

UNIVERSIDADE MACKENZIE

**EFEITO DA NITRETAÇÃO NA TENACIDADE
DE FERROS FUNDIDOS NODULARES
BAINÍTICOS E MARTENSÍTICOS**

MARCO ANTONIO COLOSIO



SÃO PAULO

1998

MARCO ANTONIO COLOSIO

Efeito da Nitretação na Tenacidade de Ferros Fundidos Nodulares Bainíticos e Martensíticos

Apresentação do trabalho de dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia
Área de Concentração:
Engenharia de Materiais.

Orientador: Dr. JAN VATAVUK.

São Paulo
1998

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Jan Vatauvuk pela orientação, estímulo, amizade e parceria que foram muito importantes para o desenvolvimento desta dissertação.

À Empresa General Motors do Brasil por ter permitido e apoiado a realização de todas as etapas do curso de pos-graduação.

Aos colegas de trabalho que incentivaram e contribuíram na realização desta pesquisa.

À Escola SENAI - Mecânica de Precisão, especialmente ao Engenheiro E. Simão pelo apoio nos trabalhos de tratamentos térmicos.

À Professora Leila, coordenadora do curso de Pós-graduação do Mackenzie, pelo suporte técnico oferecido durante o curso.

Especialmente à Luciana C. Arlati Colosio pelo incentivo e colaboração durante todas as etapas deste trabalho.

SUMÁRIO

	PÁG.
Lista de Figuras.....	I
Lista de Tabelas.....	IX
Lista de Símbolos.....	X
Resumo.....	XI
"Abstract"	XII
1 INTRODUÇÃO.....	01
2 VARIÁVEIS METALÚRGICAS NA OBTENÇÃO DOS FERROS FUNDIDOS NODULARES ANTERIORES AOS TRATAMENTOS TÉRMICOS	05
2.1 Forma dos nódulos.....	05
2.2 Microestrutura dos ferros fundidos nodulares.....	09
3 FERROS FUNDIDOS NODULARES TEMPERADOS E REVENIDOS.....	15
3.1 Tratamento térmico de têmpera e revenimento.....	15
3.1.1 Tempo e temperatura de austenitização.....	17
3.1.2 Fragilização do revenido na matriz martensítica.....	21
3.1.2.1 Teorias da fragilização do revenido.....	22
3.1.2.2 Efeito do tamanho de grão austenítico.....	25
3.1.2.3 Efeitos dos carbonetos.....	27
3.1.2.4 Efeitos dos elementos químicos.....	29
3.1.2.5 Efeito do carbono.....	33
3.1.2.6 Meios de evitar a fragilização do revenido.....	35
3.1.3 Fragilização através da grafita secundária.....	40
3.1.3.1 Mecanismos de grafitização.....	40
3.1.3.2 Efeitos dos elementos de liga.....	42
3.1.3.3 Influência da temperatura de austenitização.....	44
3.1.3.4 Influência do revenimento.....	46
4 FERROS FUNDIDOS NODULARES AUSTEMPERADOS.....	48
4.1 Obtenção dos ferros fundidos nodulares austemperados.....	48
4.2 Reação bainítica.....	50
4.3 Morfologia da bainita.....	54
4.4 Propriedades mecânicas.....	57
4.5 Efeito da temperatura e tempo de austenitização na austêmpera.....	60
4.6 Efeitos da segregação decorrente do processo de solidificação	62
4.7 Efeitos dos elementos de liga na matriz austemperada.....	65
4.8 Controle dimensional.....	74

LISTA DE FIGURAS

Nº	TÍTULO	PÁG.
1.	Comparação entre as propriedades de ferro austemperado e ferros fundidos temperados e revenidos (10)	03
2.	Efeito da porcentagem de nodulariedade nos valores de KIC , à temperaturas de 25 °C e 150 °C (13)	06
3.	Efeito do molibdênio e cromo na temperabilidade do fofo (9)	13
4.	Efeito das fases presentes na matriz no tempo de austenitização a 840 °C em função da dureza de um fofo nodular com as seguintes porcentagem em peso, 3,34% C; 2,22% Si e 0,7% Mn temperado em água (34)	18
5.	Variações das propriedades mecânicas para matrizes sem e com homogeneização anterior à têmpera, ferro fundido nodular com 1,5% Si e 0,01% de P em peso (31)	19
6.	Energia absorvida de amostras tipo Charpy V ensaiadas a temperatura ambiente em função da temperatura de revenimento para vários tamanhos de grãos (36)	26
7.	Efeito do tamanho de grão na energia absorvida à temperatura ambiente para três teores de fósforo (grão ASTM 1, e ASTM 8) (39)	26
8.	Variação da energia absorvida em relação à temperatura do revenido em teste de impacto em baixas temperaturas (51)	28
9.	Representação da fragilização pela rejeição de elementos fragilizantes a partir dos carbonetos. (a) Fragilização inicial pelo baixo resfriamento vinda da austenita, (b) Reversão pelo re-aquecimento a 650 °C e têmpera em seguida, (c) Re-fragilização pelo re-aquecimento a 480 °C (43)	29
10.	Influência dos elementos químicos na fragilização em aços cromo-níquel após o reaquecimento de 1000 horas à 450 °C (41)	30
11.	Influência da pureza na fragilização do revenido para um aço cromo-níquel (4)	30
12.	Efeito da dureza na temperatura de transição de aços com P, MnP, SiP, e MnSiP a níveis de segregação de fósforo constante. Temperatura de fragilização do revenido, 520°C (56)	31
13.	Comparação dos potenciais de fragilização dos elementos Sb, Sn, e P em aços com 3,5% de níquel e 1,7% de cromo, com tamanho de grão ASTM 3 a 5 (57)	32
14.	Espectro Auger na borda do grão de uma amostra austenitizada a 1200 °C, mostrando a presença de enxofre (36)	33

Nº	TÍTULO	PÁG.
15.	Comparação de quantidade de Ni e Sn na concentração na borda do grão em aços com baixo e médio teor de carbono, quando temperados e revenidos (57)	34
16.	Energia absorvida de corpos de provas entalhados em função da temperatura de revenimento para ligas de Fe/Mo/C (35)	36
17.	Variação da energia absorvida ao impacto após revenimento em aços Fe/4Cr/0,3C e 0,5% de manganês (35)	36
18.	Temperatura de transição dúctil-frágil em função do tempo na fragilização do revenido à temperaturas de 450 e 480 °C, para aços Ni-Cr dopados com Sb (54)	38
19.	Influência da temperatura de austenitização e revenido sobre os valores da redução de área e KIC , □ = austenitização de 1143 K (870 °C), O = austenitização de 1373 K (1100 °C)(37)	39
20.	Efeitos de elementos de liga e a temperatura de austenitização na quantidade de aglomerados de carbono, em revenimento de 677 °C a 16 horas (30)	43
21.	Representação esquemática do efeito da temperatura de austenitização na formação da grafita secundária e a quantidade de carbono na martensita (33)	45
22.	Diagrama TTT do ferro fundido nodular não ligado (3,9% C; 0,02% P; 0,31% Mn; 2,48% Si; 0,1% Cu; 0,04% Mg). Austenitizados durante 2 horas em 900 °C. A dureza vinda da esquerda para a direita é para: superfície, superfície / núcleo, núcleo / núcleo (11)	50
23.	Representação esquemática da reação de austêmpera para ferros fundidos nodulares austemperados, para altas temperaturas (a) e baixas temperaturas (b) (12)	52
24.	Fotografia efetuada no MET através de réplica da microestrutura constituída de austenita estabilizada (γ) e ferrita bainítica (α) (73)	56
25.	Gráfico da ductilidade em função do tempo de austêmpera, mostrando o primeiro e o segundo estágio. Curva "A" representa a estrutura homogênea ideal. Curva "B" representa o efeito da segregação de elementos de liga. Curva "C" reflete a presença de defeitos intrínsecos na matriz (28)	57
26.	Propriedade de tenacidade à temperatura ambiente em função do tempo de austêmpera para duas temperaturas de austêmperas (12)	59
27.	As curvas representam a cinética da transformação isotérmica da austenita à temperaturas de 300, 350 e 400 °C (65)	61

Nº	TÍTULO	PÁG.
45.	Microdurômetro Digital Wild Leitz, modelo Miniload.....	96
46.	Pêndulo de Impacto MFL SYSTEME, modelo PSW 30/15.....	97
47.	Lixadeira e polítriz Struers, modelo Rotopol / Rotoforce 4.....	98
48.	Microscópio ótico Carl Zeiss, modelo Axiophot.....	98
49.	Microscópio eletrônico de varredura Carl Zeiss, modelo DSM940A.....	99
50.	Rugosímetro Taylor Hobson, Modelo surtronic 3P.....	100
51.	Valores de dureza obtidos para os quatro tipos de tratamentos de austêmpera, Etapa 1.....	102
52.	Curva de revenimento para os corpos de provas austenitizados a 900 e 960 °C e martemperados em banho de sal a 160 °C, Etapa 1.....	103
53.	Valores de dureza Vickers (HV0,5N) em função da profundidade a partir da superfície, Etapa 2.....	104
54.	Valores de energia absorvida para os quatro tratamentos de austêmpera, Etapa 1.....	107
55.	Curva de energia absorvida em função da temperatura de revenimento para os corpos de provas austenitizados a 960 °C e martemperados a 160 °C.....	108
56.	Curva de energia absorvida em função da temperatura de revenimento para os corpos de provas austenitizados a 900 °C e martemperados a 160 °C.....	108
57.	Comparação dos valores de energia absorvida para os corpos de provas austemperados em temperaturas de 900 / 300 °C, contra os temperados e revenidos com a mesma dureza.....	109
58.	Comparação dos valores de energia absorvida para os corpos de provas austemperados em temperaturas de 900 / 385 °C, contra os temperados e revenidos com mesma dureza.....	110
59.	Comparação dos valores de energia absorvida para os corpos de provas austemperados em temperaturas de 960 / 300 °C, contra os temperados e revenidos com mesma dureza.....	111
60.	Comparação dos valores de energia absorvida para os corpos de provas austemperados em temperaturas de 960 / 385 °C, contra os temperados e revenidos com mesma dureza	112

Nº	TÍTULO	PÁG.
61.	Valores de energia absorvida para os corpos de provas austemperados e martemperados, seguidos da aplicação de nitretação, Etapa 2.....	113
62.	Comparação dos valores de energia absorvida para os corpos de provas austemperados seguidos de nitretação, Etapa 2.....	114
63.	Comparação dos valores de energia absorvida para os corpos de provas temperados e revenidos seguidos de aplicação de nitretação.....	114
64.	Valores de energia absorvida para os corpos de provas austemperados e martemperados, seguidos de simulação de nitretação.....	115
65.	Comparação dos valores de energia absorvida para os corpos de provas martemperados seguidos de simulação de nitretação a 570 °C.....	116
66.	Ferro fundido nodular ferrítico após tratamento térmico de ferritização. (a) 100x, (b) 320x. Nital	118
67.	Microestrutura típica dos corpos de provas após os tratamentos: (a) Austenitização de 900 °C e austêmpera a 300 °C; (b) Austenitização de 900 °C e austêmpera a 385 °C; (c) Austenitização de 960 °C e austêmpera a 300 °C; (d) Austenitização de 960 °C e austêmpera a 385 °C. Aumento: 500X. Ataque: Nital	120
68.	Microestruturas dos corpos de provas próximo a região da fratura após tratamentos de austêmpera. (a) 900 °C / 300 °C, (b) 900 °C / 385 °C, (c) 960 °C / 300 °C, (d) 960 °C / 385 °C. 160 X. Nital.....	121
69.	Microestrutura típica após a austenitização de 900 °C e martêmpera a 160 °C, seguido de revenimento a 515 °C. 500X. Nital	122
70.	Microestrutura típica após a austenitização de 960 °C e martêmpera a 160 °C, seguido de revenimento a 520 °C. 500X. Nital	122
71.	Microestruturas dos corpos de provas temperados e revenidos na região da face fratura. (a) austenitização a 900 °C e revenimento a 420 °C, (b) austenitização a 960 °C e revenimento a 415 °C. 160 X. Nital.....	123
72.	Microestruturas no interior dos corpos de provas austemperados, seguidos de aplicação de nitretação. (a) 900 °C / 300 °C, (b) 900 °C / 385 °C, (c) 960 °C / 300 °C, (d) 960 °C / 385 °C. Nital. 1000X. Ponto A = aspecto acicular da bainita, ponto B = ilhas de ferrita e cementita.....	125
73.	Microestruturas na superfície dos corpos de provas austemperados, seguidos da aplicação de nitretação. (a) 900 °C / 300 °C, (b) 900 °C / 385 °C, (c) 960 °C / 300 °C, (d) 960 °C / 385 °C. 200 X. Ataque Marbo.....	126

Nº	TÍTULO	PÁG.
74.	Aspecto da camada branca de nitretação. Corpo de prova austenitizado a 960 °C e austemperado a 385 °C. Nital. 500 X	127
75.	Microestrutura típica na superfície dos corpos de provas temperados e revenidos (900 / 160 °C) após aplicação de nitretação. 200 X. Ataque: Marbo.....	127
76.	Microestrutura típica próxima a superfície dos corpos de provas temperados e revenidos (960 / 160 °C). 200 X. Ataque: Marbo.....	128
77.	Micrografia típica dos corpos de provas na região próxima a face de fratura, onde é observado a presença de trincas ocorridas devido ao impacto do pêndulo (ver setas). Esta figura é referente ao tratamento térmico de 960 °C / 300 °C, seguido de aplicação de nitretação. Nital. 160 X	128
78.	Microestruturas dos corpos de provas temperados e revenidos, 960 °C - 160 °C - nitretados. Nital	129
79.	Microestruturas dos corpos de provas nas regiões próximas da fratura. 200X. Nital. (a) 900 °C / 300 °C, (b) 900 °C / 385 °C.....	130
80.	Microestruturas dos corpos de provas nas regiões próximas da fratura. 200X. Nital. (a) 960 °C / 300 °C, (b) 960 °C / 385 °C, seguidas de simulação da temperatura e tempo de nitretação.....	131
81.	Microestruturas dos corpos de provas nas regiões próximas da fratura. 200X. Nital. (a) 900 °C / 160 °C, (b) 960 °C / 160 °C, seguidas de simulação da temperatura e tempo de nitretação.....	131
82.	Face de fratura típica dos corpos de provas austenitizados a 900 °C e austemperados a 300 °C.....	132
83.	Face de fratura típica dos corpos de provas austenitizados a 960 °C e austemperados a 300 °C. 500 X	133
84.	Face de fratura típica dos corpos de provas austenitizados a 900 °C e austemperados a 300 °C na região de início da trinca.....	133
85.	Face de fratura típica dos corpos de provas austemperados a 385 °C. (a) austenitizado a 900 °C. (b) austenitizado a 960 °C.....	134
86.	Face de fratura típica dos corpos de provas temperados e revenidos, austenitizados a 900 °C e revenidos a 425 °C.....	135
87.	Face de fratura típica dos corpos de provas temperados e revenidos, austenitizados a 900 °C e revenidos a 515 °C. 1000 X	136

Nº	TÍTULO	PÁG.
18.	Espectro de EDS na superfície de fratura dos corpos de provas temperados e revenidos, austenitizados a 900 °C e revenidos 515 °C (ver região indicada na Figura 87).....	136
19.	Face de fratura típica dos corpos de provas temperados e revenidos, austenitizados a 960 °C e revenidos a 520 °C.....	137
10.	Face de fratura típica dos corpos de provas temperados e revenidos, austenitizados a 960 °C e revenidos a 415 °C.....	138
11.	Face de fratura típica dos corpos de provas temperados e revenidos, austenitizados a 960 °C e revenidos a 515 °C.	138
12.	Nitretação após os tratamentos de austêmpera. 500 X	139
13.	Regiões referentes ao início das trincas que originaram as fraturas dos corpos de provas nitretados após as quatro condições de tratamento de austêmpera. 1000 X	140
14.	Face de fratura típica dos corpos de provas na região do núcleo, após tratamento térmico de têmpera e revenimento da Etapa 2. Temperatura de austenitização de 900 °C e martêmpera de 160 °C.....	142
15.	Face de fratura típica dos corpos de provas na região do núcleo, após tratamento térmico de têmpera e revenimento da Etapa 2. Temperatura de austenitização de 960 °C e martêmpera de 160 °C.....	142
16.	Face de fratura típica dos corpos de provas na região de início da trinca, após tratamento térmico de têmpera e revenimento da Etapa 2. A temperatura de austenitização de 960 °C e o martêmpera de 160 °C.....	143
17.	Face de fratura típica dos corpos de provas na região de início da trinca, após tratamento térmico de têmpera e revenimento da Etapa 2. Temperatura de austenitização de 960 °C e o martêmpera de 160 °C.....	143
18.	Face de fratura típica dos corpos de provas na região final da trinca, após tratamento térmico de têmpera e revenimento da Etapa 2, 500 x	144
19.	Quatro regiões de início das trincas que originaram as fraturas dos corpos de provas da Etapa 3, após os tratamentos de austêmpera. 1000X.(a) 900 °C / 300 °C, (b) 900 °C / 385 °C. (c) 960 °C / 300 °C. (d) 960 °C /385°C.....	145
100.	Face de fratura típica dos corpos de provas austenitizados a 900 °C e martemperados a 160 °C, seguidos de simulação da temperatura e tempo de nitretação, Etapa 3.....	146

Nº	TÍTULO	PÁG.
101.	Face de fratura típica dos corpos de provas austenitizados a 960 °C e martemperados a 160 °C, seguidos de simulação da temperatura e tempo de nitretação, Etapa 3.....	147
102.	Comparativo da microestrutura entre os austemperados com bainita superior e inferior contra os temperados e revenidos. 500 X	151
103.	Fractografia de um corpo de prova austemperado no ciclo de 900 e 300 °C (1000x). É observado essencialmente alvéolos e nos contornos intercelulares algumas facetas intergranulares juntamente com os elementos de ligas mostrados no espectro EDS ao lado.....	152
104.	Comparativo fractográfico entre os austemperados de maior valor de energia absorvida, contra os temperados e revenidos. (a) predominância de alvéolos. (b) predominância de quasi clivagem. 1000 X	153
105.	Comparativo das microestruturas dos corpos de provas austemperados e temperados e revenidos, após processo de nitretação. (a) 900 °C / 160 °C / 420 °C, nitretação.(b) 900 °C / 385 °C, nitretação: Nital	155
106.	Comparativo fractográfico entre os austemperados contra os temperados e revenidos. 500X. Ponto a = quasi clivagem, ponto b = alvéolos.....	156
107.	Face de fratura típica dos corpos de provas temperados e revenidos após a simulação da temperatura de nitretação e aplicação da nitretação. (a) Superfície e núcleo constituído de alvéolos. (b) Nitretado, próximo a superfície mecanismo de fratura constituído de quasi clivagem e núcleo por alvéolos.....	157

LISTA DE TABELAS

Nº	TÍTULO	PÁG.
1.	Tipos de ferros fundidos nodulares conforme as normas NBR 6916/1981, DIN 1963 e ASTM A536 (19- 21)	10
2.	Tipos de ferros fundidos nodulares austemperados conforme as normas ASTM A897M e JIS G 5503 (23, 25).	11
3.	Efeito do teor de manganês em peso na formação da perlita na matriz do ferro fundido nodular (14).	13
4.	Efeito da temperatura de austenitização na dureza e na microestrutura após 2 horas de revenimento a 677 °C (30).	17
5.	Efeito do tempo e temperatura de austenitização na microestrutura para revenimento de 677 °C durante 2 horas (30).	44
6.	Mudanças na dureza e microestrutura após austenitização a 927 °C e revenimento a 677 °C (30).	46
7.	Relação entre as fases e as propriedades da camada nitretada.....	82
8.	Composição química básica utilizada na preparação das placas fundidas.....	87
9.	Tratamentos térmicos de têmpera / revenimento e austêmpera executados nos corpos de provas da Etapa 1.	92
10.	Tratamentos térmicos de têmpera / revenimento e austêmpera seguido de aplicação de nitretação para os corpos de provas da Etapa 2.	93
11.	Tratamentos térmicos de têmpera / revenimento e austêmpera, seguido de simulação da temperatura e tempo de nitretação - Etapa 3.	93
12.	Valores de dureza obtidos em função dos tratamentos térmicos.	101
13.	Valores de austenita estabilizada obtida para cada condição de tratamento térmico de austêmpera, Etapa 1.	105
14.	Valores de energia absorvida para os tratamentos térmicos com e sem aplicação de nitretação, Etapas 1, 2 e 3.	106
15.	Valores de rugosidade para os corpos de provas retificado e nitretado.	117

LISTA DE SÍMBOLOS

α	- ferrita
γ	- austenita
γ^o	- austenita resultante da etapa de austenitização
γ_c	- austenita estabilizada
ϵ	- tipo de carboneto (epsilon)
α'	- martensita formada por deformação plástica da austenita
A_1	- linha de transformação de fase $\alpha \leftrightarrow \alpha + \gamma$
A_3	- linha de transformação de fase $\alpha \leftrightarrow \gamma$
M_s	- temperatura de início de transformação martensítica
M_f	- temperatura final de transformação martensítica
Fof(s)	- ferro fundido (s)
CCC	- Cúbico de corpo centrado
CFC	- Cúbico de fase centrada
DBTT	- Temperatura de transição dúctil - frágil

RESUMO

Os ferros fundidos nodulares apesar de já conhecidos há um grande tempo, vêm recebendo ainda nos dias de hoje uma crescente aplicação principalmente em substituição em aplicações nas quais são normalmente empregados os aços.

