UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

ANDERSON JOSÉ SARETTA TOMAZ DA SILVA

Têmpera e Partição em Ferros Fundidos Nodulares

SÃO PAULO

2013

ANDERSON JOSÉ SARETTA TOMAZ DA SILVA

Têmpera e Partição em Ferros Fundidos Nodulares

v.2

Dissertação apresentada ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências do programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Área de concentração: Metalurgia Física

Orientador: Prof. Dr. Hélio Goldenstein

SÃO PAULO

2013

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial desse trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 11 de outubro de 2013.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Silva, Anderson José Saretta Tomaz da
Têmpera e partição em ferros fundidos nodulares / A.J.S. T.
da Silva. -- versão corr. -- São Paulo, 2013.
132 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de
Materiais.

1.Têmpera 2.Ferro fundido nodular 3.Austêmpera I.Univer-
sidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de
Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

Nome: SILVA, Anderson José Saretta Tomaz da

Título: Têmpera e Partição em Ferros Fundidos Nodulares

Dissertação apresentada ao Departamento
de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da
Escola Politécnica da Universidade de São
Paulo, como requisito para obtenção do
título de Mestre em Ciências do programa de
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

.

Aprovado em: _____

Banca Examinadora

Prof. Dr. Hélio Goldenstein

Instituição: EPUSP

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. Wilson Luiz Guessier

Instituição: UDESC

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. Márcio Ferreira Hupalo

Instituição: UEPG

Julgamento: _____ Assinatura: _____

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida, pela inspiração e por edificar minhas conquistas.

Ao Prof. Dr. Hélio Goldenstein pela idéia inicial, orientação, amizade e conhecimentos transmitidos durante o desenvolvimento do mestrado.

Ao Prof. Dr. Wilson Luiz Guesser, pela motivação, apoio, amizade e orientação durante o mestrado e no período em que trabalhamos juntos na Tupy S.A.

Ao Prof. Dr. Márcio Ferreira Hupalo, pela participação na banca examinadora e pelos conhecimentos transmitidos desde a época da graduação.

Ao Prof. Dr. Marcos Flávio de Campos pelo apoio na execução dos ensaios de difração de raios-x.

A Tupy S.A pelo apoio ao desenvolvimento técnico e intelectual de seus colaboradores.

À Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP) pela oportunidade de realização do mestrado

À minha família que é a base sólida que me suporta durante minha vida.

À minha esposa Zuleide Pedroso Tomaz, pelo carinho, apoio e compreensão durante a execução desse trabalho.

Aos técnicos dos laboratórios da Tupy S.A de Mauá e Joinville pelo apoio na execução dos ensaios mecânicos.

Por fim, a todos que de alguma forma contribuíram à execução desse trabalho.

“É melhor expor-se ao fracasso enquanto busca por coisas grandiosas, do que formar fila com os pobres de espírito que nem gozam muito nem sofrem muito, pois vivem numa penumbra cinzenta que não conhece nem vitória nem derrota”

Theodore Roosevelt

RESUMO

SILVA, A. J. S. T. Tratamento Térmico de Têmpera e Partição em Ferros Fundidos Nodulares. 2013. 125 f. Dissertação. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Um novo ciclo de tratamento térmico denominado como têmpera e partição vem sendo desenvolvido em aços com elevados teores de silício, como rota para obtenção de estruturas com frações consideráveis de austenita retida. Essa rota de tratamento térmico consiste em realizar uma têmpera temperaturas intermediárias entre M_s e M_f , seguido de um reaquecimento com manutenção em patamares isotérmicos por certos intervalos de tempo, objetivando estabilizar a austenita remanescente através da partição do carbono a partir da martensita supersaturada. No presente trabalho, duas ligas de ferros fundidos nodulares convencionais, com diferentes teores de silício e manganês, foram submetidas a ciclos de têmpera e partição. As amostras foram austenitizadas a 900°C por duas horas. Uma das ligas foi temperada em óleo a 160°C e a outra a 170°C por 2 minutos. Imediatamente após a têmpera as amostras foram reaquecidas em temperaturas entre 300 e 450°C por intervalos de tempo que variaram entre 2 e 180 minutos. A caracterização microestrutural foi realizada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios x. A caracterização mecânica foi feita através de ensaios de energia absorvida ao impacto, dureza HRC e ensaios de tração. A caracterização microestrutural evidenciou que os ciclos de têmpera e partição são viáveis na obtenção de frações consideráveis de austenita retida nos ferros fundidos nodulares. A caracterização mecânica evidenciou que foi possível obter boas combinações de energia absorvida ao impacto, resistência à tração e alongamento. Em todas as condições testadas é possível perceber uma janela de processo bem definida caracterizada por valores crescentes das propriedades mecânicas nos primeiros minutos do ciclo de partição e que decrescem após certo intervalo de tempo. O conjunto de propriedades mecânicas obtidas através dessa rota de tratamentos térmicos indica que os ferros fundidos nodulares submetidos ao ciclo de têmpera e partição podem se constituir como alternativa tecnológica para aplicações comerciais nas quais os ferros fundidos nodulares austemperados já são materiais consolidados.

Palavras-chave: ferro nodular, têmpera e partição, austenita.

ABSTRACT

SILVA, A. J. S. T. “Quenching & Partitioning” of Ductile Cast Irons. 2013. 125 f. Msc. Thesis - Department of Metallurgical and Materials Engineering, University of São Paulo, São Paulo

A new heat treatment cycle known as quenching and partitioning has been developed in commercial steel alloys containing silicon as a way to obtain structures with controlled fractions of retained austenite. This heat treatment cycle consists in performing a quenching in temperatures between M_s and M_f , followed by a reheating with isothermal holding by different time intervals. The aim of this cycle is to achieve the austenite stabilization by diffusion of carbon from the supersaturated plates of martensite. In this work, two conventional ductile cast iron alloys, with two different contents of silicon and manganese were heat-treated in quenching and partitioning cycle. The samples were austenitized at 900 °C for two hours, followed by quenching in oil at 160 °C and 170 °C for two minutes. Immediately after quenching, the samples were reheated at temperatures between 300 and 450 °C for time intervals between 2 and 180 minutes. The microstructural characterization was performed using electronic microscopy (SEM) and x-ray diffraction. The mechanical characterization was performed using impact tests, hardness and tensile strength tests. The microstructural characterization showed that the cycles of quenching and partitioning are viable to obtain considerable fractions of retained austenite in nodular cast by this heat treatment route. The mechanical characterization showed that it was possible to obtain good combinations of energy absorbed in the impact, tensile strength and elongation. In all tested conditions was possible to perceive a well-defined process window characterized by increasing values of mechanical properties in the first minutes of the partitioning step, and decrease after certain time intervals. The set of mechanical properties obtained by this route of heat treatments indicates that nodular cast iron subjected to tempering and partitioning cycle can be constituted as an alternative technology for commercial applications in which austempered ductile irons are already consolidated materials.

Key words: Ductile iron, quenching and partitioning, austenite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Diagrama de Fases do Sistema Fe-C.....	22
Figura 2 -	Esquema de crescimento da grafita pelos planos basais e prismáticos.....	24
Figura 3 -	Esquema de crescimento das células eutéticas.....	25
Figura 4 -	Gradiente de composição química entre o núcleo e o contorno das células eutéticas.....	26
Figura 5 -	Diagrama de %C versus %Si apresentando o intervalo ótimo para obtenção do ferro fundido nodular.....	27
Figura 6 -	Representação esquemática das reações eutetóide estável e metaestável.....	28
Figura 7 -	Representação do efeito de concentração de tensões promovido pelas partículas de grafita na matriz metálica (a) grafita nodular (b) grafita lamelar (1)	29
Figura 8 -	Efeito do percentual de grafita nodular nas propriedades mecânicas dos ferros fundidos nodulares.....	30
Figura 9 -	Propriedades mecânicas dos ferros fundidos nodulares em função de diferentes frações de grafita nodular e perlita.....	31
Figura 10 -	Mapa de propriedades mecânicas dos ferros fundidos nodulares de diferentes matrizes.....	31
Figura 11 -	Curvas de energia absorvida x temperatura para ferros nodulares com diferentes estruturas de matriz.....	34
Figura 12 -	Influência do espaçamento entre os nódulos de grafita e a tenacidade à fratura de um ferro nodular de matriz ferrítica.....	35

Figura 13 -	Efeito do número de nódulos na energia absorvida ao impacto de ferros nodulares ferríticos em altas e baixas temperaturas.....	37
Figura 14 -	Influência do número de nódulos na tenacidade à fratura de ferros fundidos nodulares de matriz perlítica.....	38
Figura 15 -	Relação entre tenacidade à fratura e resistência da matriz para diferentes classes de ferros fundidos nodulares.....	39
Figura 16 -	Tenacidade à fratura em função da temperatura de austêmpera de ferros nodulares austemperados ligados e não ligados.....	40
Figura 17 -	Representação esquemática das morfologias de bainita superior e inferior.....	42
Figura 18 -	Ciclo esquemático do tratamento de austêmpera em ferros fundidos nodulares.....	45
Figura 19 -	Cinética das transformações na austêmpera dos ferros fundidos nodulares.....	46
Figura 20 -	Braço de suspensão utilizado em veículo de passeio.....	48
Figura 21 -	Conjunto de engrenagens de um motor diesel da Cummins.....	49
Figura 22 -	Dentes de escavação fabricados em ADI.....	50
Figura 23 -	Comparativo de resistência e ductilidade entre diferentes classes de ferros fundidos nodulares.....	50
Figura 24 -	Diagrama comparativo entre custo por unidade de limite de escoamento para diferentes tipos de materiais.....	52
Figura 25 -	Ciclo esquemático do tratamento térmico de têmpera e partição.....	53
Figura 26 -	Representação esquemática do conceito de deformação de Bain.....	55

Figura 27 - Representação esquemática da teoria fenomenológica da formação da martensita.....	56
Figura 28 - Morfologias de martensita em função do %C em solução.....	56
Figura 29 - Dureza da Martensita em função do %C em solução segundo diversos autores.....	58
Figura 30 - Resistência mecânica da martensita em função do %C em solução segundo diversos autores.....	59
Figura 31 - Imagens de campo claro e campo escuro mostrando a presença de finas lâminas de austenita dispostas entre as placas de martensita.....	60
Figura 32 - Fração volumétrica %C dissolvidos na austenita.....	61
Figura 33 - Mapeamento do %C dissolvido na microestrutura em aço submetido ao ciclo de têmpera e partição.....	62
Figura 34 - Limites de resistência escoamento de aço ligado ao Mn, Al, Si e P submetidos ao tratamento de têmpera e partição.....	63
Figura 35 - Alongamento de aço ligado ao Mn, Al, Si e P submetidos ao tratamento de têmpera e partição.....	64
Figura 36 - Comparativos de propriedades entre materiais de engenharia. Martensítico (M), Duplex (DP), TRIP e Têmpera e Partição (Q&P)	64
Figura 37 - Frações volumétricas de austenita e %C em solução em ferros nodulares submetidos ao ciclo de têmpera e partição.....	66
Figura 38 - Dimensões dos corpos de prova tipo “blocos Y” e representação esquemática da secção da área útil.....	68
Figura 39 - Impressão da tela de resultados obtido através do software Thermocalc.....	70

Figura 40 -	Matriz de tratamentos térmicos empregados nesse estudo.....	72
Figura 41 -	Dimensões dos corpos de prova sem entalhe utilizados para os ensaios de energia absorvida ao impacto.....	74
Figura 42 -	Dimensões dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração.....	75
Figura 43 -	Frações volumétricas de austenita retida obtidas em todas as condições de TT empregadas na liga 1.....	80
Figura 44 -	Teores de carbono dissolvidos na austenita em todas as condições de TT empregadas na liga 1.....	81
Figura 45 -	Frações volumétricas de austenita retida obtidas em todas as condições de TT empregadas na liga 2.....	82
Figura 46 -	Teores de carbono dissolvidos na austenita em todas as condições de TT empregadas na liga 2.....	83
Figura 47 -	Comparativos de Austenita retida entre as ligas 1 e 2, particionadas a 300 °C.....	83
Figura 48 -	Comparativos de Austenita retida entre as ligas 1 e 2, particionadas a 375 °C.....	84
Figura 49 -	Comparativos de Austenita retida entre as ligas 1 e 2, particionadas a 450 °C.....	84
Figura 50 -	Imagens de amostras da liga 1, particionadas a 300 °C, 375 °C e 450 °C, por 2 minutos.....	86
Figura 51 -	Imagens de amostras da liga 1, particionadas a 300 °C, 375 °C e 450 °C, por 20 minutos.....	87
Figura 52 -	Imagens de amostras da liga 1, particionadas a 300 °C, 375 °C e 450 °C, por 60 minutos.....	88

Figura 53 -	Imagens de amostras da liga 1, particionadas a 300 °C, 375 °C e 450 °C, por 120 minutos.....	89
Figura 54 -	Imagens de amostras da liga 2, particionadas a 300 °C, 375 °C e 450 °C, por 2 minutos.....	90
Figura 55 -	Imagens de amostras da liga 2, particionadas a 300 °C, 375 °C e 450 °C, por 20 minutos.....	91
Figura 56 -	Imagens de amostras da liga 2, particionadas a 300 °C, 375 °C e 450 °C, por 60 minutos.....	92
Figura 57 -	Imagens de amostras da liga 2, particionadas a 300 °C, 375 °C e 450 °C, por 120 minutos.....	93
Figura 58 -	Representação esquemática das fases presentes: MAC (Martensita de alto carbono), AF (Ausferrita), MP (Martensita particionada)	95
Figura 59 -	Espectro de composição química obtida através de EDS nas proximidades do nódulo de grafita.....	97
Figura 60 -	Espectro de composição química obtida através de EDS nas regiões intercelulares.....	98
Figura 61 -	Energia absorvida ao impacto da liga 1, particionada a 300 °C.....	101
Figura 62 -	Energia absorvida ao impacto da liga 1, particionada a 375 °C.....	102
Figura 63 -	Energia absorvida ao impacto da liga 1, particionada a 450 °C.....	102
Figura 64 -	Energia absorvida ao impacto da liga 2, particionada a 300 °C.....	103
Figura 65 -	Energia absorvida ao impacto da liga 2, particionada a 375 °C.....	104
Figura 66 -	Energia absorvida ao impacto da liga 2, particionada a 450 °C.....	104
Figura 67 -	Comparativo de Energia Absorvida entre diferentes condições de partição empregadas à liga 1.....	105

Figura 68 - Comparativo de Energia Absorvida entre diferentes condições de partição empregadas à liga 2.....	106
Figura 69 - Evolução da dureza HRC ao longo do tempo de TT para a liga 1.....	109
Figura 70 - Evolução da dureza HRC ao longo do tempo de TT para a liga 2.....	109
Figura 71 - Limites de escoamento, resistência e alongamento da liga 1, particionada a 300 °C.....	112
Figura 72 - Limites de escoamento, resistência e alongamento da liga 1, particionada a 375 °C.....	113
Figura 73 - Limites de escoamento, resistência e alongamento da liga 1, particionada a 450 °C.....	113
Figura 74 - Limites de escoamento, resistência e alongamento da liga 2, particionada a 300 °C.....	114
Figura 75 - Limites de escoamento, resistência e alongamento da liga 2, particionada a 375 °C.....	115
Figura 76 - Limites de escoamento, resistência e alongamento da liga 2, particionada a 450 °C.....	115
Figura 77 - Diagrama de Limite de Resistência X Energia absorvida para o ADI e nodulares temperados e particionados.....	119
Figura 78 - Diagrama de Limite de Resistência X Alongamento comparando o ADI com os nodulares temperados e particionados.....	120

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Classificação dos ferros fundidos nodulares austemperados conforme norma ASTM 897 M 1990.....	51
Tabela 2	Composição química das ligas utilizadas no estudo.....	68
Tabela 3	Composições químicas da austenita a 900 °C.....	70
Tabela 4	Parâmetros de rede de austenita obtidos na liga 1.....	78
Tabela 5	Parâmetros de rede de austenita obtidos na liga 2.....	79
Tabela 6	Frações de austenita e %C em solução na liga 1.....	79
Tabela 7	Frações de austenita e %C em solução na liga 2.....	80
Tabela 8	Composição química teórica da austenita a 900 °C.....	98
Tabela 9	Valores de energia absorvida ao impacto da liga 1.....	100
Tabela 10	Valores de energia absorvida ao impacto da liga 2.....	100
Tabela 11	Valores de dureza obtidas na liga 1.....	107
Tabela 12	Valores de dureza obtidas na liga 2.....	108
Tabela 13	Propriedades de resistência da liga 1.....	111
Tabela 14	Propriedades de resistência da liga 2.....	111
Tabela 15	Caracterização mecânica completa da liga 1.....	117
Tabela 16	Caracterização mecânica completa da liga 2.....	118

LISTA DE SIGLAS

EPUSP	Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
AFS	American Foundry Society
BCIRA	British Cast Iron Research Association
NBR	Norma Brasileira
ADI	Austempered Ductile Iron
SAE	Society of Automotive Engineers
ASTM	American Society for Testing and Materials
CFC	Cúbica de Faces Centradas
CCC	Cúbica de Corpo Centrado
TCC	Tetragonal de Corpo Centrado
ATP	Atom Probe Tomography
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy

LISTA DE SÍMBOLOS

°C	Grau Celsius
γ	Austenita
α	Ferrita
M_s	Martensite Start
M_f	Martensite Finish
J	Joule
Å	Angstrom
t	Tempo

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	20
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	22
2.1 Ferros Fundidos Nodulares.....	22
2.1.2 Solidificação dos Ferros Fundidos Nodulares.....	23
2.1.3 Transformações no Estado Sólido.....	28
2.1.4 Propriedades Mecânicas dos Ferros Fundidos Nodulares.....	29
2.1.4.1 Comportamento Tensão X Deformação.....	29
2.1.4.2 Energia Absorvida ao Impacto e Transição Dúctil-Frágil.....	32
2.1.4.3 Tenacidade a Fratura dos Ferros Fundidos Nodulares.....	35
2.2 Ferro Fundido Nodular Austemperado.....	40
2.2.1 Transformação Bainítica.....	41
2.2.2 Transformações Durante a Austêmpera dos Ferros Nodulares.....	44
2.2.3 Importância Tecnológica do Ferro Fundido Nodular Austemperado....	43
2.3 Tratamento Térmico de Têmpera e Partição.....	52
2.3.1 Transformação Martensítica.....	54
2.3.2 Partição Térmica entre a Martensita e a Austenita.....	59
2.3.3 Propriedades Mecânicas da Têmpera e Partição.....	62
2.3.4 Têmpera e Partição em Ferros Fundidos Nodulares.....	65
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	67
3.1 Seleção da Composição Química das Ligas Utilizadas.....	67
3.2 Seleção das Condições de Tratamento Térmico.....	69
3.3 Execução dos Tratamentos Térmicos.....	72
3.4 Execução dos Ensaios Mecânicos.....	73
3.5 Caracterização Microestrutural.....	75
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	77
4.1 Caracterização Microestrutural.....	77
4.1.1 Caracterização da microestrutura no estado bruto de fundição.....	77
4.1.2 Difração de Raios-x.....	78
4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	85
4.2 Caracterização Mecânica.....	99
4.2.1 Energia Absorvida ao Impacto.....	100

4.2.2	Ensaaios de Dureza.....	107
4.2.3	Ensaaios de Tração.....	110
4.3	Discussão dos Resultados.....	116
4.3	Questionamentos e Sugestões para Trabalhos Futuros.....	123
5.	CONCLUSÕES.....	125
	REFERENCIAS.....	127

1 INTRODUÇÃO

A primeira divulgação formal da descoberta do ferro fundido nodular foi em um congresso da American Foundry Society (AFS) no ano de 1948, onde Henton Morrogh (BCIRA) apresentou um novo ferro fundido hipereutético de grafita no formato esferoidal obtido pela adição de cério no metal líquido. A partir desse momento nascia o ferro fundido nodular. Esta classe de ferros fundidos foi desenvolvida e aperfeiçoada ao longo dos anos, consolidando-se como um importante material de engenharia para utilização em aplicações que necessitem de elevada resistência mecânica com boa ductilidade, constituindo-se hoje como a classe de ferros fundidos que oferece, no estado bruto de fundição, os maiores valores de resistência. A microestrutura bruta de fundição é formada por nódulos de grafita em meio a uma matriz metálica constituída por misturas de ferrita e perlita. Esses materiais conseguem obter limites de resistência variando entre 400 e 700 MPa, com alongamento variando entre 2 e 22%, de acordo com a norma brasileira NBR 6916/1981.

