

Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais



Dissertação de Mestrado

André Bragança Carvalho França

**AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DO REVENIMENTO NAS PROPRIEDADES
MECÂNICAS E MICROESTRUTURAS DO FERRO FUNDIDO NODULAR
AUSTEMPERADO**

Belo Horizonte

Novembro de 2015

André Bragança Carvalho França

**AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DO REVENIMENTO NAS PROPRIEDADES
MECÂNICAS E MICROESTRUTURAIS DO FERRO FUNDIDO NODULAR
AUSTEMPERADO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do CEFET-MG, na área de concentração de Ciência e Desenvolvimento de Materiais, na Linha de Pesquisa em Seleção, Processamento e Caracterização, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Ernane Rodrigues da Silva

José Rubens Gonçalves Carneiro

Belo Horizonte

Novembro de 2015

André Bragança Carvalho França

**AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DO REVENIMENTO NAS PROPRIEDADES
MECÂNICAS E MICROESTRUTURAS DO FERRO FUNDIDO NODULAR
AUSTEMPERADO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do CEFET-MG, na área de concentração de Ciência e Desenvolvimento de Materiais, na Linha de Pesquisa em Seleção, Processamento e Caracterização, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Ernane Rodrigues da Silva – Orientador
Doutor, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

José Rubens Gonçalves Carneiro – Coorientador
Doutor, Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais

Elaine Carballo Siqueira Corrêa
Doutora, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

Pedro Paiva Brito
Doutor, Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais

Sara Silva Ferreira de Dafé
Doutora, Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais

Belo Horizonte, 27 de Novembro de 2015

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Elcie e Ulisses (In memoriam), pela paciência sem nunca deixarem de me cobrar.

Ao meu orientador, Ernane Rodrigues da Silva, que soube me dar a liberdade de executar o projeto da forma e tempo que nós imaginamos.

Ao meu coorientador, José Rubens Gonçalves Carneiro, que sua amizade muito me honra, seus ensinamentos muito me fascinam. Diante de uma encruzilhada que tive na vida, a sorte de encontrar uma pessoa tão boa e tão dedicada ao ensino me orientaram no caminho certo.

À minha prime Helena Maria França Alves que me acompanhou em momentos tão difíceis e dolorosos.

À família França Mansur, Paula, Maurício, Hugo, Arthur e Lucas. Vocês me ajudaram no momento mais difícil da minha vida.

Ao CEFET-MG, que me acolheu com tanto carinho e tantos cuidados... Professores Elaine Carballo Siqueira Corrêa, Ivete Peixoto Pinheiro Silva, Ezequiel de Souza Costa Júnior, Leonardo Roberto da Silva, Rogério Antônio Xavier Nunes e Sidney Nicodemos da Silva, meu muito obrigado. O aprendizado dentro destes muros foi fundamental para o sucesso do trabalho.

À PUC Minas que disponibilizou o laboratório de Materiais de Construção Mecânica e seus monitores, Larissa Alves e Silva, Cristiane Aparecida Souza Silva, Isabelle Caroline Antunes de Souza, Pedro El Cury Silva e Raphael Diniz Tonani.

Aos colegas, incentivadores e grandes amigos, Carlos Eduardo, Klaus Higor e Paulo Sérgio Martins pelo apoio e companheirismo.

Aos professores da PUC Minas Pedro Paiva Brito, Gilmar Cordeiro, Sara Dafé, Claudinei José de Oliveira e Mara Reis. Vocês nunca se negaram em me ensinar e ajudar.

Aos técnicos da PUC Minas, Pedro Kapler, Thiago Márcio de Oliveira Silva, Ítalo Bruno dos Santos e Lucas Wilker de Moraes. Sem vocês este trabalho não sairia do papel.

Às colegas Ana Cláudia França Meireles, Gabriela Diniz França, Laura Lima e Marília Mansur. Vocês me incentivaram a estudar cada vez mais para responder perguntas tão capciosas que vocês me fizeram. Vocês me fizeram um pré-professor melhor.

Às empresas Fulig Fundição LTDA, na pessoa de Antonio Dellaretti Neto, que fundiu a liga de ferro fundido e à Metaltemper LTDA, na pessoa de Valdecir Aparecido de Siqueira, que fez os tratamentos térmicos de austêmpera.

RESUMO

O ferro fundido nodular austemperado, mais conhecido como ADI (Austempered Ductile Iron), é um material importante devido às suas elevadas propriedades mecânicas de ductilidade, resistência à fadiga, tenacidade e tribológicas, podendo ser utilizado em substituição a aços conformados e tratados termicamente. Neste trabalho, propõe-se comparar as propriedades mecânicas e microestrutura do ferro fundido nodular austemperado à temperatura de 320°C por 15 minutos e revenido em diferentes temperaturas. Para atender esses objetivos, amostras de ferro fundido nodular foram fundidas por gravidade no formato de blocos dupla quilha. Esses blocos foram cortados, usinados e austenitizados em 900°C durante 1 hora e, em seguida, resfriados em banho de martêmpera na temperatura de 320°C onde permaneceram por tempo de 15 minutos antes do resfriamento em salmoura até a temperatura ambiente. Em seguida, parte das amostras foi submetida ao tratamento térmico de revenimento nas temperaturas de 200°C, 250°C, 300°C, 350°C, 400°C, 450°C, 500°C, 550°C, 600°C, 650°C e 700°C nos tempos de 10 a 1440 minutos. Todas as amostras foram preparadas para análise metalográfica, difração de raios-X, submetidas a ensaio de macro e microdureza Vickers e tração. Foi verificada inconsistência na modelagem matemática proposta por WAN; XIONG; SUO (2005) que relacionou dureza HRC em função do tempo/temperatura. Concluiu-se que o mecanismo que controla a evolução da microestrutura no revenimento é a nucleação e crescimento a partir da matriz ferrita-austenita. Em temperaturas menores que 400°C, a decomposição da matriz é lenta em razão da baixa difusividade do carbono, e, simultaneamente, ocorre o enriquecimento em carbono da austenita a partir da ferrita saturada. Isto pode justificar os diferentes valores de energia de ativação em temperaturas inferiores a 400°C em tempos menores que vinte e quatro horas. Em temperaturas superiores a 400°C demonstrou-se que a difusão do carbono na ferrita α é quem controla a transformação. O comportamento dos nódulos de grafita mostrou que os nódulos nucleiam, crescem e depois se agrupam. Em 200°C por vinte e quatro horas de revenimento observou-se um ciclo de nucleação e crescimento, enquanto em 650°C por sete horas de revenimento observaram-se três ciclos de nucleação, crescimento e agrupamento.

Palavras-chave: ADI. ADI revenido. Grafita. Modelamento matemático. Parâmetro de Hollomon

ABSTRACT

The Austempered Ductile Iron is an important material because of its good mechanical properties such as ductility, fatigue resistance, toughness and tribological and can be used instead conformed and heat-treated steels. In this work, we propose comparing the mechanical properties and microstructure of nodular cast iron, austempered at a temperature of 320°C for 15 minutes and tempered at different temperatures and times. Nodular cast iron samples were cast by gravity in double keel block format. These blocks were cut, machined and austenitized at 900°C for one hour and then cooled in marquenching bath at a temperature of 320° C where they remained for the time 15 minutes before cooling to room temperature. Then, part of the samples were subjected to heat treatment of tempering at the temperatures of 200°C, 250°C, 300°C, 350°C, 400°C, 450°C, 500°C, 550°C, 600°C, 650°C and 700°C in times from 10 to 1440 minutes at each temperature. All samples were prepared for metallographic analysis, X-ray diffraction, subjected micro and macro Vickers hardness and tensile testing. It was found inconsistency in mathematical modeling proposed by WAN; XIONG; SUO (2005) related hardness HRC versus time/temperature. It was concluded also that the mechanism which controls the evolution of the microstructure during the tempering is the nucleation and growth from the austenite-ferrite matrix. Temperatures lower than 400°C, the decomposition of the matrix is slow due to the low carbon diffusivity, and simultaneously there is an enrichment of carbon in austenite from the saturated ferrite. This may account for the different activation energy values at temperatures below 400°C for times slower than twenty four hours. Temperatures above 400°C it has been demonstrated that the diffusion of carbon in ferrite α phase controls the transformation. The graphite nodules showed that nucleate, grow and then cluster. 200°C for twenty four hours of tempering noted one nucleation and growth cycle, while at 650°C for seven hours of tempering it was observed three cycles which are nucleation, growth, and cluster.

Key words: ADI. ADI. Tempered ADI. Graphite. Mathematical model. Hollomon parameter.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Diagrama ternário Fe-C-Si	21
Figura 2	Grafita tipo “ <i>spiky</i> ”	23
Figura 3	Grafita degenerada	23
Figura 4	Panela de tratamento por nodularização tipo “ <i>sandwich</i> ”.....	25
Figura 5	Ferro fundido não inoculado (a) e ferro fundido inoculado (b).....	26
Figura 6	Célula cristalográfica da grafita	29
Figura 7	Janela de processamento para obtenção de grafita compacta	30
Figura 8	Imagens de referência para as classes de grafita	31
Figura 9	Classificação da grafita quanto à nodularidade.....	32
Figura 10	Modelos de transformação eutetóide: (I) nucleação da perlita na interface α/γ ; (II) nucleação da perlita em γ/γ e Gr/γ	33
Figura 11	Crescimento da ferrita é dependente da morfologia da grafita.....	34
Figura 12	Taxa de formação de ferrita relacionada com a morfologia da grafita	34
Figura 13	Representação esquemática do processo de austêmpera	37
Figura 14	Representação esquemática do ciclo de tratamento térmico para obtenção do ADI.....	37
Figura 15	(a) Resistência à tração em função do alongamento para diferentes estruturas de matriz de ferro fundido nodular (b) Tenacidade à fratura em função do limite de escoamento para diferentes estruturas de matriz de ferro fundido nodular.....	39
Figura 16	Microestrutura de um ferro fundido nodular austemperado (ADI) obtido após austenitização a 900°C durante 90 minutos, seguida de austêmpera a 320°C por sete minutos	41
Figura 17	Evolução do $\ln(1/t)$ em função de $1/T$ para cálculo da energia de ativação, considerando 50% do produto transformado	41
Figura 18	Microestruturas do material autenitizado a 871°C, 898°C, 927°C, 954°C e 982°C e posterior austêmpera a 302°C por duas horas	43
Figura 19	Fração volumétrica de austenita presente na microestrutura após austenitização em temperaturas variadas e austêmpera em 302 °C por duas horas	43
Figura 20	Resultados de dureza após austenitização em temperaturas variadas e austêmpera em 302 °C por duas horas	44
Figura 21	Material austemperado a 380°C por 45 minutos em diferentes temperaturas de austenitização	45
Figura 22	Curva TTT elaborada pelo método indireto de dilatométrica	46
Figura 23	Curva TTT elaborada pelo método indireto de dureza	46
Figura 24	Evolução da transformação da austenita em ferrita	47
Figura 25	Imagens feitas em Microscópio Eletrônico de Transmissão mostrando a) carbonetos tipo η , b) carbonetos tipo ε e c) carbonetos tipo χ	49

Figura 26	Micrografias feitas em MET mostrando a) carbonetos τ , carbonetos do tipo $(FeSi)C_x$, b) difração de elétrons do carboneto τ e d) difração de elétrons do carboneto $(FeSi)C_x$	49
Figura 27	Dados experimentais em que a austenita se transforma isotermicamente em ferrita acicular, mostrando que a reação é interrompida quando a concentração de carbono da austenita atinge a curva T_0	51
Figura 28	Nucleação e crescimento da ferrita acicular e da bainita	51
Figura 29	Gráfico da fração volumétrica de fase e % de carbono na austenita versus temperatura de austêmpera.....	53
Figura 30	Perfil da difração de raios-X antes e após 15 minutos de ultrassom.....	54
Figura 31	Perfis de microdureza em função do tempo de exposição ao ultrassom para o ADI austemperado a (a) 320°C e (b) 360°C	54
Figura 32	Perfil da difração de raios-X antes e após o “ <i>shot peening</i> ”	55
Figura 33	Microdureza da seção transversal do disco após ensaio de pino sobre disco	56
Figura 34	Microscopia óptica da seção transversal do disco após ensaio de pino sobre disco com carga de 10 MPa	56
Figura 35	Resultados dos ensaios de dureza (a), tensão máxima (b) e alongamento (c)	57
Figura 36	Difração de raios-X.....	58
Figura 37	Evolução da difração de raios-X da austenita (111) para amostras do grupo A.....	58
Figura 38	Micrografias do ADI (a), amostra B5 (b) e C revenida por 24 horas a 580°C (c)	59
Figura 39	Difração de raios-X de amostra austemperada (a) e austemperada a 385°C por 2 horas e revenida a 484°C por duas horas (b).....	60
Figura 40	Evolução do n° de nódulos com o tempo de revenido para amostras de composição C2, temperadas a 950°C e revenidas a 650°C	67
Figura 41	Alongamento versus temperatura de austêmpera e austenitização.....	68
Figura 42	Limite de resistência em função do alongamento em diversas temperaturas de austêmpera e austenitização.....	69
Figura 43	Limite de escoamento (a), limite de resistência (b), coeficiente de encruamento (c) e alongamento após austenitização em temperaturas variadas e austêmpera em 302 °C por duas horas	70
Figura 44	Gráfico da fração de transformação em função do logaritmo do tempo	72
Figura 45	Curvas esquemáticas típicas para uma transformação heterogênea que segue a equação JMAK	73
Figura 46	Fluxograma representativo do procedimento experimental realizado	78
Figura 47	Dimensional do corpo de prova tipo dupla quilha.....	79
Figura 48	Imagem da indentação Vickers e medição das diagonais.....	84
Figura 49	Corpo de prova para ensaio de tração.	84

Figura 50	Microestrutura da amostra no estado bruto de fusão sem ataque químico.....	87
Figura 51	Difratogramas do ADI revenido por período de 2 horas.....	88
Figura 52	Teor (em %peso) de austenita retida e fração de carbono dissolvido na austenita (em %peso) em amostras submetidas a diferentes temperaturas de revenimento durante duas horas de revenimento	89
Figura 53	Difratogramas do ADI revenido por período de 24 horas.....	90
Figura 54	Evolução do $\ln(1/t)$ em função de $1/T$ para cálculo da energia de ativação.....	92
Figura 55	Teor (em %peso) de austenita retida e fração de carbono dissolvido na austenita (em %peso) em amostras submetidas a diferentes temperaturas de revenimento durante vinte e quatro horas de revenimento.....	92
Figura 56	Micrografia da amostra austemizada a 320 °C por 15 minutos	93
Figura 57	ADI revenido a 600 °C por 20 minutos.....	94
Figura 58	ADI revenido a 600 °C por 60 minutos.....	94
Figura 59	Evolução da microestrutura do ADI e ADI revenido nas temperaturas indicadas pelo período de 24 horas	95
Figura 60	Evolução da microestrutura do ADI revenido a 650°C nos tempos indicados	97
Figura 61	Comportamento da forma e distribuição da grafita no revenimento por 24 horas	99
Figura 62	Evolução quanto a forma e distribuição dos nódulos de grafita durante o revenimento por 24 horas	100
Figura 63	Comportamento da forma e distribuição da grafita no revenimento por 24 horas	101
Figura 64	Evolução quanto a forma e distribuição dos nódulos de grafita durante o revenimento	102
Figura 65	Agrupamento dos nódulos de grafita a 700°C por 24 horas.....	103
Figura 66	Percentual de nódulos de grafita com área inferior a 10 μ m ²	104
Figura 67	Evolução da forma e distribuição dos nódulos da grafita para o ADI e o ADI revenido a 200°C nos tempos indicados	105
Figura 68	Comportamento dos nódulos de grafita a 200°C.....	106
Figura 69	Histograma do tamanho dos nódulos válidos de grafita na temperatura de revenimento de 200°C por 24 horas	107
Figura 70	Evolução da forma e distribuição dos nódulos da grafita para o ADI e o ADI revenido a 650°C nos tempos indicados	108
Figura 71	Comportamento dos nódulos de grafita a 650°C.....	109
Figura 72	Crescimento e agrupamento dos nódulos de grafita	110
Figura 73	Histograma do tamanho dos nódulos válidos de grafita na temperatura de revenimento de 650°C por 2 horas	111
Figura 74	Nódulos válidos a 650°C de revenimento.....	111
Figura 75	Perfil de durezas para os tempos e temperaturas de revenimento aplicados ao material	112
Figura 76	Fração transformada em função do tempo de revenimento.....	113

Figura 77	Linearização da fração transformada em função do tempo	114
Figura 78	Evolução do $\ln(1/t)$ em função de $1/T$ para cálculo da energia de ativação	115
Figura 79	Micrografia e difração de raios-X da amostra revenida a 500°C por 24 horas	116
Figura 80	Linearização da fração transformada em função do tempo	117
Figura 81	Evolução do $\ln(1/t)$ em função de $1/T$ para cálculo da energia de ativação	118
Figura 82	Evolução do $\ln(1/t)$ em função de $1/T$ para cálculo da energia de ativação	119
Figura 83	Modelamento das curvas de revenimento.....	121
Figura 84	Determinação do valor de (dH_1/dT)	122
Figura 85	Valores calculados para constante C	123
Figura 86	Gráfico de dureza em função do parâmetro P.....	124
Figura 87	Tempo modelado em função da dureza.....	127

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Composições químicas típicas de cada classe de ferro fundido	20
Tabela 2	Composição química típica do ferro gusa	22
Tabela 3	Composição típica das ligas nodularizantes 1 e 4.....	24
Tabela 4	Características dos principais processos nodularizantes	24
Tabela 5	Classificação da grafita quanto à nodularidade.....	32
Tabela 6	Especificação de propriedades mecânicas e estrutura metalográfica para ferro fundido nodular	35
Tabela 7	Especificação para o ferro fundido nodular austemperado	40
Tabela 8	Composição química.....	44
Tabela 9	Composição química dos materiais.....	48
Tabela 10	Tratamentos térmicos.....	57
Tabela 11	Distâncias interplanares das amostras austemperadas e austemperadas e revenidas a 384°C por 2 horas	60
Tabela 12	Durezas do ADI e ADI revenido	61
Tabela 13	Propriedades mecânicas do ADI e ADI revenido	61
Tabela 14	Composições C1 e C2	66
Tabela 15	Resultados de volume de percentual de grafita para diversos tratamentos de grafitização	67
Tabela 16	Resultados de ensaios de tração para o ADI com austêmpera simples e duplo austemperado.....	69
Tabela 17	Coeficiente de encruamento do ADI com austêmpera simples e duplo austemperado.....	70
Tabela 18	Resistência à tração do ferro fundido bruto de fusão e ADI	70
Tabela 19	Temperaturas e tempos de revenimento usados para os ensaios	81
Tabela 20	Composição Química da liga fundida.....	87
Tabela 21	Teor de austenita	89
Tabela 22	Temperatura estimada para a transformação completa da austenita ...	90
Tabela 23	Tempo de 50% de fração transformada	114
Tabela 24	Ajustes fornecidos pelo software.....	117
Tabela 25	Tempo de 50% de fração transformada	118
Tabela 26	Resultados de tração para ADI e ADI revenido.....	120
Tabela 27	Ajustes fornecidos pelo software OriginPro 8 SR0 versão 8.0	122
Tabela 28	Desvio padrão, erro e a média do erro médio para os modelos agrupados pela temperatura	127
Tabela 29	Ajustes <i>c</i> e <i>d</i> fornecidos pelo software.....	141

LISTA DE SIGLAS

ADI: Austempered Ductile Iron

ASM: American Foundry Society

ASTM: American Society for Testing and Materials

C.E.: Carbono Equivalente

HV Dureza Vickers

JMAK: Johnson – Mehl – Avrami – Kolmogorov

LISTA DE SÍMBOLOS

a	Ajuste	-
b	Ajuste	-
c	Ajuste	-
C	Constante	-
D_{cp}	Diâmetro do corpo de prova	m
H, H_0, H_1, HV	Dureza	Vickers
k	Constante da cinética da velocidade de transformação	-
L	Largura de faixa	m
K_T	Fator de conversão	-
l_0	Comprimento inicial do corpo de prova de tração	mm
l_{ff}	Comprimento final do corpo de prova de tração	mm
n	Relacionado com a geometria de crescimento	-
N	Carga normal	N
n_1	Coefficiente de encruamento	-
n_1	Número de voltas	
n_2	Número de amostras	-
P	Parâmetro de revenimento	-
P_m	Carga máxima de tração	kgf
Q	Energia de ativação	$\frac{cal}{mol}$
R	Constante universal dos gases	$\frac{cal}{mol \times K}$
S_0	Área inicial do corpo de prova de tração	mm ²
t, τ	tempo	minutos
T	Temperatura	Kelvin
y	Fração transformada	%
y_1	tempo de 50% de fração transformada	segundos
Δl	Alongamento	-
σ_R	Limite de resistência	kgf/mm ²
σ	Desvio padrão	-

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	Justificativas	18
1.2	Objetivos.....	19
1.3	Objetivos específicos	19
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1	Caracterização do ferro fundido	20
2.2	Processos de fabricação dos ferros fundidos nodulares	22
2.2.1	<i>Fusão</i>	22
2.2.2	<i>Processo de nodularização</i>	22
2.2.2.1	<u>Processo de nodularização “Sandwich”</u>	24
2.2.3	<i>Processo de inoculação</i>	25
2.2.4	<i>Vazamento</i>	27
2.2.5	<i>Desmoldagem</i>	27
2.2.6	<i>Controle da microestrutura</i>	28
2.3	Ferro fundido nodular austemperado (ADI).....	36
2.3.1	<i>Austenitização</i>	42
2.3.2	<i>Janela de processamento</i>	45
2.3.3	<i>Ferrita acicular</i>	48
2.3.3.1	<u>Mecanismo de transformação</u>	50
2.3.4	<i>Austenita retida</i>	51
2.3.4.1	<u>Transformação da austenita retida por solicitação mecânica</u>	53
2.3.5	<i>Efeito do revenimento no ADI</i>	56
2.3.6	<i>Efeito do revenimento na grafita</i>	62
2.3.6.1	<u>Grafitização secundária em ferro fundido nodular</u>	63
2.3.7	<i>Propriedades mecânicas do ADI</i>	67
2.3.7.1	<u>Resistência à tração</u>	68
2.4	Cinética da transformação de fase.....	71
2.5	Modelo matemático para o revenimento.....	74
3	METODOLOGIA.....	78
3.1	Material no estado bruto de fusão	78
3.2	Tratamento térmico.....	80
3.2.1	<i>Austêmpera</i>	80
3.2.2	<i>Revenimento</i>	80
3.3	Difração de raios-X	81
3.4	Ensaio metalográficos	82
3.5	Ensaio mecânicos.....	83
3.5.1	<i>Ensaio de dureza</i>	84
3.5.2	<i>Tração</i>	84
3.6	Modelo matemático para o revenimento.....	86
4	ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS.....	87
4.1	Análise química.....	87
4.2	Difração de raios-X	88
4.3	Análise metalográfica	93
4.3.1	<i>Efeitos do revenimento na forma e distribuição da grafita</i>	98
4.4	Ensaio de mecânicos.....	112

4.4.1	<i>Dureza</i>	112
4.4.1.1	<u>Modelo proposto para o cálculo de energia de ativação</u>	116
4.4.2	<i>Tração</i>	119
4.5	Modelamento das curvas de revenimento	121
5	CONCLUSÕES	129
6	SEGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	131
	REFERÊNCIAS	132
	ANEXOS	141

1 INTRODUÇÃO

O processo de fundição é um método viável para produção de peças de geometria complexa, oferecendo flexibilidade de forma e projeto não encontrados em outras técnicas de processamento. Contudo, os defeitos que as peças podem possuir tais como inclusões, porosidades e alterações dimensionais dificultam o processamento posterior (DWYER; GRIFFIN; BATES, 1996).

Nos últimos anos, a indústria metalúrgica vem buscando processos que aperfeiçoem a produção do ferro fundido assim como o desenvolvimento de suas propriedades mecânicas (YANG; PUTATUNDA, 2005).

O ferro fundido nodular tem excelente fundibilidade, usinabilidade, capacidade de amortecimento e baixo custo de produção (LIN; LUI; CHEN, 1997). Os fatores que afetam as propriedades mecânicas do ferro nodular incluem a composição química, o tamanho, distribuição e forma dos nódulos da grafita, o tamanho e morfologia das dendritas primárias, relação ferrita/perlita, tamanho de grão da ferrita e espaçamento interlamelar da perlita (CHUZHOUY *et al.*, 1997). A evolução do conhecimento relativo à solidificação dos ferros fundidos nodulares acelerou-se com o desenvolvimento da análise térmica e resfriamento brusco durante o intervalo de solidificação, que permitiram caracterizar os mecanismos que atuam na nucleação/crescimento da grafita a partir do ferro líquido.

O ferro fundido nodular austemperado (ADI) é obtido a partir do tratamento térmico de austêmpera aplicado ao ferro fundido nodular. A peça após fundição é austenitizada e, posteriormente, resfriada até o campo bainítico, objetivando estrutura e propriedades mecânicas compatíveis aos aços ultra resistentes com menor consumo de energia na produção. A matriz obtida nesse processamento é referida como ausferrita, microestrutura constituída por austenita retida com alto teor de carbono que a torna estável em temperatura ambiente e ferrita acicular (KIM; SHIN; PARK; LIM, 2007). Em razão de suas propriedades mecânicas, o ADI está sendo utilizado em estruturas de componentes automotivos, agricultura, mineração e equipamento de construção civil (YANG; PUTATUNDA, 2005).

Como o processo de obtenção (austêmpera) e o tratamento térmico de revenimento tratam-se de transformação de fases, é necessário essa um estudo mais apurado dessa transformação. Na austêmpera a austenita se transforma em bainita e no revenimento a bainita se transforma em ferrita em condições

isotérmicas. A cinética destas transformações deve ser conhecida no sentido de otimizar propriedades mecânicas, ampliando, assim, o campo de utilização de ligas austemperadas (RIOS; PADILHA, 2007) e revenidas. A transformação de fase pode ser acompanhada através de técnicas experimentais como microscopia, difração de raios-X, microscópio eletrônico de transmissão e de técnicas indiretas tais como dureza, resistividade elétrica, análise térmica e dilatométrica. Neste trabalho, a transformação de fase será acompanhada através de ensaios mecânicos, microscopia óptica e difração de raios-X.

1.1 Justificativas

A associação da microestrutura ferrítica com a microestrutura austenítica é o que confere ao ADI a ductilidade (CAMPOS-CAMBRANIS et al., 1998). Entretanto, a presença da austenita causa alguns problemas. A microestrutura austenítica possui uma taxa de endurecimento de trabalho mais elevada que a ferrítica e é mecanicamente instável, transformando-se, na deformação plástica, em martensita (PUTATUNDA et al., 2006). Para alguns componentes mecânicos utilizados na indústria automobilística, tais como engrenagens, eixos, etc., essa transformação pouco interfere na vida útil do componente. Entretanto, em componentes externos ao motor, tais como componentes de direção, componentes de suspensões, etc. essa transformação resulta um decréscimo na vida útil do componente, pois esses estão sujeitos a impactos. Keough (2002) lista uma série de componentes utilizados na indústria com o ADI, tais como: componentes de suspensão ferroviários, suportes de suspensões para caminhões leves (General Motors), ganchos para caminhonetes leves (General Motors) e braço de direção do Mustang Cobra (Ford), que são componentes externos ao motor e, desta forma, correm o risco de ter sua vida útil abreviada pela transformação da austenita por solicitação mecânica. Desta forma, o microconstituente que fornece ao ADI ductilidade, pode transformar-se, diante de deformação plástica, fragilizando o material. Outro fundamento é que Putatunda et al. (2006), propõem o ADI livre de austenita para melhorar a usinabilidade do material.

Outra justificativa para o presente trabalho é a indicação de alguns autores (CHANDLER, 1994; MEGUID, 2013; MYZKA et al., 2009) para os tratamentos termoquímicos de nitretação a plasma, nitretação convencional em banho de sal,

boretação e carbonitretação para o ADI. A nitretação, geralmente, é feita em temperaturas entre 500 a 700°C em tempos acima de uma hora. A nitretação a plasma é feita em temperaturas superiores a 850°C em tempos superiores à uma hora. Já a boretação e a carbonitretação são realizadas em temperaturas acima de 900°C por tempos acima de duas horas. Como na nitretação a faixa de temperatura está na faixa transformação da austenita, justifica-se o estudo do impacto desta transformação nas características do ADI.

1.2 Objetivos

Neste trabalho, busca-se a partir do estudo da cinética do revenimento, comparar propriedades mecânicas de dureza e tração do material austemperado a 320°C no tempo de manutenção de quinze minutos (FRANÇA et al, 2012; PÉREZ et al., 2012; MEIER et al, 2013) com o material austemperado e revenido nas temperaturas de 200°C, 400°C, 450°C, 500°C, 550°C, 600°C, 650°C e 700°C nos tempos de dez minutos a vinte e quatro horas. Também se pretende estudar os efeitos do revenimento nos nódulos de grafita.

1.3 Objetivos específicos

- a) Encontrar a energia de ativação para o material durante o revenimento;
- b) Modelar as curvas de revenimento do material e determinar a constante C do material proposto por Hollomon e Jaffe (1945 apud WAN; XIONG; SUO, 2005);
- c) Comparar a estrutura e propriedades mecânicas do ferro fundido nodular austemperado (ADI) com o ADI revenido;
- d) Elucidar o tempo de transformação da austenita retida em outra(s) fase(s) ou constituinte(s);
- e) Estudar o comportamento dos nódulos de grafita do ADI durante o revenimento.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os ferros fundidos constituem um grupo de ligas de importância fundamental para a indústria, não só devido às características inerentes ao próprio material, como, também, pelo fato de, mediante aplicações de tratamentos térmicos adequados, viabilizar a substituição dos componentes de aço.

Diante da competição mais acirrada pela satisfação do cliente, a indústria metal-mecânica tem buscado formas de aumentar a produtividade, associando fluxos de produção mais rápidos e confiáveis com a diminuição de custos sem perda da qualidade do produto final.

Dentre os processos de fabricação, a fundição e usinagem merecem atenção especial, uma vez que concorrem diretamente com outros processos de fabricação. A racionalização dos processos de fundição e usinagem é um procedimento eficaz para torná-los competitivos, em comparação a outras alternativas de fabricação mais onerosas.

2.1 Caracterização do ferro fundido

Ferros fundidos são ligas ternárias de Fe-C-Si (ferro-carbono-silício) que contêm basicamente 2 a 4% de carbono e 0,5 a 3% de silício, além de elementos residuais decorrentes do processo de fabricação, que passam pela reação eutética durante a solidificação. São classificados em: ferros fundidos cinzento, branco, mesclado, maleável, nodular e de grafita compacta. As composições químicas típicas de cada classe de ferro fundido são mostradas na Tabela 1 (CHIAVERINI, 2005).

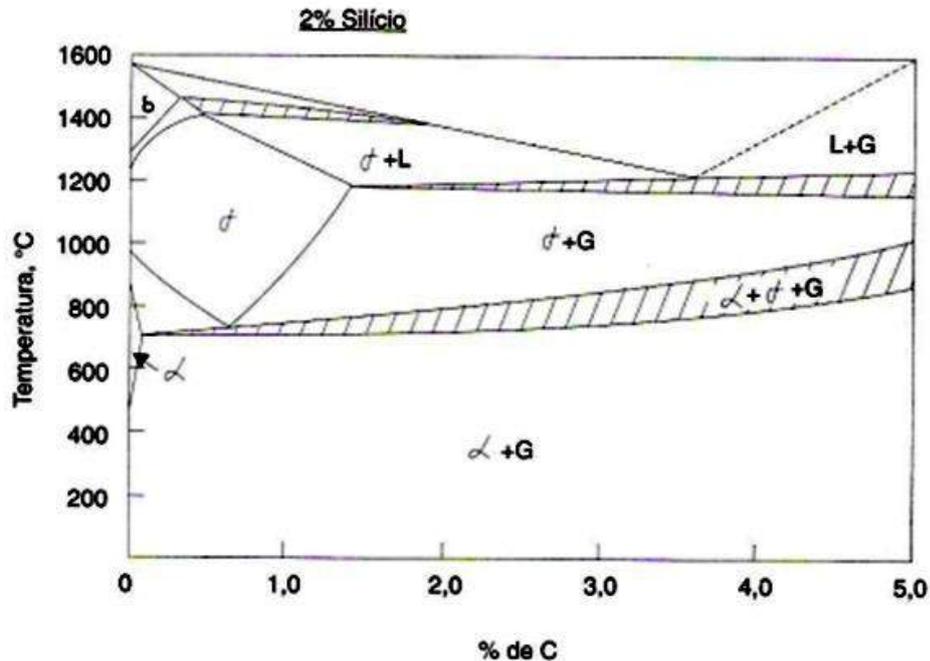
Tabela 1 Composições químicas típicas de cada classe de ferro fundido

Tipo	Composição química, %				
	C	Si	Mn	S	P
Branco	1,8 – 3,6	0,5 – 1,9	0,25 – 0,80	0,08 – 0,20	0,06 – 1,20
Maleável	2,2 – 2,9	0,9 – 1,9	0,15 – 1,20	0,02 – 0,20	0,02 – 0,20
Cinzento	2,54 – 4,0	1,0 – 3,0	0,20 – 1,00	0,02 – 1,25	0,02 – 1,00
Nodular	3,0 – 4,0	1,8 – 2,8	0,10 – 1,00	0,01 – 0,03	0,01 – 0,10
Grafita compacta	2,5 – 4,0	1,0 – 3,0	0,20 – 1,00	0,01 – 0,03	0,01 – 0,10

Fonte: Chiaverini, 2005

A Figura 1 mostra o diagrama de equilíbrio das ligas Fe-C-Si com o teor de Si fixo em 2% e para a faixa de carbono entre 0 e 5% para as quais tem-se temperaturas de fusão entre 1147°C e 1550°C (GUESSER, 2009).

Figura 1 Diagrama ternário Fe-C-Si



Fonte: Chiaverini, 2005

Os ferros fundidos são, geralmente, classificados em cinzento e branco. Nos ferros fundidos cinzentos as fases formadas na solidificação são austenita e grafita em forma de veios. Já os ferros fundidos nodulares pertencem à classe dos cinzentos e apresentam a grafita na forma de nódulos ou esferóides no estado bruto de fusão, em decorrência da adição de elementos alcalinos nodularizantes (RODRIGUES, 2009).

A tendência de se formar grafita, grafitização primária, é controlada por meio da composição química e pela taxa de resfriamento. O silício em concentrações superiores a 1% e o resfriamento mais lento durante a solidificação favorecem a formação de grafita. Para a maioria dos ferros fundidos, o carbono existe na forma de grafita, e tanto a microestrutura quanto o comportamento mecânico dependem de suas composições e dos tratamentos térmicos (RODRIGUES, 2009).

Souza Carmo (2006) descreve as fases importantes do processo de obtenção do ferro fundido nodular, isto é, fusão e ajuste de composição do banho líquido,

superaquecimento, tratamentos de nodularização, inoculação, vazamento e a desmoldagem.

2.2 Processos de fabricação dos ferros fundidos nodulares

Para elaboração do ferro fundido nodular é necessário a adoção de técnicas/etapas listadas a seguir.

2.2.1 Fusão

O ferro fundido nodular é obtido da fusão de gusa e sucata de ferro nodular, podendo estes serem utilizados individualmente ou em proporções que são determinadas a partir do custo de cada um. A composição típica do ferro gusa está apresentada na Tabela 1.

Tabela 2 Composição química típica do ferro gusa

Material	%C	%Si	%Mn	%S	%P
Ferro Gusa	4,0 a 4,5	0,5 a 1,5	0,3 a 1,5	0,03 a 0,05	0,04 a 0,015

Fonte: Araújo, 2009

As matérias primas são fundidas, na maioria dos casos, em fornos à indução. Estes fornos são elétricos, compostos de um cadinho que é envolto por uma bobina de indução magnética. As ondas magnéticas produzidas, ao entrar em contato com o banho metálico, promovem o aquecimento. Durante o processo de fusão, são feitas as correções necessárias para o ajuste da composição química. A composição final é obtida após a adição da liga nodularizante e do inoculante. A correção da composição química geralmente é realizada para o Si. Esta correção é feita utilizando FeSi 75% ou silício metálico.

Segundo Olsen, Skaland e Hartung (2004), durante a fusão, o ferro fundido não deve ser aquecido a temperaturas superiores a 1550°C, já que este superaquecimento provoca a destruição dos sítios de grafita em solução, podendo eventualmente, resultar na diminuição do número de nódulos final.

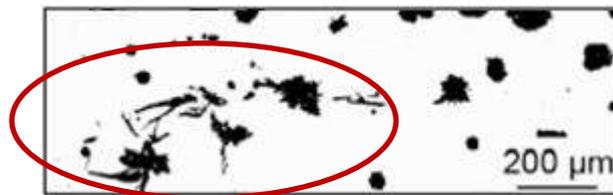
2.2.2 Processo de nodularização

Para a produção do ferro fundido nodular os processos de nodularização e inoculação são etapas críticas e determinantes na obtenção da qualidade final do

material objetivado. O processo de nodularização consiste na obtenção do ferro fundido com grafita na forma esferoidal ou nodular (KARSAY, 1985). Este processo de nodularização é conseguido devido ao efeito nodularizante de alguns elementos como o magnésio, cálcio, cério e outros do grupo das terras raras. O elemento nodularizante mais utilizado é o magnésio e este é geralmente utilizado na forma de ligas com outros componentes, como ligas FeSiMg (SKALAND, 2003; ONSOEN et al, 1999).

A adição das quantidades adequadas dos elementos nodularizantes é de extrema importância, já que teores excessivos de magnésio e cério, por exemplo, resultam na formação de carbonetos e grafita do tipo “*spiky*” (Figura 2) (SANTOS; CASTELO BRANCO, 1989).

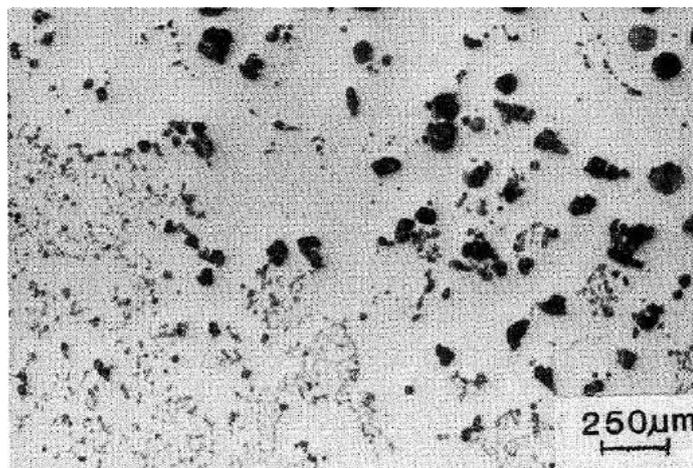
Figura 2 Grafita tipo “*spiky*”



Fonte: Adaptado de Zhe, Weiping e Yu, 2012

Quando a quantidade de elementos nodularizantes é menor que o necessário, ocorrerá a formação de grafita degenerada (Figura 3) (ECOB, 1988).

Figura 3 Grafita degenerada



Fonte: Zhang, Flower e Niu, 1989

A composição química da liga nodularizante é definida de acordo com o processo, sendo mais comumente usadas as comercialmente conhecidas como liga 1 e liga 4. A composição química típica destas ligas é apresentada na Tabela 2.

Tabela 3 Composição típica das ligas nodularizantes 1 e 4

Liga	%Si	%Ca	%Al	%Mg	%Terras Raras
Liga 1	44 a 48	1,0 a 1,5	1,2 máx.	8,0 a 10,0	1,0 a 1,2
Liga 4	44 a 48	1,0 a 1,5	1,2 máx.	5,0 a 7,0	1,0 a 1,2

Fonte: Italmagnésio Nordeste, 2005

A microestrutura da liga de FeSiMg é uma variável importante ao processo, pois esta pode apresentar diferentes fases e cada uma terá uma velocidade de dissolução e uma reatividade diferente durante o processo de nodularização.

Para alcançar uma boa microestrutura no FeSiMg, é necessário um bom controle da velocidade de resfriamento, pois desta forma minimiza-se a segregação e garante uma microestrutura mais homogênea.

Na Tabela 3 estão apresentados alguns processos de nodularização.

Tabela 4 Características dos principais processos nodularizantes

Parâmetro	Sandwich		Tundich Cover	In Mould	Cored Wide
	NiMg	FeSiMg	FeSiMg	FeSiMg	Mg ou Si-Mg
Tipo de Liga	NiMg	FeSiMg	FeSiMg	FeSiMg	Mg ou Si-Mg
Concentração de Mg (%)	4 – 15	3 – 10	3 - 10	3 - 10	10 - 45
Rendimento de Mg (%)	45 – 90	35 – 70	40 – 75	70 – 80	35 - 50
Custo	Baixo	Baixo	Médio	Médio	Médio
Flexibilidade	Boa	Boa	Média	Baixa	Média
Geração de Fumos	Média	Média-Alta	Baixa	Nenhum	Média
Restrição de S no metal base (%)	0.04	0.03	0.03	0.01	Sem restrição
Restrição de Peso do Metal	Sem restrição	Sem restrição	Sem restrição	< 500kg	>500kg
Efeito Inoculante	Nenhum	Baixo – Médio	Médio – Alto	Alto	Nenhum - Baixo
Violência da Reação	Baixa – Média	Média – Alta	Baixa – Média	Baixa	Alta

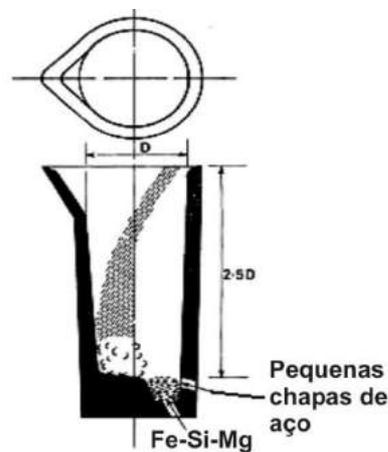
Fonte: Skaland, 2002

2.2.2.1 Processo de nodularização “Sandwich”

O processo de nodularização tipo “Sandwich” foi um dos primeiros a ser aplicado em escala industrial e, até os dias de hoje, é o mais utilizado, principalmente em pequenas e médias fundições.

No processo tipo “*Sandwich*” a liga nodularizante contendo magnésio é adicionada na cavidade no fundo da panela de nodularização e, em seguida, faz-se uma cobertura com uma camada de pequenas chapas de aço, conforme Figura 4. Além de proteger a liga durante o banho, as chapas de aço atuam diminuindo o impacto da reação exotérmica entre o magnésio e o ferro. Isto favorece o rendimento do magnésio, pois este aumenta com a diminuição da temperatura. O rendimento do magnésio neste processo varia de 35 a 90% (SKALAND, 2002; HUERTA; POPOVISK, 2005; ONSOEN et al, 1999a).

Figura 4 Painela de tratamento por nodularização tipo “*sandwich*”



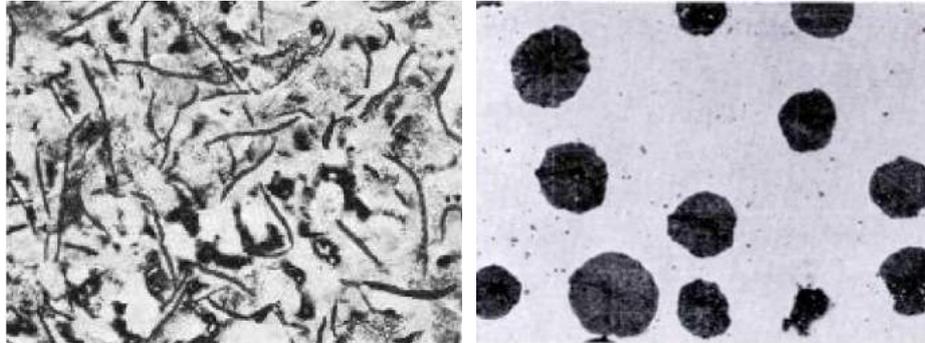
Fonte: Silva, 2005

2.2.3 Processo de inoculação

O processo de inoculação consiste na adição de compostos que servirão diretamente como substrato para a formação de núcleos ou reagirão com elementos presentes no banho para posteriormente servirem como substrato para crescimento da grafita. O principal objetivo da inoculação é garantir a formação de grafita durante a reação eutética e aumentar o número de nódulos. Como efeitos da inoculação nos ferros fundidos nodulares estão: o aumento da usinabilidade, da resistência mecânica e ductilidade, a redução da dureza e a promoção de uma microestrutura mais homogênea. A inoculação reduz também a tendência para a formação de rechupes durante a solidificação (SKJEGSTAD; SKALAND, 1996; SKALAND, 2001; SKALAND, 1999; SKJEGSTAD; SKALAND, 1996a; CHAVES FILHO; PIESKE; CASTRO, 1981; SANTOS; CASTELLO BRANCO, 1989).

Comparando-se um ferro fundido inoculado com outro não inoculado, as diferenças nas imagens são facilmente notadas (Figura 5), as quais afetam as propriedades mecânicas finais dos fundidos (STRAFFELINI, 2003).

Figura 5 Ferro fundido não inoculado (a) e ferro fundido inoculado (b)



Fonte: Maschke e Jonuleit, 2011

Um número de inoculantes de função grafitizante é utilizado na fabricação dos ferros fundidos nodulares. O inoculante mais utilizado é ainda o Fe-Si contendo residuais de cálcio e alumínio. Os inoculantes considerados mais eficientes são os que contêm zircônio, bário, estrôncio ou terra raras, notadamente o cério.

No ferro fundido nodular, durante o processo de nodularização, forma-se grande quantidade de núcleos para a precipitação da grafita. Estes núcleos são basicamente sulfetos de magnésio, cálcio ou cério. Estes núcleos são então recobertos por uma fina camada de silicato de magnésio. Estas partículas não servirão ainda de sítio de crescimento para a grafita devido ao fato da estrutura cristalina das mesmas não ser igual à da grafita. No entanto, depois da inoculação, a superfície destas partículas muda devido à formação de camadas de outros complexos do silicato de magnésio com os óxidos dos elementos inoculantes adicionados (ONSOIEN et al, 1999a; SKALAND, 2001).

Deve-se observar que adições em excesso de inoculantes podem aumentar a ocorrência de porosidade, microrrechupes e inclusões, provocando a formação de defeitos na peça fundida. (RODRIGUES, 2009). O principal fator a ser observado para que a inoculação seja bem feita está relacionado com o inoculante e, secundariamente, fatores de processo.

2.2.4 Vazamento

O vazamento é a operação de transferência do metal líquido do forno para o recipiente chamado de “panela” que transportará o metal até o molde.

Nesta etapa, é fundamental o controle da limpeza das panelas de vazamento, para não haver inclusões de material refratário na peça, da temperatura do metal líquido a ser vazado (muito baixa, a peça sairá com falhas) e se for muito alta (provoca sinterização de areia nas peças), da velocidade de vazamento do metal líquido – muito baixa, provocará defeitos de expansão da areia devido à irradiação de calor do próprio metal preenchendo o molde e se for alta, provocará erosão na areia do molde e conseqüentemente grande número de inclusões de areia.

2.2.5 Desmoldagem

Após a solidificação e o resfriamento do material fundido no interior dos moldes, dá-se sequência com: desmoldagem, cortes, remoção dos canais, limpeza e rebarbação.

O tempo de desmoldagem influi na matriz metálica dos ferros fundidos nodulares de maneira que em tempos curtos tendem a aumentar a formação de matrizes perlíticas, enquanto tempos de desmoldagens longos facilitam a formação de matrizes ferríticas.

Posterior à remoção do material fundido, tem-se operações de limpeza, acabamento e inspeção sobre a peça.

Na realização da limpeza têm-se duas etapas: limpeza grosseira, remoção de canais e alimentadores, e, superficial, interna e externa das peças fundidas. A primeira varia por tipo de liga fundida, no caso do ferro fundido que é uma liga frágil, a remoção dos canais e alimentadores pode ser feita com martelo. E a segunda usualmente é feita através dos chamados jatos de areia, onde substâncias abrasivas, em formato de grãos, são projetados sob pressão contra a superfície da peça fundida.

Finalizado a remoção dos canais e alimentadores, as limpezas, dá-se início a rebarbação, que tem por finalidade eliminar as rebarbas e outras saliências metálicas da peça. E se necessário realizar o acabamento através de um esmeril, para eliminar qualquer excesso de metal.

