

**ARTHUR SEIJI NISHIKAWA**

**USO DE PARES DE DIFUSÃO NA IDENTIFICAÇÃO DE TRANSIÇÕES  
MORFOLÓRIGAS E CINÉTICAS EM LIGAS Fe-Ni-C**

**São Paulo  
2012**

Departamento de Engenharia  
Metalúrgica e de Materiais da  
Escola Politécnica da USP

**ARTHUR SEIJI NISHIKAWA**

**USO DE PARES DE DIFUSÃO NA IDENTIFICAÇÃO DE TRANSIÇÕES  
MORFOLÓRICAS E CINÉTICAS EM LIGAS Fe-Ni-C**

**Trabalho apresentado à Escola  
Politécnica da Universidade de São  
Paulo para obtenção do título de  
Bacharel em Engenharia**

**São Paulo**

**2012**

**ARTHUR SEIJI NISHIKAWA**

**USO DE PARES DE DIFUSÃO NA IDENTIFICAÇÃO DE TRANSIÇÕES  
MORFOLÓRIGAS E CINÉTICAS EM LIGAS Fe-Ni-C**

**Trabalho apresentado à Escola  
Politécnica da Universidade de São  
Paulo para obtenção do título de  
Bacharel em Engenharia**

**Área de Concentração: Engenharia  
Metalúrgica**

**Orientador: Prof. Titular Hélio  
Goldenstein**

**São Paulo**

**2012**

## **AGRADECIMENTOS**

Ao professor Hélio Goldenstein e ao Eduardo Franco de Monlevade, pela orientação e constante apoio durante a condução de todo trabalho;

À Villares Metals, pelo fornecimento das ligas base;

Ao professor Hatem Zurob, pela gentileza de conduzir tratamentos de cementação na McMaster University;

À Maxitrate Tratamento Térmico e Controle Ltda., também pela colaboração na produção de amostras cementadas;

Ao técnico José Rubens Beserra, pela ajuda nos trabalhos de oficina mecânica;

Ao técnico Danilo A. A. Filho, pela colaboração com a montagem de aparelhos experimentais;

Ao Pierre Caradec, por propiciar fortuitas discussões sobre a implementação do modelo utilizado neste trabalho;

Ao Paulo Ogata, por sua sempre gentil boa vontade em colaborar com os experimentos;

Aos amigos Rafael Arthur, Carlos Junior, Eduardo Shimojo, e Rodrigo Schiller, pela companhia e amizade ao longo dos anos de moradia compartilhada;

Aos amigos Victor Caso Moreira e Carolina Passanante, pela companhia nos finais de semana de trabalho no departamento;

Aos amigos Thomas, Alan, Lucas, Fernando e Rodrigo pela própria amizade e pelo constante apoio ao longo de toda a graduação.

## RESUMO

No presente trabalho foram estudados os aspectos morfológicos e cinéticos da decomposição da austenita em ligas Fe-Ni-C. O efeito do teor de níquel nestes aspectos foi avaliado com o uso de pares de difusão na faixa de composição de 5%Ni a 10%Ni. Os pares foram produzidos por colaminação a quente de chapas de Fe-5%Ni e Fe-10%Ni. Amostras do material foram cementadas a 0,3%C e 0,6%C em atmosfera gasosa e submetidas a tratamentos térmicos de austenitização por 20 minutos seguido por austêmpera nas temperaturas de 550 e 600 °C por 30 minutos. Nos tratamentos a 550 °C no par com 0,3%C foram observadas regiões de perlita degenerada e grande volume de ferrita pró-eutetóide, que predominou para teores intermediários de níquel; no par com 0,6%C foram observadas regiões de perlita lamelar grosseira, também acompanhada de grandes volumes de ferrita pró-eutetóide. Não foram observados produtos da reação eutetóide nos pares tratados a 600 °C, sugerindo que a transformação da ferrita, neste caso, é sob o regime de paraequilíbrio. Tratamentos de descarbonatação também foram conduzidos nas amostras dos pares de difusão. Foram observadas camadas de ferrita crescidas a partir da superfície com interfaces planas em relação à matriz. Na descarbonatação realizada a 650 °C a espessura medida da camada de ferrita apresentou boa correspondência com o modelo considerando efeito de paraequilíbrio.

**Palavras-chave:** Decomposição da austenita. Ferrita. Perlita. Descarbonatação. Tratamentos térmicos. Transformações de fases.

## ABSTRACT

In the present work, the morphological and kinetics aspects of austenite decomposition were studied in Fe-Ni-C alloys. The nickel effect in these aspects was evaluated using diffusion couples with the composition range of 5%Ni to 10%Ni. The couples were produced by hot co-rolling of two plates of Fe-5%Ni and Fe-10%Ni. The samples were carburized to carbon contents of 0,3%C and 0,6%C and submitted to solution treatment at 900 °C for 20 minutes, followed by isothermal heat treatment at 550 °C and 600 °C for 30 minutes. In the treatments made at 550 °C in the couple with 0,3%C, degenerate pearlite and proeutectoid ferrite were observed. With increasing the nickel content, the formation of degenerate pearlite ceases, and ferrite is the only product of austenite decomposition. In the same temperature, regions of lamellar pearlite were observed in the couple with 0,6%C. In the treatments at 600 °C eutectoid products weren't seen, suggesting the ferrite formation is made under paraequilibrium conditions. Decarburization experiments were also made with the diffusion couple samples. Ferrite layers from the surface with planar interface to the matrix were observed. The ferrite layer thickness measured in the experiments conducted at 650 °C showed a good fitting with the thickness predicted by the model considering paraequilibrium.

**Keywords:** Austenite decomposition. Ferrite. Pearlite. Decarburization. Heat treatment. Phase transformations.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 – Aproximação linear do gradiente de soluto. Adaptado de Aaronson <i>et al.</i> [18]. .....	20
Figura 2.2 – Diagrama de fases Fe-C. A região delimitada em azul corresponde ao campo de composições e temperaturas utilizadas nas descarbonetações. Calculado utilizando o banco de dados TCFE do software Thermo-Calc®.....	22
Figura 2.3 – Típico perfil de carbono encontrado em um experimento de descarbonatação. Adaptado da referência [23].....	23
Figura 2.4 – Visualização geométrica do equilíbrio entre ferrita e austenita em um sistema ternário Fe-X-C. Adaptado de Van der Ven & Delaey, 1996 [24] e Gilmour et al., 1972 [26].....	26
Figura 2.5 – Isoterma do ternário Fe-X-C mostrando a influência da razão $D_{11}/D_{22}$ no formato dos contornos CI. A região delimitada pelas linhas sólidas trata-se do campo de equilíbrio.....	29
Figura 2.6 – Perfis de composição química nas proximidades da interface $\alpha\gamma$ de duas ligas hipotéticas: (a) uma liga C, situada na perna vertical do contorno CI, e (b) uma liga D, situada na perna horizontal do contorno CI. Adaptado de Van der Ven & Delaey, 1996 [16]. .....	30
Figura 2.7 – (a) Representação da superfície de energia livre molar de Gibbs e da condição de paraequilíbrio entre ferrita e austenita no sistema Fe-X-C; (b) Curvas de energia livre molar de Gibbs obtidas em na isopleta a-b do sistema Fe-X-C. Adaptado de Van der Ven & Delaey, 1996 [16] e Gilmour <i>et al.</i> , 1972 [17].....	32
Figura 3.1 – Ciclos térmicos das amostras submetidas a tratamentos isotérmicos. .36	36
Figura 3.2 – Representação da geometria do corpo de prova de dilatometria. Unidades em mm. ....	38
Figura 3.3 – Ciclo térmico ao qual as amostras foram submetidas durante o tratamento de descarbonatação.....	38
Figura 4.1 – Isoterma a 600 °C do sistema Fe-Ni-C. (a) Equilíbrio. (b) Fronteiras de paraequilíbrio entre austenita e ferrita e cementita. Diagramas obtidos pelo banco de dados TCFE do software Thermo-Calc0®. ....	41

Figura 4.2 – Isoterma a 550 °C do sistema Fe-Ni-C. (a) Equilíbrio. (b) Fronteiras de paraequilíbrio entre austenita e ferrita e cementita. Diagramas obtidos pelo banco de dados TCFE do software Thermo-Calc®. ....	41
Figura 4.3 – Isoterma a 630 °C do sistema Fe-Ni-C. (a) Equilíbrio. (b) Fronteiras de paraequilíbrio entre austenita e ferrita e cementita. Diagramas obtidos pelo banco de dados TCFE do software Thermo-Calc®. ....	42
Figura 4.4 – Isoterma a 640 °C do sistema Fe-Ni-C. (a) Equilíbrio. (b) Fronteiras de paraequilíbrio entre austenita e ferrita e cementita. Diagramas obtidos pelo banco de dados TCFE do software Thermo-Calc®. ....	42
Figura 4.5 – Isoterma a 650 °C do sistema Fe-Ni-C. (a) Equilíbrio. (b) Fronteiras de paraequilíbrio entre austenita e ferrita e cementita. Diagramas obtidos pelo banco de dados TCFE do software Thermo-Calc®. ....	43
Figura 4.6 – Curvas de atividade Raoultina em função do teor de carbono para aços com diferentes teores de Ni. (a) Representação da obtenção das composições nos extremos dos pares com 0,6%C. (b) Idem para os pares com 0,3%C. Diagramas obtidos pelo banco de dados TCFE do software Thermo-Calc®.....	45
Figura 4.7 – Região do gradiente de níquel no par com 0,3%C tratado a 550 °C. Ataque: Nital 2%.....	46
Figura 4.8 – Região de baixo níquel do par de difusão Fe-Ni-0,3%C tratado a 550 °C. (a) MO. (b) MEV – elétrons secundários. A seta indica carbonetos lamelares no contorno de grão. Ataque: Nital 2%.....	47
Figura 4.9 – Região de baixo níquel do par de difusão Fe-Ni-0,3%C tratado a 550 °C. A seta indica carbonetos orientados em diferentes direções em uma mesma colônia. ....	47
Figura 4.10 – Morfologias observadas para teores intermediários de níquel. (a) Imagem obtida por microscopia óptica. Aumento: 500X; (b) Detalhe do precipitado apontado pela seta. Imagem obtida por MEV. Ataque: Nital 2%.....	48
Figura 4.11 – Região do gradiente de níquel no par com 0,3%C tratado a 600 °C. Nital 2%.....	49
Figura 4.12 – Ferrita pró-eutetóide observada no par de difusão com 0,3%C tratado a 600 °C. (a) Região de baixo níquel; (b) Região de níquel intermediário. Ataque: Nital 2%.....	49
Figura 4.13 – Região do gradiente de níquel no par com 0,6%C tratado a 550 °C. Ataque: Nital 2%.....	50

Figura 4.14 – Morfologias observadas na região de baixo níquel do par Fe-Ni-0,6%C tratado a 550 °C. As setas indicam algumas ilhas de martensita.....	51
Figura 4.15 – Detalhe dos produtos observados na região de baixo níquel do par Fe-Ni-0,6%C tratado a 550 °C. (a) MO. (b) MEV, detector de elétrons secundários.....	51
Figura 4.16 – Ferrita pró-eutetóide observada no par de difusão com 0,6%C tratado a 600 °C. Ataque: Nital 2%.....	52
Figura 4.17 – Região do gradiente de níquel no par com 0,6%C tratado a 600 °C. Nital 2%.....	52
Figura 4.18 – Morfologias de ferrita observadas na região de baixo níquel do par Fe-Ni-0,6%C tratado a 600 °C. (a) Ferrita alotriomorfa. Aumento: 500x; (b) Indicado pela seta, morfologias de dentes de serra. Ataque: Nital 2%.....	53
Figura 4.19 – Região correspondente ao fim da precipitação de ferrita no par Fe-Ni-0,6%C tratado a 600 °C. A seta indica uma partícula de ferrita no estágio inicial de crescimento. Ataque: Nital 2%.....	54
Figura 4.20 – Curvas de dilatação obtidas para as condições (a) Fe-5%Ni-0,3%C a 550 °C; (b) Fe-5%Ni-0,3%C a 600 °C; (c) Fe-5%Ni-0,6%C a 550 °C; (d) Fe-5%Ni-0,6%C a 600 °C.....	55
Figura 4.21 – Microestrutura das amostras submetidas a ensaio de dilatometria a 600 °C. (a) Fe-5%Ni-0,3%C; (b) Fe-5%Ni-0,6%C. Ataque: solução saturada de K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> em água.....	57
Figura 4.22 – Cinética da decomposição difusional da austenita nas ligas Fe-5%Ni-0,3%C e Fe-5%Ni-0,6%C a (a) T = 550 °C; (b) T = 600 °C.....	57
Figura 4.24 – Região do par de difusão em que a camada de ferrita deixa de ser formada nas amostras descarbonetadas a (a) T = 630 °C e (b) T = 640 °C.....	59
Figura 4.23 – Visão geral da região de baixo níquel das amostras descarbonetadas a (a) T = 630 °C e (b) T = 640 °C.....	59
Figura 4.25 – Visão geral da região de baixo níquel das amostras descarbonetadas a 650 °C por (a) 64 minutos e (b) 256 minutos.....	60
Figura 4.26 – Região do par de difusão em que a camada de ferrita deixa de ser formada nas amostras descarbonetadas por (a) 64 minutos e (b) 256 minutos.....	60
Figura 4.27 – Fim da precipitação de carbonetos no par Fe-Ni-0,6%C tratado a 650 °C. Ataque: Nital 2%.....	62

Figura 5.1 – Produtos da decomposição eutetóide em ligas Fe-C observados por Furuhara e colaboradores. DP indica uma colônia de perlita degenerada, enquanto LP indica uma região de perlita lamelar. Extraído da referência [18]. .....	64
Figura 5.2 – Isoterma de paraequilíbrio a 600 °C. As ligas tracejadas correspondem a curvas de isoatividade da austenita na temperatura de cementação (assumido 900 °C). Os pontos indicados com o símbolo □ apontam para as composições em que se constatou o fim da transformação nos pares de difusão. ....	65
Figura 5.3 – Isotermas de paraequilíbrio do sistema Fe-Ni-C para (a) T=630 °C; (b) T=640 °C; (c) T=650 °C. A faixa azul indica o intervalo de composição do par de difusão, enquanto as linhas tracejadas correspondem às linhas de isoatividade na temperatura de cementação das amostras (900 °C).....	68

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 3.1 – Composição química das ligas Fe-5%Ni e Fe-10%Ni, obtidas por análise química na Villares Metals S.A. ....	34
Tabela 4.1 – Tempos de tratamento isotérmico utilizados nos experimentos de dilatometria.....	54
Tabela 4.2 – Valores de $f_{\text{fim}}$ obtidos para cada condição de dilatometria.....	56
Tabela 4.3 – Comparação entre os valores teóricos e experimentais das frações volumétricas de ferrita.....	58
Tabela 4.4 – Composições interfaciais utilizadas como parâmetros do modelo de descarbonetação.....	61

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>15</b>
2.1 MORFOLOGIAS DE PRECIPITADOS EM MATERIAIS METÁLICOS .....	15
2.2 NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DIFUSIONAL DE PRECIPITADOS .....	16
2.3 MODELOS CINÉTICOS DE FORMAÇÃO DE PRECIPITADOS .....	18
2.3.1 Crescimento difusional de precipitados .....	18
2.3.2 Crescimento de ferrita pró-eutetóide durante descarbonetação .....	21
2.4 CONSIDERAÇÕES CINÉTICAS EM LIGAS TERNÁRIAS.....	24
2.4.1 Equilíbrio local.....	25
2.4.2 Paraequilíbrio .....	29
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>33</b>
3.1 PRODUÇÃO DOS PARES DE DIFUSÃO .....	33
3.2 TRATAMENTOS DE CEMENTAÇÃO .....	34
3.3 TRATAMENTOS TÉRMICOS .....	35
3.4 DILATOMETRIA.....	35
3.5 TRATAMENTOS DE DESCARBONETAÇÃO .....	37
3.6 MODELAMENTO DA CAMADA DE FERRITA DESCARBONETADA .....	38
3.7 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	39
<b>4 RESULTADOS.....</b>	<b>40</b>
4.1 CÁLCULOS TERMODINÂMICOS NO SISTEMA Fe-Ni-C .....	40
4.2 PERFIL DE CARBONO NAS AMOSTRAS CEMENTADAS.....	42
4.3 TRATAMENTOS ISOTÉRMICOS DOS PARES DE DIFUSÃO.....	45
4.3.1 0,3%C – 550 °C por 30 minutos .....	45
4.3.2 0,3%C – 600 °C por 30 minutos .....	48
4.3.3 0,6%C – 550 °C por 30 minutos .....	49
4.3.4 0,6%C – 600 °C por 30 minutos .....	50
4.4 DILATOMETRIA.....	53
4.5 TRATAMENTOS DE DESCARBONETAÇÃO .....	58
4.5.1 630 °C e 640 °C por 64 minutos .....	58
4.5.2 650 °C por 64 e 256 minutos.....	59

<b>4.5.3 Modelo para predição da espessura da camada de ferrita .....</b>	<b>61</b>
<b>5 DISCUSSÃO .....</b>	<b>63</b>
<b>5.1 TRANSIÇÕES MORFOLÓGICAS E CINÉTICAS NAS LIGAS Fe-Ni-C .....</b>	<b>63</b>
<b>5.1.1 Pares de difusão tratados isotermicamente .....</b>	<b>63</b>
<b>5.1.2 Fe-5%Ni-C .....</b>	<b>65</b>
<b>5.2 CRESCIMENTO DA FERRITA DURANTE A DESCARBONETAÇÃO.....</b>	<b>66</b>
<b>6 CONCLUSÕES .....</b>	<b>69</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>70</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O aço é a liga de uso industrial mais versátil que se tem conhecimento, exibindo uma diversa gama de microestruturas que combinam diferentes resistências e tenacidades. Por sua vez, a manipulação de transformações de fases é a maneira mais efetiva de se moldar a microestrutura e as propriedades das ligas ferrosas. Na maioria dos aços, a decomposição da austenita — entendida como uma fase alotrópica do ferro de estrutura cristalina cúbica de face centrada — gera as mudanças de fases de maior importância e interesse tecnológico.

A adição do carbono no ferro, por si só, é suficiente para torná-lo um aço. Entretanto, o termo aço é muito genérico e aplicável para uma vasta gama de composições. É fato conhecido dos forjadores há milênios que a adição de pequenas quantidade de carbono ao ferro (de 0,1 a 0,2%, por exemplo) é suficiente para aumentar significativamente a resistência do material [1]. A maioria das ligas atuais de aplicação prática, porém, contém mais do que somente o carbono como elemento de liga. Enquanto a decomposição da austenita na liga binária Fe-C é relativamente simples de ser analisada, a adição de um elemento substitucional X (X = Mn, Ni, Cr, Si, Al, etc.) aumenta significativamente a complexidade do problema.

Do ponto de vista experimental, uma complicação surgida no estudo das ligas Fe-X-C remete ao incremento do número de experimentos necessários para avaliação dos efeitos de todas as variáveis. Tendo em vista esta dificuldade, Hutchinson e colaboradores descreveram o uso de pares de difusão para estudo de transições de comportamento em ligas Fe-Ni-C [2] e Fe-Nb-C [3]. O processo consiste na obtenção de um material com um gradiente do elemento X ao longo da amostra. Após a confecção do par, o material pode então ser cementado até o teor de carbono desejado. Dessa maneira, mudanças críticas de comportamento em função da composição química podem ser estudadas sem a necessidade de se fundir dezenas de ligas diferentes, o que seria extremamente dispendioso tanto em termos de tempo quanto em termos financeiros. Este experimento é, portanto, análogo ao ensaio Jominy, em que um gradiente de taxas de resfriamento é utilizado na determinação da temperabilidade de aços [1].

Por sua vez, o níquel como elemento de liga é um dos mais importantes da indústria do aço. Em aços inoxidáveis, sua capacidade de estabilizar a austenita é utilizada com a intenção de se produzir um material austenítico à temperatura ambiente, fase que também melhora a capacidade do material contra corrosão. A austenita estabilizada pelo níquel também possui excelentes propriedades de tenacidade, inclusive a temperaturas criogênicas. Por este motivo, aços ligados ao níquel têm sido extensivamente usados no armazenamento e transporte de produtos liquefeitos a baixas temperaturas/temperaturas criogênicas.

O presente trabalho objetiva o uso de pares de difusão Fe-5%Ni/10%Ni-C para determinação de transições morfológicas e cinéticas em função da composição. Para tanto, foram realizados tratamentos isotérmicos de austêmpera, ensaios de dilatometria e tratamentos de descarbonetação.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 MORFOLOGIAS DE PRECIPITADOS EM MATERIAIS METÁLICOS

A primeira classificação das morfologias comuns de partículas decorrentes da decomposição da austenita foi feita por Dubé *et al.* [4], posteriormente ampliada por Aaronson [4]. Segundo a classificação de Dubé, as principais classes de partículas de contornos de grão são alotriomorfos, placas (ou agulhas – em uma seção plana não é possível determinar com exatidão sua morfologia), dentes de serra e idiomorfos (partículas aproximadamente equiaxiais). Alotriomorfo é entendido como partícula “sem semelhança com a estrutura cristalina”, ou seja, que conta com pouca ou nenhuma relação com os planos de hábito do cristal do qual se origina a partícula. Em contraste, idiomorfos são partículas “semelhantes à estrutura cristalina”. Isto se deve ao fato de tais partículas, normalmente formadas no interior de grãos, estarem restritas a relações cristalográficas mais rígidas do que aquelas dos alotriomorfos e, portanto, apresentarem uma forte semelhança com a estrutura do cristal em escala atômica e visível relação com seus planos de hábito. A classificação aumentada por Aaronson também inclui partículas formadas no interior do grão (idiomorfos e partículas alongadas) e uma estrutura “maciça”.

Placas e dentes de serra ainda podem ser primários — quando crescem diretamente do contorno de grão — ou secundários — quando crescem a partir de uma partícula de contorno de grão pré-existente. Partículas secundárias podem ser formadas a partir do crescimento de uma instabilidade morfológica em uma interface plana (ou uma interface com raio de curvatura suficientemente grande para que, matematicamente, a hipótese de interface plana seja uma simplificação razoável), ou pela nucleação de uma nova partícula da fase nova em uma interface entre a matriz e o produto. A este evento, em que a fase produto nucleia heterogeneamente na interface entre o cristal recém formado e o cristal pré-existente da matriz, dá-se o nome de nucleação simpática. Aaronson *et al.* [5] fizeram uma revisão do assunto em 1995. Durante a formação de uma fase  $\alpha$  a partir de uma fase mãe  $\beta$ , a composição da interface  $\alpha / \beta$  é próxima daquela dada pelo diagrama de equilíbrio

na fronteira dos campos de  $\alpha + \beta / \beta$  e  $\alpha / \alpha + \beta$ , ou sua extrapolação em uma outra região do diagrama (como, por exemplo, a extrapolação da linha solvus  $\alpha + \gamma$  no campo de  $\alpha + Fe_3C$  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.

Apesar de essa classificação aparentemente descrever muito bem as microestruturas normalmente encontradas na maioria das ligas metálicas, ela é baseada em observações feitas em seções planas e não levam em conta a distribuição ou morfologia tridimensional das fases. Nos últimos anos, muita atenção tem sido dada a análises tridimensionais, a maioria baseada em seções sucessivas, ou seja, observação de sucessivos planos finamente espaçados, por meio de remoção controlada de material. Nesse campo de trabalho, tem especial destaque o trabalho de Kral e Spanos, e eventuais colaboradores. Kral e Spanos apresentaram estudos da estrutura 3D de cementita pró-eutetóide por meio de ataques químicos profundos [6] e seções sucessivas [7]. Kral *et al.*[8] revisitaram os resultados de 1962 obtidos por Hillert [9], que realizou seções sucessivas de uma colônia de perlita, resultados que forneceram evidências inequívocas de que cada colônia de perlita é composta por monocristais de ferrita e cementita, e mostraram definitivamente que a idéia de nucleação sucessiva de ferrita e cementita deveria ser descartada.