O tratamento térmico conhecido como austêmpera, começou a ser empregado em aços na década de 30. Estudos conduzidos por Edgar Bain e seus colaboradores apontaram a existência de um novo microconstituente obtido através dessa rota de tratamentos térmicos, constituído por uma combinação de carbonetos finamente dispersos ao longo de agulhas de ferrita embebidas em uma matriz austenítica. O novo microconstituente recebeu o nome de bainita, em homenagem ao seu descobridor. Este novo constituinte apresentava valores de dureza semelhante à de aços temperados, sem decréscimo acentuado de tenacidade. A partir da década de 70 a austêmpera passou também a ser utilizada nos ferros fundidos nodulares criando uma classe de materiais conhecida como ADI (de Austempered Ductile Iron). Nessa classe de ferros fundidos tratados termicamente é possível obter valores de resistência muito superiores em relação às classes perlíticas, mantendo um bom alongamento. Ao contrário dos aços, a bainita dos ferros fundidos nodulares apresenta a ferrita acicular isenta da dispersão de carbonetos. Essa diferença se deve ao elevado teor de silício que é característico dos ferros fundidos e que suprime a formação desses constituintes.

Nos últimos anos um novo conceito de tratamento térmico, identificado por têmpera e partição, vem sendo estudado como alternativa ao desenvolvimento de aços multifásicos com controle da fração volumétrica da austenita retida, que é estabilizada através do fenômeno da partição do carbono proveniente da martensita. Diferentemente dos materiais bainíticos em que ocorre a nucleação de novos compostos a partir da matriz austenítica, na têmpera e partição a austenita já existente é estabilizada através da partição do carbono proveniente da martensita. A estrutura final é composta de austenita de alto carbono que se torna estável na temperatura ambiente e martensita de baixo carbono, com baixa dureza e boa tenacidade.

O trabalho descrito a seguir buscou desenvolver conhecimentos sobre o comportamento de ferros fundidos nodulares submetidos ao ciclo de têmpera e partição. Os objetivos principais desse trabalho são identificar a existência de uma janela de processo para aplicação desse tratamento nos ferros fundidos nodulares através de caracterização microestrutural, utilizando microscopia eletrônica de varredura e difração de raios x, bem como caracterização mecânica, utilizando ensaios de energia absorvida ao impacto, resistência a tração e dureza. Espera-se desenvolver uma classe de ferros fundidos nodulares tratados termicamente que possa ser alternativa tecnológica em aplicações nas quais os ferros fundidos nodulares austemperados sejam materiais consolidados. As menores temperaturas utilizadas na têmpera em relação à austêmpera podem possibilitar a utilização de banho de óleo ao invés de banho de sais podendo tornar essa classe de materiais como uma alternativa de menor custo.

São raras às menções a respeito da aplicação desse tratamento térmico em ferros fundidos nodulares disponíveis nas bases de dados científicas e nenhuma publicação foi encontrada nos portais acadêmicos. É provável que esse trate-se do primeiro trabalho sistemático no Brasil de aplicação dessa rota de tratamento térmico em ferros fundidos nodulares.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Ferros Fundidos Nodulares.

Os ferros fundidos são ligas ternárias do sistema Fe-C-Si, contendo também teores de manganês, enxofre e fósforo. Essa classe de ferros fundidos, pode ainda apresentar elementos de liga diversos que são adicionados de modo a obter o conjunto de propriedades desejado. São ligas que apresentam solidificação constituída de uma fase pró-eutética (austenita ou grafita) e que se completa com uma solidificação eutética (austenita + grafita ou austenita + carbonetos) (1). A figura 1 apresenta o diagrama de fases do sistema Fe-C no qual é possível visualizar as temperaturas de formação das fases em função dos diferentes teores de carbono

Figura 1 - Diagrama de fases do sistema Fe-C (2)

Nesta classe de ferros fundidos a grafita se apresenta na forma de nódulos ou esferoides no estado bruto de fundição. A obtenção dessa morfologia de grafita ocorre em decorrência da adição de certos elementos químicos, sendo o magnésio e o cério os mais comuns (2,3). O fato da grafita se apresentar na forma de nódulos promove aos ferros fundidos nodulares bons valores resistência com elevada ductilidade. Classes de matriz ferrítica apresentam valores de resistência de 380 a 450 Mpa associados a valores de alongamento de 10 a 22%, enquanto que em matrizes perlíticas o limite de resistência pode chegar até 900 Mpa com alongamento de até 2%.

Em função da ótima combinação de propriedades mecânicas essa classe de materiais tem encontrado espaço crescente em aplicações tecnológicas, substituindo componentes produzidos em ferros fundidos cinzentos e maleáveis, bem como em aços fundidos e forjados. As aplicações mais comuns dessa classe de materiais incluem girabrequins, eixos de comando de válvulas, carcaças em geral, pontes de eixos, peças de suspensão e suportes de freio, todos para indústria automotiva. Componentes hidráulicos bem como engrenagens também possuem o ferro fundido nodular como material de fabricação comum. Classes especiais como as ligadas ao Si e Mo são aplicadas em coletores de exaustão e turbo compressores em função de sua ótima resistência mecânica e à fadiga térmica. (1)

1.2 A Solidificação dos Ferros Fundidos Nodulares

A grafita tem estrutura hexagonal e na solidificação pode crescer na direção dos planos basais ou prismáticos, assumindo respectivamente a forma de esferas ou de lamelas. A direção do crescimento dependerá da composição química e condições de processamento do metal líquido. Elementos tenso ativos como o oxigênio e o enxofre tendem a ser adsorvidos nos planos prismáticos da célula unitária da grafita, reduzindo assim sua energia interfacial, favorecendo portanto o crescimento nessas direções e assim resultando na formação de morfologias lamelares. Em ferros fundidos puros a grafita tenderia a crescer na forma nodular, porém os elevados teores

de impurezas (como enxofre e oxigênio) impedem que essa tendência natural de crescimento ocorra. A utilização de magnésio no tratamento do metal líquido reduz os teores de oxigênio e enxofre, permitindo que ocorra o crescimento no sentido dos planos basais, alterando assim a morfologia de crescimento da grafita. Diante disso é possível afirmar que o magnésio é um dos elementos mais importantes na fabricação de ferros fundidos nodulares (1). Na figura 2 é possível visualizar de forma esquemática os mecanismos de crescimento da grafita na direção dos planos basais ou prismáticos.

Figura 2 – Esquema de crescimento da grafita pelos planos basais ou prismáticos. (4)

A solidificação se inicia com a formação de dendritas de austenita, se a composição for hipoeutética, ou com a formação de grafita primária se a composição for hipereutética. Conforme há o decréscimo de temperatura, a reação eutética se inicia com a formação de dendritas de austenita relativamente pobres em carbono, fazendo com que o líquido restante se torne mais rico em carbono em função da rejeição desse elemento pelas dendritas de austenita em formação. Após um determinado superesfriamento abaixo da temperatura de equilíbrio do eutético estável, começam a se formar nódulos de grafita no seio do líquido residual que a esta

altura se encontra saturado de carbono. Os nódulos de grafita formados a partir do líquido são posteriormente encapsulados pelos braços das dendritas de austenita, formando um invólucro composto por nódulos de grafita envoltos em austenita. Esse conjunto recebe a denominação de célula eutética. As células eutéticas continuam crescendo até que todo o calor latente de solidificação seja liberado, finalizando a solidificação. O constituinte eutético dos ferros fundidos nodulares é, portanto, do tipo divorciado. Isso significa que a cristalização das fases grafita e austenita ocorre em momentos distintos, ao contrário dos ferros fundidos com grafita no formato lamelar em que o crescimento do eutético ocorre de forma cooperativa (3). A figura 3 apresenta de forma esquemática os mecanismos de formação e crescimento das células eutéticas durante a solidificação dos ferros fundidos nodulares.

Figura 3 – Esquema de crescimento das células eutéticas (5)

Conforme as células eutéticas vão crescendo ocorrerá a redistribuição dos solutos entre as fases já sólidas e os líquidos remanescentes, em função dos diferentes coeficientes de partição dos elementos químicos presentes na composição da liga. Alguns deles tendem a permanecer na fase sólida e outros tendem a ser rejeitados para a fase líquida. Elementos como silício, níquel e cobre segregam para o sólido e tendem a apresentar maiores concentrações nas proximidades dos nódulos de grafita, enquanto que elementos como enxofre, cromo, manganês e molibdênio são rejeitados pelas dendritas de austenita em crescimento apresentando portanto maior concentração nas últimas regiões a solidificar. Dessa forma, as regiões de

interface entre células eutéticas (últimas a solidificar) sempre apresentarão maiores frações desses últimos elementos (5). A figura 4 apresenta de forma esquemática os gradientes de composição química para alguns elementos comparando as regiões de núcleo e de contorno das células eutéticas.

Figura 4 – Gradiente de composição química entre o núcleo e o contorno das células eutéticas (6)

A obtenção de ferros fundidos nodulares de boa qualidade deve obedecer a rigorosos parâmetros de fabricação. A seleção correta das faixas de carbono e silício é primordial para otimização das propriedades mecânicas e obtenção de componentes com boa sanidade. O diagrama de Henderson, apresentado na figura 5, apresenta o intervalo de teores de carbono e silício mais adequados para obtenção de material otimizado.

Figura 5 – Diagrama de %C versus %Si, apresentando o intervalo ótimo para obtenção do ferro fundido nodular (7)

A inoculação é uma técnica que consiste na adição de ferro ligas ricas em silício, contendo teores residuais de elementos como alumínio, cálcio, bário, zircônio, estrôncio, dentre outros, que visa fornecer substratos que facilitem o processo de nucleação de grafita, diminuindo a tendência à formação de carbonetos durante a solidificação. A inoculação aumenta o número de nódulos distribuindo melhor a segregação dos elementos químicos que se concentram nas regiões intercelulares. Auxilia também na redução da tendência a ocorrência de rechupes durante a contração de solidificação, melhora a usinabilidade do fundido pois minimiza a tendência a formação de carbonetos eutéticos e de segregação, além de favorecer a obtenção de estruturas e propriedades homogêneas em peças de diferentes espessuras (8).

2.1.3 Transformações no Estado Sólido.

Em temperaturas da ordem de 720°C ocorre a reação eutetóide que pode ocorrer de forma estável ou metaestável. Na reação eutetóide estável, a porção de austenita obtida após a solidificação será decomposta em ferrita e mais grafita, se a reação for metaestável haverá decomposição da austenita de forma cooperativa, com a formação de lamelas alternadas de ferrita e cementita, resultando em uma matriz de perlita. (1). Os dois esquemas de decomposição eutetóide seguem representados na figura 6.

Figura 6 – Representação esquemática das reações eutetóide estável e metaestável (9)

A estrutura da matriz pode ser modificada por tratamentos térmicos. Os tratamentos mais comuns são o recozimento, que visa à obtenção de matrizes totalmente ferríticas e a normalização, que tem por objetivo aumentar a fração volumétrica de perlita. Os ferros fundidos nodulares também podem ser temperados e revenidos, para obtenção de estruturas martensíticas de elevada dureza, resistência

mecânica e resistência à fadiga. Podem também sofrer têmpera superficial, para obter superfícies martensíticas com alta resistência ao desgaste, e por último, podem ser austemperados obtendo-se estruturas bainíticas que podem aliar elevada resistência mecânica com elevada ductilidade e tenacidade. (3)

2.1.4 Propriedades Mecânicas dos Ferros Fundidos Nodulares

2.1.4.1 Comportamento Tensão X Deformação.

Do ponto de vista de propriedades mecânicas, a presença da grafita pode ser entendida como uma descontinuidade na matriz metálica, exercendo um efeito de concentração de tensões. A intensidade da concentração de tensões está intimamente relacionada com a morfologia da grafita. Dessa forma, grafitas no formato de lamelas concentram elevadas tensões nas extremidades por conta do elevado efeito de entalhe imposto à matriz metálica. Isso explica o fato dos ferros fundidos cinzentos possuírem propriedades mecânicas inferiores em relação aos nodulares (1). Na figura 7 é possível observar a dependência entre a morfologia da grafita e o fator de concentração de tensões impostas à matriz metálica.

Figura 7 - Representação do efeito de concentração de tensões promovido pelas partículas de grafita na matriz metálica (a) grafita nodular (b) grafita lamelar. (1)

Todas as propriedades físicas e mecânicas são dependentes da existência total ou substancial de grafita no formato esferoidal, e qualquer desvio na proporção de grafita neste formato produzirá desvios nestas propriedades. A rigor, a resistência mecânica e a ductilidade decrescem à medida que a fração de grafita nodular diminui. O grau de nodularização é um parâmetro utilizado para quantificar o percentual de grafitas no formato esferoidal. Maiores valores correspondem a maiores frações de grafitas na forma de nódulos (2). A figura 8 deixa explícito que maiores proporções de grafita no formato esferoidal conseguem produzir maiores valores de limite de resistência, alongamento e resistência à fadiga.

Figura 8 - Efeito do percentual de grafita nodular em algumas propriedades mecânicas de um ferro fundido nodular. (2)

A exemplo da morfologia da grafita, a composição de fases da matriz metálica também produz efeito acentuado nas propriedades mecânicas. Dessa forma esse é o principal fator que determina as propriedades mecânicas das diferentes classes de ferros fundidos nodulares. No estado bruto de fundição a matriz será constituída por porções variáveis de ferrita e perlita. Conforme a quantidade de perlita aumenta, aumentará também a resistência mecânica, com prejuízo de ductilidade (2). As figuras

9 e 10 mostram a dependência da composição de fases da matriz metálica com as propriedades mecânicas.

Figura 9 – Propriedades mecânicas dos ferros fundidos nodulares em função de diferentes proporções de grafita nodular e perlita (2)

Figura 10 – Mapa de propriedades mecânicas de ferros fundidos nodulares com diferentes matrizes (2)

2.1.4.2 Energia Absorvida ao Impacto e Transição Dúctil – Frágil

O ensaio de impacto é uma boa ferramenta para caracterizar a energia absorvida no patamar dúctil e para identificar a temperatura de transição para o patamar frágil. Esses ensaios funcionam como bons indicativos para fornecer uma noção da tenacidade à fratura dos materiais (1)

Segundo Guessser (10), os ferros fundidos nodulares podem apresentar modos de fratura distintos. Fratura dúctil, acompanhada de grande deformação da matriz metálica, com elevada absorção de energia. Fratura por clivagem ou transgranular, caracterizada pela propagação das trincas de fratura pelo interior dos grãos da matriz, acompanhada de pouca ou nenhuma deformação plástica. Além de fratura intergranular, caracterizada pela separação da interface entre os grãos. O modo dúctil de fratura, associado à intensa deformação plástica da matriz, acontecerá em condições onde a movimentação de discordâncias é favorecida, como baixa densidade inicial de discordâncias, alta temperatura, baixa dureza da matriz e poucas interfaces para diminuir o livre caminho para a movimentação de discordâncias. Dessa forma, dentre todas as classes de ferros fundidos nodulares os de matrizes ferríticas fornecem os mais elevados valores de energia absorvida ao impacto. De maneira análoga, quando a deformação plástica é dificultada o modo de fratura pode passar de dúctil para transgranular. Os ferros fundidos nodulares que apresentam matrizes de maior dureza (perlita, martensita ou bainita) tendem a apresentar fratura por clivagem. O autor cita também que em ferros fundidos nodulares de alta resistência, a nucleação da trinca de clivagem tende a ocorrer em regiões intercelulares, inclusões, carbonetos, martensita, grafitas degeneradas ou microrrechupes. A respeito da fratura intergranular, Guessser comenta que em se tratando de um mecanismo de fratura frágil que em geral se processa muito rapidamente, pouco se conhece sobre os pontos específicos de nucleação das trincas. Os efeitos principais aparentemente estão relacionados à contaminação de contornos de grão por diversos elementos químicos, em especial por fósforo, cuja segregação para contornos de grão é particularmente incentivada por exposições a temperaturas em torno de 450°C.(10)

Toktas e seus colaboradores (11) estudaram o efeito de diferentes estruturas da matriz metálica na energia absorvida ao impacto e na curva de transição dúctil-frágil de ferros fundidos nodulares, cujos resultados seguem apresentados na figura 8. Os autores concluíram que a energia absorvida ao impacto de todas as estruturas decresce com a diminuição da temperatura do material. A estrutura que apresentou maiores valores de energia absorvida foi a predominantemente ferrítica, confirmando o exposto por Guessser (10). Por outro lado, os piores valores de energia absorvida foram obtidos pela matriz de ausferrita formada em temperaturas mais elevadas.

A ausferrita trata-se de uma microestrutura composta por uma mistura de ferrita acicular e austenita retida, obtida através do tratamento térmico de austêmpera nos ferros fundidos nodulares. Acrescendo-se os teores de perlita na microestrutura, a energia absorvida ao impacto decresce de maneira significativa, bem como a transição dúctil-frágil ocorre em temperaturas mais elevadas. Os autores comentam também que a baixa energia absorvida ao impacto apresentada pelas matrizes compostas de martensita revenida em baixas temperaturas se deve à presença de austenita residual não estabilizada, que pode se transformar em martensita frágil nas temperaturas sub-zero. Temperaturas de austêmpera mais elevadas tendem a produzir maiores valores de energia absorvida ao impacto por conta das maiores frações de austenita retida que costumam ser obtidas nessas condições (1), no estudo em questão, os baixos valores de energia absorvida da ausferrita formada em maiores temperaturas é explicada pelos autores do ponto de vista de composição química, em a adição de cobre e níquel aumentou a ductilidade da ausferrita inferior por conta da consequente maior fração de austenita obtida ao final do tratamento térmico obtida através da adição desses elementos químicos (11).

A figura 11 apresenta as curvas de energia absorvida versus temperatura de ensaio para ferros fundidos nodulares com diferentes matrizes metálicas. Nessas curvas é possível visualizar que independentemente da matriz metálica, os ferros fundidos nodulares apresentam transição dúctil-frágil bem definida, e que as classes ferríticas conseguem produzir os maiores valores de energia absorvida, tanto no patamar dúctil como no frágil.

Figura 11 - Curvas de energia absorvida ao impacto versus temperatura para ferros nodulares com diferentes estruturas de matriz. (11)

2.1.4.3 Tenacidade à Fratura de Ferros Fundidos Nodulares

Conforme ilustrado no capítulo anterior, a grafita nos ferros fundidos atua como uma descontinuidade da matriz metálica e o seu formato exerce grande influência no fator de concentração de tensões imposta à matriz. Dessa forma, ferros fundidos com grafita nodular apresentam maiores valores de tenacidade à fratura do que ferros fundidos com grafita vermicular e lamelar.

