



Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia
FEUP



Maria del Carmen Puga Lobo Jacinto

Austêmpera de Ligas Ferrosas

Estudo comparativo de ferros fundidos
nodulares vazados em areia e em
coquilha e sua austêmpera

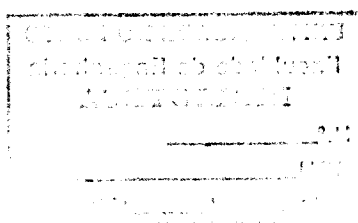
MARIA DEL CARMEN PUGA LOBO JACINTO
(Eng^a Metalúrgica)

4231

AUSTÊMPERA DE LIGAS FERROSAS

**Estudo comparativo de ferros fundidos nodulares vazados
em areia e em coquilha e sua austêmpera**

Dissertação apresentada à Faculdade de
Engenharia da Universidade do Porto para
obtenção do grau de Doutor em Engenharia Mecânica



Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Departamento de Engenharia Mecânica
Dezembro 2000

620.1(043)/PUGm/AUS

UNIVERSIDADE DO PORTO
Faculdade de Engenharia
BIBLIOTECA M
N.º <u>51854</u>
CDU <u>620.1(043)</u>
Data <u>13, 3, 2001</u>

Agradecimentos

O trabalho descrito nesta dissertação só foi possível graças ao interesse empenhado do Professor António Barbedo de Magalhães, meu orientador, facilitando os meios humanos e materiais indispensáveis ao seu desenvolvimento. Pelo interesse e disponibilidade sempre manifestada o meu sincero reconhecimento.

Os meus agradecimentos ao Professor Henrique Santos, meu co-orientador, pelas facilidades concedidas na utilização dos equipamentos de ensaio e, muito especialmente, pelos ensinamentos, apoio e incentivo que sempre me transmitiu no desenrolar dos trabalhos.

Ao colega Eng^o Aguiar Vieira o meu reconhecimento pela colaboração prestada na fase do projecto, execução e afinação das coquilhas.

Também quero agradecer ao Eng^o Rui Neto, director técnico do CETECOFF, pela sua colaboração e compreensão ao permitir, muitas vezes em situações complicadas, reunir uma equipa de quatro elementos indispensáveis para os vazamentos em coquilha. Estou igualmente grata a todos os colaboradores do CETECOFF que me ajudaram, incentivaram e me proporcionaram um bom ambiente de trabalho. Em particular, não posso deixar de expressar o meu reconhecimento à Armanda, ao Fernando Moreira, ao Eng^o Ricardo Paiva e ao Eng^o Mário Pinto, por toda a colaboração prestada na execução do trabalho experimental na fundição. À colega Teresa Duarte e à Maria do Carmo agradeço a disponibilidade sempre manifestada.

Ao Professor Farinha Ramos do Instituto Geológico e Mineiro o meu agradecimento pelas facilidades concedidas na realização dos ensaios de microanálise.

Desejo também agradecer ao Eng^o Jorge Casais, director geral da FERESPE, a colaboração prestada na realização dos ensaios de resiliência.

Ao CATIM, na pessoa da colega Anabela Pontes e do Sr. Manuel Augusto o meu reconhecimento pela forma pronta como sempre satisfizeram os meus pedidos.

Ao professor Bernardo de Almeida do Núcleo IFIMUP do IMAT o meu agradecimento pelas facilidades concedidas na realização dos ensaios de difracção de raios-X.

Ao Professor António de Magalhães, orientador do grupo de materiais do Departamento de Mecânica do ISEP, quero agradecer as facilidades concedidas em termos de serviço docente de modo a permitir a finalização da redacção desta dissertação.

O meu agradecimento ao Sr Emídio do Departamento de Materiais e Metalurgia da FEUP por toda a ajuda prestada na altura da realização dos tratamentos térmicos.

Finalmente uma palavra de agradecimento a todos aqueles que ainda não foram citados mas que de alguma forma contribuíram para a concretização esta dissertação, a todos o meu muito obrigada.

ÍNDICE

Resumo.....	6
Prefácio.....	7
Lista de símbolos e abreviaturas.....	10

I- Introdução

I-1. Ferros fundidos nodulares

I-1.1. Generalidades.....	15
I-1.2. Características do ferro nodular.....	17
I-1.3. Ferro nodular vazado em coquilha.....	24
I-1.4. Processo de solidificação.....	28
I-1.4.1 Teorias relativas à formação da grafite.....	28
I-1.4.2 Teorias relativas ao desenvolvimento da grafite.....	36
I-2. Ferros nodulares austemperados	
I-2.1. Generalidades	59
I-2.2 Metalurgia física e cinética da reacção de austêmpera.....	63
I-2.2.1. Influência da temperatura de austenitização.....	72
I-2.2.2. Influência da temperatura de transformação isotérmica.....	77
I-2.2.3. Influência da composição química.....	84
I-3 Ciclo térmico e procedimentos de austêmpera.....	94

II- Materiais e técnicas de ensaio.....	104
--	------------

III- Resultados

III-1. Produção de nodulares.....	130
III-2. Grau de homogeneidade da matriz.....	146
III-3. Transformação austenítica.....	156
III-4. Reacção de austêmpera.....	165
III-4.1 Cinética de transformação.....	165
III-4.2 Energia de activação.....	172
III-5. Produção de ADIs.....	175

III-5.1 Austêmpera convencional.....	175
III-5.1.1 Características mecânicas.....	175
III-5.1.2 Constituição da ausferrite.....	185
III-5.2 Austêmpera directa.....	200
III-5.2.1 Características mecânicas.....	200
III-5.2.2 Constituição da ausferrite.....	205
 IV- Discussão.....	 216
 V- Conclusões.....	 262
 Sugestões para trabalhos futuros.....	 267
 Referências bibliográficas	 268

Austêmpera de ligas ferrosas

Estudo comparativo de ferros fundidos nodulares vazados em areia e em coquilha e sua austêmpera

Por

Maria del Carmen Puga Lobo Jacinto

Resumo

O estudo comparativo de ferros fundidos austemperados e não tratados, vazados em areia e em coquilha, mostrou que a afinação da estrutura de solidificação resultante dos arrefecimentos rápidos em coquilha não conduziu a uma melhoria das características mecânicas (tensão de rotura à tracção e extensão após rotura).

O estudo das microsegregações e das estruturas metalográficas permitiu demonstrar que essas relativamente baixas características mecânicas resultam da presença frequente de alinhamentos de nódulos de grafite, muito próximos, na matriz dos nodulares vazados em coquilha, associados a um processo de solidificação colunar provocado pelas altas velocidades de arrefecimento verificadas no vazamento em coquilha.

Prefácio

Os objectivos inicialmente propostos para esta tese de doutoramento eram os seguintes:

- estudar a austêmpera directa de ferros fundidos vazados em coquilha;
- estabelecer correlações de carácter fenomenológico entre a microestrutura (grafite e matriz metálica) e as propriedades mecânicas, tendo em conta que, apesar da estrutura resultante do arrefecimento rápido em coquilha ser muito mais fina do que a que se obtém no nodular vazado em areia, haver ensaios que indiciavam que tal afinação da estrutura não conduzia a melhores características mecânicas, pelo menos nalguns casos;
- estudar as microsegregações presentes na matriz dos ferros fundidos a fim de se verificar se estas poderiam justificar as relativamente fracas características mecânicas obtidas após austêmpera de ferros fundidos vazados em coquilha;
- estudar a aplicabilidade de diferentes técnicas de análise de fases, com vista à sua identificação e à determinação de eventuais correlações entre características mecânicas e fases presentes;
- fazer o estudo comparado da austêmpera de aços com alto teor em silício e ferros nodulares;
- realizar ensaios em serviço de peças austemperadas.

Foi extremamente difícil e morosa a afinação do processo produtivo tendo em vista a obtenção de peças vazadas em coquilha isentas de inclusões. A necessidade de fazer uma inoculação muito poderosa e tardia – inicialmente com partículas finas sopradas para o jacto de vazamento entre a colher e a moldação – fazia aparecer, com enorme frequência, inclusões de inoculante nas peças vazadas em moldações permanentes. Por isso, grande parte do trabalho consistiu em melhorar a técnica de inoculação, a fim de eliminar, simultaneamente, carbonetos de solidificação e inclusões de inoculante. Só depois de dominar essa tecnologia pôde a autora obter resultados sistemáticos, reprodutíveis, das características mecânicas ensaiadas, satisfazendo os requisitos mínimos especificados nas normas de ferro nodular. Uma vez isso conseguido, e porque persistissem características mecânicas baixas, relativamente ao que se poderia esperar em estruturas tão finas como as que se obtinham por vazamento em coquilha, a autora estudou as microestruturas e as microsegregações em ferro nodular vazado em coquilha e em areia, respectivamente, e chegou a duas importantes conclusões:

1ª) – As elevadas velocidades de arrefecimento resultantes do vazamento em coquilhas metálicas (de ferro fundido, no caso presente), ao mesmo tempo que originam uma estrutura mais fina, benéfica para o comportamento mecânico, provocam a formação de estruturas dendríticas colunares. Esta estrutura colunar, com dendrites orientadas predominantemente no sentido do gradiente térmico fazem aparecer cadeias relativamente longas de nódulos alinhados, muito próximos, que são responsáveis pelo abaixamento das características de tensão de rotura à tracção e extensão após rotura. Esta conclusão, claramente justificada com o trabalho da tese, só foi possível mediante a adaptação e desenvolvimento de técnicas de ataque metalográfico já conhecidas mas incompletamente descritas na literatura e que, por isso, a doutoranda teve que afinar.

2ª) - O estudo das microsegregações mostrou que estas são menos significativas quando o arrefecimento é mais rápido, não podendo, por isso, ser elas as responsáveis pelas relativamente baixas características mecânicas ensaiadas nos ferros fundidos nodulares vazados em coquilha, quando comparadas com as obtidas nos nodulares vazados em areia.

Concluiu a autora que, devido à presença na matriz de cadeias de nódulos de grafite, muito próximos, provocadas pela solidificação colunar promovida pelo rápido arrefecimento dos ferros fundidos nodulares quando vazados em coquilhas metálicas, só ocasional e tangencialmente se ultrapassam os valores mínimos da tensão de rotura à tracção e extensão após rotura previstos pela maior parte das normas ou recomendações existentes para ferros fundidos nodulares austemperados.

Assim, esta tecnologia terá um interesse limitado a aplicações, sobretudo na produção de peças sujeitas a desgaste ou outras aplicações em que os máximos conjugados de tensão de rotura à tracção e extensão após rotura sejam dispensáveis, a menos que, como pensava o supervisor da tese (o autor da patente relativa à produção de ADIs por austempera directa) as coquilhas sejam cerâmicas ou revestidas, de modo a diminuir a velocidade de arrefecimento durante a solidificação.

O tempo gasto na afinação da técnica de inoculação e na selecção de inoculantes antes não utilizados no vazamento em coquilha, impediu que a autora avançasse com trabalhos sistemáticos no estudo de aços austemperados. As dificuldades de produção destes últimos, no entanto, foi evidenciada quando a autora quis obter tarugos $\phi 30$ e $\phi 46$, em aços, por

vazamento em coquilha e, ao fim de várias tentativas, todas as peças ficaram com importantes cavidades devido ao rechupe.

O ensaio em serviço de peças em ferro nodular directamente austemperado a partir dos vazamentos em coquilha tentou-se, mas o número de peças ensaiadas foi muito reduzido e as condições pouco reprodutivas para se poder tirar conclusões definitivas.

Em resumo, esta tese permitiu explicar as razões pelas quais o vazamento em coquilha conduz a características mecânicas inferiores ao previsto, depois de ter possibilitado melhorar a eficiência das técnicas de inoculação e vazamento em coquilha e depois de afinado o ataque metalográfico específico para a revelação das estruturas primárias de solidificação.

Lista de símbolos e abreviaturas

Na redacção desta dissertação, sempre que possível, foram definidos os símbolos e as abreviaturas empregues. Contudo, para facilitar uma consulta à posteriori apresenta-se, de seguida, a maior parte dos símbolos e abreviaturas utilizadas e o seu significado.

SIMBOLOS

$\%C_{\max}$	Solubilidade máxima de C no diagrama Fe-C
$\%C^X_{\max}$	Solubilidade máxima de C no diagrama Fe-C-X
$\%X$	Acréscimo da concentração do elemento X na liga Fe-C-X
$\Delta\%C^X$	Variação da solubilidade do C no diagrama Fe-C-X
ΔC	Gradiente de carbono entre a austenite transformada e a austenite mãe
ΔG	Variação da energia livre do sistema
ΔH	Variação da entalpia do sistema
ΔS	Variação da entropia do sistema
ΔT	Sobrarrefecimento do metal líquido
ΔT_k	Sobrarrefecimento cinético
ΔT_{sc}	Sobrarrefecimento constitucional
A	Extensão após rotura
a_γ	Parâmetro de malha da austenite
a_A	Actividade do elemento em solução
Ac_1	Temperatura de início da reacção de austenitização no aquecimento
Ac_3	Temperatura final da reacção de austenitização no aquecimento
Ar_1	Temperatura de início da transformação austenítica no arrefecimento
Ar_3	Temperatura final da transformação austenítica no arrefecimento
Bi	Domínio bainítico inferior
Bs	Domínio bainítico superior
C	Factor de frequência na equação de Arrhenius
C_γ	Teor de carbono na austenite da ausferrite
$C^{\gamma/L}$	Teor de C na interface da austenite com o metal líquido
C_{eq}	Carbono equivalente
$C^{G/\gamma}$	Teor de C na interface da austenite com a grafite

C_L	Concentração na fase líquida
C_o	Composição da liga original
C_γ^o	Teor de carbono na austenite mãe
C_s	Concentração na fase sólida
D	Coefficiente de difusão
D_c	Diâmetro crítico de austempera
d_{hkl}	Distância interplanar
d_o	Tamanho de grão
d_α	Dimensão médio das partículas de ferrite na ausferrite
d_γ	Dimensão médio das partículas de austenite na ausferrite
F	Factor de estrutura
fr	Fracção transformada de uma reacção
g	Aceleração normal da gravidade
G	Energia livre do sistema
G	Gradiente de temperatura no metal líquido, à frente da interface
G_A	Energia livre do elemento puro
HB	Dureza Brinell
HV	Dureza Vickers
I_γ	Intensidade integrada dos picos da austenite
I_α	Intensidade integrada dos picos da ferrite
k	Constante de velocidade na equação de Johnson-Mehl-Avrami
K	Resistência ao choque
K_o	Coefficiente de distribuição em equilíbrio
L	Líquido
L_p	Factor de polarização de Lorentz
m	Inclinação da linha de liquidus
m	Factor de solubilidade dos elementos de liga
M_s	Temperatura de início da transformação martensítica
n	Expoente de reacção na equação de Johnson-Mehl-Avrami
N_a	Número de Avogadro
P	Pressão atmosférica
Q	Energia de activação da transformação na equação de Arrhenius
R	Constante dos gases perfeitos

r	Raio crítico do núcleo
R	Velocidade de avanço na interface sólido-líquido
R_γ	Factor de intensidade relativa teórica dos picos da austenite
R_α	Factor de intensidade relativa teórica dos picos da ferrite
$R_{0,2}$	Tensão limite convencional de proporcionalidade a 0,2%
R_m	Tensão de rotura à tracção
T	Temperatura
T_γ	Temperatura de austenitização
t_γ	Tempo de austenitização
T_A	Temperatura de transformação isotérmica no domínio bainítico
t_A	Tempo de transformação isotérmica no domínio bainítico
T_L	Temperatura de liquidus
v	Volume atómico da célula unitária
V	Constante de velocidade na equação de Arrhenius
X	Distância da interface
X_γ	Fracção ponderal de austenite na ausferrite
X_α	Fracção ponderal de ferrite na ausferrite
X_A	Fracção molar do elemento em solução
X_{uy}	Percentagem de austenite não transformada na ausferrite
Z	Número de ligações por átomo

SÍMBOLOS GREGOS

α	Entropia de fusão
α	Ferrite
λ	Comprimento de onda da radiação
γ	Austenite
ε	Diferencial entre as energias de ligação
μ_A	Potencial químico do elemento em solução
θ_B	Ângulo de difracção dos raios-X
γ_{HC}	Austenite transformada enriquecida em carbono, estável à temperatura ambiente

γ_0 Austenite mãe no final do estágio à temperatura de austenitização

ABREVIATURAS

ADI	Ferro nodular austemperado
ADIAAC	ADI obtido do FNA sujeito a austempera convencional
ADICC30	ADI obtido do FNC30 sujeito a austempera convencional
ADICC46	ADI obtido do FNC46 sujeito a austempera convencional
ADICD30	ADI obtido do FNC30 sujeito a austempera directa
ADICD46	ADI obtido do FNC46 sujeito a austempera directa
AFS	Associação dos fundidores americanos
ASM	Associação de informação de materiais
ASME	Associação americana dos engenheiros mecânicos
ASTM	Associação americana para ensaios e materiais
BCIRA	Associação inglesa para a investigação dos ferros fundidos
CAEF	Comité das associações europeias de fundição
CRIF	Centro de investigação da industria de fundição belga
CTIF	Centro técnico da industria de fundição francesa
DIS	Sociedade dos ferros dúcteis
FNA	Nodular vazado em moldação de areia, sob a forma de blocos Y de 25mm de espessura, em bruto de vazamento
FNC	Nodular vazado em coquilha, em bruto de vazamento
FNC30	Nodular dos tarugos $\phi 30$ vazados em coquilha, bruto de vazamento
FNC46	Nodular dos tarugos $\phi 46$ vazados em coquilha, bruto de vazamento
GC	Grafite compacta
GL	Grafite lamelar
GN	Grafite nodular ou esferoidal
Gr	Grafite
PROCAST	Programa CALCOM de simulação do processo de solidificação.
SEM	Microscópio electrónico de varrimento
TEM	Microscópio electrónico de transmissão
TTT	Diagrama de Temperatura-Tempo-Transformação

CAPÍTULO I
Introdução

I-Introdução

I-1. Ferros fundidos nodulares

I-1.1. Generalidades

O papel dos ferros fundidos nodulares, igualmente designados por ferros dúcteis ou ferros fundidos de grafite esferoidal, no panorama mundial das ligas ferrosas foi recentemente enfatizado, por altura da passagem do quinquagésimo aniversário sobre a data de 14 de Junho de 1948, em que teve lugar o primeiro vazamento de peças em nodular, à escala não laboratorial (Lewensky, 1998, Kirgin, 1998). De recordar alguns marcos importantes da vida deste ferro fundido, caracterizada por um desenvolvimento regular e promissor, tanto no que se refere às taxas de produção verificadas, como ao nível de qualidade dos produtos fabricados. Acidentalmente descoberto por Keith Mills da International Nickel Co. durante um programa estratégico de pesquisa, iniciado em 1943, visando identificar alternativas possíveis para o Cr, com problemas graves de abastecimento e largamente utilizado no fabrico dos aços Ni-hard, foi oficialmente apresentado por Henton Morrogh da BCIRA em 7 de Maio de 1948, por ocasião do congresso da AFS, realizado em Filadélfia. No ano seguinte, foi apresentada a primeira liga de FeSiMg para o tratamento de nodularização em colher aberta, substituindo o Ce e ligas de NiMg, consideravelmente mais dispendiosas, foi editada a primeira especificação ASTM, mais tarde substituída pela ASTM A536, e teve lugar o arranque do projecto director para o fabrico de ferro nodular na fundição da Ford Motor Co.

Dez anos mais tarde, com o objectivo de promover a investigação e proporcionar o intercâmbio de experiências tecnológicas, foi constituída a associação dos ferros dúcteis (DIS). A partir de então, assistiu-se a um interesse crescente por parte das fundições, de tal modo que, já em 1966, havia 651 licenças distribuídas por 31 países, a produzirem cerca de 2,1 milhões de toneladas. Os factores que mais terão contribuído para a aceitação do ferro nodular foram as características mecânicas e tecnológicas que o material apresenta, a facilidade de adaptação do novo processo de fabrico aos meios existentes nas fundições e os custos de produção, mais competitivos, nomeadamente em relação ao ferro maleável e aos aços, seus principais concorrentes.

Na década de 70, registou-se o aparecimento de novas ligas de FeSiMg, com teores distintos de Mg, Ce e terras raras, a par de métodos alternativos para o tratamento de nodularização (convertidor, flotret, tundish, nodularização in-mold, por fio, etc), apresentados no sentido de melhorar o rendimento da adição de Mg, garantir resultados metalúrgicos mais consistentes e promover uma selecção criteriosa dos materiais e processos, em função dos objectivos traçados e requisitos de produção preestabelecidos.

Dados estatísticos dão conta que, em 1997, a produção mundial de ferro nodular atingiu cerca de 13 milhões de toneladas, representando 26% da produção total de fundidos ferrosos (CAEF 97). Na Europa, foram estimadas 3,8 milhões de toneladas que representam 30% da produção total de fundidos ferrosos. No triénio de 95 a 97 a produção nacional ultrapassou as 27 mil toneladas/ano, representando 28% da produção total de fundidos ferrosos e um acréscimo superior a 60% em relação à produção de igual período anterior. Tanto na indústria nacional como internacional a tendência é para a produção continuar a aumentar.

I-1.2. Características do ferro nodular

Relativamente à produção de ferros cinzentos que utiliza gamas de composição em C e Si da mesma ordem de grandeza, a produção de ferro nodular envolve métodos de fabrico distintos e mais exigentes, a que se associam técnicas específicas de controlo metalúrgico, único garante da qualidade do nodular fabricado. A normalização existente (ASTM A536, ISO 1083, DIN 1692 ou outras) prevê vários graus de nodular, definidos pelos valores mínimos das características de tensão de rotura à tracção, tensão limite convencional de proporcionalidade a 0,2% e extensão após rotura, sendo ainda, em alguns casos, definidos os intervalos admissíveis de variação da dureza Brinell. Função primordial da percentagem relativa de ferrite e perlite na matriz, as características de resistência mecânica variam, em regra, na razão inversa da extensão após rotura. A presença de carbonetos eutéticos na matriz dos ferros nodulares, grafite degenerada ou microporosidades é responsável pela degradação simultânea das características de tensão de rotura à tracção e extensão após rotura. O nível das características mecânicas ensaiadas, para além de variar com a percentagem relativa de ferrite e perlite na matriz, depende ainda de um conjunto importante de variáveis metalúrgicas relacionadas com a forma, dimensão e densidade de nódulos de grafite, grau de finura da ferrite, dissolução de elementos de liga na matriz e microsegregações respectivas, responsáveis pela eventual ocorrência de carbonetos nas regiões intercelulares. Sob determinadas condições é possível o aumento simultâneo das características de tensão de rotura à tracção e extensão após rotura.

Nos quadros 1 e 2 encontram-se registados os requisitos mínimos impostos para as características mecânicas dos graus mais comuns da normas ASTM A536-84 (reprovada em 1993) e ISO1083:1987. De acordo com a literatura (Albertini *et al*, 1985, Forrest *et al*, 1995), tendo por base os resultados de um estudo estatístico realizado sobre uma amostra de mais de 600 provetes ensaiados à tracção, relativos a diferentes graus de ferros nodular, de várias proveniências e obtidos por processos de fabrico distintos, é possível determinar e comparar o índice de qualidade dos nodulares, independentemente do grau a que pertencem, calculado pela equação:

$$(\text{Tensão de rotura à tracção})^2 \times (\text{Extensão após rotura}) \times 10^{-3} = Q$$

para valores da tensão de rotura à tracção expressos em Ksi ou em MPa/6,89 e da extensão após rotura, em percentagem.

Quadro 1

Requisitos impostos pela norma ASTM A536- 84

Grau	Rm (MPa)	R0,2 (MPa)	A (%)
60-40-18	414	276	18
65-45-12	448	310	12
80-55-06	552	379	6
100-70-03	690	483	3
120-90-02	827	621	2

Quadro 2

Requisitos impostos pela norma ISO 1083:1986

Grau	Rm (MPa)	R0,2 (MPa)	A (%)
400-15	400	250	15
450-10	450	310	10
500-7	500	320	7
600-3	600	370	3
700-2	700	420	2

Na figura 1 estão representadas as curvas dos índices de qualidade do ferro nodular, para valores de Q compreendidos entre 20 e 120. Os valores mínimos de Rm e A(%) estipulados para cada grau da norma ASTM A536 (ver quadro 1) estão representados pelos círculos a cheio (•). Os traços a cheio (—) dão conta, para os diferentes graus de nodular, da evolução esperada para o índice de qualidade quando, em relação aos valores mínimos estipulados, se verifica o acréscimo dos resultados da tensão de rotura à tracção ou do alongamento, no sentido do grau mais próximo.

O aumento de Q significa melhores performances tecnológicas para o desempenho do nodular em serviço. Cada curva do gráfico representa uma linha de “iso-qualidade”, ao longo da qual os valores da tensão de rotura à tracção versus extensão após rotura se podem deslocar, em

resultado de um recozimento ou outro tratamento térmico, capaz de alterar a relação ferrite/perlite presente na matriz.

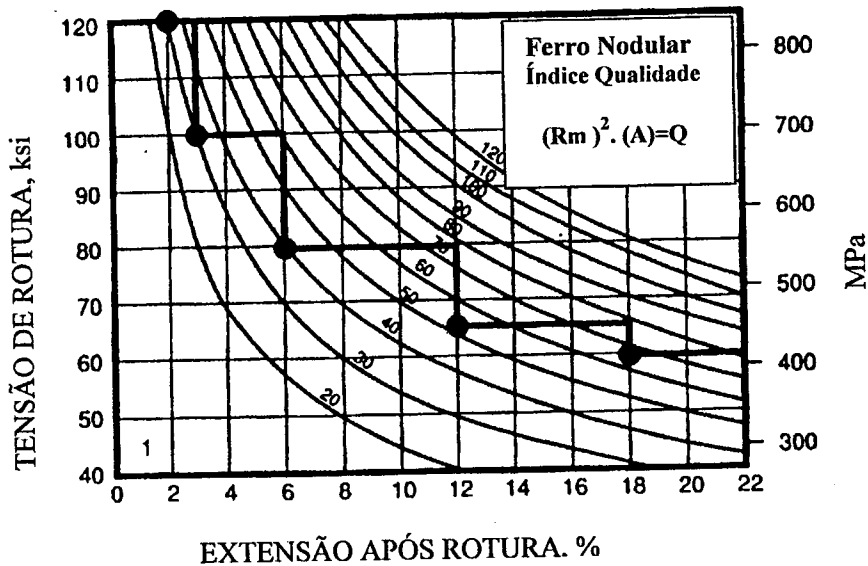


Figura 1 - Curvas dos índices de qualidade do ferro nodular em função dos resultados da tensão de rotura à tracção (Ksi ou MPa/6,89) e alongamento (%). Os pontos a cheio (•) representam a combinação dos valores mínimos de Rm e A(%) especificados para os diferentes graus da norma ASTM A536, enquanto os traços (—) mostram, para cada grau, o aumento do índice de qualidade resultante do acréscimo regular de uma das características ensaiadas, acima do valor mínimo (Forrest *et al*, 1995).

Da análise da figura resulta que, partindo de um grau de alta resistência mecânica, no estado bruto de vazamento, não é possível, por tratamento térmico, satisfazer os requisitos mínimos impostos para os graus de mais alta ductilidade. Pelo contrário, partindo de um grau de baixa resistência mecânica, no estado bruto de vazamento, é possível, por tratamento térmico adequado, satisfazer os requisitos mínimos impostos pelas normas para os graus de mais baixa ductilidade. Esta diferença de comportamento está relacionada com o facto de, no primeiro caso, se partir de um ferro nodular com adição de elementos de liga, a que se associa a ocorrência de carbonetos de solidificação, não decompostos por tratamento térmico, particularmente nefastos para os resultados de ductilidade.

Alta nodularidade, isto é, ausência de grafite com forma degenerada (lamelas, nódulos irregulares ou nódulos explodidos), elevada densidade de nódulos e inexistência de

carbonetos de solidificação e de defeitos de sanidade, do tipo de microrechupes, são os principais factores que contribuem para índices de qualidade elevados. A nodularidade mede a percentagem de partículas de grafite presentes na matriz, com forma próxima da esférica, e está directamente relacionada com a qualidade do tratamento de nodularização. A forma dos nódulos depende, em primeiro lugar, do teor de Mg residual presente no metal solidificado, directamente relacionado com a taxa de adição de Mg, temperatura do metal tratado, tempo decorrido entre o fim do tratamento e o início do vazamento, a que vulgarmente se designa "fading", e ainda, do tempo de solidificação do metal vazado (Hecht, 1996, Goodrich, 1993). Outros factores, tais como, o teor de carbono equivalente no metal vazado, eficiência da operação de inoculação tardia, eventual presença de elementos residuais perniciosos (Pb, Sb, As, Ti, Zn), e ainda o método adoptado para o tratamento de nodularização podem igualmente influenciar a forma dos nódulos (Henych, 1998). Pela nossa experiência, relativamente aos processos de nodularização mais correntes, do tipo "sandwich", "tundish" ou "Flotret", que empregam ligas de FeSiMg, o processo do convertidor $^{+}GF^{+}$, utilizando Mg puro e em que a reacção com o metal líquido ocorre em condições mais favoráveis, assegura melhores rendimentos de adição de Mg e esferoides mais perfeitos, a par de uma propensão menos acentuada para a ocorrência de inclusões.

A densidade de nódulos na matriz (n° de nódulos por mm^2) é determinada pela velocidade de solidificação e arrefecimento do metal vazado, podendo, dentro de certos limites, ser ainda influenciada pela eficiência da operação de inoculação e adições reduzidas de Ce e Bi (Cole, 1972, Stefanescu, 1985, Berghoff, 1993, Goodrich, 1993, Pilon *et al*, 1994 Powell *et al*, 1998). A figura 2 mostra, para determinadas condições de fabrico, a influência da espessura da secção, ou o mesmo será dizer, a influencia da velocidade de solidificação e arrefecimento do metal vazado e do processo de inoculação, na densidade de nódulos na matriz (Hughes, 1992). A densidade de nódulos é normalmente considerada um parâmetro de referência capaz de avaliar a qualidade metalúrgica do nodular fabricado. Com efeito, para além de influenciar a relação ferrite/perlite presente na matriz e, conseqüentemente, os resultados das características mecânicas ensaiadas, controla a tendência para se formarem rechupes ou precipitarem carbonetos de solidificação na matriz (Mampaey, 1988).

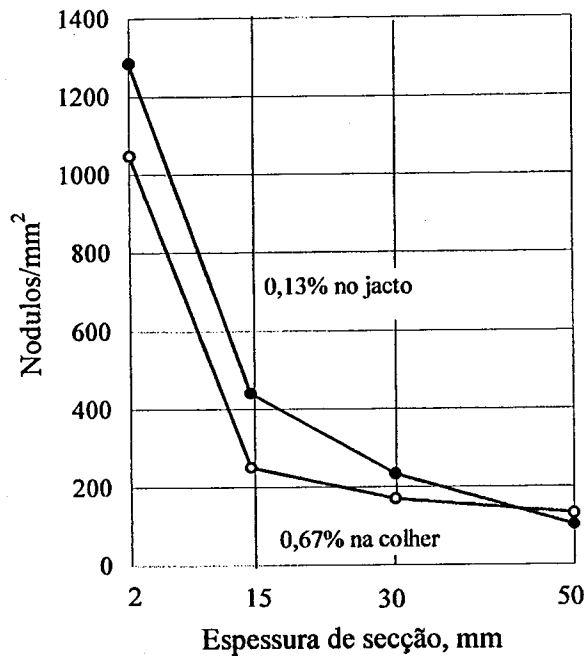


Figura 2 - Influencia da espessura da secção, técnica e taxa de inoculação na densidade de nódulos na matriz do ferro nodular (Hughes, 1992).

Na figura 3 está esquematicamente representada a influencia da dimensão da secção nos resultados das características de tensão de rotura à tracção e extensão após rotura dos nodulares bruto de vazamento e termicamente tratados (Barton, 1985). Como se constata, o aumento da secção é responsável por uma queda generalizada das características de resistência à tracção e extensão após rotura. Na presença de uma matriz predominantemente ferrítica, até certos limites, a tensão de rotura à tracção não é significativamente influenciada pelo aumento da secção, ao mesmo tempo que a extensão após rotura está sujeita a reduções consideráveis; nos nodulares perlíticos, o aumento da secção é responsável por uma quebra acentuada da tensão de rotura à tracção, enquanto a extensão após rotura (relativamente baixa nas secções mais finas) sofre reduções menos acentuadas. De acordo com o autor, a deterioração generalizada das características de tracção dos nodulares com o aumento da secção, independentemente do tipo de matriz que apresentam, é devida à presença de nódulos de grafite de maior dimensão e de forma mais irregular, associados a células eutéticas de maior dimensão, com microsegregações mais acentuadas dos elementos Mn, Cr e P e formação subsequente de carbonetos intercelulares, altamente nocivos para o comportamento mecânico dos nodulares.

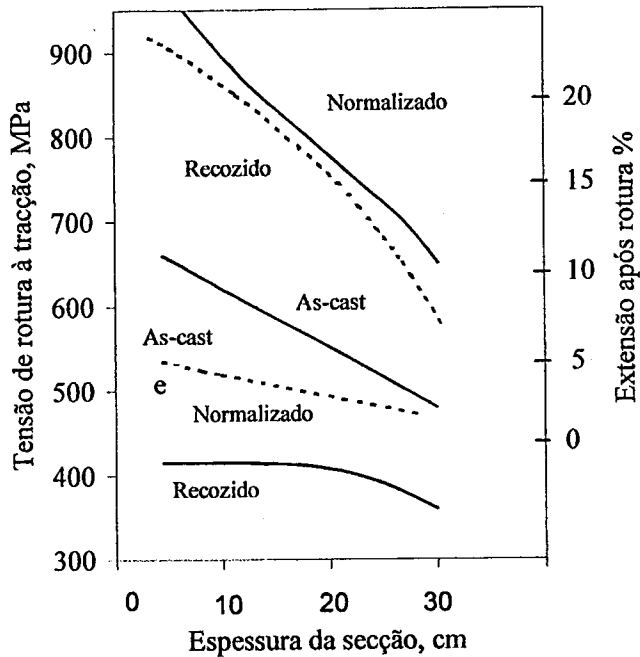


Figura 3 - Efeito da espessura da secção nas características de resistência à tracção (linhas a cheio) e extensão após rotura (linhas a tracejado) de nodulares bruto de vazamento e termicamente tratados (Barton, 1985).

Em vários trabalhos publicados foi estudada, dentro de certos limites, a influência da velocidade de solidificação na microestrutura e propriedades mecânicas dos nodulares fabricados, quer no estado bruto de vazamento, quer após tratamento térmico (Fatahalla *et al.*, 1998, Rivera *et al.*, 1999). Em qualquer dos trabalhos o aumento da velocidade de solidificação foi responsável por um acréscimo da densidade de nódulos até valores da ordem de 350 nódulos/mm². Rivera *et al.*, (1999) ensaiaram várias ligas com composição distinta, tanto no que se refere ao teor de Ceq como quanto aos elementos de liga adicionados, e atribuíram os resultados menos favoráveis das propriedades mecânicas ensaiadas nos nodulares com mais baixas densidade de nódulos, à presença de fases indesejáveis nas fronteiras das células eutéticas que solidificam em último lugar. Por outro lado, Fatahalla *et al.*, (1998), partindo de uma composição sem adição de elementos de liga, confirmaram que o aumento da densidade de nódulos com a velocidade de solidificação e arrefecimento é acompanhado por resultados mais elevados de resistência mecânica, a par de resultados mais reduzidos da extensão após rotura, directamente relacionados com a fracção volúmica de perlite presente na matriz. Por conseguinte, a realização de um tratamento térmico de ferritização mostrou uma quebra ligeira de resistência, a par de melhorias acentuadas da

ductilidade. Num artigo de síntese apresentado por Rundman (1998) na conferência internacional de inoculação, realizada pela AFS, sobre o efeito da inoculação nas características de tracção dos ferros fundidos cinzentos e nodulares, o autor defende que, no caso dos ferros nodulares, os benefícios esperados do aumento da densidade de nódulos, resultante de uma operação de inoculação mais eficiente, se traduzem na alteração da segregação espacial dos elementos de liga, no sentido de uma distribuição mais uniforme das microsegregações ao longo da matriz. Tal significa que o volume da rede segregada, potencialmente frágil na altura da fractura, é mais reduzida, a que se pode associar um aumento simultâneo das características de tensão de rotura à tracção e extensão após rotura. Em muitas situações o aumento da densidade de nódulos na matriz é acompanhado por uma diminuição da tensão de rotura à tracção e um aumento da extensão após rotura. Tal resulta do facto da maior densidade de nódulos poder contribuir para um aumento da percentagem de ferrite na matriz, directamente relacionado com o acréscimo de locais disponíveis para a nucleação e desenvolvimento da ferrite, à volta dos nódulos de grafite.

I-1.3. Ferro nodular vazado em coquilha

Contrariamente ao que se verifica nos ferros fundidos cinzentos, em que a norma ASTM A823-84 (reaprovada em 1991) define vários graus de material a fabricar pelo processo de vazamento em coquilha, com requisitos distintos dos estipulados pela norma ASTM A48-93a, destinada ao material vazado em areia, nos ferros nodulares só existe a normalização relativa ao material vazado em areia. No primeiro caso, na altura da solidificação, o sobreaquecimento do metal líquido é responsável por uma alteração consistente da distribuição da grafite na matriz, que se traduz pela ocorrência de uma distribuição essencialmente interdendrítica de sobrefusão, vulgarmente designada por grafite do tipo D, em vez das lamelas de grafite do tipo A, uniformemente distribuídas na matriz. Nos ferros nodulares, o sobreaquecimento do metal vazado é responsável por um aumento da densidade de nódulos de grafite, de dimensões mais reduzidas.

No quadro 3 encontram-se registadas as características térmicas dos materiais utilizados no fabrico de moldações de areia e de coquilhas, responsáveis por diferenças significativas ao nível da velocidade de solidificação e arrefecimento do metal vazado.

Quadro 3

Principais características físicas da areia de sílica e dos materiais utilizados no fabrico das coquilhas (Patterson *et al.*, 1980, Kitsudou *et al.*, 1989, Zuzanak, 1991 e base de dados do programa de solidificação CALCOM).

Material	Densidade (gr/cm ³)	Calor específico (cal/g.°C)	Capacidade calorífica (cal/cm ³ .°C)	Condutividade térmica (cal/s.cm.°C)	Difusividade térmica (cm ² /s)
Areia de sílica	1,52	0,25	0,38	0,0016	0,004
Ferro nodular	7,00	0,13	0,91	0,09	0,10
Ferro cinzento	7,15	0,13	0,93	0,15	0,16
Aço	7,85	11	0,86	0,06	0,07

No sistema peça / moldação de areia o coeficiente de transferência de calor é da ordem de 0,004cal/cm².s.°C, aumentando para 0,05cal/cm².s.°C no vazamento em coquilhas metálicas. Para os sistemas peça / ar e coquilha / ar os coeficientes de transferência de calor são da

ordem de 0,005 e 0,0005 cal/cm².s.°C, função das condições locais de arrefecimento (Kitsudou *et al.*, 1989). A capacidade calorífica mais elevada dos materiais utilizados no fabrico das coquilhas e a sua mais alta condutividade térmica são responsáveis por uma velocidade de solidificação significativamente superior à do material vazado em areia, a que se associa um sobrearrefecimento mais acentuado ($>\Delta T$), responsável por uma nucleação heterogénea mais eficiente de nódulos de grafite no metal líquido ($<$ raio crítico), a par de uma maior propensão para a ocorrência de carbonetos na estrutura de solidificação.

Da análise da literatura publicada é possível constatar que as soluções tecnológicas apresentadas para ultrapassar o problema crítico da ocorrência de carbonetos na estrutura de solidificação, impedindo, em regra, a utilização das peças no estado "as-cast" e obrigando à realização de um tratamento térmico a alta temperatura, passam, fundamentalmente, pela realização de uma inoculação tardia à entrada da moldação, com inoculante adequado, a par do ajuste, dentro de certos limites, dos parâmetros de temperatura de pré aquecimento da coquilha, composição da liga e tempo de vazamento na coquilha (Simonin *et al.*, 1973, Sedzimir *et al.*, 1976, Ribeiro *et al.*, 1986). Tendo em vista a minimização dos coeficientes de transferência de calor e o aumento da vida das coquilhas é imperativo a aplicação de um revestimento isolante e lubrificante antes de cada vazamento (Nyamekye *et al.*, 1994). De referir que, nos trabalhos publicados, as informações relativas ao nível das características mecânicas ensaiadas nos nodulares vazados em coquilha, quer no estado bruto de vazamento quer após tratamento térmico de ferritização, são limitadas e incompletas. Em 1982, um artigo publicado na revista *Modern Casting* (Godsell, 1982) dá conta do facto da fundição inglesa "S. Russel and Sons" estar a produzir em coquilha ferro nodular as-cast, de acordo com a norma BS 2789 - 1973: graus 420/12, 500/07 e 600/03. O autor enfatiza a necessidade do Ceq ser ajustado dentro do intervalo de 4,55% a 4,9%, em função da espessura das peças a vazar, que oscilam entre 12cm e 125cm, e a importância da operação de inoculação, compreendendo uma inoculação na colher, com Fe-Si 75%, e uma inoculação tardia no jacto, com um inoculante fabricado sob patente. No que se refere aos resultados das características mecânicas ensaiadas para os diferentes graus de material fabricado, o autor apenas descreve, para o caso de uma matriz ferrítica ou ferrítica/perlítica, a influência do teor final de Si nos resultados de dureza e da tensão limite de elasticidade.

Trabalhos publicados por Ribeiro *et al.*, (1986, 1988, 1989) dão conta da possibilidade de se fabricar em coquilha ferro nodular do grau ISO 400-12:1976 ($R_m \geq 400$ MPa, $R_{0,2\%} \geq 260$ MPa e $A \geq 12\%$), totalmente isento de carbonetos, no estado bruto de vazamento. Os autores utilizaram uma coquilha de ferro fundido cinzento de 70mm de espessura, tendo sido adoptada uma inoculação dupla, com inoculação tardia no jacto de metal, à entrada da coquilha. Os resultados do tratamento estatístico de uma amostra de 32 ensaios de tracção publicados, com resultados de extensão após rotura superiores a 12%, estão registados no quadro 4.

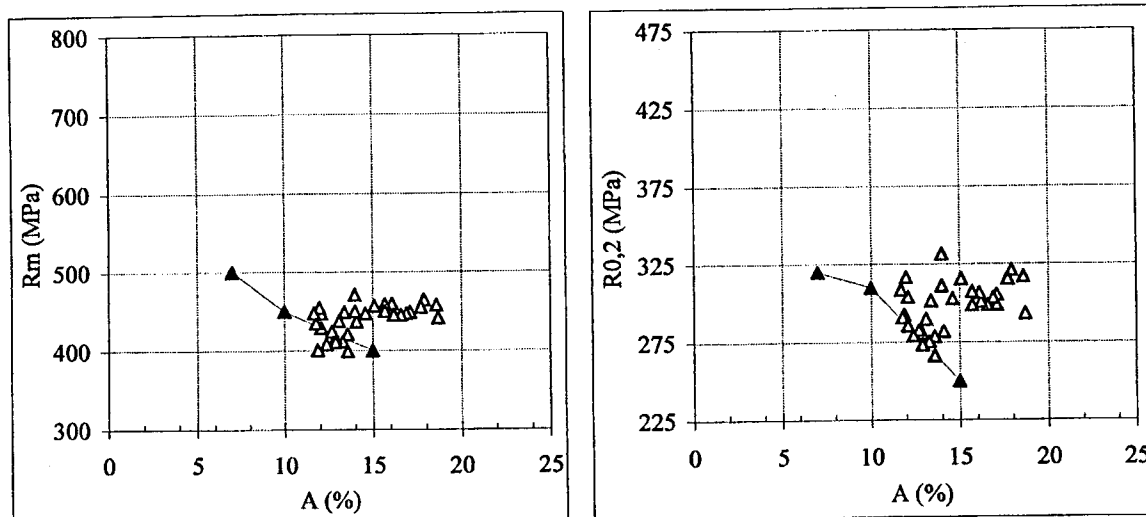
Quadro 4

Resultados dos ensaios de tracção de nodulares "as-cast" vazados em coquilha com extensão após rotura igual ou superior a 12%. (Ribeiro *et al.*, 1989)

Resultados	R_m (MPa)	$R_{0,2}$ (MPa)	A (%)
N	32	32	32
Média ($\bar{x}$)	440	298	15
Desvio padrão (s)	19	16	2
$\bar{x}+s$	459	314	17
$\bar{x}-s$	421	282	12
$\bar{x}+2s$	478	329	19
$\bar{x}-2s$	402	267	10
Máximo	471	332	19
Mínimo	399	266	12

No conjunto de resultados considerados, os valores médios satisfazem os requisitos mínimos impostos pelo grau 420-12 da norma ISO 1083:1976, mas, para o intervalo de confiança $\bar{x} \pm 2s$, o limite inferior da extensão após rotura fica aquém do especificado. De notar que o referido grau 420-12 já não existe e que os valores médios calculados para a tensão de rotura à tracção e tensão limite de elasticidade a 0,2% ficam aquém dos requisitos mínimos impostos pelo grau 450-10, que substituiu o anterior. Mais exactamente, na revisão de 1986 o grau 420-12 foi eliminado, aparecendo, em sua substituição, os graus 400-15 ($R_m \geq 400$ MPa, $R_{0,2\%} \geq 250$ MPa e $A \geq 15\%$) e 450-10 ($R_m \geq 450$ MPa, $R_{0,2\%} \geq 310$ MPa e $A \geq 10\%$). No que se refere à evolução relativa das três características de tracção, as figuras 4 e 5 mostram

que, contrariamente ao esperado, a tendência é para variações no mesmo sentido, isto é, o aumento da tensão de rotura é, não só acompanhado pelo aumento da tensão limite de elasticidade a 0,2%, como também por valores mais favoráveis da extensão após rotura.



Figuras 4 e 5 - Evolução dos resultados R_m vs $A(\%)$ (à esquerda) e $R_{0,2\%}$ vs $A(\%)$ (à direita) indicados na literatura para o vazamento em coquilha (Ribeiro *et al.*, 1989). Paralelamente estão indicadas ($\blacktriangle$) as combinações dos valores mínimos estipulados na norma ISO 1083:1986.

A densidade de nódulos oscilou entre cerca de 800 e 2100 e a percentagem máxima de perlite na matriz foi de 14%, não existindo qualquer correlação entre os resultados das características metalúrgicas e o nível das características mecânicas ensaiadas.

Até ao momento não são conhecidas estatísticas de produção relativas ao fabrico de ferros nodulares pelo processo de vazamento em coquilha. Defrancq do CRIF (1984) num trabalho de síntese sobre o vazamento em coquilha de ferros cinzentos, maleáveis e nodulares, refere que, relativamente à produção total de ferros fundidos, o vazamento em coquilha atinge 10% na União Soviética, 5% nos Estados Unidos, 6,5% na então República Democrática Alemã e 4% na Checoslováquia e na Grã Bretanha, sem especificar a sua distribuição pelos vários materiais. Segundo Lerner (1996), na Europa, 6 a 8% da produção de ligas ferrosas é feita pelo processo de vazamento em coquilha.

I-1.4. Processo de solidificação

I-1.4.1 Teorias relativas à formação da grafite

A necessidade de interpretar e controlar a microestrutura dos ferros fundidos nodulares tem justificado o aparecimento de diversas teorias, tendentes a explicar a formação dos nódulos de grafite durante o processo de solidificação do metal vazado. De acordo com a literatura consultada foi na década de 50 que, fruto de uma experiência de produção recém adquirida e de uma grande expectativa sobre as potencialidades e vantagens do novo ferro fundido, se assistiu à apresentação de um número considerável de propostas que estiveram na génese das chamadas teorias clássicas: teoria da cementite, teoria da austenite, teoria do metal fundido e teoria das bolhas gasosas. A teoria que reuniu maior consenso até aos nossos dias foi a teoria do metal fundido. Apesar disso, da análise da literatura mais recente é possível constatar que foram introduzidas alterações significativas ao modelo inicialmente proposto (Stefanescu, 1992, 1996), como ainda apareceu uma nova teoria para explicar o mecanismo de solidificação e formação da grafite, a que o autor designou de "nova teoria do desenvolvimento dendrítico" (Velde, 1997).

Por ordem cronológica de apresentação começemos por analisar, de forma sucinta, as propostas defendidas pelas teorias clássicas.

Teoria da cementite

De acordo com esta teoria (Morrogh, 1948), os nódulos de grafite formam-se no metal fundido, antes de ter início a solidificação da fase metálica, provavelmente por um mecanismo associado à decomposição dos carbonetos resultantes da presença de cério no metal líquido tratado. Será a presença dos nódulos de grafite que vai promover a decomposição rápida da cementite eutética formada após solidificação do metal líquido remanescente. Em 1952, Dunphy e Pellini (cf. Welde, 1997) passaram a admitir que os nódulos de grafite se formavam na vizinhança das extremidades dos braços das dendrites, em regiões sobressaturadas de carbono, imediatamente antes do início da reacção eutética. O seu desenvolvimento posterior seria assegurado pela decomposição da cementite que se formava à volta dos nódulos.

Teoria da austenite

Em 1953, De Sy (cf Welde, 1997) apresentou uma nova teoria segundo a qual o ferro nodular solidificaria sem reacção eutética e que a grafite se formava no interior das dendrites de austenite sobressaturada. Wittmoser era da mesma opinião mas admitia que os nódulos se formavam no centro da estrutura primária, independentemente da composição da liga ser eutética, hipoeutética ou hipereutética. O desenvolvimento posterior dos nódulos de grafite era assegurado por uma transformação peritética.

Teoria do metal fundido

Scheil (cf. Holmanova, 1980 e Welde, 1997), pelo contrário, estava convicto de que os nódulos de grafite se formavam no seio do metal líquido, em regiões localizadas de carbono hipereutético, independentemente de existirem ou não dendrites de austenite. A nucleação e o desenvolvimento inicial das partículas de grafite tinha lugar no metal líquido, e, ao atingirem uma certa dimensão, eram encapsulados por uma camada de austenite. O desenvolvimento posterior das partículas era assegurado pela difusão de átomos de C do metal fundido, através da camada de austenite. Na hipótese de um nódulo encapsulado colidir com uma dendrite dava-se a mistura das duas partículas e formava-se uma nova estrutura que, obviamente, impossibilitava a observação microscópica posterior dos envelopes e dendrites originais. Scheil admitiu ainda que os nódulos de grafite, por apresentarem uma densidade inferior à do metal líquido, flutuam, podendo ficar suspensos por baixo das dendrites ou então formar camadas alinhadas, nas proximidades da superfície das peças. De acordo com as mesmas fontes, Patterson embora concordasse com o princípio de que os nódulos se formavam no metal líquido, defendia que os interstícios dos braços das dendrites de austenite constituíam os locais ideais para a sua nucleação, dada a grande probabilidade de, nestas regiões, existir metal líquido sobressaturado.

Segundo Welde (1997), terá sido o embaraço provocado pela coexistência de teorias tão distintas para explicar o mesmo fenómeno que justificou mudanças de posição estratégicas em torno da teoria que reunia mais consenso: a teoria do metal fundido. A figura 6 mostra a nova proposta que Morrogh apresentou em 1961 com uma particularidade: as dendrites de austenite deixaram de fazer parte das representações esquemáticas do processo de solidificação dos ferros fundidos nodulares. Ter-se-á tratado de uma simplificação justificada pelo facto de não ser necessário recorrer às dendrites de austenite para explicar a formação dos nódulos de

grafite no metal líquido e de ser previsível uma distribuição mais ou menos aleatória dos nódulo de grafite na matriz metálica.

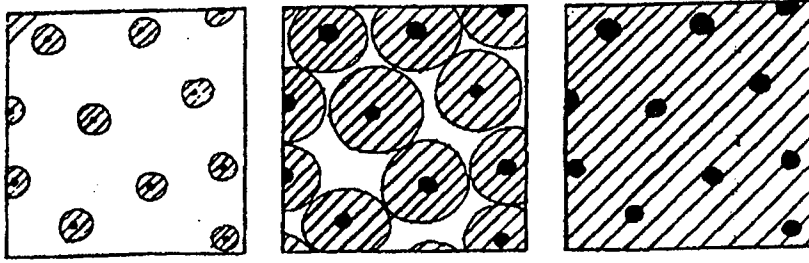


Figura 6 – Sequência esquemática dos principais estágios envolvidos no processo de solidificação do ferro nodular de acordo com a proposta que Morrogh apresentou em 1961 para a teoria do metal fundido (cf. Welde, 1997).

Os trabalhos realizados por Loper *et al.* (1961), em ligas de composição hipoeutética e hipereutética, vieram confirmar o esquema proposto por Morrogh. Entretanto, outros trabalhos publicados dão conta da existência de pontos de vista discordantes em relação ao modelo proposto. Por exemplo, Wetterfall *et al.* (1972) demonstraram que o desenvolvimento dos nódulos de grafite em contacto directo com o metal líquido é interrompido quando, devido à flutuação, os nódulos entram em contacto com as dendrites de austenite. Após a formação da camada inicial de austenite envolvente, a grafite continua o seu processo de desenvolvimento até dimensões bastante superiores, mas a uma velocidade mais reduzida, por difusão do C através da camada sólida. Cole (1972) foi mais longe e passou a defender que a solidificação do ferro nodular hipoeutético segue o diagrama das ligas de Fe-C-Si, em condições de não equilíbrio, de que resulta a formação inicial de dendrites no metal líquido, ocorrendo a nucleação e o desenvolvimento posterior dos nódulos de grafite directamente no metal líquido, dentro do intervalo de temperaturas da transformação eutética.

Teoria das bolhas gasosas

No final da década de 70, Karsay (1976) defendeu a teoria de que são as minúsculas bolhas gasosas existentes no metal líquido, resultantes do desenvolvimento gasoso dos elementos de liga nodularizantes, que constituem os locais ideais para a formação de núcleos, a partir dos quais se irão desenvolver os nódulos de grafite. Ainda que, difícil de rebater, esta teoria foi sempre vista com apreensão pelo facto de implicar a existência, num dado instante, de um

número muito elevado de minúsculas bolhas gasosas em suspensão no metal líquido, altamente favorável à ocorrência de porosidades nas peças vazadas.

Seguidamente serão apresentadas as propostas mais recentes, com referência aos principais trabalhos de investigação que constituíram os seus fundamentos. No dizer de Stefanescu (1996) o processo de solidificação dos ferros fundidos nodulares é mais complexo do que o inicialmente previsto pela teoria do metal fundido. A descrição completa do processo de solidificação envolve as seguintes etapas: 1) à temperatura eutética dá-se a nucleação independente das dendrites de austenite e dos nódulos de grafite no metal líquido; 2) em contacto com o metal líquido, os nódulos de grafite sofrem um desenvolvimento muito limitado; 3) os nódulos de grafite colidem com as dendrites de austenite, por flutuação ou convecção no metal líquido 4) o encapsulamento da grafite pela austenite pode ocorrer antes, ou imediatamente depois das referidas colisões; 5) o desenvolvimento dos nódulos por difusão de C através da camada envolvente de austenite ocorre preferencialmente depois dos nódulos ficarem ligados às dendrites de austenite 6) embora o crescimento das dendrites de austenite seja assegurado pela difusão de C através da interface sólido-líquido, o sobrearrefecimento e a sobressaturação do metal líquido são factores críticos para o seu desenvolvimento.

A figura 7 mostra, de forma esquemática, as principais etapas da formação dos "grãos" eutéticos num ferro fundido nodular.

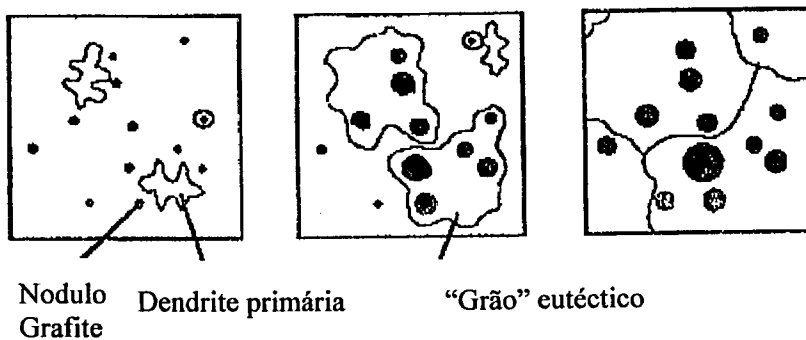


Figura 7 – Da esquerda para a direita, representação esquemática das principais etapas de formação dos "grãos" eutéticos no ferro nodular (Stefanescu, 1996).

O autor chama a atenção para o facto da austenite eutética ser dendrítica, difícil de distinguir das dendrites de austenite primária formadas no decurso da solidificação de uma liga de composição hipoeutética. O esquema agora proposto é o resultado de um programa de trabalhos realizado ao nível da estrutura de solidificação dos ferros fundidos em geral - ferros

brancos, ferros mesclados e ferro fundidos de grafite lamelar, compacta e nodular - obtidos pela técnica controlada de solidificação direccional (Hendrix *et al.*, 1984, Stefanescu *et al.*, 1986, Bandyopadhyay *et al.*, 1987). Para o efeito foram utilizados fornos especiais do tipo Bridgman, capazes de assegurar a refusão do metal e a solidificação direccional subsequente, em condições bem definidas de velocidade de avanço da interface sólido-líquido (R , expressa em cm/seg) e de gradiente de temperatura no metal líquido, à frente da interface (G , em $^{\circ}\text{C}/\text{cm}$). As amostras de metal, com cerca de 4mm de diâmetro e 130mm de comprimento, são previamente elaboradas em fornos de cadinho e vazadas em moldações metálicas. Hendrix *et al.* (1984) começaram por analisar a questão das ligas de Fe-C-Si poderem solidificar com uma variedade de interfaces sólido-líquido, função da relação G/R e da composição da liga vazada. Os resultados deste estudo vieram confirmar que, enquanto nos ferros cinzentos o eutético pode solidificar com qualquer tipo de interface, planar, celular ou irregular (interface dendrítica associada a dendrites equiaxiais, resultantes da nucleação heterogénea no líquido), nos ferros nodulares é sempre do tipo irregular. Nos ferros cinzentos a microestrutura do eutético de austenite e grafite é função do teor de S e da relação G/R . A adição de S, que tem um coeficiente de distribuição muito baixo, até teores da ordem de 0,01%, ao aumentar o sobrearrefecimento constitucional na fase líquida é o principal responsável por um aumento da instabilidade da interface sólido-líquido, que passa da forma planar a celular. Aumentos superiores do teor de S até valores da ordem de 0,1% são ainda responsáveis pela passagem à forma irregular. Para mostrar a importância da flutuação no processo de solidificação dos ferros fundidos cinzentos e nodulares os autores estudaram as estruturas formadas a baixa e alta gravidade e compararam-nas com as obtidas a gravidade normal. Os ensaios a baixa e alta gravidade foram realizados a bordo da nave espacial NASA KC-135, em que a solidificação direccional de amostras de composição hipereutética das ligas de Fe-C-Si, Fe-C-Si-P e Fe-C-Si-Ce ocorreu numa sequência repetitiva de trajectórias parabólicas a baixa e alta gravidade, respectivamente, 10^{-1} a $10^{-3}g$ durante 20 a 30 segundos e subida até 1,8g, antes de descer novamente à manobra a baixa gravidade (g é a aceleração normal da gravidade, igual a $980\text{mm}/\text{seg}^2$). Em todos os ensaios a solidificação das amostras ao longo das várias zonas desenvolveu-se no sentido ascendente. Através de um sistema de aquisição de dados foi possível definir, para cada ponto da amostra, o nível de gravidade aplicado e relacioná-lo com os parâmetros utilizados de G e R . A partir do estudo comparativo da grafite, realizado ao microscópio óptico em amostras polidas e não atacadas, os autores concluíram que, nomeadamente no que se refere ao ferro nodular, mesmo na

presença de composições hipereutéticas com um C_{eq} da ordem de 5%, a baixa-gravidade não ocorrem fenómenos de segregação ou convecção resultantes da flutuação da grafite. Por outro lado, Bandyopadhyay *et al.* (1987) utilizando a mesma técnica de solidificação direccional, desenvolveram ensaios sistemáticos que permitiram confirmar que, embora o teor do elemento nodularizante (o cério foi o nodularizante utilizado nos ensaios por apresentar menor desvanecimento com o tempo) seja determinante para a alteração da forma da grafite, no sentido em que o teor de Ce é o principal responsável pela obtenção da grafite nodular, para um nível determinado de composição (%Ce), o aumento controlado da relação G/R é igualmente responsável pela alteração gradual da forma da grafite, de nódulos à forma compacta e desta a lamelar. Na figura 8 estão esquematicamente representados os efeitos esperados no que se refere à variação da forma da grafite e do tipo da interface sólido-líquido, em função da composição %Ce) e da relação G/R.

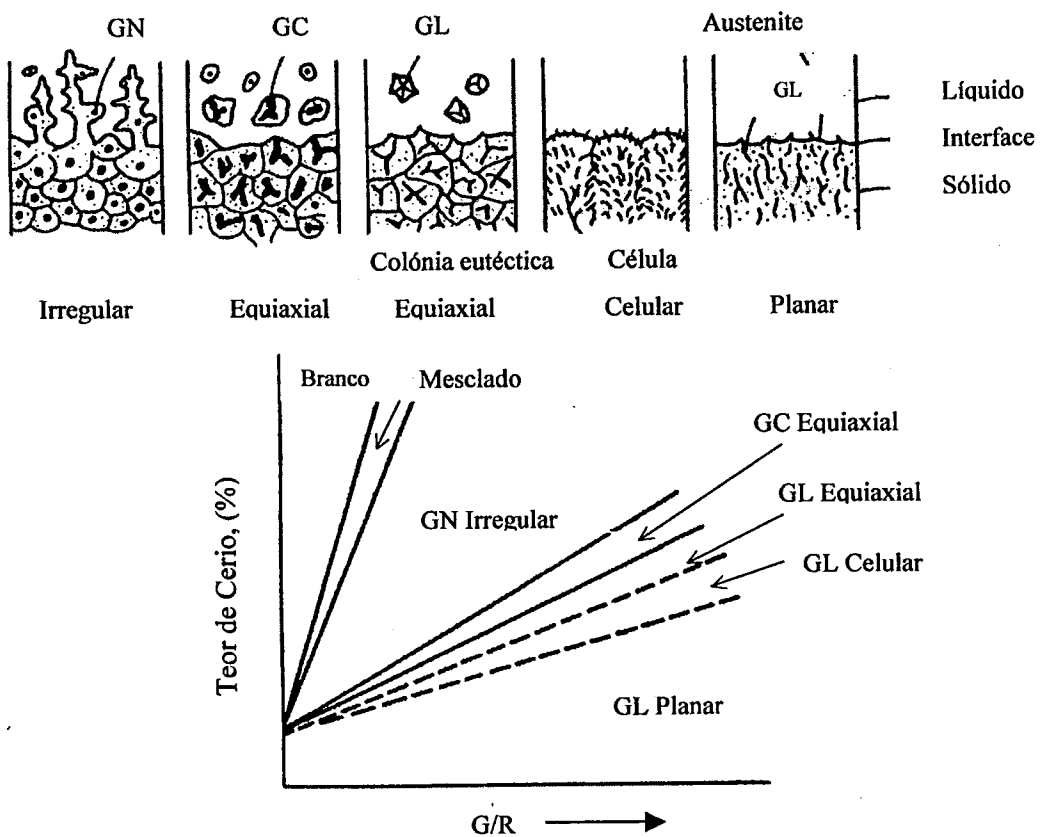


Figura 8 - Representação esquemática da influência do teor de nodularizante (%Ce) e da relação entre o gradiente de temperatura (G) e a velocidade de avanço da interface (R) na forma do eutético das ligas de Fe-C-Si: GL, grafite lamelar; GN, grafite esferoidal; GC, grafite compacta (Stefanescu, 1992)

Até então (Loper, 1985), os trabalhos realizados em condições de solidificação pluridimensional, envolvendo o estudo das curvas de solidificação (G-R) em função do teor de Mg, não tinham permitido a análise global da evolução da forma da grafite. Nos trabalhos realizados por Stefanescu *et al.*, (1986), igualmente levados a cabo a bordo da nave espacial NASA KC-135, numa sequência repetitiva de trajectórias a baixa e alta gravidade idêntica à utilizada por Hendrix, mas com patamares de estágio a alta-gravidade até 1,5 minutos, foi estudada a influência do nível de aceleração da gravidade na evolução das principais características microestruturais, observadas ao microscópio óptico, do eutético metaestável das ligas de Fe-C - espaçamento interlamelar - e do eutético estável das ligas de Fe-C-Si, Fe-C-Si-P e Fe-C-Si-Ce - tamanho de grão, espaçamento entre os braços secundários das dendrites de austenite, estabilidade da interface e efeitos da flutuação da grafite. Para o efeito foram utilizadas composições eutéticas e hipereutéticas, apresentando vários graus de pureza. Os autores concluíram que as diferenças analisadas podem ser interpretadas à luz dos efeitos físicos esperados pela alteração da gravidade, nomeadamente no que se refere à segregação e convecção da fase grafitica associada às propriedades de flutuação, características molhantes do substrato e coeficiente de difusão no líquido. No caso específico do eutético estável de austenite e grafite nodular foi possível constatar que, a baixa gravidade a densidade de nódulos de grafite na matriz metálica diminui, ao mesmo tempo que em algumas situações é possível detectar bandas de nodulos de grafite de maiores dimensões. A diminuição da densidade de nódulos a baixa gravidade é atribuída à alteração das características molhantes do substrato que tornam a nucleação heterogénea menos eficiente. A eventual ocorrência de bandas de grafite mais grosseira está relacionada com as altas velocidades de segregação e convecção induzidas a alta gravidade, superiores à velocidade de avanço da interface (solidificação no sentido ascendente), que originam a aglomeração dos nódulos e a sua flutuação no líquido remanescente.

Por último, de referir que no esquema proposto pela "nova teoria do desenvolvimento dendrítico" (Welde, 1997, 1998) a solidificação tem início com a nucleação e o desenvolvimento das dendrites de austenite no metal líquido, precipitando a grafite nos espaços interdendríticos entre os braços das dendrites. Contrariamente ao estipulado pela teoria do metal fundido, será a fase metálica que lidera o processo de solidificação do ferro nodular, ficando a formação dos nódulos de grafite totalmente condicionada ao mecanismo de rejeição de C para o metal líquido durante o crescimento das dendrites. Mais exactamente,

será a rejeição do C no decurso do processo de solidificação e a sua dissolução nas bolsas de metal líquido, retidas entre os braços das dendrites e arrastadas pela frente de solidificação que, ao atingir o estado de sobressaturação vai promover a precipitação das partículas de C. O aumento de volume do C que acompanha a passagem do estado dissolvido ao estado precipitado, cerca de três vezes superior, e o avanço da frente de solidificação, irão desenvolver forças suficientes para promover a aglomeração e a compactação do C, de que resultará a formação de nódulos, ao mesmo tempo que os braços das dendrites serão deformados. A investigação foi realizada ao nível da estrutura de solidificação de peças e de dendrites reais tridimensionais, acidentalmente identificadas no metal solidificado. Os aglomerados de dendrites foram identificados nos canais de descida (120 a 140mm de diâmetro) dos sistemas de gitagem de peças grandes (3 a 6tons), sempre que a remoção das cabeças de gitagem coincidia com o momento em que a solidificação estava quase completa. O arrefecimento rápido ao ar permitiu fixar a frente de solidificação, tal qual existia no instante. Por este processo foram isoladas dendrites individuais ou aglomerados de dendrites até 15mm de comprimento. A estrutura primária de solidificação foi analisada ao microscópio óptico, em amostras polidas, após ataque colorido diferencial com reagente oxidante, capaz de revelar as regiões dendríticas e interdendríticas existentes na matriz. A estrutura de solidificação das dendrites foi analisada a vários níveis, após rebarbagens sucessivas de 10 a 50 μ m de altura. A partir deste estudo o autor confirmou a constituição das dendrites sob a forma de camadas alternadas, ao mesmo tempo que confirmou existir uma grande conformidade entre as estruturas observadas nas dendrites e nas peças vazadas, quer no estado bruto de vazamento quer após tratamento térmico de recozimento.

I-1.4.2 - Teorias relativas ao desenvolvimento da grafite

Várias teorias têm sido apresentadas para explicar o mecanismo de desenvolvimento da grafite em contacto com o metal líquido e justificar as alterações de forma da grafite, de lamelas para nodulos, passando pela forma compacta. O objectivo deste capítulo não é proceder a uma revisão completa de todas as teorias, mas antes, analisar aquelas que, de acordo com Stefanescu, (1996a), mais terão contribuído para a interpretação do processo de solidificação dos ferros fundidos:

- Teoria da absorção à superfície
- Teoria do desenvolvimento em defeitos
- Teoria do sobrearrefecimento

Para além destas teorias será ainda analisado o mecanismo proposto para a formação de envelopes de austenite à volta dos nódulos de grafite, após o que será discutida a influência dos principais elementos de liga no processo de solidificação de acordo com o diagrama estável das ligas Fe-C.

Teoria da absorção à superfície

Proposta por Hurfurth em 1966 (cf McSwain *et al.*, 1975 e Stefanescu, 1996) esta teoria prevê que a grafite, que cristaliza no sistema hexagonal, se vai desenvolver sob a forma de lamelas ou de nodulos, função da velocidade relativa de desenvolvimento das faces do cristal, na direcção normal aos planos prismáticos ($10\bar{1}0$) ou na direcção normal aos planos basais (1000). Enquanto a forma lamelar está associada ao desenvolvimento do cristal na direcção $[10\bar{1}0]$, normal aos planos prismáticos, a precipitação no metal líquido de grafite sob a forma de nódulos resulta do desenvolvimento do cristal na direcção $[1000]$, normal aos planos basais. A cinética do processo de desenvolvimento da interface grafite-líquido, materializada pelo avanço dos planos prismáticos ou basais, será controlada pelo mecanismo de nucleação e desenvolvimento de novas camadas, normalmente designado por mecanismo de nucleação bidimensional (Porter *et al.*, 1981). Directamente relacionado com a natureza do processo, a maior velocidade de crescimento do cristal vai ocorrer na direcção normal ao plano mais compacto, a que corresponde uma energia interfacial mais reduzida e aonde a probabilidade de nucleação é maior.

De notar que, neste pressuposto, o desenvolvimento do cristal de grafite não está em conformidade com os princípios fundamentais que regem o desenvolvimento de cristais, em sistemas puros e em condições de equilíbrio. Com efeito, a teoria de Gibbs-Curie-Wolf estabelece que a maior velocidade de desenvolvimento, medida na direcção normal aos planos, vai ocorrer na face do cristal menos estável, a que corresponde uma energia de interface mais elevada. Dado que, num ferro fundido de alta pureza, a energia de interface dos planos prismáticos do cristal de grafite é significativamente superior à dos planos basais - os valores estimados são 4330 ergs/cm^2 e 560 ergs/cm^2 , respectivamente (McSwain *et al.*, 1975) - seria de esperar que, em condições de equilíbrio, a maior velocidade de desenvolvimento ocorresse na direcção normal aos planos prismáticos, com a formação de lamelas de grafite. Conclusão idêntica resulta da aplicação da regra de Bravais que estipula que a velocidade de desenvolvimento de um plano do cristal varia na razão inversa da densidade de átomos que apresenta. Se, os planos prismáticos são menos compactos do que os planos basais, a maior velocidade de desenvolvimento do cristal de grafite deveria ocorrer na direcção normal aos planos prismáticos. Contrariamente ao previsto, os estudos de solidificação direccionada vieram confirmar que, numa liga pura e em condições de não equilíbrio, a maior velocidade de desenvolvimento do cristal de grafite ocorre na direcção normal ao plano basal (0001), mais compacto do que os planos prismáticos e a que se associa uma energia de interface mais limitada. A figura 9a) mostra, de forma esquemática, os cristais simples de grafite não ramificados, que constituem a grafite coral, com desenvolvimento preferencial na direcção dos planos basais. Estes elementos vão ser preferencialmente absorvidos nas faces prismáticas do cristal, com energia de interface mais elevada, em resultado do menor número de ligações atómicas satisfeitas. Por conseguinte, na presença de S e O_2 , a energia de superfície dos planos prismáticos ($10\bar{1}0$) vai diminuir em relação à dos planos basais (1000) e a densidade de átomos aumenta. Nestas condições, o mecanismo de desenvolvimento do cristal de grafite será mais rápido na direcção normal ao plano prismático, com a formação subsequente de lamelas policristalinas, tal como representado na figura 9b).

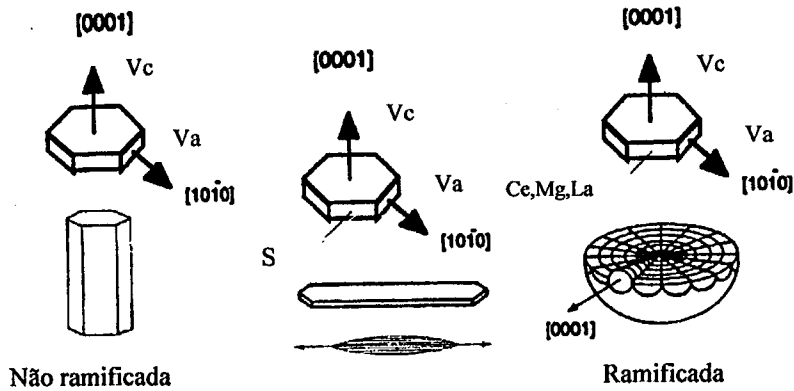
Cristal simples $V_c \gg V_a$ Policristal $V_c \gg V_a$ Policristal $V_c \ll V_a$ 

Figura 9 - Alteração da velocidade de desenvolvimento da grafite devido à absorção de átomos estranhos: a) Ambiente puro b) Ambiente contaminado com elementos activos da superfície, tais como o S e o O_2 c) Adição de nodularizantes (Mg, Ce, La) constituindo impurezas reactivas (Stefanescu, 1996).

Finalmente, a adição de impurezas reactivas, tais como o Mg, Ce e La, ao promover a reacção com os elementos activos da superfície, vai bloquear o desenvolvimento do cristal na direcção normal à face prismática ($10\bar{1}0$), assegurando o crescimento do cristal na direcção normal ao plano basal (1000). Formam-se estruturas policristalinas, com aspecto de estrutura em ramo, constituindo os nódulos arredondados do ferro nodular. Este mecanismo está representado na figura. 9c).

Teoria do desenvolvimento em defeitos

Apresentada por Minkoff e Lux (1975), esta teoria assenta no princípio de que as interfaces das fases austenítica e grafítica, formadas no decurso do processo de solidificação do sistema estável das ligas de Fe-C-Si, apresentam características estruturais e de crescimento completamente distintas. Os cristais metálicos de austenite, com baixa entropia de fusão ($\alpha = \Delta S/R \leq 2$), apresentam interfaces sólido-líquido atómicamente rugosas, isto é, não facetadas, sendo a sua velocidade de crescimento controlada pelo fluxo de átomos que difundem até à superfície. Pelo contrário, os cristais não-metálicos de grafite, com alta entropia de fusão ($\alpha = \Delta S/R > 2$), apresentam interfaces sólido-líquido atómicamente lisas, isto é, facetadas, estando

o mecanismo de desenvolvimento directamente relacionado com a estrutura da própria interface. O parâmetro que controla o desenvolvimento da grafite é a velocidade à qual a interface aceita átomo nos pontos fracos da sua estrutura, normalmente constituídos por degraus. Os principais defeitos da estrutura do cristal de grafite que contribuem para a ocorrência de degraus são as deslocações em parafuso (também conhecidas por deslocações em hélice) e as fronteiras de macla, nomeadamente as fronteiras de macla torcida. Na ausência de defeitos, os degraus podem ainda resultar da nucleação bidimensional de novas camadas à superfície da interface sólido líquido, com crescimento lateral. Em última análise, o crescimento da grafite vai ser controlado pela natureza dos degraus existentes na superfície, pela natureza dos defeitos que terminam em degrau e pela nucleação de novas camadas nas interfaces facetadas.

Estudos realizados ao nível da grafite permitiram concluir que os degraus associados às deslocações em parafuso contribuem, de forma decisiva, para a formação de nódulos de grafite, enquanto que, os degraus que estão associados às fronteiras de macla torcida ou estão relacionados com o crescimento das faces do cristal, por mecanismo de nucleação bidimensional, são responsáveis pela forma lamelar da grafite.

O esquema proposto para a formação de um nódulo de grafite compreende duas etapas distintas (Minkoff, 1985): desenvolvimento de uma pirâmide hexagonal na direcção normal ao plano mais compacto, que é o plano (0001), pelo mecanismo de crescimento em defeitos e desenvolvimento posterior de uma forma poliédrica complexa, por um mecanismo de instabilidade das faces prismáticas, responsável pela forma final arredondada dos nódulos de grafite.

O desenvolvimento da grafite na direcção do plano mais compacto (0001) será controlado pela chegada de átomos aos degraus das deslocações em parafuso. De referir que, uma única deslocação em parafuso que termina à superfície da interface pode originar voltas sucessivas de degraus, com a forma de espira. A figura 10 mostra duas fontes possíveis de degraus associados a defeitos de deslocações em parafuso, constituindo os pontos fracos para o desenvolvimento das pirâmides iniciais.

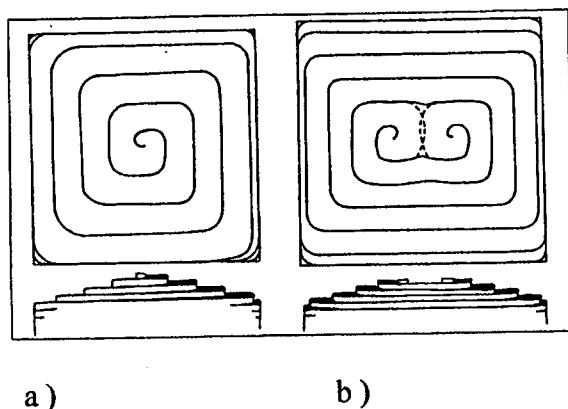


Figura 10 - Formação de pirâmides à superfície do cristal, a partir de: a) Uma deslocação em parafuso b) Duas deslocações em parafuso (Minkoff, 1986).

Se bem que a forma de pirâmide seja considerada o aspecto normal das espiras associadas ao desenvolvimento das interfaces facetados, a partir das deslocações em parafuso, se a velocidade de avanço dos degraus for independente da orientação a forma final será cônica (Minkoff, 1986).

A sequência de formas sugeridas até ao desenvolvimento final de um nódulo de forma arredondada estão esquematicamente representados na figura 11 (Minkoff, 1985).

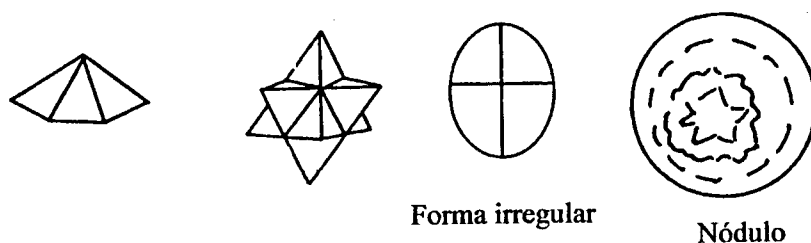


Figura 11 - Representação esquemática dos diferentes estágios sugeridas até á obtenção da forma final dos nódulos de grafite (Minkoff, 1985).

A sequência dos vários estágios será controlada pelo sobrearrefecimento do metal fundido, sendo difícil de observar separadamente, uma vez que, iniciado o processo rapidamente é concluído.

A figura 12 mostra os dois esquemas propostos para o desenvolvimento da grafite sob a forma de lamelas.

Desenvolvimento da grafite em defeito

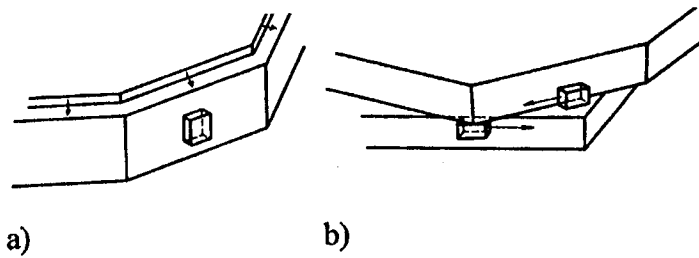


Figura 12 - Desenvolvimento da grafite na direcção $\langle 10\bar{1}0 \rangle$. a) O cristal de grafite desenvolve-se por nucleação bidimensional nas faces $(10\bar{1}0)$. Os degraus na superfície do cristal (0001) só avançam à medida que as arestas do cristal se ligam b) O cristal de grafite desenvolve-se a partir do degrau de uma fronteira de rotação. As faces $(10\bar{1}0)$ desenvolvem-se por nucleação nos planos do degrau (Minkoff *et al.*, 1975).

De referir que o desenvolvimento do cristal na direcção da face $(10\bar{1}0)$, a partir dos degraus das fronteiras de maclas torcidas é o principal mecanismo responsável pela forma lamelar da grafite (figura 12b). Na ausência de defeitos de fronteira de macla será a nucleação à superfície que vai assegurar a formação de degraus, a que se vão associar sobreatrefecimentos mais intensos (figura 12a).

A forma final da grafite será determinada pela velocidade relativa de desenvolvimento da grafite na direcção das faces (0001) e $(10\bar{1}0)$, naturalmente influenciada pelos factores que afectam essa velocidade, relacionados com a interacção dos elementos que constituem o soluto com os mecanismos de desenvolvimento do cristal de grafite. A figura 13 mostra a relação entre o sobreatrefecimento (ΔT) e a velocidade de desenvolvimento (R) das faces $(10\bar{1}0)$ e (0001) do cristal de grafite, previstas para os diferentes mecanismos.

A primeira conclusão é que, qualquer que seja a composição da liga, para um dado sobreatrefecimento, a velocidade de desenvolvimento da grafite é fortemente influenciada pelo mecanismo de desenvolvimento envolvido. Além disso, é possível constatar que, nos ferros fundidos comerciais com S a forma natural da grafite é a lamelar, com sobreatrefecimentos mais moderados, quando comparados com os das ligas puras sem S. Por

ultimo de notar que, na presença de Mg é inibido o mecanismo de desenvolvimento da grafite nas fronteiras das maclas de rotação (figura 13c)).

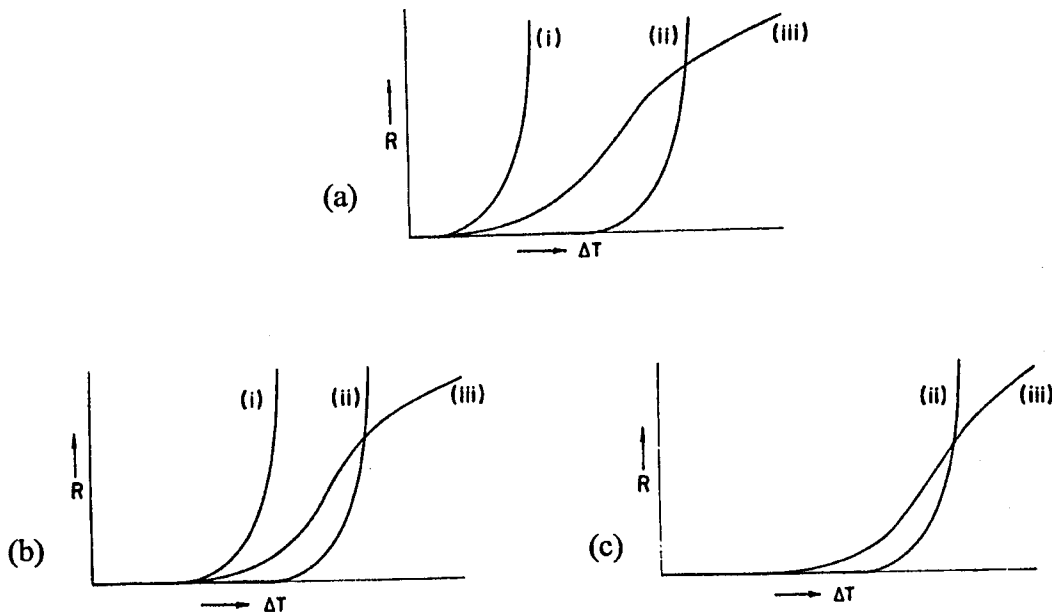


Figura 13 - Curvas cinéticas sugeridas para o desenvolvimento das faces do cristal de grafite - (i) face $(10\bar{1}0)$ por nucleação nas fronteiras das maclas de rotação; (ii) face $(10\bar{1}0)$ por nucleação bidimensional na ausência de defeitos; (iii) face (0001) por mecanismo de desenvolvimento em espiral (Minkoff *et al.*, 1975):

- a) Ligas de Fe-C-Si contaminadas com S
- b) Ligas de Fe-C-Si puras
- c) Ligas de Fe-C-Si contaminadas com impurezas reactivas, como por exemplo o Mg

O efeito do Mg é justificado pela interacção das impurezas reactivas (Mg e terras raras) com as faces do cristal em desenvolvimento, que se traduz na ocupação dos degraus, em particular dos degraus das fronteiras das maclas de rotação, mais estáveis, ou ainda pela formação de uma rede à superfície da interface, a atravessar pelos degraus do cristal em desenvolvimento. Em qualquer caso, função da densidade de impurezas absorvidas, o movimento dos degraus será retardado ou mesmo bloqueado. Com o aumento da densidade de impurezas reactivas, o sobrearrefecimento necessário para o prosseguimento do processo vai aumentando e, acima de determinados limites, a velocidade de desenvolvimento dos carbonetos vai ultrapassar a velocidade de desenvolvimento da grafite. Nestas condições, a fase de carbonetos vai passar a

fazer parte da microestrutura de solidificação do ferro nodular. Quando a percentagem de elemento nodularizante fica aquém de certos limites formam-se cristais de grafite imperfeitos que constituem a grafite compacta ou vermicular (Peiyue *et al.*, 1985).

A presença de impurezas do tipo do S que, a baixas concentrações, apresentam uma absorção bastante limitada, é responsável por uma diminuição da energia dos planos do cristal, em particular dos planos prismáticos menos densos. Nestas condições, a energia livre de nucleação da grafite lamelar será mais baixa, a que se irão associar sobrearrefecimentos mais moderados e cinéticas de transformação mais elevadas. A influência dos diferentes tipos de impurezas, a par da influência da velocidade de arrefecimento na forma da grafite foi confirmada por vários autores (Subramanian *et al.*, 1985).

Teoria do sobrearrefecimento

De acordo com esta teoria a forma da grafite pode ser estimada a partir do sobrearrefecimento do metal vazado ou, em última análise, a partir da composição química da liga vazada, no que se refere aos elementos de liga capazes de promover o sobrearrefecimento constitucional ou cinético. Esta teoria tem como fundamento os estudos realizados por Munitz e Minkoff, (1978) sobre a influência do sobrearrefecimento do metal líquido, nas proximidades da interface grafite-líquido, na forma da grafite desenvolvida. O sobrearrefecimento foi ajustado através da alteração da composição química do metal vazado, nomeadamente no que se refere aos teores dos elementos Pb e La, adicionados quer individualmente quer em simultâneo, e, para cada situação, foram calculados os sobrearrefecimentos constitucional e cinético respectivos. O aumento do teor de Pb (variou entre 0,5% e 25%) é responsável pelo agravamento do sobrearrefecimento constitucional, enquanto o efeito do La (variou entre 0,02% e 25%) se traduz pelo aumento do sobrearrefecimento cinético. Os autores concluíram que o sobrearrefecimento constitucional tem uma influência determinante sobre a instabilidade das interfaces, planas ou piramidais, da fase facetada, enquanto o sobrearrefecimento cinético é responsável pelo desenvolvimento da interface a uma temperatura inferior, de forma a permitir o movimento dos degraus e o avanço da interface.

O sobrearrefecimento constitucional está directamente relacionado com o perfil de soluto acumulado no líquido, à frente da interface, de que resulta um gradiente de temperatura entre

a temperatura actual do líquido (T) e a da temperatura de "liquidus" da composição da liga enriquecida em soluto (T_L). A determinação do sobrearrefecimento constitucional ΔT_{sc} em função da distância x , à frente da interface, seguiu o procedimento normal (Davies, 1973):

$$\Delta T_{sc} = T_L - T \\ = (m C_o / K_o) (1 - K_o) [1 - \exp (-R x / D)] - Gx$$

em que: m é a inclinação da linha de liquidus no sistema constituído pelo metal de base e o elemento adicionado, C_o é a composição da liga original, K_o é o coeficiente de distribuição em equilíbrio, R é a velocidade de avanço da interface grafite-líquido, D é a difusividade no líquido, G é o gradiente da temperatura actual do líquido e x é a distância da interface.

Para cada teor de Pb foi calculada a distância máxima $x_{m\acute{a}x}$ correspondente ao valor máximo de sobrearrefecimento constitucional ΔT_{sc} , a partir da relação:

$$x_{m\acute{a}x} = (-D/R) \{ \ln G K_o D / [m C_o (1 - K_o) R] \}$$

Substituindo o valor calculado de $x_{m\acute{a}x}$ na equação anterior determina-se o sobrearrefecimento constitucional ΔT_{sc} máximo. Os ensaios de solidificação unidireccional foram realizados para velocidades de avanço da interface de $10^{-4} \text{ cm seg}^{-1}$ e $10^{-7} \text{ cm seg}^{-1}$ e o gradiente de temperatura através do metal líquido foi de $10^\circ \text{C cm}^{-1}$.

O sobrearrefecimento cinético está relacionado com a interacção do soluto com os degraus existentes à superfície da interface facetada, que, bloqueando o crescimento dos degraus, vai tornar mais lento o avanço da interface pelo mecanismo de desenvolvimento em defeitos. Na presença de uma baixa densidade de pontos fracos à superfície, o sobrearrefecimento aumenta, no sentido de diminuir o raio crítico dos núcleos e tornar mais eficiente a operação de nucleação e crescimento dos cristais de grafite. O sobrearrefecimento cinético ΔT_k foi calculado tendo por base a correlação entre o raio crítico dos núcleos e a concentração de impurezas de La na fase sólida (C_s):

$$r = 1/2 \sqrt[3]{C_s}$$

C_s é igual a $K_0 C_L$, sendo K_0 o coeficiente de distribuição em equilíbrio e C_L a concentração de impurezas na fase líquida. Partindo de dados anteriormente determinados para a relação (r ΔT_k), o sobreaquecimento cinético relativo aos diferentes valores de raio crítico dos núcleos, foi calculado a partir da relação: $\Delta T_2 = \Delta T_1 r_1/r_2$.

O sobreaquecimento térmico da interface será o somatório dos dois tipos de sobreaquecimento, esquematicamente representados na figura 14.

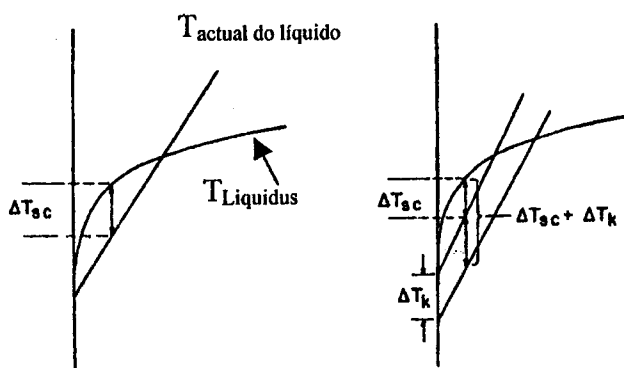


Figura 14 - À esquerda, representação do sobreaquecimento constitucional à frente da interface e, à direita, o sobreaquecimento total da interface resultante da sobreposição do efeito cinético com o efeito constitucional (Munitz *et al.*, 1978).