A alta ductilidade e a tenacidade desses ferros fundidos é conseguida graças a obtenção da grafita esferoidal através do processo de nodulização.

Esses materiais podem ainda ser otimizados através da realização de tratamentos térmicos que visam modificar a microestrutura bruta de fusão. Esses tratamentos térmicos são normalmente aplicados para obter matrizes com maior resistência mecânica e ao desgaste, associadas à propriedades de ductilidade e tenacidade elevada.

As microestruturas temperadas e revenidas apresentam uma melhor combinação das propriedades em relação à microestrutura bruta de fusão, em geral rica em termos do microconstituente perlita. A austêmpera por sua vez, tem como resultado a bainita, que nessa classe de materiais assume de forma expressiva a melhor combinação de propriedades mecânicas de dureza, ductilidade e tenacidade.

Alguns esforços tem sido feitos para encontrar um compromisso entre a tenacidade de estruturas bainíticas de ferros fundidos nodulares e a alta resistência ao desgaste após a aplicação do processo de nitretação.

A nitretação causa menores problemas dimensionais quando comparadas com outros processos termoquímico em aços e ferros fundidos, entretanto, durante a exposição na temperatura de nitretação a austenita estabilizada dos ferros fundidos nodulares bainíticos podem se decompor e induzir distorções térmicas.

O presente trabalho apresenta uma ampla revisão bibliográfica a respeito dos ferros fundidos nodulares, com especial atenção para os tratamentos térmicos de têmpera / revenimento, austêmpera e nitretação. São também abordados os mecanismos de fragilização que podem atuar quando aplicados esses tratamentos. A tenacidade de ferros fundidos nodulares

RESUMO

Os ferros fundidos nodulares apesar de já conhecidos há um grande tempo, vêm recebendo ainda nos dias de hoje uma crescente aplicação principalmente em substituição em aplicações nas quais são normalmente empregados os aços.

A alta ductilidade e a tenacidade desses ferros fundidos é conseguida graças a obtenção da grafita esferoidal através do processo de nodulização.

Esses materiais podem ainda ser otimizados através da realização de tratamentos térmicos que visam modificar a microestrutura bruta de fusão. Esses tratamentos térmicos são normalmente aplicados para obter matrizes com maior resistência mecânica e ao desgaste, associadas à propriedades de ductilidade e tenacidade elevada.

As microestruturas temperadas e revenidas apresentam uma melhor combinação das propriedades em relação à microestrutura bruta de fusão, em geral rica em termos do microconstituente perlita. A austêmpera por sua vez, tem como resultado a bainita, que nessa classe de materiais assume de forma expressiva a melhor combinação de propriedades mecânicas de dureza, ductilidade e tenacidade.

Alguns esforços tem sido feitos para encontrar um compromisso entre a tenacidade de estruturas bainíticas de ferros fundidos nodulares e a alta resistência ao desgaste após a aplicação do processo de nitretação.

A nitretação causa menores problemas dimensionais quando comparadas com outros processos termoquímico em aços e ferros fundidos, entretanto, durante a exposição na temperatura de nitretação a austenita estabilizada dos ferros fundidos nodulares bainíticos podem se decompor e induzir distorções térmicas.

O presente trabalho apresenta uma ampla revisão bibliográfica a respeito dos ferros fundidos nodulares, com especial atenção para os tratamentos térmicos de têmpera / revenimento, austêmpera e nitretação. São também abordados os mecanismos de fragilização que podem atuar quando aplicados esses tratamentos. A tenacidade de ferros fundidos nodulares

temperados e revenidos e austemperados e o efeito do processo e a temperatura e tempo de nitretação foram estudados pelo teste de impacto Charpy, usando amostras não entalhadas e através de análises por metalografia ótica e microscopia eletrônica de varredura.

Os resultados indicam que a melhor tenacidade dos ferros fundidos nodulares austemperados em relação aos temperados e revenidos é perdida após o processo de nitretação.

ABSTRACT

The nodular cast irons are still achieving an increasing application in conditions where steel is normally used

The high ductility and toughness of these cast irons are achieved due the spheroidal graphite shape, obtained by nodulization process.

These materials can still have their physical properties optimized by heat treatments which have the objective of modifying the as-cast microstructure. These heat treatments are normally applied to obtain a microstructure with a better mechanical and wear resistance in addition to higher ductility and toughness.

The quenching and tempered microstructures show a better combination of mechanical properties than those of the as-cast microstructures normally rich with pearlite. The bainitic microstructure achieved by austempering heat treatment shows better combination of mechanical properties, hardness, ductility and toughness.

Some efforts have been made to find a commitment between the toughness of the bainitic structure of nodular cast iron and the high wear resistance after the nitriding process application.

Nitriding causes less dimensional problems when compared with other thermochemical processes in steel and cast iron. However, during exposure to the nitriding temperature the stabilized austenite of the bainitic nodular cast iron may decompose, and induce heat distortion.

This report presents a complete review on nodular cast irons with special emphasis to heat treatments such as quenching and tempering, austempering and nitriding. The mechanism of temper embrittlement due to heat treatment processes is also discussed. The toughness of austempered and quenched / tempered nodular cast iron, and the effects of the nitriding temperature and time and the nitriding process were evaluated by Charpy impact test using non-notched samples, optical metallography and by scanning electron microscope.

The results show that the higher toughness of the austempered nodular cast irons in relation to the quenched and tempered materials is lost after the nitriding process.

Efeito da Nitretação na Tenacidade de Ferros Fundidos Nodulares Bainíticos e Martensíticos

1 INTRODUÇÃO

Ferro fundido nodular conhecido como ferro fundido dúctil ou ferro fundido com grafita esferoidal, apresentando a grafita em formato de esferas tem uma aplicação nobre em comparação com os ferros fundidos cinzentos, principalmente quando se trata de propriedades de alta resistência, tenacidade e ductilidade (1).

Basicamente, ambos partem de uma mesma matéria prima, sendo que o nodular necessita de alta pureza, que irá influenciar a qualidade da matriz e a formação dos nódulos. Em muitos casos, propriedades obtidas apenas em aços, podem ser atendidas através dos ferros fundidos nodulares, sendo portanto, um material alternativo para aplicações industriais em temperaturas de até - 40 °C (2, 3).

O processo de fusão dos nodulares se diferencia dos cinzentos principalmente durante o vazamento do metal líquido na panela, com adições contendo elementos nodulizantes como magnésio, níquel, cério, cálcio e terras raras, objetivando a formação da grafita esférica (3 - 5). A grafita apresenta estrutura hexagonal compacta e seu crescimento ocorre de forma perpendicular ao plano basal na direção C (4).

As principais propriedades dos ferros fundidos nodulares estão correlacionadas à forma, tamanho e distribuição dos nódulos e com a matriz (5 - 9) devendo ser levado em conta durante a manufatura de peças.

Sabe-se que a propriedade de tenacidade dos ferros fundidos nodulares é elevada, o que os torna aplicáveis em condições de trabalho que possam acarretar sobrecargas súbitas.

Propriedades atingidas apenas com os aços, passaram a ter nos ferros ADI (ferros fundidos nodulares austemperados) uma alternativa de menor custo. Podem ser citadas as peças atualmente utilizadas como engrenagens de cruzeta e pinhão, virabrequins, moinhos britadores, suportes de moias de caminhão, componentes em caminhões, pontas de escavadeiras, peças de mineração, eixo comando e rodas dentadas que podem ser fabricadas com os ADI (2, 10). A matriz do ferro fundido com grafita apresenta a capacidade de dificultar a propagação de ruídos quando comparado com o aço, devido à alta capacidade de amortecimento de vibrações (11).

As propriedades mecânicas variam grandemente entre os ferros fundidos nodulares temperados e revenidos em relação aos austemperados de acordo com o processo de tratamento térmico empregado. A Figura 1 apresenta uma comparação entre as duas condições, têmpera e revenido e austemperado, no que se refere às propriedades de resistência à tração e alongamento (10).

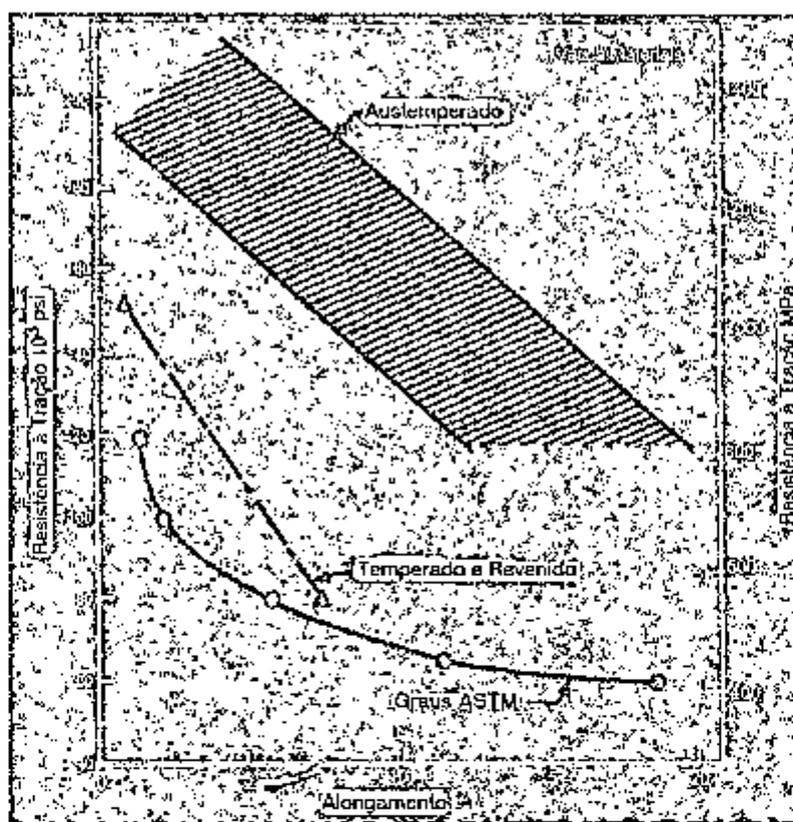


FIGURA 1- Comparação entre as propriedades de ferros fundidos nodulares austemperados e ferros fundidos nodulares temperados e revenidos (10).

A tenacidade, para certos casos, determina as aplicações dos nodulares austemperados. Vale salientar, por exemplo, que deve-se tomar cuidado com o tempo de austêmpera, já que a ocorrência de um excesso de transformação durante a reação bainítica pode resultar em valores de tenacidade próximo dos nodulares de matriz martensítica (12).

O objetivo deste estudo consiste de uma revisão bibliográfica direcionada à avaliação das características metalúrgicas dos ferros ADI e ferros fundidos nodulares temperados e revenidos e uma revisão dos processos de nitretação. O fenômeno de fragilização que pode atuar nas matrizes martensíticas e bainíticas serão também abordados levando em conta a complexidade desses sistemas em que além da presença dos nódulos da

grafita, ocorre forte segregação durante o processo de solidificação. Serão também apresentados resultados experimentais de tenacidade e dureza de um ferro fundido nodular submetido aos tratamentos de austêmpera e têmpera e revenimento, com ou sem aplicação de nitretação, variando-se a temperatura de austenitização, austêmpera e revenimento.

2 VARIÁVEIS METALÚRGICAS NA OBTENÇÃO DOS FERROS FUNDIDOS NODULARES ANTERIORES AOS TRATAMENTOS TÉRMICOS

As variáveis metalúrgicas envolvidas durante a fusão do ferro fundido nodular como formação dos nódulos, microestrutura da matriz, segregações de elementos químicos e a composição química básica da liga, influenciam nas propriedades finais após os tratamentos térmicos e serão discutidas neste capítulo.

2.1 FORMA DOS NÓDULOS

Estudos feitos nas propriedades mecânicas em relação ao grau de esfericidade dos nódulos, demonstram que para ferros fundidos nodulares ferríticos e perlíticos os valores de K_{Ic} aumentam proporcionalmente com a aproximação das formas esféricas que apresentam os nódulos influenciando diretamente na tenacidade (13). A Figura 2 apresenta o valor de K_{Ic} em função da nodulariedade.

Segundo Fillipo e Gupta (11), nódulos em distribuição homogênea e mais esféricos conduziram a melhores valores de resistência à fadiga. O fator que determina a satisfatória formação e distribuição da grafita nodular é o tratamento de nodulização anterior ao vazamento no molde onde são empregadas as ligas-mãe como ferro-magnésio-silício, níquel-magnésio com a finalidade de promover a formação dos nódulos (3).

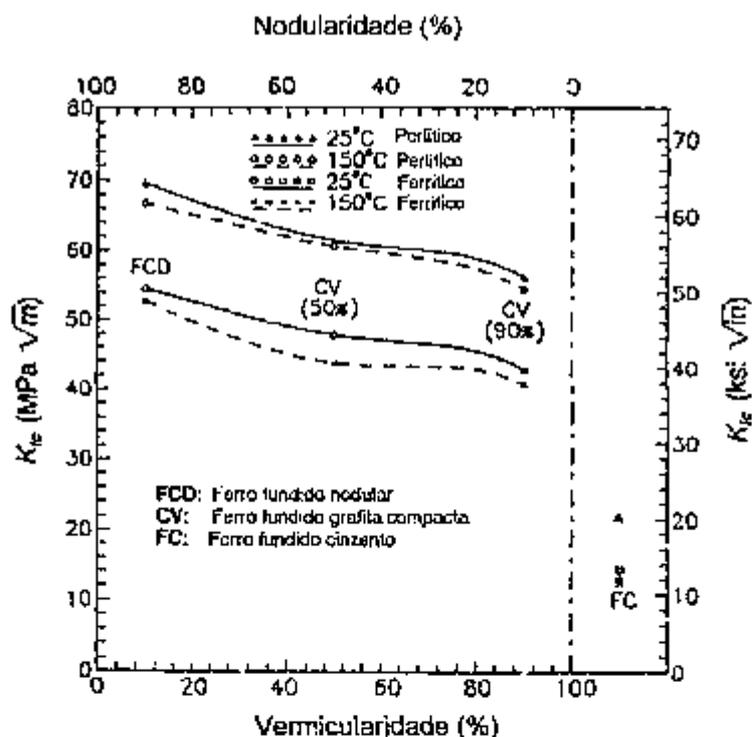


FIGURA 2- Efeito da porcentagem de nodularidade nos valores de K_{Ic} , à temperaturas de 25 °C e 150 °C (13).

Para Forrest (14) a porcentagem ideal em peso de magnésio presente na matriz deve estar entre 0,04 - 0,05% juntamente com quantidades de enxofre menores que 0,01%. O magnésio é adicionado em quantidades maiores no metal líquido durante o tratamento de nodulização, prevenindo sua vaporização e reação com enxofre, formando o sulfeto de magnésio na escória (3, 5, 15).

A evaporação dentro do metal líquido deve-se ao fato de que o magnésio tem ponto de ebulição de 1107 °C e que durante o tratamento de panela o metal fundido encontra-se à temperatura em torno de 1480 °C, desenvolvendo assim uma pressão de vapor de aproximadamente 12 bar, suficiente para evaporar-se rapidamente (3).

Estudos práticos realizados por Lustenberger revelaram que a quantidade de magnésio consumido no tratamento de nodulização pode ser calculada através da fórmula a seguir (3):

$$\%Mg = 0,76(S_A - S_E)$$

onde:

- S_A = Teor de enxofre no ferro básico;
- S_E = Teor de enxofre após o tratamento com magnésio;
- 0,76 = Relações dos pesos atômicos entre magnésio e enxofre.

Tratando-se de ferros fundidos nodulares de composição eutética ou hipoeutética, quando ~~tem-se~~ a temperatura do eutético acima do valor equivalente ao do ponto eutético (aproximadamente 1148°C), obtém-se nódulos da grafita ligeiramente maiores. No caso dos fofo hipereutéticos observam-se nódulos distintos com distribuição bimodal, já que neste caso tem-se a grafita pró-eutetóide formada diretamente a partir do líquido, juntamente com a eutética, que ocorre com a simultânea formação da austenita (4).

Para aumentar a quantidade de nódulos é necessário adicionar pequenas quantidades de bismuto na ordem de 0,02% em peso (14) e aumentar a velocidade de resfriamento da peça no molde, o qual promove a diminuição do carbono equivalente promovendo nódulos lisos e pequenos (16, 17).

Estudos realizados por Amstalden e outros indicaram que o número de nódulos e a quantidade de carbonetos crescem competitivamente na medida em que se resfria mais rápido (18). Pode-se dizer que o aumento do

número de nódulos pelo aumento da taxa de resfriamento é limitado, já que pode ocasionar o aumento da porcentagem de carbonetos, o que muitas vezes é indesejável.

Excesso de temperatura no vazamento, peso incorreto de liga nodulizante, tempo de permanência entre a nodulização e o vazamento no molde ultrapassando 10 minutos, alto teor de enxofre presente na liga (14), silício ou carbono equivalente alto e excesso de agente nodulizante (17) prejudicam a nodulização.

Existem teores em peso de elementos residuais que degeneram a forma da grafita, tais como o chumbo acima de 0,0005% (em peso), bismuto em teores acima de 0,002%, o antimônio com teores acima de 0,004%, titânio em teores acima de 0,08% (4, 14), bem como a presença residual de cálcio (17).

Estes elementos devem ser reduzidos ou eliminados dos ferros fundidos nodulares ou seus efeitos neutralizados por terras raras comumente utilizadas (14).

A degeneração dos nódulos pode também estar associada à segregação de elementos em peças espessas. Esses elementos são o manganês, molibdênio, titânio e fósforo que irão se localizar nas últimas regiões a se solidificar (15).

Peças onde são exigidos o controle da formação dos nódulos para promover otimização das propriedades, requerem cuidados especiais no processo de fusão aumentando o custo de manufatura, devendo-se adequar a nodulização ao nível de exigência de cada componente.

2.2 MICROESTRUTURA DOS FERROS FUNDIDOS NODULARES

A matriz do ferro fundido nodular normalmente obtida após fundição pode ser perlítica, ferrítica ou parcialmente ferrítica ou perlítica, dependendo da velocidade de resfriamento e dos elementos químicos presentes na liga. Nos casos mais comuns, matrizes ferríticas ou perlíticas podem ser obtidas também através de tratamento térmico (22). Entretanto, para tratamentos subsequentes de têmpera e austêmpera é desejável eliminar tratamentos intermediários, visto que, qualquer etapa anterior pode encarecer a manufatura da peça tornando inviável sua produção.

Muitas são as normas que classificam os tipos de ferros fundidos nodulares, classificando o material através de suas propriedades mecânicas e estrutura predominante, dentre elas são citadas a NBR 6916 (19), DIN 1693 (20) e norma ASTM A536 - 84, Tabela 1 (21). Estas normas são consideradas as mais utilizadas entre os fundidores, sendo que a não obtenção das matrizes e propriedades mecânicas desejadas após a fusão das peças pode ser corrigida através de tratamentos térmicos conforme a norma NBR13187 (22).

Existem, entretanto, normas classificando as propriedades mecânicas após o tratamento térmico de austêmpera na obtenção dos ferros fundidos nodulares bainíticos, como por exemplo a norma ASTM A 897M - 90 (23) e JIS G 5503 (25), Tabela 2.

TABELA 1- Tipos de ferros fundidos nodulares conforme as normas NBR 6916/1981, DIN 1963 e ASTM A536 (19- 21).

NORMAS	PROPRIEDADES MECÂNICAS		
NBR 6916/1981	Resistência à Tração (Kgf/mm ²)	Limite de Escoamento (Kgf/mm ²)	Alongamento (%)
Classe			
FE 38017	380	240	17,0
FE 42012	420	280	12,0
FE 50007	500	350	7,0
FE 60003	600	400	3,0
FE 70002	700	450	2,0
FE 80002	800	550	2,0
FE 38017-RI	380	240	17,0
DIN 1963			
Classe			
GGG 40.3	370 - 390	240 - 250	12,0 - 15,0
GGG 40	370 - 390	240 - 250	12,0 - 15,0
GGG 50	420 - 450	290 - 300	5,0 - 7,0
GGG 60	550 - 600	340 - 360	1,0 - 2,0
GGG 70	650 - 700	380 - 400	1,0 - 2,0
ASTM A536			
Grau			
60-40-18	414	276	18,0
85-45-12	448	310	12,0
80-55-06	552	379	6,0
100-70-03	689	483	3,0
120-90-02	827	621	2,0

TABELA 2- Tipos de ferros fundidos nodulares austemperados conforme as normas ASTM A897M e JIS G 5503 (23, 25).