Nos ferros fundidos nodulares de matriz ferrítica em maiores temperaturas, percebe-se que a tenacidade à fratura aumenta à medida que reduz o número de nódulos (12). Este comportamento está relacionado com o acréscimo da energia necessária para deformar a matriz entre um nódulo e outro, que é tão maior quanto maior for o espaçamento entre eles. A figura 12 apresenta a redução na tenacidade a fratura (integral J) observada em ferros fundidos nodulares com menores distâncias entre os nódulos de grafita (λ)

Figura 12 – Influência do espaçamento entre os nódulos de grafita na tenacidade à fratura de um ferro nodular de matriz ferrítica (12)

Comportamento contrário é observado na tenacidade à fratura de ferros fundidos nodulares de matrizes ferríticas em baixas temperatura, nos quais a tenacidade à fratura aumenta à medida que ocorre acréscimo no número de nódulos. Este comportamento é decorrente do arredondamento que ocorre na ponta da trinca em propagação, com consequente dissipação de energia cada vez que um nódulo de grafita é encontrado (13). Apesar do aparente efeito prejudicial na tenacidade a fratura em baixas temperaturas, maiores números de nódulos auxiliam na distribuição da segregação originária do processo de solidificação, minimizando a ocorrência de constituintes intercelulares indesejáveis que também apresentam efeito prejudicial a tenacidade do material, portanto a seleção do número de nódulos do material deve ser realizada levando em conta esses critérios.

Evidências experimentais do comportamento descrito acima foram observadas por Vatauvuk e seus colaboradores (14) estudando o efeito do número de nódulos na fratura de ferros fundidos nodulares em diferentes temperaturas. A figura 10 apresenta os resultados obtidos nas diferentes condições utilizadas no estudo, sendo L = ferro fundido nodular com 230 a 300 nódulos/mm², H = ferro fundido nodular com 350 a 480 nódulos/mm², V = ferro fundido vermicular, LTR = ferro fundido nodular L temperado e revenido e HTR = ferro fundido nodular H temperado e revenido.

Em maiores temperaturas, onde o processo de deformação plástica é favorecido, o processo de iniciação e propagação de trincas ocorre pelo crescimento de microcavidades entre os nódulos de grafita em função da deformação plástica da matriz metálica. Essas microcavidades se unem umas às outras gerando micro trincas que se unem à trinca principal deflagrando o processo de fratura. Sendo assim, maiores números de nódulos vão favorecer esse mecanismo, por conta do maior número de sítios para nucleação dessas microcavidades e pela facilidade de coalescimento em função das menores distâncias entre elas. Por outro lado, em menores temperaturas, condição na qual a clivagem é favorecida, os nódulos atuam de forma a retardar a propagação das trincas por conta da dissipação de energia que ocorre sempre que a trinca encontra um nódulo ou uma partícula de grafita secundária. Esse comportamento também foi confirmado pelas amostras com grafitização secundária que nas temperaturas sub-zero apresentaram os maiores valores de energia absorvida ao impacto.

A figura 13 apresenta os resultados obtidos pelos autores, na qual fica evidente que os materiais que apresentaram menores valores de energia em maiores temperaturas foram aqueles com elevados números de nódulos, seguidos pelos materiais com dispersão de partículas de grafita secundária obtidas através do revenimento. Em temperaturas sub-zero, as amostras com grafitização secundária apresentaram os maiores valores de energia absorvida ao impacto, confirmando o efeito benéfico de um maior número de nódulos à tenacidade do material nessas condições de temperatura.

Figura 13 - Efeito do número de nódulos na energia absorvida ao impacto de ferros nodulares ferríticos em altas e baixas temperaturas (14)

A exemplo do efeito obtido em nodulares ferríticos em baixas temperaturas, em ferros fundidos nodulares de matriz perlítica, nos quais ocorre fratura por clivagem, constata-se aumento da tenacidade à fratura com o aumento do número de nódulos, conforme pode ser visualizado na figura 14. Este comportamento também pode ser explicado pelo arredondamento constante da ponta da trinca em propagação, ao

encontrar um nódulo de grafita. Além desse fator, ferros fundidos com maiores números de nódulos tendem a distribuir melhor a segregação de elementos químicos minimizando a formação de microconstituintes intercelulares. Outro ponto que pode ser destacado é que um maior número de nódulos favorece a redução de tamanho das colônias de perlita, criando mais interfaces que dificultam a propagação das trincas, por conta da necessidade constante da mudança do plano de clivagem da trinca em propagação. (15)

A figura 15 apresenta uma correlação entre a tenacidade a fratura versus limite de resistência do material para ferros fundidos nodulares de diferentes matrizes. Pela análise desse gráfico, pode-se afirmar que, de maneira geral, a tenacidade à fratura decresce conforme aumenta a resistência da matriz. Dessa forma, matrizes de austenita irão apresentar os mais altos valores de tenacidade à fratura em função da elevada capacidade de deformação dessa fase. Na sequência as matrizes ferríticas conseguem valores de tenacidade mais baixos para uma mesma gama de valores de resistência em comparação com a austenita. Conforme aumenta a fração de fases de maior resistência como perlita, bainita ou martensita os valores de tenacidade a fratura decrescem de modo considerável. Esse comportamento ocorre por conta da menor capacidade de deformação e absorção de energia de fratura decorrente da presença dessas fases mais resistentes (1).

Figura 14 - Influência no número de nódulos na tenacidade à fratura em ferro fundido nodular de matriz perlítica (16)

Figura 15 - Relação entre tenacidade à fratura e resistência mecânica de ferros nodulares com diferentes matrizes. (17)

Ferros fundidos nodulares austemperados, ligados ao níquel e ao molibdênio apresentam maiores valores de tenacidade à fratura em relação a nodulares austemperados não ligados. Este efeito está relacionado à maior fração volumétrica de austenita presente na estrutura da matriz, devido ao efeito estabilizador dessa fase promovido pelo níquel e pelo molibdênio (18). A adição destes elementos retarda a cinética da formação de ferrita bainítica durante as transformações de austêmpera, proporcionando frações mais elevadas de austenita na microestrutura final. (19)

A figura 16 mostra os maiores valores de tenacidade à fratura dos ferros fundidos nodulares austemperados ligados em relação aos não ligados. Percebe-se também que maiores temperaturas de austêmpera tendem a produzir maiores valores de tenacidade à fratura. Segundo Rao & Putatunda (20) este efeito também está relacionado com a maior fração volumétrica de austenita que normalmente é obtida utilizando temperaturas de austêmpera mais elevadas. Por outro lado, se essas temperaturas forem demasiadamente elevadas, pode ocorrer redução da tenacidade à fratura se houver a precipitação de carbonetos do segundo estágio da reação bainítica. (21)

Figura 16 - Tenacidade à fratura em função da temperatura de austêmpera de nodulares austemperados ligado ao Ni e Mo e não ligados. (20)

2.2 Ferro Fundido Nodular Austemperado.

Nos ferros fundidos nodulares, a microestrutura obtida pelas transformações isotérmicas nos patamares de temperatura da reação bainítica, consiste em ferrita acicular isenta de carbonetos em uma matriz de austenita residual saturada por átomos de carbono. Alguns pesquisadores utilizam o nome de ausferrita para diferenciá-la da bainita dos aços. A ausência de carbonetos na bainita dos ferros nodulares se deve principalmente ao alto teor de silício que é característico dos ferros fundidos, fator que dificulta a precipitação desses carbonetos típicos da bainita. (22)

O termo ADI de *Austempered Ductile Iron* é um termo amplamente empregado para designar essa classe de materiais.

2.2.1 Transformação Bainítica

Goldenstein (23) comenta que desde o início do século passado era de conhecimento da comunidade metalúrgica que o diagrama Fe-C apresentava uma reação eutetóide caracterizada pela decomposição da austenita em ferrita + cementita de forma cooperativa, originando o microconstituente denominado perlita. Segundo o autor sabia-se também que após a têmpera da austenita e posterior tratamento térmico de revenimento em baixas temperaturas, era possível decompor a martensita formada na têmpera em ferrita e cementita. Diante desse conceito a ideia natural nos trabalhos da época era que a austenita resfriada rapidamente (fora do campo de formação de perlita) transformava-se primeiro em martensita decompondo-se posteriormente e dando origem às diferentes estruturas de ferrita mais carbonetos. Partindo desse princípio, algumas nomenclaturas como "sorbita" e "trostita" foram criadas para designar diferentes morfologias de agregados finos de ferrita e cementita.

Estudos conduzidos por diversos autores na década de 20 mostraram através de estudos da decomposição isotérmica da austenita em temperaturas intermediárias aos campos de formação da perlita e da martensita, que estes agregados finos de ferrita e cementita podiam formar-se diretamente a partir da austenita. Estudos metalográficos realizados nas amostras submetidas aos ciclos de tratamentos isotérmicos conseguiram distinguir de forma bastante clara as diferenças entre os produtos de alta temperatura (perlita e ferrita) e de baixa temperatura (martensita) e os produtos das temperaturas intermediárias, de morfologia acicular e contendo carbonetos dispersos em uma matriz ferrítica. Estes últimos passaram a ser denominados de bainita em homenagem a Edgard Bain, que foi um dos principais estudiosos que trabalharam nesta descoberta.

Atualmente sabe-se que quando um aço carbono sofre tratamento isotérmico em temperaturas abaixo de 550°C, os produtos obtidos são agregados de ferrita e carbonetos, não lamelares, formados pela decomposição eutetóide da austenita de forma não cooperativa, diferentemente do mecanismo com o qual ocorre a formação da perlita. Morfologicamente é possível identificar dois produtos distintos. O primeiro deles, formado em temperaturas mais elevadas (entre 550°C e 350 °C) é chamado de bainita superior, e apresenta-se como feixes de ripas de ferrita (plaquetas estreitas),

nucleadas em contornos de grão, isentas de precipitação interna de carbonetos e com carbonetos precipitados entre as ripas. Como a solubilidade do carbono na ferrita é baixa, para que o crescimento das plaquetas de ferrita seja possível é necessário que haja a difusão do carbono entre a ferrita em crescimento e a austenita adjacente. Assim a austenita entre as ripas de ferrita se enriquece com carbono fazendo com que depois de certo tempo de tratamento isotérmico ocorra a precipitação de carbonetos, nucleados heterogeneamente na interface ferrita/austenita (23).

Por outro lado, a bainita formada abaixo de 350°C recebe a denominação de bainita inferior e caracteriza-se por plaquetas finas de ferrita com precipitação interna de finos carbonetos, ocorrendo isoladamente e nucleando tanto nos contornos como no interior dos grãos.

Na bainita superior a observação por MET (Microscopia Eletrônica de Transmissão) revela que as ripas de ferrita são formadas por subunidades, em forma de ripas mais finas (da ordem de 0,5 μ m). Em uma mesma ripa, estas subunidades tem todas a mesma orientação cristalográfica permitindo que coalesçam no decorrer da transformação, possibilitando o crescimento das ripas de ferrita e deixando uma subestrutura de discordâncias (contornos de pequeno ângulo) como única evidencia de sua prévia existência. A figura 17 apresenta de forma esquemática as morfologias das bainita inferior e superior.

Figura 17 - Representação esquemática das morfologias de bainitas superior e inferior. (24)

Em cada feixe as ripas nucleiam com variantes cristalográficas distintas que permitem minimizar a energia elástica de deformação devida à transformação. Graças a estas diferenças de relações cristalográficas entre os feixes de ferrita, que produzem deformações elásticas com componentes que se anulam, as ripas são elasticamente acopladas entre si. (25). Na bainita inferior as subunidades apresentam-se, na forma de pequenas plaquetas, com dimensões aproximadas de 30 X 40 X 200 μm , nucleadas lado a lado, a partir de uma espinha comum da ferrita. Observações através de MET apontam que as subunidades de ferrita possuem interfaces paralelas às fileiras de carbonetos; ou seja, os carbonetos precipitam nas interfaces entre as subunidades. (25)

Por outro lado, não existe consenso entre os principais pesquisadores de bainita sobre a natureza da reação e mecanismo de formação desse microconstituente. Um debate científico vem sendo travado há mais de meio século, no qual existem duas teorias opostas. A primeira teoria defende que a formação das subunidades ocorre através de cisalhamento da estrutura cristalina, sem difusão de átomos, de forma similar a transformação martensítica. O crescimento das agulhas de ferrita ocorreria de forma descontínua através da formação e movimentação através de saltos das subunidades de ferrita. A supersaturação seria eliminada posteriormente através da formação dos carbonetos. A microestrutura final seria formada por agulhas de ferrita formadas de forma displaciva e carbonetos formados de forma difusional. A segunda teoria afirma que a transformação ocorreria de forma totalmente difusional, onde as subunidades de ferrita nucleiam e crescem através de migração de degraus através de difusão em um mecanismo semelhante ao da formação da ferrita de Widmanstätten. (24)

Controvérsias a parte é consenso que na presença de certos elementos químicos substitucionais, tais como silício e manganês, a transformação bainítica pode ser interrompida por longos intervalos de tempo. Esse fenômeno é denominado de *estase* ou precipitação interrompida, caracterizando-se pela ausência temporária de precipitação de carbonetos, coexistindo apenas a ferrita acicular e a austenita enriquecida por carbono. Esse fenômeno se deve a dificuldade de difusão do carbono imposta por esses elementos substitucionais. (24)

O fenômeno da *estase* é utilizado tecnologicamente na produção do ferro fundido nodular austemperado. Essa classe de ferros fundidos faz uso do fenômeno da precipitação interrompida obtida principalmente em função do elevado %Si que é

característico dos ferros fundidos, para obter uma microestrutura final composta de ferrita bainítica isenta de carbonetos em meio a uma matriz de austenita termicamente estável. A estabilização da austenita é obtida em função da partição do carbono entre a ferrita bainítica e a austenita adjacente. Esta estrutura apresenta uma interessante combinação de valores de resistência e tenacidade, superior a qualquer outra estrutura obtida em ferros fundidos (24)

2.2.2 Transformações Durante a Austêmpera dos Ferros Fundidos Nodulares

Conforme discutido no capítulo anterior, em algumas condições específicas, a transformação bainítica pode apresentar o fenômeno da *estase* ou precipitação interrompida (24). É comum nas literaturas existentes sobre o ADI, referenciar que as transformações durante a austêmpera dos ferros nodulares possuem dois estágios. O primeiro deles é caracterizado pela nucleação e crescimento da ferrita acicular a partir da austenita, com consequente partição do carbono que possibilita a estabilização da austenita adjacente às agulhas de ferrita. O segundo estágio consiste na precipitação de mais ferrita bainítica e carbonetos a partir da austenita de alto carbono. Abaixo segue representação esquemática das etapas das reações bainíticas nos ferros nodulares.

Durante a austêmpera dos ferros fundidos nodulares, as transformações se iniciam com a nucleação da ferrita acicular nos contornos dos grãos austeníticos e próximo aos nódulos de grafita. O crescimento da ferrita acicular ocasiona partição do carbono proveniente das agulhas de ferrita em formação, promovendo o enriquecimento da austenita. À medida que ocorre a saturação de carbono na austenita a formação de novas placas de ferrita é inibida fazendo com que as transformações cessem momentaneamente, delimitando o final do primeiro estágio. O alto teor de silício promove o fenômeno da estase, retardando a precipitação de carbonetos, que é característica do segundo estágio da reação. (26)

À medida que a austenita vai enriquecendo com o carbono proveniente da ferrita que está nucleando, a temperatura de início de transformação martensítica decresce até chegar a temperaturas inferiores à temperatura ambiente tornando a austenita de alto carbono obtida no tratamento de austêmpera termicamente estável. Portanto a estrutura obtida ao final do primeiro estágio da reação é constituída de ferrita acicular e austenita saturada de carbono termicamente estável, denominada pelas literaturas de fundição como ausferrita. (27).

O segundo estágio da reação se inicia com a precipitação de carbonetos a partir da austenita de alto carbono, preferencialmente nas regiões com os maiores teores em solução. Este fenômeno ocorre porque com a manutenção da temperatura de austêmpera por tempos mais prolongados, a austenita tem a possibilidade de diminuir sua energia livre pela rejeição de carbono, induzindo a precipitação de carbonetos. Se a temperatura for mantida por tempos demasiadamente prolongados, a austenita de alto carbono tende a desaparecer por completo, transformando-se em bainita, que é um constituinte indesejável nos ferros fundidos nodulares austemperados pois os carbonetos promovem um prejuízo à tenacidade (28). A figura 18 apresenta de forma esquemática um ciclo típico do tratamento térmico empregado no processo austêmpera.

Figura 18 - Ciclo esquemático do tratamento de austêmpera nos ferros fundidos nodulares (29)

Figura 19 – Cinética das transformações de austêmpera nos ferros fundidos nodulares. (30)

Na figura 19 é possível visualizar a cinética das reações ocorridas durante a austêmpera. No estágio inicial, a medida que aumenta a fração volumétrica de ferrita acicular, aumenta também a fração de austenita retida, que está sendo estabilizada graças à difusão do carbono proveniente da ferrita em formação. Após determinado intervalo de tempo a fração de austenita passa a decrescer com novo acréscimo na fração de ferrita. Esse comportamento ocorre em função do segundo estágio das reações de austêmpera em que a austenita de alto carbono obtida no primeiro estágio da reação passa a se transformar em ferrita e carbonetos.

Em termos de comportamento mecânico, a ausferrita apresenta as melhores combinações de propriedades como: ductilidade, tenacidade e resistência dentre todas as classes de ferros fundidos. A ausferrita é formada em uma ampla faixa de temperatura e a exemplo da bainita dos aços, possui diferentes morfologias de acordo com a temperatura na qual ela é formada. A ausferrita formada em temperaturas mais altas, possui elevada resistência com excelente ductilidade, enquanto que ausferrita obtida em baixas temperaturas, resulta em estruturas com resistência mecânica e resistência ao desgaste superiores, porém com ductilidade reduzida (22).

O conceito de janela de processos é bastante utilizado no processo de fabricação de ferros fundidos nodulares austemperados e consiste no intervalo de tempos em que é possível obter propriedades mecânicas ótimas para determinada temperatura de austêmpera (31). Se o tempo de manutenção à temperatura de austêmpera for muito curto, é possível que certa porção de austenita não seja suficientemente enriquecida com carbono a ponto de alcançar estabilidade térmica. Dessa forma, essa fase irá se transformar em martensita durante o resfriamento à temperatura ambiente, com prejuízo a tenacidade do material. Por outro lado se o tempo for demasiadamente longo, o segundo estágio da reação bainítica será alcançado, no qual a austenita supersaturada em carbono passará a se decompor em carbonetos. Esse fenômeno também provoca redução da tenacidade do material. Dessa forma, para cada temperatura de austêmpera empregada existe um intervalo de tempo de manutenção a essa temperatura capaz de produzir propriedades ótimas. Tempos excessivos ou insuficientes fragilizam o material. De um modo geral, temperaturas mais elevadas produzem uma janela de processo mais estreita, pois a taxa de difusão é acelerada, acelerando também a cinética das transformações decorrentes do tratamento térmico. (31)

2.2.3 Importância Tecnológica do Ferro Fundido Nodular Austemperado

O ferro fundido nodular austemperado começou a ser produzido em escala industrial partir da década de 80, ao se perceber a possibilidade de aplicá-lo em substituição aos aços forjados, graças à sua elevada resistência mecânica com pequeno prejuízo de ductilidade (32).

As aplicações do ADI são ilimitadas em virtude das diversas propriedades mecânicas disponíveis, conseguidas através da seleção adequada dos parâmetros de tratamento térmico. O desenvolvimento do ADI amplia o campo de utilização dos ferros fundidos nodulares para aplicações que exijam maior resistência mecânica, possibilitando a sua competição com materiais como aços forjados, cementados, temperados e revenidos (33). Uma das vantagens técnicas obtidas com o ADI se relaciona à sua menor densidade e custo de fabricação em relação aos aços forjados

e tratados termicamente, além de apresentar maior capacidade de amortecimento de vibrações em função da presença dos nódulos de grafita (34). Por se tratar de um material obtido através de fundição, o processo de manufatura permite a obtenção de geometrias complexas de forma mais simples em relação a outros processos de fabricação.