## 2.2 NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DIFUSIONAL DE PRECIPITADOS

Considerando novamente um precipitado  $\alpha$  se formando em uma fase mãe  $\beta$ , o núcleo tenderá a apresentar uma relação de orientação com a matriz de modo a reduzir a energia interfacial, sempre que houver uma compatibilidade razoável entre os dois reticulados. O núcleo apresentará, portanto, interfaces coerentes e semicoerentes. No entanto, a interface do cristal abrangerá todas as possíveis orientações, de modo que possa englobar toda a partícula. Em algumas orientações,

a compatibilidade entre os reticulados favorecerá a formação de interfaces de baixa energia. Nas demais interfaces, a interface será incoerente com diferentes graus de desordem. Aaronson *et al.* [10] propuseram que a mobilidade da interface é geralmente uma grandeza dependente de sua estrutura. Dessa forma, as relações de orientação entre o precipitado e a matriz desempenham um papel importante no controle da cinética e o mecanismo de crescimento. A anisotropia da mobilidade decorrente dessa definição tem implicações determinantes na morfologia do precipitado.

Quando a nucleação ocorre heterogeneamente, ou seja, sobre uma superfície pré-existente, o raio crítico para que a flutuação se torne um núcleo é o mesmo que para nucleação homogênea (no interior do grão). Logo, como são necessários menos átomos para se formar um núcleo com o mesmo raio de curvatura, o núcleo se forma mais facilmente [11]. Neste caso, os sítios de nucleação são destruídos rapidamente, sendo substituídos pelas partículas. No entanto, a nucleação interfere diretamente na disposição das partículas durante os estágios iniciais da reação, desempenhando papel importante na estrutura final após a reação.

A energia interfacial é o fator mais importante que afeta a taxa de nucleação [12]. Resultados na literatura [13,14] confirmam tal hipótese, mostrando como mudanças na orientação do contorno têm consequências na taxa de nucleação. Isso se deve principalmente a influência da cristalografia na energia do contorno e, portanto, na energia necessária para a formação do núcleo. Como forma de baixar a energia superficial, as partículas tendem a se formar com relações de orientação com a fase matriz. Em geral, tais relações correspondem a planos (normalmente os de máxima densidade atômica) e direções cristalográficas paralelas entre precipitado e matriz.

Interfaces com orientações particulares em geral são compostas por arranjos de discordâncias. Por apresentarem baixa mobilidade, estas interfaces se deslocam predominantemente por meio de um mecanismo de degraus. Uma vez que a interface deve englobar todo o precipitado, regiões em que a estrutura da interface é desordenada são inevitáveis, dispondo-se em formato de degraus. As extremidades dos degraus correspondem a regiões sem correspondência cristalográfica entre precipitado e a matriz, tendo, portanto, alta mobilidade. Portanto, é de se esperar que, decorrido algum tempo após a nucleação, a morfologia do precipitado exiba

sinais da diferença de mobilidade entre as interfaces de baixa energia, que possuem menor mobilidade, e de alta energia.

Quando a partícula se forma em um contorno de grão, ela deve apresentar uma interface de baixa energia com um dos grãos. Entretanto, como o próprio contorno de grão é uma interface desordenada, o contato da partícula com o outro grão é, normalmente, também uma interface desordenada de alta energia e mobilidade. Uma vez que a nucleação tenha estabelecido as relações de orientação, a partícula formada cresce ao longo do contorno e para dentro do grão. Geralmente, os alotriomorfos crescem para apenas um dos dois grãos da matriz. Isso se deve à natureza do lado não invadido, que possui uma relação de orientação racional entre o precipitado e a matriz.

A difusão nas interfaces exerce papel importante nessa condição. Devido a sua estrutura, a interface desordenada não apresenta grande obstáculo ao crescimento da partícula, uma vez que sua movimentação requer apenas saltos atômicos ao longo da interface. Em alguns casos, essa situação permite taxas de crescimento maiores que as permitidas pela difusão no volume. Segundo o mecanismo da placa coletora, definido por Aaronson e Aaron [15] e Brailsford e Aaronson [16], a alta difusividade do soluto no contorno de grão faz com que a difusão ocorra primeiramente do volume para o contorno de grão (entre os dois grãos da fase matriz) e posteriormente pelo contorno até a interface entre o precipitado, de onde se difunde para dentro da partícula. Assim, as taxas de difusão no contorno de grão, interface e partícula ajudam a determinar a morfologia do precipitado. Por exemplo, precipitados que tenham a interface com a matriz que apresente baixa difusividade tenderão a crescer rapidamente ao longo do contorno, mas seu crescimento para dentro do grão será lento.

## 2.3 MODELOS CINÉTICOS DE FORMAÇÃO DE PRECIPITADOS

### 2.3.1 Crescimento difusional de precipitados

Zener [17] abordou o crescimento difusional de precipitados em ligas binárias. Ele considerou que a interface do precipitado  $\alpha$  com a matriz  $\beta$  era desordenada e que a difusão do elemento de liga na matriz controlava o crescimento da partícula. Além disso, as composições interfaciais seriam dadas pelo equilíbrio entre as duas fases. Para simplificar os cálculos, Zener considerou que o perfil de composição do elemento de liga na fase matriz poderia ser aproximado por uma reta e que, portanto, seu gradiente seria constante (figura 2.4). Por fim, neste trabalho clássico, o autor fez o desenvolvimento para o crescimento precipitados esféricos. No entanto, a mesma solução pode ser simplificada para interfaces planas.

O desenvolvimento do modelo leva em conta que o fluxo do soluto através da interface  $\alpha / \beta$  pode ser calculado por duas maneiras distintas. A primeira, que leva em conta o balanço de massa na interface, é expressa por:

$$J_B^{\alpha/\beta} = (x_B^{\alpha+\beta/\beta} - x_B^{\alpha/\alpha+\beta}) \frac{ds}{dt} \quad (2.1)$$

em que  $x_B^{\alpha+\beta/\beta}$  e  $x_B^{\alpha/\alpha+\beta}$  são as frações molares interfaciais do soluto B na fase  $\beta$  e na fase  $\alpha$ , respectivamente, e  $\frac{ds}{dt}$  é a derivada da posição da interface em relação ao tempo.

A segunda maneira é por meio da hipótese de que o crescimento da partícula é controlado pelo fluxo de soluto na fase matriz. Assim, adota-se a lei de Fick na interface:

$$J_B^{\alpha/\beta} = -D_B^\beta \frac{\partial x_B^\beta}{\partial s} \quad (2.2)$$

em que  $\frac{\partial x_B^\beta}{\partial s}$  é o gradiente da fração molar de B na fase  $\beta$  calculado na interface.

Adotando a simplificação do gradiente linear, tem-se:

$$J_B^{\alpha/\beta} = (x_B^{\alpha+\beta/\beta} - x_B^{\alpha/\alpha+\beta}) \frac{ds}{dt} \cong D_B^\beta \frac{\Delta x_B^\beta}{\Delta s} \quad (2.3)$$

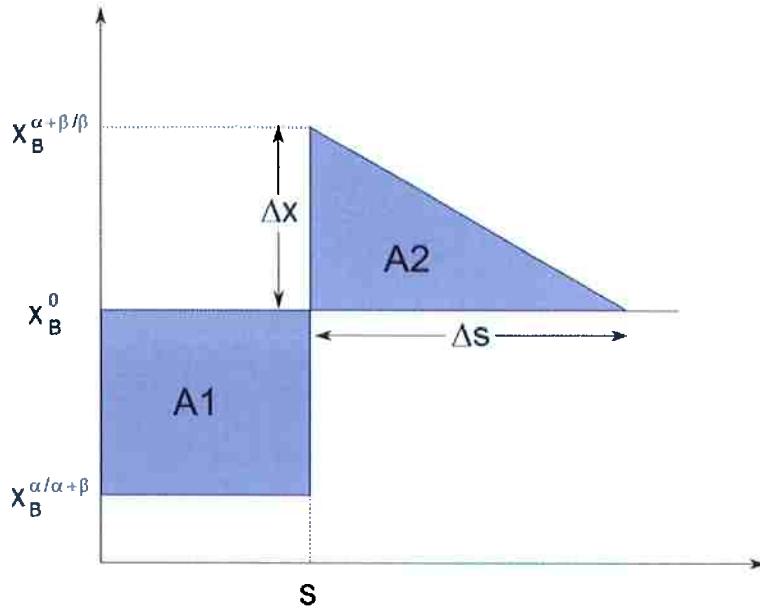


Figura 2.1 – Aproximação linear do gradiente de soluto. Adaptado de Aaronson et al. [18].

Uma vez que a quantidade de soluto que entra na matriz  $\beta$  (representado por A2 na figura 2.4) deve ser a mesma quantidade de soluto que sai da fase  $\alpha$  (A1), tem-se, da igualdade  $A1 = A2$ :

$$(x_B^0 - x_B^{\alpha/\alpha+\beta})s = \frac{1}{2}(x_B^{\alpha+\beta/\beta} - x_B^0)\Delta s \quad (2.4)$$

Isolando  $\Delta s$  na expressão (2.4) e substituindo na equação (2.3), chega-se a:

$$(x_B^{\alpha+\beta/\beta} - x_B^{\alpha/\alpha+\beta}) \frac{ds}{dt} = \frac{D_B^\beta}{2s} \frac{(x_B^{\alpha+\beta/\beta} - x_B^0)^2}{(x_B^0 - x_B^{\alpha/\alpha+\beta})} \quad (2.5)$$

Por fim, integrando e utilizando a condição de contorno  $s(t=0)=0$ :

$$s = \frac{(D_B^\beta t)^{1/2} (x_B^{\alpha+\beta/\beta} - x_B^0)}{(x_B^{\alpha+\beta/\beta} - x_B^{\alpha/\alpha+\beta})^{1/2} (x_B^0 - x_B^{\alpha/\alpha+\beta})^{1/2}} \quad (2.6)$$

Por meio da expressão acima é possível, portanto, determinar a posição da interface com base nos parâmetros termodinâmicos — composições interfaciais e composição inicial da liga — e dos parâmetros cinéticos — coeficiente de difusão do

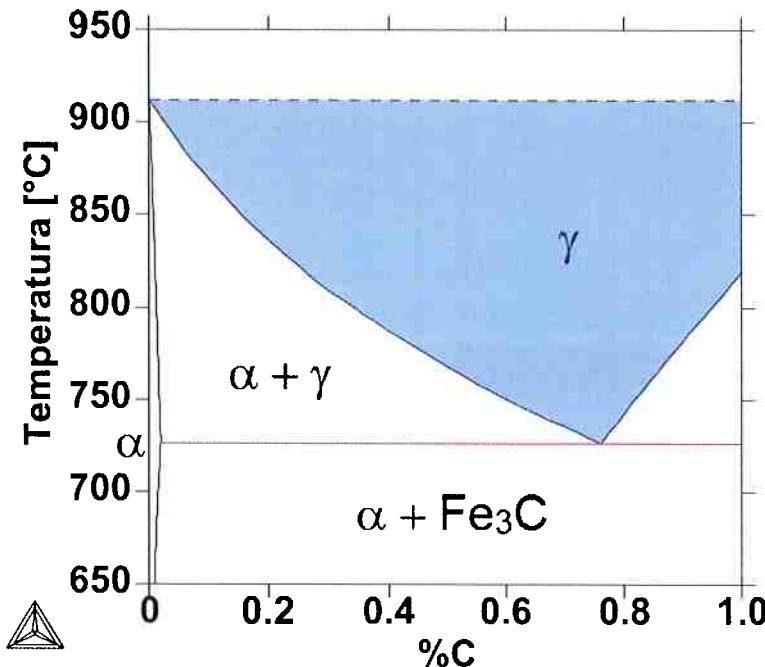
soluto na matriz — do material. Além disso, estabelece que a velocidade de avanço da interface é proporcional à raiz quadrada do intervalo de tempo.

### 2.3.2 Crescimento de ferrita pró-eutetóide durante descarbonatação

Embora o modelo de Zener para o crescimento difusional de precipitados apresente boa correlação qualitativa com resultados experimentais [18], a quantificação da cinética do crescimento da ferrita pró-eutetóide nestas condições encontra problemas quando feita para taxas de transformação elevadas. Nestas situações, ocorre o encontro de partículas de ferrita nucleadas adjacentemente em um mesmo grão. Além disso, ocorre a gradativa diminuição do volume de matriz não transformada e, portanto, o perfil de composição do soluto (neste caso, o carbono), antes considerado estacionário, altera-se com o tempo. Estes dois fenômenos retardam a transformação e, portanto, tratamentos isotérmicos se tornam de difícil aplicação na quantificação de fenômenos de natureza cinética.

Por sua vez, o processo de descarbonatação tem-se mostrado satisfatório na produção de camadas de ferrita a partir da superfície de aços [19–22]. Nestes experimentos, a camada de ferrita adquire um aspecto colunar, desenvolvendo uma interface plana em relação à matriz. Por este motivo, os fenômenos indesejados discutidos acima não acontecem e, portanto, a validação dos modelos de crescimento da ferrita torna-se razoavelmente mais fácil de ser realizada.

No procedimento de descarbonatação o aço (aqui, por simplificação, considerado um aço carbono) é aquecido até o estado austenítico em temperaturas intermediárias ao eutetóide e à temperatura da transformação alotrópica  $\gamma \rightarrow \alpha$  do ferro puro. Esta faixa de temperaturas é representada no diagrama de fases Fe-C da figura 2.2. Nesta condição, o material é submetido a uma atmosfera oxidante, responsável por reagir com o carbono e removê-lo na forma de óxidos gasosos. Assim, o potencial de carbono na superfície do material torna-se zero e, devido ao gradiente de composição química surgido, o carbono do interior do aço é forçado a se difundir em direção à superfície, alimentando a reação de oxidação. Como, na temperatura de tratamento, a fase em equilíbrio do ferro puro é a ferrita, surge uma camada desta fase que cresce na medida em que a descarbonatação prossegue.



**Figura 2.2 – Diagrama de fases Fe-C.** A região delimitada em azul corresponde ao campo de composições e temperaturas utilizadas nas descarbonetações. Calculado utilizando o banco de dados TCFE do software Thermo-Calc®.

Caso as condições de contorno na superfície sejam adequadas, a camada de ferrita avança na forma uma interface plana em direção ao núcleo. Neste aspecto, a escolha da atmosfera oxidante propícia é importante. Se não tomada a devida precaução, o metal também sofre de oxidação, formando uma camada aderente que impede a reação do gás com o carbono. Para contornar tal dificuldade, costuma-se utilizar uma atmosfera rica em hidrogênio — redutora em relação ao ferro — umedecida — oxidante em relação ao carbono. Na indústria, o processo de descarbonetação é utilizado em aços elétricos pré-processados [23,24] como forma de diminuir o carbono do material, deletério para suas propriedades magnéticas [25].

Um típico perfil de carbono obtido em um experimento de descarbonetação é mostrado na figura 2.3. Como pode ser observado, enquanto o gradiente de composição na ferrita faz com que o carbono se difunda no sentido da superfície, alimentando a reação de oxidação, na austenita, a difusão do carbono no sentido da interface retarda seu avanço. Assim, ambos os fluxos difusivos possuem papéis importantes na cinética de crescimento da camada de ferrita. É curioso notar que, devido às composições interfaciais, o gradiente de carbono na austenita pode ser ordens de grandeza maior que o gradiente de carbono na ferrita. No entanto, o fluxo

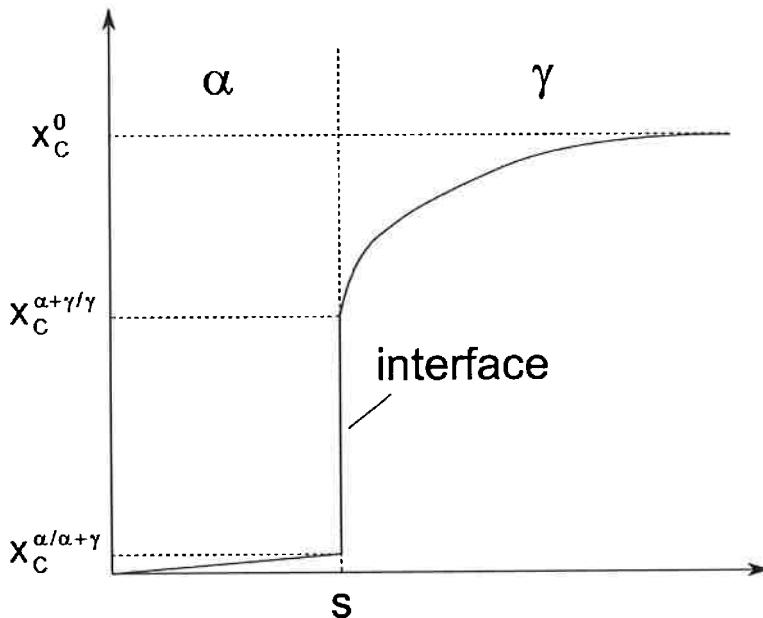


Figura 2.3 – Típico perfil de carbono encontrado em um experimento de descarbonatação.  
Adaptado da referência [23].

atômico na ferrita tende a prevalecer devido ao seu maior coeficiente de difusão do carbono em relação à austenita.

O problema da camada de ferrita crescendo durante o processo de descarbonatação pode ser tratado de forma analítica ou de forma numérica. Malakhov e Purdy [19,26] desenvolveram uma rota para o modelamento do problema de descarbonatação. Em seu modelo, os autores consideram um balanço de massa na interface ferrita/austenita, de forma semelhante ao que fora feito por Zener, mas também considerando a parcela do fluxo difusivo da ferrita. Os pesquisadores também fazem uso das leis de Fick para o cálculo dos perfis de carbono nas duas fases. Ao fim do equacionamento, eles chegaram a uma solução analítica para o problema, na forma de uma equação implícita, somente possível de ser resolvida por métodos numéricos. Curiosamente, na solução obtida, a distância da interface  $\alpha / \gamma$  até a superfície também varia com a raiz quadrada do intervalo de tempo, assim como no problema de Zener.

O problema também pode ser abordado numericamente, neste caso podendo ser assumidos diversos outros tipos de variáveis. O mesmo princípio do modelo de Malakhov e Purdy pode ser seguido, ou seja, calcular os perfis de carbono na ferrita e na austenita e, utilizando o balanço de massa, resolver a equação de movimentação da interface. Tornar a solução mais generalizada também é possível, como a adoção de coeficientes de difusão variáveis em função da composição. Na

literatura, a abordagem numérica de problemas de descarbonatação normalmente é feita com o auxílio do método de diferenças finitas utilizando o método das malhas variáveis para contabilizar a movimentação da interface [19,27]. Segundo este algoritmo, são construídas duas malhas numéricas, uma para a ferrita e outra para a austenita. Os perfis de carbono são então calculados numericamente pela discretização da segunda lei de Fick em cada uma das malhas. Em posse destes perfis, é possível calcular os gradientes de carbono na interface e, consequentemente, o fluxo difusivo líquido. Utilizando um balanço de massa semelhante à equação (2.3), obtém-se a velocidade de avanço da interface. Após esse passo, as malhas são atualizadas para a nova posição da interface e o processo é iterado até o tempo desejado.

## 2.4 CONSIDERAÇÕES CINÉTICAS EM LIGAS TERNÁRIAS

Em ligas binárias, como o sistema Fe-C, assumir que a interface entre a fase produto e a fase matriz está em equilíbrio local é uma hipótese razoável. As composições são extraídas diretamente do diagrama de equilíbrio e a velocidade de avanço pode ser determinada pela resolução simultânea das equações de difusão nas proximidades da interface e da equação de balanço de massa do elemento particionado.

Enquanto a decomposição da austenita na liga binária Fe-C é relativamente simples de ser analisada, a adição de um elemento substitucional X ( $X = \text{Mn, Ni, Cr, Si, Al, etc.}$ ) aumenta significativamente a complexidade do problema.

Por um lado, devido à interação destes elementos com a interface em avanço, estes elementos tendem a segregar, em maior ou menor intensidade, para contornos de grão. Quanto maior é esta interação, maior é a quantidade de energia livre dissipada pelo arraste de soluto, diminuindo a velocidade de movimentação da interface. A interação do elemento X com a interface entre as duas fases é difícil de ser quantificada experimentalmente. Entretanto, é sabido que as energias de interação do soluto com os contornos de grão estão diretamente relacionadas ao efeito do tamanho do átomo de soluto [28]. Assim, assumindo que a mesma relação se mantenha para as energias de interface entre as fases produto e matriz, é

possível classificar os elementos de liga de acordo com esta interação e, portanto, também de acordo com o efeito de arraste de soluto [2].

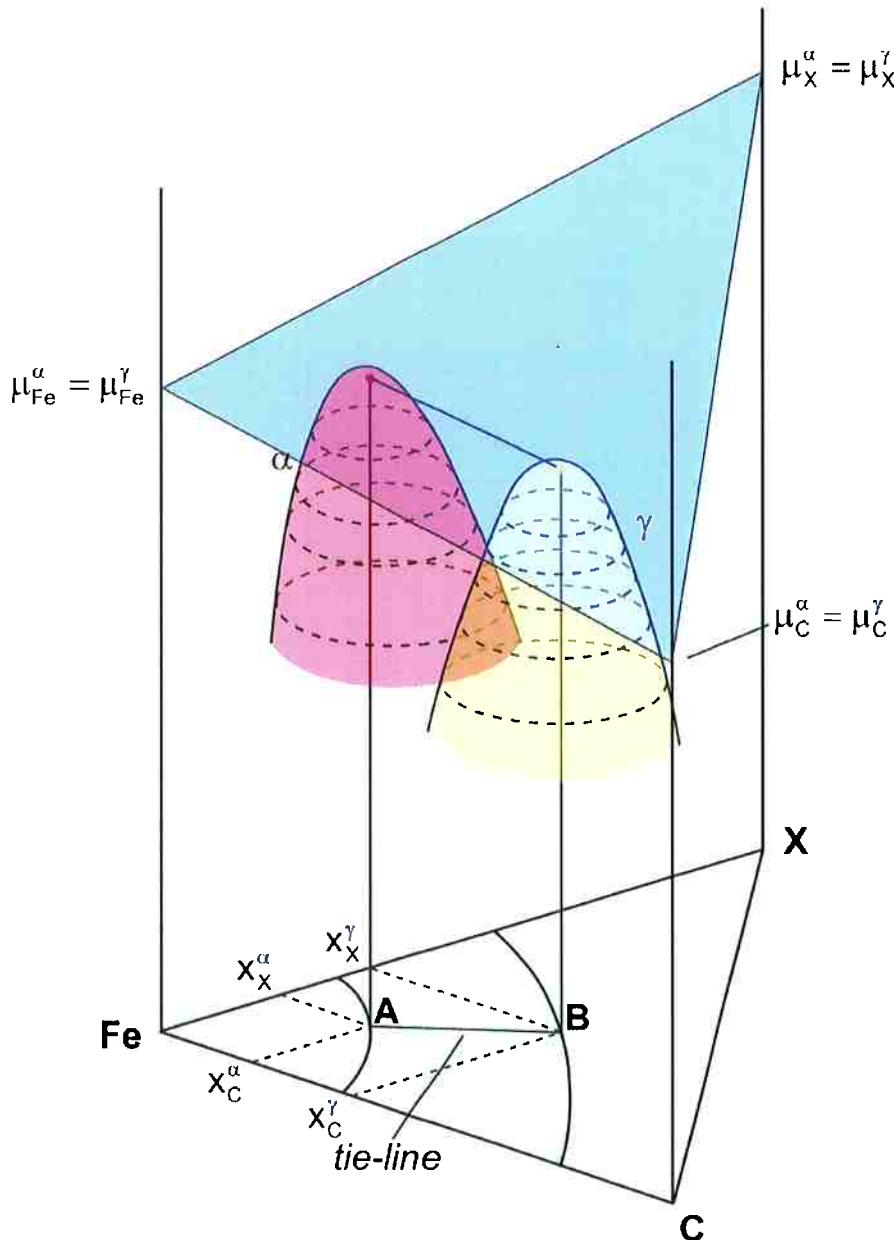
Por outro lado, devido à grande diferença de difusividades entre o elemento substitucional e o carbono, a velocidade de avanço da interface pode mudar significativamente caso o elemento substitucional seja particionado entre a fase produto e a matriz ou não. Portanto, dependendo do potencial termodinâmico (força motriz), diferentes configurações da distribuição do soluto na transformação de fase são obtidas. Deste ponto de vista, dois tipos de situação abordam a cinética da transformação: o estabelecimento do equilíbrio local (EL) entre as duas fases na interface e o paraequilíbrio (PE).