2.2.6 Controle da microestrutura

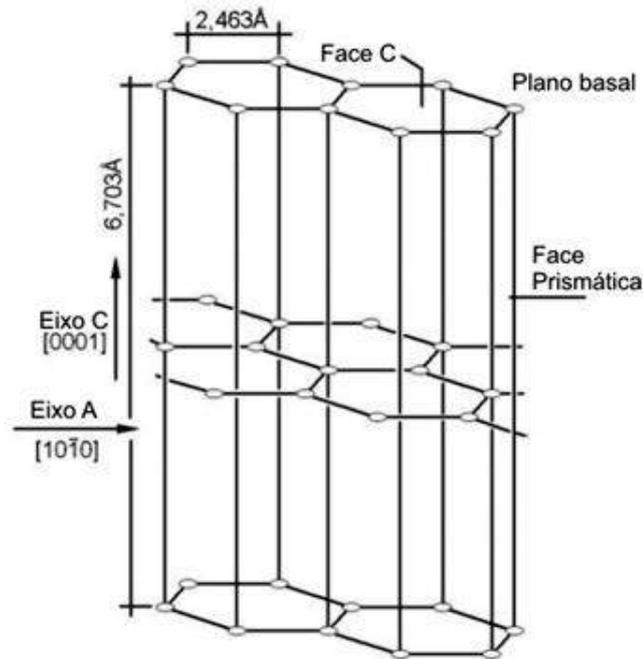
As teorias que descrevem a nucleação da grafita em ferros fundidos são geralmente baseadas na nucleação heterogênea, ou seja, a grafita nucleia a partir de uma inclusão. A grafita lamelar tem sua origem em (MnX) onde, X pode ser vários elementos ativos, tais como Fe, Si, Al, Zr, Ti, Ca, Sr ou P (RIPOSAN; CHISAMERA; STAN; SKALAND, 2005). Já a grafita nodular nucleia em silicatos de magnésio complexos do tipo $MgOSiO_2$. A determinação do potencial de nucleação de um nucleante é o ângulo entre o reticulado do nucleante e da grafita. A diferença entre o ângulo do reticulado do $MgOSiO_2$ e o ângulo do reticulado da grafita é baixo, conseqüentemente requer menor energia para nucleação. Llorca-Isern et al. (2002) observaram que o ferro fundido com grafita compacta e o nodular têm uma nucleação semelhante contendo MgS, mas também com Ca. Entretanto, os silicatos já mencionados não foram observados. É razoável que a nucleação da grafita compacta se assemelhe com a nodular uma vez que o S presente na liga é comumente associado com o Mg, não sendo o caso para a grafita lamelar.

Uma alternativa para teoria da nucleação heterogênea é teoria de sítios. Essa teoria indica que tanto a grafita compacta quanto a grafita nodular nucleiam nas superfícies internas de bolhas do Mg no banho de ferro líquido (YAMAMOTO et al., 1975; ITOFUJI; MASUTANI, 2004). Isto é possível porque o Mg vaporiza-se a $1100^{\circ}C$ e a pressão é suficiente para gerar bolhas no banho. A grafita crescerá dentro da bolha e como conseqüência, a forma circular da bolha resultará na forma esferoidal da grafita. O ferro fundido com grafita compacta nucleia de forma semelhante à nodular, mas desenvolve morfologia diferente devido às impurezas no banho. A teoria de sítios, entretanto, tem sido discutida e é de se notar que a grafita nodular pode nuclear e crescer sem o uso de Mg, mas usando-se terras raras como o Ce e La. Os dois elementos não geram bolhas no banho devido à insuficiência de pressão no vapor (ROVIGLIONE; HERMIDA, 2004). Assim, pode ser possível a nucleação da grafita em bolhas de Mg, mas não é provavelmente o único processo de nucleação da grafita nodular e compacta (KÖNIG, 2010).

O subsequente crescimento da grafita resulta em partículas compactas de grafita que pode ser caracterizada como sendo uma estrutura intermediária entre a grafita lamelar e a grafita nodular. Essas partículas compactas crescem em células eutéicas interconectadas, similar à lamelar. O ramo de partículas de grafita causa

uma distorção dentro da célula. A diferença na morfologia da grafita pode ser explicada pela diferença de taxas de crescimento ao longo do eixo A e C da célula cristalográfica hexagonal da grafita (Figura 6). O crescimento da lamelar se dá preferencialmente ao longo do eixo A, enquanto o crescimento da nodular se dá, preferencialmente, ao longo do eixo C (KÖNIG, 2010).

Figura 6 Célula cristalográfica da grafita



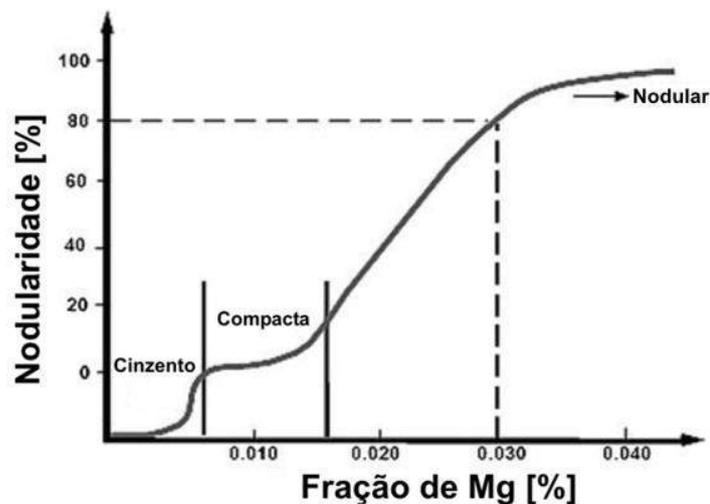
Fonte: König, 2010

Como a grafita compacta é uma morfologia intermediária, a direção do crescimento dominante é continuamente alterada (HOLMGREN; KALLBOM; SVENSSON, 2007). As mudanças na direção de crescimento são causadas pelas impurezas superficiais. Os elementos que mais causam mudanças na direção de crescimento são o O e o S, mas também o P e N são mencionados na literatura como possíveis impurezas efetivas (BAZDAR et al., 2009). As impurezas são absorvidas pela face prismática e causa o crescimento ao longo do eixo A, resultando na grafita lamelar (DOUBLE; HELLAWELL, 1995).

Em um ferro fundido puro, completamente livre de impurezas, a grafita será nodular (DOUBLE; HELLAWELL, 1995). Entretanto, como o ferro fundido é caracterizado pela presença de impurezas, que resultam na formação de grafita lamelar, a única forma de se produzir grafita nodular é acrescentando Mg ou terras raras para desoxidar e dessulfurar o banho. Como consequência da pequena

quantidade de impurezas necessárias para criação da grafita lamelar, é importante o controle de adição de Mg e terras raras. A Figura 7 mostra a influência de Mg na nodularidade. É possível observar que a grafita compacta é obtida apenas em um intervalo de 0,008% de Mg. Pode-se observar também que a faixa da grafita compacta moverá no sentido da concentração de Mg de acordo com a quantidade de impurezas.

Figura 7 Janela de processamento para obtenção de grafita compacta



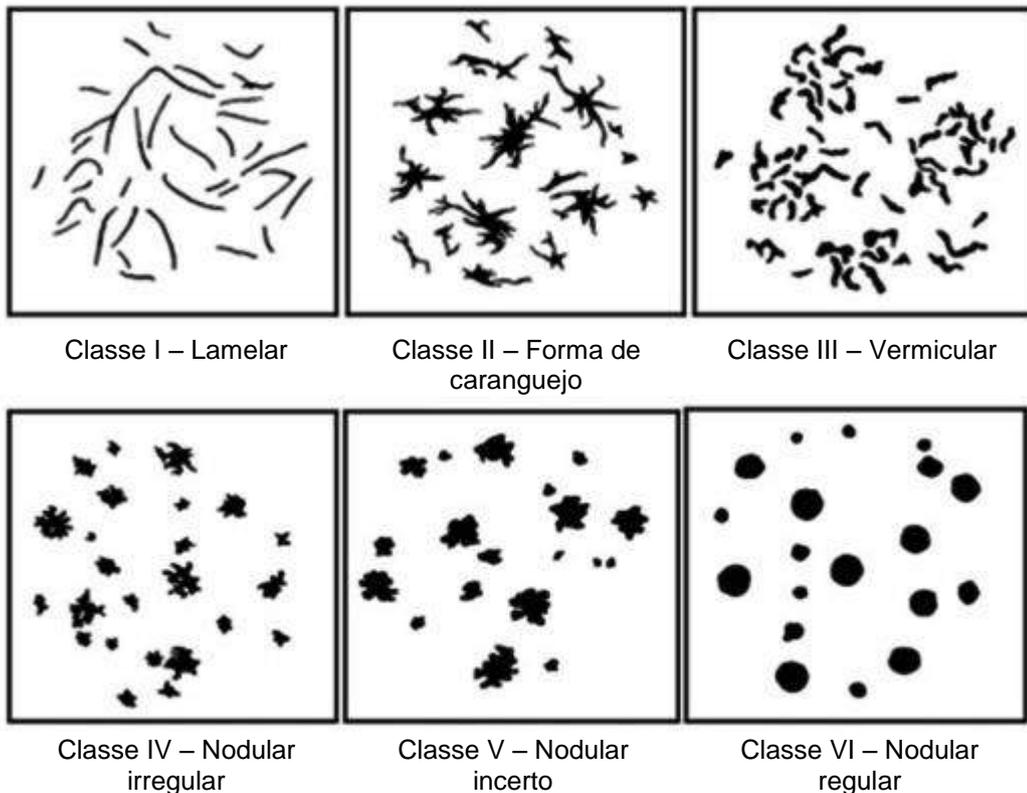
Fonte: König, 2010

As diferenças nas morfologias da grafita são parcialmente explicadas pela diferença nas taxas de crescimento da grafita, mas a energia interfacial entre a grafita e o banho também afetam as morfologias. Na grafita lamelar a baixa energia interfacial entre a grafita e o banho é maior que na nodular e a compacta é intermediária (ROVIGLIONE; HERMIDA, 2004). Isto contribui para a grafita ser a fase dominante durante a formação eutética na grafita lamelar, assim a grafita não é prejudicada no seu crescimento no banho. A baixa energia interfacial presente na grafita lamelar é causada pela presença de elementos superficiais ativos (normalmente o S e O) que não são presentes na mesma extensão na grafita compacta e nodular. Novas tecnologias que usam a diferença na energia interfacial para produção de grafita compacta estão sendo desenvolvidas (SHI; LI; GAO, 2008). O método de modificação da pressão máxima de bolhas é usado para medição da tensão superficial do banho, que pode ser relacionado com a energia interfacial entre a grafita e o banho. A tensão superficial de 1108 a 1283 mN/m é suficiente para formação de grafita compacta.

A taxa de solidificação é um parâmetro de grande relevância na produção de grafita nodular. A microestrutura é claramente afetada pela taxa de solidificação, especificamente que a nodularidade aumenta com o aumento na taxa de solidificação (CHANG; LIN, 2013). O crescimento da grafita lamelar (mecanismo de crescimento por impurezas) é dominante diante de pequenas forças motrizes, ex: pequena taxa de resfriamento, enquanto que o crescimento da grafita nodular (mecanismo de crescimento espiral) é dominante diante de grandes forças motrizes, ex: alta taxa de resfriamento. Isto significa que em altas taxas de resfriamento o banho tende a desenvolver um aumento na nodularidade. Além disso, Itofuji e Masutani (2004) sugerem que uma velocidade de resfriamento elevada provoca um aumento nos nódulos devido ao efeito adverso que tem sobre a segregação de elementos de liga. Sugere-se que em canais de vazamentos a grafita compacta não irá ser formada se os desnodulizadores não tiverem tempo para segregar.

A norma ISO-945 (1975) apresenta seis classes para caracterizar as diferentes formas de partículas de grafita. A Figura 8 mostra as seis imagens de referência que representam estas classes.

Figura 8 Imagens de referência para as classes de grafita



Fonte: ISO 945, 1975

As classes V e VI correspondem às classes do ferro nodular no estado bruto de fusão, em decorrência da adição ou não de elementos alcalinos nodularizantes. O ferro fundido nodular é geralmente caracterizado pela presença de pelo menos 80% das partículas de grafita nas classes V e VI e pela ausência de partículas das classes I e II (GOMES; PACIORNIK, 2005).

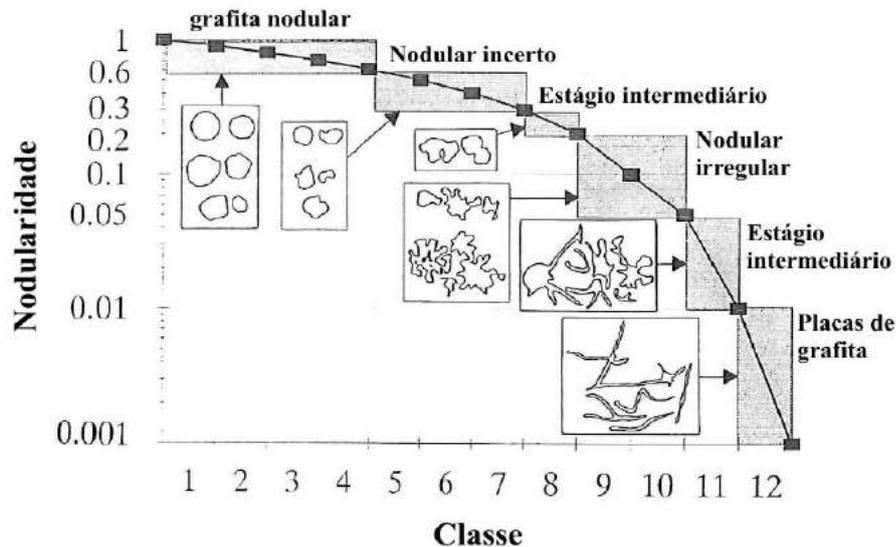
Grum e Sturm (1995) apresentam como classificação da nodularidade nos ferros fundidos de acordo com a Tabela 5 e Figura 9.

Tabela 5 Classificação da grafita quanto à nodularidade

Nodularidade	Classificação
0,6 a 1,0	Nodular
0,3 a 0,6	Nodular incerto
0,2 a 0,3	Estágio intermediário entre nodular irregular e nodular incerto
0,05 a 0,2	Nodular irregular
0,01 a 0,05	Estágio intermediário entre placas e nodular
0 a 0,01	Placas

Fonte: Grum e Sturm, 1995

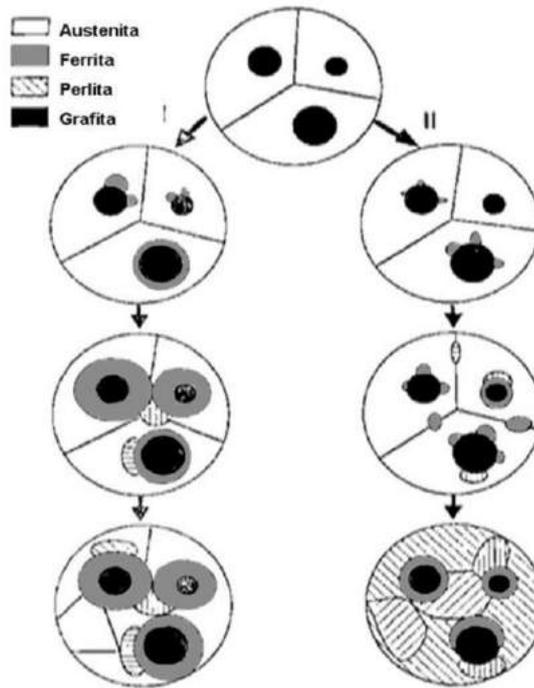
Figura 9 Classificação da grafita quanto à nodularidade



Fonte: Grum e Sturm, 1995

Existem diversas matrizes metálicas de ferro fundido nodular (ferrítico-perlítico, martensítico, austenoferrítico ou austeníticos) resultantes de diferentes composições ou tratamentos térmicos. A microestrutura da matriz metálica é de vital importância nas propriedades dos ferros fundidos. Durante a transformação eutética a austenita decompõe-se em ferrita ou perlita e grafita. O processo de transformação eutetóide pode ser resumido na Figura 10.

Figura 10 Modelos de transformação eutetóide: (I) nucleação da perlita na interface α/γ ; (II) nucleação da perlita em γ/γ e Gr/ γ .



Fonte: Souza Carmo, 2006

Guo e Stefanescu (1997) relataram que a transformação eutetóide ocorre em dois estágios para taxa de resfriamento lenta ($0,2^{\circ}\text{C/s}$):

- a) Formação de ferrita na interface austenita-grafita e, posteriormente, crescimento da ferrita com o decréscimo de temperatura, Figura 10 (I);
- b) A perlita nucleia na interface ferrita–austenita e o seu crescimento é rápido, Figura 10 (II).

Quando o ferro fundido nodular é resfriado abaixo da temperatura eutetóide, há duas possibilidades para decomposição da austenita eutetóide:

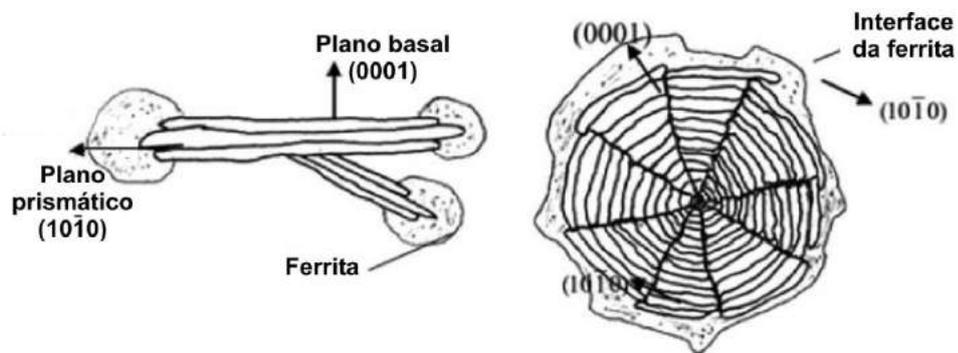
- a) a reação eutetóide estável na qual a ferrita e grafita são as fases produto Figura 10 (I);
- b) a reação eutetóide metaestável levando a formação de perlita Figura 10 (II).

Figura 10 (II).

A decomposição da austenita em ferrita e grafita requer uma realocação do carbono devido à baixa solubilidade na ferrita se comparado à austenita. Isto é conseguido por difusão do carbono a partir de austenita para grafita. A morfologia da

grafita é importante para o crescimento da ferrita porque determina o número de planos prismáticos possíveis na estrutura. Uma vez que a energia de ligação entre os átomos de um plano basal hexagonal é consideravelmente mais elevada do que a energia de ligação entre as camadas adjacentes, o plano basal é muito mais favorável para os átomos de carbono ser adicionado que nos planos do prismático (DOUBLE; HELLAWEEL, 1995). Assim, a grafita nodular com maior quantidade de planos prismáticos que a lamelar, favorece o crescimento da ferrita (Figura 11).

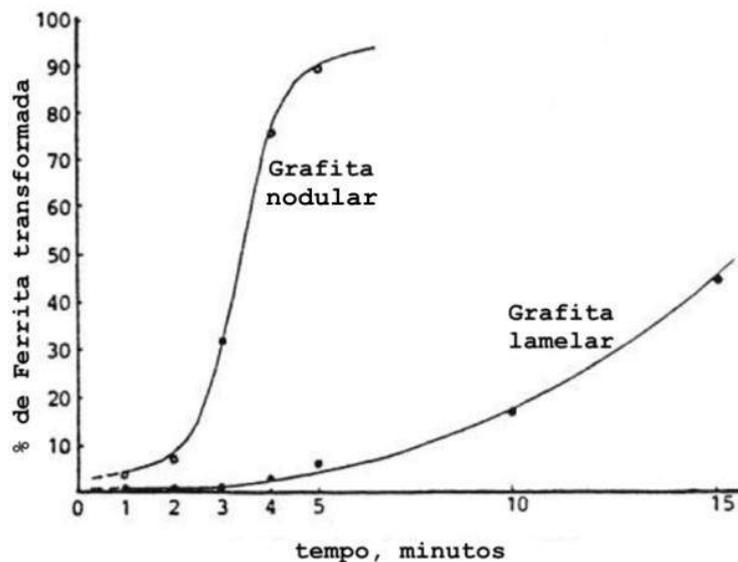
Figura 11 Crescimento da ferrita é dependente da morfologia da grafita



Fonte: König, 2010

Na grafita lamelar a ferrita crescerá, por conseguinte, principalmente nas bordas da grafita e em imperfeições cristalográficas. Como pode ser visto na Figura 12, a ferrita nodular tem maior tendência para a formação de ferrita do que a lamelar.

Figura 12 Taxa de formação de ferrita relacionada com a morfologia da grafita



Fonte: König, 2010

Outro aspecto a se observar é a distância de difusão para o carbono enriquecer as partículas de grafita. Neste aspecto, a grafita nodular é mais favorável ao crescimento da ferrita que a lamelar, isto porque as partículas da grafita nodular estão mais dispersas na matriz (KÖNIG, 2010).

A formação da perlita, assim como a ferrita, exige a realocação do carbono. Entretanto, este processo depende do rápido e pequeno intervalo de difusão do carbono correspondendo ao espaçamento lamelar da perlita. O crescimento da perlita não envolve a grafita como no caso da ferrita. Isto significa que a morfologia da grafita não interfere no crescimento da perlita. Isto pode ser observado no trabalho desenvolvido por Loper, Shirvani e Witter (1984) para o caso da comparação entre grafita lamelar e compacta, que a perlita nucleia na austenita residual, não sendo afetada pela morfologia da grafita ou pela ferrita. O crescimento da perlita consome a austenita.

As especificações de ferro fundido nodular baseiam-se em suas propriedades mecânicas de resistência à tração, medidas em corpos-de-prova padronizados, sendo indicados normalmente os valores mínimos do limite de resistência, limite de escoamento, alongamento e microestrutura. A Tabela 4 apresenta as especificações para ferro fundido nodular.

Tabela 6 Especificação de propriedades mecânicas e estrutura metalográfica para ferro fundido nodular

Classe	Limite de resistência à tração (MPa)	Limite de escoamento convencional 0,2%, (MPa)	Alongamento mínimo, (%)	Dureza Brinell	Matrizes predominantes
FE-3817	380	240	17	140-180	Ferrítica
FE-4212	420	280	12	150-200	Ferrítica
FE-5007	500	350	7	170-240	Ferrítica/Perlítica
FE-6002	600	400	2	210-280	Perlítica
FE-7002	700	450	2	230-300	Perlítica
FE-3817-RT*	380	240	17	140-180	Ferrítica

(*) Classe com requisito de resistência ao impacto.

Fonte: Souza Carmo, 2006

As propriedades dos ferros fundidos nodulares torna-os convenientes para aplicações tais como virabrequim, pistões, engrenagens, bombas, blocos de motor, matrizes e recipientes de armazenagem, transporte de rejeitos nucleares, etc (PUTATUNDA; JIANGHUAI, 2005).

Conforme observado anteriormente, as condições de fabricação desempenham papel importante no mecanismo de solidificação dos ferros fundidos nodulares e, conseqüentemente, em sua microestrutura e propriedades mecânicas. Outro fator que desempenha papel importante nas propriedades mecânicas finais é o tratamento térmico da matriz do ferro nodular.

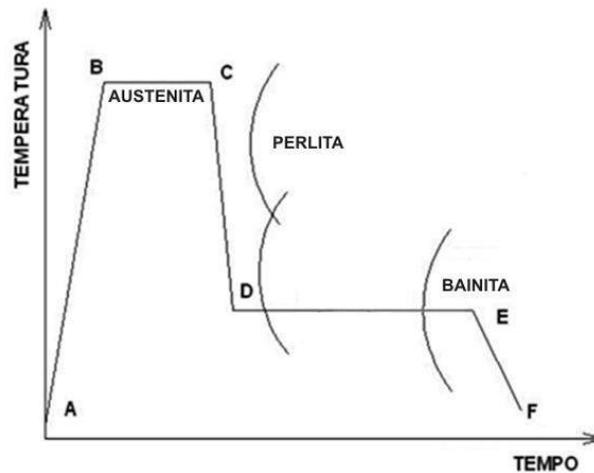
2.3 Ferro fundido nodular austemperado (ADI)

Ferros fundidos austemperados possuem microestrutura composta por ferrita acicular e austenita com alto teor de carbono dissolvido, sendo esta estrutura comumente denominada de ausferrita. Essas duas fases na microestrutura contribuem para boa resistência desse tipo de liga fundida, e podem ser formadas no material com a adição de elementos de liga e tratamento térmico adequado (KIM; SHIN; PARK; LIM, 2007).

Para aços, o processo de austêmpera é diretamente relacionado à obtenção da microestrutura de ferrita e carbonetos (microestrutura bainítica), já para o ADI a relação é feita, comumente, à ausferrita. Devido à grande quantidade de silício presente nos ferros fundidos, este dificulta a precipitação de carbonetos no tratamento de austêmpera, retendo quantidades significativas de austenita (PUTATUNDA; KESANI; TACKETT; LAWES, 2006).

O processo de austêmpera, de modo geral, envolve a austenitização do material (Figura 7: A-B-C), resfriamento rápido (Figura 7: C-D) e transformação isotérmica na temperatura da região bainítica por um tempo suficiente para a transformação completa e, em seguida, resfriamento em qualquer meio até a temperatura ambiente (Figura 7: D-E-F). Os processos de austenitização e austêmpera são conduzidos em banhos de sais fundidos para precaver a oxidação das peças.

Figura 13 Representação esquemática do processo de austêmpera

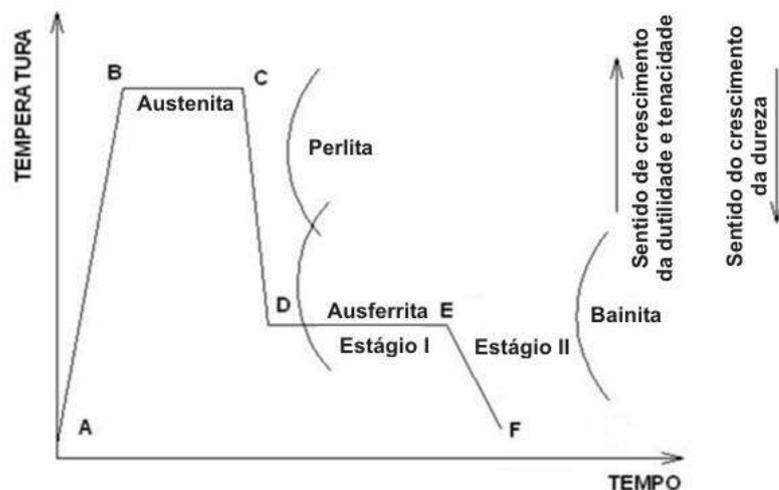


Fonte: Adaptado de Kovacs, 1990

O ferro fundido nodular austemperado (ADI) é o tipo mais recente a integrar a família dos ferros fundidos nodulares. Produzido por meio do processo de tratamento térmico de austêmpera, realizada na faixa de 230 a 400°C, geralmente em ferros fundidos nodulares de matriz perlítica. Entre todas as classes de nodulares, os austemperados são os que apresentam a melhor combinação de resistência mecânica, tenacidade, resistência à fadiga e resistência ao desgaste (KOVACS, 1990).

Embora a austêmpera se processe na região bainítica, a microestrutura metaestável de alto carbono consiste em austenita retida e ferrita acicular chamada de ausferrita. Ela é formada antes da bainita (Figura 8: D-E-F).

Figura 14 Representação esquemática do ciclo de tratamento térmico para obtenção do ADI



Fonte: Adaptado de Kovacs, 1990

Placas individuais de ferrita separadas por uma fina camada de austenita saturada de carbono nucleiam e crescem a partir do contorno de grão austenítico. Como a quantidade de carbono na austenita é relativamente elevada, maior que 1,5%, a austenita torna-se estável à temperatura ambiente e, conseqüentemente, a microestrutura resultante consiste de ferrita acicular e austenita estável, com alto teor de carbono. Esta é a microestrutura desejada no estágio I para o ADI, devendo ser livre de perlita, carbonetos bainíticos e martensíticos. Essa estrutura é diferente da bainita obtida em aços, que é composta de ferrita e cementita. Se o tempo de austêmpera é prolongado, a ausferrita desintegra-se em uma estrutura bainítica típica, ocorrendo redução da tenacidade e ductilidade (ZIMBA; SIMBI; NAVARA, 2003).

As melhores propriedades mecânicas do ADI surgem ao final do estágio I da reação, mas antes de se iniciar o estágio II. Este intervalo entre a conclusão do estágio I e o início do estágio II denomina-se “Janela de Processo” (HAMID; ELLIOTT, 1997; PRASAD; PUTATUNDA, 1997).

Portanto, nos ferros fundidos nodulares a reação de austêmpera não ocorre como nos aços. Enquanto nos aços a reação ocorre em um único estágio, isto é, a austenita (γ) é transformada em ferrita (α) e cementita, nos ferros fundidos ela ocorre em dois estágios (BAHMANI; ELLIOTT, 1997; MALLIA; GRECH; SMALLMAN, 1998):

- Estágio I: $\gamma_0 \rightarrow \alpha + \gamma_{est}$ (ausferrita)
- Estágio II: $\gamma_{est} \rightarrow \alpha + cementita$ (bainita)

onde:

γ_0 é a austenita primária;

γ_{est} é a austenita estável enriquecida de carbono.

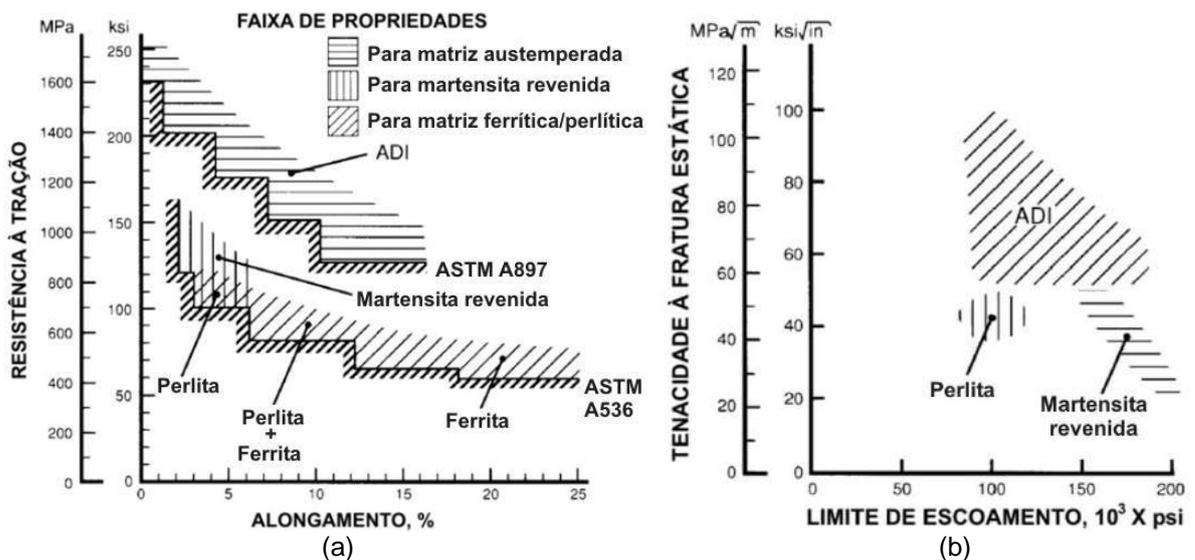
É importante salientar que quanto maior a temperatura de austêmpera, maior será a ductilidade e tenacidade do material, entretanto, penaliza-se o material quanto à dureza (LIN; LAI; SHIH, 1996; GRENO; OTEGUI; BOERI, 1999). Portanto, simplesmente variando-se a temperatura ou o tempo de austêmpera para o mesmo material, obtêm-se materiais com propriedades mecânicas diferentes (ZIMBA; SIMBI; NAVARA, 2003).

Peças com maiores espessuras são fabricadas com a introdução de elementos como Mn, Cu, Ni e Mo individualmente ou combinados. Esses elementos são adicionados para aumentar a temperabilidade da liga, ou seja, evitar a formação de perlita durante o resfriamento da temperatura de austenitização até a temperatura de austêmpera (HAMID; ELLIOTT, 1996; PUTATUNDA, 2001; KIM et al., 2007).

As propriedades mecânicas especificadas para o ferro fundido nodular austemperado são as obtidas por ensaio de tração (limites de resistência, escoamento e alongamento), ensaios de dureza e de impacto.

A Figura 15 (a) e (b) compara a resistência à tração e tenacidade ao impacto do ADI com outros tipos de matrizes de ferros fundidos nodulares, mostrando a superioridade da matriz ausferrítica em relação às demais.

Figura 15 (a) Resistência à tração em função do alongamento para diferentes estruturas de matriz de ferro fundido nodular (b) Tenacidade à fratura em função do limite de escoamento para diferentes estruturas de matriz de ferro fundido nodular



Fonte: Sorelmetal, 1990

A Tabela 5 mostra as propriedades mecânicas do ferro fundido nodular austemperado segundo a norma ASTM A-897M-06.

Tabela 7 Especificação para o ferro fundido nodular austemperado

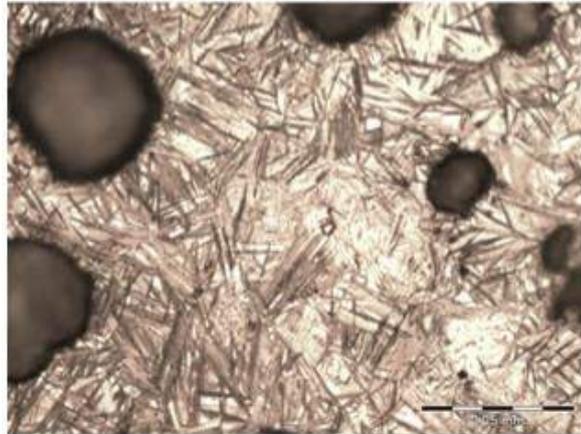
Classe	Propriedades mínimas específicas				Dureza
	Limite de Resistência (MPa)	Limite de Escoamento (MPa)	Alongamento (%)	Resistência ao Impacto (J)	(HB)
1	850	550	10	100	269-321
2	1050	700	7	80	302-363
3	1200	850	4	60	341-444
4	1400	1100	1	35	388-477
5	1600	1300	-	-	444-555

Fonte: ASTM A-897M-06, 2006

A peça fundida, no estado bruto de fusão, deve apresentar as menores quantidades possíveis de inclusões não metálicas, de carbonetos e de porosidades. A porcentagem de carbonetos e inclusões não metálicas não deve ser superior a 0,5% e o volume de porosidades não deve ultrapassar 1% (HAYRYNEN; BRANDENBERG, 2002). As propriedades de resistência e ductilidade do ADI são afetadas pelo tamanho da seção e o número de nódulos de grafita na matriz metálica. O alongamento destas ligas é afetado por uma série de variáveis, as mais comuns são: contração (rechupes), “*drosses*” (escória ou borra), presença de martensita formada durante o resfriamento e tensões superficiais (KOVACS, 1990).

Outros microconstituintes e fases, tais como perlita, martensita e carbonetos podem ser encontrados na microestrutura, dependendo das condições de tratamento térmico, da composição química e da segregação de elementos de liga. Nos processos normais de obtenção do ADI, uma ou mais destas fases indesejáveis são geralmente encontradas (KOVACS, 1990; PUTATUNDA; JIANGHUI, 2005). Um exemplo de microestrutura típica do ADI pode ser observado na Figura 16, onde se observa a presença de nódulos de grafita, ripas de ferrita bainítica e um fundo de austenita retida.

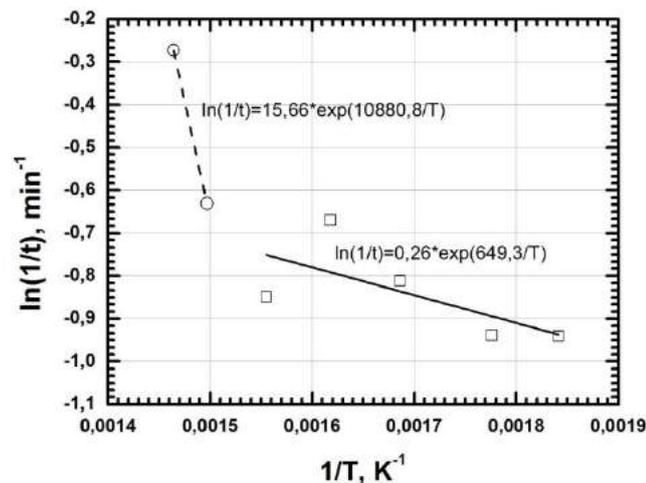
Figura 16 Microestrutura de um ferro fundido nodular austemperado (ADI) obtido após austenitização a 900°C durante 90 minutos, seguida de austêmpera a 320°C por sete minutos



Fonte: França et al., 2012

França et al. (2012) calcularam a energia de ativação de 50% de fração transformada para o ADI de acordo com a Figura 17. Concluíram que o valor encontrado da energia de ativação é próximo do valor da energia de difusão do carbono na austenita, para temperaturas superiores a 370°C, o que evidencia ser este o mecanismo controlador da cinética da reação. Para temperaturas inferiores a 370°C, esse valor da energia de ativação foi bem menor e igual $649,3 \times 1,987$ cal/mol, o que pode ser um reflexo da alteração do mecanismo controlador da reação austenita / bainita.

Figura 17 Evolução do $\ln(1/t)$ em função de $1/T$ para cálculo da energia de ativação, considerando 50% do produto transformado



Fonte: França et al., 2012

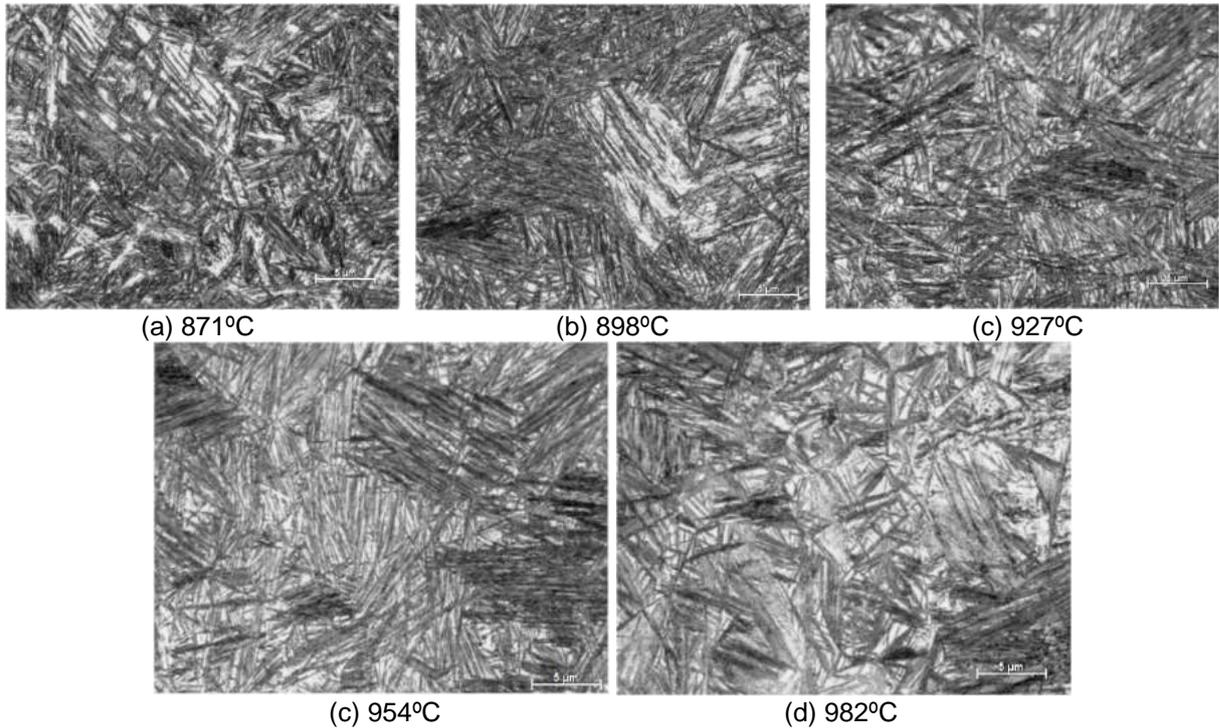
Campos-Cambranis et al. (1998) afirmam que em temperaturas em torno de 320°C com tempo de austêmpera similares a 60 minutos, há evidências de precipitação de carbonetos nas agulhas da ferrita bem como na interface da ferrita/austenita. Identificaram os carbonetos como ϵ , enquanto em temperaturas inferiores a 320 °C foi observada a presença de cementita. A dependência do valor da energia de ativação de formação da estrutura ausferrita está relacionado com a natureza da microestrutura inicial. Devido ao possível papel que podem desempenhar os carbonetos na mobilidade da interface α/γ , quando a estrutura inicial é ausferrita inferior, a transformação $\gamma + \alpha \rightarrow \alpha + \text{carbonetos}$ requer uma energia de ativação elevada.

2.3.1 Austenitização

O tempo e a temperatura de austenitização são variáveis importantes para a obtenção do ADI. É desejável a homogeneização da austenita e não o crescimento do grão. Olejarczyk-Wozenska et al. (2012) afirmaram que a temperatura de austenitização para os ferros fundidos se dá entre 820°C a 950°C por tempos de meia hora a três horas. Afirmam ainda que as temperaturas típicas de austêmpera são entre 350°C a 400°C para formação de bainita superior e entre 230 a 400°C para formação de bainita inferior com tempos variando de meia hora a três horas.

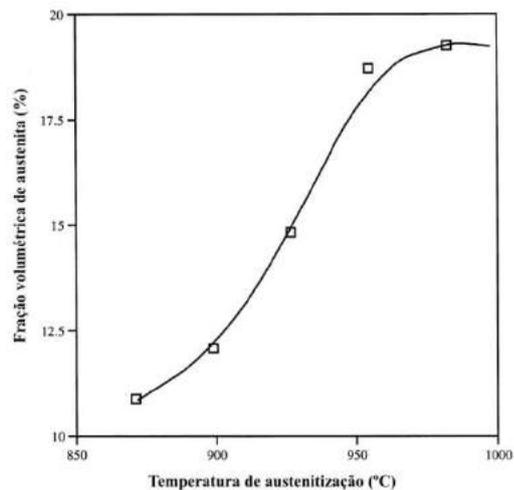
Putatunda e Gadicherla (1999) estudaram os efeitos da temperatura de austenitização na resistência à fratura e propriedades mecânicas no tempo de duas horas para as temperaturas de 871°C, 898°C, 927°C, 954°C e 982°C e posterior austêmpera a 302°C por duas horas no ADI com baixo teor de manganês. Apresentaram as micrografias do material austenitizado nas temperaturas propostas e posteriormente austemperados, de acordo com a Figura 18. Apresentaram resultados da fração volumétrica da austenita conforme Figura 19 e afirmaram que a fração volumétrica da austenita cresce nitidamente até 954°C, estabilizando-se após este valor.

Figura 18 Microestruturas do material austenizado a 871°C, 898°C, 927°C, 954°C e 982°C e posterior austêmpera a 302°C por duas horas



Fonte: Putatunda e Gadicherla, 1999

Figura 19 Fração volumétrica de austenita presente na microestrutura após austenitização em temperaturas variadas e austêmpera em 302 °C por duas horas



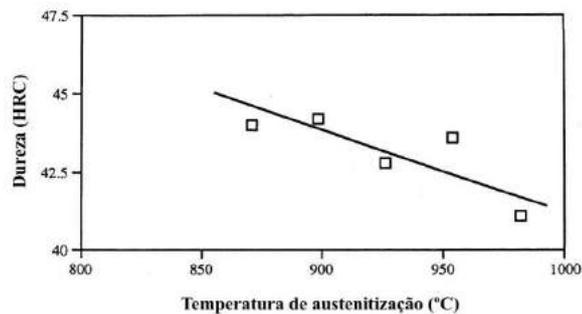
Fonte: Putatunda e Gadicherla, 1999

Em temperaturas mais altas de austenitização, a austenita torna-se mais estável, reduzindo a cinética de transformação do estágio I durante a austêmpera. A força de reação do estágio I decresce com aumento na temperatura de austenitização. Sendo assim, para altas temperaturas de austenitização, menor é a

nucleação de ferrita, conseqüentemente a matriz contém mais austenita retida (PUTATUNDA; GADICHERLA, 1999).

Apresentaram resultados de dureza Figura 20. Os autores afirmaram que o decréscimo na dureza com o incremento na temperatura de austenitização se dá pelo engrossamento da ferrita na microestrutura do material

Figura 20 Resultados de dureza após austenitização em temperaturas variadas e austêmpera em 302 °C por duas horas



Fonte: Adaptado de Putatunda e Gadicherla, 1999

Korichi e Priestner (1995) estudaram a decomposição de estruturas austemperadas em ferros fundidos nodulares. Os autores austenitizaram o ferro fundido bruto de fusão nas temperaturas de 870°C, 900°C, 950°C, 1000°C e 1050°C por uma hora. A composição química do material utilizado é demonstrada na Tabela 8.

Tabela 8 Composição química

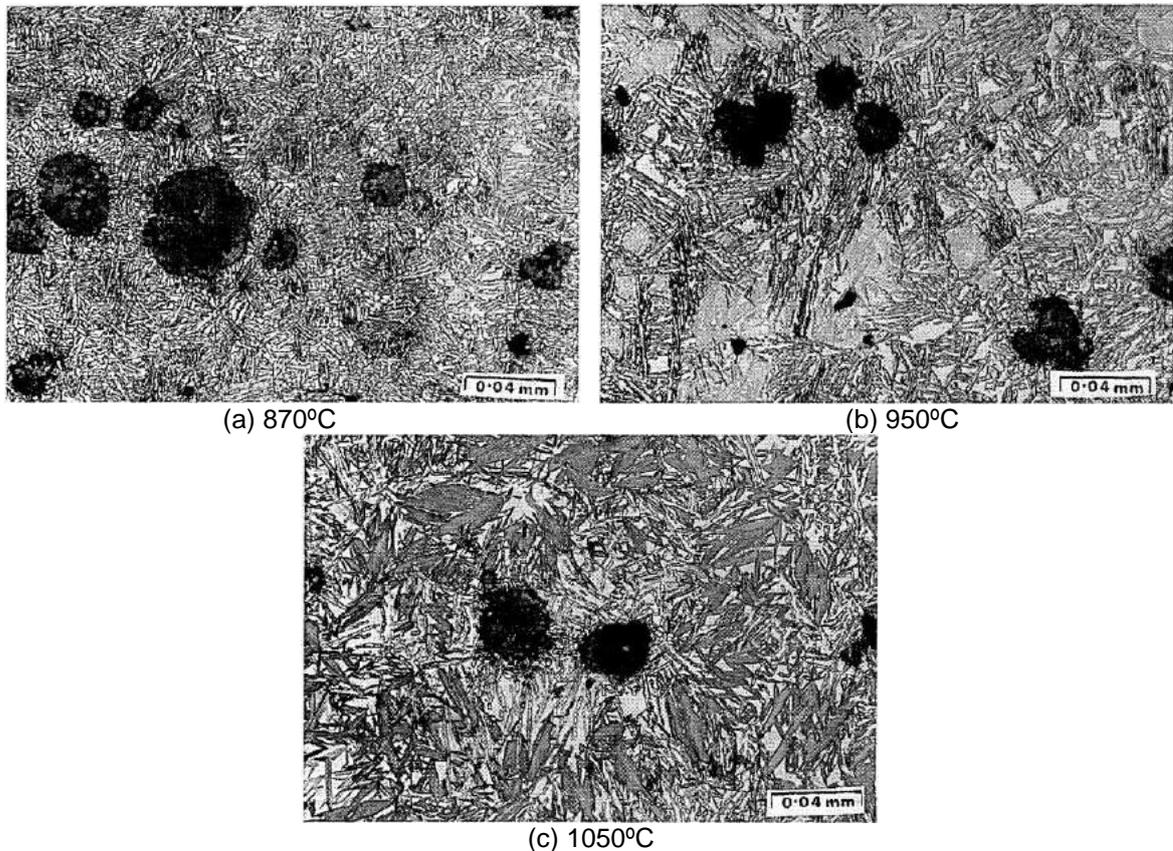
C (%)	Si (%)	Mn (%)	P (%)	Ni (%)
4,05	2,1	0,19	0,01	1,14

Fonte: Korichi e Priestner, 1995

Afirmaram que austenitizando-se o material a 870°C e posteriormente austemperando o material a 380°C por 45 minutos resulta em uma microestrutura com reação bainítica completa típica do estágio I, com a bainita fina e uniformemente distribuída (Figura 21 (a)). Austenitizando-se o material a 950°C aumenta-se a concentração de carbono na austenita, retardando o final do estágio I e aumenta-se o grau de heterogeneidade. A bainita se mostrou mais grosseira e localizou-se próxima a grafita esferoidal. A martensita e a austenita residual localizaram-se preferencialmente nos contornos de grãos bem como a segregação dos elementos de liga durante a solidificação. Com o aumento da temperatura de austenitização continuou o retardo do final do estágio I da bainita e o engrossamento

da transformação ferrítica (Figura 21 (b)). Austenitizando-se o material a 1050°C retardou-se a transformação bainítica de tal forma que, mesmo após 45 minutos a 380°C e posterior resfriamento a temperatura ambiente, formou-se uma grande quantidade de martensita a partir da austenita residual, localizada principalmente nos contornos de grãos (Figura 21 (c)).