Na indústria automotiva, o ADI pode tem sido aplicado em componentes de suspensão, eixos de comando de válvulas, engrenagens em geral, suportes de motor, carcaças de diferencial e cubos de roda; tanto em maquinário pesado, como tratores e caminhões, como em veículos leves (33). A figura 20 apresenta um componente de suspensão automotiva produzida em ADI e a figura 21 apresenta um conjunto de engrenagens de um motor Cummins, no qual o ADI foi empregado em substituição a um aço SAE 1022 com consequente redução de 30% no custo de fabricação (35).

Figura 20 – Braço de suspensão utilizado em veículo de passeio (34)

Figura 21 - Conjunto de engrenagens de um motor diesel da Cummins (30)

Componentes fabricados em ADI apresentam maior resistência ao desgaste, particularmente em condições de falha de lubrificação. Essa performance é atribuída à presença dos nódulos de grafita que também atuam como redutor do coeficiente de atrito. (22). Os maquinários agrícolas e equipamentos de construção civil são beneficiados pela resistência ao desgaste combinada com a tenacidade à fratura elevada(28). A figura 22 apresenta um conjunto de dentes de escavação produzidos em ADI em função da elevada resistência ao desgaste com boa tenacidade promovida por esse material.

As principais vantagens técnicas de se utilizar o ADI, como material de construção de componentes em substituição aos aços, são a menor densidade, maior resistência à abrasão, maior condutividade térmica e maior amortecimento de vibrações. Do ponto de vista financeiro o ADI, também é bastante atraente em função de custo de manufatura ser inferior ao dos aços (27).

Na figura 23, podem ser comparadas às propriedades de resistência à tração e de alongamento do ADI com diferentes tipos de ferros fundidos nodulares

Figura 22 – Dentes de escavação fabricados em ADI. (36)

Figura 23 - Comparação entre resistência mecânica e ductilidade entre as diferentes classes de ferros fundidos nodulares (26)

A tabela 1 apresenta a classificação dos ferros fundidos nodulares austemperados de acordo com a norma ASTM A 897/1990 em função das propriedades de tração, dureza e energia absorvida ao impacto

Tabela 1 – Classificação dos ferros fundidos nodulares austemperados segundo a norma ASTM 897M, (1990) EUA

Classes	Propriedades Mecânicas				
	LR (MPa)	LE (MPa)	A (%)	EAI (J)	Dureza (HB)
1	850	550	10	100	269-321
2	1050	700	7	80	302-363
3	1200	850	4	60	341-444
4	1400	1100	1	35	368-477
5	1600	1300	-	-	444-555

O ADI é um material bastante adequado quando se deseja reduzir em mais de 10% os pesos de componentes automotivos devido ao menor índice peso/resistência em comparação com ligas de alumínio, ferros nodulares convencionais e aços forjados ou tratados termicamente (33). Para a fabricação de componentes típicos o ADI custa 20% menos por unidade de peso do que aços e ligas de alumínio. Quando é utilizado o índice unidade de custo/unidade de limite de escoamento, as vantagens econômicas do ADI ficam bem visíveis, conforme ilustra a figura 24 (dados da América do Norte na década de 90) (37)

Figura 24 - Diagrama comparativo entre materiais de engenharia utilizando o índice custo/limite de escoamento. (37)

2.3 Tratamento Térmico de Têmpera e Partição.

Um novo conceito de tratamento térmico, denominado têmpera e partição, vem sendo estudado nos últimos anos como alternativa ao desenvolvimento de aços multifásicos contendo frações volumétricas de austenita retida enriquecida pelo fenômeno da partição térmica do carbono proveniente da martensita (38). Essa nova rota de tratamentos térmicos envolve a transformação parcial da austenita em martensita, através do resfriamento rápido até uma temperatura de têmpera selecionada cuidadosamente (entre M_s e M_f), seguido de um tratamento de partição térmica, cujo objetivo é o transporte do carbono a partir da martensita supersaturada para a austenita não transformada. A supersaturação de carbono promove a estabilização térmica da austenita permitindo que essa fração de austenita fique estável até a temperatura ambiente (38). A figura 25 apresenta esquematicamente um

ciclo típico de têmpera e partição usualmente utilizado em aços contendo manganês, alumínio e silício.

Figura 25 – Ciclo esquemático do tratamento de têmpera e partição (38)

Segundo Edmonds (39) o emprego de microestruturas martensíticas contendo quantidades controladas de austenita enriquecida de carbono é uma nova rota de obtenção de aços de elevada tenacidade através de tratamentos térmicos fora do equilíbrio. Estes estudos se baseiam em desenvolvimentos anteriores de aços contendo estruturas bainíticas livre de carbonetos, nas quais a adição de silício atua de modo a suprimir a precipitação de carbonetos durante o revenimento. O conceito utilizado na têmpera e partição abrange a obtenção de estruturas aciculares de martensita que são protegidas dos efeitos fragilizantes promovidos pela supersaturação de carbono, o qual é particionado para as frações de austenita remanescente atuando como um estabilizante químico dessas estruturas. Essa nova rota oferece a elevada resistência das estruturas martensíticas aliada à elevada ductilidade da austenita estabilizada pelo elevado teor de carbono em solução.

2.3.1 Transformação Martensítica

O nome martensita passou a ser utilizado no início do século XX como denominação exclusiva da microestrutura de elevada dureza que era obtida através da têmpera dos aços. Essa terminologia foi criada para homenagear o metalurgista alemão Adolf Martens que foi um dos pioneiros da metalografia no início do mesmo século. Com o passar do tempo o termo “martensítica” passou a ser utilizado como definição da natureza de algumas transformações de fase, as quais ceramistas e geólogos, estudando sistemas não metálicos, chamavam de displacivas. Essas transformações são caracterizadas por ocorrer através de movimentos coordenados de muitos átomos ao mesmo tempo, em ausência de difusão. Nos dias atuais o termo “transformação martensítica” é bem aceito por vários segmentos da ciência dos materiais, denominando toda a transformação displaciva, ou seja, com movimentos coordenados de átomos em ausência de difusão, independentemente que a composição do material, sua estrutura cristalina e as propriedades obtidas sejam completamente diferentes daquelas obtidas na martensita dos aços. (40). De maneira análoga, a martensita dos aços é obtida por conta de uma transformação displaciva obtida através de resfriamento rápido da austenita em que não há tempo suficiente para permitir a redistribuição do carbono. Dessa forma, a martensita é uma fase supersaturada, pois retém o mesmo teor de carbono dissolvido na austenita existente antes da transformação.

O carbono dissolvido nos interstícios da rede cristalina da austenita (estrutura CFC) apresentará uma distribuição preferencial em função do tamanho desses interstícios e da quantidade de átomos de ferro mais próximos que este soluto precisará deslocar para caber nesta posição. Tanto na estrutura CFC como na CCC as posições intersticiais preferencialmente ocupadas pelo carbono são as octaédricas, porém somente uma família de planos cristalográficos preferencialmente ocupados por carbono é comum a essas duas estruturas. A transformação da austenita para a martensita ocorre sem redistribuição de carbono fazendo com que esse elemento fique preso em planos não preferenciais na nova fase, tendo que deslocar os átomos de ferro para “caber” nessas posições. Dessa forma, a obtenção da estrutura martensítica ocorre por conta da manutenção de todo o carbono em solução na nova

fase, que promove uma transformação de estrutura CFC para TCC (tetragonal de corpo centrado), ou seja, a distribuição aleatória do carbono apresentada na austenita é preservada na martensita, mesmo esta não sendo a distribuição preferencial para a nova fase. Como consequência da movimentação dos átomos de ferro na formação da estrutura TCC, ocorre um acréscimo de comprimento na direção c obtendo com isso uma célula de corpo centrado alongada. A ocorrência da transformação da célula CFC para TCC e o rearranjo de toda a rede é explicada por um conceito denominado “deformação de Bain” e pela manutenção de um plano invariante que garante a continuidade da rede cristalina. Segundo o conceito proposto por Bain, para que essa transformação ocorra haverá uma compressão de 17% na direção $[0\ 0\ 1]$ e um alongamento de 12% no plano $(0\ 0\ 1)$

Na figura 26 é possível perceber a combinação da deformação de Bain nos eixos w , x , y e z da célula unitária de austenita com a rotação desta célula que se faz necessária para a manutenção de um plano invariante (sem deformação). A manutenção desse plano invariante, por sua vez, é fundamental para a manutenção da continuidade da rede cristalina. Fisicamente este fenômeno é possível pela formação de maclas de deformação ou pelo escorregamento de planos cristalográficos através da movimentação de discordâncias.

Figura 26 – Representação esquemática do conceito proposto por Bain (40)

Figura 27 – Representação esquemática da teoria fenomenológica da formação da martensita (40)

Conforme apresentado na figura 27, a martensita pode assumir morfologias distintas em função do teor de carbono em solução. Em teores de carbono mais elevados ela assumirá a forma de placas e em menores teores sua morfologia se apresentará em forma de ripas. Existe ainda um intervalo de %C em que ocorrerá uma mistura das duas morfologias. A figura 28 apresenta as faixas de %C em que cada tipo de morfologia predomina

Figura 28 – Morfologias de martensita em função do %C em solução (40)

As unidades de martensita em forma de ripas tendem a ser bastante refinadas, mantendo o caráter acicular comum da martensita. Uma importante característica microestrutural dessa estrutura é o alinhamento paralelo de várias ripas tomando uma extensa área do grão austenítico que lhe deu origem. Essas regiões de alinhamento paralelo costumam ser referenciados como pacotes de ripas, que se separam dos demais pacotes por contornos de baixo ângulo. A estrutura interna das ripas de martensita é composta por uma altíssima densidade de discordâncias, sendo frequentemente referenciada como martensita escorregada por conta do escorregamento entre planos cristalográficos que ocorre durante sua formação.

Aumentando o teor de carbono a martensita passa a se apresentar na forma de placas que apresentam maclas de deformação em sua estrutura interna, formadas por conta da maior restrição imposta à estrutura cristalina da austenita. Essa morfologia é frequentemente referenciada como martensita maclada.

A martensita é um constituinte de elevada resistência mecânica e alta dureza, sendo portanto bastante frágil. É de conhecimento que é direta a relação entre a dureza da martensita e o percentual de carbono dissolvido. Este acréscimo de dureza está relacionado com um acréscimo na tetragonalidade da martensita que por sua vez promove um maior nível de distorções na rede cristalina dificultando a movimentação de discordâncias. A alta densidade de discordâncias da martensita (de 10^{12} a 10^{13} cm de discordâncias/cm³) também é um fator que exerce papel fundamental no acréscimo da dureza. A figura 29 apresenta um diagrama de dureza versus teor de carbono segundo estudos de diversos autores. Nesse diagrama é possível perceber que para teores de carbono de até 0,6% a dureza aumenta de forma praticamente linear. (40)

A figura 30 apresenta um diagrama de limites de resistência e escoamento versus o teor de carbono em solução. Em relação à resistência mecânica pode-se afirmar que em teores de carbono da ordem de 0,1% há um nível de resistência bastante inferior do que em teores compreendidos entre 0,2 e 0,5%. Esta redução nos níveis de resistência está relacionada com a obtenção de regiões não tetragonais em função da baixa saturação de carbono obtida após a têmpera que impossibilita a obtenção de maiores frações de estrutura tetragonal. Baixos teores de carbono em solução também permitem que ocorra o rearranjo dos átomos de carbono durante a

têmpera favorecendo a obtenção de regiões com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (40).

Figura 29 – Dureza da martensita em função do %C segundo diversos autores (40)

Em aplicações tecnológicas raramente se utilizam estruturas martensíticas no estado simplesmente temperado. Costuma-se realizar um tratamento de revenimento para melhorar a tenacidade do material e reduzir sua fragilidade. Este fenômeno de acréscimo de tenacidade está relacionado com o rearranjo dos átomos de carbono que reduz a tetragonalidade da martensita e consequentemente o nível de distorções da rede bem como a densidade de discordâncias dessa estrutura. (35)

Figura 30 – Resistência mecânica da martensita em função do %C segundo diversos autores (40)

2.3.2 Partição Térmica do Carbono entre a Martensita e a Austenita

A partição difusional do carbono entre a ferrita e a austenita durante transformações que ocorrem em altas temperaturas é relativamente bem entendida. Estas reações são frequentemente referenciadas como transformações reconstrutivas, porque os movimentos difusionais dos átomos são acompanhados por mudanças na estrutura cristalina entre CCC e CFC. (41). Por outro lado, a migração do carbono a partir da martensita para a austenita remanescente após as transformações da têmpera ainda é pouco compreendida, sendo frequentemente considerada no contexto da precipitação de carbonetos durante o revenimento (42).

Segundo Clarke e seus colaboradores (42) existem evidências experimentais que confirmam a existência de partição de carbono entre os filmes de austenita contidos ao redor das agulhas de martensita. Esse fenômeno de partição pode ocorrer

ao longo do resfriamento durante a têmpera, ou através da manutenção isotérmica após a transformação martensítica. Nos tratamentos térmicos de têmperas convencionais, o processo de partição de carbono entre a martensita e a austenita retida é geralmente ignorado, principalmente devido à supersaturação ser eliminada por processos competitivos, sendo o mais comum deles a precipitação de carbonetos durante o tratamento de revenido. No processo de têmpera e partição a supersaturação de carbono na martensita temperada é utilizada para estabilizar a austenita não transformada. Esse fenômeno só vai ser possível existindo austenita antes e depois da têmpera e uma vez que a precipitação de carbonetos durante o tratamento isotérmico seja de fato suprimida. Se essas condições forem satisfeitas, é possível obter uma austenita enriquecida em carbono proveniente da martensita que se torna estável à temperatura ambiente.

Estudos conduzidos por Moor (43) utilizando microscopia eletrônica de transmissão em aços ligados ao manganês, alumínio e silício evidenciaram a viabilidade de obtenção de austenita retida em meio à martensita através dos ciclos de têmpera e partição. As imagens de campo escuro (Figura 31b) apresentam a reflexão das lamínas de austenita retida ao final dos tratamentos e confirmam que a estrutura final é composta de finas lâminas de austenita dispostas entre as placas de martensita.

Figura 31 - a) imagem de campo claro e b) imagem de campo escuro mostrando a reflexão das lâminas de austenita. (43)

A figura 32 apresenta os resultados de estudos conduzidos por Clarke e seus colaboradores (42) em aços ligados ao alumínio, silício e manganês, evidenciando a viabilidade de obtenção de frações de austenita enriquecida com carbono e sua dependência com os parâmetros de tratamento térmico do ciclo de têmpera e partição.

Figura 32 - a) fração volumétrica de austenita b) percentual de carbono dissolvido na austenita. (42)

A figura 33 apresenta resultados de uma técnica de tomografia de sonda de átomos utilizada para criar um mapa da distribuição do carbono na microestrutura submetida ao tratamento de têmpera e partição. As regiões saturadas de pontos vermelhos representam as regiões ricas em carbono, possivelmente constituídas por austenita retida, e as regiões com menor saturação representam as regiões de martensita particionada com baixo teor de carbono. Na mesma figura é possível visualizar um diagrama da distribuição média de carbono ao longo da microestrutura determinado através de difração de raios-x. Segundo os autores as regiões identificadas como “M” podem ser as regiões de martensita de baixo carbono, bem como as regiões identificadas por “ γ ou M fresh” podem ser constituídas ou por austenita retida ou por martensita fresca, formada no resfriamento entre as temperaturas de partição e ambiente (44).

Figura 33 - Mapeamentos de distribuição de carbono na estrutura de um aço submetido a um ciclo de têmpera e partição. (44)

2.3.3 Propriedades Mecânicas de Aços Temperados e Particionados

A introdução de aços com estruturas aciculares em mercados de elevados volumes e novas aplicações potenciais tem emergido nos últimos tempos com o desenvolvimento de materiais contendo bainita ou martensita com ausência de carbonetos além de frações volumétricas significativas de austenita retida. Esta nova família de aços com estruturas aciculares tem revelado propriedades de interesse para uma ampla gama de aplicações incluindo aquelas com elevados níveis de carregamento (38). Tanto a supressão de carbonetos quanto a retenção de austenita estável atua de forma a melhorar a tenacidade dos aços. Esse conceito é contrário ao utilizado nos processos convencionais de têmpera e revenido, em que a fração volumétrica de austenita remanescente é decomposta em carbonetos, estabilizando a microestrutura. A austenita possui estrutura cristalina cúbica de faces centradas que promove elevada ductilidade durante processos de deformação subsequentes ao tratamento térmico, atuando potencialmente como um amortecedor da propagação de trincas e consequentemente aumentando a tenacidade do material ou

alternativamente permitindo o fenômeno da transformação por deformação que aumenta a ductilidade e conformabilidade. (38)

Estudos conduzidos por Moor e seus colaboradores em aços ligados ao manganês, silício, alumínio e fósforo (43) permitiram a obtenção de combinações de limites de resistência/alongamento de 800 MPa/25% até 1000 MPa/10%, indicando que o ciclo de têmpera e partição é viável para obtenção de aços de elevada resistência com alta ductilidade. Os autores estudaram a dependência entre a seleção das temperaturas e tempos de partição nas propriedades mecânicas. A figura 34 apresenta as curvas de limite de resistência e de escoamento e a figura 35 apresenta o alongamento para três diferentes temperaturas de partição em tempos que variaram entre 0 e 180 segundos. Analisando esses gráficos é possível visualizar que os maiores valores de resistência mecânica foram obtidos nas menores temperaturas de partição em tempos variando entre 0 e 30 segundos. Por outro lado os maiores valores de alongamento foram obtidos nas maiores temperaturas empregadas, após 120 segundos de partição. Esse comportamento pode ser entendido graças à maior fração volumétrica de austenita ao final do processo de partição que foi obtida pelas maiores temperaturas empregadas.

Figura 34 - Limites de resistência/escoamento de aço ligado ao Mn, Al, Si e P em diferentes condições do tratamento de têmpera e partição. (43)

Figura 35 – Alongamentos de aço ligado ao Mn, Al, Si e P obtidos em diferentes condições do tratamento de têmpera e partição. (43)

Os aços submetidos ao tratamento de têmpera e partição podem ser classificados como uma nova família de materiais que combinam altos limites de resistência com ductilidade relativamente alta, conforme representado na figura 36. (45)

Figura 36 – Comparativos de propriedades entre materiais de engenharia. Martensítico (M), Duplex (DP), TRIP e Têmpera e Partição (Q&P). (45)

Matlock e Speer (45) comentam que diante do conjunto de propriedades obtidas através do ciclo de têmpera e partição, esses materiais apresentam potencial para integrar a chamada terceira geração de aços de alta resistência, constituída por materiais compostos por frações variáveis de ferrita e martensita ou austenita e martensita. Os autores afirmam que o desenvolvimento de aços dessa chamada terceira geração dependerá da combinação de elevada resistência com elevada ductilidade. Dessa forma a austenita apresenta-se como um constituinte fundamental, fazendo com que o tratamento de têmpera e partição seja uma rota comercialmente interessante.

2.3.4 Têmpera e Partição em Ferros Fundidos Nodulares

Speer e seus colaboradores (46) comentam que o tratamento de têmpera e partição apresenta grande potencial de utilização em ferros fundidos nodulares, graças ao elevado teor de silício empregado na fabricação dessa classe de materiais e a importância desse elemento como forma de impedir a precipitação de carbonetos, auxiliando na retenção de austenita durante a etapa de partição. Esses fatores caracterizam essa rota de tratamentos térmicos como uma boa alternativa ao desenvolvimento de classes de ferros fundidos nodulares com propriedades semelhantes aos ferros fundidos nodulares austemperados (ADI). Segundo os autores a estrutura composta por martensita de baixo carbono e austenita retida pode produzir boa combinação de resistência, ductilidade e tenacidade a exemplo do que ocorre com a estrutura composta por bainita livre de carbonetos misturada com austenita estabilizada que caracteriza o ADI.