#### 2.4.1 Equilíbrio local

Para um sistema ternário, a condição de equilíbrio local, desprezando os efeitos de capilaridade, requer a igualdade entre os potenciais químicos dos três elementos nas duas fases. Assim, para o caso do crescimento da ferrita pró-eutetóide:

$$\begin{aligned}\mu_c^\alpha &= \mu_c^\gamma \\ \mu_x^\alpha &= \mu_x^\gamma \\ \mu_{Fe}^\alpha &= \mu_{Fe}^\gamma\end{aligned}\tag{2.7}$$

O equilíbrio entre duas fases pode ser visualizado geometricamente como um plano tangente às superfícies de energia molar de Gibbs da austenita e da ferrita (figura 2.4). A projeção da linha que une os pontos de tangência e que passa pela composição da liga trata-se da *tie-line* daquela composição. Após o estabelecimento do equilíbrio, as composições de ferrita e austenita serão dadas pelas extremidades da *tie-line* que abrange a composição da liga. Durante a transformação isotérmica  $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma$ , no entanto, não necessariamente as composições de ferrita e austenita em equilíbrio na interface serão dadas pela *tie-line* que passa pela composição média da liga. A curva que de fato compreende a composição da liga e as



**Figura 2.4 – Visualização geométrica do equilíbrio entre ferrita e austenita em um sistema ternário Fe-X-C. Adaptado de Van der Ven & Delaey, 1996 [24] e Gilmour et al., 1972 [26].**

composições das fases em equilíbrio na interface é conhecida como contorno de composição interfacial (contorno CI) e depende da cinética da transformação.

Os contornos CI também dependem do formato da interface da fase em avanço. Uma abordagem pode ser feita considerando o crescimento da ferrita por uma interface plana, analogamente ao problema estudado por Zener. Para o sistema ternário Fe-X-C, as leis de difusão de Fick podem ser alteradas, incluindo coeficientes independentes. Assim, os fluxos difusivos na austenita passam a ser dados pelas equações:

$$\begin{aligned} J_C^\gamma &= -D_{11}^\gamma \nabla x_C^\gamma - D_{12}^\gamma \nabla x_X^\gamma \\ J_X^\gamma &= -D_{21}^\gamma \nabla x_C^\gamma - D_{22}^\gamma \nabla x_X^\gamma \end{aligned} \quad (2.8)$$

$D_{12}^\gamma$  e  $D_{21}^\gamma$  são os coeficientes de interdifusão e computam o efeito do gradiente de X no fluxo de carbono e vice-versa. Em ligas Fe-X-C, o gradiente de carbono geralmente tem um efeito desprezível no fluxo de X, embora o oposto não seja válido. No entanto, para simplificação dos cálculos,  $D_{12}^\gamma$  e  $D_{21}^\gamma$  serão desprezados. Coates [29] apontou que esta consideração não afeta o resultado qualitativamente. Dessa maneira, as expressões em (2.8) são reduzidas a:

$$\begin{aligned} J_C^\gamma &= -D_{11}^\gamma \nabla x_C^\gamma \\ J_X^\gamma &= -D_{22}^\gamma \nabla x_X^\gamma \end{aligned} \quad (2.9)$$

que, para o caso unidimensional, são expressões idênticas às equações que governam a difusão em sistemas binários. Portanto, é possível utilizar solução de Zener para avanço de interface plana de precipitados (equação (2.6)) independentemente para C e X, obtendo a posição da interface de ferrita em função do tempo. Ou seja:

$$\begin{aligned} s &= \frac{(D_{11}t)^{1/2} (x_C^{\alpha+\gamma/\gamma} - x_C^0)}{(x_C^{\alpha+\gamma/\gamma} - x_C^{\alpha/\alpha+\gamma})^{1/2} (x_C^0 - x_C^{\alpha/\alpha+\gamma})^{1/2}} \\ s &= \frac{(D_{22}t)^{1/2} (x_X^{\alpha+\gamma/\gamma} - x_X^0)}{(x_X^{\alpha+\gamma/\gamma} - x_X^{\alpha/\alpha+\gamma})^{1/2} (x_X^0 - x_X^{\alpha/\alpha+\gamma})^{1/2}} \end{aligned} \quad (2.10)$$

As expressões para a posição da interface, como consequência do balanço de massa na interface, devem ser satisfeitas simultaneamente. Logo:

$$\frac{(x_X^{\alpha+\gamma/\gamma} - x_X^0)}{(x_X^{\alpha+\gamma/\gamma} - x_X^{\alpha/\alpha+\gamma})^{1/2} (x_X^0 - x_X^{\alpha/\alpha+\gamma})^{1/2}} = \sqrt{\frac{D_{11}}{D_{22}}} \frac{(x_C^{\alpha+\gamma/\gamma} - x_C^0)}{(x_C^{\alpha+\gamma/\gamma} - x_C^{\alpha/\alpha+\gamma})^{1/2} (x_C^0 - x_C^{\alpha/\alpha+\gamma})^{1/2}} \quad (2.11)$$

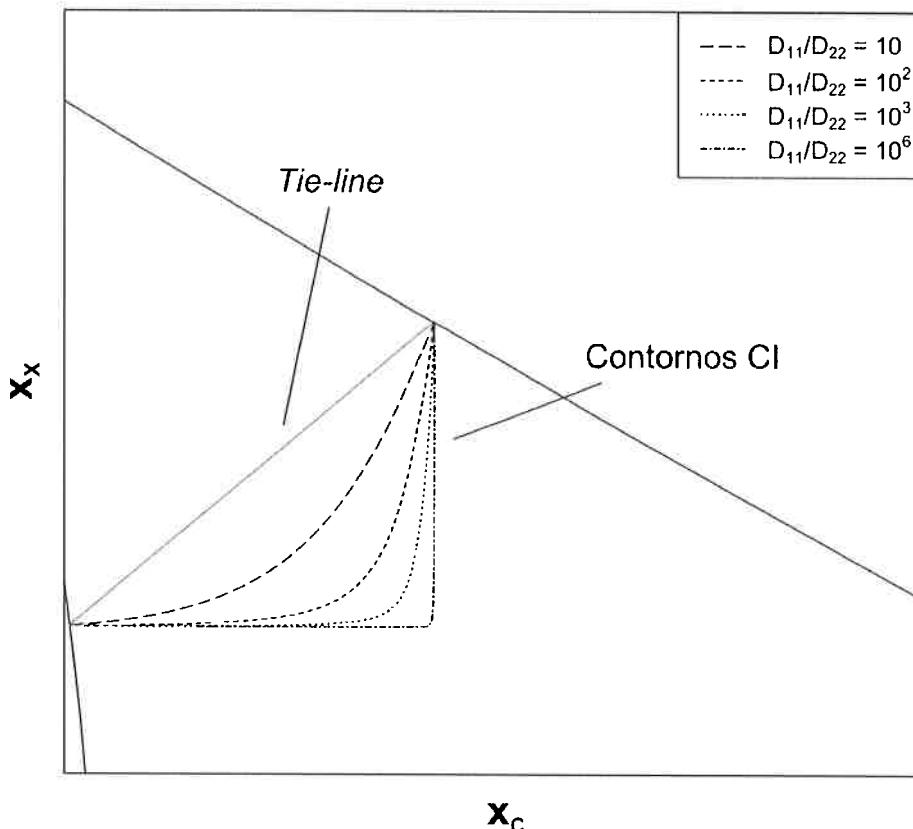
A equação (2.11) estabelece que a relação entre a composição média da liga, definida por  $X_C^0$  e  $X_X^0$ , e as composições de ferrita e austenita na interface,  $X_C^{\alpha+\gamma/\gamma}$ ,  $X_C^{\alpha/\alpha+\gamma}$ ,  $X_X^{\alpha+\gamma/\gamma}$  e  $X_X^{\alpha/\alpha+\gamma}$ . A curva traçada utilizando esta equação passa por todas as ligas que possuem as composições interfaciais previamente estabelecidas, ou seja, trate-se do próprio contorno CI. Por sua vez, estas composições interfaciais são dadas por uma *tie-line* pré-fixada; a cada *tie-line* há um contorno CI correspondente.

É interessante notar que, uma vez fixadas as composições interfaciais, variando os parâmetros cinéticos  $D_{11}$  e  $D_{22}$ , o formato da curva se modifica. O efeito da relação  $D_{11}/D_{22}$  no formato do contorno pode ser visualizado na figura 2.5. Para valores muito grandes de  $D_{11}/D_{22}$ , a curva tende a adquirir um vértice no formato de ângulo reto. É o que acontece na prática, tendo em vista que, por exemplo, para carbono e níquel a razão entre seus respectivos coeficientes de difusão difere em cerca de seis ordens de grandeza [30]

O formato do contorno CI tem uma importante implicação do ponto de vista de transições cinéticas na transformação sob equilíbrio local. O lugar geométrico formado pelo conjunto de todos os vértices do contorno CI determina uma fronteira que separa duas formas distintas de partição do elemento substitucional. Esta fronteira, por motivos discutidos adiante, é conhecida como envelope de não-partição.

Se considerada um liga cuja composição média se encontra sobre a perna vertical do triângulo formado pelo contorno CI, como representado pelo ponto C na figura 2.6(a), a composição da ferrita e da austenita na interface são dadas pela *tie-line* EF. Na mesma figura, os perfis de C e X nas proximidades da interface são mostrados ao lado. Neste caso, a partição de carbono na interface é acompanhada de um gradiente praticamente desprezível na austenita. Por sua vez, o gradiente do elemento X se estende para o interior da fase matriz. Logo, deve haver considerável redistribuição do soluto substitucional e sua difusão deve controlar a cinética da transformação. Devido a esta característica, esta situação é conhecida como equilíbrio local com partição de soluto (EL/P).

Uma segunda situação pode ser discernida quando a composição média da liga repousa sobre a perna horizontal do contorno CI, representado pelo ponto D na figura 2.6(b). Ao contrário da situação de EL/P, o gradiente de concentração de

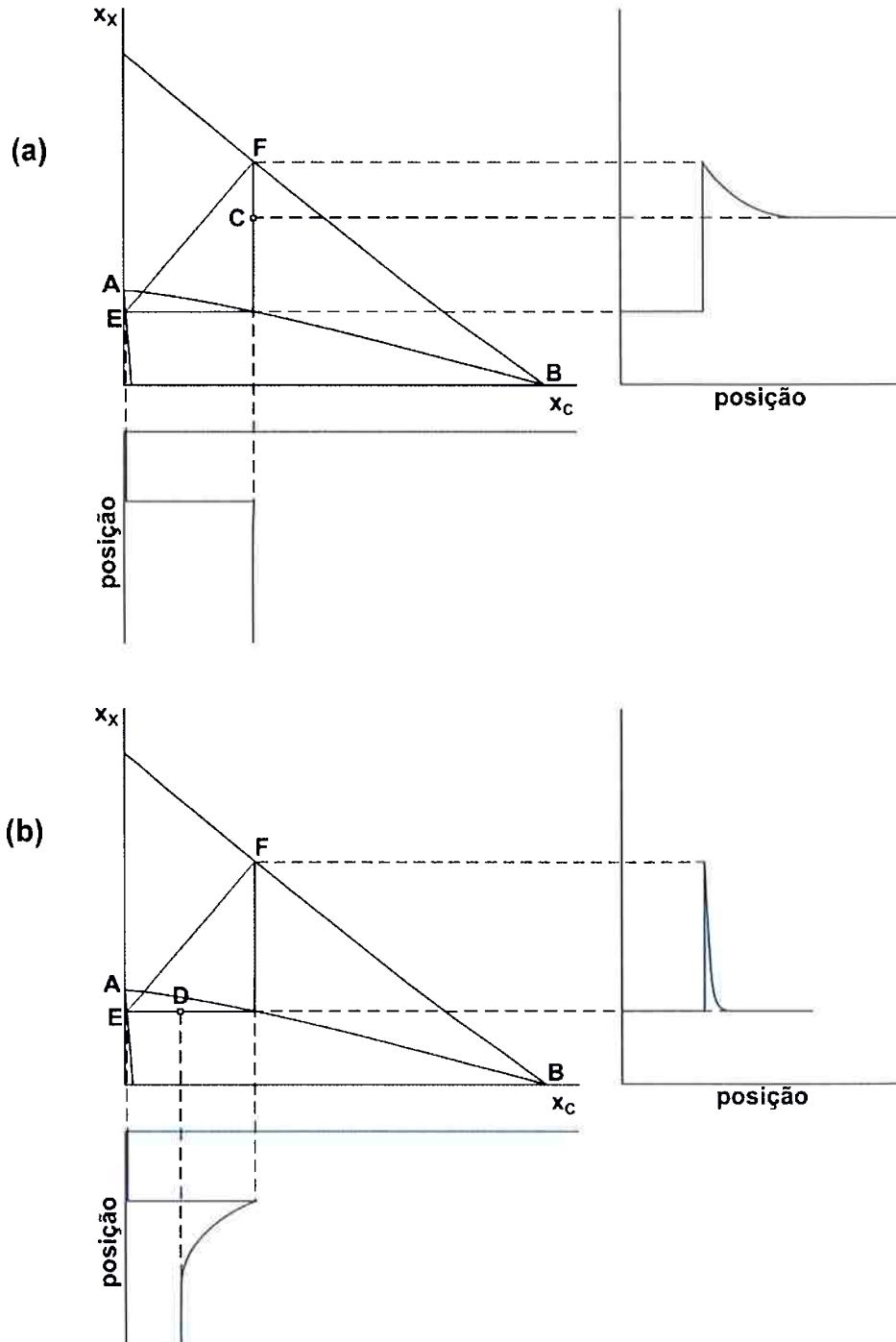


**Figura 2.5 – Isoterma do ternário Fe-X-C mostrando a influência da razão  $D_{11}/D_{22}$  no formato dos contornos Cl. A região delimitada pelas linhas sólidas trata-se do campo de equilíbrio.**

carbono se estende para o interior da austenita e, portanto, deve controlar a cinética da transformação. Por parte do elemento substitucional, surje uma “crista” de concentração na interface. Entretanto, não ocorre considerável partição de X entre as fases matriz e em crescimento. Por conta disso, esta situação é conhecida como equilíbrio local com partição desprezível de soluto (EL/PD).

#### 2.4.2 Paraequilíbrio

A hipótese de paraequilíbrio foi formulada de modo a se analisar o caso extremo em que a mobilidade do soluto substitucional é tão baixa em relação ao soluto intersticial que de fato sua partição não chega a ocorrer. Duas fases que estão em paraequilíbrio uma em relação à outra estão em real equilíbrio com respeito ao componente de maior mobilidade, no presente caso, o carbono. A composição de X, por sua vez, torna-se a mesma ao longo das duas fases, ou seja,



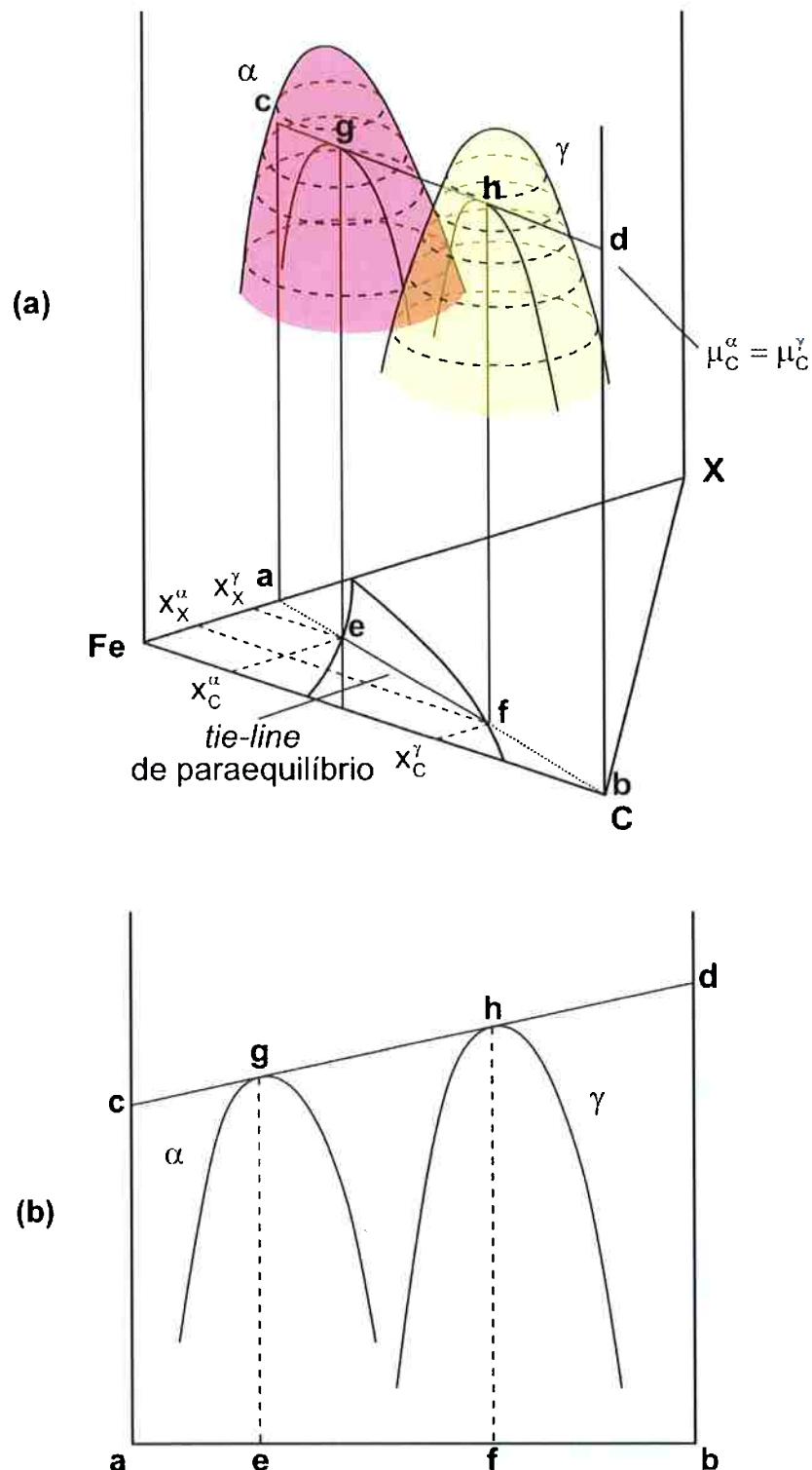
**Figura 2.6 – Perfis de composição química nas proximidades da interface  $\alpha:\gamma$  de duas ligas hipotéticas: (a) uma liga C, situada na perna vertical do contorno Cl, e (b) uma liga D, situada na perna horizontal do contorno Cl. Adaptado de Van der Ven & Delaey, 1996 [16].**

é fixada. Nesta situação, assume-se que os potenciais químicos de carbono na interface entre as fases em paraequilíbrio são iguais. Evidentemente, as demais igualdades de potencial observadas na equação (2.7) não são constatadas neste caso. Em troca, as relações termodinâmicas que estabelecem o estado de paraequilíbrio na interface são dadas por:

$$\begin{aligned}\mu_c^\alpha &= \mu_c^\gamma \\ \mu_x^\gamma - \mu_x^\alpha &= -(\mu_{Fe}^\gamma - \mu_{Fe}^\alpha) \frac{x_{Fe}^0}{x_X^0}\end{aligned}\tag{2.12}$$

em que  $x_{Fe}^0$  e  $x_X^0$  correspondem às frações molares de Fe e X na composição média da liga.

A condição de paraequilíbrio também pode ser visualizada geometricamente nas superfícies de energia livre molar de Gibbs, como ilustrado na figura 2.7(a). A reta que determina a composição interfacial entre as duas *parafases* trata-se da *tie-line* de paraequilíbrio. Como a composição de X agora é fixa, há a diminuição de um grau de liberdade do problema. Assim, a interpretação destas curvas passa a ser semelhante ao caso do sistema binário e a composição interfacial das fases será dada pela reta tangente às curvas de energia livre obtidas na isopleta do sistema (figura 2.7 (b)).



**Figura 2.7 – (a) Representação da superfície de energia livre molar de Gibbs e da condição de paraequilíbrio entre ferrita e austenita no sistema Fe-X-C; (b) Curvas de energia livre molar de Gibbs obtidas em na isopleta a-b do sistema Fe-X-C. Adaptado de Van der Ven & Delaey, 1996 [16] e Gilmour et al., 1972 [17].**

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 PRODUÇÃO DOS PARES DE DIFUSÃO

Lingotes de duas ligas de composição nominal Fe-5%Ni e Fe-10%Ni foram produzidos em um forno de indução a vácuo na empresa Villares Metals S.A. A composição química das ligas, obtida via análise química na própria empresa, é mostrada na tabela 3.1. Os lingotes foram forjados no formato de chapas de 30 mm de espessura e cortadas com aproximadamente 200 mm de comprimento.

Os pares de difusão foram confeccionados a partir da colaminação a quente (*cladding, cladeamento*) de ambas as chapas na empresa Serras Saturnino. Resumindo o processo, as chapas têm inicialmente suas superfícies retificadas, de modo a se conseguir um bom acabamento, unidas por cordões de solda laterais e então laminadas conjuntamente até o material atingir a espessura de 20 mm (cerca de 70% de redução).

A partir da chapa cladeada foram cortadas amostras nas dimensões aproximadas de 10 mm x 10 mm x 20 mm. Em seguida, foram tratadas a 1350 °C durante 48 horas em um forno Linn High Therm para formação da região de gradiente de níquel nas proximidades da interface das duas ligas iniciais. Para este tratamento, as amostras foram previamente encapsuladas em tubos de sílica selados a vácuo, de forma a prevenir o material de severa oxidação. Experimentos com resultados indesejados<sup>1</sup> foram realizados quando a atmosfera protetora se mostrou ineficiente.

Mesmo após este tratamento longo, cálculos utilizando o valor do coeficiente de difusão do níquel sugeriram que a extensão do gradiente de difusão do Ni deveria ser inferior a 300 µm, o que dificultaria a caracterização das transições no material. De forma a contornar esta limitação, os pares foram laminados em repetidos passos de 5% de deformação até que a redução de espessura total atingisse 90%. Em função desta etapa, a espessura das amostras foi reduzida de 10 mm para 1 mm, e

---

<sup>1</sup> Em alguns experimentos, devido ao rompimento das cápsulas de sílica, houve formação de compostos de baixo ponto de fusão entre os óxidos produzidos naquela temperatura, tendo como consequência a danificação de soleiras de fornos.

**Tabela 3.1 – Composição química das ligas Fe-5%Ni e Fe-10%Ni, obtidas por análise química na Villares Metals S.A.**

	C	Ni	Si	Mn	Cr	Mo	W	V
Fe-5%Ni	0,01	4,91	0,03	0,03	0,09	0,04	<0,010	<0,010
	Ti	Nb	Co	Cu	Al	P	S	N
<0,0050	<0,010	0,01	0,05	<0,0050	<0,0050	0,001	0,0024	
Fe-10%Ni	C	Ni	Si	Mn	Cr	Mo	W	V
	0,003	9,94	0,02	<0,010	0,09	0,04	0,03	<0,010
	Ti	Nb	Co	Cu	Al	P	S	N
<0,0050	<0,010	0,01	0,05	<0,0500	<0,0050	0,001	0,0021	

a região de variação de composição alongou-se até o comprimento aproximado de 3 mm.