<i>NORMAS</i>	<i>PROPRIEDADES MECÂNICAS</i>		
ASTM A897M	Resistência à Tração (Kgf/mm ²)	Limite de escoamento (Kgf/mm ²)	Alongamento (%)
<i>Grau</i>			
850/550/10	850	550	10,0
1050/700/7	1050	700	7,0
1200/850/4	1200	850	4,0
1400/1100/1	1400	1100	1,0
1600/1300	1600	1300	-
<i>JIS G 5503</i>			
<i>Grau</i>			
FCAD 900-4	900 mín.	600 mín.	4 mín.
FCAD 900-8	900 mín.	600 mín.	8 mín.
FCAD 1000-5	1000 mín.	700 mín.	5 mín.
FCAD 1200-2	1200 mín.	900 mín.	2 mín.
FCAD 1400-1	1400 mín.	1100 mín.	1 mín.

Nos capítulos posteriores será realizada uma discussão a respeito dos efeitos dos elementos químicos nas propriedades mecânicas e metalográficas finais das peças, bem como suas influências nas etapas de tratamento térmico de têmpera e revenimento ou austêmpera. Entretanto, breves comentários serão discutidos a seguir.

Existe uma infinidade de composições químicas nos ferros fundidos nodulares dependendo da aplicação, microestrutura e propriedades desejadas. Desta forma, a influência de cada elemento químico pode ser atenuada ou reforçada com a presença de outro elemento.

A quantidade de silício encontrada nos ferros fundidos nodulares é suficiente para exigir uma elevação da temperatura de austenitização durante o tratamento térmico (22, 24), normalmente 28 graus para cada 1% de silício em peso na matriz (22).

O enxofre e o fósforo são elementos nocivos para o ferro fundido nodular, sendo seu teor limitado a valores mínimos. Quando o teor de fósforo é superior a 0,06% as ligas começam a apresentar fratura intergranular devido à segregação de fósforo durante a solidificação, principalmente se concentrando nas regiões intercelulares (6). O enxofre deve ser mantido em níveis abaixo de 0,01% para proporcionar uma nodulização efetiva (14).

A formação da ferrita ou perlita durante o resfriamento também está relacionada com os teores de alguns elementos químicos presentes no ferro fundido. A equação a seguir define a influência de cada elemento químico na formação da ferrita (14):

$$\text{Ferrita \%} = 91,6 e^{px} - 100$$

onde $px = 3,0\text{Mn\%} - 2,65(\text{Si\%} - 2,0) + 90\text{Sn\%} + 357\text{Pb\%} + 333\text{Bi\%} + 20,1\text{Al\%} + 9,6\text{Cr\%} + 71,75\text{Sb\%}$

O manganês é um elemento comum nos ferros fundidos nodulares, devendo haver rigoroso controle de seu teor já que de forma definitiva influencia na formação da perlita. A Tabela 3 mostra seu comportamento quando presente em teores mínimos crescendo até os valores máximos encontrados em ferros fundidos nodulares comerciais (14).

TABELA 3- Efeito do teor de manganês em peso na formação da perlita na matriz do ferro fundido nodular (14).

% Manganês (peso)	% Perlita
0,02	5
0,25	20
0,44	30
0,52	40
0,62	40
0,80	40

O carbono é o elemento mais importante do ferro fundido nodular influenciando na fluidez do metal líquido, no tamanho e número de nódulos (5) e no modo de solidificação, podendo ser: hipoeutética, eutética e hipereutética para teores crescentes desse elemento (4).

Em ferros fundidos nodulares a adição conjunta de molibdênio com níquel, cobre, ou cromo aumenta a temperabilidade (9, 26, 27) evitando a formação da perlita durante o tratamento de austêmpera e têmpera. A Figura 3 mostra este efeito para adições de cromo e molibdênio (9).

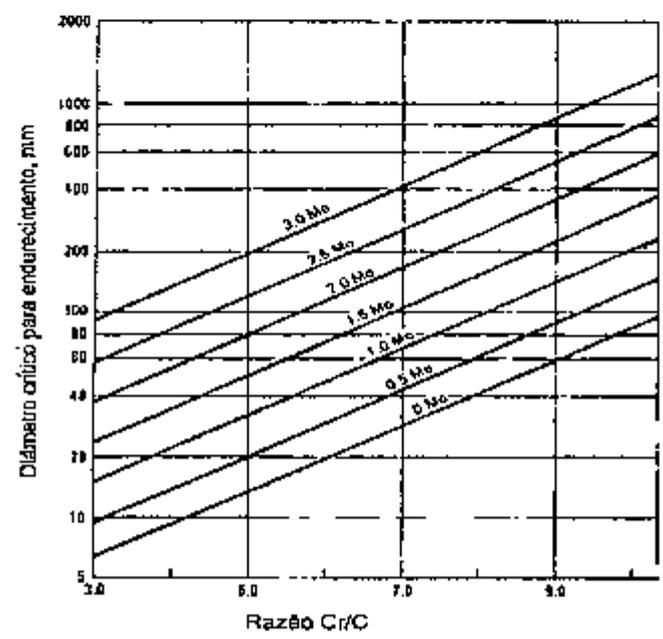


FIGURA 3- Efeito do molibdênio e cromo na temperabilidade de ferros fundidos nodulares (9).

Defeitos na matriz como rechupes, filmes e inclusões de escórias, segregação de elementos de liga, formação de partículas de segunda fase indesejáveis ou ainda produtos eutéticos formados durante a solidificação da liga, influenciarão nas propriedades mecânicas finais da peça (28).

Para garantir uma uniformidade durante o processo de austêmpera, os ferros fundidos nodulares devem estar livres de carbonetos intercelulares com um mínimo de segregação, já que a variação de composição química altera o início e o final da transformação bainítica (10).

3 FERROS FUNDIDOS NODULARES TEMPERADOS E REVENIDOS

Os ferros fundidos nodulares temperados e revenidos com obtenção de estruturas martensíticas, têm encontrado aplicações em peças de fabricação industrial como engrenagens para trabalho pesado e ferramentas de repuxo (5).

As estruturas martensíticas são obtidas a partir de tratamentos térmicos obedecendo as mesmas regras das curvas TTT (transformação, tempo, temperatura) conhecidas para os aços com composição química similar (5). Existem normas como a NBR 13187 (22) que fornecem as especificações necessárias para determinação destes tratamentos térmicos.

3.1 TRATAMENTO TÉRMICO DE TÊMPERA E REVENIMENTO

Os ferros fundidos apresentam uma matriz similar à dos aços de baixa liga, passíveis de endurecimento através de tratamento de têmpera com posterior revenimento para obtenção de uma matriz de martensita revenida, podendo ter maior temperabilidade do que um aço eutetóide com os mesmos elementos de liga (5).

A porcentagem de carbono na liga é fundamental, pois possui forte efeito sobre a temperabilidade. No caso dos aços de baixa e média liga a quantidade de carbono dissolvida na austenita é fixa, mas nos ferros fundidos nodulares todo carbono necessário em solução sólida na austenitização pode ser obtido através dos nódulos da grafita (24). A quantidade de carbono dissolvido na austenita é afetada pelo tempo e principalmente pela temperatura durante a austenitização.

Normalmente a temperatura de austenitização varia entre 850 e 1000 °C e os meios de resfriamento podem ser em óleo, água, ar e banho de martêmpera (5).

A formação da martensita durante o resfriamento brusco em peças com formas complexas com diferentes seções, gera grandes tensões residuais podendo causar distorções e trincas (11). Para evitar a ocorrência desses problemas, muitas vezes é recomendável realizar o resfriamento em banhos de martêmpera.

Trincas e empenamentos ocorridos em peças temperadas em água podem ser evitadas através de têmpera parcial realizada com austenitização parcial em temperaturas inferiores. Após a têmpera, traços de ferrita ou perlita persistem na matriz juntamente com a martensita, diminuindo as tensões ocorridas na matriz (24).

O revenimento executado nas peças temperadas e revenidas determina as propriedades finais do componente. Da mesma maneira que se esperam obter melhores propriedades mecânicas, também poderão ocorrer fragilizações que limitam a aplicação das peças.

Nos próximos capítulos serão discutidos os dois principais mecanismos de fragilização atuantes nos ferros fundidos nodulares, quais sejam: A fragilização do revenido e grafitização secundária.

3.1.1 TEMPO E TEMPERATURA DE AUSTENITIZAÇÃO

A microestrutura dos ferros fundidos nodulares no estado bruto de fusão pode ser ferrítica, perlítica ou uma mistura das duas, podendo ser modificada para martensítica através de um tratamento térmico de têmpera com posterior revenimento.

A equação a seguir é utilizada para encontrar a temperatura ideal de austenitização para têmpera, em função do teor em peso de silício e manganês (22):

$$T^{\circ}\text{C} = 723 + 28,0 (\% \text{Si}) - 25,00 (\% \text{Mn})$$

O limite de carbono máximo dentro da austenita nos ferros fundidos nodulares é atingido mais rapidamente para maiores temperaturas de austenitização devido ao aumento da velocidade de difusão do carbono (24, 30, 34). A Tabela 4 mostra o efeito da temperatura de austenitização na dureza, no teor de carbono na martensita e seu efeito na forma da grafita e da ferrita após revenimento (30).

TABELA 4- Efeito da temperatura de austenitização na dureza e na microestrutura após 2 horas de revenimento a 677 °C (30).

Temperatura de Austenitização °C	Dureza HRC	% de Carbono na martensita	Revenido a 677 °C	
			Grafita secundária	Morfologia da ferrita
816	54	0,25	-	equiaxial
871	58	0,35	esferoidal	equiaxial
927	62	0,45	esferoidal	equiaxial
982	64	0,55	esferoidal + alongada	alongada
1038	65	>0,60	alongada	alongada

O tempo de austenitização varia em função da matriz inicial. Para matrizes com maiores quantidades de ferrita o tempo de dissolução de carbono tende a aumentar, a qual pode ser medido através de medição de dureza após a têmpera, conforme a Figura 4 (34).

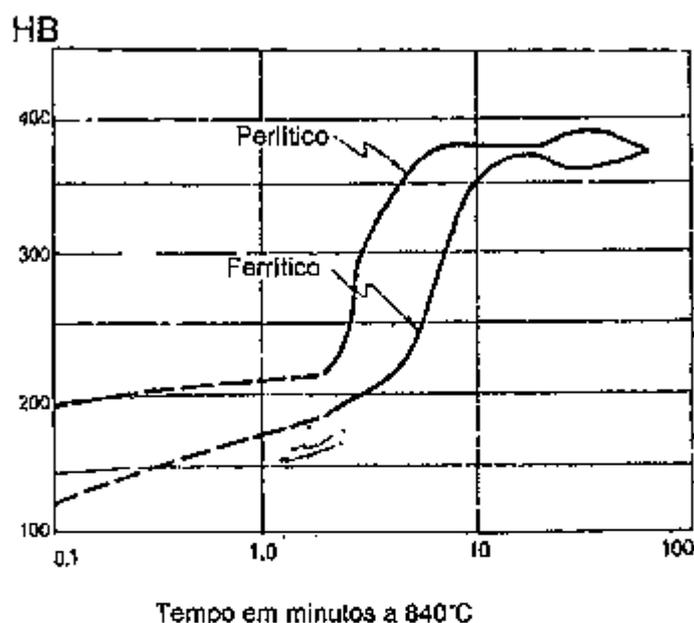


FIGURA 4- Efeito das fases presentes na matriz no tempo de austenitização a 840 °C em função da dureza de um fofu nodular temperado em água com as seguintes porcentagem em peso: 3,34% C; 2,22% Si e 0,7% Mn (34).

A formação de partículas de carbonetos após o revenimento realizado em matriz bruta de fusão ocorre principalmente em têmpera com elevada temperatura de austenitização. Neste caso o valor de dureza, resistência à tração e limite de escoamento são maiores após revenimento, quando comparados com matrizes homogeneizadas anteriormente. A Figura 5 compara estes efeitos nas propriedades finais do ferro fundido nodular em função da temperatura de austenitização e após revenimento de 600 °C (31).

Altas temperaturas de austenitização como de 980 °C em ferros fundidos nodulares conduzem a maiores quantidades de austenita retida e distribuição grosseira da grafita secundária na matriz após revenimento em temperatura elevada (32, 33, 35), bem como uma maior segregação de impurezas nos contornos de grãos austeníticos aumentando a fragilidade durante o revenido (31, 36 - 39).

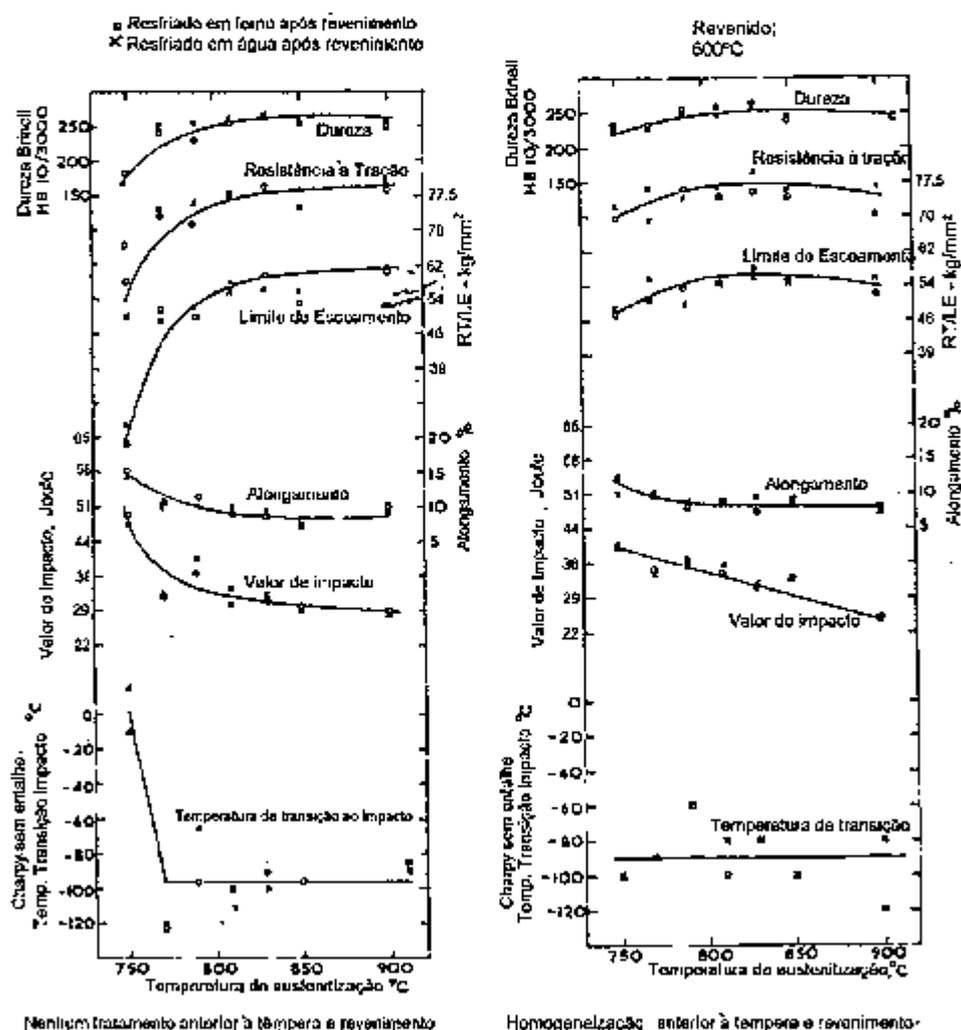


FIGURA 5- Variações das propriedades mecânicas para matrizes sem e com homogeneização anterior à têmpera. Ferro fundido nodular com 1,5% Si e 0,01% de P em peso (31).

A forma da austenita retida originada durante a têmpera do ferro fundido nodular também é afetada pela temperatura de austenitização. Martensita em forma de ripa de baixo carbono é obtida em temperaturas convencionais originando austenita retida entre as ripas. Quando o carbono é elevado na austenita forma-se a martensita em forma de agulhas com carbono elevado e a austenita está localizada nos compartimentos entre as agulhas e nos contornos de grãos da austenita prévia (37).

3.1.2 FRAGILIZAÇÃO DO REVENIDO NA MATRIZ MARTENSÍTICA

O termo "Fragilização do Revenido" conhecido tradicionalmente para os aços, também pode ser chamado de fragilização do revenido para os ferros fundidos nodulares temperados e revenidos (40).

O interesse deste capítulo é entender o fenômeno de fragilização que atua nos fofos nodulares temperados e revenidos, o qual ocorre de maneira similar ao mecanismo de fragilização dos aços comerciais, principalmente quando existem altos teores de silício e fósforo (29) e desde que as matrizes antes e após o tratamento de têmpera e revenimento sejam similares.

Esse fenômeno foi inicialmente estudado por Dickenson em 1917, tendo ocorrido progresso até 1925 em pesquisas realizadas na Inglaterra, recebendo estes estudos grande interesse durante a Primeira Guerra Mundial quando tornou-se um problema crítico (38).

McMahon (38) na década de 60 revisou grande parte dos artigos técnicos publicados abordando o fenômeno de fragilização, onde a observação clássica era a existência do fenômeno durante o resfriamento lento em temperaturas elevadas e revenimento nas faixas de temperaturas de 375 - 575 °C.

A fragilização do revenido está relacionada com o aumento da temperatura de transição frágil-dúctil ao ensaio de impacto e redução da energia absorvida com aumento da porcentagem de fratura intergranular (40, 41), contudo pode ocorrer a fragilização com fratura transgranular (42).

A fragilização do revenido foi classificada em primeiro estágio da fragilização a 350 °C, conhecido como fragilização dos 500 F e segundo estágio da fragilização a 500 °C, conhecida também como fragilização dos 700 F ou fragilização de Revenido Reversível (37, 38).

3.1.2.1 TEORIAS DA FRAGILIZAÇÃO DO REVENIDO

A teoria de dupla segregação foi proposta para explicar o enriquecimento dos contornos de grãos com elementos de liga como manganês, cromo e molibdênio durante a austenitização conduzindo ao aumento da segregação de elementos fragilizantes como fósforo, estanho ou arsênico por interações químicas (41). Estes elementos eram rejeitados durante a precipitação de carbonetos no revenimento por possuírem baixa solubilidade nestes, fragilizando os contornos de grãos (45).

De forma ampla, a teoria da fragilização do revenido tinha sido dividida em três grupos, quais sejam (42):

- Precipitações de carbonetos nos contornos dos grãos de austenita;
- Segregações de impurezas nos contornos dos grãos de austenita;
- Bloqueio de discordância por precipitados ou átomos de soluto.

A fragilização se baseava na combinação de dois mecanismos envolvendo precipitação de carbonetos grossos e alta densidade de discordância, resultando no bloqueio das últimas, sendo que ambos podiam ser influenciados pela composição da liga e as variáveis do tratamento térmico (42).

A fragilização dos 500 F pode ser atribuída à forma dos carbonetos de Fe_3C originados no terceiro estágio de revenido após decomposição dos carbonetos ϵ formados durante revenimento. Estes carbonetos Fe_3C precipitam nas interfaces entre feixes de ripas da martensita (43).

A presença de silício retarda o crescimento dos carbonetos Fe_3C e amplia o campo de estabilidade dos carbonetos e devido à baixa solubilidade do silício nos primeiros, provocando rejeição para a interface entre carboneto e matriz durante crescimento do carboneto (43). Deste modo ocorre um retardamento dessa fragilização para os ferros fundidos, sendo esse primeiro também utilizado na confecção de um aço a partir de modificações da composição do SAE 4340 com aumento no teor de silício para 1,5% gerando o aço 300-M. Esse material não apresenta fragilização a 500 F tornando interessante para aplicações tais como em componentes estruturais de trem de pouso de aeronaves (55).

A fragilização dos 500 F não é somente atribuída à precipitação de carbonetos, sendo a presença de impurezas essencial para ocorrência desse fenômeno (43).

O acúmulo de impurezas nas interfaces entre carbonetos e matriz, se dá devido à baixa solubilidade dessas impurezas nos carbonetos já que os elementos fragilizantes (P, Sb, Sn, As) não formam carbonetos ocorrendo a partição desses elementos entre a matriz e o carboneto (43).

A fragilização dos 700 F ou Revenido Reversível é atribuída à redução das forças de coesão dos contornos de grãos causada pelos elementos fragilizadores, gerando fraturas com caráter intergranular (37, 38, 43).

Estudos levaram a concluir que existe uma ação sinérgica entre a precipitação de filmes de cementita a partir da decomposição da austenita retida e a segregação do fósforo nos contornos de grãos fragilizando os aços (36, 44). Contudo, os fatores inerentes à temperatura e tempo na austenitização, revenimento, composição química e a microestrutura da liga, estão intimamente ligados (36).