A forma da grafite foi observada pelos métodos convencionais de microscopia óptica e o fenómeno da instabilidade foi observado por SEM à superfície da grafite, após remoção da matriz metálica por ataque químico, a quente com HCL 1:1. As deslocções em parafuso foram analisadas por SEM após ataque numa mistura de Ar/O₂. A partir das observações realizadas foi possível constatar duas sequências de desenvolvimento instável, esquematicamente representadas na figura 15.

Nas lamelas, os degraus tornam-se instáveis no plano (0001), a que se segue a instabilidade das próprias superfícies e o desenvolvimento de pirâmides. Nas pirâmides, os degraus tornam-se instáveis no plano (10 $\bar{1}$ m) e, para sobreaquecimentos mais acentuados, os cristais de grafite desenvolvem-se como pirâmides ligadas pelos planos (10 $\bar{1}$ 0), a que se segue a formação de pequenas saliências á superfície dos planos.

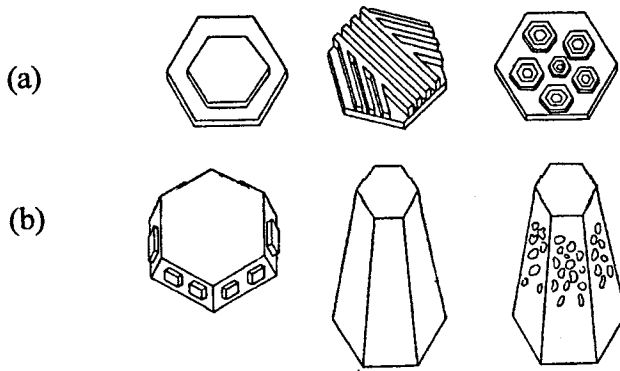


Figura 15 - Sequência esquemática da instabilidade da grafite: (a) lamelas de grafite (b) pirâmides de grafite (Munitz *et al.*, 1978).

A figura 16 mostra o diagrama de formas da grafite nos ferros fundidos, baseado nas alterações da forma do cristal devido ao sobrearrefecimento.

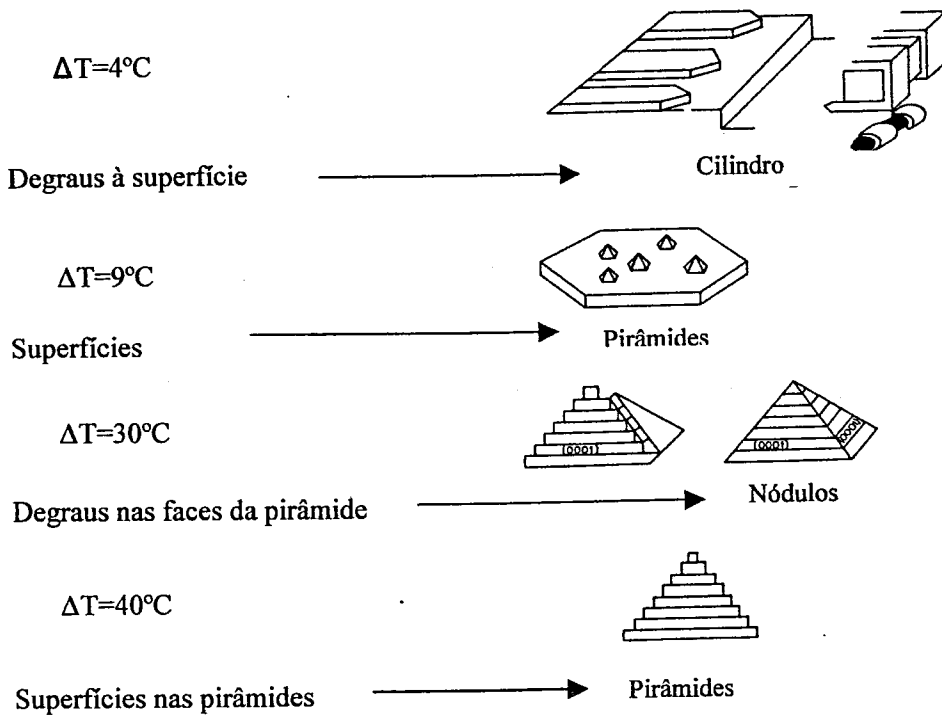


Figura 16 - Correlação entre os diferentes tipos de instabilidade observados no desenvolvimento da grafite e a forma da grafite com o aumento do sobrearrefecimento térmico (Minkoff, 1986).

Para os valores mais baixos de sobrearrefecimento ($\sim 4^{\circ}\text{C}$) formam-se lamelas de grafite, em que o desenvolvimento é assegurado pelo mecanismo de crescimento em defeitos. O mecanismo da instabilidade de degraus à superfície é responsável pela ocorrência de pequenos cilindros e grafite coral (protuberâncias à superfície) para valores de sobrearrefecimento da ordem de 9°C . Para sobrearrefecimento superiores a 9°C o desenvolvimento das superfícies das pirâmides torna-se instável, constituindo um mecanismo de engrossamento das partículas de grafite, que, numa primeira instância, vai originar a formação de grafite compacta. Para sobrearrefecimentos da ordem de 30°C o mecanismo intenso de instabilidades ao longo das faces do poliedro é propício ao desenvolvimento da forma nodular (Minkoff, 1986). O autor refere ainda que, no caso de peças de parede fina a velocidade de arrefecimento também tem influência na forma da grafite.

De acordo com esta teoria os nódulos imperfeitos resultam de sobrearrefecimentos cinéticos incorrectos ou ainda da presença não balanceada de impurezas que influenciam o sobrearrefecimento constitucional. Por exemplo, uma quantidade insuficiente de elementos com influencia directa no sobrearrefecimento cinético, como é o caso de Mg, vai favorecer a formação de formas de grafite intermédias, do tipo da grafite compacta (Stefanescu, 1997).

Mecanismo proposto para a formação de envelopes de austenite

A formação de envelopes de austenite à volta dos nódulos de grafite tem sido posta em evidencia por vários autores, em estruturas temperadas de ferros fundidos parcialmente solidificados, identificados através da martensite observada na matriz ledeburítica (Wetterfall *et al.*, 1972 e Loper *et al.*, 1961). Os envelopes de austenite só não aparecem à volta dos nódulos de grafite cuja dimensão é inferior a um certo valor crítico, sendo a sua dimensão função do diâmetro e velocidade de desenvolvimento das partículas de grafite e ainda da composição do metal vazado. De acordo com Lux *et al.*, (1975) a presença frequente destes envelopes na estrutura dos ferros nodulares terá levado a que alguns metalúrgistas tivessem justificado a forma arredondada dos nódulos de grafite ao facto de se desenvolverem no interior de camadas sólidas esféricas. Tal pressupõe que a velocidade de difusão do C na ferro sólido é suficientemente elevada e que os envelopes de austenite se vão expandir por acção da pressão interna criada pela grafite desenvolvida no seu interior. Esta teoria foi contudo ultrapassada em favor da teoria do desenvolvimento nos defeitos de superfície, capaz de

explicar como e porquê a grafite se desenvolve a partir do metal líquido, com a forma de lamelas ou de nódulos (Minkoff *et al.*, 1975).

Lux *et al.*, (1975) atribuíram a formação dos envelopes de austenite, não só, à natureza das fases em presença, interferindo na estrutura e tipo do eutético formado, mas ainda, à cinética de desenvolvimento de cada uma das fases. A importância da natureza das fases traduz-se, em primeiro lugar, pelo facto da fase não-facetada ($\Delta S_f/R \leq 2$), que é a austenite, formar uma camada com aspecto de envelope à volta da fase facetada ($\Delta S_f/R > 2$) que é a grafite, tal como esquematicamente representado na figura 15a. Contudo, esta capacidade da fase facetada nuclear, com facilidade, a fase não-facetada, experimentalmente confirmada através de ensaios de solidificação unidireccional e tempera localizada com feixe de electrões (Hiller, 1975), não consegue justificar, só por si, a formação de envelopes de austenite à volta dos nódulos de grafite. De acordo com vários autores (Lux *et al.*, 1975, Kurz *et al.*, 1989, Minkoff, 1986), tal resulta do facto do eutético dos ferros nodulares, pelo menos durante os estágios iniciais, resultar de um desenvolvimento em separado das duas fases, formando um eutético descontínuo ou divorciado, distinto do eutético contínuo e irregular presente nos ferros cinzentos.

Neste pressuposto importa analisar e comparar as características específicas de desenvolvimento dos ferros fundidos cinzentos e nodulares até à temperatura eutética, através das três principais áreas de desenvolvimento do diagrama das ligas Fe-C (figura 17c).

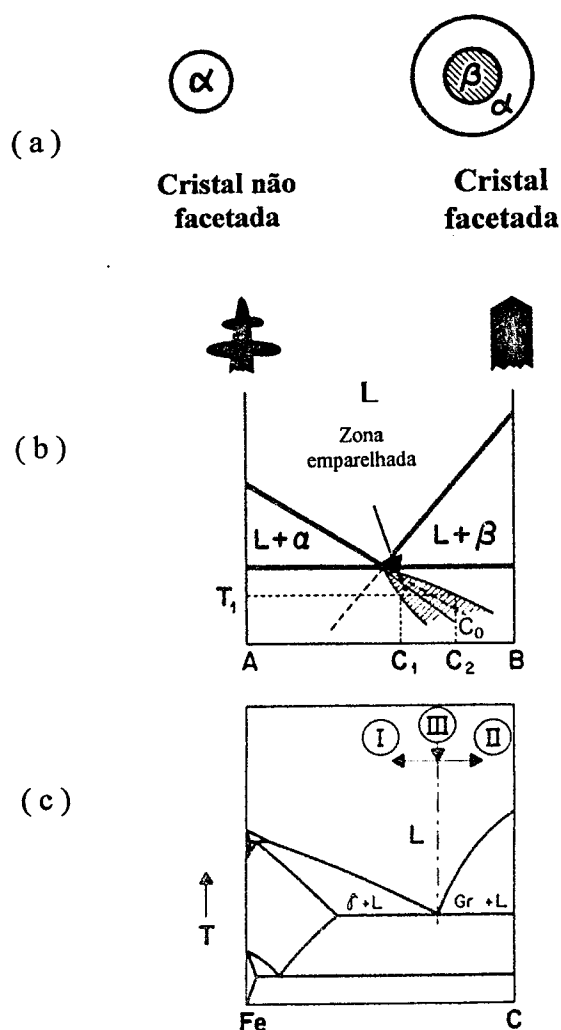


Figura 17 - Representação esquemática do diagrama de fases eutético constituído por cristais facetados e não-facetados. (a) Formação do envelope (b) Zona emparelhada (c) As três regiões com diferentes mecanismos de desenvolvimento à volta do ponto eutético do diagrama das ligas de Fe-C (Lux *et al.*, 1975).

- Na presença de uma liga com composição hipoeutética - região I - a solidificação tem início com a formação de austenite primária, independentemente do facto de se tratar de uma liga destinada à produção de ferro cinzento ou nodular, sendo o seu desenvolvimento controlado por um mecanismo de difusão. A lei desenvolvimento é parabólica, função do sobrearrefecimento verificado. No ferro nodular a interface austenítica é dendrítica (Richert *et al.*, 1985, Stefanescu, 1996), resultante de um sobrearrefecimento constitucional no metal fundido, à frente da interface, a que se associa uma concentração elevada de C junto da interface.

- No caso de uma liga de composição hipereutética - região II - a solidificação tem início com a nucleação e desenvolvimento da grafite primária, sendo a velocidade de desenvolvimento da grafite controlada pela chegada de átomos à interface. De acordo com a teoria do desenvolvimento em defeitos, a que já nos referimos (Minkoff *et al.*, 1975), a existência de degraus na interface facetada associados a deslocamentos em parafuso, vai permitir o desenvolvimento do cristal na direcção dos planos basais (0001), a que se vai associar a formação de nódulos de grafite. A lei de desenvolvimento esperada em função do sobreaquecimento é parabólica. Se, pelo contrário, os degraus existentes na interface facetada são relativos às fronteiras de macla torcida, o desenvolvimento do cristal vai ocorrer na direcção dos planos prismáticos (10 $\bar{1}$ 0), com a formação de lamelas de grafite. Neste caso a lei de desenvolvimento do cristal em função do sobreaquecimento será do tipo exponencial. Em qualquer situação, o desenvolvimento da grafite primária é acompanhado por um empobrecimento em C do metal líquido adjacente, tanto mais intenso quanto maior for o sobreaquecimento verificado (Draper *et al.*, 1975). Se as condições de desenvolvimento da interface (composição e sobreaquecimento) são tais que, a velocidade de desenvolvimento da austenite é superior à da grafite vão formar-se envelopes de austenite à volta da grafite, marcando os estágios iniciais de desenvolvimento do eutético. Função da morfologia de desenvolvimento das fases do eutético elas podem formar, ou não, uma interface comum de desenvolvimento. De notar que, mesmo que se verifique o desenvolvimento de uma interface comum, a formação de envelopes continua a verificar-se já que vai demorar algum tempo até que as duas fases desenvolvam uma estrutura emparelhada.
- Na presença de uma composição eutética - região III - cada uma das fases vai seguir o seu próprio mecanismo de desenvolvimento e a estrutura do eutético será controlada pela fase que apresentar desenvolvimento mais rápido: se for a grafite forma-se uma estrutura emparelhada, em que as duas fases se desenvolvem cooperativamente, se for a austenite vai ocorrer o desenvolvimento divorciado ou encapsulado das duas fases. De notar que nos sistemas constituídos por duas fases metálicas, em que se forma um eutético regular (emparelhado e simétrico, em relação à composição de equilíbrio eutético), isto é, em que as duas fases se desenvolvem cooperativamente e não existe qualquer dificuldade de nucleação, a formação de envelopes nunca será possível (Kurz *et al.*, 1989). Nas ligas Fe-C destinadas à produção de ferro cinzento, a existência de uma fase facetada, a que se vai

associar uma velocidade de desenvolvimento inferior à da fase não facetada, fortemente influenciada pela temperatura, é responsável por uma alteração da morfologia do eutético que, ao nível do diagrama binário, passa a ser representada por uma zona emparelhada assimétrica, tal como esquematicamente representado na figura 17b (zona a tracejado). Tal implica que o eutético se vai desenvolver a uma temperatura inferior à temperatura de equilíbrio eutético e para concentrações distintas da composição de equilíbrio eutético. Dentro da zona emparelhada as duas fases desenvolvem-se numa interface comum e com um velocidade superior à de cada uma das fases em separado, por distribuição do soluto na interface sólido-líquido. Fora da zona emparelhada e desde que a composição do metal seja suficientemente próxima da composição eutética, o avanço da interface vai ser liderado por uma das fases. A solidificação do eutético tem início com o desenvolvimento da fase primária correspondente, ao mesmo tempo que a composição do metal líquido vai sendo modificada para dentro da zona emparelhada. Este é o mecanismo proposto para o desenvolvimento do eutético contínuo e irregular dos ferros fundidos cinzentos. Pelo contrário, no ferro nodular, qualquer que seja o sobrearrefecimento verificado, directamente proporcional à velocidade de arrefecimento da liga, a velocidade de desenvolvimento da austenite é sempre superior à da grafite, de que resulta um eutético divorciado, a que se vai associar a formação de envelopes de austenite à volta dos nódulos de grafite.

A figura 18 mostra as curvas sugeridas para a velocidade relativa de desenvolvimento da grafite e da austenite, em função do sobrearrefecimento do metal fundido que acompanha o desenvolvimento do eutético dos ferros fundidos cinzentos e nodulares (Minkoff *et al.*, 1975). Como se constata nos ferros cinzentos, para um sobrearrefecimento (ΔT) abaixo do ponto de equilíbrio, a velocidade de desenvolvimento da grafite na direcção $[10\bar{1}0]$ (R_{G1}) é superior à velocidade de desenvolvimento da austenite (R_γ), a que se vai associar o desenvolvimento emparelhado das duas fases, sem formação de envelopes de austenite à volta da grafite. Nos ferros nodulares, em condições normais de arrefecimento, a velocidade de desenvolvimento da austenite (R_γ) é superior à velocidade de desenvolvimento da grafite na direcção dos planos basais $[0001]$ (R_{G2}), a que se vai associar o desenvolvimento divorciado das duas fases e formação subsequente de envelopes de austenite à volta da grafite. Na presença de ferros fundidos puros ou contendo Mg, a alteração do mecanismo de desenvolvimento da grafite de lamelas para nódulos é acompanhado por uma redução

considerável da velocidade de desenvolvimento, ao mesmo tempo que a cinética de desenvolvimento da austenite se mantém inalterada, superior à da grafite, qualquer que seja o sobrearrefecimento do metal líquido.

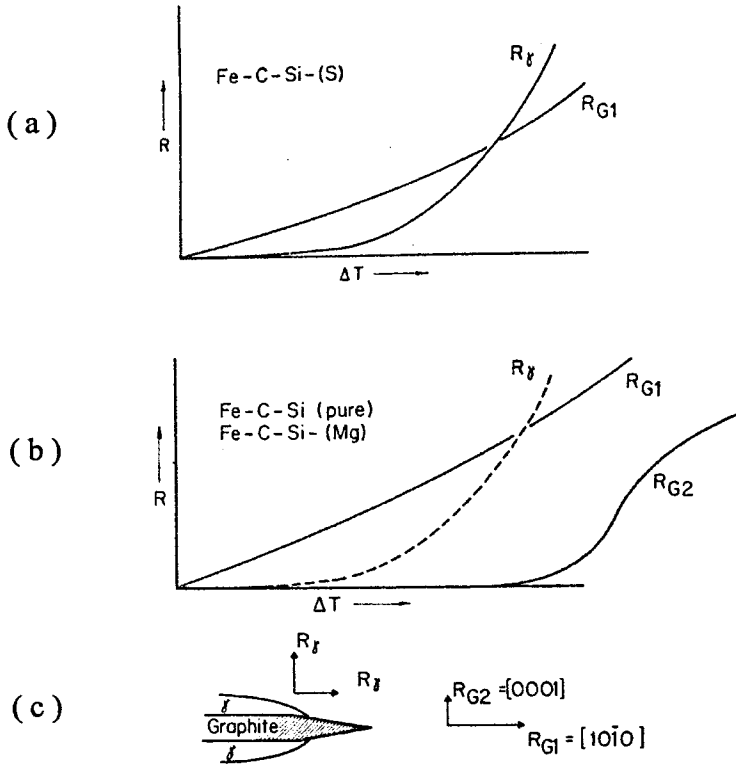


Figura 18 - Curvas sugeridas para a velocidade de desenvolvimento das fases envolvidas no sistema das ligas Fe-C: (a) Eutético lamelar de grafite/austenite (b) Desenvolvimento da grafite nodular (c) Diferentes velocidades de desenvolvimento da grafite no desenvolvimento lamelar em que R_{G1} determina o hábito lamelar da grafite lamelar enquanto R_{G2} dá a velocidade de engrossamento das lamelas (Lux *et al.*, 1975).

Como se constata nos ferros cinzentos, para um sobrearrefecimento (ΔT) abaixo do ponto de equilíbrio, a velocidade de desenvolvimento da grafite na direcção $[10\bar{1}0]$ (R_{G1}) é superior à velocidade de desenvolvimento da austenite (R_γ), a que se vai associar o desenvolvimento emparelhado das duas fases, sem formação de envelopes de austenite à volta da grafite. Nos ferros nodulares, em condições normais de arrefecimento, a velocidade de desenvolvimento da austenite (R_γ) é superior à velocidade de desenvolvimento da grafite na direcção dos planos basais $[0001]$ (R_{G2}), a que se vai associar o desenvolvimento divorciado das duas fases e formação subsequente de envelopes de austenite à volta da grafite. Na presença de ferros

fundidos puros ou contendo Mg, a alteração do mecanismo de desenvolvimento da grafite de lamelas para nodulos é acompanhado por uma redução considerável da velocidade de desenvolvimento, ao mesmo tempo que a cinética de desenvolvimento da austenite se mantém inalterada, superior à da grafite, qualquer que seja o sobrearrefecimento do metal líquido.

Assim, na presença de uma composição eutética, ligeiramente sobressaturado em carbono, o desenvolvimento do eutético de ferro nodular vai ter início com a nucleação e desenvolvimento da grafite, até à formação da fase austenítica entre a grafite e o metal líquido. Na eventualidade da transformação eutética ter início com a nucleação e desenvolvimento de dendrites de austenite, o enriquecimento em C do metal líquido, na vizinhança da interface, segue a extensão da linha de liquidus abaixo da temperatura de equilíbrio eutético, determinante para o teor máximo de C junto da interface. O sobrearrefecimento do metal líquido à frente da interface vai favorecer a nucleação de nódulos de grafite nesta região e o desenvolvimento subsequente de envelopes de austenite, devido ao empobrecimento em C.

De acordo com Stefanescu, (1996) uma vez formado o envelope de austenite à volta da grafite a força motriz da reacção eutética será o gradiente de C entre as interfaces austenite/líquido (γ/L) e austenite/grafite (G/γ), tal como esquematicamente representado na figura 19.

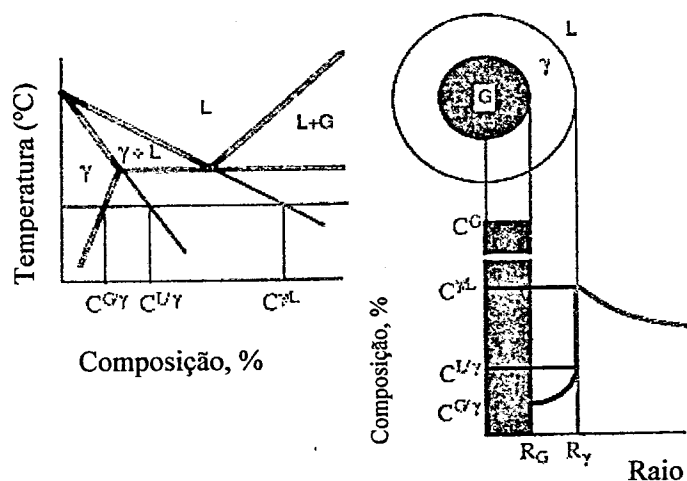


Figura 19 - Representação esquemática do perfil da concentração de C através do metal líquido e do envelope de austenite tendo por base o diagrama binário Fe-C (Stefanescu, 1996).

Influência dos principais elementos de liga no processo de solidificação

A influência dos elementos de liga no processo de solidificação das ligas Fe-C, seguindo o diagrama estável ou metaestável, é determinada pela variação dos parâmetros termodinâmicos de potencial químico e actividade dos elementos em solução, função do próprio elemento e da percentagem de adição realizada (Stefanescu, 1992b). Neste pressuposto importa definir, em primeiro lugar, o que se entende por potencial químico e actividade dos elementos químicos presentes em solução (Porter *et al.*, 1981, Katz, 1992).

Numa solução binária ideal, caracterizada por um processo de mistura dos elementos A e B sem absorção nem libertação de calor, em que, portanto, o calor de mistura $\Delta H_{\text{mistura}}$ é nulo e a variação de energia interna do sistema $\Delta G_{\text{mistura}}$ é apenas devida à diferença de entropia $\Delta S_{\text{mistura}}$ entre os estados misturado e não misturado ($\Delta G_{\text{mistura}} = - T\Delta S_{\text{mistura}}$), o potencial químico de qualquer dos elementos, igualmente designado por energia livre molar parcial, é definido pela variação da energia livre, a pressão, temperatura e número de moles constante do outro elemento, resultante da adição ou remoção de um número limitado de moles ao sistema, representado pela relação: $\mu_A = (\partial G / \partial n_A)_{P, T, n_B}$

Para temperatura e pressão constante, a energia livre do sistema será dada por:

$$G = \mu_A X_A + \mu_B X_B$$

em que: μ_A e μ_B representam os potenciais químicos dos elementos A e B presentes no sistema, expressos em J mole^{-1} , e X_A e X_B indicam as fracções molares correspondentes, no pressuposto de $X_A + X_B = 1$.

Se designarmos por G_A e G_B as energias livres molares dos elementos A e B, a variação dos potenciais químicos em solução, função da composição da mistura, será dada por:

$$\mu_A = G_A + RT \ln X_A$$

$$\mu_B = G_B + RT \ln X_B$$

em que: R é a constante dos gases perfeitos e T é a temperatura absoluta.

A figura 20 mostra, para o caso das soluções ideais, a relação entre a curva de energia livre molar e os potenciais químicos dos elementos A e B.

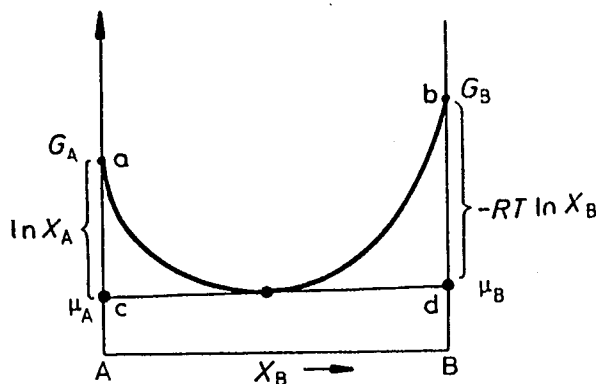


Figura 20 - Relação entre a curva de energia livre molar e os potenciais químicos dos elementos A e B, para o caso de uma solução ideal (Porter *et al.*, 1981).

Na presença de soluções regulares, em que a mistura dos dois elementos é acompanhada por absorção ou libertação de calor ($\Delta H_{\text{mistura}} \neq 0$), o potencial químico dos elementos na mistura passa a ser avaliado pela relação:

$$\mu_A = G_A + \Omega (1 - X_A)^2 + RT \ln X_A$$

$$\mu_B = G_B + \Omega (1 - X_B)^2 + RT \ln X_B$$

em que $\Omega = N_a Z \epsilon$, sendo N_a o número de Avogadro, Z o número de ligações por átomo e ϵ o diferencial entre a energia de ligação do tipo A-B e a média das energias de ligação do tipo A-A e B-B. De referir que as energias ϵ_{AA} , ϵ_{BB} e ϵ_{AB} têm valores negativos, sendo tanto mais negativos quanto mais fortes forem as ligações. Para um valor de $\epsilon < 0$ os átomos em solução têm tendência a ficar rodeados por átomos do tipo oposto (ligações do tipo A-B), enquanto que, para $\epsilon > 0$ a tendência é para ficarem preferencialmente rodeados por átomos do mesmo tipo (ligações do tipo A-A ou B-B), afastando-se, cada vez mais, da distribuição aleatória estável dos átomos em solução. Com o aumento de ϵ , maior será o potencial químico dos elementos em solução, o que, tendo implícito um acréscimo da energia livre do sistema, se traduz numa menor estabilidade dos elementos em solução, a que se associa uma tendência dos átomos para abandonarem a solução. Se designarmos por a a actividade dos elementos em solução, as equações dos potenciais químicos podem ser descritas com uma forma idêntica à utilizada no caso das soluções binárias ideais:

$$\mu_A = G_A + RT \ln a_A$$

$$\mu_B = G_B + RT \ln a_B$$

As actividades dos elementos podem ser determinadas em relação ao material puro ou em relação a soluções diluídas a 1% (em peso), conhecidas por actividades Raoultian ou Henrian, respectivamente (Katz, 1992). Em qualquer situação, a relação entre a curva de energia livre e as actividades dos elementos A e B em solução assume uma forma idêntica à representada na figura 16, bastando substituir, na parcela logarítmica das ordenadas, as fracções molares pelas actividades respectivas. Se a alteração da composição do sistema implicar uma diminuição da actividade dos elementos em solução, a sua solubilidade aumenta e maior será a relutância dos átomos para abandonarem a solução; pelo contrário, se a actividade dos elementos em solução for aumentada, a sua solubilidade diminui, favorecendo a tendência para os átomos abandonarem a solução. Em resumo, tanto o potencial químico como a actividade dos elementos em solução permite avaliar a tendência dos átomos para abandonar a solução. As actividades a_A e a_B variam normalmente com a composição da mistura, função das fracções molares X_A e X_B :

$$\ln (a_A/X_A) = \Omega / RT (1-X_A)^2$$

$$\ln (a_B/X_B) = \Omega / RT (1-X_B)^2$$

As relações (a/X) definem os coeficientes de actividade dos elementos que representam os desvios em relação aos comportamentos em solução ideal (coeficiente igual a 1). A título de exemplo podemos referir que, no ferro líquido aquecido a 1550°C, o aumento da fracção molar de C de 0,1 para 0,2 é acompanhado por um aumento do coeficiente de actividade de 1,6 para 4,5.

No caso das ligas Fe-C, a adição suplementar de um terceiro elemento de liga ao metal fundido é normalmente acompanhada por uma variação da actividade do C, traduzida por uma variação da solubilidade do C no metal líquido. A adição de um elemento de liga responsável por um aumento da actividade do C em solução, ao ser acompanhada por uma diminuição da solubilidade do C em solução, vai favorecer a solidificação segundo o diagrama estável Fe-grafite; pelo contrário, a adição de um terceiro elemento capaz de diminuir a actividade do C em solução, aumentando a solubilidade do C em solução, vai favorecer a solidificação segundo o diagrama de equilíbrio metaestável Fe-Fe₃C. Os primeiros elementos constituem o

grupo dos chamados elementos grafitizantes (Si, Al, Ni, Cu, etc), que se concentram nas regiões que solidificam em primeiro lugar, e os segundos constituem o grupo dos chamados elementos antigrafitizantes ou carburígenos (Mn, Mo, Cr, P, etc), com tendência para se concentrarem nas últimas porções de líquido a solidificar (Schissler *et al.*, 1985, 1991). Em resumo, os elementos grafitizantes reduzem a solubilidade do C no metal líquido, enquanto os elementos antigrafitizantes são responsáveis por um aumento da capacidade do metal líquido para dissolver mais C. O aumento ou diminuição da solubilidade do C no metal líquido, resultante da adição de um terceiro elemento de liga ao sistema binário Fe-C, a que passaremos a designar $\Delta\%C^X$, pode ser determinada pela relação (Stefanescu, 1992b):

$$\Delta\%C^X = \%C_{\max}^X - \%C_{\max}$$

em que: $\%C_{\max}^X$ representa a concentração máxima de C no metal líquido do sistema ternário Fe-C-X, expressa em percentagem em peso, e $\%C_{\max}$ representa a concentração máxima de C no metal líquido do sistema binário Fe-C, à mesma temperatura e igualmente expressa em percentagem em peso. A concentração $\%C_{\max}$ pode ser determinada a partir da equação da linha de solubilidade máxima do C no metal líquido, em função da temperatura:

$$\%C_{\max} = 1,3 + 2,57 \times 10^{-3}T \quad (*)$$

sendo T a temperatura do metal líquido em graus Celsius.

Uma vez conhecidos os factores m de variação da solubilidade do C nas ligas ternárias de Fe-C-X saturadas de C, para os diferentes elementos de liga, a variação efectiva do teor de C no metal líquido $\Delta\%C^X$ será determinada pela relação:

$$\Delta\%C^X = m \cdot \%X$$

em que: $\%X$ representa o acréscimo de concentração do elemento de liga X na liga ternária Fe-C-X, expresso em percentagem em peso. No quadro 5 estão registados, para os principais elementos de liga, os factores m de variação da solubilidade do C, válidos para concentrações até 5%.

Quadro 5

Factores de variação da solubilidade do C nas ligas ternárias de Fe-C-X saturadas de C para os dois grupos de elementos de liga (Stefanescu, 1992b).

Elementos grafitizantes		Elementos não-grafitizantes	
Elemento	m	Elemento	m
C	-0,61	Mn	+0,028
Si	-0,31	Mo	+0,014
P	-0,33	Cr	+0,064
Al	-0,22	Ti	+0,159
Ni	-0,051	V	+0,105
Cu	-0,076		

Assim, os elementos grafitizantes, apresentando factores de variação de solubilidade do C no metal fundido negativos, vão favorecer a libertação de átomos de C para a nucleação e desenvolvimento da grafite, enquanto os elementos não grafitizantes ou carburígenos, apresentando factores de variação da solubilidade do C positivos, vão promover a formação de carbonetos. Assumindo que os valores de m registados no quadro para os diagramas ternários Fe-C-X são igualmente válidos para os sistemas multicomponentes, para qualquer combinação, a solubilidade máxima de C em solução será representada por:

$$\begin{aligned} \%C_{\max}^{\text{Si, Mn, P, S, ...}} &= \%C_{\max} + \Delta\%C^{\text{Si, Mn, P, S, ...}} \\ &= \%C_{\max} + \Delta\%C^{\text{Si}} + \Delta\%C^{\text{Mn}} + \Delta\%C^{\text{P}} + \Delta\%C^{\text{S}} + \dots \end{aligned}$$

Substituindo $\%C_{\max}$ pela equação acima referida (*) e representando as restantes parcelas pelos valores correspondentes da variação efectiva do teor de C no metal líquido, a equação assume a seguinte forma:

$$\%C_{\max}^{\text{Si, Mn, P, S, ...}} = 1,3 + 2,57 \times 10^{-3}T - 0,31\%Si + 0,027\%Mn - 0,33\%P + 0,4\%S + \dots$$

Procedendo de forma idêntica, será deduzida a equação do carbono equivalente C_{eq} do metal em relação ao teor de C analisado:

$$\begin{aligned} C_{eq} &= \%C_{\text{analisado}} - \Delta\%C^{\text{Si}} - \Delta\%C^{\text{P}} - \Delta\%C^{\text{Mn}} - \Delta\%C^{\text{S}} + \dots \\ &= \%C_{\text{analisado}} + 0,31\%Si + 0,33\%P - 0,027\%Mn - 0,4\%S \\ &\approx \%C_{\text{analisado}} + 1/3 (\%Si + \%P) \end{aligned}$$

I-2. Ferros nodulares austemperados

I-2.1. Generalidades

De acordo com citações da literatura, as primeiras aplicações industriais conhecidas de peças técnicas em ferro nodular austemperado, destinadas a equipamentos do exército dos E.U.A e a máquinas de movimentação de terras, substituindo peças anteriormente fabricadas em aço, datam da década de 50 e foram produzidas pela International Harvester Company (c.f. Forrest, 1985, Magalhães, 1988, Santos, 1988). Contudo, só a partir da década de 70 o ferro nodular austemperado, vulgarmente designado por ADI (iniciais da designação anglo-saxónica de Austempered Ductile Iron), passou a ocupar lugar de destaque nos programas de pesquisa e investigação aplicada da comunidade científica mundial, a que se juntaram importantes grupos industriais, tais como a Kymi Kymmene da Finlândia (actualmente integrada no grupo empresarial JOT-Companies Ltd), General Motors dos Estados Unidos e Georg Fisher da Suíça, entre outros.

Entretanto, foi necessária mais de uma década de intensa actividade científica e aplicada, claramente evidenciada quer pelo número de artigos publicados em congressos e revistas da especialidade, quer pelas conferências internacionais levadas a efeito exclusivamente sobre o tema dos ADI, de que realçamos a primeira, organizada pela A.S.M. em 1984 (23 comunicações) e a segunda, organizada pela A.S.M.E, dois anos mais tarde, (39 comunicações), para que o ADI tenha sido admitido, por parte da American Society for Testing and Materials, como um novo material da família dos ferros fundidos nodulares. Daí ter sido publicada a norma ASTM 897-90, acompanhada pela introdução dos ferros nodulares austemperados no capítulo relativo aos ferros dúcteis, do volume 1 do Metals Handbook "Properties and selection: Irons, Steels and High-performance alloys", reeditado no mesmo ano (ASM Committee, 1978, Jenkins *et al.*, 1990). Em 1991, teve lugar a terceira conferência internacional, desta vez sob a égide da Associação Americana de Fundição AFS (35 comunicações), em colaboração com mais cinco associações afins dos E.U., Europa e Japão.

Com a aprovação da norma ASTM 897-90 foram definidos cinco graus de ADI, a que correspondem as propriedades mecânicas mínimas indicadas no quadro 6. Por proposta do instituto de fundição VDG, o instituto alemão de normalização publicou, em 1996, o projecto de norma DIN EN 1564, o qual especifica apenas 4 classes de ADI.

Quadro 6

Propriedades mecânicas dos graus de ADI definidos na norma ASTM 897-90

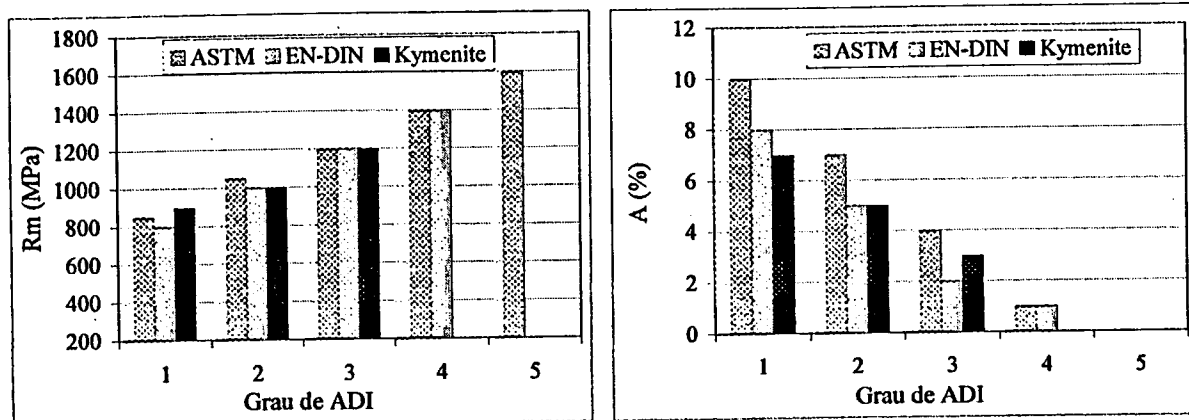
Grau	Rm (MPa)	R _{0,2} (MPa)	A (%)	K(J)*	BHN **
1	850	550	10	100	269-321
2	1050	700	7	80	302-363
3	1200	850	4	60	314-444
4	1400	1100	1	35	388-477
5	1600	1300	-	-	444-555

* Provetes não entalhados ensaiados a 22 ± 4 °C. Os valores indicados são a média dos três resultados mais elevados das quatro amostras ensaiadas.

** Valores incluídos na norma apenas a título indicativo

Relativamente à proposta de classes anteriormente apresentada pelo instituto de fundição VDG (cf. Kovacs, 1996), registam-se reajustamentos significativos nos limites fixados para as diferentes características de tracção e dureza, para além da omissão do grau de resistência mais elevada, então designado por GGG 150B.

Por ocasião da conferência internacional sobre ADI e simulação, levada a efeito na Finlândia em Maio de 1997, organizada pela Universidade Tecnológica de Helsínquia, em estreita colaboração com o grupo empresarial JOT-Companies Ltd (antiga Kymi Kymmene) e em que a candidata participou, foi possível constatar que este grupo dispõe de uma especificação técnica para a produção de peças em ADI, significativamente distinta da norma e projecto de norma internacionais, já referidas. O grupo empresarial JOT-Companies Ltd reúne actualmente várias empresas, entre as quais uma fundição de ferro nodular, a produzir cerca de 15000 toneladas por ano, de peças técnicas acabadas, de média dimensão, em que cerca de 2000 toneladas são fornecidas em ADI, com a marca comercial Kymenite. A empresa dispõe de duas instalações de tratamento térmico de austêmpera, uma das quais é muito recente e totalmente automatizada. As peças actualmente fabricadas em ADI destinam-se, fundamentalmente, a equipamentos pesados da indústria de papel. O posicionamento relativo dos graus de ADI definidos nas normas e especificação técnica disponíveis está indicado nos gráficos da figura 21 e 22.



Figuras 21 e 22 - Posicionamento relativo da tensão de rotura à tracção (à esquerda) e da extensão após rotura (à direita) dos graus de ADI previstos nas normas ASTM897, prEN-DIN 1564 e especificação Kymenite (Salonen, 1997).

Constata-se que a norma ASTM é relativamente mais exigente do que o projecto de norma mais recente, EN-DIN. Por um lado, só a norma ASTM prevê a possibilidade de fornecimento de peças de muito alta resistência à tracção, sem limites especificados de ductilidade e resistência ao impacto, ao mesmo tempo que impõe, para níveis idênticos de resistência à tracção, características de ductilidade, de modo geral, mais elevadas. De notar a maior prudência da especificação Finlandesa, nomeadamente no que se refere ao grau de maior resistência mecânica proposta, para fornecimento de peças a clientes.

A figura 23 mostra o posicionamento relativo dos graus de ADI em relação aos ferros fundidos mais correntes (Ohide *et al.*, 1994). Em relação aos ferros nodulares tradicionais, os ADI permitem, para o mesmo nível de ductilidade, mais que duplicar a resistência à tracção, ou então, para valores idênticos de resistência à tracção asseguram um aumento considerável da extensão após rotura do material, para além das melhorias conseguidas ao nível das propriedades de resistência ao desgaste e à fadiga, amplamente divulgadas na literatura.

Apesar da normalização existente, crucial para a aceitação e vida de qualquer material de engenharia, e do alto nível das performances tecnológicas esperadas, têm sido sentidas dificuldades consideráveis na aceitação e entrada em produção do novo material.

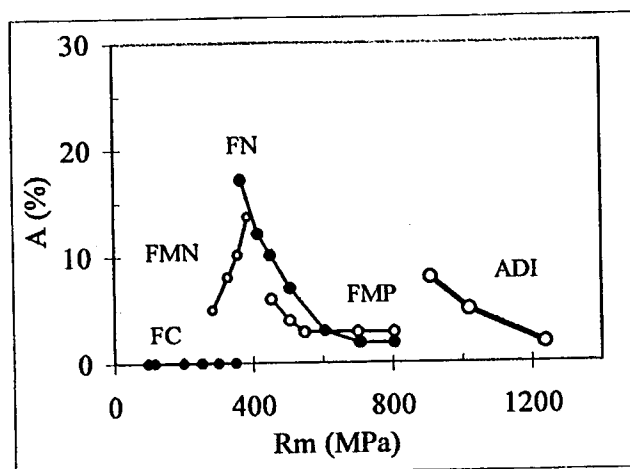


Figura 23 – Posicionamento relativo dos graus de ADI em relação aos ferros fundidos mais correntes (Ohide *et al.*, 1994): FC - ferro cinzento; FN - ferro nodular; FMN - ferro maleável de coração negro; FMP - ferro maleável perlítico; ADI - ferro nodular austêmperado.

Factores diversos tais como, a originalidade e complexidade da metalurgia do novo material em relação aos materiais correntes, também obtidos por fundição, a especificidade do processo metalúrgico e da própria instalação de tratamento térmico, aliados às dificuldades inerentes à aferição da qualidade metalúrgica das peças tratadas e à identificação das principais causas responsáveis pelas não qualidades do material fabricado, constituem um leque importante de factores que estarão na base das estatísticas de produção de peças em ADI, muito aquém das previsões iniciais. A necessidade de divulgação do novo material tem-se feito sentir das formas mais variadas, ao longo dos últimos anos (Miska, *et al.*, 1986, Dorozil *et al.*, 1991, Harding, 1993, Hayrynen, 1995, Applied process, 1995, Forrest, 1996, Johansson, 1997). Segundo os resultados de um estudo de mercado realizado nos Estados Unidos no final da década de 80, as potencialidades de aplicação de ADI atingem cerca de 10 milhões de toneladas/ano! (Voigt, 1989). Relativamente aos anos de 1985 e 1988, o volume de produção mundial estimada foi de 8000 e 30000 toneladas, respectivamente, o que apenas representa 0,13% e 0,5% da produção mundial de ferro nodular. R.D. Forrest (1996) refere que em 1995 a produção mundial de ADI rondou as 60000 toneladas, das quais, cerca de metade foram produzidas nos E.U. e 20000 toneladas na Europa, representando esta última cerca de 0,6% da produção total de ferro nodular nos países do C.A.E.F. Para os próximos anos, o crescimento anual esperado é da ordem de 15%, bastante superior à média prevista para os restantes materiais fundidos (Rundman, 1997).

I-2.2. Metalurgia física e cinética da reacção de austêmpera

A técnica adoptada para a realização do tratamento térmico de austêmpera dos ferros fundidos nodulares é idêntica à dos aços. A figura 24 mostra, de forma esquemática, o ciclo térmico realizado. Genericamente, o material é aquecido até uma temperatura do domínio austenítico e, após estágio, é sujeito a austêmpera em banho de sais, mantido a uma temperatura de transformação isotérmica do domínio bainítico, situado entre os domínios perlíticos e martensíticos das curvas TTT. No final do estágio o material é arrefecido em água. No capítulo I-2.3, tanto o ciclo térmico, como os diferentes procedimentos de austêmpera, serão analisados em pormenor.

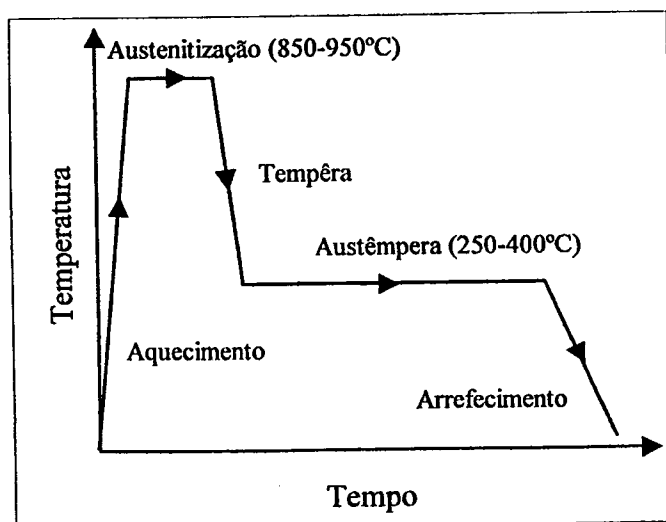
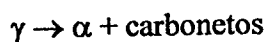


Figura 24 - Esquema do ciclo de tratamento térmico de austêmpera.

A metalurgia física da reacção de austêmpera presente nos ferros fundidos austemperados é significativamente distinta da verificada nos aços bainíticos clássicos, estudados pela primeira vez por Bain e Davenport, em 1931 (Vasudevan *et al.*, 1958, Honeycombe, 1981, Keough *et al.*, 1995). Nestes, a matriz bainítica, essencialmente constituída por ferrite (α) e carbonetos, resulta da transformação isotérmica da austenite mãe (γ), a uma temperatura do domínio bainítico, normalmente representada por:



O tempo de estágio é estabelecido numa óptica de tempo mínimo, não sendo aconselháveis tempos mais prolongados apenas por razões de ordem económica. O ensaio de dureza é normalmente suficiente para aferir a qualidade do material. Função primordial da temperatura

de transformação isotérmica adoptada, as estruturas bainíticas dos aços dividem-se em dois grupos: bainite superior e bainite inferior. Enquanto na bainite superior, as plaquetas de ferrite, finas e paralelas, alternam com os feixes de carbonetos, contínuos ou descontínuos, na bainite inferior, os carbonetos encontram-se finamente dispersos no interior das plaquetas de ferrite. De acordo com os estudos realizados por Vasudevan *et al.*, (1958) verifica-se que as diferenças microestruturais analisadas estão em sintonia com o facto de, para temperaturas do domínio bainítico superior (Bs), a cinética da transformação austenite / bainite é controlada pela velocidade de difusão do C na austenite, enquanto que, para temperaturas do domínio bainítico inferior (Bi), o factor que controla a transformação é a velocidade de difusão do C na ferrite sobressaturada.

Nos ADIs, a presença de teores elevados de Si na matriz austenitizada dos ferros nodulares, suprime, ou pelo menos retarda, a formação de carbonetos no decurso da reacção de austêmpera, ao mesmo tempo que assegura a nucleação da ferrite em locais preferenciais da austenite mãe, nomeadamente nas proximidades das interfaces grafite/austenite (Rundman *et al.*, 1982, Gundlach *et al.*, 1985, Nieswaag *et al.*, 1985). Tanto a nucleação da ferrite, como o seu crescimento posterior para o interior da matriz são acompanhados pela rejeição de C para a austenite envolvente, de que resulta um abaixamento gradual da temperatura de início da transformação martensítica (M_s) até temperaturas negativas, com a consequente metaestabilidade da austenite a temperaturas próximas da ambiente (Mallia *et al.*, 1998). De acordo com Rouns and Rundmans (c.f. Mallia *et al.*, 1998), para um ferro nodular com 3,5%C e 2,5%Si, a relação entre o teor de C presente na austenite transformada (C_γ) e a temperatura de início da transformação martensítica (M_s) é representada por: $M_s (^{\circ}\text{C}) = 400 - 260 \cdot (C_\gamma)$

Com o enriquecimento gradual em C da austenite, o crescimento da ferrite vai sendo cada vez mais moderado, até que é suspenso. Nesta altura, a austenite torna-se metaestável e a reacção de austêmpera aparentemente termina. Com efeito, para a grande maioria das temperaturas de transformação isotérmica utilizadas, ao fim de um tempo de estágio de duração variável, vai ocorrer a sua transformação na estrutura de equilíbrio estável, constituída por ferrite e carbonetos. Tendo presente este comportamento, a reacção completa de austêmpera dos ferros nodulares, para temperaturas de transformação isotérmica do domínio bainítico superior (Bs), pode então ser representada como se segue (Schissler, 1985):

1º estágio	$\gamma_0 \rightarrow \alpha + \gamma_{HC}$
2º estágio	$\gamma_{HC} \rightarrow \alpha + \text{carbonetos}$

em que: γ_0 - representa a austenite mãe de alto teor em silício após estágio à temperatura de austenitização

α - representa a ferrite acicular sobressaturada

γ_{HC} - representa a austenite rica em C, estável à temperatura ambiente

Para temperaturas de transformação isotérmica do domínio bainítico inferior ($M_s < \theta < B_i$), torna-se inevitável, já no decurso do 1º estágio, a precipitação de carbonetos, em consequência da baixa velocidade de difusão do C na ferrite sobressaturada. A temperatura de transição entre os dois tipos de microestrutura não é fixa, podendo variar em função da composição da liga e da temperatura de austenitização adoptada (Rundman *et al.*, 1982, Moore *et al.*, 1987). Em qualquer caso, os melhores resultados das características mecânicas ensaiadas estão associados à matriz do final do 1º estágio, essencialmente constituída por ferrite e austenite de alto teor em C, a que se convencionou designar ausferrite (ASTM A644-92). Na figura 25 está esquematicamente representada a evolução da microestrutura dos ferros nodulares austemperados, em função do tempo de estágio à temperatura de transformação isotérmica, no domínio das altas (a) e baixas (b) temperaturas. De acordo com o previsto, a interrupção da reacção de austêmpera antes do final do 1º estágio vai originar a presença de martensite na microestrutura da matriz, em resultado do enriquecimento insuficiente da austenite em C, a que corresponde uma temperatura M_s superior à temperatura ambiente. Tempos de transformação isotérmica ultrapassando o tempo de início do 2º estágio são responsáveis por uma diminuição da percentagem de austenite na matriz, ao mesmo tempo que se verifica um acréscimo dos teores de ferrite e carbonetos. Para tempos de transformação compreendidos entre o fim do 1º estágio e o início do 2º verifica-se que a percentagem de austenite transformada presente na matriz é praticamente constante. O intervalo de tempo compreendido entre o fim do 1º estágio e o início do 2º, durante o qual não se verificam alterações sensíveis da microestrutura da ausferrite e as características mecânicas não sofrem alterações significativas, é normalmente designado por janela do processo.

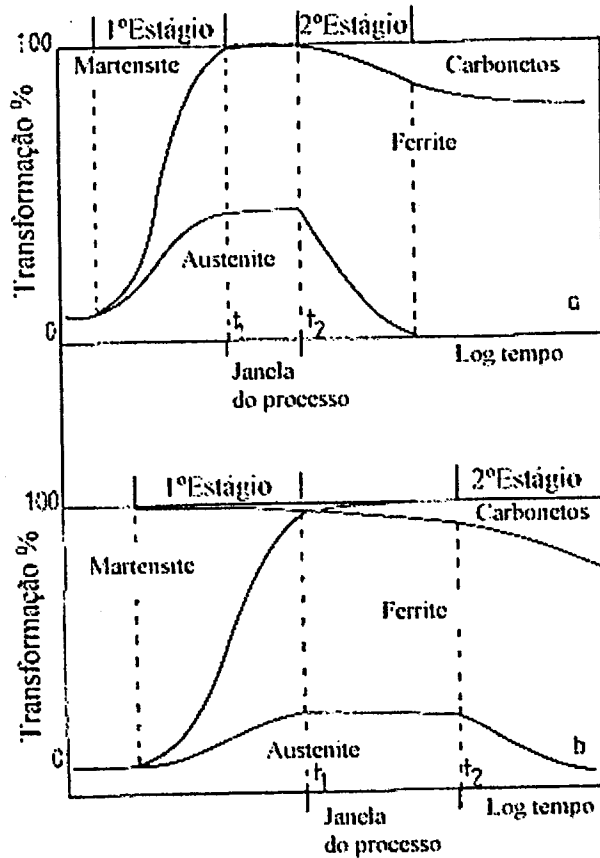


Figura 25 - Percentagem de transformação e alterações microestruturais durante o 1º e 2º estágios e janela do processo: a alta temperatura (em cima) e a baixa temperatura (em baixo) de transformação isotérmica (Darwish *et al.*, 1993).

Tempos de transformação acima da janela do processo são responsáveis pela entrada em funcionamento do 2º estágio da reacção de austêmpera, a que se vai associar uma diminuição do teor de austenite transformada presente na matriz, ao mesmo tempo que se verifica um acréscimo simultâneo dos teores de ferrite e carbonetos. Ao fim de um tempo de estágio determinado, função primordial da temperatura de transformação isotérmica utilizada, a matriz será totalmente constituída por ferrite e carbonetos. A literatura tem demonstrado que a formação de martensite na matriz, para tempos de estágio inferiores aos da janela do processo ou a precipitação de carbonetos, para tempos superiores ao da janela do processo, são altamente nocivos para os resultados das propriedades mecânicas, em particular no que se refere à extensão após rotura e resistência ao choque. Na ausferrite, a forma da ferrite, o espaçamento ferrite/austenite e a quantidade relativa de ferrite e de austenite estão directamente relacionadas com a temperatura de transformação isotérmica da reacção de

austêmpera. À medida que a temperatura de transformação isotérmica diminui as estruturas tornam-se mais finas e mais resistentes: as plaquetas de ferrite grosseira vão dar lugar a agulhas de ferrite acicular, cada vez mais finas, ao mesmo tempo que as partículas de austenite se tornam mais finas e diminui o espaçamento entre os dois microconstituintes. A figura 26 mostra, após ataque com Nital e a alta ampliação, a microestrutura típica da ausferrite formada às temperaturas de transformação isotérmica de 370°C e 315°C.

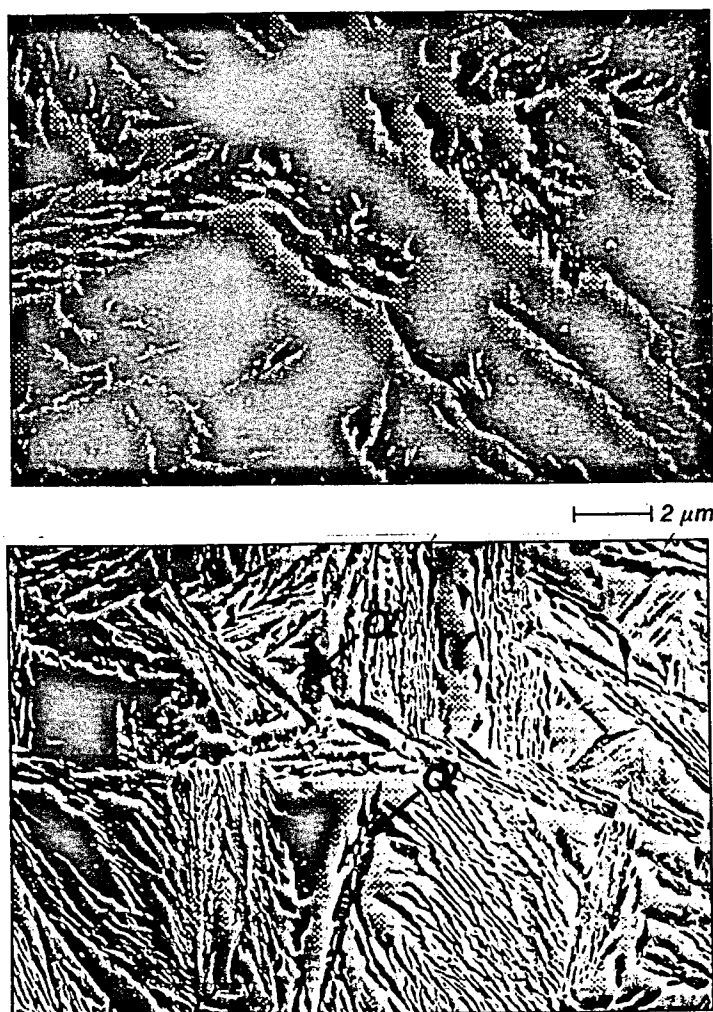


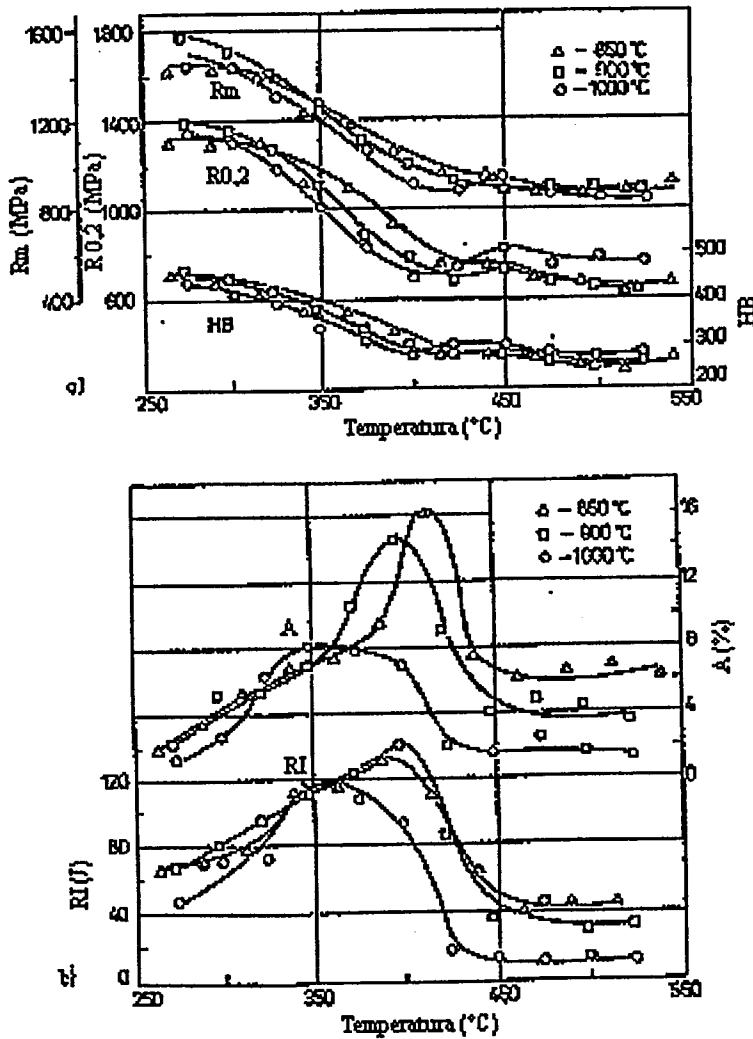
Figura 26 - Microestrutura típica da ausferrite formada às temperaturas de transformação isotérmica de 370°C (em cima) e 315°C (em baixo). Ataque com Nital (x5000). (Kovacs, 1996).

A existência de composições heterogêneas na matriz dos ferros fundidos nodulares, intrinsecamente relacionadas com o processo de microsegregação dos elementos de liga durante o processo de solidificação do metal vazado, agravada pela necessidade de adição de

elementos de liga perlitizantes, capaz de garantir temperabilidade da liga na altura da austempera, são responsáveis por desfasamentos acentuados da reacção de austempera ao longo da matriz, tanto no que se refere ao arranque do 1º estágio junto das interfaces grafite/matriz e nas fronteiras de grão das células eutécticas, como quanto à velocidade de avanço da reacção nas duas regiões. No limite, o 2º estágio da reacção de austempera pode ter início no interior das células eutécticas, antes do 1º estágio ter arrancado nas zonas de fronteira grão. Por esta razão as estruturas ausferríticas normalmente obtidas são mais complexas do que as teoricamente previstas (Schissler *et al.*, 1987, Voigt, 1989, Tartera *et al.*, 1985, Harding, 1991, Kaspers *et al.*, 1995, Grech, 1991, Kovacs, 1994). Na realidade, a par da austenite metaestável, de alto teor em C, existe sempre, em maior ou menor quantidade, austenite que sofreu um enriquecimento inferior em C, a que associa uma temperatura Ms relativamente mais elevada e mais próxima da temperatura ambiente. Esta austenite é susceptível de ser transformada em martensite por mecanismo de endurecimento, durante as operações subsequentes de maquinagem, laminagem ou shot peening, ou ainda, por arrefecimento abaixo da temperatura Ms. Além destas duas qualidades de austenite pode ainda existir austenite não-transformada, associada às áreas da estrutura de maior concentração de C e elementos de liga perlitizantes, com composição idêntica à da austenite original, no final do estágio de austenitização, susceptível de se transformar em martensite na altura do arrefecimento até à temperatura ambiente.

A cinética da reacção de austempera e a extensão da janela do processo variam, em primeiro lugar, com a temperatura de transformação isotérmica adoptada, podendo ainda ser influenciadas pela composição da liga, no que se refere à natureza e taxa de adição dos elementos de liga utilizados, e temperatura de austenitização. Os tempos de estágio da reacção de austempera, ou melhor, os intervalos de tempo de estágio metalurgicamente correcto, a que se associam os melhores resultados das características mecânicas ensaiadas e demais performances tecnológicas, são determinados pela cinética da reacção de austempera às diferentes temperaturas de transformação isotérmica. Com vista à maximização dos resultados, muitos trabalhos publicados têm estudado a cinética da reacção de austempera em ligas de diferentes composições, austenitizadas a temperaturas distintas e sujeitas a estágios de duração variável, a diferentes temperaturas de austempera. As figuras 27, 28 e 29 mostram, respectivamente, a influência dos parâmetros de temperatura de austenitização e de

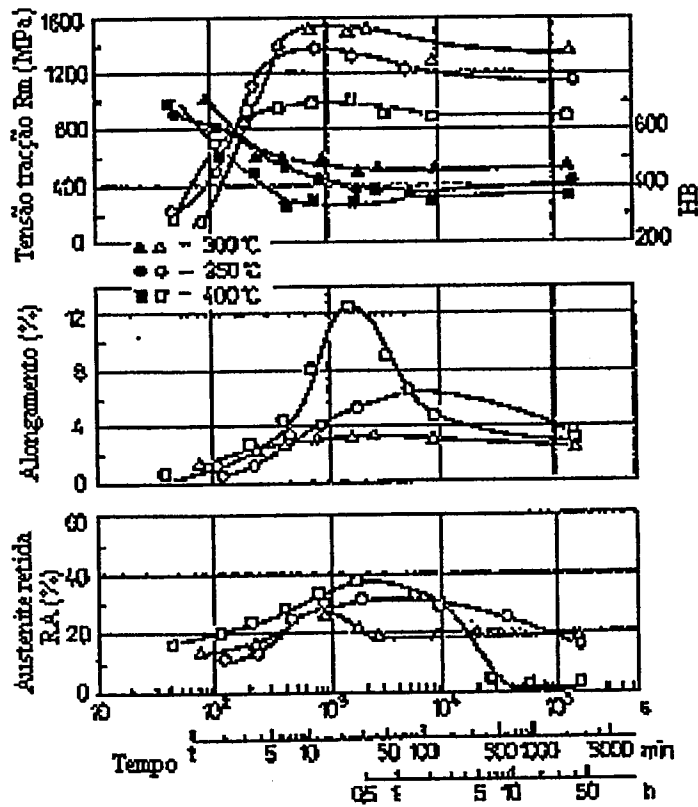
temperatura austempera, da temperatura e do tempo de austempera e ainda da adição de elementos de liga nos resultados das características mecânicas ensaiadas (Dorazil, 1991).



Figuras 27 - Nodular não ligado. Estudo da influência das temperaturas de austenitização e de austêmpera nos resultados de: a) tensão de rotura à tracção b) tensão limite de elasticidade a 0,2%, c) dureza Brinell d) extensão após rotura e) resistência ao choque (Dorazil, 1991).

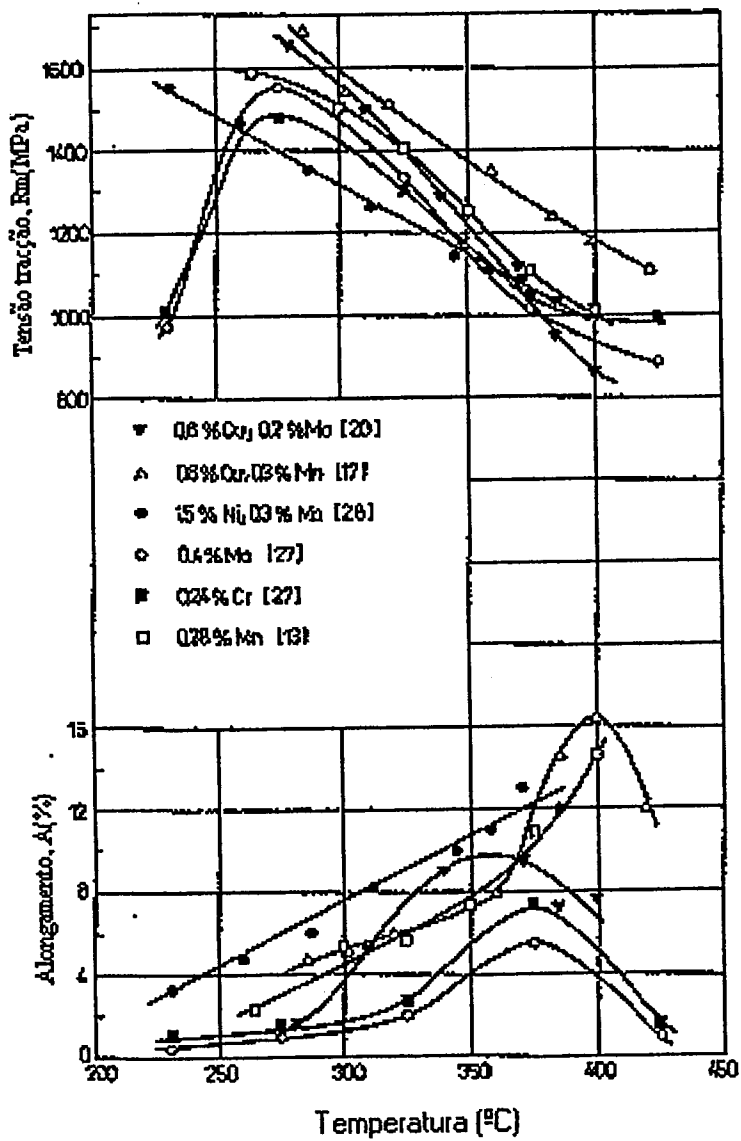
Para além da avaliação da cinética da reacção de austêmpera a partir dos resultados das características mecânicas ensaiadas alguns autores comparam a evolução das variáveis metalúrgicas que definem a qualidade da ausferrite: teor de C na ausferrite (C_γ), fracção ponderal de austenite na matriz (X_γ) e percentagem de austenite não transformada ($X_{u\gamma}$), a que se pode associar a ocorrência de martensite (Rundman *et al.*, 1982, Rouns *et al.*, 1984, Rouns *et al.*, 1987, Darwish *et al.*, 1993a, Darwish *et al.*, 1993b). Genericamente, o teor de C na ausferrite (C_γ) aumenta de uma forma regular com o tempo de estágio, passa por um valor ou

patamar máximo, para, de seguida, apresentar uma diminuição gradual. De forma idêntica, a fracção ponderal de austenite na matriz (X_γ) passa por um valor máximo, enquanto a percentagem de austenite não transformada (X_{uy}) desce continuamente até atingir um patamar mínimo.



Figuras 28 - Nodular não ligado. Influência do tempo de austêmpera às temperaturas de transformação isotérmica de 300°C, 350°C e 400°C, nos resultados de: a) tensão de rotura à tracção b) dureza Brinell c) extensão após rotura d) teor de austenite na ausferrite (Dorazil, 1991).

Por último, de referir a possibilidade de estudar e comparar as cinéticas das transformações isotérmicas pela técnica dilatométrica, a partir da análise das curvas da fracção transformada em função do tempo de estágio à temperatura de austêmpera (Santos *et al.*, 1998).



Figuras 29 - Nodular de diferentes composições em elementos de liga. Influência da temperatura de transformação isotérmica nos resultados de: a) tensão de rotura à tracção b) dureza Brinell c) extensão após rotura d) teor de austenite na ausferrite (Dorazil, 1991).

I-2.2.1. Influência da temperatura de austenitização

A presença de grafite na matriz dos ferros nodulares vai permitir alterar e ajustar o teor de carbono presente na austenite mãe aquecida, função da temperatura adoptada para o estágio de austenitização que precede a reacção de austempera. É este comportamento específico dos ferros nodulares que permite interferir, dentro de certos limites, nos parâmetros termodinâmicos que controlam o equilíbrio metaestável da reacção de austempera, tal como esquematicamente representado na figura 30. Nesta figura está representado o diagrama de equilíbrio metaestável das ligas Fe-C-Si, com cerca de 2%Si, e as curvas de energia livre das três fases - ferrite (α), austenite (γ) e cementite (Fe_3C) - para a temperatura de transformação isotérmica T_A .

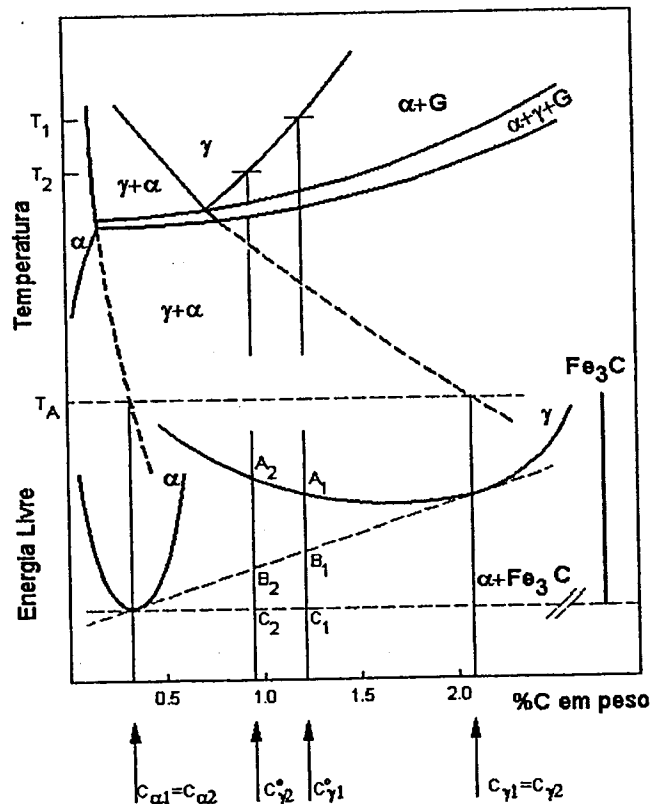


Figura 30 – Representação esquemática do diagrama de equilíbrio metaestável das ligas Fe-C-Si, com cerca de 2%Si, e das curvas de energia livre da ferrite (α), austenite (γ) e cementite (Fe_3C) (Darwish *et al.*, 1993b).

Para a liga em questão, $C_{\gamma 1}^0$ e $C_{\gamma 2}^0$ representam o teor de carbono dissolvido na austenite mãe, após austenitização da matriz às temperaturas T_1 e T_2 ($C_{\gamma 1}^0 > C_{\gamma 2}^0$ porque $T_1 > T_2$). A presença de Si, ao retardar a precipitação de carbonetos durante o arrefecimento rápido da liga até à temperatura de transformação isotérmica T_A , vai permitir que os sistemas evoluam segundo o diagrama metaestável, representado no gráfico pelas linhas, a tracejado, da solubilidade do C na austenite (γ) e na ferrite (α). No final do 1º estágio a uma dada temperatura de austempera (T_A), a proporção relativa de ferrite sobressaturada e de austenite transformada de alto teor em carbono na ausferrite será calculada pela regra da alavanca. Daqui resulta que, quanto maior for a temperatura de austenitização maior será a proporção relativa de austenite presente na ausferrite. Do ponto de vista termodinâmico, na altura da austêmpera, a energia livre de cada sistema é representada pelos pontos A_1 e A_2 , situados sobre a curva de energia livre da austenite ($A_1 < A_2$ porque $T_1 > T_2$). No decorrer do 1º estágio da reacção de austempera, a energia livre dos sistemas diminui até serem atingidos os pontos B_1 e B_2 , situados sobre a linha tangente às curvas de energia livre das duas fases, que descreve o equilíbrio metaestável da reacção de austempera à temperatura de transformação isotérmica T_A .

A força impulsora para o 1º estágio da reacção, directamente proporcional à variação da energia livre (ΔG), está esquematicamente representada no gráfico pelos segmentos A_1-B_1 e A_2-B_2 ($A_1-B_1 < A_2-B_2$). Assim, podemos concluir que o abaixamento da temperatura de austenitização de T_1 para T_2 tem como consequência um aumento da força impulsora para a reacção do 1º estágio, a que se vai associar uma nucleação mais eficiente das partículas de ferrite na austenite mãe, rapidamente arrefecida até à temperatura de transformação isotérmica T_A . Por outras palavras, do ponto de vista termodinâmico é de esperar que, acima de certos limites, impostos pela necessidade de garantir a inexistência de ferrite proeutectoide na matriz, a diminuição da temperatura de austenitização será favorável a um aumento da cinética da reacção de austêmpera, a que se vão associar estruturas ausferríticas mais finas e mais homogêneas e, consequentemente, melhores combinações entre as características mecânicas ensaiadas.

No final do 2º estágio da reacção de austêmpera, a energia livre associada às estruturas constituídas por ferrite e cementite, situa-se sobre a linha tangente à curva de energia livre da ferrite, passando pelo ponto mínimo da linha de energia livre da cementite. Para cada um dos sistemas estudados, a força impulsora para a reacção do 2º estágio está representada pelos

segmentos B_1-C_1 e B_2-C_2 ($B_1-C_1 > B_2-C_2$). Assim, o abaixamento da temperatura de austenitização de T_1 para T_2 é responsável por um amortecimento da força impulsora do 2º estágio da reacção de austempera.

A influência da temperatura de austenitização na cinética do 1º estágio da reacção de austempera e, consequentemente, na constituição da ausferrite e nos resultados das características mecânicas ensaiadas, directamente relacionada com a força impulsora da reacção de austempera, tem sido objecto de vários trabalhos de investigação (Moore *et al.*, 1985, Hayrynen *et al.*, 1990, Darwish *et al.*, 1993b, Kazerooni *et al.*, 1997, Bayati *et al.*, 1994, Mallia *et al.*, 1998b).

Num importante trabalho realizado por Rundman *et al.* (1982) foi demonstrado que a velocidade da reacção do 1º estágio, não só é directamente proporcional à variação da energia livre ΔG , como ao gradiente de carbono ΔC ($\Delta C = C_\gamma - C^\circ_\gamma$) estabelecido entre o teor de C presente na austenite transformada no final do 1º estágio da reacção de austempera (C_γ) e o teor de C presente na austenite mãe, no final do estágio de austenitização (C°_γ). Neste estudo foi utilizada uma liga com 0,5%Mn e 0,71%Mo, austenitizada às temperaturas de 900°C, 982°C e 1066°C, a que se seguiu a reacção de austempera às temperaturas do domínio bainítico de 315°C, 371°C e 427°C, durante tempos de estágio que variaram entre 5 e 120 minutos. Após austenitização a 1066°C e 900°C os teores de C analisados na austenite mãe (C°_γ) foram ~1,2%C e ~0,83%C, respectivamente; ao fim de 60 minutos de estágio à temperatura de transformação isotérmica de 371°C, o teor de C da austenite (C_γ) presente na ausferrite foi, independentemente da temperatura de austenitização utilizada, da ordem de 1,7%. As microestruturas observadas permitiram confirmar a presença de zonas brancas de austenite não transformada (X_{uy}) mais extensas na ausferrite correspondente à temperatura de austenitização mais elevada, em conformidade com os valores mais elevados da fracção de austenite (X_γ) na ausferrite, que passou de 0,60 para 0,32 quando a temperatura de austenitização desceu de 1066°C para 900°C. De acordo com o autor, o teor de C na austenite mãe (C°_γ) austenitizada à temperatura T_γ , pode ser calculado a partir da fórmula empírica:

$$C^\circ_\gamma = T_\gamma / 420 - 0,17 (\%Si) - 0,95$$

Mais recentemente, Darwish *et al* (1993b) estudaram a influência das temperaturas de austenitização de 900, 950 e 1000°C na cinética da reacção de austempera às temperaturas de 300°C, 370°C e 440°C de duas ligas, com adições distintas de Cu e Ni: 0,33%Cu / 0,07%Ni e 0,90%Cu / 1,02%Ni. O tempo máximo de estágio foi de 17h00. Na liga com 0,90%Cu sujeita a um estágio de austempera de 01h40 a 300°C, o aumento da temperatura de austenitização de 900 para 950°C foi acompanhado por um aumento da fracção de austenite na ausferrite (X_γ) de ~0,20 para ~0,32, ao mesmo tempo que o teor de austenite não transformada ($X_{\gamma'}$) passou de ~0,4 para ~3%. Em qualquer situação, o teor de C na austenite transformada (C_γ) foi de ~2,0%. Os autores confirmaram que, no caso do nodular com 0,33%Cu, para condições idênticas de tratamento térmico, as diferenças analisadas, nomeadamente no que se refere à fracção de austenite na matriz (X_γ) e à presença de austenite não transformada ($X_{\gamma'}$), são menos acentuadas.

A figura 31 mostra a influência das temperaturas de austenitização de 950°C, 920°C, 870°C e 840°C no avanço da reacção de austempera de uma liga com 0,37%Mn / 0,25%Mo / 0,29%Cu ao fim de um estágio de 5 minutos, à temperatura de transformação isotérmica de 375°C (Kazerooni *et al.*, 1997). Como se constata, com o abaixamento da temperatura de austenitização, a cinética de transformação no início da reacção de austempera a 375°C aumenta significativamente, avaliada pelo número e dimensão das partículas de ferrite formadas na matriz transformada, ao fim de um tempo de estágio de 5 minutos. Os autores concluíram que, para uma T_γ de 840°C, a melhor combinação entre as características mecânicas ensaiadas foi consumada para tempos de estágio de 01h40, enquanto que, para a T_γ de 950°C esse tempo de estágio foi aumentado para cerca do dobro.

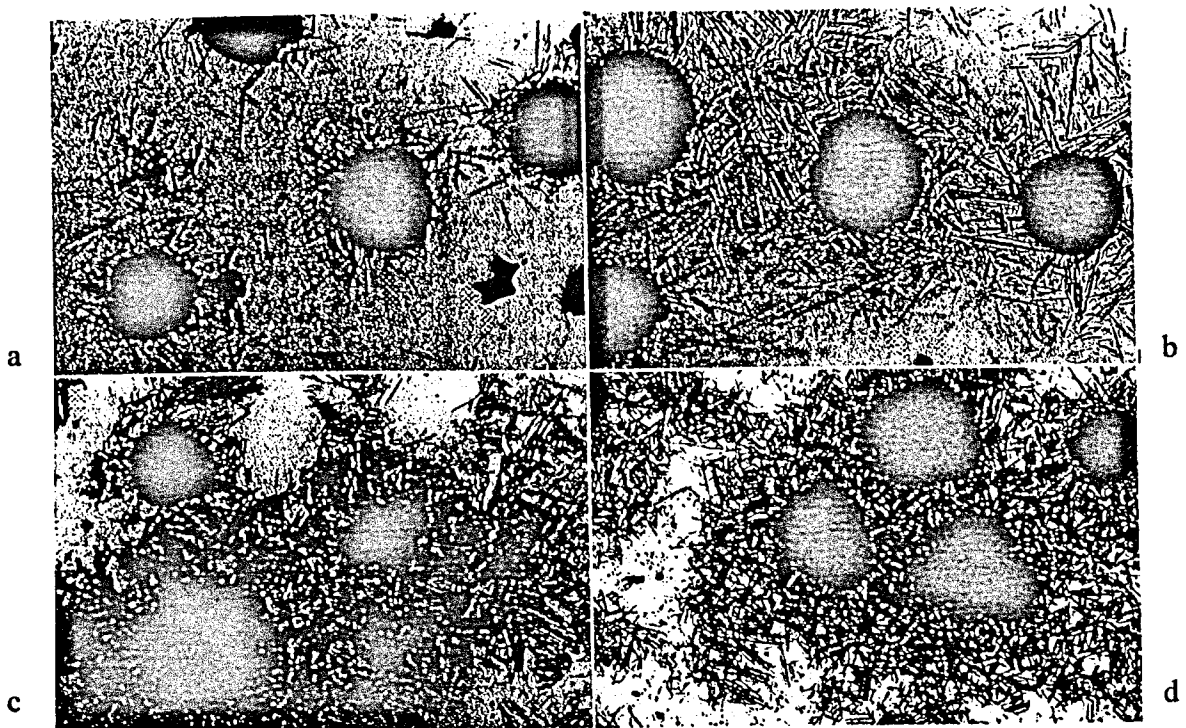


Figura 31 - Microestrutura da matriz ao fim de 5 minutos de estágio à temperatura de transformação isotérmica de 375°C, após estágio de 120 minutos à temperatura de austenitização de: a) 950°C b) 920°C, c) 870°C d) 840°C (x400, com redução de 30%) (Kazerooni *et al.*, 1997).

Ao fim de um tempo de estágio de 01h40 os desvios mais significativos verificam-se ao nível da extensão após rotura e da resistência ao impacto. Concretamente, enquanto a tensão de rotura à tracção foi da ordem de 950MPa nos dois ADIs, verificou-se um decréscimo da extensão após rotura de 10% para 6,5% e da resistência ao impacto de 115 para 95J.

Só no caso de ADIs obtidos a partir de ferro nodular sem adição de elementos de liga e em que se pretende uma ausferrite com elevada percentagem de austenite enriquecida em carbono são recomendadas temperaturas de austenitização da ordem de 930°C ou superiores (Tartera *et al.*, 1985, Hayrynen *et al.*, 1992). Cinéticas de reacção de austempera mais elevadas, associadas a temperaturas de austenitização mais baixas, asseguram a nucleação e o crescimento de uma maior densidade de partículas de ferrite, mais uniformemente distribuídas através da matriz.

I-2.2.2. Influência da temperatura de transformação isotérmica

Nos ADIs, as características de resistência variam na razão inversa da temperatura de transformação isotérmica adoptada para a reacção de austêmpere (T_A). A literatura é unânime em reconhecer que, embora a temperatura de austenitização e a composição da liga possam interferir, de forma notória, nos resultados microestruturais versus características mecânicas, eles dependem, em primeiro lugar, da temperatura e do tempo de estágio adoptados para a reacção de austêmpere (Janowak *et al.*, 1984, Rouns *et al.*, 1984, Moore *et al.*, 1985, Viau *et al.*, 1987, Moore *et al.*, 1987, Voigt, 1989, Grech *et al.*, 1990, Darwish *et al.*, 1993a,b,c, Ahmadabadi *et al.*, 1997, Shih *et al.*, 1997). Na figura 32 está esquematicamente representado o diagrama de equilíbrio metaestável das ligas Fe-C-Si, com cerca de 2%Si, e as curvas de energia livre das três fases - ferrite (α), austenite (γ) e cementite (Fe_3C) - para as temperaturas de transformação isotérmica T_{A1} e T_{A2} , após austenitização à temperatura T .

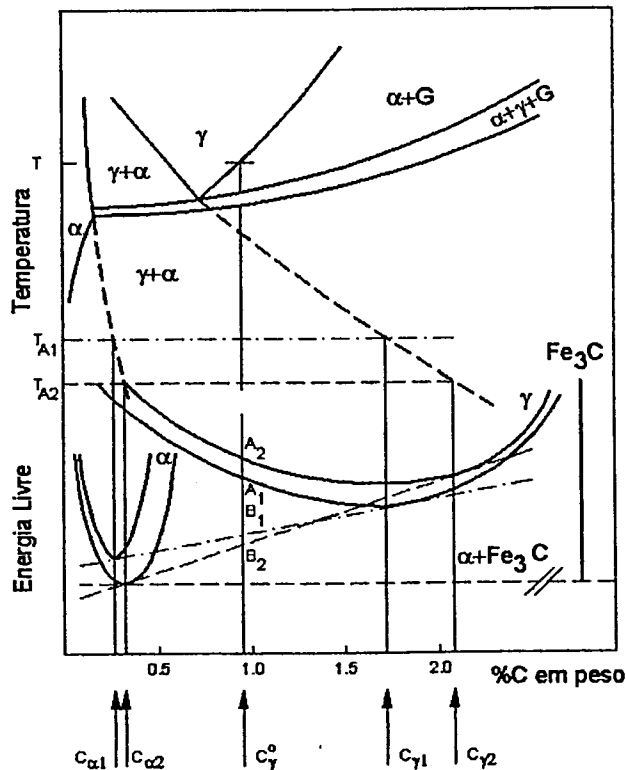


Figura 32 – Representação esquemática do diagrama de equilíbrio metaestável das ligas Fe-C-Si, com cerca de 2%Si, e das curvas de energia livre da ferrite (α), austenite (γ) e cementite (Fe_3C) às temperaturas de transformação isotérmica T_{A1} e T_{A2} , após austenitização à temperatura T (adaptado de Bayati *et al.*, 1994).

Para a liga em questão, austenitizada à temperatura T , C_γ^0 representa o teor de carbono dissolvido na austenite mãe, imediatamente antes da austêmpera. A presença de Si na composição da liga, ao inibir, ou pelos menos atrasar, a precipitação de carbonetos durante o arrefecimento rápido até às temperaturas de transformação isotérmica do domínio bainítico, vai permitir que os sistemas evoluam segundo o diagrama metaestável, representado no gráfico pelas linhas, a tracejado, da solubilidade do C na austenite (γ) e na ferrite (α). No final do 1º estágio da reacção de austêmpera às temperaturas de transformação isotérmica T_{A1} e T_{A2} , o teor de C na ausferrite será $C_{\gamma1}$ e $C_{\gamma2}$, em que, $C_{\gamma1} < C_{\gamma2}$ porque $T_{A1} > T_{A2}$. A proporção relativa de austenite transformada presente na ausferrite, calculada pela regra da alavanca, será tanto maior quanto mais elevada for a temperatura de austêmpera utilizada. Do ponto de vista termodinâmico, na altura da austêmpera, a energia livre de cada sistema será representada pelos pontos A_1 e A_2 , situados sobre as curvas de energia livre da austenite às temperaturas correspondentes, em que, $A_1 < A_2$ porque $T_{A1} > T_{A2}$. No decurso do 1º estágio da reacção de austêmpera, a energia livre dos sistemas vai diminuir até serem atingidos os pontos B_1 e B_2 , situados sobre as linhas tangentes às curvas de energia livre das fases que descrevem o equilíbrio metaestável da reacção de austêmpera às temperaturas de transformação isotérmica adoptadas, pelo que, $B_1 > B_2$ porque $T_{A1} > T_{A2}$.

A força impulsora para a reacção de austêmpera, directamente proporcional à variação da energia livre ΔG , está esquematicamente representada no gráfico pelos segmentos A_1-B_1 e A_2-B_2 ($A_1-B_1 < A_2-B_2$). Por conseguinte, a diminuição da temperatura de austêmpera de T_{A1} para T_{A2} é responsável por um aumento da força impulsora para a reacção do 1º estágio, a que se vai associar uma maior velocidade de nucleação e desenvolvimento das partículas de ferrite na austenite mãe, rapidamente arrefecida até à temperatura de transformação isotérmica especificada. Tal significa que, do ponto de vista termodinâmico, a densidade de partículas de ferrite na ausferrite será tanto mais elevada quanto menor for a temperatura adoptada para o estágio de austêmpera, o que, aliás, está em total consonância com os resultados analisados em trabalhos publicados (Rouns *et al.*, 1984, Voigt *et al.*, 1985, Viau *et al.*, 1987, Grech *et al.*, 1991, Azevedo *et al.*, 1991, Aranzabal *et al.*, 1997).

De acordo com os trabalhos realizados por Rundman *et al.*, (1982), a que já nos referimos, a força impulsora para a realização do 1º estágio da reacção de austêmpera, não só, é directamente proporcional a ΔG , como também ao gradiente de carbono ΔC ($\Delta C = C_\gamma - C_\gamma^0$)

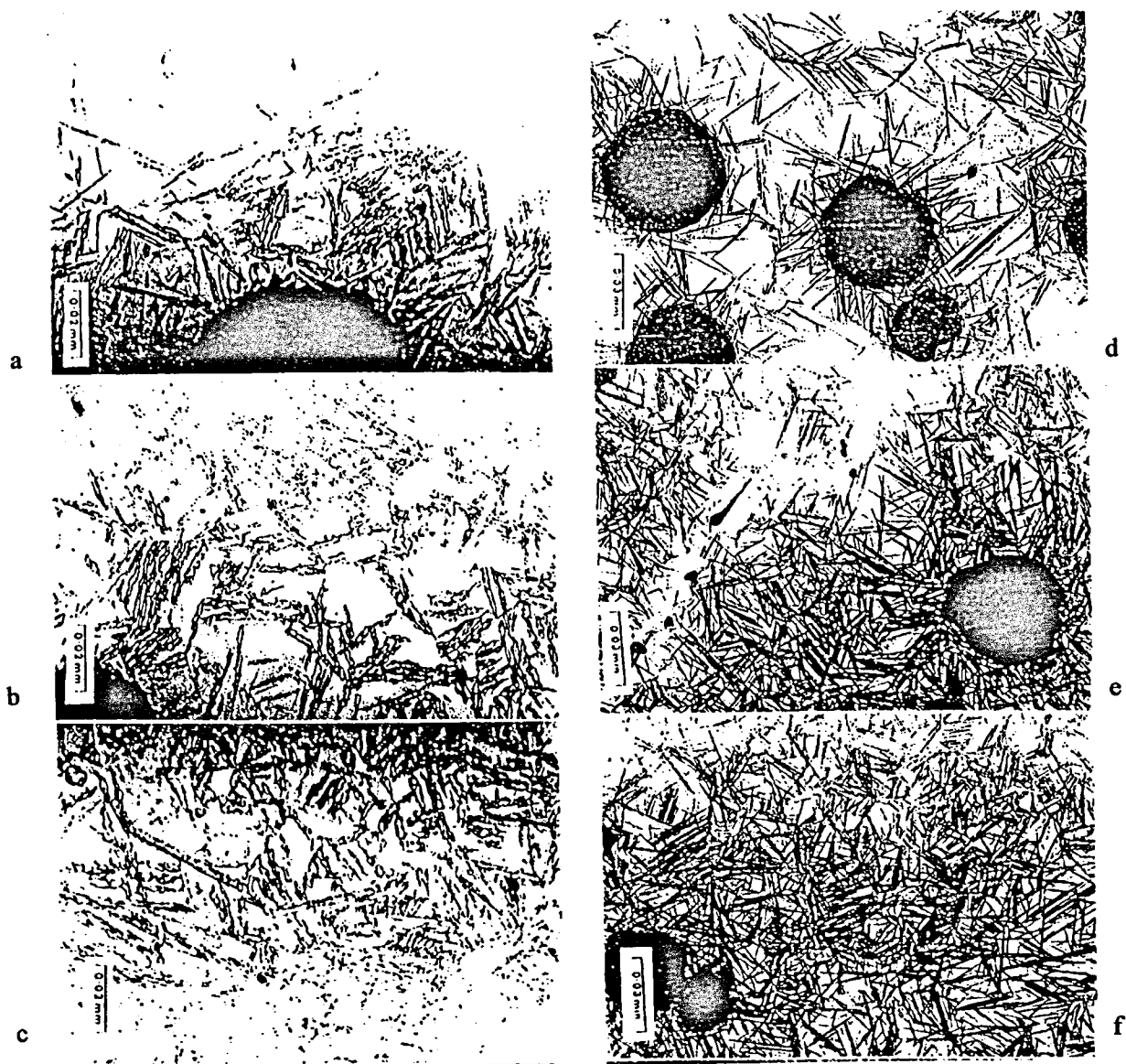
estabelecido entre o teor de C presente na austenite transformada, no final do 1º estágio da reacção de austêmpera às diferentes temperaturas de austêmpera (C_γ), e o teor de C presente na austenite mãe, no final do estágio de austenitização à temperatura previamente definida (C_γ^0); se $T_{A2} < T_{A1}$, então $\Delta C_2 > \Delta C_1$ porque $C_{\gamma 2} > C_{\gamma 1}$ e C_γ^0 é da mesma ordem de grandeza. Para uma temperatura de austenitização de 1066°C, a diminuição da temperatura de austêmpera de 371°C para 315°C foi acompanhada, ao fim de um tempo de estágio de 120 min, por uma redução da fracção ponderada de austenite na matriz ausferrítica de 0,60 para 0,46. No caso da temperatura de austenitização baixar para 900°C, os autores confirmaram que, para parâmetros idênticos de austêmpera, a fracção ponderada de austenite na matriz reduziu de 0,32 para 0,28.