A laminação, no entanto, induz a formação de irregularidades no gradiente de composição decorrentes de bandas de cisalhamento decorrentes da deformação. Por este motivo, as amostras foram submetidas a um tratamento de homogeneização a 1300 °C (no campo austenítico) por 40 horas sob as mesmas condições de vácuo e de equipamento impostas no tratamento de difusão.

### 3.2 TRATAMENTOS DE CEMENTAÇÃO

As amostras laminadas foram submetidas a tratamentos termoquímicos de cementação. Duas composições de carbono ao longo de todo material foram utilizadas: 0,3%C e 0,6%C.

Os pares de difusão de 0,3%C foram cementados em fornos laboratoriais de cementação gasosa (atmosfera controlada de CO/CO<sub>2</sub>) pelo professor Hatem S. Zurob, na McMaster University, Hamilton, Província de Ontario, Canadá. Por sua vez, as amostras de 0,6%C foram cementadas na empresa Maxitrate Tratamento Térmico e Controle Ltda., também em atmosfera gasosa de CO/CO<sub>2</sub>.

### 3.3 TRATAMENTOS TÉRMICOS

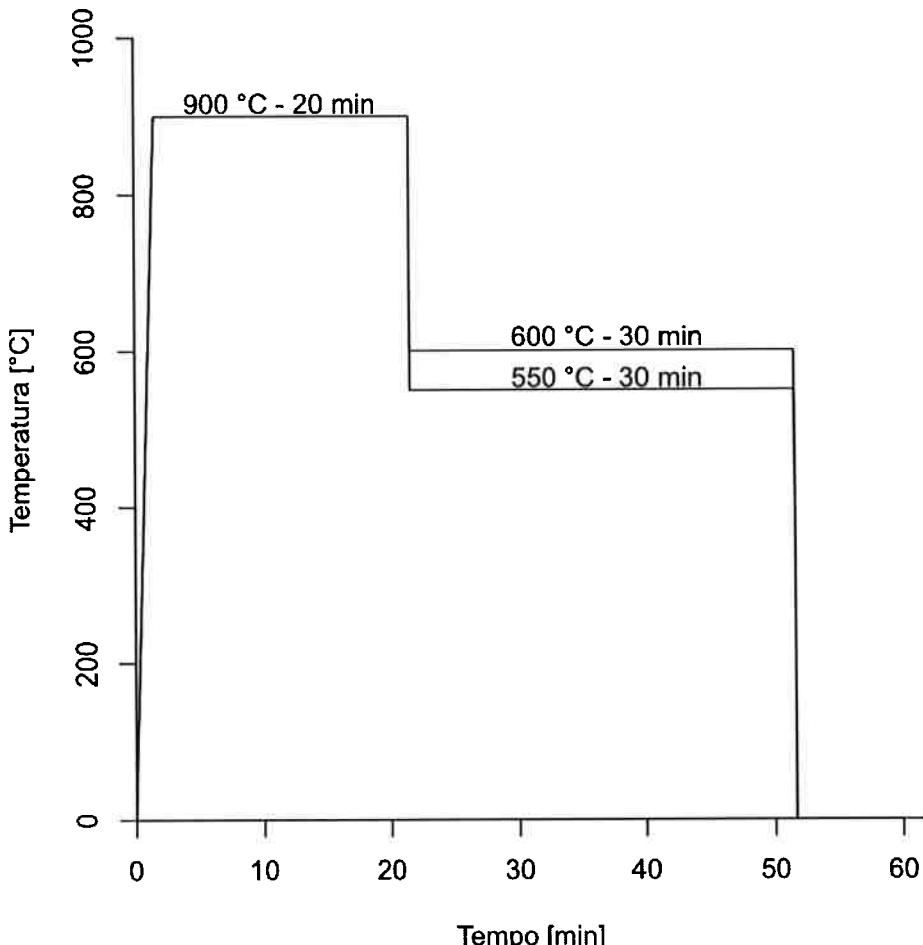
Como proposto por Bain e Davenport [31], para o estudo da morfologia dos produtos da transformação isotérmicas, as amostras de pares de difusão foram submetidas a tratamentos térmicos em um dilatômetro Bähr. A figura 3.1 ilustra os ciclos térmicos reproduzidos nesta parte do trabalho. Os tratamentos foram compostos por duas etapas: austenitização por 20 minutos a 900 °C seguido de austêmpera e manutenção das amostras em temperatura constante por 30 minutos. Durante a segunda etapa isotérmica do tratamento, foram utilizadas duas temperaturas pra o presente trabalho, 550 °C e 600 °C. Foram aplicadas as taxas de 10 °C/s, durante o aquecimento, e -100 °C/s, durante o resfriamento. O aquecimento das amostras no equipamento foi feito por uma bobina indutora de cobre refrigerada a água, enquanto o resfriamento foi executado por fluxo passante de gás hélio nas amostras. A geometria dos corpos de prova é descrita no tópico seguinte.

A grande vantagem de seu uso na condução dos tratamentos térmicos consiste no acurado controle da temperatura (feito por um termopar tipo S soldado no corpo de prova) e pela rapidez da obtenção dos resultados.

A escolha das temperaturas foi feita com base nos diagramas de equilíbrio e paraequilíbrio do sistema Fe-Ni-C, calculados pelo software Thermo-Calc e compreendem a região de início da decomposição eutetóide da austenita para a região de alto níquel do par de difusão.

### 3.4 DILATOMETRIA

Além de servir como meio de tratar termicamente as amostras, ensaios de dilatometria foram executados com o propósito de determinar a cinética das transformações nas mesmas temperaturas dos tratamentos de austêmpera, i.e., 550 °C e 600 °C. Quando utilizado nos pares de difusão, os ensaios dilatométricos dos pares de difusão fornecem resultados que mesclam os efeitos de toda a faixa de composição utilizada. Por este motivo, apenas amostras com 5% Ni, obtidas a partir



**Figura 3.1 – Ciclos térmicos das amostras submetidas a tratamentos isotérmicos.**

da extremidade de baixo níquel dos pares de difusão, foram utilizadas. Amostras da outra extremidade do par, ou seja, de 10% Ni, não foram submetidas aos ensaios de dilatometria, por motivos discutidos na seção 4.4.

A fabricante do equipamento recomenda que o corpo de prova utilizado possua uma geometria cilíndrica de 4,0 mm de diâmetro por 10 mm de comprimento. No entanto, devido à limitação das amostras produzidas no trabalho (após todas as etapas de produção dos pares, as amostras possuíam 1 mm de espessura), a geometria dos corpos de prova foi modificada. A figura 3.2 ilustra o desenho do corpo de prova utilizado nos ensaios, também utilizado nos experimentos descritos na seção anterior.

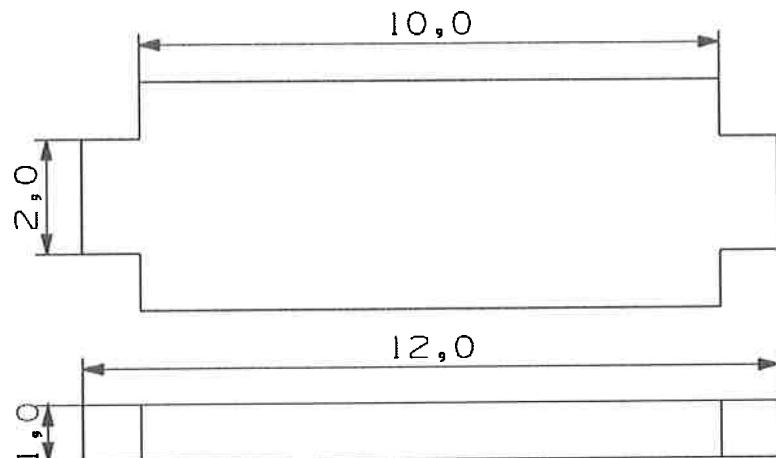
No interior do equipamento os corpos de prova são mantidos suspensos entre dois tubos de sílica de 4 mm de diâmetro externo por ação da pressão exercida por uma mola acoplada a um dos tubos e pelo atrito causado nas faces em contato. No entanto, como a geometria plana e delgada do corpo de prova provém uma menor

área de contato de suas faces com os tubos, foram usinados duas pequenas protuberâncias em cada extremidade do corpo de prova que, de forma planejada, se encaixam no interior dos tubos. O comprimento útil do corpo de prova foi mantido em 10 mm.

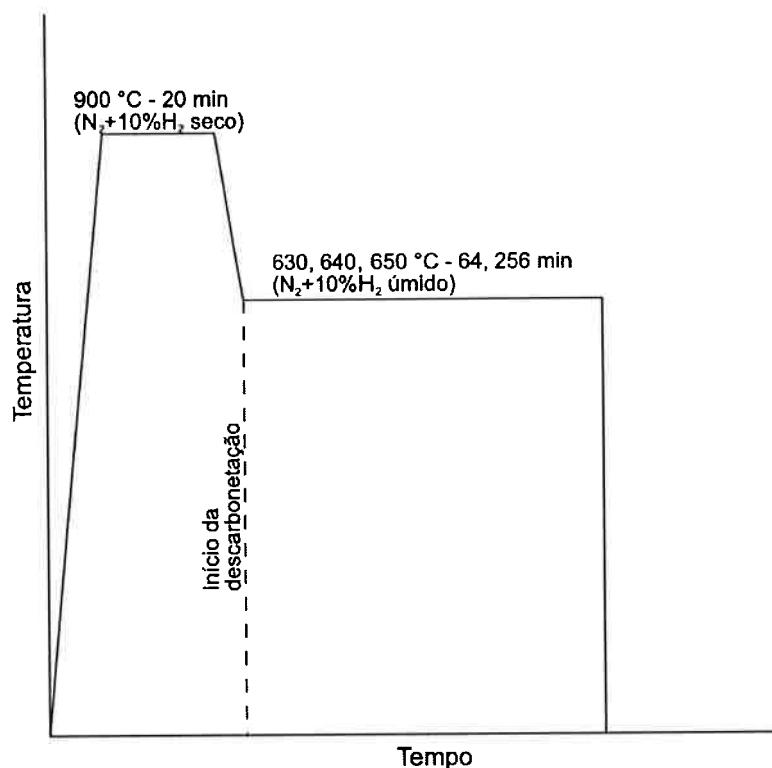
### 3.5 TRATAMENTOS DE DESCARBONETAÇÃO

Os tratamentos de descarbonatação foram elaborados com o intuito de determinar a cinética de crescimento de ferrita pró-eutetóide a partir da superfície. Os experimentos foram conduzidos em batelada, uma amostra a cada experimento. As amostras submetidas à descarbonatação tiveram inicialmente suas faces lixadas até lixa 600. Com o auxílio de um arame, foram então posicionadas no interior de um tubo de sílica de 12 mm de diâmetro interno que, por sua vez, foi colocado no interior da retorta de aço de um forno tubular Lindberg. Um termopar tipo K foi também posicionado no interior do tubo, de modo a controlar a temperatura das amostras. O tubo de sílica foi selado por rolhas de borracha conectadas às mangueiras do sistema de circulação de gás.

Após a preparação do aparato, o conjunto todo foi submetido ao ciclo térmico mostrado na figura 3.3. Antes que o processo de descarbonatação efetivamente começasse, as amostras foram austenitizadas a 900 °C por 20 minutos sob fluxo passante da mistura gasosa de N<sub>2</sub>-10%H<sub>2</sub> seco. Sob a mesma atmosfera, as amostras foram resfriadas no interior do forno até as temperaturas de descarbonatação, 630 °C, 640 °C e 650 °C, as quais foram mantidas constantes durante todo tempo descarbonatação (64 e 256 minutos). Assim que a temperatura de descarbonatação foi atingida, a mistura gasosa do gás de entrada passou a ser borbulhada em água destilada mantida à temperatura ambiente. Dessa forma, o gás pôde atingir sua saturação em água, antes de passar a percolar as amostras no interior do tubo. O início da passagem deste gás umedecido também marca o início ao processo de descarbonatação.



**Figura 3.2 – Representação da geometria do corpo de prova de dilatometria. Unidades em mm.**



**Figura 3.3 – Ciclo térmico ao qual as amostras foram submetidas durante o tratamento de descarbonetização.**

### 3.6 MODELAMENTO DA CAMADA DE FERRITA DESCARBONETADA

O crescimento de ferrita nos experimentos de descarbonetização foi feito numericamente adotando o método de diferenças finitas e o algoritmo de malha

móvel para contabilização da movimentação da interface. O problema foi abordado no formato unidimensional e foi considerado o coeficiente de difusão do carbono na austenita dependente da composição e da temperatura. Para tanto, foi utilizada uma equação empírica obtida por Lee *et al.*, 2011 [32]. O coeficiente de difusão da ferrita foi estimado pela equação empírica obtida por Ågren, 1982 [33].

### 3.7 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

A fim de identificar as transições morfológicas e eventuais variações de produtos de decomposição da austenita presentes devido ao gradiente de concentração de Ni ao longo do par de difusão, as amostras tratadas termicamente foram preparadas metalograficamente e caracterizados por meio de microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

O procedimento de preparação metalográfica consistiu do embutimento das amostras em baquelite curada a quente, lixamento até lixa d'água 1200 e subsequente polimento por panos de polimentos borrifados com suspensão de diamante de 6, 3 e 1  $\mu\text{m}$ . Por fim, as amostras foram submetidas a ataques metalográficos com reagentes químicos adequados para cada propósito. No presente trabalho, os reagentes utilizados foram Nital 2% e solução saturada de  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$  em água.

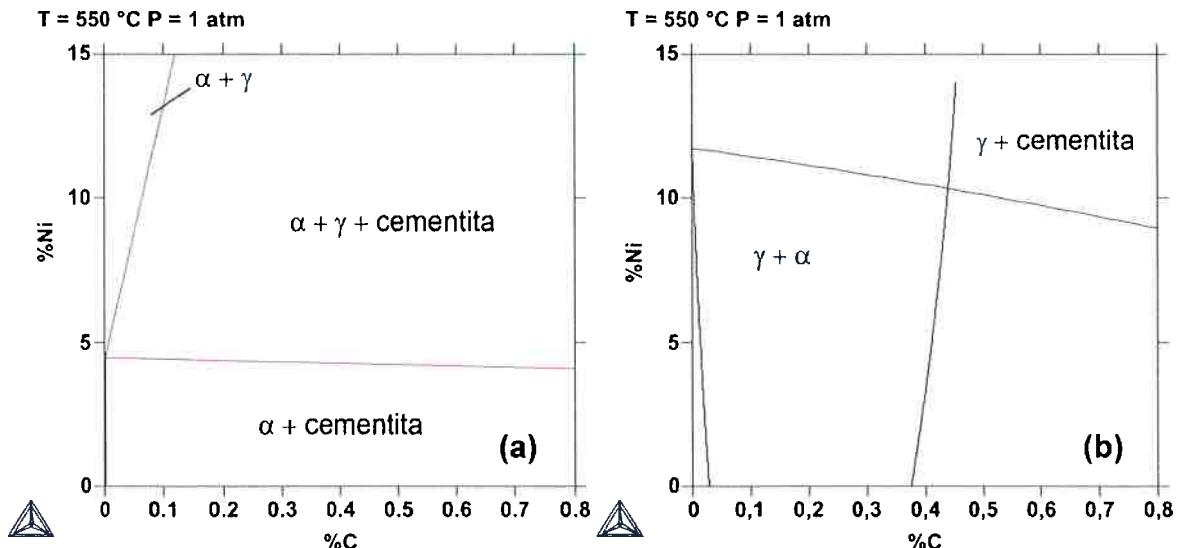
Os equipamentos utilizados para obtenção das micrografias foram o microscópio óptico Olympus BX60M com câmera CCD acoplada, situado nas dependências do Laboratório Didático de Caracterização Microestrutural “Hubertus Colpaert” (LCMHC), e o microscópio eletrônico de varredura Phillips XL30, do Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Força Atômica (LabMicro), ambos vinculado ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP. A quantificação da composição química (teor de Ni) do material nas regiões críticas das transições foi feita por espectroscopia de dispersão de raios X (EDS) por meio de detector acoplado ao citado microscópio eletrônico.

## 4 RESULTADOS

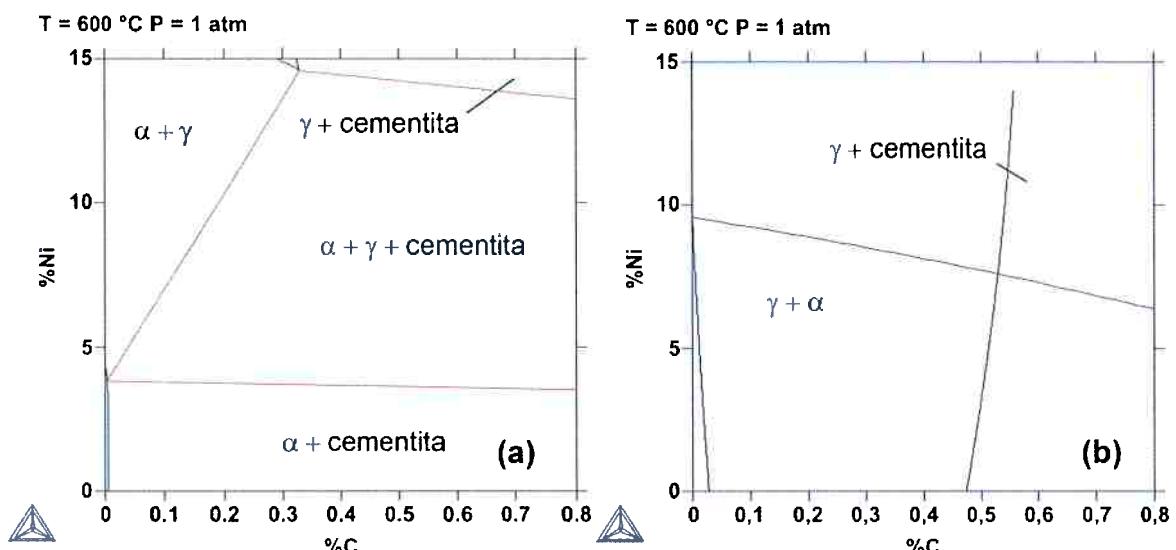
### 4.1 CÁLCULOS TERMODINÂMICOS NO SISTEMA Fe-Ni-C

Como mencionado anteriormente, a escolha das composições da ligas e das temperaturas dos tratamentos térmicos foi feita com base nos diagramas de equilíbrio e paraequilíbrio obtidos por cálculos termodinâmicos no software Thermo-Calc®. A maneira mais prática de representação de equilíbrios entre fases é na forma de mapas bidimensionais, onde o equilíbrio de fases é tomado como função de duas variáveis. No entanto, como há frequentemente mais de duas variáveis independentes a serem avaliadas, torna-se impossível representar em um único mapa todas as combinações de condições experimentais estudadas. Levando isso em conta, faz-se necessário a fixação de algumas dessas variáveis na representação. O presente trabalho procura avaliar o efeito de três variáveis independentes nas transições morfológicas e cinéticas referentes a transformações de fases — carbono, níquel e temperatura. Sendo assim, para representação dos diagramas de fases, é necessária a fixação de uma dentre estas variáveis. Neste caso considerou-se mais adequado fixar a temperatura, uma vez que as *tie-lines*, cuja representação é de interesse neste trabalho, estão contidas no plano das isotermas. Assim, foram calculados diagramas isotérmicos — de paraequilíbrio e equilíbrio — nas temperaturas dos tratamentos térmicos executados no trabalho: 550 °C, 600 °C, 630 °C, 640 °C e 650 °C. Tais diagramas são representados da figura 4.2 à figura 4.5. Os diagramas de paraequilíbrio foram representados na forma do prolongamento das fronteiras de paraequilíbrio entre a austenita (neste caso, *para-austenita*) e a ferrita e cementita (também parafases). É interessante notar que o cruzamento entre as fronteiras de paraequilíbrio  $\gamma/\alpha$  e  $\gamma/\text{cementita}$  corresponde ao ponto de eutetóide de paraequilíbrio. Assim, ligas cujo teor de níquel é inferior ao teor de níquel deste ponto estão sujeitas, na realidade, ao paraequilíbrio entre as parafases de ferrita e cementita.

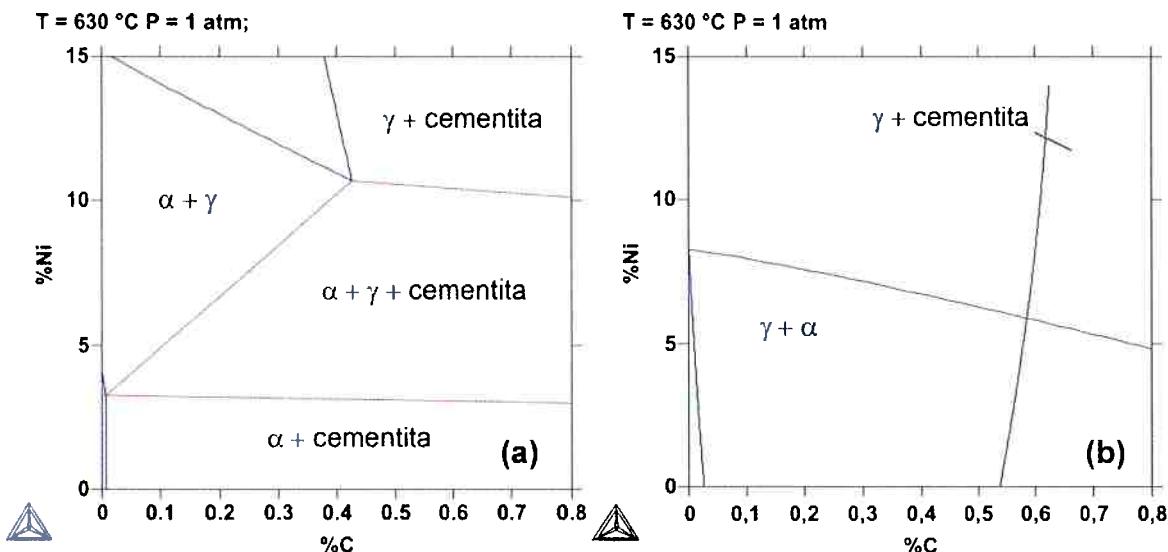
Todas as condições estudadas no trabalho recaem, em algum ponto do par de difusão, no interior do campo de equilíbrio de austenita + ferrita + cementita.