O processo de fragilização pode também ser descrito em termos da segregação de equilíbrio de soluto. Nesse caso a temperatura de fragilização é determinada pela mais baixa temperatura onde ainda existe a possibilidade de difusão de soluto e a temperatura acima da qual os átomos de soluto não migram para os contornos dos grãos (41).

À temperaturas inferiores a 375 °C, a difusão dos elementos fragilizadores é tão baixa que eles não conseguem difundir para os contornos dos grãos em quantidades significantes em tempos razoáveis, não sendo observado a fragilização pela segregação de elementos químicos (38).

Atualmente sabe-se que o mecanismo de fragilização é muito complexo e não é atribuído a um único fator como precipitação da cementita, decomposição de austenita retida ou segregação de impurezas (35 - 37, 44) e sim a uma ação conjunta destes mecanismos.

3.1.2.2 EFEITO DO TAMANHO DE GRÃO AUSTENÍTICO

O tamanho de grão austenítico da liga também tem um papel importante na fragilização, principalmente em aços de alto limite de escoamento. Briant comprovou que o tamanho de grão influencia o tipo de fratura (36, 39) sendo que para grãos pequenos pode-se evitar a fragilização impedindo a propagação de trinca por diluição das impurezas nos contornos de grãos (46, 47).

O tamanho de grão do aço pode determinar a susceptibilidade à fragilização por revenido. Briant e Banerji em estudos realizados em aços de alta pureza com 0,3% de carbono com cromo e níquel, encontraram fratura transgranular para tamanho de grãos austenítico ASTM 8 ($\approx 22 \times 10^{-3}$ mm). Para tamanho de grãos crescentes, tipicamente ASTM 2 ($\approx 0,18$ mm), a tenacidade decresceu 3 a 4 Joule após revenimento de 250 - 300 °C com queda ainda mais acentuada e ocorrência de fratura intergranular para tamanho de grãos ASTM -2 ($\approx 0,80$ mm), conforme mostrado na Figura 6 (36).

Em outros estudos, em um aço de alto limite de escoamento com 1,7% de cromo e 3,5% de níquel, Briant e Banerji (39) verificaram a interação dos efeitos de fósforo e o tamanho de grão. O aumento da quantidade de fósforo tem efeito oposto à redução do tamanho de grão em relação à fragilização, conforme mostrado na Figura 7.

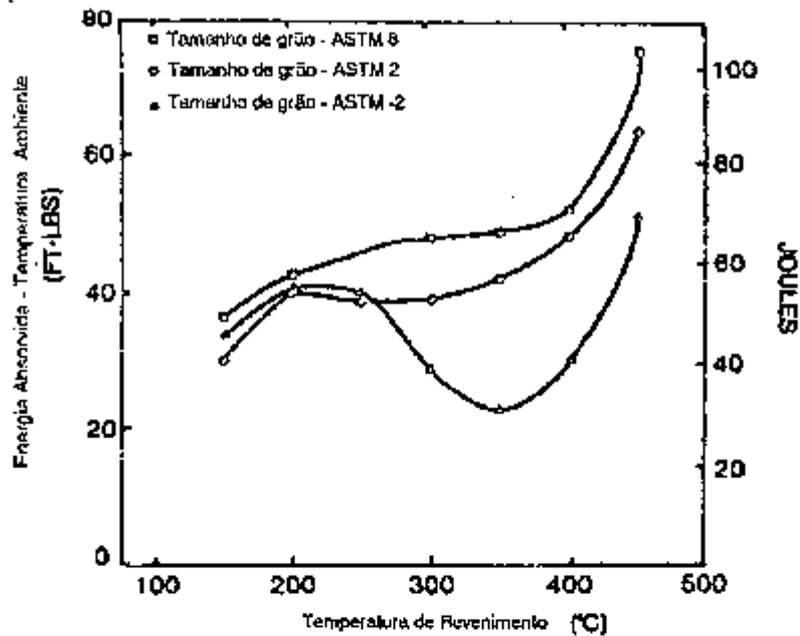


FIGURA 6- Energia absorvida de amostras tipo Charpy V ensaiadas a temperatura ambiente em função da temperatura de revenimento para vários tamanhos de grãos (36).

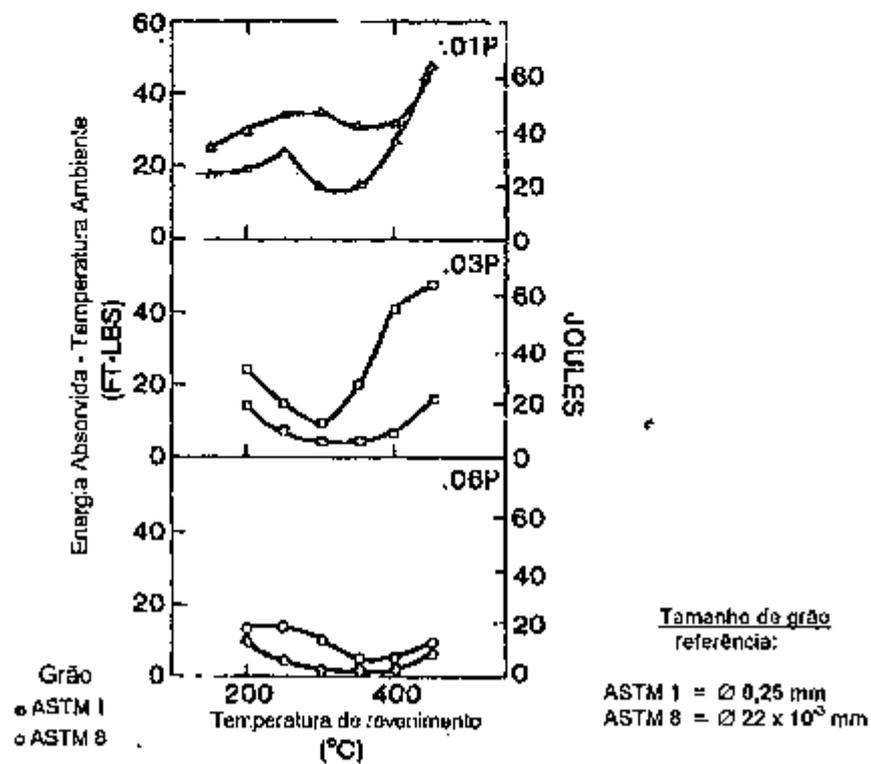


FIGURA 7- Efeito do tamanho de grão na energia absorvida à temperatura ambiente para três teores de fósforo (grão ASTM 1, e ASTM 8) (39).

Cheruvu e Seth (49) concluíram que aços CrMoV com tamanhos de grãos ainda menores como ASTM 9, seriam imunes à fragilização de revenido, sendo que para tamanhos de grãos maiores a fragilização é crescente.

3.1.2.3 EFEITO DOS CARBONETOS

O efeito dos carbonetos pode ser verificado para altas ou baixas temperaturas de revenimento, sendo que para cada caso sua influência na fragilização ocorre através de mecanismos distintos, sendo descritos a seguir.

O aumento da tenacidade à baixa temperatura de revenimento na faixa de 250 - 400 °C é devido à formação dos carbonetos Fe_2_3C localizados dentro dos grãos (39), crescendo e após coalescendo como agulhas alongadas dentro da martensita em forma de ripas no plano $\{100\}_\alpha$ (50), funcionando como barreiras para movimentação de discordância (36). À temperaturas superiores de revenimento estes carbonetos precipitam nos contornos de grãos na forma Fe_3C e em combinação com impurezas como o fósforo, reduzem a tenacidade do aço (39).

Em altas temperaturas de revenimento na faixa de 430 a 600 °C, Kwon e Hong (51) observaram em aços de médio carbono com 2,05% de silício, um engrossamento dos carbonetos durante o revenimento cuja ação conjunta com a segregação de impurezas conduziriam à redução da tenacidade apesar da redução da dureza, como mostrado na Figura 8.

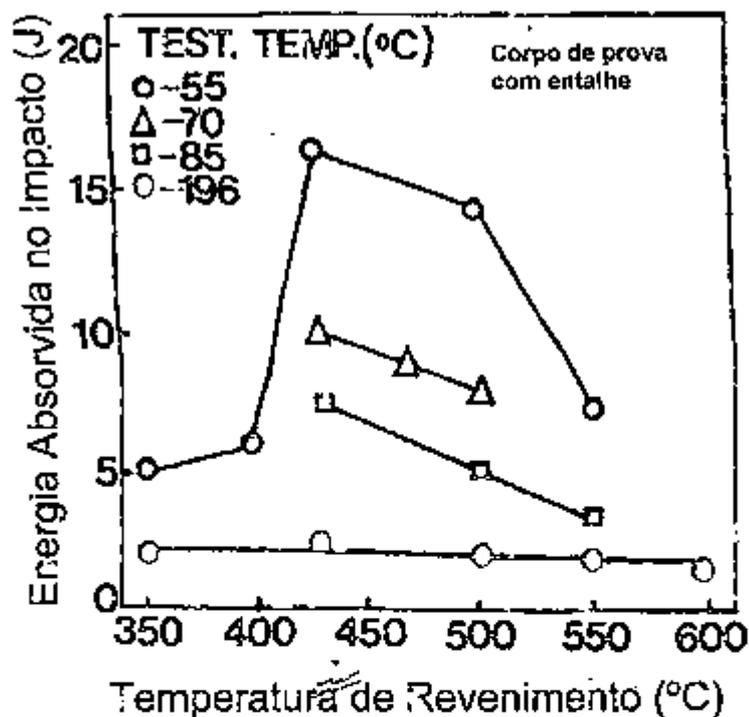


FIGURA 8- Variação da energia absorvida em relação à temperatura do revenido em teste de impacto em baixas temperaturas (51).

O efeito marcante dos carbonetos foi interpretado por McMahon e Rellick para explicação da fragilização do revenido, onde a rejeição de elementos fragilizantes durante o resfriamento na faixa de 350 a 550 °C, com o crescimento dos carbonetos, promovia uma redução da coesão na interface ferrita-carboneto, conduzindo à fragilização. Este fenômeno seria reversível após aquecimento à temperaturas superiores à 650 °C devido à difusão dessas impurezas para regiões mais afastadas, como mostrado na Figura 9 (45).

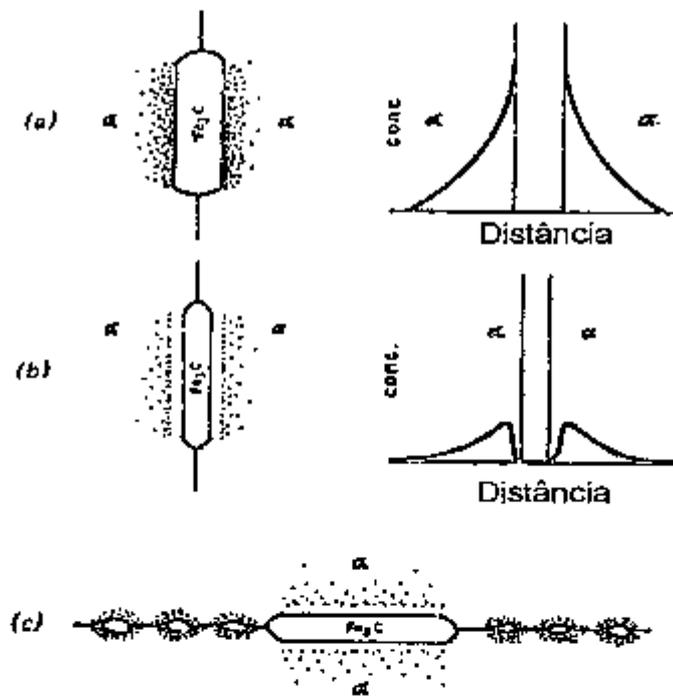


FIGURA 9- Representação da fragilização pela rejeição de elementos fragilizantes a partir dos carbonetos. (a) Fragilização inicial pelo baixo resfriamento vinda da austenita, (b) Reversão pelo re-aquecimento a 650 °C e têmpera em seguida, (c) Re-fragilização pelo re-aquecimento a 480 °C (43).

3.1.2.4 EFEITOS DOS ELEMENTOS QUÍMICOS

Os elementos químicos como fósforo, estanho, antimônio e arsênico têm forte efeito na fragilização do revenido e foram muito estudados (41, 45, 52). A Figura 10 mostra a influência de cada elemento na intensidade de fragilização em aços cromo - níquel. A ausência de impurezas no aço evitaria a fragilização conforme mostrado na Figura 11 (41).

O antimônio é o elemento de maior efeito fragilizante, influenciando com maior intensidade a temperatura de transição dúctil-frágil do que o fósforo, sendo ainda seu efeito aumentado pela interação com o níquel que também segrega para os contornos de grãos (53, 54).

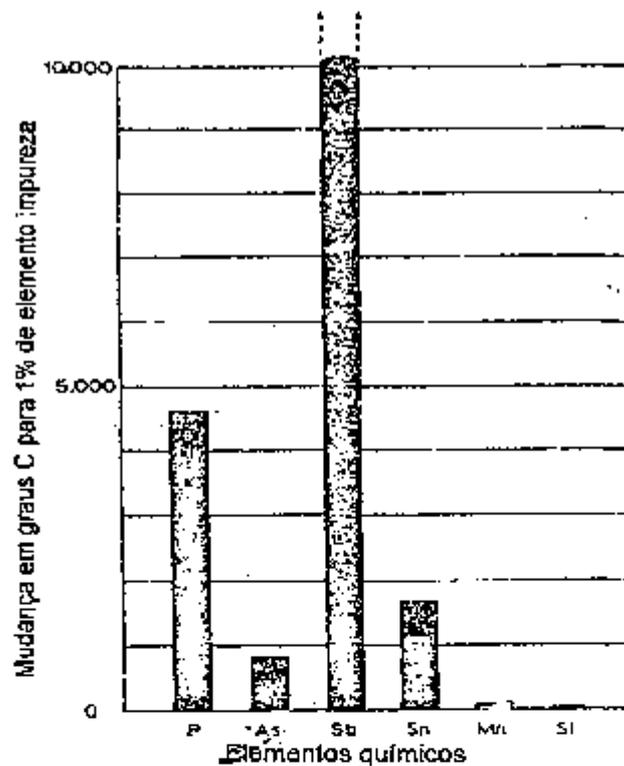


FIGURA 10- Influência dos elementos químicos na fragilização em aços cromo-níquel após o revenhecimento de 1000 horas à 450 °C (41).

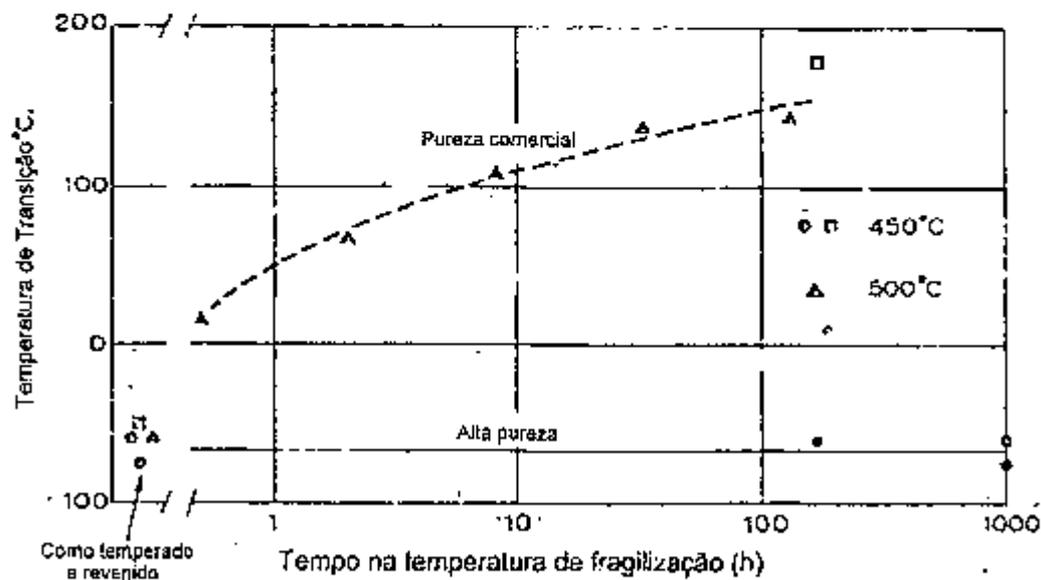


FIGURA 11- Influência da pureza na fragilização do revenido para um aço cromo-níquel (41).

Evidências de segregação conjunta foram conseguidas por Ritchie (55) em estudos realizados em aços 300-M após revenimentos a 650 °C, quando foi observada elevada concentração de níquel, manganês, fósforo e silício nos contornos de grãos. Segundo este autor, o fósforo e o silício que aumenta a atividade do fósforo no ferro, reduzem a coesão dos contornos de grãos, conduzindo a 100% de fratura intergranular.

Em pesquisas realizadas por McMahon, teores crescentes de manganês e silício na ferrita aumentariam a segregação de fósforo (52, 55, 56), sendo intensificado este efeito quando presente o cromo. O manganês co-segrega com o fósforo e o silício aumenta a atividade do fósforo no ferro. A Figura 12 mostra este efeito na temperatura de transição em função da dureza obtida na faixa de fragilização do revenido a 520 °C de aços com MnSiP, SiP, MnP e fósforo segregados (56).

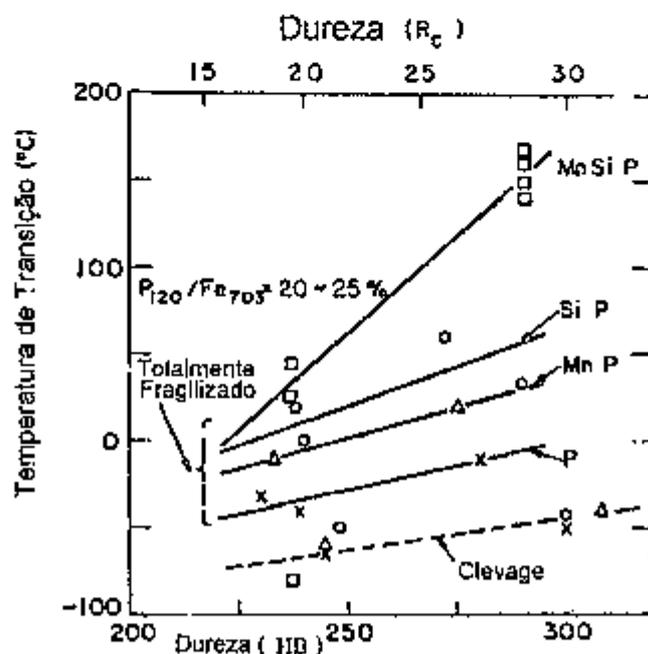


FIGURA 12- Efeito da dureza na temperatura de transição de aços com P, MnP, SiP, e MnSiP a níveis de segregação de fósforo constante. Temperatura de fragilização do revenido, 520°C (56).

O níquel é segregado nas interfaces ferrita-carbonetos e o antimônio segrega nos contornos ferrita-ferrita, existindo entretanto, interações entre ambos, de tal modo que ligas Fe-C-Ni puras que não apresentam a fragilização, quando dopados com antimônio, tomam-se intensamente fragilizadas (54).

O poder de fragilização do estanho está situado entre o fósforo e o antimônio conforme mostrado na Figura 13. Em aços cromo-níquel ocorrem uma co-segregação entre estanho e níquel nos contornos de grãos de maneira análoga ao efeito de aços dopados com antimônio (57).

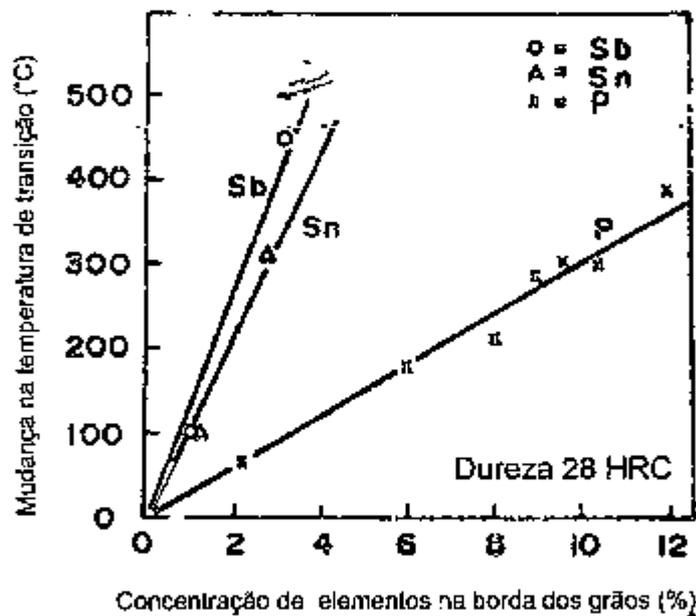


FIGURA 13- Comparação dos potenciais de fragilização dos elementos Sb, Sn, e P em aços com 3,5% de níquel e 1,7% de cromo, com tamanho de grão ASTM 3 a 5 (57).