Figura 21 Material austemperado a 380°C por 45 minutos em diferentes temperaturas de austenitização



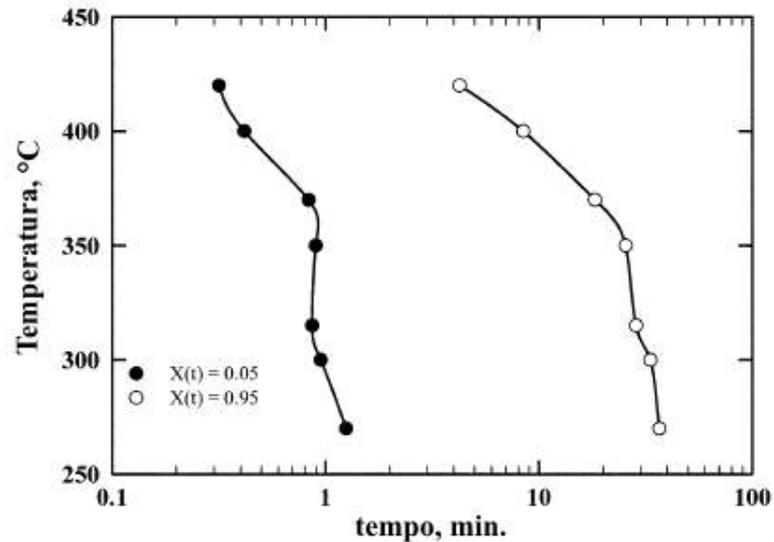
Fonte: Korichi e Priestner, 1995

2.3.2 Janela de processamento

Janela de processamento é o tempo associado à temperatura na austêmpera para que se obtenha 50% de ferrita acicular e 50% de austenita na microestrutura do ADI. Pérez et al. (2012) estudaram a cinética de transformação na austêmpera em ferros fundidos ligados e sem elementos de ligas por meio do método indireto de dilatométrica para as temperaturas de 420°C, 400°C, 370°C, 350°C, 315°C, 300°C e 270°C. Apresentaram a curva TTT para o material sem elementos de ligas conforme a Figura 22. Concluíram que a composição química tem um efeito significativo na

posição da curva no diagrama TTT. Afirmaram ainda que na presença de elementos de ligas, as curvas TTTs deslocam-se para direita.

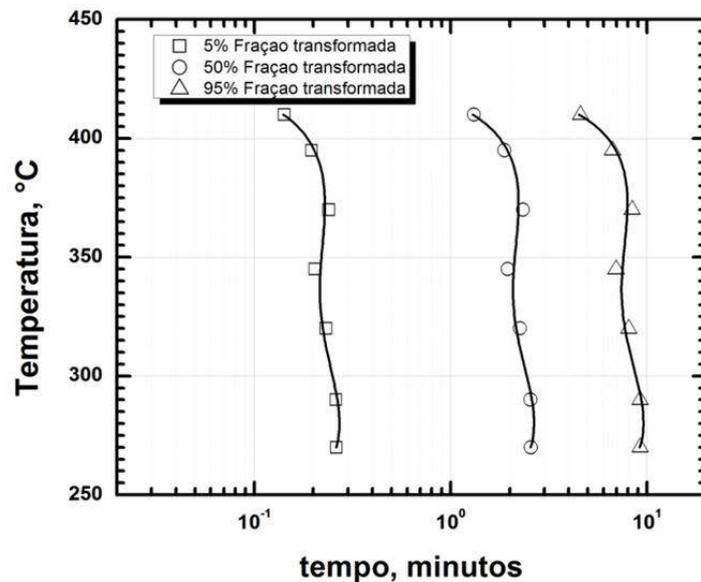
Figura 22 Curva TTT elaborada pelo método indireto de dilatométria



Fonte: Pérez et al. (2012)

França et al. (2012) obtiveram a curva TTT (Figura 23) para o ADI sem elementos de ligas por meio do método indireto de dureza nas temperaturas de 420°C, 390°C, 345°C, 320°C, 290°C e 270°C. Concluíram que o tempo máximo para o estágio I é de 10 minutos.

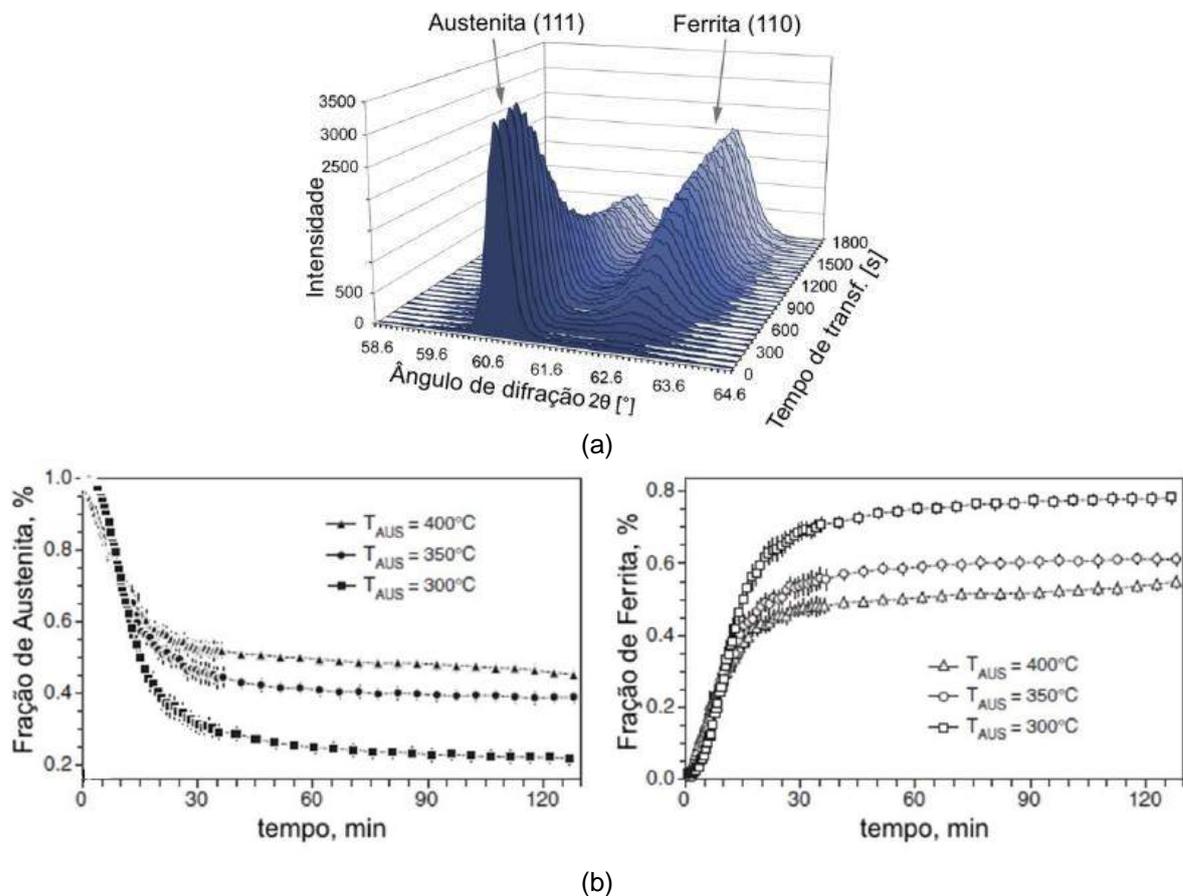
Figura 23 Curva TTT elaborada pelo método indireto de dureza



Fonte: França et al., 2012

Meier et al. (2013) estudaram a cinética de transformação da austêmpera no ferro fundido ligado com 0,42% Mn e 0,72%, “*in-situ*”, por difração de nêutrons, nas temperaturas de austêmpera de 400°C, 350°C e 300°C. Apresentaram a evolução na transformação da austenita em ferrita ($\gamma \rightarrow \alpha + \gamma_{HC}$) de acordo com a Figura 24 e concluíram que a altas temperaturas de austêmpera, a reação de transformação ocorre quase que imediatamente após o resfriamento da austenita e a redistribuição do carbono praticamente coincide com a transformação de fase. Concluíram também que a transição para o estágio II ($\gamma_{HC} \rightarrow \alpha + \text{carbonetos}$) ocorre em $T_{AUS}=400^\circ\text{C}$. À temperatura $T_{AUS}=300^\circ\text{C}$ a transformação de fase ocorre à mesma taxa de transformação de altas temperaturas. Entretanto, a redistribuição do carbono na austenita é retardada e ocorre após 15 minutos do resfriamento da austenita.

Figura 24 Evolução da transformação da austenita em ferrita



Fonte: Meier et al., 2012

2.3.3 Ferrita acicular

O termo acicular significa em forma de agulha e geralmente aceito que tem, em três dimensões, uma morfologia de placas finas e lenticulares. Experiências de seccionamento em série com uma resolução de profundidade de aproximadamente 0,5 μm , confirmaram que a forma é uma ripa ou uma placa, com o comprimento, largura e espessura normalmente inferior a 36, 6 e 3 μm , respectivamente (WU, 2006).

Embora as placas sejam nucleadas de forma heterogênea em inclusões não metálicas, a probabilidade de se observar uma inclusão em qualquer placa é pequena. A probabilidade é aproximadamente a razão entre o volume da inclusão e o volume da placa de ferrita acicular. O volume típico de uma placa de ferrita acicular é de aproximadamente 10^{-16} m^3 enquanto o volume de uma inclusão é aproximadamente 4×10^{-20} m^3 , de modo que aproximadamente em 7,4% das placas possam exibir a nucleação das partículas. Melhores estimativas que levam em conta a anisotropia da placa de forma a aumentar este valor para aproximadamente 13%. É provável também que a formação das placas a partir de partículas estimule a nucleação de novas placas, efeito conhecido como autocatálise. A fração das placas, portanto, não é diretamente associada com a nucleação de partículas não metálicas (BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006).

Pérez et al. (2002) estudaram o revenimento nas temperaturas de 300°C, 400°C, 500°C, 600°C, and 700°C de duas ligas de ADI austemperadas a 370°C e 315°C por duas horas. As composições químicas dos ferros fundidos são mostradas na Tabela 9.

Tabela 9 Composição química dos materiais

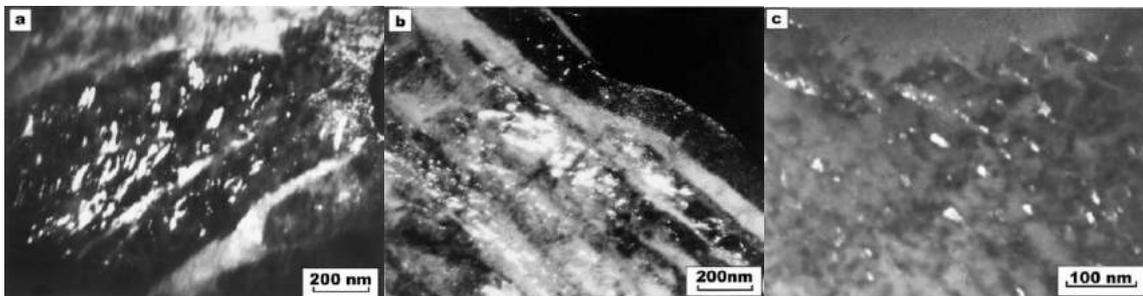
Material	C	Si	Mn	S	P	Mg	Ni	Cu	Mo
Ferro sem elementos de ligas (H1)	3,72	2,26	0,24	0,028	0,017	0,033	-	-	-
Ferro ligado ao Ni-Cu-Mo (H2)	3,66	2,23	0,26	0,015	0,024	0,047	1,02	0,66	0,26

Fonte: Pérez et al., 2002

A análise das imagens em Microscópio Eletrônico de Transmissão revelou que além da ausferrita, foram encontrados precipitados de carbonetos de estrutura cristalina ortorrômbica do tipo η que precipitaram dentro das placas de ferrita, assim como na interface α/γ tanto em H1 quanto em H2 austemperados a 370°C (Figura 25 a). Apenas carbonetos do tipo ε foram observados, principalmente dentro das placas

de ferrita que precipitaram no estágio I, na liga H2 austemperada a 315°C (Figura 25 b). O fato que nenhum outro tipo de carboneto precipitar antes de 120 minutos é devido ao decréscimo na cinética do estágio I e atraso no início do estágio II causado pela adição de elementos de ligas. Por outro lado, no ferro fundido sem elementos de ligas austemperado a 315°C (H1), carbonetos tipo ϵ precipitaram em tempos curtos, desaparecendo antes de 120 minutos, o que indica que o estágio II foi alcançado pela precipitação de carbonetos monoclinicos do tipo Hägg (χ) (Figura 25 c)).

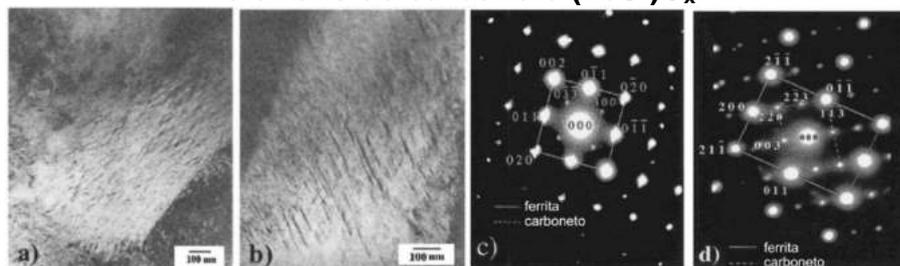
Figura 25 Imagens feitas em Microscópio Eletrônico de Transmissão mostrando a) carbonetos tipo η , b) carbonetos tipo ϵ e c) carbonetos tipo χ



Fonte: Pérez et al., 2002

Yescas e Bhadeshia (2002) afirmam que assim como na bainita, na ferrita acicular são encontrados carbonetos de transição ϵ e outros localizados dentro das placas de ferrita. No ADI composto por 3,5% de Fe, 2,55 de Si, 0,55% de Mn, 0,15% de Mo e 0,31% de Cu, austenitizado a 950°C e austemperado a 250°C por 50 minutos e 90 minutos, foram encontrados carbonetos τ com estrutura ortorrômbica e parâmetros de rede $a=14,8\text{Å}$, $b=11,4\text{Å}$ e $c=8,5\text{Å}$ (Figura 26 a) e c)) e carbonetos identificados como carbonetos de silício do tipo $(\text{FeSi})\text{C}_x$ também com estrutura ortorrômbica com parâmetros de rede $a=6,5\text{Å}$, $b=7,7\text{Å}$ e $c=10,4\text{Å}$ (Figura 26 b) e d)).

Figura 26 Micrografias feitas em MET mostrando a) carbonetos τ , carbonetos do tipo $(\text{FeSi})\text{C}_x$, b) difração de elétrons do carboneto τ e d) difração de elétrons do carboneto $(\text{FeSi})\text{C}_x$



Fonte: Yescas e Bhadeshia, 2012

2.3.3.1 Mecanismo de transformação

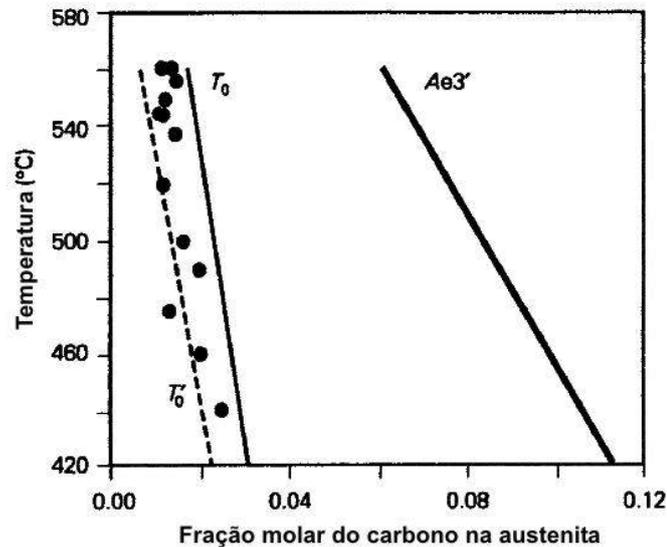
Ferrita acicular e bainita são em muitos aspectos semelhantes em seus mecanismos de transformação. Suas microestruturas diferem em detalhes porque a bainita cresce em feixes como uma série de placas paralelas que emanam do contorno de grão da austenita, enquanto que as plaquetas de ferrita acicular nucleiam intragranularmente em locais pontuais inibindo a formação de placas paralelas.

O crescimento tanto da bainita quanto da ferrita acicular provoca um plano invariante de tensões com várias componentes de cisalhamento. Conseqüentemente, as placas de ferrita acicular não podem cruzar os contornos dos grãos austeníticos, porque o movimento coordenado de átomos implícitos na mudança de forma não pode, em geral, ser sustentada através de grãos em diferentes orientações cristalográficas. A estrutura da ferrita acicular é gerada através da deformação da austenita, para que os solutos da liga de ferro sejam capazes de se difundir no decurso da transformação. Portanto, a concentração dos elementos de liga substitucionais não varia durante o crescimento da ferrita acicular.

A deformação que transforma a austenita em ferrita acicular ocorre em determinados planos e direções, de modo que a estrutura e orientação da ferrita estão intimamente relacionados com a da austenita. Isto resulta que as placas de ferrita acicular, como a bainita, terem uma relação de orientação com a austenita.

Durante a transformação isotérmica, a reação da ferrita acicular cessa quando a concentração de carbono da austenita remanescente faz com que seja impossível decompor-se, sem difusão. Isto implica que as placas de ferrita acicular crescem supersaturadas de carbono, mas o excesso de carbono é, pouco depois, rejeitado na austenita restante. Isto é o fenômeno de reação incompleta onde a austenita nunca atinge a sua composição de equilíbrio desde que a reação cessa na curva T_0 do diagrama de fases (Figura 27). Logo, a ferrita acicular não pode ser formada em temperaturas acima da temperatura de formação da bainita (BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006).

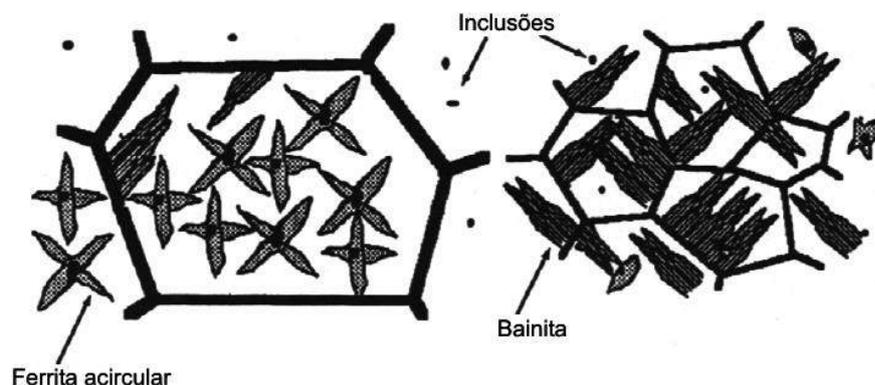
Figura 27 Dados experimentais em que a austenita se transforma isotermicamente em ferrita acicular, mostrando que a reação é interrompida quando a concentração de carbono da austenita atinge a curva T_0



Fonte: Bhadeshia e Honeycombe, 2006

De acordo com Bhadeshia e Honeycombe (2006), Costa e Silva e Mei, (2010), a ferrita acicular e a bainita têm estruturas muito semelhantes, diferindo uma da outra pela nucleação. A bainita nucleia a partir do contorno de grão e cresce em direção ao centro. Já a ferrita acicular nucleia a partir de inclusões (centro do grão) e cresce em direção ao contorno de grão (Figura 28).

Figura 28 Nucleação e crescimento da ferrita acicular e da bainita



Fonte: Adaptado de Badu e Bhadeshia, 1991; Bhadeshia e Honeycombe, 2006; Costa e Silva e Mei, 2010

2.3.4 Austenita retida

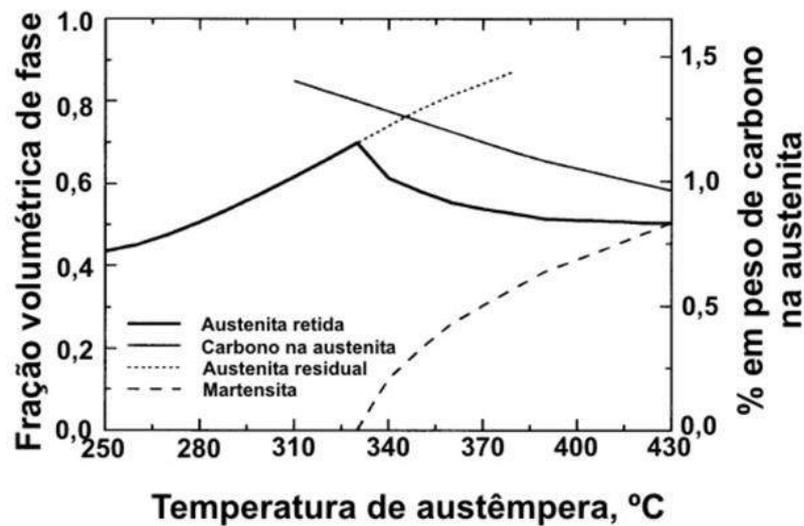
No ADI, a austenita é obtida durante a austenitização do ferro nodular. Em função da temperatura de austenitização, ocorre a variação do teor de carbono

contido na austenita. Quando ocorre a transformação da ferrita bainita, a austenita remanescente enriquece de carbono, reduzindo a força motriz, o que irá provocar uma estrutura mais grosseira. Quando há o equilíbrio da transformação bainítica e a mesma cessa, a austenita que está rica em carbono conseqüentemente fica retida na estrutura em temperatura ambiente. É possível se ter uma fração de austenita retida na estrutura, porém a austenita residual pode se transformar em martensita durante o resfriamento ou mesmo em temperatura ambiente, através de trabalhos mecânicos, como a usinagem. A austenita cresce com uma forma equiaxial quando a microestrutura inicial é perlita e na forma de camadas entre planos quando a microestrutura inicial for bainita ou martensita (BHADESHIA, 2001; PUTATUNDA; KESANI; TACKETT; LAWES, 2006).

Aumentando-se a temperatura de austenitização produz-se um aumento da quantidade de carbono na austenita e assim aumenta-se o volume de fração de austenita retida, sendo desejável que esta quantidade esteja maximizada na microestrutura. Porém, a força impulsora do processo do Estágio I diminui com o aumento da temperatura de austenitização, retardando o processo de austêmpera. Além disso, a austenitização a altas temperaturas propicia a formação de uma considerável quantidade de martensita nos interiores dos grãos austeníticos, reduzindo a ductilidade e tenacidade, o que não é desejável. Por esta razão, prefere-se realizar a austenitização em temperaturas menores, obtendo-se uma estrutura mais refinada (PRASAD; PUTATUNDA, 2003).

Yescas e Bhadeshia (2002) mostraram que a curva do gráfico do volume de austenita retida em função da temperatura de austêmpera se comporta por meio de pico (Figura 29). Concluíram que este comportamento pode ser compreendido em termos de dois efeitos concorrentes. O primeiro é que a formação da bainita enriquece a austenita residual, de modo que mais austenita é retida durante o resfriamento até à temperatura ambiente. O segundo efeito domina as temperaturas de transformação da bainita inferior, porque a própria formação da bainita deixa menos austenita disponível para a retenção. Concluíram também que pela observação da região de bainita inferior, a quantidade de carbono retido na matriz ferrítica/bainítica aumenta à medida que a temperatura de transformação é reduzida abaixo dos 350 °C.

Figura 29 Gráfico da fração volumétrica de fase e % de carbono na austenita versus temperatura de austêmpera



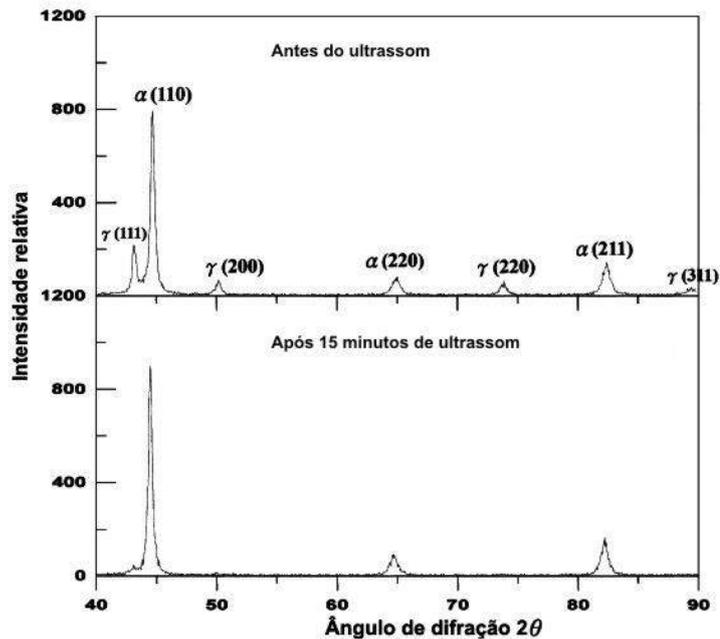
Fonte: Yescas e Bhadeshia, 2002

2.3.4.1 Transformação da austenita retida por solicitação mecânica

A transformação de austenita em martensita por deformação plástica tem sido extensivamente estudada em aços inoxidáveis austeníticos, entretanto, pouco se tem notícia de estudos sobre a transformação da austenita retida em martensita por solicitação mecânica e seus efeitos na microestrutura e dureza no ADI de baixa liga (MOORE; RUNDMAN; ROUNS, 1984). No decurso de ensaios de resistência à fratura de ADI da região bainita superior, que contém elevado volume de austenita retida, foi relatada a ocorrência da transformação da austenita em martensita por solicitação mecânica, $\gamma_r \rightarrow \alpha'$ (*martensita*), elevando desta forma, a resistência do ADI em relação ao ADI convencional (ARANZABAL et al., 1992).

Wu, Chen e Shih (2002) estudaram a transformação da austenita retida em martensita no ADI austemperado a 320°C e 360°C. Foi preparado um equipamento de limpeza por ultrassom com 500 ml de fluido a base de água, tipicamente 5% de óleo em água. O equipamento foi configurado para ter a vibração por ultrassom em 46 kHz, com intervalos de 5 minutos. As mudanças de fase foram mensuradas em difratômetro de raios-X (Figura 30).

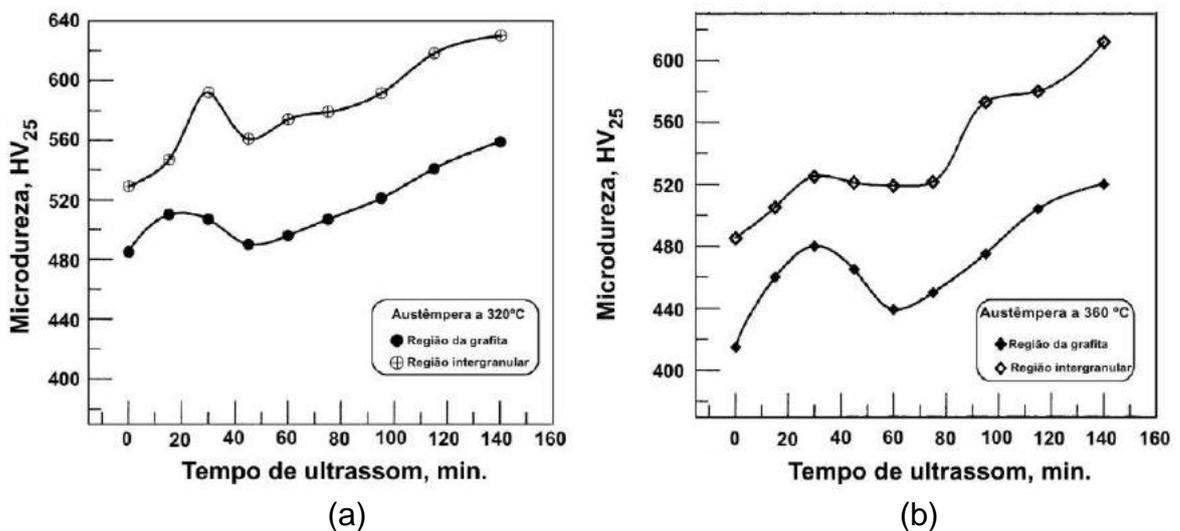
Figura 30 Perfil da difração de raios-X antes e após 15 minutos de ultrassom



Fonte: Wu, Chen e Shih, 2002

As durezas Vickers, com carga de 25 g, foram mensuradas nas áreas próximas à grafita (Figura 31 (a)) e nas regiões intergranulares (Figura 31 (b)).

Figura 31 Perfis de microdureza em função do tempo de exposição ao ultrassom para o ADI austemperado a (a) 320°C e (b) 360°C



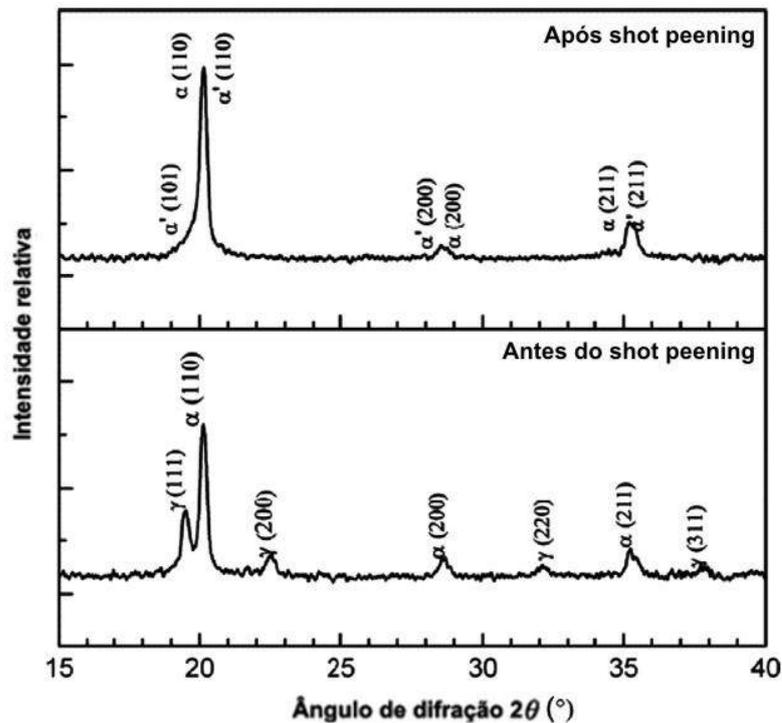
Fonte: Wu, Chen e Shih, 2002

Concluíram que a densidade de energia de impacto do ultrassom sobre a superfície do ADI variou de $5 \times 10^3 \text{ J/m}^3$ a $9,2 \times 10^4 \text{ J/m}^3$. Já a energia estimada necessária para nucleação homogênea da martensita é de aproximadamente

$8,6 \times 10^7 \text{ J/m}^3$. Afirmaram que a energia de nucleação para formação da martensita é muito menor que a estimada.

Zammit et al. (2013) estudaram o efeito do tratamento superficial de “*shot peening*” na superfície e no desgaste do ADI. O experimento foi realizado com a usinagem de discos com ϕ 5 mm. Foram austenitizados a 900°C por uma hora e austemperados a temperatura de 360°C por 60 minutos. Metade dos discos foram submetidos ao tratamento superficial de “*shot peening*” usando granalhas S330, intensidade almen de 0,38mmA com distância de 90 mm e ângulo de impacto de 90° . Apresentaram como resultado de difração de raios-X na superfície de acordo com a Figura 32.

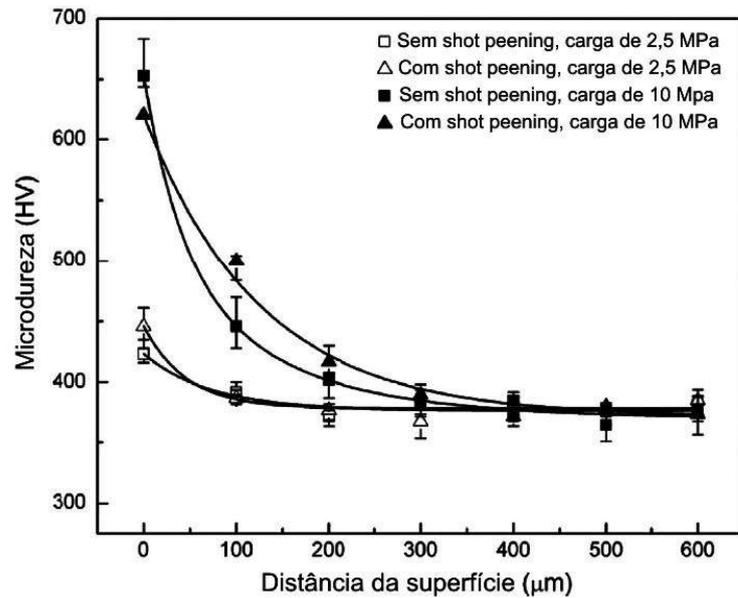
Figura 32 Perfil da difração de raios-X antes e após o “*shot peening*”



Fonte: Zammit et al., 2013

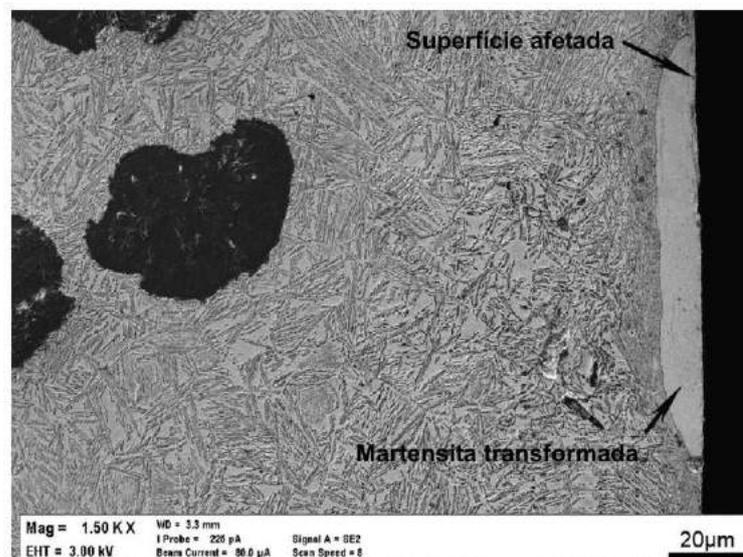
Depois realizaram o ensaio de pino sobre disco com cargas de 2,5MPa e 10MPa. Após o pino sobre disco, cortaram seção transversal do pino e realizaram ensaio de microdureza (Figura 33) e microscopia óptica (Figura 34).

Figura 33 Microdureza da seção transversal do disco após ensaio de pino sobre disco



Fonte: Zammit et al., 2013

Figura 34 Microscopia óptica da seção transversal do disco após ensaio de pino sobre disco com carga de 10 MPa



Fonte: Zammit et al., 2013

Concluíram que a na superfície houve aumento na dureza devido a transformação da austenita retida em martensita.

2.3.5 Efeito do revenimento no ADI

Massone, Boeri e Sikora (1996) estudaram a decomposição da austenita enriquecida de carbono no ADI no revenimento. A composição química do material

consistiu de 3,13% C, 2,52% Si, 0,68% Cu, 0,26% Mn e 0,52% Ni. Separaram as amostras em lotes designados por A, B e C e trataram termicamente o material de acordo com a Tabela 10. O lote A permaneceu no banho de austêmpera (360°C) por até 170 horas, enquanto as amostras B foram resfriadas após a austêmpera de 360°C por 120 minutos e reaquecidas na temperatura de 360°C por até 170 horas.

Tabela 10 Tratamentos térmicos

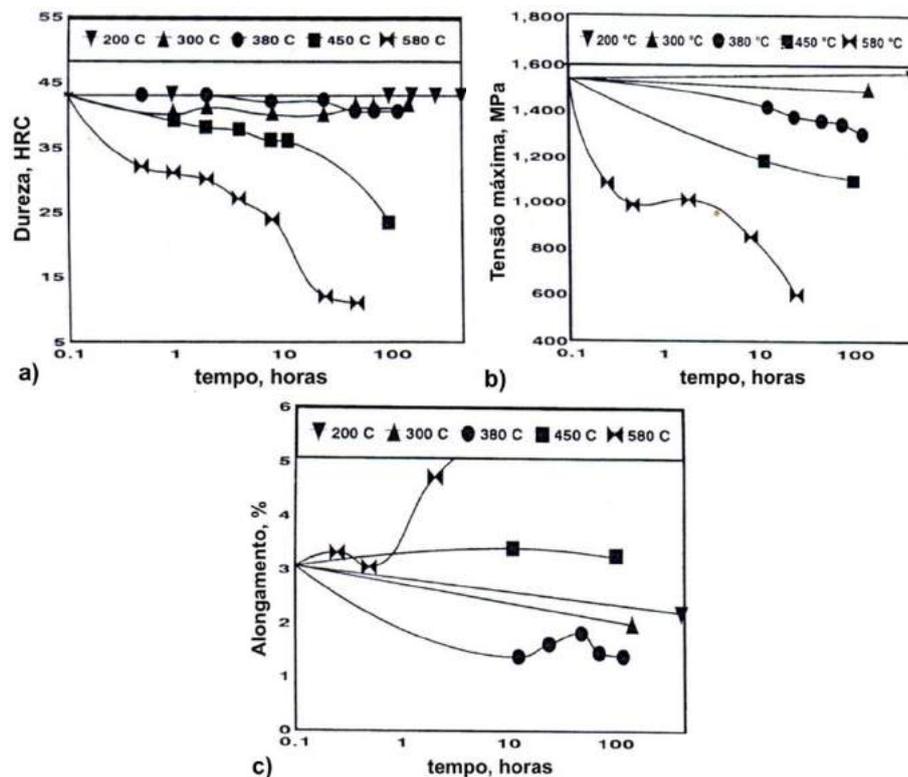
Grupo	Tratamento térmico		Tratamento subsequente a 360°C (horas)				
	Austenitização	Austêmpera	24	48	72	120	170
A	920°C – 90'	360°C	A1	A2	A3	A4	A5
B	920°C – 90'	360°C – 120' e resfriamento	B1	B2	B3	B4	B5

Fonte: Massone, Boeri e Sikora, 1996

As amostras C foram austenitizadas a 920°C por 90 minutos, austemperadas a 280°C por 120 minutos e finalmente revenidas a 200°C, 300°C, 380°C, 450°C e 580°C por 456 horas.

Apresentaram o perfil de dureza, tensão máxima e alongamento para amostras C de acordo com a Figura 35.

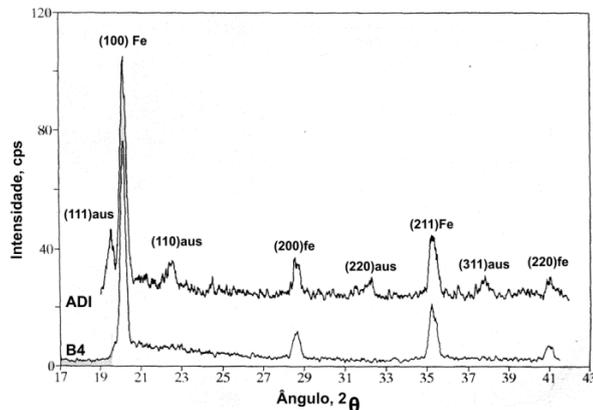
Figura 35 Resultados dos ensaios de dureza (a), tensão máxima (b) e alongamento (c)



Fonte: Massone, Boeri e Sikora, 1996

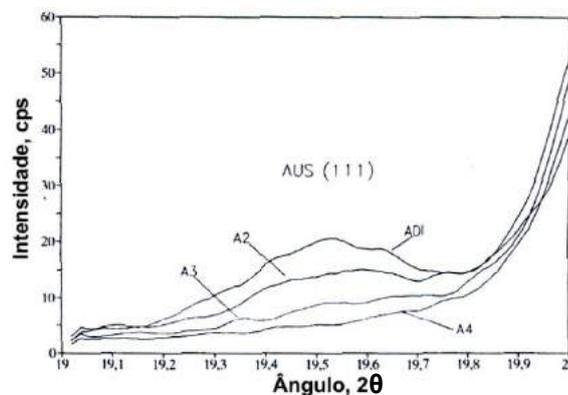
Apresentaram resultado de difração de raios-X para amostra de ADI e amostra B4 conforme Figura 36 e estudaram a decomposição da austenita no pico (111) para o ADI e amostras A de acordo com a Figura 37.

Figura 36 Difração de raios-X



Fonte: Massone, Boeri e Sikora, 1996

Figura 37 Evolução da difração de raios-X da austenita (111) para amostras do grupo A

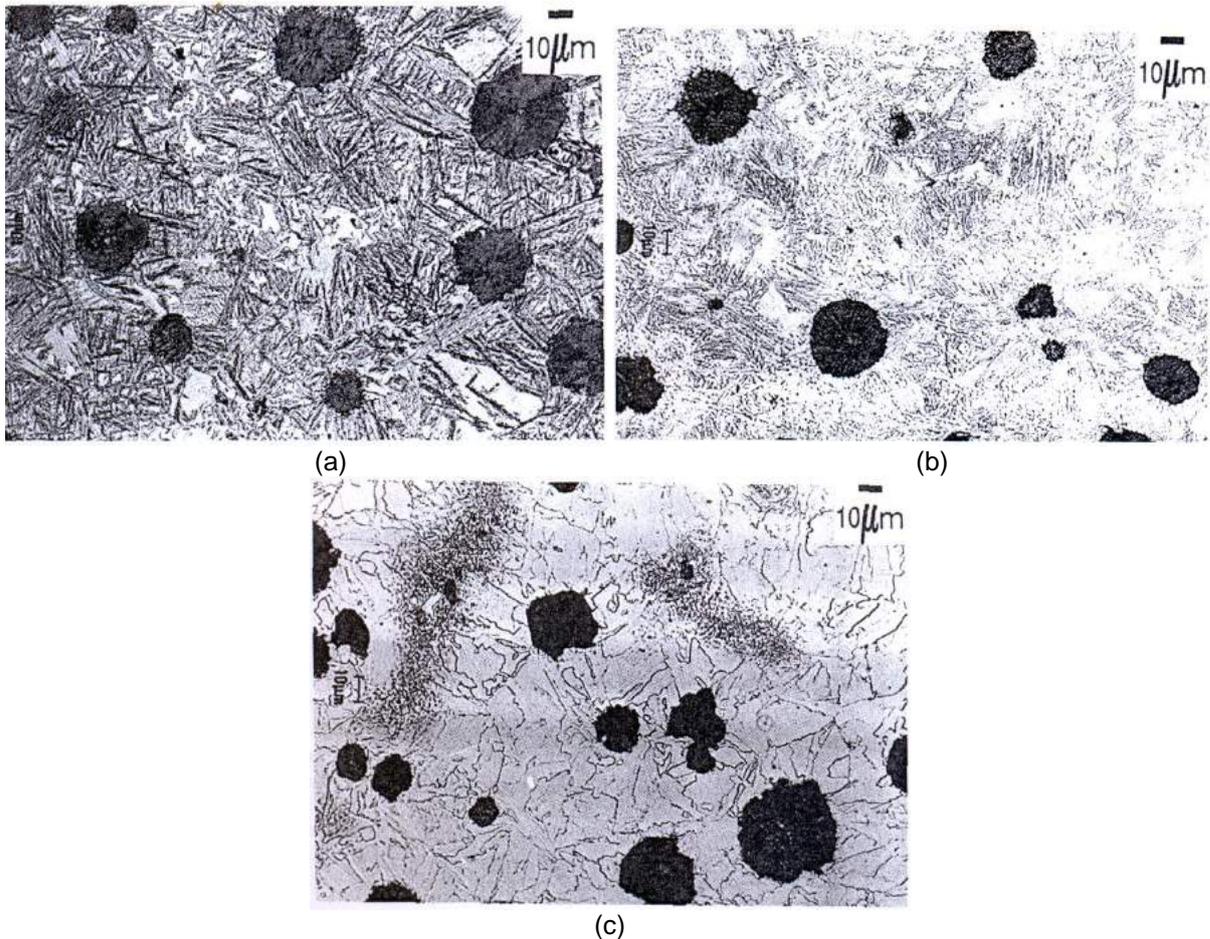


Fonte: Massone, Boeri e Sikora, 1996

Apresentaram micrografias para o ADI, amostra B5 e C revenida por 24 horas a 580°C de acordo com a Figura 38. Concluíram que os ensaios mecânicos, as metalografias e as análises de difração de raios-X mostraram que o progresso da decomposição da austenita enriquecida de carbono foram similares nas amostras A e B. Concluíram também que, pelas análises feitas por difração de raios-X, a decomposição da austenita enriquecida de carbono no revenimento a 360°C por 120 minutos cai a valores não detectáveis pelo difratômetro. Afirmaram que pelas análises metalográficas, a decomposição da austenita induz a precipitação de uma fina fase dispersa (presumivelmente carbonetos), que não puderam ser detectados

pela difração de raios-X. Afirmaram ainda que as propriedades mecânicas das amostras C revenidas a 200°C por 456 horas não foram afetadas e o revenimento a altas temperaturas e tempos elevados ferritiza a microestrutura.

Figura 38 Micrografias do ADI (a), amostra B5 (b) e C revenida por 24 horas a 580°C (c)

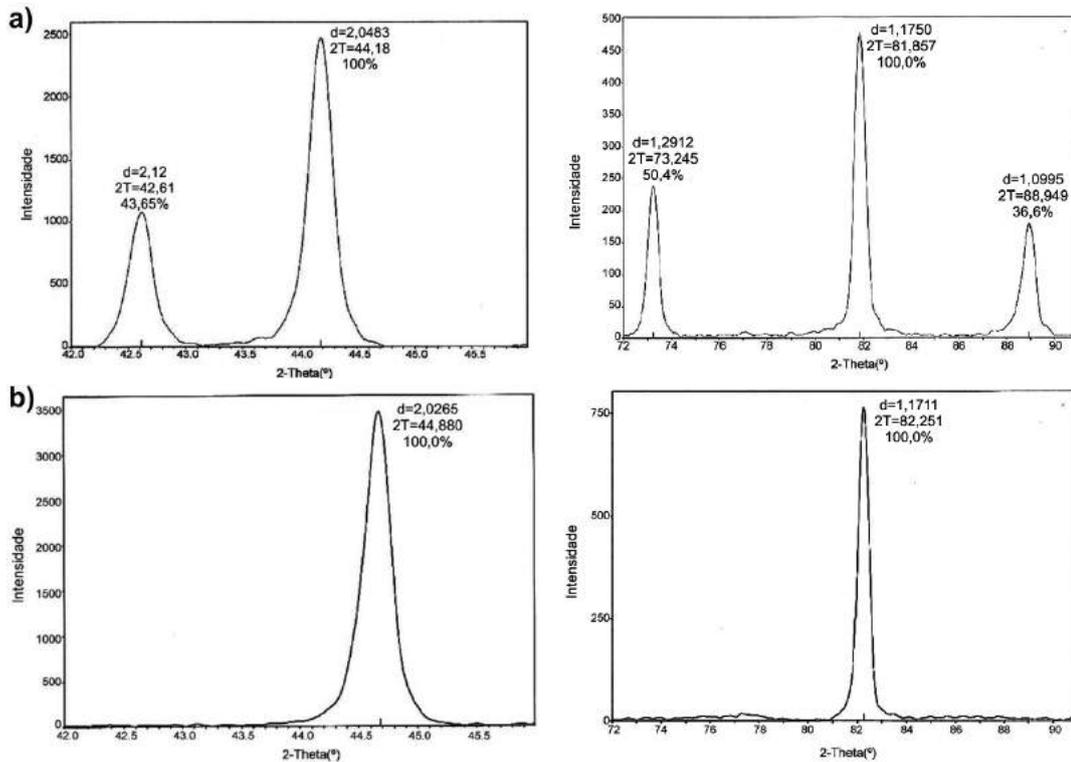


Fonte: Massone, Boeri e Sikora, 1996

Putatunda et al. (2006) propuseram o desenvolvimento do ADI livre de austenita. A justificativa para tal é a instabilidade mecânica da austenita durante a usinagem, que pela transformação mecânica ($\gamma \rightarrow \alpha'$) diminui a vida útil das ferramentas durante a usinagem. Foi utilizado um ferro fundido nodular com a seguinte composição química: 3,45% C, 2,48% Si, 0,4% Mn, 1,5% Ni, 0,5% Mo e 0,3% Cu. O ferro fundido foi austenitizado em 927°C por 2 horas, seguido de austêmpera nas temperaturas de 260°C, 316°C e 385°C por 2 horas. Após a austêmpera o ADI passou por revenimento na temperatura de 484°C por 2 horas.