Dos ensaios realizados é possível concluir que a diminuição da força impulsora com o aumento da temperatura de transformação isotérmica é o principal factor responsável pela ocorrência de microestruturas mais grosseiras, apresentando uma menor densidade de agulhas de ferrite na ausferrite, com aspecto de "penugem", a par de uma fracção ponderada mais elevada de austenite transformada (X_γ). Com efeito, apesar de uma difusividade mais elevada do C na austenite, a baixa densidade de núcleos de ferrite na matriz em vias de transformação, directamente relacionada com uma força impulsora reduzida, vai promover a obtenção de estruturas não homogéneas, caracterizadas pela presença frequente de zonas maciças de austenite não transformada (X_{uy}), praticamente isentas de agulhas de ferrite e identificadas, nas amostras atacadas com Nital, como zonas brancas de austenite. De notar que, embora a eficiência da operação de nucleação das partículas de ferrite na austenite varie na razão inversa da temperatura adoptada para a realização do estágio de austêmpera, o início da transformação será tanto mais antecipado quanto mais elevada for a referida temperatura. Por esta razão, para condições determinadas de composição da liga e parâmetros de austenitização, o aumento da temperatura de transformação isotérmica está sempre associado a tempos de estágio mais reduzidos.

Numa liga com 0,33% Cu, austenitizada a 900°C, durante cerca de 60 min, as figuras 33 e 34 mostram, para tempos de estágio até 5 min, a evolução da microestrutura para temperaturas de transformação isotérmica de 440°C e 300°C, respectivamente (Darwish *et al.*, 1993a). Como se constata, em qualquer situação, o processo de transformação avança rapidamente, nomeadamente nas zonas ricas em Si, à volta dos nódulos de grafite, mas, para a temperatura de transformação isotérmica de 440°C, a microestrutura observada é mais grosseira. De acordo com o esperado, para a temperatura de transformação isotérmica de 300°C, a densidade de agulhas finas de ferrite é mais elevada, encontrando-se mais uniformemente distribuídas na matriz. Com a diminuição da temperatura de austêmpera verifica-se que, ao fim de cerca de 5 min, a austenite retida na matriz deixa de apresentar o aspecto de blocos maciços, distribuindo-se sob a forma de plaquetas, entre as agulhas de ferrite acicular.

Para a mesma liga, a figura 35 mostra as diferenças verificadas ao nível da cinética de transformação da matriz, às temperaturas de transformação isotérmica de 300°C, 370°C e 440°C, avaliadas pelas principais variáveis metalúrgicas que definem a qualidade da matriz: fracção relativa de austenite rica em carbono presente na ausferrite (X_γ), teor de carbono da austenite enriquecida (C_γ) e percentagem de austenite não transformada presente na matriz ($X_{\gamma'}$). (Darwish *et al.*, 1993a). Qualquer que seja a temperatura adoptada para o estágio de transformação isotérmico, até certos limites, o aumento do tempo de estágio é acompanhado por um aumento simultâneo da fracção relativa de austenite presente na matriz ausferrítica (X_γ) e do teor de carbono da austenite enriquecida (C_γ), ao mesmo tempo que a percentagem de austenite não transformada presente na matriz ($X_{\gamma'}$) vai diminuindo. Para tempos de estágio superiores ao final do 1º estágio da reacção de austêmpera, as duas primeiras variáveis passam por um valor máximo, ou mantêm-se à volta de um patamar, mais ou menos extenso, antes de se verificar a sua diminuição gradual, enquanto a fracção de austenite não transformada estabiliza à volta de um valor mínimo. O início do 2º estágio da reacção de austêmpera é identificado pela quebra da fracção relativa de austenite presente na matriz ausferrítica (X_γ), enquanto o teor de carbono da austenite enriquecida (C_γ) diminui ligeiramente. A partir dos resultados da fracção ponderada de austenite transformada na ausferrite (X_γ) é possível concluir que, ao fim de cerca de 80 minutos de estágio à temperatura de 400°C, a microestrutura é totalmente constituída por ferrite e carbonetos, correspondente ao final do 2º estágio da reacção de austêmpera. Em contrapartida, para a temperatura de

transformação isotérmica de 300°C, ao fim desse tempo de estágio, o 1º estágio da reacção de austêmpera ainda não terminou.



Figuras 33 e 34 - Evolução da microestrutura de um nodular com 0,33%Cu, previamente austenitizado a 900°C, no decurso da reacção de austêmpera a diferentes temperaturas: a 440°C, à esquerda, ao fim de a) 0,5 min b) 2 min e c) 5 min e a 300°C, à direita, ao fim de d) 1 min, e) 3 min f) 5 min (Darwish *et al.*, 1993a).

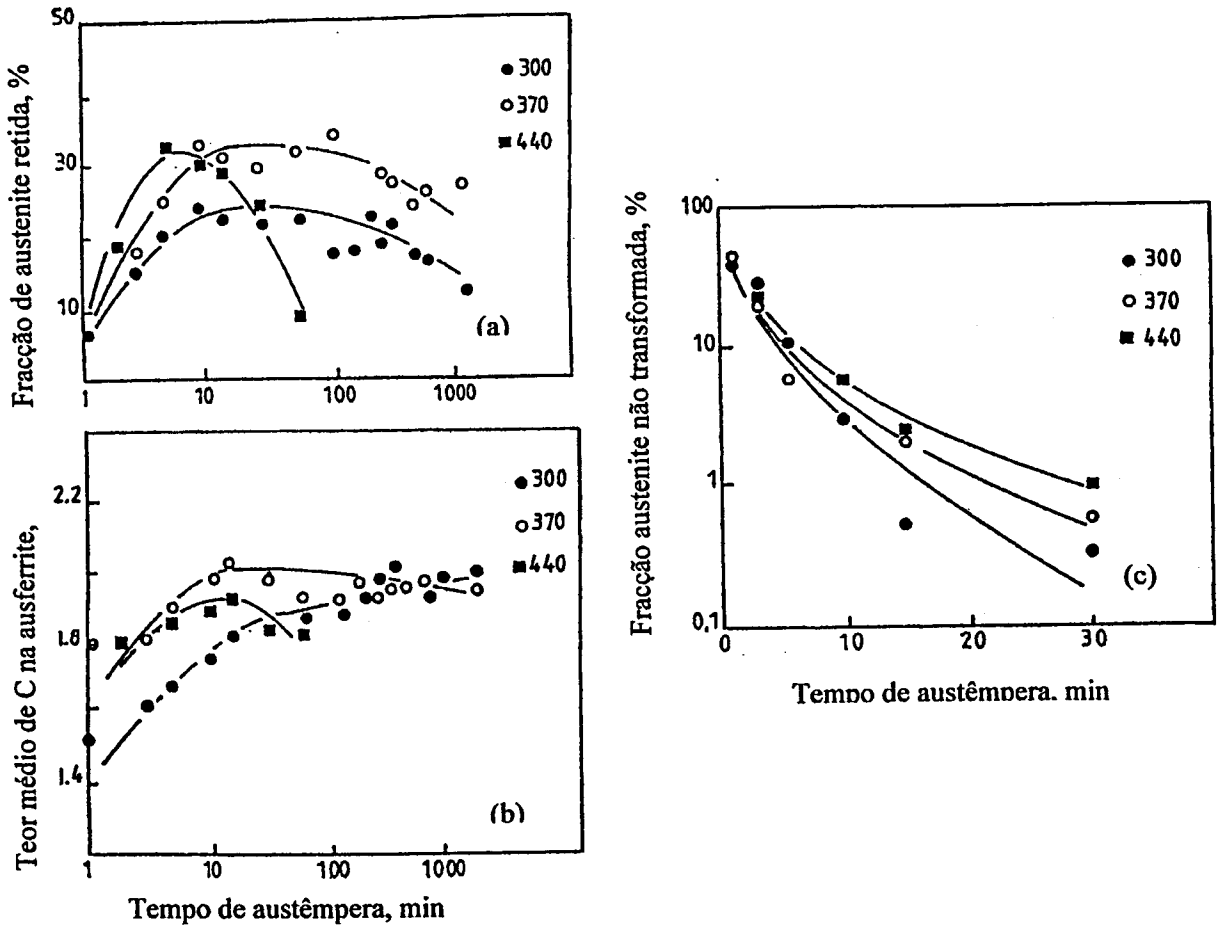


Figura 35 - Cinética de transformação da reacção de austêmpera às temperaturas de transformação isotérmicas de 300°C, 370°C e 440°C de uma liga com 0,33% de Cu, austenitizada a 900°C, durante 60 minutos: (a) - Fracção de austenite retida (X_γ) (b) - Teor médio de C (C_γ) (c) - Fracção volúmica de austenite não transformada ($X_{\gamma'}$) (Darwish et al., 1993a)

Na figura 35 (a), de salientar que, de acordo com o esperado, o aumento da temperatura de transformação isotérmica de 300°C para 440°C é acompanhado por um aumento da fracção relativa de austenite transformada (X_γ) no final do 1º estágio, passando de ~20% para ~30%, ao mesmo tempo que a curva de evolução de resultados passa a apresentar uma forma mais fechada: o ponto máximo assinala o tempo correspondente ao fim do 1º estágio da reacção de austêmpera, com passagem pronta ao 2º estágio da reacção de austêmpera. Pelo contrário, para as restantes temperaturas de transformação é possível identificar um patamar que define a janela do processo, no sentido em que, entre o fim do 1º estágio e o início do 2º, existe um

intervalo de tempo considerável em que não se verificam alterações significativas na constituição da ausferrite. A partir dos resultados do teor médio de C da austenite transformada (C_γ), indicados na figura 35 (b), é possível confirmar que, para a temperatura de transformação isotérmica de 440°C, a entrada em funcionamento do 2º estágio da reacção de austêmpera é igualmente identificada através da diminuição dos teores de C presente na austenite, o mesmo não se verificando para as temperaturas de transformação isotérmica mais reduzidas, com tendência para a manutenção ou aumentos ligeiros dos teores de C, ao fim de tempos de estágio superiores a 17h00. A figura 35 (c) mostra a influência da temperatura de transformação isotérmica na evolução da percentagem de austenite não transformada em função do tempo de estágio, directamente relacionada com a força impulsora para a realização do 1º estágio da reacção de austêmpera, inversamente proporcional à temperatura adoptada para a transformação.

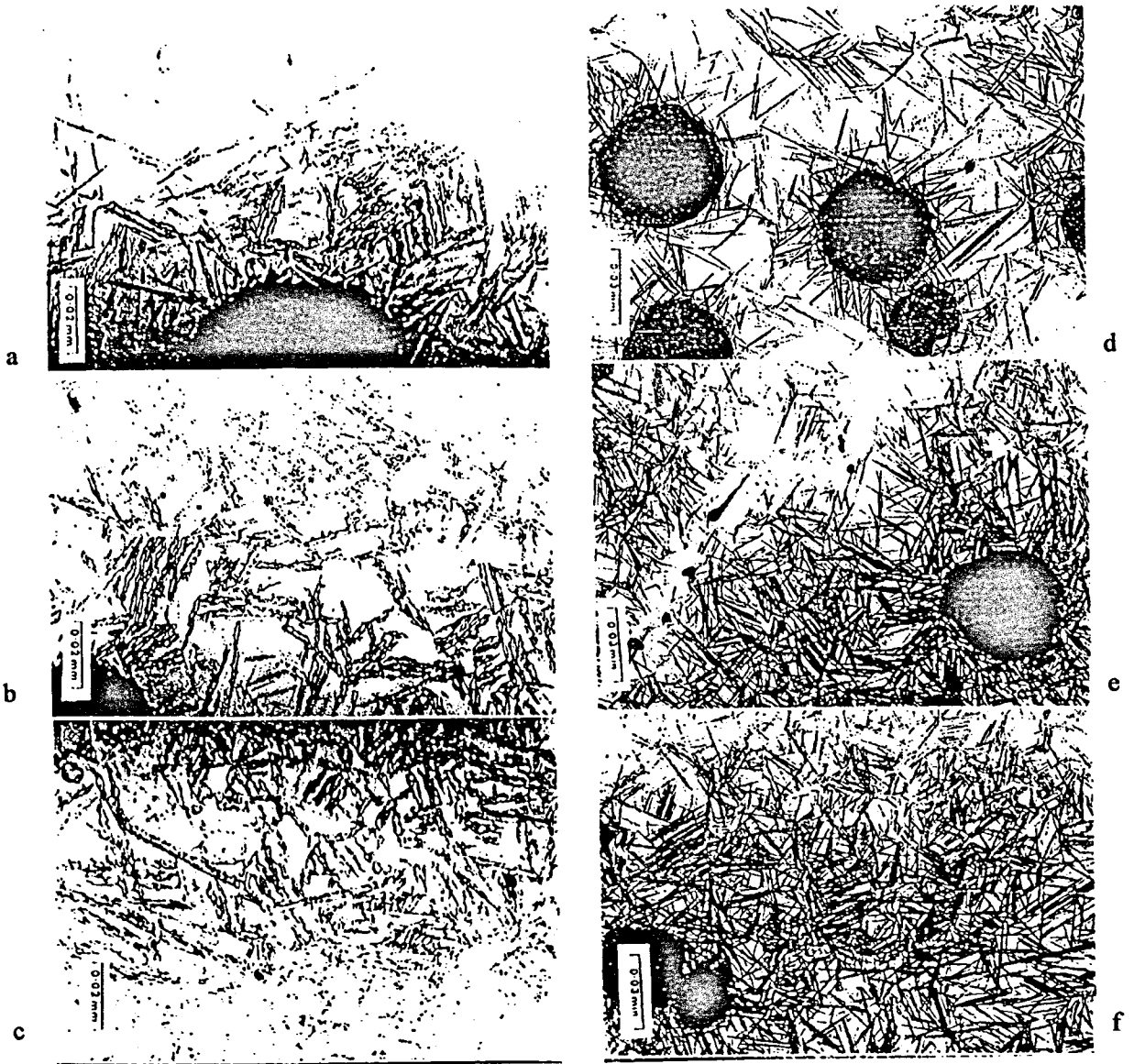
estabelecido entre o teor de C presente na austenite transformada, no final do 1º estágio da reacção de austêmpera às diferentes temperaturas de austêmpera (C_γ), e o teor de C presente na austenite mãe, no final do estágio de austenitização à temperatura previamente definida (C_γ^0); se $T_{A2} < T_{A1}$, então $\Delta C_2 > \Delta C_1$ porque $C_{\gamma 2} > C_{\gamma 1}$ e C_γ^0 é da mesma ordem de grandeza. Para uma temperatura de austenitização de 1066°C, a diminuição da temperatura de austêmpera de 371°C para 315°C foi acompanhada, ao fim de um tempo de estágio de 120 min, por uma redução da fracção ponderada de austenite na matriz ausferrítica de 0,60 para 0,46. No caso da temperatura de austenitização baixar para 900°C, os autores confirmaram que, para parâmetros idênticos de austêmpera, a fracção ponderada de austenite na matriz reduziu de 0,32 para 0,28.

Dos ensaios realizados é possível concluir que a diminuição da força impulsora com o aumento da temperatura de transformação isotérmica é o principal factor responsável pela ocorrência de microestruturas mais grosseiras, apresentando uma menor densidade de agulhas de ferrite na ausferrite, com aspecto de "penugem", a par de uma fracção ponderada mais elevada de austenite transformada (X_γ). Com efeito, apesar de uma difusividade mais elevada do C na austenite, a baixa densidade de núcleos de ferrite na matriz em vias de transformação, directamente relacionada com uma força impulsora reduzida, vai promover a obtenção de estruturas não homogéneas, caracterizadas pela presença frequente de zonas maciças de austenite não transformada ($X_{\gamma\gamma}$), praticamente isentas de agulhas de ferrite e identificadas, nas amostras atacadas com Nital, como zonas brancas de austenite. De notar que, embora a eficiência da operação de nucleação das partículas de ferrite na austenite varie na razão inversa da temperatura adoptada para a realização do estágio de austêmpera, o início da transformação será tanto mais antecipado quanto mais elevada for a referida temperatura. Por esta razão, para condições determinadas de composição da liga e parâmetros de austenitização, o aumento da temperatura de transformação isotérmica está sempre associado a tempos de estágio mais reduzidos.

Numa liga com 0,33% Cu, austenitizada a 900°C, durante cerca de 60 min, as figuras 33 e 34 mostram, para tempos de estágio até 5 min, a evolução da microestrutura para temperaturas de transformação isotérmica de 440°C e 300°C, respectivamente (Darwish *et al.*, 1993a). Como se constata, em qualquer situação, o processo de transformação avança rapidamente, nomeadamente nas zonas ricas em Si, à volta dos nódulos de grafite, mas, para a temperatura de transformação isotérmica de 440°C, a microestrutura observada é mais grosseira. De acordo com o esperado, para a temperatura de transformação isotérmica de 300°C, a densidade de agulhas finas de ferrite é mais elevada, encontrando-se mais uniformemente distribuídas na matriz. Com a diminuição da temperatura de austêmpera verifica-se que, ao fim de cerca de 5 min, a austenite retida na matriz deixa de apresentar o aspecto de blocos maciços, distribuindo-se sob a forma de plaquetas, entre as agulhas de ferrite acicular.

Para a mesma liga, a figura 35 mostra as diferenças verificadas ao nível da cinética de transformação da matriz, às temperaturas de transformação isotérmica de 300°C, 370°C e 440°C, avaliadas pelas principais variáveis metalúrgicas que definem a qualidade da matriz: fracção relativa de austenite rica em carbono presente na ausferrite (X_γ), teor de carbono da austenite enriquecida (C_γ) e percentagem de austenite não transformada presente na matriz ($X_{\gamma'}$). (Darwish *et al.*, 1993a). Qualquer que seja a temperatura adoptada para o estágio de transformação isotérmico, até certos limites, o aumento do tempo de estágio é acompanhado por um aumento simultâneo da fracção relativa de austenite presente na matriz ausferrítica (X_γ) e do teor de carbono da austenite enriquecida (C_γ), ao mesmo tempo que a percentagem de austenite não transformada presente na matriz ($X_{\gamma'}$) vai diminuindo. Para tempos de estágio superiores ao final do 1º estágio da reacção de austêmpera, as duas primeiras variáveis passam por um valor máximo, ou mantêm-se à volta de um patamar, mais ou menos extenso, antes de se verificar a sua diminuição gradual, enquanto a fracção de austenite não transformada estabiliza à volta de um valor mínimo. O início do 2º estágio da reacção de austêmpera é identificado pela quebra da fracção relativa de austenite presente na matriz ausferrítica (X_γ), enquanto o teor de carbono da austenite enriquecida (C_γ) diminui ligeiramente. A partir dos resultados da fracção ponderada de austenite transformada na ausferrite (X_γ) é possível concluir que, ao fim de cerca de 80 minutos de estágio à temperatura de 400°C, a microestrutura é totalmente constituída por ferrite e carbonetos, correspondente ao final do 2º estágio da reacção de austêmpera. Em contrapartida, para a temperatura de

transformação isotérmica de 300°C, ao fim desse tempo de estágio, o 1º estágio da reacção de austêmpera ainda não terminou.



Figuras 33 e 34 - Evolução da microestrutura de um nodular com 0,33%Cu, previamente austenitizado a 900°C, no decurso da reacção de austêmpera a diferentes temperaturas: a 440°C, à esquerda, ao fim de a) 0,5 min b) 2 min e c) 5 min e a 300°C, à direita, ao fim de d) 1 min, e) 3 min f) 5 min (Darwish *et al.*, 1993a).

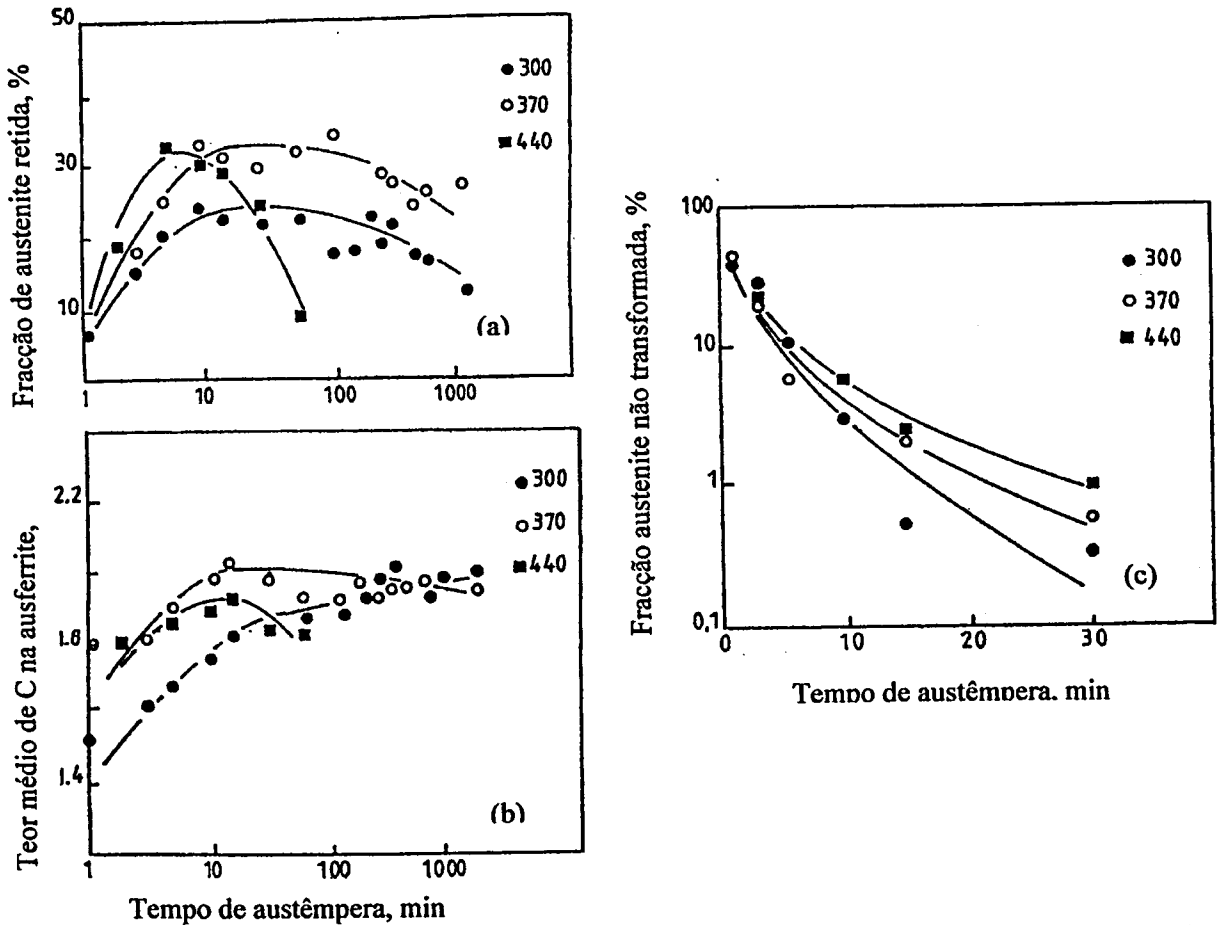


Figura 35 - Cinética de transformação da reacção de austêmpera às temperaturas de transformação isotérmicas de 300°C, 370°C e 440°C de uma liga com 0,33% de Cu, austenitizada a 900°C, durante 60 minutos: (a) - Fracção de austenite retida (X_γ) (b) - Teor médio de C (C_γ) (c) - Fracção volúmica de austenite não transformada ($X_{\gamma'}$) (Darwish et al., 1993a)

Na figura 35 (a), de salientar que, de acordo com o esperado, o aumento da temperatura de transformação isotérmica de 300°C para 440°C é acompanhado por um aumento da fracção relativa de austenite transformada (X_γ) no final do 1º estágio, passando de ~20% para ~30%, ao mesmo tempo que a curva de evolução de resultados passa a apresentar uma forma mais fechada: o ponto máximo assinala o tempo correspondente ao fim do 1º estágio da reacção de austêmpera, com passagem pronta ao 2º estágio da reacção de austêmpera. Pelo contrário, para as restantes temperaturas de transformação é possível identificar um patamar que define a janela do processo, no sentido em que, entre o fim do 1º estágio e o início do 2º, existe um

intervalo de tempo considerável em que não se verificam alterações significativas na constituição da ausferrite. A partir dos resultados do teor médio de C da austenite transformada (C_γ), indicados na figura 35 (b), é possível confirmar que, para a temperatura de transformação isotérmica de 440°C, a entrada em funcionamento do 2º estágio da reacção de austêmpera é igualmente identificada através da diminuição dos teores de C presente na austenite, o mesmo não se verificando para as temperaturas de transformação isotérmica mais reduzidas, com tendência para a manutenção ou aumentos ligeiros dos teores de C, ao fim de tempos de estágio superiores a 17h00. A figura 35 (c) mostra a influência da temperatura de transformação isotérmica na evolução da percentagem de austenite não transformada em função do tempo de estágio, directamente relacionada com a força impulsora para a realização do 1º estágio da reacção de austêmpera, inversamente proporcional à temperatura adoptada para a transformação.

I-1.2.3. Influência da composição química

Como já foi referido, o Si é o elemento de liga imprescindível para o mecanismo de transformação da reacção de austempera destinado ao fabrico dos ADIs, retardando a precipitação de carbonetos e permitindo a formação da ausferrite, essencialmente constituída por austenite estabilizada, rica em C, e ferrite sobressaturada em C. Tal resulta do facto do Si, quando adicionado às ligas binárias de Fe-C, diminuir a estabilidade dos carbonetos, retardando a sua precipitação, e aumentar a estabilidade da ferrite, alargando o domínio da ferrite e restringindo o domínio da austenite presentes no diagrama de equilíbrio (Nieswaag *et al.*, 1985, Mallia *et al.*, 1998b, Onsoien *et al.*, 1999). A figura 36 mostra, genericamente, a influência do Si na região trifásica do diagrama Fe-C-Si, constituída por austenite, ferrite e grafite. O efeito da adição de Si na evolução do teor de C da austenite, para teores de Si compreendidos entre 1% e 4%, está esquematicamente representada na figura 37.

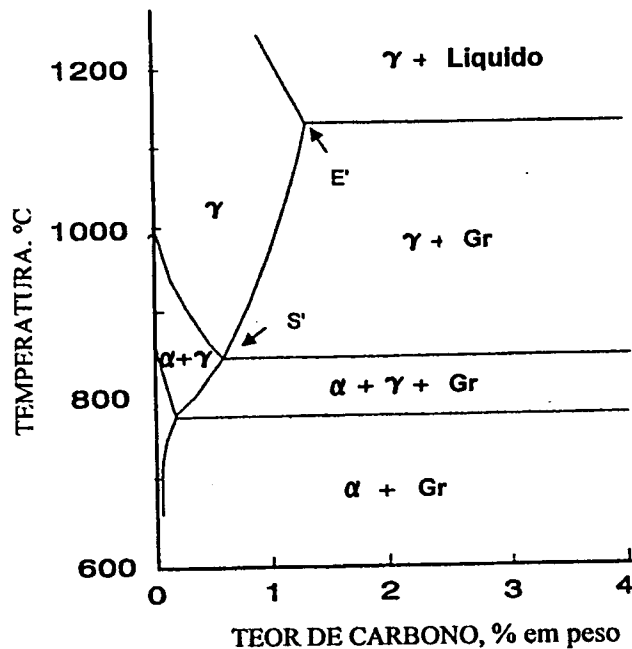


Figura 36 - Representação esquemática da influência do Si na região trifásica do diagrama Fe-C-Si, constituída por austenite, ferrite e grafite (Mallia *et al.*, 1998b).

Para prever a alteração dos pontos E' (solubilidade máxima de C na austenite) e S' (solubilidade máxima de C na ferrite), assinalados no diagrama Fe-C-Si da figura 36, em

função do teor de Si, outros autores (Nieswaag *et al.*, 1985) definiram as seguintes expressões para determinar a temperatura e o teor de C correspondentes a cada ponto:

$$\begin{aligned} T_E' &= 1153 + 2,4 (\%Si) & (^\circ C) & & T_S' &= 5,5 (\%Si + 1,1)^2 + 731,3 & (^\circ C) \\ C_E' &= 2,01 - 0,198 (\%Si) & (\%) & & C_S' &= 0,68 - 0,029 (\%Si) & (\%) \end{aligned}$$

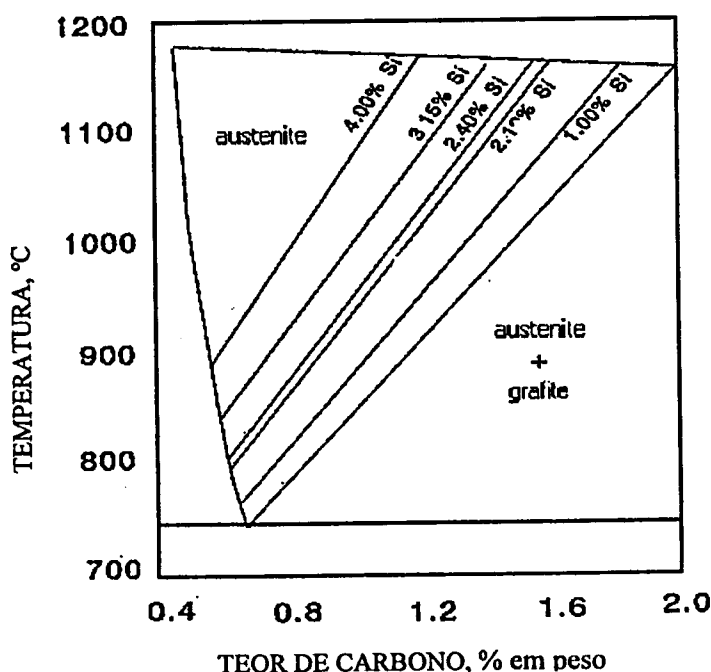


Figura 37 - Região austenítica do diagrama Fe-Si-C mostrando a influência de diferentes teores de Si no teor de C dissolvido na austenite (Mallia *et al.*, 1998b).

Para além do Si é normal a presença de um ou mais elementos de liga perlizantes, tais como o Cu, Ni, Mn e Mo, na composição do nodular destinado ao fabrico de ADIs, mesmo em peças cuja espessura de parede é inferior a 25 mm (Dodd, 1978, Voigt *et al.*, 1991, Dorazil, 1991). Tal resulta da necessidade de se assegurar que, na altura da austempera da matriz austenitizada até à temperatura de transformação isotérmica no domínio bainítico, não seja atravessado o nariz perlítico da curva TTT. Esta característica das ligas, a que vulgarmente se designa austemperabilidade, pode ser avaliada, para as condições de austempera adoptadas, pelo diâmetro máximo das peças a fabricar com uma composição específica, capaz de garantir a não ocorrência de perlite na ausferrite. Para se estimar o diâmetro crítico de ligas com composição distinta, tanto no que se refere à natureza como ao nível de adição dos elementos

de liga adicionados, Darwish *et al.*, (1993a) propõem, para as condições definidas de temperatura de austenitização (T_γ) e de austempera (T_A), a seguinte expressão empírica:

$$D_c = 124 C_\gamma^0 + 27(\%Si) + 22(\%Mn) + 16(\%Ni) + 25(\%Mo) - 1,68 \times 10^{-4} T_A^2 \\ + 12(\%Cu)(\%Ni) + 62(\%Cu)(\%Mn) + 88(\%Ni)(\%Mo) + 11(\%Mn)(\%Cu) \\ + 127(\%Mn)(\%Mo) - 20(\%Mn)(\%Ni) - 137 \quad (\text{mm})$$

em que C_γ^0 representa o teor de C na austenite mãe, após estágio à temperatura de austenitização T_γ , imediatamente antes da austempera. Para a determinação de C_γ^0 , o autor utiliza a equação proposta por Rundman *et al.*, (1982), já referida no capítulo I-2.2.1. ($C_\gamma^0 = T_\gamma/420 - 0,17(\%Si) - 0,95$). Mais recentemente, outros autores (Kazerooni *et al.*, 1997) propuseram uma relação que, para além do Si, contempla o efeito da presença dos diferentes elementos de liga perlitizantes no teor de C da austenite mãe (C_γ^0), no final do estágio à temperatura de austenitização (T_γ):

$$C_\gamma^0 = -0,435 + 0,335 \times 10^{-3} T_\gamma + 1,61 \times 10^{-6} T_\gamma^2 + 0,006(\%Mn) \\ - 0,11(\%Si) - 0,07(\%Ni) + 0,014(\%Cu) - 0,3(\%Mo) \quad (\%)$$

A título de exemplo podemos referir que, para uma composição de ferro nodular com 3,1%Si, 0,5%Mn e 1%Cu, sujeito a estágio de austenitização a 870°C e austemperado à temperatura de 370°C, o diâmetro crítico calculado tendo por base cada uma das relações indicadas para o cálculo de C_γ^0 é significativamente diferente, 46 e 65 mm, respectivamente.

A influência da composição da liga vazada na cinética da reacção de austempera versus microestrutura dos ADIs versus características mecânicas ensaiadas tem justificado um elevado número de trabalhos, utilizando elementos de liga distintos e taxas de adição também distintas (Moore *et al.*, 1987, Rouns *et al.*, 1987, Johansson, 1997, Bayati *et al.*, 1997, Ahmadabadi *et al.*, 1997, Kazerooni *et al.*, 1997, Yasdani *et al.*, 1999a,b). Na conferência internacional sobre ADIs realizada na Finlândia em 1997, Rundman sintetizou a importância da composição da liga vazada no processo de transformação da reacção de austempera pelo efeito determinante que exerce sobre a quantidade de C em equilíbrio na microestrutura do ferro nodular, em todos os estágios do processo de austempera, capaz de interferir na cinética

da reacção de austempera, na microestrutura e nas propriedades mecânicas ensaiadas. Neste sentido é necessário ter em conta que os diferentes elementos de liga promovem, por um lado, alterações específicas ao nível do diagrama de equilíbrio metaestável das ligas ternárias de Fe-C-Si e, por outro, determinam a natureza e a intensidade das microsegregações presentes ao longo da matriz do ferro nodular. Consequentemente, as alterações de composição a que se associam aumentos do gradiente de C ($\Delta C = C_\gamma - C_\gamma^0$), resultantes, quer da minimização do teor de C presente na austenite mãe, após estágio de austenitização (C_γ^0), quer da maximização do teor de C presente na austenite transformada, rica em C (C_γ), aumentam a velocidade de transformação e de desenvolvimento das agulhas de ferrite, contribuindo para a formação de microestruturas mais uniformes e para optimização das características mecânicas ensaiadas; pelo contrário, para os mesmos parâmetros de austenitização e de austempera, alterações de composição que promovam a diminuição do gradiente de C são responsáveis por cinéticas de transformação mais reduzidas, a que se associam microestruturas menos uniformes, responsáveis pela deterioração das características mecânicas ensaiadas.

Influência no diagrama de equilíbrio

Nas figuras 38 e 39 estão assinaladas, de forma esquemática, as alterações previstas no diagrama de equilíbrio das ligas de Fe-C-Si, resultantes de diferentes níveis de adição de Si e de Mn, no pressuposto de haver uma distribuição uniforme dos elementos de liga na matriz (Rundman, 1997). O aumento do teor de Si faz baixar o teor de C em equilíbrio na matriz austenitizada, ao mesmo tempo que aumenta a temperatura crítica superior, abaixo da qual a ferrite é estável, pelo contrário, o aumento do teor de Mn é responsável por um acréscimo do teor de C em equilíbrio na matriz austenitizada, ao mesmo tempo que faz baixar a temperatura crítica superior, abaixo da qual a ferrite é estável. Estudos de cinética de transformação realizados por Rouns *et al.*, (1987) envolvendo 13 ligas distintas, contendo teores distintos de Mn, Mo, Ni e Si, permitiram confirmar que o impacto do teor de Mn nos resultados de ΔC ($\Delta C = C_\gamma - C_\gamma^0$) é superior ao do Mo, o mesmo acontecendo em relação aos efeitos produzidos pelos restantes elementos. Para as combinações indicadas de temperatura de austenitização (871°C e 927°C) e de (371°C e 316°C), as figuras 39 e 40 mostram as diferenças analisadas nos resultados de ΔC em função do nível de adição de Mn e de Mo. Uma vez que todos os elementos, incluindo o Mn, diminuem a solubilidade máxima do C na matriz ausferrítica, a

diminuição rápida de ΔC com o teor de Mn é devida ao aumento significativo do teor de C na austenite mãe (C^γ), no final do estágio de austenitização.

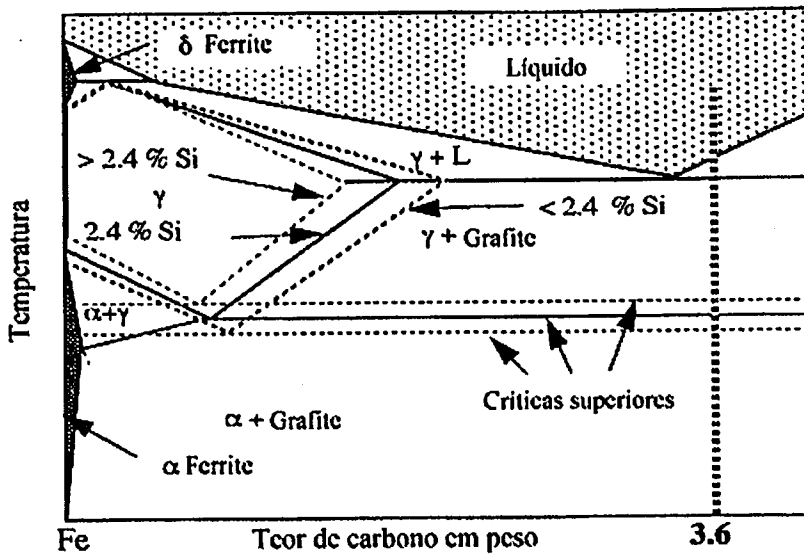


Figura 38 – Cortes esquemáticos no diagrama Fe-C-Si para teores distintos de Si, no sentido de ilustrar o efeito do Si sobre a linha de solubilidade $\gamma / \gamma + Gr$ e temperatura crítica superior (Rundman, 1997).

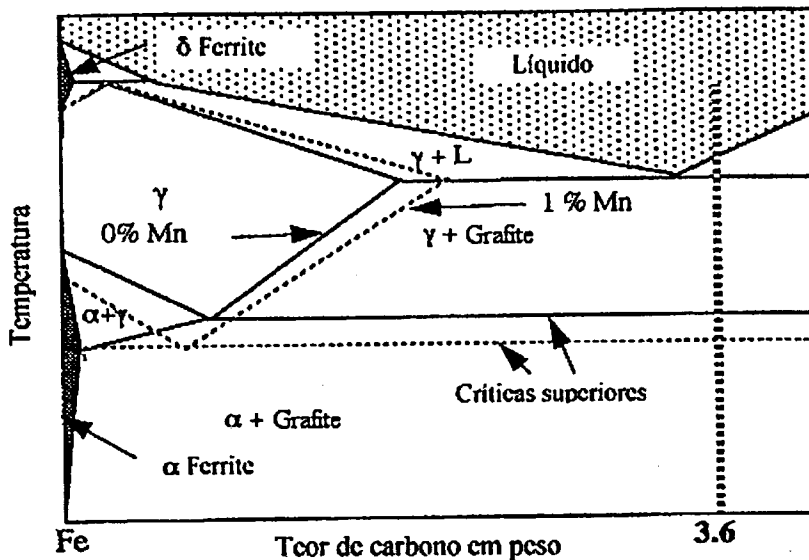


Figura 39 – Cortes esquemáticos no diagrama Fe-C-Si para teores de Mn de 0 e 1% no sentido de mostrar o efeito do Mn na linha de solubilidade $\gamma / \gamma + Gr$ e na temperatura crítica superior (Rundman, 1997).

Esta é a razão da limitação normalmente sugerida pela literatura para adições de Mn até teores da ordem de 0,3%, estabelecendo uma adição da ordem de 0,5%Mn como limite máximo aceitável (Rouns *et al.*, 1984, Kovacs, 1991). Para o Mo, o efeito é diferente, no sentido em que, nomeadamente no caso de temperaturas de austenitização mais elevadas se verifica um aumento da cinética da reacção de austempera, ao mesmo tempo que aumenta a temperatura crítica superior. Apesar disso, devido à tendência do Mo para formar carbonetos interdendríticos, os mesmos autores sugerem a sua utilização dentro do intervalo 0.2%-0.3%Mo.

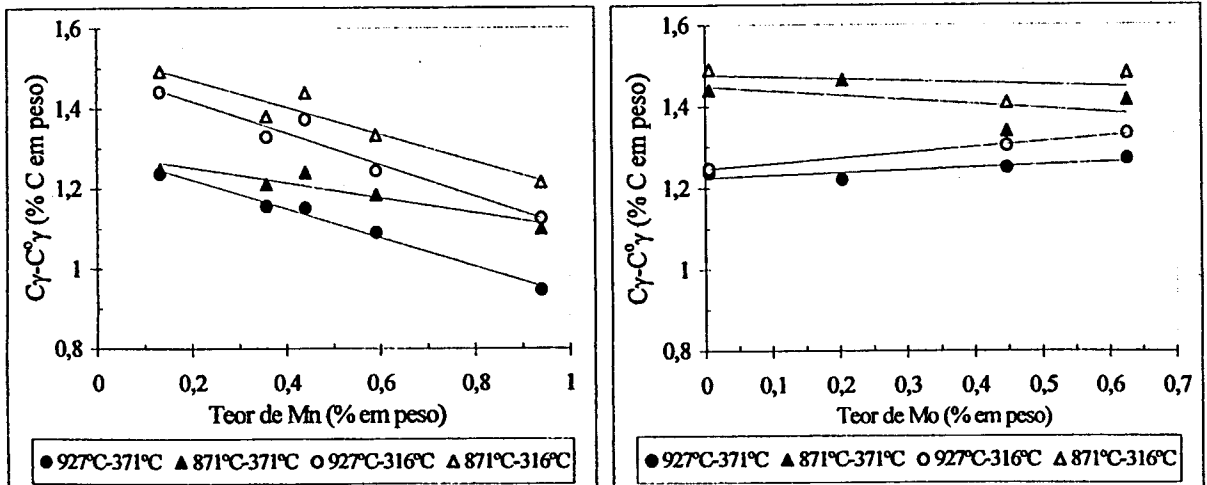


Figura 40 e 41 – Evolução do parâmetro de ΔC ($\Delta C = C_\gamma - C_\gamma^0$) em função do teor de Mn (à esquerda) e do teor de Mo (à direita), para as quatro combinações de T_γ e T_A (Rouns *et al.*, 1987).

Em relação ao Si os autores verificaram que, para uma temperatura de austenitização de 927°C e de austempera de 371°C, o aumento de 1,34% para 2,29% é acompanhado por uma diminuição simultânea de C_γ^0 (passa de 0,95% para 0,82%) e de C_γ (passa de 2,04% para 1,91%), de que resulta um valor idêntico de ΔC (1,09%). O Ni favorece a cinética da reacção de austempera, ao mesmo tempo que contribui para o abaixamento da temperatura crítica superior. Os autores atribuem ao Cu um efeito semelhante ao do Ni.

Influência no grau de heterogeneidade através das células eutéticas

Estudos de microanálise (Schissler *et al.*, 1985, Chobaut *et al.*, 1988, Santos *et al.*, 1991, Schissler *et al.*, 1991, Rundman, 1997, Bayati *et al.*, 1997, Owhadi *et al.*, 1997) têm

confirmado a heterogeneidade da matriz dos ferros fundidos nodulares, intrinsecamente relacionada com o processo de solidificação do metal vazado, a que já nos referimos. De acordo com o modelo proposto por Scheil em 1953, mais tarde confirmado por Morrogh (1961), a solidificação do ferro nodular tem início com a nucleação e desenvolvimento ulterior dos nódulos de grafite no seio do metal líquido, a que seguirá a formação de uma camada de austenite à volta dos nódulos de grafite. No final, a estrutura será constituída por células eutéticas unitárias, nas quais, as primeiras zonas solidificadas ficam localizadas junto da interface nódulo de grafite / matriz, enquanto as últimas zonas a solidificar se situam nas proximidades das fronteiras das células. Como vimos os elementos de liga grafitizantes (Si, Cu e Ni), concentram-se, preferencialmente, nas primeiras zonas a solidificar; enquanto o C e os elementos de liga carburígenos (Mn e Mo) se concentram, preferencialmente, nas últimas zonas a solidificar.

A severidade de microsegregação dos diferentes elementos de liga é normalmente definida pelo coeficiente de distribuição $K_o(X)$, determinado pela relação (Moore *et al.*, 1985, Owhadi *et al.*, 1997):

$$K_o(X) = C_s(X) / C_i(X)$$

em que: $C_s(X)$ é o teor do elemento X na área adjacente ao nódulo de grafite e $C_i(X)$ é o teor do elemento X nas regiões intercelulares.

No quadro 7 estão registados os coeficiente de distribuição $K_o(X)$ dos diferentes elementos de liga, estimados por vários autores (cf. Rundman, 1997).

De notar que os coeficientes de distribuição determinam, não só, a quantidade mas também a direcção da microsegregação. Para os elementos grafitizantes $K_o(X) > 1$, enquanto para os elementos carburígenos $K_o(X) < 1$.

Quadro 7

Coeficientes de distribuição $K_o(X)$, segundo vários autores (Rundman, 1997)

Autores	Coeficiente de distribuição $K_o(X)$					
	Mn	Cu	Cr	Mo	Ni	Si
Morita and Tanaka	0,75	1,5	0,6	0,4	1,3	1,17
Kagawa and Okamoto	0,7		0,5		1,4	1,5
Boen and Weinberg	0,7	1,37	0,6	0,26	1,23	1,09
Hamid Ali and Elliot	0,71	1,25		0,2		1,25
Michigan Technological University *	0,75					1,15
Michigan Technological University **	0,85	1,297				1,129
Michigan Technological University ***	0,75					1,17

Composição das ligas estudadas na MTU (Michigan Technological University):

* 2.21 %Si 0.03%Mn 0.035%Cu 0.07%Ni 0.003%Mo

** 2.47 %Si 0.13%Mn 0.48%Cu 0.04%Ni 0.0.0%Mo

*** 2.53 %Si 0.97%Mn

Os resultados dos ensaios de microanálise realizados por vários autores (Schissler *et al.*, 1985, Bak *et al.*, 1988, Chobaut *et al.*, 1988) apontam no sentido das células eutéticas serem constituídas por três zonas distintas:

zona I → situada próximo da interface com a grafite, apresenta os teores mais elevados de Si, Ni e Cu; ao mesmo tempo que o teor de Mn passa por um mínimo; corresponde à primeira porção de líquido a solidificar;

zona III → situada junto da fronteira das células eutéticas, apresenta os teores mais elevados de C, Mn e Mo, ao mesmo tempo que o teor de Si passa por um mínimo; corresponde à última porção de líquido a solidificar;

zona II → é a zona mais extensa, posicionada entre as duas anteriores, apresentando um teor de silício praticamente constante;

A figura 42 mostra a distribuição dos elementos Si e Mn no interior da célula eutética e através da fronteira da célula para duas ligas de composição distinta, a saber:

A - 3,4C / 2,46Si / 0,08Mn

D - 3,4C / 3,02Si / 1Mn

Na altura da reacção de austempera, o gradiente de C (ΔC) estabelecido em cada uma destas zonas, função da composição química localizada e do diagrama de equilíbrio metaestável correspondente, será necessariamente diferente: máximo na zona I e mínimo na zona III. Tal significa que, tanto ao nível das células eutéticas, como da estrutura global, a reacção de austempera segue a mesma orientação do processo de solidificação, isto é, as primeiras zonas a solidificar são as que terminam mais prontamente a reacção de austempera e vice-versa. Para condições determinadas de composição da liga, T_f e T_A , a optimização das características mecânicas dos ADIs está sempre associada a tempos de estágio dentro da janela do processo, de tal forma que o 1º estágio da reacção de austempera possa estar concluído nas fronteiras das células (zona III), sem que o 2º estágio tenha avançado nas regiões próximas da interface nódulos /matriz (zona I).

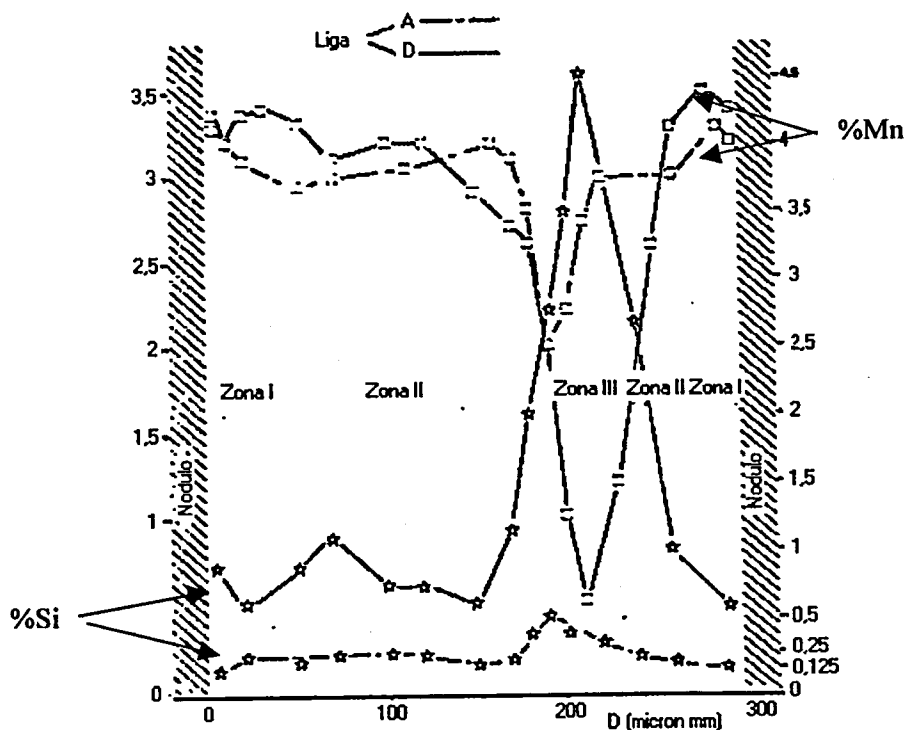


Figura 42 - Distribuição dos elementos Si e Mn no interior da célula eutética e através da fronteira da célula (Chobaut *et al.*, 1988).

Trabalhos publicados têm demonstrado que os tempos mais adequados para o fim do 1º estágio e início do 2º estágio, que definem a janela do processo, embora variando com a

temperatura de transformação isotérmica T_A e com a temperatura de austenitização T_γ , são específicos das ligas utilizadas (Darwish *et al.*, 1993a,b, H.Bayati, 1997, H.Bayati, 1997).

De referir que, para os parâmetros de austenitização (T_γ e t_γ) normalmente utilizadas só o C é sujeito a uma redistribuição apreciável na matriz. Por exemplo, numa liga de nodular com 3,15%Si e 0,22%Mn só ao fim de um estágio de 20 horas à T_γ de 900°C fica assegurada a redistribuição do teor de Si na matriz (Yeung *et al.*, 1999).

I-3. Ciclo térmico e procedimentos de austêmpera

O ciclo completo do tratamento térmico de austêmpera de ligas ferrosas, incluindo o 1º e o 2º estágio da reacção de austêmpera e assinalando as fases críticas do processo, está esquematicamente representado na figura seguinte:

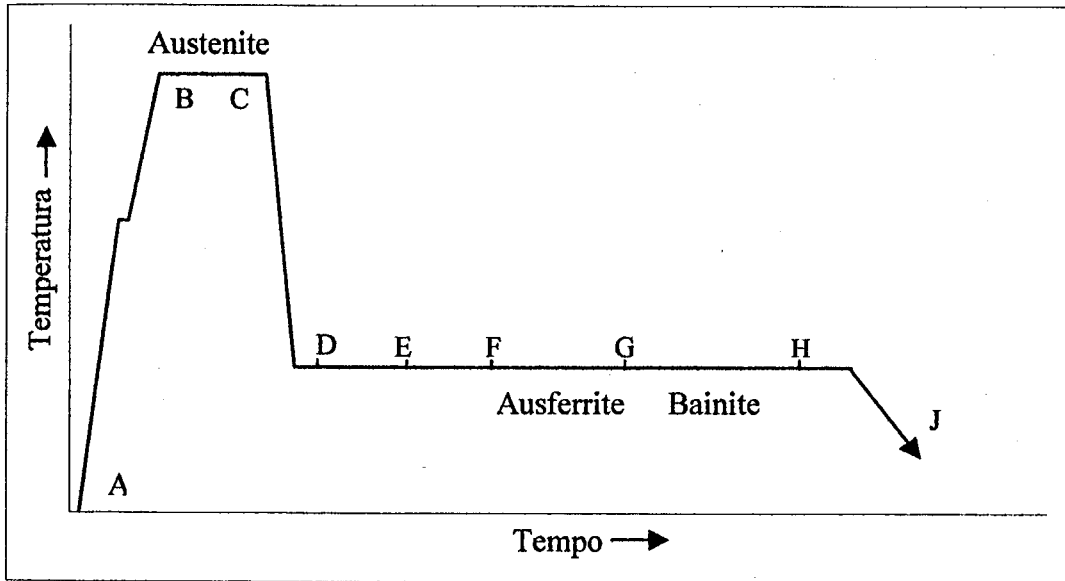


Figura 43 - Ciclo completo de austêmpera, destacando as várias fases: AB-aquecimento, BC-austenitização, CD-austêmpera, DE-incubação da reacção de austêmpera, EF-nucleação e desenvolvimento inicial da ferrite, FG-desenvolvimento da ausferrite, GH-formação da bainite e HJ-arrefecimento em água (adaptado de Kovacs, 1996).

A produção de peças em ADI ou noutras ligas ferrosas austemperadas de alto teor em silício, tais como ferro cinzento, ferro vermicular ou aço, passa necessariamente pela interrupção do patamar de transformação isotérmica à temperatura bainítica, ao fim de um tempo de estágio pré determinado, a que se atribui a melhor combinação de propriedades mecânicas, representado no gráfico pelo ponto G (Jenkins *et al.*, 1990, Rundman, 1991, Kovacs, 1991, 1996).

Seguidamente, apresentam-se os objectivos metalúrgicos previstos em cada uma das fases de tratamento térmico, representadas pelos segmentos de A-B até G-H, incluindo, sempre que se justifique, parâmetros específicos ou intervalos típicos de trabalho, referidos na literatura:

Segmento A-B As peças são aquecidas até à temperatura de austenitização, normalmente situada dentro do intervalo de temperaturas 840°C-950°C (temperaturas inferiores, até 800°C, também são referidas na literatura). A velocidade de aquecimento, desde que não ultrapasse o limiar de desenvolvimento de tensões de origem térmica, capaz de originar deformações das peças ou fissuras, tem efeito reduzido ou nulo nas propriedades mecânicas do ADI. Em muitas situações as peças são sujeitas a um estágio de aquecimento intermédio, a cerca de 600°C. A temperatura de austenitização aconselhada é ditada pela composição química e segregação de elementos de liga na matriz, podendo interferir, de forma significativa, nos resultados finais.

Segmento B-C Estágio à temperatura de austenitização para decomposição dos constituintes da matriz original, constituída por ferrite e/ou perlite, em austenite enriquecida em C. O tempo de estágio deve ser suficiente para assegurar, não só a transformação dos microconstituintes originais, mas também o enriquecimento posterior da austenite em C, até teores dentro do intervalo 0,6%-0,8%C. O tempo de permanência deve ser estipulado no pressuposto de satisfazer o tempo mínimo necessário à obtenção da referida solução sólida intersticial de C na austenite, função primordial da temperatura de estágio adoptada, massividade das peças a tratar, constituição da matriz original e ainda da densidade de nódulos. Os tempos de estágio indicados na literatura variam normalmente entre 00h15 e 02h00. Tempos excessivos podem originar aumento do tamanho de grão, pelo que são de evitar.

Segmento C-D Austêmpera até à temperatura de transformação isotérmica no domínio bainítico (230°C-450°C). A eficiência do banho de austêmpera, normalmente constituído por sais à base de nitritos e nitratos, é medida não só pela capacidade de extracção do calor das peças, evitando a ocorrência de perlite, no momento da austêmpera, como pela rapidez de uniformização da temperatura em qualquer ponto das peças mergulhadas.

A temperatura do banho de austêmpera deve ser mantida dentro do intervalo máximo de $\pm 5^{\circ}\text{C}$ e o seu volume deve ser tal que torne desprezável o aumento da temperatura do banho, na altura da têmpera.

Segmento D-E Nesta fase dá-se a incubação da reacção de austêmpera. Convirá referir que se trata de uma meta a atingir e não propriamente de uma fase a controlar, tendo em vista a minimização dos gradientes de temperatura, em relação à temperatura de transformação isotérmica previstas, ao fim de um curto intervalo de tempo. Se tal não acontecer, as cinéticas da reacção de austêmpera serão distintas, de que irão resultar microestruturas e características mecânica também distintas.

Segmento E-F Trata-se igualmente de uma meta a atingir que representa o período de nucleação e crescimento da ferrite através da matriz austenítica saturada em C. Tanto a nucleação das agulhas de ferrite, como o seu desenvolvimento ulterior para o interior da matriz, são acompanhados pela rejeição de átomos de C para a austenite envolvente. No final desta etapa prevê-se uma percentagem já considerável de C em solução sólida na austenite (1,2%-1,6%) tornado-a metaestável à temperatura ambiente.

A densidade de núcleos estáveis de ferrite formados através da matriz austenitizada varia na razão inversa da temperatura de estágio. Temperaturas de transformação situadas na metade inferior do intervalo estipulado (260-450°C), conduzem a estruturas de morfologia mais fina, a que se associa uma maior densidade de plaquetas de ferrite dispersas na matriz, de alta resistência mecânica e ao desgaste. Pelo contrário, temperaturas de transformação mais elevadas conduzem a estruturas mais grosseiras e menos resistentes, aconselháveis sempre que os requisitos de resistência ao impacto e ductilidade sejam considerados críticos.

Segmento F-G Nesta fase prossegue o desenvolvimento dos grãos de ferrite e o consequente enriquecimento em C da austenite envolvente, formando a ausferrite. No final, o teor de C esperado na austenite deve oscilar entre 1,8% e 2,2%, o que faz com que a temperatura de transformação M_s seja alterada para valores suficientemente baixos e a austenite torna-se praticamente estável à temperatura ambiente.

Nesta fase, para temperaturas de transformação no domínio bainítico inferior, a que se associam baixas velocidades de difusão de carbono na austenite e reduzida aptidão da austenite para dissolver carbono, é normal a nucleação e precipitação de carbonetos e no interior da ferrite (Schissler *et al.*, 1985, Rouns *et al.*, 1987).

Em termos funcionais, o tempo de estágio, isto é, a duração do patamar de transformação isotérmica do 1º estágio da reacção de austêmpera, é representado por um único segmento, somatório dos três segmentos parcelares **DE**, **EF** e **FG**. A interrupção do ciclo de tratamento térmico e o arrefecimento das peças até à temperatura ambiente são normalmente assegurados por uma operação suplementar de mergulho em água, que simultaneamente, assegura a limpeza dos sais agarrados às peças.

O tempo de estágio é um factor crítico a ajustar, função da temperatura adoptada para o estágio de transformação isotérmica e da composição química da liga vazada. A sua definição, dentro de um intervalo aceitável, exige, ou a realização de um estudo exaustivo das características de tracção em função do tempo de estágio, ou então, a realização de ensaios laboratoriais, do tipo de ensaios dilatométricos, microscopia óptica, dureza e difracção de raios-X.

Variação da temperatura de transformação isotérmica entre 400°C e 260°C é suficiente para a obtenção dos cinco graus de ADI definidos na norma ASTM A 897-90.

Segmento G-H Na eventualidade da duração do estágio ultrapassar o tempo limite, representado pelo ponto G, a austenite enriquecida em carbono inicia a sua decomposição nos constituintes metalurgicamente mais estáveis: ferrite e carbonetos ϵ . Esta transformação, correspondente ao 2º estágio da reacção de austêmpera, ocorre por mecanismo de nucleação e crescimento de ferrite e carbonetos na austenite enriquecida em carbono, sendo particularmente nefasta para a ductilidade do material tratado. No final da transformação obtém-se bainite clássica.

Para além dos parâmetros de tratamento térmico - temperatura e tempo de austenitização (T_y e t_y) e temperatura e tempo de transformação isotérmica (T_A e t_A) - as condições técnicas de realização do ciclo térmico, nomeadamente no que se refere à atmosfera do forno de austenitização, condições de transferência das peças e banho de têmpera, podem interferir, de forma significativa, no sucesso do tratamento térmico, avaliado através da consecução das propriedades mecânicas e tecnológicas dentro do esperado e com resultados consistentes. Com efeito, procedimentos de austêmpera distintos, nomeadamente no que se refere às condições de transferência das peças até ao banho de têmpera, vão conduzir a necessidades

distintas de elementos perlitizantes, com capacidade para assegurar a temperabilidade da liga, muitas vezes responsáveis por alterações significativas ao nível dos parâmetros de tratamento térmico mais adequados. A natureza da atmosfera do forno de austenitização é determinante para a manutenção do teor de carbono junto da superfície e obtenção de estruturas finas e homogéneas, através das diferentes secções.

No que respeita às condições mais comuns de realização do tratamento térmico de austêmpera, tal como recomendado no Metals Handbook (Jenkins *et al.*, 1990, Keough, 1991, Keough *et al.*, 1995), o estágio à temperatura de austenitização deve ser realizado em forno de atmosfera controlada, enquanto o estágio de transformação isotérmica é normalmente realizado em forno de banho de sais, à base de nitritos e nitratos. As vantagens normalmente associadas à utilização dos sais estão relacionadas com os baixos valores de viscosidade que apresentam, em toda a gama de trabalho, próximos da viscosidade da água à temperatura ambiente, e ainda, a sua total solubilidade em água, que se traduz numa capacidade para assegurar transferências de calor, suficientemente rápidas, a par da facilidade de condução da operação de têmpera. No sentido de aumentar a severidade de têmpera dos sais, e consequentemente, melhorar a eficiência das fases de incubação e germinação da ferrite na austenite mãe, alguns especialistas sugerem a adição de uma certa percentagem de água aos sais, enquanto outros sugerem um ajuste inicial controlado da temperatura do banho, abaixo da temperatura prevista para a realização do estágio. Esta foi a solução adoptada na instalação mais recente da JOT-Companies Ltd da Finlândia, que obriga a um arrefecimento forçado do banho, por agitação, a menos 10 a 20°C do patamar estipulado, antes da entrada das cargas no banho de têmpera. A literatura refere ainda a possibilidade de aplicação da técnica de tempera em óleo, aquecido a uma temperatura próxima de 235°C, a que se segue o patamar da reacção de austêmpera, à temperatura desejada, em forno de ar circulante (Dorozil *et al.*, 1991).

H. Bayati *et al* (1995, 1997) publicaram os resultados de um tratamento de austêmpera não convencional que consiste na realização de um estágio duplo de transformação isotérmica a diferentes temperaturas, com o objectivo de desenvolver uma ausferrite típica da bainite superior, no interior das células eutécticas, a par de uma estrutura de bainite inferior nas regiões intercelulares, com o desenvolvimento mínimo do 2º estágio da reacção de austêmpera através das células eutécticas. Partindo de um ferro nodular ligado 0,67%Mn / 0,25%Mo / 0,25%Cu, o tratamento consistiu em prosseguir a reacção de austêmpera para além do estágio convencional

a 400°C-120min., utilizando uma temperatura de transformação do domínio bainítico inferior, concretamente 285°C. Os resultados comparativos de caracterização da estrutura (microestrutura, X_γ , C_γ^A , X_{Mn} e detecção de carbonetos), permitiram confirmar, no material sujeito ao estágio suplementar, uma evolução da reacção de austêmpera através das áreas brancas de austenite não transformada, associadas às regiões das fronteiras das células eutéticas, sem que o 2º estágio da reacção de austêmpera tenha avançado no interior das referidas células. A realização do estágio duplo de austêmpera introduziu melhorias consideráveis nos resultados da tensão de rotura à tracção, extensão após rotura e resistência ao impacto, que passaram de 770MPa, 2,5% e 40J para 970MPa, 7,5% e 150J, respectivamente.

No que se refere aos meios utilizados para o aquecimento das peças até à temperatura de austenitização, têmpera e transformação isotérmica, Schissler et al têm desenvolvido esforços no sentido de utilizar as potencialidades da tecnologia do leito fluidizado, que, em relação ao banho de sais, apresenta reconhecidas vantagens ecológicas (Schissler *et al.*, 1984, 1985, 1993, Fargues *et al.*, 1985, Bak *et al.*, 1988). Os trabalhos mais recentes dão conta da aplicação da tecnologia a uma instalação compreendendo três fornos, com diferentes veículos de suspensão das partículas refractárias: gás neutro (forno de austenitização), ar frio (tanque de tempera) e ar aquecido (forno de transformação isotérmica). Na altura da têmpera, a capacidade de arrefecimento e uniformização da temperatura das peças é limitada, o que constitui um ponto fraco deste procedimento, restringindo o tratamento a peças com espessura máxima da ordem de 10mm.

A necessidade de melhorar a competitividade dos ADI em relação aos produtos tradicionais fabricados em aço forjado, construção soldada ou outros, tem motivado, há mais de uma década, a realização de vários programas de pesquisa tecnológica (Janowak *et al.*, 1983, Schissler *et al.*, 1985, Magalhães, 1986). O objectivo comum destes programas é desenvolver uma metodologia para o tratamento térmico de austêmpera, capaz de aproveitar fontes de calor disponíveis nas próprias fundições, assegurando ciclos produtivos mais curtos, consumos energéticos mais baixos e necessidades limitadas em equipamentos de tratamento térmico. Janowak *et al.*, (1983) publicaram os resultados de um tratamento térmico de austêmpera que consiste na interrupção controlada do processo de arrefecimento das peças saídas do vazamento a cerca de 870°C, arrefecimento posterior ao ar livre, até uma temperatura próxima da temperatura de transformação isotérmica, seguida de um estágio no seio da areia de moldação

ainda quente. Durante o estágio de duas horas, a temperatura das peças passou de 370°C para 345°C. Para os ensaios foram vazadas moldações de areia verde de blocos em Y de 25mm, em ferro fundido nodular ligado 1,5%Ni / 1%Cu / 0,3%Mo. Os resultados obtidos em comparação com os dos ciclos clássicos foram considerados animadores. De referir que as diferenças analisadas para as características mecânicas são, no mínimo, peculiares: a resistência à tracção diminuiu (de 972MPa, no ciclo clássico, para 876MPa, no ciclo económico), a tensão limite convencional de proporcionalidade a 0.2% aumentou (455 MPa para 503 MPa) e o alongamento praticamente não sofreu alteração (8,1% e 7,9%).

Na mesma linha de investigação, Schissler *et al.*, (1985) estudaram a exequibilidade de três tipos de areia - areia verde, areia auto-secativa e areia obtida pelo processo Croning - quando associados à realização de ciclos económicos. Concretamente, foram estudadas as seguintes modalidades: estágio de transformação isotérmica após desmoldação (900°C-1000°C), estágio após reequilíbrio térmico das peças à temperatura de austenitização (1000°C) e ainda estágio de uma hora à temperatura de austenitização, antecedendo o patamar de transformação isotérmica. Para os ensaios foram vazados tarugos cilíndricos $\phi 18$ e $\phi 80$ em ferro nodular ligado 2,5%Ni / 0,5%Mo e foram utilizados fornos de leito fluidizado. Os estudos de profundidade de têmpera em água confirmaram que o material desmoldado a quente e sujeito a estágio de uma hora à temperatura de austenitização de 1000°C, antecedendo o patamar de transformação isotérmica, apresenta as melhores características de temperabilidade, confirmados através dos ensaios de microanálise dos elementos C, Si e Mn. Da análise das diferentes microestruturas foi constatada a existência de áreas não transformadas nas fronteiras das células eutécticas, com carbonetos de solidificação, atribuídas ao alto nível da adição de molibdénio. No que respeita às características mecânicas, os resultados foram considerados animadores já que as diferenças constatadas não foram consideradas exageradas. A título de exemplo, para uma temperatura de transformação isotérmica de 360°C, no material correspondente aos tarugos $\phi 18$ sujeito a ciclo clássico, os valores ensaiados para a tensão de rotura à tracção, tensão limite convencional de proporcionalidade a 0.2% e alongamento foram 1082MPa, 678MPa e 9%; no caso dos ciclos económicos em que a reacção de austêmpera foi realizada imediatamente após a desmoldação a quente, ou após reequilíbrio térmico à temperatura de austenitização, os resultados obtidos foram, respectivamente - 994 MPa, 744MPa e 6,5%; por último, a realização de um reaquecimento até à temperatura de austenitização, seguido de um estágio de uma hora, foi acompanhada dos seguintes resultados 1024MPa, 705MPa e 8%. Os autores concluíram que,

através de um controlo efectivo do processo e ainda através da selecção criteriosa da composição química da liga vazada, será possível melhorar os resultados dos tratamentos económicos. De notar que, também neste caso, o aumento da tensão de rotura à tracção é acompanhado por uma diminuição da tensão limite convencional de proporcionalidade a 0,2%.

Por ocasião do 53º congresso mundial de fundição realizado em Praga em 1986, o professor Barbedo de Magalhães apresentou os resultados de um projecto nacional de desenvolvimento industrial, no âmbito do vazamento de ferros fundidos em coquilha e dos ciclos económicos de tratamento térmico (Magalhães, 1986). O processo, consistindo na realização do estágio de austêmpera isotérmica em banho de sais, das peças naturalmente limpas vazadas em coquilha (a menos que sejam utilizados machos de areia) e desmoldadas a temperatura controlada, pouco tempo depois da operação de vazamento, combina as vantagens metalúrgicas normalmente atribuídas ao vazamento em coquilha, relativas à elevada densidade de nodulos de grafite na matriz do ferro nodular, de dimensões reduzidas, com as dos ferros fundidos bainíticos vazados em areia, permitindo a obtenção de peças praticamente prontas, ao fim de pouco tempo decorrido após a operação de vazamento. O autor realçou a importância da obtenção de estruturas as-cast, isentas de ledeburite, o que passou a ser possível graças, não só, à utilização de inoculantes muito potentes, como à técnica de aplicação, que consiste na sopragem do inoculante no jacto de metal líquido. Para o estudo das microestruturas bainíticas foi vazado ferro nodular não-ligado e ligado ao Mo (0,25% a 0,5%) e ao Ni (1,0% a 1,5%) numa coquilha de tarugos cilíndricos de diferentes diâmetros. O autor refere que, no conjunto dos ensaios realizados, as propriedades mecânicas mais interessantes foram obtidas para o caso de um ferro nodular ligado com 0,5%Mo / 1,5%Ni, austêmperado a 425°C e sujeito a um estágio de 2h15min., em que foram obtidos os seguintes resultados: 1050MPa de tensão de rotura à tracção e 2,6% de alongamento. O referido procedimento mereceu o registo de patente nacional, sob a designação de “Processo de produção de ferros fundidos bainíticos por austêmpera directa” (Magalhães, 1994).

Da análise global dos resultados dos ensaios de tracção dos ADIs obtidos por métodos distintos de austêmpera directa (banho de sais e leito fluidizado), das peças acabadas de vazar em moldações de areia e em coquilha e desmoldadas a uma temperatura suficientemente elevada do domínio austenítico, é possível constatar que, de um modo geral, estão aquém dos requisitos mínimos estipulados pela norma ASTM 897, nomeadamente no que se refere aos



graus de mais baixa resistência mecânica 850/550/10 e 1050/700/7. Contudo, tendo em consideração os resultados igualmente publicados para os ADIs obtidos a partir do ciclo térmico convencional, somos levados a concluir que a situação não é significativamente diferente da anterior, pelo que, o tratamento térmico de austêmpera directa não pode ser directamente responsável pelo baixo nível das características mecânicas ensaiadas. Com efeito, nos resultados apresentados por Janowak *et al.*, (1983), a extensão após rotura é idêntica nos ADIs resultantes dos dois métodos de austêmpera, o melhor resultado da tensão de rotura à tracção foi ensaiado no material sujeito ao ciclo térmico convencional, enquanto que o tratamento térmico de austêmpera directa assegurou o melhor resultado para a tensão limite de elasticidade. Por outro lado, os resultados apresentados por Schissler *et al.*, (1985) mostraram que, relativamente ao ADI obtido por ciclo térmico convencional, o tratamento térmico de austêmpera directa em forno de leito fluidizado garantiu o melhor resultado para a tensão limite de elasticidade, satisfazendo os requisitos do grau 1050/700/7, igualmente satisfeito no tocante à extensão após rotura, enquanto que a tensão de rotura à tracção apenas se situa a 5% do limite mínimo imposto. No que se refere aos resultados apresentados por Barbedo de Magalhães de assinalar o nível elevado da tensão de rotura à tracção para a temperatura de 450°C, adoptada para a realização do patamar de transformação isotérmica, satisfazendo o grau 1050/700/7, em desacordo total com o resultado da extensão após rotura, muito aquém do estipulado pela norma. No sentido de esclarecer a capacidade de resposta dos tratamentos térmicos de austêmpera directa realizados sobre peças vazadas em coquilha será importante conhecer a influência de temperaturas de transformação isotérmica distintas nos resultados microestruturais versus características mecânicas ensaiadas, nomeadamente no que se refere a patamares de temperatura inferiores à ensaiada, a que se deverão associar estruturas ausferríticas mais finas e homogêneas e, paralelamente, comparar os resultados com os obtidos através dos ciclos térmicos de austêmpera convencional.

CAPÍTULO II
Materiais e técnicas de ensaio

II- Materiais e técnicas de ensaio

Um forno de fusão, com capacidade nominal de 100kg, um misturador de areia, de 50kg de capacidade e uma coquilhadora de 10tons constituíram os equipamentos fundamentais, instalados na fundição do INEGI, para a consecução dos objectivos previstos de produção de nodulares, envolvendo dois processos tecnológicos distintos: moldação em areia e em coquilha. Preparar as ferramentas de moldação, implementar e afinar os processos de nodularização, inoculação e vazamento constituíram as primeiras metas a atingir. Para a fabricação subsequente de ADIs pela técnica convencional de tratamento térmico de austêmpera foi utilizada a instalação laboratorial existente na FEUP e para os tratamentos de austêmpera directa foi utilizado um forno de banho de sais, com cerca de 90cm de diâmetro e 100cm de altura, existente no INEGI.

Para os estudos relativos ao ferro nodular vazado em moldação de areia foram vazados blocos em Y de 25mm, preparados de acordo com o estipulado nas norma de ferro nodular (ASTM M536). Para o caso do nodular vazado em coquilha a opção foi vazar tarugos cilíndricos de duas dimensões: $\phi 30$ (módulo de arrefecimento equivalente ao de um bloco em Y de 13mm) e $\phi 46$ (módulo de arrefecimento equivalente ao de um bloco em Y de 25mm), com 200mm de altura.

Na fase de afinação do processo produtivo e aferição da qualidade dos nodulares, o metal preparado foi não ligado e para o fabrico de ADIs foi vazado ferro nodular ligado com 0,5%Mn e 1%Cu.

Para facilidade de exposição, a partir de agora, sempre que for necessário fazer referência ao ferro nodular proveniente dos dois processos de moldação específicos, independentemente de se tratar de uma composição não ligada ou ligada, bastará referir "os dois tipos de nodular". As siglas a seguir indicadas serão utilizadas para a identificação expedita dos nodulares e ADIs ensaiados:

FNA - Nodular vazado em moldação de areia, sob a forma de blocos Y de 25mm de espessura, em bruto de vazamento

FNC - Nodular vazado em coquilha, em bruto de vazamento

FNC30 - Nodular dos tarugos $\phi 30$ vazados em coquilha, bruto de vazamento

FNC46 - Nodular dos tarugos $\phi 46$ vazados em coquilha, bruto de vazamento

ADIAC - ADI obtido do FNA sujeito a austêmpera convencional

ADICC30 - ADI obtido do FNC30 sujeito a austêmpera convencional

ADICC46 - ADI obtido do FNC46 sujeito a austêmpera convencional

ADICD30 - ADI obtido do FNC30 sujeito a austêmpera directa

ADICD46 - ADI obtido do FNC46 sujeito a austêmpera directa

Sempre que se fizer referência a percentagens de elementos químicos pressupõe-se tratar-se de percentagens em peso. Designaremos por fornada, uma fusão de metal destinada à realização de um determinado número de vazamentos, preparada de acordo com o calculo de cargas realizado e programa de trabalhos previamente definido. Ao conjunto das peças (tarugos), cabeça de vazamento e canais de gitagem será dado o nome de cacho.

COQUILHAS PREPARADAS

A superfície de apartação das coquilhas tem uma área de 365x500mm². As coquilhas preparadas são maciças, com espessura máxima de 30mm. A execução da 1ª coquilha envolveu as seguintes etapas:

- maquinagem do molde mãe em araldite, a partir de um bloco vazado com 500x365x30mm
- preparação das moldações em areia de resina
- vazamento das moldações em nodular ferrítico
- corte de gitos, eliminação de rebarbas e de eventuais excessos de metal existentes na superfície de contacto das coquilhas
- tratamento térmico para eliminação de tensões
- acabamento por maquinagem dos canais do sistema de gitagem, superfícies de apoio no porta coquilhas e roscagem de furos para fixação à coquilhadora e colocação dos ejectores

Nas coquilhas preparadas posteriormente (2ª e 3ª), o acabamento da coquilha passou a ser feito apenas localmente, por rebarbagem, ficando a maquinagem limitada à preparação das superfícies de apoio no porta coquilhas e roscagem dos furos para fixação à coquilhadora. Para efectuar a moldação, a areia de resina foi substituída por areia CO2.

No total foram fabricadas 3 coquilhas. Na primeira coquilha fabricada, na meia coquilha a funcionar no prato móvel, foram abertos furos a meio da altura dos tarugos e do canal de

descida, para colocação de sete ejectores. Na segunda coquilha, por causa de dificuldades de desmoldação dos cachos, os ejectores foram eliminadas, ao mesmo tempo que os ângulos de saída dos canais foram aumentados de $\sim 10^\circ$ para $\sim 20^\circ$. A figura 44 mostra o lay out da segunda coquilha fabricada com seis tarugos ($4 \times \phi 30 + 2 \times \phi 46$).

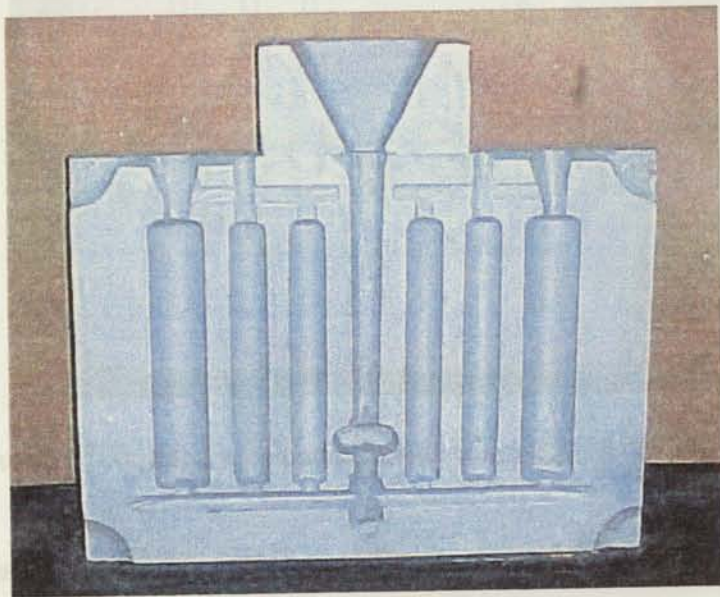


Figura 44 – Lay-out da 2ª coquilha preparada ($4 \times \phi 30 + 2 \times \phi 46$).

O sistema de gitagem é simétrico e divergente, com uma relação de gitagem 1,2:1:3. O cacho pesa cerca de 13,7 kg e o rendimento de metal é da ordem dos 70%. A figura 45 mostra o lay-out da terceira coquilha fabricada com três tarugos ($2 \times \phi 30 + 1 \times \phi 46$). O sistema de gitagem é pouco divergente (1:1,4:1,7) e apresenta uma câmara de retenção de escórias, um canal de distribuição mais extenso e a dois níveis, e um local adequado à fixação dos filtros. O cacho pesa cerca de 8,4kg e o rendimento de metal é da ordem dos 50%. O objectivo das alterações introduzidas no lay-out da 3ª coquilha foi promover as condições de decantação e limpeza das escórias no metal vazado, antes da entrada nos tarugos.

Para a protecção das coquilhas na altura do vazamento foram utilizados os seguintes revestimento:

- tinta de zircónia, no início e negro de fumo após cada vazamento
- pintura grafitica com Fe-Si em suspensão, no início e após cada vazamento
- pintura isolante FOSECO, aplicada antes do início da fornada

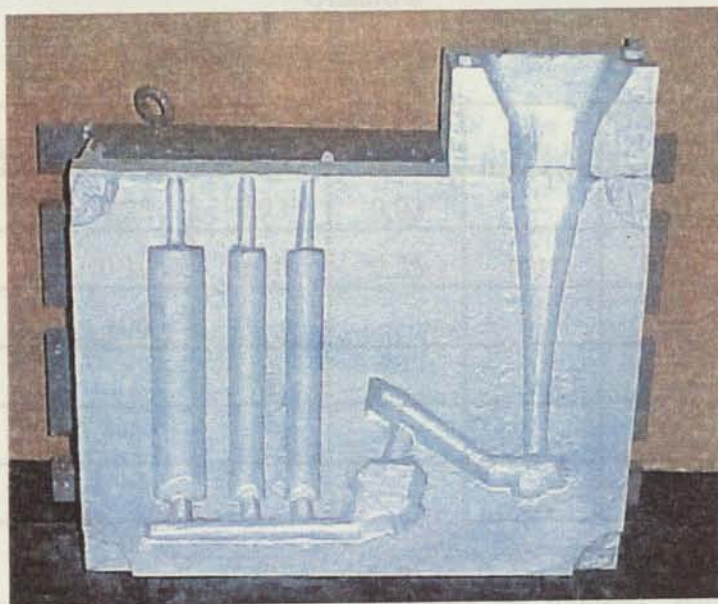


Figura 45 – Lay-out da 3ª coquilha preparada (2x ϕ 30 + 1x ϕ 46).

Em qualquer situação, a coquilha foi previamente aquecida a uma temperatura dentro do intervalo 200°C–250°C, antes da aplicação do revestimento. O estudo da evolução da temperatura da coquilha ao longo dos vazamentos foi monitorizada, num número limitado de fornadas, por termopares posicionados a cerca de 3mm da superfície da coquilha (meia coquilha posicionada na prato móvel), em diferentes locais: fundo do gito de descida, zona do filtro, tarugo ϕ 30 (tarugo ao centro) e tarugo ϕ 46. Os termopares tipo K (Cromel-Alumel) ϕ 0,5mm foram ligados ao sistema de aquisição de dados Burr-Brown, com compensação de junta fria, munido de software de controlo Labtech.

METAL VAZADO

A fusão do metal foi realizada num forno eléctrico de média frequência (até 3000 Hz), com uma capacidade nominal de 100 kg, a trabalhar, por razão de economia de energia, numa gama de potência normalmente inferior a 100 KW (a potência máximo é de 300 KW). A composição média das cargas utilizadas foi: 25% de lingote, 25% de aço e 50% de retornos de ferro nodular. As adições de grafite, Fe-Si, Fe-Mn e Cu electrolítico foram realizadas no forno. No quadro 8 está indicada a composição das matérias primas utilizadas nas cargas.

Quadro 8

Composição das matérias primas das cargas

Matéria Prima	C	Si	Mn	Cu	S	P
Lingote	4,23	0,93	0,03	--	0,01	0,03
Aço	0,10	0,10	0,25	0,01	0,02	0,01
Grafite	100					
Fe-Si		75				
Fe-Mn			75			
Cu				100		

A temperatura do metal foi medida por pirometria de imersão. Para o tratamento de nodularização foi adoptado o processo sandwich com liga de FeSiMg. A liga, colocada no fundo da colher, foi adicionada numa percentagem da ordem de 1,4% e foi protegida com inoculante (0,3%) e aparas de aço (1%). Num número limitado de vazamentos, com o objectivo único de utilizar um processo de nodularização a que se reconhece uma fraca propensão para o desenvolvimento de escórias, a nodularização foi realizada com liga de NiMg. A liga foi adicionada durante o enchimento da colher, numa percentagem da ordem de 0,6%. A composição dos nodularizantes utilizados está indicada no quadro 9.

Quadro 9

Composição dos nodularizantes

Nodularizante	C	Si	Fe	Mg	Ca	Tr*	Al
FeSiMg		45,80		6,30	1,22	1,13	0,35
NiMg	<2,0	<2,0	<1,0	15/17			

*Tr representa o teor de terras raras

Para as operações de tratamento de nodularização e vazamento foi preparada uma colher de sifão com tampa, de 30kg de capacidade. Para minimizar as perdas térmicas, a colher foi revestida com uma camada de betão sílico-aluminoso de ~40mm de espessura. A quantidade de metal nodularizado por tratamento foi de cerca de 20kg, suficiente para um vazamento na coquilha. No caso do vazamento em coquilha, para além da inoculação na colher foi

necessário realizar uma inoculação tardia, à entrada da côquilha. De início foi utilizado o processo de inoculação no jacto, posteriormente substituído por uma inoculação do tipo "in-mold". O conjunto de inoculantes ensaiados versus processo de adição e respectivas características estão registados no quadro 10.

Quadro 10
Inoculantes utilizados e características respectivas

Inoculante	Processo	Dimensão/Peso	Si	Ca	Tr*	Al	Bi	Mg
Spherix	Colher	0,4 - 2 mm	74,0	1,98	0,41	0,96	1,11	
Inolate 40	Jacto	0,2 - 0,7 mm	73,5	1,69	0,50	0,72	0,98	
Tenblock	In-mold	Pastilha 15gs	71,0	1,26		3,90		0,84
Germaloy	In-mold	Bloco 20 gs	71,5	0,94		4,00		

*Tr representa o teor de terras raras

A figura 46 mostra, de forma esquemática, o processo de inoculação tardia no jacto de metal, inicialmente prevista.

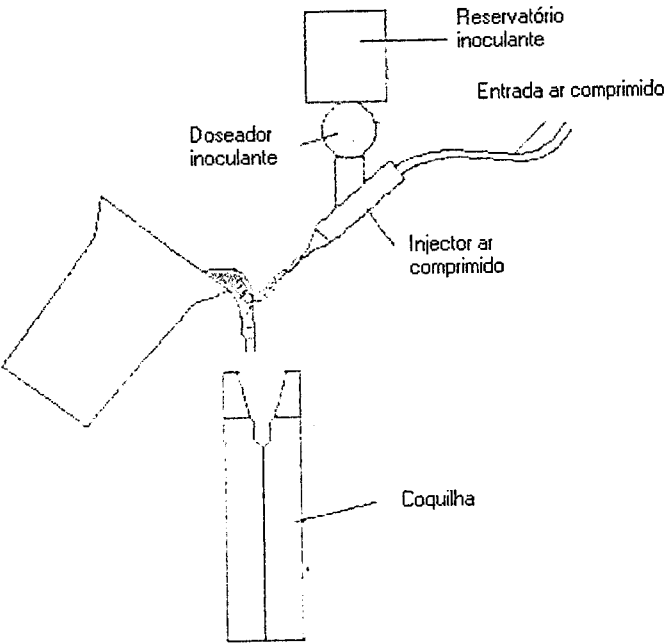


Figura 46- Esquema da inoculação tardia no jacto de metal.

O inoculante, armazenado no reservatório, é arrastado por um sistema mecânico de palhetas (doseador), comandado por um motor, e a velocidade de queda das partículas pode ser

acelerada através de uma corrente de ar comprimido, ajustada por regulação de um manómetro de baixa pressão. Para tempos de vazamento da ordem de 10 segundos e perdas de inoculante da ordem de 50%, as taxas de inoculação ensaiadas foram: 0,3% e 0,6%. O local de entrada do inoculante variou entre a cabeça de vazamento e o jacto de metal à saída da colher. A figura 47 mostra o posicionamento do tubo destinado à inoculação do metal à saída da colher. O inoculante foi utilizado não só nas condições de fornecimento indicadas no quadro 10 como ainda após secagem e crivagem para granulometrias mais finas e apertadas: 0,2 – 0,4mm e 0,1 – 0,2mm.

O processo de fabrico dos dois inoculantes testados para a realização da inoculação do tipo "in-mold" é diferente: as pastilhas "tenblock" são obtidas por sinterização e os blocos de Germaloy são electrofundidos. Os primeiros são fornecidos no interior de filtros cerâmicos de parede dupla e foram posicionados no local próprio, existente no sistema de gitagem.



Figura 47 - Posicionamento do tubo de saída do inoculante tendo em vista a realização da inoculação no jacto de metal, à saída da colher.

A figura 48 mostra a solução adoptada para a fixação dos blocos electrofundidos.