Em trabalhos realizados por Briant com diferentes temperaturas de austenitização, a fragilização ocorreu devido à existência de enxofre segregado nos contornos dos grãos quando a temperatura de austenitização era de 1200 °C. O enxofre estava livre para caminhar para os contornos de

grãos conforme mostrado no espectro Auger da Figura 14 (36). Neste aço, o teor de fósforo era de 0,004%, explicando a ausência desse elemento nos contornos.

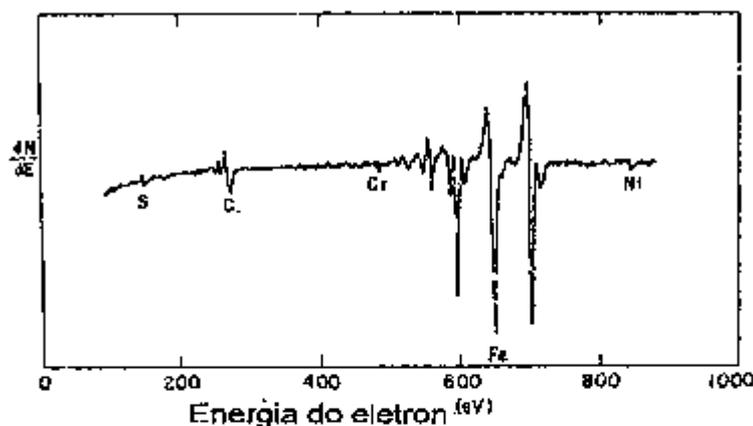


FIGURA 14- Espectro Auger na borda do grão de uma amostra austenitizada a 1200 °C, mostrando a presença de enxofre (36).

O molibdênio em valores de até 0,7% reduz a fragilização como descrito mais a frente, porém é prejudicial em concentrações acima de 0,7% em aços com cromo, pois o carboneto M_7C_3 é substituído pelo M_2C , com isto aumenta o teor de cromo dissolvido nos carbonetos, contribuindo para a fragilização, devido à co-segregação de cromo com impurezas (58). Wada e Hagel chegaram à conclusão semelhante para maiores teores de molibdênio, tipicamente 0,8 - 1,2% em adição conjunta com 3% Cr (59).

3.1.2.5 EFEITO DO CARBONO

O carbono pode contribuir de forma negativa ou positiva no que se refere à fragilização de revenido. Há casos em que este elemento aumenta

a segregação de elementos formadores de carbonetos para os contornos de grãos devido à forte atração existente entre M-C, tendo no entanto efeito repulsivo em relação ao fósforo (60).

A competição por sítios nos contornos de grãos evitaria a fragilização de revenido em aços carbono, evitando a formação de carbonetos estáveis devido à ausência de elementos de ligas formadores de carbonetos. A segregação de carbono nos contornos de grãos evitaria a presença de fósforo nessas regiões (60).

Pesquisa efetuada por Cianelli e outros (57) em aços com 3,55% de níquel e 1,8% de cromo, mostra que o aumento do teor de carbono resulta em menor segregação de níquel e estanho nas mesmas condições de tratamento térmico, conduzindo ao aumento da quantidade de carbono combinado nos contornos de grãos, conforme mostrado na Figura 15 (53, 57).

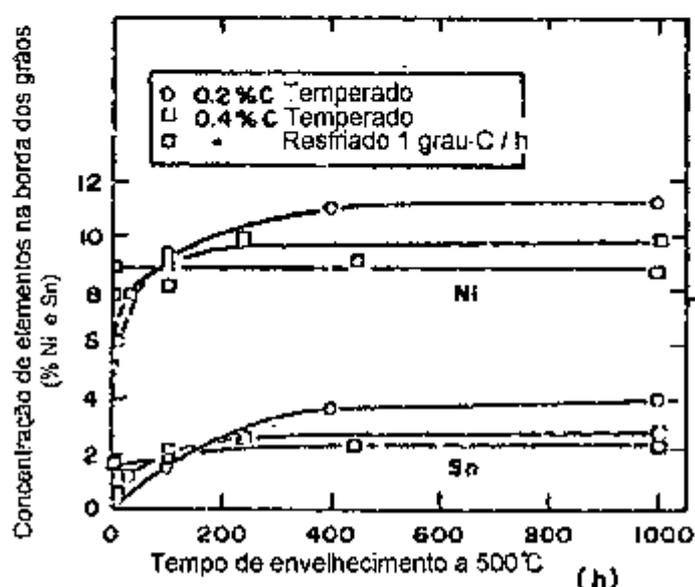


FIGURA 15- Comparação de quantidade de Ni e Sn na concentração na borda do grão em aços com baixo e médio teor de carbono, quando temperados e revenidos (57).

3.1.2.6 MEIOS DE EVITAR A FRAGILIZAÇÃO DO REVENIDO

Nas primeiras pesquisas realizadas, a solução para o problema de fragilização do revenido tinha como ação algumas medidas como resfriamento rápido a partir de certas temperaturas de revenimento e adições de elementos de ligas como molibdênio em valores de até 0,8% que atenuaria ou eliminaria o fenômeno. Era também sugerida a realização de re-revenimento à temperaturas acima do revenimento anterior de fragilização, seguido de um resfriamento rápido posterior, promovendo assim a dissolução das impurezas residentes nos contornos de grãos (42).

A maneira de reverter a fragilização seria o reaquecimento do material a 650 °C para dissolução do fósforo na matriz e seguido de resfriamento rápido como proposto por Capus (41). Tratamentos executados na faixa de temperatura de 200 a 300 °C promoveriam parcialmente a eliminação da fragilização (61). O retardo da precipitação da cementita poderia aumentar a estabilidade térmica da austenita e evitar a segregação de impurezas (37).

No caso da fragilização originada a partir da decomposição da austenita retida como citada anteriormente por Thomas, James e Krauss, a adição de molibdênio evitaria sua decomposição, tendo como consequência a redução da fragilização do revenido a temperaturas baixas, conforme mostrado na Figura 16. Contudo, existem outros elementos que podem atrasar esta decomposição como silício, alumínio e níquel, aumentando o valor de energia absorvida em temperaturas mais altas de revenimento. O manganês e o cromo por sua vez favorecem a decomposição a baixas temperaturas conforme mostra a Figura 17 (35, 44).

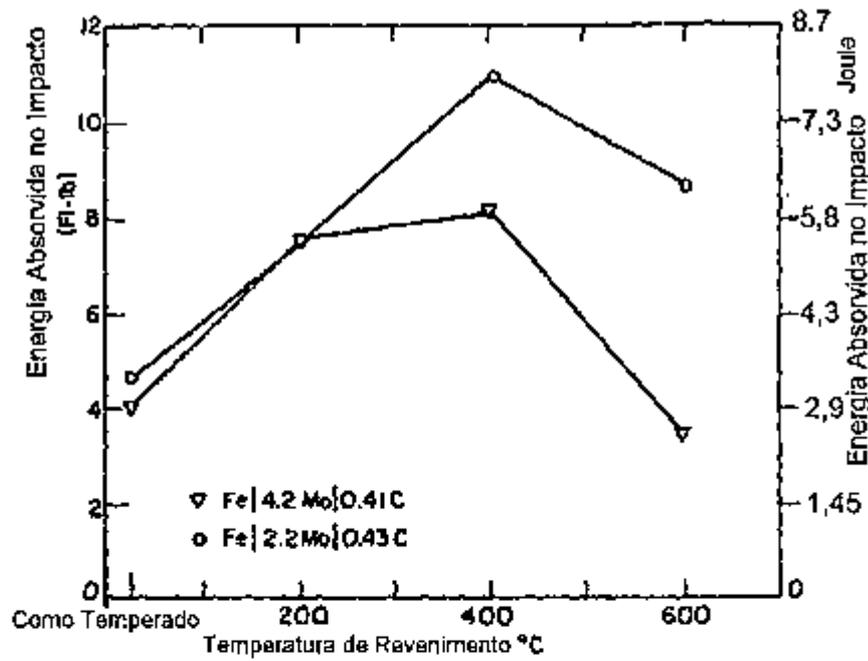


FIGURA 16- Energia absorvida de corpos de provas entalhados em função da temperatura de revenimento para ligas de Fe/Mo/C (35).

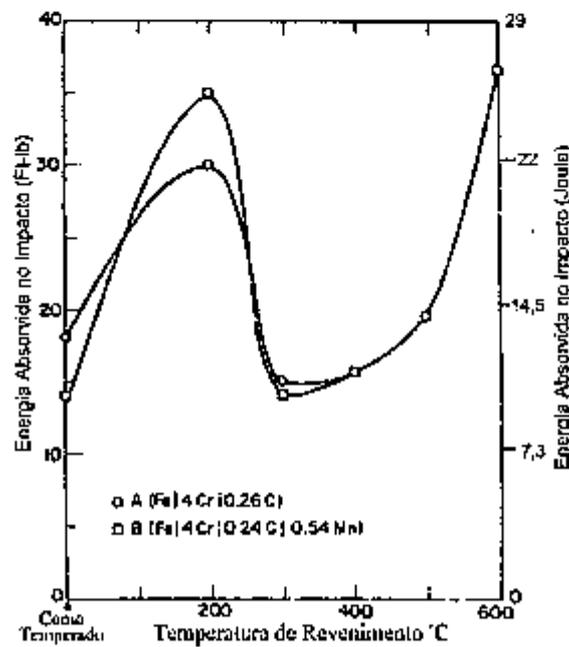


FIGURA 17- Variação da energia absorvida ao impacto após revenimento em aços Fe/4Cr/0,3C e 0,5% de manganês (35).

McMahon concluiu que a segregação de impurezas é reduzida pelo aumento de concentração de molibdênio em solução sólida na ferrita (56, 58).

Em casos em que ocorrem a segregação de enxofre, adições de cálcio, magnésio ou terras raras atenuam seu efeito de fragilização através da reação química com o enxofre (36).

O tempo de permanência da liga na temperatura de fragilização de revenido também afeta a propriedade de tenacidade, principalmente a temperatura de transição dúctil-frágil (DBTT) como proposto por Craig (54) em estudos realizados em aços V-30-B dopados com antimônio. Verificou-se aumento do DBTT para tempos mais prolongados na temperatura de fragilização, fenômeno este determinado pela saturação dos elementos fragilizantes nos contornos dos grãos, conforme mostrado na Figura 18. Esta forte dependência com a temperatura encontra explicação na lenta difusão dos elementos de liga substitucionais envolvidos no processo de fragilização.

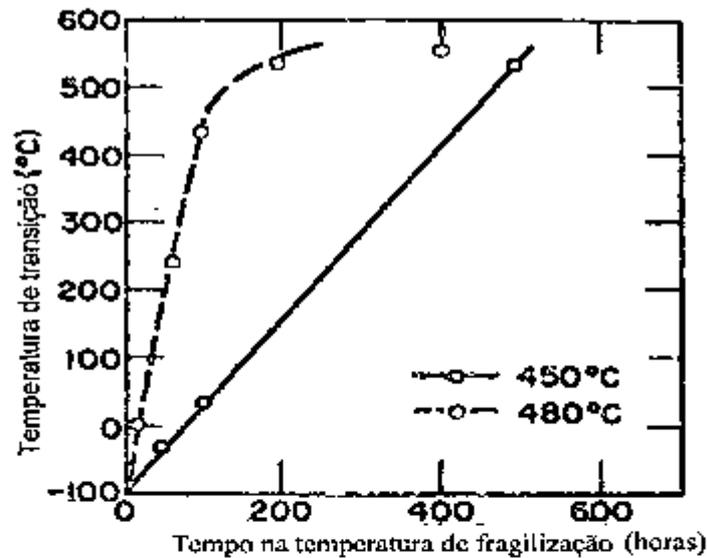


FIGURA 18- Temperatura de transição dúctil-frágil em função do tempo na fragilização do revenido à temperaturas de 450 e 480 °C, para aços Ni-Cr dopados com Sb (54).

A temperatura de austenitização é de grande importância na segregação de impurezas nos contornos de grãos austeníticos, sendo que quanto mais alta esta temperatura maior será a segregação de impurezas aumentando assim a fragilização durante revenido (31, 36 - 39). A redução da temperatura de austenitização pode, portanto, reduzir os efeitos de fragilização, como pode ser observado na Figura 19 para o caso do aço 300-M (37).

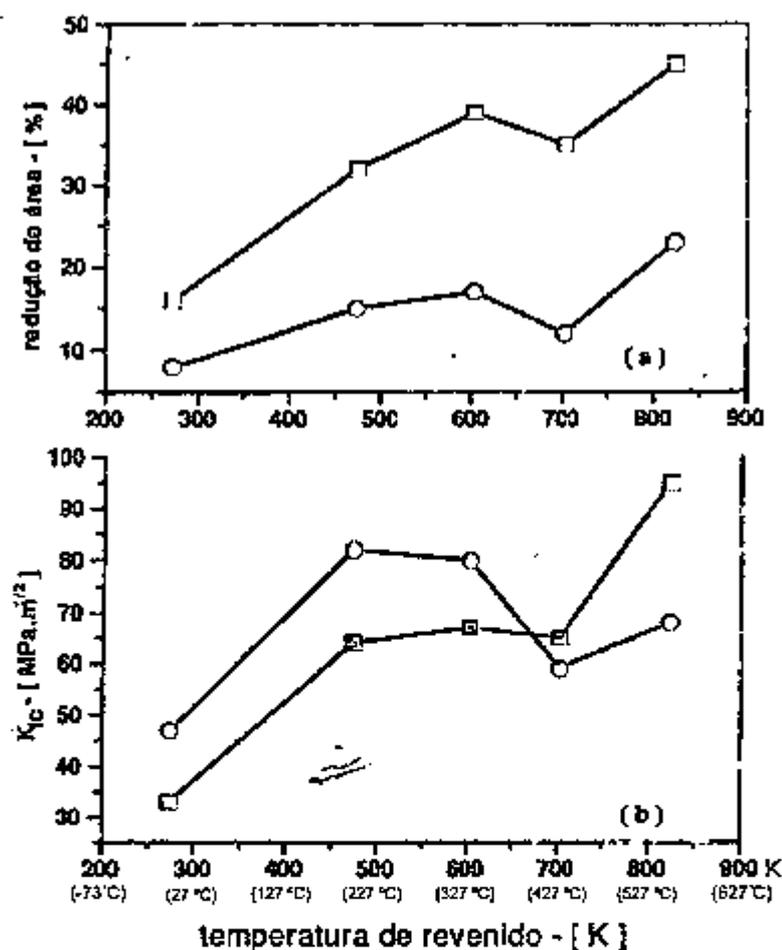


FIGURA 19- influência da temperatura de austenitização e revenido sobre os valores da redução de área e K_{IC} , \square = austenitização de 1143 K (870 °C), \circ = austenitização de 1373 K (1100 °C) (37).

Tratamentos intercríticos na faixa entre as linhas A1 e A3 do diagrama Fe-C podem também reduzir marcadamente a fragilização do revenido devido à redução do tamanho do grão e formação da matriz duplex de ferrita mais martensita, promovendo menor quantidade de fósforo segregado em relação às austenitizações convencionais em temperaturas superiores (46, 47).

3.1.3 FRAGILIZAÇÃO ATRAVÉS DA GRAFITA SECUNDÁRIA

A grafita secundária forma-se a partir da decomposição de estruturas martensíticas à altas temperaturas resultando em pequenos precipitados constituídos de grafita na matriz (30, 32, 33, 62).

A tenacidade de uma matriz ferrítica com grafita secundária obtida através do revenimento da martensita é de $\frac{1}{2}$ a $\frac{1}{3}$ da tenacidade obtida apenas por matrizes ferríticas, em termos de patamar superior do ensaio de impacto Charpy, devido maior facilidade em nuclear e propagar micro-trincas na interface da ferrita e grafita secundária. Os valores típicos para matrizes ferríticas ficam na faixa de 10 - 12 ft.lb, sendo cerca de 4 ft.lb para ferrita com grafita secundária de revenimento (32, 33).

3.1.3.1 MECANISMOS DE GRAFITIZAÇÃO

Para discutir o assunto a partir de matrizes temperadas e revenidas em ferros fundidos nodulares, são consideradas duas matrizes distintas (32) :

- Matrizes revenidas à baixas temperaturas com formação de ferrita e carbonetos com dureza maior que 300 Brinell, sem a formação da grafita secundária.
- Matrizes revenidas à altas temperaturas com formação de ferrita e uma fina distribuição da grafita secundária com dureza inferior a 280 Brinell.

Os mecanismos para formação da grafita secundária são (30, 62):

- Grafitação ou decomposição de carbonetos, provavelmente ricos em silício, considerado o primeiro estágio do processo de grafitação secundária (30, 62);

- A difusão de silício, ferro e manganês após a dissolução de carbonetos ricos em silício produz vazios no reticulado e locais de supersaturação de carbono o qual se combina para formar o núcleo da grafita (30), sendo portanto o segundo estágio caracterizado pela grafitação dos carbonetos ricos em silício (62).

Defeitos como acumulação de discordância nas matrizes martensíticas, microtrincas nos ~~encontros~~ encontros de plaquetas de martensita, microcavidades e contornos dos grãos contribuem como sítios de nucleação para grafita secundária (30).

Para haver nucleação da grafita secundária, a martensita precisa conter no mínimo 0,3 % de carbono e a temperatura de revenimento estar acima de 500°C (30), onde a decomposição de carbonetos ocorre simultaneamente com nucleação e crescimento da grafita (33). As reações envolvidas para sua formação são as seguintes (33):

- a) Martensita $\rightarrow \alpha' +$ transição de carbonetos
 $\alpha + \text{Fe}_3\text{C} \rightarrow \alpha +$ grafita
- b) Martensita $\rightarrow \alpha' +$ transição de carbonetos
 $\alpha +$ grafita
- c) Martensita $\rightarrow \alpha +$ grafita

A reação (a) é predominante para baixo teor de silício e temperatura de revenimento baixa. Para a ocorrência das reações (b) e (c) deve haver maior quantidade de silício, assim como a realização de revenimento em temperaturas mais elevadas (33).

3.1.3.2 EFEITOS DOS ELEMENTOS DE LIGA

Os elementos de liga afetam a formação da grafita secundária. O silício por ser um forte grafitizante aumenta a quantidade da grafita secundária formada durante o revenimento em temperatura elevada (30, 32, 33) se sobrepondo sobre os efeitos dos elementos químicos estabilizadores de carbonetos ou da perlita (33).

Elementos como o cobre e o níquel aumentam o tamanho médio da grafita secundária por redução dos sítios de nucleação (30).

O níquel em quantidades de até 1% influência na ferritização e coalescência de aglomerados de carbono, isto é, favorece a formação de grande número de aglomerados. Contudo, em temperatura de austenitização de 925 °C, a partir de quantidades acima de 1 % de níquel ocorre uma inversão. O cobre e o silício têm pouca influência neste fenômeno, mesmo após 16 horas de revenimento. A Figura 20 mostra estes efeitos (30).

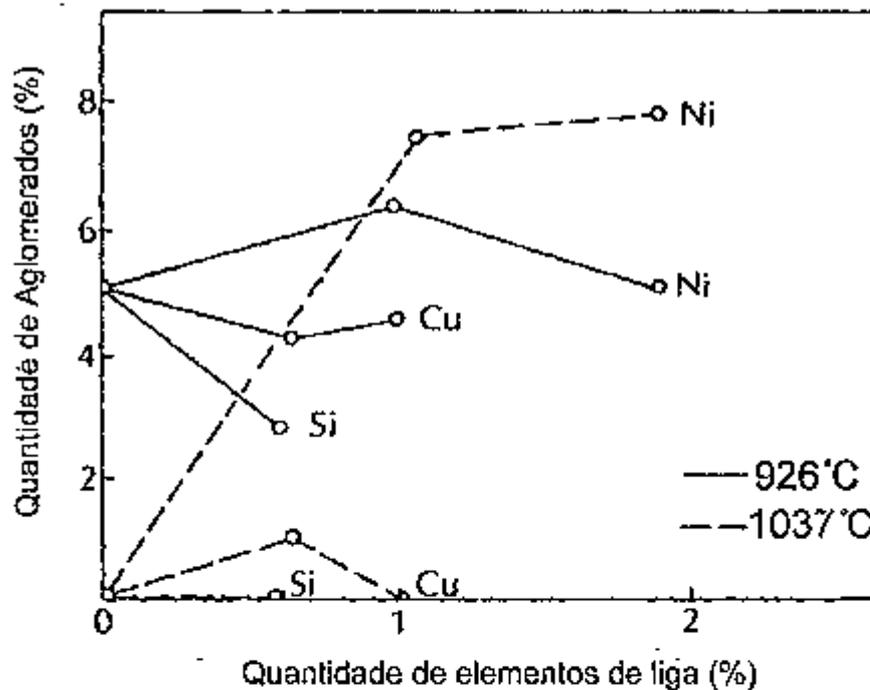


FIGURA 20- Efeitos de elementos de liga e a temperatura de austenitização na quantidade de aglomerados de carbono, em revenimento de 677 °C a 16 horas (30).