Fizeram difração de raios-X nos ângulos 2θ de 42° a 48° e de 72° a 92° . Os resultados para amostra austemperada são mostrados na Figura 39 (a) e austemperada e revenida a 484°C por duas horas na Figura 39 (b).

Figura 39 Difração de raios-X de amostra austemperada (a) e austemperada a 385°C por 2 horas e revenida a 484°C por duas horas (b)



Fonte: Putatunda et al., 2006

Observaram que os picos presentes na amostra austemperada referentes a austenita, (111) e (220) não se mostraram presentes após o revenimento a 484°C por duas horas, o que evidencia a decomposição da austenita.

Apresentaram a as distâncias interplanares das amostras austemperadas e revenidas conforme Tabela 11.

Tabela 11 Distâncias interplanares das amostras austemperadas e austemperadas e revenidas a 384°C por 2 horas

Tratamento térmico		Distância interplanar (nm)
927°C/2h-385°C/2h	Sem revenimento	$43,12 \pm 1,8$
	Revenido	$22,34 \pm 2,6$
927°C/2h-316°C/2h	Sem revenimento	$27,35 \pm 1,7$
	Revenido	$21,09 \pm 2,2$
927°C/2h-260°C/2h	Sem revenimento	$17,38 \pm 3,3$
	Revenido	$14,54 \pm 1,8$

Fonte: Putatunda et al., 2006

Observaram que as amostras austemperadas na temperatura de 260°C a estrutura ferrítica é muito mais fina que as austemperadas a 316°C e 385°C. Justificaram porque a altas temperaturas, a decomposição da austenita em ferrita ocorre principalmente devido a diferença da energia livre no sistema. A austenita no estado metaestável decompõe-se por difusão e o carbono rejeitado pela ferrita precipita nos contornos de grãos adjacentes à grafita. Afirmaram que esse processo geralmente ocorre em ferros fundidos não ligados a 385°C e que este processo é similar à reação do estágio II, que é acelerado em altas temperaturas.

Apresentaram também resultados de durezas das amostras austemperadas e austemperadas e revenidas de acordo com a Tabela 12.

Tabela 12 Durezas do ADI e ADI revenido

Tratamento térmico		Dureza (HRC)
927°C/2h-385°C/2h	Sem revenimento	30,1 ± 0,4
	Revenido	35,0 ± 1,3
927°C/2h-316°C/2h	Sem revenimento	41,2 ± 0,3
	Revenido	36,9 ± 0,1
927°C/2h-260°C/2h	Sem revenimento	46,9 ± 0,15
	Revenido	39,1 ± 0,6

Fonte: Putatunda et al., 2006

Mostraram que a dureza do material aumenta com o decréscimo na temperatura de austêmpera nas amostras não revenidas. Justificaram que com o aumento do teor austenita na microestrutura e o engrossamento do grão, em temperaturas mais altas, esses dois fatores impactam no decréscimo da dureza e resistência. Justificaram o aumento da dureza na amostra austemperada a temperatura de 385°C por duas horas e revenida, possivelmente pela precipitação de carbonetos.

Estudaram também os efeitos do revenimento nos ensaios de tração. Apresentaram os resultados de limite de resistência (LR), limite de escoamento (LE) e alongamento (Along.) de acordo com a Tabela 13.

Tabela 13 Propriedades mecânicas do ADI e ADI revenido

Tratamento térmico		LR (MPa)	LE (Mpa)	Along. (%)
927°C/2h-385°C/2h	Sem revenimento	1069,1 ± 32,2	868,1 ± 13,5	13,7 ± 3,9
	Revenido	1104,2 ± 18,9	776,1 ± 91,8	3,4 ± 1,9
927°C/2h-316°C/2h	Sem revenimento	1264,1 ± 78,0	1031,3 ± 13,9	4,4 ± 1,2
	Revenido	1105,1 ± 8,9	1033,8 ± 1,7	0,9 ± 0,2
927°C/2h-260°C/2h	Sem revenimento	1446,4 ± 197,3	1126,2 ± 13,5	2,6 ± 1,1
	Revenido	1333,9 ± 47,1	1165,8 ± 33,7	3,4 ± 1,9

Fonte: Putatunda et al., 2006

Justificaram o aumento do limite de resistência e limite de escoamento com a diminuição da temperatura de austêmpera com os mesmos fundamentos do aumento da dureza. Observaram que a ductilidade do material cresce com o aumento da temperatura de austêmpera. Afirmaram que tal comportamento não se justifica apenas pela presença maior da austenita, mas sim pelo fato que estruturas CFC (austenita) possuem mais sistemas de escorregamento que a estrutura CCC (ferrita).

Finalmente concluíram que foi possível a elaboração do ADI livre de austenita pelo revenimento em 484°C por duas horas. Afirmaram que as amostras austemperadas a 260°C e revenidas a 484°C por duas horas não tiveram redução nas propriedades mecânicas. Observaram que as amostras austemperadas a 385°C e revenida a 484°C por duas horas tiveram uma drástica redução na ductibilidade.

2.3.6 Efeito do revenimento na grafita

Especialmente para o ferro fundido nodular, pela sua elevada tendência à grafitação, Rundman (1991) e Henke (1978) apresentam uma complicação que pode ocorrer a elevadas temperaturas de revenido. Rundman (1991) a classifica como um segundo estágio de revenido. No primeiro estágio de revenido, segundo o autor, ocorre precipitação de carbonetos da mesma forma do que para os aços. Porém, o segundo estágio envolve a nucleação e o crescimento de pequenas esferas de grafita secundária. Henke (1978) explica que, a altas temperaturas, os carbonetos aciculares segregados a partir da martensita se decompõem em grafita.

A grafitação é normalmente evitada por afetar propriedades como dureza, resistência e também alongamento, pois atua fragilizando o material. Segundo Guesser (1993), pequenos alvéolos são formados sobre as partículas de grafita secundária, reduzindo a temperatura de transição do material e o alongamento pela facilidade de formação de fratura dúctil. Esse fenômeno pode ocorrer a partir de 500°C, dependendo também do número de nódulos da microestrutura inicial, dos elementos de liga do ferro fundido e do tempo de revenido (HENKE, 1978; RUNDMAN, 1991). Portanto, Henke (1978) adverte que para que a grafita secundária seja evitada, temperaturas de revenido acima de 550°C não devem ser adotadas, bem como teores de silício maiores do que 2%.

2.3.6.1 Grafitação secundária em ferro fundido nodular

Após a solidificação dos ferros fundidos, à medida que a temperatura se reduz abaixo da temperatura eutética, pode ocorrer a precipitação de grafita a partir de austenita. Na temperatura eutetóide, pode haver a formação de grafita, na decomposição de austenita em ferrita e grafita, quando a cementita é desestabilizada. Por meio de tratamento térmico de grafitação, na faixa de 700°C, também se forma grafita a partir da cementita da perlita.

Burke (1960) explica que essa grafitação pode ocorrer de diversas formas para ferros fundidos nodulares. Uma delas é a partir da precipitação do carbono solúvel na austenita diretamente a partir da austenita durante o resfriamento. De outra forma, também pode haver a decomposição de matrizes perlíticas, bainíticas ou martensíticas em grafita secundária e ferrita, por tratamento de recozimento abaixo da temperatura eutetóide. Burke (1960) acrescenta que a grafitação secundária a partir da perlita e da austenita se dá pelo crescimento dos nódulos primários de grafita (deposição do carbono sobre partículas pré-existent), enquanto que a decomposição da martensita resulta na formação de novos nódulos.

A formação da grafitação secundária a partir da martensita em ferro fundido nodular advém de aglomerados de carbono precipitado que coalescem e formam as partículas esféricas de grafita. Askeland e Farinez (1979) confirmaram que as partículas de grafita são formadas a partir da cementita formada no revenido e não diretamente a partir da martensita. Explicaram que a cementita se esferoidiza e cresce, enquanto a ferrita sofre recuperação, produzindo grãos alongados e finalmente recristaliza, produzindo grãos equiaxiais, a temperaturas acima de 600°C. Em regiões propícias, ocorre a nucleação da grafita secundária. Assim que a cementita grafitiza, o carbono precipita formando pequenos aglomerados nas regiões de nucleação. Com o tempo, esses aglomerados coalescem e produzem as partículas esféricas de grafita secundária. Mesmo após uma reaustenitização, essas partículas permanecem parcialmente estáveis (RUNDMAN; ROUNS, 1982; ASKELAND; FARINEZ, 1979).

De forma similar, os estudos de Chakrabarti e Das (1975) mostraram que os carbonetos precipitados durante o primeiro estágio de revenido decompõem-se em ferrita e grafita. Analisaram imagens de amostras revenidas a 500°C nos primeiros estágios de revenido que revelaram precipitados em forma de discos finos e

presença de esferóides de forma bem definida. Os discos finos são provavelmente partículas de carboneto, enquanto que os esferóides são nódulos de grafita secundária. Para um período maior de revenido, 96 horas, a microestrutura formada consistiu em esferóides e, ao fundo, o precipitado de discos finos. Isso indica que as partículas de carboneto se dissolveram na matriz de ferrita. Concluíram que o carbono liberado adiciona-se aos nódulos presentes. Assim sendo, diferindo de Burke (1960), os autores constataram que as grafitas formadas precipitam-se tanto nos nódulos pré-existentes como formam novos nódulos de grafita secundária.

Em um tratamento de revenido de 15 minutos a 680°C, Chakrabarti e Das (1975 apud Burke, 1960) verificaram junto aos nódulos de grafita secundária uma profusão de partículas como pequenos pontos, os quais os autores identificaram como partículas de carboneto. Foram observados halos ao redor dos nódulos, mostrando que estão em processo de dissolução na matriz.

Vários mecanismos de formação das partículas de grafita secundária são explicados na literatura. Um dos primeiros é sugerido por Danko e Libsch (1955 apud Burke, 1960) e Askeland & Farinez (1979). Os autores relatam sobre carbonetos extremamente finos que precipitam durante a têmpera. São encontrados dois tipos de carbonetos, os situados nos núcleos das dendritas, ricos em silício e os situados nas zonas interdendríticas, sendo predominantemente cementita. Somente os carbonetos ricos em silício grafitizam, produzindo pequenas esferas de grafita.

Burke (1960) estudou a grafitização secundária, a fim de verificar se os carbonetos de transição têm relação com a incubação de grafita secundária. De acordo com Burke (1960), a formação de grafita secundária segue a equação (1):

$$\Delta G = v(\Delta G_e + \alpha) + \alpha_1\gamma_1 - \alpha_2\gamma_2 \quad (1)$$

onde ΔG_e é a energia química livre por unidade de volume de grafita, um termo negativo, α é um parâmetro que mede a energia de deformação envolvida, γ_1 é a energia livre de superfície da interface grafita/ ferrita e γ_2 é a energia livre da superfície onde a nucleação ocorre e α_2 é a área da superfície destruída pela formação dos núcleos. Por meio desta equação Burke (1960) explicou o porquê da a grafita secundária nuclear em novos nódulos na martensita. Principalmente porque os carbonetos se formam no terceiro estágio de revenido, contendo silício que

depois é rejeitado. Como é baixa a velocidade de difusão do silício na ferrita à temperatura de revenido, há um excesso de silício em regiões adjacentes à cementita. O silício, por sua vez, aumenta a atividade do carbono na ferrita, aumentando a energia livre da grafita, ΔG_e .

Outra razão da formação de novos nódulos em estrutura martensítica é o tamanho das partículas de cementita na matriz martensítica. Como essas partículas são menores, ΔG_e para nucleação na interface ferrita/cementita tende a ser maior, pelo alto teor de carbono na região. Também devido ao tamanho das partículas de cementita, o termo γ_2 , que corresponde à interface ferrita/ cementita, é maior na estrutura martensítica do que perlítica. Já em uma estrutura perlítica, a nucleação ocorre na interface ferrita/grafita primária, pois, nessa estrutura, essa representa a interface de maior energia livre.

A presença de silício, portanto, influencia a grafitação secundária pelo aumento do teor de carbono na ferrita. Porém, não é impreterível para a formação de novos nódulos, visto que novos nódulos também podem ser formados em matrizes perlíticas (BURKE, 1960). Durante o período de incubação que precede a grafitação secundária, a perlita esferoidiza, enquanto que a martensita dá lugar à martensita revenida. Quando se inicia a grafitação, ambas as estruturas consistem em perlita esferoidizada em matriz ferrítica. Os novos nódulos nucleiam na interface cementita/ferrita.

Askeland e Farinez (1979) citam outros mecanismos de formação de grafita secundária. Em um desses mecanismos, a difusão de silício, ferro e manganês, em forma de carbonetos ou dissolvidos, produzem lacunas no cristal e a supersaturação local de carbono. Essa supersaturação local causa o aumento de energia química livre das grafitas e a conseqüente grafitação. Outro mecanismo refere-se à presença de defeitos, como acúmulo de discordâncias, micro trincas, micro cavidades, contornos de grãos e contornos de fases, que são locais preferenciais de nucleação pela alta energia livre presente.

O fator mais significativo para a nucleação de partículas de grafita secundária que Askeland e Farinez (1979) observaram são as interseções de placas de martensita. As partículas de grafita secundária são encontradas nos contornos das placas de martensita após revenido. Um segundo lugar preferencial para a nucleação de grafita secundária são os contornos de grãos de austenita, particularmente em ferros contendo cobre. Quando houver martensita lenticular com

padrão zig-zag, promovida pela adição de elementos de liga como cobre e níquel, as interseções onde as placas de martensita mudam de orientação são regiões propícias à nucleação.

Em suma, seguindo os mecanismos de nucleação de grafita estudados para ferros fundidos nodulares, o processo de grafitização secundária em matriz martensítica sucede da seguinte maneira: É esperado que a nucleação de partículas de grafita ocorra em locais de alta energia livre, como as interseções das agulhas de martensita e defeitos em sua estrutura cristalina. Durante o revenido, a martensita tem seu teor de carbono reduzido, à custa da formação de carbonetos de transição. Os carbonetos de transição se formam no terceiro estágio de revenido, contendo silício, que depois é rejeitado (BURKE, 1960). Na sequência, os carbonetos de transição dão lugar à cementita, sucedendo simultaneamente a substituição de martensita por ferrita. Havendo excesso de silício nas regiões adjacentes da cementita, a energia química livre do carbono, ΔG_e , nessas regiões é alta, portanto, assim que a cementita se decompõe, aglomerados de carbono são precipitados nas regiões de nucleação, na interface cementita/ ferrita. Com o tempo, os aglomerados de carbono se coalescem e formam as partículas de grafita.

Pimentel (2011) estudou a grafitização secundária no ferro fundido lamelar temperado e revenido em temperaturas de austenitização de 850°C, 900°C e 950°C e revenimento a 650°C e 675°C por 2 horas, 5 horas e 7 horas em ferro fundido com duas ligas (Tabela 14).

Tabela 14 Composições C1 e C2

Liga	Elemento (%)						
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu
C1	3,22	2,56	0,43	0,037	0,10	0,025	0,5
C2	3,15	2,80	0,40	<0,040	0,10	<0,03	0,5

Fonte: Pimentel, 2011

Obteve como resultados para volume percentual calculado para os nódulos de grafita e para as grafitas lamelares, pelo tempo de revenido de acordo com a Tabela 15.

Tabela 15 Resultados de volume de percentual de grafita para diversos tratamentos de grafitação

Composição	Austenitização (°C)	Revenido (°C)	Tempo (h)	Número de Nódulos/mm ²	Volume Percentual dos Nódulos (%)	Volume Percentual de Grafita Primária (%)	Volume Percentual Total de Grafita (%)
1	850	650	2	0	0,00%	5,35%	5,35%
			5	0	0,00%	5,40%	5,40%
			7	0	0,00%	6,95%	6,95%
		675	2	1	0,01%	4,79%	4,80%
			5	0	0,00%	4,99%	4,99%
			7	0	0,00%	5,33%	5,33%
	900	650	2	0	0,00%	4,31%	4,31%
			5	54	0,26%	5,43%	5,69%
			7	46	0,34%	4,96%	5,29%
		675	2	0	0,00%	5,20%	5,20%
			5	67	0,52%	4,99%	5,51%
			7	78	0,35%	5,08%	5,43%
2	900	650	2	0	0,00%	6,23%	6,23%
			5	106	0,33%	6,57%	6,90%
			7	92	0,34%	6,14%	6,47%
		675	2	0	0,00%	5,79%	5,79%
			5	65	0,29%	6,43%	6,72%
			7	0	0,00%	6,04%	6,04%
	950	650	2	0	0,00%	5,31%	5,31%
			5	261	0,80%	5,84%	6,64%
			7	162	0,82%	6,13%	6,95%
		675	2	135	0,47%	5,69%	6,16%
			5	112	0,33%	5,69%	6,02%
			7	96	0,40%	6,14%	6,54%

Fonte: Pimentel, 2011

Obteve como resultado da evolução do número de nódulos de grafita pelo tempo de revenimento a 650°C de acordo com a Figura 40.

Figura 40 Evolução do n° de nódulos com o tempo de revenido para amostras de composição C2, temperadas a 950°C e revenidas a 650°C



Fonte: Pimentel, 2011

2.3.7 Propriedades mecânicas do ADI

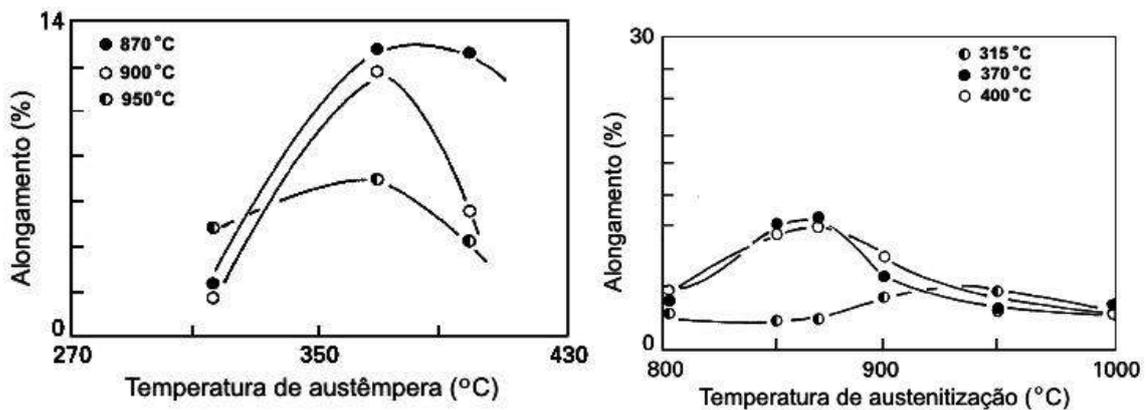
O ADI combina uma série de propriedades mecânicas como: alta ductilidade, tenacidade, resistência à tração, resistência à abrasão e à fadiga, que são

determinadas de acordo com a quantidade de cada microconstituente, formado após o tratamento térmico. Quando comparado com o ferro fundido nodular convencional, apresenta duas vezes mais resistência à tração, comparando com aços. Possui resistência à fadiga igual ou superior à dos aços, maior capacidade de amortecimento de vibrações, maior alongamento, sendo 10% mais leve e mais fácil de usinar que os aços com durezas equivalentes. A grafita a é responsável pelas propriedades físicas do material (MULLINS, 1990; PUTATUNDA, 2001; GHADERI, 2003; KLOCKE, KLÖPPER, 2002).

2.3.7.1 Resistência à tração

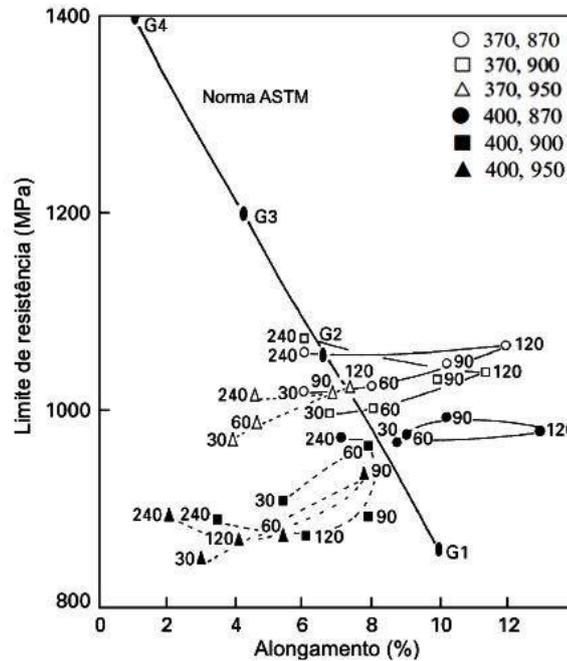
Bahmani e Elliott (1997a) estudaram a cinética de austêmpera e as propriedades mecânicas para o ADI enriquecido com Cu–Ni–Mo–Mn. A variação da temperatura de austenitização, bem como a temperatura de austêmpera foram feitas a partir do tempo de austêmpera de 120 minutos. A variação do alongamento nas temperaturas citadas são apresentadas na Figura 41 e a variação do limite de resistência em função do alongamento em diversas temperaturas de austêmpera e austenitização na Figura 42.

Figura 41 Alongamento versus temperatura de austêmpera e austenitização



Fonte: Bahmani e Elliott, 1997

Figura 42 Limite de resistência em função do alongamento em diversas temperaturas de austêmpera e austenitização



(*) Os números ao lado dos símbolos representam o tempo de austêmpera

Fonte: Bahmani e Elliott, 1997

Putatunda (2001) estudou os efeitos da dupla austêmpera no ADI nas temperaturas de 260, 273, 288, 316, 330, 343, 357, 371, 385 e 400 °C para o tempo de austêmpera de 120 minutos com temperatura de austenitização de 927 °C. Os resultados dos ensaios de tração são listados na Tabela 6 e os coeficientes de encruamento (n_1) na Tabela 17.

Tabela 16 Resultados de ensaios de tração para o ADI com austêmpera simples e duplo austemperado

Temperatura de austenitização (°C)	Limite de escoamento (Mpa)		Limite de resistência (Mpa)	
	Austêmpera simples	Dupla austêmpera	Austêmpera simples	Dupla austêmpera
260	1410	1485	1528	1605
273	1373	1410	1522	1563
288	1302	1353	1470	1520
316	1154	1178	1326	1401
330	1081	1120	1277	1328
343	989	1050	1185	1230
357	946	980	1105	1180
371	861	889	1062	1125
385	636	-	701	-
400	480	-	585	-

Fonte: Putatunda, 2001

Tabela 17 Coeficiente de encruamento do ADI com austêmpera simples e duplo austemperado

Temperatura de austenitização (°C)	Coeficiente de encruamento (n1)	
	Austêmpera simples	Dupla austêmpera
260	0,10	0,13
288	0,12	0,16
330	0,185	0,24
371	0,21	0,29

Fonte: Putatunda, 2001

França et. al (2012) obtiveram como resultado para o ferro fundido bruto de fusão e para o ADI a 320 °C por 30 minutos de acordo com a Tabela 18.

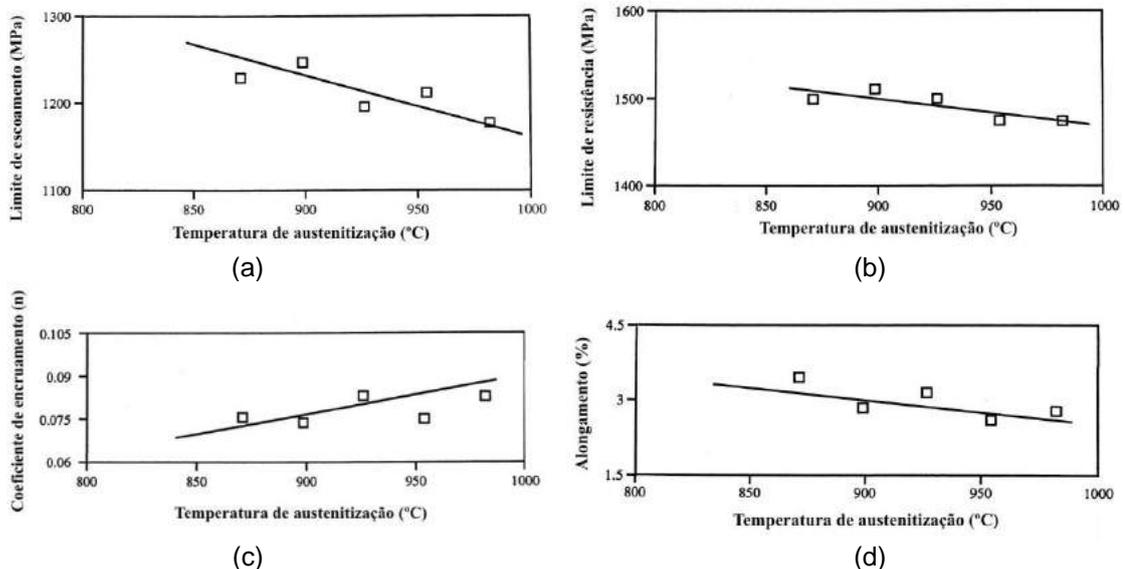
Tabela 18 Resistência à tração do ferro fundido bruto de fusão e ADI

Material	Limite de resistência (Mpa)	Limite de escoamento (Mpa)	Alongamento (%)	n1
Bruto de fusão	538,6	371,8	16,4	0,57
ADI	1412,1	1132,5	4,82	0,67

Fonte: França et al., 2012

Putatunda e Gadicherla (1999) estudaram os efeitos da temperatura de austenitização nas propriedades mecânicas no tempo de duas horas para as temperaturas de 871°C, 898°C, 927°C, 954°C e 982°C e posterior austêmpera a 302°C por duas horas no ADI com baixo teor de manganês. Apesentaram como resultados de limite de escoamento, limite de resistência, coeficiente de encruamento e alongamento conforme (a), (b), (c) e (d), respectivamente.

Figura 43 Limite de escoamento (a), limite de resistência (b), coeficiente de encruamento (c) e alongamento após austenitização em temperaturas variadas e austêmpera em 302 °C por duas horas



Fonte: Adaptado de Putatunda e Gadicherla, 1999

Atribuíram o decréscimo no limite de escoamento, limite de resistência e alongamento e o incremento no coeficiente de encruamento pelo engrossamento da microestrutura final com o aumento da temperatura de austenitização.

2.4 Cinética da transformação de fase

Segundo Christian (2002) fases são regiões homogêneas e fisicamente distintas onde um conjunto de moléculas atingem o equilíbrio sob dadas condições externas. Mas a definição mais comumente usada pelos metalurgistas é dada por Guggenheim: Um sistema heterogêneo é composto de certo número de partes homogêneas denominadas fases, sendo que cada uma delas pode ser descrita especificando-se certo número de propriedades.

Um conceito importante para o entendimento da cinética de transformação de fases é o de reações homogêneas e heterogêneas.

Reações homogêneas acontecem em uma única fase, isto é, ocorre em um mesmo meio, por exemplo, em um meio gasoso ou em soluções líquidas. A difusão é considerada uma reação homogênea.

Reações heterogêneas são aquelas onde durante a transformação pode-se distinguir mais de uma fase e estas fases apresentam características distintas umas das outras, podendo ser facilmente diferenciadas. Esta transformação ocorre em determinados locais da fase original, através da nucleação e do crescimento.

A nucleação consiste na formação de pequenos núcleos da nova fase nas regiões onde apresentam imperfeições, geralmente nos contornos de grão. Logo após, estes núcleos começam a crescer, diminuindo o volume da fase inicial, até que seja estabilizada a proporção de equilíbrio entre as fases.

Para se determinar a cinética global de uma reação ou transformação, se mede a concentração ou a fração volumétrica de certa fase em função do tempo, obtendo-se a partir daí a velocidade da transformação (RIOS; PADILHA, 2007).

O ponto fundamental para o estudo da cinética das transformações é a determinação e a predição da fração transformada, y , em função do tempo de reação, t .

Para o levantamento da curva y versus t é obtida experimentalmente através de dois métodos: direto e indireto.

O método direto consiste em determinar a fração transformada através da metalografia quantitativa. Este método é trabalhoso e necessita de muitas amostras para alcançar o resultado final.

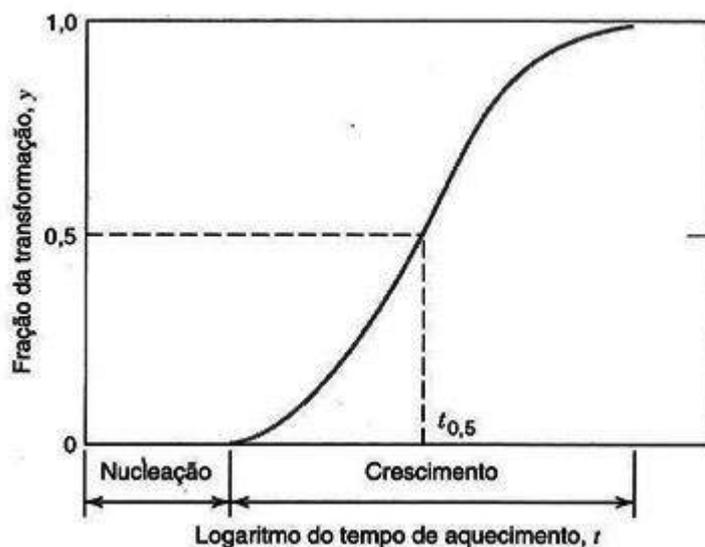
O método indireto consiste no levantamento de uma propriedade que seja influenciada pela microestrutura, por exemplo, dureza. Tem-se preferência pela determinação através da dureza devido a dois fatores (RIOS; PADILHA, 2007):

- a) As medidas de microdureza Vickers cobrem toda a faixa de dureza dos materiais;
- b) Permitem a medida em fases individuais nos materiais polifásicos, desde que essa fase seja grande o suficiente para acomodar as impressões de dureza.

A maioria das transformações de fase provocam modificações nas propriedades mecânicas, principalmente na dureza, sendo, portanto, em muitos casos, possível a utilização de macrodureza.

Uma vez obtida experimentalmente a curva y versus t , os estágios de nucleação e crescimento podem ser representados conforme a Figura 44.

Figura 44 Gráfico da fração de transformação em função do logaritmo do tempo



Fonte: Callister e Rethwisc, 2012

Para transformações isotérmicas nos sólidos a fração transformada, a equação utilizada para representar o comportamento cinético é de acordo com a

Equação (2), de forma sigmoideal, denominada Johnson-Mehl – Avrami – Kolmogorov ou simplesmente JMAK (KALU; WARIOBA, 2007):

$$(y) = 1 - \exp(-kt^n) \quad (2)$$

onde:

k é a constante cinética da velocidade de transformação

n está relacionado com a geometria de crescimento

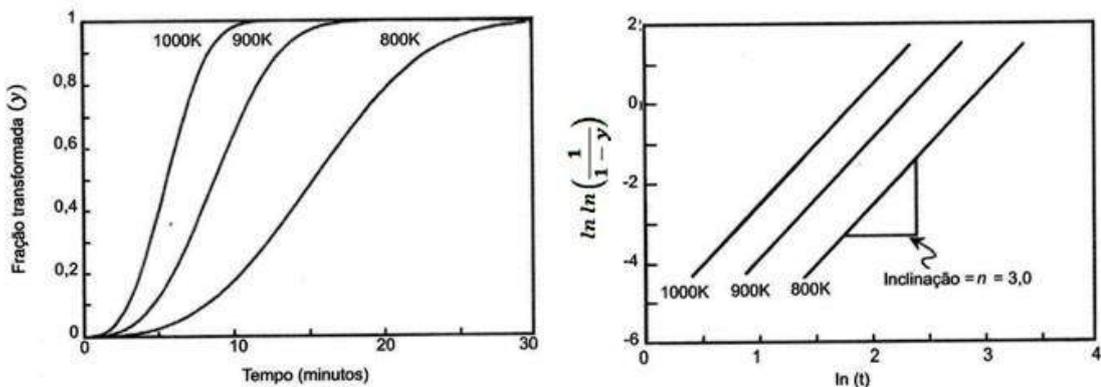
Estes coeficientes são determinados ajustando-se a Equação (2) aos dados obtidos experimentalmente. Este ajuste permite uma análise da influência de cada fator na cinética de transformação, como temperatura e a composição por meio da comparação entre valores de k e n .

Para a obtenção dos coeficientes k e n , a Equação 1 é linearizada e é escrita conforme Equação (3).

$$\ln \left(\ln \left(\frac{1}{1-y} \right) \right) = \ln(k) + n \ln(t) \quad (3)$$

Na Figura 45 são apresentadas curvas sigmoideais e linearizadas para três temperaturas diferentes.

Figura 45 Curvas esquemáticas típicas para uma transformação heterogênea que segue a equação JMAK



Fonte: Rios e Padilha, 2007

2.5 Modelo matemático para o revenimento

Para o modelo matemático proposto por Hollomon e Jaffe (1945 apud WAN; XIONG; SUO, 2005), envolvendo dureza (H), temperatura de revenimento (T) e tempo de revenimento (τ), adota-se a Equação (4).

$$H = F(T, \tau) \quad (4)$$

ou

$$H = f(P) \quad (5)$$

O parâmetro P é definido pela Equação (6):

$$P = T \cdot (C + \log \tau) \quad (6)$$

T representa a temperatura de revenimento, em Kelvin, τ representa o tempo de revenimento, em segundos e C a constante de Hollomon-Jaffe que depende da composição química do material, usualmente igual a 20 para os aços (THELNING, 1984; SAEGLITZ; KRAUSS, 1997).

Geralmente, a dureza do revenimento de aços sem endurecimento secundário durante o processo de revenimento obedece a duas características:

- a) Quando P permanece constante, ou T e τ permanecem constantes, a dureza H não será afetada;
- b) Quando T e τ mudam (a mudança de T e τ causam a mudança em P), a dureza H sofrerá alteração.

A Equação (4) pode ser escrita como:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{\tau} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial \tau}\right)_{T} d\tau \quad (7)$$

Da Equação (6):

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{\tau} = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{\tau} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\tau} = (C + \log \tau) \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{\tau} \quad (8)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \tau}\right)_{T} = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T} \left(\frac{\partial P}{\partial \tau}\right)_{T} = \frac{T}{\tau \ln 10} \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T} \quad (9)$$

A relação entre as equações pode ser justificada pelo fato que a função H depende apenas do valor de P .

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{\tau} = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T} = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right) \quad (10)$$

A Equação (11) é deduzida a partir das Equações (8) e (9):

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \tau}\right)_{T} = K_T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{\tau} \quad (11)$$

Da Equação (11) tem-se:

$$K_T = \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial \tau}\right)_{T}}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{\tau}} \Rightarrow K_T = \frac{\frac{T}{\tau \ln 10} \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T}}{(C + \log \tau) \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{\tau}} \Rightarrow K_T = \frac{T}{\tau (C + \log \tau) \ln 10} \quad (12)$$

Logo, a Equação (7) pode ser escrita como:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{\tau} (dT + K_T d\tau) \quad (13)$$

Quando T permanece inalterada:

$$dH = \left(\frac{dH}{dT}\right)_{\tau} K_T d\tau \quad (14)$$

A Equação (14) evidencia o efeito do tempo τ na dureza H enquanto a temperatura T é constante e pode ser estimada pelo produto do fator de conversão K_T e a diferencial entre dureza de revenimento H e a temperatura de revenimento T . Adotando-se H_1 como a dureza após uma hora de revenimento tem-se:

$$\left(\frac{dH}{dT}\right) = \left(\frac{dH}{dT}\right)_{\tau=1} = \left(\frac{dH_1}{dT}\right) \quad (15)$$

Integrando-se a Equação (14) tem-se:

$$\begin{aligned} H &= H_1 + \int_1^{\tau} \left(\frac{dH}{dT}\right) K_T d\tau = H_1 + \int_1^{\tau} \left(\frac{dH}{dT}\right) \frac{T}{\tau(C + \log \tau) \ln 10} d\tau \\ &\cong H_1 + T \left(\frac{dH_1}{dT}\right) \ln \left(1 + \frac{\log \tau}{C}\right) \end{aligned} \quad (16)$$

Na mesma temperatura de revenimento, pode-se afirmar que T não variará durante o revenimento, logo, os termos H_1 e $\left(\frac{dH_1}{dT}\right)$ também não variarão para um mesmo material. Desta forma, o termo tempo no logaritmo da Equação (16) pode ser convertido em uma série:

$$\ln \left(1 + \frac{\log \tau}{C}\right) = \frac{\log \tau}{C} - \frac{1}{2} \left(\frac{\log \tau}{C}\right)^2 + \frac{1}{3} \left(\frac{\log \tau}{C}\right)^3 - \frac{1}{4} \left(\frac{\log \tau}{C}\right)^4 + \dots \quad (17)$$

Geralmente, o tempo de revenimento τ é muito alto, dessa forma:

$$\ln \left(1 + \frac{\log \tau}{C}\right) \cong \frac{\log \tau}{C} \quad (18)$$

Da Equação (16) e da Equação (18) tem-se a Equação de revenimento:

$$H = a + b \times \log \tau \quad (19)$$

onde:

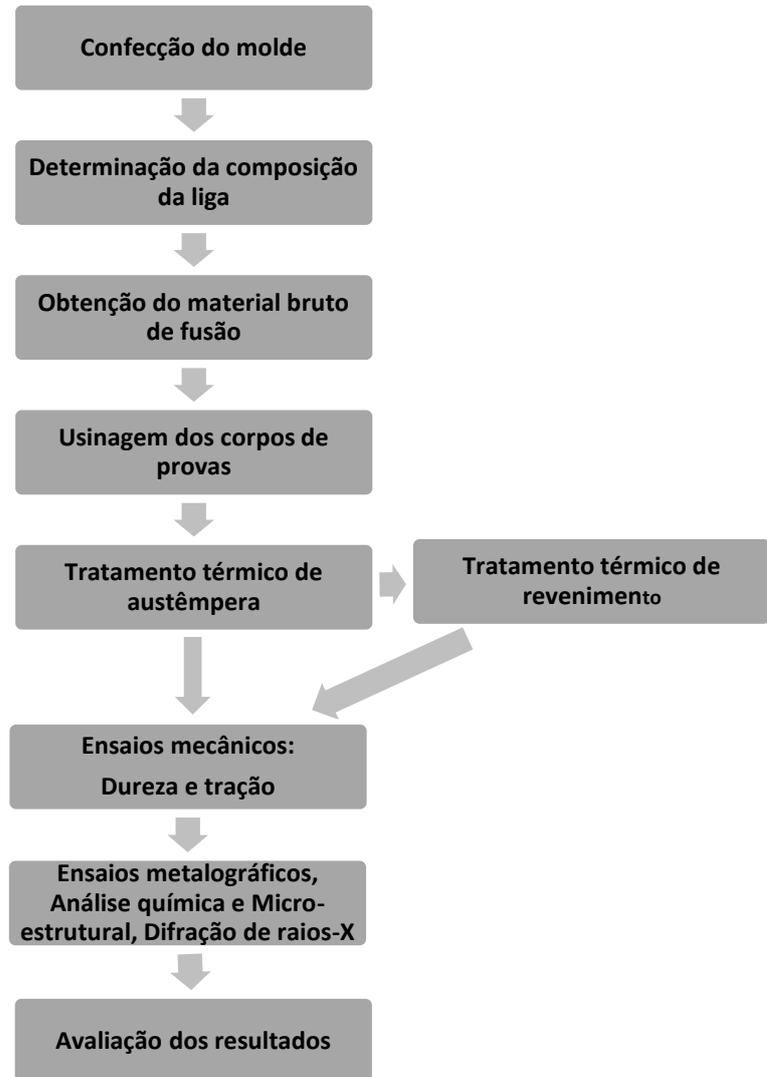
$$a = H_1 \quad (20)$$

$$b = \frac{T}{C} \left(\frac{dH_1}{dT} \right) \Rightarrow C = \frac{T}{b} \left(\frac{dH_1}{dT} \right) \quad (21)$$

3 METODOLOGIA

A Figura 46 mostra o fluxograma referente ao procedimento experimental realizado.

Figura 46 Fluxograma representativo do procedimento experimental realizado



Fonte: Elaborado pelo autor

3.1 Material no estado bruto de fusão

A carga utilizada para produção do ferro fundido nodular consistiu de 10% de sucata de aço baixo carbono, 30% de retorno de ferro nodular e 60% de ferro gusa nodular. Essa carga foi fundida em forno elétrico de indução em cadinho de capacidade útil de 1t, elaborado conforme norma DIN 1693, classe GGG40.

Posteriormente, o metal base passou por processo de nodularização e inoculação, para posterior vazamento em molde rígido em areia resinada.

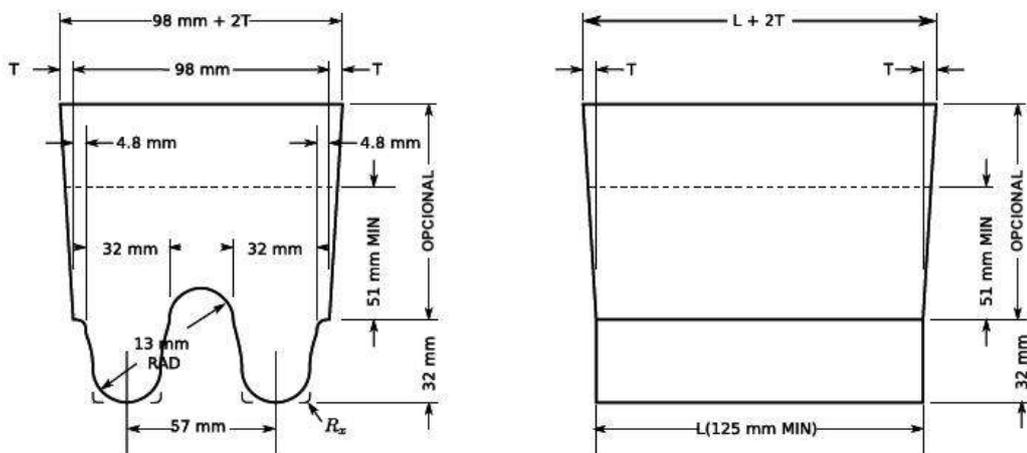
A nodularização foi elaborada através da técnica “*sandwich*”. Realizada simultaneamente com o tratamento de nodularização, a inoculação ocorre através da adição de compostos de ferro silício e terras raras, com características fortemente grafitizantes. Neste caso, foi utilizada a adição simultaneamente com material nodularizante o Fe-Si-Mg.

A temperatura de vazamento foi de 1375°C, (medida com pirômetros de imersão calibrados, utilizando termopares descartáveis). As medições de temperatura do metal foram realizadas antes e posteriormente à nodularização. A panela é revestida com tijolo sílico-aluminoso, formato “bico chaleira”.

As amostras para análises químicas foram retiradas através do vazamento em coquilhas de cobre refrigerada, antes do tratamento do metal base e, posteriormente a adição de nodularizante e inoculante. A análise química foi feita na pastilha, em espectrômetro ótico de emissão.

Posteriormente à análise química, a panela foi transportada para a área de vazamento e, novamente, medida a temperatura de vazamento. O molde rígido em areia foi obtido através de processo de moldação semi-mecanizada, utilizando areia quartzosa preparada com resina fenólica alcalina e adição de triacetina como catalisador, conforme Figura 47.

Figura 47 Dimensional do corpo de prova tipo dupla quilha



Fonte: ASTM E-8M, 2013

A desmoldagem foi feita de forma manual, e, em seguida, o bloco dupla quilha foi cortado em serra de fita para usinagem dos corpos de prova para os diferentes ensaios mecânicos.

3.2 Tratamento térmico

Os tratamentos térmicos utilizados foram de austêmpera e revenimento que são explicados nos tópicos 3.2.1 e 3.2.2.

3.2.1 Austêmpera

O tratamento térmico de austêmpera consistiu na austenitização em forno de banho de sal à temperatura de 900°C com tempo de uma hora, seguido de resfriamento em forno de banho de sal até à temperatura de 320°C. O controle dessas temperaturas foi feito com termopar imerso no banho e o sinal de tensão conectado em computador de processo para registro e conversão em temperatura. O aquecimento destes fornos de banho de sal foi feito por meio de resistência elétrica e/ou combustão de gás natural. O controle do banho é feito semanalmente para monitoramento da variação de composição química e fluidez do banho. O tempo de manutenção nesta temperatura de austêmpera foi de quinze minutos. Posteriormente a este tempo de manutenção, as amostras foram resfriadas em salmoura até a temperatura ambiente.

3.2.2 Revenimento

O tratamento térmico de revenimento foi executado com a utilização de muflas com controles de temperaturas feitos por controladores digitais. O relé é do tipo eletrônico com precisão de temperatura de $\pm 0,1^\circ\text{C}$. As temperaturas, tempos e ensaios são listados na Tabela 19.

Tabela 19 Temperaturas e tempos de revenimento usados para os ensaios

Temperatura [°C]	Tempo [minutos]	Ensaio
200	60/120/180/240/300/360/420/480/1440 1440	Dureza/Metalografia Tração/Difração
250	1440	Difração
300	1440	Difração
350	1440	Difração
400	60/120/180/240/300/360/420/480/1440 120/1440	Dureza/Metalografia Difração
450	60/120/180/240/300/360/420/480/1440 120/1440	Dureza/Metalografia Difração
500	60/120/180/240/300/360/420/480/1440 120	Dureza/Metalografia Tração
	120/1440	Difração
550	60/120/180/240/300/360/420/480/1440 120/1440	Dureza/Metalografia Difração
600	60/120/180/240/300/360/420/480/1440 1440	Dureza/Metalografia Difração
650	60/120/180/240/300/360/420/720/840/1260/1440 1440	Dureza/Metalografia Tração/Difração
700	60/120/180/240/300/360/420/480/1440	Dureza/Metalografia

Fonte: Elaborado pelo autor

3.3 Difração de raios-X

Foi realizada análise quantitativa de fases por difração de raios-X em amostras de ferro fundido nodular austemperado submetidas a tratamento de revenimento a 200°C, 250°C, 300°C, 350°C e 400°C por vinte e quatro horas, 400°C por duas horas, 450°C por duas horas e vinte e quatro horas, 500°C por duas horas e vinte e quatro horas, 550°C por duas horas e vinte e quatro horas, 600°C por duas horas e vinte e quatro horas e 650°C por duas horas e vinte e quatro horas. A análise foi realizada com uma fonte laboratorial de radiação Cu K α com resolução do ângulo de difração (2θ) igual a 0,02°.

Calculou-se o percentual de cada fase presente através da equação (22) (ZAMMIT et al., 2012):

$$\gamma_{ret} = \frac{\sum I_{\gamma}}{\sum I_{\alpha} + I_{\gamma}} \quad (22)$$

onde:

γ_{ret} é a fração volumétrica de austenita retida;

I_{γ} é a área do pico de γ ;

I_{α} é a área do pico de α .