O autor orientou a execução de um trabalho de graduação que testou o tratamento de têmpera e partição em um ferro fundido nodular com 3,7%C, 2,5%Si, 0,34%Mn e 0,17%Cu. A temperatura de austenitização utilizada foi de 850 °C com três temperaturas de têmpera subsequentes (137, 157 e 172 °C). O tempo de partição foi fixo em 30 minutos com várias faixas de temperatura que variaram entre 230 e 390 °C.

Speer comenta que os resultados obtidos foram difíceis de interpretar diante das diferenças entre as frações de fase obtidas durante a têmpera, da precipitação de carbonetos e do comportamento das amostras durante a partição. Entretanto ficou evidente que foi possível obter uma fração significativa de austenita retida através da têmpera e partição, porém menor do que as frações que normalmente são obtidas através do tratamento de austêmpera. Quanto ao comportamento mecânico, o autor comenta que os limites de resistência obtidos foram elevados, porém com valores de alongamento e energia absorvida ao impacto relativamente baixos. Segundo ele novas experimentações sistemáticas são necessárias para entender melhor as transformações ocorridas, otimizar o processo e caracterizar as vantagens industriais em sua aplicação.

Os resultados de fração de austenita retida e percentual de carbono presente na austenita seguem apresentados na figura 37.

Figura 37 - a) Fração de austenita retida e b) percentual de carbono na austenita nas diferentes condições empregadas no estudo (46).

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os procedimentos utilizados para obtenção das amostras, seleção da composição química das ligas, ciclos de tratamentos térmicos empregados, bem como os ensaios utilizados para caracterização microestrutural e mecânica seguem detalhados nesse capítulo.

3.1 Seleção da Composição Química das Ligas Utilizadas no Estudo

As composições químicas das ligas estudadas nesse trabalho foram selecionadas de modo a utilizar ligas de ferro fundido nodular produzidas comercialmente em componentes automotivos. O efeito da composição química na microestrutura de ferros nodulares submetidos ao ciclo de têmpera e partição foi estudado utilizando dois teores de manganês, objetivando estudar o efeito estabilizador da austenita promovido por este elemento, e dois teores de silício, em virtude da supressão à formação da carbonetos que é promovida por este elemento. Ligas semelhantes foram utilizadas em estudos conduzidos por Speer e seus colaboradores (46). A utilização de diferentes teores de silício e manganês se deve ao efeito supressor da formação de carbonetos promovido pelo silício e também pelo efeito estabilizador de austenita promovido pelo manganês. Decidiu-se não utilizar molibdênio como forma de aumentar a temperabilidade do material em função dos problemas de fundição que podem ocorrer ao se empregar tal elemento, em especial formação de carbonetos de segregação e aumento considerável da tendência a micro-rechupes (1). A composição química foi determinada através da confecção de corpos de prova coquilhados, analisados através de espectrometria de emissão óptica. Foi utilizado um espectrômetro da marca ARL modelo Metal Analyzer 3460. O teor de carbono das ligas foi analisado através de determinador de carbono por combustão da Marca LECO modelo CS 230. Todas as análises químicas foram realizadas no do laboratório químico da Fundação Tupy Mauá. As composições químicas das ligas utilizadas no estudo seguem apresentadas na tabela 2.

Tabela 2 - Composições químicas das ligas utilizadas no estudo (% em peso)

Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	Mg	Ni	Ceq
Liga 1	3,49	2,22	0,24	0,04	0,01	0,03	0,49	0,043	0,01	4,24
Liga 2	3,48	2,89	0,52	0,06	0,01	0,03	0,5	0,05	0,013	4,46

Foram fundidos corpos de prova tipo blocos Y de cada uma das ligas utilizadas no estudo, conforme norma NBR 6916 (figura 38). As ligas foram fundidas em um forno de indução a cadinho da fundição Tupy, com capacidade de 9000 kg e frequência de rede. Os moldes dos corpos de prova foram confeccionados em processo caixa fria, que consiste em processo de mistura de areia com resinas do sistema fenólico-uretânico cuja reação de polimerização é catalisada através de trietilamina.

Figura 38 - a) dimensões dos blocos Y e b) secção de separação da área utilizada na preparação dos corpos de prova.

3.2 Seleção das Condições de Tratamento Térmico

Esse estudo buscou avaliar a evolução da microestrutura dos ferros fundidos nodulares mediante diferentes condições do ciclo de têmpera e partição. A etapa de partição será a mais explorada nesse estudo, mediante a utilização de várias temperaturas de tratamento térmico por tempos distintos.

A etapa de austenitização foi realizada buscando alcançar o campo pleno (austenita + grafita) utilizando temperatura de 900 °C por duas horas. Esses valores são tipicamente utilizados na austenitização de ferros fundidos nodulares submetidos ao tratamento de austêmpera. A decisão de utilizar somente uma temperatura para austenitizar o material se deve ao objetivo principal do trabalho, que é o de explorar de forma mais aprofundada o ciclo de partição.

A seleção da temperatura para a têmpera foi realizada utilizando-se de equações para cálculo da temperatura M_s (início da transformação martensítica) com base na composição química do material disponível na literatura (47). A determinação da composição química da austenita na temperatura de austenitização foi realizada utilizando o software de modelamento termodinâmico Thermocalc (figura 39). Esse software considera a composição química global do material e, simulando condições de equilíbrio entre a austenita e a grafita a 900 °C, calcula a composição química das fases presentes.

Figura 39 – Impressão da tela de resultados da simulação termodinâmica obtida através do software Thermocalc.

A tabela 3 apresenta as composições químicas de equilíbrio da austenita a 900 °C obtidas através do modelamento termodinâmico para as duas ligas utilizadas nesse estudo.

Tabela 3 - Composições químicas da austenita a 900 °C. (% em peso)

Elemento	C	Si	Mn	Cr	Cu	Ni
Liga 1	0,78	2,28	0,229	0,0308	0,503	0,0102
Liga 2	0,714	2,97	0,517	0,0308	0,514	0,0133

Aplicando a equação linear de Andrew (47) e utilizando o percentual de elementos dissolvidos na austenita a 900 °C apresentados na tabela 3 estimam-se os valores de temperaturas M_s de 185 °C para a liga 1 e 199 °C para a liga 2.

$$M_s \text{ (}^\circ\text{C)} = 539 - 423C - 30,4Mn - 12,1Cr - 7,5Mo - 7,5Si \quad \text{.....(3)}$$

Estes resultados foram utilizados, por sua vez, na equação de Koistinen – Marburger (48) para fornecer uma estimativa da fração da matriz que se transforma em martensita durante a têmpera.

$$1 - V_{\alpha} = \exp \{ \beta (M_s - T_q) \} \quad \dots\dots(4)$$

Na qual β é uma constante = 0,011 e T_q é a temperatura abaixo do M_s onde foi realizada a têmpera.

As temperaturas selecionadas para execução da têmpera foram de 160 °C para a liga 1 e 170 °C para a liga 2, que segundo a equação 2, permitem a transformação de cerca de 35% de austenita em martensita durante a têmpera. Vale ressaltar que essas condições são estimativas, pois a heterogeneidade característica dos ferros fundido gera diferenças de composição química ao longo da matriz metálica. Dessa forma é pouco provável que o material possua apenas uma temperatura M_s global. Certamente essa temperatura varia bastante nas regiões intercelulares em relação às regiões próximas dos nódulos de grafita. (1) (6)

Os ciclos utilizados na etapa de partição subsequente à têmpera, foram definidos com bases em alguns trabalhos apresentados na revisão de literatura (46 e 49). Esses autores utilizaram temperaturas que variaram entre 300 e 450 °C. Dessa forma, as três temperaturas selecionadas para realização do tratamento de partição foram 300, 375 e 450 °C.

Visando estudar a cinética das transformações de fase promovidas pela etapa de partição os tempos de submissão das amostras às temperaturas selecionadas variaram entre 2 e 180 minutos. A matriz com todas as condições de tratamento térmico empregado no trabalho segue apresentada na figura 40.

Figura 40 - Matriz de tratamentos térmicos empregados nas duas ligas

3.3 Execução dos Tratamentos Térmicos.

Todos corpos de prova foram austenitizados em um forno tipo mufla da marca Cobel, com faixas de temperatura de operação entre 50 e 1100 °C. O termopar utilizado para controle de temperatura é do tipo K da marca Sensym com faixa de temperatura de operação entre -200 e 1300 °C e variação média de 0,75% em relação ao valor medido.

O tratamento de têmpera foi realizado em óleo para têmpera de nome comercial Thermisol RT SS da marca Fuchs. Esse óleo promove uma taxa de resfriamento que varia entre 40 e 100 °C/s, variando em função das temperaturas atingidas pelo material durante a têmpera. O aquecimento do óleo foi realizado com o auxílio de uma chapa de aquecimento elétrico com regulação eletrônica de temperatura e faixa de operação

entre 30 e 250 °C. O controle de temperatura do óleo de têmpera foi realizado com o auxílio de um termopar mergulhado no banho, similar ao utilizado no forno tipo mufla utilizado na etapa de austenitização.

A etapa de partição foi realizada em forno tipo mufla da marca Cobel com faixa de temperatura de operação entre 50 e 950 °C. O controle de temperatura foi realizado utilizando o mesmo tipo de termopar empregado na etapa de austenitização e no banho de têmpera.

Após serem retiradas do forno de austenitização, as amostras foram imediatamente mergulhadas no banho de têmpera no qual permaneceram durante dois minutos até a homogeneização da temperatura. Após o tempo de homogeneização de temperaturas na têmpera, as amostras foram transferidas imediatamente para o forno de partição, na qual permaneceram por tempos diferenciados, conforme apresentado na figura 40.

Visando estabelecer um comparativo entre a energia absorvida ao impacto através do ciclo de têmpera e partição com ciclos convencionais de têmpera e revenido, para cada amostra temperada a 160 ou 170 °C, outra amostra foi temperada a 30 °C, seguindo para o mesmo ciclo de partição das outras amostras.

3.4 Execução dos Ensaios Mecânicos

Os corpos de prova para determinação da energia absorvida ao impacto foram confeccionados de acordo com a norma NBR 6157 (figura 41) e os corpos de prova utilizados no ensaio de tração foram confeccionados de acordo com a norma NBR 6152 (figura 42). A usinagem dos corpos de prova foi realizada em máquinas de usinagem da oficina de modelação da Tupy S. A.

Após a usinagem, os corpos de prova seguiram para etapa de tratamento térmico e posteriormente foram ensaiados para determinação das propriedades mecânicas. Os ensaios de energia absorvida ao impacto foram realizados em pêndulo

para ensaio Charpy da marca Wolpert, tipo PW 20/30K, utilizando-se de um martelo de 30 KPM, com velocidade de 5 a 7 m/s. Os ensaios de tração foram realizados em máquina universal de ensaios da marca EMIC modelo DL 20000, com capacidade de carregamento entre 200 e 20000 Kgf e velocidade de carregamento entre 0,01 e 500 mm/min. As amostras utilizadas no ensaio de dureza HRc foram provenientes da secção transversal dos corpos de prova utilizados no ensaio de impacto. As medições de dureza HRc foram realizadas em durômetro da marca Wilson com capacidade de 3 a 10 Kg, utilizando-se de um penetrador tipo pirâmide de diamante de 120°. Todos os ensaios de dureza foram realizados de acordo com a norma NBR 178. Ao todo, foram realizadas três medições em cada corpo de prova. Todos os ensaios mecânicos foram realizados no laboratório metalúrgico da Tupy S.A.

Figura 41 - Dimensões dos corpos de prova de energia absorvida ao impacto (NBR 6916)

D (mm)	d (mm)	L (mm)	$L_0 = 5 \times d$ (mm)	$L_c = L_0 + d$ (mm)	R (mm)	L_t (mm)
M 12	8	± 25	40	48	10	Min. 95

Figura 42 - Dimensões dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração (NBR 6916)

3.5 Caracterização Microestrutural

A preparação das amostras para microscopia eletrônica de varredura foi realizada no laboratório metalográfico da Fundição Tupy. As amostras utilizadas para metalografia foram provenientes da mesma secção transversal dos corpos de prova de impacto utilizadas nos ensaios de dureza. Os corpos de prova foram embutidos com uma prensa para embutimento da marca Entex tipo EM-super. Após o embutimento as amostras foram lixadas nas lixas 100, 320, 400, 600 e 1200. Em seguida ocorreu o polimento com alumina e pasta diamantada de $0,1\mu\text{m}$. Após a etapa de preparação da superfície as amostras foram levemente atacadas quimicamente com nital 2%. A microscopia eletrônica de varredura foi realizada através de microscópio eletrônico da marca Philips do tipo XL-30 utilizando a técnica de elétrons secundários e retro espalhados.

Os corpos de prova utilizados no ensaio de difração de raios x foram provenientes da secção transversal dos corpos de prova utilizados no ensaio de impacto, a exemplo do método utilizado na microscopia. A técnica de Difração de raios x (DRX) foi empregada para determinação da fração volumétrica de austenita retida nas amostras bem como do parâmetro de rede das fases presentes. Utilizou-se um difratômetro Shimadzu, modelo 6000, instalado no EEIMVR – Universidade Federal

Fluminense. As varreduras foram realizadas no intervalo $2\theta = 30 - 110^\circ$, com passo angular de $0,02^\circ$, tempo de contagem de seis segundos, radiação de $\text{Co-K}\alpha$ e monocromador de grafite. As proporções entre as fases austenita e ferrita foram obtidas a partir de análise pelo método de Rietveld utilizando o programa TOPAS ACADEMIC 4.1. O cálculo do %C em solução na austenita foi realizado utilizando o método desenvolvido por Dyson (50) que considera as variações do parâmetro de rede da austenita em função do teor de elementos químicos em solução.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização Microestrutural.

4.1.1 Caracterização da Microestrutura no Estado Bruto de Fundição.

A microestrutura das duas ligas no estado bruto de fundição caracteriza-se por uma matriz composta por 90% de perlita e 10% de ferrita para a liga 1 e 50% de perlita e ferrita para a liga 2. Essas diferenças nos percentuais de perlita e ferrita se devem à composição química dessas ligas, especialmente em função dos diferentes teores de manganês e silício. O maior teor de manganês e menor de silício da liga 1 faz com o que a fração volumétrica de perlita seja maior em relação à liga 2. O grau de nodularização observado em ambas as ligas foi de 95%. Conforme discutido na revisão de literatura é de conhecimento que todas as propriedades mecânicas dos ferros fundidos nodulares são fortemente dependentes da presença de grafita no formato esferoidal. Elevados valores de grau de nodularização são fundamentais para otimizar o nível de propriedades mecânicas dessa classe de materiais. O número de nódulos observados nas amostras foi de 122 nódulos/mm² na liga 1 e 163 nódulos/mm² na liga 2. Um elevado número de nódulos é fundamental para distribuir a segregação de elementos químicos durante a solidificação que é uma das principais características dos ferros fundidos. A quantidade de nódulos mínima recomendada para a produção dos ferros fundidos nodulares submetidos ao tratamento de austêmpera é de 100 nódulos/mm². Um pequeno número de nódulos implica em microestrutura menos refinada com maiores espaços entre os nódulos de grafita, resultando em grandes regiões propensas à segregação (1). A determinação do grau de nodularização e número de nódulos/mm² foi realizada utilizando o software analisador de imagens Image Pró Plus, do laboratório metalúrgico da Tupy S.A.

4.1.2 Difração de Raios X

O ensaio de difração de raios x foi conduzido com o objetivo principal de quantificar a fração de austenita retida obtida ao final do ciclo de têmpera e partição. As proporções entre as fases austenita retida e ferrita foram calculadas a partir do refinamento pelo método de Rietveld utilizando o programa TOPAS ACADEMIC 4.1. O cálculo do %C em solução na austenita foi realizado utilizando o método desenvolvido por Dyson (50) que utiliza-se do parâmetro de rede da austenita e da composição química do material para determinar o %C em solução.

$$a_{cfc} = 3,5780 + 0,033x\%C + 0,00095x\%Mn + 0,002x\%Ni + 0,0006x\%Cr + 0,0031x\%Mo + 0,0018x\%V \quad \dots\dots(5)$$

Na qual a_{fcc} refere-se ao parâmetro de rede da célula de austenita (cúbica de faces centradas). As tabelas 4 e 5 apresentam os parâmetros de rede determinados através da difração de raios-x para as diferentes condições de tratamentos térmicos empregados nesse estudo.

Tabela 4 – Parâmetros de rede da austenita (em angstrom) obtidos na liga 1

Partição a 300°C		Partição a 375°C		Partição a 450°C	
t (min.)	a_{cfc} (Å)	t (min.)	a_{cfc} (Å)	t (min.)	a_{cfc} (Å)
2	3,584	2	3,598	2	3,618
5	3,622	5	3,628	5	3,633
10	3,629	10	3,634	10	3,632
20	3,629	20	3,632	20	3,600
30	3,628	30	3,634	30	-
60	3,629	60	3,632	60	-
120	3,630	120	3,628	120	-
180	3,627	180	3,610	180	-

Tabela 5 – Parâmetros de rede da austenita (em angstrom) obtidos na liga 2

Partição a 300°C		Partição a 375°C		Partição a 450°C	
t (min.)	a _{cfc} (Å)	t (min.)	a _{cfc} (Å)	t (min.)	a _{cfc} (Å)
2	3,585	2	3,606	2	3,622
5	3,621	5	3,623	5	3,622
10	3,616	10	3,624	10	3,622
20	3,622	20	3,618	20	3,611
30	3,624	30	3,622	30	3,612
60	3,625	60	3,622	60	3,600
120	3,622	120	3,623	120	
180	3,630	180	3,624	180	

Aplicando os parâmetros de rede apresentados nas tabelas 4 e 5 na equação 5, em conjunto com os dados de composição química apresentados na tabela 2 foi possível calcular os teores de carbono dissolvidos nas frações de austenita obtidas após os ciclos de têmpera e partição. As frações de austenita retida, bem como os %C em solução seguem apresentados nas tabelas 6 e 7.

Tabela 6 – Frações de austenita e %C em solução na liga 1

Fração de austenita retida e %C dissolvido						
Temperaturas de Partição						
	300 °C		375 °C		450 °C	
T (min)	% γ	%C	% γ	%C	% γ	%C
2	8.2	0,16	14,4	0,60	26.3	1,19
5	10.8	1,32	13,6	1,51	13.8	1,65
10	10.4	1,53	14	1,69	<1	1,62
20	8.4	1,53	11	1,63	<1	0,65
30	10.7	1,50	7,3	1,69	0	0
60	11.8	1,53	8,3	1,63	0	0
120	10.2	1,56	4,5	1,51	0	0
180	15.7	1,47	1,6	0,96	0	0

Tabela 7 – Frações de austenita e %C em solução na liga 1

Fração de Austenita e %C dissolvido - Liga 2						
Temperaturas de Partição						
	300 °C		375 °C		450 °C	
T (min)	% γ	%C	% γ	%C	% γ	%C
2	14	0,19	21,20	0,83	25,6	1,32
5	25,8	1,29	22,90	1,35	19,3	1,32
10	18,7	1,13	28,10	1,38	10,1	1,32
20	16,6	1,32	25,30	1,19	2,8	0,98
30	21,3	1,38	23,40	1,32	1,9	1,01
60	21	1,41	17,20	1,32	0	0
120	11,2	1,32	21,40	1,35	0	0
180	13,2	1,56	18,60	1,38	0	0

Os gráficos apresentados nas figuras 43 a 46 mostram um comparativo das frações de austenita e dos %C obtidos nas diferentes condições de têmpera e partição empregadas nesse estudo.