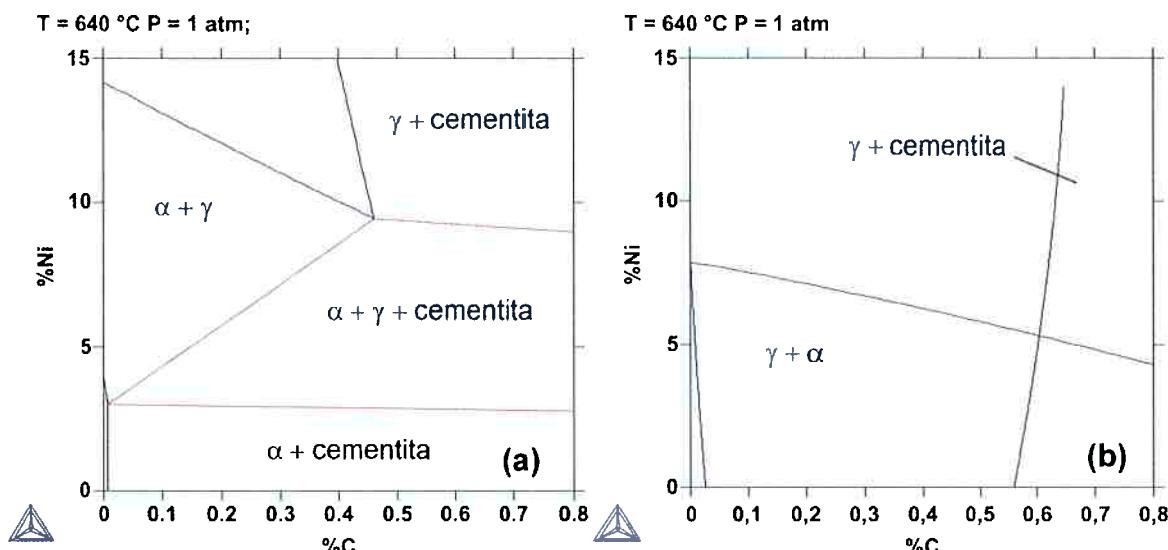
**Figura 4.2 – Isoterm a 550 °C do sistema Fe-Ni-C. (a) Equilíbrio. (b) Fronteiras de paraequilíbrio entre austenita e ferrita e cementita. Diagramas obtidos pelo banco de dados TCFE do software Thermo-Calc®.**



**Figura 4.1 – Isoterm a 600 °C do sistema Fe-Ni-C. (a) Equilíbrio. (b) Fronteiras de paraequilíbrio entre austenita e ferrita e cementita. Diagramas obtidos pelo banco de dados TCFE do software Thermo-Calc®.**



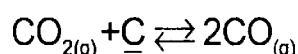
**Figura 4.3 – Isoterma a 630 °C do sistema Fe-Ni-C. (a) Equilíbrio. (b) Fronteiras de paraequilíbrio entre austenita e ferrita e cementita. Diagramas obtidos pelo banco de dados TCFE do software Thermo-Calc®.**

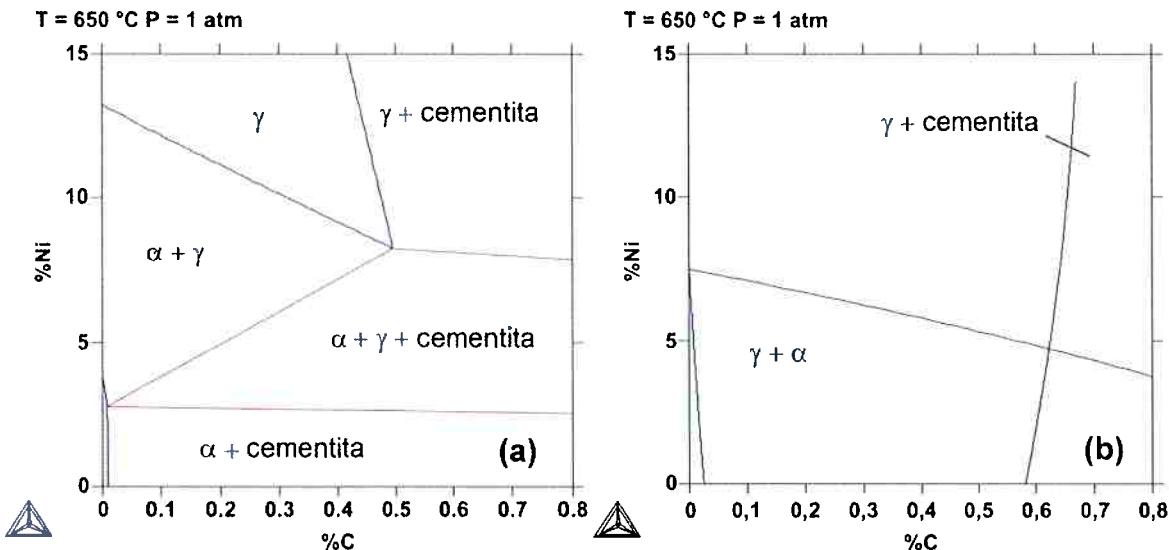


**Figura 4.4 – Isoterma a 640 °C do sistema Fe-Ni-C. (a) Equilíbrio. (b) Fronteiras de paraequilíbrio entre austenita e ferrita e cementita. Diagramas obtidos pelo banco de dados TCFE do software Thermo-Calc®.**

## 4.2 PERFIL DE CARBONO NAS AMOSTRAS CEMENTADAS

A cementação em meio gasoso pode ser descrita pela seguinte reação:





**Figura 4.5 – Isotermas a 650 °C do sistema Fe-Ni-C. (a) Equilíbrio. (b) Fronteiras de paraequilíbrio entre austenita e ferrita e cementita. Diagramas obtidos pelo banco de dados TCFE do software Thermo-Calc®.**

A reação acima — de particular aplicação em problemas de pirometalurgia — trata-se da reação de Boudouard, que determina o equilíbrio da mistura gasosa de CO/CO<sub>2</sub> com o carbono. No sentido da deposição de carbono (cementação) é uma reação exotérmica e, portanto, favorecida quando a *temperaturas baixas*. No entanto, a difusão do carbono para o interior do material é significativamente mais lenta que a deposição em si, sendo, portanto, a etapa controladora do processo. Além disso, quanto menor a temperatura, a cinética da difusão do carbono tende a também ser menor. Assim, para fins industriais, são normalmente utilizadas temperaturas da ordem de 900 °C.

A condição de equilíbrio entre o carbono da amostra e os gases CO e CO<sub>2</sub> pode ser expressa pela expressão:

$$\frac{p_{CO}}{p_{CO_2} \cdot a_C} = \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{RT}\right) \quad (4.1)$$

em que  $a_C$  é a atividade do carbono na amostra e  $\Delta G_0$  é a energia livre padrão da reação de Boudouard.

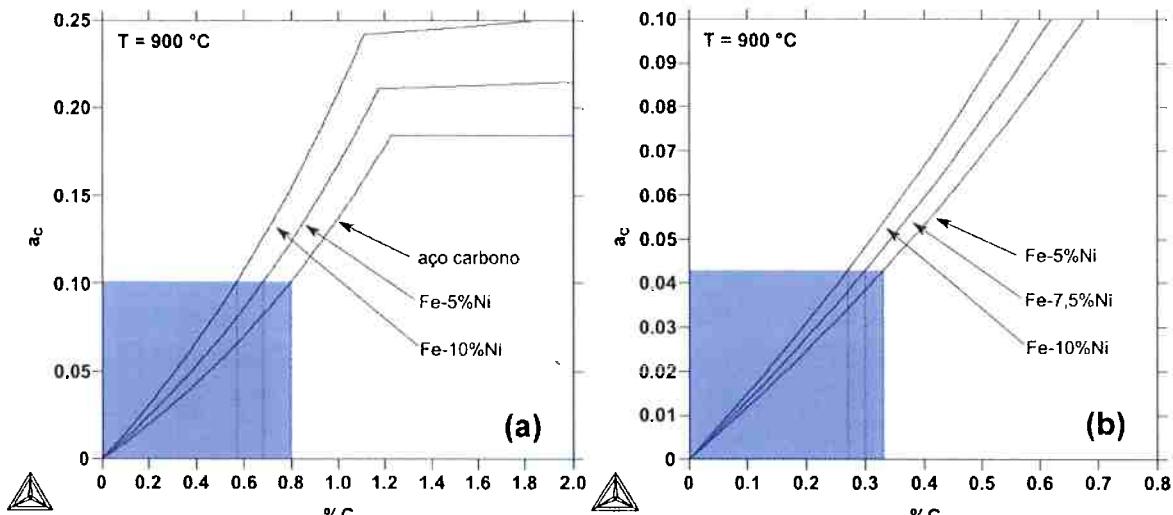
Nos fornos da McMaster a composição da atmosfera foi acertada de modo que o equilíbrio entre o gás e o carbono na amostra conduzisse a um teor de 0,3%

de carbono para a liga Fe-7,5%Ni (meio do par de difusão). Nos tratamentos conduzidos na Maxitrate, as amostras foram tratadas em um forno utilizado na cementação a 0,8%C de peças de aços carbono e de aços de baixa liga. Ao contrário das amostras de 0,3%C, a atmosfera não foi acertada de acordo com o teor de Ni. Portanto, devido à disparidade da composição química do material costumeiramente tratado no equipamento e dos pares de difusão, o perfil de carbono do material foi calculado em função do teor de níquel.

Uma vez possuídos os parâmetros da cementação, ou seja,  $p_{CO}$ ,  $p_{CO_2}$  e a temperatura  $T$ , a partir da equação (4.1) pode-se determinar o valor da atividade do carbono  $a_C$ . Este valor, por sua vez, é função da composição química do material, ou seja, do próprio carbono depositado durante a cementação e dos demais elementos de liga. Com o auxílio do software Thermo-Calc® estas curvas de atividade foram traçadas para um aço carbono (sistema Fe-C) e para os extremos dos pares de difusão, Fe-5%Ni-C e Fe-10%Ni-C (figura 4.6(a)).

Os parâmetros do tratamento de cementação não foram fornecidos pela Maxitrate. No entanto, assumindo a temperatura de cementação igual a 900 °C e que o tratamento produz uma camada cementada de 0,8%C em um aço carbono, pode-se determinar a atividade do carbono em equilíbrio com a atmosfera de tratamento. Esta construção pode ser observada na figura 4.6(a). O valor da atividade Raoultiana do carbono na liga Fe-0,8%C é de aproximadamente 0,10. Para este mesmo valor de atividade, os teores de carbono em equilíbrio com a atmosfera nas ligas com 5 e 10%Ni são de 0,68 e 0,57%. Assim, o teor médio de carbono nos pares de difusão pode ser estimado pela média aritmética destes dois valores, ou seja, 0,63%.

Com a inclusão da curva de atividade do material a 7,5%Ni, pode-se fazer procedimento análogo nas amostras tratadas pelo professor Zurob, como mostrado na figura 4.6(b). O valor da atividade Raoultiana do carbono na liga Fe-7,5%Ni-0,3%C é de aproximadamente 0,43. Para esta mesma atividade, os teores de carbono em equilíbrio com a atmosfera nas ligas com 5 e 10%Ni são de 0,33 e 0,27%, respectivamente.



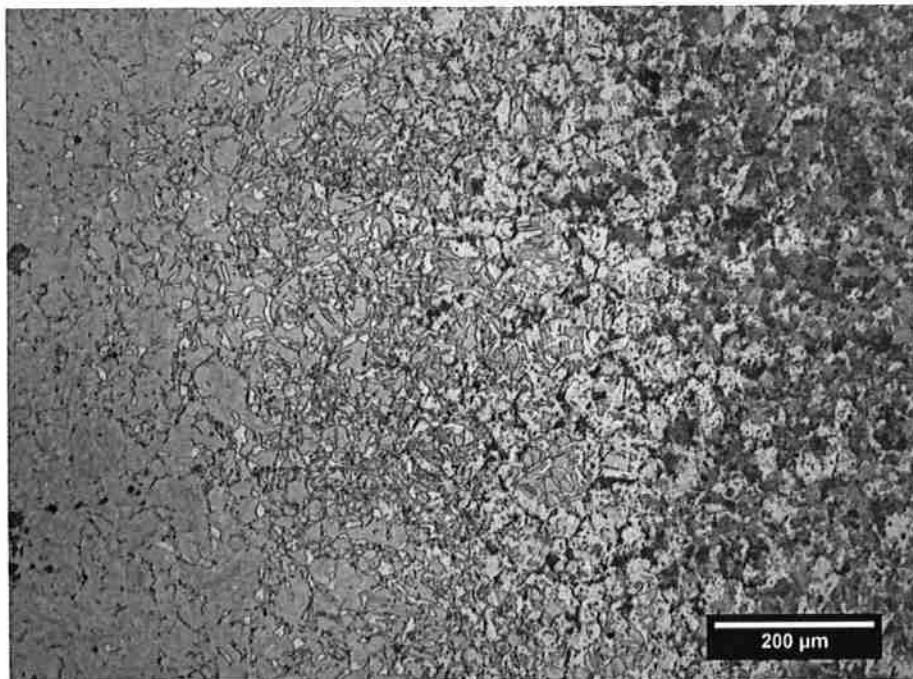
**Figura 4.6 – Curvas de atividade Raoultina em função do teor de carbono para aços com diferentes teores de Ni. (a) Representação da obtenção das composições nos extremos dos pares com 0,6%C. (b) Idem para os pares com 0,3%C. Diagramas obtidos pelo banco de dados TCFE do software Thermo-Calc®.**

## 4.3 TRATAMENTOS ISOTÉRMICOS DOS PARES DE DIFUSÃO

### 4.3.1 0,3%C – 550 °C por 30 minutos

A figura 4.7 mostra de forma abrangente (100x de aumento) a região do gradiente do par de difusão. Uma vez que elementos de liga atuam diminuindo a cinética de transformações de fases controladas por difusão, é de se esperar que do lado de baixo níquel haja mais produtos da decomposição difusional da austenita. Levando isso em conta, é possível distinguir o extremo direito da figura como sendo a região de baixo níquel do par (5%Ni) pelo padrão de ataque característico de agregados eutetóides e pró-eutetóides, enquanto o lado esquerdo, por possuir amplas regiões de martensita, pode ser caracterizado como a região de alto níquel. Percorrendo a figura 4.7 da direita para a esquerda, ou seja, no sentido do aumento do teor de níquel, pode-se observar, inicialmente, a diminuição das regiões escurecidas e predomínio de ilhas de ferrita e, posteriormente, o aumento contínuo de regiões de martensita.

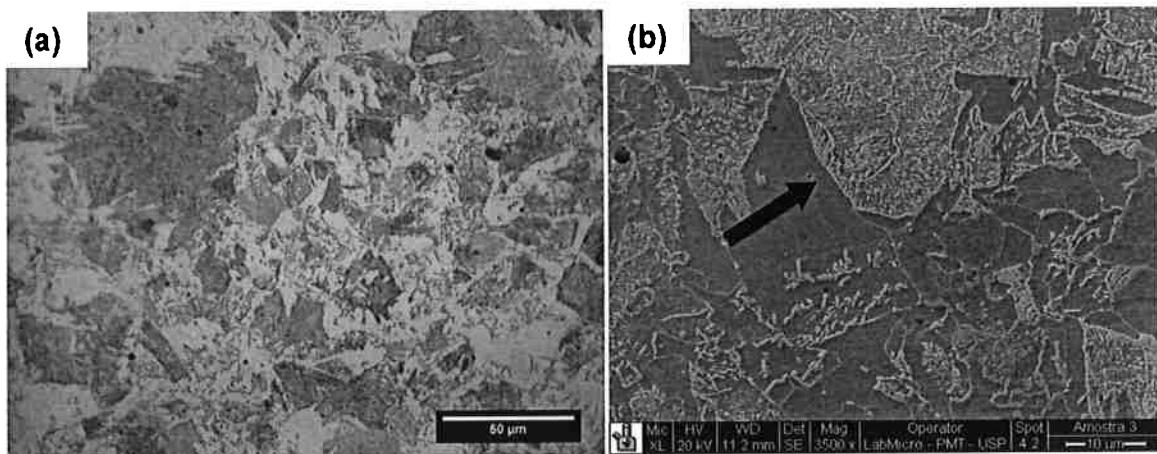
A região de baixo níquel do par é representada em maiores aumentos na figura 4.8(a). É possível identificar partículas grosseiras de ferrita alotriomorfa (fase



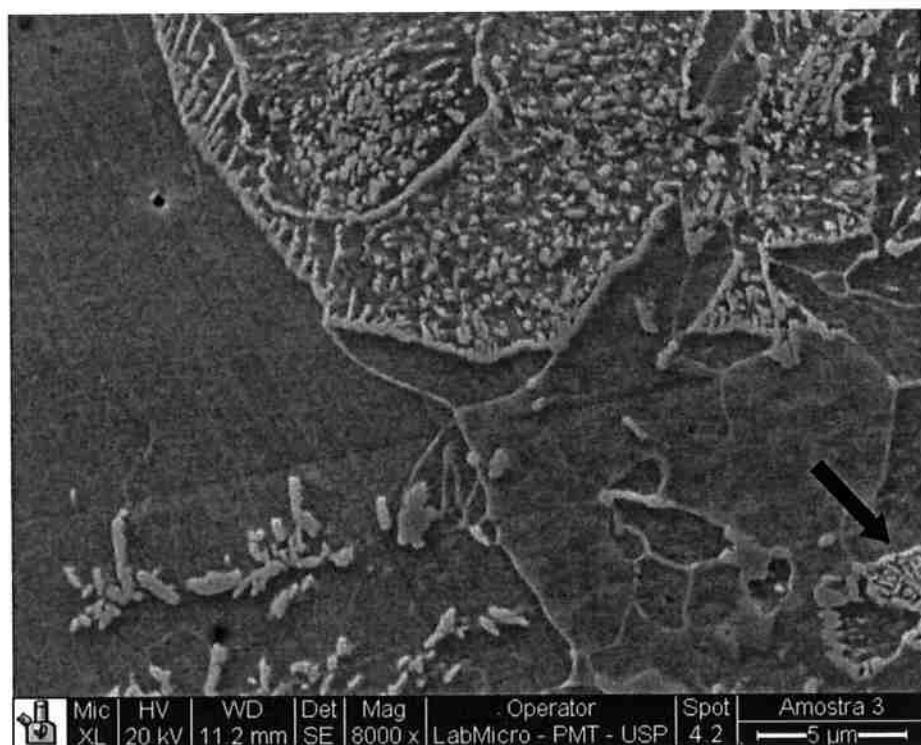
**Figura 4.7 – Região do gradiente de níquel no par com 0,3%C tratado a 550 °C. Ataque: Nital 2%.**

branca) e, sob o aspecto de um padrão de ataque escurecido, agregados de ferrita e cementita de fina dispersão, cuja morfologia, devido à escala das partículas, é de difícil caracterização por microscopia óptica. Mediante a observação no microscópio eletrônico de varredura estes produtos puderam ser caracterizados apropriadamente. Como pode ser observado na micrografia da figura 4.8(b), obtida pelo detector de elétrons secundários do MEV, há carbonetos de aspecto marcadamente lamelar junto a contornos de grão (indicado pela seta). Além disso, há o surgimento de estruturas fragmentadas de carbonetos na mesma colônia. Neste mesmo grão há o aparente encontro entre duas colônias nucleadas em diferentes lados do mesmo grão original da austenita. No detalhe indicado pela seta na figura 4.9, os carbonetos são vistos com diferentes orientações um em relação ao outro. É importante ressaltar que não foi possível identificar ilhas de martensita, indicando que a transformação nesta composição (5%Ni) e temperatura é completa.

Para maiores teores de níquel, praticamente se cessa a formação de carbonetos e passam a ser observadas ilhas de diferentes morfologias de ferrita formadas em contorno de grão. Como pode ser visto na figura 4.10(a), em uma mesma região do material são observadas morfologias de precipitados alotriomorfos, precipitados com interfaces facetadas e partículas alongadas. Na figura 4.10(b) podem ser observados precipitados de ferrita crescidos a partir do contorno de grão



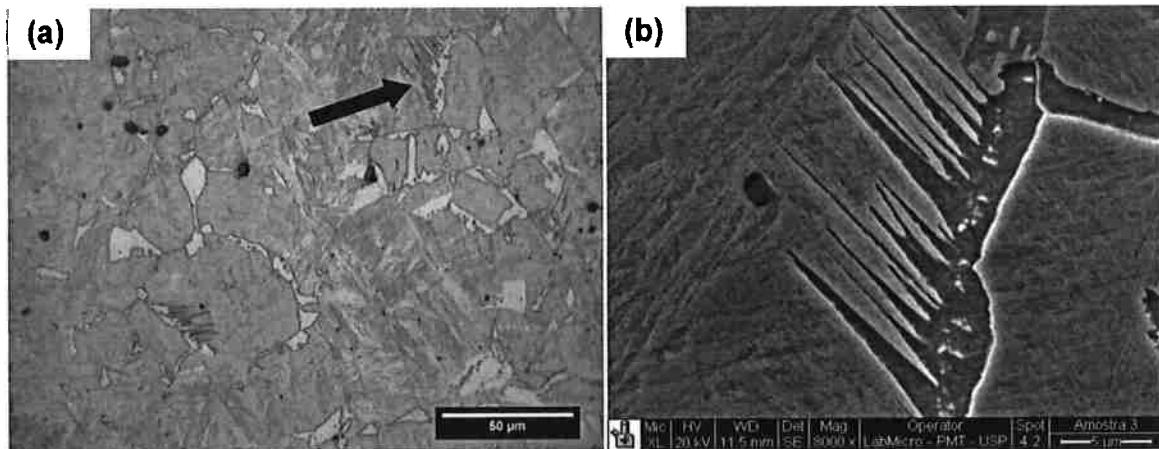
**Figura 4.8 – Região de baixo níquel do par de difusão Fe-Ni-0,3%C tratado a 550 °C. (a) MO. (b) MEV – elétrons secundários. A seta indica carbonetos lamelares no contorno de grão.**  
**Ataque: Nital 2%.**



**Figura 4.9 – Região de baixo níquel do par de difusão Fe-Ni-0,3%C tratado a 550 °C. A seta indica carbonetos orientados em diferentes direções em uma mesma colônia.**

original de austenita, tanto para dentro do grão com orientação racional de orientação, formando partículas de Widmanstätten, quanto para dentro do grão adjacente, na forma de precipitados alotriomorfos.

A análise química por EDS indicou que o fim da precipitação de carbonetos ocorre a 5,9%Ni e o fim da transformação acontece a 8,0%Ni.



**Figura 4.10 – Morfologias observadas para teores intermediários de níquel. (a) Imagem obtida por microscopia óptica. Aumento: 500X; (b) Detalhe do precipitado apontado pela seta. Imagem obtida por MEV. Ataque: Nital 2%**

#### 4.3.2 0,3%C – 600 °C por 30 minutos

Ao contrário do que foi observado na amostra que tratada a 550 °C, ao longo do par de difusão tratado isotermicamente a 600 °C o único produto da decomposição difusional da austenita observado é a ferrita pró-eutetóide. Na figura 4.11 é mostrada a região do par de difusão próxima ao gradiente de níquel. Observa-se que o gradiente de níquel ficou ligeiramente inclinada em decorrência da laminação. Também é possível observar que a única transição observável em função do teor de níquel é a mudança da fração volumétrica de ferrita. Com o aumento do teor de níquel pode-se notar a gradativa diminuição da fração volumétrica de ferrita. O teor de níquel em que a transformação cessa foi determinado por EDS e indicou 7,2%Ni.

A comparação entre os dois extremos do par é mostrada com maior clareza na figura 4.12, obtidas por MEV. Em primeiro momento a única transição observável ao longo do par seja a mudança de escala das partículas. No entanto, sob os maiores aumentos obtidos no MEV, percebe-se que com o aumento do teor de níquel (figura 4.12), a interface ferrita/matriz passa a adquirir um aspecto serrilhado.

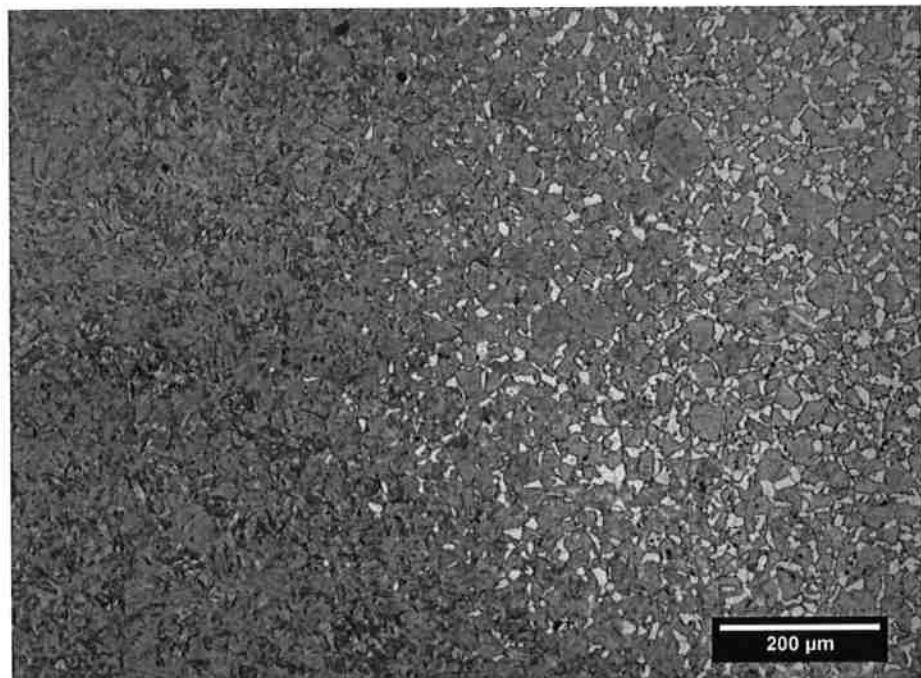


Figura 4.11 – Região do gradiente de níquel no par com 0,3%C tratado a 600 °C. Nital 2%.