Para determinação do parâmetro de rede (a) utilizou-se a lei de Bragg:

$$n \times \lambda = 2 \times d_{hkl} \times \text{sen}\theta \quad e \quad d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (23)$$

$$a = \frac{n \times \lambda \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \times \text{sen}\theta} \quad (24)$$

onde:

n é a ordem de difração;

λ é o comprimento de onda, no caso do Cu 1,5406Å;

h, k e l são os índices de Miller do plano cristalino;

θ é o ângulo de reflexão.

O teor de carbono dissolvido na austenita foi determinado por meio da variação do parâmetro celular da estrutura do Fe CFC (" a "), segundo a relação abaixo (DARWISH, 1993):

$$\%C = \frac{(a - 3,548)}{0,044} \quad (25)$$

3.4 Ensaios metalográficos

Foram utilizadas as amostras austemperadas a 320°C com tempo de manutenção de quinze minutos e austemperadas e revenidas às temperaturas de 200°C, 400°C, 450°C, 500°C, 550°C, 600°C, 650°C e 700°C em tempos de vinte minutos a vinte e quatro horas. Para a caracterização do ferro fundido quanto à forma, distribuição e dimensão dos nódulos de grafita, utilizou-se microscópio óptico.

As amostras, sem ataque químico, foram posicionadas e observadas no microscópio com aumento inicial de 50X. Foram feitas nove fotografias de cada amostra e analisou-se o comportamento da grafita durante o revenimento através do software ImageJ 1.48v respeitando-se a norma ASTM E2567-14 (2014). O software trata a circularidade de acordo com a Equação (26) (FERREIRA, RASHAND, 2012).

$$Circularidade = 4\pi \times \frac{[Área]}{[Perímetro]^2} \quad (26)$$

Mediram-se os nódulos de grafita totais em pixel, para minimizar-se o erro. Montou-se uma planilha no Excel onde a área foi transformada em μm^2 e se tratou os nódulos com áreas superiores a $10\mu\text{m}^2$. Cada fotografia tem medida padrão 2080x1540 pixels. O fator de conversão calibrados no microscópio para ampliação de 50X foi de 1,089pixel/ μm .

Constatou-se que a ampliação utilizada não foi adequada e a ampliação usada foi de 100X. Como se dobrou a ampliação dobrou-se também o número de fotos para manter a mesma área varrida de 17,35mm². Utilizou-se como parâmetro o ADI que foi comparado com o ADI revenido em todas as temperaturas descritas no tempo de 24 horas. Comparou-se também o ADI com o ADI revenido nos tempos de uma hora a oito horas, com variação de uma hora, quatorze horas e vinte e quatro horas na temperatura de 200°C e também vinte minutos, quarenta minutos, uma hora a sete horas, com variação de uma hora, doze horas, quatorze horas, vinte e uma horas e vinte e quatro horas na temperatura de 650°C. Os dados coletados da grafita foram de nodularidade média, área unitária média, fração volumétrica média, percentual de grafitas com área inferior a $10 \mu\text{m}^2$ e nódulos por mm². O fator de conversão calibrados no microscópio para ampliação de 100X foi de 0,5485pixel/ μm .

Após a análise do comportamento dos nódulos de grafita, realizou-se o ataque químico em solução de nital (4% de ácido nítrico e 96% de álcool etílico) nas amostras austemperadas e austemperadas/revenidas. Posteriormente, estas amostras foram analisadas no microscópio óptico, caracterizando a microestrutura do material.

3.5 Ensaios mecânicos

Os ensaios mecânicos foram realizados em corpos de prova característico a cada ensaio, nos estados de austemperados e austemperados/revenidose e são explicados nos tópicos 3.5.1 e 3.5.2.

3.5.1 Ensaio de dureza

A medição em escala Vickers foi feita em equipamento com carga de 50kgf para macro dureza e 0,3kgf para microdureza e a medição das diagonais foram feitas em microscópio óptico (Figura 48) nas amostras lixadas e polidas.

Figura 48 Imagem da indentação Vickers e medição das diagonais



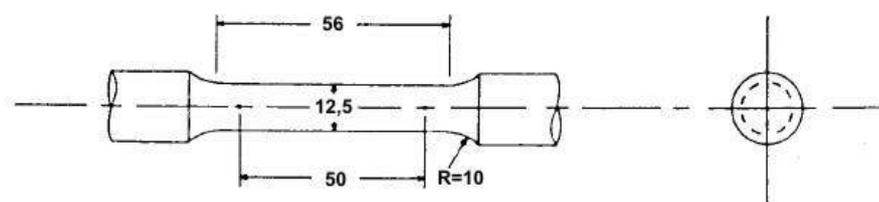
Fonte: Elaborado pelo autor

Foram feitas doze medições em cada uma das amostras, eliminando-se o menor e maior valor.

3.5.2 Tração

Os blocos fundidos tipo dupla quilha, no estado bruto de fusão, foram cortados em máquina de corte de fita e pré-usinados em torno. Depois sofreram os tratamentos térmicos de austêmpera e revenimento em 200°C por vinte e quatro horas, 500°C por duas horas e 650°C por vinte e quatro horas, usinados nas dimensões finais, conforme norma ASTM E-8M, 2013 (Figura 49).

Figura 49 Corpo de prova para ensaio de tração.



Fonte: Adaptado de ASTM E-8M, 2013

O ensaio foi realizado em máquina universal, com acionamento hidráulico e células de carga de 20t, acoplada em um computador com programa de controle, recebimento e tratamento de dados. O valor do limite de escoamento foi obtido do gráfico tensão versus deformação, a partir da deformação de 0,2%. O limite de resistência foi calculado através da Equação (27).

$$\sigma_R = \frac{P_m}{S_0} \quad (27)$$

onde:

σ_R : Tensão de resistência,

P_m : Carga máxima de tração,

S_0 : área inicial do corpo de prova de tração.

O alongamento foi obtido através da Equação (28).

$$\Delta l = \frac{l_{ff} - l_0}{l_0} \quad (28)$$

onde:

l_{ff} : comprimento final do corpo de prova,

l_0 : comprimento inicial do corpo de prova de tração.

A redução de área no ensaio de tração foi calculada de acordo com a Equação (29):

$$\varphi = \frac{(D_0^2 - D_f^2)}{D_0^2} \times 100 \quad (29)$$

onde:

φ : é a redução de área percentual,

D_0 : o diâmetro inicial do corpo de prova,

D_f : o diâmetro final do corpo de prova.

O expoente de encruamento foi calculado através da equação de Hollomon (Equação (30)) no regime plástico do material:

$$\sigma_v = k \times e_v^n \quad (30)$$

onde:

σ_v : é a tensão aplicada em kgf/mm²,

k : é o coeficiente de resistência,

e_v : é a deformação verdadeira,

n : é o expoente de encruamento.

maior e o menor valor e calculando-se a média e o desvio padrão.

3.6 Modelo matemático para o revenimento

Para determinação do valor de b , plotou-se o gráfico de dureza versus tempo de revenimento no software OriginPro 8 SR0 e solicitou-se o melhor ajuste para a Equação (19).

O valor de $\frac{dH_1}{dT}$ recomendado é para o tempo de uma hora. Teoricamente os valores de $\frac{dH_1}{dT}$ deveriam ser constantes. Entretanto, como se dispunha de tempos diferentes de revenimento, adotaram-se os valores de uma hora, duas horas, três horas, quatro horas, cinco horas e a média. Depois se calculou o valor de C para cada condição de $\frac{dH_1}{dT}$ e o C médio.

O valor de H_1 também foi investigado. Para Wan; Xiong e Suo (2005), o valor de H_1 recomendado seria o do primeiro valor de dureza durante o revenimento. Entretanto, o valor inicial, austemperado, faz parte da curva, portanto, adotou-se o valor de H_1 recomendado (H1 artigo) e H_1 do material austemperado (H1=401,6).

Dessa forma desenvolveu-se 14 modelos matemáticos para o revenimento.

4 ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

A seguir serão listados os resultados dos ensaios e procedimentos realizados.

4.1 Análise química

A composição química do ferro fundido nodular em percentual de peso, utilizado nos ensaios, é apresentada na Tabela 20.

Tabela 20 Composição Química da liga fundida

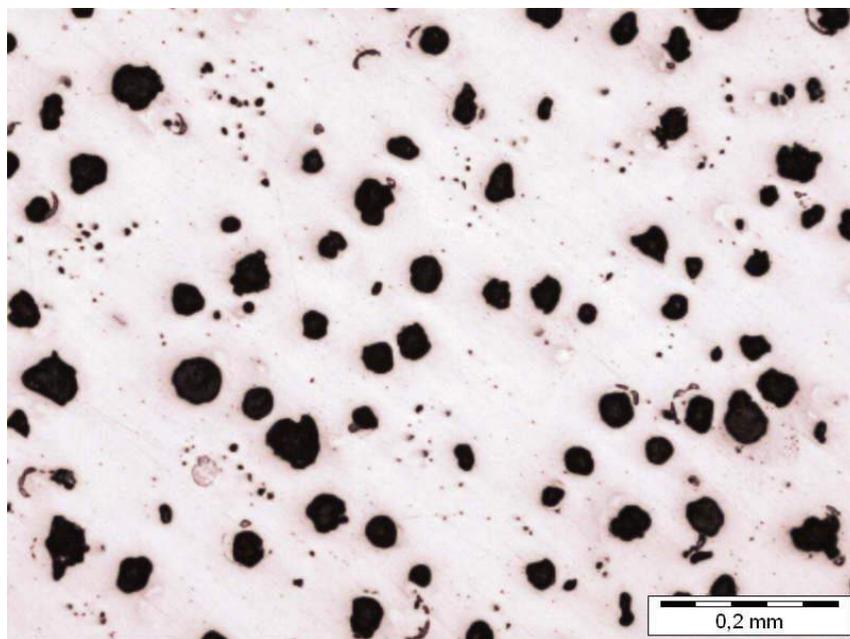
%C	%Si	%Mn	%S	%P	%Cu	%Mg
3,57	2,57	0,31	0,01	0,08	0,03	0,04

Fonte: Elaborado pelo autor

A composição química atende a especificação GGG40 DIN 1693.

O teor de magnésio de 0,04 evidencia a incorporação do mesmo e o seu efeito na morfologia da grafita esferoidal, conforme mostrado na Figura 50.

Figura 50 Microestrutura da amostra no estado bruto de fusão sem ataque químico

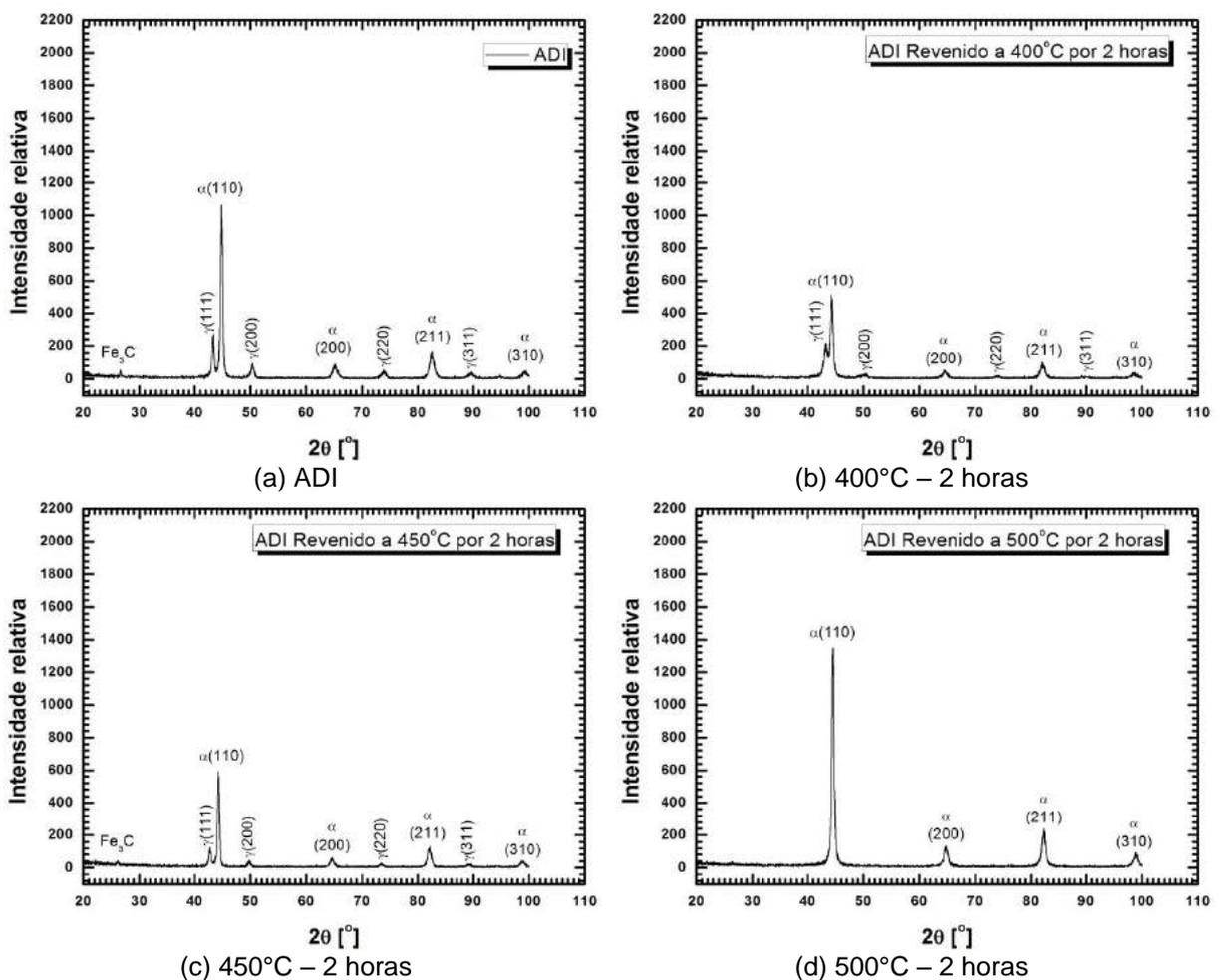


Fonte: Elaborado pelo autor

4.2 Difração de raios-X

Putatunda et al. (2006) descreveram que a austenita se decompõe em ferrita equiaxial na temperatura entre 450°C e 500°C pelo período de duas horas de revenimento. Já Korichi e Priestner (1996) afirmam que a austenita se decompõe em temperatura próxima a 470°C. Para comprovar tais afirmações, foram feitos ensaios de difração de raios-X no ADI, ADI revenido a 400°C, 450°C e 500°C por duas horas. Os difratogramas elaborados são mostrados na Figura 51.

Figura 51 Difratogramas do ADI revenido por período de 2 horas



Fonte: Elaborado pelo autor

Ficou comprovado que entre 450°C e 500°C no tempo de encharque de duas horas têm-se a completa transformação da austenita em ferrita equiaxial (Figura 51 (c) e Figura 51 (d)).

Pela Equação (22) calculou-se a quantidade de austenita no ADI e no ADI revenido a 400°C e 450°C por vinte quatro horas e são mostradas na Tabela 21.

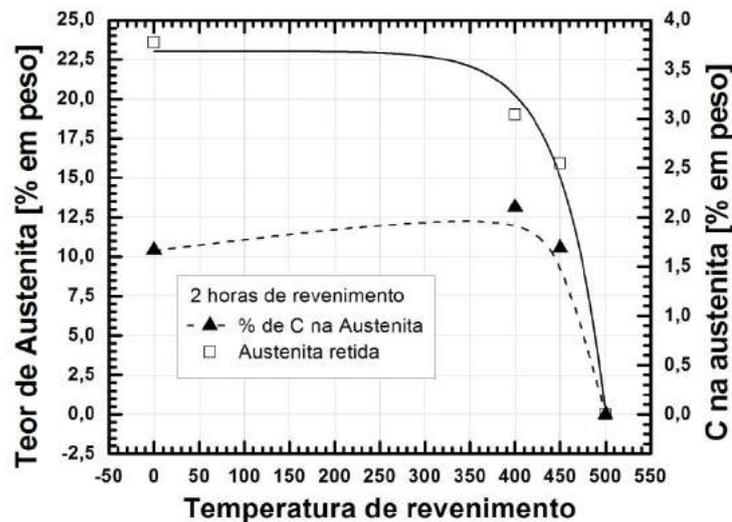
Tabela 21 Teor de austenita

Material	% de austenita
ADI	23,57
ADI Revenido a 400°C por 2 horas	18,98
ADI Revenido a 450°C por 2 horas	15,90

Fonte: Elaborado pelo autor

Percebe-se pela Tabela 21 que o teor da austenita decresce com o incremento da temperatura. Para entender-se qual o comportamento da transformação plotou-se o gráfico de teor de austenita e carbono na austenita versus temperatura de revenimento até 500°C.

Figura 52 Teor (em %peso) de austenita retida e fração de carbono dissolvido na austenita (em %peso) em amostras submetidas a diferentes temperaturas de revenimento durante duas horas de revenimento



Fonte: Elaborado pelo autor

É interessante comparar o comportamento da curva de teor de austenita (Figura 52) com o comportamento da curva no trabalho desenvolvido por Luo et al. (2010). O comportamento da decomposição da austenita, tanto no ADI quanto no aço parece ser o mesmo em duas horas de revenimento, diminuindo o teor a partir de 400°C. Isto significa que para a austenita, indefere qual a matriz, seja aço bainítico ou ADI, ela se irá se decompor da mesma forma, ficando constante até 400°C quando começa a se transformar. Quanto ao carbono dissolvido na austenita, este parte de 1,5% no ADI para 2,1% a 400°C de revenimento. Isto se deve à rejeição do carbono pela ferrita equiaxial que enriquece desta forma o teor de carbono dissolvido na austenita. Depois decresce devido à transformação de

carbonetos e novos nódulos de grafita até a completa extinção da austenita (PÉREZ et al., 2002).

Sabe-se que no revenimento o ADI transforma a austenita completamente na temperatura entre 450°C e 500°C em duas horas de revenimento e sabe-se também a energia de ativação do material pelo método tradicional e o método proposto, com a utilização de H_{trans} . Para o método tradicional a energia de ativação, nas temperaturas abaixo de 500°C, foi de 6019cal/mol e de 22372cal/mol acima de 500°C, enquanto pelo método proposto foi de 20128cal/mol. Dessa forma, consegue-se estimar nos dois modelos qual a faixa de temperatura da completa transformação da austenita em vinte e quatro horas de revenimento. A Tabela 22 mostra os valores estimados para cada energia de ativação calculada.

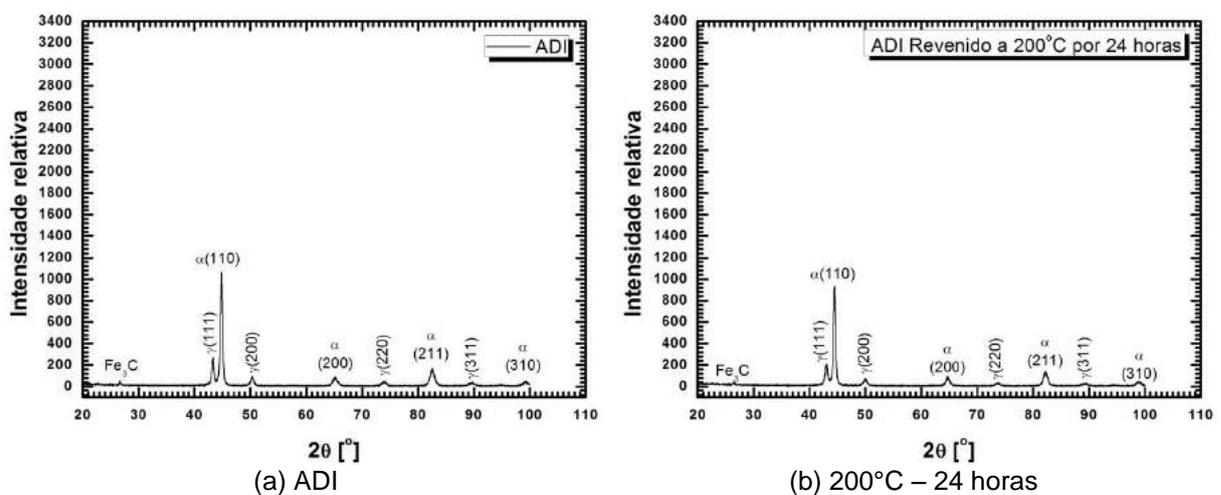
Tabela 22 Temperatura estimada para a transformação completa da austenita

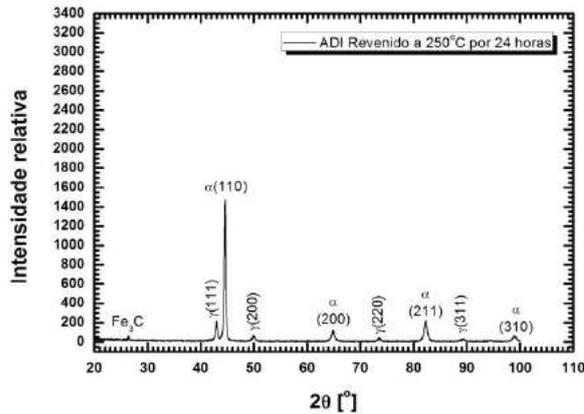
Energia de ativação [cal/mol]	Temperatura estimada para transformação [°C]
22372,98	406,15
6019,08	174,46
20128,29	361,76

Fonte: Elaborado pelo autor

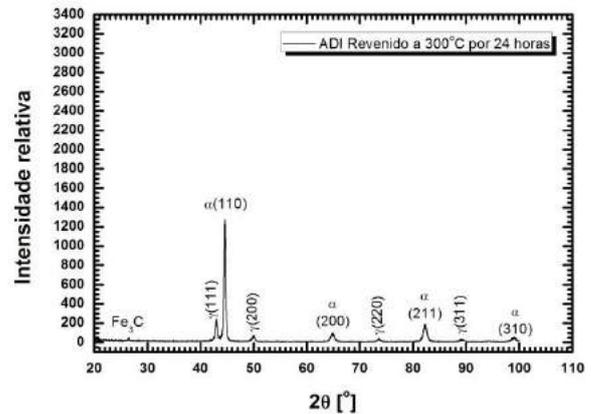
Para comprovação da temperatura estimada para transformação completa da austenita no tempo de vinte e quatro horas, procedeu-se o revenimento em 200°C, 250°C, 300°C, 350°C e 400°C. Os difratogramas das temperaturas analisadas pelo período de vinte e quatro horas são mostrados na Figura 53.

Figura 53 Difratogramas do ADI revenido por período de 24 horas

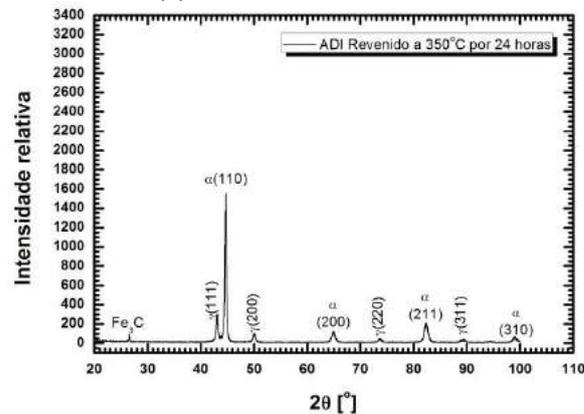




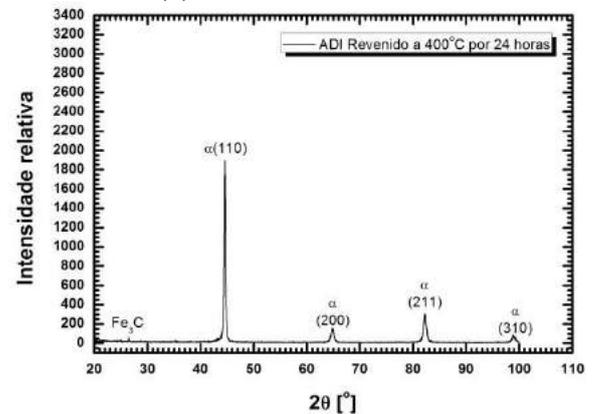
(c) 250°C – 24 horas



(d) 300°C – 24 horas



(c) 350°C – 24 horas

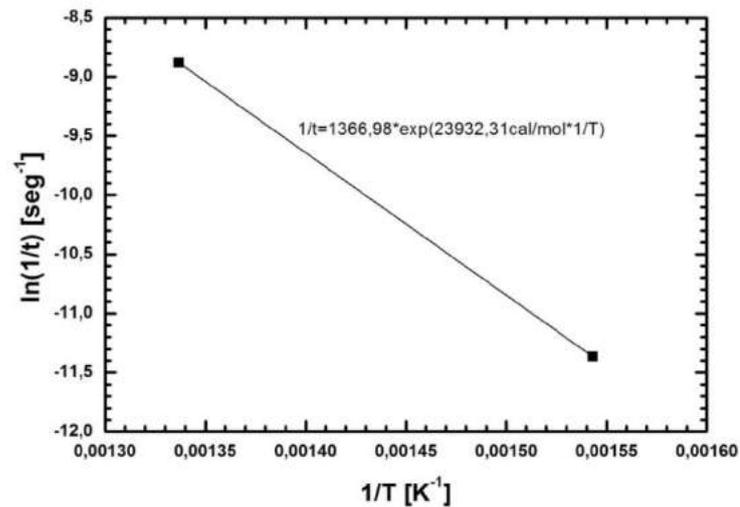


(d) 400°C – 24 horas

Fonte: Elaborado pelo autor

Percebe-se pela Tabela 22 que a energia de ativação de 6019,08cal/mol indicou a temperatura de revenimento de 174,46°C. Entretanto, pela Figura 53 (b) observa-se que em 200°C ainda há 18,65% de austenita na matriz, inviabilizando dessa forma o uso dessa energia de ativação. Percebe-se também que a austenita é completamente consumida entre 350°C e 400°C por vinte quatro horas de revenimento, indicando assim, que a energia de ativação a ser adotada é a de 20128,29cal/mol e que o mecanismo que controla a reação durante o revenimento é a difusão do carbono no ferro α e para comprovar ainda mais, plotou-se o gráfico da linearização do tempo da fração transformada da austenita (100%) versus a temperatura ($375^{\circ}\text{C} \pm 25$ e $475^{\circ}\text{C} \pm 25$) (Figura 54).

Figura 54 Evolução do $\ln(1/t)$ em função de $1/T$ para cálculo da energia de ativação

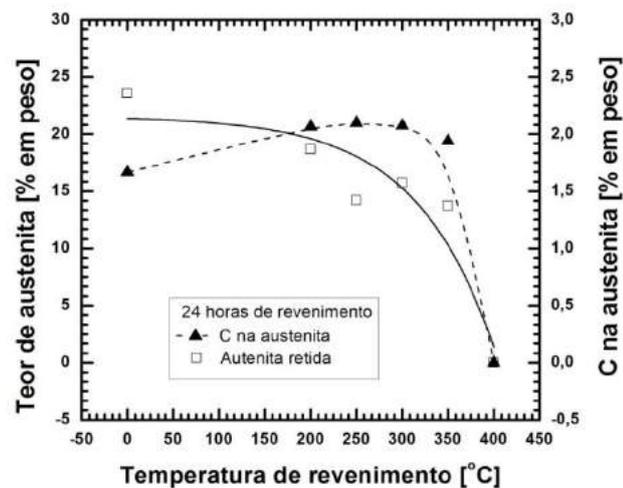


Fonte: Elaborado pelo autor

A energia de ativação encontrada, 23932,31 cal/mol, se aproxima da energia de difusão do carbono no ferro α que é de 20063 cal/mol (YANG et al., 1998), o que comprova ser este o mecanismo controlador da reação durante a decomposição da austenita.

O teor de austenita retida e carbono dissolvido na austenita no revenimento por vinte quatro horas são mostrados na Figura 55.

Figura 55 Teor (em %peso) de austenita retida e fração de carbono dissolvido na austenita (em %peso) em amostras submetidas a diferentes temperaturas de revenimento durante vinte e quatro horas de revenimento



Fonte: Elaborado pelo autor

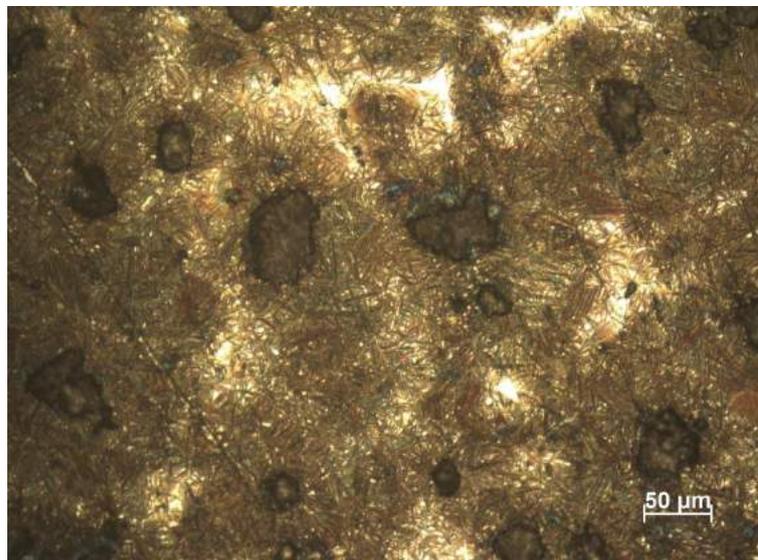
Percebe-se pela Figura 55 que o teor de austenita presente na matriz, em vinte e quatro horas de revenimento, começa a se decompor em 200°C e em duas

horas de revenimento a 400°C. Isto pode ser percebido também pelo teor de carbono dissolvido na austenita, que sobe de 1,6% para 2,1%, teor máximo possível de carbono dissolvido na austenita. A austenita continua se decompondo e o teor de carbono dissolvido continua constante, até a completa dissolução da austenita. Tal comportamento também foi observado em duas horas de revenimento, sendo os fundamentos utilizados para justificar este comportamento em duas horas de revenimento, válido para vinte quatro horas de revenimento. A diferença é, já que a energia envolvida em vinte e quatro horas de revenimento ser maior, a decomposição total ser em 400°C por vinte e quatro de revenimento e a em 500°C por duas horas de revenimento.

4.3 Análise metalográfica

A Figura 56 mostra a microestrutura do ferro fundido nodular austemperado a 320°C por 15 minutos (Reagente Nital 2%).

Figura 56 Micrografia da amostra austemperada a 320 °C por 15 minutos

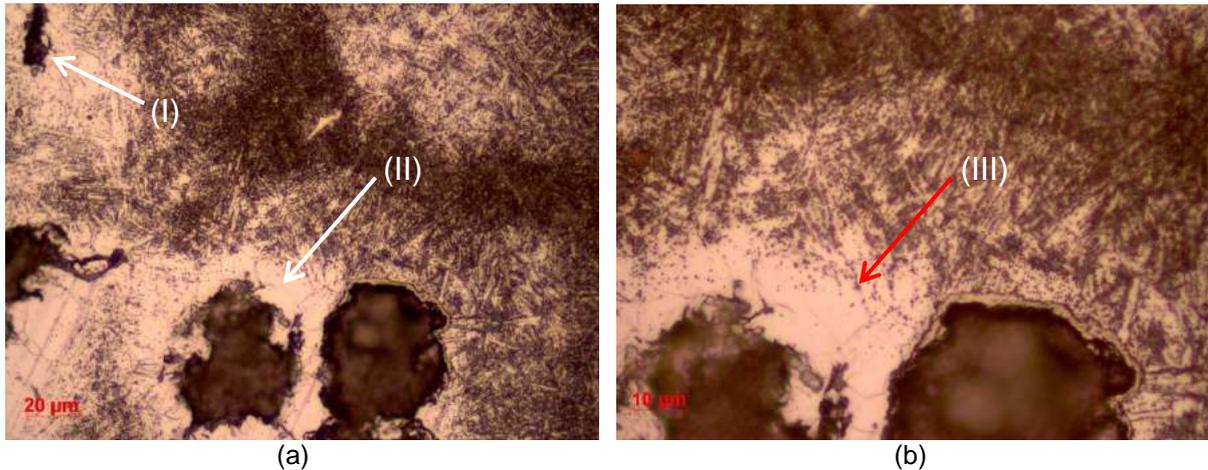


Fonte: Elaborado pelo autor

Verifica-se, pela Figura 56, a microestrutura típica do ADI constituído de ausferrita.

A Figura 57 mostra a microestrutura do ADI revenido a 600°C por 20 minutos (Reagente Nital 2%).

Figura 57 ADI revenido a 600 °C por 20 minutos

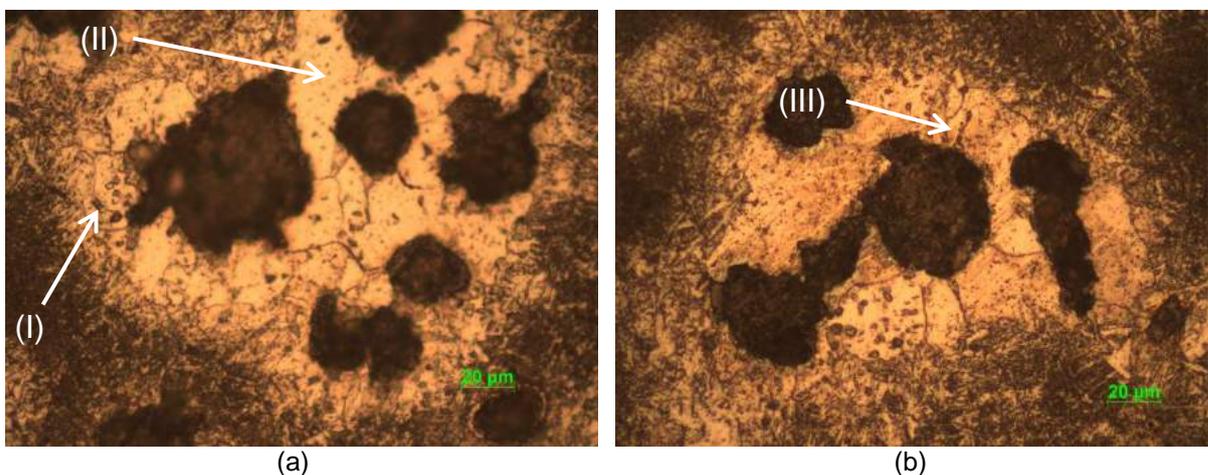


Fonte: Elaborado pelo autor

Percebe-se, pela Figura 57, a formação de novos nódulos de grafita disforme (I) e ferrita equiaxial (II) em volta dos nódulos de grafita, bem como o comportamento da ferrita acicular assemelhando-se com a martensita revenida (III).

A Figura 58 mostra a microestrutura do ADI revenido a 600°C por 60 minutos (Reagente Nital 2%).

Figura 58 ADI revenido a 600 °C por 60 minutos

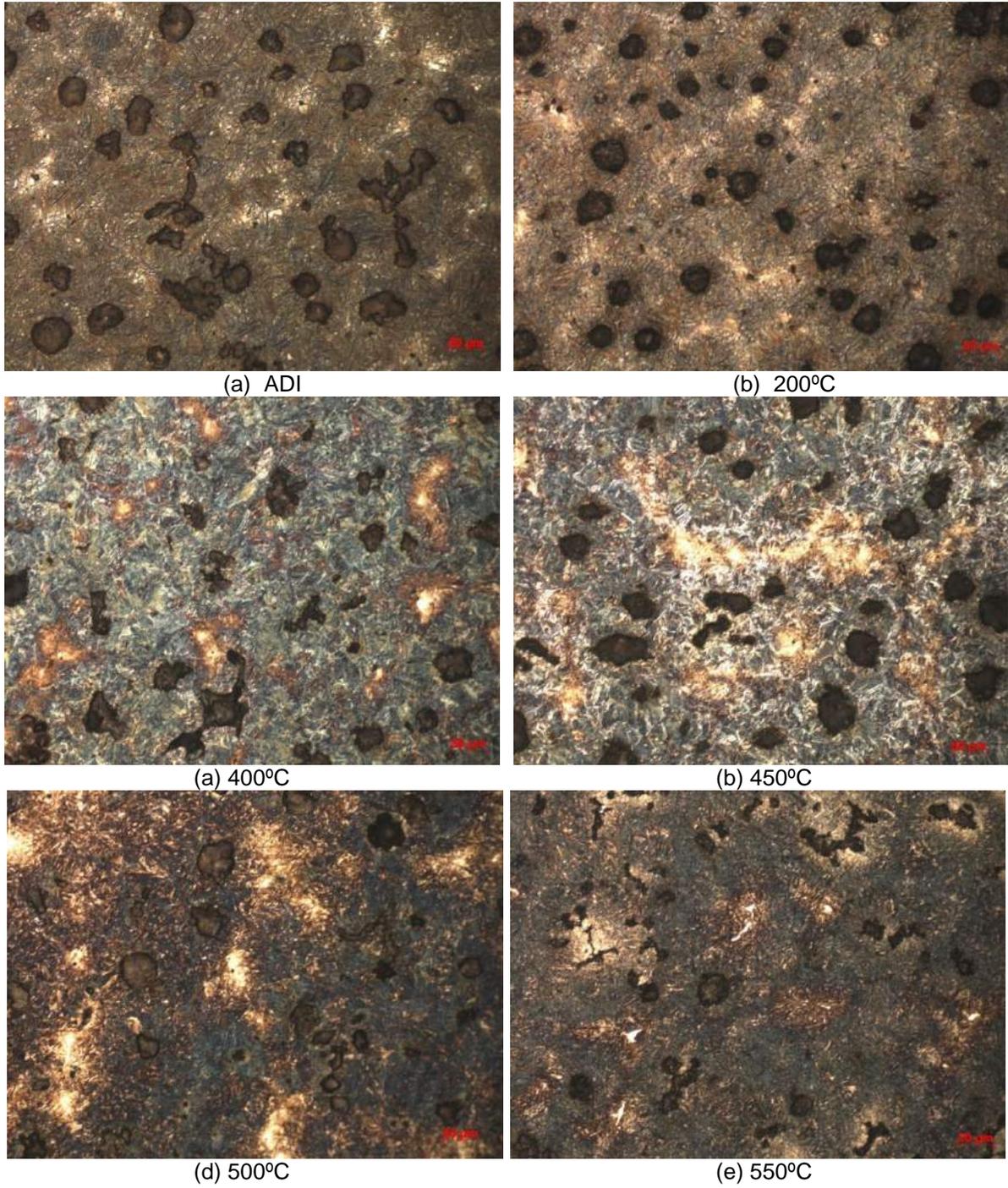


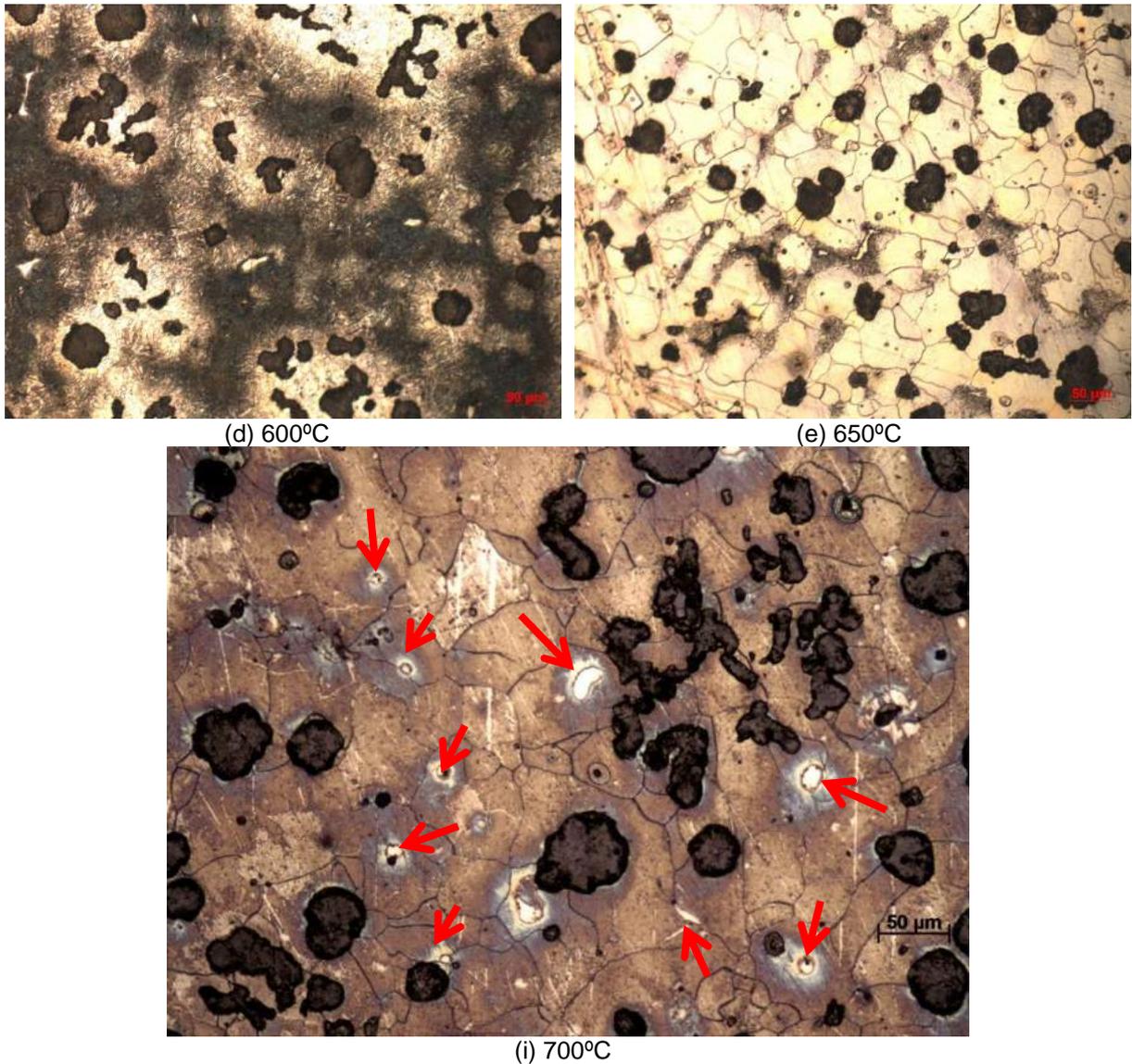
Fonte: Elaborado pelo autor

Na Figura 58 (a), evidencia-se a formação de novos nódulos de grafita (I) e transformação da austenita/ferrita acicular em ferrita equiaxial (II). Percebe-se ainda a formação de carbonetos nos contornos de grãos da ferrita equiaxial (Figura 58 (b)).

A Figura 59 mostra a evolução da microestrutura do ADI revenido a 200°C, 400°C, 450°C, 500°C, 550°C, 600°C, 650°C e 700°C pelo período de 24 horas (Reativo Nital 4%).

Figura 59 Evolução da microestrutura do ADI e ADI revenido nas temperaturas indicadas pelo período de 24 horas



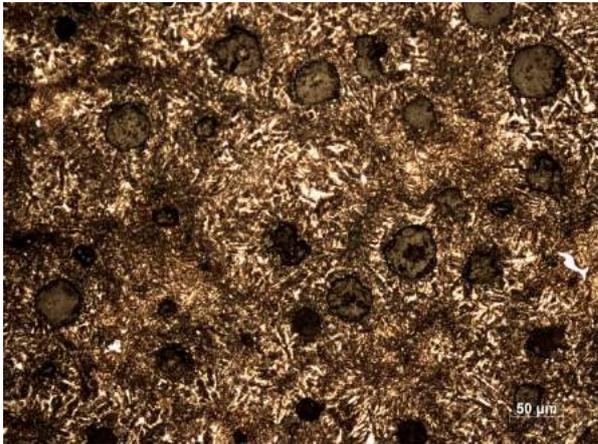


Fonte: Elaborado pelo autor

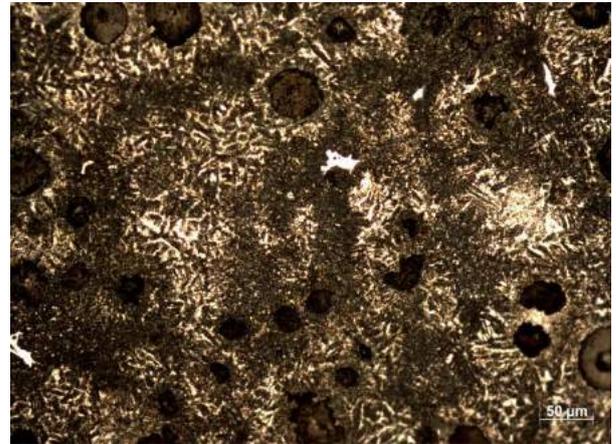
Observa-se pela Figura 59 que a microestrutura do ADI não é afetada pela temperatura até 600°C onde a ferrita acicular começa a transformar em ferrita equiaxial. Nas temperaturas de 650°C e 700°C ocorre a ferritização completa do material, com o Fe_3C precipitando nos contornos de grãos (contornos grossos) e a presença de precipitados de carbonetos nos contornos de grãos (marcações), assim como observaram Massone, Boeri e Sikora (1996).

Para entendimento do comportamento da microestrutura do material, fixou-se a temperatura (650°C) e variou-se o tempo. As micrografias do material revenido nos tempos indicados na temperatura de 650°C são apresentadas na Figura 60.