Figura 43 – Frações volumétricas de austenita retida obtidas em todas as condições de tratamentos térmicos empregados na liga 1

Figura 44 – Teores de carbono dissolvidos na austenita em todas as condições de tratamentos térmicos empregados na liga 1.

Os gráficos das figuras 43 e 44 evidenciam que é possível obter frações consideráveis de austenita retida que variam em função da temperatura e do tempo de partição empregados. A cinética das transformações existentes durante a etapa de partição mostra-se altamente dependente da temperatura empregada no ciclo de partição térmica. De um modo geral a cinética é acelerada por temperaturas de partição mais elevadas. Esse efeito está relacionado com as maiores taxas de difusão que são obtidas em maiores temperaturas. Evidência experimental desse fenômeno pode ser confirmada pelo comportamento das amostras particionadas a 300°C que apresentam frações de austenita retida com tendência crescente ao longo dos 180 minutos de partição, enquanto que as amostras particionadas a 450°C mostram o pico de austenita retida nos primeiros minutos, apresentando subsequente decréscimo na fração de austenita retida. O gráfico do %C dissolvido na austenita evidencia que a obtenção dos picos de carbono dissolvido ocorrem mais rapidamente à medida que utilizam-se maiores temperaturas de partição. Em todas as condições, após um certo intervalo de tempo, percebe-se redução do %C em solução na austenita. Esse comportamento é uma evidência de que com o passar do tempo de partição a austenita passa a se decompor em outros tipos de produtos, provavelmente ferrita

bainítica ou carbonetos do segundo estágio da reação bainítica, que é um dos fenômenos que ocorrem em ferros fundidos nodulares submetidos a longos tempos de austêmpera. As figuras 45 e 46 apresentam os resultados obtidos através da difração de raios X da liga 2.

Figura 45 – Frações volumétricas de austenita retida obtidas em todas as condições de tratamentos térmicos empregados na liga 2

De maneira análoga ao que foi observado na liga 1, a cinética das transformações é fortemente dependente da temperatura de partição. As amostras particionadas a 300 e 375°C não apresentam uma redução no %C dissolvido na austenita tão acentuada como a que foi observada na liga 1. Esse comportamento pode ser atribuído ao maior teor de silício presente nessa liga que amplia a janela de processos, pois retarda a precipitação de carbonetos a partir da austenita de alto carbono.

Figura 46 – Teores de carbono dissolvidos na austenita em todas as condições de tratamentos térmicos empregados na liga 1.

Figura 47 – Comparativos de Austenita retida entre as ligas 1 e 2, particionadas a 300 °C.

Figura 48 – Comparativos de Austenita retida entre as ligas 1 e 2, particionadas a 375 °C.

Figura 49 – Comparativos de Austenita retida entre as ligas 1 e 2, particionadas a 450 °C.

Comparando as frações de austenita retida obtidas nas duas ligas utilizadas na realização desse estudo (figuras 47 a 49), percebe-se que a liga 2 apresentou maiores frações de austenita retida em relação à liga 1. Esse comportamento pode ser explicado pelos maiores teores de manganês, que possuem efeito estabilizador de austenita e também pelos maiores teores de silício que retardam a transformação da austenita em carbonetos durante a partição. A liga 2, particionada a 375°C por 10 minutos foi a condição que apresentou maior fração volumétrica de austenita retida dentre todas as condições empregadas nesse estudo.

4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando-se de detector de elétrons secundários e retro espalhados foram obtidas em um microscópio da marca Philips modelo XL 30 instalado no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade de São Paulo (USP). Os aumentos utilizados para obtenção das imagens variaram entre 800 e 5000x. Todas as amostras foram levemente atacadas com reativo nital 2% para destacar as fases presentes. As figuras 50 a 57 apresentam de forma geral as microestruturas obtidas em algumas condições de tratamento térmico empregadas nesse estudo. Foram selecionadas para microscopia eletrônica as amostras das duas ligas particionadas por 2, 20, 60 e 120 minutos.

(a) Partição 300 °C – 800x

(b) Partição 300 °C – 1200x

(c) Partição 375 °C – 2500x

(d) Partição 375 °C – 5000x

(e) Partição 450 °C – 2000x

(f) Partição 450 °C – 5000x

Figura 50 – Imagens de amostras da ligas 1 particionadas a 300 °C, 375 °C e 450 °C, por 2 minutos

(a) Partição 300 °C – 2000x

(b) Partição 300 °C – 5000x

(c) Partição 375 °C – 2000x

(d) Partição 375 °C – 5000x

(e) Partição 450 °C – 2000x

(f) Partição 450 °C – 5000x

Figura 51 – Imagens de amostras da ligas 1 particionadas a 300°C, 375°C e 450°C, por 20 minutos

Figura 52 – Imagens de amostras da ligas 1 particionadas a 300°C, 375°C e 450°C, por 60 minutos

(a) Partição 300 °C – 3500x

(b) Partição 300 °C – 5000x

(c) Partição 375 °C – 1500x

(d) Partição 375 °C – 5000x

(e) Partição 450 °C – 3500x

(f) Partição 450 °C – 5000x

Figura 53 – Imagens de amostras da ligas 1 particionadas a 300 °C, 375 °C e 450 °C, por 120 minutos

(a) Partição 300 °C – 2000x

(b) Partição 300 °C – 5000x

(c) Partição 375 °C – 1200x

(d) Partição 375 °C – 5000x

(e) Partição 450 °C – 5000x

(f) Partição 450 °C – 5000x

Figura 54 – Imagens de amostras da liga 2, particionadas a 300 °C, 375 °C e 450 °C, por 2 minutos.

(a) Partição 300 °C – 2000x

(b) Partição 300 °C – 5000x

(c) Partição 375 °C – 1500x

(d) Partição 375 °C – 5000x

(e) Partição 450 °C – 2000x

(f) Partição 345 °C – 5000x

Figura 55 – Imagens de amostras da liga 2, particionadas a 300 °C, 375 °C e 450 °C, por 20 minutos

(a) Partição 300 °C – 2000x

(b) Partição 300 °C – 5000x

(c) Partição 375 °C – 5000x

(d) Partição 375 °C – 5000x

(e) Partição 450 °C – 2000x

(f) Partição 450 °C – 5000x

Figura 56 – Imagens de amostras da liga 2, particionadas a 300°C, 375°C e 450°C, por 60 minutos

(a) Partição 300 °C – 2000x

(b) Partição 300 °C – 5000x

(c) Partição 375 °C – 2000x

(d) Partição 375 °C – 5000x

(e) Partição 450 °C – 5000x

(f) Partição 450 °C – 5000x

Figura 57 – Imagens de amostras da liga 2, particionadas a 300 °C, 375 °C e 450 °C, por 120 minutos

As figuras 50 a 57 evidenciam que a microestrutura dos ferros fundidos nodulares submetidos ao tratamento de têmpera e partição é formada por uma mistura de diferentes fases. Foram observadas regiões compostas por martensita formada durante a têmpera a partir da temperatura de austenitização e que sofreu partição de carbono. Observam-se também regiões compostas por ausferrita (ferrita bainítica + austenita retida). Esse tipo de microconstituente concentrou-se preferencialmente no entorno dos nódulos, provavelmente em função dos maiores teores de silício encontrados nessas regiões. As regiões de contornos de células eutéticas apresentaram grande concentração de martensita. Provavelmente a austenita dessas regiões não sofreu transformação durante a etapa de partição e tampouco recebeu um volume suficiente de carbono para possibilitar sua estabilização. Dessa forma essa porção de austenita se transformou em martensita no resfriamento entre as temperaturas de partição e ambiente preservando a supersaturação de carbono (martensita fresca).

As micrografias da figura 58 a) e b) destacam as regiões de martensita de alto carbono (MAC) formadas nas áreas intercelulares durante o resfriamento entre a temperatura de partição até a temperatura ambiente, bem como a estrutura ausferrítica (AF) nas proximidades dos nódulos de grafita. Nas micrografias c) e d) observam-se claramente regiões de martensita particionada, que foi formada durante a têmpera (MP) em meio às regiões de ausferrita (AF).

Figura 58 – Representação esquemática das fases presentes: MAC (Martensita de alto carbono), AF(Ausferrita), MP (Martensita particionada)

O carbono das agulhas de martensita formadas durante a têmpera possivelmente foi difundido para a austenita remanescente eliminando a supersaturação dessa fase. Dessa forma essas agulhas de martensita possuem baixo teor de carbono e estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, assemelhando-se à ferrita. Dessa forma as duas regiões martensíticas apresentadas na figura 58 podem possuir morfologias e propriedades mecânicas distintas em função das diferenças de %C em solução. A martensita da região de contorno de nódulos, que foi formada durante a têmpera e sofreu partição, apresentaria baixo teor de carbono e portanto baixa dureza. Por outro lado a martensita existente nas regiões intercelulares possuiria elevado carbono pois foi formada durante o resfriamento até a temperatura ambiente. Por se tratar de “martensita fresca” a fração dessa fase presente no

contorno das células eutéticas possui efeito fragilizante por conta do elevado nível de dureza e de tensões residuais.

A presença de martensita de alto carbono nos contornos de células, bem como, a presença preferencial de ausferrita nas proximidades dos nódulos pode ser explicada por conta do gradiente de composição química obtido pelas diferenças de perfil de segregação de elementos químicos durante a solidificação. Essa é uma característica bastante marcante dos ferros fundidos. Elementos como manganês, molibdênio e cromo segregam fortemente para as regiões de contornos de células eutéticas, apresentando teores mais elevados nessas regiões. Em termos práticos é como se existissem duas ligas distintas com composições diferentes comparando o entorno dos nódulos com as regiões intercelulares. Dessa forma a cinética das transformações decorrentes do tratamento térmico terá comportamento distinto nessas duas regiões (1). Esse fenômeno pode permitir que, conforme avança o tempo na temperatura das transformações isotérmicas, exista precipitação de carbonetos a partir de austenita de alto carbono na região próxima dos nódulos, enquanto que na região intercelular exista ainda austenita com baixo carbono, que irá se transformar em martensita durante o resfriamento até a temperatura ambiente. Essas diferenças locais de composição química não se relaxam nas temperaturas e tempos de austenitização aplicados a esse estudo e portanto teremos ao fim do tratamento de austenitização diferentes teores de carbono e de elementos substitucionais em equilíbrio metaestável com a grafita nas regiões intercelular e de entorno ao nódulo. Consequentemente a temperatura M_s e a quantidade de martensita serão diferentes nessas regiões.

Uma estimativa aproximada desta diferença de composições de fases em regiões distintas pode ser feita assumindo condições de equilíbrios locais e aplicando ferramentas de cálculos termodinâmicos usualmente utilizadas no estudo da metalurgia física. Essas ferramentas permitem simular as composições químicas locais na temperatura de austenitização. Essas composições aproximadas podem ser aplicadas à algumas equações empíricas (como as equações de Andrews e de Koistinen Marburger) visando determinar as temperaturas de início de transformação martensítica em cada região de interesse.

Utilizando-se de técnica de EDS foi possível realizar uma medição semi-quantitativa da composição química na vizinhança do nódulo e na região intercelular em uma amostra da liga 1, solubilizada e temperada rapidamente em óleo. As figuras 59 e 60 apresentam os espectros de composição química obtidas através do EDS nas duas regiões supracitadas.

Figura 59 – Espectro de composição química obtida através de EDS nas proximidades do nódulo de grafita.

Na região próxima aos nódulos de grafita obtiveram-se teores de 3,63% de Si, 0,76% de Mn, 0,2% de S e 1,01% Cu. Ao mesmo tempo, na região intercelular a composição observada foi de 2,98% de Si, 1,03% de Mn, 0,14% de S e 1,01% Cu. Utilizando o software de modelamento termodinâmico Thermocalc, calculou-se a composição química da austenita em equilíbrio com a grafita a 900°C (temperatura de austenitização) nas regiões do entorno dos nódulos e no contorno das células eutéticas. Os resultados seguem apresentados na tabela 8.

Figura 60 – Espectro de composição química obtida através de EDS nas regiões intercelulares.

Tabela 8 - Composição química teórica da austenita à 900°C

Elemento	Fe	Cu	C	Si	Mn
Próximo aos nódulos	9,34E+01	1,02592	0,658884	3,6872	0,771976
Região intercelular	93,6446	1,024494	0,75377	3,024	1,04523

Aplicando a composição teórica da austenita das duas regiões, obtida através de modelamento termodinâmico, na equação de linear de Andrews (equação 1) foi possível obter temperaturas M_s de 209°C junto ao nódulo e 165,7°C na região intercelular.

Estes resultados foram utilizados, por sua vez, na equação de Koistinen – Marburger (equação 2) para fornecer uma estimativa da fração da matriz que se transforma em martensita em cada região. Através desses cálculos foi possível observar que com a temperatura de têmpera de 160°C utilizada na liga 1 foi possível transformar 45% de austenita em martensita nas proximidades dos nódulos ($M_s = 209^\circ\text{C}$) e apenas 4,0% na região intercelular ($M_s = 165,7^\circ\text{C}$). Diante desses resultados é possível explicar a existência de martensita obtida através da têmpera nas regiões

de proximidades dos nódulos (M_s mais elevado) e a predominância de martensita formada no resfriamento até a temperatura ambiente nas regiões intercelulares.

Diante do exposto, conclui-se que a microestrutura predominante ao redor dos nódulos de grafita constitui-se de uma mistura de martensita particionada e ausferrita, a primeira delas formada durante a têmpera e a segunda formada durante a etapa de partição. Por outro lado a microestrutura existente nas regiões intercelulares trata-se de martensita de alto carbono, formada no resfriamento entre a temperatura de partição e a temperatura ambiente. Por conta dos menores valores de M_s , essas regiões intercelulares permaneceram com grande fração de austenita durante a têmpera e não houve tempo suficiente para difundir o carbono necessário para alcançar a estabilidade dessa fase. Ao resfriar da temperatura de partição para a temperatura ambiente, essa austenita instável com baixo carbono se transformou em martensita.

Essa estimativa traz embutida as incertezas decorrentes das micro análises químicas através de EDS e portanto não pode ser avaliada em termos absolutos. No entanto fornece um indicativo para a heterogeneidade microestrutural encontrada.

4.2 Caracterização Mecânica

Os ensaios utilizados para mensurar o comportamento mecânico das ligas utilizadas nesse estudo quando submetidas ao tratamento de têmpera e partição foram energia absorvida ao impacto, dureza HRC e ensaios de resistência a tração. A etapa de caracterização mecânica desse trabalho objetivou a realização de uma primeira estimativa do comportamento mecânico dessa classe de materiais submetidas a essa nova rota de tratamentos térmicos.

4.2.1 Energia absorvida ao impacto

Os valores de energia absorvida ao impacto de todas as condições utilizadas nesse estudo seguem apresentadas na tabela 9 para a liga 1 e tabela 10 para a liga 2. Visando estabelecer um comparativo entre os valores de energia absorvida ao impacto de ferros fundidos nodulares submetidos ao ciclo de têmpera e partição com ciclos convencionais de têmpera e revenido, para cada amostra temperada a 160 °C para a liga 1 e 170 °C para a liga 2, uma outra amostra foi temperada no mesmo óleo em temperatura de 30 °C, seguindo para o mesmo ciclo de partição das amostras temperadas a 160 °C e 170 °C. Um corpo de prova foi ensaiado para cada condição de tratamento térmico utilizado no estudo.

Tabela 9 - Valores de energia absorvida ao impacto da liga 1

Energia Absorvida ao Impacto (J) - Liga 1									
Temperatura de partição	Temperatura de têmpera	Tempos de partição (minutos)							
		2	5	10	20	30	60	120	180
300 °C	175 °C	7,8	25,1	51,5	55,9	43,2	66,6	59,3	27,7
	30 °C	10,3	30,9	32,3	27,6	25,6	18,7	47,2	22,6
375 °C	175 °C	8,6	40,7	60,8	81,4	69,4	60,8	61,6	50,9
	30 °C	15,1	30,4	20,6	25,7	19,6	43,1	30,1	11,8
450 °C	175 °C	18,9	78,7	59,3	57,7	55,8	59,9	51,6	45,1
	30 °C	25,3	42,0	48,2	59,3	58,6	58,8	52,1	43,1

Tabela 10 - Valores de energia absorvida ao impacto da liga 2.

Energia Absorvida ao Impacto (J) - Liga 2									
Temperatura de partição	Temperatura de têmpera	Tempos de partição (minutos)							
		2	5	10	20	30	60	120	180
300 °C	160 °C	10,9	40,2	43,1	78,9	77,4	82,4	87,2	50,0
	30 °C	9,8	12,8	27,7	33,4	36,4	50,9	22,5	30,4
375 °C	160 °C	10,0	33,8	66,9	92,2	81,1	81,3	66,7	78,4
	30 °C	17,8	25,6	54,2	53,7	46,6	62,8	62,3	43,1
450 °C	160 °C	28,4	58,8	47,9	29,2	50,6	48,2	46,2	38,4
	30 °C	25,0	29,9	52,9	36,4	31,4	39,2	59,8	36,4

A análise dos dados apresentados nas tabelas 9 e 10 aponta que para ambas as ligas o ciclo de têmpera e partição consegue, de um modo geral, obter uma classe

de ferros fundidos com maiores valores de energia absorvida ao impacto, comparativamente aos ciclos convencionais de têmpera e revenido (têmpera a 30 °C). Esse comportamento se explica em função da presença de austenita retida já confirmada pelo ensaio de difração de raios x, que confere ao material maiores valores de tenacidade comparativamente às amostras isentas dessa fase. Os gráficos das figuras 61 a 63 apresentam as curvas de energia absorvida ao impacto em função do tempo e da temperatura de partição para a ligas 1 em todas as condições de têmpera.

Figura 61 – Energia absorvida ao impacto (J). Liga 1, partição a 300°C

Figura 62 – Energia absorvida ao impacto (J). Liga 1, partição a 375°C

Figura 63 – Energia absorvida ao impacto (J). Liga 1, partição a 450°C

Analisando os gráficos referentes à liga de número 1 é possível observar que os maiores valores de energia absorvida ao impacto foram de 66,6 J nas amostras particionadas a 300°C após 60 minutos, 81,4 J nas amostras particionadas a 375°C após 20 minutos e por fim 71,8 J nas amostras particionadas a 450°C após 5 minutos. Em todas as condições é possível perceber a existência de uma janela de processos caracterizada pelo incremento dos valores de energia absorvida nos primeiros minutos do tratamento de partição, passando a decrescer a partir de certos intervalos de tempo. Também é possível perceber que à medida que a temperatura de partição aumenta os picos de energia absorvida passam a ocorrer em intervalos de tempo menores. De forma geral, o comportamento das curvas de energia absorvida correlaciona-se com a fração de austenita retida observada através da difração de raios-x. Os maiores valores de energia absorvida correspondem às condições nas quais foi possível obter as maiores frações de austenita retida. Os gráficos das figuras 64 a 66 apresentam as curvas de energia absorvida ao impacto em função do tempo e da temperatura de partição para a liga 2.