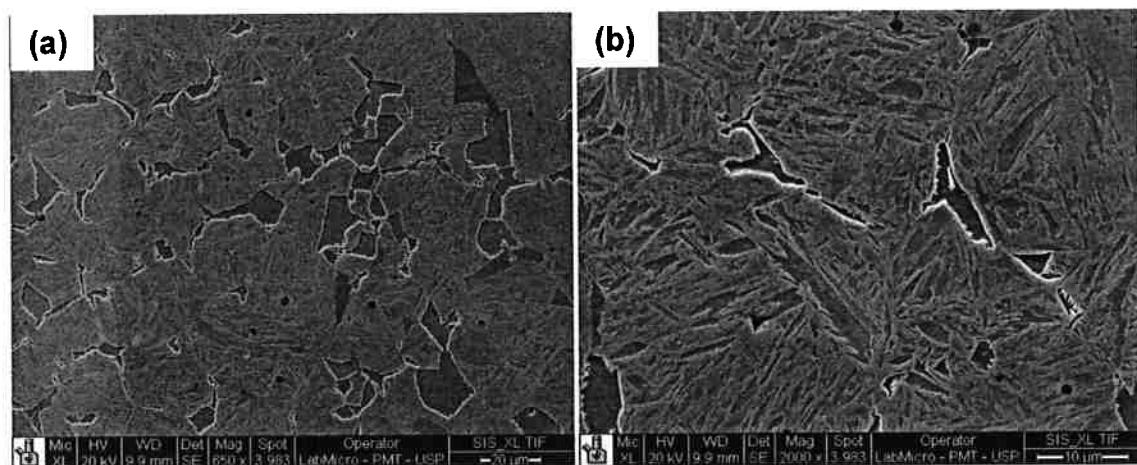
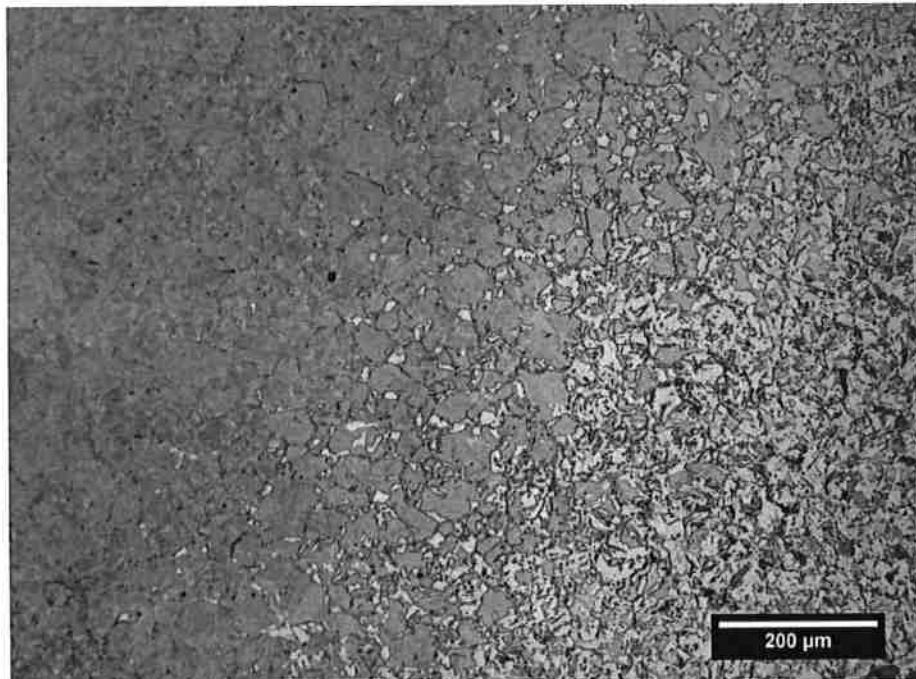


Figura 4.12 – Ferrita pró-eutetóide observada no par de difusão com 0,3%C tratado a 600 °C.  
 (a) Região de baixo níquel; (b) Região de níquel intermediário. Ataque: Nital 2%.

#### 4.3.3 0,6%C – 550 °C por 30 minutos

Uma visão geral da transição morfológica na região do gradiente de níquel é mostrada na figura 4.13. Na região de baixo níquel (figura 4.14), de forma semelhante ao par com 0,3%C, observa-se uma mistura de ferrita, carbonetos e algumas poucas ilhas de martensita (indicado pelas setas). Em alguns pontos, a morfologia dos carbonetos adquire morfologia de plaquetas, em certos momentos



**Figura 4.13 – Região do gradiente de níquel no par com 0,6%C tratado a 550 °C. Ataque: Nital 2%.**

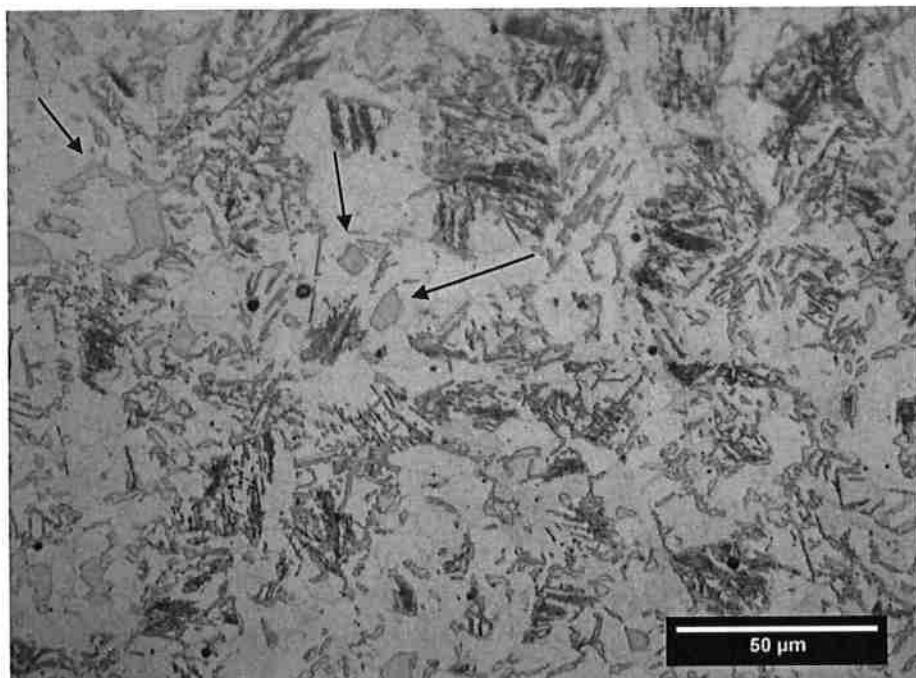
lembrando lamelas de perlita grosseira (figura 4.15(a)). Em outros pontos, também na região com mesmo teor de níquel, aglomerados dos produtos observados em um mesmo grão estabelecem ângulos bem definidos um em relação aos outros (figura 4.15(b)).

Com o aumento do teor de níquel a precipitação de carbonetos diminui gradativamente, persistindo ferrita pró-eutetóide como produto difusional. As partículas de ferrita predominantes possuem morfologia alotriomórfica, apresentando, eventualmente, facetas ao longo da interface (figura 4.16). O teor de níquel em que a precipitação de carbonetos é interrompida, medida experimentalmente por EDS, indicou um valor aproximado de 5,7%Ni.

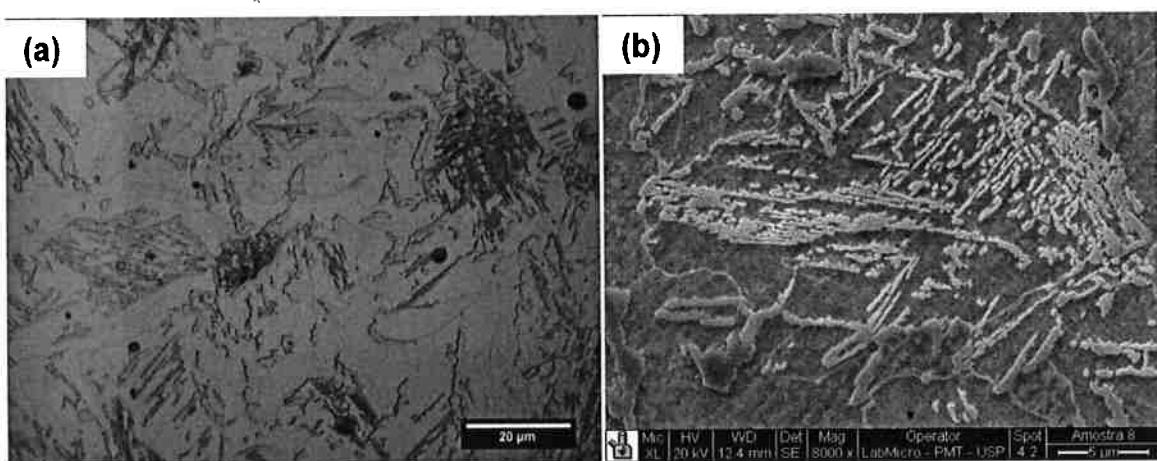
A teores de níquel suficientemente elevados, os produtos da transformação difusional cessam completamente. O teor de níquel correspondente a este evento também foi medido por EDS, que apontou o valor de 7,0%.

#### 4.3.4 0,6%C – 600 °C por 30 minutos

A visão geral do par de difusão Fe-Ni-0,6%C tratado a 600 °C é mostrada na figura 4.17. Novamente não há a ocorrência da precipitação de carbonetos, mas, em



**Figura 4.14 – Morfologias observadas na região de baixo níquel do par Fe-Ni-0,6%C tratado a 550 °C. As setas indicam algumas ilhas de martensita.**



**Figura 4.15 – Detalhe dos produtos observados na região de baixo níquel do par Fe-Ni-0,6%C tratado a 550 °C. (a) MO. (b) MEV, detector de elétrons secundários.**

comparação à amostra de 0,3%C tratada na mesma temperatura, o volume de ferrita é pronunciadamente menor.

A quantidade de ferrita decresce gradualmente da região de baixo níquel até a região de alto níquel. A análise por EDS indicou que o fim da transformação ocorre para 6,19%Ni.

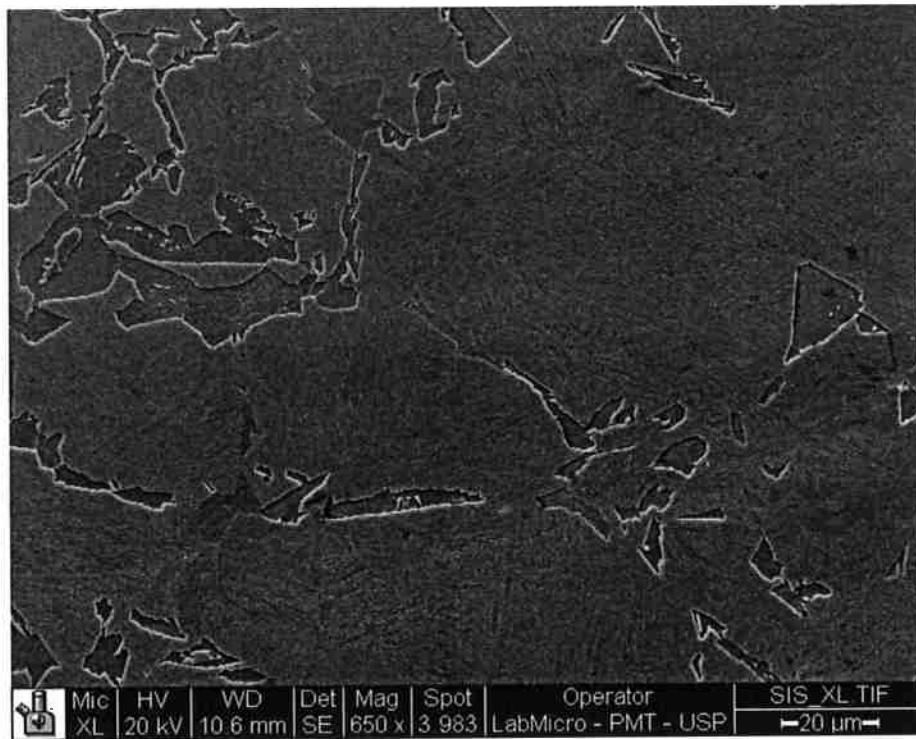


Figura 4.16 – Ferrita pró-eutetóide observada no par de difusão com 0,6%C tratado a 600 °C.  
Ataque: Nital 2%.

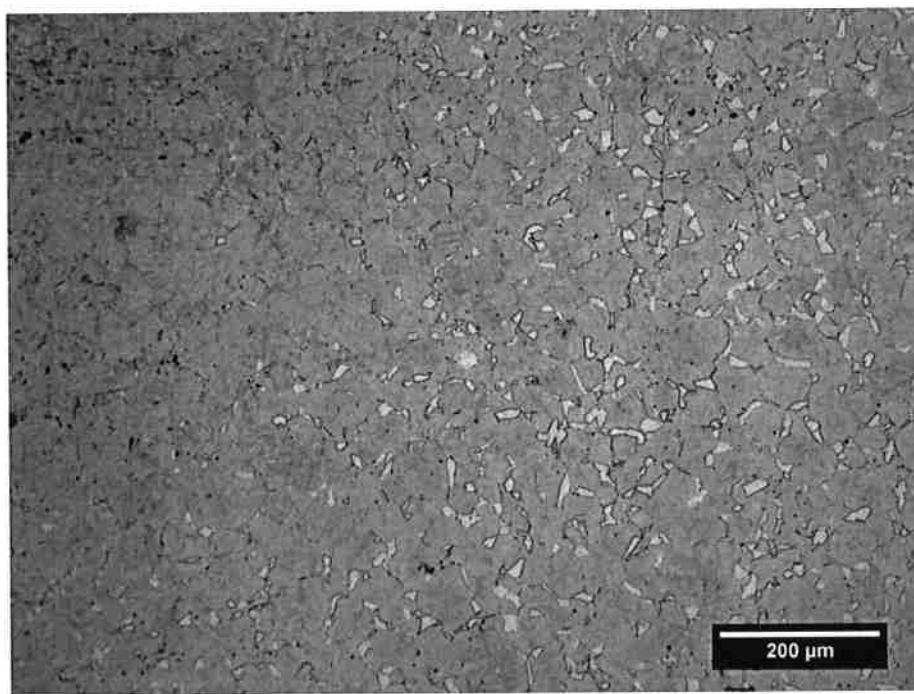
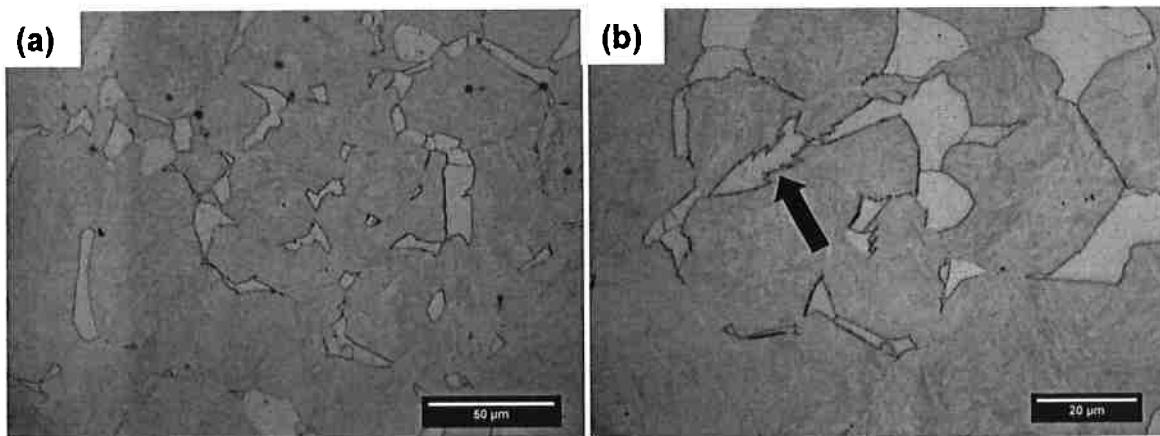


Figura 4.17 – Região do gradiente de níquel no par com 0,6%C tratado a 600 °C. Nital 2%.

Com maiores aumentos, o caráter alotriomorfo das partículas de ferrita fica evidente na parte de baixo níquel (figura 4.18(a)). No entanto, interfaces que



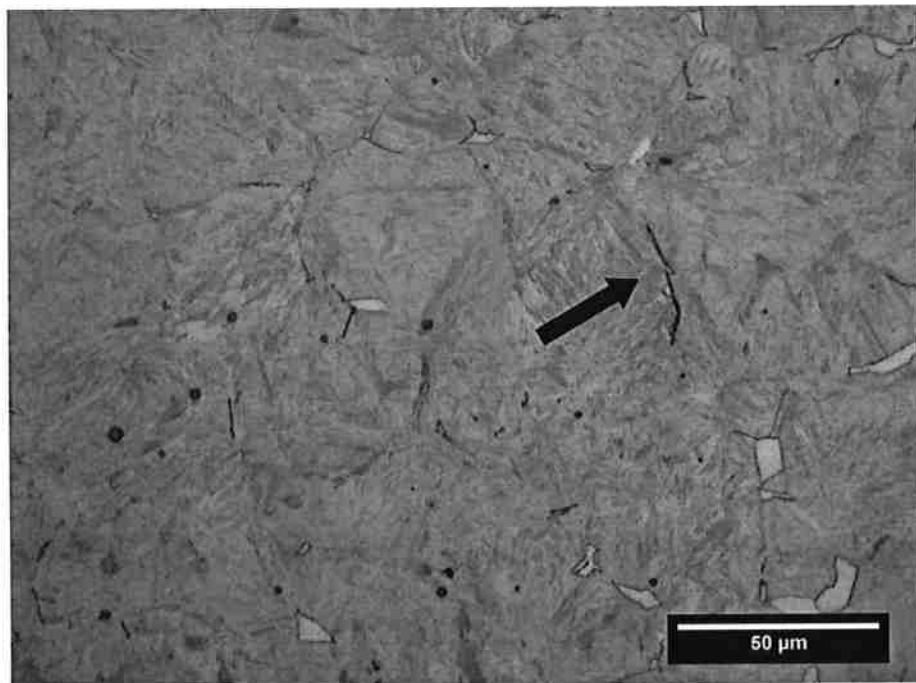
**Figura 4.18 – Morfologias de ferrita observadas na região de baixo níquel do par Fe-Ni-0,6%C tratado a 600 °C. (a) Ferrita allotriomorfa. Aumento: 500x; (b) Indicado pela seta, morfologias de dentes de serra. Ataque: Nital 2%.**

desenvolveram protuberâncias no formato de dentes de serra também puderam ser observadas, como mostrado na figura 4.18(b).

No detalhe da figura 4.19, próximo ao teor de níquel correspondente ao fim da transformação, pode-se observar o crescimento da ferrita em seus estágios iniciais. A seta indica uma partícula de ferrita crescendo a partir do contorno de grão da matriz, originalmente austenítica. Pode-se observar que a interface desenvolvida possui um aspecto curvo, evidenciando o crescimento da partícula para dentro do lado da interface desorientada entre núcleo e matriz.

#### 4.4 DILATOMETRIA

Em todos os tratamentos isotérmicos, a porção de 10%Ni não apresentou produtos da decomposição difusional da austenita. Sendo assim, os ensaios de dilatometria, cuja principal finalidade é a medição da cinética das transformações, foram conduzidos apenas em amostras de 5%Ni. Foram reproduzidas as mesmas condições de aquecimento, resfriamento e temperaturas dos experimentos anteriores. Os tempos de tratamento isotérmico, no entanto, foram escolhidos de forma a compreender a transformação completa nas amostras. Os tempos utilizados para cada experimento são resumidos na tabela 4.1.



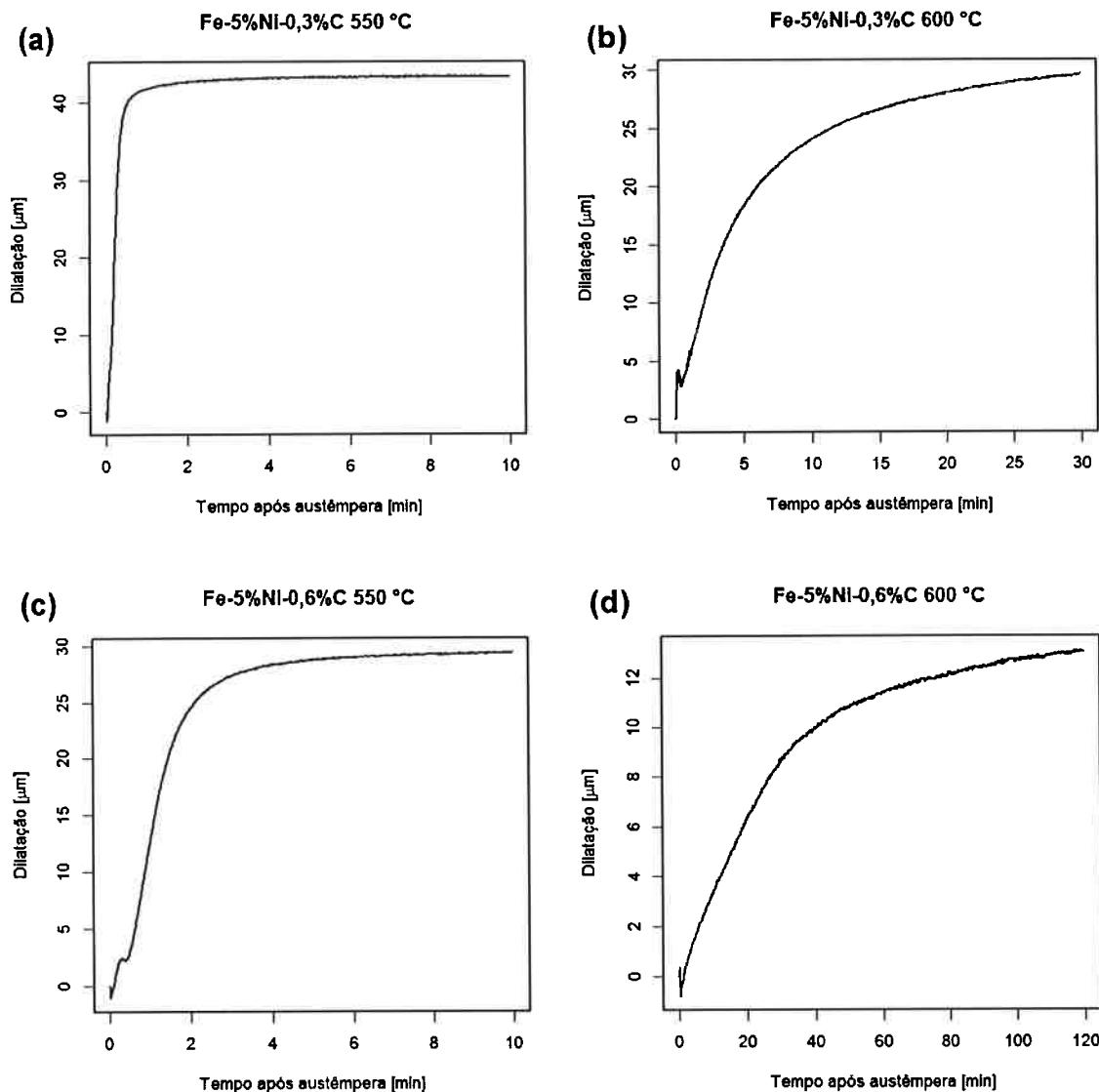
**Figura 4.19 – Região correspondente ao fim da precipitação de ferrita no par Fe-Ni-0,6% C tratado a 600 °C. A seta indica uma partícula de ferrita no estágio inicial de crescimento.**  
Ataque: Nital 2%.