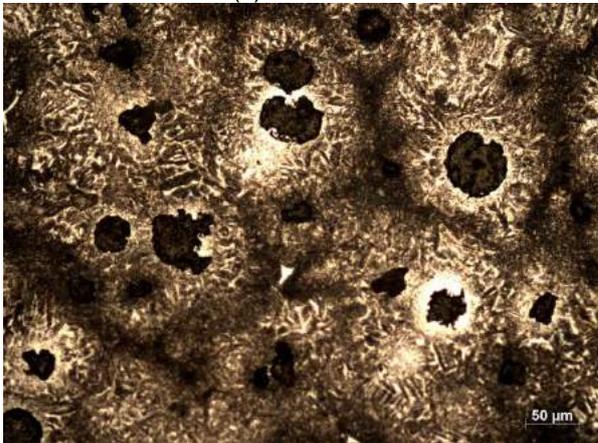
Figura 60 Evolução da microestrutura do ADI revenido a 650°C nos tempos indicados



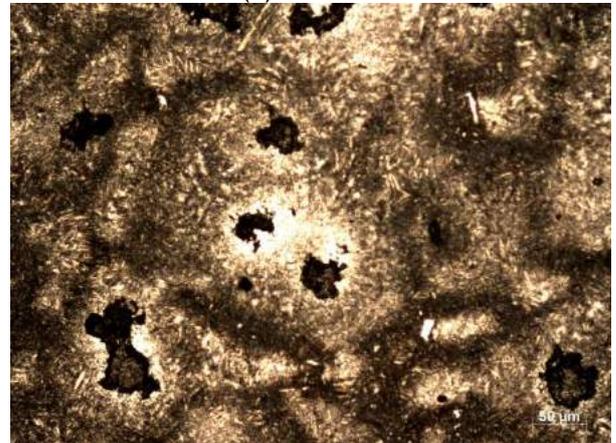
(c) 20 minutos



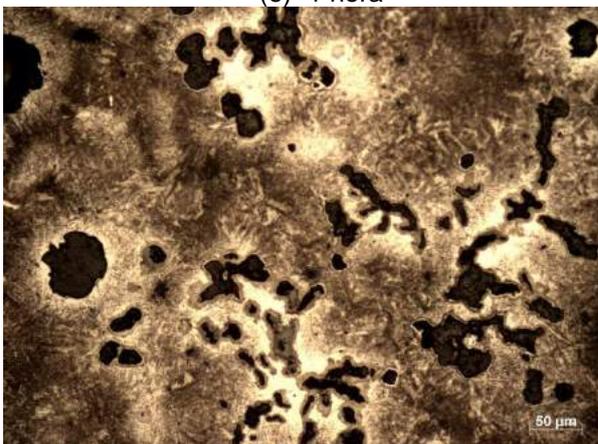
(d) 40 minutos



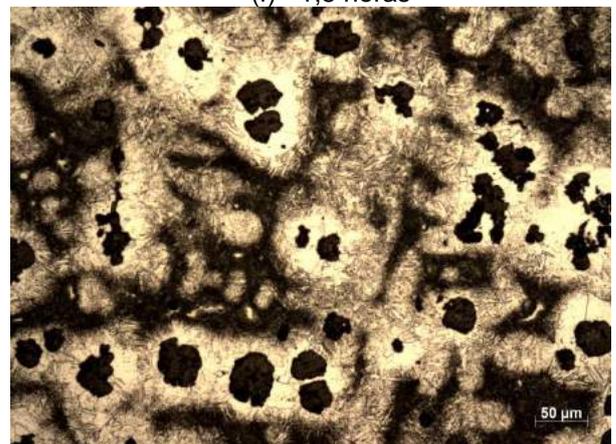
(e) 1 hora



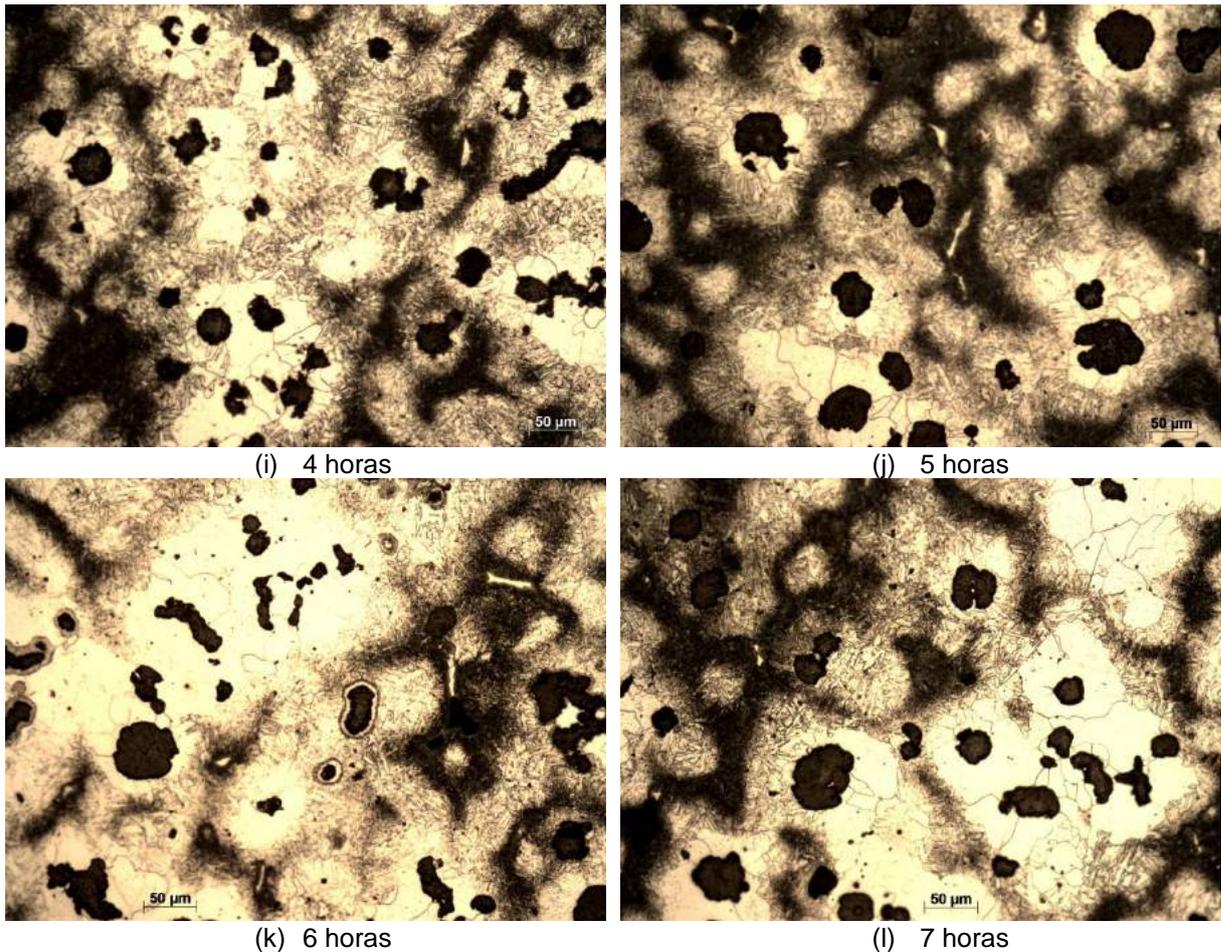
(f) 1,5 horas



(g) 2 horas



(h) 3 horas



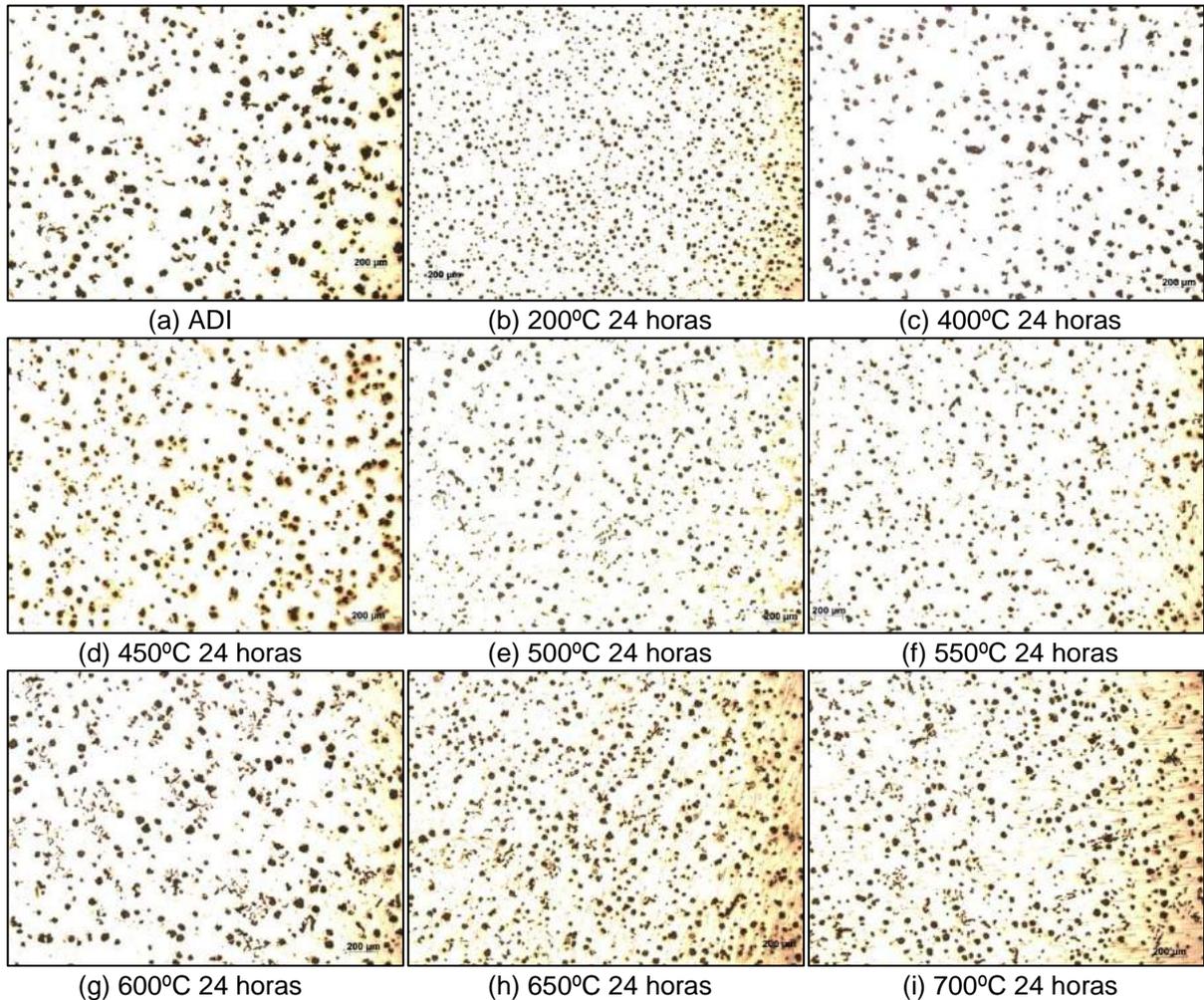
Fonte: Elaborado pelo autor

Percebe-se que a microestrutura do material não sofre alterações até uma hora de revenimento (Figura 60 (a) a (e)), passando a transformar a ferrita acicular em ferrita equiaxial a partir de duas horas (Figura 60 (g) a (l)) até a ferritização por completo em vinte e quatro horas (Figura 59 (e)). É de se comentar que mesmo por sete horas de revenimento, na temperatura de 650°C ainda se consiga constatar a presença da ferrita acicular, o que indica ser uma microestrutura resistente ao revenimento.

4.3.1 Efeitos do revenimento na forma e distribuição da grafita

Foi observado que o revenimento altera a forma e distribuição da grafita do ADI, principalmente em tempos longos. Tal comportamento é observado na Figura 61.

Figura 61 Comportamento da forma e distribuição da grafita no revenimento por 24 horas

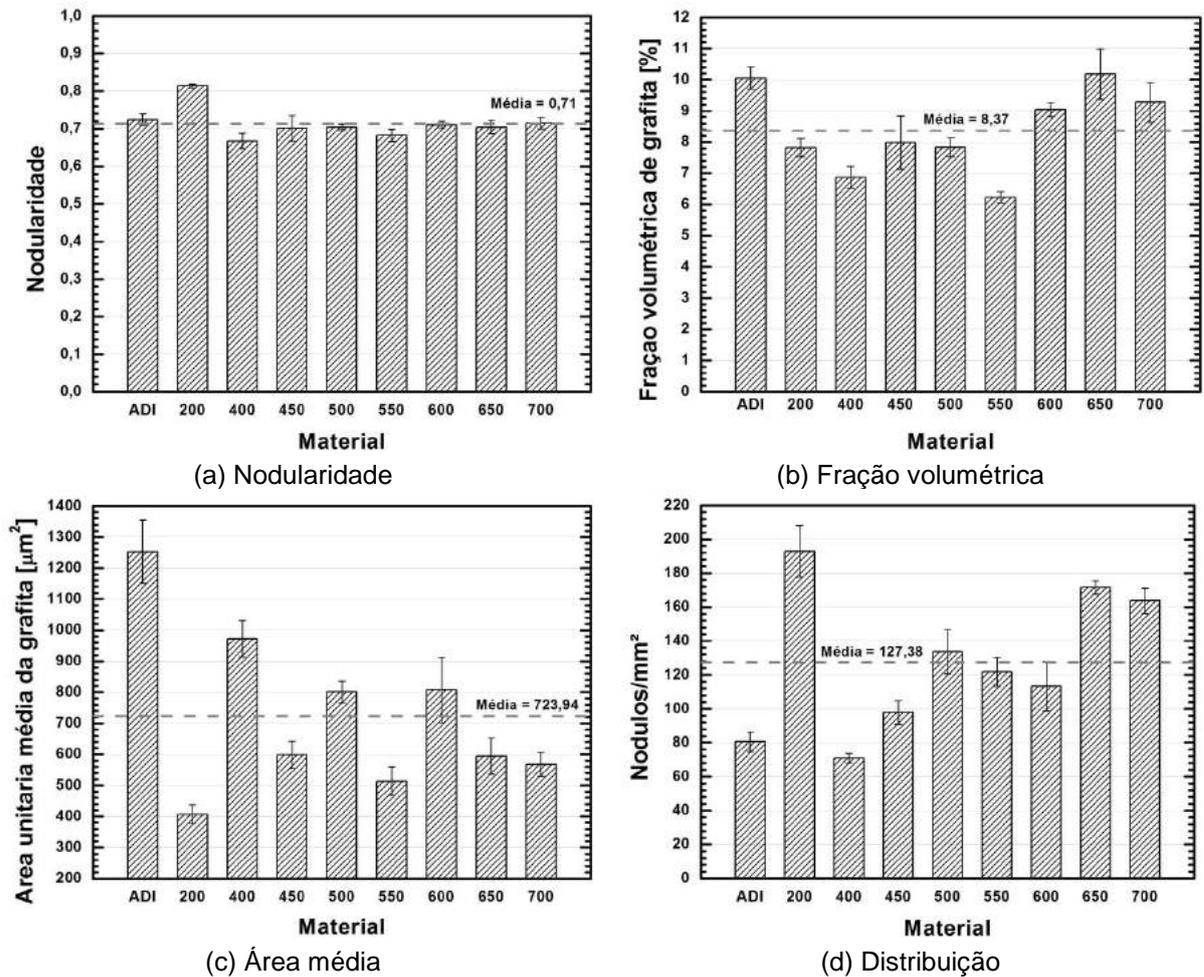


Fonte: Elaborado pelo autor

Percebe-se que, comparando-se com o ADI, há um refinamento dos nódulos de grafita nas temperaturas de 200°C, 500°C, 550°C, 650°C e 700°C e não havendo mudanças significativas nas temperaturas de 400°C, 450°C e 600°C.

Os resultados de fração volumétrica, área unitária média e distribuição da grafita em função da temperatura de revenimento (em °C) são apresentados na Figura 62.

Figura 62 Evolução quanto a forma e distribuição dos nódulos de grafita durante o revenimento por 24 horas



Fonte: Elaborado pelo autor

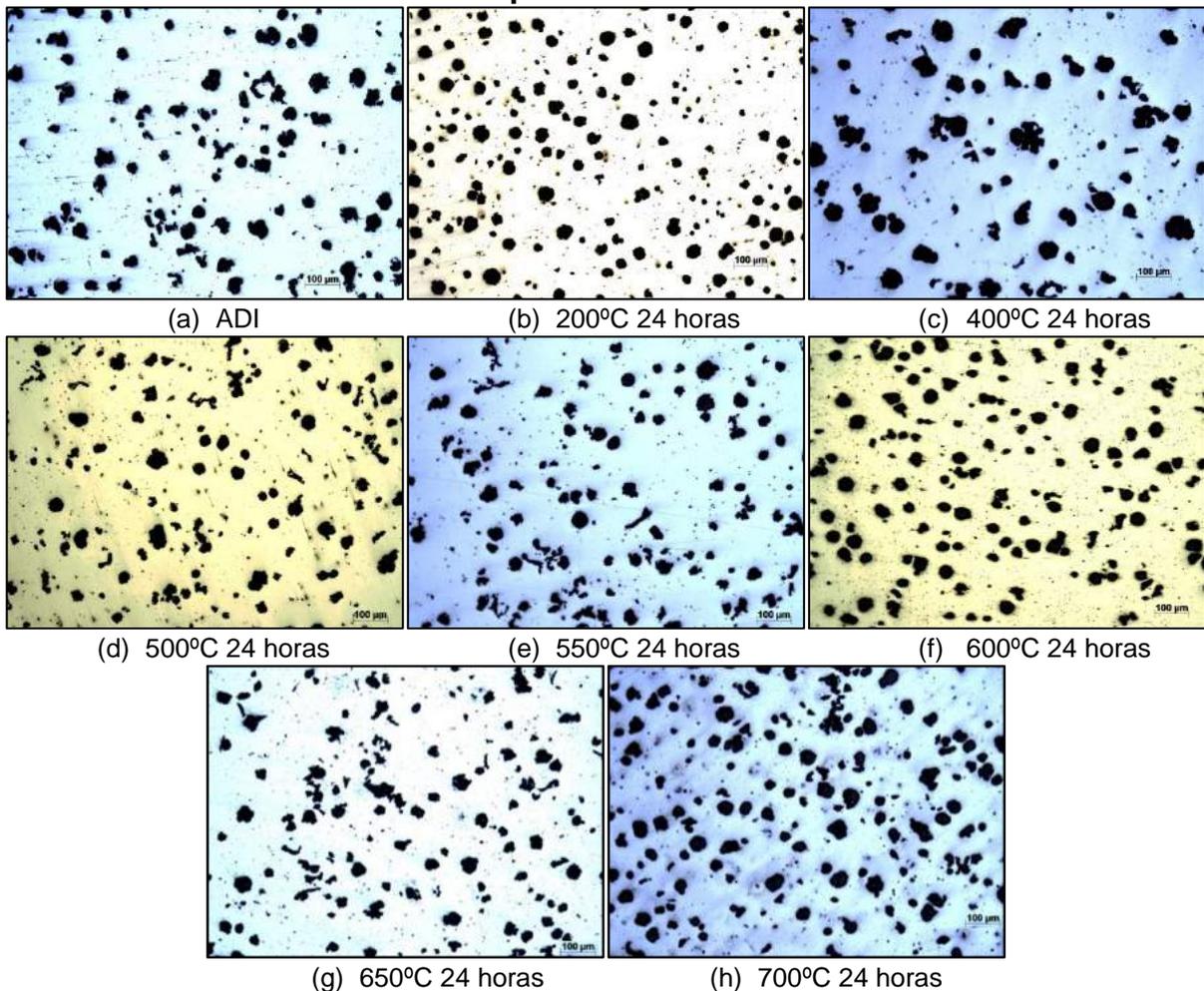
Percebe-se, pela Figura 62 (a), que a nodularidade da grafita sofre um aumento acima da média em 200°C, decresce de 400°C a 550°C, voltando à normalidade a partir de 600°C. Percebe-se também que a nodularidade da grafita não volta ao valor original do ADI.

Percebe-se pela Figura 62 (b) que a fração volumétrica da grafita decresce abaixo da média em temperaturas de 200°C a 550°C, exceção à temperatura de 450°C, onde o desvio padrão excede o valor da média, aumentando acima da média para temperaturas acima de 600°C. Para temperaturas de 400°C a 550°C a porcentagem de grafita diminuiu o que não reflete os dados obtidos nas micrografias que demonstram a formação de novos nódulos de grafita. Isto pode ser explicado pela diferença de aumentos das micrografias e das amostras analisadas. Enquanto as micrografias foram realizadas com aumento mínimo de 200X, as análises do comportamento da grafita foram realizadas com aumento de 50X. Isto quer dizer que

os novos nódulos de grafita não foram computados na análise por serem muito pequenos. Já para temperatura de 200°C, não se percebeu a formação de novos nódulos de grafita nas micrografias, o que contradiz as análises realizadas. Uma hipótese levantada para essa temperatura é que novos nódulos de grafita precipitaram e não cresceram, e, portanto, não foram captados pelo software, o que pode ser comprovado pela Figura 62 (c) e Figura 62 (d), onde se demonstra a diminuição da área média unitária da grafita e aumento de nódulos/mm², respectivamente. Para elucidar tal controvérsia foi feito outro estudo com aumento dobrado e o dobro de fotos.

A Figura 63 mostra a evolução da forma e distribuição da grafita para o ADI Figura 63 (a), revenido a 200°C Figura 63 (b), 400°C Figura 63 (c), 500°C Figura 63 (d), 550°C Figura 63 (e), 600°C Figura 63 (f), 650°C Figura 63 (g), 700°C Figura 63 (h) por vinte e quatro horas.

Figura 63 Comportamento da forma e distribuição da grafita no revenimento por 24 horas

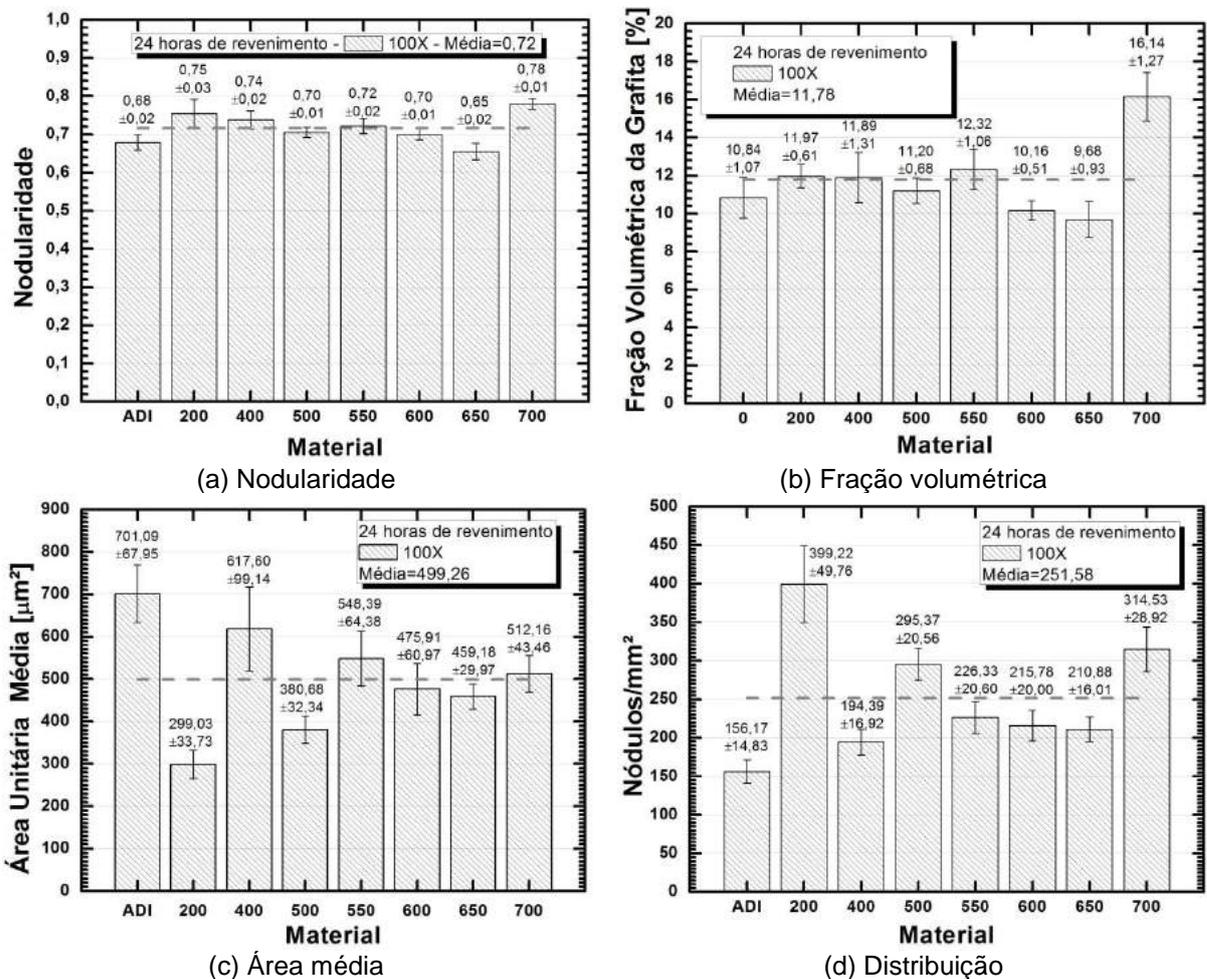


Fonte: Elaborado pelo autor

Observa-se que a 200°C há um aumento nos nódulos de grafita bem como um aumento na nodularidade, em comparação ao ADI. A 400°C há um incremento na área unitária dos nódulos não se alterando a distribuição em relação ao ADI. Em 500°C percebe-se uma menor nodularidade e precipitação de novos nódulos mais perceptível. Em 550°C observa-se perda de nodularidade. Em 600°C percebe-se um aumento no número de nódulos com nodularidade semelhante ao ADI. A 650°C observa-se perda de nodularidade e área unitária semelhante ao ADI. Em 700°C observa-se aumento no número de nódulos, nodularidade e área unitária semelhante ao ADI.

Fez-se o estudo estatístico do comportamento da grafita quanto a nodularidade, fração volumétrica, área unitária média e distribuição dos nódulos de grafita. Os resultados são apresentados na Figura 64.

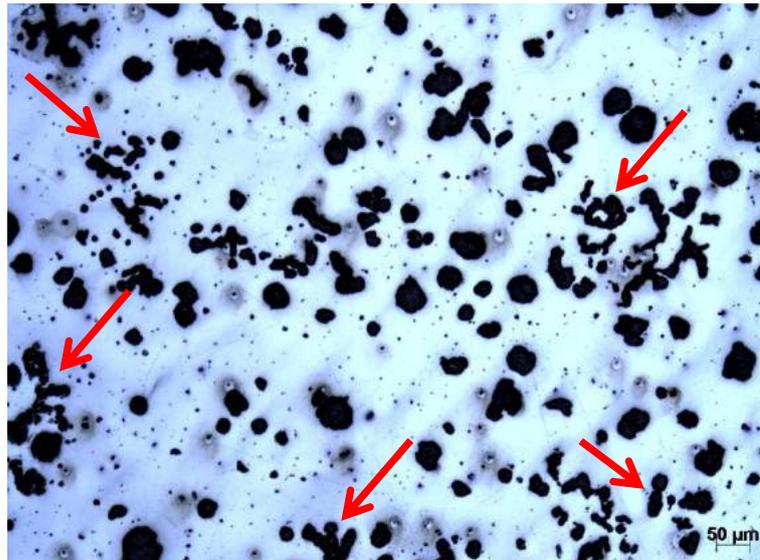
Figura 64 Evolução quanto a forma e distribuição dos nódulos de grafita durante o revenimento



Fonte: Elaborado pelo autor

Pela Figura 64 (a) pode-se perceber que até 600°C a nodularidade se manteve constante para o tempo de 24 horas de revenimento. A 650°C houve um decréscimo não esperado abaixo da média, embora estatisticamente os valores forem iguais aos originais do ADI. O aumento da nodularidade a 700°C é explicada pela teoria da nucleação e crescimento. Os novos nódulos nucleiam graças à quantidade de carbono disponível na matriz e crescem em seguida. Após a etapa de crescimento, os nódulos de grafita tendem a se agrupar, formando um nódulo maior de grafita. Burke (1960) explicou que “a grafitação secundária a partir da perlita e da austenita se dá pelo crescimento dos nódulos primários de grafita”. Entretanto, não foi o que se confirmou pela Figura 65, onde se percebe nas marcações o agrupamento dos nódulos de grafita, bem como o crescimento dos pequenos nódulos.

Figura 65 Agrupamento dos nódulos de grafita a 700°C por 24 horas

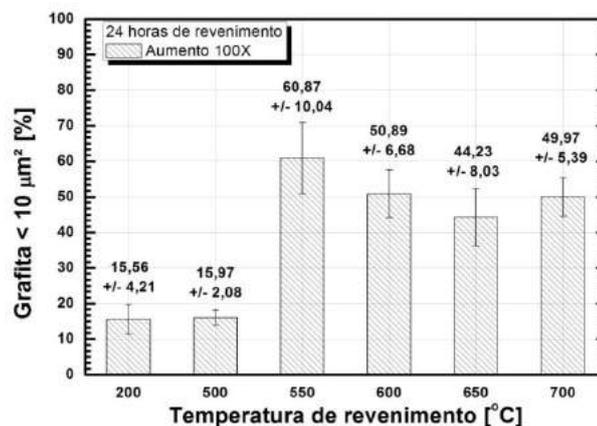


Fonte: Elaborado pelo autor

Quanto à fração volumétrica dos nódulos, Figura 64 (b), percebe-se que todas as temperaturas ficaram dentro da média, com a exceção das temperaturas de 600°C a 700°C. Nas temperaturas de 600°C e 650°C pode-se explicar que a média foi incrementada pelo alto valor medido a 700°C. Os valores de 600°C e 650°C estariam dentro da média (11,15) se for desconsiderado o valor de 700°C. O aumento do valor da fração volumétrica na temperatura de 700°C é justificável pelo fato dos nódulos continuarem nucleando, crescendo e se agrupando, formando cada vez mais grafita até o carbono disponível na matriz se exaurir.

Os dados da área unitária média da grafita, Figura 64 (c), bem como os de nódulos por mm², Figura 64 (d), devem ser analisados em conjunto. Isto porque quando há um decréscimo na área unitária média, 200°C, há um acréscimo no número de nódulos por mm². Este fato é explicado pela teoria da nucleação e crescimento também. Pela norma ASTM E22567-14, deve-se medir apenas os nódulos com área superior a 10µm². Portanto, os nódulos nucleiam e crescem até atingirem uma área superior à descrita na norma. Como são muitos nódulos, há o decréscimo na área unitária média e como consequência, aumenta-se o número de nódulos por mm². Para comprovar tal comportamento, estudou-se o número de nódulos de grafita com áreas inferiores a 10 µm², ou seja, a nucleação. A distribuição de acordo com as temperaturas de revenimento é mostrada na Figura 66.

Figura 66 Percentual de nódulos de grafita com área inferior a 10µm²



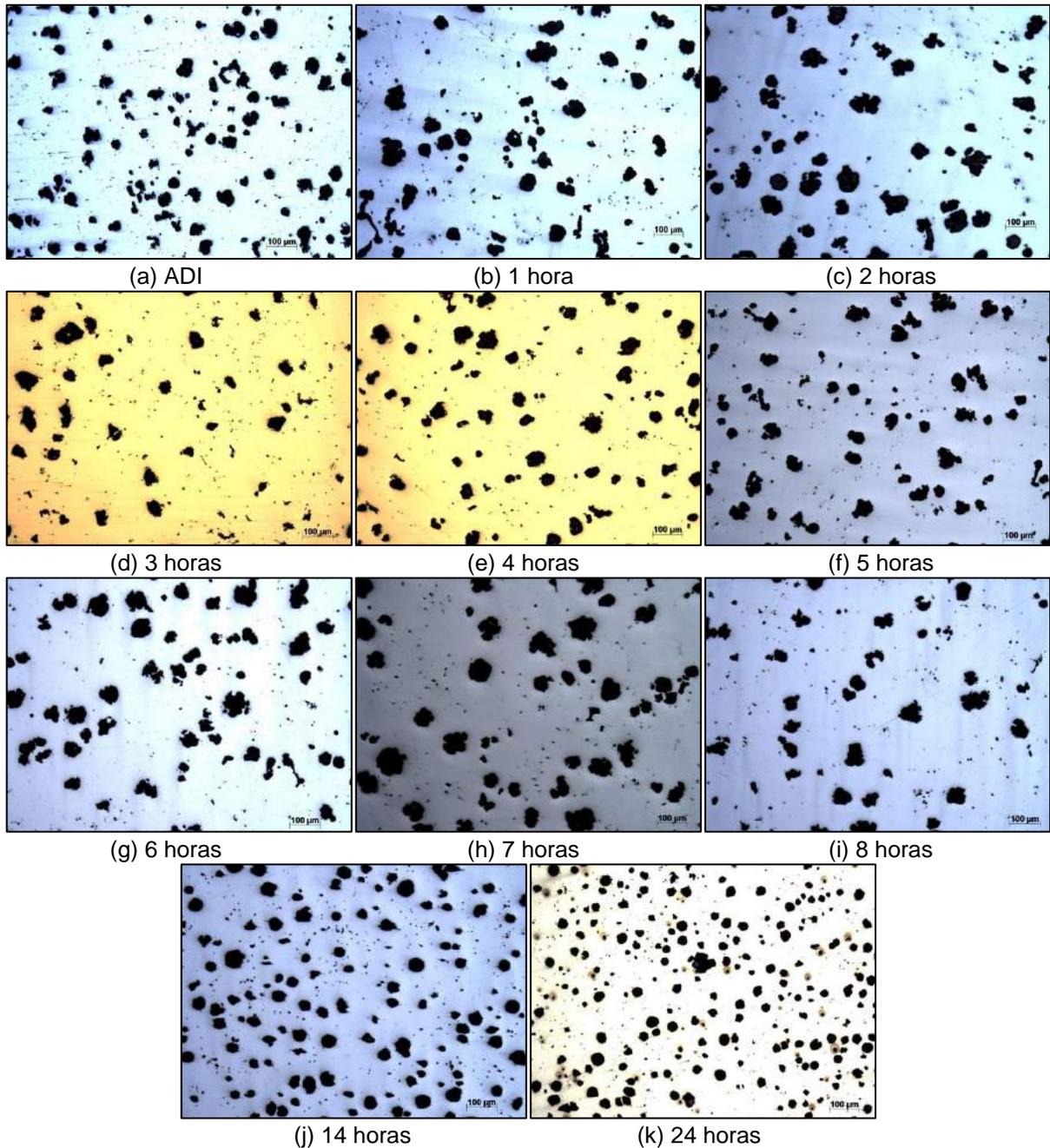
Fonte: Elaborado pelo autor

Observa-se pela Figura 66, que o percentual de nódulos de 200°C a 500°C mantém-se estável em aproximadamente 16%. A 550°C este valor salta para aproximadamente 60%, 50% para 600°C, 44% a 650°C e 50% para 700°C. Isto é explicável pelo fato que quanto maior a energia, maior será a transformação da matriz. Quando a ferrita acicular começa a transformar-se em ferrita equiaxial e Fe₃C há muito carbono disponível na matriz e a nucleação e crescimento dos nódulos se dão de forma intensa.

Para entender este comportamento de nucleação, crescimento e agrupamento da grafita, elaborou-se um estudo das imagens variando-se o tempo e fixando-se a temperatura em 200°C por vinte minutos, quarenta minutos, uma hora a oito horas, variando de uma em uma hora, quatorze horas e vinte e quatro horas.

A Figura 67 mostra a evolução da forma e distribuição dos nódulos da grafita para o ADI e para o ADI revenido a 200°C pelos tempos indicados.

Figura 67 Evolução da forma e distribuição dos nódulos da grafita para o ADI e o ADI revenido a 200°C nos tempos indicados



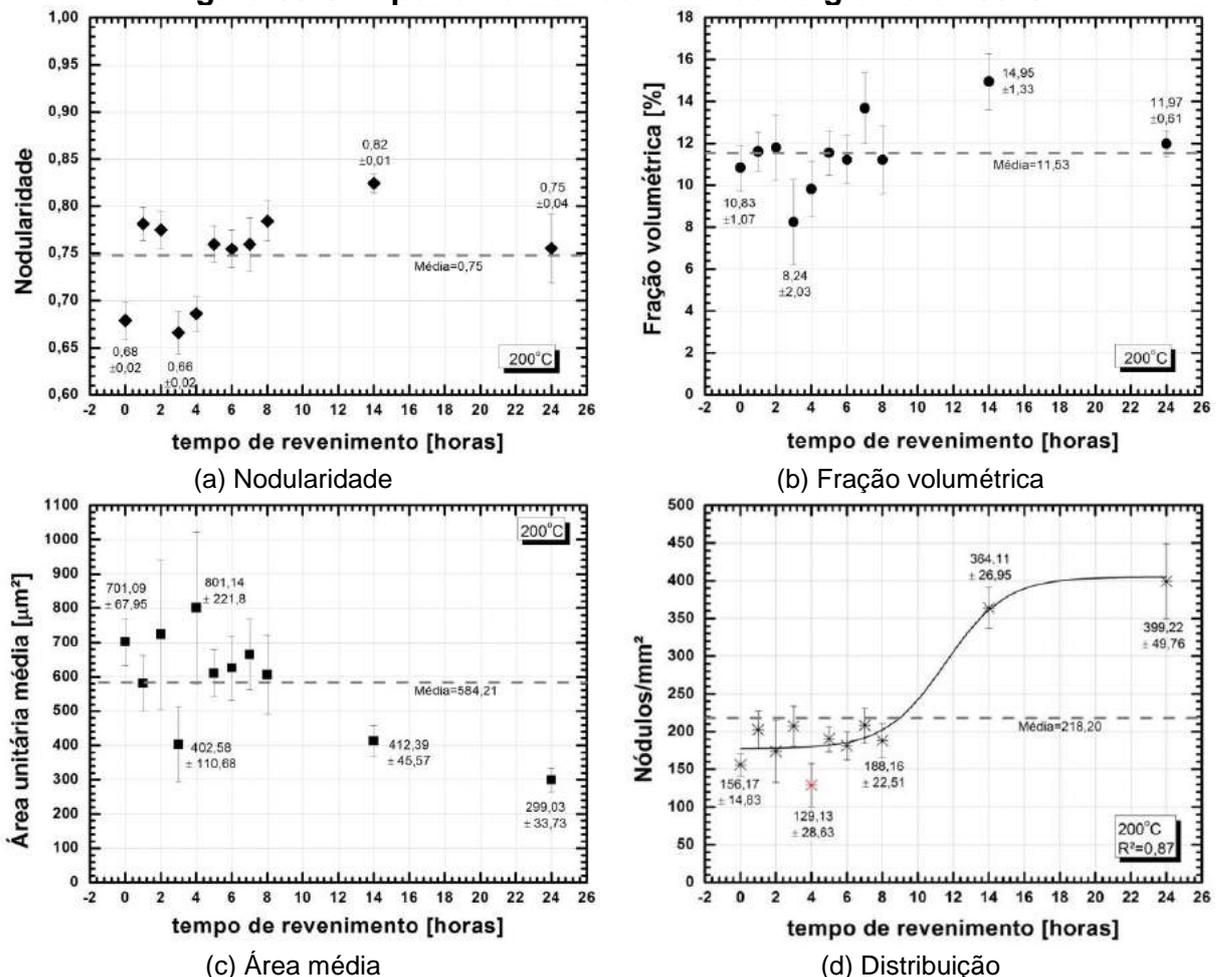
Fonte: Elaborado pelo autor

Observa-se pela Figura 67 que em uma e duas horas de revenimento a área dos nódulos aumentam, diminuem os números nódulos e nodularidade, em comparação com o ADI. A três horas de revenimento, diminui-se o número de nódulos e nodularidade, com área dos nódulos semelhantes ao ADI. Em quatro

horas de revenimento tem-se uma quantidade de nódulos menor com uma área unitária maior e com forma semelhante aos nódulos do ADI. Em cinco horas de revenimento, tem-se um número menor de nódulos, menor nodularidade e nodularidade semelhante aos nódulos do ADI. Em seis, sete e oito horas de revenimento tem-se um número menor de nódulos, área unitária maior e nódulos mais disformes que os nódulos do ADI. Em quatorze horas de revenimento os nódulos se apresentam com área unitária semelhante, maior quantidade de nódulos e nodularidade maior que os nódulos do ADI. Em vinte e quatro horas de revenimento tem-se nódulos menores, maior quantidade de nódulos e maior nodularidade que os nódulos do ADI.

A Figura 68 apresenta os resultados do comportamento dos nódulos da grafita Quanto à nodularidade, fração volumétrica, área unitária média e nódulos por mm² na temperatura de 200°C. O valor de quatro horas de revenimento foi desconsiderado do ajuste da curva na contagem de nódulos por mm².

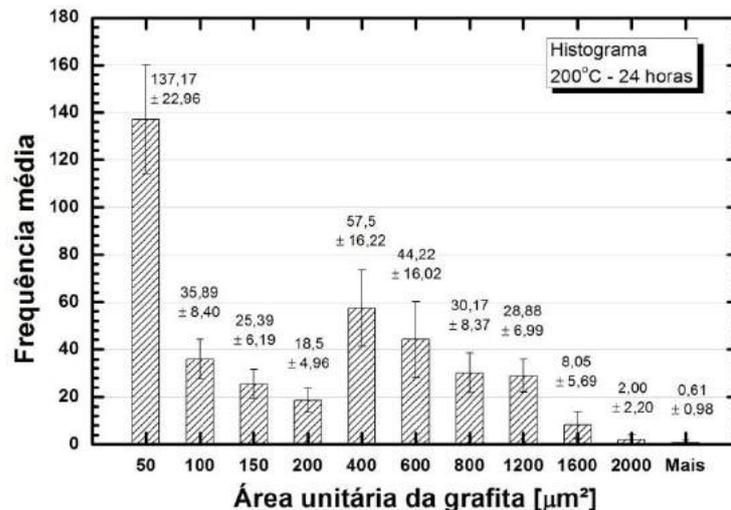
Figura 68 Comportamento dos nódulos de grafita a 200°C



Fonte: Elaborado pelo autor

Percebe-se pela Figura 68 (a) que a nodularidade original do ADI é muito abaixo da média encontrada durante o revenimento. As medições ficaram dentro da média, exceção a três horas e quatro horas de revenimento que ficaram abaixo da média, mas com nodularidade próxima ao ADI. Em quatorze horas de revenimento teve-se o valor máximo, voltando para média em vinte e quatro horas. Os valores de fração volumétrica, Figura 68 (b), também os dados se apresentaram constantes na média, com exceção a três horas, quatro horas e quatorze horas de revenimento, onde tem-se o valor máximo. Pela Figura 68 (c) e (d), observa-se que enquanto a área unitária média decresce, há um acréscimo nos nódulos/mm². O ajuste proposto foi uma curva de Boltzmann com R² acima de 0,95, indicando que há nucleação e crescimento dos nódulos. Abaixo de oito horas os nódulos nucleiam e crescem até atingirem uma área superior a 10μm² (ASTM E22567-14), onde passam a ser computados (depois de oito horas), aumentando-se a quantidade de nódulos/mm² e diminuindo-se a média da área unitária. Para comprovação do que ocorre com os nódulos de grafita, elaborou-se um histograma do tamanho da grafita que é apresentado na Figura 69.

Figura 69 Histograma do tamanho dos nódulos válidos de grafita na temperatura de revenimento de 200°C por 24 horas

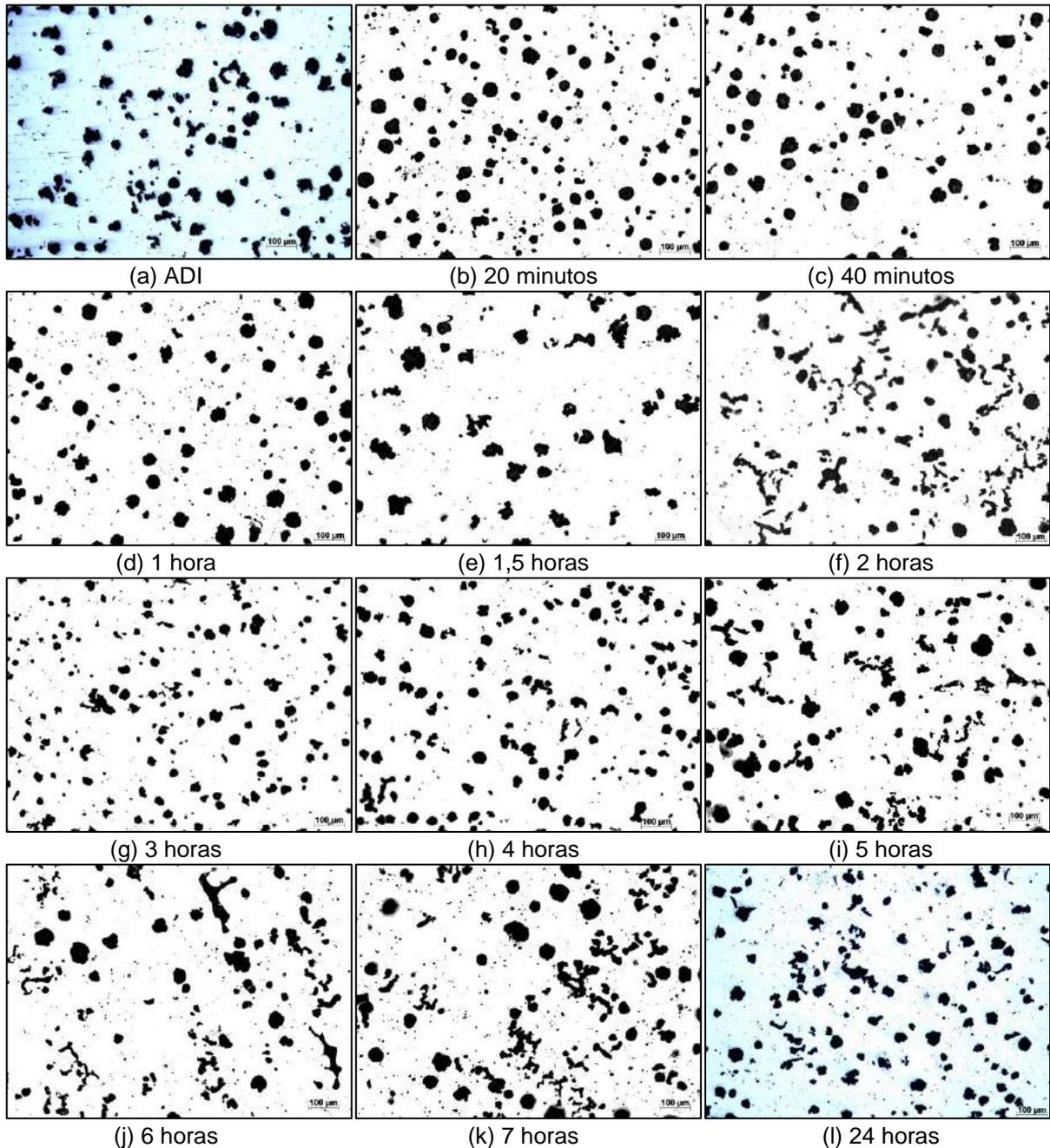


Fonte: Elaborado pelo autor

Observa-se pela Figura 69 que maior quantidade de área contada da grafita (137) é maior que o dobro da segunda área contada (57). Isto mostra que há mais que o dobro de nódulos de grafita com áreas variando de 0 a 50μm², corroborando também a teoria da nucleação e crescimento.

Para entender-se melhor o comportamento dos nódulos da grafita, estudou-se seu comportamento a uma temperatura superior, 650°C. A distribuição e forma dos nódulos durante o revenimento na temperatura e tempos indicados são mostrados na Figura 70.

Figura 70 Evolução da forma e distribuição dos nódulos da grafita para o ADI e o ADI revenido a 650°C nos tempos indicados



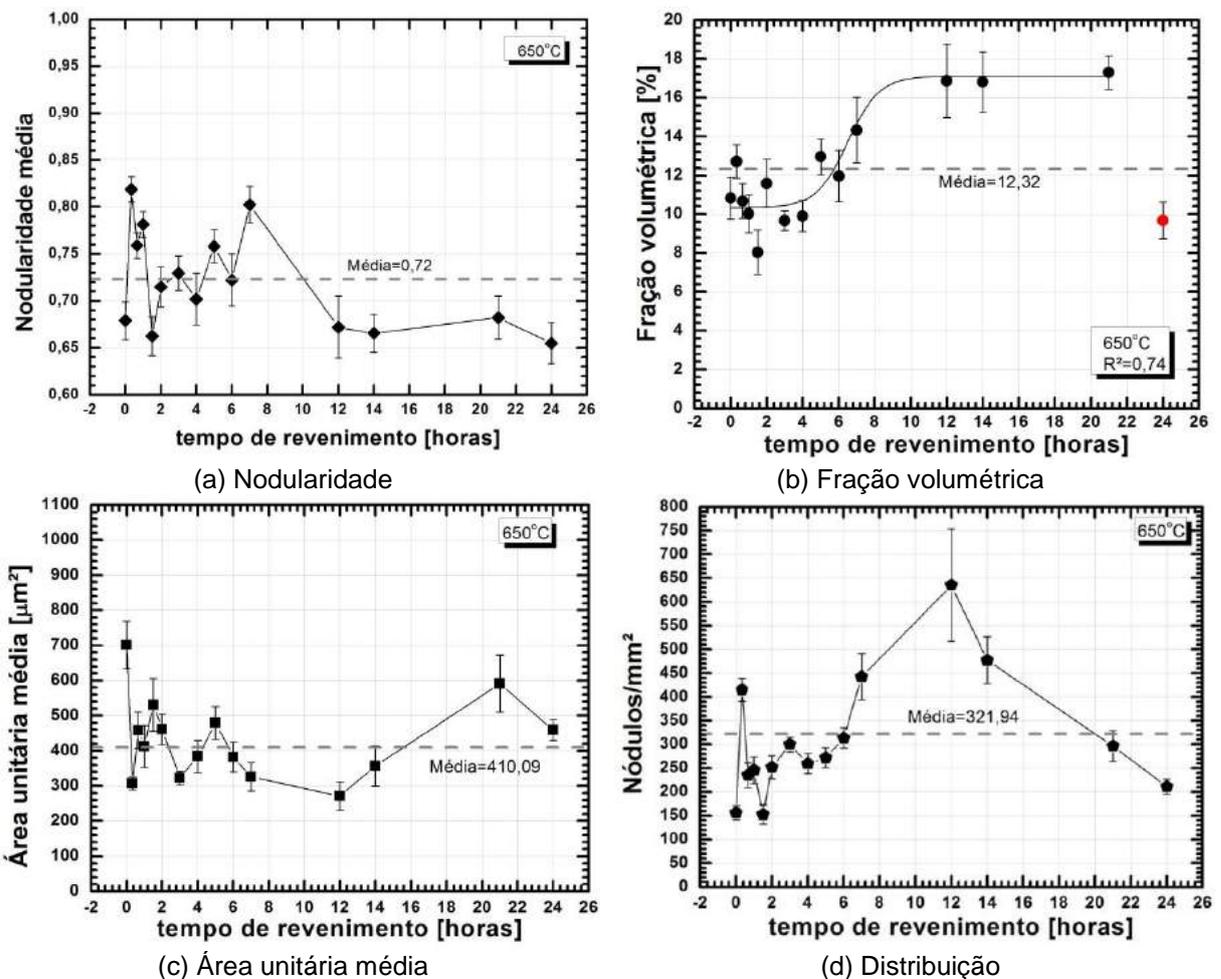
Fonte: Elaborado pelo autor

Observa-se que em vinte minutos, quarenta minutos e uma hora de revenimento há uma maior quantidade de nódulos em comparação ao ADI. Já em

noventa minutos de revenimento diminui-se o número de nódulos e a nodularidade em comparação ao ADI. Em duas horas aumenta-se o número de nódulos e diminui-se a nodularidade. Em três horas, quatro horas e cinco horas, aumenta-se o número de nódulos e em quatro e cinco horas de revenimento tem-se um decréscimo na nodularidade. Em seis e sete horas de revenimento parece haver o agrupamento dos nódulos, pois a nodularidade diminui e a área dos nódulos aumenta. Em vinte quatro horas de revenimento os nódulos voltam à condição original do ADI tanto em forma quanto em nodularidade.