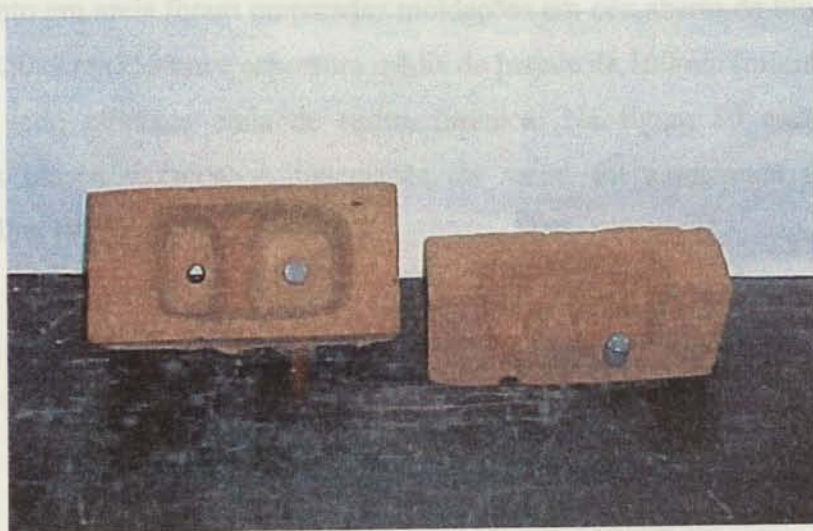


Figura 48 – Bacia de vazamento em areia de resina com bloco inoculante electrofundido, destinado à inoculação tardia do tipo "in-mold".

As bacias, com uma dimensão exterior de 250x140x120mm, apresentam um anteparo e são fabricadas em areia de resina. A figura 49 mostra o vazamento na coquilha através da bacia com inoculante: A taxa de inoculação do metal vazado é da ordem de 0,15%.



Figura 49 - Enchimento da coquilha através de uma bacia fabricada em areia de resina, destinada à inoculação in-mold com blocos electrofundidos.

Para a filtragem do metal foram ensaiados filtros cerâmicos e de carboneto de silício, com porosidade adequada para ferro nodular (10ppi), colocados no local próprio da coquilha.

Para o vazamento em areia foram preparadas moldações em céu aberto de blocos em Y, com dimensões de 250x275x255mm e espessura média de parede de 100mm (mínimo especificado 38mm), tendo sido utilizada areia de resina furânica. Na figura 50 estão indicadas as dimensões dos blocos vazados. A inoculação do metal foi assegurada pelo inoculante colocado na colher (0,3%).

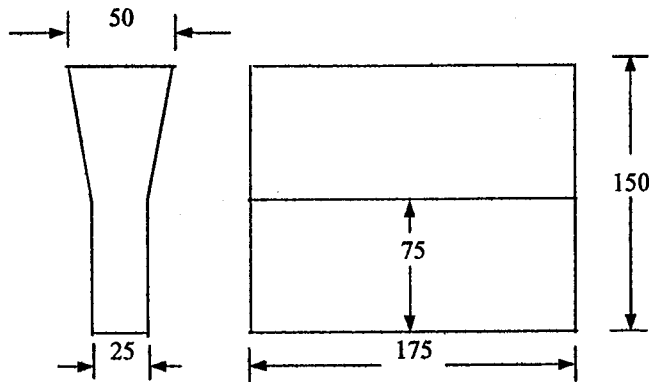


Figura 50 - Dimensões dos blocos em Y de 25mm de espessura (mm).

Na fase de afinação do processo produtivo e aferição da qualidade dos nodulares os elementos Mn e Cu não foram corrigidos. Para o vazamento de ferro nodular destinado ao fabrico de ADIs a composição do metal no forno foi ajustada dentro dos seguintes intervalos:

C - $3,55 \pm 0,10$ %	Si - $2,0 \pm 0,10$ %
Mn - $0,5 \pm 0,05$ %	Cu - $1,5 \pm 0,05$ %

A temperatura do metal no forno foi ajustada em função do processo de moldações:

Vazamento em coquilha - 1550 ± 10 °C

Vazamento em areia - 1480 ± 10 °C

Para a determinação das curvas de arrefecimento do metal vazado os termopares foram posicionados, aproximadamente, a meio do diâmetro dos tarugos $\phi 30$ e/ou $\phi 46$, através dos respiros existentes na coquilha, tendo sido fixados a cerca de 50mm da extremidade superior dos tarugos. Nas moldações dos blocos em Y os termopares atravessaram a parede correspondente à espessura de 25mm, a meio da altura da zona útil, tendo sido posicionados a uma distância de cerca de 40mm da parede. Os termopares tipo K (Cromel-Alumel) $\phi 0,5$ mm

foram ligados ao sistema de aquisição de dados Burr-Brown, com compensação de junta fria, munido de software de controlo Labtech.

CONTROLO METALÚRGICO DOS NODULARES FABRICADOS

Em todas as fornadas, a composição do metal no forno foi controlada nas amostras recolhidas após a fusão do metal, analisadas no espectrometro Spectrolab de emissão atómica, modelo M7. Sempre que necessário, procedeu-se à realização de correcções no forno e os resultados foram confirmados antes do início dos vazamentos. O teor de Mg foi controlado em amostras de ferro branco, recolhidas dos canais mais finos do sistema de gitagem. A microestrutura dos nodulares vazados foi analisada, de forma sistemática, num microscópio óptico Olympus, modelo PMG3. Para o estudo da grafite e determinação da percentagem de ferrite e perlite na matriz foi utilizada a técnica de comparação com as estruturas tipo, publicadas pela Metallgesellschaft AG (actualmente SKW), a uma ampliação de (x100). O ataque das amostras foi efectuado com Nital 2% e 4%. A necessidade de estudar e comparar a distribuição da grafite nos FNC e FNA justificou a realização de um estudo macrográfico às ampliações de (x4) e (x8), para o que foi utilizada uma lupa acoplada ao microscópio óptico Olympus, com lâmpada de halogéneo, cuja luz é direccionada e polarizada através de fibras ópticas. As amostras de FNC foram seleccionadas de tarugos provenientes de 2 cachos por formada (2), a diferentes alturas dos provetes e recolhidas na direcção transversal e longitudinal dos tarugos, num total de 12 amostras. No bloco em Y de FNA foram recolhidas 4 amostras, 2 relativas a cortes transversais e outras 2 a cortes longitudinais.

A avaliação do tamanho de grão da ferrite que constitui a matriz dos dois tipos de nodular, no estado bruto de vazamento e após tratamento térmico de homogenização a 1000°C, foi efectuada por microscopia óptica em amostras atacadas com Nital 2%, à ampliação de (x100), por comparação com as dimensões ASTM, propostas para os aços (ASTM E 112-88).

ESTUDO QUANTITATIVO DA GRAFITE

Amostras representativas dos dois tipos de ferro nodular não ligado, em que o FNC foi obtido com inoculação tardia pelo processo "in-mold", foram sujeitas ao estudo quantitativo da grafite por análise de imagem, através do programa PAQI (software para análise quantitativa de imagem a funcionar no CEMUP) acoplado a um microscópio óptico Zeiss. Por tipo de nodular foram analisadas quatro amostras, tendo sido determinadas as seguintes

características: nº de nódulos/mm², dimensão, forma e percentagem total das partículas de grafite na estrutura. Cada amostra foi analisada duas vezes, através de 17 campos distintos, tendo sido rejeitadas todas as partículas com dimensão inferior a 5 µm². No nodular vazado em areia as observações foram realizadas à ampliação de (x100), sendo a área de análise por campo de 9,26E+04µm². No nodular vazado em coquilha foi utilizada uma ampliação de (x200), com uma área de análise por campo de 3,56E+09µm².

ANÁLISE DAS SUPERFÍCIES DE FRACTURA

Para o estudo da superfície de fractura de provetes ensaiados à tracção foi utilizada a lupa Olympus SZH e o microscópio electrónico de varrimento (SEM) JEOL JSM-35C. A tensão de aceleração do feixe de electrões (Eo) oscilou entre 15 e 20 keV e a distância de trabalho da amostra à lente (WD) foi de 39mm. O estudo envolveu provetes em bruto de vazamento e após austêmpera convencional.

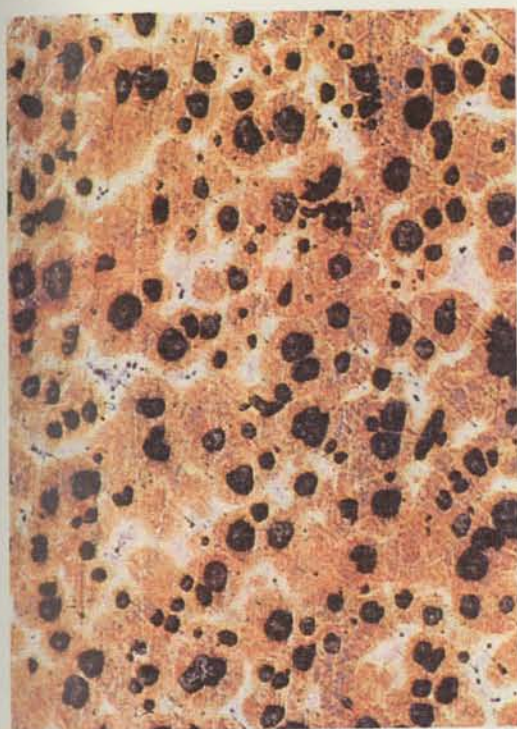
REVELAÇÃO DA ESTRUTURA DE SOLIDIFICAÇÃO DOS FERROS NODULARES COM REAGENTE OXIDANTE

Para estudar e comparar a estrutura primária de solidificação dos dois tipos de ferro nodular foram ensaiadas três soluções distintas de ataque metalográfico fortemente oxidante, com as seguintes composições:

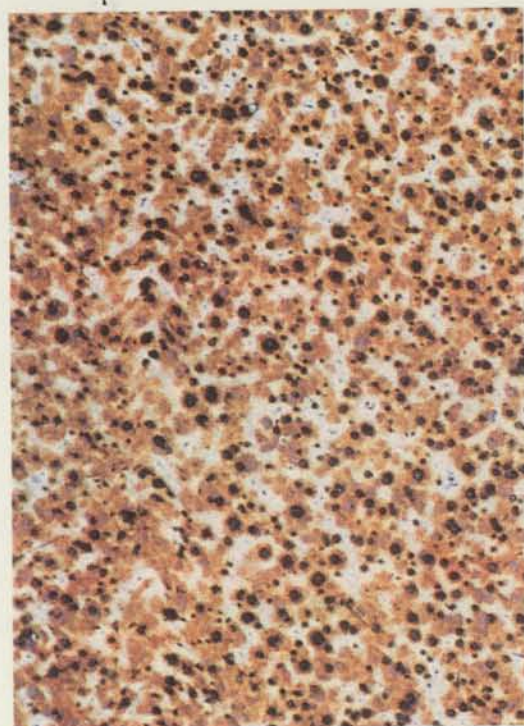
- solução saturada de soda caustica (Jiyang *et al.*, 1992)
- solução aquosa resultante da diluição de 4ml de ácido pícrico e 50mg de hidróxido de sódio em 100ml de água (Tian *et al.*, 1992)
- solução aquosa preparada com 18% hidróxido de potássio, 9% de soda cáustica e 9% de ácido pícrico (Boutorabi *et al.*, 1993)

Todas as soluções são preparadas a frio e o ataque das superfícies polidas das amostras é realizado por imersão a quente. A literatura relativa à 1ª solução não dispõe de informações quanto às condições de ataque, pelo que foi aplicado o mesmo intervalo de aquecimento sugerido para a 2ª solução (88°C - 95°C); na 3ª solução, o ataque é feita em solução fervente. A experiência de três soluções distintas justificou-se pelo facto de, para qualquer das soluções, não se ter verificado, para os tempos de ataque sugeridos na literatura (1,5 a 4min no caso da 2ª solução e de 90seg no caso da 3ª solução), qualquer indício de ataque das amostras. Face a esta situação foi necessário proceder ao estudo das condições de aplicação

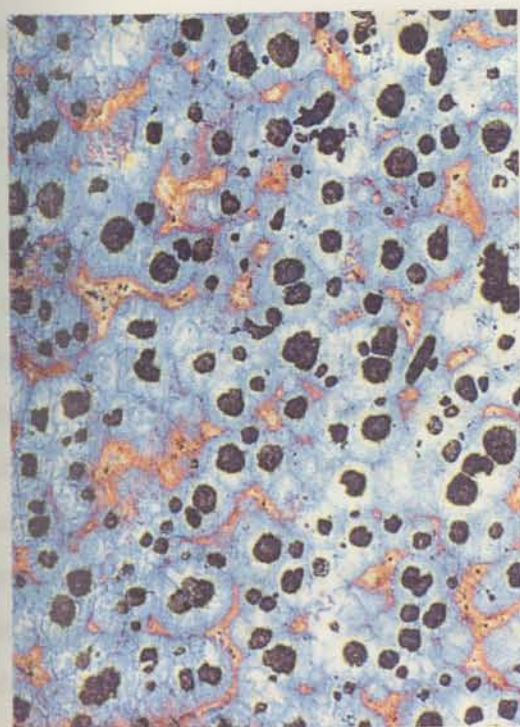
deste tipo de reagente, capazes de assegurar o ataque colorido diferencial da estrutura de solidificação referido na literatura. Devido à maior facilidade de aplicação - imersão em solução fervente -, adoptamos para os ensaios a 3ª solução. Os melhores resultados foram conseguidos quando se procedeu à realização de, pelo menos, 3 ataques prévios, de cerca de 2min. cada, com uma limpeza intermédia ligeira das superfícies nos panos de polimento, até ser observada cor à superfície. Os tempos de ataque registados em qualquer ensaio são os tempos experimentalmente determinados, a partir deste momento. Dos ensaios realizados foi possível concluir que a cor das duas regiões reveladas, dendrítica e interdendrítica, varia em função do tempo de ataque, ao mesmo tempo que a área das zonas interdendríticas também se vai modificando. De referir que, uma vez iniciado o processo de revelação existe, após limpeza ligeira do ataque precedente, uma correlação estreita entre os tempos de ataque e as cores reveladas. Os resultados deste ataque metalográfico foram divulgados numa comunicação apresentada no 9º Encontro da Sociedade Portuguesa de Materiais (Jacinto *et al.*, 1999). Como mostram as figuras 51 e 52, relativas ao FNC30 e FNA fabricados com composição não ligada, tempos de ataque de 1m30s, 3m30s e 5m30s são acompanhados por uma alteração da cor das regiões dendríticas da matriz de beije acastanhado a azul e depois a amarelo. Tempos de ataque superiores são responsáveis pela passagem a vermelho e finalmente a verde. Paralelamente, a coloração das regiões isoladas da matriz, com distribuição interdendrítica, passa de esbranquiçada a bege acastanhada, adquirindo posteriormente contornos azuis, cada vez mais acentuados. Posteriormente, a literatura veio confirmar a mesma sequência de cores resultante da aplicação de um reagente do mesmo tipo (Velde, 1997). Os ensaios de microanálise (EPMA) entretanto realizados permitiram confirmar a composição média das duas regiões identificadas na matriz do FNA e FNC: regiões dendríticas ricas em Si e empobrecida em Mn, a par de regiões interdendríticas particularmente ricas em Mn e empobrecidas de Si. Este tipo de ataque colorido foi ainda aplicado com sucesso no estudo da evolução do grau de homogeneização dos teores de Si e Mn na microestrutura dos dois tipos de ferro nodular quando sujeitos a um tratamento térmico de homogeneização à temperatura de 1000°C durante 00h15, 01h15 e 06h15 (relação 1:5:25), antes do arrefecimento controlado até à temperatura ambiente.



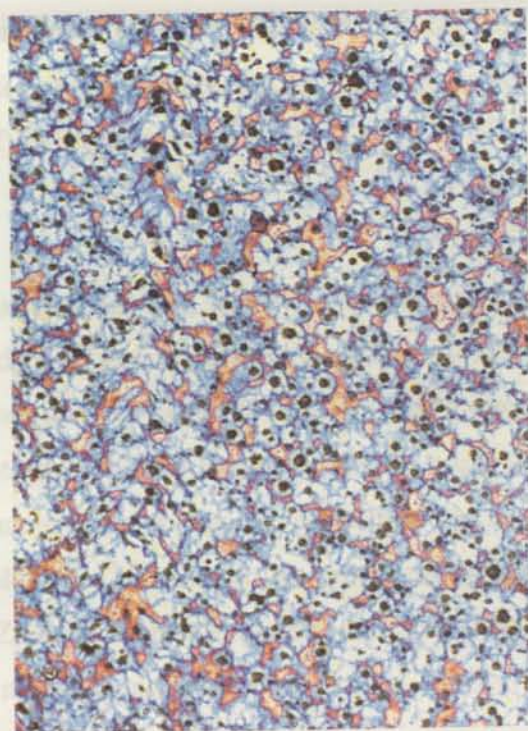
a)



d)

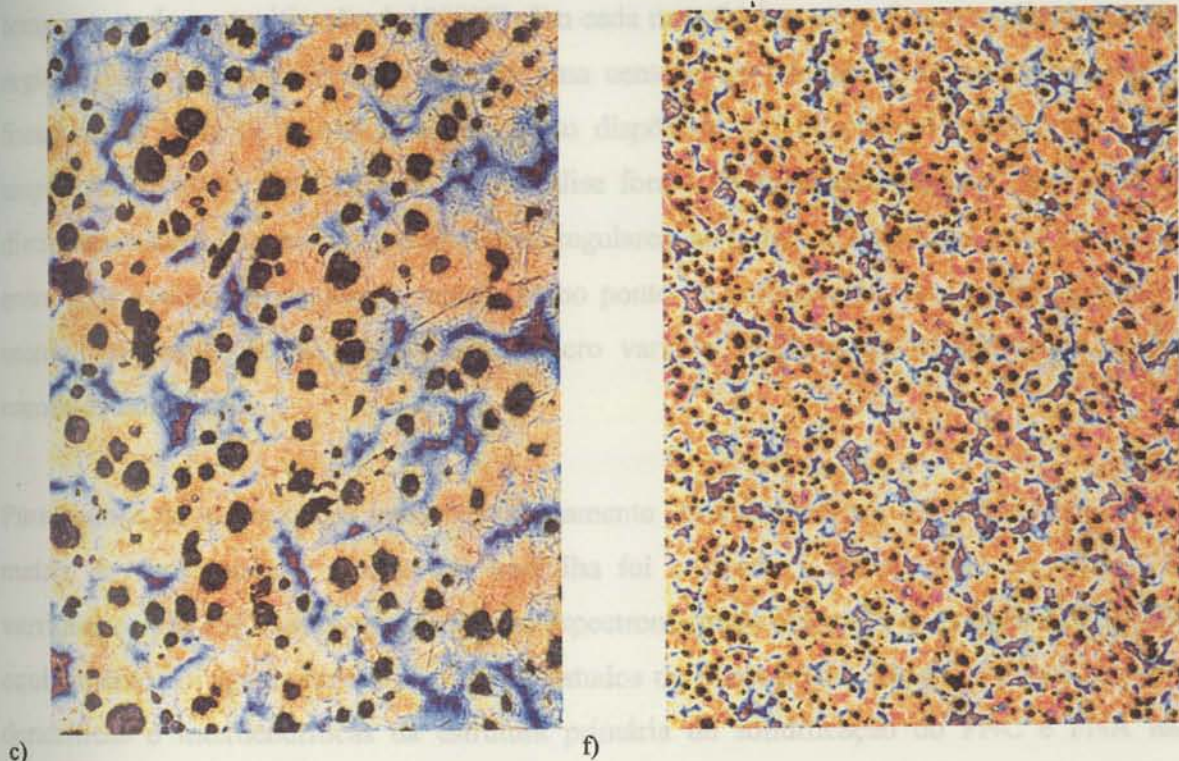


b)



e)

A morfologia da superfície foi analisada em 4 amostras representativas dos materiais P4030 e PNA, em bruto de fabricação, fabricados a partir de ferro nodular não ligado e ligado com 0,04% e 0,06%, retirados das catotas dos pontos de amostra, e ainda em 2 amostras de P4030 e PNA não ligados sujeitos a tratamento térmico de homogeneização (01415 e



Figuras 51 e 52 - Influência do tempo de ataque sobre o aspecto da estrutura primária de solidificação do FNA (à esquerda) e do FNC30 (à direita): a) FNA 1m30s b) FNA 3m30s c) FNA 5m30 d) FNC30 1m30s e) FNC30 3m30s f) FNC30 5m30s (x100):

ENSAIOS DE MICROANÁLISE

O estudo da distribuição na matriz dos elementos químicos Si, Mn e Cu foi efectuado com microsonda Camebax, no qual, o espectrómetro de análise do espectro de emissão de raios X funciona pelo método de dispersão de comprimentos de onda (WDS). Os parâmetros de trabalho utilizados foram: intensidade de corrente do feixe de electrões 21 mA e tensão de aceleração 15 KeV. O equipamento foi calibrado com amostras de elementos puros e as percentagens dos diferentes elementos foram calculadas através de um programa específico que entra em consideração com as correcções ZAF do efeito de matriz, determinadas pelo método de uso convencional em microanálise de amostras metálicas espessas (Sá, 1999).

A severidade de segregação foi analisada em 4 amostras representativas dos materiais FNC30 e FNA, em bruto de vazamento, fabricados a partir de ferro nodular não ligado e ligado com 0,5%Mn e 1%Cu, retiradas das cabeças dos provetes de tracção, e ainda em 2 amostras de FNC30 e FNA não ligado sujeitas a tratamento térmico de homogeneização (01h15 à

temperatura de austenitização de 1000°C). Em cada uma das amostras foram analisadas quatro regiões distintas, num total de mais de uma centena de microanálises realizadas. Para a focagem do local de ensaio o equipamento dispõe de um microscópio óptico com uma ampliação de x400. Os locais de microanálise foram seleccionados segundo dois critérios distintos: ensaios consecutivos, a distâncias regulares, ao longo de uma linha recta imaginária entre dois nódulos adjacentes, tomando como ponto de partida uma das interfaces nódulo / matriz, ou sequência de ensaios, em número variável, a partir de um ponto da matriz, escolhido ao acaso.

Para análise da natureza das inclusões previamente identificadas, por microscopia óptica, na matriz do ferro nodular vazado em coquilha foi utilizado o microscópio electrónico de varrimento Jeol 35C/Noran, equipado com espectrometro de dispersão de energia (EDS). Este equipamento foi igualmente utilizado nos estudos de microanálise dirigidos para as regiões dendríticas e interdendríticas da estrutura primária de solidificação do FNC e FNA não ligados, previamente reveladas com reagente oxidante, durante cerca de 1m30s. Foi utilizada uma sonda $2 \times 2 \mu\text{m}^2$, com tempos de aquisição de 2 minutos e tensão de trabalho 15KeV. Os métodos de calibração e de cálculo de percentagens foram idênticos aos utilizados nos estudos de microsonda.

ENSAIOS MECÂNICOS

Os ensaios de tracção foram realizados numa máquina universal de ensaios mecânicos Schimadzu de 250KN, assistida por software para comando e registo automático de resultados. Os ensaios foram realizados à velocidade de 5mm min^{-1} . Para a determinação da tensão limite de elasticidade a 0,2% foi utilizado um extensómetro Schimadzu de 50mm, a trabalhar com um erro de medida inferior a 1%. Os provetes de tracção de 10mm de diâmetro foram maquinados de acordo com a norma ISO 6892 (1984). De acordo com o previsto nas normas de cada bloco Y de 25mm foram retirados 2 provetes.

Os ensaios de resistência ao choque foram efectuados num pêndulo Charpy Hoytom de 300Joules. Os provetes paralelepípedicos $10 \times 10 \times 55$ foram preparados de acordo com os requisitos previstos na norma ASTM A327M-91.

Para a realização dos ensaios de dureza Brinell 2,5/187,5 foi utilizado um durómetro Emco M4U-075. Os ensaios de microdureza foram realizados num microdurometro Shimadzu 2000 aferido dentro dos intervalos 310 ± 8 HV0,2 e 707 ± 12 HV0,2.

Nos nodulares não ligados, para além dos ensaios de tracção e dureza Brinell realizados nos dois tipos de nodular no estado bruto de vazamento foram realizados ensaios após tratamento térmico de recozimento:

- Aquecimento até 840°C e estágio de 01h00
- Arrefecimento dentro do forno até 650°C e estágio de 05h00
- Arrefecimento dentro do forno até à temperatura ambiente.

Por grau de ADI fabricado, tipo de nodular e método de tratamento térmico de austempera aplicado foram ensaiados, no mínimo, três provetes de tracção e três provetes de choque.

DIFRACÇÃO DE RAIOS X

As fracções ponderais de ferrite e austenite presentes na matriz ausferrítica, a dimensão média das partículas de ferrite e austenite presentes na ausferrite e o teor de C na austenite foram determinadas num difractómetro Siemens D500. A partir da técnica de difracção de raios X foi ainda possível identificar a presença de martensite na matriz.

Trata-se de uma unidade totalmente controlada por computador, com posicionamento, registo e tratamento automático de dados. Neste equipamento é utilizada uma ampola de raios X com cátodo de cobre (risca K_{α}) e monocromador de garfite, emitindo radiações com $\lambda=1,54056$ Å. A unidade dispõe de um gerador de 3KW, com possibilidade de ajuste da tensão de trabalho entre 20 e 55KV e da intensidade de corrente entre 5 e 60mA.

De acordo com os dados publicados na literatura os parâmetros fixados para os ensaios foram: 45KV e 35mA. O espectro foi analisado no intervalo de varrimento 2θ de 30° a 90°, aonde se posicionam os três picos principais da ferrite - (110), (200) e (211) - e da austenite - (111), (200) e (220) - de acordo com os dados disponíveis no software de equipamento, para o caso dos aços, e em conformidade com dados publicados na literatura específica de nodulares (Hayrynen *et al.*, 1990, Darwish *et al.*, 1993b). O processamento das medidas foi realizado

com incrementos regulares $\Delta 2\theta$ de $0,02^\circ$ e tempos de aquisição Δt de 10seg., de que resulta um tempo total de ensaio por amostra de 08h20min.

Para cada grau fabricado de ADICC30, ADICD30 e ADIAC foi preparada uma amostra (desbaste) retirada das cabeças dos provetes ensaiados à tracção, de uma secção contígua à das amostras recolhidas para os estudos de metalografia. Os resultados apresentados são a média de 2 ensaios realizados.

Da análise individual dos picos dos espectros resultam, entre outras, as seguintes informações: área integrada do pico (contagens por segundo), centro do pico no espectro (2θ) e largura do pico a meia altura (graus). As fracções ponderais de ferrite (X_α) e de austenite (X_γ) presentes na ausferrite e o teor médio de C dissolvido na austenite foram determinados de acordo com os procedimentos apresentados por Rundman *et al* (Rundman *et al.*, 1982)] e Hamid Bayati *et al* (Viau *et al.*, 1987). Para avaliar a dimensão média das partículas foi seguido o procedimento sugerido por K.L. Hayrynen *et al* (Darwish *et al.*, 1993b). A presença de martensite na matriz ausferrítica foi identificada a partir da análise das alterações verificadas ao nível do espectro, conforme resultados apresentados por Rundman e Rouns (Rundman *et al.*, 1982, Rouns *et al.*, 1987). Os procedimentos adoptados serão analisados no capítulo seguinte, aquando da apresentação dos resultados.

ENSAIOS DILATOMÉTRICOS

A determinação dos pontos críticos da transformação austenítica dos FNC30 e FNA ligados com 0,5%Mn e 1%Cu, em bruto de vazamento, e a definição dos tempos a adoptar para a realização do 1º estágio da reacção de austêmpera (t_A), às temperaturas previamente fixadas (T_A), tendo em vista a obtenção dos diferentes graus de ADI, foram efectuadas pela técnica de dilatometria diferencial. Para estudar e comparar as cinéticas de transformação dos dois nodulares, às diferentes temperaturas de austêmpera, no pressuposto de existir uma relação directa entre a variação relativa do aumento de comprimento dos provetes e o avanço da reacção de austêmpera, foi adoptada a equação empírica de Johnson-Mehl-Avrami $\{fr(t) = 1 - \exp[-k(T) \cdot t^{n(T)}]\}$ que descreve, para cada temperatura, a evolução da reacção com o tempo de estágio. Tal resulta do facto da austenite constituir a fase mais densa das ligas de Fe-C-Si, sendo a sua transformação sempre acompanhada por uma dilatação. A energia de activação da reacção de austêmpera dos dois tipos de nodular foi calculada a partir da equação de

Arrhenius [$d\epsilon/dt = C \exp(-Q/RT)$]. As referidas equações serão analisados em pormenor na altura da apresentação dos resultados no capítulo seguinte. De referir que, durante os tempos de estágio programados para a reacção de austêmpera, às diferentes temperaturas de transformação isotérmica, não foi identificado qualquer aumento da variação relativa de comprimento dos provetes, que marcaria a entrada em funcionamento do 2º estágio da reacção de austêmpera, com a consequente precipitação de carbonetos. Em média, os tempos programados foram 8 vezes superiores aos experimentalmente determinados.

Para a realização dos ensaios foi utilizado um dilatómetro de tempera Adamel DT1000, com elevada resolução de medida: temperatura $0,5^\circ\text{C}$, tempo 10^{-2}s e variações de comprimento 10^{-4}mm . Os provetes de 2mm de diâmetro e 12mm de comprimento foram maquinados a partir de um tarugo FNC30 e de uma barreta FNA da mesma fornada. O software disponível permite analisar, entre outras, as curvas da variação relativa do comprimento do provete versus temperatura (dl/l vs. T) e versus tempo de estágio (dl/l vs. t). Atendendo a que o ciclo térmico programado para qualquer ensaio é o somatório de vários segmentos, a que correspondem condições específicas de tratamento térmico (tempo de permanência a determinada temperatura, velocidade de aquecimento ou arrefecimento e atmosfera do forno) e intervalo de aquisição de resultados (intervalo de tempo entre as aquisições de temperatura versus variação relativa do comprimento do provete), é ainda possível proceder ao estudo das curvas dilatométricas (dl/l vs. t), segmento a segmento, e curvas derivadas respectivas ($d(dl/l)/dt$).

Para a determinação dos pontos críticos da transformação austenítica, no aquecimento (Ac_1 , Ac_3) e no arrefecimento (Ar_1 e Ar_3) dos dois tipos de FN ligado com 0,5%Mn e 1%Cu, o ciclo de tratamento térmico foi programado para diferentes velocidades de arrefecimento através do domínio eutectoide: $0,3^\circ\text{C}/\text{min}$, $2^\circ\text{C}/\text{min}$. e de $12^\circ\text{C}/\text{min}$. No quadro 11 estão registados os parâmetros de trabalho definidos para os 8 segmentos e para uma velocidade de arrefecimento através do domínio austenítico de $2^\circ\text{C}/\text{min}$. (segmento 7). Os restantes parâmetros de velocidade estão de acordo com os dados práticos, experimentalmente determinados, na mufla de tratamento térmico do INEGI. A conversão dos ficheiros do dilatómetro em ficheiros do Excel é feita através de um procedimento indicado pelo fabricante, ficando disponíveis os resultados de temperatura $T(^{\circ}\text{C})$ e variação relativa do aumento de comprimento do provete dl/l , em função do tempo $t(\text{s})$, segmento a segmento.

Quadro 11

Ciclo de tratamento térmico de austenitização para determinação dos pontos críticos da transformação austenítica dos dois nodulares

Segmento	Operação a realizar	Parâmetro definido	Intervalo aquisição resultados (seg.)
1	Arranque	Vacuo atingido	
2	Aquecimento até 600°C	30°C/min.	60
3	Patamar a 600°C	3 min.	60
4	Aquecimento até 900°C	10°C/min.	10
5	Patamar a 900°C	3min.	10
6	Arrefecimento até 750°C	60°C/min.	45
7	Arrefecimento até 650°C	2°C/min.	10
8	Arrefecimento até à temperatura ambiente	15°C/min.	20

As figuras 53 e 54 mostram a curva dilatométrica (dl/l vs. T) relativa ao FNC30 ligado, arrefecido a uma velocidade de 0,3°C/min. através do domínio austenítico, mostrando as tangentes à curva, nos pontos de inflexão, para a determinação dos pontos críticos da transformação no aquecimento, Ac_1 e Ac_3 , (à esquerda) e no arrefecimento, Ar_3 e Ar_1 , (à direita).

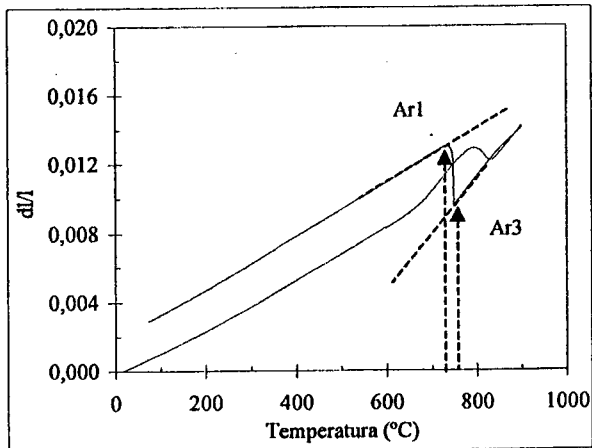
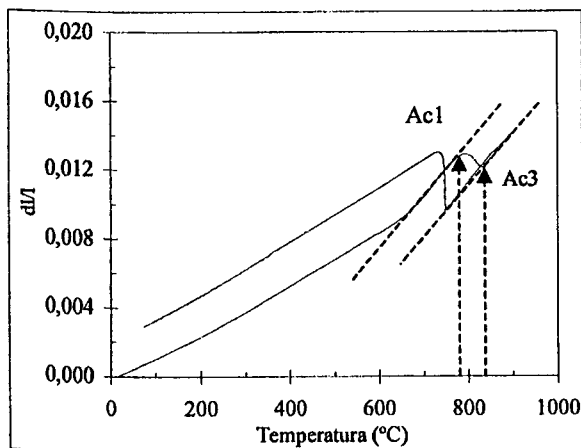


Figura 53 e 54 - Curva dilatométrica do FNC30 ligado (velocidade de arrefecimento através do domínio austenítico 0,3°C/min.), mostrando as tangentes à curva, nos pontos de inflexão, que determinam as coordenadas dos pontos críticos no aquecimento, Ac_1 e Ac_3 , (à esquerda) e no arrefecimento, Ar_3 e Ar_1 (à direita).

Para comparar a velocidade de avanço da transformação da ferrite em austenite, no decurso do aquecimento dos dois tipos de ferro nodular, tendo por base a proporcionalidade existente entre a diminuição da variação relativa de comprimento dos provetes e o avanço da transformação ($\alpha \rightarrow \gamma$), foi adoptado um procedimento geométrico que consiste em definir o ponto de intercepção das rectas situadas entre as tangentes à curva, apresentando avanços regulares de dl/l , com a curva de transformação dl/l vs. T no intervalo de transformação austenítico. O ciclo de tratamento térmico de austêmpera programado para estudar o avanço da reacção de austêmpera, à temperatura de transformação isotérmica de 290°C , está registado no quadro 12. As temperaturas de transformação isotérmica adoptadas para o fabrico dos quatro graus de ADIs, de mais baixa resistência mecânica, foram: 370°C , 345°C , 315°C e 290°C . Para as duas primeiras temperaturas o tempo de estágio programado foi de 06h00 e para as duas últimas de 18h00. A velocidade de arrefecimento até à temperatura de austêmpera de $36^{\circ}\text{C}/\text{seg.}$ corresponde ao valor experimentalmente determinado nos ensaios térmicos levados a cabo na instalação do INEGI disponível para a realização dos tratamentos térmicos de austêmpera convencional. Foram utilizados termopares do tipo K, encapsulado em bainha metálica $\phi 3\text{mm}$.

Quadro 12

Ciclo de austêmpera para a temperatura de transformação isotérmica de 290°C

Segmento	Operação a realizar	Parâmetro definido	Intervalo aquisição resultados (seg.)
1	Arranque	Vacuo atingido	
2	Aquecimento até 600°C	$30^{\circ}\text{C}/\text{min.}$	60
3	Patamar a 600°C	3 min.	60
4	Aquecimento até 870°C	$10^{\circ}\text{C}/\text{min}$	10
5	Patamar a 870°C	2,5min.	10
6	Patamar a 870°C (Hélio)	0,5min.	5
7	Arrefecimento rápido até 290°C (Hélio)	$36^{\circ}\text{C}/\text{seg.}$	0,03
8	Estágio a 290°C durante 0,5min.	0,5min.	0,1
9	Estágio a 290°C durante 18h00	1080min.	8
10	Arrefecimento até à temperatura ambiente	$15^{\circ}\text{C}/\text{min.}$	5

Para cada tipo de nodular e temperatura de transformação isotérmica adoptada foram realizados dois ensaios. Após conversão dos ficheiros do dilatómetro em ficheiros do Excel procedeu-se à correcção das curvas de variação relativa de comprimento do provete versus

tempo de reacção à temperatura de transformação isotérmica (dl/l vs. t), justificada pelas irregularidades de temperatura após arrefecimento rápido (segmento 7) até à temperatura de transformação isotérmica ensaiada (segmentos 8, 9 e 10). O valor corrigido de dl/l será determinado pela expressão (Santos *et al.*, 1998):

$$dl/l \text{ corrig.} = dl/l - \alpha \times (T - T_A)$$

em que: T é a temperatura medida após arrefecimento rápido, T_A é a temperatura de transformação isotérmica prevista e α é o coeficiente de dilatação aparente calculado num intervalo de 10 a 20°C, acima de T_A , dado pela inclinação da curva derivada de dl/l vs. T calculada entre dois pontos.

Após correcção dos resultados de dl/l será identificado o instante em que a variação relativa de comprimento do provete em função da temperatura de ensaio passa pelo valor mínimo $(dl/l)_{\min}$. Este instante, situado no segmento 8 ou 9, marca o início da reacção de austêmpera identificado por tempo zero ($t=0$), a partir do qual será contabilizado o tempo de estágio.

As figuras 55 e 56 mostram a curva da variação relativa de comprimento do provete em função do tempo de estágio (dl/l vs. t) no início (esquerda) e ao fim de um tempo de estágio suficientemente longo (direita), para o caso do FNA ligado, sujeito a um processo de transformação isotérmica a 370°C. De notar que o tempo indicado nos gráficos é o tempo medido a partir do início da reacção de austêmpera (segmentos 8 e 9).

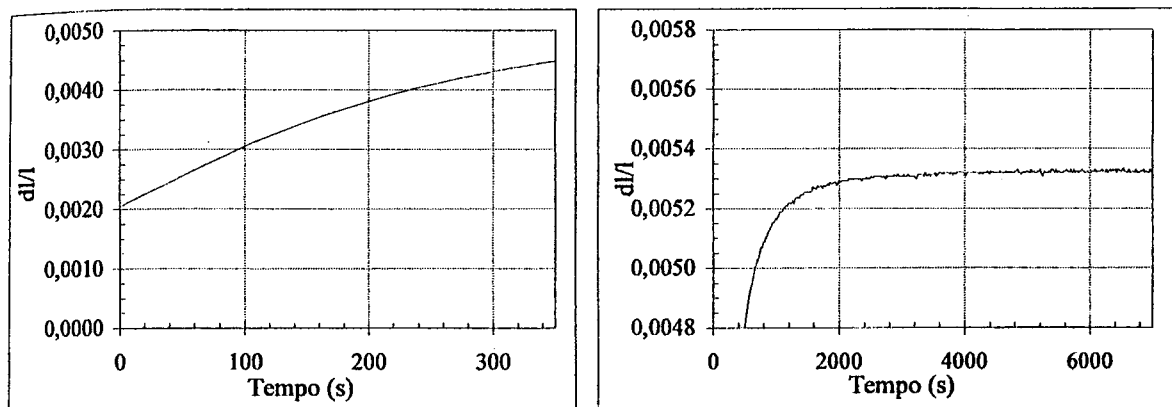


Figura 55 e 56 - Curva da variação relativa de comprimento do FNA ligado, em função do tempo de estágio, no início (à esquerda) e ao fim de um tempo de estágio suficientemente longo (à direita), à temperatura de transformação isotérmica de 370°C.

As curvas relativas ao FNC ligado são idênticas. Os tempos de transformação isotérmica (t_A) às diferentes temperaturas (T_A) foram definidos a partir das curvas derivadas da variação relativa de comprimento em ordem ao tempo $[d(dl/l)/dt]$, que representam a velocidade de avanço da reacção. Mais exactamente, para cada temperatura de transformação isotérmica foram utilizados dois critérios diferentes:

1ª Hipótese - tempo correspondente ao primeiro ponto em que a curva se anula.

2ª Hipótese - tempo a partir do qual a curva derivada se torna tangente à linha de derivada nula, de uma forma consistente, isto é, quando adopta uma oscilação em torno da linha de zero.

Uma vez conhecida a variação relativa de comprimento do provete em ordem ao tempo de estágio, no início da reacção de austêmpera $(dl/l)_{\min}$ e ao fim do tempo máximo $(dl/l)_{\max}$, o avanço da reacção (fr) em qualquer instante do processo de transformação (t) é calculado a partir da expressão:

$$fr = \frac{(dl/l) - (dl/l)_{\min}}{[(dl/l)_{\max} - (dl/l)_{\min}]}$$

em que: (dl/l) representa a variação relativa de comprimento do provete ao fim do instante (t).

A forma sigmoide das curvas experimentais do avanço da reacção de austêmpera em função do tempo de estágio (fr vs. t) tornou possível a aplicação da equação de John-Mehl-Avrami aos estudos de cinética de transformação da reacção de austêmpera.

TRATAMENTO TÉRMICO DE AUSTÊMPERA

O tratamento térmico de austêmpera convencional dos provetes de tracção e de choque foi realizado na instalação laboratorial da FEUP que dispõe de fornos eléctricos de resistências (2) com 25cm de largura x 15cm de altura x 32cm de comprimento e tanques de sais (2) de Φ 23cm x 60cm de altura (~28kg), munidos de um sistema de controlo de temperaturas. Nos tanques são utilizados sais à base de nitritos e nitratos. Para a realização do estágio de austenitização, a carga a tratar, constituída por 3 provetes de tracção e 3 provetes de choque, foi embalada numa caixa e protegida com uma mistura de limalha de ferro fundido e carvão vegetal. O material foi sujeito ao(s) ciclo(s) térmico(s) registado(s) na figura 57. As temperaturas escolhidas para a realização do estágio de transformação isotérmica no domínio bainítico (T_A), destinadas à obtenção dos graus 1, 2, 3 e 4 da norma ASTM, foram as propostas por Rundman, no trabalho a que já nos referimos (Rundman, 1997): 370°C, 345°C, 315°C e 270°C. Para cada temperatura (T_A), foram ensaiados dois tempos de estágio de transformação isotérmica (t_A), definidos de acordo com os critérios supracitados. A partir dos resultados dos ensaio mecânicos foram definidos os tempos de estágio mais indicados, a utilizar nos tratamentos de austêmpera directa.

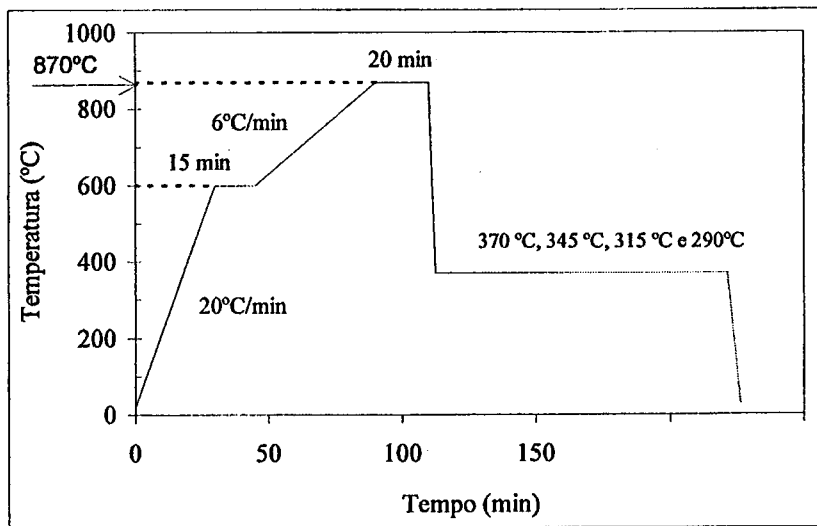


Figura 57 - Ciclo térmico de austêmpera dos provetes de tracção e choque.

Nos tratamentos de austêmpera directa, os cachos, acabados de vazar, foram desmoldados a uma temperatura suficientemente elevada do domínio austenítico e mergulhados no banho de sais, à temperatura prevista para o estágio de transformação isotérmica. Para o efeito foi utilizado um tanque com 87cm de diâmetro e 100cm de altura, com um nível de sais até cerca

de 45cm de altura (cerca de 450kg), colocado nas proximidades da coquilhadora, munido de um sistema de controlo automático de temperaturas. Os cachos foram transportados com a ajuda de uma tenaz. As figuras 58 e 59 mostram duas fases do processo.



Figura 58 – Cacho a aguardar o fim da solidificação do metal na cabeça de vazamento para desmoldação e transporte imediato até ao banho de sais.



Figura 59 – Momento da entrada do cacho no banho de sais.

Para controlar a temperatura de desmoldação dos cachos foram determinadas as curvas de arrefecimento do metal vazado em três cachos distintos tendo os termopares sido posicionados, aproximadamente, a meio do diâmetro dos tarugos $\phi 30$, através dos respiros

existentes na coquilha, tendo sido fixados a cerca de 50mm da extremidade superior dos tarugos. Os termopares tipo K (Cromel-Alumel) ϕ 0,5mm foram ligados ao sistema de aquisição de dados Burr-Brown, com compensação de junta fria, munido de software de controlo Labtech.

CONTROLO METALÚRGICO DOS MATERIAIS AUSTEMPERADOS

A matriz ausferrítica foi analisada após ataque com Nital 4% e ainda depois de uma coloração diferencial dos constituintes presentes na matriz, a que a literatura designa de coloração a quente (*heat tinting*). As condições utilizadas para a coloração a quente foram as recomendadas na literatura (Bayati *et al.*, 1994): ataque ligeiro com Nital 4% e aquecimento a 260 °C, durante 05h30. As cores das fases não são fixas, podendo variar com a composição do nodular e tratamento térmico realizado e ainda com o grau de ataque das amostras e das condições de processamento do filme. As agulhas de ferrite apresentam normalmente uma cor bege enquanto os carbonetos aparecem brancos ou com uma cor creme (Kovacs, 1987, Darwish *et al.*, 1993a, Bayati *et al.*, 1994). A cor da austenite é função do grau de enriquecimento em C. Para teores de C elevados a austenite adquire normalmente uma cor "palha", não muito distinta da cor da ferrite. Função das temperaturas de transformação isotérmica adoptadas, a austenite menos enriquecida em C adquire uma coloração que varia entre o azul escuro e o castanho púrpura; se no arrefecimento até à temperatura ambiente se formar martensite a coloração passa a azul claro (Darwish *et al.*, 1993a).

As amostras metalográficas foram retiradas das cabeças dos provetes ensaiados à tracção e, para cada tipo e grau de ADI, foram analisadas duas amostras.

CAPÍTULO III

Resultados

III- Resultados Experimentais

III-1. Produção de nodulares

Terminada a fase de projecto e execução da primeira coquilha, e afinados os processos tecnológicos de fusão, nodularização e inoculação deu-se início à fase dos ensaios de produção, tendente à obtenção de peças de qualidade, em condições aceitáveis de funcionamento dos processos de moldação instalados. Em todo o processo de afinação e aferição da qualidade dos nodulares, o metal foi preparado sem adição de elementos de liga. Podemos dizer que, no vazamento em coquilha, os ensaios de produção se desenvolveram ao longo de cinco etapas distintas, cada uma orientada para a correcção de um defeito típico de fundição, a saber:

- Penetrações de metal nas folgas dos ejectores
- Dificuldades de enchimento por insuficiência do caudal de metal
- Dificuldades de desmoldação devido à existência de contra saídas nos canais de gitagem
- Defeitos de superfície atribuídos à areia de zircónia da pintura
- Defeitos de sanidade interna do tipo de inclusões relacionados com a inoculação tardia no jacto de metal, à entrada da coquilha

Os defeitos identificados nas três primeiras etapas são considerados críticos porque condicionam, e muitas vezes impedem, o funcionamento do coquilha, enquanto os das duas últimas põem em causa a qualidade das peças. Com vista a ultrapassar cada uma das etapas foi adoptado o procedimento habitual que compreende a identificação das causas mais prováveis pela ocorrência das anomalias, a definição da ou das acções correctivas tendentes à sua eliminação e implementações respectivas e, finalmente, a confirmação dos resultados. Os ensaios foram programados ao longo de 20 fornadas e o número de vazamentos realizados por fornada oscilou entre 5 e 7, excepcionalmente 1 ou 2. Tratou-se de um processo de afinação do sistema produtivo trabalhoso e moroso que passamos a descrever.

- O defeito de penetração de metal estava directamente relacionado com a presença de ejectores na coquilha, posicionados a meio da altura dos tarugos e do canal de descida, com o objectivo de facilitar a operação de desmoldação dos cachos. Durante o enchimento da coquilha o metal fundido penetrava nas folgas, associadas à montagem dos ejectores,

criavam-se contra saídas, os ejectores não funcionavam e os cachos ficavam presos à coquilha. Não havendo possibilidade de eliminar as folgas, a acção correctiva passou, necessariamente, pela execução de uma segunda coquilha, sem ejectores. Na coquilha nova os ângulos de saída dos canais foram aumentados (em média passaram de $\sim 10^\circ$ para $\sim 20^\circ$).

- Com a entrada em funcionamento da segunda coquilha foram constatados problemas de enchimento que originavam tarugos incompletos. Numa primeira instância admitiu-se que a eliminação do defeito de mal cheio passava por um aumento da temperatura do metal no forno e pela minimização das perdas térmicas até ao vazamento. Neste sentido, para além do aumento da temperatura do metal no forno (de início era da ordem de 1520°C e no final foi fixada uma temperatura média de 1550°C), foram implementadas as seguintes medidas: aquecimento mais eficiente da colher de vazamento por "lavagem" com metal quente do forno, imediatamente antes do início dos vazamentos e independentemente do aquecimento prévio a gás; redução do tempo que decorre entre o início do tratamento de nodularização e o fim do vazamento na coquilha, melhorando as condições de fecho da tampa da colher e de posicionamento da colher no vazamento (foram criados pontos de referência) e diminuindo, tanto quanto possível, o tempo de enchimento dos cachos. A temperatura controlada na colher após vazamento (metal sobranete), passou a ser da ordem de 1370°C . As melhorias conseguidas não foram todavia suficientes para corrigir totalmente o defeito de mal cheio, pelo que foi necessário aumentar a secção dos canais do sistema de gitagem (II, figura 44). Esta operação foi realizada por rebarbagem, em duas fases.

- Com a correcção do defeito de mal cheio aumentou a propensão para o metal vazado colar à coquilha, mais sujeita a sobreaquecimento localizados, e a operação de desmoldação dos cachos tornou-se mais complicada. Os pontos críticos de colagem situavam-se na cabeça de vazamento e no canal de descida. Na altura, a técnica utilizada para o revestimento da coquilha consistia numa pintura inicial com tinta de zircónia e aplicação de negro de fumo, após cada vazamento. A primeira medida adoptada foi melhorar a eficiência do revestimento, nomeadamente através do aumento da espessura das camadas aplicadas. Simultaneamente, foi melhorado o estado superficial das coquilhas que, só por si, pode comprometer a operação de desmoldação. Com efeito, qualquer cavidade existente à superfície da coquilha é susceptível de gerar contra saídas, impedindo a desmoldação dos cachos. Estas cavidades podem ter origem nos pontos de colagem do metal vazado à coquilha, separados por "martelagem", pelo

que se torna necessário proceder, com regularidade, à sua recuperação por rebarbagem. Por último, foi confirmada a vantagem de se proceder à desmoldação dos cachos, tão cedo quanto possível. Por um lado, o aquecimento das coquilhas é menor e, por outro, limita-se o desenvolvimento de esforços de compressão resultantes da contracção do metal no arrefecimento, nomeadamente nas zonas de ligação dos canais de distribuição aos tarugos.

- A existência de pele rugosa à superfície dos tarugos, com incrustações de areia de zircónia bastante profundas, naturalmente associada a uma grande preocupação para proteger a coquilha, a ponto de originar camadas de espessura excessiva, justificaram a substituição do revestimento inicialmente previsto: a pintura com tinta de zircónia e negro de fumo foi substituída por uma pintura grafitica, com Fe-Si em suspensão e solúvel em água, aplicada no início e após cada vazamento. Esta pintura melhorou a eficiência da operação de desmoldação dos cachos, ao mesmo tempo que contribuiu para a minimização da ocorrência de carbonetos, localmente, junto à superfície. A aplicação da pintura grafitica após cada vazamento tem ainda a vantagem de constituir um meio prático e efectivo de arrefecimento forçado da coquilha. No decurso de uma fornada em que foram realizados 5 vazamentos, a figura 60 mostra o ciclo de temperaturas da coquilha, ensaiado em dois locais distintos: gito de descida e a um terço da altura do tarugo $\phi 30$ (tarugo ao centro). Para tal foram utilizados termopares, posicionados em furos abertos pela parte posterior da coquilha até uma distância de $\sim 3\text{mm}$ da superfície de apartação. Os resultados apontam para a necessidade de um arrefecimento suplementar em locais estratégicos da coquilha, desde que se proceda a um maior número de vazamentos por fornada, na eventualidade de ser utilizado o forno de fusão de 500Kg existente no INEGI.

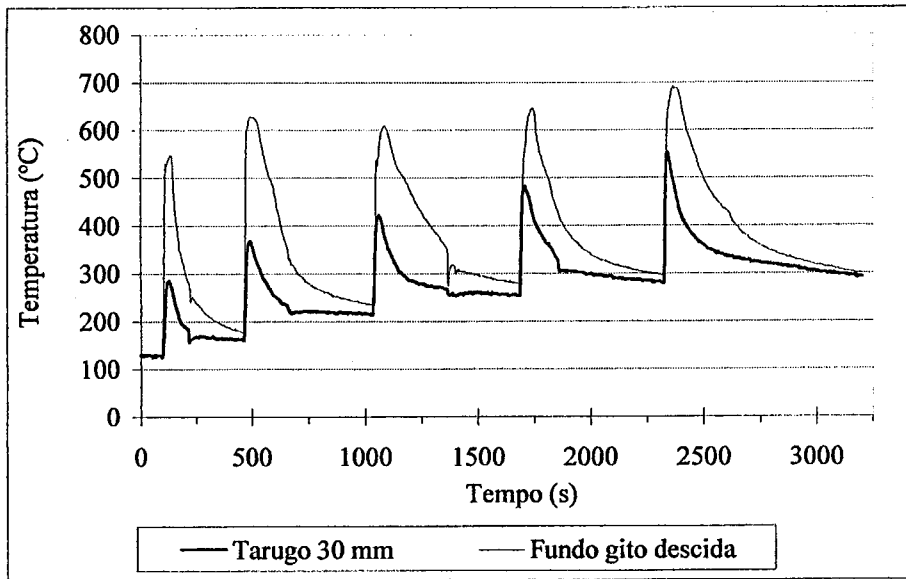
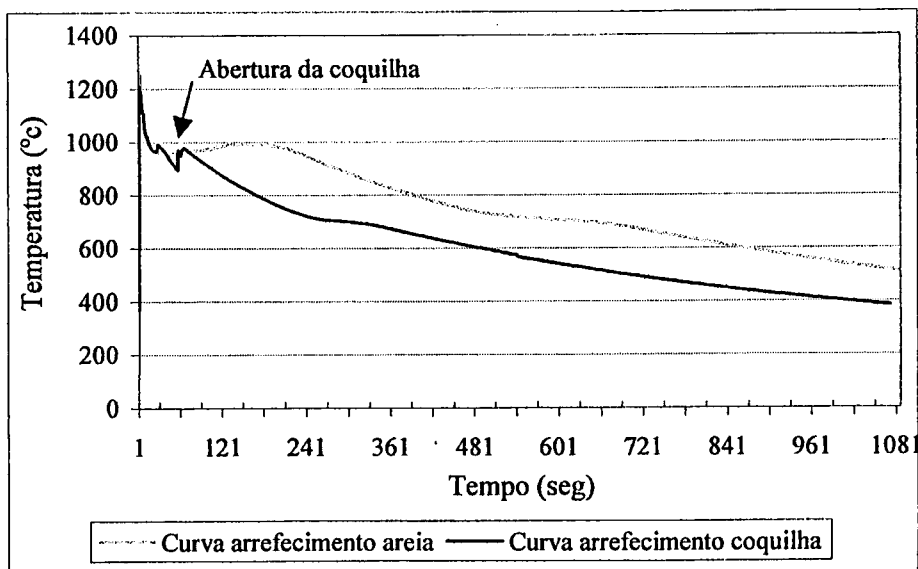


Figura 60 - Ciclo da temperatura da coquilha ao longo de uma fornada, ensaiado em dois locais distintos e medidos através de termopares colocados na coquilha a 3mm de profundidade.

Para as condições de trabalho estipuladas, as figuras 61 e 62 mostram as curvas de solidificação e arrefecimento do metal vazado nos blocos em Y de 25mm de espessura e nos tarugos $\phi 46$, que apresentam módulos de arrefecimento equivalentes.



Figuras 61 e 62 - Curvas de arrefecimento do metal vazado em moldação de areia (linha mais clara) e em coquilha (linha mais escura).

A velocidade de solidificação do metal vazado nos dois processos de moldação é significativamente distinta. Enquanto no nodular vazado em areia a solidificação eutética ocorre, de acordo com o esperado, durante um intervalo de tempo considerável, correspondente à extensão do patamar de solidificação identificado na curva respectiva, no nodular vazado em coquilha, o patamar não existe e o intervalo de solidificação é extremamente reduzido. De referir que no vazamento em areia, o único problema de qualidade a registar, que levou à rejeição dos blocos em Y vazados, teve a ver com a degeneração da forma dos nódulos de grafite, directamente relacionada com o tempo de solidificação do metal vazado, muito superior ao verificado em coquilha (da ordem da meia dezena de minutos na moldação em areia e da ordem de uma a duas dezenas de segundos no vazamento em coquilha). Para minimizar as perdas de Mg, a temperatura do metal no forno destinado ao vazamento em moldação de areia passou a ser ajustada dentro do intervalo de $1480 \pm 10^{\circ}\text{C}$, em vez de $1550 \pm 10^{\circ}\text{C}$, estipulado para o vazamento em coquilha.

Os resultados das características de tracção dos dois nodulares encontram-se registados no quadro 12, identificados por "Coquilha de 6 tarugos / Inoculação jacto". Como se constata, as características de tracção são superiores no FNA. A observação à lupa das superfícies de fractura dos dois nodulares permitiu identificar, no caso dos FNC 30 e FNC46, a presença de pequenas inclusões dispersas na matriz. De referir que a presença de pequenos "pontos" escuros com aspecto de inclusões, aleatoriamente distribuídos por todo o material, foi igualmente confirmada nos ensaios de maquinagem, aparecendo em toda a extensão dos provetes, tanto nas camadas superficiais como nas mais profundas.

A figura 63 mostra o aspecto das inclusões observadas nas amostras metalográficas.

QUADRO 12

Características de tracção dos nodulares FNC e FNA
ensaiados durante a afinação do processo de vazamento em coquilha

Parâmetros de trabalho		FNC30*			FNC46*			FNA**		
Coquilha	Inoculação	R0.2 (MPa)	Rm (MPa)	A (%)	R0.2 (MPa)	Rm (MPa)	A (%)	R0.2 (MPa)	Rm (MPa)	A (%)
6 tarugos	Jacto	370,0	536,0	3,4				425,0	585,0	>9
		398,0	502,0	4,0				444,2	545,0	10,9
6 tarugos	In-mold Pastilha sinterizada	392,5	428,1	>2,0	475,6	542,1	2,5			
		392,0	488,2	>0,5						
		391,0	477,9	>0,5						
3 tarugos	Jacto	335,5	462,0	9,1	331,2	431,6	4,2			
		352,3	506,3	5,2						
		345,1	487,3	15,6						
		355,4	477,5	9,6						
		366,2	461,0	6,2						
		348,8	471,3	8,1						
		359,5	486,7	9,3						
		349,2	456,9	4,5						
		394,5	462,0	3,9						
		394,5	461,0	4,9						
		406,9	499,6	7,2						
		431,1	519,2	4,9						
Média		369,9	479,2	7,4	373,0	473,3	9,0			
3 tarugos	In-mold Bloco electrofundido	336,9	482,6	11,0	358,5	502,2	14,4	342,3	503,4	15,0
		354,9	474,9	15,4						
		379,1	499,1	16,6						
		467,2	611,4	4,5						
		411,0	568,1	9,8						
		407,4	550,6	9,3						
		355,9	487,7	16,7						
		358,5	471,3	6,4						
		366,7	483,7	12,6						
		370,9	497,6	9,8						
		359,0	481,2	7,4						
		352,9	498,4	14,4						
Média		375,5	509,4	11,2	365,6	504,9	12,6	343,4	499,8	16,8

* - Inoculação dupla: colher (0,30%) e à entrada da coquilha, por projecção no jacto de metal (0,30%), mais tarde substituída pela inoculação do tipo "in-mold" (0,15%).

** - Inoculação na colher (0,70%).

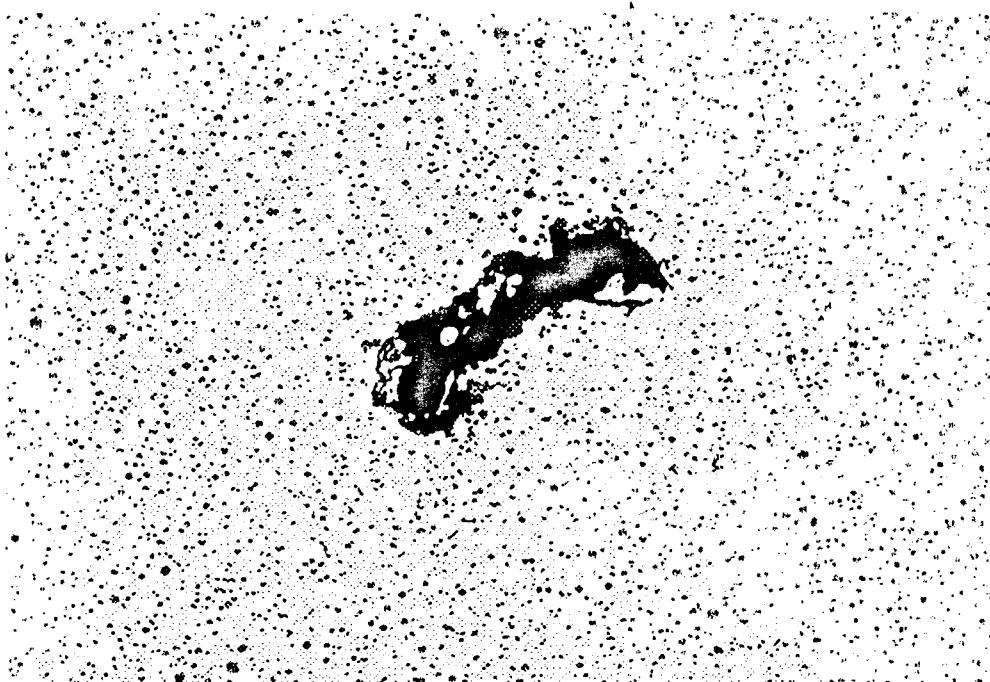


Figura 63 – Inclusão metálica no ferro nodular vazado em coquilha, sujeito a inoculação no jacto de metal à entrada da coquilha (x100).

Face a esta constatação está justificada a degradação das características mecânicas ensaiadas, em especial no que se refere à extensão após rotura. A melhoria do nível das características dos FNC passará, necessariamente, pela eliminação das referidas inclusões, cuja origem mais provável é a inoculação tardia no jacto de metal, à entrada da coquilha. Até ao momento, tem sido realizada uma inoculação tardia no jacto de metal com Inolate 40, ajustada para adições da ordem de 0,3% e dirigida para a cabeça de vazamento. A possibilidade de testar outro inoculante foi a primeira hipótese levantada. Contudo, uma vez que todas as informações recolhidas apontam no sentido de que, para o tipo de inoculação em questão, o Inolate 40 é o mais aconselhado, tal não veio a acontecer. Nas fornadas seguintes foram programados vários ensaios envolvendo combinações distintas de percentagens de adição, orientação do caudal do inoculante em relação ao jacto de metal, granulometria e humidade do inoculante. Em alguns casos foram aplicados filtros. Os ensaios metalográficos mostraram e a pré maquinagem dos provetes confirmou que, em qualquer situação, as inclusões persistem, aparecendo de forma aleatória no metal vazado. Numa secção transversal do tarugo $\phi 30$ é possível observar até 10 inclusões. No caso da utilização de filtros cerâmicos de parede dupla, com inoculante sinterizado, verificou-se um agravamento da densidade de inclusões confirmado nos

resultados dos ensaios de tracção registados no quadro 12, identificados por "Coquilha de 6 tarugos / Inoculação in-mold com pastilha sinterizada".

Entretanto, procedeu-se à confirmação da proveniência e natureza das inclusões. O processo de nodularização com liga de FeSiMg foi substituído pelo processo de nodularização na colher com liga de NiMg, cuja principal atributo é assegurar um desenvolvimento mínimo de escórias. As inclusões mantiveram-se. Um outro ensaio realizado consistiu em suspender a inoculação no jacto, reforçando a inoculação na colher (passou de 0,30% para 0,7%). Neste material não apareceram inclusões mas, em contrapartida, a microestrutura passou a apresentar carbonetos de solidificação.

A análise qualitativa das inclusões por microsonda confirmou tratar-se de inclusões metálicas ricas em Si, com vestígios de Mg, Ca e Bi.

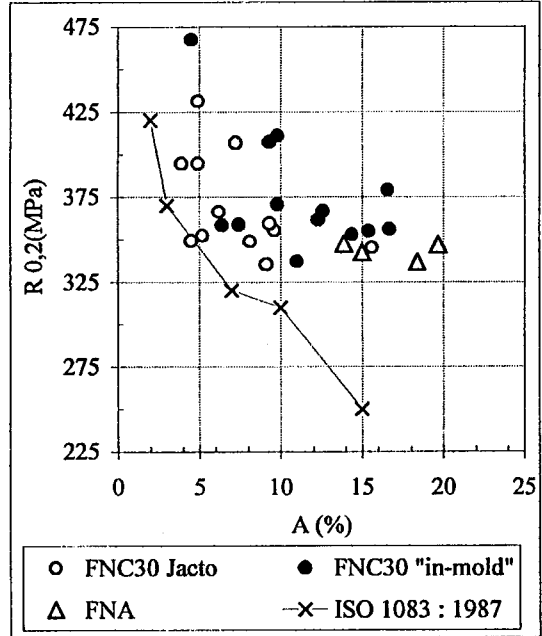
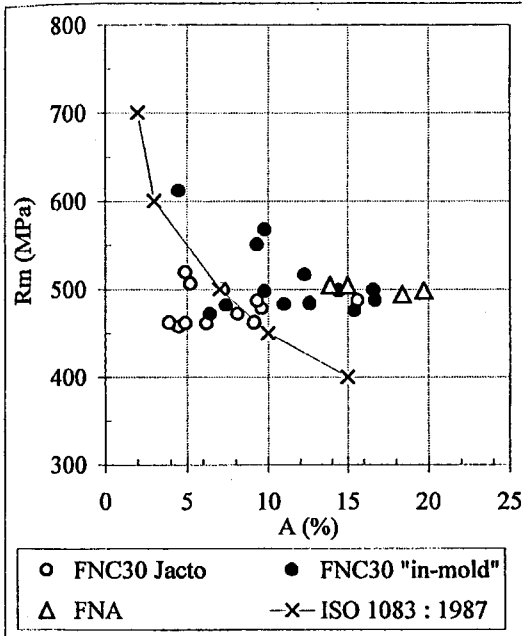
Para ultrapassar a situação foi decidido preparar uma terceira coquilha, com metade dos tarugos e com um lay out significativamente diferente do anterior (figura 40). O objectivo era melhorar as condições de dissolução das partículas de inoculante, aumentando o percurso do metal líquido através de um canal de distribuição mais longo e a dois níveis, antes de dar entrada nas cavidades dos tarugos. A coquilha foi executada mas as melhorias conseguidas no que se refere ao estado de limpeza do nodular vazado ficaram aquém das expectativas, avaliadas pelos resultados de pré maquinagem e de estrutura metalográfica, e confirmados através dos resultados dos ensaios de tracção registados no quadro 12 sob a designação de "Coquilha de 3 tarugos / Inoculação jacto". Só esporadicamente, os resultados da extensão após rotura satisfazem o valor mínimo estipulado para o grau 450-10 da norma ISO 1083.

Dada a ineficácia das acções implementadas até ao momento, a única alternativa que restava passava pela substituição da técnica de inoculação até agora utilizada, por uma inoculação "in-mold", com material obtido por electrofusão, menos friável do que o obtido por sinterização, apresentando, por isso, melhores características de dissolução. Este inoculante é fornecido sob a forma de blocos (troncos de cone), sendo recomendada a sua fixação em local estratégico do sistema de gitagem. A necessidade de utilizar uma solução tecnicamente correcta e as dificuldades inerentes à fixação dos blocos na coquilha quente, justificaram ter-se passado a utilizar uma cabeça suplementar de vazamento com anteparo, fabricada em areia

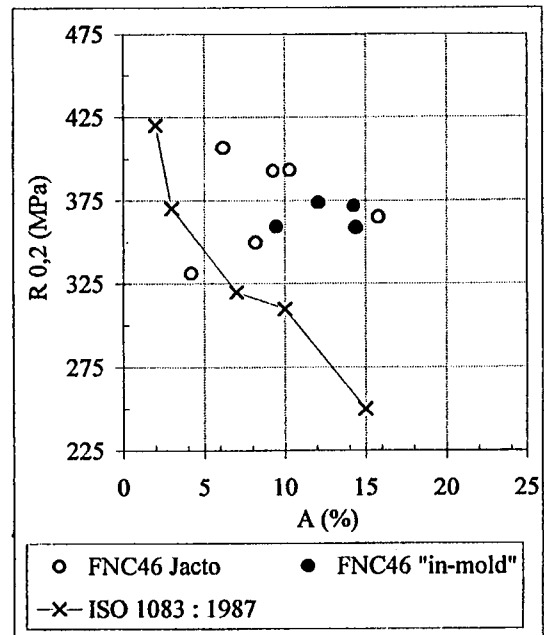
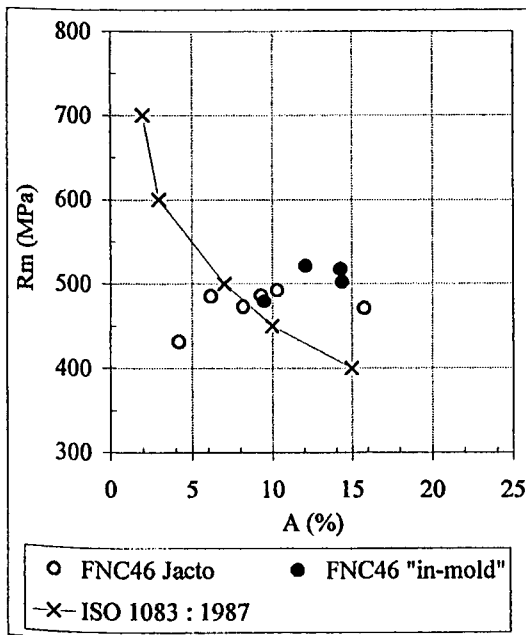
de resina, aonde é fixado o bloco inoculante (figuras 48 e 49). O estudo metalográfico do nodular vazado nestas condições mostrou uma matriz limpa de inclusões, a que se associam as características de tracção registados no quadro 12, sob a identificação de "Coquilha de 3 tarugos / Inoculação in-mold com bloco electrofundido".

A primeira constatação é que, através da alteração da técnica de inoculação, foram conseguidas melhorias sensíveis ao nível das características de tracção do nodular. Concretamente, nos provetes maquinados do FNC30, a alteração da técnica de inoculação foi acompanhada, em termos médios, por um aumento superior a 50% da extensão após rotura (passou de 7,4 para 11,2%), por um aumento de 6,5% da tensão de rotura à tracção (passou de 369,9 para 375,5MPa), enquanto a tensão limite de elasticidade a 0,2% apenas tenha apresentado um aumento de 1,5% (passou de 479,2 para 509,4MPa). Contudo, apesar das melhorias acabadas de referir, não só continuam a verificar-se resultados esporádicos abaixo dos requisitos mínimos definidos na norma ISO 1083, como, para valores idênticos de resistência mecânica, os resultados da extensão após rotura ficam aquém dos analisados no FNA. As figuras 59, 60 e 61, 62 mostram a evolução dos resultados de R_m vs. $A(\%)$ e de $R_{0,2}$ vs. $A(\%)$ ensaiados nos provetes FNC30 e FNC46 vazados a partir da coquilha de 3 tarugos, sujeitos aos dois processos de inoculação tardia, a par dos resultados ensaiados no FNA e dos valores mínimos estipulados para os diferentes graus da norma ISO 1083:1987.

De registar que, nomeadamente nos FNC30 em que existe um número considerável de ensaios ($n=13$), as melhorias introduzidas foram acompanhadas por uma alteração importante da tendência verificada para a evolução das características de tensão de rotura à tracção versus extensão após rotura. Com efeito, contrariamente à tendência anteriormente verificada, aliás confirmada noutros trabalhos publicados (Ribeiro *et al.*, 1986, 1988, 1989), em que se verificava uma tendência para aumentos simultâneos das duas características, a situação actual aponta, de acordo com o esperado, no sentido dos resultados da extensão após rotura variarem na razão inversa dos resultados ensaiados para a carga de rotura.



Figuras 64 e 65 - Evolução dos resultados R_m vs. $A(\%)$ (à esquerda) e $R_{0,2}$ vs. $A(\%)$ (à direita) dos provetes FNC30 vazados na coquilha de 3 tarugos, com inoculação no jacto e "in-mold" com bloco electrofundido, a par dos resultados do FNA e valores mínimos da norma ISO 1083:1987.



Figuras 66 e 67 - Evolução da relação R_m vs $A(\%)$ (à esquerda) e $R_{0,2}$ vs $A(\%)$ (à direita) dos provetes FNC46 vazados na coquilha de 3 tarugos, com inoculação no jacto e "in-mold" com bloco electrofundido, a par dos resultados do FNA e valores mínimos da norma ISO 1083:1987.

No que se refere à evolução da tensão limite de elasticidade a 0,2% em relação aos valores ensaiados para a extensão após rotura de notar que, embora a tendência seja idêntica qualquer que seja o processos de inoculação utilizado, no caso da inoculação "in-mold" com bloco electrofundido registam-se níveis mais elevados para as combinações ensaiadas.

A composição média dos ferros nodulares vazados sem adição de elementos de liga a que correspondem as características mecânicas acabadas de referir está registada no quadro 13.

Quadro 13

Composição média dos nodulares ensaiados à tracção (figuras 64 a 67)

Nodular / Inoculação tardia	C	Si	S	Mn	Ni	Cu	Mg
FNC - Jacto	3,54	3,16	0,02	0,15	0,07	0,09	0,026
FNC Blocos electrofundidos	3,66	2,99	0,02	0,18	0,10	0,14	0,029
FNA ---	3,51	2,81	0,01	0,15	0,08	0,04	0,035

As figuras 68, 69 e 70 mostram a microestrutura da grafite presente na matriz dos nodulares vazados em moldação de areia e em coquilha, estes últimos sujeitos aos dois processos de inoculação tardia: jacto e "in-mold" com bloco electrofundido.

No controlo metalúrgico de rotina foram analisadas, em qualquer dos nodulares, nodularidades iguais ou superiores a 80%. No nodular vazado em areia a dimensão dos nódulos de grafite oscila entre 25 e 35 μ m, a que se associa uma densidade de nódulos que varia entre 220 e 335 nódulos/mm². O tamanho de grão da ferrite, analisado de acordo com a norma ASTM E 112-88, está compreendido entre a dimensão 6 e 7 ASTM. No nodular vazado em coquilha a dimensão média dos nódulos oscila entre 4 e 5 μ m e 5 e 7 μ m, respectivamente no caso da inoculação tardia no jacto e "in-mold", a que se associam densidades de nódulos que oscilam entre 1200 - 2200 e 800 - 1600 nódulos/mm². Em qualquer caso, o tamanho de grão da ferrite situa-se entre a dimensão 7 e 8 ASTM.

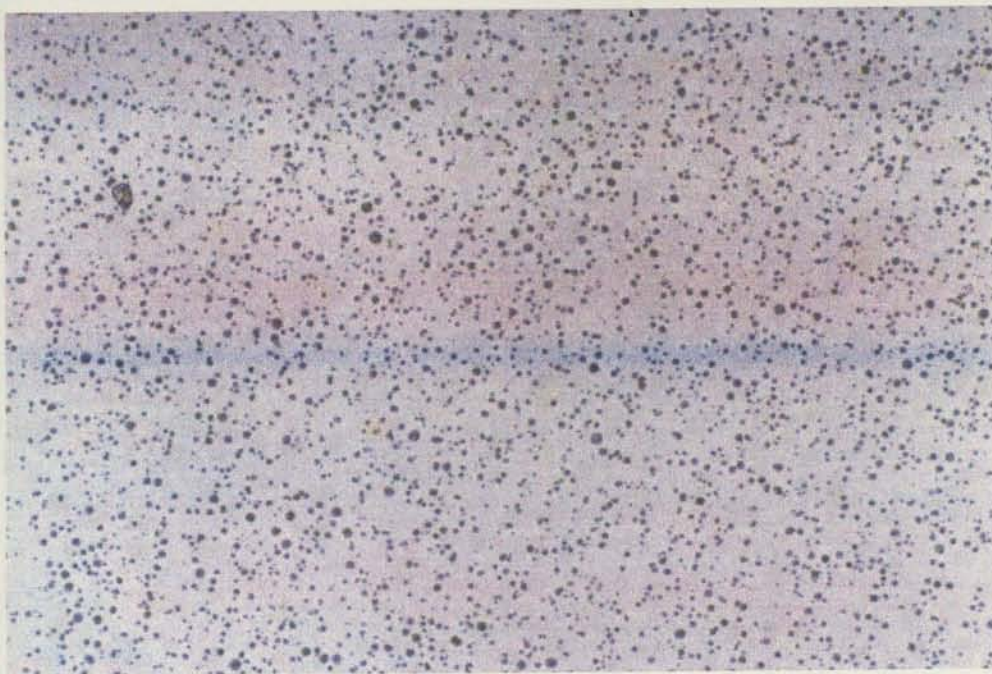


Figura 70 - Nódulos de grafite na matriz do FNC30 sujeito a inoculação tardia do tipo "in-mold" com bloco electrofundido (x100).

Para o universo dos resultados ensaiados nos FNA e FNC30, os valores médio, máximo e mínimo dos índices de qualidade, calculados a partir da relação empírica $[(R_m)^2 \times A(\%) \times 10^{-3}]$, em que R_m pode ser expresso em Ksi ou em MPa/6,89, encontram-se graficamente registados na figura 71. A partir destes resultados é possível concluir que, contrariamente ao esperado, apesar dos FNC apresentarem uma microestrutura de grão mais fino e com uma densidade de nódulos de grafite de menor dimensão, significativamente superior à presente nos FNA, o seu índice de qualidade é mais baixo. Assim, embora a alteração da técnica de inoculação tardia tenha assegurado melhorias consideráveis ao nível da qualidade dos nodulares fabricados em coquilha, em termos médios, o seu índice de qualidade é cerca de 2/3 do dos FNA. Será oportuno recordar que, no início dos trabalhos as expectativas apontavam exactamente no sentido de índices de qualidade mais elevados no nodular vazado em coquilha.

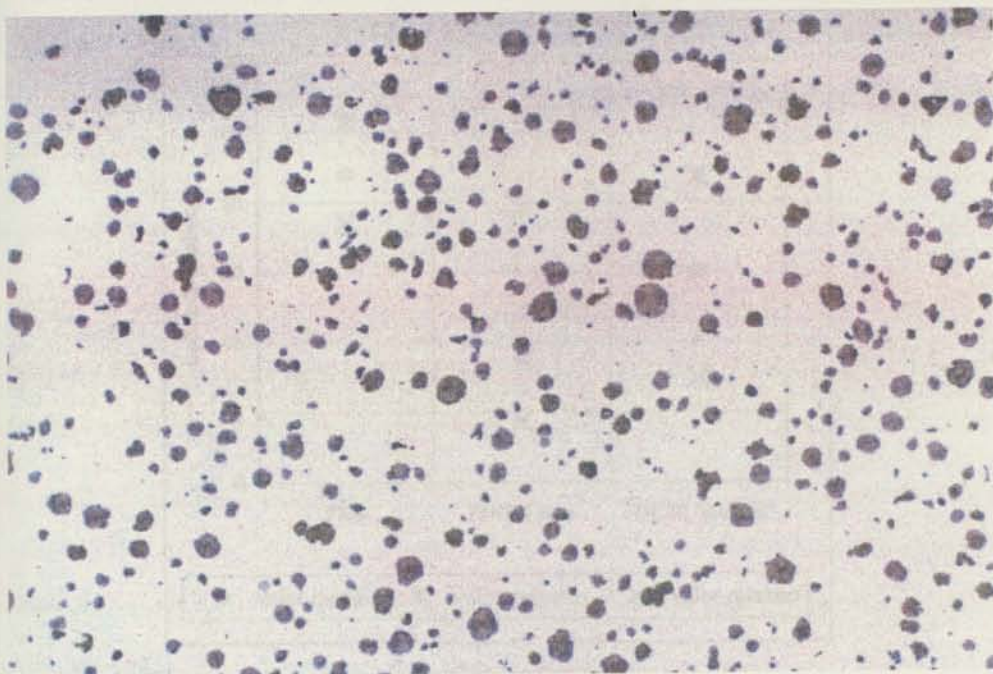


Figura 68 - Nódulos de grafite na matriz do FNA (x100).

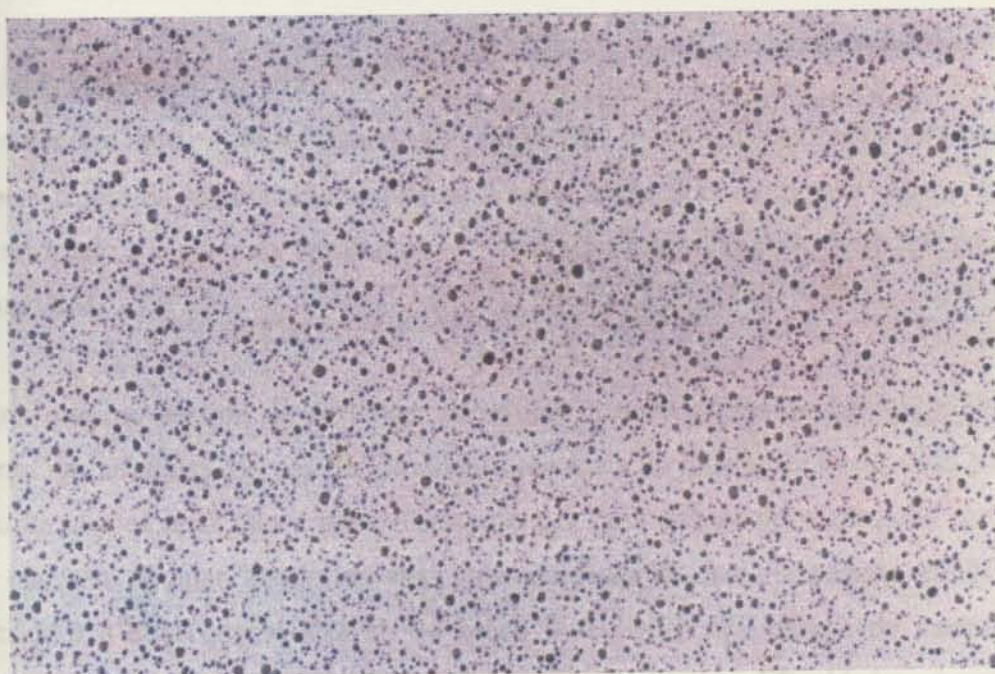


Figura 69 - Nódulos de grafite na matriz do FNC30 sujeito a inoculação tardia no jacto (x100).

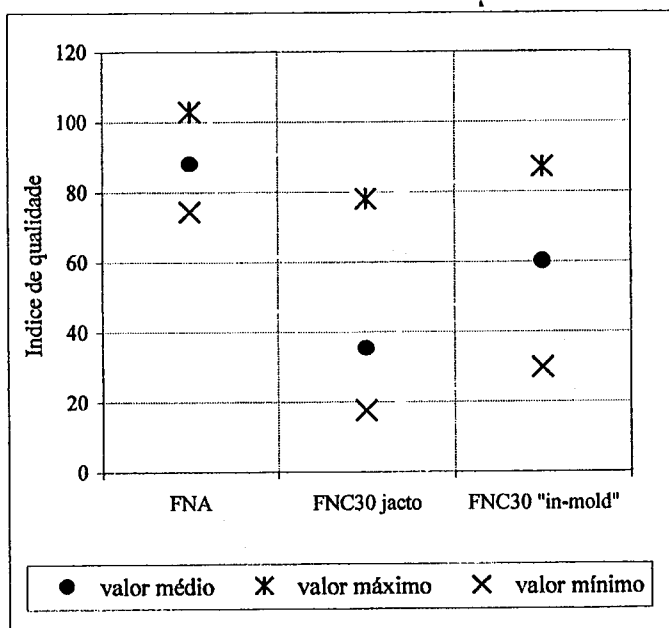


Figura 71 - Valores médio, máximo e mínimo dos índices de qualidade dos três nodulares ensaiados.

Função dos resultados acabados de referir, as condições adoptadas para os vazamentos subsequentes em ferro nodular ligado com 0,5% Mn e 1% Cu destinados aos estudos de austêmpera foram as seguintes: coquilha de 3 tarugos revestida com uma pintura à base de grafite, no início e após cada vazamento, e inoculação tardia do tipo "in-mold" com blocos electrofundidos.

De referir que, no sentido de se tentar ultrapassar a necessidade de fabricar e utilizar no vazamento em coquilha cabeças de vazamento em areia de resina, foram levadas a cabo um conjunto de acções tendentes à sua substituição por uma cabeça de vazamento permanente, fundida em ferro nodular. Tendo em vista a desmoldação do metal entretanto solidificado no seu interior e a subsequente fixação do bloco inoculante, esta cabeça de vazamento foi preparada com um plano de apartação longitudinal. As dificuldades inerentes ao manuseamento, fecho e posicionamento da cabeça quente no local próprio justificam aperfeiçoamentos técnicos importantes, indispensáveis para o seu funcionamento em condições adequadas. Por esta razão, a opção foi continuar a proceder ao fabrico prévio das cabeças de vazamento em areia de machos.

O efeito de um tratamento térmico de recozimento sobre as principais características de tracção, dureza e microestruturais do FNA e do FNC30, na versão de inoculação tardia do tipo "in-mold", encontram-se registadas no quadro 14.

Quadro 14

Características mecânicas e microestruturais dos nodulares FNA e FNC30 (inoculação "in-mold") bruto de vazamento e após tratamento de amaciamento

FERRO NODULAR	Bruto de vazamento				Recozido			
	Rm (MPa)	A(%)	HB 2,5	Perlite (%)	Rm (MPa)	A(%)	HB 2,5	Perlite (%)
FNA	498,4	17,5	182	25/30	458,9	20,4	162	5/10
FNC30	511,9	12,9	197	2/25	496,5	12,1	184	< 2

Sob o ponto de vista das características mecânicas ensaiadas verifica-se que a resposta dos dois tipos de ferro nodular ao tratamento térmico de recozimento é distinta. No FNA a diminuição da percentagem de perlite na matriz é naturalmente acompanhada por um abaixamento da tensão de rotura à tracção, ao mesmo tempo que se verifica um aumento simultâneo da extensão após rotura. No caso do FNC a ferritização da matriz é igualmente acompanhada por um abaixamento da tensão de rotura à tracção mas a extensão após rotura não se altera. O índice de qualidade do FNA é de cerca de 90, quer no estado bruto de vazamento quer no estado recozido, enquanto no FNC30 passa de 72 para 63, isto é, a ferritização foi responsável por uma perda do nível de qualidade da ordem de 15%.

De referir que o aspecto superficial dos provetes ensaiados à tracção também é distinto. No provetes do nodular vazado em areia, a par de uma fractura do tipo dúctil, com estricção visível, é possível identificar pequenas fissuras à superfície dos provetes ensaiados, perpendicularmente orientadas em relação ao esforço de tracção. Pelo contrário, nos provetes relativos ao nodular vazado em coquilha a superfície de fractura praticamente não apresenta deformação, ao mesmo tempo que não são detectadas fissuras à superfície dos provetes ensaiados. Este assunto será novamente abordado na altura da discussão dos resultados.

Os resultados do estudo quantitativo da grafite, por análise de imagem, presente na matriz bruto de vazamento dos nodulares vazados estão indicados no quadro 15.

Quadro 15

Estudo da grafite por análise de imagem

FERRO NODULAR	Diametro	Área nódulo	Densidade	Área total	Nodularidade
	(micron)	(micron ²)	(nº/mm ²)	(%)	(%)
FNA	20,1	318	421	13,4	84
FNC30	9,3	68	1617	11	80

Da análise destes resultados é possível concluir que, apesar do FNC apresentar uma densidade de nódulos cerca de quatro vezes superior à do FNA, a área total ocupada pelos nódulos de grafite na matriz é significativamente inferior, cifrando-se em cerca de 22% menos. Esta constatação é válida tanto em termos médios como no que se refere aos resultados individuais de todas as amostras analisadas.

Tendo presente os resultados dos ensaios realizados até ao momento no domínio dos FN, fabricados sem adição de elementos de liga, os trabalhos subsequentes passaram a ser norteados por duas preocupações fundamentais: por um lado, identificar, de forma inequívoca as principais causas responsáveis pelo baixo nível de qualidade do FNC em relação ao FNA e, por outro, esclarecer, até que ponto a elevada densidade dos nódulos de grafite, de menor dimensão, presente na matriz dos FNC vai constituir, ou não, um factor determinante para uma cinética da reacção de austempera mais uniforme ao longo da matriz, capaz de assegurar um nível mais elevado das características dos ADIs fabricados.

III-2. Grau de homogeneidade da matriz

No quadro 16 estão indicadas as composições dos nodulares objecto dos estudos de microanálise, no que se refere aos principais elementos de liga.

Quadro 16
Composição dos nodulares ensaiados por microanálise

FERRO NODULAR		C	Si	Mn	Cu
Não ligado	FNA	3,45	2,80	0,26	0,30
	FNC30	3,45	3,06	0,26	0,30
Ligado	FNA	3,43	2,78	0,55	0,92
	FNC30	3,43	3,04	0,55	0,92

As características microestruturais dos dois nodulares não ligados, FNA e FNC30, são as já referidas no capítulo anterior, diferindo sobretudo quanto à densidade e dimensão dos nódulos de grafite presentes na matriz. No que se refere aos nodulares ligados ao Mn e ao Cu o FNA apresenta uma matriz essencialmente perlítica, com 10% a 20% de ferrite, ~350 nódulos/mm² e nodularidade superior a 85%; o FNC30 apresenta uma matriz ferrítica com cerca de 25% a 35% de perlite, 2000 nódulos/mm² e nodularidade compreendida entre 80% e 85%. As figuras 72 e 73 mostram a microestrutura dos dois tipos de nodular, ligados ao Mn e ao Cu.