Figura 64 - Energia absorvida ao impacto (J). Liga 2, partição a 300°C

Figura 65 - Energia absorvida ao impacto (J). Liga 2, partição a 375°C

Figura 66 - Energia absorvida ao impacto (J). Liga 2, partição a 450°C

Analisando os gráficos referentes à liga 2, observa-se que o seu comportamento é semelhante ao comportamento da liga 1. Nessa liga os maiores valores de energia absorvida ao impacto foram de 87,2 J nas amostras particionadas a 300°C após 120 minutos, 92,2 J nas amostras particionadas a 375°C após 20 minutos e por fim 58,8 J nas amostras particionadas a 450°C após 5 minutos. A exemplo do que foi observado na liga 1, aparentemente também há uma janela de processos em todas as condições de partição que foram testadas na liga de número 2 e a cinética das transformações também é acelerada em função do acréscimo da temperatura de partição.

Os gráficos das figuras 67 e 68 apresentam um comparativo dos valores de energia absorvida ao impacto de todas as condições de partição utilizadas.

Figura 67 – Comparativo de energia absorvida entre as diferentes condições de partição empregadas à liga 1

Figura 68 – Comparativo de Energia Absorvida entre as diferentes condições de partição empregadas à liga 2

Comparando os gráficos das figuras 67 e 68 nota-se que a partição realizada a 375°C tende a apresentar os maiores valores de energia absorvida ao impacto nas duas ligas utilizadas nesse estudo, por outro lado, a partição a 450°C se mostrou a pior condição para ambas as ligas.

A análise das tabelas 9 e 10, bem como das figuras 58 a 63 mostra que de um modo geral a liga número 2 (%Si e %Mn mais elevados) foi a que apresentou os maiores valores de energia absorvida ao impacto. Esse comportamento pode ser explicado do ponto de microestrutura pois conforme verificado nas figuras 47 a 49 a liga 2 apresentou maiores frações de austenita retida em relação à liga 1. A maior fração de austenita, por sua vez, pode ser atribuída à composição química, tendo em vista que teores de silício mais elevados tendem a suprimir a formação de carbonetos que prejudicam a tenacidade do material e também em função do efeito estabilizador da austenita que pode ser obtido com adições de manganês mais elevadas.

4.2.2 Ensaios de Dureza

As tabelas 11 e 12 apresentam os valores de dureza HRC das ligas 1 e 2 respectivamente, obtidas nas amostras submetidas aos ciclos de têmpera e partição. Os valores foram obtidos através da medição de três pontos em uma das faces laterais dos corpos de prova de utilizados no ensaios de energia absorvida ao impacto.

Tabela 11 - Valores de dureza obtidas na liga 1.

Liga 1 - Partição a 300 °C									
Dureza HRC	Amostra	Tempo de Partição							
		2	5	10	20	30	60	120	180
	1	52	42	37	41	41	41	44	43
	2	54	42	38	39	39	41	45	43
	3	53	42	37	42	41	39	44	43
Liga 1 - Partição a 375 °C									
Dureza HRC	Amostra	Tempo de Partição							
		2	5	10	20	30	60	120	180
	1	55	45	44	41	42	43	38	38
	2	56	46	43	40	42	43	37	38
	3	55	45	43	40	41	42	38	37
Liga 1 - Partição a 450 °C									
Dureza HRC	Amostra	Tempo de Partição							
		2	5	10	20	30	60	120	180
	1	51	39	36	29	30	29	35	34
	2	51	40	37	32	34	35	34	34
	3	52	40	37	32	33	35	34	35
Liga 1 - Partição a 450 °C									
Dureza HRC	Amostra	Tempo de Partição							
		2	5	10	20	30	60	120	180
	1	51	39	36	29	30	29	35	34
	2	51	40	37	32	34	35	34	34
	3	52	40	37	32	33	35	34	35
	Média	51	40	37	31	32	33	34	34

Tabela 12 - Valores de dureza obtidas na liga 2.

Liga 2 - Partição a 300 °C									
Dureza HRC	Amostra	Tempo de Partição							
		2	5	10	20	30	60	120	180
	1	55	42	40	42	44	43	42	44
	2	56	45	43	43	45	42	43	44
	3	56	44	43	42	45	42	43	43
	Média	56	44	42	42	45	42	43	44
Liga 2 - Partição a 375 °C									
Dureza HRC	Amostra	Tempo de Partição							
		2	5	10	20	30	60	120	180
	1	52	43	39	36	37	34	41	39
	2	54	43	40	38	38	35	40	39
	3	52	42	41	42	39	35	39	38
	Média	53	43	40	39	38	35	40	39
Liga 2 - Partição a 450 °C									
Dureza HRC	Amostra	Tempo de Partição							
		2	5	10	20	30	60	120	180
	1	43	38	39	45	36	38	39	35
	2	45	39	40	46	37	38	39	34
	3	43	39	41	44	39	38	38	35
	Média	44	39	40	45	37	38	39	35

Analisando as tabelas 11 e 12 percebe-se que os valores de dureza oscilaram entre 34 a 56 HRC em função das diferentes condições de tratamentos térmicos empregados. Nos gráficos das figuras 65 e 66 referentes às liga número 1 e 2 é possível perceber que existe uma tendência de queda de dureza ao longo do tempo de partição. Esse comportamento pode ser compreendido em função da partição do carbono da martensita que reduz a tetragonalidade dessa fase reduzindo sua dureza. Outro fenômeno é que com o passar do tempo de partição a austenita das regiões intercelulares (propensa a se transformar em martensita no resfriamento até a temperatura ambiente) tem mais tempo para receber o aporte de carbono necessário à sua estabilização ou até mesmo se transformar em ausferrita. Dessa forma a dureza tende a ser menor pela menor fração volumétrica de martensita “fresca”.

Os gráficos apresentados na figura 69 e 70 mostram a evolução dos valores de dureza ao longo dos tempos de partição

Figura 69 - Evolução da dureza HRC nas diferentes condições de TT para a liga 1.

Figura 70 - Evolução da dureza HRC nas diferentes condições de TT para a liga 2.

Embora não evidenciada na difração de raios x, a precipitação de carbonetos durante o tratamento isotérmico também é um mecanismo que pode alterar a dureza. Esse fenômeno tende a ocorrer em maiores tempos de manutenção ao patamar isotérmico e a cinética é acelerada por maiores temperaturas de tratamento térmico.

Nos mesmos gráficos é possível perceber que aparentemente temperaturas de partição mais elevadas tendem a produzir materiais com menores durezas. Esse comportamento pode ser explicado fazendo uma analogia aos nodulares austemperados, nos quais menores temperaturas de tratamento isotérmico produzem microestruturas mais refinadas, caracterizadas por agulhas de ferrita de menor espessura que apresentam maior dureza. Além disso, menores temperaturas reduzem a cinética das transformações fazendo com que a austenita das regiões intercelulares tenha maior propensão a ficar instável ao final do tratamento isotérmico, transformando-se em martensita no resfriamento final.

4.2.2 Ensaaios de Tração

As tabelas 13 e 14 apresentam os valores de limite de escoamento, limite de resistência e alongamento de algumas condições utilizadas nesse estudo.

Tabela 13 – Propriedades de Resistência da liga 1.

Partição 300 °C				
Tempo (minutos)	2,0	20,0	60,0	120,0
LE (Mpa)	636,0	696,9	1111,7	943,3
LR (Mpa)	728,0	770,1	1250,5	1134,2
A (%)	1,3	1,3	1,7	2,5
Partição 375 °C				
Tempo (minutos)	2,0	20,0	60,0	120,0
LE (Mpa)	981,0	1173,5	1229,7	1257,6
LR (Mpa)	1078,0	1210,8	1293,7	1267,7
A (%)	1,3	2,5	3,5	2,3
Partição 450 °C				
Tempo (minutos)	2,0	20,0	60,0	120,0
LE (Mpa)	642,5	814	964,7	840,3
LR (Mpa)	846,1	1009,2	1074,2	1030,5
A (%)	0,7	1,3	3,7	4,7

Tabela 14 – Propriedades de Resistência da liga 2.

Partição 300 °C				
Tempo (minutos)	2,0	20,0	60,0	120,0
LE (Mpa)	538,0	577,1	1187,1	1519,0
LR (Mpa)	612,0	652,3	1372,7	1533,3
A (%)	1,8	2,6	2	1,8
Partição 375 °C				
Tempo (minutos)	2,0	20,0	60,0	120,0
LE (Mpa)	1072,0	1232,9	1194,5	1267,9
LR (Mpa)	1173,0	1259,5	1275,7	1286,9
A (%)	1,3	1,4	5,6	3,7
Partição 450 °C75				
Tempo (minutos)	2,0	20,0	60,0	120,0
LE (Mpa)	732,0	778,8	916,9	885,2
LR (Mpa)	891,0	963,8	964,8	1058,9
A (%)	2,6	4,8	3,3	4,2

Analisando as tabelas 13 e 14, bem como as figuras 71 a 73 é possível observar que os limites de resistência e alongamento crescem nos primeiros 60 minutos do ciclo de partição, decrescendo em tempos maiores. Com exceção das amostras particionadas a 375 °C o alongamento apresenta tendência de crescimento ao longo do tempo. Dentre todas as condições testadas, os maiores limites de resistência/escoamento foram observados após 60 minutos de partição a 375 °C. De

um modo geral o ciclo de partição nessa temperatura foi o que conseguiu obter os maiores valores de resistência mecânica ao passo que através o ciclo de partição a 450 °C foram obtidos os maiores valores de alongamento.

Figura 71 – Limite de escoamento, resistência e alongamento da liga 1, particionada a 300 °C.

Figura 72 – Limite de escoamento, resistência e alongamento da liga 1, particionada a 375 °C.

Figura 73 – Limite de escoamento, resistência e alongamento da liga 1, particionada a 450 °C.

Analisando as figuras 74 a 76 é possível observar que diferentemente do que foi observado na liga 1 os limites de resistência e alongamento na liga 2 apresentam-se crescentes ao longo de todo o ciclo de partição. Limite de resistência de 1500 Mpa foi obtido após 120 minutos de partição a 300 °C, bem como alongamento de 5,6% foi obtido após 60 minutos de partição a 300 °C.

Figura 74 – Limite de escoamento, resistência e alongamento da liga 2, particionada a 300 °C.

Figura 75 – Limite de escoamento, resistência e alongamento da liga 2, particionada a 375 °C.

Figura 76 – Limite de escoamento, resistência e alongamento da liga 2, particionada a 450 °C.

Comparando as propriedades de tração das duas ligas nas diferentes condições de tratamentos térmicos empregados nesse estudo, percebe-se que de um modo geral as menores temperaturas de partição produziram os maiores valores de resistência mecânica ao passo que as maiores temperaturas produziram os maiores valores de alongamento. Fazendo uma analogia semelhante ao que se observa nos ferros fundidos nodulares submetidos à austêmpera, esse comportamento pode ser explicado pelo refinamento da estrutura que pode ser obtido com menores temperaturas, caracterizado pela diminuição do tamanho das agulhas de ferrita formadas no patamar isotérmico que reduz o livre caminho para movimentação de discordâncias, além de reduzir a fração volumétrica de austenita retida na ausferrita. Por outro lado as maiores temperaturas produzem menores frações de ferrita acicular e aumentam a fração volumétrica de austenita retida, proporcionando maiores valores de alongamento.

4.3 Discussão dos Resultados

As tabelas 15 e 16 apresentam um resumo de todas as propriedades mecânicas que foram obtidas nas ligas 1 e 2 submetidas às condições de tratamento térmico utilizadas nesse estudo. Conforme mencionado no início do capítulo anterior, a etapa da caracterização mecânica objetivou realizar uma primeira estimativa do comportamento mecânico dos ferros fundidos nodulares submetidos ao ciclo de têmpera e partição. Faz-se necessário um estudo completo, com um volume de amostragens maior e tratamento estatístico dos dados para normatização dessa nova classe de materiais.

Tabela 15 – Caracterização mecânica completa da liga 1.

Caracterização Mecânica - Liga 1									
Temperatura de partição	Propriedade	Tempos de partição (minutos)							
		2	5	10	20	30	60	120	180
300 °C	Energia Absorvida (J)	7,8	25,1	51,5	55,9	43,2	66,6	59,3	27,7
	Dureza (HRC)	53,0	42,0	37,0	41,0	40,3	40,3	44,3	43,0
	LE (Mpa)	636,0			696,9		1111,7	943,3	
	LR (Mpa)	728,0			770,1		1250,5	1134,2	
	A (%)	1,3			1,3		1,7	2,5	
375 °C	Energia Absorvida (J)	8,6	40,7	60,8	81,4	69,4	60,8	61,6	50,9
	Dureza (HRC)	55,3	45,3	43,3	40,3	41,7	42,7	37,7	37,7
	LE (Mpa)	981,0			1173,5		1229,7	1257,6	
	LR (Mpa)	1078,0			1210,8		1293,7	1267,7	
	A (%)	1,3			2,5		3,5	2,3	
450 °C	Energia Absorvida (J)	18,9	78,7	59,3	57,7	55,8	59,9	51,6	45,1
	Dureza (HRC)	51,3	39,7	36,7	31,0	32,3	33,0	34,3	34,3
	LE (Mpa)	642,5			814		964,7	840,3	
	LR (Mpa)	846,1			1009,2		1074,2	1030,5	
	A (%)	0,7			1,3		3,7	4,7	

Tabela 16 – Caracterização mecânica completa da liga 2.

Caracterização Mecânica - Liga 2									
Temperatura de partição	Propriedade	Tempos de partição (minutos)							
		2	5	10	20	30	60	120	180
300 °C	Energia Absorvida (J)	10,9	40,2	43,1	78,9	77,4	82,4	87,2	50,0
	Dureza (HRC)	55,7	43,7	42,0	42,3	44,7	42,3	42,7	43,7
	LE (Mpa)	538,0			577,1		1187,1	1519,0	
	LR (Mpa)	612,0			652,3		1372,7	1533,3	
	A (%)	1,8			2,6		2	1,8	
375 °C	Energia Absorvida (J)	10,0	33,8	66,9	92,2	81,1	81,3	66,7	78,4
	Dureza (HRC)	52,7	42,7	40,0	38,7	38,0	34,7	40,0	38,7
	LE (Mpa)	1072,0			1232,9		1194,5	1267,9	
	LR (Mpa)	1173,0			1259,5		1275,7	1286,9	
	A (%)	1,3			1,4		5,6	3,7	
450 °C	Energia Absorvida (J)	28,4	58,8	47,9	29,2	50,6	48,2	46,2	38,4
	Dureza (HRC)	43,7	38,7	40,0	45,0	37,3	38,0	38,7	34,7
	LE (Mpa)	732,0			778,8		916,9	885,2	
	LR (Mpa)	891,0			963,8		964,8	1058,9	
	A (%)	2,6			4,8		3,3	4,2	

A análise das tabelas 15 e 16 mostra que de um modo geral, algumas condições de tratamento térmico conseguiram proporcionar ótima combinação de limites de resistência e escoamento, com bom alongamento e alta energia absorvida ao impacto, evidenciando que o ciclo de têmpera e partição consegue obter ferros fundidos nodulares de alta resistência com boa tenacidade à fratura.

Comparando o conjunto de propriedades mecânicas obtidas através desse estudo à classificação do ADI (norma ASTM A897/1990) é possível observar que os

nodulares submetidos a algumas condições do ciclo têmpera e partição apresentam propriedades de tração e de energia absorvida bastante similares a algumas classes de ferros fundidos nodulares austemperados. A figura 77 apresenta um diagrama de energia absorvida X limite de resistência que considera os maiores valores de energia absorvida das duas ligas utilizadas no estudo e seus respectivos valores de limite de resistência e os compara com as mesmas propriedades do o ADI especificadas na norma ASTM A897/1991.

Figura 77 – Diagrama comparativo de Energia Absorvida X Limite de Resistência para o ADI e os ferros nodulares temperados e particionados.

Através da análise da figura 77 é possível perceber que a liga 1 apresentou comportamento muito semelhante ao ADI enquanto que na liga 2 foi possível obter maiores valores de limite de resistência para um mesmo valor de energia absorvida em comparação com o ADI.

A Figura 78 apresenta esquematicamente uma adaptação da figura 7 (2) inserindo os dados de limite de resistência x alongamento obtido nos ferros nodulares submetidos à têmpera e partição. Nesse diagrama também fica explícita a

equivalência de propriedades dessa classe de materiais com os ferros fundidos nodulares austemperados.

Figura 78 – Diagrama comparativo de Limite de Resistência X Alongamento comparando os nodulares temperados e particionados com outras classes de ferros nodulares

O comportamento de todas as propriedades mecânicas observados nesse estudo, bem como os resultados da caracterização microestrutural comprovam que a exemplo do ADI, podemos aplicar o conceito de janela de processos aos ferros fundidos nodulares submetidos ao tratamento de têmpera e partição, sendo possível otimizar as propriedades mecânicas através da seleção do intervalo de tempo correto para cada temperatura de partição. A formação de martensita a partir da austenita instável e a nucleação de carbonetos do segundo estágio da reação bainítica são os principais mecanismos de fragilização dos ferros fundidos nodulares submetidos à austêmpera (52, 53, 54, 55, 56, 57). De maneira análoga, é possível considerar a

presença de ao menos esses dois mecanismos de fragilização nas transformações decorrentes do tratamento de têmpera e partição dos ferros fundidos nodulares.

A formação de martensita no resfriamento ao fim do tratamento térmico se dá graças à existência de regiões com austenita que não foi suficientemente enriquecida com carbono a ponto de alcançar a estabilidade térmica durante a manutenção em patamar isotérmico. A segregação de elementos químicos altera as cinéticas locais de transformação e faz com que regiões intercelulares sejam propensas a ocorrência desse fenômeno por conta da existência de maiores teores de elementos que reduzem a temperatura M_s , como manganês e molibdênio (58, 59). No caso específico das ligas utilizadas nesse estudo os maiores teores de manganês certamente favoreceram a formação de martensita durante o resfriamento final, graças a dois efeitos principais. No primeiro deles a temperatura M_s das regiões intercelulares é reduzida impedindo a formação de martensita durante a têmpera, conforme evidenciado nos resultados de microscopia eletrônica do capítulo 4.1.2. Na sequência, o manganês dificulta a formação de ausferrita nas regiões intercelulares, fazendo com que extensas áreas do contorno de células eutéticas fiquem com austenita não estabilizada que acaba se transformando em martensita no resfriamento final. Considerando esse fenômeno, podemos concluir que elevados teores de manganês diminuem a janela de processo, pois inviabilizam a estabilização da austenita em tempos menores de partição. Esse efeito pode ser minimizado limitando o teor de manganês da liga base desde que possível. Aplicações do ciclo de têmpera e partição em componentes de maior espessura certamente irão requer utilização de elementos químicos para fornecer temperabilidade (Mo, Mn) e com isso o efeito da segregação desses elementos tende a ser potencializado nessas situações. Além dos efeitos na cinética das transformações isotérmicas, o manganês e o molibdênio tendem a formar carbonetos durante a solidificação que são difíceis de dissolver na etapa de austenitização. Esses carbonetos atuam como sítios de nucleação de trincas prejudicando as propriedades mecânicas (56). Uma alternativa para casos em que a temperabilidade é um fator crítico é a utilização de elementos como níquel e cobre, tendo em vista que ao contrário do molibdênio e do manganês, esses elementos não segregam para contornos de células eutéticas. Outra forma de minimizar os efeitos da segregação é aumentar o número de células eutéticas através de inoculação. Um tratamento de inoculação mais efetivo consegue aumentar significativamente o

número de células eutéticas dos ferros fundidos nodulares e consequentemente distribuir melhor a segregação desses elementos químicos. (1)

A temperatura de austenitização é outro fator que exerce importante influência nas transformações decorrentes do patamar isotérmico. Nos ferros fundidos nodulares maiores temperaturas de austenitização irão fornecer maiores frações de carbono dissolvido na austenita durante a austenitização. Segundo Moore (50) a escolha de temperaturas de austenitização mais baixas fará com que haja dissolução de menores teores de carbono na matriz austenítica, proporcionando um acréscimo no potencial termodinâmico para as transformações de austêmpera fazendo com que estas se processem mais rapidamente durante o tratamento térmico. Diante desses fatores sugere-se que menores temperaturas de austenitização podem reduzir a janela de processos em função da aceleração na cinética das transformações. Esse efeito pode ser melhor explorado em próximas etapas desse desenvolvimento.