A Figura 71 mostra os resultados do comportamento dos nódulos de grafita quanto a nodularidade, fração volumétrica, área unitária média e distribuição no tempo de revenimento de vinte minutos a 650°C.

Figura 71 Comportamento dos nódulos de grafita a 650°C

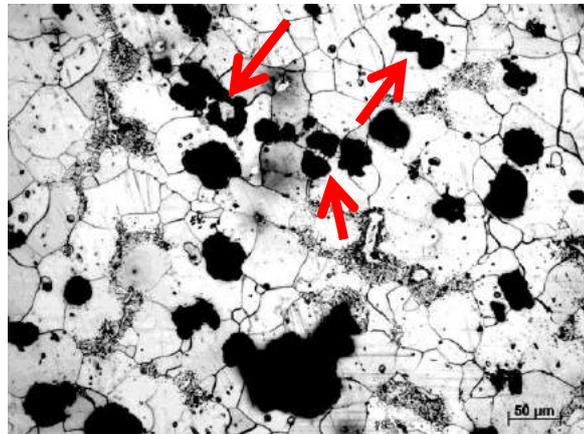


Fonte: Elaborado pelo autor

Os valores de nodularidade média, Figura 71 (a), mostram que os valores têm um comportamento de subida e descida. A nodularidade aumenta do ADI para o ADI

revenido por vinte minutos, decresce até noventa minutos, volta a crescer até oito horas e decresce abaixo da média em vinte e quatro horas. Quanto à fração volumétrica, os valores deveriam crescer até a extinção do carbono disponível na matriz. Entretanto, em vinte quatro horas, o valor encontrado é muito abaixo da média. O valor encontrado não reflete a teoria e os resultados dos outros tempos, devendo ser desconsiderado no ajuste. Já a área unitária decresce abaixo da média em vinte minutos, sobe acima da média em noventa minutos, decresce abaixo da média em três horas, aumenta para acima da média em cinco horas, decresce abaixo da média em doze horas, aumenta acima da média em vinte e uma horas e atinge a média em vinte e quatro horas. O comportamento quanto à distribuição é inverso ao da área unitária média. Tais medidas indicam que o comportamento dos nódulos de grafita ser cíclico. E isso tem respaldo na teoria da nucleação, crescimento e agrupamento. Os nódulos nucleiam, crescem até uma área acima de $10\mu\text{m}^2$, são computados, decrescendo a área unitária média e ampliando o número de nódulos/ mm^2 . Após essa etapa, os nódulos se agrupam (Figura 72), aumentando a área unitária média e decrescendo o número de nódulos/ mm^2 .

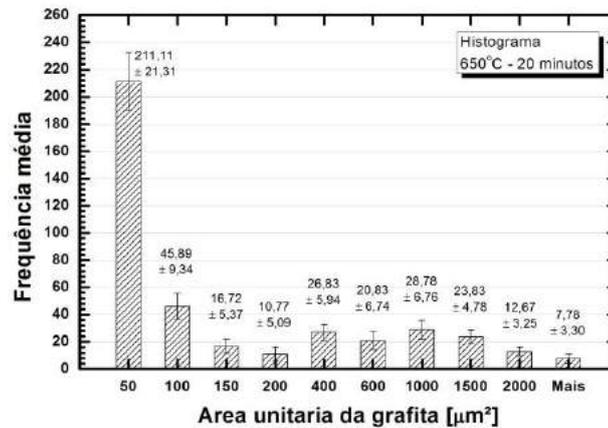
Figura 72 Crescimento e agrupamento dos nódulos de grafita



Fonte: Elaborado pelo autor

Em comparação a 200°C , verificaram-se três ciclos de nucleação e crescimento até sete horas, ao passo que a 200°C percebeu-se apenas um e isto pode ser explicado pela quantidade de energia fornecida ao material. Para reforçar ainda mais essa teoria, fez-se um histograma Figura 73 dos nódulos de grafita na temperatura de revenimento de 650°C e tempo de manutenção de vinte minutos, onde se tem a menor área unitária média e número de nódulos/ mm^2 acima da média.

Figura 73 Histograma do tamanho dos nódulos válidos de grafita na temperatura de revenimento de 650°C por 2 horas

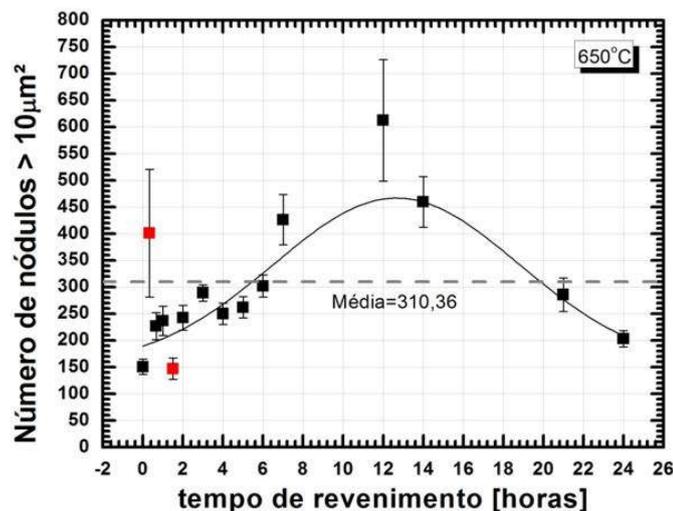


Fonte: Elaborado pelo autor

Observa-se que o número de nódulos com área inferior a 50μm² foi de 211, ao passo que a soma de todas as outras faixas de áreas foi de 194, mais uma vez indicando que o mecanismo controlador do comportamento dos nódulos de grafita ser a nucleação e crescimento.

A Figura 74 mostra o número de nódulos válidos (maiores que 10μm²) durante o revenimento a 650°C.

Figura 74 Nódulos válidos a 650°C de revenimento



Fonte: Elaborado pelo autor

É interessante comparar a Figura 74, número de nódulos com área superior a 10μm² com a Figura 71 (d), nódulos/mm². O comportamento é o mesmo e está certo. Quando se tem uma grande quantidade de nódulos com área superior a 10μm²,

estes devem estar distribuídos pela matriz, aumentando-se assim o número de nódulos por mm². Na verdade um gráfico valida o outro.

Pimentel (2011) reverteu o ferro fundido lamelar temperado por 650°C de uma a sete horas e encontrou a maior quantidade de nódulos em cinco horas o que não reflete ao que foi encontrado (doze horas), embora sejam materiais diferentes e microestruturas iniciais diferentes. Talvez o agrupamento da grafita nodular, novos nódulos, com a grafita lamelar seja diferente do agrupamento dos novos nódulos com nódulos originais do ADI ou ainda que não tenha sido percebido pela autora o agrupamento dos nódulos de grafita.

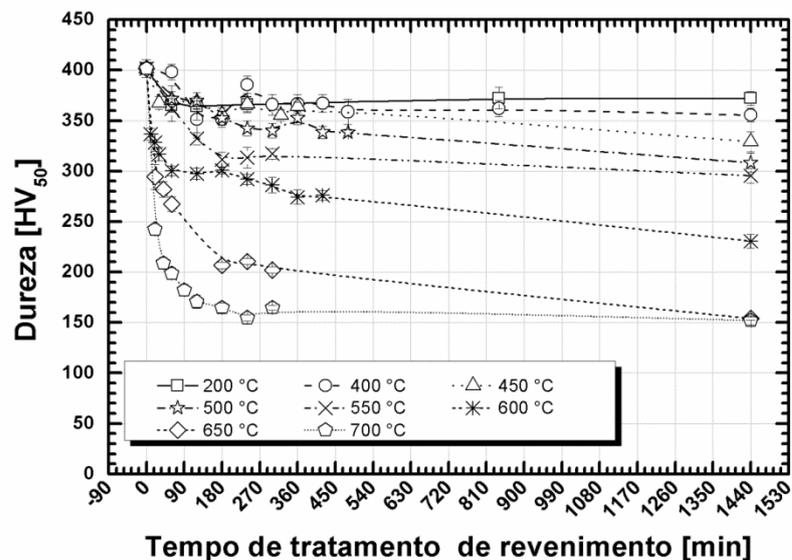
4.4 Ensaios de mecânicos

Serão detalhados neste tópico os ensaios realizados de dureza, item 4.4.1 e tração, item 4.4.2.

4.4.1 Dureza

A Figura 75 mostra o perfil de durezas medidas no equipamento Vickers para as temperaturas e tempos de revenimento aplicados no material.

Figura 75 Perfil de durezas para os tempos e temperaturas de revenimento aplicados ao material



Fonte: Elaborado pelo autor

Percebe-se pela Figura 75 que nas temperaturas de revenimento de 200°C a 500°C não houve um decréscimo acentuado na dureza, mesmo com tempo elevado

de revenimento. Percebe-se também que os dados obtidos são compatíveis com os resultados obtidos por Massone, Boeri e Sikora (1996) e Putatunda et al., 2006.

Calculou-se a fração transformada do material de acordo com a equação (31) (Lü; Molodov; Gottstein, 2011). Em seguida traçou-se o gráfico de fração transformada (Figura 76).

$$FT = \frac{H_0 - H_i}{H_0 - H_f} \quad (31)$$

onde:

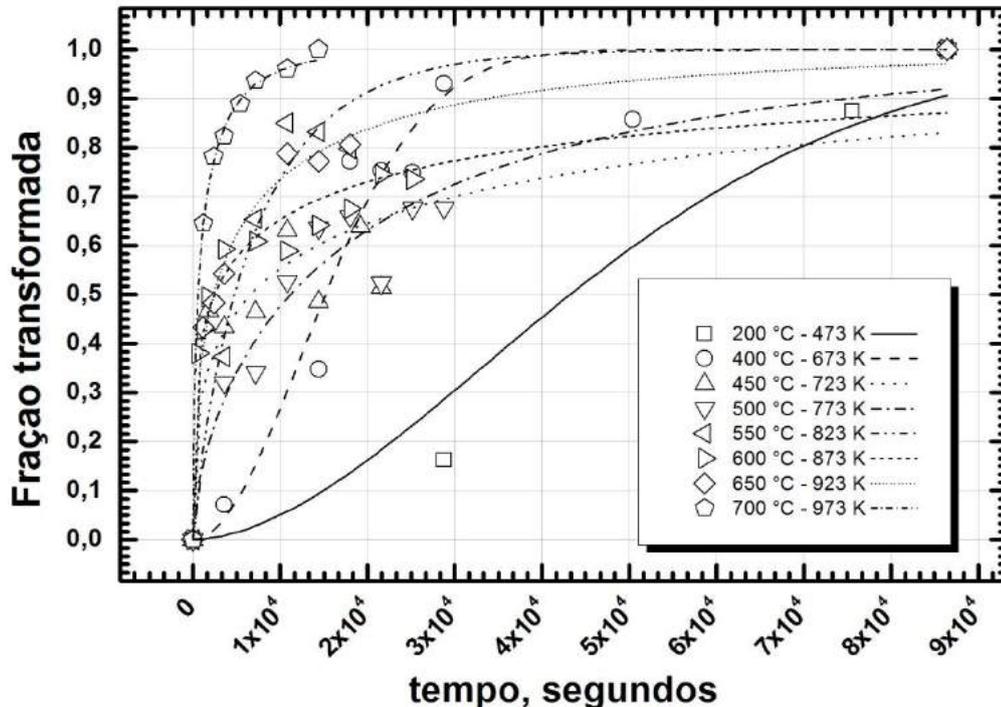
FT é a fração transformada;

H_0 é a dureza do material original, no caso austemperado;

H_i é a dureza do material revenido pelo tempo t ;

H_f é menor dureza do material em cada temperatura.

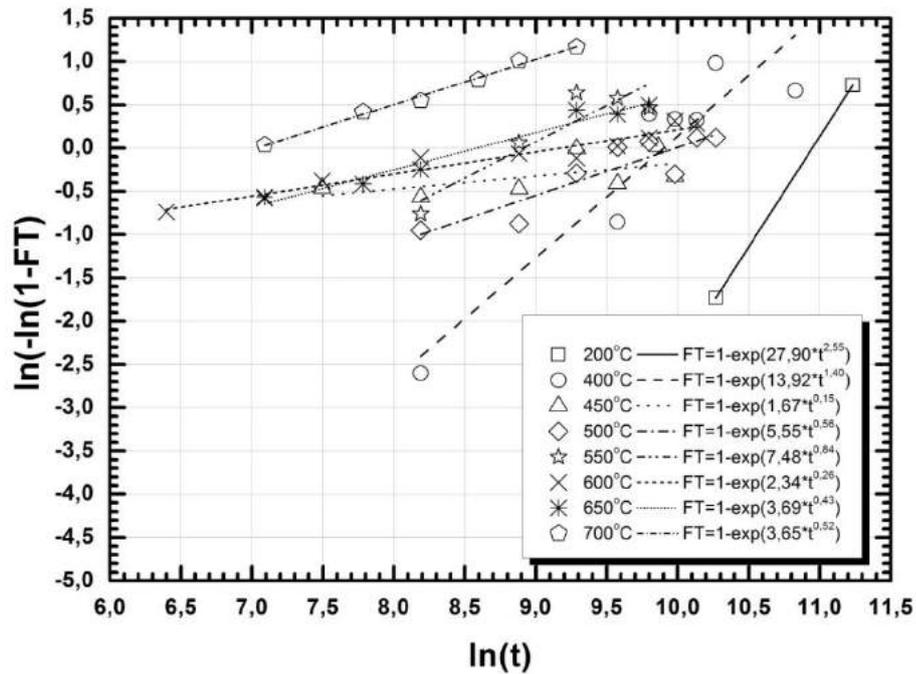
Figura 76 Fração transformada em função do tempo de revenimento



Fonte: Elaborado pelo autor

Utilizando-se a equação de Avrami, equação (2), pode-se linearizar a fração transformada em função do tempo (Figura 77).

Figura 77 Linearização da fração transformada em função do tempo



Fonte: Elaborado pelo autor

Pode-se então, determinar o tempo para 50% de fração transformada (Tabela 23).

Tabela 23 Tempo de 50% de fração transformada

Temperatura (K)	tempo (50% FT), segundos
473	49210,98
673	15382,91
723	6106,69
773	11217,02
823	4794,45
873	2297,66
923	2280,92
973	559,75

Fonte: Elaborado pelo autor

Através da equação de Arrhenius (Equação (32)), determinou-se a energia de ativação do material (Figura 78).

$$\frac{1}{y_1} = A * \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (32)$$

onde:

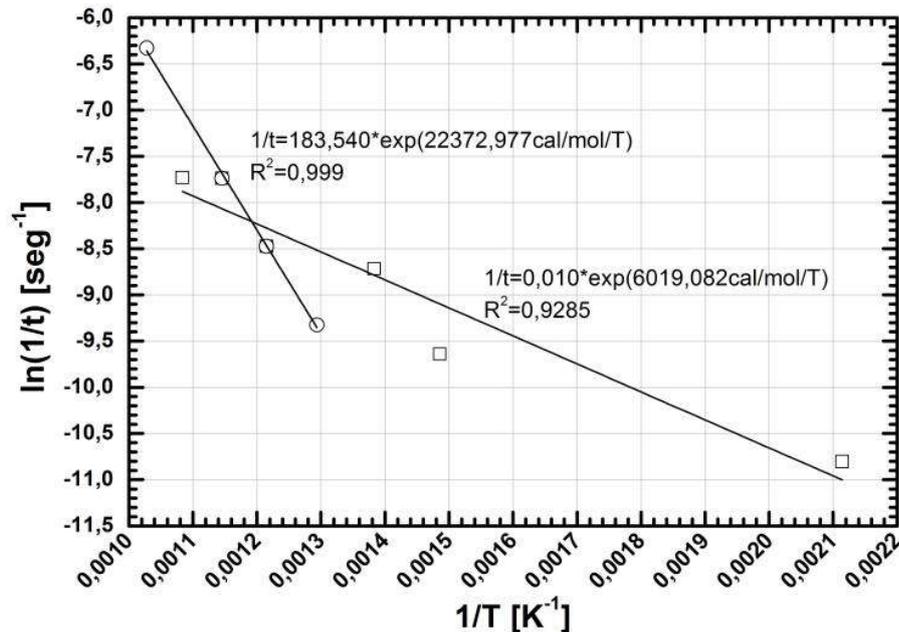
y_1 é o tempo de 50% de fração transformada (segundos),

Q é a energia de ativação ($\frac{\text{cal}}{\text{mol}}$),

R é a constante universal dos gases ($1,987 \frac{\text{cal}}{\text{mol}\times\text{K}}$),

T é a temperatura (K).

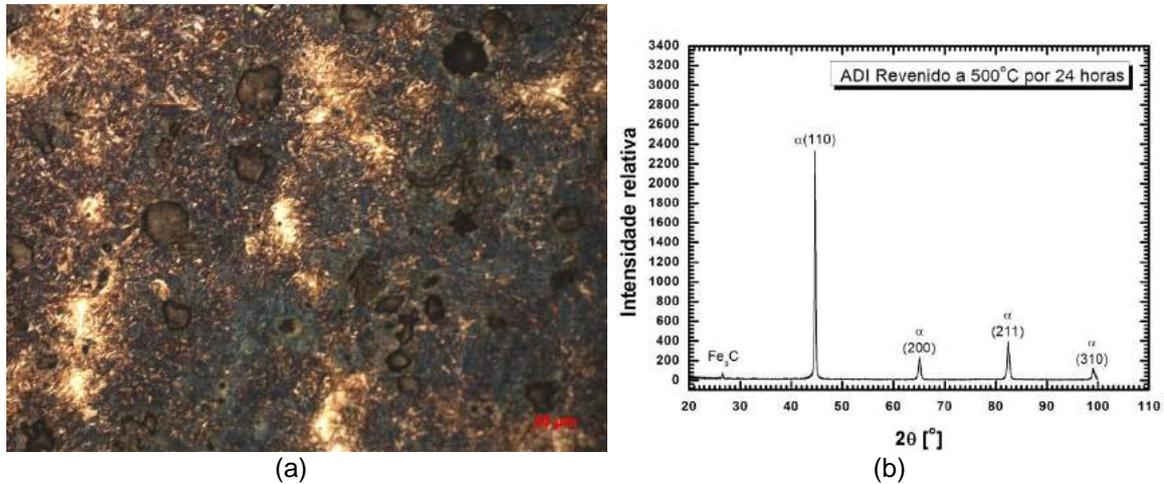
Figura 78 Evolução do $\ln(1/t)$ em função de $1/T$ para cálculo da energia de ativação



Fonte: Elaborado pelo autor

O valor encontrado da energia de ativação acima de 500°C é próximo do valor da energia de difusão do carbono na austenita que é de 20063cal/mol (YANG et al., 1998). O que evidencia ser este o mecanismo controlador da cinética da reação. A outra energia encontrada, 6019,082cal/mol parece estar relacionada à transformação da austenita em ferrita equiaxial e a energia de 22372,977cal/mol estar relacionada com a transformação da ferrita acicular. A austenita transforma-se antes da ferrita acicular. Isto pode ser afirmado porque no revenimento a 500°C por 24 horas percebe-se a presença de ferrita acicular na microestrutura (Figura 79 (a)), ao passo que pela difração de raios-X nesta temperatura e neste tempo acusou a ausência de austenita (Figura 79 (b)). Desta forma, a transformação da austenita em ferrita equiaxial exige uma menor energia do que a energia necessária para transformar a ferrita acicular.

Figura 79 Micrografia e difração de raios-X da amostra revenida a 500°C por 24 horas



Fonte: Elaborado pelo autor

4.4.1.1 Modelo proposto para o cálculo de energia de ativação

Kalu e Warrioba (2007) estudaram o mecanismo de restauração para o cobre. Os autores propuseram a Equação (33) para cálculo da fração transformada.

$$Xr = \frac{H_0 - H_t}{H_0 - H_{ann}} \quad (33)$$

onde:

Xr é a fração transformada;

H_0 é a dureza do material trefilado;

H_t é a dureza do material recozido no tempo t ;

H_{ann} é a dureza do material completamente recristalizado.

O que se propõe é a adoção da dureza do material completamente ferritizado no lugar da dureza do material recristalizado. Isto porque a microestrutura final do revenimento em tempos longos será ferrita equiaxial, carbonetos, grafita e Fe_3C , com dureza conhecida. Dessa forma a equação proposta para a fração transformada é descrita na Equação (34).

$$Xr = \frac{H_0 - H_{inst}}{H_0 - H_{trans}} \quad (34)$$

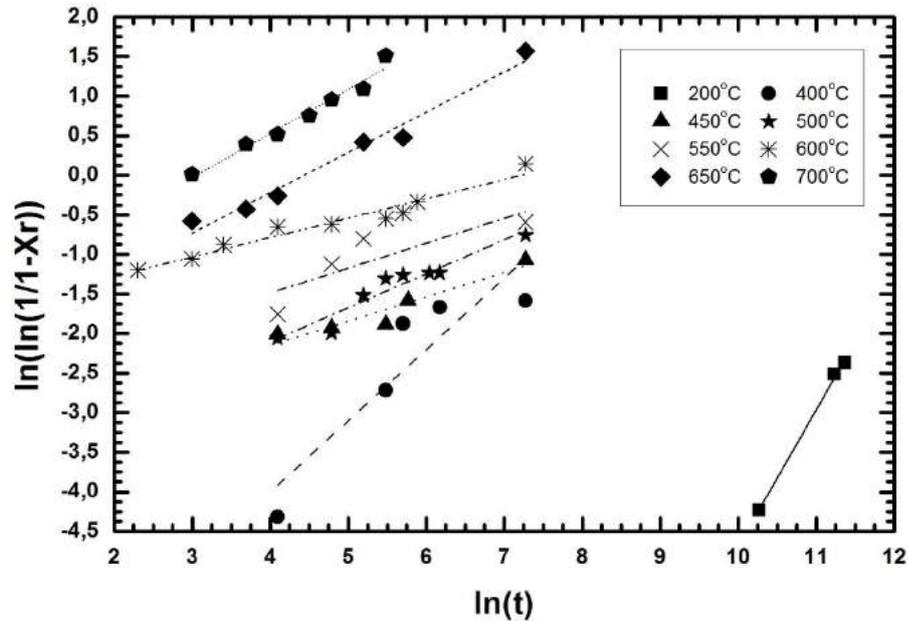
onde:

H_{inst} é a dureza instantânea do material revenido no tempo t ;

H_{trans} é a dureza do material ferritizado, no caso 152HV.

Dessa forma, plotou-se o gráfico da linearização da fração transformada em função do tempo (Figura 80).

Figura 80 Linearização da fração transformada em função do tempo



Fonte: Elaborado pelo autor

Os ajustes fornecidos pelo software são mostrados na Tabela 24.

Tabela 24 Ajustes fornecidos pelo software

Temperatura [K]	K	n	R ²
473	2,99439x10 ⁻¹⁰	1,72412	0,99
673	0,000498768	0,90013	0,75
723	0,034059033	0,30714	0,87
773	0,021942717	0,42915	0,90
823	0,063952158	0,31517	0,57
873	0,170586974	0,2453	0,95
923	0,104707974	0,50909	0,97
973	0,182754785	0,55721	0,96

Fonte: Elaborado pelo autor

Pode-se calcular o tempo para que se obtenha 50% da fração transformada (Tabela 25) através da Equação (35).

$$t = \sqrt[n]{\frac{\ln(1 - Xr)}{k}} \quad (35)$$

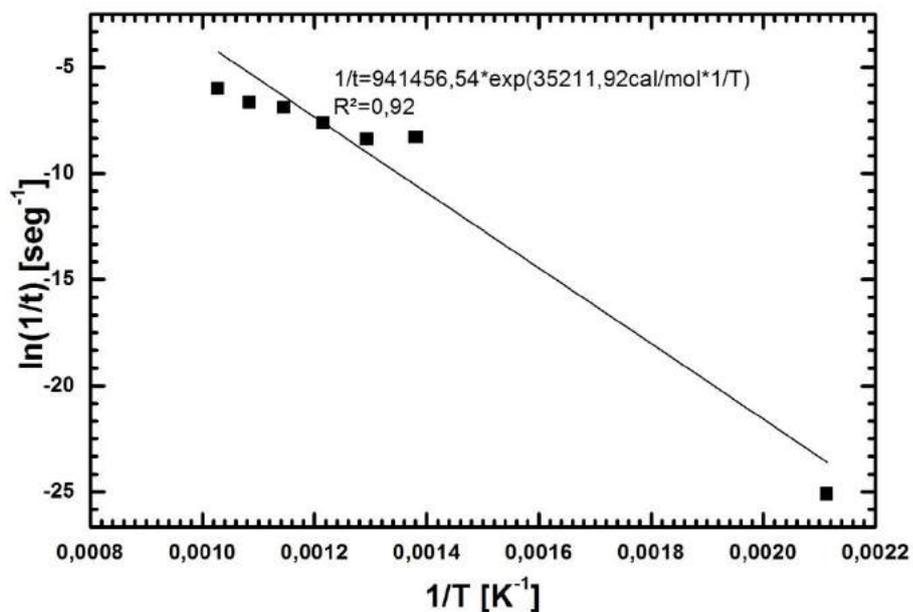
Tabela 25 Tempo de 50% de fração transformada

Temperatura (K)	tempo (50% FT), segundos
473	8,06x10 ¹⁰
673	92634,57
723	3975,65
773	4416,49
823	2063,37
873	993,88
923	780,19
973	408,40

Fonte: Elaborado pelo autor

Através da equação de Arrhenius (Equação (32)), determinou-se a energia de ativação do material (Figura 81).

Figura 81 Evolução do $\ln(1/t)$ em função de $1/T$ para cálculo da energia de ativação

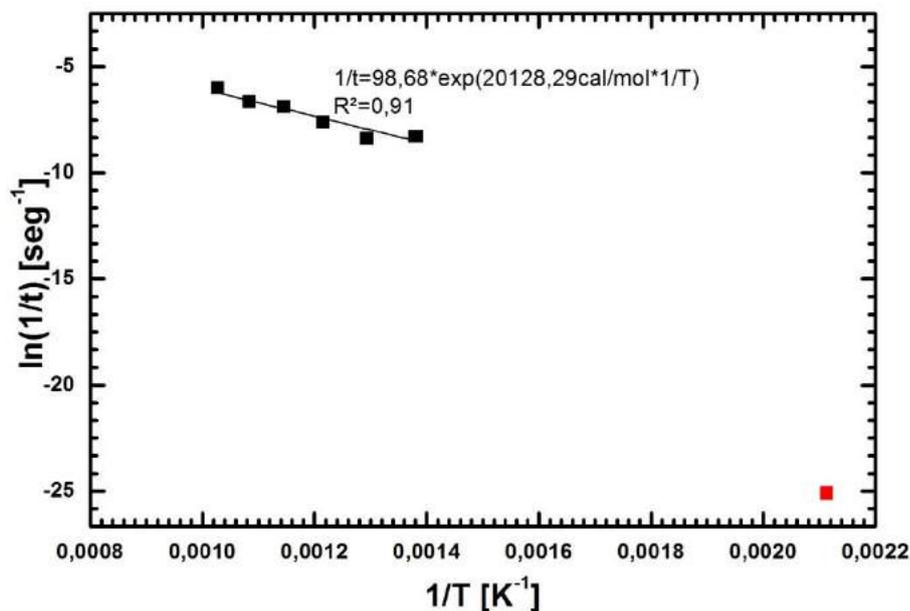


Fonte: Elaborado pelo autor

Percebe-se pela Figura 81 que a 200°C a fração transformada foi muito baixa e tal fato tem explicação: em 200°C a dureza do material austemperado caiu de 401,6HV para 372,2HV, dessa forma, para que haja a transformação completa do

material em ferrita equiaxial demandaria um tempo estimado de 2555,81 anos de revenimento, ou seja, a essa temperatura a ferrita acicular nunca irá transforma-se em ferrita equiaxial, aumentando-se dessa forma a energia necessária para a transformação, 35211,92cal/mol, que se aproxima da energia de ativação do carbono na austenita que é 37498,82 (YANG et al., 1998). Para evitar-se tal problema, ignorou-se o ponto relativo à 200°C no ajuste linear (Figura 82).

Figura 82 Evolução do $\ln(1/t)$ em função de $1/T$ para cálculo da energia de ativação



Fonte: Elaborado pelo autor

Percebe-se pela Figura 82 que a energia de ativação encontrada foi de 20128cal/mol que se aproxima da energia de ativação do carbono na ferrita, que é 20063cal/mol (YANG et al., 1998), o que revela ser este o mecanismo controlador da reação. Ademais, não houve variação na energia de ativação do material como no modelo tradicional, o que justifica adotar-se a dureza do material completamente transformado no cálculo da fração transformada no revenimento.

4.4.2 Tração

Diante dos resultados de difração de raios-X, observou-se que a 200°C o teor de austenita reduziu de 23,57% para 18,66%. Em 500°C o teor de austenita foi de 0% e em 650°C ferritizou-se por completo a microestrutura do material. Para

entender-se os efeitos do revenimento nas temperaturas indicadas, procedeu-se os ensaios de tração nas amostras revenidas nas temperaturas e tempos mencionados.

Os resultados de limite de escoamento, limite de resistência, relação entre limite de escoamento e limite de resistência, Alongamento, Redução da área e expoente de encruamento (n1) são apresentados na Tabela 26.

Tabela 26 Resultados de tração para ADI e ADI revenido

Material	Limite de Escoamento (LE) [MPa]	Limite de resistência (LR) [MPa]	LE/LR [%]	Alongamento [%]	Redução da área [%]	n1
ADI	1081,6	1180,7	91,6	1,2	0,0	0,18
200°C 24horas	1116,6	1124,3	99,3	1,2	0,0	0,14
500°C 2horas	1158,0	1234,7	93,8	1,1	0,0	0,15
650°C 24horas	321,3	440,1	73,0	15,0	13,8	0,41

Fonte: Elaborado pelo autor

Os valores de limite de resistência, limite de escoamento, alongamento e coeficiente de encruamento (n1) encontrados para o ADI são compatível com a literatura (MASSONE; BOERI; SIKORA 1996; PUTATUNDA, 2001; PUTATUNDA et al., 2006; FRANÇA et al., 2012).

Em 200°C por vinte quatro horas de revenimento, o limite de resistência acompanhou o valor da dureza, sendo reduzida em aproximadamente 5%. O limite de escoamento nesta temperatura é que aumentou, refletindo dessa forma no decréscimo do coeficiente de encruamento. O alongamento e redução da área permaneceram constantes, visto que o material foi fragilizado. O alongamento não poderia ser maior que o alongamento de ADI e se não houve redução de área no ADI, não poderia haver também redução de área no ADI revenido a 200°C por vinte quatro horas.

Já no revenimento a 500°C por duas horas, tem-se um aumento no limite de resistência a tração e no limite de escoamento. Tal comportamento, além de ser observado e explicado por Putatunda et al. (2006), tem como explicação a transformação da austenita em ferrita equiaxial mais carbonetos (KRAUSS, 1990). As propriedades mecânicas da austenita e da ferrita equiaxial são próximas (KRAUSS, 1990), tendo ao carboneto a tarefa de fragilizar o material, embora com aumento no limite de resistência. Tal aumento não foi percebido nos ensaios de dureza devido à diferença entre os ensaios. O ensaio de dureza é pontual e o ensaio de tração abrange uma área maior do material. A relação entre limite de escoamento

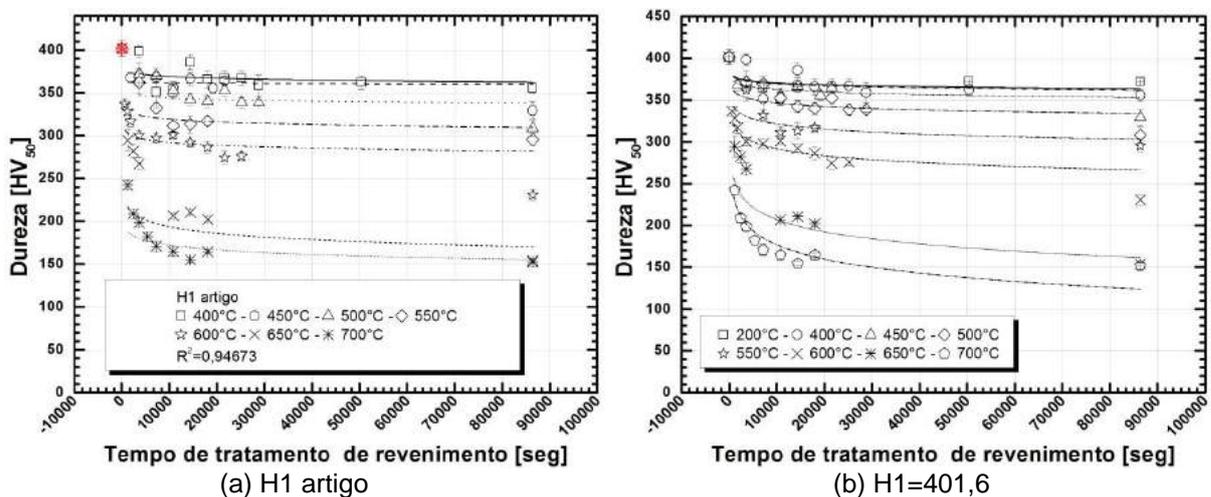
e limite de resistência a tração também aumentou de 91,6% para o ADI para 93,8% no ADI revenido a 500°C por duas horas. Isto resulta em um decréscimo no valor de n_1 de 0,18 para 0,15, o que comprova que o material foi fragilizado no revenimento.

Em 650°C por vinte quatro horas o limite de resistência acompanhou o valor de dureza, o limite de resistência e limite de escoamento decresceram abaixo de 500MPa indicando que o material transformou-se de frágil para dúctil. Tal afirmação pode ser comprovada pela relação entre o limite de escoamento e limite de resistência que decresceu de 91,6% para 73,0%. O alongamento, redução da área e coeficiente de encruamento também comprovam que o material tornou-se dúctil, aumentando de 1,2% para 15,0%, de 0% para 13,8% e de 0,18 para 0,41 respectivamente.

4.5 Modelamento das curvas de revenimento

Foi utilizado o modelo matemático proposto por Wan, Xiong e Suo (2005) através das Equações (19), (20) e (21). Utilizou-se o software OriginPro 8 SR0 versão 8.0 para a obtenção do ajuste b (Figura 83).

Figura 83 Modelamento das curvas de revenimento



Fonte: Elaborado pelo autor

Percebe-se pela Figura 83 que o modelo H1 artigo não convergiu para temperatura de 200°C. Isto porque a dureza após vinte e quatro horas, nesta temperatura, não foi afetada, sendo a dureza a vinte e quatro horas de revenimento igual à dureza de uma hora de revenimento.

Para a determinação da constante C , obteve-se o ajuste b fornecido pelo software OriginPro 8 SR0 versão 8.0 (Tabela 27).

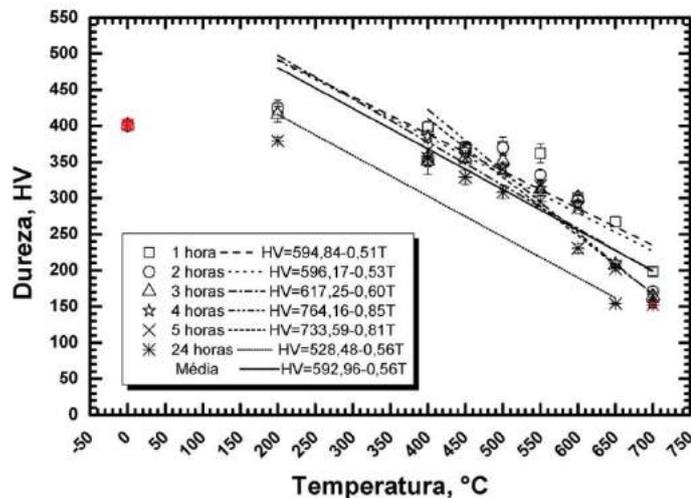
Tabela 27 Ajustes fornecidos pelo software OriginPro 8 SR0 versão 8.0

H1=artigo			H1=401,6
Temperatura	Variável	Valores	Valores
200	a	-	401,6
	b	-	-3,34441
400	a	367,75791	401,6
	b	-0,67357	-3,48712
450	a	371,646	401,6
	b	-2,96773	-4,24979
500	a	362,0195	401,6
	b	-4,62741	-5,96092
550	a	336,68231	401,6
	b	-4,83782	-8,69259
600	a	294,47234	401,6
	b	-10,93241	-11,91387
650	a	242,3319	401,6
	b	-7,6341	-21,10765
700	a	398,3	401,6
	b	-3,15815	-24,39887

Fonte: Elaborado pelo autor

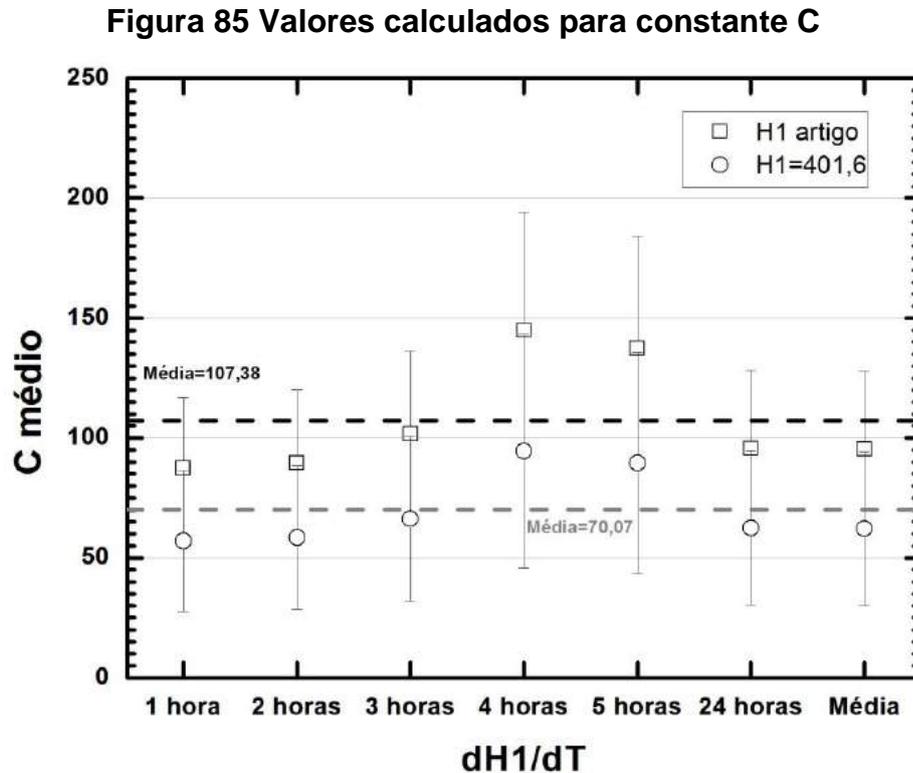
Traçou-se então o gráfico para determinação de $\left(\frac{dH_1}{dT}\right)$ (Figura 84). A condição inicial do material, austemperado, foi desconsiderado porque não faz parte do revenimento.

Figura 84 Determinação do valor de (dH_1/dT)



Fonte: Elaborado pelo autor

Os valores da constante C foram calculados e são exibidos na Figura 85.

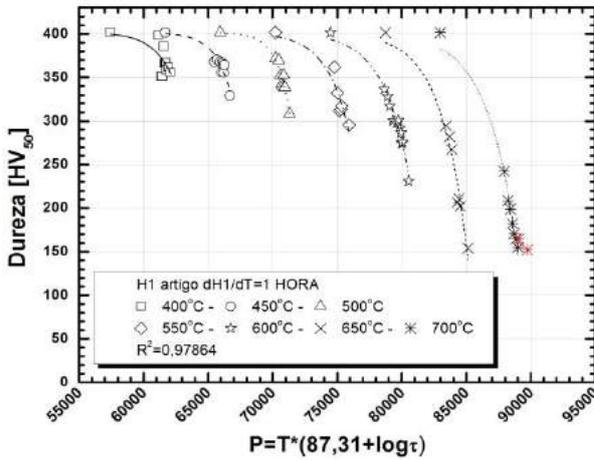


Fonte: Elaborado pelo autor

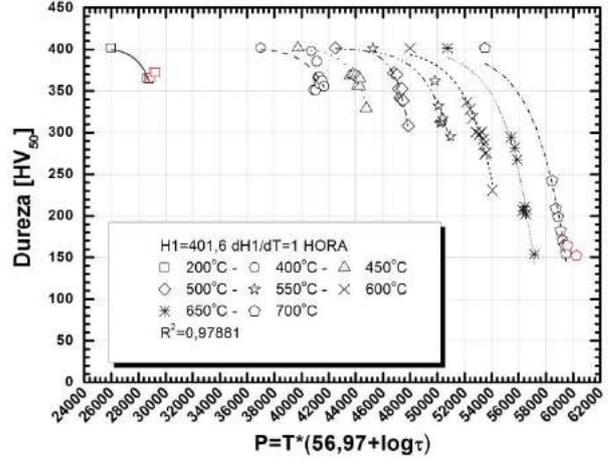
Os valores encontrados para constante C divergem completamente da literatura. Enquanto Wan, Xiong e Suo (2005) usaram o tempo em segundos e valor de $C = 20$, Rashidi e Moshrefi-Tobati (2000) usaram o tempo em minutos e valor de $C = 1,94$. A condição inicial do material e o material adotado é diferente do material dos autores, o primeiro recebeu o 42CrMo e o T8Mn, ambos temperados, enquanto o segundo recebeu o ferro fundido com dual matriz (ferrita e martensita). Nenhum dos autores consultados apresentaram equação para o ajuste da curva de revenimento.

Calculou-se o parâmetro P para cada modelo e cada $\left(\frac{dH_1}{dT}\right)$ e geraram-se os gráficos de dureza HV em função do parâmetro P (Figura 86).