O cromo para teores acima de 0,35% retarda o segundo estágio da grafitação que corresponde à dissolução de carbonetos ricos em silício (33).

O molibdênio não evita a grafitação secundária mesmo em quantidade de 1,2%, contudo Voigt cita que para teores menores é possível prevenir grafitação similar ocorrida em aços expostos a longos tempos à altas temperaturas (33).

3.1.3.3 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE AUSTENITIZAÇÃO

A morfologia e a distribuição da grafita secundária é afetada pela microestrutura pós - têmpera (33).

Altas temperaturas de austenitização resultam em maiores quantidades de carbono dissolvidos na austenita, favorecendo a formação grosseira da grafita secundária (30, 33, 62). A Tabela 5 mostra a influência do tempo e temperatura de austenitização na formação da grafita secundária e da ferrita após revenimento.

TABELA 5- Efeito do tempo e temperatura de austenitização na microestrutura para revenimento de 677 °C durante 2 horas (30).

Temperatura austenitização	Tempo austenitização	Grafita secundária	Morfologia ferrita
843 °C	4 h	partículas muito pequenas e circulares	Equiaxial - ASTM 7
	10 h	aumento do tamanho das partículas circulares largas	Equiaxial - ASTM 5
	44 h	aumento do tamanho das partículas circulares largas	Equiaxial - ASTM 5
1038 °C	0,25 h	partículas circulares	Equiaxial - ASTM 7
	1 h	partículas alongadas e circulares	Alongadas
	2 h	partículas alongadas	Alongadas

A formação grosseira da grafita secundária é decorrente do encontro de piaquetas de martensitas reduzindo os sítios para a nucleação da grafita. O crescimento desta se dá de forma não uniforme, inicialmente nos contornos de células e em seguida nas regiões intercelulares (30, 33), a ferrita neste caso se torna mais alongada.

À baixas temperaturas de austenitização na faixa de 820 a 870 °C são formadas finas ripas de martensita relativamente com baixo teor de carbono, que em subsequente revenimento nucleia a grafita secundária uniformemente nos interiores das células, com maior resistência ao revenido nas regiões intercelulares resultando em matriz ferrítica equiaxial com uma fina dispersão da grafita secundária (33). A Figura 21 exemplifica o efeito da temperatura de austenitização sobre a formação da grafita secundária e a quantidade de carbono presente na martensita.

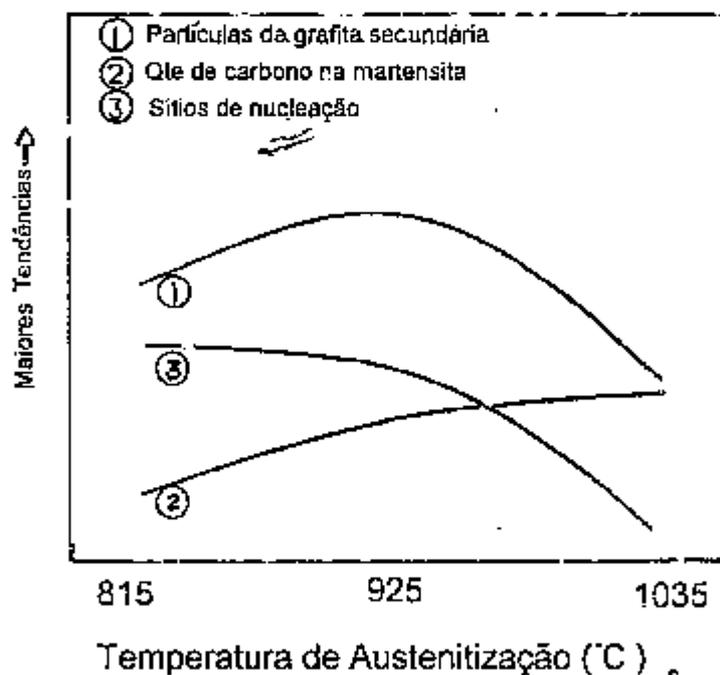


FIGURA 21- Representação esquemática do efeito da temperatura de austenitização na formação da grafita secundária e quantidade de carbono na martensita (33).

Quando a têmpera é realizada a partir da temperatura de austenitização sub-crítica, ocorre uma mistura de martensita e perlita, resultando na formação da grafita secundária apenas nas regiões onde estão localizadas a martensita (33).

3.1.3.4 INFLUÊNCIA DO REVENIMENTO

A temperatura de revenimento determina a formação da grafita secundária assim como a cinética da reação, mas não afeta a morfologia e distribuição da grafita secundária formada (33).

Nos primeiros estágios de revenimento na temperatura em que é produzida a grafita secundária, a cementita está presente na martensita revenida, mas desaparece completamente antes da dureza da matriz diminuir abaixo de 46 HRC (30). Estudos conduzidos por Danko (62) indicam que os carbonetos ricos em silício seriam os primeiros a precipitarem em finas esferas da grafita secundária.

Pesquisas efetuadas por Askeland em matrizes martensíticas de ferros fundidos nodulares austenitizadas a 927 °C e revenidas a 677 °C, demonstram que a queda da dureza e mudança microestrutural ocorrida na matriz está relacionada com os diferentes tempos de revenimentos. A Tabela 6 sumariza estes fenômenos (30).

TABELA 6- Mudanças na dureza e microestrutura após austenitização a 927 °C e revenimento a 677 °C (30).

Tempo de Revenimento (h)	Dureza (HRC)	Microestrutura
0,083	32	100% martensita revenida
0,167	26	martensita revenida com áreas de concentração de carbono
0,25	21	largas concentrações de carbono, grafita secundária e ferrita alongada.
0,33	18	largas concentrações de carbono, grafita secundária e ferrita alongada
0,417	16	concentrações de carbono, grafita secundária e ferrita alongada e equiaxial
0,5	15	pequenas concentrações de carbono, grafita secundária e ferrita equiaxial
2,0	14	poucas concentrações de carbono, grafita secundária e ferrita equiaxial
32	14	grafita secundária e ferrita equiaxial

Conforme visto anteriormente a dureza diminui com tempos prolongados de revenimento, assim como os aglomerados de carbono e pequenas partículas dentro dos aglomerados coalescem gerando a grafita secundária arredondada na matriz com grãos de ferrita equiaxial. Com redução na temperatura de revenimento para 538 °C, o mesmo fenômeno é observado, sendo que o tempo necessário para formação dos aglomerados de carbono é aumentado (30).

Voigt (33) obteve a grafita secundária em experiências na temperatura de revenimento de 470 °C após 64 dias. Em altas temperaturas de revenimento a formação da grafita secundária não se completa, existindo ainda carbonetos remanescentes nas regiões intercelulares, mesmo após 50 horas em temperaturas de 705 °C (32, 62).

Intervalos longos entre a têmpera e o revenimento de até 24 horas, pode reduzir a cinética de formação da grafita secundária e ainda aumentar o tamanho de seu espaçamento (33).

4 FERROS FUNDIDOS NODULARES AUSTEMPERADOS

Os termos para qualificar o nome dos ferros fundidos nodulares austemperados podem ser referidos a determinados tratamentos. Desta maneira o nome "Ferro Fundido Austemperado" refere-se à transformação do material à altas temperaturas com formação da bainita superior resultando em carbonetos livres, ferrita bainítica e austenita estabilizada, enquanto "Ferros Fundidos Austeníticos-Bainíticos" refere-se à bainita inferior: com a ferrita fina, carbonetos e a austenita estabilizada formada à baixas temperaturas de tratamentos de austêmpera (10, 12).

Contudo, o nome ferro fundido austemperado é mais usado e pode abranger as duas classes conhecidas e será, portanto, o nome adotado neste trabalho.

A transformação na austêmpera depende da complexa interação entre microestrutura, composição química, elementos segregados durante a solidificação, temperatura, tempo de austenitização e austêmpera bem como a velocidade de resfriamento, variáveis estas que irão influenciar nas propriedades finais da peça (12).

4.1 OBTENÇÃO DOS FERROS NODULARES AUSTEMPERADOS

O processo de obtenção de estruturas austemperadas consiste na austenitização em uma temperatura e tempo adequados seguido de têmpera em um meio isotérmico, devendo ser rápido e suficiente para proporcionar unicamente transformação bainítica entre 235 a 400 °C com manutenção nesta temperatura por tempo suficiente para a "completa transformação".

A temperatura de resfriamento deve estar acima de M_s , a qual evitará a transformação martensítica (10, 11).

O processo de austêmpera em ferros fundidos nodulares consiste em quatro etapas, quais sejam (26):

1- Aquecimento até austenitização, com tempo de permanência para homogeneização da temperatura;

2- Resfriamento em banhos de sais, de maneira a evitar a formação de perlita durante o resfriamento até a temperatura de austêmpera, que se situa acima da região de formação da martensita e abaixo da região de formação da perlita;

3- Manutenção desta temperatura até terminar o estágio desejado da transformação bainítica;

4- Resfriamento até a temperatura ambiente.

Durante o resfriamento até a temperatura de austêmpera para garantir a não formação de fases intermediárias como a perlita, é preciso levar em conta dois fatores (11):

1- A velocidade de resfriamento para várias seções da peça;

2- A temperabilidade da liga utilizada.

Pode-se considerar que para ferros fundidos nodulares comuns não ligados, a transformação isotérmica se inicia após 100s, quando austenitizados em temperatura próxima a 900 °C com duas horas de encharque, conforme mostrado na curva de transformação isotérmica na Figura 22 (11).

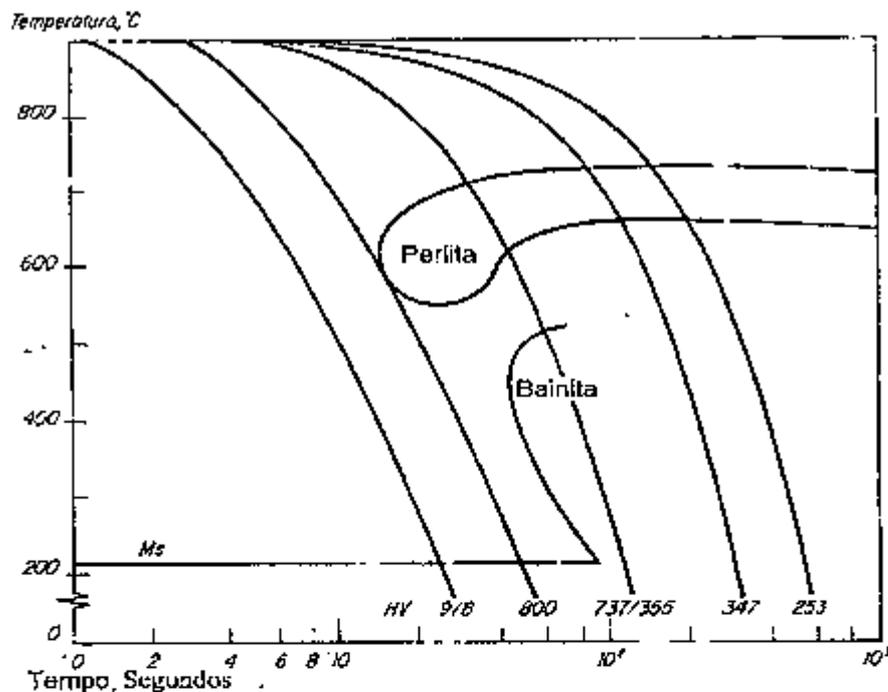


FIGURA 22- Diagrama TTT do ferro fundido nodular não ligado (3,9% C; 0,02% P; 0,31% Mn; 2,48% Si; 0,1% Cu; 0,04% Mg). Austenitizados durante 2 horas em 900 °C. A dureza vinda da esquerda para a direita é para: superfície, superfície / núcleo, núcleo / núcleo (11).

4.2 REAÇÃO BAINÍTICA

A reação bainítica difere do mecanismo tradicional conhecido para os aços, no qual as fases resultantes após transformação isotérmica são a ferrita e os carbonetos. No caso dos ferros fundidos nodulares austemperados as fases resultantes são a ferrita bainítica, austenita enriquecida de carbono e carbonetos (10).

Nos ferros fundidos nodulares a reação bainítica tem sido descrita como reação multi-estágios: nucleação da ferrita bainítica, crescimento dentro da austenita, onde existe a rejeição de carbono devido ao crescimento das plaquetas de ferrita, enriquecendo a austenita e tornando-a estável

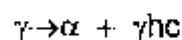
e em função do alto teor de silício na liga, é suprimida a formação da cementita. A partir de determinado momento o crescimento da ferrita é inibido e a reação torna-se temporariamente estável (10, 12, 27, 63).

Durante o período estável de transformação, a austenita remanescente chega a ter 2% de carbono e a temperatura M_s , próxima de $-120\text{ }^\circ\text{C}$, eliminando a possibilidade de transformação durante o resfriamento subsequente até temperatura ambiente (10).

Contudo, se o tempo necessário para estabilizar a austenita não é alcançado, alguma martensita pode ter sido originada durante o resfriamento após o processo de austêmpera (12, 64, 65).

As reações envolvidas durante transformação isotérmica são divididas em duas reações ou dois estágios (10, 12, 66):

- Decomposição da austenita para ferrita bainítica e carbono enriquecendo a austenita:



- Seguido pela decomposição da austenita enriquecida em ferrita em carbonetos:



Estas duas etapas envolvidas podem ser representadas em função das quantidades das fases, em função do tempo em cada temperatura

de austêmpera para os tipos bainita: a bainita inferior formada a baixas temperaturas e a bainita superior formada a altas temperaturas, conforme Figura 23 (12).

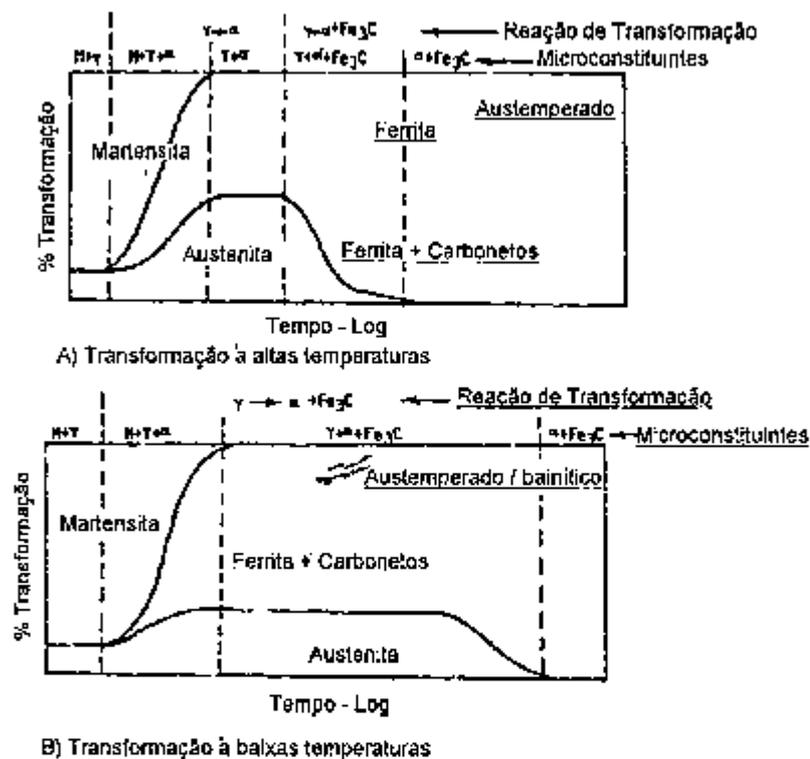


FIGURA 23- Representação esquemática da reação de austêmpera para ferros fundidos nodulares austemperados, para altas temperaturas (a) e baixas temperaturas (b) (12).

A intensidade de transformação bainítica pode ser compreendida como potencial termodinâmico (drive-force) para nucleação da ferrita bainítica, sendo que quanto maior a diferença (ΔT) entre a temperatura de austenitização e a de austêmpera, maior será a nucleação da ferrita bainítica durante o resfriamento (63).

No segundo estágio da primeira reação a 400 °C a razão de transformação bainítica é reduzida, sendo que o enriquecimento de carbono na austenita não transformada continua. No final deste estágio a concentração de carbono na austenita é máxima (67) e a quantidade de austenita estabilizada chega até 40% em volume nos ferros fundidos nodulares austemperados comuns de baixa liga (65, 68).

Na segunda reação, a decomposição da austenita é acompanhada pela precipitação de carbonetos $Fe_{2,3}C$ (épsilon) fortemente coerentes nesta austenita. Estes carbonetos causam uma desestabilização na austenita por redução do carbono dissolvido que durante o resfriamento até a temperatura ambiente faz com que uma parte da austenita se transforme em martensita (69).

Entretanto, para Rundman e Dubensky a nucleação de carbonetos épsilon ocorre nas interfaces de largas placas de ferritas formadas durante curtos tempos no primeiro estágio durante a rejeição de carbono da ferrita e enriquecimento da austenita (70). Para longos tempos são identificados os carbonetos "Hagg ou carbonetos de silício", os quais são maiores e mais estáveis recobrendo principalmente os contornos das placas de ferrita, sendo responsáveis pela completa decomposição da austenita para ferrita e carbonetos (69, 70).

A segunda reação se inicia mais lentamente para temperaturas de austêmpera menores, promovendo a decomposição da austenita com maiores tempos do que os ferros fundidos austemperados a temperaturas mais altas, onde o teor de austenita formada na primeira reação é maior (71).

4.3 MORFOLOGIA DA BAINITA

A morfologia da ferrita bainítica assim como a quantidade de ferrita e austenita enriquecida são determinadas pelo tempo e temperatura de austêmpera (10).

Austêmpera abaixo de 350 °C promove estruturas refinadas, compostas de ferrita bainítica mais austenita estabilizada, carbonetos e alta resistência mecânica (10, 64, 72). A austenita no interior das células eutéticas está presente na faixa de 19 a 29% e a martensita se forma ocasionalmente, as regiões intercelulares consistem de zonas martensíticas e austenita retida em maior quantidade (67).

Na austêmpera acima de 350 °C, os produtos da transformação são grosseiros como agulhas de ferrita acicular (10). Ocorre uma maior supersaturação de carbono na austenita, promovendo maiores condições para precipitação de carbonetos para tempos prolongados de austêmpera, geralmente na interface ferrita bainítica e austenita estabilizada (64).

A formação da ferrita bainítica está associada com o potencial termodinâmico de resfriamento para nucleação da ferrita bainítica e a difusão de carbono, sendo que menores temperaturas de austêmpera promovem maior nucleação de ferrita bainítica do que o seu crescimento, o que justifica a microestrutura refinada (63).

Em austêmpera de 370 °C após austenitização de 900 °C para tempos curtos de tratamentos de 5 minutos, a microestrutura é composta predominantemente de agulhas de ferrita e martensita, sendo que as agulhas de ferrita estão preferencialmente junto aos nódulos da grafita (64). As regiões intercelulares são as últimas a apresentar reação bainítica, assim não favorece a estabilização da austenita, contribuindo com a formação martensita (71).

Para temperaturas de austêmpera na faixa de 300 °C após 1 hora de tratamento, a largura das ripas de bainita é de aproximadamente 0,10 µm com alguns filmes de austenita fina de 0,03 µm de espessura entre a bainita. A exposição por duas horas à temperatura de 370 °C, aumenta o espaçamento das ripas de bainita (aproximadamente 0,3 µm) com grande quantidade de austenita presente na forma de ilhas. Para tempos mais longos a única mudança observada é a formação de carbonetos na matriz (71).

A Figura 24 demonstra uma réplica da microestrutura da bainita, sendo constituída de austenita retida e ferrita bainítica, obtida por Kobayashi e Yamamoto (73) em ferros fundidos nodulares austenitizados a 950 °C em 0,5 horas e austemperados a 350 °C em 3 horas.