A precipitação de carbonetos pode acontecer em decorrência da utilização de tempos excessivos ou temperaturas muito elevadas de manutenção no patamar isotérmico. Os dados experimentais de fração de austenita retida e %C na austenita apresentados neste estudo evidenciam que maiores temperaturas de partição aceleram a cinética das reações, fazendo com que os maiores valores de austenita retida e %C em solução ocorram em tempos menores. Essa é uma evidência de que maiores temperaturas aceleram o enriquecimento da austenita com carbono e também sua decomposição em outros produtos, como ausferrita ou até mesmo carbonetos do segundo estágio da reação bainítica, esses últimos possuindo efeito fragilizante. Dessa forma, a seleção correta da temperatura de partição é fator preponderante para a obtenção da melhor combinação de propriedades mecânicas.

O silício tem papel fundamental na janela de processos do ciclo de austêmpera, e de maneira análoga também no ciclo de têmpera e partição. Esse elemento químico atua de duas formas principais. Primeiramente dificultando a formação de carbonetos a partir da martensita formada durante a têmpera, possibilitando que essa martensita tenha seu %C reduzido não pela formação desses carbonetos, mas sim através da partição desse elemento para a austenita. Além desse efeito, dificulta também a formação de carbonetos a partir da austenita de alto carbono que caracteriza a segunda etapa da reação bainítica dos ferros fundidos nodulares. Diante do exposto, a seleção correta do %Si empregado ao material base submetido ao tratamento

térmico é uma importante via de otimização de janela de processos e consequentemente das propriedades mecânicas.

À luz das observações obtidas através desse estudo e considerando os fatores expostos na discussão, pode-se afirmar que é possível otimizar as propriedades mecânicas dos ferros fundidos nodulares submetidos ao tratamento de têmpera e partição através da seleção correta da composição química da liga base, incremento significativo no número de nódulos através de uma inoculação mais efetiva e por fim pela seleção cuidadosa dos parâmetros de tratamento térmico empregados ao material.

4.4 Questionamentos e Sugestões para Trabalhos Futuros

O estudo descrito nos capítulos anteriores forneceu algumas respostas importantes ao entendimento das transformações microestruturais decorrentes da aplicação da têmpera e partição nos ferros fundidos nodulares, porém levantou uma série de questionamentos que ainda carecem de maior investigação para possibilitar esclarecimento.

- 1) A ausferrita formada através dessa rota de tratamentos térmicos difere daquela observada no ADI obtido através de rotas convencionais de austêmpera? Para responder a esse questionamento novos experimentos de T&P podem ser desenvolvidos, utilizando alguma rota de austêmpera como condição de controle para comparativo de morfologias de ausferrita.
- 2) Quais as diferenças entre a austenita retida presente entre as placas de martensita e a austenita presente na ausferrita? É preciso entender melhor se houve partição de carbono das placas de martensita para a austenita presente entre elas e qual o nível de estabilidade (em função do %C dissolvido) que essa austenita possui. Estudo através de MET podem ser desenvolvidos para entender melhor essa questão.
- 3) Qual a influência dos parâmetros de tratamento térmico na microestrutura dos ferros nodulares submetidos à têmpera e partição? Esse trabalho explorou de modo mais intenso a influência das temperaturas de partição na microestrutura

e propriedades mecânicas. De modo especial, diferentes temperaturas de têmpera precisam ser exploradas como forma de avaliar a evolução da microestrutura durante a partição, partindo de um material com diferentes frações volumétricas de martensita.

- 4) É possível ampliar a janela de processos e obter material com propriedades melhores? Aparentemente em todas as condições testadas há a existência de pelo menos um dos mecanismos de fragilização (precipitação de carbonetos ou formação de martensita fresca) ou até mesmo a coexistência desses dois mecanismos em uma mesma condição de tratamento térmico. O incremento do nível de qualidade do material base, através do acréscimo no número de nódulos, seleção adequada do %Si e redução dos teores de elementos químicos que segregam para contorno de células eutéticas durante a solidificação pode ser uma estratégia para minimizar a intensidade dos mecanismos de fragilização.
- 5) A têmpera e partição pode ser alternativa tecnológica em relação a austêmpera? O comportamento mecânico das amostras testadas nesse estudo mostrou resultados bastante interessantes que aparentam estar no mesmo nível do ADI, porém para responder essa pergunta com maior precisão, estudos de comportamento mecânico (especialmente ensaios de tração, impacto, fadiga e tenacidade à fratura) precisam ser desenvolvidos e tratamento estatístico precisa ser aplicado visando a normatização desse material.
- 6) A têmpera e partição pode ser vantajosa em secções espessas? Esse questionamento pode ser analisado através de dois pontos de vista. No primeiro deles a aplicação em secções espessas seria problemática por conta da redução do nível de qualidade do material base, em função da segregação durante a solidificação ser intensificada nessas condições. Por outro lado, o meio de resfriamento mais brusco pode ser vantajoso para evitar a formação de perlita que costuma ser um problema na aplicação de austêmpera em ferros nodulares de secções espessas.

5 CONCLUSÕES

Com base em todos os dados obtidos através desse trabalho, é possível concluir que:

- 1) O tratamento térmico de têmpera e partição é viável como rota de obtenção de ferros fundidos nodulares com frações volumétricas consideráveis de austenita retida, a exemplo dos aços.
- 2) A análise microestrutural através de MEV evidenciou que a microestrutura obtida através dos ciclos de têmpera e partição é composta por uma mistura de martensita particionada (baixo carbono) + martensita de alto carbono + ausferrita (ferrita bainítica isenta de carbonetos + austenita retida).
- 3) Existem diferenças significativas entre a microestrutura das regiões intercelulares e nas proximidades dos nódulos de grafita. Nas regiões intercelulares há predominância de martensita de alto carbono formada a partir de austenita instável. Nas demais regiões predomina a presença de ausferrita formada no ciclo de partição. Essas diferenças são provenientes do gradiente de composição química entre essas regiões que são produzidas pela segregação de elementos químicos durante a solidificação. Essa segregação por sua vez age alterando as temperaturas M_s locais produzindo diferentes microestruturas.
- 4) O conceito de janela de processos pode ser empregado ao ciclo de têmpera e partição pois aparentemente para cada temperatura de partição empregada existe um intervalo de tempos que consegue produzir propriedades ótimas.
- 5) Os dois principais mecanismos de fragilização que irão definir a janela de processos são a formação de martensita a partir de regiões de austenita instável e a precipitação de carbonetos do segundo estágio da reação bainítica.

- 6) A combinação de propriedades obtida em algumas condições do ciclo de têmpera e partição é muito interessante do ponto de vista de engenharia, apresentando potencial competitivo em relação aos ferros nodulares austemperados para aplicações em que essa classe de materiais já se apresenta consolidada.
- 7) Comparando o conjunto de propriedades obtidos através desse estudo com a tabela de classificação do ADI (norma ASTM A897/1990) é possível observar que os nodulares submetidos a algumas condições do ciclo têmpera e partição apresentam propriedades de tração similares ao ADI de classe 4 e 5, porém com valores de energia absorvida similares ao ADI de classe 1 e 2

REFERÊNCIAS

- (1) GUESSER, W. L. **Propriedades Mecânicas dos Ferros Fundidos**, Blucher, São Paulo, 2009.
- (2) PIESKE, A.; CHAVES FILHO, L.M.; GRUHL, A. **As variáveis metalúrgicas e o controle de estrutura de ferros fundidos cinzentos**. Metalurgia ABM, v.31, n.215, p.693-699, 1975.
- (3) SANTOS, A.B.S., BRANCO, C.H.C. **Metalurgia dos Ferros Fundidos Cinzentos e Nodulares**, IPT, São Paulo, 1989.
- (4) MCSWAIN, R.H.; BATES, C.E. **Surface and interfacial energy relationship controlling graphite formation in cast irons**. The Metallurgy of Cast Iron, Geneva, p.423-440, 1974.
- (5) STEFANESCU, D. M. **Solidification and modeling of cast iron – A short history of defining moments**, Materials Science and Engineering A 413–414, USA, p. 322–333, 2005
- (6) HENDERIECKX, G.D. **Manganese: Friend or Enemy**, Gietech BV, 2009.
- (7) WARMLING, G. et. al., **Influência do Cobre no Ferro Fundido Nodular Ausferrítico**, Sociesc. 1999.
- (8) FREDRIKSSON, H. **Inoculation of Iron-base Alloys**. Materials Science and Engineering, USA, 1983.
- (9) JOHNSON, W.C.; KOVACS, B.V. **The effect of additives on the eutectoid transformation of ductile iron**, Metallurgical Transactions 9A, p.219-229, 1978.
- (10) GUESSER, W. L. **Fragilização por hidrogênio em ferros fundidos nodulares e maleáveis pretos**, 1993, Tese de Doutorado, EPUSP.
- (11) TOKTAS, G.; TAYANC, M.; TOKTAS, A. **Effect of matrix structure on the impact properties of an alloyed ductile iron**, Materials Characterization, USA, v.57, p.290-299, 2006.
- (12) PUSCH, G. apud GUESSER, W. L. **Propriedades Mecânicas dos Ferros Fundidos**, Blucher, São Paulo, p.213, 2009.
- (13) KOMATSU, S.; SHIOTA, T. **Influence of silicon and phosphorous contents and cooling rate on fracture toughness of ferritic spheroidal graphite cast irons**. The Physical Metallurgy of Cast Iron, p.517-526, 1984.

- (14) VATAVUK, J.; SINATORA, A.; GOLDENSTEIN, H.; ALBERTIN, E.; FUOCO, R. G. **Efeito da morfologia e do número de partículas de grafita na fratura de ferros fundidos nodulares ferríticos**. Metalurgia-ABM, v.46, n. 386, p.66-70, 1990.
- (15) ROSENFELD, A. R.; AHMAD, J.; CIALONE, H. J.; LANDOW, M. P.; MINCER, P. N.; PAPASPYROPOULOS, V. **Crack arrest toughness of nodular cast iron**. Nuclear Engineering and Design. vol.116, p. 161-170, 1989.
- (16) TIMMINS, P.F. **The effect of microstructure on defect tolerance in pearlitic ductile iron**. Modern Casting, p. 34-35, 1990.
- (17) WOLFENSBERGER, S.; UGGOWITZER, P.J. apud GUESSER, W. L. **Propriedades Mecânicas dos Ferros Fundidos**, Blucher, São Paulo, p.216, 2009.
- (18) ELSAYED, A. H.; MEGAHEDE, M. M.; SADEK, A. A.; ABOUELELA, K. M. **Fracture toughness characterization of austempered ductile iron produced using both conventional and two-step austempering processes**. Materials and Design, Canada, v.30, p.1866-1877, 2009.
- (19) ERIC, O.; RAJNOVIC, D.; ZEC, S.; SIDJANIN, L.; JOVANOVIC, M. T. **Microstructure and fracture of alloyed austempered ductile iron**. Materials Characterization, U.S.A, v.57, p. 211-217, 2006.
- (20) RAO, P. P.; PUTATUNDA, S. K. **Investigation on the fracture toughness of austempered ductile iron austenitized at different temperatures**. Materials Science & Engineering, U.S.A., n.349, p. 136-149, 2003.
- (21) RAO, P. P.; PUTATUNDA, S. K. **Investigation on the fracture toughness of austempered ductile iron alloyed with chromium**. Materials Science & Engineering, U.S.A., n.346, p. 254-265, 2003.
- (22) ROUSIERE, D.; ARANZABAL, J. **O Desenvolvimento de estruturas mistas (ferríticas-ausferríticas) para ferros fundidos nodulares**. Revista Fundição e Serviços. v.158, 2003.
- (23) GOLDENSTEIN, H. **Bainita nos aços**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- (24) BHADRESHIA, H.K.D.H, **The Bainite Transformation: Unresolved issues**. Materials Science Engineering, p.58 – 66, 1999.
- (21) TSCHIPSTCHIN, A.P.; GOLDENSTEIN, H; SINATORA, A. **Metalografia dos Aços**. Publicações Centro Hubertus Colpaert - EPUSP, 2007.
- (26) TRUDEL, A.; GAGNÉ, M, **Effects of Composition and Heat Treatment Parameters on the Characteristics of Austempered Ductile Irons**. Canadian Metallurgical Quarterly, v.36, n.5, p. 289 - 298, 1997.

- (27) ROUNS, T. N.; RUNDMAN, K. B. **Constitution of Austempered Ductile Iron and Kinetics of Austempering**. Transactions of AFS, v.95, p.851-874, 1987.
- (28) BAUMER, I; GUEDES, L C, **Ferros Fundidos Nodulares Bainíticos – Efeitos da Temperatura e do Tempo de Austêmpera nas Propriedades Mecânicas**. Metalurgia, ABM, v.45, n.383, 1989.
- (29) HAYRYNEN, K.L. apud GUESSER, W. L. **Propriedades Mecânicas dos Ferros Fundidos**, Blucher, São Paulo, p.22, 2009.
- (30) CARMO, D.J. **Ferro Fundido Nodular Austemperado ADI**. Itaúna: SENAI, MG, 2001.
- (31) BAYATI, H; ELLIOTT, R, **The Concept of an Austempered Heat Treatment Processing Window**. International Journal of Cast Metals Research, Vol 11, p. 413-417, 1999
- (32) KOVACS, B.V. **Austempered Ductile Iron, fact and fiction**. Modern Casting, v 80, n.3, p.38-41, 1990.
- (33) CROKER, M. **ADI é alternativa para as fundições de ferro fundido nodular**. Revista Fundição e Serviços, p.18, 1998.
- (34) KEOUGH, J.R. **ADI Developments in North America-Revisited 2002**. World Conference on ADI. U.S.A, p.111-122, 2002.
- (35) HARDING, R.A. **Opening-up the market for ADI**. The Foundry man. Birmingham, v.86, n.4, p. 197-208, 1993.
- (36) BRANDENBERG, K. R.; HAYRYNEN, K.L. **Agricultural Applications of Austempered Ductile Iron**. World Conference on ADI. U.S.A, p.135-142, set 2002.
- (37) **Ductile Iron Data, for Design Engineers**. Sorel metal. Montreal, 1990
- (38) SPEER, J.G.; RIZZO, F. C.; MATLOCK, D. K.; EDMONDS D. V.; **The Quenching and Partitioning process. Background and Recents Progress**. 59th Annual Conference of ABM – International, São Paulo, Brazil, 2004.
- (39) EDMONDS D. V.; SPEER, J.G.; **Martensitic steels with carbide free microstructures containing retained austenite**, Materials Science and Technology, v.26, n. 4, p. 387 – 39, 2010.
- (40) KRAUSS, G. **Steels: Processing, Structure and Performance**. ASM International, v. 1, p. 55 – 86.
- (41) SPEER, J.G.; RIZZO, F. C.; MATLOCK, D. K.; EDMONDS D. V.; **The “Quenching and Partitioning” process. Background and Recents Progress**. Materials Research, v.8, n.4, 2005.
- (42) CLARKE, A. J.; SPEER J. G.; MILLER, M. K.; HACKENBERG, R. E.; EDMONDS, D. V.; MATLOCK D. K.; RIZZO, F. C.; CLARKE K.D.; MOOR, E. **Carbon partitioning**

to austenite from martensite or bainite during the quench and partition (Q&P) process: A critical assessment. Acta Materialia, n. 56, p.16–22, 2008.

(43) MOOR, E.; LACROIX, S.; CLARKE, A.J.; PENNING, J.; SPEER J.G. **Effect of Retained Austenite Stabilized via Quench and Partitioning on the Strain Hardening of Martensitic Steels.** Metallurgical and Materials Transactions, v.39, p. 2586-2595, 2008.

(44) N. HONG, X.D.WANGA, L. WANGB, Y.H. RONGA, **Enhancement of the mechanical properties of a Nb-microalloyed advanced high-strength steel treated by quenching–partitioning–tempering process.** Materials Science and Engineering A, n. 506, p.111–116, 2009.

(45) MATLOCK, D.K.; SPEER, J.G. **Processing Opportunities for New Advanced High-Strength Sheet Steels.** Materials and Manufacturing Processes, n. 25, p. 7–13, 2010.

(46) SPEER, J.G.; EDMONDS D.V; RIZZO, F.; MATLOCK K.D. **Partitioning of carbon from supersaturated plates of ferrite, with application to steel processing and fundamentals of the bainite transformation.** Current opinion in solid state and Materials Science, v. 8, n. 3-4, p. 219-237, 2004.

(47) LIU, C., ZHAO, Z., NORTHWOOD, D.O., LIU, Y., **A new empirical formula for the calculation of Ms temperatures in pure iron and super-low carbon alloy steels.** Journal of Materials Processing Technology, v.113, p. 556-562, 2001.

(48) KOISTINEN, D.P.; MARBURGER, R.E. **A General Equation Prescribing the Extent of Austenite-Martensite Transformation in Pure Iron Carbon Alloys and Carbon Steels,** Acta Metallurgica, n.7, p.59-60,1959.

(49) SPEER, J. G.; MATLOCK, D. K.; DE COOMAN, B. C.; SCHROTH, J. G. **Carbon partitioning into austenite after martensite transformation.** Acta Materialia, n.51 p.2611–2622, 2003.

(50) D.J. DYSON, B. HOLMES, Effect of alloying addition on lattice parameter of austenite. J. Iron Steel Int, n.208, p. 469–474, 1970.

(51) MOORE, D. J.; SHUGART, B. S.; HAYRYNEN, K. L. **A microstructural transformation in a low-alloy ductile iron.** Transactions of AFS, v. 98, p. 519-526, 1990.

(52) BAYDOGN, M; CIMENOGLU, H. **The Effect of Austempering time in mechanical Properties of a Ductile Iron.** Scandinavian Journal of Metallurgy, Vol. 30 p. 391-395, 2001

(53) DORAZIL, E, **Mechanical Properties of Austempered Ductile Iron.** Foundry Management& Technology, p. 36-45, jullho,1986.

(54) ERDOGAN, M; CERAH, M; KOCATEPE, K, **Influence of Martensite Volume fractionand Tempering Time on Tensile Properties of Partially Austenitized in**

the Temperature Range and Quenched + Tempered Ferritic Ductile iron. Journal of Materials Science, V.40, p. 3453-3459, 2005.

(55) FRANCO, E; COSTA, C. E; GUESSER, W. L. **Estudo dos Parâmetros de Austenitização Para Fabricação do Ferro Nodular Austemperado Usinável.** 8º Congresso Iberoamericano de Engenharia Mecânica, Cusco, 23 a 25 de Outubro, 2007

(56) GUEDES, L. C. **Fragilização por Fósforo de Ferro Fundido Nodular Austemperado.** Tese de Doutorado, Escola Politécnica-USP, 1996

(57) TRUDEL, A.; GAGNÉ, M, **Effects of Composition and Heat Treatment Parameters on the Characteristics of Austempered Ductile Irons.** Canadian Metallurgical Quarterly, V.36, N° 5, 289 - 298, 1997.

(58) KOVACS, B. V., **The Effects of Alloying Elements and Their Segregation in ADI.** World Conference of Austempered Ductile Iron, Chicago, 1991, 241.

(59) PUTATUNDA, S. K., et al., **Influence of Austenitizing Temperature on Fracture Toughness of a Low Manganese Austempered Ductile Iron (ADI) with Ferritic as Cast Structure.** Department of Chemical Engineering and Materials Science USA A268. 1999, 15 - 31