**Tabela 4.1 – Tempos de tratamento isotérmico utilizados nos experimentos de dilatometria.**

Tempos		Temperatura [°C]	
		550	600
C	0,3	10 min	30 min
%	0,6	10 min	120 min

As curvas de dilatação para cada experimento, restringidas apenas para a etapa de tratamento isotérmico, são mostradas na figura 4.20. Como pode ser observado, a estabilização da dilatação nos tratamentos a 550 °C indica a adequação dos tempos escolhidos para estes experimentos. Por sua vez, é nítido que nos tratamentos de 600 °C a dilatação não foi completamente estabilizada. Porém, é razoável admitir que a dilatação e a transformação esteja *próxima* de sua estabilização e transformação esteja *próxima* de seu fim.

Outro fato observado é que as curvas apresentaram pequenas oscilações na parte inicial do tratamento. Esta anomalia pode ser justificada por um fenômeno de recalescência. Uma vez que o termopar é soldado na superfície das amostras, é de se esperar que, após o rápido resfriamento a partir da temperatura de austenitização, haja uma diferença entre a temperatura da superfície e a



**Figura 4.20 – Curvas de dilatação obtidas para as condições (a) Fe-5%Ni-0,3%C a 550 °C; (b) Fe-5%Ni-0,3%C a 600 °C; (c) Fe-5%Ni-0,6%C a 550 °C; (d) Fe-5%Ni-0,6%C a 600 °C.**

temperatura do núcleo da amostra. Portanto, até a eliminação do gradiente de temperatura, núcleo e superfície se dilatam de formas distintas, trazendo como consequência o fenômeno observado.

Para fins de análise, o valor da dilatação deve ser convertido para o valor da fração transformada durante o tratamento. Considerando que não há diferença significativa entre as densidades da fase matriz e dos produtos da decomposição, por meio de uma regra de proporcionalidade se chega a uma expressão que correlaciona fração transformada e dilatação. Ou seja:

$$f(t) = f_{\text{fim}} \frac{\Delta l(t) - \Delta l_{\text{fim}}}{\Delta l_{\text{inicio}} - \Delta l_{\text{fim}}} \quad (4.2)$$

em que  $f(t)$  é a fração transformada em função do tempo,  $f_{\text{fim}}$  é a fração transformada após o fim do experimento (quantificada experimentalmente),  $\Delta l(t)$  é a dilatação em função do tempo,  $\Delta l_{\text{inicio}}$  é o valor da dilatação no início do experimento e  $\Delta l_{\text{fim}}$  é o valor da dilatação no fim do experimento.

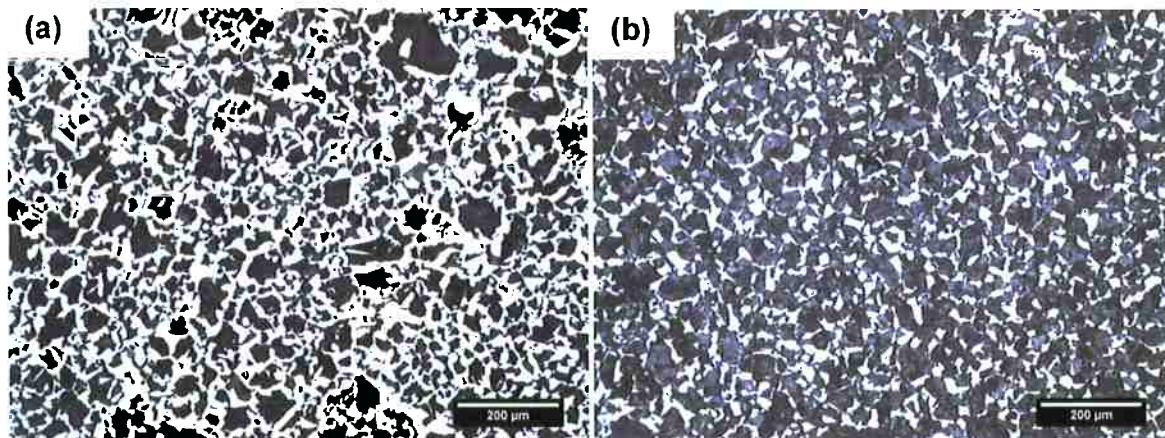
A partir dos resultados da seção 4.3, pode-se inferir que na liga Fe-5%Ni-0,3%C tratado a 550 °C ocorre a transformação completa da austenita. Assim, para esta condição tem-se  $f_{\text{fim}} = 1$ . O mesmo não pode ser concluído para os demais experimentos. No entanto, a quantidade de martensita na região de 5%Ni do par com 0,6%C tratado a 550 °C pode ser desprezada. Portanto, para esta condição também foi considerado  $f_{\text{fim}} = 1$ .

Para as amostras tratadas a 600 °C a fração transformada após o fim do experimento foi determinada por metalografia quantitativa. As figuras 4.21(a) e 4.21(b) mostram micrografias obtidas por MO das amostras tratadas nesta temperatura. Como já observado nos experimentos anteriores, o único produto difusional observado é a ferrita. Com o auxílio do software ImageJ, a fração volumétrica de ferrita nas ligas Fe-5%Ni-0,3%C e Fe-5%Ni-0,6%C — extrapolada a partir da fração de área de fase branca — foram quantificadas em 47% e 22%. Logo, para estas duas amostras tem-se  $f_{\text{fim}} = 0,47$  e  $0,22$ , respectivamente. A tabela 4.2 sumariza os valores de  $f_{\text{fim}}$  para cada condição estudada.

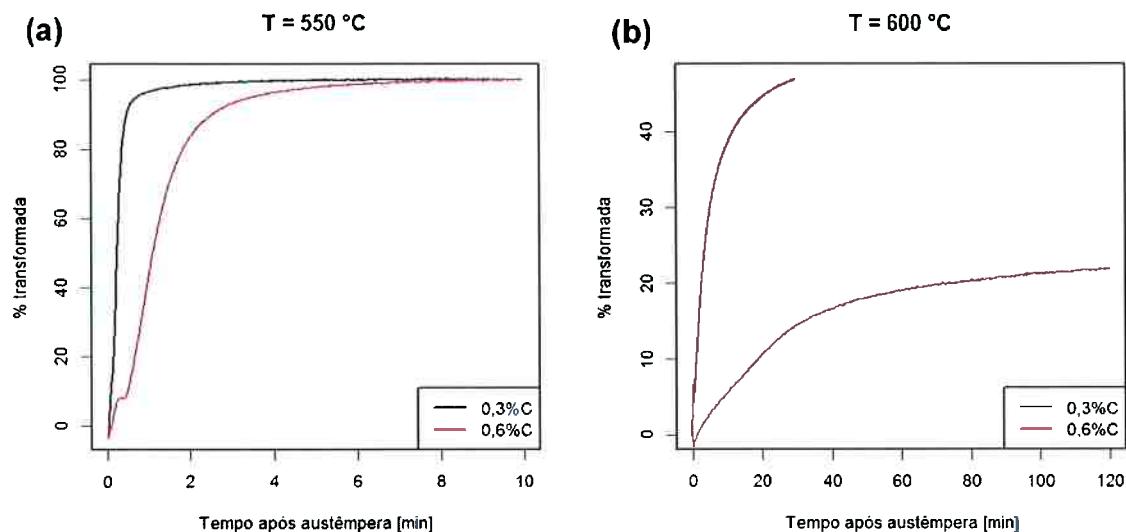
A partir dos dados da tabela 4.2 e da equação (4.2) puderam-se determinar as curvas cinéticas de transformação nas quatro condições estudadas. A figura 4.22 mostra os resultados agrupados por temperatura de tratamento. É possível perceber que o aumento do teor de carbono atrasa de maneira significativa a cinética da transformação. Por sua vez, o principal efeito da temperatura está relacionado à alteração dos produtos da reação.

Tabela 4.2 – Valores de  $f_{\text{fim}}$  obtidos para cada condição de dilatometria.

$f_{\text{fim}}$		Temperatura [°C]	
		550	600
C	0,3	1	0,47
%	0,6	1	0,22



**Figura 4.21 – Microestrutura das amostras submetidas a ensaio de dilatometria a 600 °C. (a) Fe-5%Ni-0,3%C; (b) Fe-5%Ni-0,6%C. Ataque: solução saturada de  $K_2S_2O_5$  em água.**



**Figura 4.22 – Cinética da decomposição difusional da austenita nas ligas Fe-5%Ni-0,3%C e Fe-5%Ni-0,6%C a (a)  $T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (b)  $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ .**

Cálculos termodinâmicos com o auxílio do software Thermo-Calc® foram realizados para as ligas tratadas a 600 °C. Foram determinadas as quantidades teóricas de ferrita na condição de paraequilíbrio comparados com aqueles obtidos experimentalmente. A tabela 4.3 sumariza os resultados obtidos.

**Tabela 4.3 – Comparação entre os valores teóricos e experimentais das frações volumétricas de ferrita.**

<b>Fração volumétrica de ferrita</b>		
	<b>Teórica (paraequilíbrio)</b>	<b>Experimental</b>
0,3	0,72	0,47
0,6	0,37	0,22

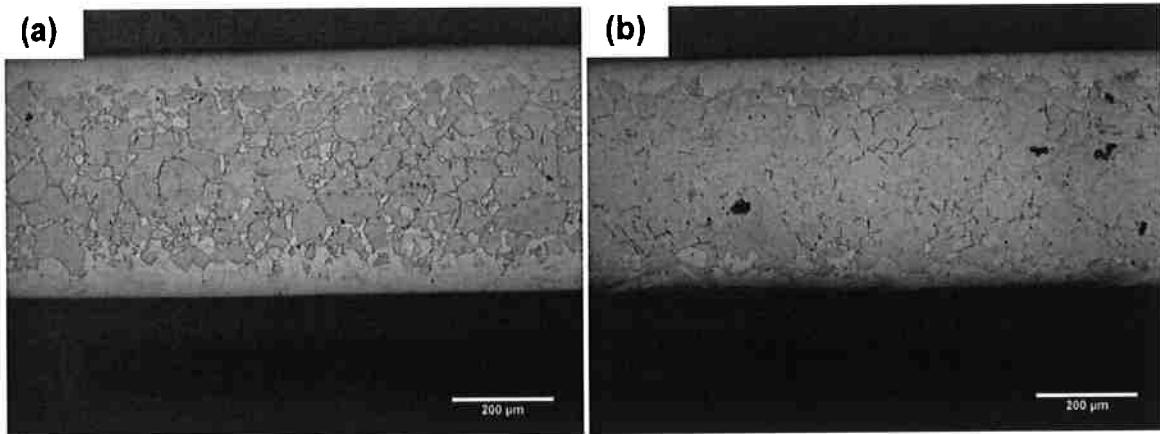
## 4.5 TRATAMENTOS DE DESCARBONETAÇÃO

### 4.5.1 630 °C e 640 °C por 64 minutos

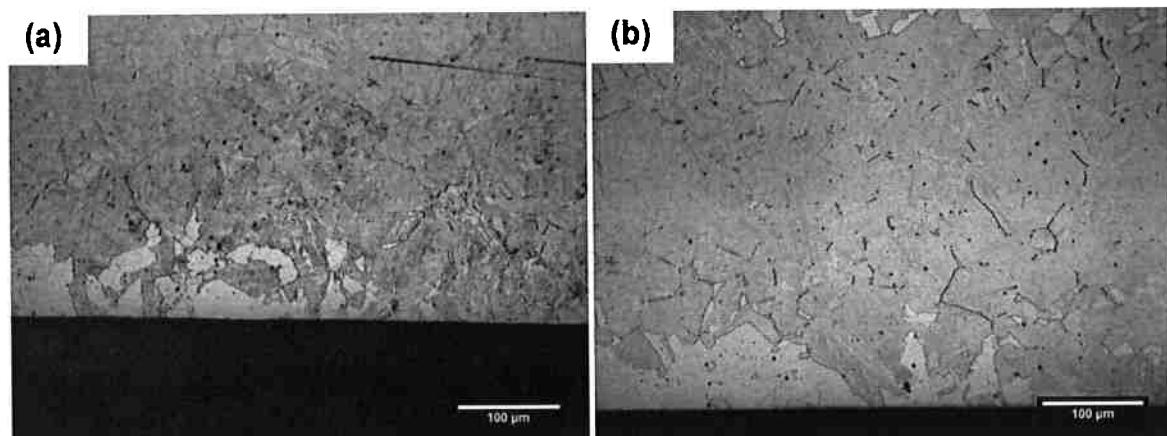
A partir das figuras 4.24(a) e 4.24(b) é possível ter uma visão da região de baixo níquel do par de difusão Fe-Ni-0,6%C descarbonetado a 630 °C e 640 °C por 64 minutos. A eficiência da descarbonetação pode ser constatada pela espessa camada de ferrita na superfície das duas amostras. Também é possível observar que no núcleo das amostras houve a formação de ferrita pró-eutetóide. Isto indica que as temperaturas dos tratamentos não foram suficientemente elevadas para evitar a transformação isotérmica nas ligas.

A presença de ferrita no interior do material também dificulta a determinação precisa da camada de ferrita formada durante a descarbonetação. Um critério considerado adequado para a determinação desta espessura foi a distância da superfície em que a primeira ilha de martensita surge. A partir desta consideração, para a amostra descarbonetada a 630 °C a espessura da camada de ferrita medida na região de 5%Ni foi de  $79 \pm 4 \mu\text{m}$ , enquanto para a amostra tratada a 640 °C a espessura da mesma camada foi de  $60 \pm 7 \mu\text{m}$ .

Com o aumento do teor de níquel a formação de ferrita devido à descarbonetação deixa de se formar, como pode ser visto nas figuras 4.23(a) e 4.23(b). O teor de níquel em a última ilha de ferrita aparece foi determinado por EDS e foi de 5,35% para a o par descarbonetado a 630 °C e de 5,40% para o par descarbonetado a 640 °C.



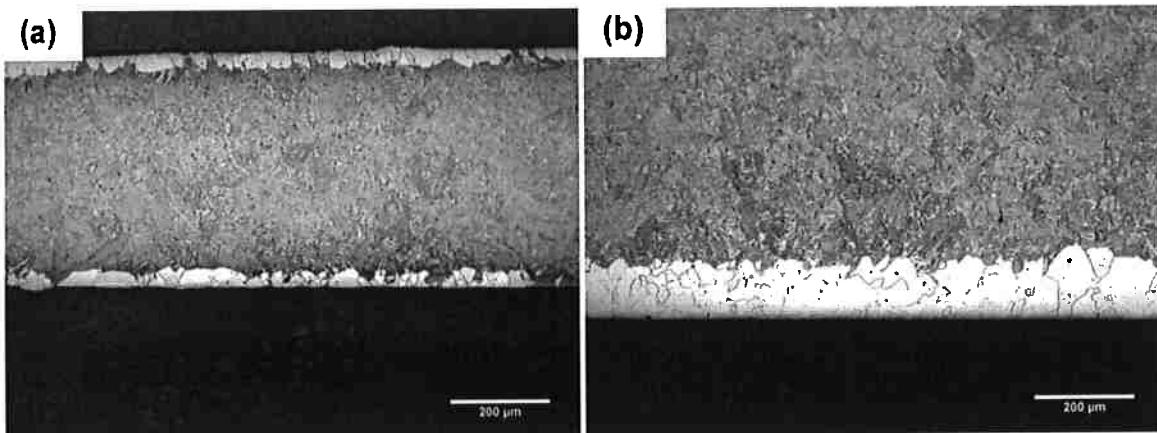
**Figura 4.24 – Visão geral da região de baixo níquel das amostras decarbonetadas a (a)  $T = 630\text{ }^{\circ}\text{C}$  e (b)  $T = 640\text{ }^{\circ}\text{C}$ .**



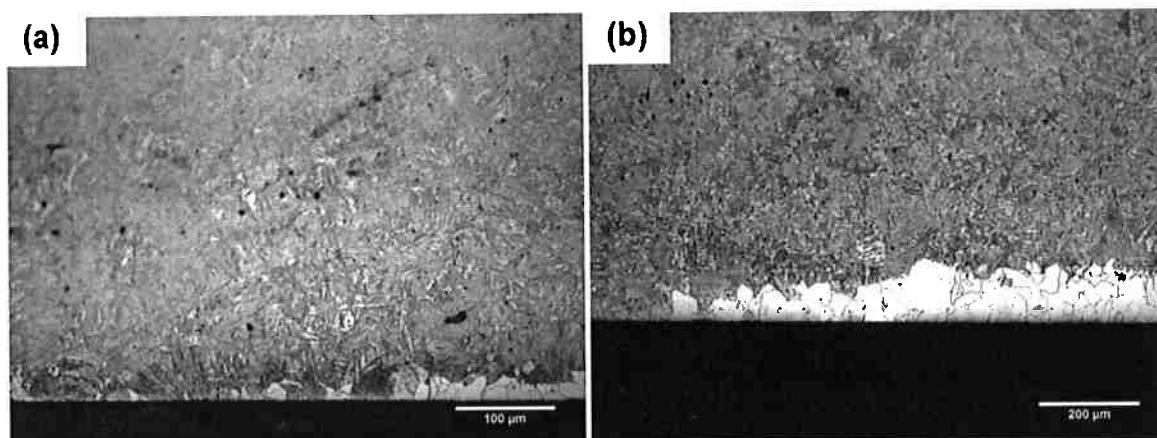
**Figura 4.23 – Região do par de difusão em que a camada de ferrita deixa de ser formada nas amostras decarbonetadas a (a)  $T = 630\text{ }^{\circ}\text{C}$  e (b)  $T = 640\text{ }^{\circ}\text{C}$ .**

#### 4.5.2 650 °C por 64 e 256 minutos

As figuras 4.25(a) e 4.25(b) mostram a região de baixo níquel dos pares de difusão decarbonetados a 650 °C por 64 e 256 minutos. Ao contrário dos demais pares submetidos aos tratamentos de decarbonetação, as amostras tratadas nesta temperatura não sofreram de formação de ferrita no núcleo do material.



**Figura 4.25 – Visão geral da região de baixo níquel das amostras descarbonetadas a 650 °C por (a) 64 minutos e (b) 256 minutos.**



**Figura 4.26 – Região do par de difusão em que a camada de ferrita deixa de ser formada nas amostras descarbonetadas por (a) 64 minutos e (b) 256 minutos.**

A camada de ferrita na região de baixo níquel do par decarbonetado por 64 minutos se mostrou bastante irregular, intercalando regiões de martensita e ferrita. Por este motivo, a medição da espessura da camada de ferrita foi prejudicada. Por sua vez, a amostra decarbonetada por 256 minutos apresentou uma camada mais consistente. Utilizando o mesmo critério dos experimentos anteriores, os valores das espessuras das camadas de ferrita para as duas condições foram de  $32 \pm 6 \mu\text{m}$  e  $118 \pm 6 \mu\text{m}$ .

Com o aumento do teor de níquel, a camada de ferrita decorrente da decarbonetação também deixa de ser formada, como pode ser constatado na figura 4.26. Novamente a composição em que isto acontece foi medida por EDS, indicando os valores de 5,35%Ni para o experimento conduzido por 64 minutos e 5,40%Ni para o experimento conduzido por 256 minutos.

Percebe-se que não a transição até a extinção da camada de ferrita é abrupta, como também sugere o baixo teor de níquel em que o fenômeno acontece.

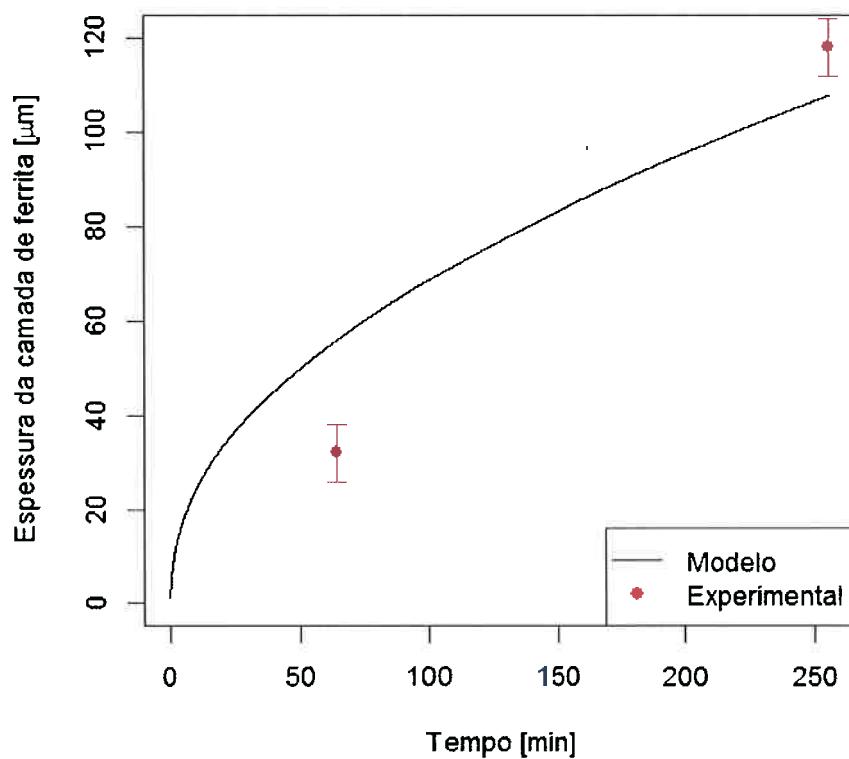
#### 4.5.3 Modelo para predição da espessura da camada de ferrita

O modelo numérico para a estimativa da espessura da camada de ferrita surgida no processo de descarbonetação foi aplicado para a parte de baixo níquel (5%) do par descarbonetado a 650 °C. Para tanto, foi assumido o regime de paraequilíbrio, ou seja, considerando que não há partição de níquel. As composições interfaciais de ferrita e austenita, calculadas pelo software Thermo-Calc®, são dadas na tabela abaixo:

**Tabela 4.4 – Composições interfaciais utilizadas como parâmetros do modelo de descarbonetação.**

	Austenita	Ferrita
%C	0,579	0,00736
%Ni	5	5

No gráfico da figura 4.16 é mostrada a curva obtida para a cinética de crescimento da camada de ferrita. Também são mostrados os valores de espessura obtidos experimentalmente a 64 e 256 minutos.



**Figura 4.27 – Fim da precipitação de carbonetos no par Fe-Ni-0,6% C tratado a 650 °C.  
Ataque: Nital 2%.**

## 5 DISCUSSÃO

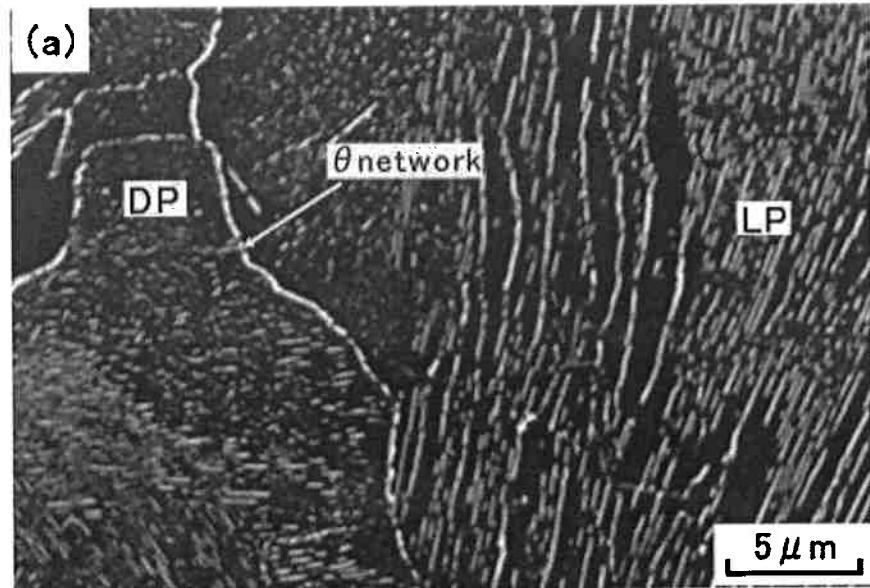
### 5.1 TRANSIÇÕES MORFOLÓGICAS E CINÉTICAS NAS LIGAS Fe-Ni-C

#### 5.1.1 Pares de difusão tratados isotermicamente

Ambos os pares de difusão tratados a 550 °C apresentaram microestruturas compostas de ferrita pró-eutetóide e aglomerados eutetóides de ferrita e cementita. A morfologia de carbonetos, porém, mostrou-se bastante distinta dependendo do teor de carbono. Na região de baixo níquel do par Fe-Ni-0,3%C são observadas conjuntamente estruturas lamelares e fragmentadas de cementita. Como pode ser observado na figura 4.9 e na figura 4.8, regiões de carbonetos fragmentados surgem no desenvolvimento de colônias de agregados de ferrita e carbonetos lamelares. Furuhara e colaboradores [34] fizeram observações de estruturas semelhantes em ligas binárias Fe-C e as chamou de “perlita degenerada”, descrevendo-as como estruturas oriundas da decomposição eutetóide não cooperativa da austenita. Além disso, caracterizou-as por serem constituídas por finas plaquetas alinhadas de cementita, nucleadas na interface austenita/ferrita. A figura 5.1 ilustra a estrutura observada por Furuhara *et al.* Como pode ser observado, os autores também constataram a presença de filmes de cementita nos encontros de blocos adjacentes de perlita degenerada, formatos no interior de um mesmo grão de austenita.