A evolução dos teores de Mn vs. Si e Cu vs. Si na matriz dos nodulares, não ligados e ligados, vazados em moldação de areia e em coquilha está representada nas figuras 74, 75, 76 e 77. Como se constata, o modelo de microsegregação é o mesmo, independentemente do processo de moldação utilizado e da composição da liga vazada: concentrações elevadas de Si estão associadas a altas concentrações de Cu e baixas concentrações de Mn e vice-versa. As figuras 74 e 75 mostram a microsegregação inversa dos elementos Si e Mn, enquanto a microsegregação directa dos elementos Si e Cu está patente nas figuras 76 e 77.

Para as duas composições ensaiadas, a severidade de microsegregação dos elementos de liga, avaliada, não só, pela inclinação da linha de tendência como pela amplitude de resultados analisados, é mais intensa na matriz dos FNA do que na dos NFC, o que pressupõe, desde

logo, que a microsegregação dos elementos de liga é tanto mais intensa quanto mais lenta for a velocidade de solidificação do metal líquido na moldação. Além disso, é possível constatar que, em qualquer dos processos de moldação, a adição de 0,5%Mn e 1%Cu vai contribuir para microsegregações mais intensas através da matriz.

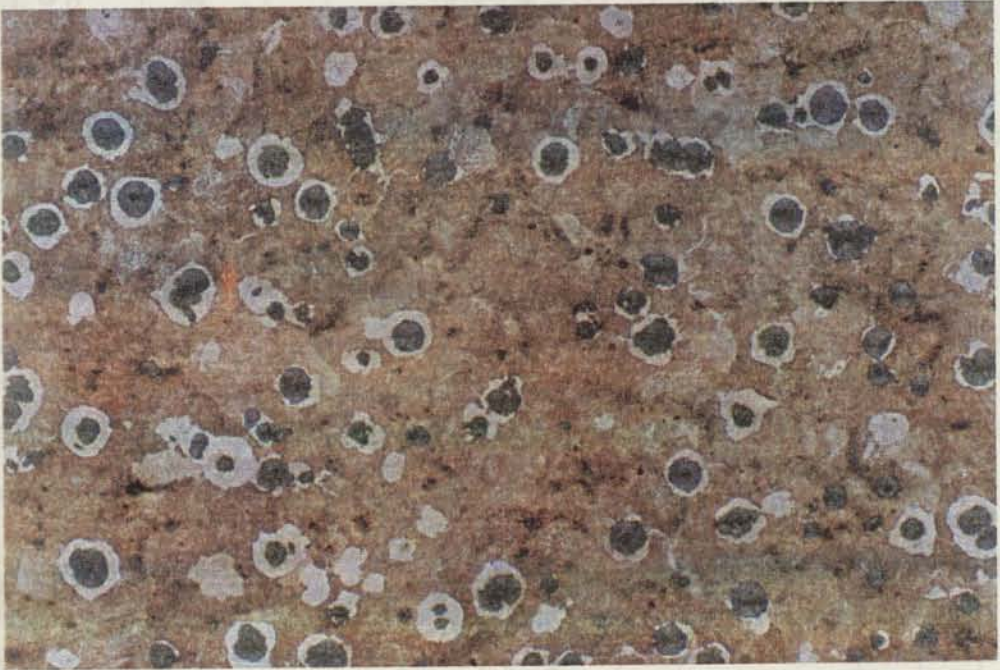
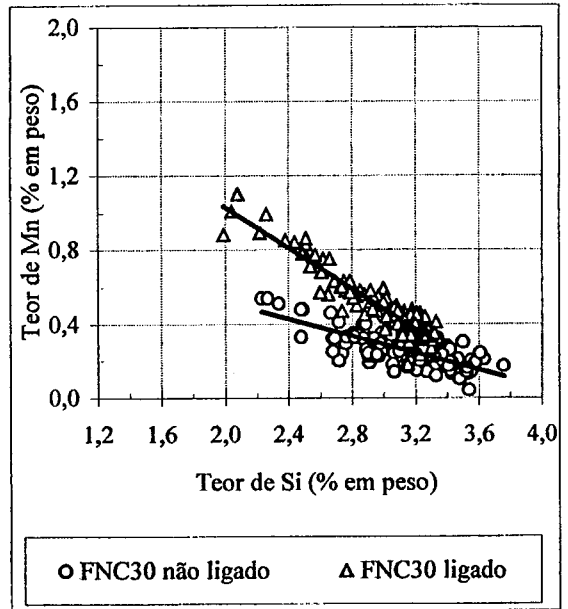
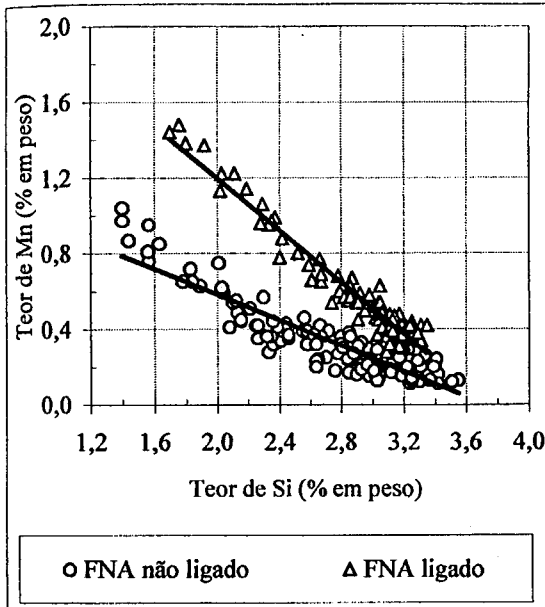


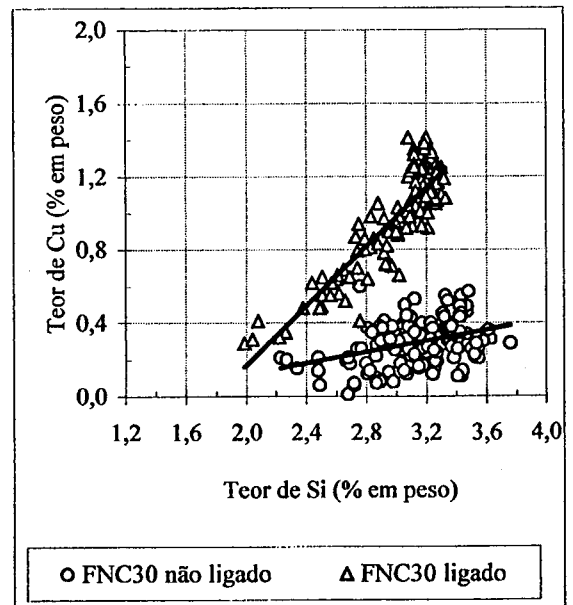
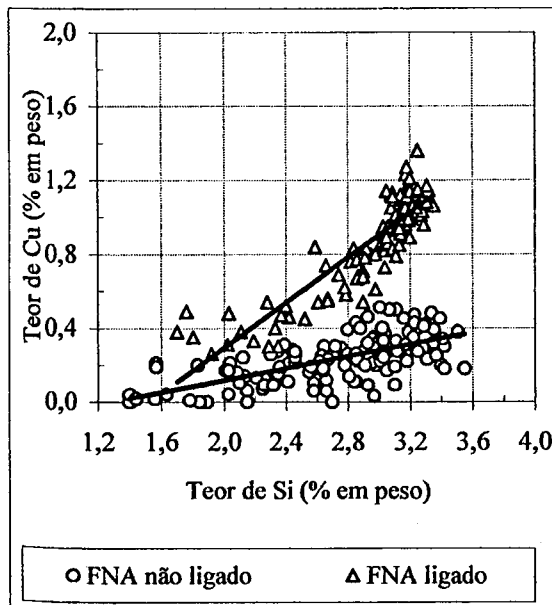
Figura 72 – Microestrutura do FNA ligado com 0,5Mn e 1%Cu. Ataque Nital 4% (x100).



Figura 73 – Microestrutura do FNC ligado com 0,5Mn e 1%Cu. Ataque Nital 4% (x100).



Figuras 74 e 75 - Teores de Mn vs. Si na matriz do nodular vazado em moldação de areia (à esquerda) e em coquilha (à direita) e curvas de tendência respectivas.



Figuras 76 e 77 - Teores de Cu vs. Si na matriz do nodular vazado em moldação de areia (à esquerda) e em coquilha (à direita) e curvas de tendência respectivas.

Para o ferro nodular ligado ao Mn e Cu, as equações das curvas de tendência das relações Si vs. Mn e Si vs. Cu para os dois processos de moldação são as seguintes:

Nodular vazado em areia	$Mn \rightarrow Y = -0,69Si + 2,57$	$(R=0,97)$
	$Cu \rightarrow Y = 0,61Si - 0,93$	$(R=0,88)$

Nodular vazado em coquilha

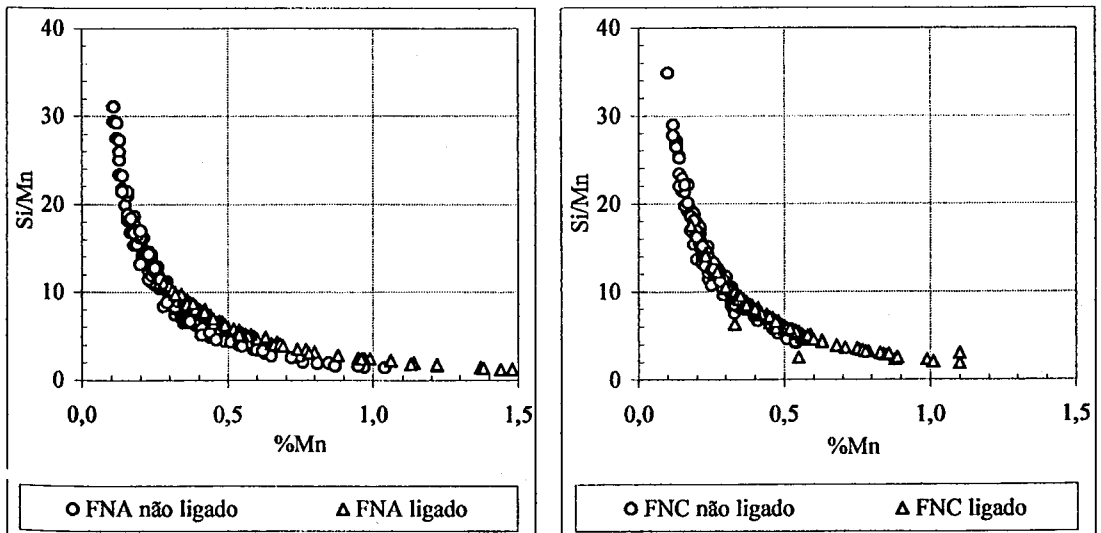
$$\text{Mn} \rightarrow Y = -0,54\text{Si} + 2,12$$

(R=0,94)

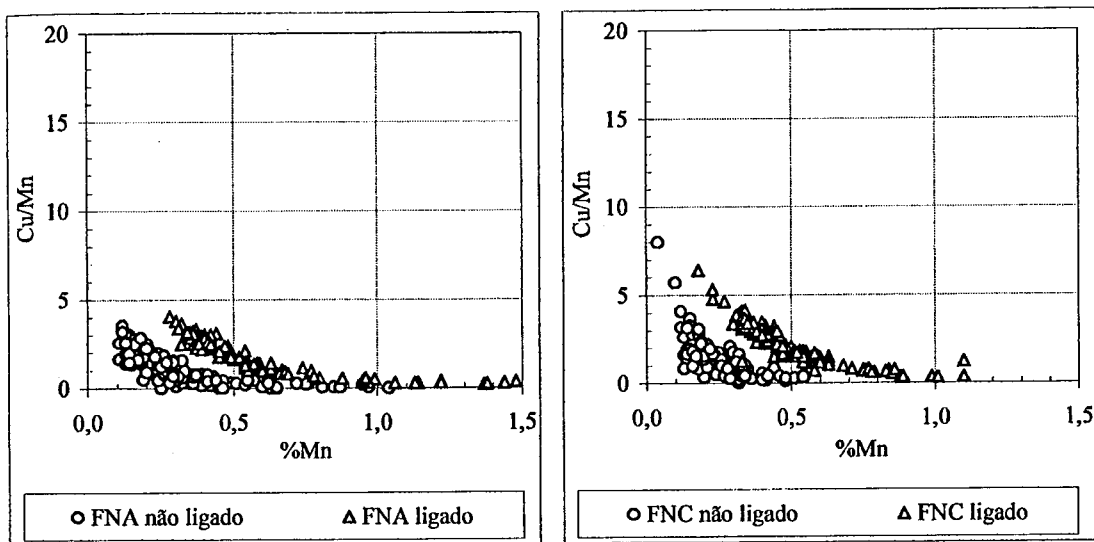
$$\text{Cu} \rightarrow Y = 0,82\text{Si} - 1,46$$

(R=0,89)

Uma vez que, durante o processo de solidificação dos ferros nodulares os elementos de liga grafitizantes, tais como o Si e o Cu, estão sujeitos a um processo de microsegregação inversa para a matriz solidificada ($K_0 > 1$), enquanto o Mn, por ser um elemento de liga antigrafitizante, está sujeito a um processo de microsegregação directa para o metal líquido ($K_0 < 1$), o grau de homogeneidade da matriz metálica pode ser posta em evidência através das curvas de variação das relações Si/Mn e Cu/Mn, em função dos teores de Mn, representadas nas figuras 78, 79 e 80, 81, para o caso dos nodulares não ligados e ligados, vazados em moldação de areia e em coquilha. Valores das relações Si/Mn e Cu/Mn ligeiramente mais baixas na matriz dos ferros nodulares vazados em areia, a par de zonas na matriz com teores de Mn mais elevados, associados a microsegregações mais intensas, permitem confirmar que a matriz do nodular vazado em areia é menos homogênea do que a dos nodulares vazados em coquilha.



Figuras 78 e 79 – Relação Si/Mn vs. Mn no nodular, não ligado e ligado, vazado em areia (à esquerda) e em coquilha (à direita).

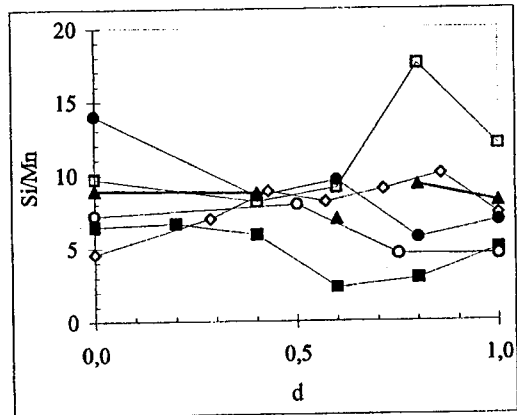
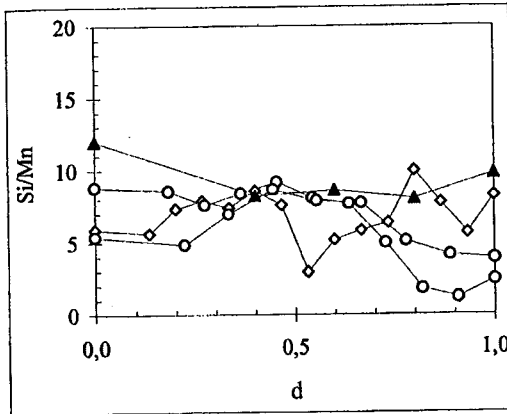


Figuras 80 e 81 - Relação Cu/Mn vs. Mn no nodular, não ligado e ligado, vazado em areia (à esquerda) e em coquilha (à direita).

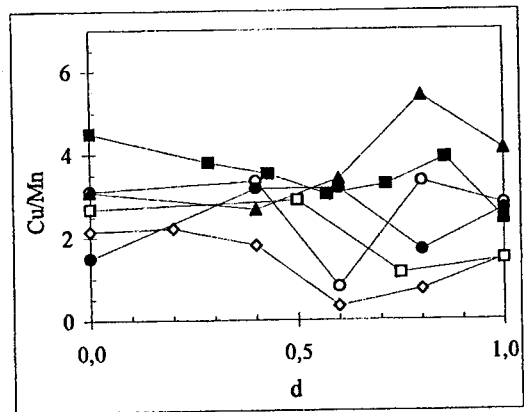
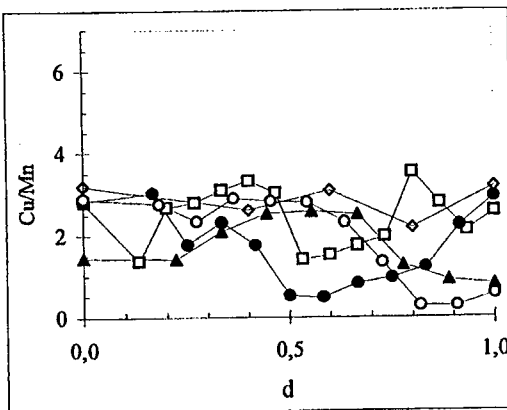
De notar que, enquanto a lei de variação da relação Si/Mn em função do teor de Mn mostra, para qualquer dos processos de moldação, uma alteração muito ligeira com a adição dos elementos de liga, pelo contrário, para a relação Cu/Mn em função do teor de Mn, a lei de variação é afectada, de forma notória, pela referida adição dos elementos de liga na composição do metal vazado. Da análise efectuada é possível identificar vários factores que poderão contribuir para a referida diferença de comportamentos. Em primeiro lugar é necessário ter presente que embora os elementos Si e Cu segreguem inversamente em relação ao Mn, o coeficiente de microsegregação do Cu é superior ao Si, tal como resulta da análise dos dados publicadas na literatura específica que apontam para valores da ordem de 1,3 e 1,15, respectivamente (Rundman, 1977). Além disso, de acordo com os dados publicados por Dorazil (1991), é necessário ter em conta que enquanto a adição de Cu vai contribuir para um enriquecimento diferenciado ao longo da matriz, no sentido do teor de Cu aumentar mais significativamente nas zonas da matriz ricas em Si e empobrecidas em Mn, do que nas zonas empobrecidas de Si e, portanto, ricas em Mn, pelo contrário, o aumento do teor de Mn na composição do metal de base vai estar sujeito a uma distribuição mais ou menos uniforme ao longo das diferentes zonas da matriz. Por conseguinte, a relação Cu/Mn vai apresentar aumentos mais significativos nas regiões da matriz de mais baixo teor de Mn do que nas regiões mais ricas em Mn. Assim sendo, será de esperar que a adição simultânea dos elementos de liga Cu e Mn vá ser acompanhada por uma alteração significativa da forma da

curva Cu/Mn em função do teor de Mn, com desvios mais acentuados no sentido dos teores mais baixos de Mn. De notar que no nodular vazado em areia, em que existe uma microsegregação mais acentuada dos elementos de liga na matriz, a adição dos elementos de liga é acompanhada por resultados mais elevados do teor de Mn analisado, para os quais a relação Cu/Mn praticamente se anula. Para a relação Si/Mn a situação será distinta. Uma vez que o Si, sujeito a uma microsegregação menos intensa do que o Cu, não é alterado na composição do metal de base dos dois tipos de ferro nodular e a adição de Mn na composição do metal de base apresenta aumentos generalizados ao longo das diferentes zonas da matriz, o seu efeito nas curvas de variação de Si/Mn em função do teor de Mn será diminuto, com uma evolução da curva no sentido de teores de Mn mais elevados.

De acordo com o modelo tradicionalmente aceite para o processo de solidificação do ferro nodular (teoria do metal fundido que prevê a formação de células eutéticas na matriz solidificada), a solidificação da matriz metálica tem início junto da interface do metal líquido com os nódulos de grafite, que, ficando envolvidos por um envelope de austenite, deixam de estar em contacto com a fase líquida. Tal significará que os teores mais elevados de Si e Cu deverão estar associados às regiões da matriz que solidificam em primeiro lugar, isto é, junto das interfaces grafite / matriz, empobrecidas em Mn, enquanto os teores mais elevados de Mn deverão estar associados às zonas da matriz que solidificam em último lugar, correspondentes às fronteiras das células eutéticas, empobrecidas em Si e Cu. Por conseguinte, será de esperar que os valores mais elevados das relações Si/Mn e Cu/Mn se situem nas regiões da matriz próximas da interface matriz / grafite, enquanto os valores mais baixos se devem encontrar junto das fronteiras das células eutéticas. Nestas condições, o perfil das relações Si/Mn e Cu/Mn versus distância à interface grafite/matriz, entre um par de nódulos consecutivos, deverá aproximar-se de uma curva em forma de U. As figuras 82, 83 e 84, 85 mostram, para o ferro nodular ligado com 0,5%Mn e 1%Cu, a evolução das relações analisadas de Si/Mn e Cu/Mn ao longo de várias distâncias internódulos nos FNA e nos FNC, respectivamente.



Figuras 82 e 83 – Evolução da relação Si/Mn ao longo das distâncias internodulares no nodular ligado, vazado em moldações de areia (esquerda) e em coquilha (direita).



Figuras 84 e 85 – Evolução da relação Cu/Mn ao longo das distâncias internodulares no nodular ligado, vazado em moldações de areia (esquerda) e em coquilha (direita).

Da análise dos registos efectuados é possível constatar que, em algumas situações, se verifica um ligeiro enriquecimento em Si e Cu junto da interface grafite/matriz, enquanto noutras, se verifica um empobrecimento destes elementos e, por conseguinte, um enriquecimento em Mn. Esta constatação foi igualmente confirmada através de um conjunto de ensaios de microanálise realizados na vizinhança das interfaces da matriz com os nódulos de grafite. Em 3 nódulos distintos, foram analisados 4 pontos, posicionados a $\sim 90^\circ$. Os resultados do tratamento estatístico das relações Si/Mn e Cu/Mn calculadas encontram-se registados no quadro 17.

Quadro 17

Relações Si/Mn e Cu/Mn analisadas junto aos nódulos

Relação	Médio	Máximo	Mínimo
Si/Mn	7	14,3	3,49
Cu/Mn	2,3	4,8	0,75

O intervalo de variação dos resultados das relações Si/Mn e Cu/Mn, controladas à volta dos nodulos, é considerável, nomeadamente se tivermos em conta que, na composição do metal, as relações Si/Mn e Cu/Mn são 5,53 e 1,67, respectivamente.

O efeito de um tratamento térmico de homogeneização a 1000°C, durante de 01h15, sobre a distribuição dos elementos de liga na matriz do ferro nodular não ligado, vazado em moldação de areia e em coquilha, foi igualmente confirmado por microanálise. Para cada um dos processos de moldação, as figuras 86, 87 e 88, 89 mostram os resultados dos teores Mn vs. Si e Cu vs. Si e das relações Si/Mn vs. Mn e Cu/Mn vs. Mn.

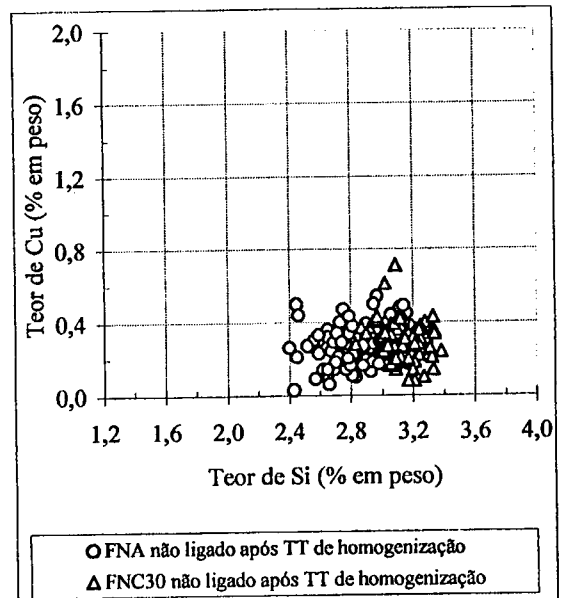
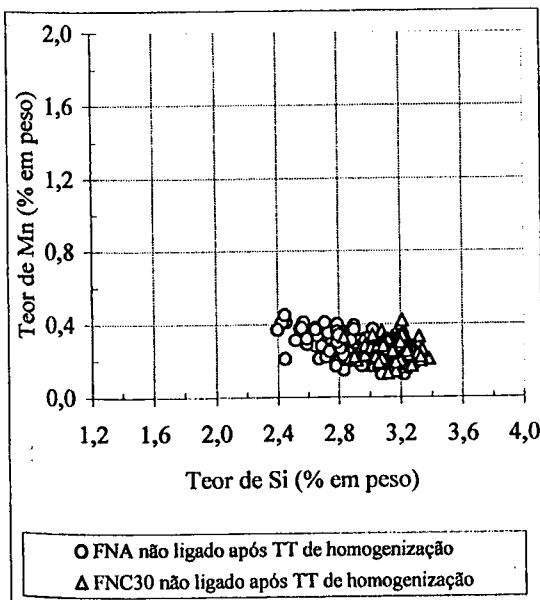
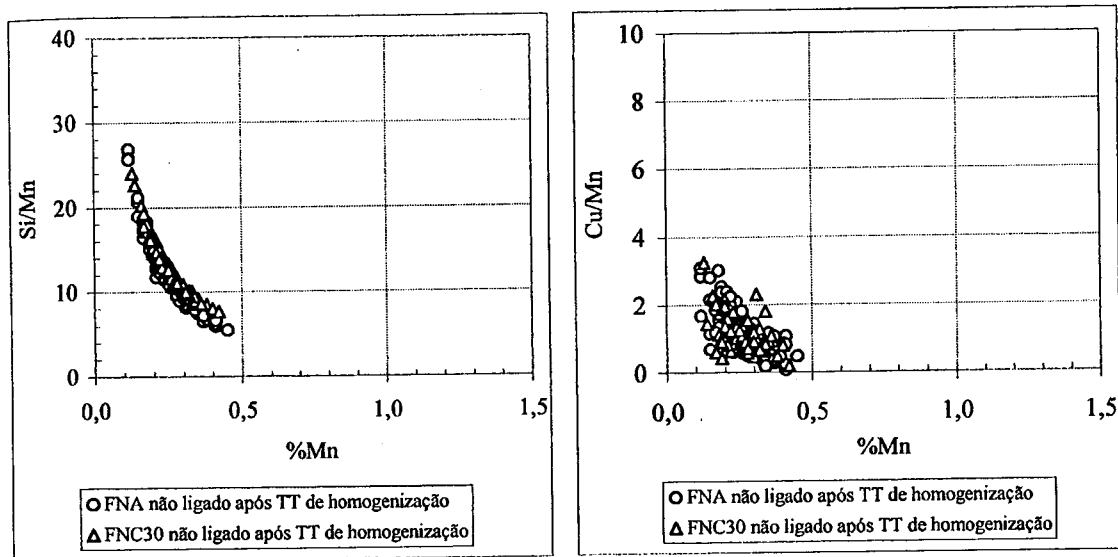


Figura 86 e 87 – Teores de Si vs. Mn (à esquerda) e de Cu vs Mn (à direita) no nodular não ligado vazado em areia e em coquilha, sujeito a um tratamento térmico de homogeneização de 01h30 a 1000°C.



Figuras 88 e 89 - Relação Si/Mn vs. Mn (à esquerda) e Cu/Mn vs. Mn (à direita) no nodular não ligado, vazado em areia e em coquilha e sujeito a um tratamento térmico de homogeneização de 01h30 a 1000°C.

Comparado os resultados das figuras 86 e 87 com os das figuras 74 a 77 (composição não ligada) é possível concluir que a resposta ao tratamento térmico de homogeneização (01h15 a 1000°C) dos dois tipos de nodular é semelhante. Comparando as figuras 88 e 89 com das figuras 78 a 81 (composição não ligada) verifica-se que, enquanto o Si reduz a amplitude do intervalo de variação para cerca de 1/5 (passou de 2,2 para 0,4%) e o Mn para cerca de 1/2 (passou de 0,9 para 0,4), o intervalo de variação do Cu manteve-se praticamente inalterado (0–0,4%). Estes resultados estão em sintonia com os dados publicados na literatura para a difusividade dos elementos Si, Mn e Cu na austenite, a uma temperatura da ordem de 1000°C (Adda *et al.*, 1966). Enquanto para o Si os dados publicados indicam uma difusividade que oscila entre 1,42E-09 e 3,10E-09 m²/s, para o Mn, os valores máximos e mínimos indicados variam entre 3,15E-09 e 1,55E-13 m²/s, enquanto para o Cu oscilam entre 4,74E-12 e 1,38E-14 m²/s.

Dos estudos de microanálise levados a cabo em amostras de FNA e FNC30, ligado ou não ligado, é possível concluir que a velocidade de solidificação, para além de ser determinante para a dimensão, densidade e grau de finura dos grãos de ferrite na matriz, influência, de forma notória, o grau de homogeneidade da matriz, no que se refere à distribuição dos diferentes elementos na matriz metálica. Tempos de solidificação mais curtos são

responsáveis por uma repartição menos eficiente dos elementos de liga através da interface sólido/líquido, a que se associam concentrações mais reduzidas dos elementos grafitizantes (Si e Cu) nas primeiras regiões a solidificar, a par de concentrações dos elementos anti grafitizantes (Mn) igualmente mais reduzidas, nas últimas porções de líquido a solidificar. Pelo contrário, tempos de solidificação significativamente mais elevados, como os verificados no nodular vazado em areia, vão originar uma distribuição menos homogênea dos elementos de liga na matriz. Os ensaios de microanálise realizados de uma forma sequencial, cobrindo várias distâncias internódulos, e à volta de alguns nódulos de grafite vieram mostrar que, nem sempre, as relações mais elevadas de Si/Mn e Cu/Mn se situam nas proximidades dos nódulos de grafite, tal como seria de esperar, no pressuposto da solidificação ocorrer segundo o mecanismo previsto pela teoria do metal fundido.

O facto da matriz dos ferros nodulares vazados em coquilha ser mais homogênea do que a dos nodulares vazados em areia não está em sintonia com os resultados das características mecânicas correspondentes. Com efeito, como vimos no capítulo anterior, os FNC apresentam, contrariamente ao inicialmente previsto, índices de qualidade mais baixos do que os FNA.

Em termos da influência da distribuição dos elementos de liga na matriz dos FN tendo em vista a obtenção de ADIs, de salientar que, uma distribuição mais uniforme dos elementos de liga na matriz dos nodulares vazados em coquilha, que se traduz por coeficientes de distribuição dos diferentes elementos mais próximos da unidade, será propícia a cinéticas de transformação da reacção de austempera mais uniformes ao longo da matriz, a que se deverão associar estruturas ausferríticas mais homogêneas e melhores combinações das características mecânicas ensaiadas. Esta será, em nossa opinião, uma questão particularmente pertinente para o fabrico de ADIs de superior qualidade, a partir de ferro nodular vazado em coquilha.

III-3. Transformação austenítica

Os provetes destinados aos ensaios dilatométricos foram maquinados do mesmo nodular ligado (0,5%Mn e 1%Cu) dos estudos de microanálise, com a composição e características microestruturais referidas no capítulo III-2. Na matriz do FNA o tamanho de grão da ferrite situa-se entre a dimensão 6 e 7 ASTM e no FNC entre a dimensão 7 e 8 ASTM.

Para uma velocidade de aquecimento de 10°C/min e velocidades distintas de arrefecimento através do domínio eutectoide - 0,3°C/min, 2°C/min e 12°C/min -, as temperaturas dos pontos críticos da transformação austenítica, no aquecimento (Ac_1 e Ac_3) e no arrefecimento (Ar_3 e Ar_1), encontram-se registadas no quadro 18.

Quadro 18
Pontos críticos da transformação austenítica

FERRO NODULAR	AQUECIMENTO			ARREFECIMENTO		
	Velocidade	Ac_1	Ac_3	Velocidade	Ar_3	Ar_1
FNA	10°C/min	792,5	846,9	0,3 °C/min	746,1	720,9
				2 °C/min	734,0	711,6
				12 °C/min	715,4	699,3
FNC30	10°C/min	757,5	844,4	0,3 °C/min	748,3	724,7
				2 °C/min	748,1	711,6
				12 °C/min	746,0	693,8

O comportamento dos dois nodulares é significativamente diferente. No aquecimento, se bem que a transformação austenítica tenha início antecipado no FNC, o fim da transformação ocorre praticamente à mesma temperatura nos dois nodulares. No decurso do arrefecimento, verifica-se, de novo, o início antecipado do processo de transformação no FNC (temperatura mais elevada) e a temperatura praticamente constante, qualquer que seja a lei de arrefecimento imposta; pelo contrário, no FNA a temperatura de início da transformação austenítica varia na razão inversa da lei de arrefecimento. Para uma dada velocidade de arrefecimento, o fim da transformação nos dois nodulares é coincidente, a uma temperatura que varia na razão inversa da referida velocidade. Daqui resulta que, no arrefecimento, com o aumento da velocidade de 0,3°C/min para 12°C/min o intervalo de transformação austenítica é

encurtado no FNA de $\sim 25^{\circ}\text{C}$ para $\sim 16^{\circ}\text{C}$, enquanto que, no FNC é alargado de $\sim 24^{\circ}\text{C}$ para $\sim 52^{\circ}\text{C}$.

De acordo com a literatura (Chou *et al.*, 1992, Lacaze *et al.*, 1997), nos ferros nodulares a transformação da austenite ocorre pela nucleação da nova fase em locais preferenciais da estrutura, sendo a cinética do processo controlada pela velocidade de difusão do carbono na matriz. Os locais preferencias para o início da nucleação são as interfaces grafite/matriz, podendo ainda ocorrer nas fronteiras de grão.

A partir dos elementos disponíveis de tamanho de grão, diâmetro dos nódulos de grafite e densidade respectiva, na matriz de cada um dos nodulares, é possível demonstrar que, no FNC a área disponível para a nucleação é significativamente superior à existente no FNA, responsável pelo arranque antecipado da processo de transformação da reacção eutectoide, quer no aquecimento (inicia a temperatura mais baixa), quer no arrefecimento (inicia a temperatura mais alta).

Começamos por analisar a situação no tocante à área total das interfaces grafite / matriz por unidade de volume. Conhecida a densidade de nódulos ($\text{n}^{\circ}/\text{mm}^2$), que designaremos por N_A , é possível calcular a densidade de nódulos por unidade de volume ($\text{n}^{\circ}/\text{mm}^3$), designada por N_V , através da equação (Velde, 1997):

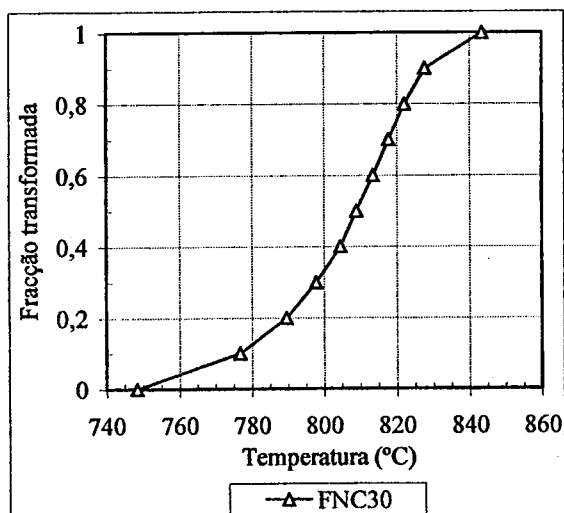
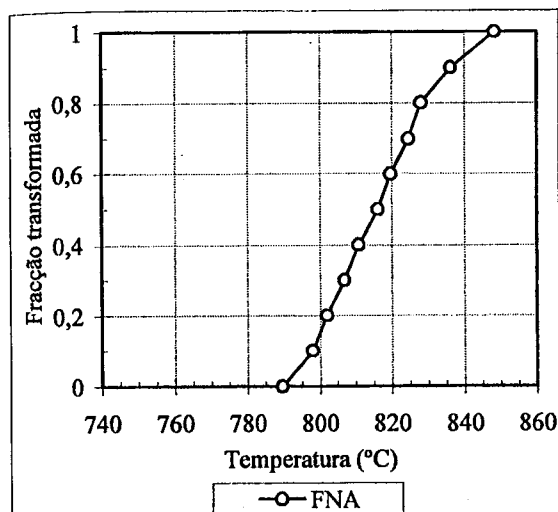
$$N_V = 10,5 \times (N_A)^{1,35}$$

Calculada a área superficial das partículas de grafite, a partir do diâmetro médio dos nódulos de grafite (III-1, quadro15) e assumindo que apresentam uma forma esférica, e multiplicada pela densidade de nódulos por unidade de volume (N_V) é possível determinar a extensão teórica das interfaces grafite / matriz por unidade de volume. Concretamente, para uma densidade de nódulos de 350 ($N_V = 28554 \text{n}^{\circ}/\text{mm}^3$) e um diâmetro médio dos nódulos de grafite de $20,1\mu$ no FNA, a extensão das interfaces grafite / matriz por unidade de volume é $36 \text{mm}^2/\text{mm}^3$, enquanto que, para uma densidade de nódulos por unidade de área de 2000 ($N_V = 300317 \text{n}^{\circ}/\text{mm}^3$) e um diâmetro médio dos nódulos de grafite de $9,3\mu$ no FNC, a extensão prevista para as interfaces grafite / matriz por unidade de volume passa a ser $82 \text{mm}^2/\text{mm}^3$, o que, em relação ao anterior, representa um acréscimo de 2,3 vezes.

No que se refere à extensão prevista para as fronteiras de grão por unidade de volume, é necessário ter em conta os tamanhos de grão ASTM, analisados na matriz de cada um dos nodulares, a partir dos quais serão determinados os diâmetros equivalentes das secções transversais dos grãos (norma ASTM E112, tabela 2). A extensão das fronteiras de grão por unidade de volume será dada pelo produto do número de grãos por unidade de volume pela área superficial de cada grão. Se tivermos em linha de conta que na matriz do FNA a dimensão média de grão ASTM é 6,5 (0,038mm) e, no FNC é 7,5 (0,027mm), a extensão das fronteiras de grão calculada por unidade de volume, em cada um dos nodulares, será 68 e 94mm²/mm³, respectivamente.

Em resumo, no nodular vazado em coquilha a extensão das interfaces grafite / matriz é mais do que o dobro da presente no nodular vazado em areia, ao mesmo tempo que as fronteiras de grão apresentam um acréscimo de mais de 30%. São estas condições mais favoráveis para a nucleação da nova fase no FNC que justificam o arranque antecipado do processo de transformação eutectoide, tanto no aquecimento como no arrefecimento, praticamente independente da lei de arrefecimento imposta.

As figuras 90 e 91 mostram, para a velocidade de aquecimento adoptada nos ensaios (10°C/min), as curvas da evolução da fracção transformada dos dois nodulares em função da temperatura, calculadas para intervalos regulares da variação relativa do comprimento dos provetes (variação negativa). Estes resultados foram confirmados nos três ensaios realizados de FNA e de FNC (um ensaio para cada uma das velocidades de arrefecimento previamente definidas). Se admitirmos que a taxa de transformação em função do tempo é directamente proporcional à evolução da fracção transformada em função da temperatura, é possível constatar que, no FNC, embora a reacção se inicie a uma temperatura bastante inferior à que se verifica no FNA, a velocidade de transformação inicial, avaliada pela inclinação da curva de transformação até valores da ordem de 0,2, é muito lenta. Em contrapartida, a transformação do FNA só arranca a uma temperatura superior mas apresenta, desde início, uma velocidade de transformação mais elevada, de tal modo que o fim da transformação ocorre praticamente à mesma temperatura nos dois nodulares.



Figuras 90 e 91 - Curvas da fracção transformada da austenite em função da temperatura de aquecimento, no FNA (à esquerda) e no FNC (à direita), à velocidade de 10°C/min

Se tivermos em linha de conta que, no aquecimento, a cinética da reacção de austenitização é controlada pela difusão do C na austenite, então, o facto do FNC iniciar o processo de transformação a uma temperatura mais baixa do que a que se verifica no FNA, vai ter como efeito imediato uma difusividade do C na matriz relativamente mais baixa, que, inibindo a reacção, torna o processo mais lento. Só com a subida da temperatura o processo vai acelerar, igualando o andamento do FNA que arranca a uma temperatura mais elevada. De referir que, a própria matriz do FNC, sendo essencialmente ferrítica (25 a 35% de perlite), vai igualmente contribuir para um processo mais lento, já que, para a austenite atingir o C de equilíbrio, às diferentes temperaturas, terá que haver transferência de C dos nódulos de grafite para a matriz. Pelo contrário, a microestrutura essencialmente perlítica (10 a 20% de ferrite) do FNA vai contribuir para que, já no início da transformação austenítica, o C da matriz, proveniente da decomposição da cementite da perlite, seja elevado, tornando o processo mais rápido.

A influência da lei de arrefecimento sobre a evolução dos pontos críticos da transformação eutectoide, em cada um dos nodulares, está esquematicamente representada na figura 92.

A microestrutura dos provetes relativos a cada um dos tipos de nodular, arrefecidos às diferentes velocidade ensaiadas - 0,3°C/min, 2°C/min e 12°C/min - apresenta características distintas. Nos FNC a microestrutura dos provetes, independentemente da velocidade de arrefecimento imposta, é ferrítica.

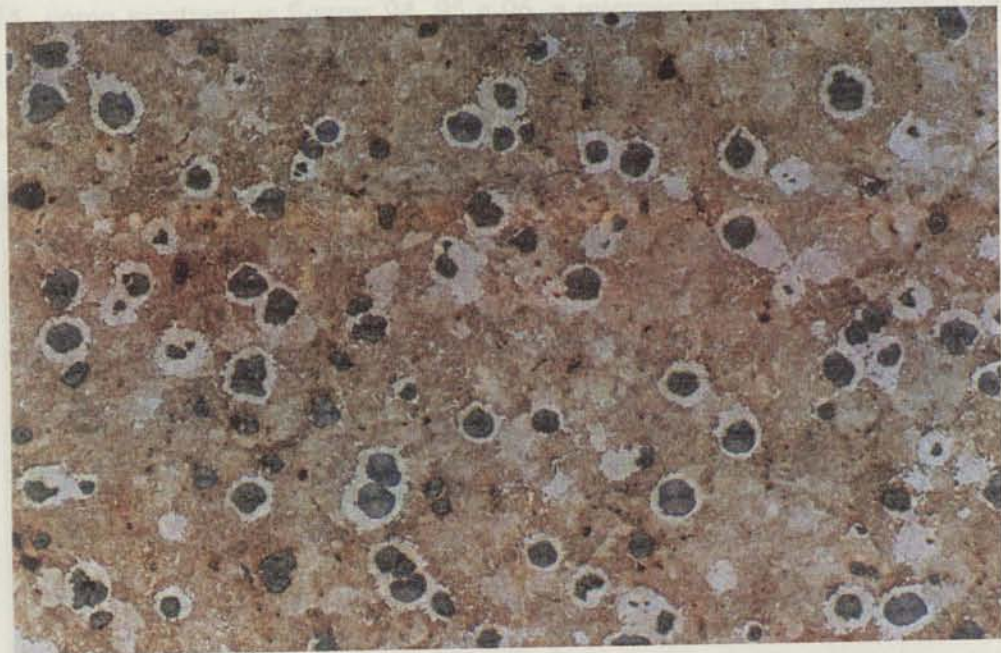


Figura 96 – Matriz do nodular vazado em areia, arrefecido a uma velocidade de 12°C/min, após austenitização a 900°C. Estrutura em "olho de boi". Ataque Nital 4% (x100).

Enquanto no primeiro grupo de resultados, relativos ao FNC, a transformação eutéctóide ocorreu segundo o diagrama de equilíbrio estável (reação de ferritização $\gamma \rightarrow \alpha + \text{grafite}$), no segundo, relativos ao FNA, a transformação ocorreu, pelo menos parcialmente, segundo o diagrama de equilíbrio metaestável (reação de perlitização $\gamma \rightarrow \alpha + \text{cementite} + \text{grafite}$). No primeiro caso, o intervalo de temperaturas de transformação aumenta com a velocidade de arrefecimento imposta, enquanto, no segundo, o intervalo de temperaturas de transformação varia na razão inversa da velocidade de arrefecimento adoptada.

Como se constata, também no arrefecimento, a existência de uma rede de maior extensão para a nucleação da nova fase no FNC (extensão da interfaces grafite / matriz duas vezes superior e 30% mais para as fronteiras de grão) justifica o arranque antecipado da transformação eutéctóide, a uma temperatura praticamente independente da velocidade de arrefecimento. Contudo, após a nucleação inicial da ferrite, a transformação subsequente da austenite em ferrite (reação de ferritização) é controlada pela difusão do C através da ferrite, o que torna a reacção lenta (Chou *et al*, 1992, Lacaze *et al.*, 1997). Quanto mais elevada for a velocidade de arrefecimento, mais a difusão do C na matriz será inibida e o intervalo de transformação será aumentado.

Nos FNA, como mostram as figuras 94, 95 e 96, a microestrutura dos provetes é tanto mais rica em perlite quanto mais elevada for a velocidade de arrefecimento através do domínio eutético, a que se associam intervalos de transformação cada vez mais reduzidos.

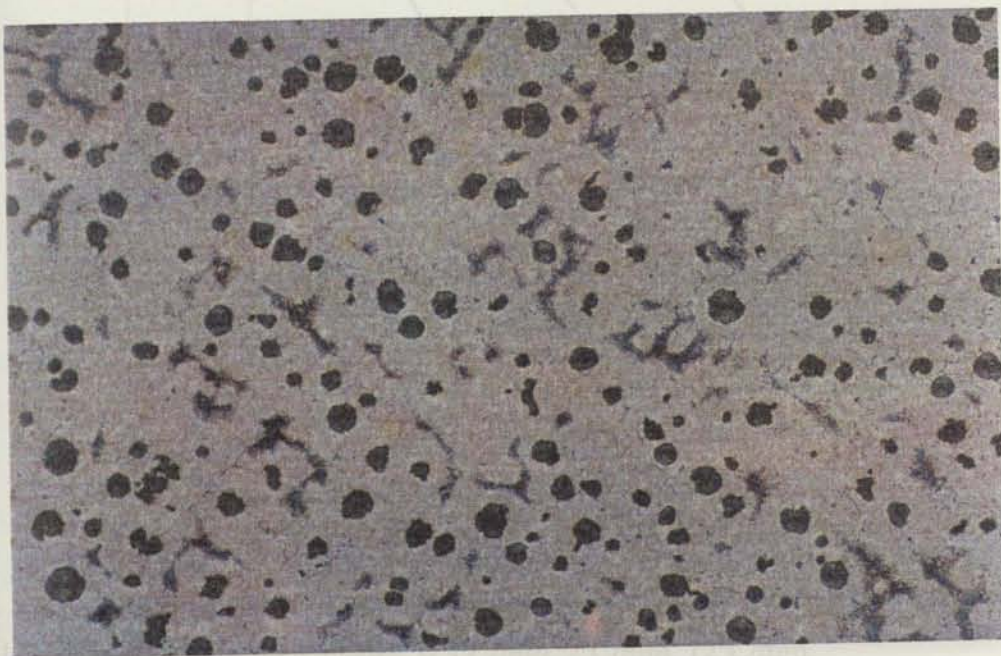


Figura 94 – Matriz do nodular vazado em areia, arrefecido a uma velocidade de $0,3^{\circ}\text{C}/\text{min}$, após austenitização a 900°C . Ataque Nital 4% (x100).

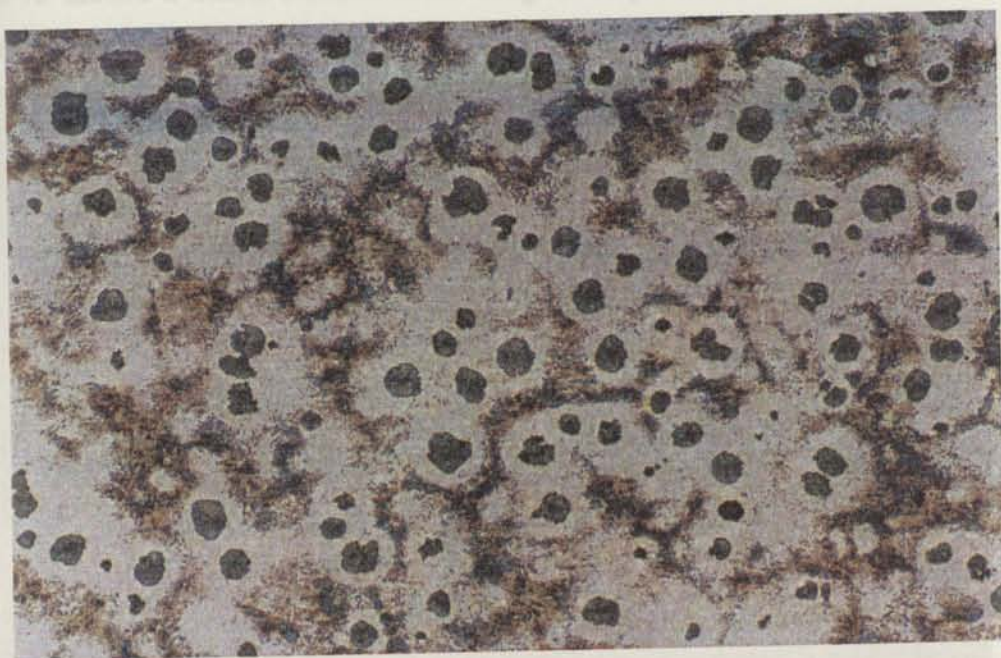


Figura 95 – Matriz do nodular vazado em areia, arrefecido a uma velocidade de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$, após austenitização a 900°C . Ataque Nital 4% (x100).

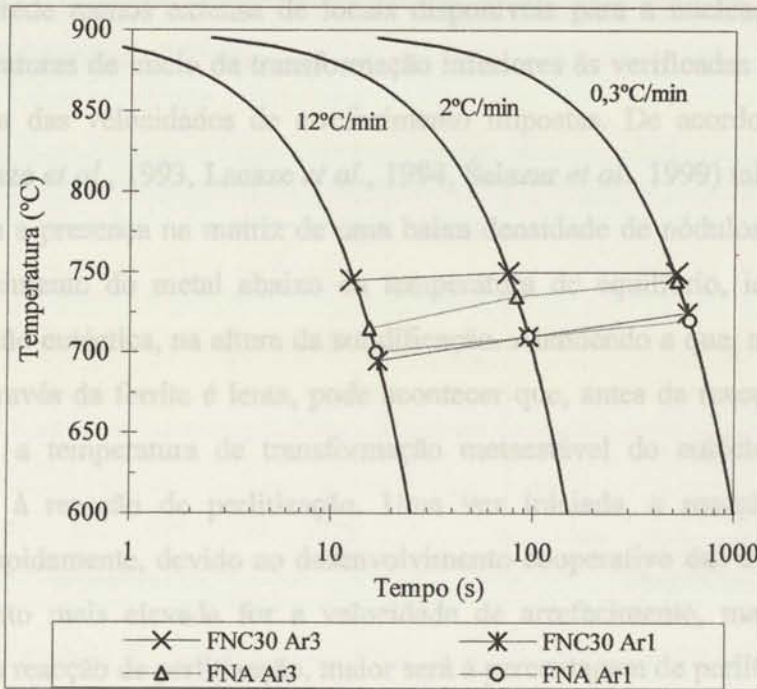


Figura 92 – Pontos críticos da transformação austenítica no FNA e no FNC durante o arrefecimento a diferentes velocidades: 0,3°C/min, 2°C/min, 12°C/min.

A figura 93 mostra a matriz ferrítica com vestígios de perlite relativa ao FNC arrefecido à velocidade de 12°C/min.



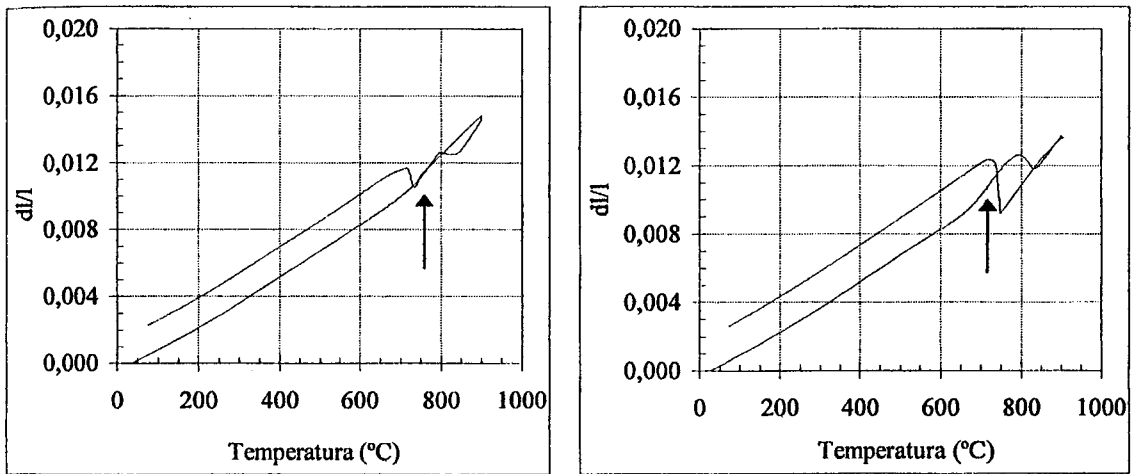
Figura 93 – Matriz do FNC arrefecido a uma velocidade de 12°C/min, após austenitização a 900°C. Ataque Nital 4% (x100).

No FNA, uma rede menos extensa de locais disponíveis para a nucleação da ferrite vão justificar temperaturas de início da transformação inferiores às verificadas no FNC, variando na razão inversa das velocidades de arrefecimento impostas. De acordo com a literatura consultada (Lacaze *et al.*, 1993, Lacaze *et al.*, 1994, Salazar *et al.*, 1999) tal está directamente relacionado com a presença na matriz de uma baixa densidade de nódulos, a que se associa um sobrearrefecimento do metal abaixo da temperatura de equilíbrio, idêntico ao que se verifica na reacção eutética, na altura da solidificação. Atendendo a que, nestas condições, a difusão do C através da ferrite é lenta, pode acontecer que, antes da reacção de ferritização estar concluída, a temperatura de transformação metaestável do eutectoide seja atingida dando-se início à reacção de perlitização. Uma vez iniciada, a reacção de perlitização desenvolve-se rapidamente, devido ao desenvolvimento cooperativo das duas fases: ferrite e cementite. Quanto mais elevada for a velocidade de arrefecimento, mais cedo entra em funcionamento a reacção de perlitização, maior será a percentagem de perlite na matriz e mais reduzido será o intervalo de temperaturas da transformação eutectoide. De notar que, como mostra a figura 96, para uma velocidade de arrefecimento de 12°C/min, a reacção de ferritização foi rapidamente inibida e o desenvolvimento da perlite foi promovido, de que resultou uma matriz com estrutura em "olho de boi".

A partir deste estudo podemos concluir que, para a liga em questão e em condições idênticas de aquecimento, apesar das diferenças analisadas na matriz em bruto de fundição, tanto no que se refere à constituição da matriz como à densidade vs. dimensão dos nódulos, o fim da transformação austenítica ocorre praticamente à mesma temperatura nos dois tipos de nodular, pelo que, o tempo da estágio (t_A) do patamar de austenitização a uma dada temperatura (T_A) que precede a reacção de austêmpera, deve ser o mesmo em qualquer dos nodulares.

Será ainda de prever que, aquando do arrefecimento rápido da matriz austenitizada até às diferentes temperaturas da reacção de austêmpera, a temperabilidade do FNC seja inferior à do FNA, directamente relacionada com uma rede de pontos mais extensa para a eventual nucleação da ferrite proeutectoide, com características distintas da ferrite acicular da matriz dos ADIs e, portanto, indesejável.

As figuras 97 e 98 mostram as curvas dilatométricas dos dois tipos de nodular para uma velocidade arrefecimento de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$



Figuras 97 e 98 - Curvas dilatométricas do FNA (à esquerda) e do FNC (à direita) para uma velocidade de arrefecimento de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$, aonde se pode observar uma dilatação mais intensa deste último.

De notar, no decurso do aquecimento até à temperatura de austenitização, a expansão relativa mais acentuada do nodular vazado em coquilha (bruto de vazamento), certamente associada à grafitação do C dissolvido na matriz, e que foi confirmada em todos os ensaios realizados. Esta característica da matriz do ferro nodular vazado em coquilha está em sintonia com os resultados metalúrgicos anteriormente analisados (III-1) segundo os quais, a matriz do FNC, para além de conter mais ferrite do que a do FNA e apresentar uma densidade mais elevada de nódulos, de dimensão mais reduzida, apresentou, nos estudos de análise de imagem, uma área total ocupada pelos nódulos de grafite cerca de 22% inferior. A presença de um teor de C na matriz dos FNC superior ao teor de equilíbrio às diferentes temperaturas de austenitização, poderá contribuir para cinéticas de transformação da reacção de austêmpera mais moderadas, na altura dos tratamentos térmicos de austêmpera directa.

III-4. Reacção de austêmpera

A composição química e as características metalográficas dos nodulares sujeitos aos ensaios de dilatométrica de tempera são as indicadas no capítulo III-2.

III-4.1 Cinética de transformação

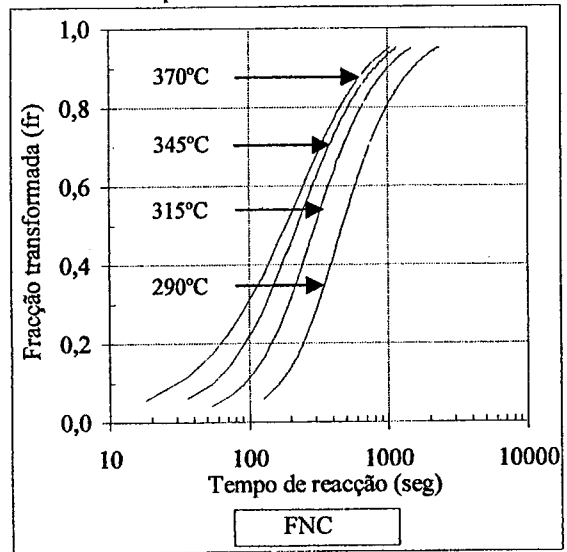
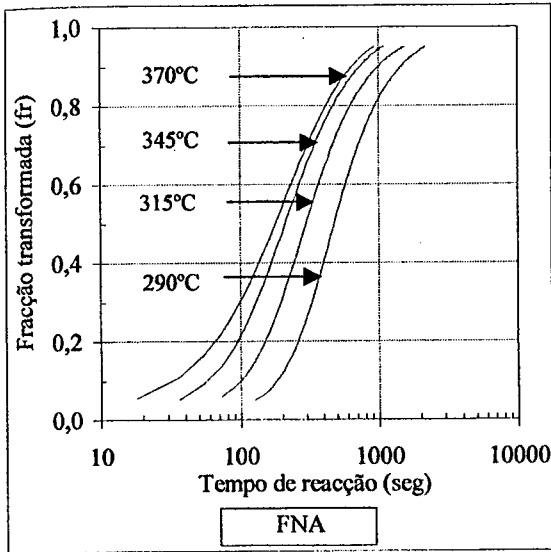
Para estudar e comparar as cinéticas de transformação da reacção de austêmpera às temperaturas de 370, 345, 310 e 290°C dos dois tipos de nodular, previamente austenitizados à temperatura de 870°C, procedeu-se à determinação da fracção transformada das reacções (fr) em função do tempo de estágio às referidas temperaturas, expressa pela relação:

$$fr = [(dl/l) - (dl/l)_{\min}] / [(dl/l)_{\max} - (dl/l)_{\min}]$$

em que: (dl/l) representa a variação relativa do comprimento do provete ao fim do tempo t , enquanto $(dl/l)_{\max}$ e $(dl/l)_{\min}$ representam, respectivamente, o valor máximo e mínimo de (dl/l) analisados durante o estágio de austêmpera. De notar que $(dl/l)_{\min}$ representa o valor de (dl/l) no instante $t=0$.

Nestas condições, o avanço da reacção de austêmpera às diferentes temperaturas de transformação isotérmica será determinado pela evolução da fracção transformada (fr) em função do tempo de estágio. As figuras 99 e 100 mostram, para fracções transformadas dentro do intervalo 0,05-0,95, as curvas experimentais do avanço da reacção de austêmpera de cada um dos nodulares em função do tempo de estágio às temperaturas de transformação isotérmica previamente definidas.

Em qualquer dos nodulares, o aumento da temperatura de transformação isotérmica é acompanhado por necessidades mais limitadas de tempos de transformação da reacção de austêmpera. Se, para uma temperatura de transformação isotérmica de 370°C, a reacção de austêmpera está praticamente concluída ao fim de 1020seg (17min), quando a temperatura desce para 290°C vão ser necessários mais de 2400seg (40min).



Figuras 99 e 100 - Curvas experimentais do avanço da reacção de transformação isotérmica às temperaturas indicadas, no nódulo vazado em areia (à esquerda) e em coquilha (à direita).

Uma vez que as curvas de transformação isotérmica apresentam uma forma sigmoideal, existe a possibilidade da equação empírica de Johnson-Mehl-Avrami (Chou *et al.*, 1992, Liu *et al.*, 1994, Santos *et al.*, 1998) poder representar o modelo matemático da evolução da fracção transformada (fr) em função do tempo de estágio às diferentes temperaturas de transformação isotérmica, expressa pela equação:

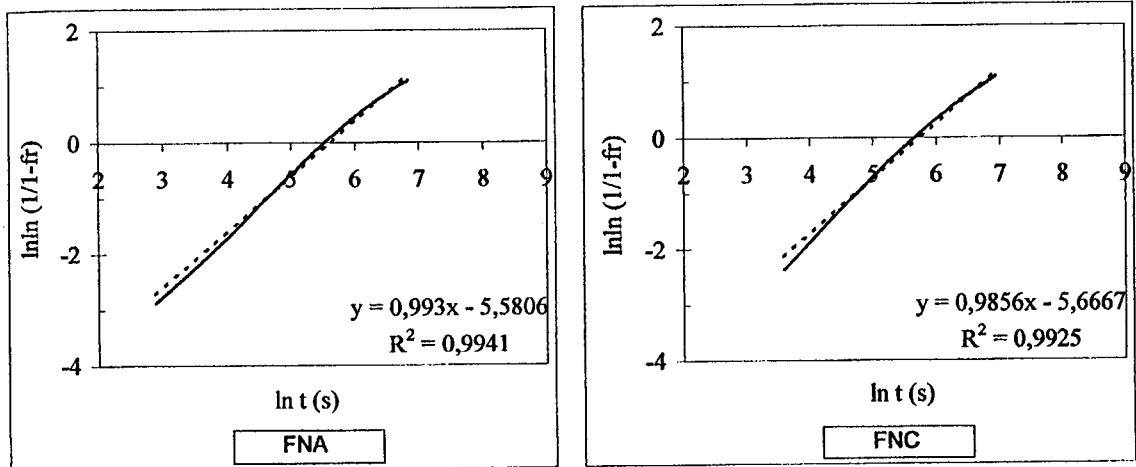
$$fr = 1 - \exp(-kt^n) \quad (1)$$

em que: k é uma constante de velocidade, função primordial da temperatura de transformação isotérmica e n é o expoente de reacção, influenciada pelo mecanismo de nucleação e de desenvolvimento da nova fase.

Por conseguinte, a avaliação das cinéticas de transformação dos dois nodulares, às diferentes temperaturas de transformação isotérmica (T_A), passa pela determinação dos parâmetros k e n . Aplicando logaritmos naturais à equação (1) obtém-se a equação linear (2):

$$\ln[\ln(1/1-fr)] = n \ln t + \ln k \quad (2)$$

Como se constata, existe uma relação linear entre $\ln[\ln(1/1-f_r)]$ e $\ln t$, em que n é a inclinação da recta e k é a ordenada na origem. As figuras 101 e 102 mostram, para a temperatura de transformação isotérmica de 370°C, as curvas $\ln\ln(1/1-f_r)$ versus $\ln t$ dentro do intervalo de avanço da reacção compreendido entre 0,05 e 0,95 e linhas de tendência respectivas.



Figuras 101 e 102 - Cinética da reacção de austêmpera a 370°C (curva a cheio) e linha de tendência (linha a tracejado), no nodular vazado em areia (à esquerda) e em coquilha (à direita).

Portanto, nas equações das linhas de tendência indicadas nas figuras, a inclinação representa a constante n enquanto a ordenada na origem representa $\ln k$. No quadro 19 estão registados, para os dois tipos de nodular ensaiados, os valores médios calculados para as variáveis n e k , às diferentes temperaturas de transformação isotérmica utilizadas, bem como o coeficiente de correlação (R) existente entre os valores experimentais e os calculados.

Quadro 19

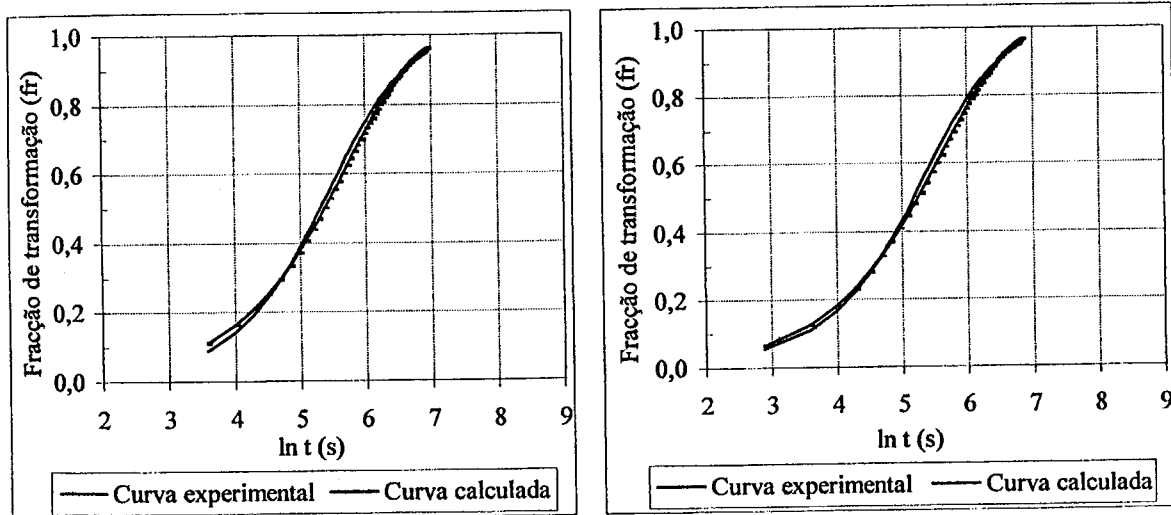
Valores calculados de n , k e R para as reacções de austêmpera

T_A (°C)	FNA			FNC		
	$k \times 10^3$	n	R	$k \times 10^3$	n	R
370	3,7703	0,9930	0,997	4,1151	0,9637	0,997
345	2,0119	1,0749	0,989	2,2170	1,0385	0,992
315	0,8662	1,1444	0,978	0,7183	1,1726	0,984
290	0,3850	1,2132	0,981	0,4262	1,1758	0,978

O aumento da temperatura de transformação isotérmica é acompanhado por um aumento de k e diminuição de n . Ao nível dos dois nodulares, as diferenças analisadas não são muito notórias, embora se verifique uma tendência para valores superiores de k e inferiores de n no nodular vazado em coquilha. O aumento de k com a temperatura adoptada para o estágio de transformação isotérmica está directamente relacionado com avanços mais acelerados da reacção de austêmpera (maior fr) no início do processo. No conjunto dos ensaios realizados o expoente de reacção n varia entre 0,96 e 1,2, isto é, aproxima-se da unidade. De acordo com referências da literatura (Chou *et al*, 1992), valores de n próximos da unidade são específicos das transformações controladas pela difusão através da interface, nas quais, a morfologia prevista para os produtos da transformação é sob a forma de plaquetas. Os resultados analisados estão em sintonia com os publicados por Liu *et al.*, (1994) para o caso de ferros nodulares ligados com Mn (0,55 e 0,97%), para além de conterem Mo, Ni e Cu. No caso de ferros nodulares não ligados os autores analisaram, para as temperaturas de transformação isotérmica de 360 e 420°C, dois segmentos de recta, com valores distintos de n . Tal significa que a cinética do processo, avaliada pela relação entre a velocidade de nucleação e de crescimento das agulhas de ferrite, apresenta dois estágios distintos ao longo do processo de transformação. Pelo contrário, na presença de Mn n é único, o que, na opinião dos autores, se deve ao efeito das heterogeneidades de composição na cinética do processo através das células eutécticas, esbatendo as diferenças entre os dois estágios. De notar que os valores da constante de reacção k são particularmente sensíveis à composição do metal, nomeadamente no que se refere ao teor de Mn, sendo tanto mais elevados quanto mais baixos forem os respectivos níveis de adição. A influencia da composição no expoente de reacção n é menos notória, verificando-se uma tendência para valores mais elevados nas composições menos

ricas em Mn. Dentro do intervalo de temperaturas ensaiadas verifica-se, à semelhança do verificado nos nossos ensaios, uma tendência para um aumento do expoente de reacção n com o decréscimo da temperatura de transformação isotérmica adoptada.

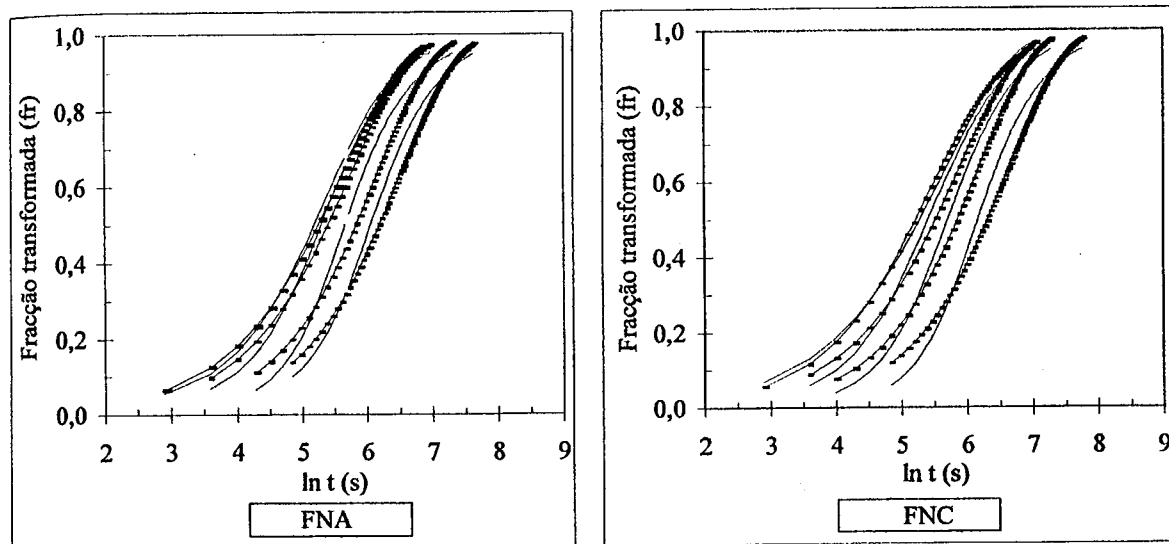
As figuras 103 e 104 permitem comparar, para a temperatura de transformação isotérmica de 370°C, a forma das curvas de transformação da reacção de austêmpera determinadas experimentalmente por dilatometria e resultantes da aplicação da equação de Avrami.



Figuras 103 e 104 - Curvas de transformação da reacção de austêmpera à temperatura de transformação isotérmica de 370°C, experimentalmente determinada por dilatometria (curva a cheio) e calculada através da equação de Avrami (curva pontuada), no intervalo de avanço de reacção de 0,05 até 0,95, no FNA (à esquerda) e no FNC (à direita).

Como se constata, para a temperatura de estágio considerada, a cinética de transformação da reacção de austêmpera calculada através da equação (1) aproxima-se, muito satisfatoriamente, da curva dilatométrica experimental. As figuras 105 e 106 mostram os resultados obtidos para as quatro temperaturas de transformação isotérmica ensaiadas.

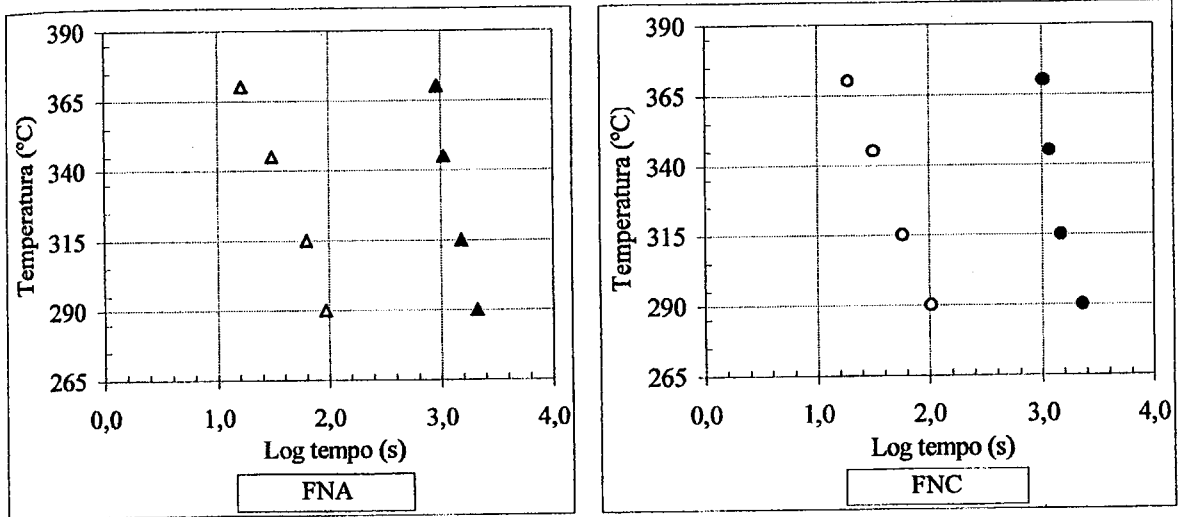
Da análise destes resultados é possível concluir que, à medida que a temperatura de transformação isotérmica diminui, os desvios analisados entre os resultados experimentais das cinéticas de transformação da reacção de austêmpera e os valores calculados tornam-se mais significativos, testemunhados por valores de R , de um modo geral, mais baixos. Esta constatação é válida para os dois nodulares.



Figuras 105 e 106 - Curvas de transformação às diferentes temperaturas de transformação isotérmica adoptadas, experimentalmente determinadas por dilatometria (curvas a cheio) e calculadas através da equação de Avrami (curvas ponteadas), no nodular vazado em areia (à esquerda) e em coquilha (à direita).

De notar que, à medida que a temperatura de transformação isotérmica diminui, a cinética de transformação experimental é inferior à prevista pela equação de Avrami (2) no arranque e na fase final da reacção de austêmpera, enquanto que no período restante, mais prolongado e mais representativo da transformação, se verifica o contrário, isto é, na realidade a cinética de transformação é superior à prevista pela equação de Avrami.

As figuras 107 e 108 mostram os diagramas TTT da reacção de austêmpera dos dois nodulares para o intervalo de fracção transformada compreendido entre 0,05 e 0,95.



Figuras 107 e 108 – Diagrama TTT para a formação de ausferrite na matriz de ferros fundidos nodulares, vazados em areia (à esquerda) e em coquilha (à direita), para temperaturas de transformação situadas no intervalo 290 - 370°C e fracções transformadas de 0,05 (símbolos vazios) até 0,95 (símbolos cheios).

Como se constata os diagramas são idênticos para os dois tipos de nodular. Da análise destes diagramas torna-se evidente o aumento do tempo de estágio com a diminuição da temperatura adoptada para o estágio da reacção de austêmpera, directamente relacionado com tempos de incubação da reacção de austêmpera mais prolongados (valores de k inferiores), a que se seguem tempos de reacção no intervalo de transformação 0,05-0,95 mais reduzidos, associados a cinéticas de transformação mais elevadas (valores de n superiores).

Tendo presente as diferenças analisadas entre os valores de n e k determinados para cada um dos nodulares (registados no quadro 19), podemos concluir que, nos nodulares vazados em coquilha, a existência de uma rede mais extensa de locais preferenciais para a nucleação da ferrite na austenite enriquecida em Si, à volta dos nódulos de grafite, vai normalmente contribuir para um avanço antecipado da reacção de austêmpera ($>k$), em relação ao que se verifica em areia, qualquer que seja a temperatura de transformação isotérmica adoptada. Seguidamente, o facto de existir uma matriz mais homogénea nos nodulares vazados em coquilha, a que se associam microsegregações menos acentuadas dos elementos de liga na matriz, nomeadamente no que se refere ao Mn, vai contribuir para um crescimento mais lento da ferrite, a que se irão associar tempos de reacção mais prolongados.

III-4.2 Energia de activação

A velocidade da reacção de austêmpera dos materiais ensaiados pode ser avaliada através da forma diferencial da equação (1):

$$dfr/dt = knt^{n-1} \exp(-kt^n) \quad (3)$$

Substituindo, para cada temperatura de transformação isotérmica, os valores de n , k e $t_{0,5}$ na equação (3), em que, $t_{0,5}$ representa o tempo correspondente ao avanço de 0,50 da transformação, será possível determinar a velocidade da reacção ao fim desse tempo, representada por $(dfr/dt)_{50}$. De forma semelhante será determinada a velocidade da reacção de austêmpera ao fim de qualquer tempo de estágio.

Por outro lado, a velocidade de transformação da reacção de austêmpera também pode ser avaliada pela equação empírica de Arrhenius, em termos das variáveis Q e T :

$$V = dfr/dt = C \exp(-Q/RT) \quad (4)$$

em que: C é uma constante, representando o factor de frequência, V é a constante de velocidade e Q é a energia de activação da transformação, R é a constante dos gases perfeitos e T é a temperatura de austêmpera, em graus kelvin.

O logaritmo natural da equação (4) será representado pela equação:

$$\ln V = \ln (dfr/dt) = -Q/RT + \ln C \quad (5)$$

Nesta equação linear existe uma relação entre o logaritmo natural da velocidade V , dada por dfr/dt , e o inverso da temperatura absoluta. Substituindo na equação (5), para as diferentes temperaturas de transformação isotérmica, os resultados anteriormente calculados, a partir da equação (3), para a velocidade relativa a 0,50 da transformação $(dfr/dt)_{50}$ será possível traçar a curva $\ln (dfr/dt)_{50}$ vs. $(1/T) \times 10^4$, tal como indicado nas figuras 109 e 110.

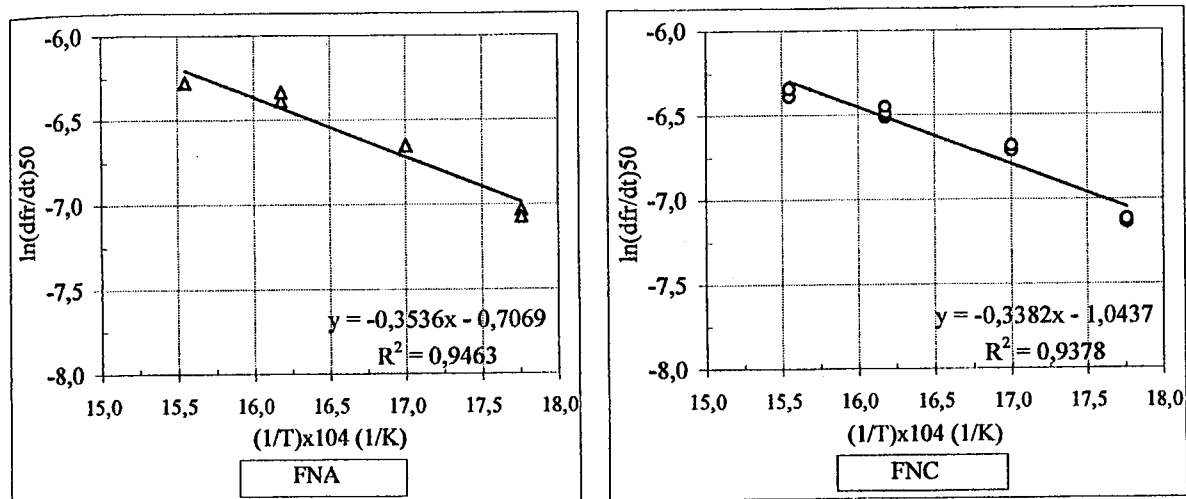


Figura 109 e 110 – Curva do logaritmo natural da velocidade da reacção de austêmpera vs. inverso da temperatura absoluta da reacção, para uma fracção de reacção de 0,50, no nodular vazado em areia (à esquerda) e em coquilha (à direita).

A linearidade dos pontos é evidente. A inclinação da recta é $Q/R \times 10^{-4}$. Multiplicando o valor da inclinação da recta por $-R \times 10^4$ obtém-se a energia de activação empírica da reacção de austêmpera. As energias de activação Q calculadas a partir dos elementos de cinética de transformação, relativos a 50% de avanço da reacção de austêmpera foram, para o ferro nodular vazado em areia $29,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ e, para o ferro nodular vazado em coquilha, $28,4 \text{ kJ mol}^{-1}$. Assim, os dois tipos de nodular apresentam energias de activação não muito distintas e em sintonia com os dados publicados na literatura para um aço com uma composição idêntica à da matriz metálica de um nodular (Santos *et al.*, 1998) e para nodulares de diferentes composições, austêmperados no intervalo de temperaturas de 350 a 420°C (Liu *et al.*, 1994).

É importante notar que, para o intervalo de temperaturas consideradas, o facto da energia de activação poder ser representada por um valor numérico e com um factor de correlação elevado (0,97), significa que o mecanismo da reacção de austêmpera é o mesmo, qualquer que seja a temperatura de transformação isotérmica adoptada.

Para fracções transformadas de reacção de 0,25-0,50-0,75, as energias de activação calculadas encontram-se registadas na figura 106.

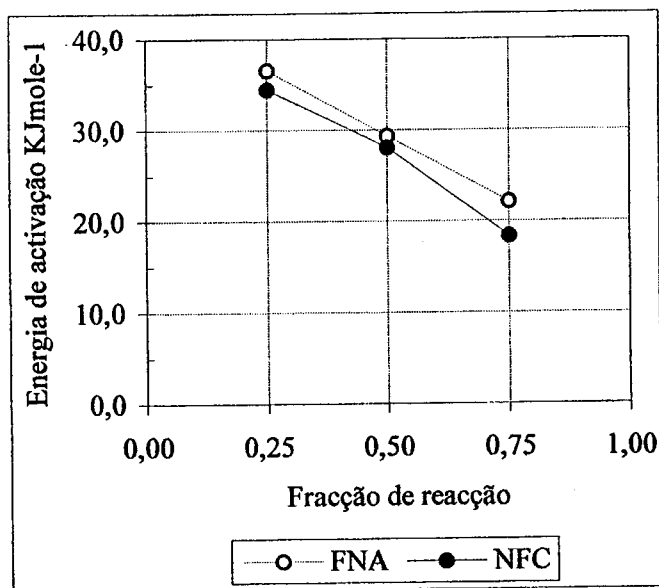


Figura 111 – Variação da energia de activação para fracções de reacção de 0,25-0,50-0,75.

A partir dos estudos realizados podemos concluir que, em qualquer dos nodulares, a cinética do 1º estágio da reacção de austêmpera pode ser representada pelo modelo matemático proposto pelas equações de Johnson-Mehl-Avrami e de Arrhenius. Igualmente se constata que o FNC, a que se associa uma microestrutura mais fina e uma distribuição mais homogénea dos elementos de liga na matriz, apresenta uma cinética de transformação da reacção de austêmpera, às diferentes temperaturas ensaiadas, no intervalo de reacção 0,05-0,95, ligeiramente distinta da dos FNA, caracterizada por valores de k superiores, responsáveis por avanços iniciais da reacção de austêmpera mais acelerados, expoentes de reacção, de um modo geral, mais reduzidos e energias de activação, para fracções transformadas de 0,25, 0,50 e 0,75, também mais reduzidas.

III-5. Produção de ADIs

III-5.1 Austempera convencional

III-5.1.1 Características mecânicas

No quadro 20 estão indicadas as composições médias dos provetes maquinados sujeitos a tratamento térmico de austempera convencional.

Quadro 20

Composição média dos provetes - austempera convencional

FERRO NODULAR	C	Si	Mn	Cu	Ni	Mo
ADIAC	3,55	3,08	0,58	0,95	0,08	0,01
ADICC	3,49	3,16	0,53	1,01	0,06	0,02

O FNA apresenta uma matriz perlítica com cerca de 25 % de ferrite e o FNC apresenta uma matriz ferrítica com cerca de 45 % de perlite. Em ambos os casos a nodularidade é igual ou superior a 80%.

A partir das equações empíricas referidas em I-1.2.3 é possível estimar, para os parâmetros indicados de composição do metal vazado e temperatura de austenitização de 870°C, um teor médio de C na matriz austenitizada (C°_γ) de 0,74% e um diâmetro crítico (D_c) que passa de 46 para 54mm, quando a temperatura de transformação isotérmica diminui de 370°C para 290°C.

A duração estipulada para o estágio de austenitização a 870°C, tendo em vista assegurar, dentro de certos limites, a homogeneização do teor de C na matriz austenitizada dos dois tipos de nodular, foi de 20 minutos. A partir da análise das distâncias internódulos presentes na microestrutura dos dois tipos de nodular (por exemplo, figuras 63 e 65 capítulo III-1), e tendo em linha de conta que, nos ferros nodulares, a homogeneização do teor de C na matriz implica a difusão de átomos a uma distância correspondente a metade das distâncias internódulos, podemos concluir que, no FNA, a distância de difusão prevista para os átomos de C é da ordem de 0,09mm (distância internódulos é inferir a 0,18mm) e, no FNC, da ordem de 0,03mm (distância internódulos é inferir a 0,06mm).

No pressuposto da difusividade do C na matriz austenitizada dos ferros nodulares ser idêntica à verificada nos aços e se considerarmos que, C_s é a concentração, que admitimos ser constante, à superfície limite de uma dada região e que C_o é a concentração inicial, supostamente uniforme, é possível determinar, ao fim de um tempo de estágio t , a distância x da superfície de separação, que apresenta uma concentração que é a média da concentração inicial (C_o) e da da superfície (C_s), a partir da relação (Barbedo, 1981):

$$x = 0,954 \cdot (Dt)^{1/2}$$

em que: D representa a difusividade do C na matriz austenitizada.

Para uma temperatura de austenitização de 870°C a difusividade do C indicada na literatura (Adda, 1966) oscila entre um valor máximo de 1,66E-09m²/s (válido para o intervalo de temperaturas 900-1305) e um valor mínimo de 4,64E-10m²/s (válido para o intervalo de temperaturas 850-1305). Ao fim de 20 minutos de estágio a distância x calculada para a difusão do C deverá pois situar-se entre 1,4 e 0,75mm, superior às distâncias necessárias para garantir a homogeneização da matriz dos dois nodulares, à referida temperatura, que como vimos atrás é 0,09mm e 0,03mm, respectivamente no FNA e no FNC. Apesar disso, convém recordar que a presença de microsegregações na matriz dos ferros nodulares, anteriormente confirmadas nos ensaios de microanálise (III-2), vai impedir que se verifique a homogeneização total do teor de C ao longo da matriz. Nas regiões ricas em Mn e empobrecidas em Si, existindo uma forte afinidade em relação ao C, não vai ocorrer, a temperaturas próximas de 900°C, o processo de difusão do C. A eliminação, por difusão, das referidas zonas microsegregadas passaria pela utilização de parâmetros de tempo e temperatura de austenitização superiores aos utilizados nos tratamentos de homogeneização a 1000°C, durante 01h30, que, tal como foi confirmado nos ensaios de microanálise, tem um efeito notório na uniformização do teor de Si na matriz, ao mesmo tempo que se verifica uma influência mais limitada quanto à redistribuição do teor de Mn, com uma forte afinidade para o C. Apesar desta solução poder contribuir de forma positiva para a homogeneização do teor de C na matriz ela não é metalurgicamente aconselhável, pelo facto do elevado teor de C em equilíbrio na matriz austenitizada a temperatura tão elevada, implicar cinéticas da reacção de austempera às diferentes temperaturas de transformação isotérmica muito reduzidas, a que se irão associar microestruturas grosseiras e características mecânicas abaixo do previsto (Darwish *et al.*, 1993b, Kazerooni *et al.*, 1997).

Para cada nodular e temperatura de transformação isotérmica adoptada foram tratados dois conjuntos de provetes, com os tempos de estágio registados no quadro 21. Os tempos identificados como 1ª e 2ª hipótese referem-se aos dois critérios adoptados para analisar as curvas derivadas da variação relativa de comprimento dos provetes dilatométricos em relação ao tempo $[d(dl/l)/dt]$, a saber:

- tempo correspondente ao primeiro ponto em que a curva se anula
- tempo a partir do qual a curva se torna tangente, de uma forma consistente, à linha de derivada nula.

Quadro 21

Tempos de estágio dos tratamentos de austempera convencional

T _A (°C)	FNAC		FNCC	
	1ª Hip.	2ª Hip.	1ª Hip.	2ª Hip.
370	00h45	01h00	01h00	01h15
345	01h00	01h30	01h15	01h45
315	01h30	02h45	01h45	03h15
290	01h45	04h00	02h00	04h30

Nos quadros 22, 23 e 24 encontram-se registados os resultados dos ensaios de tracção, resistência ao choque e dureza Brinell dos provetes de ADIAC, ADICC30 e ADICC46 sujeitos aos tratamentos de austempera distintos, tanto no que se refere à temperatura adoptada para o estágio de transformação isotérmica, como quanto aos tempos de estágio aplicados (quadro 21). Os resultados relativos aos ensaios dos provetes do material vazado correspondente, no estado bruto de vazamento, estão igualmente registados. Para cada temperatura de transformação isotérmica adoptada, os resultados das características mecânicas ensaiadas dos ADIs obtidos a partir dos ciclos térmicos com os tempos de estágio indicados no quadro 21 são semelhantes. No quadro 25 encontram-se registados, para as diferentes combinações de T_A e t_A, os valores médios calculados para as características ensaiadas nos ADIAC e ADICC30, a par dos desvios analisados entre os resultados correspondentes aos dois tempos de estágio utilizados.