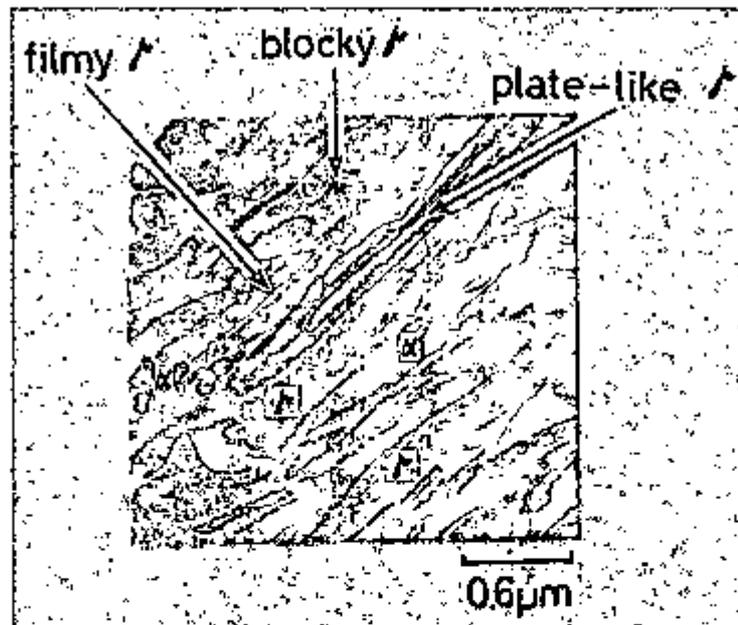


FIGURA 24- Fotografia efetuada no MET através de réplica da microestrutura constituída de austenita estabilizada (γ) e ferrita bainítica (α) (73).

Trabalhos mecânicos na superfície da peça, como por exemplo o "shot peening" após o tratamento de austêmpera, promovem a nucleação da martensita na superfície que se forma a partir de maclação mecânica na austenita submetida a deformação plástica (68, 74). A interseção de maclas mecânicas, promove a nucleação de sítios para a martensita α' , sendo que a martensita formada pela deformação induzida tem uma estrutura fina e é originada primeiramente nas áreas não transformadas da austenita intercelular e em seguida na austenita estabilizada da reação bainítica (74).

4.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Alguns aspectos devem ser considerados na obtenção de estruturas austemperadas, sendo que a uniformidade da matriz é muito importante nas propriedades finais. Defeitos tais como porosidades e os efeitos deletérios da segregação de elementos químicos promovem redução nas propriedades mecânicas, assim como a ductilidade da matriz (28, 65), conforme mostrado na Figura 25.

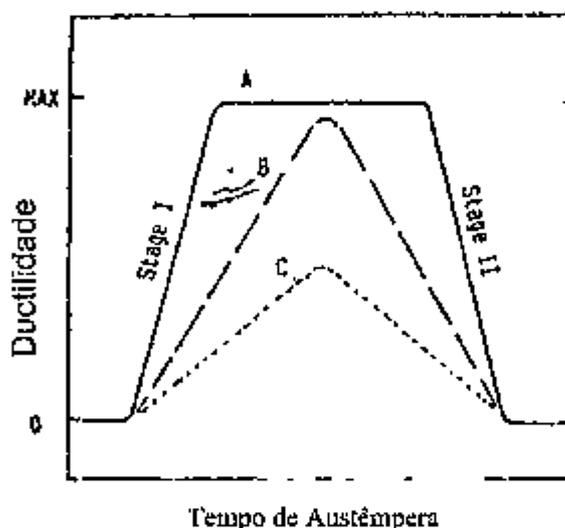


FIGURA 25- Gráfico da ductilidade em função do tempo de austêmpera, mostrando o primeiro e o segundo estágio. Curva "A" representa a estrutura homogênea ideal. Curva "B" representa o efeito da segregação de elementos de liga. Curva "C" reflete a presença de defeitos intrínsecos na matriz (28).

Através de variações do tempo e temperatura de austêmpera pode-se alterar a quantidade de austenita estabilizada e da bainita obtendo uma grande dispersão de valores nas propriedades mecânicas (65). A formação de carbonetos durante a austêmpera pode diminuir a tenacidade e a ductilidade do ferro fundido nodular (12). O aumento da quantidade de austenita na matriz promove decréscimo no limite de escoamento da liga (28).

austenita, onde a fratura torna-se uma mistura de alvéolos com pequenas quantidades de quasi clivagem. Para teores aproximados de 35% de austenita, a fratura exhibe zonas intergranulares, sendo predominantes para teores superiores a 40% (71).

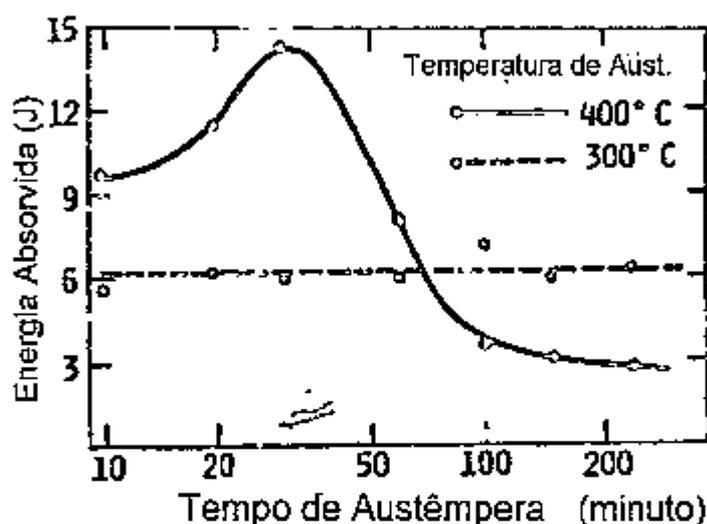


FIGURA 26- Propriedade de tenacidade à temperatura ambiente em função do tempo de austêmpera para duas temperaturas de austêmperas (12).

Para tempos de 55 horas na temperatura de 400 °C de austêmpera, Dorazil e outros identificaram as fraturas obtidas como maciças facetas de clivagem da ferrita bainítica com pouca quantidade de alvéolos concentrados nas regiões ao redor dos nódulos da grafita (67).

A propriedade de ductilidade é grandemente afetada para curto tempo de austêmpera em baixas temperaturas, onde é promovida a presença de martensita formada após o resfriamento até a temperatura ambiente. O máximo de ductilidade é observado para quantidades máximas de austenita na matriz, sem a ocorrência de formação de carbonetos. A queda

nesta propriedade é mais significante com aumento da temperatura de transformação da austêmpera, como já dito anteriormente (71).

A melhora nos valores de propriedades tais como resistência à fadiga e ao desgaste, pode ser obtido em função da presença de austenita originada na reação bainítica que se transforma parcialmente em martensita através de trabalho mecânico na superfície, gerando além do aumento da dureza superficial, uma tensão residual de compressão (26, 74).

Para determinar a resistência ao desgaste, alguns ensaios foram promovidos, como o de riscamento, sendo que os melhores resultados para remoção de material comparando com a obtenção da maior energia absorvida, aconteceram para matrizes com maiores frações volumétricas de austenita retida, sendo que o menor valor de energia ocorreu para matrizes com maiores frações de martensitas (75).

4.5 EFEITO DA TEMPERATURA E TEMPO DE AUSTENITIZAÇÃO NA AUSTÊMPERA

A temperatura de austêmpera tem efeito na cinética da reação bainítica, atrasando o início e o término da reação. A precipitação de carbonetos que corresponde ao segundo estágio de formação da bainita é menos intensa para menores temperaturas de austêmpera (12, 65). A Figura 27 (65) apresenta o efeito da temperatura de austêmpera na cinética de formação da bainita. Pode-se observar, mediante análise desta figura, que a menor temperatura de tratamento (300°C) corresponde ao maior tempo de transformação.

O tempo de austenitização determina o tempo de difusão de carbono dos nódulos até a matriz austenítica, sendo um processo lento. Quando a matriz da estrutura bruta de fusão é perlítica, tempos da ordem de 30 minutos são suficientes para o enriquecimento de carbono por parte da austenita, já para matrizes ferríticas o tempo é relativamente maior, sendo normalmente recomendados a permanência de 1,5 horas durante a austenitização (10, 11).

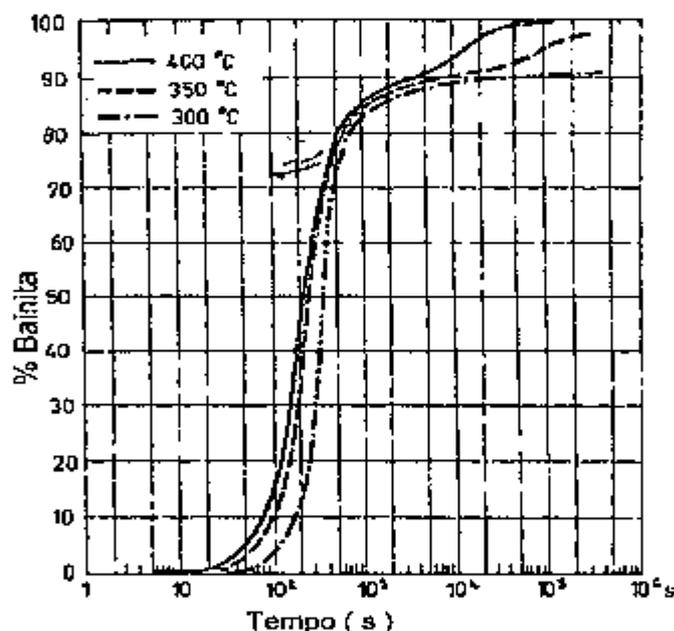


FIGURA 27- As curvas representam a cinética da transformação isotérmica da austenita à temperaturas de 300, 350 e 400 °C (65).

O tempo e a temperatura de austenitização são afetados pelos elementos de liga, devido à influência na solubilidade do carbono na austenita. O silício reduz essa solubilidade enquanto os elementos de liga manganês, cromo e molibdênio promovem o inverso (10).

4.6 EFEITOS DA SEGREGAÇÃO DECORRENTE DO PROCESSO DE SOLIDIFICAÇÃO

A segregação de elementos químicos afeta as propriedades dos ferros fundidos nodulares austemperados, alterando a cinética da reação bainítica. A segregação é responsável pela presença de ilhas de austenita não transformadas nos contornos de células, podendo resultar em perdas de tenacidade da matriz (12).

Durante a solidificação, muitos elementos se localizam principalmente no líquido ou no sólido de acordo com seus efeitos na temperatura de solidificação eutética. Elementos como o silício, segrega inversamente, enquanto elementos como manganês e molibdênio são expulsos para o líquido. O silício e o níquel estão mais concentrados próximos aos nódulos da grafita, enquanto manganês, cromo e molibdênio apresentam altas concentrações nos contornos das células eutéticas (10, 27).

A segregação destes elementos conduz a uma diferença de porcentagem de reação nas regiões intra e intercelulares, variando tanto o início e o final da reação bainítica, quanto a porcentagem de carbono em solução durante a austenitização. Os elementos cobre e níquel têm efeito de diminuição da temperatura de austenitização. A Figura 28 mostra estes efeitos (67, 73).

Os contornos de células tendem a ser ricos em carbono, porque essa região é empobrecida em silício e enriquecida em elementos que aumentam a solubilidade de carbono na austenita como o cromo, manganês e molibdênio (10, 82).

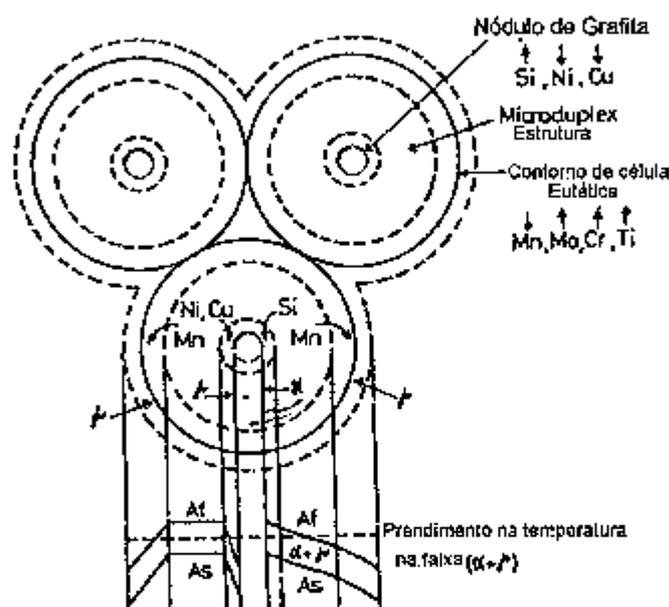


FIGURA 28- Ilustração esquemática da microsegregação de elementos de liga e distribuição das fases induzidas pela austêmpera a partir das fases $(\alpha+\gamma)$. As setas \uparrow indicam os elementos que aumentam o ponto A1. As setas \downarrow indicam elementos que diminuem o ponto A1 (73).

Os elementos como cério, magnésio e fósforo, participam das últimas regiões a solidificarem interagindo com o avanço da interface sólido / líquido, podendo promover a formação de rechupes (81).

A segregação é tão grande quanto maior o tamanho da seção transversal das peças, visto que ocorre redução da velocidade de solidificação, facilitando a formação de carbonetos intercelulares, reduzindo a tenacidade e ductilidade (10).

Uma maneira de reduzir os efeitos de segregação é aumentar o número de nódulos e também reduzir o espaçamento interdentrítico principalmente nas ligas hipoeutéticas (10,12)

Alguns elementos químicos tais como o níquel e o cobre podem reduzir os problemas causados pela segregação, pois segregam inversamente, atrasando a transformação dentro das células, compensando o efeito do manganês e molibdênio que reduzem a cinética de transformação nos contornos das células, assegurando assim uma maior uniformidade na transformação (12).

Um grande efeito da concentração de manganês nas regiões intercelulares é a estabilização da austenita, reduzindo a taxa de nucleação e a velocidade de crescimento da bainita nestas regiões (10, 64).

A segregação é responsável por duas formas com as quais a austenita remanescente se apresenta (10, 27):

- 1- Austenita enriquecida de carbono associada com a formação da ferrita bainítica;
- 2- Austenita retida nas regiões intercelulares.

A austenita retida nas regiões intercelulares é indesejável, podendo originar a martensita durante o resfriamento até a temperatura ambiente. Esta estabilidade é muito menor quando comparada com a austenita enriquecida de carbono associada à ferrita bainítica (10, 27).

4.7 EFEITOS DOS ELEMENTOS DE LIGA NA MATRIZ AUSTEMPERADA

No que se refere às propriedades mecânicas de ductilidade e tenacidade, Dorazil e outros demonstraram que melhores propriedades são obtidas com adições de 0,5 % de manganês e 0,3 % de molibdênio (65). Para Gundlach e outros (27) estes teores devem ficar por volta de 0,2% para o manganês e 0,3% para o molibdênio.

Stenfors mostra que a cinética da transformação bainítica é reduzida com a presença dos elementos de liga de uma maneira geral, conforme a expressão a seguir para 50% de transformação (76):

$$\log t(\text{min}) = -0,8 + 1,455\text{Si} + 0,90\text{Mn} + 0,55\text{Mo} + 0,33\text{Cu} + 0,15\text{Ni} \quad (76)$$

A seguir será apresentado de forma separada o efeito dos principais elementos de liga no tratamento de austêmpera de ferros fundidos nodulares.

Silício: Com o aumento da porcentagem de silício, é reduzida a velocidade de formação da ferrita bainítica a partir da austenita e aumentada a "janela do processo", isto é, atrasando o tempo entre o final do primeiro estágio e o fim da decomposição da austenita de alto carbono, conforme a Figura 29. Esse elemento reduz a quantidade de ferrita bainítica e eleva a fração volumétrica de martensita com leve aumento de austenita estabilizada no final do primeiro estágio (77, 78).

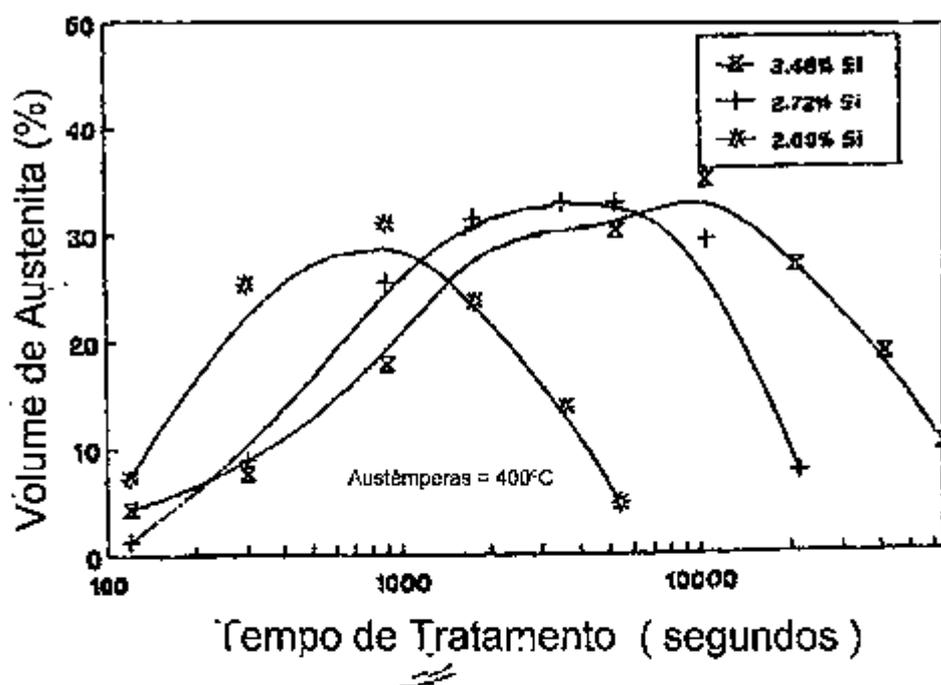


FIGURA 29- Fração volumétrica de austenita estabilizada vs. tempo de austêmpera, obtida por metalografia quantitativa para três ligas (77).

Contudo, mesmo em elevada quantidade o silício não neutraliza o efeito detrimental do manganês (comentado a seguir), causando no entanto a formação de ferrita livre no ferro fundido austemperado. O efeito do silício e do tempo de austêmpera nas propriedades mecânicas em ensaio de tração é apresentado na Figura 30 (78).

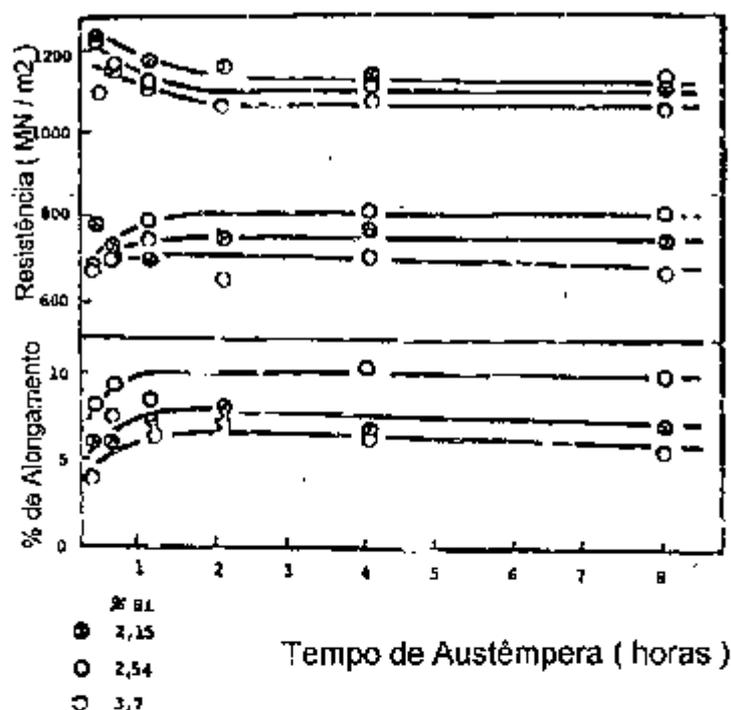


FIGURA 30- Efeito do silício na propriedade de tração de um ferro fundido nodular austemperado contendo baixo teor de manganês (0,022 - 0,026%). Austenitização a 900 °C e austêmpera a 360 °C (78).

Manganês: O efeito do manganês é mais pronunciado para tratamentos de austêmpera na faixa de 400 °C. O aumento da porcentagem de manganês promove a queda contínua nas propriedades de dureza, resistência à tração e alongamento (65, 78), conforme mostrado na Figura 31. Esse elemento aumenta o tempo necessário para completar a primeira fase da reação bainítica, conforme Figura 32, sendo mais pronunciado para quantidades acima de 0,2% (28, 78).

A alta segregação de manganês nas regiões intercelulares, induz a uma significativa fragilização, promovendo a formação de carbonetos ϵ ou cementita a partir da fase estabilizada da austenita (78).