Os precipitados de cementita nos aglomerados eutetóides observados no par Fe-Ni-0,6%C, por sua vez, adquiriram morfologia de placas, por vezes lamelar. A interpretação deste produto é um tanto quanto ambígua, mas concluiu-se que os agregados observados tratam-se de colônias de perlita com elevada distância interlamelar.

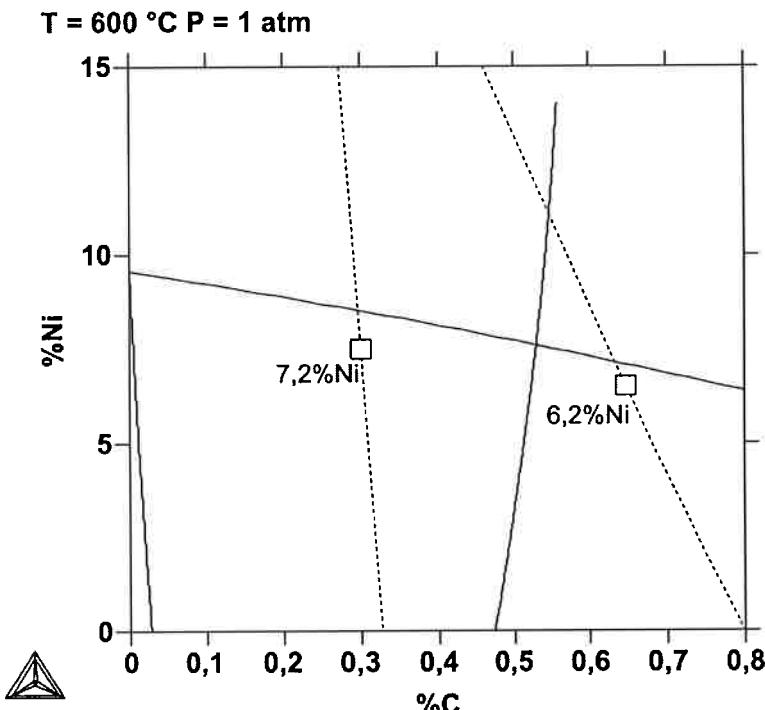
Ainda considerando os pares tratados a 550 °C, com o aumento do teor de níquel a precipitação de cementita cessa e somente ferrita (ora equiaxial, ora de Widmanstätten) passa a ser observada. Esta transição é meramente cinética. O crescimento difusional de ferrita pró-eutetóide conduz à partição de carbono para a



**Figura 5.1 – Produtos da decomposição eutetóide em ligas Fe-C observados por Furuhara e colaboradores. DP indica uma colônia de perlita degenerada, enquanto LP indica uma região de perlita lamelar. Extraído da referência [18].**

austenita, favorecendo a posterior nucleação e crescimento dos aglomerados eutetóides.

Nos tratamentos conduzidos a 600 °C, os precipitados de ferrita — único produto difusional observado — não sofreram grandes alterações morfológicas ao longo do par. A seção isotérmica do diagrama de fases (figura 4.1(a)), no entanto, indica que as fases que deveriam estar em equilíbrio são ferrita, cementita e austenita. Esta evidência, portanto, sugere que a ferrita observada nestas amostras tenha crescido sob o regime de paraequilíbrio, sem partição de níquel. Sendo assumida esta hipótese, o teor de níquel em que a transformação cessa deve corresponder com a fronteira de paraequilíbrio entre ferrita e austenita. Na figura 5.2, a isoterma de paraequilíbrio (antes mostrada na figura 4.1(b)) foi superposta com as linhas de isoatividade do carbono a 900 °C, como forma de representar as variações no teor de carbono decorrentes do processo de cementação (resultados apresentados na seção 4.2). Os teores de níquel em que se observa o fim da transformação também foram dispostos sobre o diagrama. Percebe-se que há uma pequena diferença — cerca de 1%Ni para 0,3%C e 0,5%Ni para 0,6%C — entre os valores esperados e os valores encontrados. Ambos os desvios foram negativos, podendo estar relacionados a imprecisões experimentais na determinação da última ilha de ferrita para execução da análise.



**Figura 5.2 – Isoterma de paraequilíbrio a 600 °C.** As ligas tracejadas correspondem a curvas de isoatividade da austenita na temperatura de cementação (assumido 900 °C). Os pontos indicados com o símbolo □ apontam para as composições em que se constatou o fim da transformação nos pares de difusão.

Outro aspecto observado é que, embora as composições dos pares tratados a 600 °C recaiam abaixo do eutetóide de paraequilíbrio, não há a formação de agregados eutetoides. É notável também que, levando em conta o paraequilíbrio de austenita com cementita, nas ligas com 0,6%C deveria haver precipitação e [para]-cementita pró-eutetóide, fato também não evidenciado.

### 5.1.2 Fe-5%Ni-C

Uma vez fixado o teor de níquel em 5%, na faixa de composições e temperaturas estudadas, o efeito destas duas variáveis na cinética das transformações difusionais é bem claro: para maiores temperaturas e maiores teores de carbono a transformação é mais lenta.

O efeito do carbono na cinética pode ser explicado pelo controle da reação pela difusão do carbono na austenita. Analisando a solução de Zener — equação (2.6) — para o crescimento de precipitados controlado pela difusão na matriz,

observa-se que a velocidade de avanço da interface é tão maior quanto maior o gradiente do elemento de liga na matriz. Isto é provido quando a matriz é mais pobre no elemento de liga. Por sua vez, o efeito da temperatura observado é consequência do menor potencial para a transformação em temperaturas elevadas.

Na comparação das frações volumétricas de ferrita teóricas e obtidas experimentalmente nos experimentos conduzidos a 600 °C (tabela 4.3) é possível perceber uma clara diferença. Como reportado anteriormente, nestes experimentos o estabelecimento de um patamar de dilatação estabilizado não foi observado. No entanto, tendo em vista que as diferenças observadas na tabela 4.3 são da ordem de 40%, não é razoável admitir que esta seja a única fonte da disparidade.

Uma justificativa para este fenômeno remonta a uma transição do regime de paraequilíbrio para o regime de equilíbrio local com partição de soluto. Neste caso, como a cinética das transformações em equilíbrio local é significativamente mais lenta, a estabilização da dilatação no experimento poderia ser facilmente confundida com uma etapa sensivelmente mais lenta da transformação, controlada pela difusão do níquel.

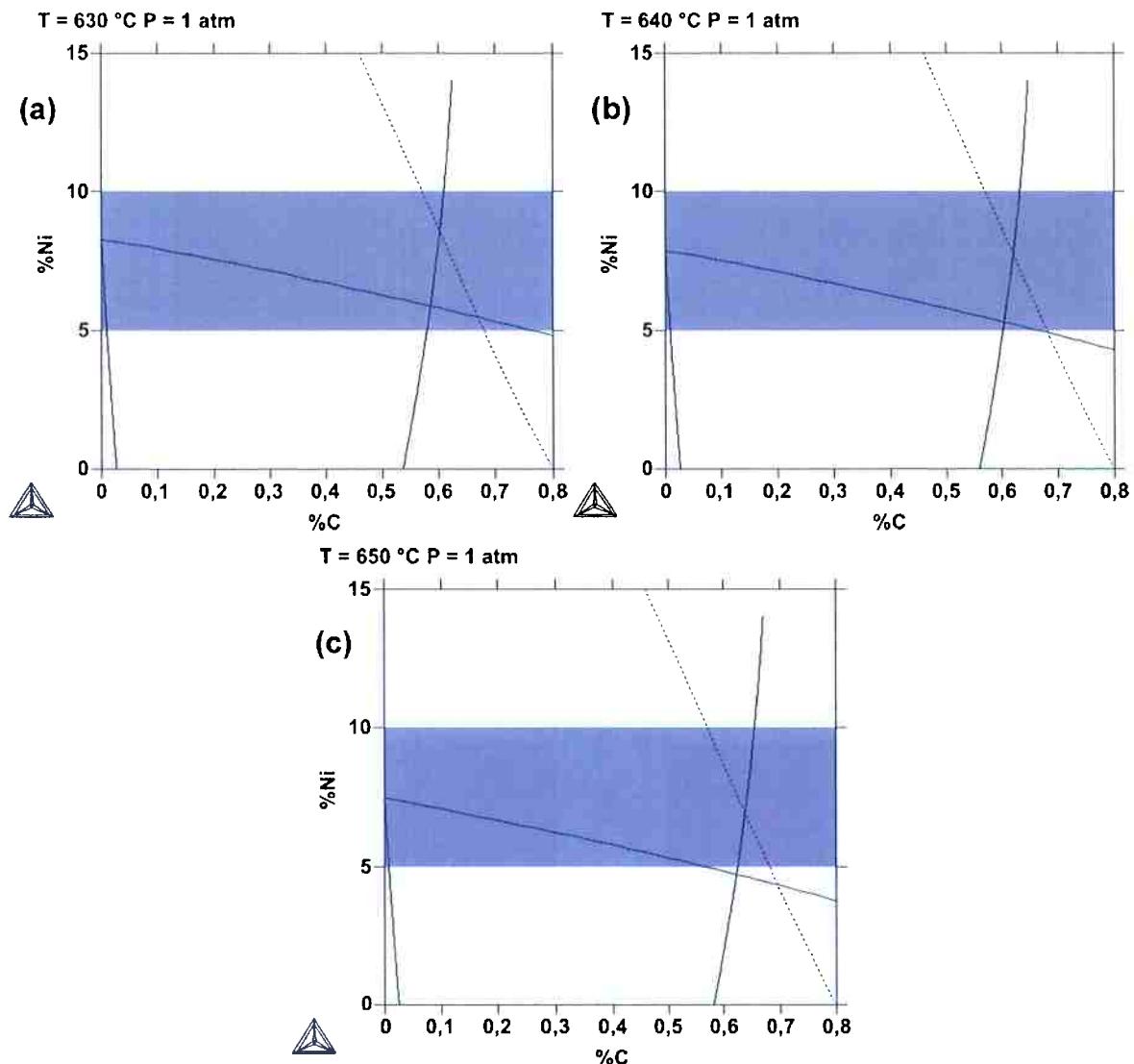
Transições de natureza semelhante foram observadas por Zurob e colaboradores [20] em ligas Fe-Mn-C. Hutchinson *et al.* [19] observaram uma transição cinética semelhante também em ligas Fe-Ni-C. No entanto, na ocasião de seu trabalho, os autores utilizaram teores inferiores de níquel, de modo que as composições recaíram no interior do envelope de não-partição. Por este motivo, o fenômeno observado fora uma transição do regime de paraequilíbrio para equilíbrio local com partição desprezível de soluto.

## 5.2 CRESCIMENTO DA FERRITA DURANTE A DESCARBONETAÇÃO

Na figura 5.3 são mostradas reproduções dos diagramas de paraequilíbrio apresentados na seção 4.1 superpostos com as linhas de isoatividade do carbono a 900 °C. Com o auxílio da linha de isoatividade é possível constatar que, a 630 °C, a composição da região de baixo níquel do par recai dentro do campo de paraequilíbrio entre ferrita e austenita. Por este motivo há a formação de ferrita no interior do par de difusão descarbonetado. Na temperatura de 640 °C a composição

da liga fica além do campo mencionado, porém, muito próxima da fronteira. Portanto, nesta temperatura, a formação de ferrita no interior da amostra descarbonetada deve ser explicada por flutuações na variável temperatura e/ou composição.

Os tratamentos de descarbonatação conduzidos a 650 °C, por serem os únicos a não terem apresentado a formação de ferrita no interior do material, foram os únicos capazes de serem previstos pelo modelo cinético. O modelo previu de forma condizente as espessuras das camadas de ferrita na porção de baixo níquel. Este fato é evidência conclusiva de que o crescimento da camada de ferrita durante a descarbonatação é regido por paraequilíbrio. No entanto os teores de níquel obtidos na região em que descarbonatação cessa não podem ser previstos pelo mesmo mecanismo. Recorre-se novamente a uma possível transição de regime da transformação, de paraequilíbrio para EL-P, como o causador de tal fenômeno.



**Figura 5.3 – Isotermas de paraequilíbrio do sistema Fe-Ni-C para (a) T=630 °C; (b) T=640 °C; (c) T=650 °C. A faixa azul indica o intervalo de composição do par de difusão, enquanto as linhas tracejadas correspondem às linhas de isoatividade na temperatura de cementação das amostras (900 °C).**

## 6 CONCLUSÕES

Na parte de baixo níquel dos pares de difusão tratados a 550 °C foram observados aglomerados eutetóides e grandes volumes de ferrita pró-euteóide. A morfologia e a quantidade desses produtos variou em função do teor de carbono. Para o par Fe-5%Ni-0,3%C, foram observadas regiões de perlita degenerada acompanhadas de pequenas porções de perlita lamelar. Para o par Fe-5%Ni-0,6%C foi constatada a presença de perlita lamelar grosseira, de elevado espaçamento interlamelar. Em ambos os pares, para teores de níquel mais elevados houve a gradativa diminuição de produtos eutetóides até restarem ilhas de ferrita equiaxial e martensita.

Os pares de difusão tratados isotermicamente a 600 °C apresentaram apenas ferrita como produto da decomposição difusional da austenita. Esta evidência sugeriu que esta transformação ocorre em paraequilíbrio. Não foram observadas transições morfológicas significativas ao longo destes pares; ferrita alotriomorfa foi a morfologia predominantemente observada. As frações volumétricas de ferrita na porção de baixo níquel, quantificadas após o fim da transformação, indicaram valores cerca de 40% inferiores aos previstos pelo diagrama de paraequilíbrio. Estas disparidades apontaram para um mecanismo de transformação de regime de PE para EL-P.

O efeito do teor de carbono e da temperatura na cinética da transformação das ligas com 5%Ni mostrou-se bastante claro. Com o aumento da temperatura e com o aumento do teor de carbono a cinética passou a ser mais lenta, evidenciando que as temperaturas de tratamento foram acima do nariz da curva TTT e que o controle das transformações foi de fato por difusão.

A espessura da camada de ferrita do par de difusão descarbonetado a 650 °C apresentou boa correlação com o modelo numérico de descarbonatação, quando considerado o regime de paraequilíbrio. O teor de níquel em que a formação desta camada cessa foi muito próximo de 5% e não é compatível com o mesmo regime. Face esta evidência novamente sugeriu-se um mecanismo de transformação de PE para LE-P.

## REFERÊNCIAS

- [1] HONEYCOMBE, R. W. K. **Aços: Microestrutura e Propriedades.** Tradução de M. Amaral Fortes e A. Cabral Ferro. Lisboa: Fundacao Calouste Gulbenkian, 1985. p. 384
- [2] HUTCHINSON, C. R.; ZUROB, H. S. e BRÉCHET, Y. The Growth of Ferrite in Fe-C-X Alloys : The Role of Thermodynamics , Diffusion , and Interfacial Conditions. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 37, n. June, p. 1711-1720, 2006.
- [3] SINCLAIR, C. W.; HUTCHINSON, C. R. e BRÉCHET, Y. The Effect of Nb on the Recrystallization and Grain Growth of Ultra-High-Purity  $\alpha$ -Fe: A Combinatorial Approach. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 38, n. 4, p. 821-830, doi:10.1007/s11661-007-9106-9, 2007.
- [4] AARONSON, H. I. The Proeutectoid Ferrite and the Proeutectoid Cementite Reactions. In: ZACKAY, V. F.; AARONSON, H. I. (Eds.). **Decomposition of austenite by diffusional processes.** [S.I.]: Interscience Publishers, 1962. p. 387-546.
- [5] AARONSON, H. I. et al. Sympathetic nucleation: an overview. **Materials Science and Engineering: B**, v. 32, n. 3, p. 107-123, doi:10.1016/0921-5107(95)80022-0, 1995.
- [6] KRÁL, M. V e SPANOS, G. Three dimensional morphology of cementite precipitates. **Scripta Materialia**, v. 36, n. 8, p. 875-882, doi:10.1016/S1359-6462(96)00498-8, 1997.
- [7] KRÁL, M. V. e SPANOS, G. Three-dimensional analysis of proeutectoid cementite precipitates. **Acta materialia**, v. 47, n. 2, p. 711-724, 1999.
- [8] KRÁL, M. et al. Three-dimensional analysis of microstructures. **Materials Characterization**, v. 45, n. 1, p. 17-23, doi:10.1016/S1044-5803(00)00046-2, 2000.
- [9] HILLERT, M. The Formation of Pearlite. In: ZACKAY, V. F.; AARONSON, H. I. (Eds.). **Decomposition of austenite by diffusional processes.** [S.I.]: Interscience Publishers, 1962. p. 197-237.
- [10] AARONSON, H. I.; LAIRD, C. e KINSMAN, K. R. Mechanisms of diffusional growth of precipitate crystals. In: SEMINAR OF THE AMERICAN SOCIETY FOR METALS PHASE TRANSFORMATIONS: PAPERS PRESENTED AT A SEMINAR OF THE ASM. **Anais...** [S.I.]: American Society for Metals, 1970.
- [11] PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E. e SHERIF, M. Y. **Phase Transformations in Metals and Alloys.** [S.I.]: CRC Press, 2009. p. 500

- [12] AARONSON, H. H. I.; AARON, H. H. B. e KINSMAN, K. R. Origins of microstructures resulting from precipitation. **Metallography**, v. 4, n. 1, p. 1-42, doi:10.1016/0026-0800(71)90002-4, 1971.
- [13] UNWIN, P. N. T. The nucleation and initial stages of growth of grain boundary precipitates in Al-Zn-Mg and Al-Mg alloys. **Acta Metallurgica**, v. 17, n. 11, p. 1379–1393, 1969.
- [14] FORSYTH, P. J. et al. Grain Boundaries in Metals. **Nature**, v. 158, n. 12, p. 875-876, 1946.
- [15] AARON, B. et al. Growth of grain boundary precipitates in Al-4% Cu by interfacial diffusion. **Acta Metallurgica**, v. 16, n. 6, p. 789-798, doi:10.1016/0001-6160(68)90097-7, 1968.
- [16] BRAILSFORD, A. D. Growth of Grain-Boundary Precipitates. **Journal of Applied Physics**, v. 40, n. 4, p. 1702, doi:10.1063/1.1657835, 1969.
- [17] ZENER, C. Theory of Growth of Spherical Precipitates from Solid Solution. **Journal of Applied Physics**, v. 20, n. 10, p. 950, doi:10.1063/1.1698258, 1949.
- [18] AARONSON, H. I.; ENOMOTO, M. e LEE, J. K. **Mehanisms of Diffusional Phase Transformations in Metals and Alloys**. Boca Raton, FL: CRC Press, 2010. p. 667
- [19] PHILLION, A. et al. Studies of the Influence of Alloying Elements on the Growth of Ferrite from Austenite under Decarburization Conditions : Fe-C-Ni Alloys. v. 35, n. April, 2004.
- [20] BRÉCHÉT, A.; ZUROB, H. S. e HUTCHINSON, C. R. Quantifying the Solute Drag Effect of Cr on Ferrite Growth Using Controlled Decarburization Experiments. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 38, n. 12, p. 2950-2955, doi:10.1007/s11661-007-9353-9, 2007.
- [21] ZUROB, H. S. et al. A transition from local equilibrium to paraequilibrium kinetics for ferrite growth in Fe–C–Mn: A possible role of interfacial segregation. **Acta Materialia**, v. 56, n. 10, p. 2203-2211, doi:10.1016/j.actamat.2008.01.016, 2008.
- [22] PURDY, G. R. e KIRKALDY, J. S. Kinetics of the Proeutectoid Ferrite Reaction at an Incoherent Interface as Determined by a Diffusion Couple. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, v. 227, p. 1255-1256, 1963.
- [23] MARRA, K. M.; ALVARENGA, E. de A. e BUONO, V. T. L. Decarburization Kinetics during Annealing of a Semi-processed Electrical Steel. **ISIJ International**, v. 44, n. 3, p. 618-622, doi:10.2355/isijinternational.44.618, 2004.
- [24] GIROTO, E. R. **O efeito do potencial de oxigênio na oxidação subsuperficial e suas influências nas propriedades magnéticas de aços elétricos após o recozimento final**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - [S.I.]. 2010.

- [25] MARRA, K. M.; LANDGRAF, F. J. G. e BUONO, V. T. Magnetic losses evolution of a semi-processed steel during forced aging treatments. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 320, n. 20, p. e631-e634, doi:10.1016/j.jmmm.2008.04.023, 2008.
- [26] MALAKHOV, D. V. **Mathematical model of decarburization (Lecture Notes)**. . Hamilton, ON, CA: [s.n.]. Disponível em: <[http://materials.mcmaster.ca/faculty/malakhov/3T04/LectureNotes/Diffusion/Mathematical model of decarburization.pdf](http://materials.mcmaster.ca/faculty/malakhov/3T04/LectureNotes/Diffusion/Mathematical%20model%20of%20decarburization.pdf)>, [S.d.].
- [27] JAVIERE-PEREZ, E. DELFT UNIVERSITY OF TECHNOLOGY. 2003.
- [28] SUTTON, A. P. e BALLUFFI, B. W. **Interfaces in Crystalline Materials**. Oxford: Clarendon Press, 1996. p. 819
- [29] COATES, D. E. Precipitate growth kinetics for Fe-C-X alloys. **Metallurgical Transactions**, v. 4, n. 1, p. 395-396, doi:10.1007/BF02649655, 1973.
- [30] VEN, A. VAN DER e DELAEY, L. Models for precipitate growth during the  $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma$  transformation in Fe-C and Fe-C-M alloys. **Progress in Materials Science**, v. 40, n. 3, p. 181-264, doi:10.1016/0079-6425(96)00002-3, 1996.
- [31] DAVENPORT, E. S. e BAIN, E. C. Transformation of Austenite at Constant Subcritical Temperatures. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, v. 90, p. 117-154, 1930.
- [32] LEE, S.-J.; MATLOCK, D. K. e TYNE, C. J. VAN. An Empirical Model for Carbon Diffusion in Austenite Incorporating Alloying Element Effects. **ISIJ International**, v. 51, n. 11, p. 1903-1911, doi:10.2355/isijinternational.51.1903, 2011.
- [33] ÅGRÉN, J. Computer simulations of the austenite/ferrite diffusional transformations in low alloyed steels. **Acta Metallurgica**, v. 30, n. 4, p. 841-851, doi:10.1016/0001-6160(82)90082-7, 1982.
- [34] FURUHARA, T. et al. Substructure and Crystallography of Degenerate Pearlite in an Fe-C Binary Alloy. **Materials Science Forum**, v. 539-543, p. 4832-4837, doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.539-543.4832, 2007.