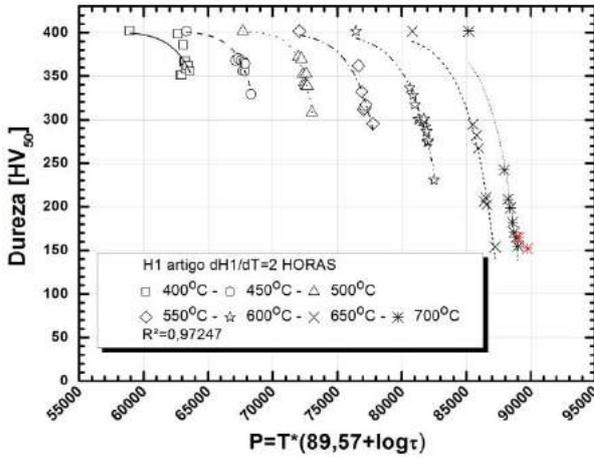
Figura 86 Gráfico de dureza em função do parâmetro P



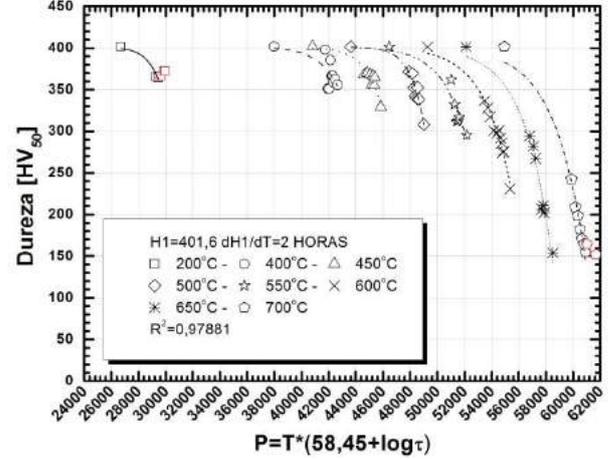
(a) H1 artigo e dH1/dT=1 hora



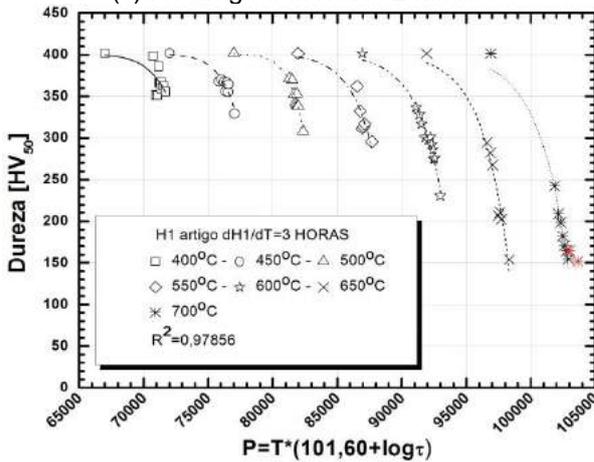
(b) H1=401,6 e dH1/dT=1 hora



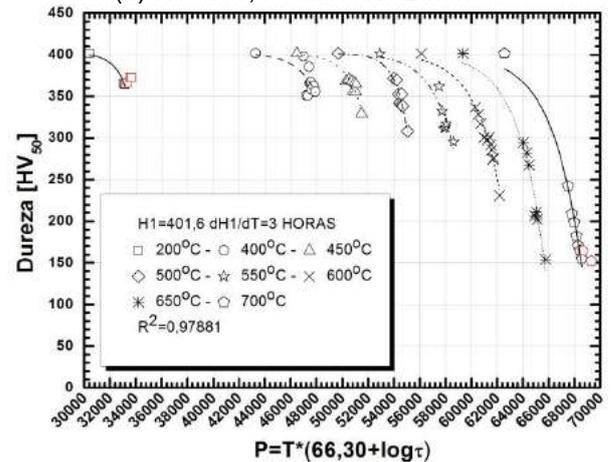
(c) H1 artigo e dH1/dT=2 horas



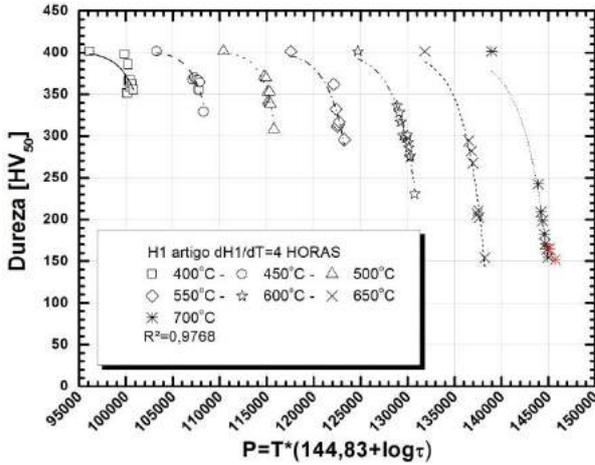
(d) H1=401,6 e dH1/dT=2 horas



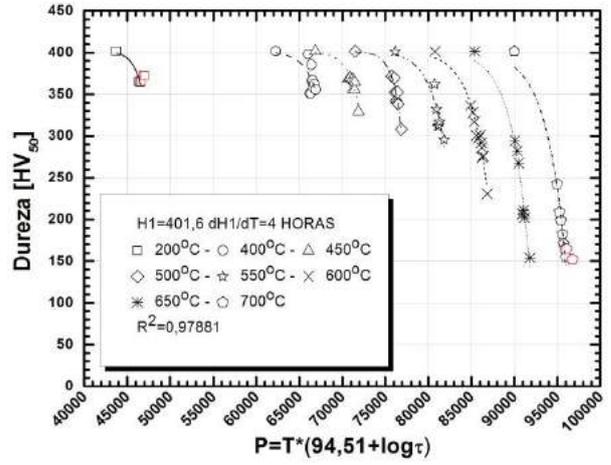
(e) H1 artigo e dH1/dT=3 horas



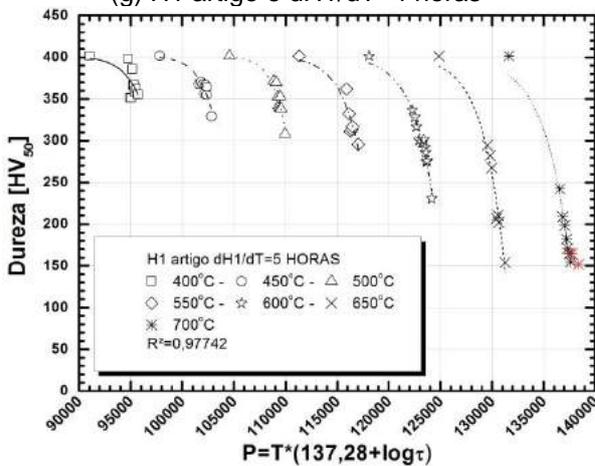
(f) H1=401,6 e dH1/dT=3 horas



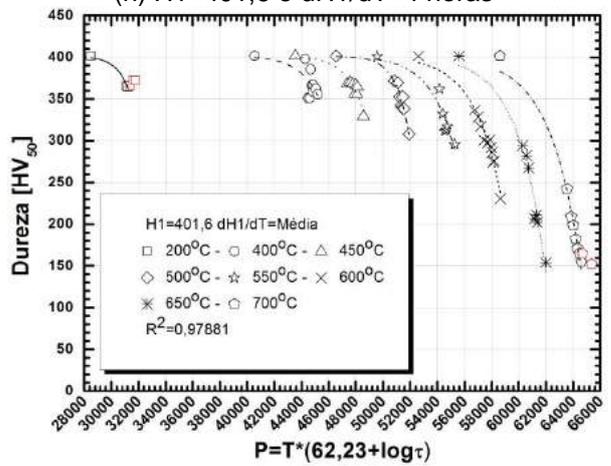
(g) H1 artigo e dH1/dT=4 horas



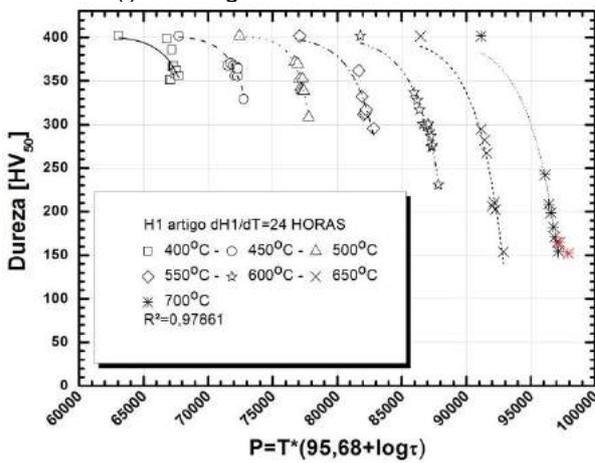
(h) H1=401,6 e dH1/dT=4 horas



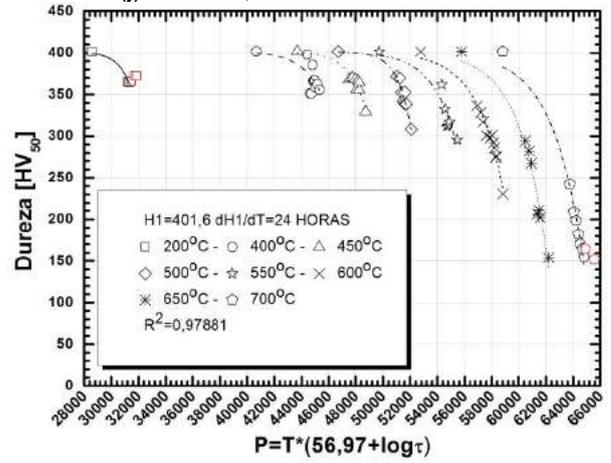
(i) H1 artigo e dH1/dT=5 horas



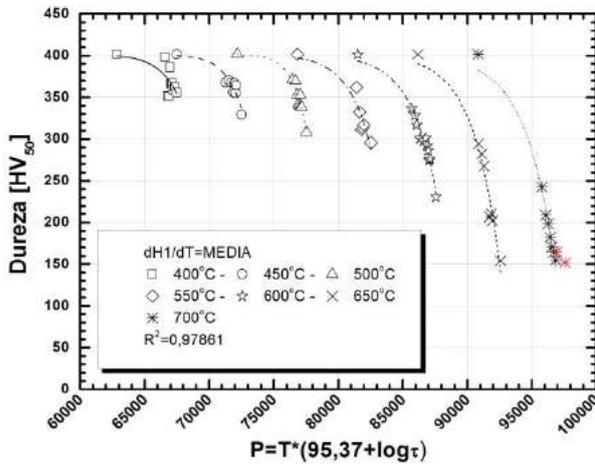
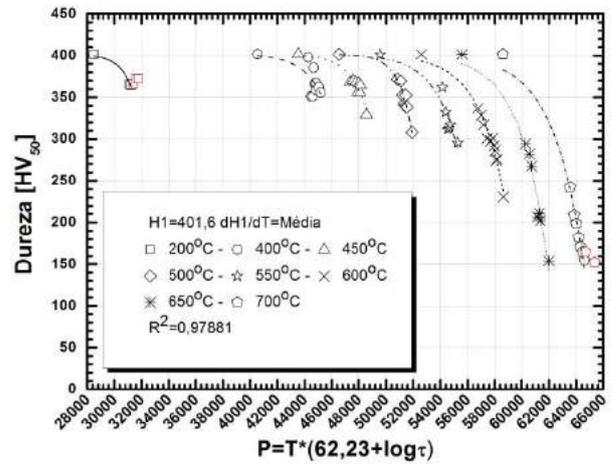
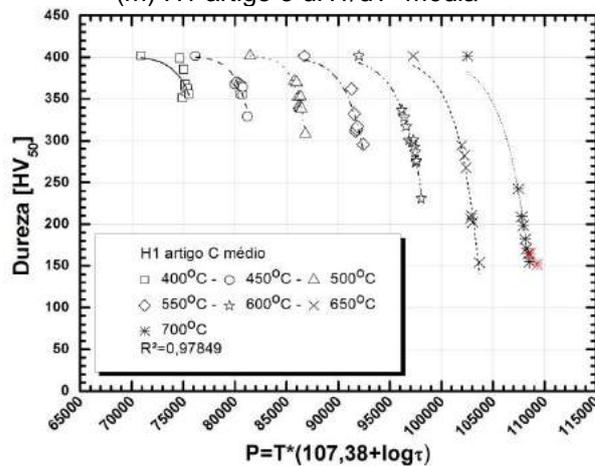
(j) H1=401,6 e dH1/dT=5 horas



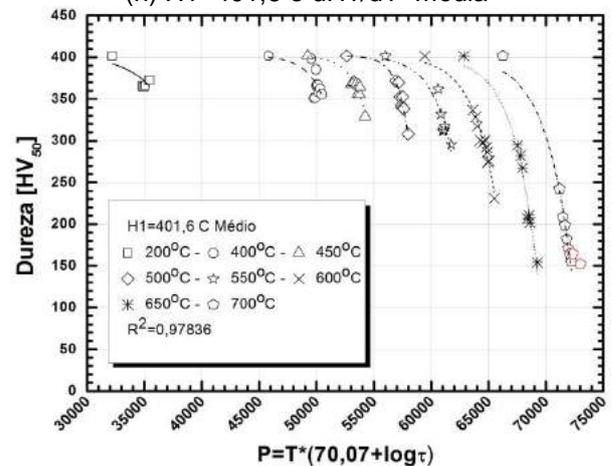
(k) H1 artigo e dH1/dT=24 horas



(l) H1=401,6 e dH1/dT=24 horas

(m) H1 artigo e $dH1/dT$ =média(n) H1=401,6 e $dH1/dT$ =média

(o) H1 artigo e C médio



(p) H1=401,6 e C médio

Fonte: Elaborado pelo autor

O comportamento das curvas pouco se altera porque os valores de dureza não se alteram. O que se altera é o valor do parâmetro P . O melhor ajuste encontrado para os dados foi do tipo $HV = HV_0 + c * \exp(d \times P)$. Onde HV_0 é a dureza do material sem revenimento. Os ajustes c e d fornecidos pelo software OriginPro 8 são mostrados na Tabela 29, ANEXO A.

Pela Tabela 29, ANEXO A, os valores de d , para os dois modelos, H1 artigo e H1=401,6, para uma mesma temperatura, porém variando-se os valores de $\left(\frac{dH_1}{dT}\right)$, mostraram-se muito próximos. Para quantificar esta aproximação, calculou-se o desvio padrão dos dados d agrupados pelas temperaturas. Os resultados de desvio padrão, erro padrão e média do erro padrão são apresentados na Tabela 28.

Tabela 28 Desvio padrão, erro e a média do erro médio para os modelos agrupados pela temperatura

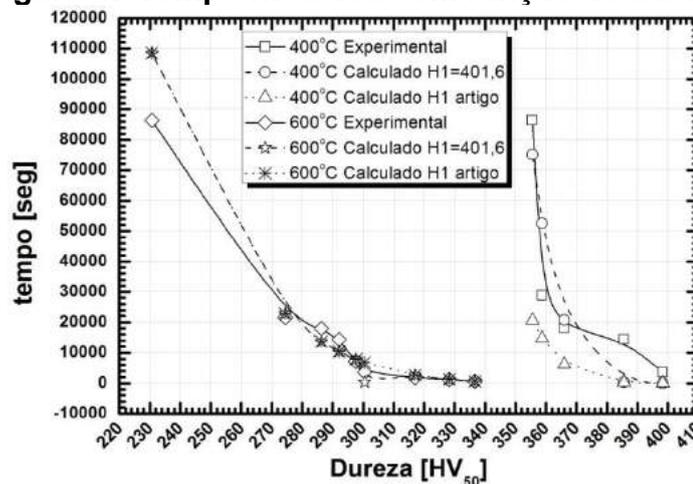
Temperatura [°C]	H1 artigo		H1=401,6	
	Desvio padrão	Erro [%]	Desvio padrão	Erro [%]
200	-	-	$2,27 \times 10^{-4}$	25,51
400	$3,68 \times 10^{-5}$	5,66	$5,38 \times 10^{-6}$	0,79
450	$4,21 \times 10^{-5}$	5,55	$4,18 \times 10^{-6}$	0,53
500	$9,64 \times 10^{-5}$	10,70	$2,33 \times 10^{-5}$	2,30
550	$1,59 \times 10^{-5}$	2,84	$6,70 \times 10^{-7}$	0,12
600	$1,04 \times 10^{-5}$	2,11	$2,45 \times 10^{-7}$	0,05
650	$6,23 \times 10^{-6}$	1,29	$6,54 \times 10^{-8}$	0,01
700	$3,86 \times 10^{-5}$	8,93	$2,28 \times 10^{-6}$	0,52
	Média	5,30	Média	3,73

Fonte: Elaborado pelo autor

Observa-se que os erros do modelo H1=401,6 foram menores que o modelo H1 artigo. Isto não quer dizer que o modelo é melhor ou pior que o outro, mas sim que as curvas se ajustaram melhor no modelo H1=401,6. Ademais, mesmo com o maior erro encontrado, 25,51, o modelo H1=401,6 convergiu para a temperatura de 200°C, o que não foi possível para o modelo H1 artigo. O que se extrai da Tabela 28 é que os valores de $\left(\frac{dH_1}{dT}\right)$ pouco afetaram o valor final do ajuste matemático, embora tenham influenciado na obtenção de C .

Para a escolha de qual modelo se ajusta melhor ao comportamento da curva de revenimento, plotou-se o gráfico do tempo em função das durezas conhecidas para C médio (Figura 87). Observa-se que a 600°C os dois modelos se comportaram da mesma forma em relação ao experimental. Já em 400°C o modelo H1=401,6 revelou-se mais preciso, aproximando-se mais da curva experimental que o modelo H1 artigo.

Figura 87 Tempo modelado em função da dureza



Fonte: Elaborado pelo autor

Ficou demonstrado dessa forma que para o modelamento das curvas de revenimento, é necessário que o primeiro ponto a ser considerado de dureza (H1) seja a condição original do material sem revenimento e que o melhor valor que representa o valor da constante C é o C médio de todas as temperaturas analisadas.

5 CONCLUSÕES

Comprovou-se que o mecanismo controlador da transformação do ADI durante o revenimento é a energia de ativação da difusão do carbono no ferro α e que se deve utilizar o valor de dureza do material completamente ferritizado no cálculo da energia de ativação.

O modelamento das curvas de revenimento indicou que o melhor ajuste foi do tipo $HV = HV_0 + c * \exp(d \times P)$ e a constante C proposta por Hollomon e Jaffe (1945 apud WAN; XIONG; SUO, 2005) foi $C=70,07$ para o ADI na composição descrita. Mostrou-se também que a dureza inicial do material deve ser utilizada nos cálculos.

Pelos ensaios mecânicos, mostrou-se que, durante o revenimento, o material pode tanto fragilizar quanto se tornar dúctil, dependendo da temperatura e tempo de revenimento.

Pelos ensaios metalográficos, mostrou-se que a ferrita acicular é resistente à transformação durante o revenimento, transformando-se por completo a 650°C por vinte quatro horas de revenimento e quatro horas de revenimento a 700°C. Em 200°C de revenimento mostrou-se que o tempo de transformação completa da ausferrita tende ao infinito.

Pelas difrações de raios-X, demonstrou-se que a austenita se decompõe em ferrita equiaxial mais carbonetos entre 450°C e 500°C por duas horas de revenimento e entre 350°C e 400°C por vinte quatro horas de revenimento.

Quanto ao comportamento da grafita durante o revenimento no ADI, este se mostrou ser cíclico e que o mecanismo que controla o comportamento ser a nucleação, crescimento e agrupamento dos nódulos de grafita. Em 200°C por vinte quatro horas de revenimento, foi percebido apenas um ciclo de nucleação e crescimento e em 650°C por sete horas de revenimento perceberam-se três ciclos de nucleação, crescimento e agrupamento dos nódulos de grafita.

Verificou-se que o revenimento fez o papel de estágio II da reação, transformando a austenita enriquecida de carbono (2,1% - solubilidade máxima) em ferrita equiaxial, cementita (Fe_3C) e grafita.

Verificou-se que a reação durante o revenimento ocorre em dois estágios, sendo o primeiro tratar-se da transformação da austenita em ferrita equiaxial, grafita e Fe_3C ($\alpha_{acic.} + \gamma \rightarrow \alpha_{acic.} + grafita + \alpha_{equi.} + Fe_3C$) e o segundo estágio tratar-se da

transformação da ferrita acicular em ferrita equiaxial, grafita e Fe_3C ($\alpha_{acic.} + grafita + \alpha_{equi.} + Fe_3C \rightarrow grafita + \alpha_{equi.} + Fe_3C$).

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Verificar os efeitos do revenimento no ADI nas propriedades de desgaste, de impacto e fadiga;

Verificar e comparar o comportamento do ferro fundido durante o revenimento com a condição inicial de temperado;

Verificar e comparar o comportamento do ferro fundido durante o revenimento em outras temperaturas de austêmpera;

Verificar e comparar o comportamento dos aços bainíticos durante o revenimento com o comportamento do ferro fundido austemperado e revenido;

Verificar e comparar o comportamento do ferro fundido durante o revenimento com a microestrutura inicial ferrítica (alto teor de silício).

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS **ASTM A897M-06**: Standard test method for measurement of fatigue crack growth rates. West Conshohocken, 2006.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS **ASTM E22567-14**: Standard Test Method for Determining Nodularity and nodule count in ductile iron using image analysis. West Conshohocken, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS **ASTM E8M-13a** Standard test methods for tension testing of metallic materials. West Conshohocken, 2013.

ARANZABAL, J.; GUTIERREZ, J.M.; RODRIGUEZ, I.; URCOLA, J.J. Influence of heat treatment on microstructure and toughness of austempered ductile Iron. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 8, p. 263-273, 1992.

ARAUJO, L.A. **Manual de Siderurgia**. Volume 1. São Paulo: Editora Arte e Ciência, 2009.

ASKELAND, D. R.; FARINEZ, F. Factors Affecting the Formation of Secondary Graphite in Quenched and Tempered Ductile Iron. **AFS Transactions**, v. 87, p. 99-106, 1979.

BADU, S.S.; BADESHIA, H.K.D.H. A direct study of grain boundary allotriomorphic ferrite crystallography. **Materials Science and Engineering A**, v. 142, p. 209-219, 1991.

BAHMANI, M.; ELLIOT R. The relationship between fatigue strength and microstructure in Austempered Cu-Ni-Mn-Mo alloyed ductile iron. **Journal of Materials Science**, v. 32, n. 20, p. 5383-5388, 1997.

BAHMANI, M.; ELLIOTT, R. The austempering kinetics and mechanical properties of an austempered Cu-Ni-Mo-Mn alloyed ductile iron. **Journal of Materials Science**, v. 32, p. 4783-4791, 1997a.

BAZDAR, M.; ABBASI, H.R.; YAGHTIN, A.H.; RASSIZADEHGHANI, J. Effect of sulfur on graphite aspect ratio and tensile properties in compacted graphite irons. **Journal Of Materials Processing Technology**, v. 209, p. 1701–1705, 2009.

BHADESHIA, H.K. **Bainite in Steels**. 2 ed, Londres: IOM Communications, 2001.

BHADESHIA, H.K.; HONEYCOMBE, R. **Steels, microstructure and properties**. 3 ed, Londres: IOM Communications, 2006.

BURKE, J. Second-stage graphitization in a nodular cast iron. **Journal of the Iron and Steel Institute**, p. 42-45, 1960.

CALLISTER, W. D.; RETHWISC, D.G. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma**

Introdução. 8 ed., São Paulo: Editora LTC, 2012.

CAMPOS-CAMBRANIS, R.E.; NARVÁEZ HERNÁNDEZ, L.; CISNEROS-GUERRERO, M.M.; PÉREZ-LÓPEZ, M.J. Effect of initial microstructure on the activation energy of second stage during austempering of ductile iron, **Scripta Materialia**, v. 368, n. 8, p. 1281-1287, 1998.

CHAKRABARTI, A.K.; DAS, P. P. Tempering characteristics of quenched alloy spheroidal graphite cast iron. **The British Foundryman**, p.1-8, 1975.

CHANDLER, H. **Heat treater's guide**: practices and procedures for irons and steels. Materials Park: ASM International, 1994.

CHANG, W.S.; LIN, C.M. Relationship between cooling rate and microsegregation in bottom-chilled directionally solidified ductile irons. **Journal of Mining and Metallurgy**, v. 49, n. 3B, p. 315-322, 2013.

CHAVES FILHO, L. M.; PIESKE, A.; CASTRO, C.P. **Avaliação do comportamento de alguns inoculantes para ferros fundidos cinzentos** Joinvile: Sociedade Educacional Tupy, 1981.

CHIAVERINI, V. **Aços e ferros fundidos**. 7 ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2005.

CHRISTIAN, J.W. **Phase transformations in metals and alloys** 3 edição, Londres: The Chameleon Press, p. 1-14, 2002.

CHUZHUY, L.; PERSHING, M.A.; BILTGEN, G.L.; GUO, X. A mechanical properties model for ductile iron. **American Foundry Society Transactions**, p. 321-324, 1997.

COSTA e SILVA, A.L.V.; MEI, P.R. **Aços e ligas especiais**. 3 ed., São Paulo: Editora Blucher, 2010.

DARWISH, N. Austempering of low manganese ductile irons. Part 2: Influence of austenitising temperature. **Materials Science and Technology**, v. 9, p. 586–602, 1993

DOUBLE, D.D.; HELLAWELL, A. The nucleation and growth of graphite – the modification of cast iron. **Acta Metallurgica et Materialia**, v. 43, n. 6, p. 2435-2442, 1995.

DWYER, Z. B.; GRIFFIN, R. D.; BATES, C. E. Defects in ductile iron castings. **American Foundrymen's Society Transactions**, p. 82-87, 1996.

ECOB, C.M. Review of common metallurgical defects in ductile cast iron. **Elkem Technical Information Sheets**, Kristiansand, 1988.

FERREIRA, T.; RASHAND, W. **ImageJ User Guide**, 2012. Disponível em

<<http://fiji.sc/guide.git>> Acessado em Julho de 2015.

FRANÇA, A.B.C.; CARNEIRO, J.R.G; BRITO, P.P.; SOUZA, P.S.; SIQUEIRA, W.A.; SILVA, W.M. Comparação de desgaste, propriedades mecânicas e físicas entre ferro fundido austemperado e ferro fundido nodular In: Congresso anual – ABM 67, 2012, **Anais...**, Rio de Janeiro: ABM, 2012.

GHADERI, A.R. Effect of graphite morphologies on the tribological behavior of austempered cast iron. **Wear**, v.255, p. 410-416, 2003.

GOMES, O.F.M.; PACIORNIK, S. Automatic classification of graphite in cast iron **Microscopy and microanalysis** v.11, p. 363-371, 2005.

GRENO, G.L.; OTEGUI, J.L.; BOERI, R.E. Mechanisms of fatigue crack growth in Austempered Ductile Iron, **International Journal of Fatigue** v. 21, p. 35-43, 1999.

GRUM, J.; STURM, R. Computer supported recognition of graphite particle forms in cast iron. **Acta Stereologica**, v. 14, p. 91–96, 1995.

GUESSER, W. L. **Fragilização por hidrogênio em ferros fundidos nodulares e maleáveis pretos**. 1993. 106f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Escola politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

GUESSER, W.L. **Propriedades mecânicas dos ferros fundidos**. São Paulo: Editora Bluscher, 2009.

GUO, X.; STEFANESCU, D.M. Solid phase transformation in ductile iron – A benchmark for computational simulation of microstructure **American Foundrymen's Society Transactions**, p. 533-543, 1997.

HAMID, A. A. S.; ELLIOTT, R. Influence of austenitizing temperature on austempering of on Mn-Mo-Cu alloyed ductile iron part 1: Austempering kinetics and the processing window. **Journal of Materials Science and Technology** v.12, p. 1021-1031, 1996.

HAMID, A. A. S.; ELLIOTT, R. Influence of austenitizing temperature on austempering of on Mn-Mo-Cu alloyed ductile iron – Part 2: Mechanical properties. **Journal of Materials Science and Technology** v. 13, n.1, p. 24-30, 1997.

HAYRYNEN, K.L.; BRANDENBERG, K.R. Agricultural applications of austempered ductile iron In: World Conference on ADI, 2002, Louisville, **Proceedings...** Louisville: American Foundry Society, p. 135-142.

HENKE, H. Tratamiento Térmico de Fundición de Hierro de Grafito Laminar Esferoidal. **Colada**, v.11,n.10, p270-280, 1978.

HOLMGREN, D.; KALLBOM, R.; SVENSSON, I.L. Influences of the graphite growth direction on the thermal conductivity of cast iron. **Metallurgical and Materials Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 38A, p. 268-275,

2007.

HUERTA, E.; POPOVSKI, V.; Study of hold time, fade effects and microstructure in ductile iron, In: AFS cast iron inoculation conference, Schaumburg, **Proceedings...**, Schaumburg: American Foundry Society, 2005.

INTERNATIONAL ORGANIZATION STANDARDIZATION **ISO 945:1975** Cast iron – Designation of microstructure of graphite, Geneva, 1975.

ITALMAGNÉSIO NORDESTE, S.A. **Boletim técnico**. Várzea da Palma: Agencia38, 2005.

ITOFUJI, H.; MASUTANI, A. Nucleation and growth behavior of chunky graphite in heavy section casting. **Journal of Japan Foundry Engineering Society**, v. 76, p. 98-106, 2004.

KALU, P.N.; WARYOBA, D.R. A JMAK-microhardness model for quantifying the kinetics of restoration mechanisms in inhomogeneous microstructure. **Materials Science and Engineering A**, v. 464, p. 68–75, 2007

KARSAY, S. I. **Ductile Iron – Production and practice**. Schaumburg: American Foundry Society, 1985.

KEOUGH, J.R. **ADI developments in north america – Revisted 2002**. Applied Process Inc., 2002.

KIM, Y.J.; SHIN, H.; PARK, H.; LIM, J.D. Investigation into mechanical properties of austempered ductile iron (ADI) in accordance with austempering temperature **Materials Letters**, v.62, n. 3, p. 357-360, 2007.

KLOCKE, F.; KLÖPPER, C. Machinability characteristics of Austempered Ductile Iron (ADI). In: World Conference on ADI, 2002, Louisville, **Proceedings...** Louisville: American Foundry Society, p. 73-82, 2002.

KÖNIG, M. Literature review of microstructure formation in compacted graphite Iron. **International Journal of Cast Metals Research**, v. 23, n. 3, p. 185-192, 2010.

KORICHI, S.; PRIESTNER, R. High temperature decomposition of austempered microstructures in spheroidal graphite cast iron. **Materials Science and Technology**, v. 11, p. 901-907, 1995.

KOVACS, B. V. Austempered ductile iron: fact and fiction. **Modern Casting** p. 38-41, n.3, 1990.

KRAUSS, G. **Steels**: heat treatment and processing principles. Materials Park: ASM International, 1990.

LIN, C.K.; LAI, P.K; SHIH, T.S. Influence of microstructure on the fatigue properties of Austempered ductile iron – I – High-cycle fatigue. **International Journal of**

Fatigue v. 18, n. 5, p. 297-307, 1996.

LIN, S.C.; LUI, T.S.; CHEN, L.H. Effect of matrix structure on resonant failure of SG cast irons. **American Foundrymen's Society Transactions**, p. 753-756, 1997.

LLORCA-ISERN, TARTERA; N.J.; ESPANOL, M.; MARSAL, M.; BERTRAN, G.; CASTEL, S. Internal features of graphite in cast irons. Confocal microscopy: useful tool for graphite growth imaging. **Micron**, vol. 33, n. 4, pp. 357-64, 2002.

LOPER Jr., C.R.; SHIRVANI, S.; WITTER, T.H. Graphite inoculants for gray cast iron. **MRS Proceedings**, v. 34, p. 89, 1984.

LÜ, Y.; MOLODOV, D.A.; GOTTSTEIN, G. Recrystallization kinetics and microstructure evolution during annealing of a cold-rolled Fe–Mn–C alloy. **Acta Materialia**, v. 59, p. 3229–3243, 2011.

LUO, Y.; PENG, J; WANG, H.; WU, X. Effect of tempering on microstructure and mechanical properties of a non-quenched bainitic steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 527, p. 3433-3437, 2010.

MALLIA, J.; GRECH, M.; SMALLMAN, R.E. Effect of silicon content on transformation kinetics of austempered ductile iron. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 14, n. 5, p. 452- 460, 1998.

MASCHKE, W.; MASCHKE, M. Inoculation of cast iron. **ASKChemicals**, p. 1-8, 2011.

MASSONE, J.M.; BOERI, R.E.; SIKORA, J.A. Decomposition of high-carbon austenite in ADI. **American Foundry Society**, v. 104, p. 133-137, 1996.

MEGUID S.A. **Surface engineering**. Toronto: Springer, 2013.

MEIER, L.; HOFMANN, M.; SAAL, P.; VOLK, W.; HOFMANN, H. In-situ measurement of phase transformation kinetics in austempered ductile iron. **Material Characterization**, v. 85, p. 124-133, 2013.

MOORE, D.J.; RUNDMAN, K.B.; ROUNS, T.N. The effect of thermomechanical processing on bainite formation in several austempered ductile cast irons. **Advanced Materials, Manufacturing and Testing IAC**, p. 13-31, 1984.

MULLINS, J.D. **Ductile iron date. Section IV – Austempered Ductile Iron**. Montreal: SORELMETAL Technical Service, 1990.

MYSZKA, D.; KLEBCZYK, M.; ZYCH, A.; KWIATKOWSKI, L. The surface layer of austempered ductile iron investment castings properties. **Polish Academy of Sciences**, v. 9, p. 157-162, 2009.

OLEJARCZYK-WOZENSKA, I.; ADRIAN, A.; ADRIAN, H.; MRZYGLÓD, B. Parametric representation of TTT diagrams of ADI cast iron. **Archives of Metallurgy**

and Materials, v. 57, p. 613-617, 2012.

OLSEN, S.O; SKALAND, T., HARTUNG, C. Inoculation of grey and ductile iron: a comparison of nucleation sites and some practical advises In: World Foundry Congress **Proceedings...** Istanbul: World Foundry Organization, p. 48-55, 2004.

ONSOIEN, M. I.; GRONG, O.; RORVIK, G.; NORDMARK, A.; SKALAND, T.; Design and development of treatment alloys for ductile cast iron. **International Journal Cast Metals Research**, v. 10, 1999.

ONSOIEN, M.I.; GRONG, O.; SKALAND, T.; JORGENSEN, K. Mechanisms of graphite formation in ductile cast iron containing rare earth metals. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 15, p. 253-259, 1999a.

PÉREZ, M.J.; CISNEROS, M.M.; ALMANZA, E.; HARO, S. Kinetic study of the austempering reactions in ductile irons. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 2, n. 11, p. 2460-2466, 2012.

PÉREZ, M.J.; CISNEROS, M.M.; VALDÉZ, E.; MANCHA, H.; CALDERÓN, H.A.; CAMPOS, R.E. Experimental study of the thermal stability of austempered ductile irons. **Journal of Materials Engineering and Performance**. v. 11, n. 5, p. 519-526, 2002.

PIMENTEL, A.S.O. **Grafitização secundária em ferro fundido cinzento**. 2011. 142f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Centro de Ciências Tecnológicas, Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville.

PRASAD, R. P.; PUTATUNDA, S. K. Investigations on the fracture toughness of austempered Ductile irons austenitizada at diferente temperatures. **Material Science and Engineering**, v. 349, n.1, p. 136-149, 2003.

PRASAD, R.P.; PUTATUNDA, S.K. Influence of microestruture on fractures toughness of austempered ductile iron. **Metallurgical and Materials Transactions**, v. 28A, n.7, p. 1457-1470, 1997.

PUTATUNDA, S. K. Development of austempered ductile cast iron (ADI) with simultaneous high yield strength and fracture toughness by a novel two-step austempering process. **Materials Science and Engineering**. v. 315, p. 70-80, 2001.

PUTATUNDA, S.K.; GADICHERLA, P.K. Influence of austenitizing temperature on fracture toughness of a low manganese austempered ductile iron (ADI) with ferritic as cast structure. **Materials Science and Engineering A**, v. 268, p. 15-31, 1999.

PUTATUNDA, S.K.; JIANGHUAI, Y. Effect of microstructure on abrasion wear behavior of austempered ductile cast iron (ADI) processed by a novel two-step austempering process. **Materials Science and Engineering A**, v.406, p. 217-228, 2005.

PUTATUNDA, S.K.; KESANI, S.; TACKET, R.; LAWES, G. Development of austenite

free ADI (austempered ductile cast iron). **Materials Science and Engineering A**, v. 435-436, p. 112-122, 2006.

RASHIDI, A.M.; MOSHEREFI-TORBATI, M. Effect of tempering conditions on the mechanical properties of ductile iron with dual matrix structure (DMS). **Materials Letters**, v. 45, p. 203-207, 2000.

RIOS, P. R.; PADILHA, A. F. **Transformações de fase**. São Paulo: Editora Artliber, p. 107–117, 2007.

RIPOSAN, I; CHISAMERA, M.; STAN, S; SKALAND, T, A new approach on the graphite nucleation mechanism in grey irons. In: AFS Cast Iron Inoculation Conference. **Proceedings...** Schaumburg: AFS Transactions, p. 31-41, 2005.

RODRIGUES, A. **Influência dos elementos de liga Cu-Ni-Mo nas propriedades mecânicas e na austemperabilidade do ADI**. 2009. 143f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) Universidade de São Paulo, São Paulo.

ROVIGLIONE, A.N.; HERMIDA, J.D. From flake to nodular: a new theory of morphological modification in gray cast iron. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 35B, p. 313-330, 2004.

RUNDMAN, K. B.; ROUNS, T. N. On the effects of molybdenum on the kinetics of secondary graphitization in quenched and tempered ductile irons. **AFS Transactions**, p. 487- 497, v. 90, 1982.

RUNDMAN, K.B. **ASM Handbook**, 1991. Disponível em <<http://usuarios.fceia.unr.edu.ar/~adruker/ASM%20Metals%20HandBook%20Volume%204%20-%20Heat%20Treating.pdf>> Acesso em 01 de jul. 2015.

SAEGLITZ, M.; KRAUSS, G. Deformation, fracture, and mechanical properties of low-temperature-tempered martensite in SAE 43xx Steels. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 28, n. 2, p. 377-387, 1997.

SANTOS, A.B.S.; CASTELLO BRANCO, C. H.; **Metalurgia dos ferros fundidos cinzentos e nodulares** São José dos Campos: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1989.

SHI, D.; LI, D.; GAO, G. New method and device to fast measure surface tension of the melt and its applications in foundry. **Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science**, v. 39, p. 46-55, 2008.

SILVA, C.; **Influência do número de nódulos de grafita nas propriedades mecânicas do ferro fundido nodular austemperado**. 2005. 116f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

SKALAND, T. A new method for chill and shrinkage control in ladle treated ductile iron In: Keith Millis Synposium on Ductile Iron, 2003, Las Vegas, **Proceedings...** Las

Vegas: American Foundry Society, p. 152-159, 2003.

SKALAND, T. **A new method for chill and shrinkage control in ladle treated ductile iron** Kristiansand : Elkem Technical Information Sheets, 1999.

SKALAND, T. **Developments in cast iron metallurgical treatments** Kristiansand : Elkem Technical Information Sheets, 2001.

SKALAND, T. **Ductile iron shrinkage control through graphite nucleation and growth** Kristiansand : Elkem Technical Information Sheets, 2002.

SKJEGSTAD, N. T.; SKALAND, T. Inoculation of grey and ductile iron – a comparison of nucleation sites and some practical advises In: Bombay Foundry Congress **Proceedings...** Bombay: The Institute of Indian Foundrymen, p. 16-25, 1996a.

SKJEGSTAD, N. T.; SKALAND, T.; Inoculation of grey and ductile Iron. In: Bombay Foundry Congress **Proceedings...** Bombay: The Institute of Indian Foundrymen, p. 4-15, 1996.

SORELMETAL **Ductile iron data for design engineer**, Ductile Iron Society, 1990. Disponivel em: <<http://www.ductile.org/didata/default.htm>> Acesso em: 2011.

SOUZA CARMO, D. **Comportamento do crescimento de trinca por fadiga de um ferro fundido nodular obtido pelo processo de injeção de fio de magnésio.** 2006, 127f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, Belo Horizonte.

STRAFFELINI, G. Ductility of materials with ferritic matrix. **Material Science and Engineering A**, 342, p. 251-257, 2003.

THELNING, K.E. **Steel and its heat treatment.** 2 ed, Londres: Butterworths, 1984.

WAN, N.; XIONG, W.; SUO, J. Mathematical model for tempering time effect on quenched steel based on Hollomon parameter. **Materials Science and Engineering A**, v. 21 p. 803-806, 2005.

WU, C.Z.; CHEN, Y.J.; SHIH, T.S. Phase transformation in austempered ductile iron by microjet impact. **Materials Characterization** v. 48, p. 43-54, 2002.

WU, K.M. Three-dimensional analysis of acicular ferrite in a low-carbon steel containing titanium. **Scripta Materialia**, v. 54, p. 569–574, 2006.

YAMAMOTO, S.; CHANG, B.; KAWANO, Y.; OZAKI, R.; MURAKAMI, Y. A proposed theory of nodularization of graphite in cast irons, **Metal Science**, v. 9, p. 360-369, 1975

YANG, J.; PUTATUNDA, S.K. Near threshold fatigue crack growth behavior of austempered ductile cast iron (ADI) processed by a novel two-step austempering

process iron (ADI) **Materials Science and Engineering A** v. 393 p. 254-268, 2005.

YANG, J.; WOOD, W.E.; DEHAVEN, J.; LI, M. Bainite transformation kinetics in high strength steels In: Heat Treating 1998, **Proceedings...** Materials Park: ASM International, p. 479.

YESCAS, M.A.; BHADESHIA, H.K.D.H. Model for the maximum fraction of retained austenite in austempered ductile cast iron **Materials Science and Engineering A** v. 333, p. 60-66, 2002.

ZAMMIT, A.; ABELA, S.; WAGNER, L.; MHAEDE, M.; GRECH, M. Tribological behavior of shot peened Cu–Ni austempered ductile iron **Wear** v. 302, p. 829-836, 2013.

ZAMMIT, A.; MHAEDE, M.; GRECH, M.; ABELA, S.; WAGNER, L. Influence of shot peening on the fatigue life of Cu–Ni austempered ductile iron. **Materials Science and Engineering A**, v. 545, p. 78-85, 2012.

ZHANG, Z.; FLOWER, H.M.; NIU, Y. Classification of degenerate graphite and its formation processes in heavy section ductile iron. **Materials Science and Technology**, v. 5, p. 657-664, 1989.

ZHE, L.; WEIPING, C.; YU, D. Influence of cooling rate and antimony addition content on graphite morphology and mechanical properties of a ductile iron. **China foundry**, v. 9 n. 2, p. 114-118, 2012.

ZIMBA, J.; SIMBI, D. J.; NAVARA, E. Austempered ductile iron: an alternative material for earth moving components. **Cement & Concrete composites**, v. 25 n. 6 p. 643-649, 2003.

ANEXO A

Tabela 29 Ajustes c e d fornecidos pelo software

(Continua)

Temperatura	$\left(\frac{dH_1}{dT}\right)$	H1 artigo		H1=401,6	
		c	d	c	d
200°C	1 hora	-	-	$-1,89 \times 10^{-12}$	$10,66 \times 10^{-4}$
	2 horas	-	-	$-8,99 \times 10^{-13}$	$10,66 \times 10^{-4}$
	3 horas	-	-	$-1,81 \times 10^{-14}$	$10,64 \times 10^{-4}$
	4 horas	-	-	$-3,25 \times 10^{-20}$	$10,43 \times 10^{-4}$
	5 horas	-	-	$-2,85 \times 10^{-19}$	$10,49 \times 10^{-4}$
	24 horas	-	-	$-1,23 \times 10^{-13}$	$10,65 \times 10^{-4}$
	Reta média	-	-	$-1,37 \times 10^{-13}$	$10,65 \times 10^{-4}$
	C médio	-	-	$-1,31 \times 10^{-5}$	$4,18 \times 10^{-4}$
400°C	1 hora	$-1,05 \times 10^{-20}$	$6,59 \times 10^{-4}$	$-1,73 \times 10^{-11}$	$6,87 \times 10^{-4}$
	2 horas	$-9,28 \times 10^{-18}$	$6,77 \times 10^{-4}$	$-8,73 \times 10^{-12}$	$6,87 \times 10^{-4}$
	3 horas	$-8,17 \times 10^{-20}$	$6,67 \times 10^{-4}$	$-2,36 \times 10^{-13}$	$6,87 \times 10^{-4}$
	4 horas	$-1,17 \times 10^{-24}$	$5,85 \times 10^{-4}$	$-1,25 \times 10^{-18}$	$6,74 \times 10^{-4}$
	5 horas	$-3,81 \times 10^{-24}$	$6,03 \times 10^{-4}$	$-8,75 \times 10^{-18}$	$6,78 \times 10^{-4}$
	24 horas	$-7,61 \times 10^{-19}$	$6,73 \times 10^{-4}$	$-1,39 \times 10^{-12}$	$6,87 \times 10^{-4}$
	Reta média	$-8,55 \times 10^{-19}$	$6,73 \times 10^{-4}$	$-1,53 \times 10^{-12}$	$6,87 \times 10^{-4}$
	C médio	$-1,05 \times 10^{-20}$	$6,73 \times 10^{-4}$	$-4,21 \times 10^{-14}$	$6,87 \times 10^{-4}$
450°C	1 hora	$-8,00 \times 10^{-22}$	$7,91 \times 10^{-4}$	$-2,20 \times 10^{-14}$	$7,96 \times 10^{-4}$
	2 horas	$-2,59 \times 10^{-22}$	$7,89 \times 10^{-4}$	$-9,40 \times 10^{-15}$	$7,96 \times 10^{-4}$
	3 horas	$-5,82 \times 10^{-25}$	$7,78 \times 10^{-4}$	$-1,03 \times 10^{-16}$	$7,96 \times 10^{-4}$
	4 horas	$-4,92 \times 10^{-31}$	$6,83 \times 10^{-4}$	$-1,96 \times 10^{-23}$	$7,86 \times 10^{-4}$
	5 horas	$-1,88 \times 10^{-30}$	$7,06 \times 10^{-4}$	$-2,44 \times 10^{-22}$	$7,90 \times 10^{-4}$
	24 horas	$-1,05 \times 10^{-23}$	$7,85 \times 10^{-4}$	$-9,49 \times 10^{-16}$	$7,96 \times 10^{-4}$
	Reta média	$-1,22 \times 10^{-23}$	$7,85 \times 10^{-4}$	$-1,07 \times 10^{-15}$	$7,96 \times 10^{-4}$
	C médio	$-4,11 \times 10^{-26}$	$7,71 \times 10^{-4}$	$-1,19 \times 10^{-17}$	$7,96 \times 10^{-4}$
500°C	1 hora	$-1,95 \times 10^{-29}$	$9,91 \times 10^{-4}$	$-4,34 \times 10^{-20}$	$10,26 \times 10^{-4}$
	2 horas	$-7,46 \times 10^{-30}$	$9,80 \times 10^{-4}$	$-1,35 \times 10^{-20}$	$10,27 \times 10^{-4}$
	3 horas	$-1,52 \times 10^{-32}$	$9,44 \times 10^{-4}$	$-3,21 \times 10^{-23}$	$10,23 \times 10^{-4}$
	4 horas	$-5,76 \times 10^{-36}$	$7,39 \times 10^{-4}$	$-4,77 \times 10^{-31}$	$9,67 \times 10^{-4}$
	5 horas	$-4,96 \times 10^{-36}$	$7,80 \times 10^{-4}$	$-5,86 \times 10^{-30}$	$9,83 \times 10^{-4}$
	24 horas	$-2,31 \times 10^{-31}$	$9,65 \times 10^{-4}$	$-6,23 \times 10^{-22}$	$10,25 \times 10^{-4}$
	Reta média	$-2,64 \times 10^{-31}$	$9,66 \times 10^{-4}$	$-7,31 \times 10^{-22}$	$10,25 \times 10^{-4}$
	C médio	$-1,52 \times 10^{-33}$	$9,22 \times 10^{-4}$	$-1,89 \times 10^{-24}$	$10,21 \times 10^{-4}$
550°C	1 hora	$-1,86 \times 10^{-17}$	$5,70 \times 10^{-4}$	$-2,71 \times 10^{-11}$	$5,70 \times 10^{-4}$
	2 horas	$-6,66 \times 10^{-18}$	$5,69 \times 10^{-4}$	$-1,36 \times 10^{-11}$	$5,70 \times 10^{-4}$
	3 horas	$2,91 \times 10^{-20}$	$5,67 \times 10^{-4}$	$-3,41 \times 10^{-13}$	$5,70 \times 10^{-4}$
	4 horas	$-5,41 \times 10^{-27}$	$5,29 \times 10^{-4}$	$-6,98 \times 10^{-19}$	$5,69 \times 10^{-4}$
	5 horas	$-4,04 \times 10^{-26}$	$5,29 \times 10^{-4}$	$-6,56 \times 10^{-19}$	$5,69 \times 10^{-4}$
	24 horas	$-4,06 \times 10^{-19}$	$5,69 \times 10^{-4}$	$-2,09 \times 10^{-12}$	$5,70 \times 10^{-4}$
	Reta média	$-4,68 \times 10^{-19}$	$5,69 \times 10^{-4}$	$-2,30 \times 10^{-12}$	$5,70 \times 10^{-4}$
	C médio	$-2,37 \times 10^{-21}$	$5,69 \times 10^{-4}$	$-5,81 \times 10^{-14}$	$5,70 \times 10^{-4}$
600°C	1 hora	$-5,13 \times 10^{-16}$	$5,00 \times 10^{-4}$	$-2,90 \times 10^{-10}$	$5,00 \times 10^{-4}$
	2 horas	$-1,94 \times 10^{-16}$	$5,00 \times 10^{-4}$	$-1,52 \times 10^{-10}$	$5,00 \times 10^{-4}$
	3 horas	$-1,12 \times 10^{-18}$	$4,99 \times 10^{-4}$	$-4,93 \times 10^{-12}$	$5,00 \times 10^{-4}$
	4 horas	$-2,05 \times 10^{-25}$	$4,74 \times 10^{-4}$	$-2,30 \times 10^{-17}$	$5,00 \times 10^{-4}$
	5 horas	$-1,69 \times 10^{-24}$	$4,82 \times 10^{-4}$	$-1,92 \times 10^{-16}$	$5,00 \times 10^{-4}$
	24 horas	$-1,38 \times 10^{-17}$	$5,00 \times 10^{-4}$	$-2,66 \times 10^{-11}$	$5,00 \times 10^{-4}$
	Reta média	$-1,58 \times 10^{-17}$	$5,00 \times 10^{-4}$	$-2,91 \times 10^{-11}$	$5,00 \times 10^{-4}$
	C médio	$-9,99 \times 10^{-20}$	$4,98 \times 10^{-4}$	$-9,48 \times 10^{-13}$	$5,00 \times 10^{-4}$

(Conclusão)

Temperatura	$\left(\frac{dH_1}{dT}\right)$	H1 artigo		H1=401,6	
		c	d	c	d
650°C	1 hora	$-2,40 \times 10^{-16}$	$4,88 \times 10^{-4}$	$-2,05 \times 10^{-10}$	$4,88 \times 10^{-4}$
	2 horas	$-8,71 \times 10^{-17}$	$4,87 \times 10^{-4}$	$-1,05 \times 10^{-10}$	$4,88 \times 10^{-4}$
	3 horas	$-4,02 \times 10^{-19}$	$4,87 \times 10^{-4}$	$-3,08 \times 10^{-12}$	$4,88 \times 10^{-4}$
	4 horas	$-1,26 \times 10^{-26}$	$4,72 \times 10^{-4}$	$-9,52 \times 10^{-18}$	$4,88 \times 10^{-4}$
	5 horas	$-1,60 \times 10^{-25}$	$4,77 \times 10^{-4}$	$-8,67 \times 10^{-17}$	$4,88 \times 10^{-4}$
	24 horas	$-5,62 \times 10^{-18}$	$4,87 \times 10^{-4}$	$-1,75 \times 10^{-11}$	$4,88 \times 10^{-4}$
	Reta média	$-6,47 \times 10^{-18}$	$4,87 \times 10^{-4}$	$-1,92 \times 10^{-11}$	$4,88 \times 10^{-4}$
	C médio	$-3,13 \times 10^{-20}$	$4,87 \times 10^{-4}$	$-5,63 \times 10^{-13}$	$4,88 \times 10^{-4}$
700°C	1 hora	$-3,00 \times 10^{-15}$	$4,38 \times 10^{-4}$	$-1,03 \times 10^{-9}$	$4,41 \times 10^{-4}$
	2 horas	$-1,84 \times 10^{-18}$	$5,21 \times 10^{-4}$	$-5,49 \times 10^{-10}$	$4,41 \times 10^{-4}$
	3 horas	$-1,25 \times 10^{-17}$	$4,32 \times 10^{-4}$	$-1,91 \times 10^{-11}$	$4,41 \times 10^{-4}$
	4 horas	$-5,08 \times 10^{-23}$	$3,92 \times 10^{-4}$	$-1,83 \times 10^{-16}$	$4,35 \times 10^{-4}$
	5 horas	$-2,46 \times 10^{-22}$	$4,02 \times 10^{-4}$	$-1,23 \times 10^{-15}$	$4,37 \times 10^{-4}$
	24 horas	$-1,14 \times 10^{-16}$	$4,35 \times 10^{-4}$	$-9,96 \times 10^{-11}$	$4,41 \times 10^{-4}$
	Reta média	$-1,28 \times 10^{-16}$	$4,35 \times 10^{-4}$	$-1,09 \times 10^{-10}$	$4,41 \times 10^{-4}$
	C médio	$-1,57 \times 10^{-18}$	$4,35 \times 10^{-4}$	$-3,83 \times 10^{-12}$	$4,41 \times 10^{-4}$

Fonte: Elaborado pelo autor