Quadro 22

Resultados dos ensaios mecânicos dos ADIAC

ESTÁGIO		RESULTADOS DE ENSAIOS						
Temp ^a (°C)	Tempo (h:min)	Ref ^a Ensaio	TRACÇÃO				CHOQUE	DUREZA
			R _{0,2} (MPa)	R _m (MPa)	A (%)	Obs	K(J)	HB 2,5/187,5
370	0h45	1°	805,4	1060,8	5,5	*	109	332
		2°	758,7	1116,8	9,8		122	378
		3°		1116,1	7,6		121	356
		Média	782,1	1097,9	7,6		117,3	355,0
370	1h00	1°	750,1	1127,9	6,7	*	107	412
		2°	706,8	983,3	6,5		98	348
		3°	808,6	1099,8	6,6		119	352
		Média	755,2	1070,3	6,6		108,0	370,3
345	1h00	1°	876,2	1207,0	6,2		95	376
		2°	919,1	1228,3	7,7		124	375
		3°	878,4	1197,7	5,6		92	437
		Média	891,2	1211,0	6,5		103,7	395,7
345	1h30	1°	935,9	1187,3	6,8		127	370
		2°	891,2	1195,1	5,8		132	373
		3°	907,9	1185,7	5,2		96	418
		Média	911,7	1189,4	5,9		118,3	387,0
315	1h30	1°	1039,1	1321,3	4,5		67	410
		2°	927,5	1322,3			55	386
		3°	932,4	1313,8	4,9		67	392
		Média	966,3	1319,1	4,7		63,0	396,2
315	2h45	1°	952,3	1312,5	4,4		120	406
		2°	1014,3	1336,4	6,8		99	419
		3°	991,9	1332,8	5,3		107	439
		Média	986,2	1327,2	5,5		108,7	421,4
290	1h45	1°	1063,9	1344,7	4,0		96	422
		2°	1118,9	1425,7	3,7		62	458
		3°	1096,5	1479,4	5,1		92	449
		Média	1093,1	1416,6	4,2		83,3	443,1
290	4h00	1°	1196,8	1452,4	2,7	*	75	445
		2°	1204,5	1452,9	3,3		73	447
		3°	1243,7	1490,3	3,6		84	411
		Média	1215,0	1465,2	3,2		77,3	434,4
* Fractura do provete fora das marcas de referência L ₀								
FN bruto fundição		1°	526,0	804,6	10,1		30	264
		2°	496,4	778,5	9,8		33	266
		3°	511,2	791,5	9,9		27	268
		Média	511,2	791,5	9,9		30,0	265,8

Quadro 23

Resultados dos ensaios mecânicos dos ADICC30

ESTÁGIO		RESULTADOS DOS ENSAIOS						
Temp ^a (°C)	Tempo (H:min)	Ref ^a Ensaio	TRACÇÃO				CHOQUE K (J)	DUREZA HB 2,5/187,5
			R0.2 (MPa)	Rm (MPa)	A (%)	Obs		
370	1H00	1°	756,0	1065,5	6,1	*	112	335
		2°	722,7	821,7	3,0		122	382
		3°	755,6	985,3	5,1		115	336
		Média	744,8	957,5	4,8		116,3	350,8
370	1H15	1°	795,2	972,5	3,1		110	349
		2°	823,8	1035,3	4,5		78	389
		3°	822,1	1082,5	5,2		116	351
		Média	813,7	1030,1	4,2		101,3	362,7
345	1H15	1°	920,7	1136,0	3,8		135	369
		2°	910,6	1172,8	4,2		46	419
		3°	955,6	1142,9	3,6		112	359
		Média	928,9	1150,6	3,9		97,7	382,4
345	1H45	1°	882,7	1107,8	3,3		84	374
		2°	882,4	1086,4	3,1		95	384
		3°	896,6	1115,3	3,6		86	412
		Média	887,3	1103,2	3,3		88,3	389,8
315	1H45	1°	1093,0	1255,3	3,0	91	408	
		2°	1104,8	1310,9	3,7	62	403	
		3°	1058,3	1200,3	2,7	61	411	
		Média	1085,4	1255,5	3,1	71,3	407,2	
315	3H15	1°	1134,2	1319,2	1,4	*	57	422
		2°	1124,0	1262,6	1,5	*	35	475
		3°	1171,9	1229,9	2,6	40	419	
		Média	1143,4	1270,6	1,8	44,0	438,3	
290	2H00	1°				62	450	
		2°	1235,7	1413,5	3,3	56	449	
		3°	1211,5	1401,2	2,2	38	464	
		Média	1223,6	1407,4	2,8	52,0	454,3	
290	4H30	1°	1219,9	1401,7	3,2	*	39	448
		2°	1234,9	1408,7	2,0	64	482	
		3°	1224,2	1266,7	2,8	60	474	
		Média	1226,3	1359,0	2,7	54,3	467,9	
* Fractura do provete fora das marcas de referência L ₀								
FN bruto vazamento		1°	590,1	754,8	4,1		30	310
		2°	616,8	743,4	3,7		26	304
		3°	631,1	757,6	5,0		30	315
		Média	612,6	751,9	4,3		28,7	309,3

Quadro 24

Resultados dos ensaios mecânicos dos ADICC46

ESTÁGIO		RESULTADOS DE ENSAIOS					
Tempª (°C)	Tempo (H:min)	Refª Ensaio	TRACÇÃO				CHOQUE K(J)
			R0,2 (MPa)	Rm (MPa)	A (%)	Obs	
370	1H00	1º	713,6	990,1	4,9	*	
		2º	771,6	1067,7	6,6		
		3º	780,1	893,1	2,0		
		Média	755,1	983,7	4,5		
370	1H15	1º	813,6	1001,1	3,5		
		2º	840,9	1015,0	4,4		
		3º	827,1	1033,1	4,3		
		Média	827,2	1016,4	4,1		
315	1H45	1º	1044,9	1307,1	3,7		117
		2º	1040,7	1291,5	3,3		83
		3º	1041,1	1367,2	4,4		82
		Média	1042,2	1321,9	3,8		94,0
315	3H15	1º	1086,5	1310,0	3,1		68
		2º	1122,3	1335,7	3,5		83
		3º	1113,2	1335,9	4,1		65
		Média	1107,3	1327,2	3,5		72,0
* Fractura do provete fora das marcas de referência L _O							
FN bruto vazamento		1º	592,8	848,1	5		52
		2º	605,6	771,8	3		52
		3º	589,2	803,8	4		48
		Média	595,9	807,9	3,9		50,7

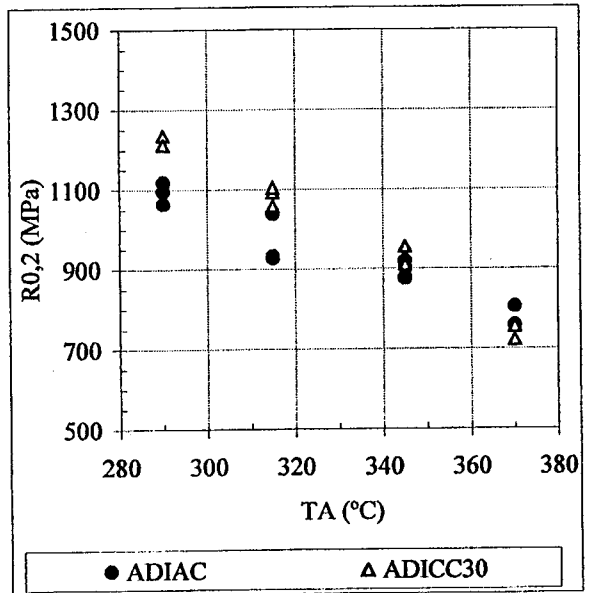
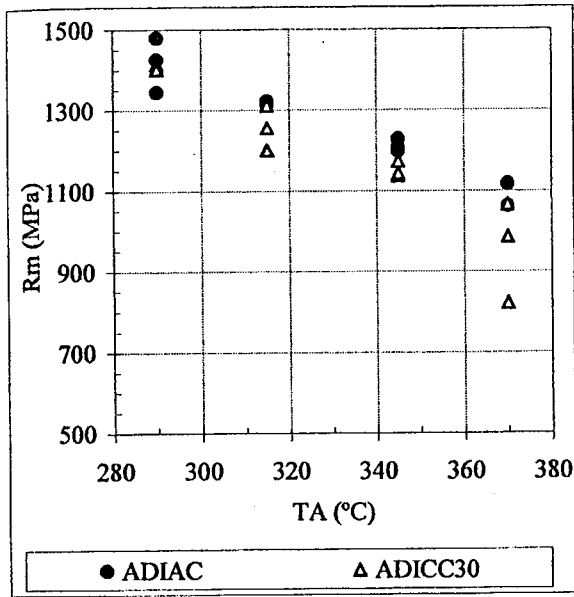
Valores de extensão após rotura, geralmente mais favoráveis, e índices de qualidade superiores nos ADIs sujeitos a tempos de estágio mais curtos, relativos à 1ª hipótese considerada no quadro 21 (tempo correspondente ao primeiro ponto em que a curva derivada $[d(dl/l)/dt]$ se anula), justificaram a opção deste conjunto de resultados para os estudos subsequentes de análise comparativa do nível das características mecânicas ensaiadas nos austemperados tratados, a partir dos nodulares provenientes dos dois processos tecnológicos, e análise da matriz ausferrítica correspondente, quer por análise metalográfica ao microscópio óptico quer por difracção de raios-X. Os mesmos tempos de estágio (quadro 21, FNC e 1ª hipótese) foram utilizados nos tratamentos térmicos de austempera directa, levados a efeito para as temperaturas de transformação isotérmica de 370, 345, e 315°C.

Quadro 25

Valores médios por grau nos ADIAC e ADICC30 e desvios calculadas
para os dois tempos de estágio utilizados

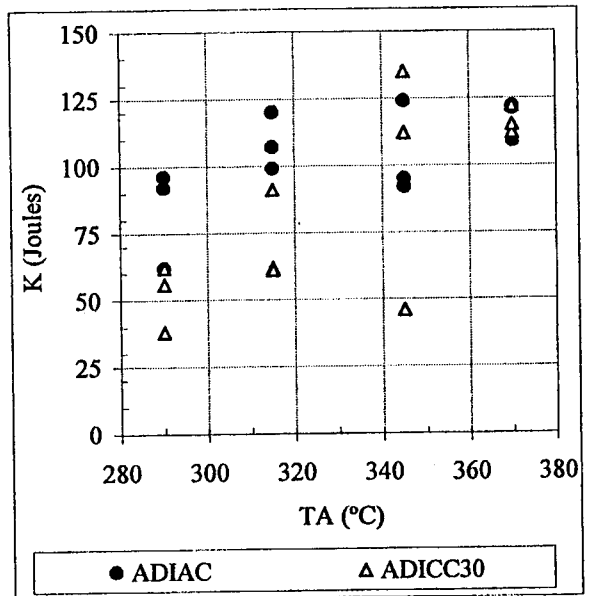
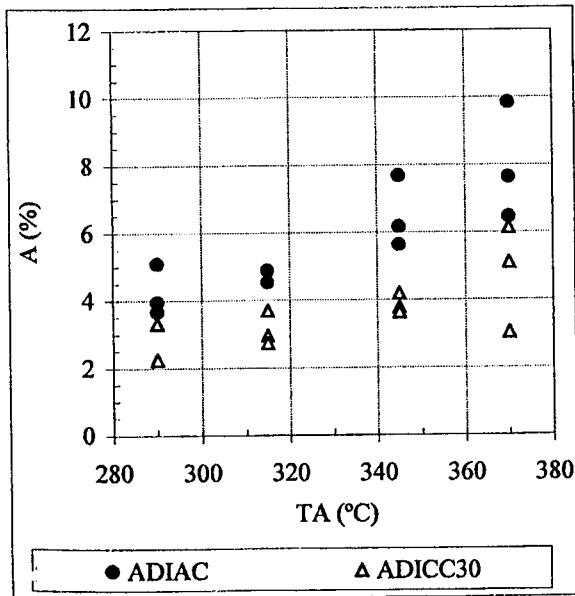
T _A (°C)	Provetes Origem	t _A h:min	RESULTADOS									
			R _m (MPa)	Dif (%)	R _{0,2} (MPa)	Dif (%)	A(%)	Dif (%)	K(J)	Dif (%)	HB	Dif (%)
370	ADIAC	0h45	1097,90	2,51	782,10	3,44	8,00	17,50	117,30	7,93	355,00	4,13
		1h00	1070,30		755,20		6,60		108,00		370,30	
	ADICC30	1h00	957,50		744,80		4,80	12,50	116,30	12,90	350,80	3,28
		1h15	1030,10	7,05	813,70	8,47	4,20		101,30		362,70	
345	ADIAC	1h00	1211,00	1,78	891,20		6,50	9,23	103,70		395,70	2,20
		1h30	1189,40		911,70	2,25	5,90		118,30	12,34	387,00	
	ADICC30	1h15	1150,60	4,12	928,90	4,48	3,90	15,38	97,70	9,62	382,40	1,90
		1h45	1103,20		887,30		3,30		88,30		389,80	
315	ADIAC	1h30	1319,10		966,30		4,70		63,00		396,20	5,98
		2h45	1327,20	0,61	986,20	2,02	5,50	14,55	108,70	42,04	421,40	
	ADICC30	1h45	1255,50		1085,40		3,10	41,94	71,30	38,29	407,20	7,10
		3h15	1270,60	1,19	1143,40	5,07	1,80		44,00		438,30	
290	ADIAC	1h45	1416,60		1093,10		4,20	23,81	83,30	7,20	443,10	1,96
		4h00	1465,20	3,32	1215,00	10,03	3,20		77,30		434,40	
	ADICC30	2h00	1407,40	3,44	1223,60		2,80	3,57	52,00		454,30	2,91
		4h30	1359,00		1226,30	0,22	2,70		54,30	4,24	467,90	

As figuras 112 e 113 mostram a evolução dos resultados ensaiados de resistência à tracção e resistência ao choque nos ADIAC e ADICC30 em função da temperatura de transformação isotérmica utilizada. A evolução dos resultados R_m vs. A e R_{0,2} vs. A, a par das correlações existentes ao nível dos valores mínimos especificados na norma ASTM 897 para os graus 850/550/10, 1050/700/7, 1200/850/4 e 1400/1100/1 encontram-se registados nas figuras 114 e 115. Para os graus considerados, os valores mínimos estipulados para a resistência ao choque são, respectivamente, 100J, 80J, 60J e 35J.



a)

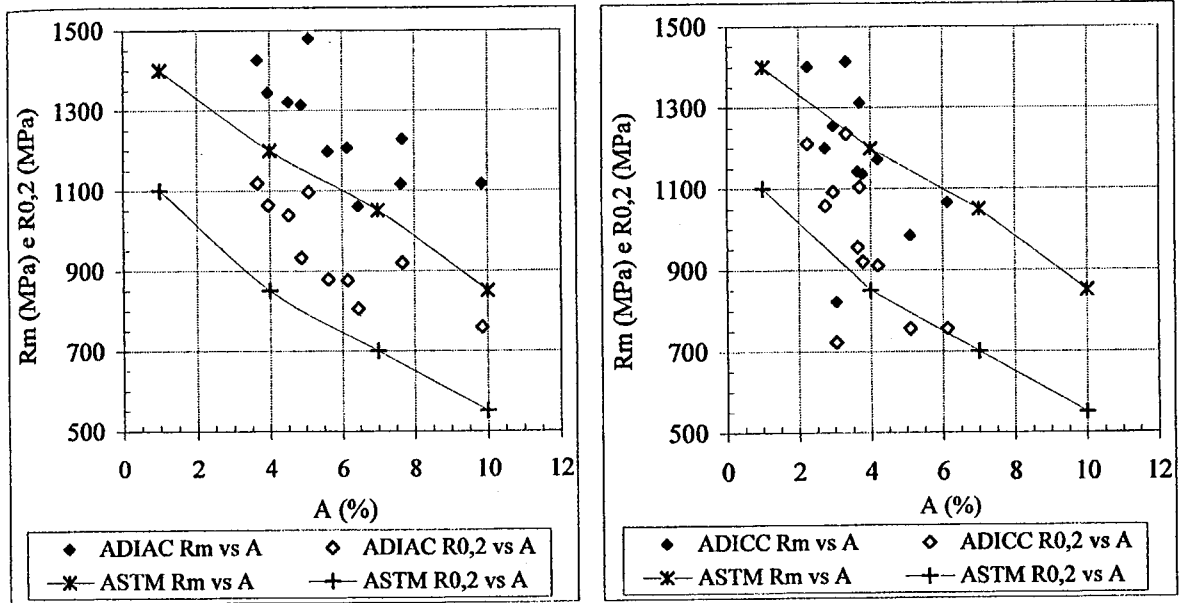
b)



c)

d)

Figuras 112 e 113 – Evolução das características mecânicas dos ADIAC (círculos) e dos ADICC30 (triângulos): a) R_m vs. T_A b) $R_{0,2}$ vs. T_A c) A vs. T_A d) K vs. T_A .



Figuras 114 e 115 – Resultados de R_m vs. A e $R_{0,2}$ vs. A com indicação das combinações estipuladas na norma ASTM 897: a) ADIAC (à esquerda) b) ADICC30 (à direita).

A primeira constatação é que, para as condições adoptadas de composição da liga e níveis de temperatura de transformação isotérmica, os resultados da tensão de rotura à tracção, tensão limite de elasticidade a 0,2% e de resistência ao choque dos ADIAC e ADICC satisfazem os requisitos mínimos impostos pela norma ASTM 897 para os quatro graus de mais baixa resistência mecânica, com resultados, à excepção da tensão limite de elasticidade a 0,2%, mais elevados nos ADIAC. Verifica-se ainda que, para as características de tensão de rotura à tracção e tensão limite de elasticidade a 0,2%, à medida que a temperatura de transformação isotérmica diminui (ADI de grau superior) os diferenciais analisados acima dos valores mínimos estipulados pelos referidos graus da norma ASTM 897 vão sendo cada vez mais reduzidos. No que se refere à extensão após rotura verifica-se uma tendência para resultados acima do mínimo estipulado para o grau de mais alta resistência mecânica, passando de seguida a apresentar desvios de sinal contrário, tanto mais negativos quanto mais baixa for a resistência mecânica do material, mais críticos nos ADICC do que nos ADIAC.

Da análise comparativa entre os resultados dos ADIs obtidos a partir dos dois nodulares resultam as seguintes conclusões:

- As características de tensão de rotura à tracção dos ADIAC são, de um modo geral, superiores às dos ADICC, com diferenças que oscilam entre 15%, no grau de mais baixa resistência mecânica (grau 1), e 1%, no grau de mais alta resistência (grau 4);
- À excepção do que se verifica no grau de mais baixa resistência mecânica (grau 1), os resultados da tensão limite de elasticidade a 0,2% são mais favoráveis nos ADICC, apresentando melhorias da ordem de 4% no grau 2 e de 12% nos graus de mais alta resistência mecânica (graus 3 e 4);
- Os resultados da extensão após rotura dos ADIAC são sempre superiores aos dos ADICC, com diferenças que ultrapassam os 50% (nos graus 3 e 4 estas diferenças são de 67%);
- Regra geral, os resultados de resistência ao choque são mais favoráveis nos ADIAC, com desvios de 1% e 60%, respectivamente nos graus de mais baixa e mais alta resistência mecânica (graus 1 e 4);
- No que se refere à dureza Brinell, os resultados são ~3% superiores nos ADIAC nos graus de mais baixa resistência mecânica (graus 1 e 2) e, ~3% inferiores nos graus de mais alta resistência mecânica (graus 3 e 4);

Os resultados dos ensaios realizados sobre provetes maquinados de tarugos de 46 mm de diâmetro (ADICC46) mostram um comportamento semelhante ao dos ADIs maquinados a partir dos tarugos de 30 mm de diâmetro (ADICC30).

No cômputo geral os ADIAC obtidos a partir de ferro nodular a que se associam microestruturas mais grosseiras, tanto no que se refere à dimensão e densidade de nódulos, como quanto à distribuição dos elementos de liga na matriz e a que se associam avanços iniciais mais lentos da reacção de austempera e expoentes de reacção mais elevados, no intervalo de transformação 0,05-0,95, apresentam características mecânicas mais elevadas. De notar que os resultados das características mecânicas ensaiadas nos ADIAC satisfazem integralmente as especificações impostas pelo prEN-DIN 1564 e as especificações Kymenite (Salonen, 1997).

III-5.1.2 Constituição da ausferrite

Para cada grau e tipo de ADI foram determinadas, pela técnica de difracção de raios-X, as fracções ponderadas de ferrite e austenite presentes na ausferrite, a dimensão média das referidas partículas e o teor de C presente na austenite. A microestrutura da ausferrite foi inicialmente observada nas amostras atacadas com Nital 4%, para, posteriormente, ser observada após coloração a quente, tendo em vista estudar a distribuição relativa dos microconstituintes presentes na matriz, nomeadamente no que se refere à distribuição da austenite, sujeita a estágios distintos de enriquecimento em C.

A figura 116 mostra o espectro de difracção de raios-X de um ADI obtido a partir do nodular vazado em coquilha, sujeito a um estágio de transformação isotérmica de 01h00 a 370°C.

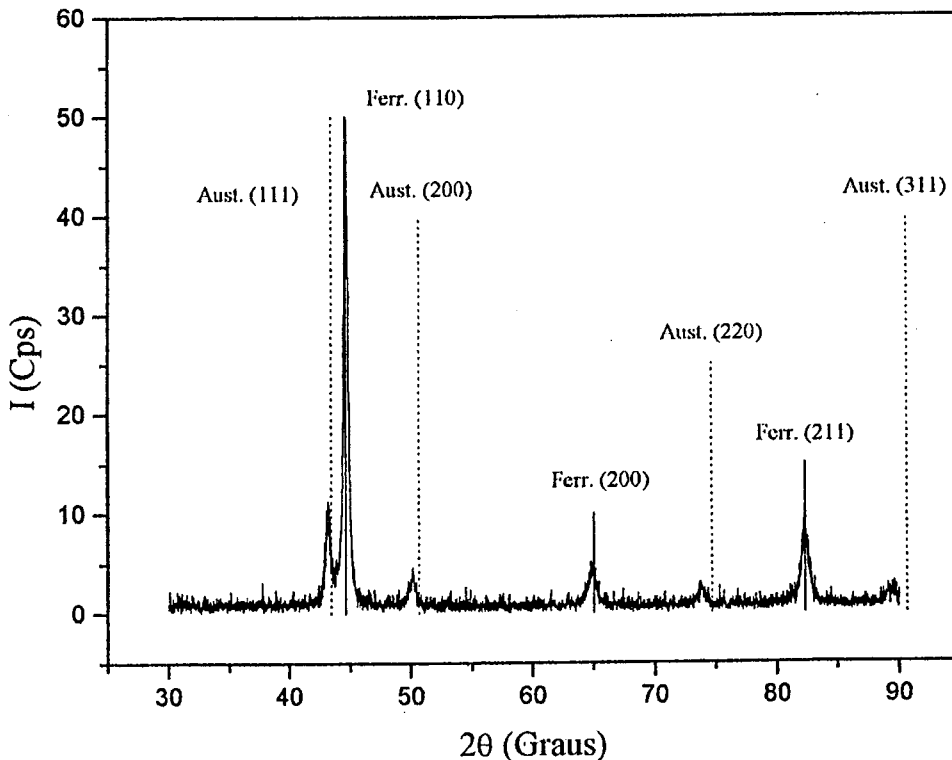


Figura 116 - Espectro de difracção de raios-X do ADICC sujeito a um estágio de transformação isotérmica de 01h00 a 370°C, aonde se pode constatar a maior intensidade dos picos da ferrite em relação aos picos da austenite.

De notar que a intensidade dos picos de ferrite é superior à dos picos de austenite, o que prova, desde logo, que, na matriz ausferrítica a ferrite está presente em maior quantidade que

a austenite. Os espectros relativos às restantes amostras ensaiadas mostraram evoluções semelhantes. Para além dos picos de ferrite e austenite, identificados de forma inequívoca nos espectros, não foram observados outros pormenores, nomeadamente relacionadas com a eventual presença de martensite na matriz.

No quadro 26 estão indicados os resultados das fracções ponderadas de austenite presentes na ausferrite (X_γ), calculadas para os dois tipos de ADIs.

Quadro 26
Fracções ponderadas de austenite na ausferrite

T_A (°C)	ADIAc		ADICc	
	t_A	X_γ	t_A	X_γ
370°C	0h45	0,29	1h00	0,32
345°C	1h00	0,24	1h15	0,30
315°C	1h30	0,18	1h45	0,16
290°C	1h45	0,10	2h00	0,12

Os teores indicados representam a média das intensidades relativas calculadas para os dois conjuntos de planos: γ (200)/ α (211) e γ (220)/ α (211). Para a austenite, os planos indicados correspondem ao segundo e terceiro planos mais intensos e, para a ferrite, o plano adoptado representa o segundo plano mais intenso (os planos mais intensos não foram utilizados por serem de difícil leitura). Para cada conjunto de planos as fracções ponderadas de austenite foram calculados de acordo com a equação:

$$X_\gamma = (I_\gamma / R_\gamma) / [(I_\gamma / R_\gamma) + (I_\alpha / R_\alpha)]$$

em que: I_γ e I_α representam as intensidades integradas para os picos dos planos indicados (hkl) e R_γ e R_α representam os factores de intensidade relativa teórica dos picos analisados. Os factores de intensidade R_γ e R_α são calculados a partir da relação seguinte (Rundman *et al.*, 1982):

$$R = 1/v^2 [F]^2 \times p \times L_p] e^{-2m}$$

em que: v é o volume atómico da célula unitária, F é o factor de estrutura, p é o factor de multiplicidade, L_p é o factor de polarização de Lorentz e e^{-2m} é o factor de temperatura.

Os factores de intensidade por nós utilizados foram calculados com base nos dados publicados na literatura (Rundman *et al.*, 1982): $R\gamma_{(220)} - 326$ $R\gamma_{(200)} - 381$ e $R\alpha_{(211)} - 510$.

Os valores determinados para a fracção ponderal de austenite transformada mostram que, em qualquer dos nodulares, a diminuição da temperatura de transformação isotérmica faz baixar a fracção ponderal de austenite na ausferrite e aumentar a da ferrite, directamente relacionadas com cinéticas de transformação mais elevadas, a que se associam níveis mais elevados de resistência mecânica. Para cada temperatura de transformação isotérmica considerada, verifica-se uma tendência para teores mais elevados de austenite transformada nos ADICC do que nos ADIAC, em sintonia com expoentes de reacção n , da equação de Avrami, ligeiramente mais baixos nos primeiros (III-5, quadro 19).

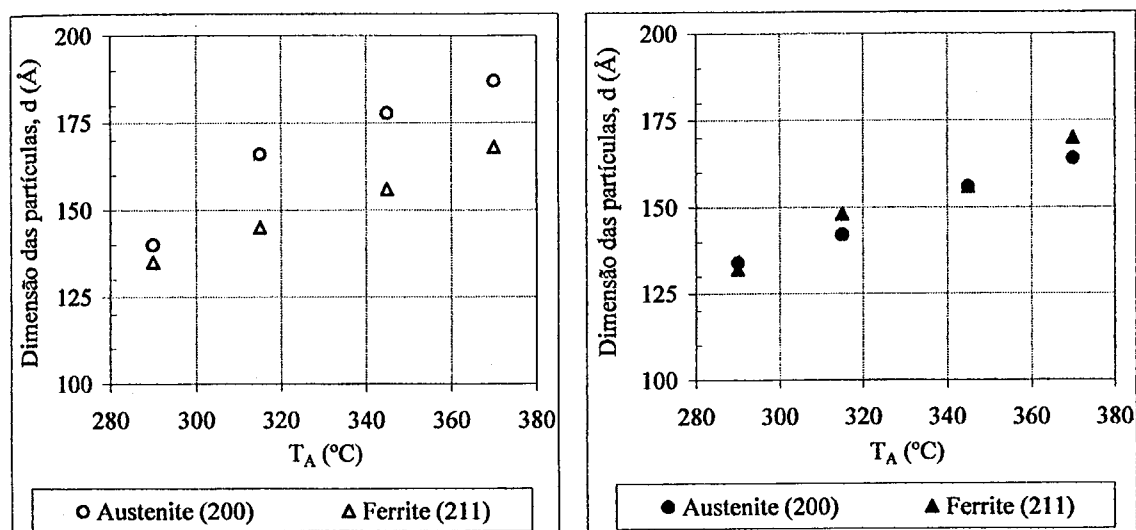
O grau de finura da matriz ausferrítica foi avaliado a partir da equação de Scherrer, que relaciona a dimensão média das partículas de austenite e ferrite com as características do espectro, do seguinte modo (Hayrynen *et al.*, 1990):

$$d = 0,9 \lambda / B \cos \theta_B$$

em que: λ é o comprimento de onda da radiação X utilizada (1,5406 Å), B é a largura do pico a meia altura, em radianos e θ_B é o ângulo de difracção, também em radianos, correspondente a metade do ângulo 2θ , que posiciona o centro do pico no espectro.

As figuras 117 e 118 mostram a variação da dimensão média das partículas de austenite e ferrite presentes na ausferrite, em função das temperaturas de transformação isotérmica utilizadas. De notar a reduzida dimensão das partículas que constituem a ausferrite, dentro do intervalo 0,01 a 0,02 microns (100 a 200 Å). À medida que a temperatura de transformação isotérmica diminui, a dimensão das partículas de austenite e ferrite também diminui, em resultado de uma maior densidade de nucleos de ferrite desenvolvidos na matriz, directamente relacionada com cinéticas de transformação mais elevadas. Para as diferentes temperaturas de transformação isotérmica consideradas, de notar a menor dimensão das partículas que constituem a ausferrite dos ADIs obtidos a partir do ferro nodular vazado em coquilha,

nomeadamente no que se refere à dimensão das partículas de austenite, em sintonia com constantes de reacção K, da equação de Avrami, ligeiramente mais elevados nos ADICC.



Figuras 117 e 118 - Dimensão das partículas de austenite e ferrite presentes no ADIAC (à esquerda) e no ADICC (à direita) em função das temperaturas de transformação isotérmica adoptadas.

Com efeito, nos FNC, a presença de uma matriz com uma distribuição mais uniforme dos elementos de liga Si, Cu e Mn vai contribuir para uma nucleação mais uniforme das partículas de ferrite na austenite mãe arrefecida até à temperatura de austêmpera e para o seu desenvolvimento subsequente, de que resultará uma matriz ausferrítica mais homogênea. Nos FNA, a existência de zonas microsegregadas de Mn, empobrecidas de Si, vai atrasar ou mesmo impedir, localmente, a nucleação das partículas de ferrite, a que se vai associar a formação de áreas de austenite não transformada, de dimensão considerável, distribuídas por toda a matriz.

Para estimar o teor de carbono dissolvido na austenite recorreu-se à equação da lei de Bragg, representada por:

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$$

em que: λ é o comprimento de onda da radiação X utilizada (1,5406 Å), θ é a posição angular dos picos de austenite (metade do ângulo 2θ indicado no espectro) para o plano (200) e d_{hkl} é a distância interplanar relativa ao plano da austenite (200). Determinada a distância

interplanar d_{hkl} calcula-se o parâmetro de malha da estrutura a_γ , em nanómetros, e o teor de carbono dissolvido na austenite, a partir das relações (Bayati *et al.*, 1994):

$$a_\gamma = [d^2(h^2 + k^2 + l^2)]^{1/2}$$

e

$$C_\gamma = (a_\gamma - 0.3555)/0.0044$$

Para cada nodular e grau de ADI os resultados obtidos estão registados no quadro 27.

Quadro 27

Teor de carbono da austenite presente na ausferrite

T_A (°C)	ADIC		ADICC	
	t_A	C_γ (%)	t_A	C_γ (%)
370°C	0h45	1,91	1h00	1,89
345°C	1h00	1,82	1h15	1,88
315°C	1h30	1,96	1h45	1,83
290°C	1h45	1,90	2h00	2,09

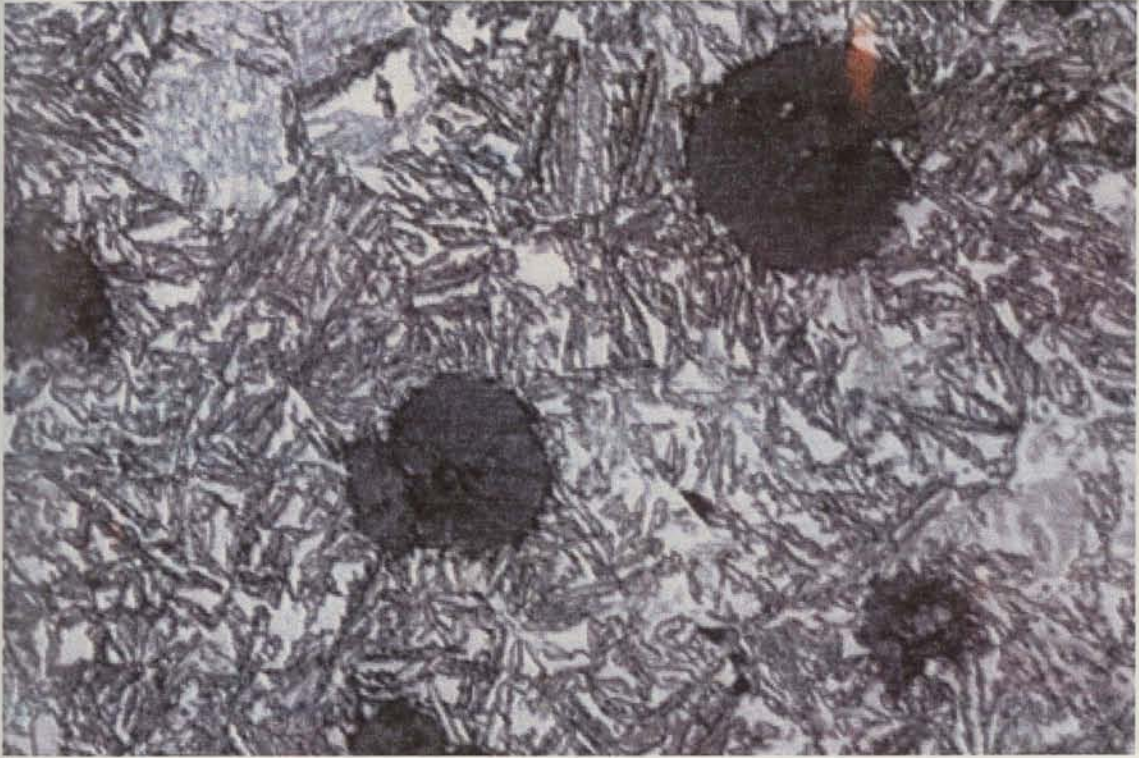
Em qualquer ADI, independentemente da temperatura de transformação isotérmica utilizada, os teores de C analisados situam-se dentro do intervalo normalmente referido na literatura para a estabilização térmica e mecânica da austenite (1,8-2,2%C) (Kovacs, 1994). De notar que estes resultados não estão de acordo com o previsto, no pressuposto da cinética da reacção de austêmpera ser directamente proporcional ao gradiente ΔC ($\Delta C = C_\gamma - C_\gamma^0$) estabelecido entre o teor de C presente na austenite transformada, no final do 1º estágio da reacção de austêmpera às diferentes temperaturas de austêmpera (C_γ), e o teor de C presente na austenite mãe, no final do estágio de austenitização à temperatura previamente definida (C_γ^0). O facto do final do 1º estágio da reacção de austêmpera não corresponder a um tempo bem definido, mas antes se poder situar dentro de um intervalo de tempo considerável (janela do processo), em que as características mecânicas praticamente não se alteram e o teor de C passa por um máximo, poderá contribuir para um grau de enriquecimento da austenite em C, acima do teor de C de equilíbrio. Tal como mostra a figura 34, esta é a situação analisada na literatura publicada, referida em (I-2.2.2.).

Para os parâmetros adoptados de transformação isotérmica, a microestrutura observada nas amostras metalográficas atacadas com Nital 4% e após coloração a quente dos ADIAC está indicada nas figuras 119, 120, 121 e 122 enquanto a dos ADICC está patente nas figuras 123, 124, 125 e 126.

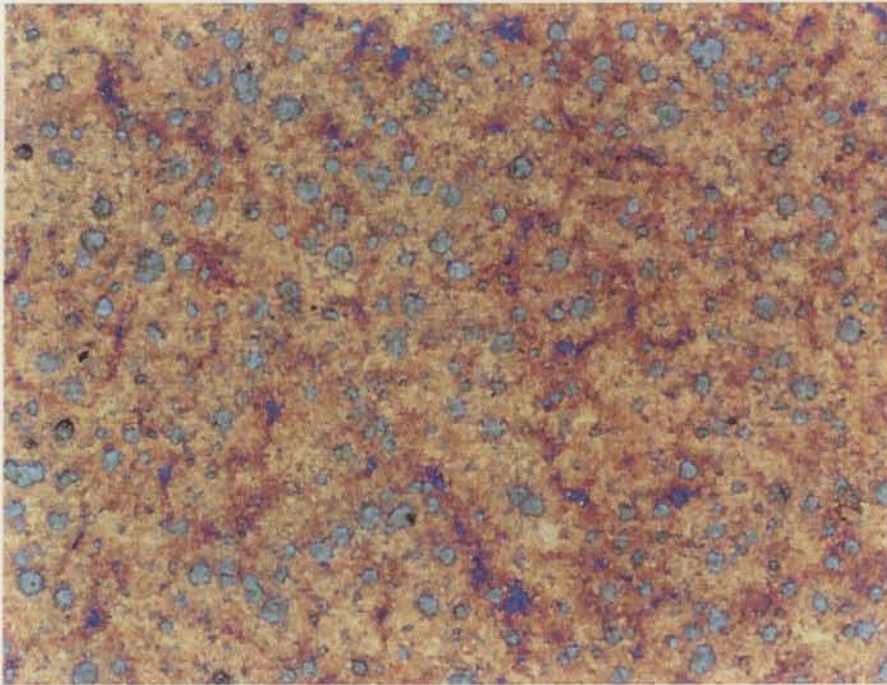
A partir das microestruturas observadas é possível confirmar que, em qualquer dos ADIs, à medida que a temperatura de transformação isotérmica diminui a ausferrite torna-se mais homogénea e mais fina, apresentando uma menor quantidade de austenite retida. Simultaneamente, a austenite menos ricas em C, identificada pela coloração púrpura, cada vez mais azulada, apresenta-se mais uniformemente distribuída na matriz. Em nenhum caso é possível identificar a coloração azul clara típica da martensite.

Para a temperatura de transformação isotérmica de 345°C as figuras 127 e 128 mostram, a ampliação reduzida, a distribuição da austenite não transformada na matriz dos ADIAC e ADICC, respectivamente, mais finamente dispersa na ausferrite nestes últimos.

Os resultados microestruturais estão em conformidade com os resultados dos ensaios de difracção de raios-X, no sentido de, para cada temperatura de transformação isotérmica, a ausferrite presente nos ADICC ser mais fina e homogénea do que a dos ADIAC. Este facto está em sintonia com os resultados das características mecânicas de tensão limite de elasticidade a 0,2%, normalmente mais elevados nos ADICC, mas não consegue explicar porque razão as restantes características mecânicas são mais favoráveis nos ADIAC.



a)

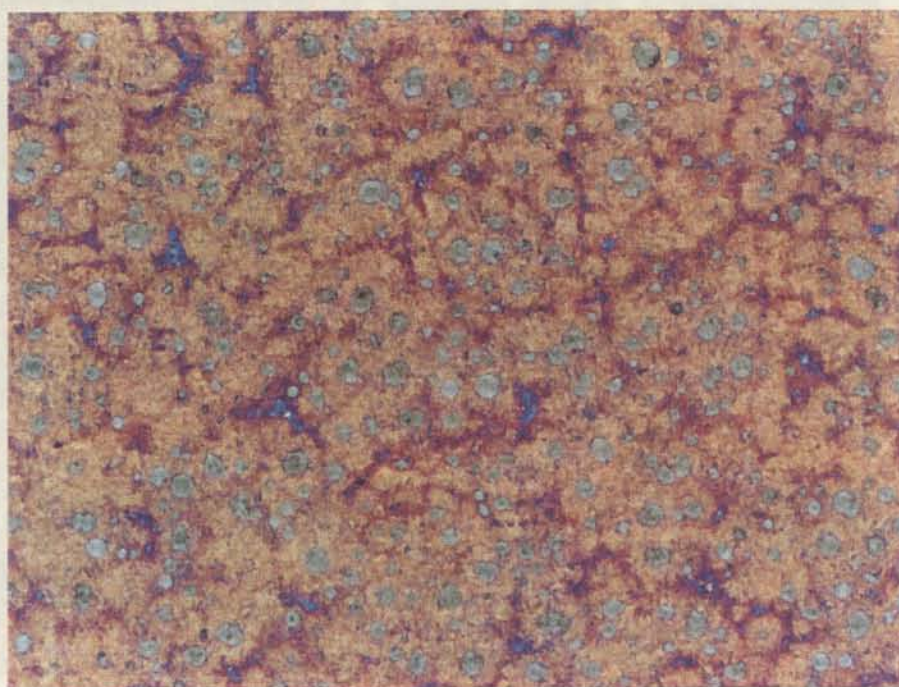


b)

Figura 119 - Microestrutura dos ADIAC para T_A 370 °C a) Nital 4% (x500) b) após coloração a quente, em que as cores púrpura e azul identificam a austenite, menos enriquecida de C (x100).



a)

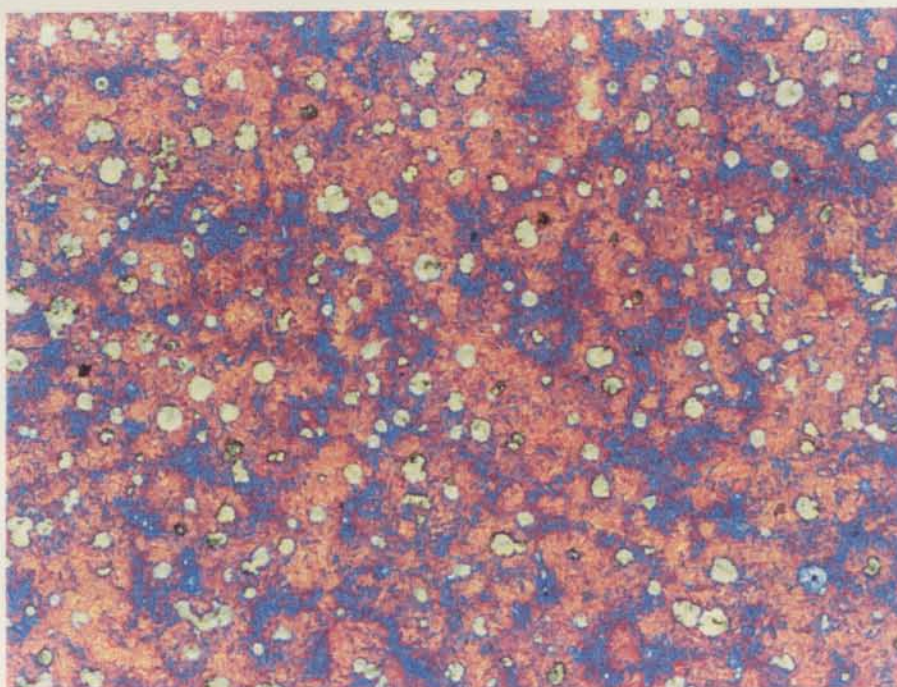


b)

Figura 120 - Microestrutura dos ADIAC para T_A 345°C a) Nital 4% (x500) b) após coloração a quente (x100)



a)

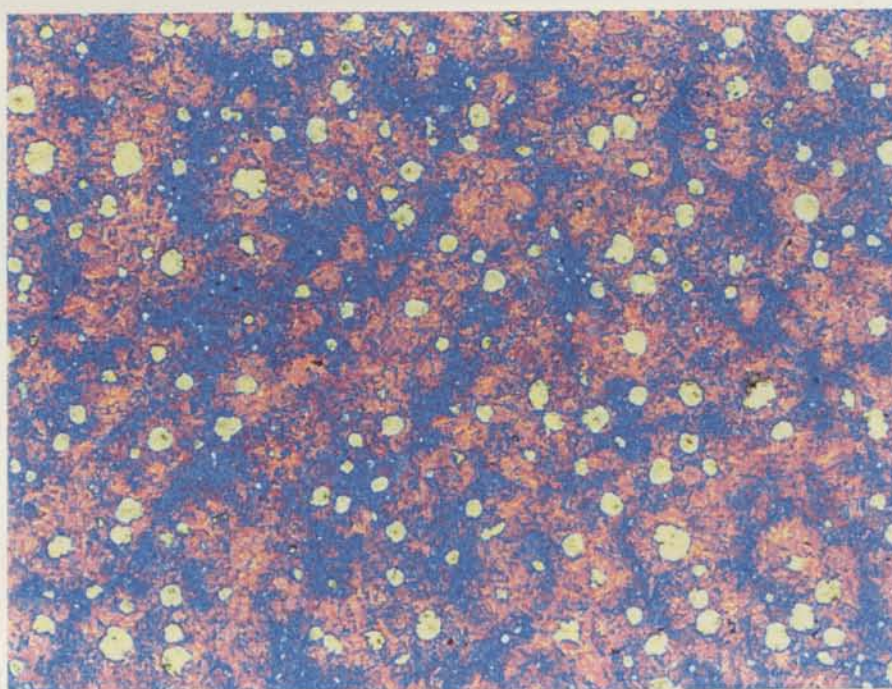


b)

Figura 121 - Microestrutura dos ADIAC para T_A 315°C a) Nital 4% (x500) b) após coloração a quente (x100)



a)

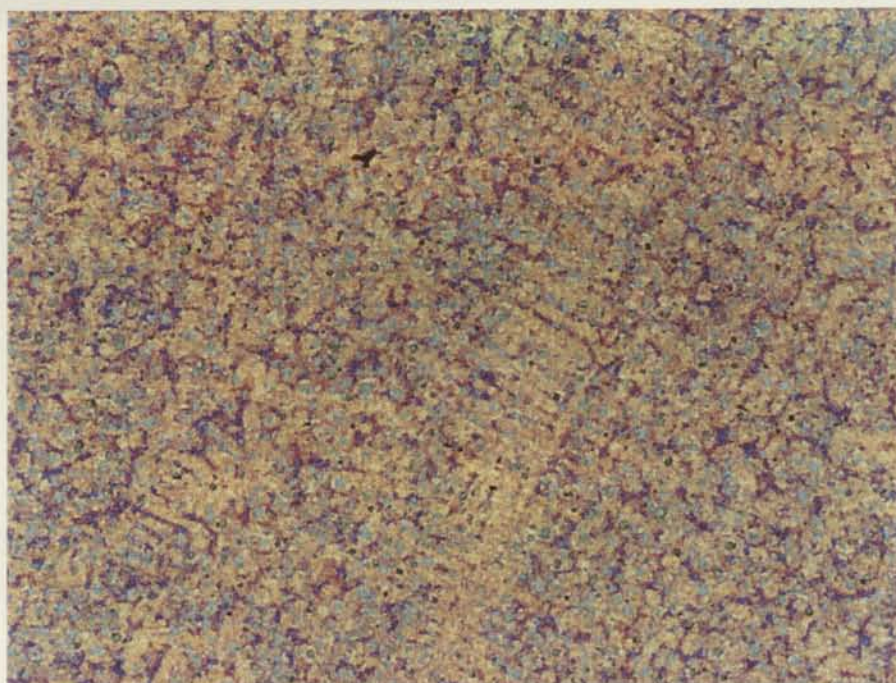


b)

Figura 122 - Microestrutura dos ADIAC para T_A 290°C: a) Nital 4% (x500) b) após coloração a quente (x100).



a)



b)

Figura 123 - Microestrutura dos ADICC para T_A 370°C: a) Nital 4% (x500) b) após coloração a quente (x100).



a)

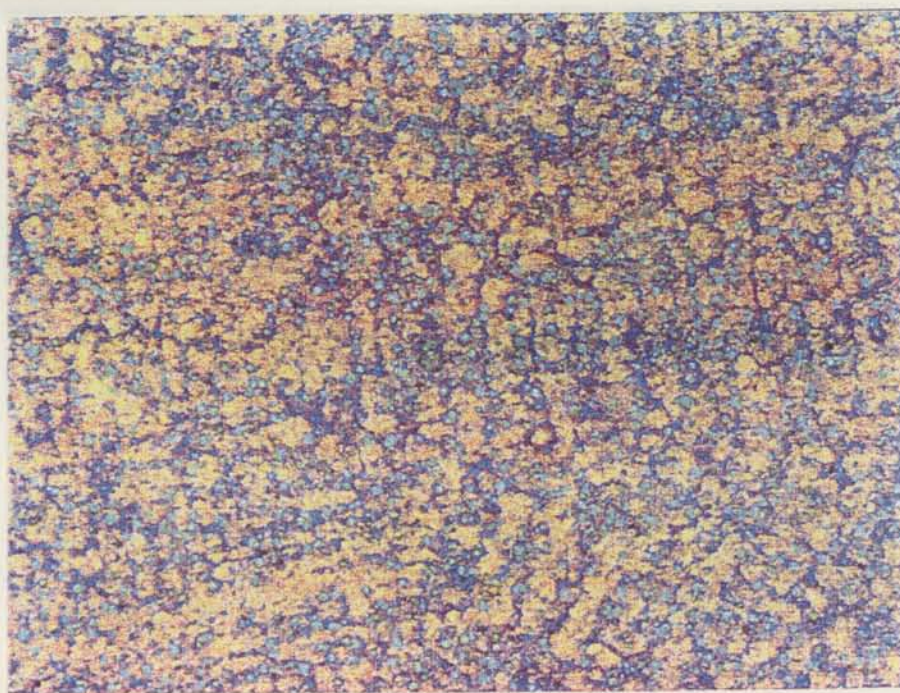


b)

Figura 124 - Microestrutura dos ADICC para T_A 345°C: a) Nital 4% (x500) b) após coloração a quente (x100).



a)



b)

Figura 125 - Microestrutura dos ADICC para T_A 315°C: a) Nital 4% (x500) b) após coloração a quente (x100).

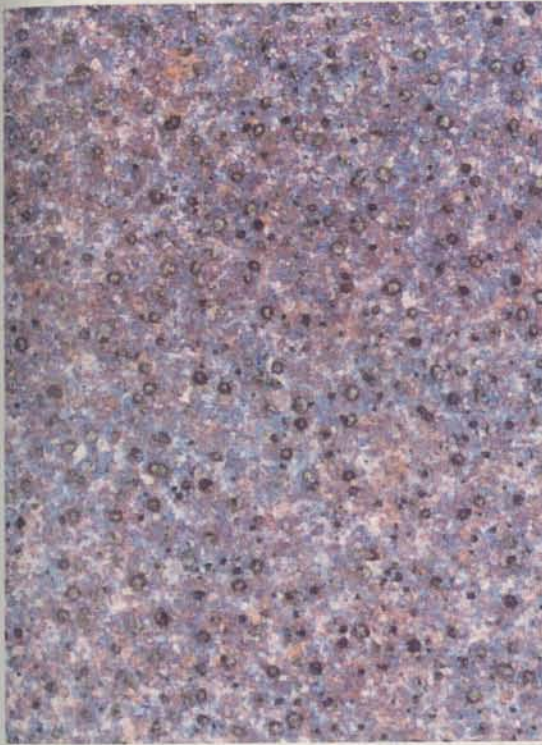


a)

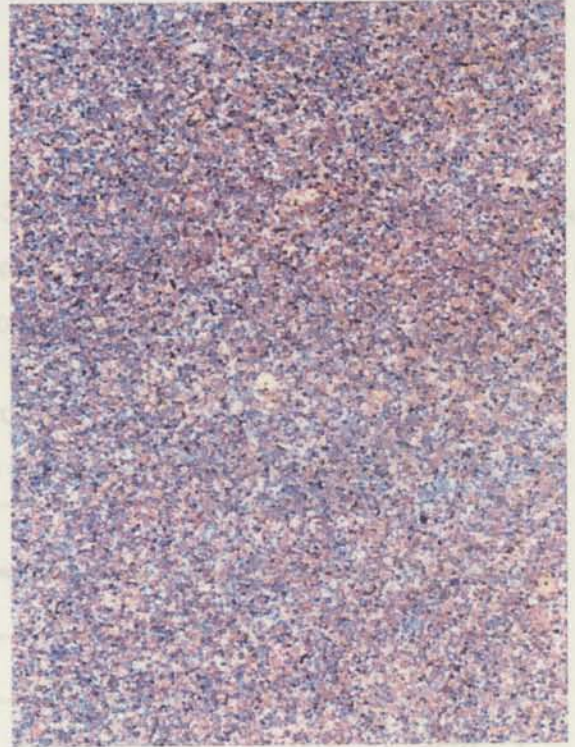


b)

Figura 126 - Microestrutura dos ADICC para T_A 290°C: a) Nital 4% (x500) b) após coloração a quente (x100).



a)



c)



b)



d)

Figura 127 e 128 - Distribuição da austenite não transformada na microestrutura dos ADIAC (à esquerda) e dos ADICC (à direita) obtida à T_A 345°C após ataque com Nital 4%: a) e c) (x50) b) e d) (x100).

III-5.2 Austempera directa

III-5.2.1 Características mecânicas

De acordo com o estabelecido na secção III-5.1.1 os parâmetros de austempera (T_A , t_A) utilizados nos tratamentos de austempera directa foram: 370°C / 01h00, 345°C / 01h15 e 315°C / 01h45. A composição do nodular vazado foi a indicada no quadro 28.

Quadro 28

Composição média do nodular destinado aos tratamentos de austempera directa

Temp ^a Banho Sais	C	Si	Mn	Cu	Ni	Mo
370°C	3,51	3,06	0,53	1,01	0,02	0,01
345°C	3,58	3,04	0,53	1,04	0,02	< 0,01
315°C	3,60	3,16	0,52	1,00	0,02	0,01

Em qualquer das fornadas preparadas para os tratamentos térmicos de austempera directa, o primeiro cacho vazado não seguiu para o banho de sais. A figura 129 mostra os tempos máximos e mínimos despendidos ao longo das diferentes fases do processo produtivo, desde o início do vazamento na coquilha até à entrada dos cachos no banho de sais. O tempo total médio foi 01m 20s. Para cada temperatura de transformação isotérmica foram tratados três cachos.

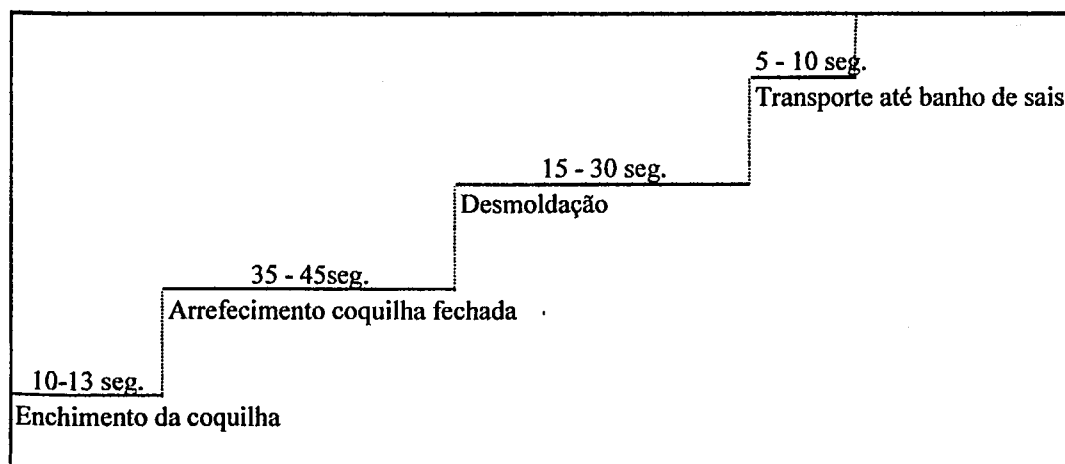


Figura 129 – Tempos máximos e mínimos gastos nas diferentes etapas do processo produtivo entre o início do vazamento na coquilha e a entrada dos cachos no banho de sais.

De referir que a abertura da coquilha foi condicionada pela solidificação do metal na cabeça de vazamento, a que corresponde uma temperatura de desmoldação do tarugo $\phi 30\text{mm}$ da ordem dos 900°C , confirmada em três vazamentos distintos. A curva de arrefecimento do metal vazado nos tarugos $\phi 30\text{mm}$ (tarugo do centro) é do tipo da representada na figura 130.

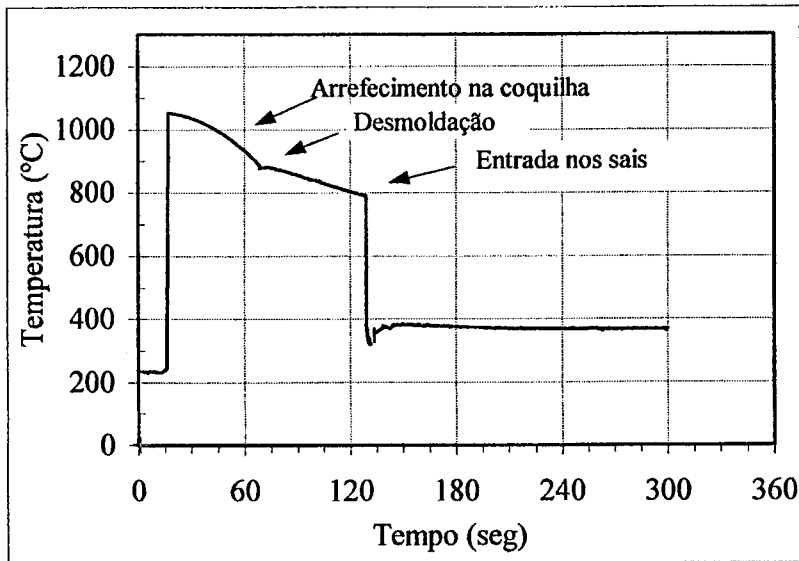
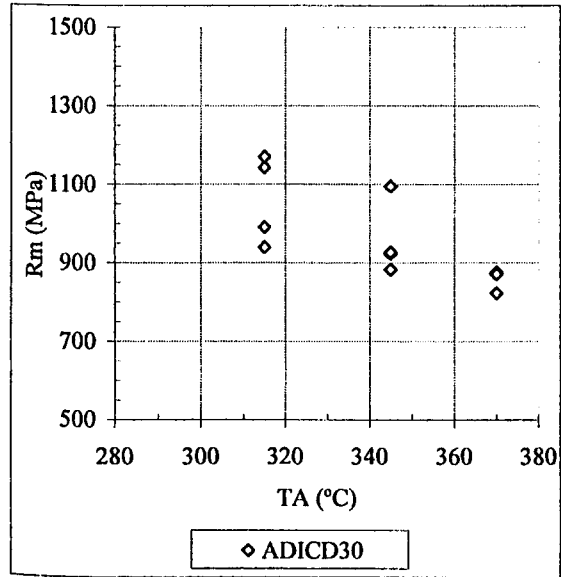


Figura 130 – Curva de arrefecimento do metal vazado até à temperatura de transformação isotérmica de 370°C , medida num tarugo $\phi 30$, com termopar tipo K (Cromel-Alumel) $\phi 0,5\text{mm}$, posicionado através do respiro existente na coquilha a uma profundidade de cerca de 50mm da extremidade superior dos tarugos.

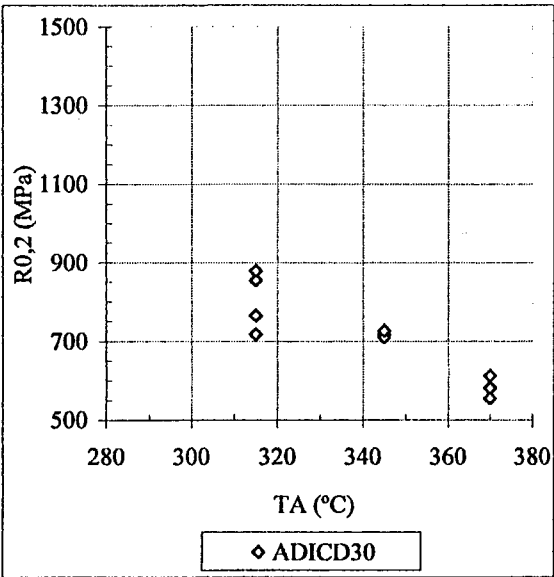
Os resultados das características mecânicas ensaiadas encontram-se registados no quadro 29. A figura 131 mostra a evolução dos resultados ensaiados de resistência à tracção e resistência ao choque nos ADICD30 em função da temperatura de transformação isotérmica utilizada. A evolução dos resultados R_m vs. A e $R_{0,2}$ vs. A , a par das correlações existentes ao nível dos valores mínimos especificados na norma ASTM 897 para os graus 850/550/10, 1050/700/7 e 1200/850/4 encontram-se registados na figura 132. Para os graus em questão os valores mínimos da resistência ao choque estipulados na norma são 100J, 80J e 60J, respectivamente.

Quadro 29
Resultados dos ensaios mecânicos dos ADICD30

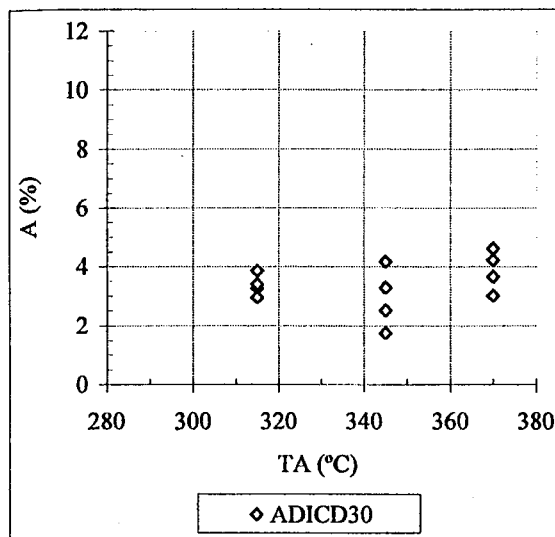
ESTÁGIO		RESULTADOS DE ENSAIOS					
Tempª (°C)	Tempo (h:min)	Refª Ensaio	TRACÇÃO			CHOQUE	DUREZA
			R0.2 (Mpa)	Rm (Mpa)	A (%)	K (J)	HB 2,5/187,5
370	1h00	1º	612,3	875,3	4,2	92	337
		2º	583,7	823,2	4,6	112	329
		3º	580,5	823,2	3,0	57	339
		4º	555,0	870,9	3,7		
		Média	582,9	848,1	3,9	87,0	335,0
345	1h15	1º		1094,5	4,2	103	365
		2º	717,6	922,5	3,3	160	368
		3º	709,7	926,4	2,5	92	362
		4º	726,6	883,1	1,7		
		Média	718,0	956,6	2,9	118,3	365,0
315	1h45	1º	765,5	990,9	3,9	126	406
		2º	854,9	1170,0	3,3	83	406
		3º	717,6	939,3	2,9	107	409
		4º	878,9	1142,8	3,4		
		Média	804,2	1060,8	3,4	105,3	407,0



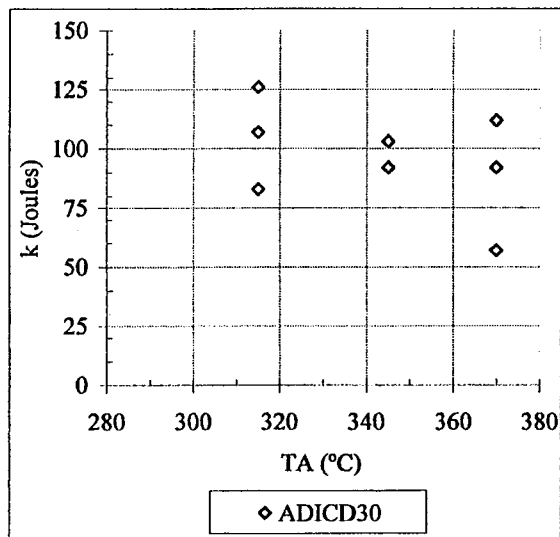
a)



b)



c)



d)

Figura 131 – Evolução das características mecânicas dos ADICD: a) R_m vs. T_A b) $R_{0,2}$ vs. T_A c) A vs. T_A d) K vs. T_A .

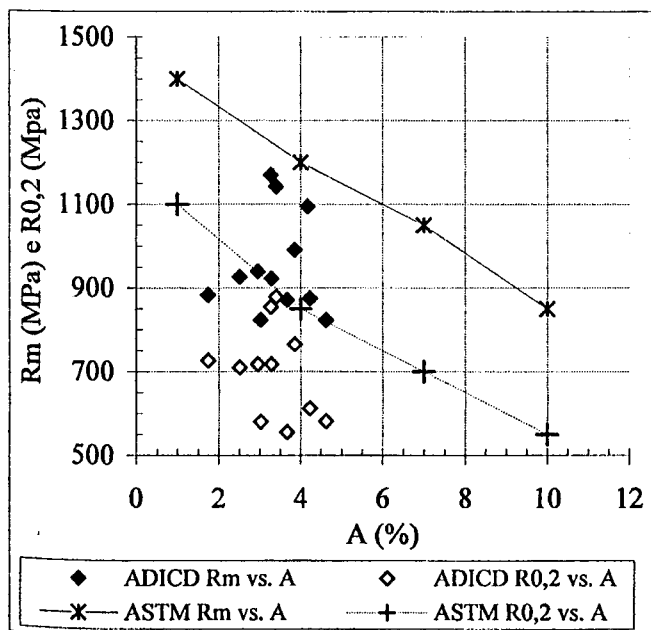


Figura 132 – Resultados de R_m vs. A e $R_{0,2}$ vs. A para os ADICD com indicação das combinações estipuladas na norma ASTM 897.

A primeira constatação é que o nível das características mecânicas ensaiadas nos ADICD, obtidos por tratamento térmico de austêmpera directa das peças vazadas em coquilha é significativamente inferior ao analisado nos ADIs correspondentes obtidos por tratamento

térmico de austêmpera convencional (ADICC). Para as temperaturas de transformação isotérmica adoptadas, os resultados das características mecânicas estão, de um modo geral, abaixo do previsto, no pressuposto de serem produzidos os graus 1, 2 e 3 da norma ASTM 897. Concretamente, é possível concluir que:

- A tensão limite de elasticidade a 0,2% satisfaz os requisitos mínimo impostos para os graus mais baixos da norma (graus 1 e 2)
- A tensão de rotura à tracção apenas satisfaz o requisito mínimo imposto para o grau mais baixo da norma ASTM 897 (graus 1)
- Pelo contrário, a extensão após rotura satisfaz apenas o requisito imposto para o grau ensaiado de mais alta resistência mecânica (graus 3)
- A resistência ao choque satisfaz os requisitos mínimos impostos para os graus ensaiados de mais alta resistência mecânica (graus 2 e 3), apresentando contudo uma grande dispersão de resultados e uma tendência, não prevista, para resultados de resistência ao choque superiores nos materiais tratados a mais baixa temperatura de transformação isotérmica.

Em nenhum caso são satisfeitas as relações R_m vs. $A(\%)$ e $R_{0,2}$ vs. $A(\%)$ previstas na norma ASTM 897, para os três graus de mais baixa resistência mecânica.

Em relação aos ADICC obtidos por tratamento térmico de austempera convencional (quadro 23, figura 113) é possível constatar que, qualquer que seja a temperatura de transformação isotérmica utilizada, se verifica uma queda generalizada das características de tensão limite de elasticidade a 0,2% (~30%), tensão de rotura à tracção (~17%) e, à excepção do que se verifica no grau ensaiado de mais alta resistência mecânica, da extensão após rotura (~29%).

III-5.2.2 Constituição da ausferrite

Os procedimentos adoptados para a determinação das fracções ponderadas de ferrite e austenite na matriz ausferrítica, dimensão das referidas partículas e teor de C da austenite transformada foram os indicados em III-5.1.2. A figura 133 mostra o espectro de difracção de raios-X de um ADICD sujeito a um estágio de transformação isotérmica de 01h00 a 370°C.

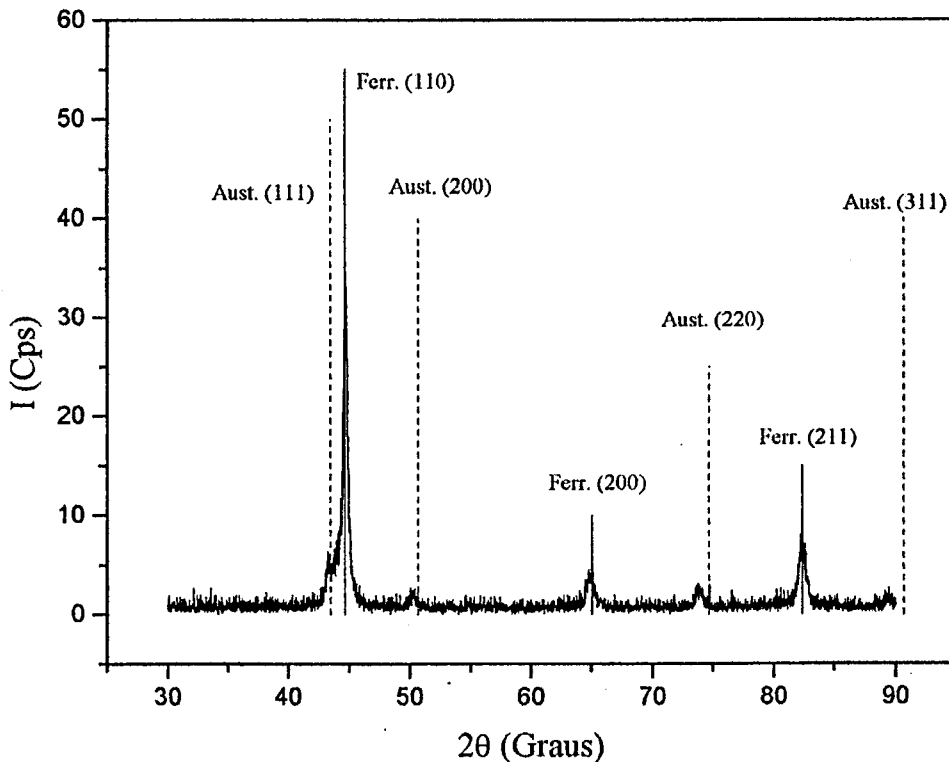


Figura 133 - Espectro de difracção de raios-X do ADICD sujeito a um estágio de transformação isotérmica de 01h00 a 370°C.

Comparando o espectro obtido com o registado na figura 116, para o caso de um ADICC, é possível constatar que, nas proximidades do pico mais intenso da ferrite (110), a evolução dos dois espectros é totalmente distinta. A figura 134 mostra os dois espectros sobrepostos e ampliados na zona em questão.

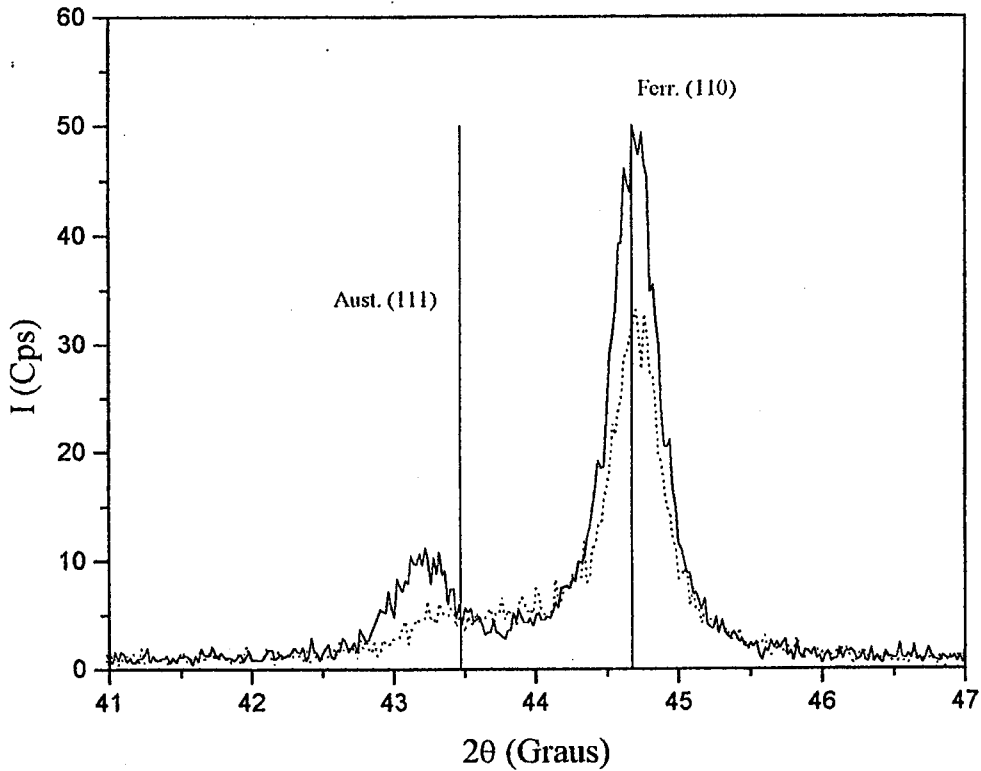


Figura 134 - Zona ampliada dos espectros de difracção de raios-X obtidos para T_A de 370°C e t_A de 01h00: ADICD a tracejado e ADICC a cheio.

Os espectros relativos à matriz dos ADICD com estágios de transformação isotérmica a 345°C e 315°C apresentam comportamentos análogos. Em qualquer caso, as diferenças constatadas podem ser traduzidas pela ocorrência, no espectro dos ADIs obtidos por austempera directa, de uma assimetria na base do pico correspondente à posição angular do pico mais intensa da ferrite (110), situado entre dois pico de austenite, (111) e (200), que apresentam intensidades mais reduzidas do que as verificadas anteriormente. De acordo com a literatura consultada (Rundman *et al.*, 1982, Rouns *et al.*, 1987), esta ocorrência está associada à presença de martensite na matriz.

No quadro 30 encontram-se registados os resultados das fracções ponderadas de austenite presentes na ausferrite (X_γ), determinadas para cada um dos ADICD produzidos.

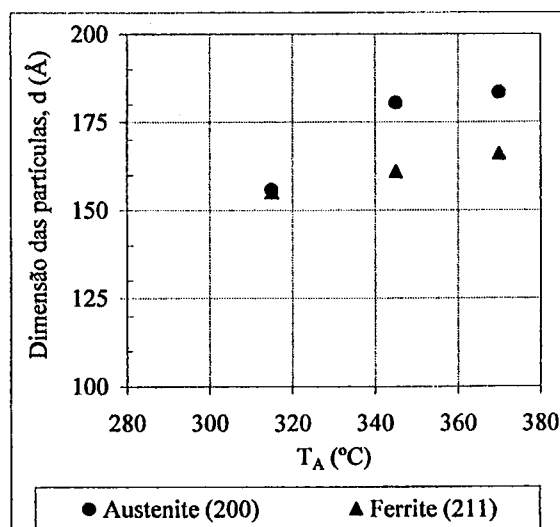
Quadro 30

Fracções ponderadas de austenite na ausferrite

T_A (°C)	ADICD	
	t_A	X_γ
370°C	1h00	0,21
345°C	1h15	0,18
315°C	1h45	0,21

Contrariamente ao esperado, estes resultados apontam no sentido de fracções de austenite transformada praticamente independentes da temperatura de transformação isotérmica ensaiada e são significativamente distintos dos analisados nos ADIs correspondentes, obtidos por tratamento térmico de austêmpera convencional, que, para as temperaturas em questão, foram 0,33%, 0,30% e 0,166%, respectivamente (quadro 26).

A figura 135 mostra a variação da dimensão das partículas de austenite e ferrite presentes na ausferrite, em função das temperaturas de transformação isotérmica utilizadas.



Figuras 135 - Dimensão das partículas de austenite e ferrite presentes no ADICC, em função das temperaturas de transformação isotérmica adoptadas.

Neste caso verifica-se que a dimensão das partículas que constituem a ausferrite são mais grosseiras do que as analisadas nos ADIs correspondentes, obtidos por tratamento térmico de

austêmpera convencional, registadas na figura 118, nomeadamente no que se refere à dimensão das partículas de austenite.

Às temperaturas previamente definidas, os teores médios de C determinados na austenite presente na matriz dos ADIs obtidos por austêmpera directa das peças vazadas em coquilha estão registados no quadro 31.

Quadro 31

Teor médio de C da austenite presente na ausferrite dos ADICD

T_A (°C)	ADICD	
	t_A	C_T (%)
370°C	1h00	1,66
345°C	1h15	1,70
315°C	1h45	1,61

Estes resultados estão aquém do intervalo normalmente referido na literatura para a estabilização térmica e mecânica da austenite (1,8-2,2%C) e são inferiores aos analisados nos ADIs correspondentes, obtidos por tratamento térmico de austêmpera convencional, cujos resultados, para as temperaturas em questão, foram 1,89%, 1,88% e 1,83%, respectivamente (III 5.1.2, quadro 27).

Por conseguinte, para parâmetros idênticos de temperatura e tempo de transformação isotérmica, a constituição da ausferrite presente nos ADIs obtidos por austempera directa em banho de sais das peças vazados em coquilha (ADICD) é significativamente distinta da presente nos ADIs obtidos por austêmpera convencional (ADICC): o teor de C da austenite presente na matriz ausferrítica é mais baixo, as partículas de austenite apresentam dimensões superiores, as fracções ponderadas de austenite não evoluem na razão inversa da temperatura adoptada para o estágio de transformação isotérmico, ao mesmo tempo que é identificada a presença de martensite na matriz.

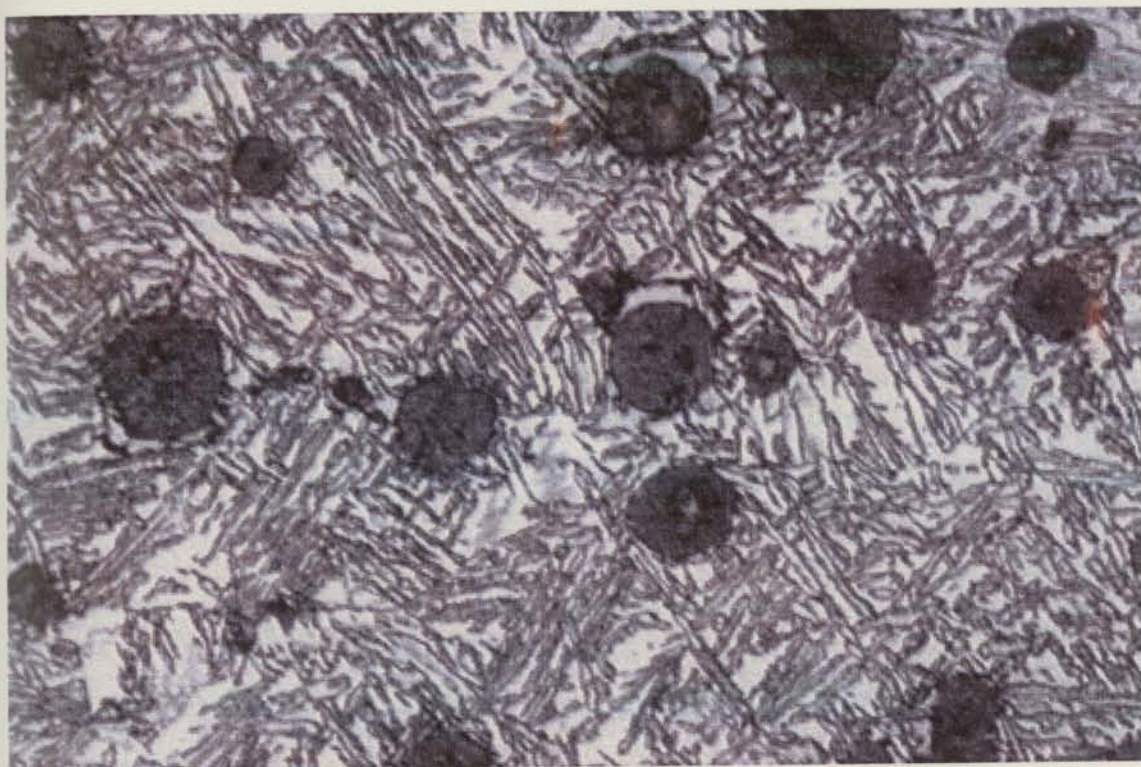
As figuras 136, 137, 138 mostram, para os parâmetros adoptados de temperatura e tempo de transformação isotérmica, a microestrutura observada nas amostras metalográficas atacadas com Nital 4% e após coloração a quente. Comparando com os resultados observados nos

ADIs obtidos por austêmpera convencional (figuras 123, 124 e 125) verifica-se que, nos ADICD, as microestruturais são mais grosseiras e apresentam regiões de austenite não suficientemente enriquecidas em C, a que se associa a formação de martensite, responsável pelo abaixamento generalizada dos resultados das características mecânicas ensaiadas. Para a temperatura de transformação isotérmica T_A de 345°C, as figuras 139 a) e c) mostram a distribuição da austenite não transformada na matriz, significativamente mais grosseira e em quantidade superior à analisada nos ADIs correspondentes, obtidos por austêmpera convencional, registados nas figuras 128 c) e d). Para a temperatura de transformação isotérmica T_A de 315°C, é possível constatar uma quantidade mais limitada de austenite não transformada na matriz do ADICD registada nas figuras b) e d), directamente relacionada com o aumento da cinética de transformação com o decréscimo da temperatura de austêmpera.

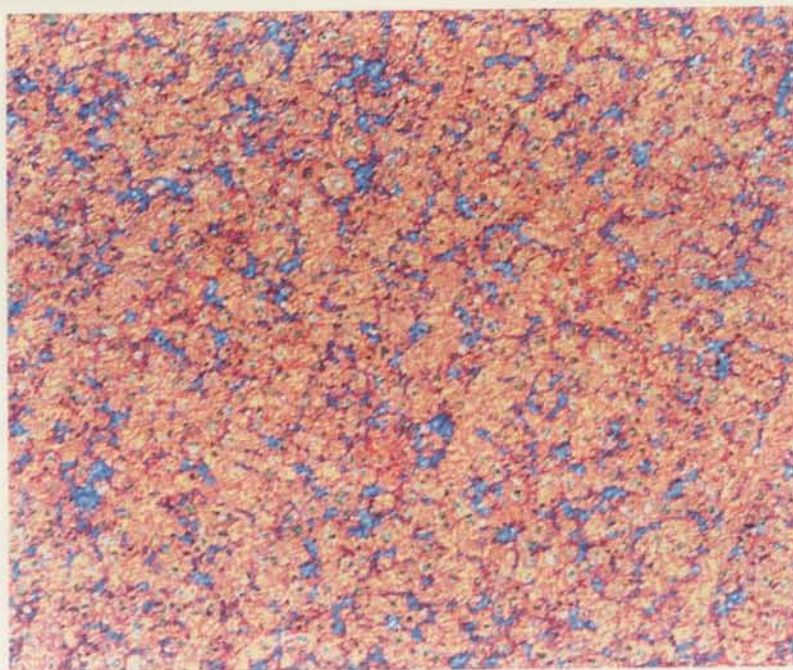
Tanto os resultados dos ensaios de difracção de raios-X como os microestruturais apontam no sentido de que, qualquer que seja a temperatura de transformação isotérmica adoptada, a cinética de transformação da reacção de austêmpera é mais baixa no processo de transformação associado ao tratamento de austêmpera directa das peças vazadas em coquilha do que no tratamento de austêmpera convencional. Importa recordar que, de acordo com a literatura consultada (Rundman *et al.*, 1982), a cinética de transformação da reacção de austêmpera é directamente proporcional ao gradiente de carbono ΔC ($\Delta C = C_\gamma - C_\gamma^0$) estabelecido entre o teor de C presente na austenite transformada no final do 1º estágio da reacção de austempera (C_γ) e o teor de C presente na austenite mãe, no final do estágio de austenitização (C_γ^0). Se tivermos em linha de conta os resultados comparativos, experimentalmente determinados, quanto à evolução das curvas dilatométricas na altura do aquecimento, a baixa velocidade (10°C/min), até à temperatura de austenitização, que se traduzem, tal como mostram as figuras 97 e 98 (III-3), por uma dilatação significativamente mais acentuada no caso dos ferros fundidos nodulares vazados em coquilha do que nos ferros fundidos nodulares vazados em areia, somos levados a concluir que o aumento da velocidade de arrefecimento do metal vazado em coquilha, para além de contribuir para uma microsegregação menos acentuada dos elementos de liga Si, Cu e Mn na matriz, vai contribuir igualmente para um nível mais elevado do teor de C dissolvido na matriz, acima do teor de C de equilíbrio na austenite, às diferentes temperaturas. Tal significa que, na ausência de um estágio de austenitização, capaz de homogeneizar e ajustar o teor de C em equilíbrio na austenite mãe, à temperatura de austenitização, antes da entrada das peças no banho de sais, o

teor de C dissolvido na austenite mãe é superior ($>C^0_\gamma$), de que vai resultar, às diferentes temperaturas de transformação isotérmica, um gradiente de carbono ΔC inferior ao que se verifica na altura da austêmpera convencional, responsável por cinéticas de transformação mais reduzidas, a que se vão associar microestruturas mais grosseiras e características mecânicas mais baixas.

De referir que os resultados da expansão observada nos ensaios dilatométricos do FNC estão em sintonia com os resultados do estudo da grafite presente na matriz dos dois nodulares analisada no programa PAQI (programa de análise quantitativa de imagem), registados no quadro 15 (secção III-3) segundo os quais, a matriz dos FNC, para além de conter mais ferrite do que a dos FNA e apresentar uma densidade mais elevada de nódulos, de dimensão mais reduzida, apresenta uma área total ocupada pelos nódulos de grafite cerca de 22% inferior.



a)

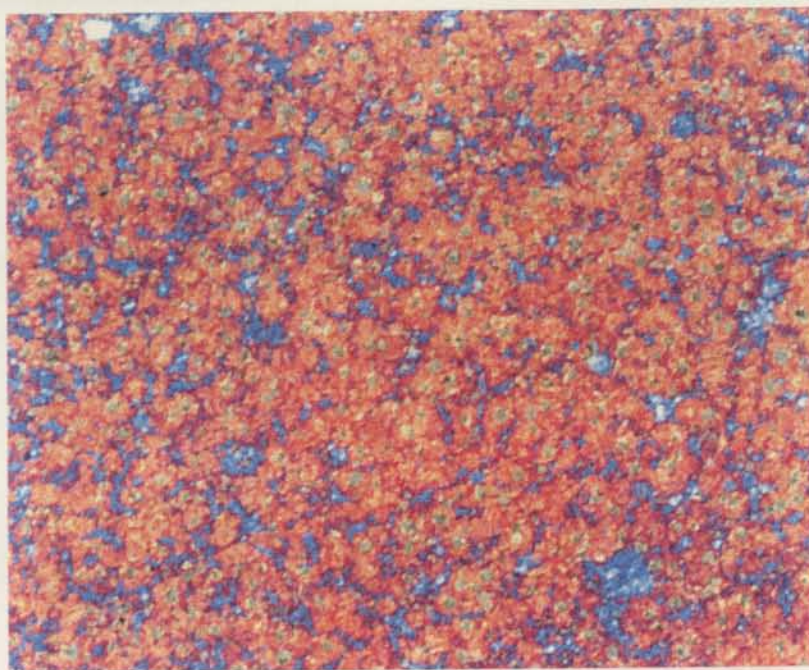


b)

Figura 136 - Microestrutura dos ADICD para T_A 370 °C a) Nital 4% (x500) b) após coloração a quente (x100). Na microestrutura colorida as regiões azuis claras representam a austenite menos enriquecida de C, a que se associa a formação de martensite.



a)

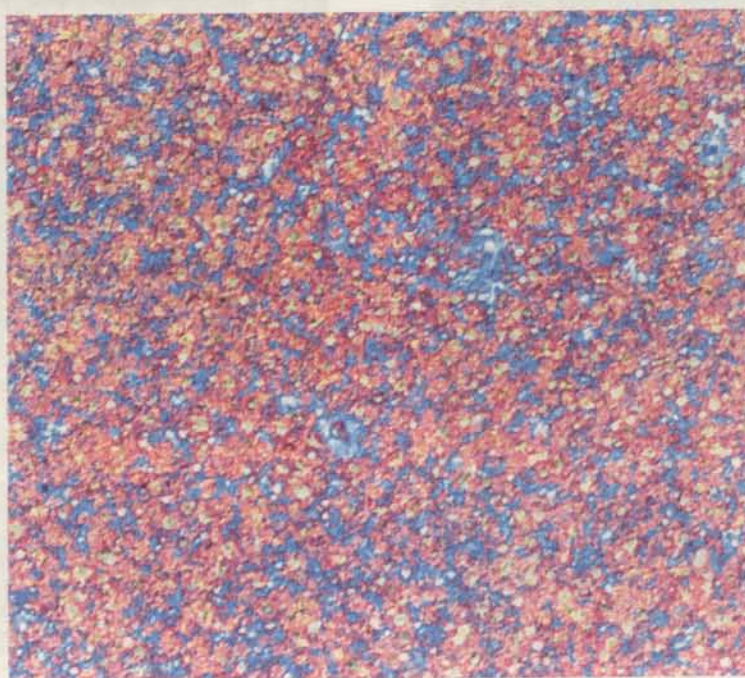


b)

Figura 137 - Microestrutura dos ADICD para T_A 345 °C a) Nital 4% (x500) b) após coloração a quente (x100). Na microestrutura colorida as regiões azuis claras representam a austenite menos enriquecida de C, a que se associa a formação de martensite.

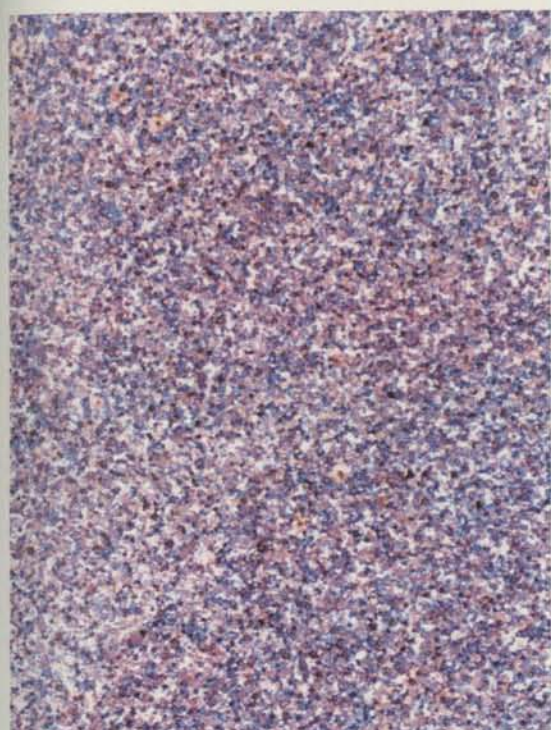


a)



c)

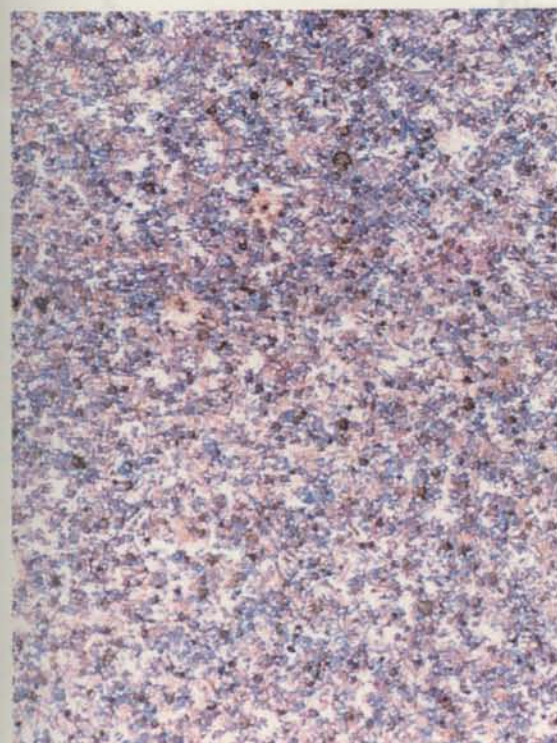
Figura 138 - Microestrutura dos ADICD para T_A 315 °C a) Nital 4% (x500) b) após coloração a quente (x100). Na microestrutura colorida as regiões azuis claras representam a austenite menos enriquecida de C, a que se associa a formação de martensite.



a)



c)



b)



d)

Figura 139 - Distribuição da austenite não transformada na microestrutura dos ADICD tratados a T_A 345°C (à esquerda) e a T_A 315°C (à direita) após ataque com Nital 4%: a) e c) (x50) b) e d) (x100).

CAPÍTULO IV
Discussão

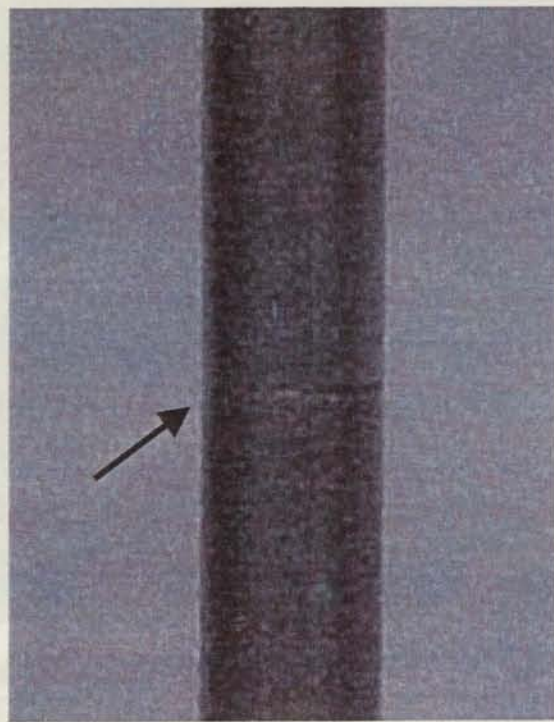
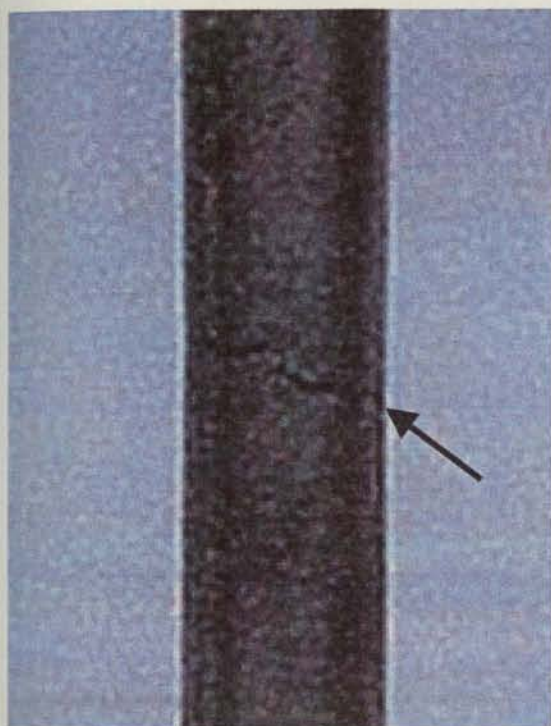
IV- Discussão dos resultados

Os resultados dos ensaios de tracção dos ferros nodulares em bruto de vazamento mostraram que, em termos médios, o nível de qualidade dos nodulares não ligados vazados em coquilha é inferior ao dos nodulares tradicionais vazados em moldação de areia. Para valores idênticos da tensão de rotura à tracção, os resultados da extensão após rotura são, de um modo geral, mais baixos no nodular vazado em coquilha, ao mesmo tempo que, para valores idênticos da extensão após rotura, a tensão limite de elasticidade a 0,2% é superior nos nodulares vazados em coquilha. Por outro lado, enquanto que nos nodulares vazados em areia e de acordo com o esperado, a realização de um tratamento térmico de ferritização, praticamente não altera o nível de qualidade do nodular, nos nodulares vazados em coquilha verifica-se uma redução sensível do nível de qualidade, pelo facto do abaixamento da tensão de rotura à tracção não ser acompanhado por um aumento subsequente da extensão após rotura. Por conseguinte, quer no estado bruto de fundição quer após tratamento térmico de ferritização, os resultados dos ensaios de tracção não são consistentes com o facto de, no ferro nodular vazado em coquilha existir uma microestrutura de grão mais fino, apresentando uma maior densidade de nódulos de grafite, de menor dimensão, a par de uma distribuição mais uniforme dos elementos de liga na matriz.

Comparando os próprios provetes dos ensaios de tracção é possível constatar diferenças notórias, tanto no que se refere às irregularidades da superfície de fractura como quanto à intensidade de deformação plástica localizada e fissuração superficial que apresentam. Com efeito, a partir da observação, à vista desarmada, da superfície de fractura dos provetes ensaiados resulta que, nos FNC, os contornos não apresentam irregulares sensíveis e a zona de estricção é praticamente imperceptível. As figuras 140 e 141 mostram o aspecto típico dos contornos das superfícies de fractura analisados nos provetes ensaiados à tracção de cada um dos nodulares, em bruto de fundição.

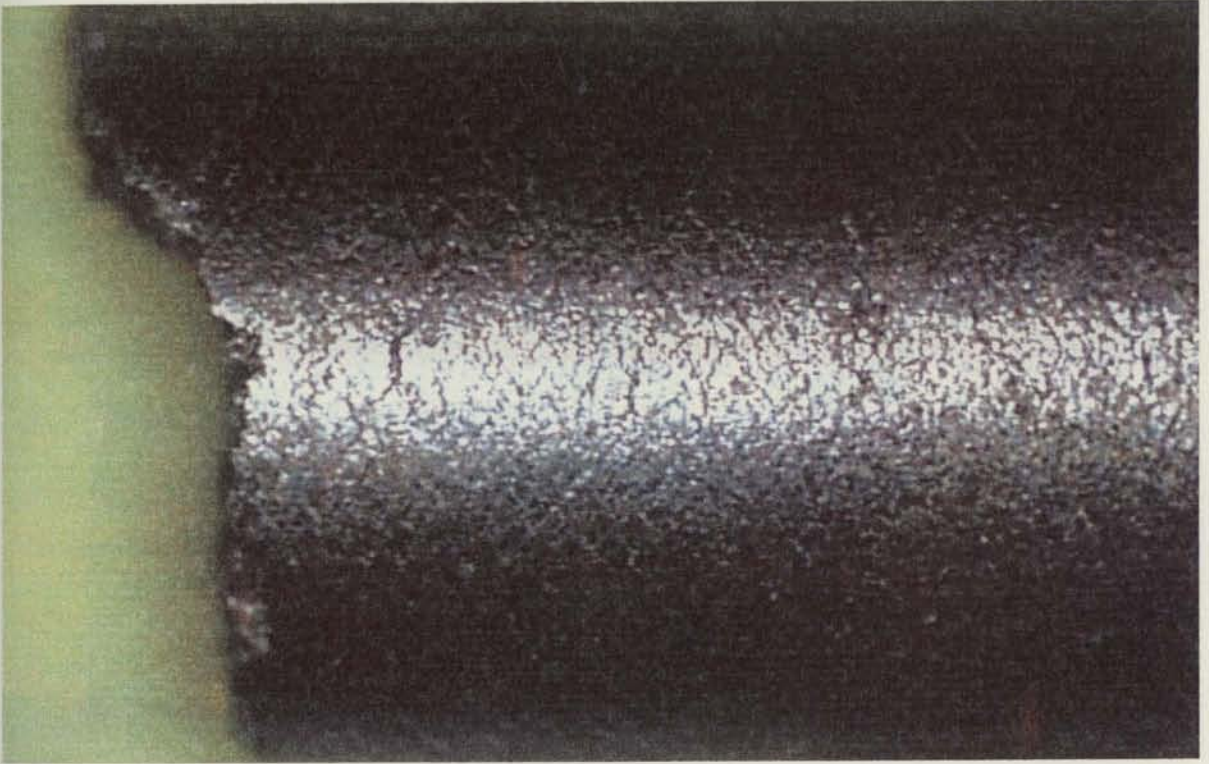
Após tratamento térmico de recozimento, o aspecto dos contornos das superfícies de fractura é do mesmo tipo do identificado nos nodulares em bruto de fundição. Por outro lado, a partir da observação à lupa da superfície dos provetes, nas proximidades da fractura, é possível constatar que a propensão para a deformação plástica localizada do material e

desenvolvimento subsequente de fissuras através da secção é totalmente distinta nos dois nodulares.

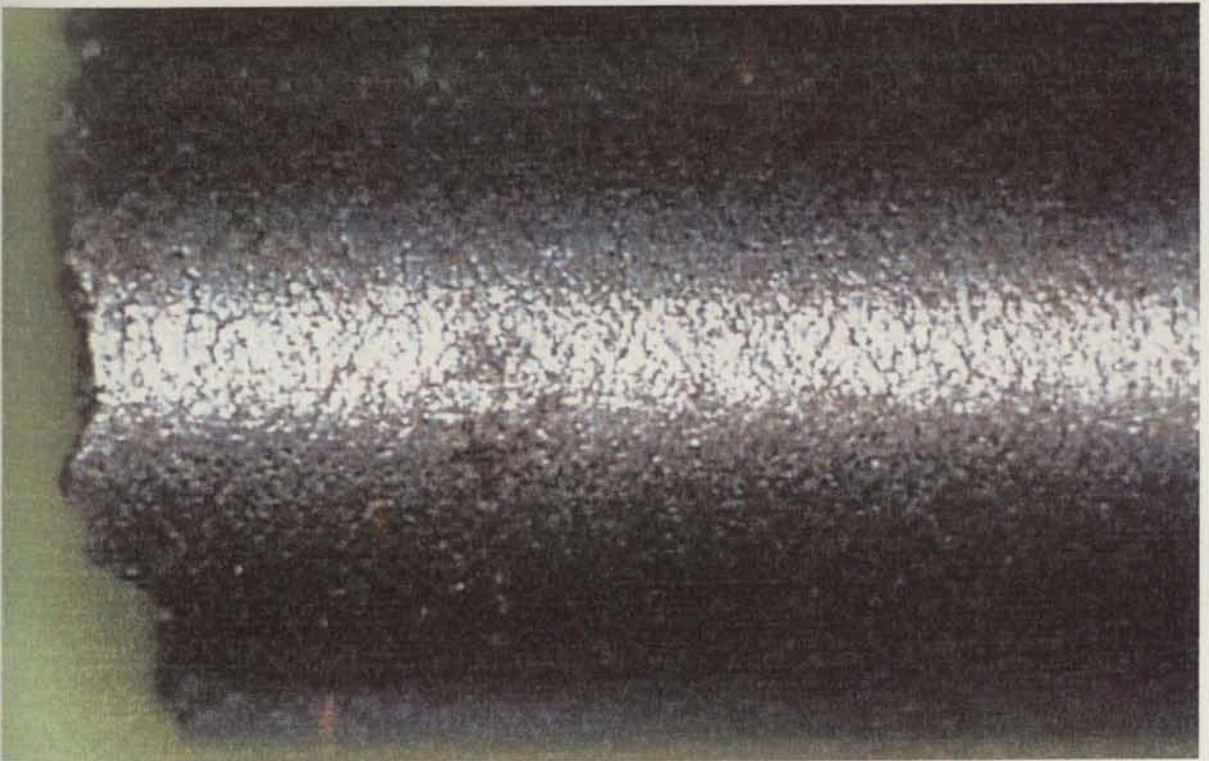


Figuras 140 e 141 - Contorno das superfícies de fractura dos provetes ensaiados à tracção bastante mais irregulares nos FNA (à esquerda) do que nos FNC (à direita).

Enquanto nos FNA, de acordo com o previsto, aparecem sempre, em maior ou menor quantidade, pequenas fissuras dispersas no material visivelmente deformado, perpendicularmente orientadas em relação ao esforço de tracção, nos FNC, as fissuras são raras e a “pele” dos provetes não apresenta sinais nítidos de deformação plástica. As figuras 142 e 143 mostram as diferenças analisadas quanto à ocorrência de deformação plástica localizada e fissuração à superfície dos provetes de FNA e FNC, no estado bruto de fundição. Por conseguinte, os FNA apresentam estricção apreciável e um aspecto irregular da superfície de fractura. Os resultados das características de tracção do provete ensaiado são: $R_m - 493,8$ MPa e $A - 18,4\%$. De notar que, nos FNA, mesmo na presença de resultados mais elevados da tensão de rotura à tracção, a que se associam valores mais baixos da extensão após rotura, a zona de deformação plástica com fissuração continua a existir, apenas menos acentuada.

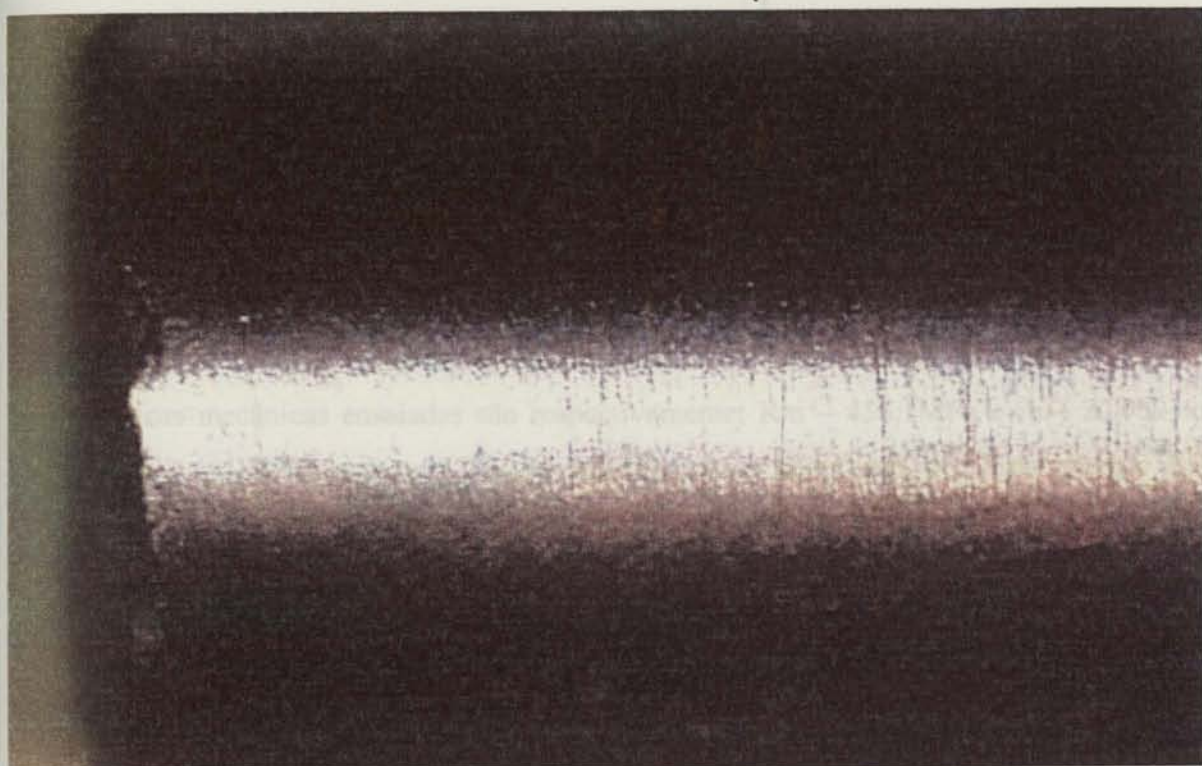


a)

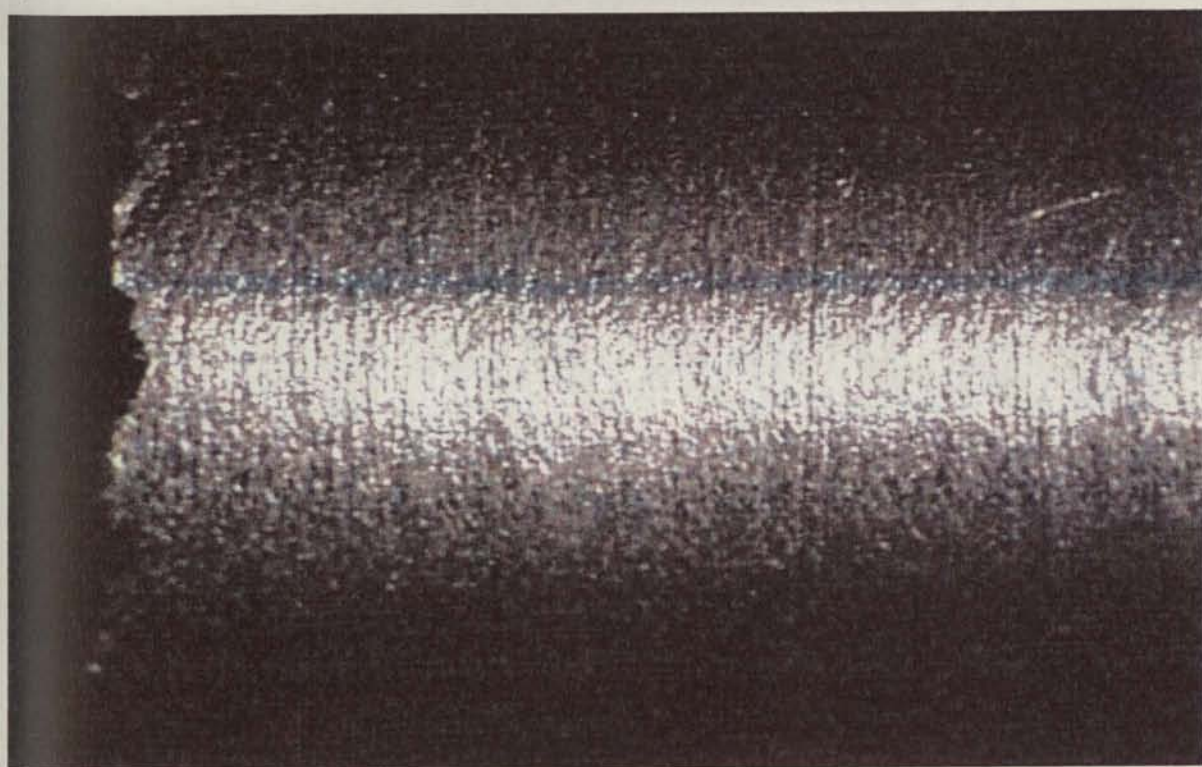


b)

Figuras 142 - Aspecto da “pele” deformada dos provetes de FNA nas proximidades da superfície de fractura, mostrando pequenas fissuras perpendicularmente orientadas em relação ao esforço de tracção, em áreas distintas da secção de fractura do provete: a) (x10) b) (x10).



a)

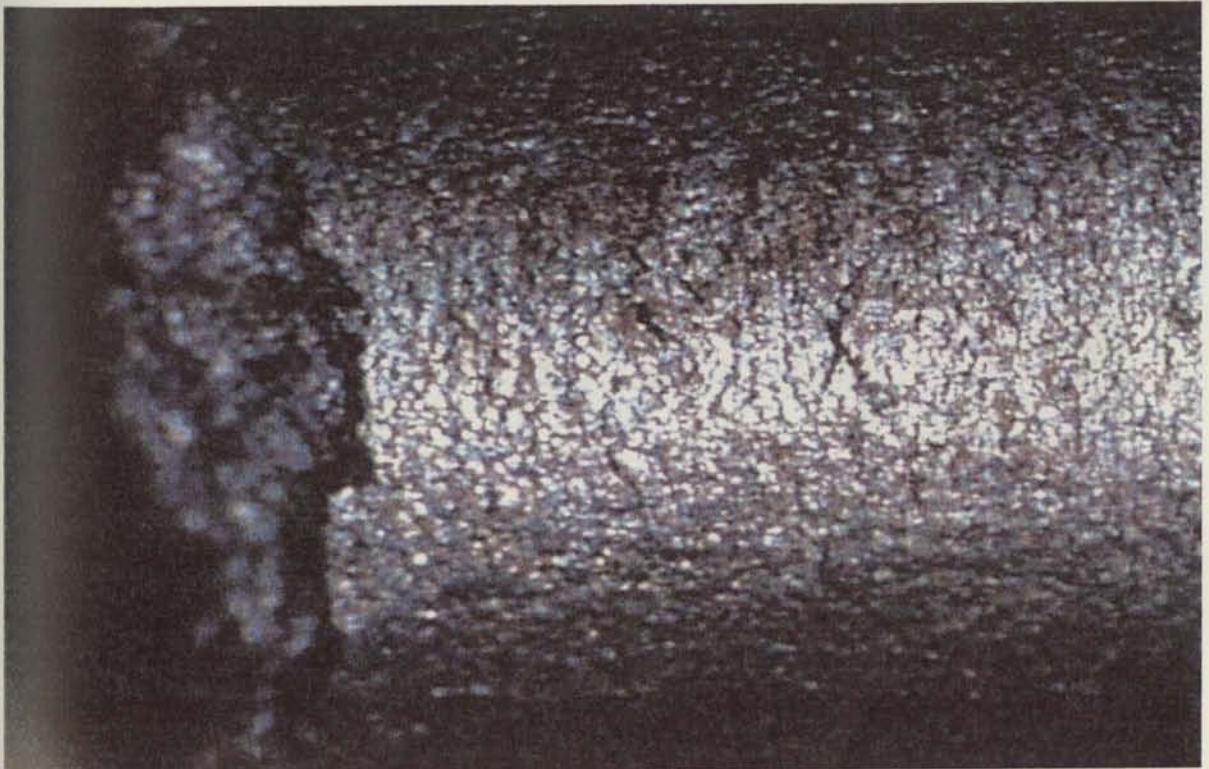


b)

Figuras 143 - Aspecto da “pele” dos provetes de FNC nas proximidades da superfície de fractura, sem sinais nítidos de deformação plástica e aonde se observam pequenas fissuras com ocorrência muito localizada junto da superfície de fractura: a) (x10) b) (x20).

Neste caso, para além de uma superfície de fractura com um elevado grau de planeza, a deformação da “pele” dos provetes não é nítida e a fissuração só ocorre de forma muito esporádica, junto da superfície de fractura. Os resultados das características de tracção do provete ensaiado são: $R_m - 487,7\text{MPa}$ e $A - 11,6\%$.

As figuras 144 e 145 mostram os resultados analisadas à superfície dos provetes ensaiados à tracção dos dois nodulares sujeitos a tratamento térmico de ferritização. Os resultados das características mecânicas ensaiadas são respectivamente: $R_m - 456,1\text{MPa}$ e $A - 20,9\%$ no FNA e $R_m - 491,0\text{MPa}$ e $A - 12,9\%$, no FNC. Também neste caso, o comportamento dos nodulares recozidos, tanto no que se refere à deformação plástica do material como quanto ao desenvolvimento subsequente de fissuras, é semelhante ao dos nodulares em bruto de fundição. As diferenças analisadas ao nível da microestrutura das amostras metalográficas recolhidas de cortes longitudinais dos provetes, na zona da fractura, estão em sintonia com os resultados das observações à lupa acabadas de referir.



Figuras 144 - Aspecto da “pele” deformada dos provetes de FNA sujeitos a tratamento térmico de recozimento, com fissuras bem desenvolvidas, perpendicularmente orientadas em relação ao esforço de tracção (x20).

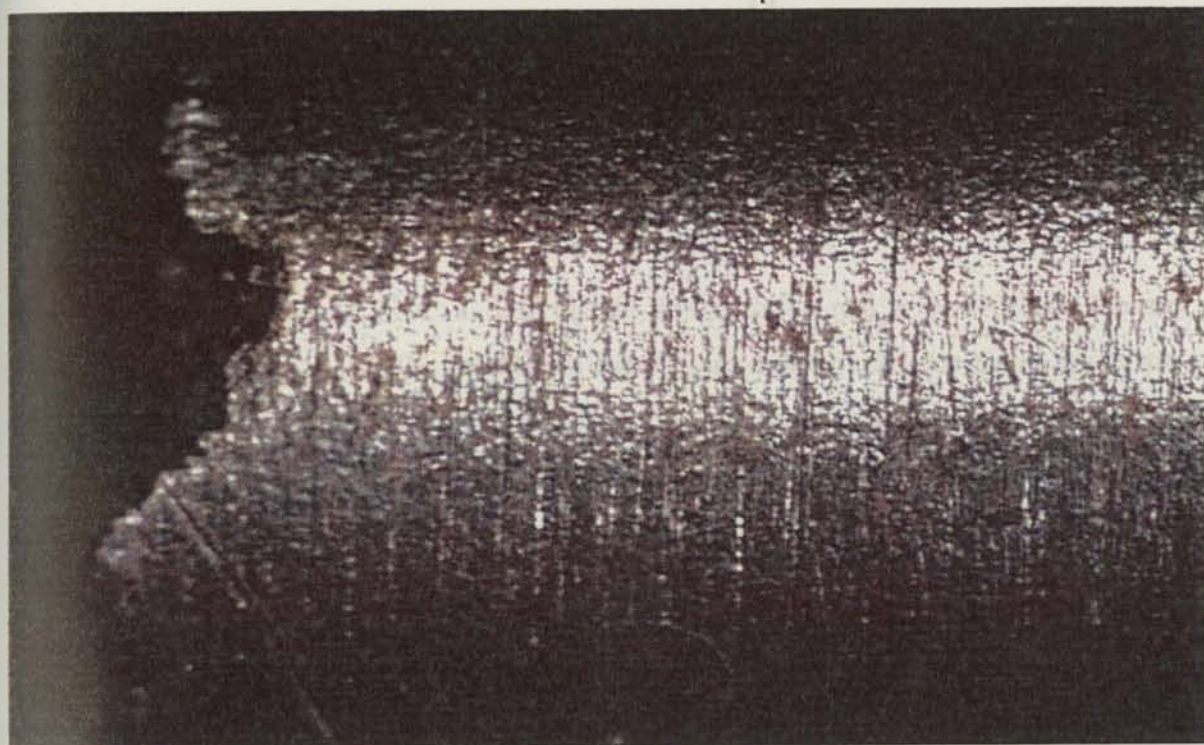


Figura 145 - Aspecto da “pele” dos provetes de FNC sujeitos a tratamento térmico de ferritização, mostrando a ocorrência muito localizada de pequenas fissuras junto à superfície de fractura, perpendicularmente orientadas em relação ao esforço de tracção (x20).

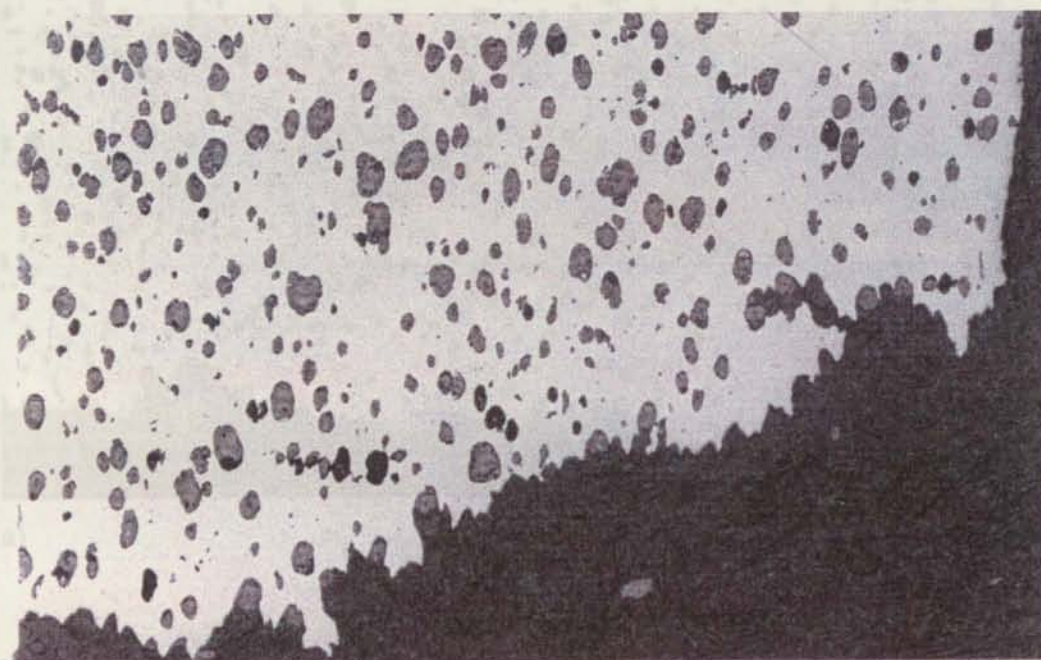
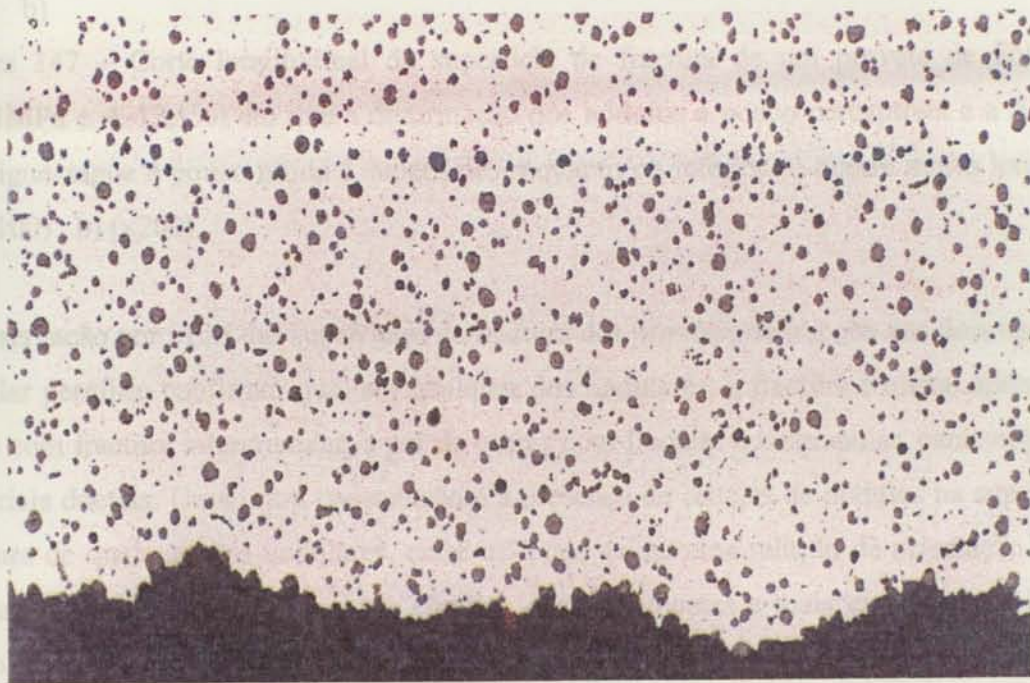


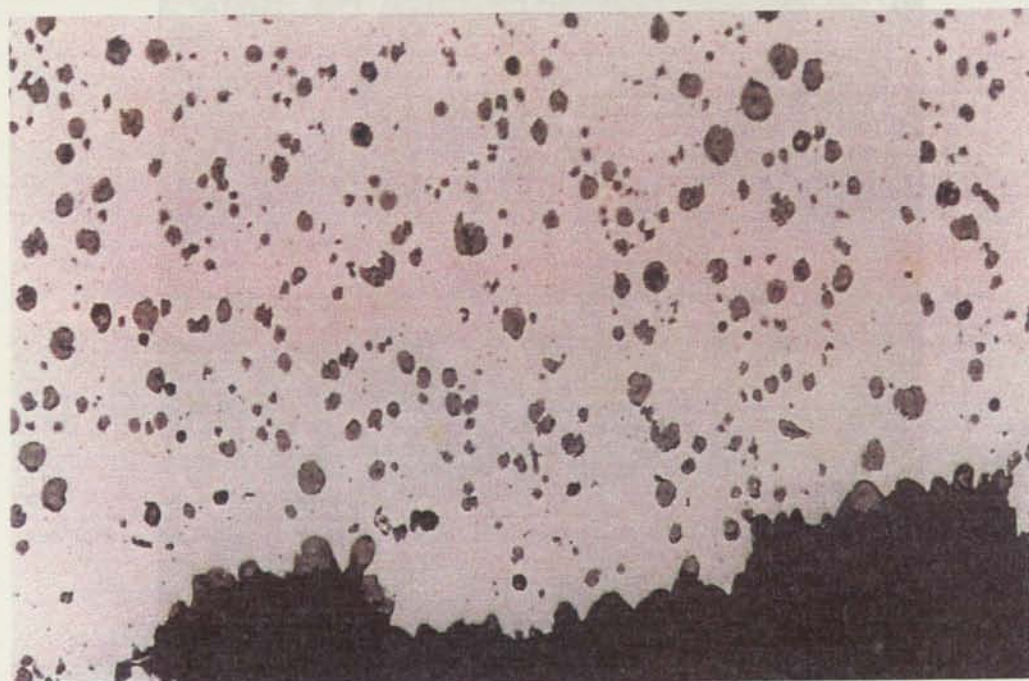
Figura 146 – Corte longitudinal da superfície de fractura de um provete de FNA mostrando nódulos deformados no sentido do esforço de tracção e fissuras em zigue-zague perpendicularmente orientadas em relação ao mesmo esforço, características dos ferros nodulares de alta ductilidade (497,9MPa e A-19,7%) (x100).

Na microestrutura da figura 146, relativa ao FNA, facilmente se conclui que a deformação dos nódulos de grafite ocorreu na direcção do esforço de tracção, ao mesmo tempo que a fissuração em zigue-zague está bem desenvolvida, tanto junto da superfície de fractura como no interior da matriz.

Nas amostras relativas ao FNC a deformação dos nódulos não é perceptível, mesmo a ampliações superiores a (x100), ao mesmo tempo que a fissuração em zigue-zague não é nítida e o desenvolvimento de pequenas fissuras no interior da matriz é muito pontual, tal como se pode ver na figura 147 a) e b). De referir que os resultados analisados nas amostras de FNA, tanto no que se refere à deformação plástica localizada observada à superfície como quanto à microestrutura que apresentam, estão em conformidade com os dados publicados na literatura sobre a deformação plástica e fractura por tracção de nodulares ferríticos (Santos, 1983).



a)

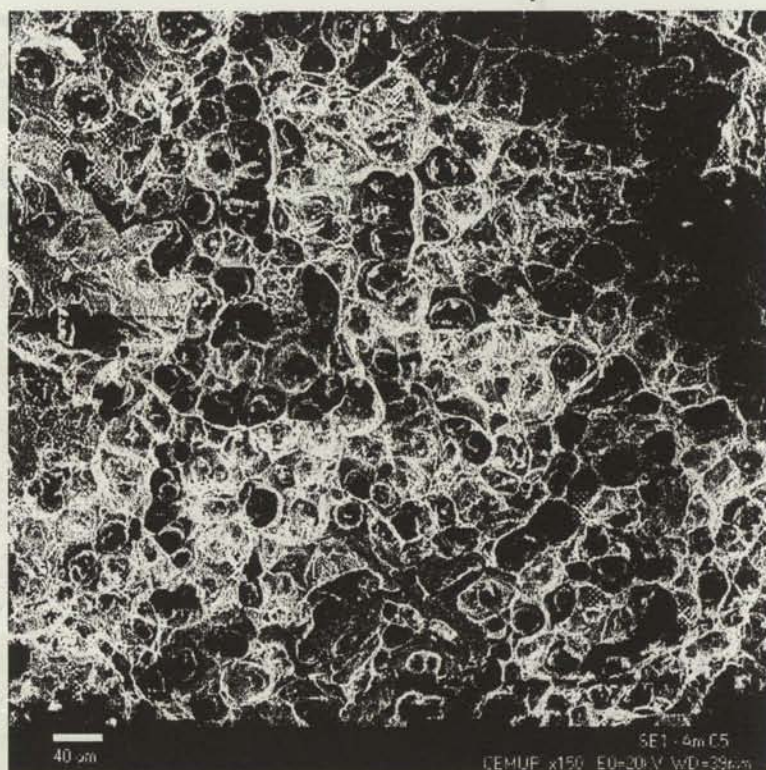


b)

Figura 147 – Corte longitudinal da superfície de fractura de um provete de FNC ($R_m=521,1\text{MPa}$ e $A=12,1\%$) em que a deformação dos nódulos é pouco perceptível e a fissuração em zigue-zague é pouco nítida à superfície, enquanto no interior só ocorre muito localmente: a) (x100) b) (x200).

A observação por SEM das superfícies de fractura dos provetes de tracção dos dois tipos de nodular permitiu confirmar que, em qualquer dos nodulares, a fractura é mista, apresentando áreas com fractura intergranular, a par de outras com fractura transgranular, característica dos materiais dúcteis. Uma outra constatação é a presença de cadeias de nódulos na superfície de fractura de qualquer dos nodulares, entre os quais existe uma relação de orientação comum, formando linhas, curvas ou mesmo círculos, mais frequentes e mais extensos nos FNC, tal como resulta da análise das figuras 148 a 151.

Figura 148 – Observação por SEM da superfície de fractura de um provete de FNA ($R_m=503,9\text{MPa}$ e $A=13,9\%$), mostrando a presença de cadeias de nódulos alinhadas na matriz: a) (x150) b) (x500).

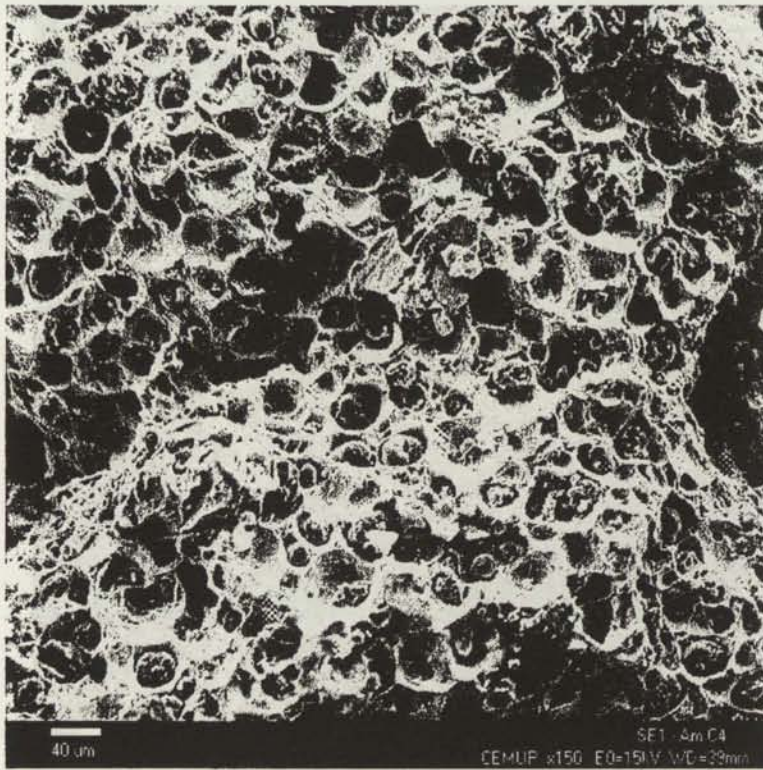


a)

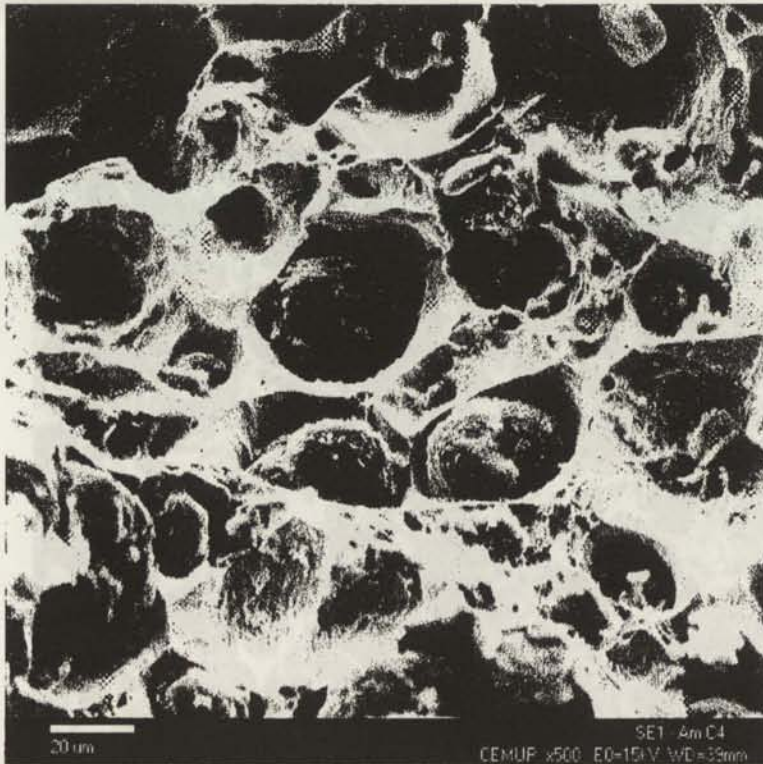


b)

Figura 148 – Observação por SEM da superfície de fractura de um provete de FNA ($R_m=503,9\text{MPa}$ e $A=13,9\%$), mostrando a presença de cadeias de nódulos alinhados na matriz: a) (x150) b) (x500).

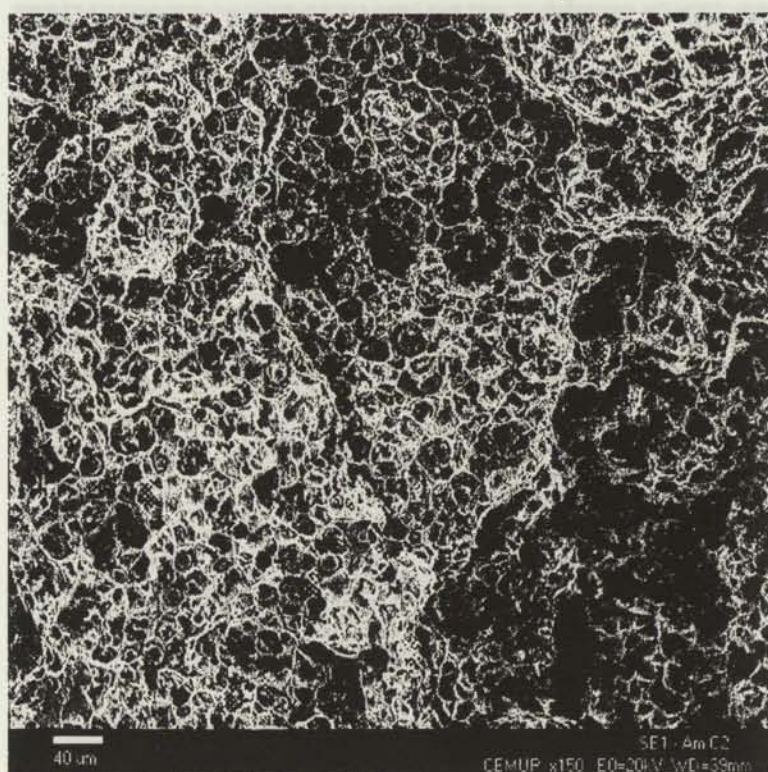


a)

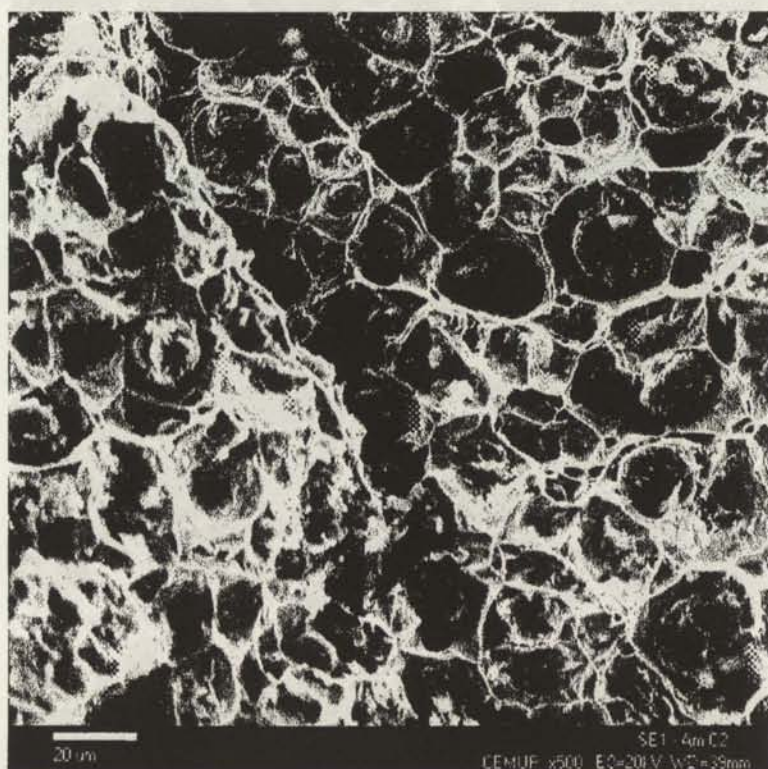


b)

Figura 149 – Observação por SEM da superfície de fractura de um provete de FNA ($R_m=456,1\text{MPa}$ e $A=20,9\%$) numa zona normal da matriz com cadeias de nódulos pouco frequentes: a) (x150) b) (x500).

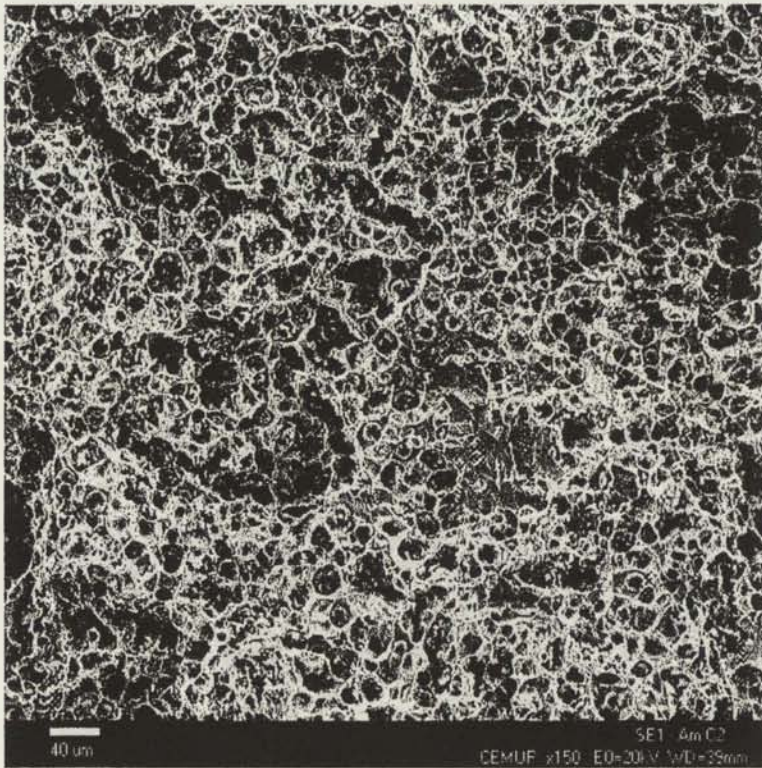


a)

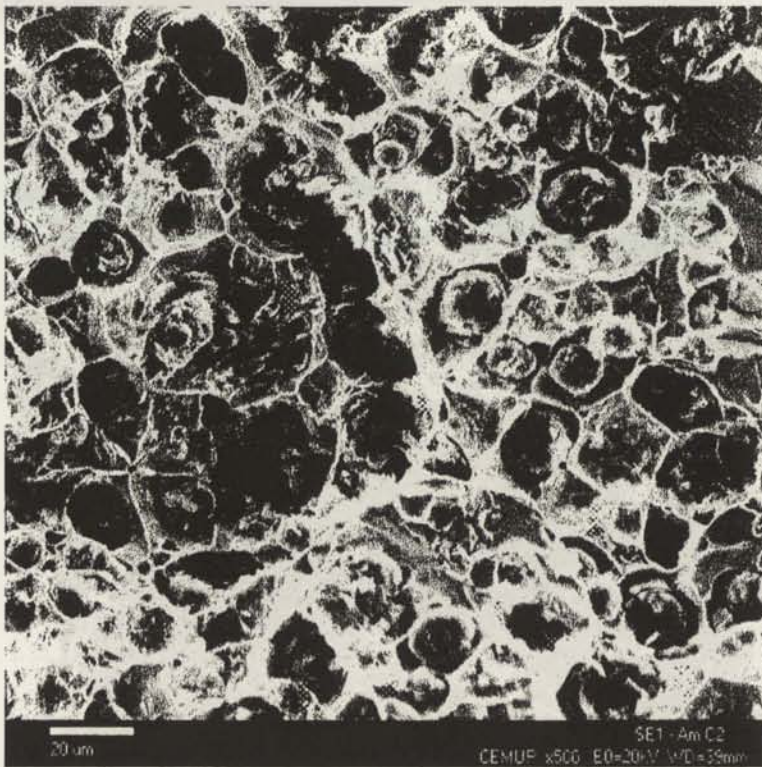


b)

Figura 150 – Observação por SEM da superfície de fratura de um pré-cast de PNC com fibras de náilon alinhadas muito próximas e frequentes (Rm=491,2MPa e A=12,91%): a) e c) (x150); b) e d) (x500).

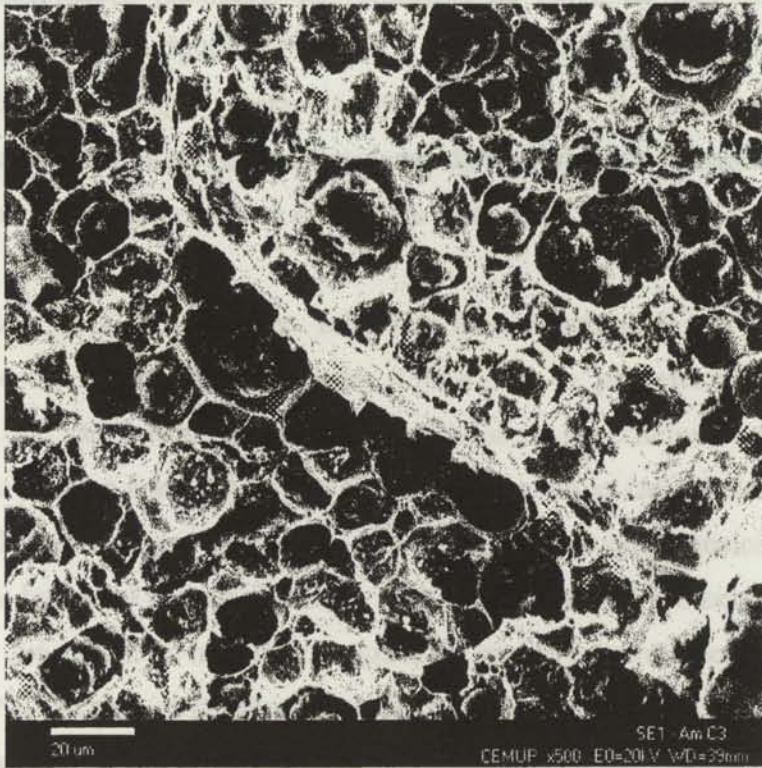


c)



d)

Figura 150 – Observação por SEM da superfície de fractura de um provete de FNC com cadeias de nódulos alinhados muito próximos e frequentes ($R_m=491,2\text{MPa}$ e $A=12,9\%$): a) e c) (x150) b) e d) (x500).



a)



b)

Figura 151 – Observação por SEM da superfície de fractura de um provete de FNC (Rm-474,9MPa e A-15,4%) com cadeias de nódulos muito próximos: a) e b) (x500).

A partir das observações realizadas nas amostras de FNA, de que registamos algumas imagens representativas nas figuras 148 e 149, é possível concluir que os melhores resultados da extensão após rotura, a que se associa uma superfície de fractura mais irregular e uma deformação plástica mais nítida nas proximidades da superfície de fractura, coincidem com a superfície de fractura aonde a presença de cadeias de nódulos de grafite é menos frequente.

Em contrapartida, nas observações relativas às amostras de FNC cujas imagens representativas estão registadas nas figuras 150 e 151, a primeira constatação é que a frequência com que são detectadas cadeias de nódulos na superfícies de fractura é bastante superior à que se verifica nos FNA. Além disso, comparando as cadeias de nódulos presentes nas superfícies de fractura dos FNA e FNC é possível concluir que o posicionamento relativo entre os nódulos de grafite vizinhos também é diferente. Nos FNA, a espessura da parede de matriz metálica que separa os nódulos contíguos de grafite é notoriamente superior à que se apresenta nos FNC. Nestes, os nódulos de grafite estão, de um modo geral, muito próximos e, muitas vezes, aparecem encostados, formando os chamados nódulos aglomerados.

Se tivermos em linha de conta que no decorrer do ensaio de tracção, mais concretamente na altura da deformação plástica homogénea do material, vai ocorrer a germinação de fissuras nos locais de deformação plástica mais difícil, os quais, no caso dos nodulares ferríticos, coincidem com os vazios associados às cavidades dos nódulos, a existência de paredes muito finas como as analisadas por SEM, a separar os nódulos das cadeias presentes na matriz dos FNC, ao exercer uma baixa resistência à propagação das fissuras, vai contribuir para a aceleração do processo de fractura, de que resultará a cedência prematura do material, mesmo antes de ter sido atingido o ponto de carga máxima da curva de tracção. De notar que, a influência da presença de cadeias de nódulos alinhados na matriz dos ferros nodulares, bem como a importância do maior ou menor afastamento entre os nódulos de grafite contíguos, nos resultados das características de tracção vão ser particularmente críticos desde que se posicionem perpendicularmente orientados em relação ao esforço de tracção. Nestas condições, os provetes não vão apresentar estricção, nem vai ocorrer o mecanismo de deformação e fissuração através do material, antes da fractura, com propagação até à superfície dos provetes ensaiados, a que se irão associar resultados de tensão de rotura à tracção e de extensão após rotura significativamente inferiores aos inicialmente previstos. Nos FNA, uma distribuição mais aleatória dos nódulos na matriz, a que se associa uma ocorrência

menos frequente de cadeias de nódulos, entre os quais existe uma parede de matriz metálica de espessura considerável, vai implicar uma interferência mais tardia no processo de deformação plástica e fissuração que antecede a rotura dos nodulares, de que resultarão melhores combinações entre as propriedades mecânicas ensaiadas e, por conseguinte, níveis de qualidade mais elevados.

De notar que, pelo facto de na fase inicial do ensaio de tracção, mais concretamente na altura da deformação elástica do material, o comportamento da matriz não ser afectado pela presença dos nódulos de grafite, nos FNC, os resultados ensaiados para a tensão limite de elasticidade a 0,2% são geralmente mais elevados do que nos FNA, em total sintonia com a existência de uma matriz de grão mais fino e a que se associa uma distribuição mais uniforme dos elementos de liga na matriz.

No pressuposto de que o mecanismo de formação da grafite no decurso do processo de solidificação dos nodulares é o mesmo, quer o vazamento seja feito em moldação de areia ou em coquilha, em última análise, as diferenças constatadas ao nível da distribuição dos nódulos de grafite na matriz metálica de cada um dos nodulares só poderão estar relacionadas com alterações sensíveis do processo de solidificação, directamente relacionadas com as velocidades de arrefecimento impostas ao metal vazado. De recordar que as curvas de arrefecimento do metal vazado nos dois tipos de moldação apresentam andamentos significativamente distintos, nomeadamente na altura da transformação à temperatura eutética, que, no vazamento em coquilha, é praticamente representada por um ponto de inflexão (III-1). A inexistência quase total de um patamar de solidificação à temperatura eutética significa que, no intervalo de tempo correspondente à solidificação eutética, a velocidade de transferência de calor entre o metal líquido e a coquilha é superior ao calor latente de fusão libertado, por unidade de tempo, pela passagem do metal líquido ao estado sólido. Por esta razão, o tempo disponível para o desvanecimento do efeito do inoculante, desenvolvimento dos germes de grafite e/ou austenite e a repartição dos elementos químicos na interface sólido / líquido é significativamente inferior ao que se verifica em moldação de areia, a que se vai associar a presença de uma maior densidade de nódulos, de dimensões mais reduzidas, a par de uma distribuição mais homogénea dos elementos de liga na matriz dos FNC, tal como foi confirmado nos ensaios realizados de microestrutura e de microanálise.

De notar que a evolução da curva de arrefecimento analisada nos tarugos de 46mm de diâmetro vazados em coquilha ($C_{eq} = 4,43\%$ e temperatura de vazamento da ordem de 1450°C) é semelhante à que se encontra publicada na literatura para o caso do vazamento em areia de tarugos cilíndricos de 16mm de diâmetro ($C_{eq} = 4,58\%$ e temperatura de vazamento de 1360°C) (Lacaze *et al.*, 1998).

Tendo em vista a identificação do mecanismo mais provável para a formação dos nódulos de grafite na estrutura do ferro nodular será oportuno recordar os resultados dos ensaios de microanálise realizados à volta dos nódulos de grafite e ao longo de distâncias internódulos. Estes resultados mostraram que, contrariamente ao que seria de esperar, no pressuposto da solidificação ocorrer segundo o mecanismo previsto pela teoria do metal fundido, as relações Si/Mn e Cu/Mn nem sempre atingem os valores mais elevados nas proximidades dos nódulos de grafite, aonde deveria ter início a solidificação da matriz metálica, nem as curvas de evolução das relações ao longo da matriz que separa nódulos de grafite consecutivos apresentam uma forma em U, em que o valor mínimo se deveria localizar na fronteira das células eutécticas. Com efeito, de acordo com a teoria clássica do metal fundido, os nódulos de grafite germinam directamente no metal líquido, sendo o seu desenvolvimento posterior assegurado pela difusão de C através da camada de austenite que se desenvolve à volta dos nódulos, sob a forma de envelopes, com a consequente microsegregação dos elementos de liga grafitizantes Si e Cu (sujeitos a microsegregação inversa, também designada por microsegregação positiva) para a interface matriz / grafite, enquanto os elementos de liga antigrafitizante, como por exemplo o Mn (sujeitos a microsegregação directa, também designada por microsegregação negativa), se deveriam concentrar nas fronteiras das células eutécticas. Pelo contrário, a dispersão analisada sugere que a matriz metálica que envolve os nódulos de grafite, tanto pode resultar do primeiro como do último líquido a solidificar. Dados publicados (Owhadi *et al.*, 1997, Rundman, 1997) apontam igualmente no sentido de que os nódulos de grafite estão em contacto com regiões de teor de Mn bastante diferente.

Os ensaios de microanálise entretanto realizados numa amostra de FNC, previamente sujeita a ataque metalográfico com reagente alcalino fortemente oxidante, capaz de revelar a estrutura dendrítica de solidificação dos ferros nodulares, por coloração diferencial das regiões que solidificam em primeiro (regiões dendríticas) ou em último lugar (regiões interdendríticas) permitiram, por um lado, confirmar que o modelo de microsegregação que acompanha a

solidificação dos ferros nodulares está em contradição com o previsto pela teoria clássica do metal fundido, e, por outro lado, evidenciar que o modelo analisado é compatível com a microestrutura do processo de solidificação dendrítica. A este propósito convirá referir que os resultados dos estudos de microanálise e de ataque colorido com reagente oxidante realizados no decorrer deste trabalho foram comparados com os obtidos posteriormente em ferros fundidos nodulares de outras proveniências, sujeitos a um processo distinto de microanálise (por dispersão de energia, em vez de dispersão de comprimento de onda) tendo-se chegado às mesmas conclusões (Santos *et al.*, 2000).

Os ensaios de microanálise levados a cabo na matriz do FNC sujeita a ataque colorido com reagente oxidante incidiram sobre quatro regiões distintas da estrutura de solidificação registada na figura 152: centro da região dendrítica (zona mais atacada da amostra, com coloração beije acastanhado), centro da região interdendrítica (zona menos atacada da amostra, com coloração esbranquiçada), interface da grafite com a região dendrítica e na região dendrítica, junto da interface com a região interdendrítica.

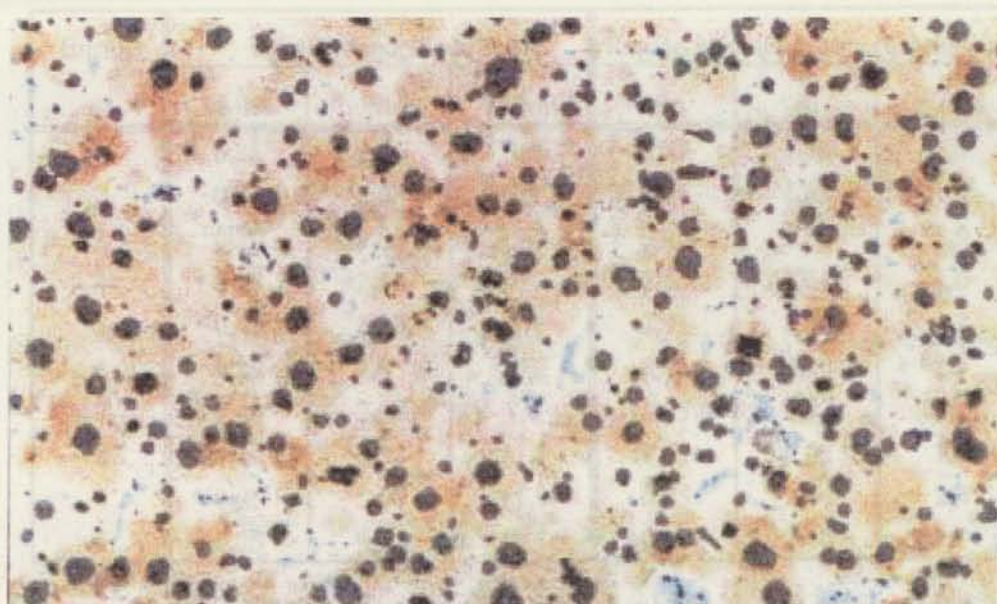


Figura 152 - Estrutura dendrítica de solidificação do FNC, não ligado, utilizada nos ensaios de microanálise. Ataque com reagente oxidante ~1min (x100).

Os ensaios foram conduzidos através de 10 zonas distintas da amostra e, em cada zona, o valor indicado é a média de 4 ensaios. No quadro 32 estão registados os resultados de Si e Mn analisados na zona central das regiões dendríticas e interdendríticas, a par das valores

calculadas para a relação Si/Mn. Os valores analisados permitem confirmar que, de facto, os teores mais elevados de Si estão situados no centro das regiões dendríticas, de mais fácil ataque, enquanto as regiões interdendríticas, de ataque mais difícil, são as mais ricas em Mn e empobrecidas de Si. Por outro lado, os níveis analisados para a relação Si/Mn estão em sintonia com o modelo de microsegregação previsto pelo mecanismo de desenvolvimento das dendrites constitucionais no seio do metal líquido, em que os valores mais elevados da relação se situam no centro das regiões dendríticas, aonde tem início o processo de solidificação, nomeadamente nos locais correspondentes às hastes principais das dendrites, também designados por troncos das dendrites, enquanto os valores mais baixos da relação se situam no centro das regiões interdendríticas, correspondentes às ultimas porções de líquido a solidificar.

Quadro 32

Resultados dos ensaios de microanálise realizados no centro das regiões dendríticas e interdendríticas da estrutura de solidificação dos FNC

Ensaio nº	Região dendrítica (beije)			Região interdendrítica (esbranq/)		
	Mn	Si	Si/Mn	Mn	Si	Si/Mn
1	0,26	2,73	10,5	0,77	1,99	2,6
2	0,38	2,96	7,8	1,06	1,88	1,8
3	0,20	3,05	15,3	0,98	1,85	1,9
4	0,28	2,86	10,2	1,65	1,64	1,0
5	0,45	2,90	6,4	0,91	1,96	2,2
6	0,29	2,95	10,2	0,84	1,90	2,3
7	0,40	2,97	7,4	1,15	1,97	1,7
8	0,16	3,38	21,1	1,22	2,03	1,7
9	0,25	2,97	11,9	0,85	2,04	2,4
10	0,25	3,27	13,1	0,79	2,00	2,5

A figura 153 mostra o perfil da relação Si/Mn vs. Mn ao longo das quatro regiões analisadas, aonde se pode ver que a interface da grafite com a região dendrítica assume resultados bastante variáveis, situados entre os valores mais elevados e mais baixos da curva, relativos ao centro das regiões dendríticas e interdendríticas, respectivamente. Em nenhum caso foi analisada a situação correspondente à localização do nódulo no interior de uma região interdendrítica. De salientar que o perfil da curva Si/Mn vs. Mn agora traçada, contando com

um número limitado de ensaios, mas realizados em quatro regiões previamente identificadas por ataque metalográfico, é idêntico ao determinado nos estudos de microanálise realizados na matriz dos FNC ligados e não ligados, de uma forma mais ou menos aleatória, envolvendo um número total de ensaios muito superior, o que prova a eficácia do ataque metalográfico na revelação das estruturas dendríticas. A aplicação da equação oportunamente determinada para a relação %Mn vs. %Si ($\%Mn = -0.54\%Si + 2,12$) (III- 1) mostra que os maiores desvios se verificam ao nível dos resultados analisados nas regiões dendríticas, no sentido dos valores de Mn analisados serem inferiores aos teoricamente calculados através da referida equação. Tal pode resultar do facto dos ensaios não terem sido realizados de uma forma totalmente aleatória, mas antes terem sido influenciados pela existência de pistas capazes de levar à identificação das zonas da matriz mais ricas em Mn, que à partida, iriam permitir localizar as fronteiras das células eutécticas.

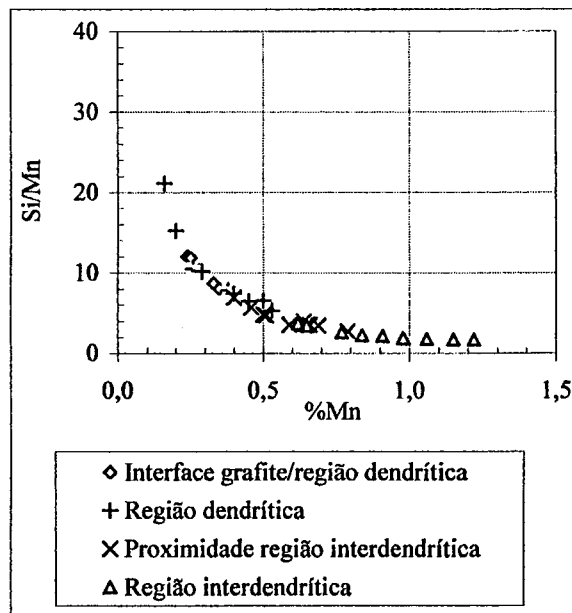
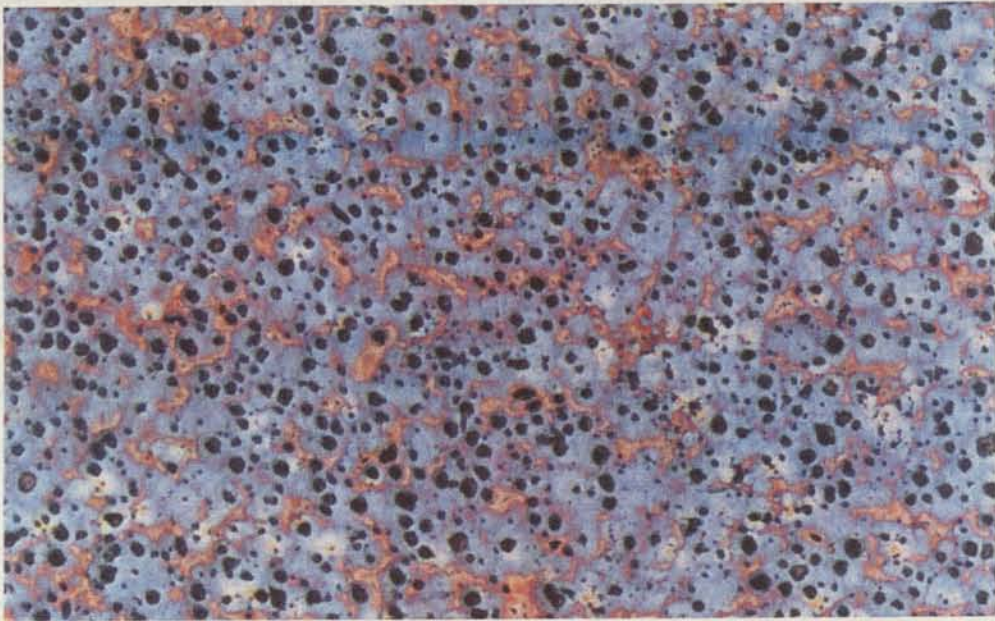
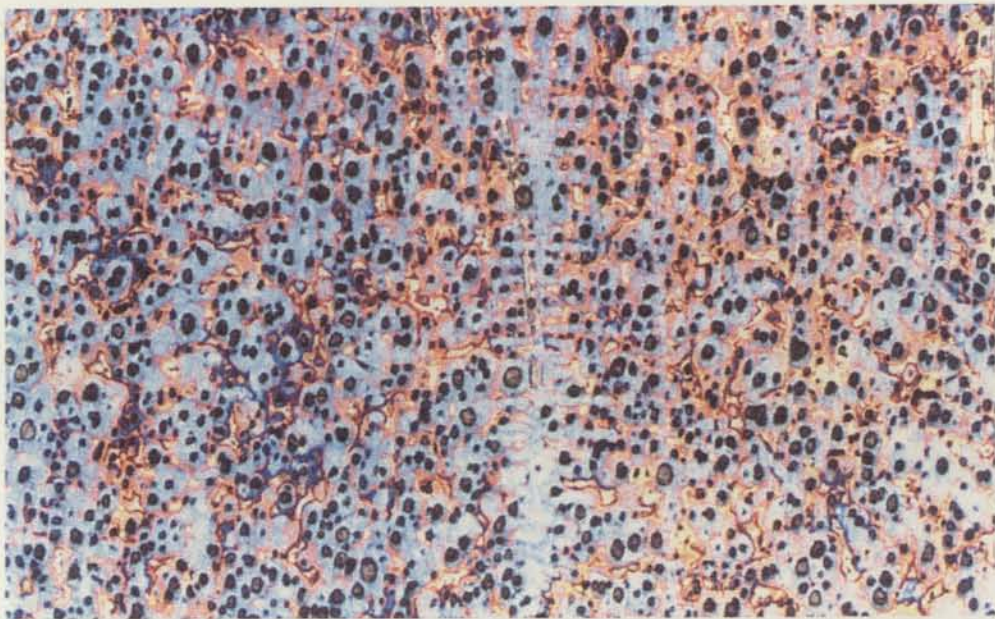


Figura 153 - Relação Si/Mn vs. Mn analisada em quatro regiões da estrutura primária de solidificação do FNC não ligado.

As figuras 154 e 155, mostram para tempos de ataque da ordem de 3min, a estrutura dendrítica de solidificação dos FNA e FNC, respectivamente.



a)



b)

Figuras 154 - Microestrutura de solidificação dos FNA, não ligados: a) Estrutura normal b) Zona com dendrite. Ataque: reagente oxidante, ~ 3 min (x50).

Figura 155 - Estrutura dendrítica de solidificação dos FNC, não ligados, numa região com

Para o tempo de ataque utilizado, as regiões de cor azul identificam as regiões dendríticas ricas em Si, aonde preferencialmente se localizam os nódulos de grafite, enquanto as zonas acastanhadas identificam as regiões interdendríticas, empobrecidas em Si e com teores elevados de Mn. Na figura 154 b) regista-se a presença de uma dendrite na estrutura do FNA, aonde se pode observar um número muito limitado de nódulos de grafite no tronco principal

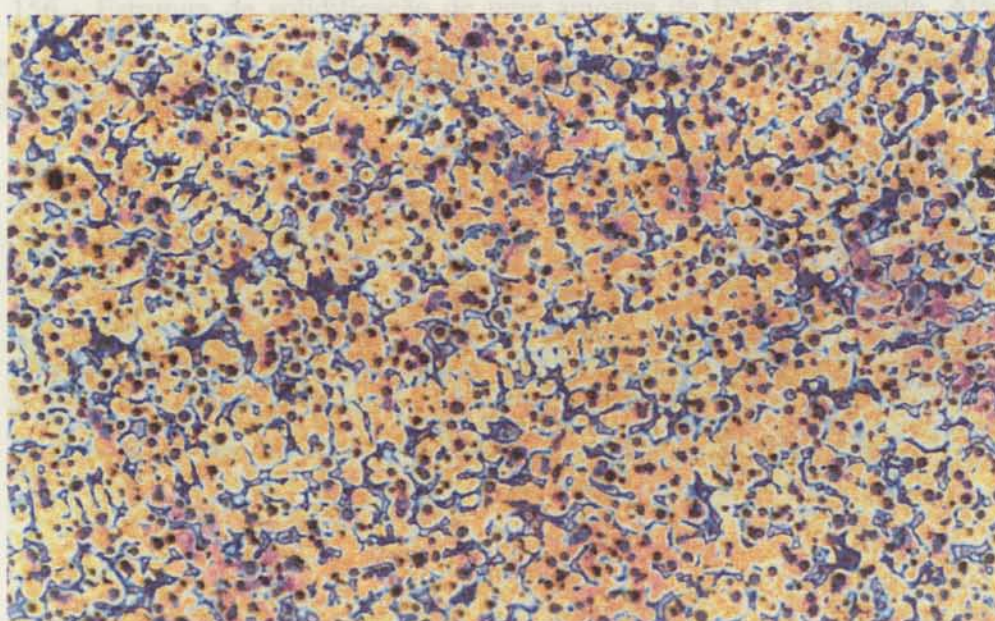
da dendrite, contrariamente ao que se verifica nas proximidades dos braços laterais, de ambos os lados da dendrite, em que existe uma concentração elevada de nódulos e de regiões interdendríticas. Da análise da figura 155 resulta que, nos FNC, a par de uma microestrutura mais fina, com regiões interdendríticas de dimensões mais reduzidas, é possível identificar, com frequência, regiões dendríticas com um desenvolvimento colunar, típicas de processos de solidificação dirigida do metal vazado. A ocorrência de uma estrutura dendrítica colunar nas amostras de FNC está certamente relacionada com o facto do processo de solidificação do metal vazado ser extremamente rápido, sendo o desenvolvimento colunar das dendrites perfeitamente identificado a baixa ampliação. As figuras 156 e 157 mostram, para tempos de ataque superiores e a diferentes ampliações, o aspecto dendrítico colunar da estrutura de solidificação, identificado, com frequência, na matriz dos FNC. Como se constata o desenvolvimento colunar da estrutura é caracterizado pela existência de troncos relativamente finos e extensos, a que se associa uma baixa densidade de nódulos de grafite, ao mesmo tempo que se identifica a presença de uma rede fina envolvente de regiões interdendríticas, á semelhança do que foi analisado na dendrite identificada no FNA, registada na figura 154 b).



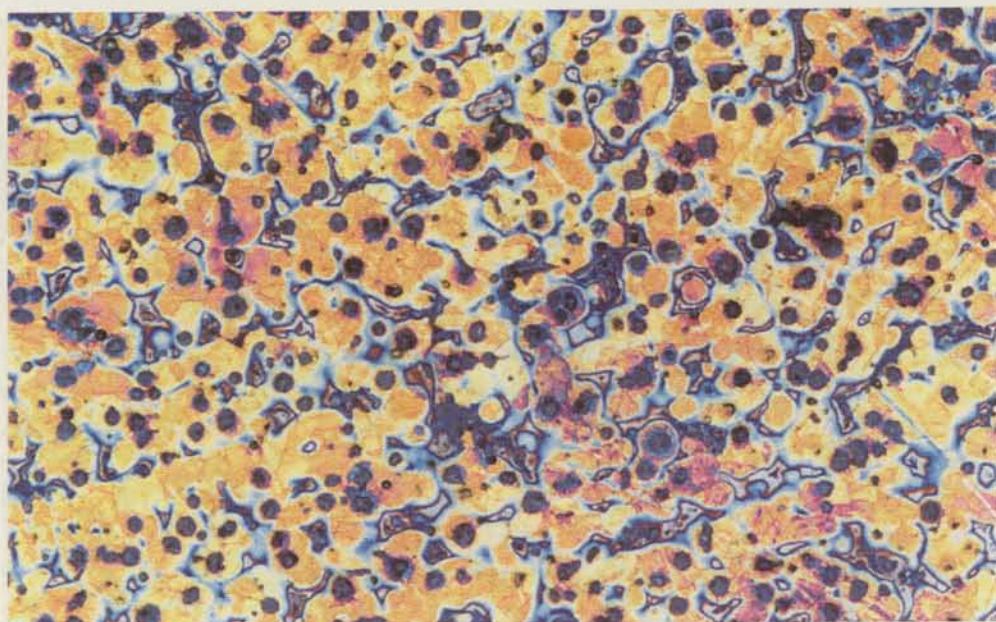
Figuras 155 - Estrutura dendrítica de solidificação dos FNC, não ligados, numa região com aspecto colunar. Ataque: reagente oxidante, ~ 3 min (x50).



a)

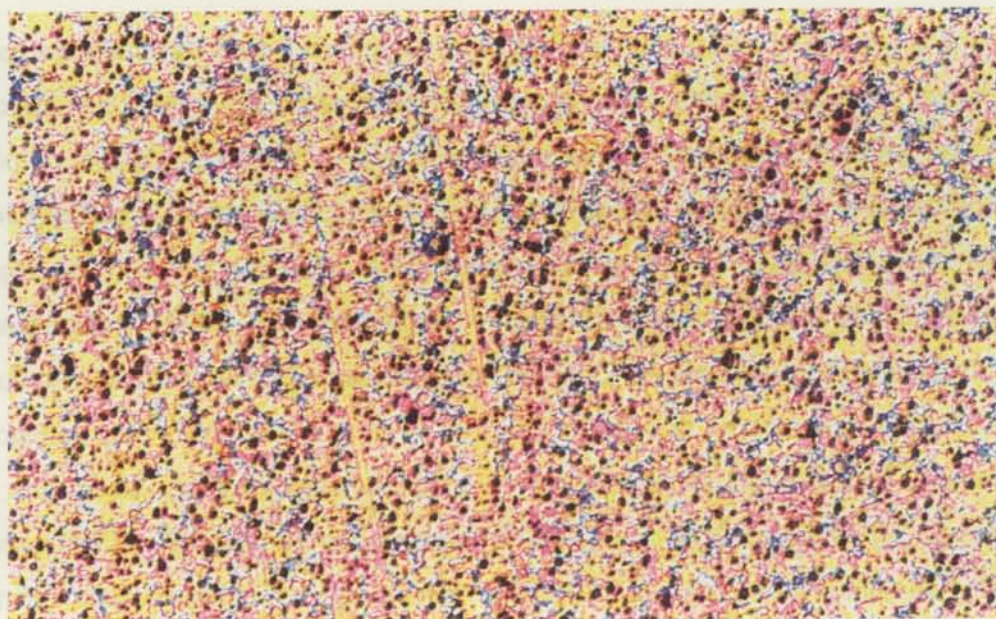


b)

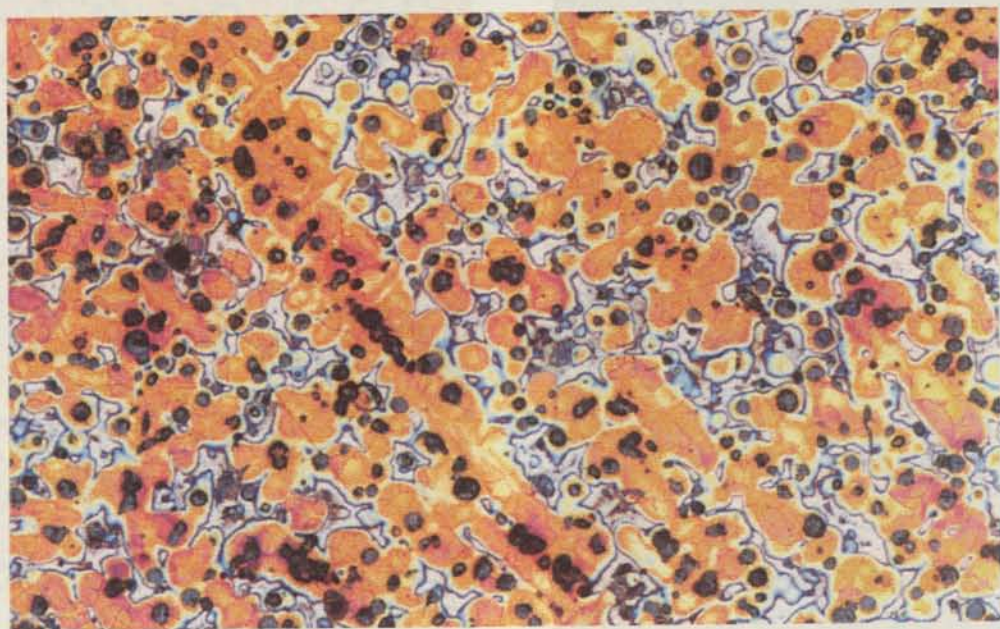


c)

Figuras 156 - Estrutura de solidificação de uma amostra de FNC não ligado. Ataque com reagente oxidante, ~ 4m30s: a) (x15) b) (x50) c) (200).



a)

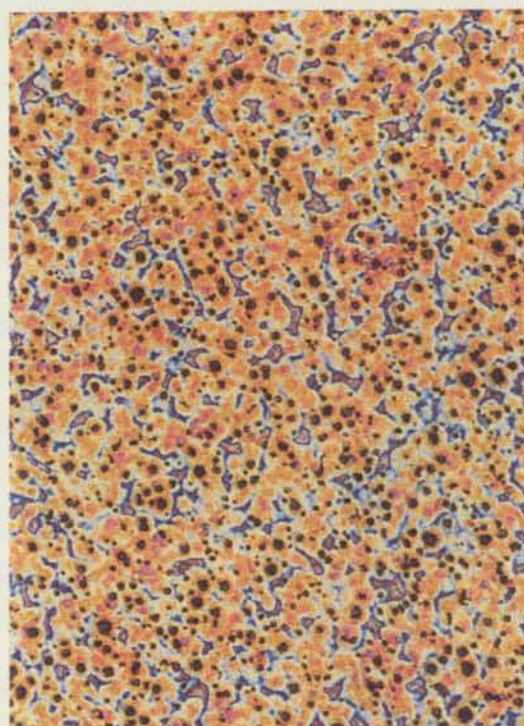


b)

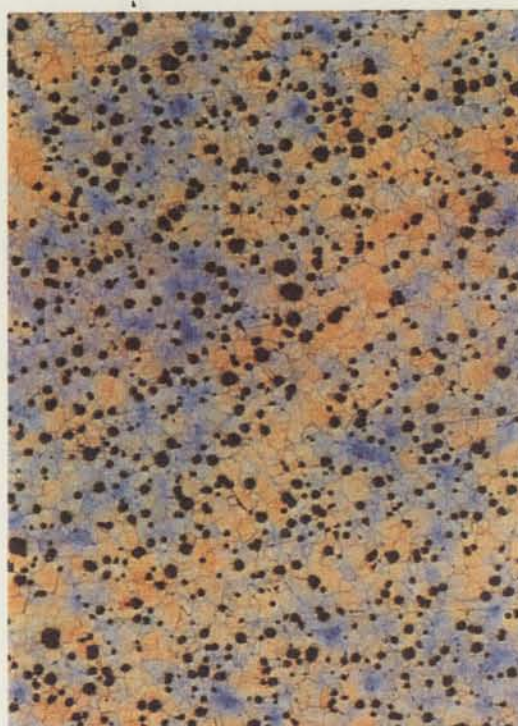
Figuras 157 - Estrutura de solidificação de uma amostra de FNC não ligado. Ataque com reagente oxidante, ~4m30s: a) (x50) b) (x200).

Antes de prosseguirmos com a análise da microestrutura dendrítica presente nos dois tipos de ferro nodular, e, tendo em vista uma informação mais precisa quanto à capacidade de revelação do ataque metalográfico com reagente oxidante, fortemente alcalino, será oportuno referir os resultados de um conjunto de ensaios realizados, envolvendo o controlo da matriz microsegregada dos dois nodulares, antes e depois da realização de um tratamento térmico de homogeneização a 1000°C, para tempos de estágio de 00h15, 01h15 e 06h15. A figura 158 mostra os resultados observados nas amostras de FNC. Os resultados apontam para um grau de homogeneização elevado do teor de Si na matriz, ao fim de um tempo de estágio de 01h15, o que, aliás, está em conformidade com os resultados de microanálise oportunamente realizados (III-2). Ao fim de um estágio de 06h15 a uniformização da composição é praticamente total, ao mesmo tempo que se verifica um aumento do tamanho de grão ASTM da dimensão 7/8 (bruto de fundição) para uma dimensão à volta de 7.

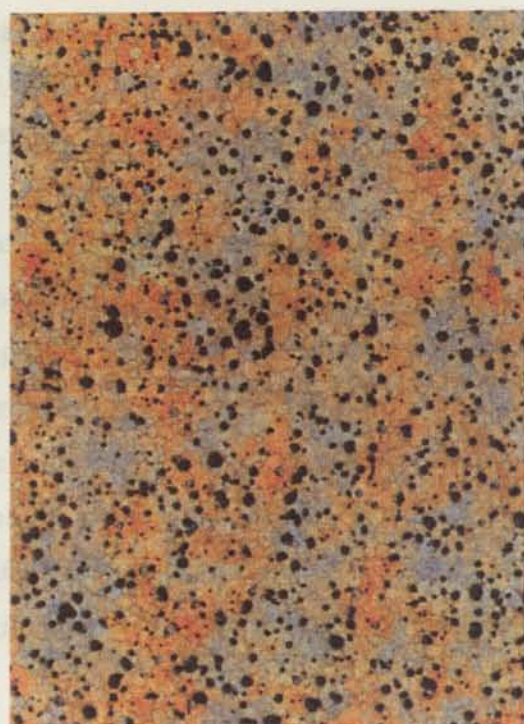
Figura 158 - Resultados do ataque colorido com reagente oxidante na matriz dos FNC sujeitos a tratamento térmico de homogeneização a 1000°C com tempos de estágio distintos: a) Bruto de fundição b) Estágio de 00h15 c) Estágio de 01h15 d) Estágio de 06h15 (x100).



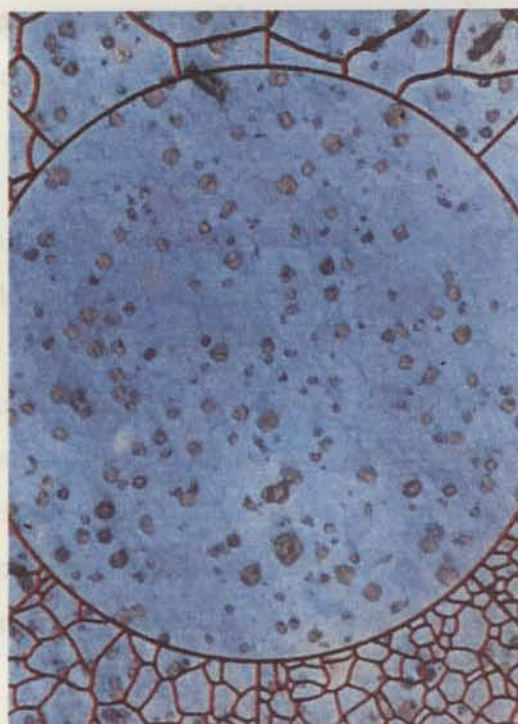
a)



b)

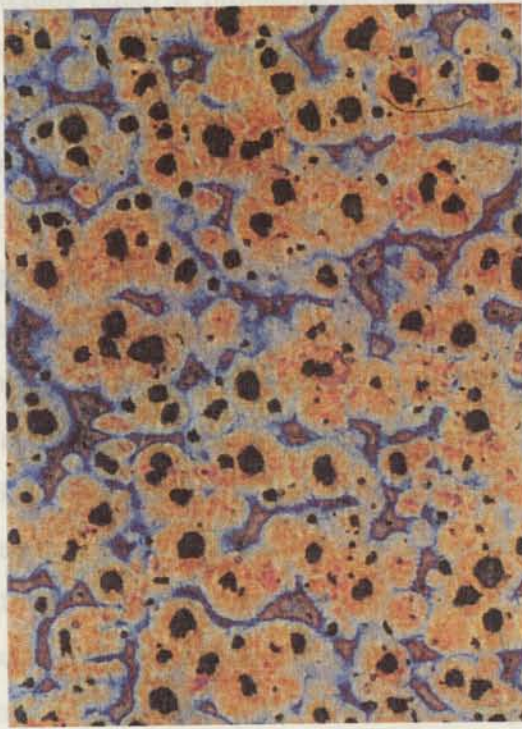


c)

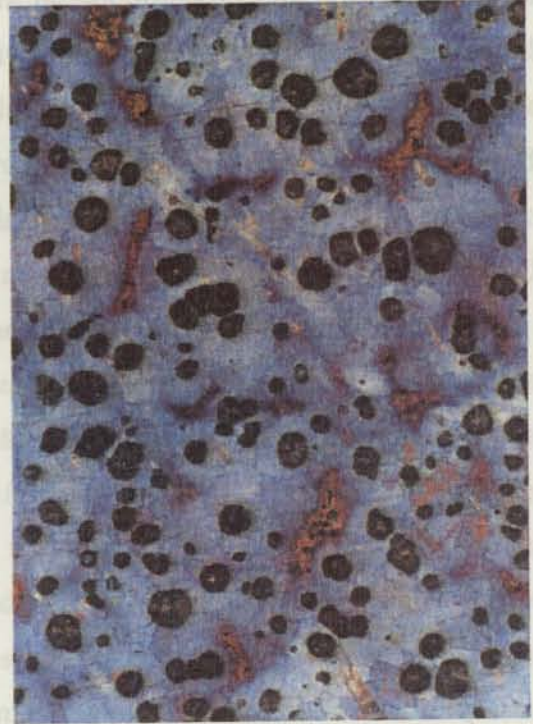


d)

Figura 158 – Resultados do ataque colorido com reagente oxidante na matriz dos FNC sujeitos a tratamento térmico de homogeneização a 1000°C com tempos de estágio distintos: a) Bruto de fundição b) Estágio de 00h15 c) Estágio de 01h15 d) Estágio de 06h15 (x100).



a)



b)

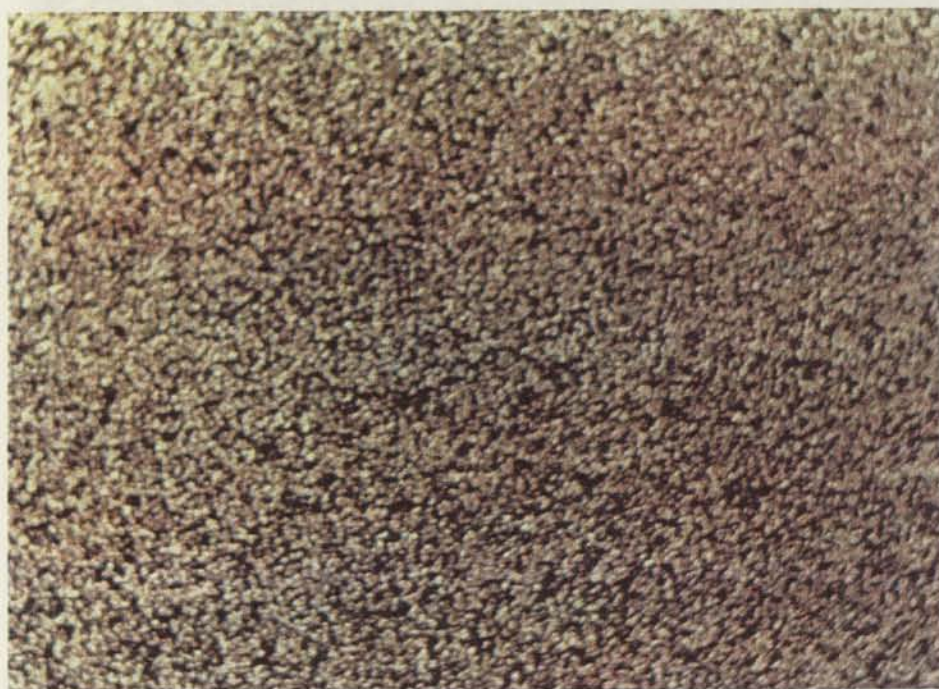
Figura 159 – Resultados do ataque colorido com reagente oxidante na matriz dos FNA sujeitos a um tratamento térmico de homogeneização a 1000°C. a) Bruto de fundição b) Estágio de 00h15 (x100).

Nos FNA não ligados, o processo de homogeneização dos elementos de liga, nomeadamente no que se refere ao teor de Si, é menos acelerado, como resulta da análise da microestrutura registada na figura 159 b), relativa a um tempo de estágio de 00h15. Estes resultados estão também em conformidade com os resultados dos ensaios de microanálise e são justificados pelos coeficientes de repartição mais acentuados dos elementos de liga na altura da solidificação, a mais baixa velocidade. Ao fim de um estágio de 06h15 a uniformização já é idêntica à verificada nos FNC, ao mesmo tempo que o tamanho de grão ASTM aumenta da dimensão 6/7 (bruto de fundição) para uma dimensão à volta de 6.

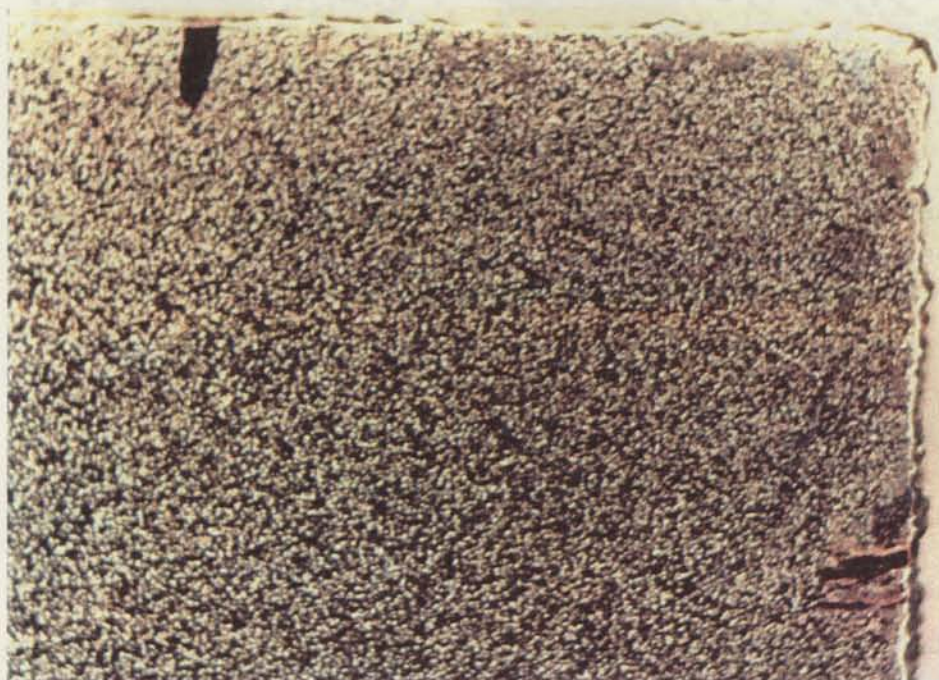
Recentemente a técnica de ataque metalográfico com reagente oxidante foi utilizada para estudar a influência da microestrutura de solidificação nas propriedades mecânicas do ferro nodular (Rivera *et al.*, 1999).

Voltemos então à problemática da microestrutura de solidificação dos dois tipos de ferro nodular, tendo em vista a interpretação, mais viável, para a presença de cadeias de nódulos alinhados na matriz dos ferros nodulares, particularmente críticos nos nodulares vazados em coquilha, e a identificação do mecanismo mais provável para o processo de solidificação dos ferros nodulares. De referir que as estruturas dendríticas analisadas no FNA, após ataque com reagente oxidante, apresentam um aspecto que se aproxima do das microestruturas publicadas num relatório especial da AFS (Velde, 1997) que divulga um estudo realizado ao nível da estrutura de solidificação dos ferros nodulares vazados em areia que serviu de base para uma nova proposta quanto ao processo de solidificação dos ferros nodulares, significativamente distinto do analisado nas estruturas de solidificação dos FNC. A principal diferença constatada entre as estruturas analisadas nos dois tipos de ferro nodular é, para além do grau de finura das estruturas de solidificação, a tendência notória para os FNC apresentarem dendrites finas e compridas, a que a literatura designa por dendrites colunares, normalmente associadas a processos de solidificação dirigida. Importa pois esclarecer, de forma inequívoca, a eventual ocorrência de dendrites colunares ao longo da estrutura dos tarugos de diferentes diâmetros, vazados no início e no fim das fornadas, assim como será particularmente pertinente verificar se existe, ou não, um sentido preferencial para o desenvolvimento das referidas dendrites colunares através das secções. O critério que foi utilizado para identificar a presença das dendrites na estrutura de solidificação dos ferros nodulares tem como fundamento o facto anteriormente confirmado de que, nos troncos das dendrites a densidade de nódulos de grafite é bastante reduzida, quando comparada com as restantes regiões, a que se irão associar imagens distintas observadas à lupa ou ao microscópio óptico. Com o aumento da velocidade de arrefecimento, aumenta a relação comprimento : largura e as dendrites passam da forma equiaxial para colunar. Para este estudo foram preparadas (polimento) amostras de cortes longitudinais e transversais de tarugos cilíndricos vazados em coquilha, recolhidas a várias alturas dos tarugos, retirados de cachos vazados em fornadas diferentes, num total de 12 amostras. No bloco em Y de FNA foram recolhidas 4 amostras, a meio do bloco, 2 relativas a cortes transversais e 2 a cortes longitudinais. As superfícies polidas foram analisadas à lupa, a uma ampliação de (x8), e, sempre que necessário, foram feitas observações localizadas, mais ampliadas, no microscópio óptico. A figura 160 mostra o aspecto da estrutura analisada nos FNA, com uma distribuição mais ou menos uniforme dos troncos das dendrites através da secção da amostra, representando as regiões que solidificaram em primeiro lugar e a que se associa uma menor densidade de nódulos de grafite. Os

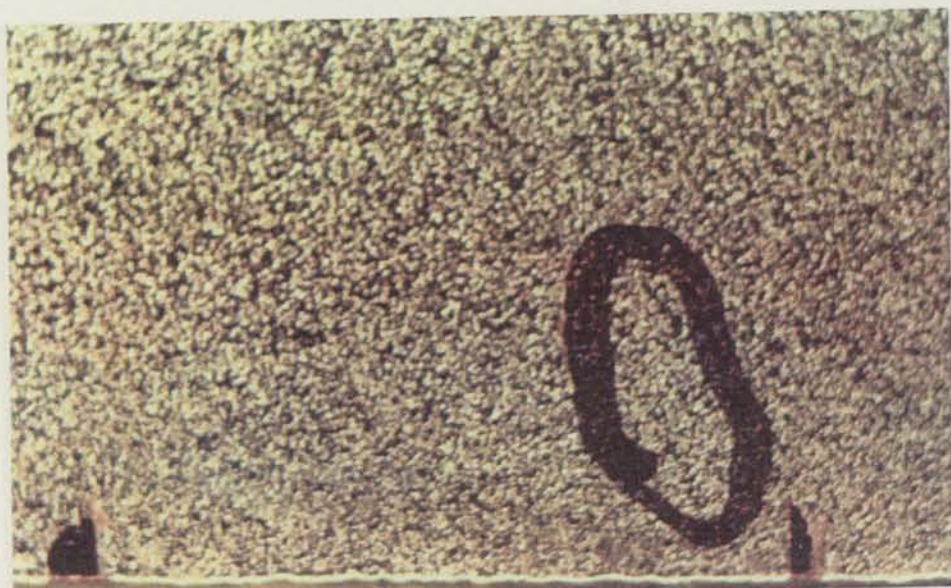
resultados analisados nas amostras de FNC encontram-se registadas nas figuras 161, 162 e 163.



a)



b)



c)



d)

Figura 160 – Microestrutura típica das amostras de FNA recolhidas a meio do bloco (sem ataque): Centro b) Canto da amostra (x8) b) Meio do lado (x8) c) Idem ampliada (x25). As áreas escuras da observação á lupa (x8) identificam as zonas da matriz de baixa densidade de nódulos.

Figura 160 – Microestrutura típica das amostras de FNA recolhidas a meio do bloco (sem ataque): a) Periféria (x8) b) Meio do lado (x8) c) Idem ampliada (x25). As áreas escuras da observação á lupa (x8) identificam as zonas da matriz de baixa densidade de nódulos.



a)



b)

Figura 161 – Microestrutura típica das amostras de FNC observada nos cortes transversais dos tarugos: a) Periferia (x8) b) Mesma zona (x25). As áreas escuras da observação á lupa (x8) identificam as zonas da matriz de baixa densidade de nódulos.



a)



b)

Figura 162 – Microestrutura típica das amostras de PNC observada nos cortes transversais das cartões: a) Centro (x10) b) Periferia (x10) c) e d) Mista sem (x25). As áreas escuras da observação a 10x (x10) identificam as zonas da matriz de baixa densidade de cristais.



c)



d)

Figura 162 – Microestrutura típica das amostras de FNC observada nos cortes transversais dos tarugos: a) Centro (x8) b) Periferia (x8) c) e d) Mesma zona (x25). As áreas escuras da observação á lupa (x8) identificam as zonas da matriz de baixa densidade de nódulos.



a)



b)

Figura 163 – Microestrutura típica das amostras de FNC observada nos cortes longitudinais dos tarugos: a) Periferia (x8) b) Centro (x8). As áreas escuras da observação á lupa (x8) identificam as zonas da matriz de baixa densidade de nódulos.

Da observação das amostras relativas aos FNA é possível concluir que, em qualquer das superfícies de corte analisadas, a estrutura dendrítica é do tipo equiaxial, apresentando, com frequência, troncos de reduzida dimensão, praticamente isentos de nódulos de grafite, a partir dos quais se vão desenvolver os braços secundários, ternários, etc. Em contrapartida, a estrutura dendrítica dos FNC é mais fina, observando-se um desenvolvimento colunar a partir da superfície dos tarugos, em que as dendrites mais extensas apresentam uma tendência nítida para se desenvolverem radialmente, a par de dendrites paralelas, mais finas e menos extensas, seguindo outras direcções, como se pode ver nas figuras 161 a) e 162 a) e b). Nas amostras relativas aos cortes longitudinais dos tarugos, registadas nas figuras 163 a) e b). é possível observar as superfícies de corte dos troncos das dendrites mais desenvolvidas, a par de dendrites finas formando feixes de dendrites paralelas.

De acordo com a literatura consultada o processo de solidificação que acompanha o desenvolvimento dos dois tipos de dendrites apresenta diferenças importantes (Kurz *et al.*, 1989). O desenvolvimento das dendrites equiaxiais é caracterizado pela nucleação aleatória das dendrites no metal líquido, sendo o calor libertado durante o desenvolvimento das dendrites escoado para o metal líquido circundante, de tal modo que, as dendrites prosseguem livremente o seu crescimento radial, sem constrangimentos, até chocarem com outras dendrites. Pelo contrário, no caso do processo de solidificação do tipo colunar ou direccionado, a solidificação tem início junto das paredes da moldação e o desenvolvimento das dendrites é constrangido, em resultado de um escoamento de calor em sentido oposto à direcção de desenvolvimento das dendrites. No primeiro caso, a temperatura das dendrites é superior à do metal líquido, pelo que o gradiente de temperatura no metal líquido, à frente da interface sólido / líquido, é negativo ($G < 0$), favorável a um desenvolvimento regular, no sentido de que a velocidade de avanço das isotérmicas não constrange as dendrites de se desenvolverem a uma dada velocidade. No desenvolvimento colunar, o gradiente de temperatura no metal líquido, à frente da interface, é positivo ($G > 0$), pelo que, o calor latente de fusão será conduzido, juntamente com o fluxo de calor unidireccionado, para a fase sólida. Em última análise, o desenvolvimento dendrítico constrangido é ditado pelo andamento das curvas de solidificação à temperatura eutética, que, no vazamento em coquilha é caracterizado, como já foi concluído, pela inexistência quase total de patamar à referida temperatura. Ao nível do desenvolvimento dos braços secundários, ternários, etc, a tendência será para as dendrites equiaxiais apresentarem uma estrutura em árvore, com braços espessos e bem desenvolvidos.

Os resultados da microestrutura de solidificação dos FNC mostram que o mecanismo de solidificação em causa não é compatível com a proposta apresentada por Stefanescu (1996) para a solidificação dendrítica dos ferros nodulares. De facto, esta teoria prevê a nucleação independente das dendrites de austenite e dos nódulos de grafite no metal líquido, ficando a microestrutura final condicionado à colisão, por flutuação ou convecção no metal líquido, dos nódulos de grafite com as dendrites de austenite, com o consequente encapsulamento da grafite pela austenite, sendo, principalmente, a partir deste momento, que se vai verificar o crescimento dos nódulos de grafite. No final, a microestrutura seria constituída pelos chamados “grãos eutéticos”. Alguns autores defensores desta teoria (Holmanova, 1980) atribuem a ocorrência de cadeias de nódulos alinhados na matriz dos ferros nodulares aos fenómenos de flutuação, nomeadamente quando associados a baixas velocidades de solidificação e à presença de pequenos volumes de dendrites de austenite, de comprimento considerável. Nestas condições haverá tempo suficiente para a grafite flutuar no espaço entre as dendrites, antes de se ligarem por debaixo dos braços das dendrites de austenite, a que se vai associar a ocorrência de nódulos alinhados. Ora, se no vazamento em coquilha, os tempos de solidificação são extremamente curtos não é plausível que a flutuação da grafite possa justificar a ligação dos nódulos de grafite aos interiores dos braços das dendrites, muito recortadas. Por outro lado, na hipótese da flutuação poder existir, a ocorrência de cadeias de nódulos alinhados apenas se verificaria num dos lados das dendrites. No entanto, o estudo realizado ao nível das amostras metalográficas não atacadas e atacadas com reagente oxidante mostrou que, na realidade, as cadeias de nódulos alinhados aparecem em ambos os lados das dendrites, observadas em cortes longitudinais e transversais, numa clara indicação de que se distribuem a toda a volta das dendrites. Uma outra constatação é que, raramente, o interior dos troncos das dendrites está totalmente isento de nódulos de grafite. Pelas razões acabadas de referir e tendo presente que os resultados dos estudos de microanálise permitiram confirmar que o modelo de microsegregação dos elementos Si e Mn está em conformidade com o mecanismo de desenvolvimento das dendrites no seio do metal líquido, no pressuposto de que a formação dos nódulos de grafite acompanha o desenvolvimento das dendrites, somos levados a admitir que a solidificação dos ferros nodulares ocorre de acordo com o modelo de desenvolvimento dendrítico recentemente proposto por Van de Velde e publicado pela AFS em 1997.

De acordo com o mecanismo proposto por Van de Welde, à temperatura eutética dá-se a nucleação das dendrites de austenite no metal líquido, sendo o seu desenvolvimento posterior acompanhado pela rejeição de carbono e elementos de liga antigrafitizantes para o metal líquido, que forma piscinas entre os braços das dendrites. Com o prosseguimento do processo de solidificação, o carbono rejeitado para o interior das piscinas de metal líquido atinge o seu ponto de saturação e começa a precipitar sob a forma de grafite. A expansão de volume associada à precipitação das partículas de carbono no metal líquido é responsável pela sua compactação final entre os braços das dendrites, naturalmente, com uma forma esférica ou próxima da esférica. Esta hipótese permite ainda explicar, de uma forma lógica, a ocorrência de cadeias de nódulos alinhados ou nódulos aglomerados, que como vimos, são mais frequentes e mais graves no nodular vazado em coquilha, sujeito a um processo de arrefecimento e solidificação significativamente mais acelerado. Com efeito, tempos de solidificação mais reduzidos como os verificados no vazamento em coquilha vão promover, no sentido de facilitar o escoamento do calor latente de fusão num mais curto intervalo de tempo, o desenvolvimento de dendrites finas e extensas, a que se vão associar espaçamentos mais limitados entre os braços das dendrites, responsáveis pela formação de uma maior densidade de nódulos de grafite, de dimensão mais reduzida. Com a diminuição do espaçamento entre os braços das dendrites aumenta a probabilidade de ocorrência de cadeias de nódulos alinhados; e, na eventualidade das piscinas de metal líquido apresentarem pontes de ligação entre si, por desenvolvimento incompleto dos braços secundários, ternários, etc formam-se aglomerados de nódulos.

No processo de solidificação do metal vazado em moldação de areia a nucleação das dendrites vai ter lugar através do metal líquido, de uma forma aleatória, a que se segue o seu desenvolvimento regular até encostarem com outras dendrites, com a formação subsequente de estruturas dendríticas equiaxiais, a que se associa uma distribuição de nódulos na matriz, mais ou menos aleatória. Na presença de velocidades de arrefecimento elevadas, como as verificadas no vazamento em coquilha, a nucleação das dendrites vai ocorrer na interface do metal líquido com a coquilha, com crescimento no sentido do gradiente térmico, a que se associa a formação de dendrites colunares, muito desenvolvidas. A formação de uma dendrite colunar, a que se associa a ocorrência de cadeias de nódulos alinhados está esquematicamente representada na figura 164.

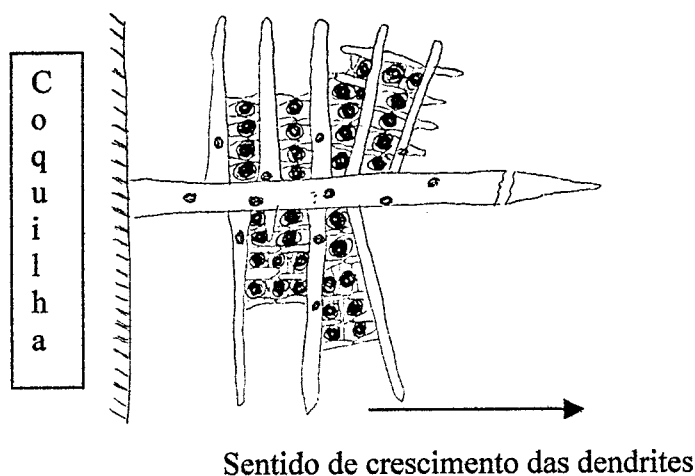


Figura 164 – Esquema proposto para o desenvolvimento de dendrites colunares no vazamento em coquilha, a que se associa a formação de cadeias de nódulos alinhados.

Esta hipótese permite ainda justificar a dispersão dos valores das relações Si/Mn e Cu/Mn de nódulo para nódulo ou à volta de um nódulo, analisados por microanálise e confirmados na estrutura de solidificação revelada com reagente oxidante. Quando o crescimento de um nódulo tem lugar em contacto com braços correspondentes à fase inicial do desenvolvimento da dendrite, a sua interface será rica em Si e Cu. Se, pelo contrário, está em contacto com metal líquido residual ou está associado aos braços formados na fase final do desenvolvimento da dendrite, a sua interface será rica em Mn. De facto, só no pressuposto das dendrites germinarem no metal líquido, ficando a formação dos nódulos de grafite totalmente condicionada ao seu desenvolvimento posterior, é possível justificar a ocorrência de composições variáveis nas interfaces grafite/matriz, consoante se trata de uma austenite do início ou do fim do processo de solidificação. A sua ocorrência será difícil de explicar no pressuposto dos nódulos de grafite se desenvolverem directamente no metal líquido. A partir deste mecanismo e no pressuposto de que a solidificação de ferro nodular está sempre associada a velocidades de solidificação elevadas é de admitir que a solidificação do ferro nodular ocorre segundo o diagrama estável das ligas de Fe-C-Si, com extrapolação metaestável das linhas líquido/austenite e austenite/líquido para o domínio das composições hipereutéticas, tal como esquematicamente representado na figura 165.

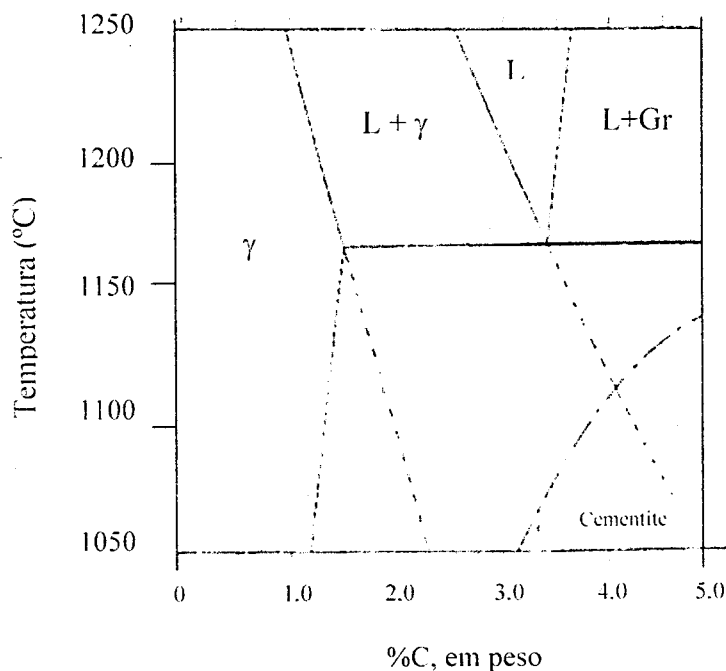
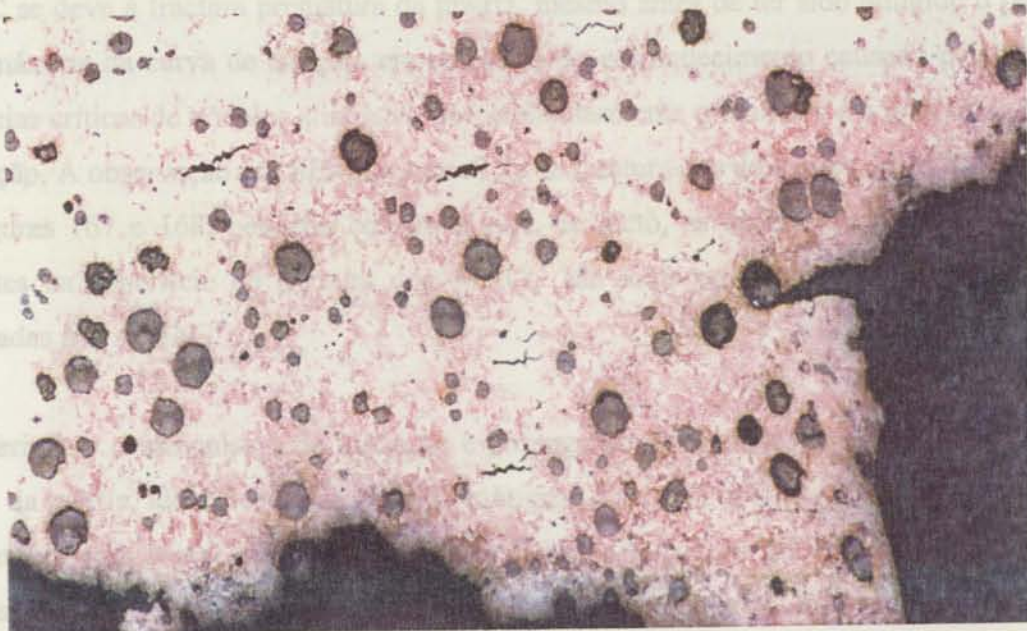


Figura 165 – Diagrama de equilíbrio das ligas de Fe-C com 3% de Si. As linhas a cheio são linhas fronteiras de equilíbrio, as linhas a tracejado são extrapolações metaestáveis das fronteiras líquido/austenita e austenita/líquido e a linha interrompida é a linha de Liquidus da cementite (Lacaze, 1999).

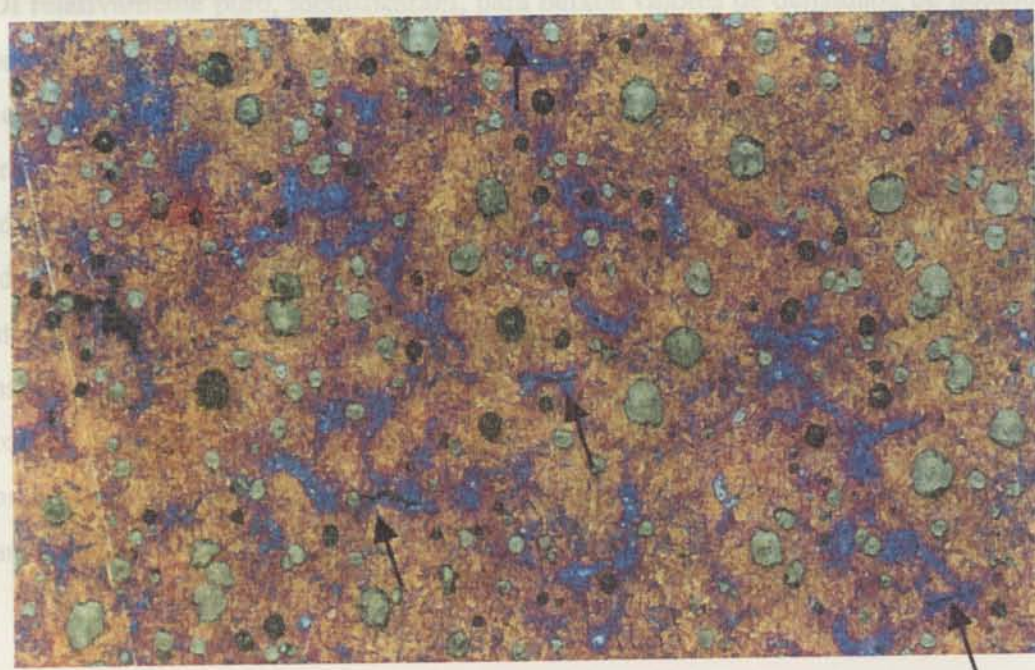
Analisemos de seguida o mecanismo do processo de fractura dos ADIs obtidos por austêmpera convencional dos ferros nodulares vazados em moldação de areia e em coquilha. Como sabemos (III-5.1) também neste caso, apesar da matriz ausferrítica dos ADICC ser mais fina e homogênea do que a presente nos ADIAC, os resultados das características dos ensaios de tracção são, à excepção da tensão limite de elasticidade a 0,2%, mais elevados nos ADIAC. De notar que, quanto mais resistente é o grau do ADI, mais os resultados da tensão de rotura à tracção dos ADICC se aproximam dos valores determinados nos ADIAC; ao mesmo tempo que, os desvios analisados para a resistência ao choque e extensão após rotura dos dois ADIs vão sendo cada vez mais significativos.

Da análise das microestruturas junto à superfície de fractura dos provetes ensaiados à tracção é possível constatar que, nomeadamente nos ADIAC, o mecanismo de fissuração que precede a fractura dos materiais austemperados é diferente do que se verifica nos nodulares correspondentes, bruto de vazamento, anteriormente analisados. Com efeito, tal como mostram as figuras 166 a) e b) as fissuras, perpendicularmente orientadas em relação ao

esforço de tracção, localizam-se nas regiões menos dúcteis da matriz, aonde existe austenite não transformada.



a)

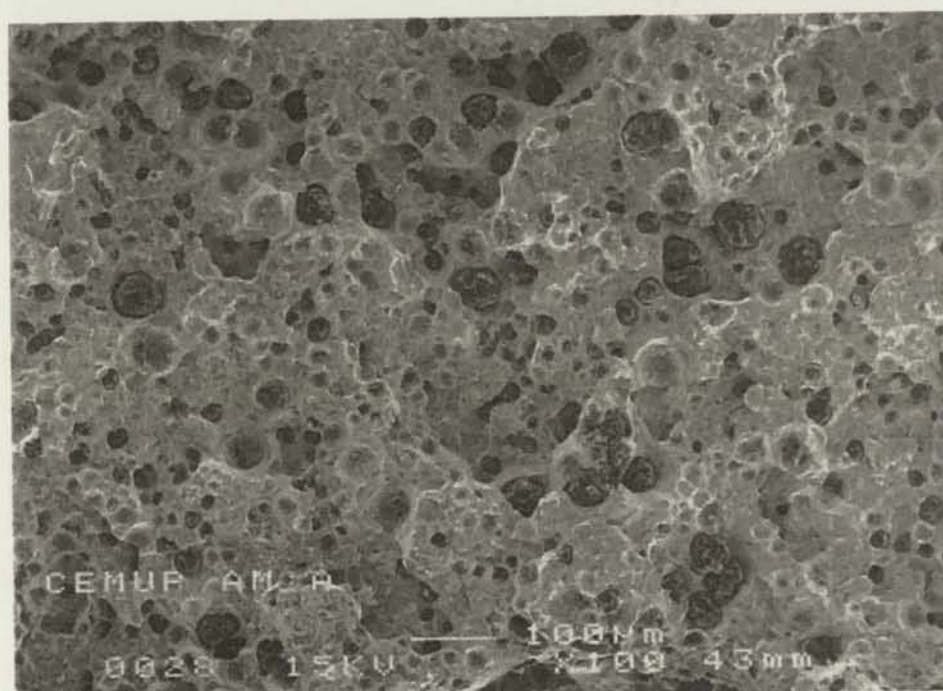


b)

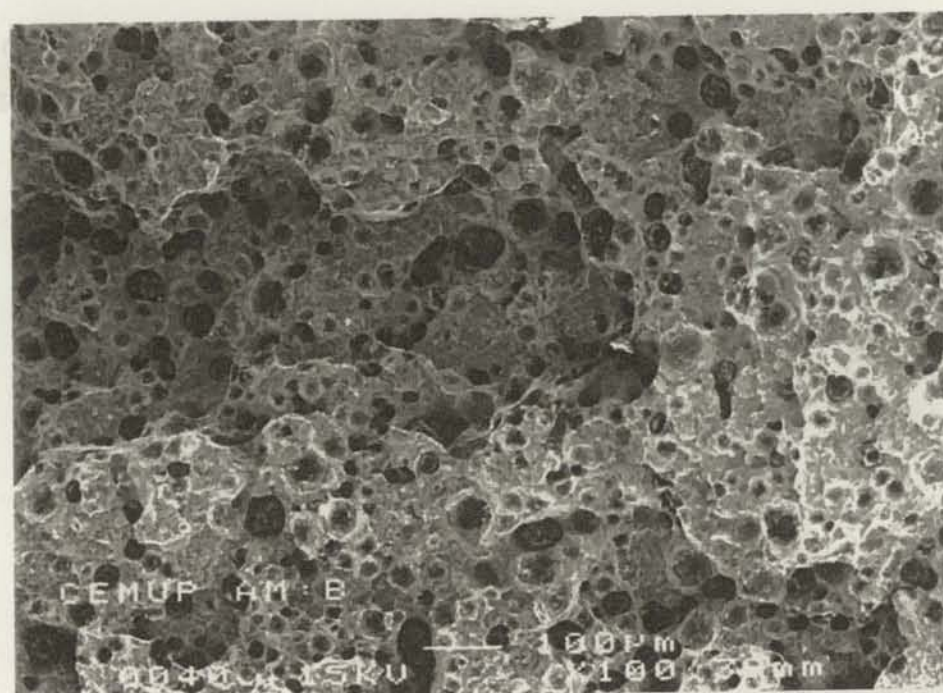
Figura 166 – Amostra transversal à superfície de fractura de um ADIAC austemperado à temperatura de 345°C, apresentando fissuras, perpendicularmente orientadas em relação ao esforço de tracção (x100): a) Nital 4% b) Após coloração a quente (setas a indicar fissuras).

Na superfície de fractura dos ADICC a fissuração não ocorre. À luz do estudo realizado nos nodulares bruto de vazamento podemos dizer que a ausência de fissuração na matriz dos ADICC se deve à fractura prematura da matriz, mesmo antes de ter sido atingido o ponto de carga máxima da curva de tracção, em resultado do enfraquecimento causado pela presença de cadeias críticas de nódulos alinhadas, perpendicularmente orientados em relação ao esforço de tracção. A observação por SEM da superfície de fractura dos dois tipos de ADIs, registadas nas figuras 167 e 168, permitiu confirmar que, de facto, as cadeias de nódulos de grafite presentes na superfície de fractura dos ADICC são mais críticas e frequentes do que as observadas nos ADIAC.

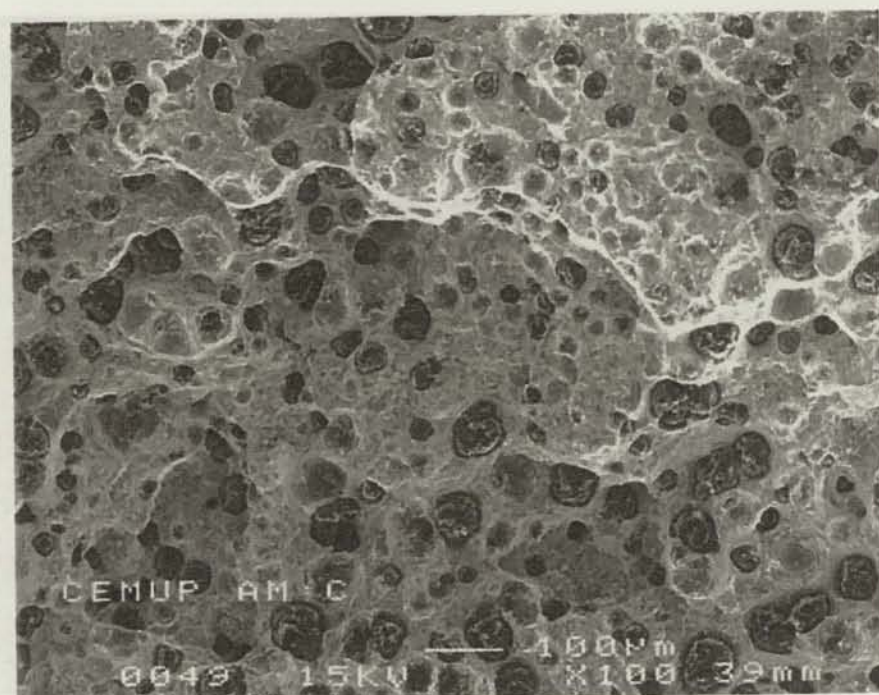
De referir que o mecanismo de iniciação e propagação de fissuras através das regiões mais frágeis da matriz, identificado nas regiões contíguas à superfície de fractura dos ADIAC, está em sintonia com o mecanismo proposto por Voigt (1989) num trabalho de síntese sobre o processamento e propriedades dos ferros nodulares austemperados. Fraley *et al* (1995), num estudo realizado sobre a influência da densidade de nódulos nas propriedades de tracção de um ADI relativamente puro, identificaram, para baixos valores de densidade de nódulos (~ 90 nódulos/mm²), o mesmo tipo de fissuras nas proximidades das superfícies de fractura de ADIs; contudo, para valores mais elevados de densidade de nódulos (~ 450 nódulos/mm²), em que foram analisadas estruturas ausferríticas mais uniformes, a fissuração não foi observada. Além disso os resultados analisados permitiram concluir que, dentro da gama de densidades de nódulos ensaiadas (45 a 490 nódulos/mm²), embora existindo uma tendência para aumentos simultâneos da tensão de rotura à tracção e extensão após rotura com o acréscimo da densidade de nódulos, verifica-se que a amplitude do intervalo de variação da extensão após rotura aumenta no mesmo sentido. Este facto foi atribuído à eventual presença de defeitos do tipo de carbonetos, rechupes, porosidades e martensite, proveniente da austenite não transformada.



a)

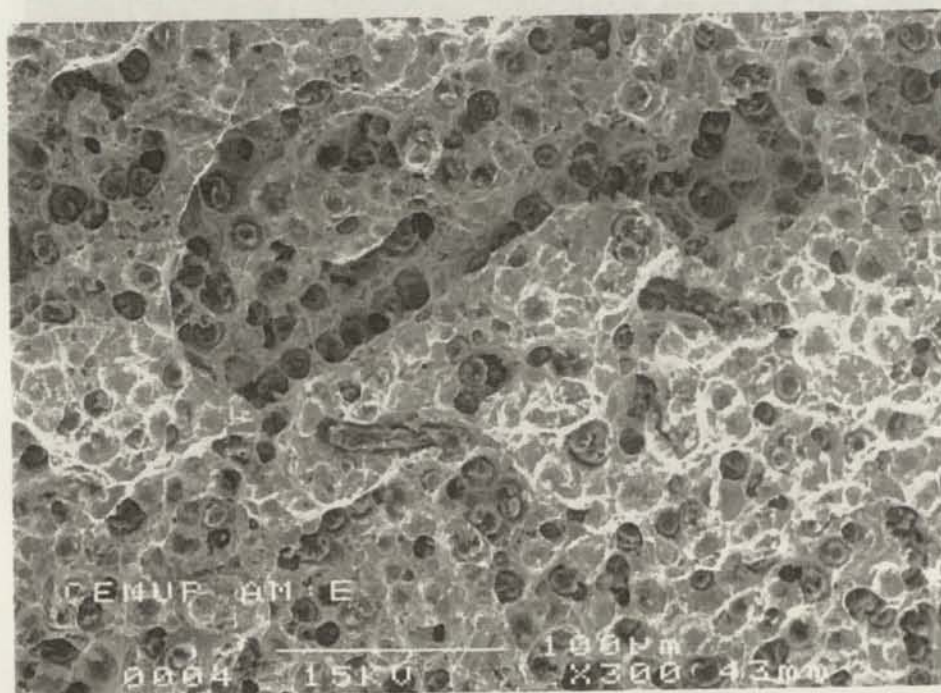


b)

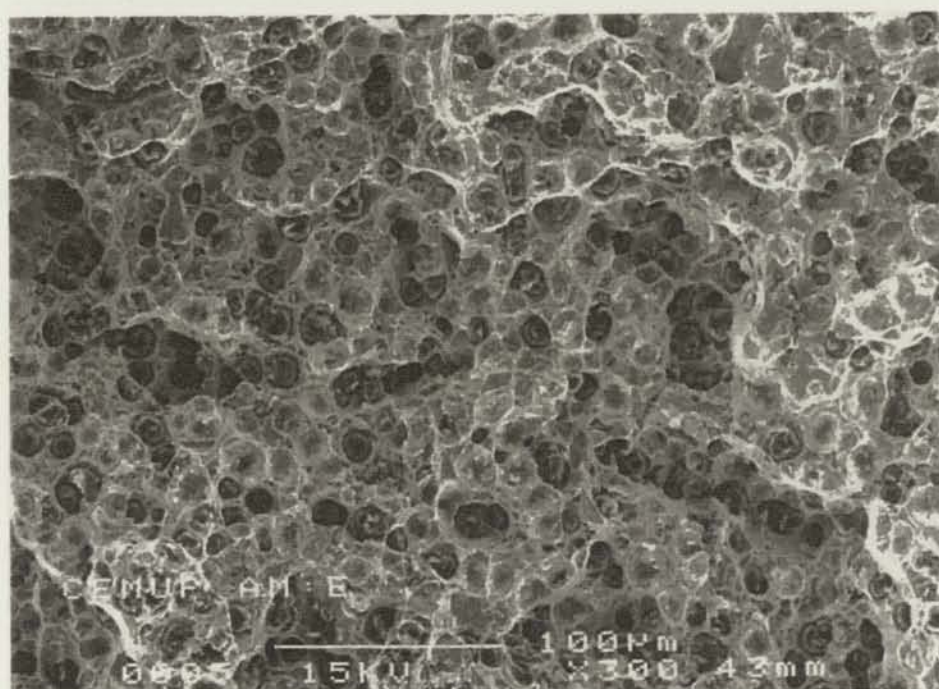


c)

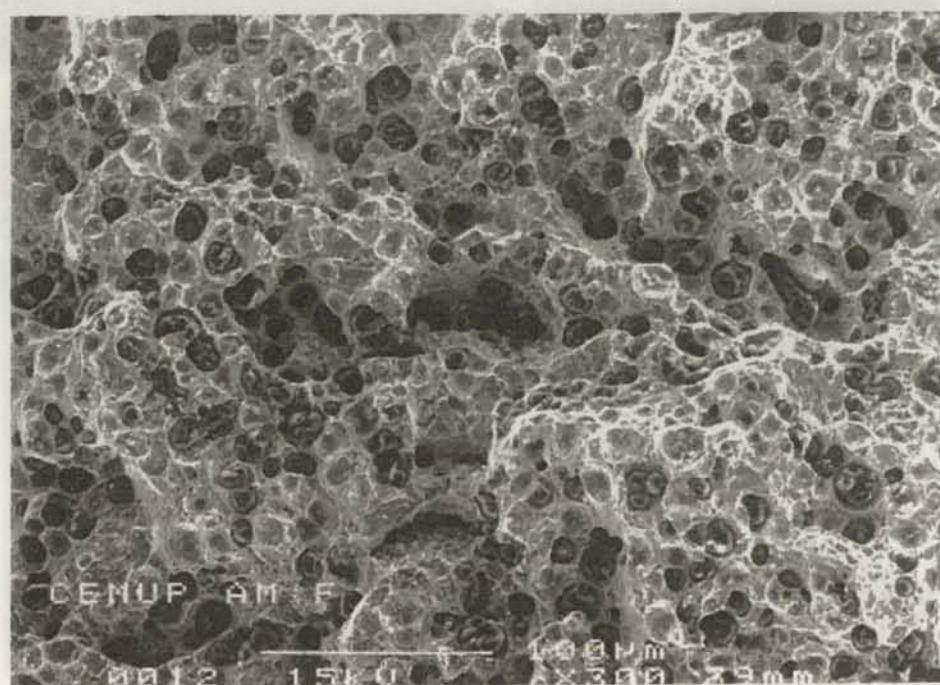
Figura 167 – Micrografias típicas analisadas por SEM nas superfícies de fractura dos provetes de tracção dos ADIAC: a) $T_A - 370^\circ\text{C}$ b) $T_A - 345^\circ\text{C}$ c) $T_A - 315^\circ\text{C}$ (x100).



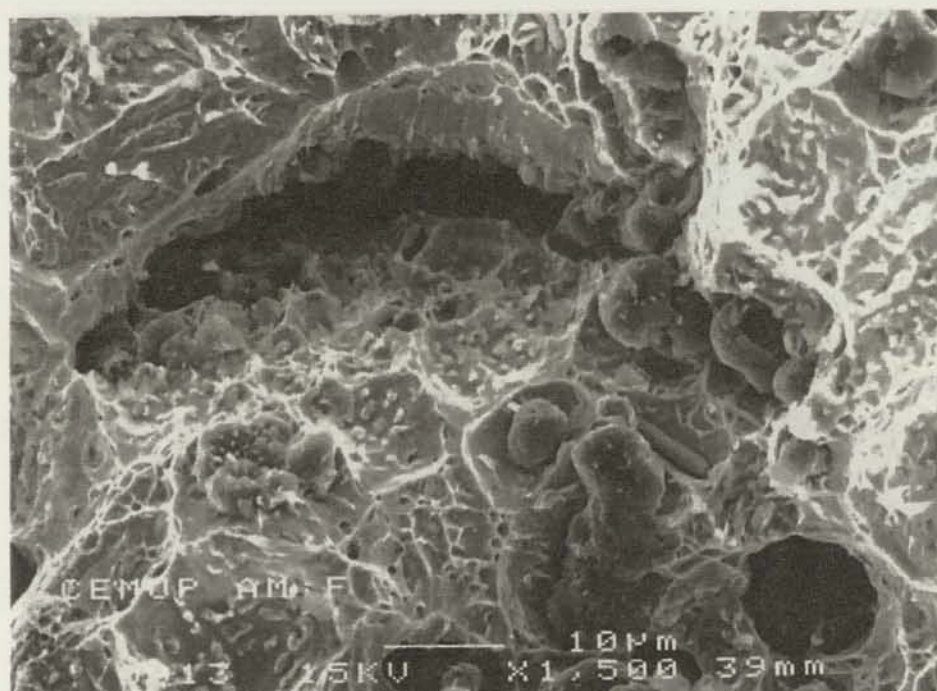
a)



b)



c)

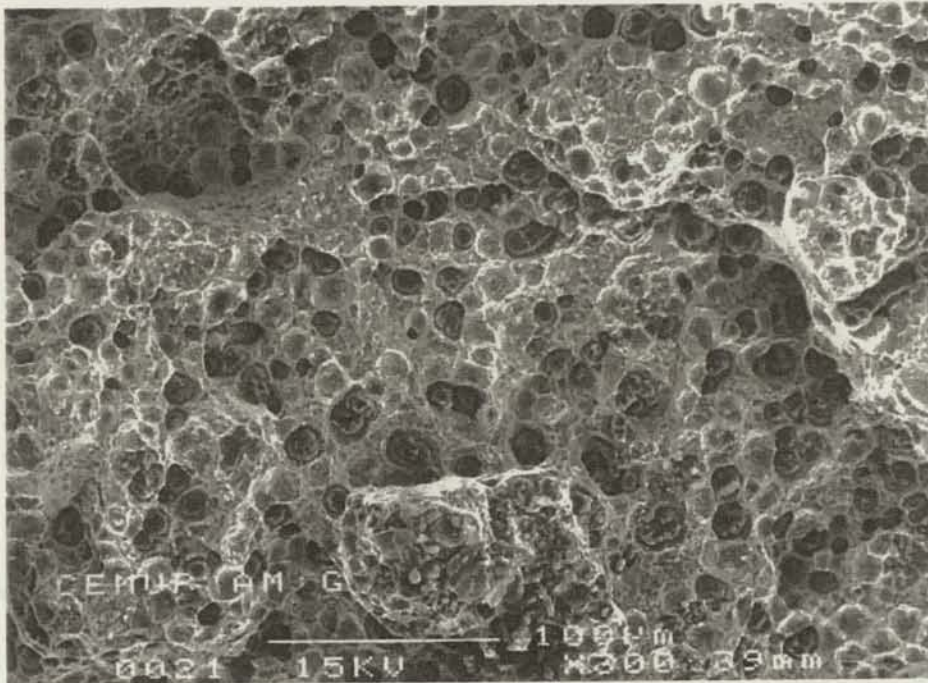


d)

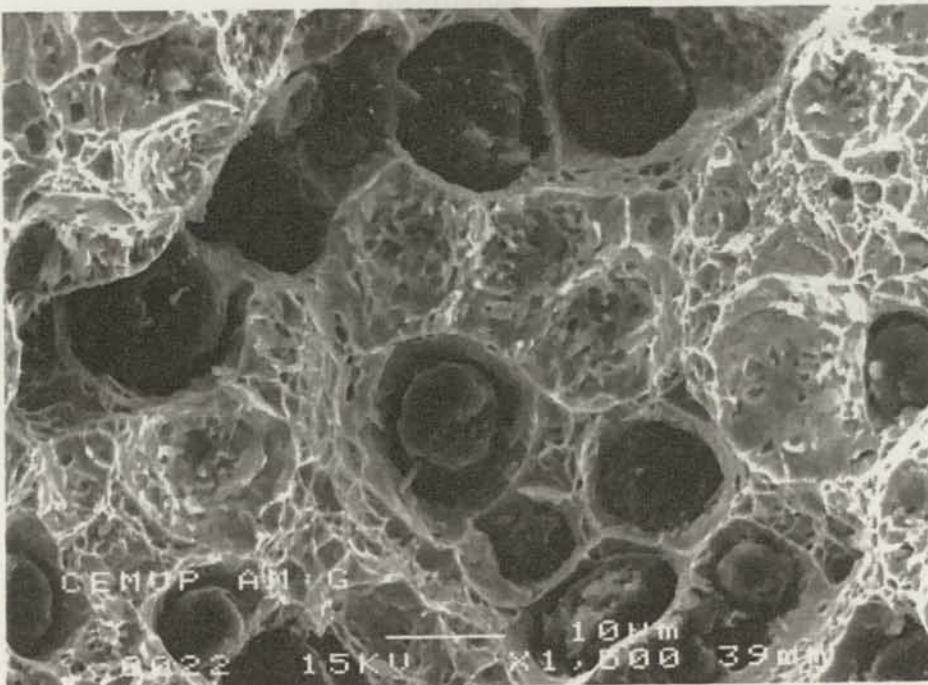


e)

Figura 168 – Micrografias típicas realizadas por SEM nas superfícies de fratura das provetas de tração dos ADICC: a) $T_A = 370^\circ\text{C}$ (x300) b) Outro local (x300) c) $T_A = 345^\circ\text{C}$ (x300) d) Idem (x1500) e) Idem (x1500) f) $T_A = 315^\circ\text{C}$ (x300) g) (x1500).



f)



g)

Figura 168 – Micrografias típicas analisadas por SEM nas superfícies de fractura dos provetes de tracção dos ADICC: a) $T_A - 370^\circ\text{C}$ (x300) b) Outro local (x300) c) $T_A - 345^\circ\text{C}$ (x300) d) Idem (x1500) e) Idem (x1500) f) $T_A - 315^\circ\text{C}$ (x300) g) (x1500).

CAPÍTULO V

Conclusões

V-Conclusões

Do estudo comparativo realizado ao nível dos ferros nodulares vazados em moldação de areia e em coquilha foi possível concluir que:

1. Em peças com um módulo de arrefecimento da ordem de 12mm o tempo de solidificação do metal vazado em coquilha é apenas cerca de 5% do tempo necessário para a solidificação do metal vazado em moldação de areia, a que se vai associar uma curva de arrefecimento em que praticamente não existe o patamar de solidificação à temperatura eutética.
2. Tempos de solidificação reduzidos como os verificados no metal vazado em coquilha não favorecem a decantação das partículas sólidas em suspensão no metal líquido, nem a dissolução adequada do inoculante adicionado por projecção das partículas no jacto de metal à entrada da coquilha, as quais, ficando retidas na matriz metálica, vão constituir pontos fracos responsáveis pela cedência prematura do material e degradação das características mecânicas ensaiadas.
3. A inoculação tardia do tipo “in-mold” com material electrofundido, ao evitar a ocorrência das inclusões metálicas na matriz, vai contribuir para uma melhoria significativa dos resultados das características mecânicas ensaiadas no nodular vazado em coquilha, em relação aos anteriormente obtidos no nodular inoculado por projecção de partículas sólidas no jacto de metal, à entrada da coquilha, cifrando-se em aumentos da ordem de 50% para a extensão após rotura, ao mesmo tempo que a tensão de rotura à tracção aumenta de cerca de 6,5% e a tensão limite de elasticidade a 0,2% praticamente não se altera.
4. Apesar das melhorias conseguidas com a inoculação do tipo “in-mold”, o nodular vazado em areia apresenta combinações mais elevadas para os resultados das características mecânicas ensaiadas.
5. A realização de um tratamento térmico de ferritização faz baixar a carga de rotura dos dois nodulares mas, contrariamente ao esperado, no nodular vazado em coquilha os resultados da extensão após rotura não apresentam qualquer aumento subsequente.
6. Os ensaios de microanálise confirmam que, independentemente de se tratar de um ferro nodular não ligado ou ligado com 0,5%Mn e 1%Cu, velocidades de solidificação mais elevadas, para além de produzirem um aumento da densidade de nódulos de grafite na matriz, de dimensões mais reduzidas, mais de quatro vezes superior à que se verifica no nodular

vazado em areia e aumentarem o grau de finura dos grãos de ferrite na matriz, vão contribuir para uma microsegregação menos acentuada dos elementos Si, Cu e Mn, a que se associa uma matriz mais homogênea.

7. Os ensaios de microanálise realizados ao longo da matriz dos dois nodulares mostram que o Si e o Cu segregam inversamente em relação ao Mn.

8. Os ensaios realizados ao longo das distâncias internódulos mostram que as relações Si/Mn e Cu/Mn apresentam uma grande dispersão não sendo evidente a sua diminuição gradual com o aumento da distância em relação aos nódulos de grafite.

9. Os ensaios de microanálise realizados na matriz à volta dos nódulos de grafite mostram uma grande dispersão e as relações Si/Mn e Cu/Mn apresentam, muitas vezes, resultados inferiores aos da composição nominal da liga vazada.

10. Os ensaios de microanálise estrategicamente realizados no centro das duas regiões da estrutura de solidificação identificadas por ataque ligeiro com reagente alcalino, fortemente oxidante, vieram confirmar que o centro das regiões dendríticas apresentam os valores mais elevados da relação Si/Mn, os quais são minimizados no centro das regiões interdendríticas.

11. Qualquer que seja o tempo de ataque do reagente oxidante, as regiões interdendríticas presentes na estrutura de solidificação dos nodulares vazados em coquilha têm uma dimensão mais reduzida e encontram-se mais finamente dispersas na matriz do que as presentes na estrutura de solidificação dos nodulares vazados em areia.

12. A estrutura de solidificação de qualquer dos nodulares mostra que o posicionamento relativo das regiões interdendríticas, ricas em Mn, em relação aos nódulos de grafite é variável.

13. Nas estruturas de solidificação do ferro nodular vazado em coquilha é possível identificar, com frequência, hastes principais de dendrites finas e alongadas, típicas de estruturas com desenvolvimento colunar.

14. Igualmente se confirma que a ocorrência de nódulos nas hastes principais das dendrites é reduzida, o mesmo acontecendo nas regiões interdendríticas correspondentes às últimas porções de líquido a solidificar.

15. As observações microscópicas a baixa ampliação permitem confirmar que a estrutura dendrítica de solidificação no ferro nodular vazado em areia é do tipo equiaxial, enquanto a do ferro nodular vazado em coquilha é do tipo colunar, em que as dendrites mais desenvolvidas se encontram radialmente orientadas a partir da superfície dos tarugos vazados, no sentido do gradiente térmico.

16. O estudo de amostras metalográficas com ou sem ataque, de cortes transversais ou longitudinais dos tarugos vazados em coquilha, mostram a ocorrência frequente de cadeias de nódulos alinhados e muito próximos, à volta da haste principal da dendrite, associados ao desenvolvimento dos braços secundários, ternários, etc.

17. É a ocorrência de cadeias de nódulos muito próximos na matriz dos nodulares vazados em coquilha que é responsável pelos resultados das características de tensão de rotura à tracção e extensão após rotura abaixo do esperado, no pressuposto de se tratar de uma matriz mais fina e homogénea do que a analisada nos nodulares vazados em areia.

No que se refere aos estudos realizados no domínio dos ADIs, as principais conclusões podem ser sintetizadas como se segue:

18. Apesar das diferenças analisadas na matriz dos ferros nodulares vazados em moldação de areia e em coquilha, para condições idênticas de aquecimento, a temperatura correspondente ao fim da transformação austenítica é a mesma nos dois nodulares, pelo que os parâmetros a definir para o estágio de austenitização serão os mesmos.

19. A cinética de transformação do 1º estágio da reacção de austempera dos nodulares vazados em areia e em coquilha pode ser representada pela equação de Johnson-Mehl-Avrami e a energia de activação empírica pode ser calculada a partir da equação de Arrhenius.

20. Em qualquer dos nodulares, o aumento da temperatura de transformação isotérmica é responsável por um aumento da constante de velocidade k e por uma diminuição do expoente de reacção n na equação de Johnson-Mehl-Avrami.

21. Para cada uma das temperaturas de transformação isotérmica ensaiadas os resultados da constante de velocidade k são, em regra, ligeiramente mais elevados no nodular vazado em coquilha, enquanto os resultados analisados para o expoente de reacção n são mais baixos.

22. Resultados do expoente de reacção n compreendidos entre 1 e 1,2 indicam que o mecanismo de transformação do 1º estágio da reacção de austêmpera é controlado pela difusão através da interface.
23. À excepção do que se verifica para a tensão limite de elasticidade a 0,2%, os resultados da tensão de rotura à tracção, extensão após rotura e resistência ao choque analisados nos ferros nodulares austemperados tratados às temperaturas de transformação isotérmica de 370°C, 345°C, 315°C e 290°C são mais elevados nos ferros nodulares austemperados obtidos a partir do ferro nodular vazado em areia.
24. Como atrás foi referido a propósito dos ferros fundidos nodulares, também nos ferros nodulares austemperados obtidos a partir dos nodulares vazados em coquilha é a presença na matriz de cadeias de nódulos alinhados, muito próximos, que é responsável pelo abaixamento dos resultados das características de tensão de rotura à tracção, extensão após rotura e resistência ao choque, em relação aos obtidos no material austemperado resultante do ferro nodular vazado em areia.
25. Para as temperaturas de transformação isotérmica adoptadas os resultados das características mecânicas ensaiadas nos ferros nodulares austemperados obtidos a partir dos nodulares vazados em areia e em coquilha estão, à excepção dos resultados da extensão após rotura, em conformidade com os requisitos mínimos estabelecidos para os quatro graus da norma ASTM 897 de mais baixa resistência mecânica.
26. Os resultados das características mecânicas ensaiadas nos ferros nodulares austemperados obtidos por austêmpera dos nodulares vazados em areia estão em conformidade com os requisitos mínimos estipulados pelo projecto norma prEN-DIN 1564 e especificações Kymenite.
27. Os ensaios de difracção de raios-X confirmam que nos ferros nodulares austemperados a fracção ponderada de austenite na ausferrite aumenta com o acréscimo da temperatura adoptada para a reacção de austêmpera, directamente relacionado com uma cinética de transformação mais reduzida. Verifica-se ainda uma tendência para resultados mais elevados na matriz ausferrítica dos ADIs provenientes dos nodulares vazados em coquilha, a que normalmente se associam valores mais elevados da constante de velocidade k e valores mais baixas do expoente de reacção n .

28. A dimensão das partículas de ferrite e austenite presentes na ausferrite aumenta gradualmente com a temperatura adoptada para o estágio de transformação isotérmica, ao mesmo tempo que se verifica uma tendência para partículas de austenite de maior dimensão nos ADIs provenientes dos nodulares vazados em areia.

29. No que se refere ao teor de C da austenite transformada presente na ausferrite verifica-se que, independentemente da temperatura de transformação isotérmica adoptada e tipo de nodular, os resultados analisados situam-se dentro do intervalo 1,8-2,1%C.

30. As características mecânicas dos ADIs obtidos por austempera directa dos nodulares vazados em coquilha apenas satisfazem, pontualmente, os requisitos mínimos estipulados na norma ASTM 897, projecto norma prEN-DIN 1564 e especificações Kymenite.

31. Os espectros de raios-X confirmam a presença de martensite na matriz ausferrítica relativa aos austemperados tratados por austempera directa das peças vazadas em coquilha, responsável pela queda generalizada das características mecânicas de tracção.

32. Os ensaios de difracção de raios-X mostram que a constituição da ausferrite presente nos ferros nodulares austemperados obtidos por autêmpera directa das peças vazadas em coquilha é distinta da analisada na matriz dos nodulares austemperados correspondentes, obtidos por autêmpera convencional: para além de existir martensite, as fracções ponderadas de austenite são normalmente mais baixas, as partículas de austenite são maiores e o teor de enriquecimento em C da austenite presente na ausferrite é mais baixo.



Sugestões para trabalhos futuros

Dadas as vantagens da austêmpera directa, ao evitar a necessidade do aquecimento intermédio de austenitização entre o vazamento e a austêmpera, sugere-se a realização dos seguintes trabalhos complementares:

- Estudo das curvas de arrefecimento de ferros fundidos nodulares vazados em areia e em coquilha com diferentes pinturas ou revestimentos cerâmicos e determinação das velocidades críticas, a partir das quais o excesso de alinhamento de nódulos prejudica de forma acentuada a resistência à tracção, a extensão após rotura ou ambos;
- Estudo de materiais e processos de fabrico de coquilhas cerâmicas, eventualmente de duração limitada (desde que o custo dos materiais não inviabilize economicamente o processo) e desenvolvimento subsequente das técnicas de produção de peças directamente austemperadas;
- Estudo da relação entre as cinéticas de solidificação e as cinéticas de transformação da austêmpera directa, nomeadamente no que se refere ao teor de carbono da austenite presente na ausferrite e à ocorrência de martensite.

Referências bibliográficas

- Adda *et al.*, 1966 - Y. Adda et j. Philibert "La diffusion dans les solides", tome II, Bibliothèque des Sciences et Techniques Nucléaires, 1166-1176, 1966
- Ahmadabadi *et al.*, 1997 - M. Nili Ahmadabadi, B. Abassi Khazai, M. Bahmani "Effect of austempering variables on the mechanical properties of Ni-Mn-Cu ADI" AFS Transactions, 501-505, 97- 74
- Applied Research, 1995 - Applied Research "Ductile iron foundries upping profits without increasing tonnage or equipment" Modern Casting, March, 1995
- Aranzabal *et al.*, 1997 - J. Aranzabal, I Gutierrez, J.M.Rodriguez-Ibabe, and J.J. Urcola "Influence of the amount and morphology of retained austenite on the mechanical properties of an austempered ductile iron" Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 28A, 1143-1156, May 1997
- Askeland, 1992 - Donald R. Askeland "The science and engineering of materials" Chapman & Hall, 2ª edição, 117-141, 1992
- ASM, 1978 - ASM Committee on ductile iron "Ductile Iron" Metals Handbook Ninth Edition, vol. 1, 1978
- Azevedo *et al.*, 1991 - C.R.F. Azevedo, L. Casciny, S. Furtado, M.B.Junior, H.Goldenstein "Austenite grain refinement of alloyed ductile iron" AFS World Conference on Austempered Ductile Iron, 1991
- Bak *et al.*, 1988a - C. Bak, R. Bellocci, J.M. Schissler "Economie d'énergie par mise en oeuvre de nouveaux cycles thermiques appliqués a des pièces de fonderie démoulées à chaud juste après la fin de solidification" Document interne du centre de recherches de Pont A Mousson, 1988
- Bak *et al.*, 1988b - C.Bak, R.Bellocci "Energy savings achieved by hot shakeout and heat treatments of castings:application to SG cast iron" Traitement Thermique, 144, September 1998
- Bandyopadhyay *et al.*, 1987 - D. K. Bandyopadhyay, D. M. Stefanescu, I. Minkoff and S. K. Biswal "Structural transitions in directionally solidified spheroidal" in The Physical Metallurgy of Cast Iron IV, G. Ohira, T. Kusakawa and E. Niyama eds. Tokyo, Mat. Res. Soc. Proc. Pittsburgh, Pa., 1987
- Barbedo, 1981 - A. Barbedo, apontamentos de "Metalurgia e física dos materiais" cap. 4, revisão Set.1981

Barbedo, 1985 - A. Barbedo, apontamentos de "Metalurgia e física dos materiais" cap. 9.2, revisão Fev. 1985

Barton, 1985 - Barton R. "Graphite-nodule number and distribution - their effects on nodular graphite iron castings" Foundry Trade Journal, February 1985

Bayati *et al.*, 1994a - Hamid Bayati, A L.Rimmer, R.Elliott "The influence of austenitising temperature on the kinetics and processing window of a low-manganese, compacted-graphite cast iron" Cast Metals, vol. 7, number 2, 89-102, 1994

Bayati *et al.*, 1994b - Hamid Bayati, A L.Rimmer, R.Elliott "The austempering kinetics and processing window in an austempered, low-manganese compacted-graphite cast iron" Cast Metals, vol. 7, number 1, 11, 1994

Bayati *et al.*, 1995 - H. Bayati, R. Elliott, and G. W. Lorimer "Stepped heat treatment for austempering of high manganese alloyed ductile iron" Materials Science and Technology, vol. 11, 1007-1013, October 1995

Bayati *et al.*, 1997a - H. Bayati and R. Elliott "Effect of various heat treatments particularly austempering on mechanical and physical properties of a high Mn ductile iron" Materials and Manufacturing Processes, vol. 12, nº 1, 1-16, 1997

Bayati, 1997b - H.Bayati, R.Elliott "Role of austenite in promoting ductility in an austempered ductile iron" Materials Science and Technology, April 1997, vol.13, 319

Berghoff, 1993 - Berghoff E., Prinz B., Ribens A., Schulze T. "The influence of melt treatment and local solidification processes on the graphite density in cast microstructures of spheroidal graphite (SG) iron" Prakt Metallogr.30, 1993, 376

Boutorabi *et al.*, 1993 - S.M.Boutorabi, J.Campbell "An Etching technique for primary austenite dendrites in ductile cast iron" Materials Characterization, 31 , 1993, 127

Chobaut *et al.*, 1988 - J.P.Chobaut,P.Brenot,J.M.Schissler "Secondary martensite formation during the tempering of bainite S.G.cast irons" AFS Transactions, 1988 , 475

Chou *et al.*, 1992 - Jaw Min Chou, Min-Hsiung Hon, Jye-Long Lee "The austenite transformation in ferritic ductile cast iron" Materials Science and Engineering, A158/1992, 241

Cole, 1972 - Cole G.S. "Solidification of ductile iron" AFS Transactions, Vol.80, 1972

Cole, 1975 - G.S. Cole "Interactions of hydrodynamics with the solidification of cast irons" The Metallurgy of Cast Iron, Proceedings of the Second International Symposium on the Metallurgy of Cast Iron, 1975, 405

Darwish *et al.*, 1993a - N.Darwish, R.Elliot "Austempering of low manganese ductile irons part 1 processing window" Materials Science and Tecnology, vol. 9, July 1993

Darwish *et al.*, 1993b - N.Darwish,R.Elliot "Austempering of low manganese ductile irons part 2 influence of austenitising temperature" Materials Science and Tecnology, vol. 9, July, 1993

Darwish *et al.*, 1993c - N.Darwish,R.Elliot "Austempering of low manganese ductile irons part 3 variation of mechanical properties with heat treatment conditions" Materials Science and Tecnology, vol. 9, October, 1993

Davies, 1973 - G. J. Davies "Solidification and casting" Applied Science publishers Ltd, 1973

Defranco, 1984 - Defranco M.C. "La coulee en coquille des metaux ferreux par gravite" Association pour la diffusion de la culture technique, CRIF - Fonderie, Janvier 1984

Dodd, 1978 - John Dodd "Fontes GS a haute résistance et bonne ductilité" Hommes et Fonderie, n°84, Avril 1978

Dorazil, 1991 - Eduard Dorazil "High strength austempered ductile iron" Ellis Horwood Series in Metals and Associated Materials, 22-23, 78-86 ou 130-140, 1991

Dorozil *et al.*, 1991 - E.Dorozil, M.Holzman "Fracture behavior of austempered ductile iron" AFS World Conference, 1991

Draper *et al.*, 1975 - P.H. Draper and B. Lux "Carbon solute distribution around a spherical graphite crystal growing from a Fe-C melt" The Metallurgy of Cast Iron, Proceedings of the Second International Symposium on the Metallurgy of Cast Iron, 1975, 405

Fargues *et al.*, 1985 - J.Fargues, Sh.Rezk, H.Hellio "Utilisation du four à lit fluidisé pour le traitement de fontes modernes" Traitement Thermique, 194-1985, 53

Fatahalla *et al.*, 1998 - Nabil Fatahalla, Taha Gomaa, Sherif Bahi and Mazen Negm "Microstructure, Plastic deformation characteristics, and mechanical properties of as-cast and ferritic heat-treated SG-iron in a wide range of solidification cooling rates" Z. Metallkd. 89 (1998) 8

Forrest, 1985 - R.D.Forrest "Austempering ductile iron for both strenght and toughness" Machine Design, September, 1985

Forrest, 1996 - R.D.Forrest "Cast to global standards – ADI global production and application status 1996" 44th Indian Foundry Congress, Feb. 1996

Fraley *et al.*, 1995 - P. D. Fraley, D. J. Moore and K. B. Rundman "Effects of HIP and graphite nodule count on tensile properties of relatively pure ADI" AFS Transactions, 95-61, 445-450

Godsell, 1982 - Godsell B.C. "Producing as-cast ductile iron in iron permanent molds" Modern Casting, July 1982

Goodrich, 1993 - G.M., Jones D. P. "Factors affecting ductile iron nodule count : a literature review " AFS Transactions 93-224

Grech *et al.*, 1990 - Grech, Young "Influence of austempering temperature on the characteristics of austempered ductile Iron alloyed with Cu and Ni" AFS Transactions, 168, Vol 1, 1990

Grech *et al.*, 1991 - M.Grech, P. Bowen, J.M. Young "Effects of austempering temperature on the fracture toughness and tensile properties of an ADI alloyed with Cu and Ni" AFS World Conference on Austempered Ductile Iron, 1991

Gundlach *et al.*, 1985 - R. B. Gundlach, J. F. Janowak, S. Bechet, K. Rohrigtt, Amax, Climax "Transformation behavior in austempering nodular iron" Mat.Res.Soc.Symp.Proc.Vol.34, 399, 1985

Harding, 1991 - R.A Harding "Control of the retained austenite content of ADI" AFS World Conference, 1991

Harding, 1993 - Richard Harding "Para onde vai a produção de ADI no mundo?" Fundição 190, 1993

Hayrynen *et al.*, 1990 - K.L.Hayrynen,D.J.Moore,K.B.Rundman "Tensile properties and microstructure of a clean austempered ductile iron" AFS Transactions, 1990, 471

Hayrynen *et al.*, 1992 - K.L.Hayrynen, D.J.Moore,K.B.Rundman "Tensile and fatigue properties of relatively pure ADI " AFS Transactions, 1992, 233

Hayrynen, 1995 - Kathy L. Hayrynen "ADI : Another avenue for ductile iron foundries" Modern Casting, August, 1995

Hecht, 1996 - Hecht M. "Graphite morphology and mechanical properties of ductile iron" Gieberei Praxis, Nr 5, 1996, 87

Hendrix *et al.*, 1984 - J. C. Hendrix, P. A. Curreri, and D. M. Setefanescu "Directional solidification of flake and spheroidal graphite cast iron in low and normal gravity environment" AFS Trans., 1984, vol. 92, 435

Henych, 1998 - Ivo Henych, "Trends in melting and magnesium treatment of ductile iron melt" Georg Fischer Disa Engineering AG, Symposium on Ductile Iron, AFS/Modern Casting, South Carolina, 1998

Hiller, 1975 - W. Hiller "Some remarks on fusion treatment of cast iron by the electron beam" The Metallurgy of Cast Iron, Proceedings of the Second International Symposium on the Metallurgy of Cast Iron, 1975, 869

Holmanova, 1980 - Marie Holanova "Crystallization of cast irons with spheroidal graphite" Praktische Metallographie 17, 1980

Honeycombe, 1981 - R.W.K.Honeycombe "Aços –Microestrutura e propriedades" Fundação Calouste Gulbenkian, 1981

Hughes, 1992 - Hughes I.C.H. "Ductile iron" ASM Handbook, vol. 15, 1992

Jacinto *et al.*, 1999 - Maria del Carmen P. Lobo Jacinto, A. P. Barbedo de Magalhães "Uma nova perspectiva sobre o processo de solidificação dos ferros fundidos nodulares" 9º Encontro da Sociedade Portuguesa de Materiais, Guimarães, 1999

Janowak *et al.*, 1983 - J.F.Janowak,R.B.Gundlach "Development of a ductile iron for commercial austempering" AFS Transactions, 1983, 377

Janowak *et al.*, 1984 - F. Janowak, P.A. Morton "A guide to mechanical properties possible by austempering 1.5%- 0.3% Mo ductile iron" AFS Transactions, 48, vol. 1, 1984

Jenkins *et al.*, 1990 - Lyle R. Jenkins, R.D.Forrest "Ductile Iron" Metals Handbook, vol. 1, Tenth Edition, 1990

Jiyang *et al.*, 1992 - Zhou Jiyang, Xie Zuhua, Zhong Fenqi "Effect of austenitic dendrites on mechanical properties of ductile iron" Acta Metallurgica Sinica, series B, vol. 5, Nº 5, 375-377, Oct 1992

Johansson, 1997a - M.Sc.Matti Johansson "Replacing steel components with ADI" Proceedings of the Internacional ADI and Simulation Conference, Finland, 1997

Johansson, 1997b - Matti Johansson "The stability of austenite in ADI", Proceedings of the Internacional ADI and Simulation Conference, Finland, 1997

Karsay, 1976 - Stephen I.Karsay "Fundicion com grafito esferoidal I - Producción " Qit-Fer et Titane Inc,Montreal, P.Q.Canada, 1976

Kaspers *et al.*, 1995 - J.T.G.M.Kaspers, L.J.Kikkert, M.C.Leijten, H.Nieswaag "Truck components in ADI " 61st World Foundry Congress, Beijing, 313, 1995

- Katz, 1992 - Seymour Katz "Principles of physical chemistry" ASM Handbook, vol. 15, 1992, 51
- Kazerooni *et al.*, 1997 - R.Kazerooni, A. Nazarboland, R.Elliott "Use of austenitising temperature in control of austempering of an Mn-Mo-Cu alloyed ductile iron" Materials Science and Technology, December 1997, Vol.13, 1007
- Keough, 1991 - John R. Keough "The development, processing and application of austempered ductile iron" AFS World Conference 1991
- Keough *et al.*, 1995 - John R. Keough, W. James Laird, A. D. Godding "Austempering of steel" ASM Handbook, vol. 4, 1995
- Kirgin, 1998 - Kirgin K. H. "Looking forward: ductile iron's roar into the 21st century" Modern Casting, October 1998
- Kitsudou *et al.*, 1989 - Kitsudou T., Okabe T., Fujita K., Nakayama Y. "Effect of graphite morphology on shrinkage cavity formation of spheroidal graphite iron cast in metal mold" ISIJ International, vol. 29, 1989
- Kovacs, 1987 - Bela V. Kovacs "A simple technique to identify various phases in austempered ductile iron" Modern Casting, 34-35, 1987
- Kovacs, 1991 - B.Kovacs "Heat treating of austempered ductile iron" AFS Transactions, 91-75, 281
- Kovacs, 1994 - B.V.Kovacs "On the terminology and structure of ADI" AFS Transactions, 94-83, 417
- Kovacs, 1996 - Bela V. Kovacs "Gefüge und bezeichnungen von bainitischen gubeisen mit kugelgraphit (ADI)" Konstruieren geben 21, n°3, 1996
- Kurz *et al.*, 1989 - W. Kurz and D. J. Fisher "Fundamentals of solidification" Trans Tech Publications 1989, pp 63, 110
- Lacaze *et al.*, 1993 - Jacques Lacaze, Simon Ford, Claire Wilson and Emmanuelle Dubu "Effects of alloying elements upon the eutectoid transformation in as-cast spheroidal graphite cast iron" Scandinavian Journal of Metallurgy, 22, 300-309, 1993
- Lacaze *et al.*, 1994 - Jacques Lacaze, Claire Wilson and Claude Bak "Experimental study of the eutectoid transformation in spheroidal graphite cast iron" Scandinavian Journal of Metallurgy, 23, 151-163, 1993
- Lacaze *et al.*, 1997 - Jacques Lacaze, Aline Boudot, Valérie Gerval, Diar Oquab and Henrique Santos "The role of manganese and copper in the eutectoid transformation of spheroidal

graphite cast iron" Matallurgical and Materials Transactions A, volume 28A, 2015-2025, 1997

Lacaze *et al.*, 1998 - J. Lacaze, M. Castro and G. Lesoult "Solidification of spheroidal graphite cast irons-II. Numerical simulation" Acta mater. vol. 46, N° 3, pp. 997-1010, 1998

Lacaze, 1998 - J. Lacaze "Solidification of spheroidal graphite cast irons: III microsegregation related defects" Acta Mater, vol. 47, N° 14, pp. 3779-3792, 1999

Lerner, 1993 - Y.S.Lerner "Statistical investigation of mechanical properties of permanente mold ductile iron castings" AFS Transactions, 885, 1993

Lerner, 1996 - Yury S.Lerner "Another approach to iron castings: The permanent mold process" Modern Casting, November 1996

Lewensky, 1998 - Lewensky J. A., "Timeline of ductile iron history" Modern Casting, October 1998

Liu *et al.*, 1994 - Liu, Schissler, Munteanu, "Étude de la cinétique de la tranformation au cours du viei - lissement de la fonte GS baimitique entre 360 et 420°C", La Revue De Métallurgie-CIT/Science et Génie de Materiaux, Mai 1994

Loper *et al.*, 1961 - C. R. Loper and R. W. Heine "Graphite formation during solidification of cast iron" AFS Transactions, 1961, 583

Loper, 1985 - Carl R. Loper, JR., "Graphite morphology in cast irons" The Physical Metallurgy of Cast Iron, Proceedings of the Third International Symposium, North-Holland, New York, NY, USA, 1985, 57

Lux *et al.*, 1975 - B. Lux, F. Mollard and I. Minkoff "On the formation of envelopes around graphite in cast iron" The Metallurgy of Cast Iron, Proceedings of the Second International Symposium on the Metallurgy of Cast Iron, 1975, 371

Magalhães, 1986 - António Barbedo de Magalhães "Coulée des fontes en coquille" 53° Congrès Mondial de Fonderie, Prague 7-12 September 1986

Magalhães, 1988 - A Barbedo de Magalhães "Feros fundidos austemperados vazados em coquilha: uma nova tecnologia para a produção de um material recente de muito elevadas características mecânicas" Congresso Ordem dos Engenheiros, 1988

Mallia *et al.*, 1998a - J Mallia, M Grech, R E Smallman "A study on the transformation of austempered ductile iron" Proceedings 11th Congress of the International Federation for Heat Treatment and Surface Finishing and the 4th Heat Treatment Ending Surface Engineering Conference in Europe, organization I.F.T.H. and ASM, vol. 1, 43-52, Florence, October of 98

Mallia *et al.*, 1998b - J Mallia, M Grech, R E Smallman "Effect of Si content on transformation kinetics of austempered ductile iron" Materials Science and Technology, vol. 14, May 1998

Mampaey, 1988 - F.Mampaey "Riserless casting of spheroidal graphite cast iron in rigid moulds" Metallurgical Science and Tecnology, Vol.6/2/1988, 53

McSwain *et al.*, 1975 - R. H.McSwain and C. E. Bates, "Surface and interfacial energy relationships controlling graphite formation in cast iron" The Metallurgy of Cast Iron, Proceedings of the Second International Symposium on the Metallurgy of Cast Iron, 1975, 423

Minkoff *et al.*, 1975 - I Minkoff and B. Lux, "Graphite growth from metallic solution" The Metallurgy of Cast Iron, Proceedings of the Second International Symposium on the Metallurgy of Cast Iron, 1975, 423

Minkoff, 1985 - I Minkoff "The spherulitic growth of graphite" Physical Metallurgy of Cast Iron, Proceedings of the Third International Symposium, North-Holland, New York, NY, USA; 1985

Minkoff, 1986 - I Minkoff "Solidification and cast structure" John Wiley sons Ltd, 34, 193, 201

Miska *et al.*, 1986 - Kurt H. Miska, Ann Arbor "ADI development registers steady progress" Modern Casting, Junho, 1986

Modern Casting, 1995 - Modern Casting "Ductile iron foundries upping profits without increasing tonnage or equipment" Modern Casting, March, 1995

Moore *et al.*, 1985 - D.J.Moore,T.N.Rouns,K.B.Rundman "Structure and mechanical properties of austempered ductile iron" AFS Transactions, 1985, 705

Moore *et al.*, 1987 - Moore, Rouns, Rundman "The relationship between microstructure and tensile properties in austempered ductile irons" AFS Transactions, 112, vol. 1, 1987

Morrogh, 1948 - H. Morrogh "Production of nodular graphite structures in gray cast irons" AFS Transactions, vol. 56, 1948

Munitz *et al.*, 1978 - A. Munitz and I. Minkoff "Determination of the structure of graphite in cast iron from melt analyses" 45 th International Foundry Congress, Budapest, 1978

Narendranath *et al.*, 1995 - C. S. Narendranath and Malur N. Srinivasan "Effect of cooling rate variables on the solidification time and microstructure of permanent mold magnesium-treated iron castings" Jornal of Testings and Evaluation, 1995, 281

Nieswaag *et al.*, 1985 - H.Nieswaag, J.W.Nijhof "Influence of silicon on bainite transformation in ductile iron relation to mechanical properties" Mat.Res.Soc.Symp.Proc., vol. 34, 411, 1985

Nyamekye *et al.*, 1994 - Nyamekye K., Wei S., Askeland D., Voigt R.C., Pischel R.P., Rasmussen W., Ramsay C. "A review of permanent mold coatings and their effect on heat transfer in the mold" AFS Transactions 94-143

Ohide *et al.*, 1994 - Taku Ohide, M.Nili Ahmadabadi, Shingo Kawashima "Application of successive austempering process to spheroidal graphite cast iron produced by in mold process" AFS technical information paper 1994

Onsoien *et al.*, 1999 - .M. I. Onsoien, O. Grong, O. Gundersen, and T. Skaland "A process model for the microstructure evolution in ductile cast iron: Part I, the model" Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 30A, April, 1053-1068, 1999

Owhadi *et al.*, 1997 - A. Owhadi, J. Hedjazi, P.Davami, M.Fazli, J.M.Shabestari "Microsegregation of manganese and silicon in high manganese ductile iron" Materials Science and Technology, October 1997, vol. 13, 813

Patterson *et al.*, 1980 - Patterson W., Doop R. "La fundicion de hierro como material de coquillas" Colada, vol.13, 1980

Peiyue *et al.*, 1985 - Zhu Peiyue, Sha Rozeng, Li Yanxiang "Effect of twin/tilt on the growth of graphite" Physical Metallurgy of Cast Iron, Proceedings of the Third International Symposium, North-Holland, New York, NY, USA, 1985

Pilon K. L., Barstow M. "Practical inoculation principles" Modern Casting, July 1994

Porter *et al.*, 1981 - D. A. Porter, K. E. Easterling "Phase transformations in metals and alloys" Chapman and Hall, 1981, 200, 16

Powell *et al.*, 1998 - J. Powell, R. E. Sherwood "Getting back to basics-the why, what, when & how of inoculation" AFS International Inoculation Conference, Rosemont Illinois, 1998

Ribeiro *et al.*, 1986 - Ribeiro S., Magalhães A. B. "Microestruturas de ferros fundidos nodulares vazados em coquilha, em bruto de vazamento" 7º Congresso Nacional de Fundição, Porto, 1986

Ribeiro, 1988 - Ribeiro C.A. S. "Produção de ferro fundido nodular da classe ISO400-12 em bruto, quando vazada em coquilha" Congresso Ordem dos Engenheiros, 1988

Ribeiro *et al.*, 1989 - Ribeiro S., Magalhães B. "The production of as cast ferritic ductile iron poured into permanent moulds" 56th World Foundry Congress, Dusseldorf, May 1989

Richert *et al.*, 1985 - A. Richert, S. Engler "Solidification morphology of cast irons" Physical Metallurgy of Cast Iron, Proceedings of the Third International Symposium, North-Holland, New York, NY, USA, 1985

Rivera *et al.*, 1999 - G. Rivera, R. Boeri and J. Sikora "Influence of the solidification microstructure on the mechanical properties of ductile iron" Int. J. Cast Metals Res., 1999, 11, 533-538

Rouns *et al.*, 1984 - T. N. Rouns, K.B. Rundman, D. M. Moore "On the structure and properties of austempered ductile cast iron" AFS Transactions, 815- 840, 84-121

Rouns *et al.*, 1987 - T.N.Rounds, K.B.Rundman "Constitution of austempered ductile iron and kinetics of austempering" AFS Transactions, 851-874, 87-116

Rundman *et al.*, 1982 - B. Rundman, R. C. Klug "An X-Ray and metallographic study of an austempered ductile cast iron" AFS Transactions, 499, 1982

Rundman, 1991 - Karl B.Rundman, "Heat treating of ductile irons " ASM Handbook, 1991 – vol. 4, 682

Rundman, 1997 - Karl B. Rundman "Austempered ductile iron - microstructure and mechanical properties" Proceedings of the Internacional ADI and Simulation Conference, Finland, 1997

Rundman, 1998 - Karl B. Rundman "Some observations on the effect of inoculation on the tensile properties of gray and ductile cast iron", AFS International Inoculation Conference, Rosemont Illinois, 1998

Sá, 1999 - Carlos Pinto Moreira de Sá "Caracterização morfológica, microestrutural e microanalítica de materiais por microscopia electrónica de varrimento - SEM - e microanálise por raios X - EPMA - :EDS/WDS" CEMUP, 1999

Salazar *et al.*, 1999 - R. Salazar F., M. Herrera-Trejo, M. Castro, J. Méndez N., J. Torres T., and Méndez N. "Effect of nodule count and cooling rate on as-cast matrix of a Cu-Mo spheroidal graphite" Journal of Materials Engineering and Performance, vol. 8 (3), 325-329, 1999

Salonen, 1997 - Pekka Salonen "Improved noise damping and reduced weight in truck components with kymenite- ADI" Proceedings of the Internacional ADI and Simulation Conference, Finland, 1997

Santos, 1983 - Henrique Santos "Deformação plástica e fractura por tração de um nodular ferrítico" Fundição, Nº157, 1983

Santos, 1988 - Henrique MCM Santos, "Ferros nodulares austemperados – princípios do tratamento térmico e propriedades mecânicas" Congresso Ordem dos Engenheiros, 1988

Santos *et al.*, 1991 - Henrique MCM Santos, Ana MP Pinto, Vitor MG Torres "Cu-Mn ADI : A low cost high performance material" 58 th World Foundry Congress, Krakow, Poland, 1991

Santos *et al.*, 1998 - Henrique Santos, Filomena Viana "Bainitic reaction kinetics determination by quenching dilatometry" Proceedings 11th Congress of the International Federation for Heat Treatment and Surface Finishing and the 4th Heat Treatment Ending Surface Engineering Conference in Europe, organization I.F.T.H. and ASM, vol. 1, 121-130, Florence, October of 98

Santos *et al.*, 2000 - H. M. C. M. Santos, A. M. P. Pinto, M. C. P. L. Jacinto, C. P. M. Sá. "Supporting the model of ductile iron dendritic solidification" Advanced Engineering Materials, 2000, 2, (Nº 8), 514-518

Schissler *et al.*, 1984 - J.M.Schissler, R.Bellocci "SG cast iron-Influence of hot shakeout on the microstructure obtained through varying heat treatments " Third Internacional Symposium on Physical Metallurgy of Cast Iron, Aug 29-31,1984, Stockolm, Sweden.

Schissler, 1985 - J.M.Schissler "Hétérogénéités dans la structure des fontes GS bainitiques" Traitement Thermique, 194-85

Schissler *et al.*, 1985a - J.M.Schissler, C.Bak "Le traitement thermique des fontes G.S. décochées à chaud " Traitement Thermique ,194-85, 27

Schissler *et al.*, 1985b - J.M.Schissler, J.Saverna " The effect of segregation on the formation of austempered ductile iron " J.Heat Treating, vol. 4, Nº.2, December 1985, 167

Schissler *et al.*, 1987 - J.M.Schissler, J.P.Chobaut, P.Brenot "L'austénite dans les fontes à graphite sphéroïdal traitées thermiquement et son rôle dans la résistance à l'usure abrasive de type tangentielle" Traitement Thermique, 215-87, 36

Schissler *et al.*, 1991 - J.M.Schissler, Y.C.Liu, J.P.Chobaut, P.Brenot "Upper bainitic heat treatment of manganese, nickel and copper alloyed S.G. cast irons" AFS World Conference 1991

Schissler *et al.*, 1993 - J.M.Schissler, J.P.Chobaut, J.R.Guridi "Procédé d'obtention de pièces d'usure en fonte G.S. bainitique à haute caractéristiques mécaniques par traitement thermique en four à lits fluidisés" 60Th World Foundry Congress CIATF, September 1993

Sedzimir *et al.*, 1976 - S. Parent Simonin et J. Parisien "Coulée en coquille de la fonte a graphite sphéroïdal" Fonderie 357 - Juin 1976

Shih *et al.*, 1997 - T.-S. Shih, C.-K. Lin, H.-Z. Twan "Mechanical properties of various-section ADIs" AFS Transactions, 367-376, 97- 26

Simonin *et al.*, 1973 - Simonin S. P., Parisien J. "Permanent mold casting of irons: Gray iron and Malleable castings with good machinability in the as cast condition" AFS Transactions 73-45

Stefanescu, 1985 - Stefanescu D.M., Warrick R.J., Jenkins L.R., Chen G., Martinez F. "Influence of the chemical analysis of alloys on the nodule count of ductile iron" AFS Transactions, 85-135

Stefanescu *et al.*, 1986 - Doru M. Stefanescu, Peter A. Curreri, and Michael R. Fiske, "Microstructural variations induced by gravity level during directional solidification of near-eutectic iron-carbon type alloys" Metall.Trans. 17A, 1986, 1121

Stefanescu, 1992a - Doru M. Stefanescu, "Cast iron" ASM Handbook, vol. 15, 1992, 167

Stefanescu, 1992b - Doru M. Stefanescu "Thermodynamic properties of iron-base alloys" ASM Handbook, vol. 15, 1992, 61

Stefanescu, 1996a - D. M. Stefanescu "Cast iron" ASM Handbook, vol. 15, 3ª edição, 168, 1996

Stefanescu, 1996b - Doru M. Stefanescu "Fundamentals of solidification of iron – base alloys and composites", 61st World Foundry Congress, Beijing / China 1995, Technical Forum, 1996 Giesserei - verlag

Subramanian *et al.*, 1985 - S.V. Subramanian S.V; D.A.R. Kay, G.R. Purdy "Graphite morphology control in cast iron" Physical Metallurgy of Cast Iron. Proceedings of the Third International Symposium. North-Holland, New York, NY, USA; 1985

Tartera *et al.*, 1985 - Jordi Tartera, Montserrat Marsal, Julia Simon "Ferro nodular austemperado (ADI) - um novo material para o futuro" Fundição, 1985, 29

Tian *et al.*, 1992 - Huameng Tian and Doru M. Stefanescu "Application of a coloration etching method to the study of microstructures in primary and eutectic solidification in cast iron" Elsevier Science Publishing, 329-333, 1992

Vasudevan *et al.*, 1995 - P.Vasudevan, W.Graham and H.J.Axon "The kinetics of bainite formation in a plain carbon steel" Journal of the Iron and Steel Institute, December 1958

Velde, 1997 - C. A. Van de Velde "The solidification of ductile iron – a new approach" AFS special report, 1997

Velde, 1998 - C. A. Van de Velde "A new approach to the solidification of ductile iron" World symposium on Ductile Iron, AFS/Modern Casting, 1998, 143

Viau *et al.*, 1987 - R.Viau, M.Gagne, R.Thibau "CuNi alloyed austempered ductile irons" AFS Transactions, 1987, 171.1

Voigt *et al.*, 1985 - R.C.Voigt,C.R.Loper Jr "Austempered ductile cast irons – influence of microstructure control" Mat.Res.Soc.Proc., vol. 34, 1985, 377

Voigt, 1989 - R.C.Voigt "Austempered ductile iron- processing and properties" Cast Metals, vol. 2, Number 2, 1989

Voigt *et al.*, 1991 - Robert C.Voigt,Y.H.Lee, Chen-Hui Tu "Use of hardnability data to determine alloy requirements for austempered ductile iron" AFS World Conference, 479-515, 1991

Wetterfall *et al.*, 1972 - S-E. Wetterfall, Fredriksson, Hilbert "Solidification process of nodular cast iron" Journal of The Iron and Steel Institute, May 1972, 162

Yasdani *et al.*, 1999a - S. Yasdani and Elliott "Influence of molybdenum on austempering behaviour of ductile iron Part 4 - austempering behaviour of ductile iron containing 0.45%Mo" Materials Science and Technology, vol. 15, 885-894, August 1999

Yasdani *et al.*, 1999b - S. Yasdani and Elliott "Influence of molybdenum on austempering behaviour of ductile iron Part 4 - austempering behaviour of ductile iron containing 0.45%Mo" Materials Science and Technology, vol. 15, 896-902, August 1999

Yeung *et al.*, 1998 - C. F. Yeung, H. Zhao, and W. B. Lee "The morphology of solidification of thin-section ductile iron castings" Materials Characterization 40:201-208 (1998)

Yeung *et al.*, 1999 - C. F. Yeung, H. Zhao, and W. B. Lee "Effect of homogenisation treatment on segregation of silicon in ferritic ductile irons: a colour metallographic study" Materials Science and technology, July 1999, vol. 15, 733

Zuzanak, 1991 - Zuzanak A. "Contribution to the metal mold interfacial heat transfer" Metallurgical Transactions B, vol. 22B, 1991



FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

BIBLIOTECA



0000051854