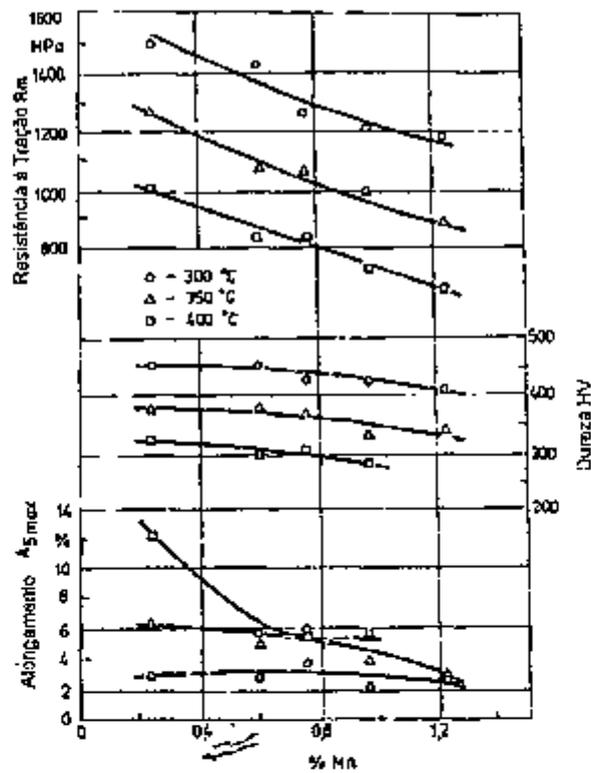


FIGURA 31- Propriedades mecânicas de um fofo nodular bainítico vs. o teor de manganês (65).

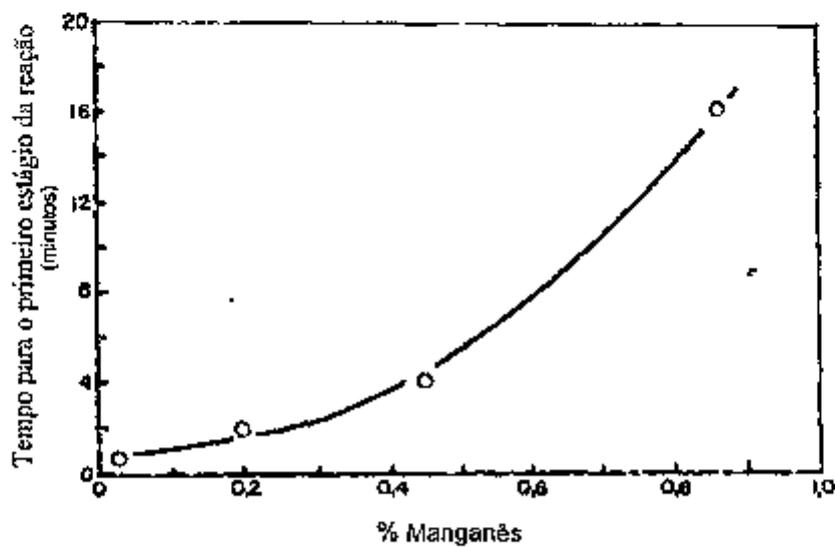


FIGURA 32 - Efeito do manganês no tempo requerido para completar o primeiro estágio da reação bainítica (78).

A presença significativa de austenita retida nos ferros fundidos contendo altos teores de manganês, resulta em mecanismos de fratura frágeis, apresentando tipicamente quasi-clivagem. Na medida em que se reduz a porcentagem de manganês, o mecanismo de fratura começa a se tornar mais plástico com aumento na quantidade de alvéolos (78).

O aumento da concentração de manganês prolonga o tempo mínimo para obter o volume de austenita não transformada (t_1) superando o tempo para obter o máximo de volume de austenita enriquecida na reação bainítica (t_2), conforme a Figura 33 (28, 79). Para teores de até 1% o fim da transformação nas células eutéticas termina só após 100 horas em temperaturas de austêmpera de ~~de~~ 400 °C, sendo verificado ainda alguma quantidade de martensita e austenita retida nas regiões intercelulares (67).

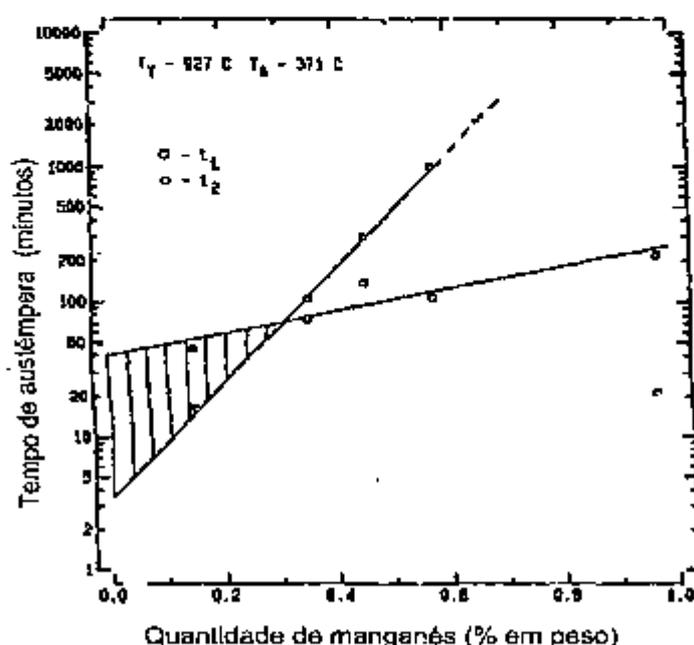


FIGURA 33- Gráfico microestrutural indicando a melhor janela do processo para ligas contendo manganês que tem sido austenitizada a 927 °C e austemperada a 371 °C (79).

Estes estudos demonstram que a melhor propriedade de ductilidade é obtida para $t_2 > t_1$, portanto altos valores de manganês reduzem a ductilidade. Para teores de 0,3 - 0,35% são obtidos os melhores resultados (28, 79).

Teores de manganês da ordem de 0,38% aumentam a temperabilidade do ferro fundido nodular austemperado, evitando a formação de perlitas no centro de seções grossas após a austêmpera (80).

A ausência do manganês nas ligas acelera o início do primeiro e o segundo estágio da reação bainítica (72).

Molibdênio: Este elemento promove ligeira queda nas propriedades mecânicas de resistência à tração, alongamento e dureza em temperaturas de austêmperas de 300, 350 e 400 °C. Contudo, para valores acima de 0,4 % as propriedades de alongamento e dureza se estabilizam (28, 65) como pode ser visto na Figura 34.

O molibdênio tem forte efeito sobre a temperabilidade dos ferros fundidos e sua ação conjunta com níquel e o cobre permite que a reação bainítica ocorra em toda a peça, mesmo quando esta apresenta seção espessa (11, 26, 72).

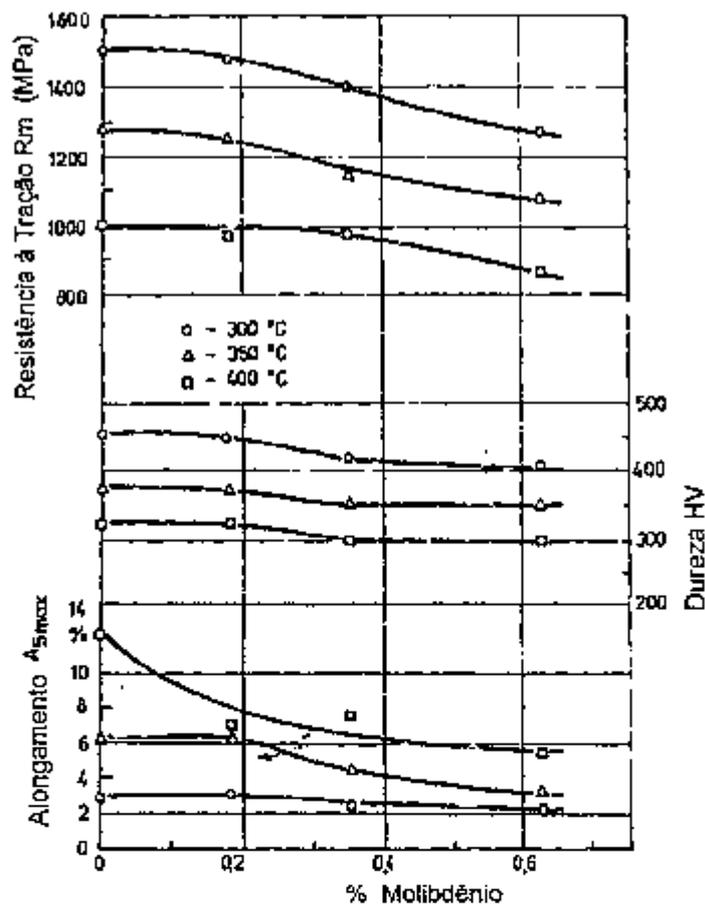


FIGURA 34- Propriedades mecânicas do ferro fundido nodular austemperado em função dos teores de molibdênio (65).

Segundo Moore e outros (28) o teor máximo de molibdênio deve ficar em torno de 0,25% para os ferros fundidos nodulares austemperados, já que a presença de carbonetos de molibdênio está associada com a formação de porosidade. Shih e outros (81), trabalhando com ligas contendo 0,9% de níquel com ou sem cobre, mostraram que o teor de molibdênio deve ser limitado, pois caso contrário ocorre a formação de rechupes e compostos ricos em molibdênio nas regiões intercelulares. Este efeito é mais perceptível quando presente o cobre (81).

O emprego de molibdênio como dito anteriormente, resulta também na formação de fases intercelulares frágeis, mesmo para longos tempos de tratamento, apresentando também efeito pronunciado na formação da martensita nas regiões intercelulares para tempos curtos de austêmpera (72).

Para Dorazil e outros (67), ferros fundidos nodulares contendo 0,63% de Molibdênio austenitizados a 900 °C e austemperados a 400 °C, podem apresentar 25 a 45% de molibdênio dissolvido nos carbonetos e a quantidade de molibdênio na martensita formada fica por volta de 1% e 0,15% na austenita remanescente. Para longos tempos de austêmpera de até 1000 horas a 400°C, finos carbonetos podem conter até 80% de molibdênio. Contudo, em tratamentos na temperatura de 300 °C não apresentam este efeito.

Níquel: Para valores crescentes de até 2% ocorre acréscimo no alongamento e redução da dureza e resistência à tração. Quando acima de 2%, seu efeito mantém-se praticamente constante como mostrado na Figura 35 (65).

O níquel quando adicionado isoladamente nos ferros fundidos nodulares austemperados não promove aumento da austemperabilidade, o que se traduz em problema quando se trata de peças espessas (72).

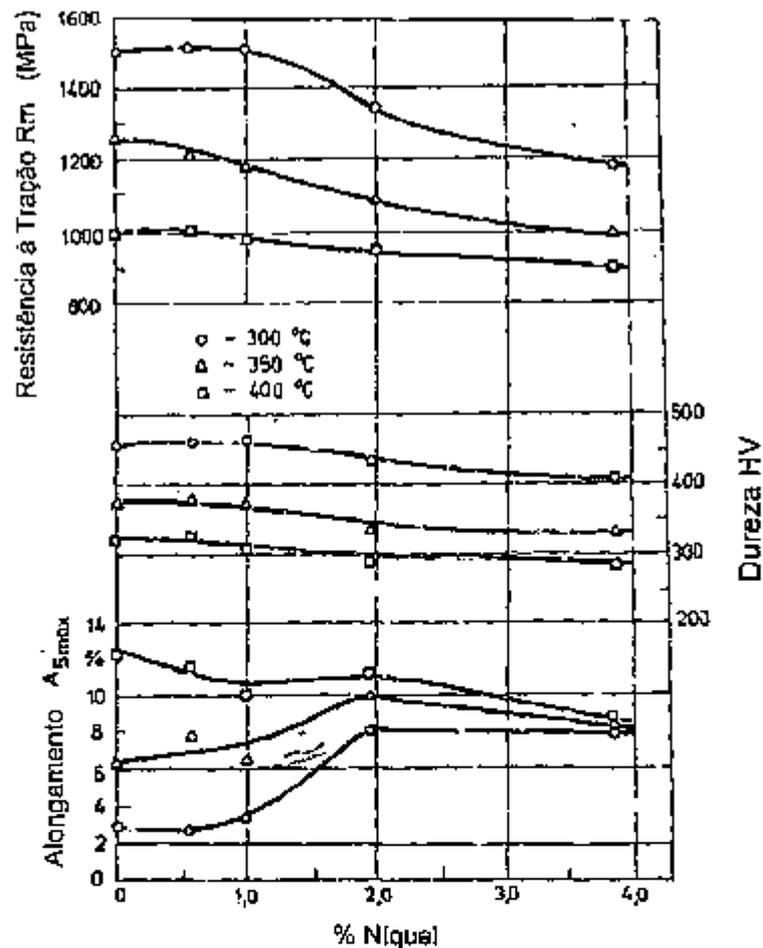


FIGURA 35- Propriedades mecânicas de ferros fundidos nodulares austemperados contendo teores de níquel (65).

Cobre: O cobre não promove temperabilidade suficiente no ferro fundido nodular, podendo formar a perlita em peças com espessuras acima de 2,5 cm. Quando adicionado conjuntamente com o níquel, o aumento de temperabilidade permite tratar peças espessas de até 2,5 cm de espessura. Estas ligas em certos casos podem substituir as que utilizam molibdênio e manganês, com a vantagem de eliminar a segregação nos contornos de células (72).

Estanho: Não é um elemento clássico em aplicações de ferros fundidos nodulares austemperados, possuindo no entanto grande influência no aumento da porcentagem de perlita da estrutura bruta da fusão (76).

4.8 CONTROLE DIMENSIONAL

Normalmente os ferros fundidos nodulares austemperados são usinados antes dos tratamentos térmicos, devido à dificuldade de usinagem após austêmpera. Assim alguns controles devem ser observados em função de variações térmicas ocorridas na peça (27).

No decorrer dos tratamentos de austêmpera em ferros fundidos nodulares, pode ocorrer um crêscimento linear na ordem de 0,4% quando a matriz é ferrítica anterior a austenitização, assim ocorrem maiores distorções em relação as matrizes perlíticas. Entretanto, muitas empresas empregam o tratamento de recozimento anterior ao tratamento de austêmpera pelo fato de se obterem melhor usinabilidade da matriz ferrítica (27).

5 TRATAMENTO DE NITRETAÇÃO

O tratamento termoquímico de nitretação foi descoberto no final do século XIX pelo pesquisador Fremy, quando constatou o efeito endurecedor do nitrogênio nos ferros e aços, mas somente em 1923 foi que o Dr. Fry da empresa Krupp entendeu que a nitretação poderia ser aplicada com a eliminação do problema da fragilização da camada nitretada em peças através de tratamentos executados à temperaturas inferiores (83).

O processo de nitretação vem recebendo atenção crescente até os dias atuais, contabilizando vantagens quando comparados a outros processos de modificação da superfície, sendo citadas razões como formações de camadas contínuas com a matriz com grande aderência. A partir de então, desenvolveram-se novos materiais para nitretação, técnicas e processos com melhores desempenhos das camadas obtidas.

Aplicações crescentes também estão sendo feitas para ferros fundidos nodulares austemperados, sendo citadas as peças como engrenagens onde são obtidas melhores propriedades ao desgaste e a resistência à soldagem local e devido ao aquecimento em serviços durante rupturas do filme de lubrificação (84). Outras aplicações podem ser citadas como: matrizes, peças sinterizadas, válvulas, eixos comandos, anéis e componentes de máquinas em geral (83).

5.1 PROCESSO DE NITRETAÇÃO

O processo de nitretação é definido com um tratamento termoquímico para introdução de nitrogênio na forma atômica no interior do reticulado cristalino de ligas ferrosas em uma faixa de temperatura na ordem de 500 - 590 °C.

São citadas algumas propriedades conseguidas através do processo de nitretação:

- Alta dureza e resistência ao desgaste;
- Alta resistência ao revenido e elevada dureza a quente;
- Redução do coeficiente de atrito seco;
- Aumento da resistência à corrosão;
- Elevada estabilidade dimensional em relação a temperatura de aplicação do tratamento;
- Elevada resistência à fadiga de alto ciclo.

5.2 DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO FE-N

O processo de nitretação segue o diagrama ferro-nitrogênio (85), conforme mostrado na Figura 36, onde são distintas as cinco fases: fase α , fase γ , fase γ' , eutetóide $\alpha-\gamma'$ e a fase ε ($\text{Fe}_{2,3}\text{N}$) (83).

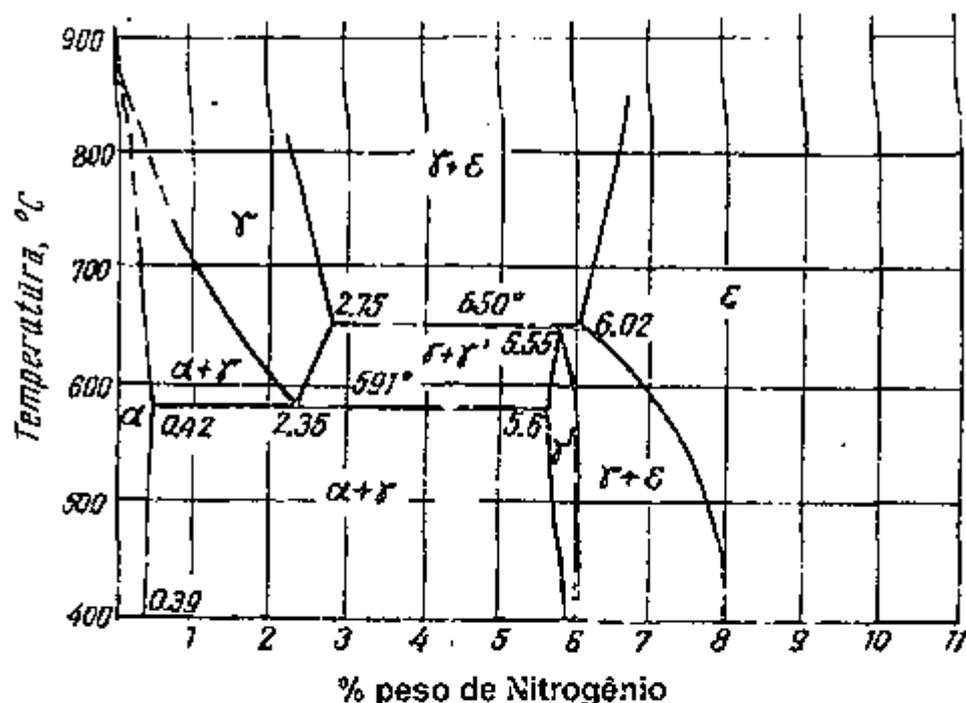


FIGURA 36: Diagrama de equilíbrio Fe-N (85).

Os processos comerciais de nitretação resultam na formação de duas regiões distintas a partir da superfície: a camada branca, mais externa e a camada de difusão (83).

Em temperaturas usuais de nitretação, a máxima solubilidade de nitrogênio em estado sólido na ferrita é de 0,42% em peso (85). Acima deste valor inicia-se a formação de compostos intermetálicos conhecidos como nitretos.

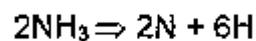
Durante a nitretação forma-se inicialmente os nitretos denominados γ' (Fe_4N) de reticulado cúbico de fase centrada, com composição teórica 5,9% de N e estável até 650 °C (83). Este nitreto pode fazer parte da composição da camada branca.

Quando o teor de nitrogênio excede a 6,1% em peso na camada branca, ocorre a presença de nitreto ϵ ($\text{Fe}_2\text{-3N}$) de estrutura HC, que pode

5.3 MÉTODOS DE NITRETAÇÃO

Os métodos de nitretação mais utilizados são a nitretação a gás, em banho de sais e a nitretação por plasma (88).

O processo a gás é conhecido como Deganit, que utiliza como fonte o nitrogênio atômico, através da NH_3 e em uma temperatura média de - 540 °C. A dissociação da amônia se dá de acordo com a equação:



O processo de difusão envolve as seguintes etapas (83):

- Transporte de molécula de amônia para a área transitória, adjacente à superfície metálica;
- Difusão da molécula de amônia através desta área;
- Adsorção da molécula de amônia;
- Dissociação catalítica da molécula de amônia em NH_2 , NH , N , H ;
- Transporte das moléculas de nitrogênio e hidrogênio, recombinadas através da área transitória;
- Transporte de nitrogênio nascente adsorvido para a solução sólida de ferro α ;
- Difusão do nitrogênio na matriz, em função do gradiente de concentração;
- Formação localizada de núcleos de γ' e ϵ na superfície após atingir o limite de solubilidade do nitrogênio na matriz de ferro α ;
- Crescimento do nitreto perpendicular e paralelamente à superfície;
- Formação e crescimento de camada superficial de γ' ;
- Formação e crescimento de camada superficial de ϵ ;
- Aumento de espessura da camada superficial de nitretos, constituída de nitretos $\epsilon + \gamma'$;
- Difusão de nitrogênio da fase de nitreto α na interface para o aço.

O processo de nitretação líquida, conhecido como Tenifer o qual foi patenteado pela Degusa, é baseado em banhos de sais fundidos constituídos de cianetos, cianatos e carbonatos de sódio e potássio (83, 88)

Os banhos de sais fundidos geram nitrogênio e carbono, sendo o processo controlado por duas reações: oxidação e catalítica.

A primeira pode ser descrita como (88):



A reação catalítica que ocorre na superfície, pode ser representada como segue:



A temperatura de trabalho na nitretação líquida está em torno de 570 - 610°C e o tempo de difusão é por volta de 2 horas.

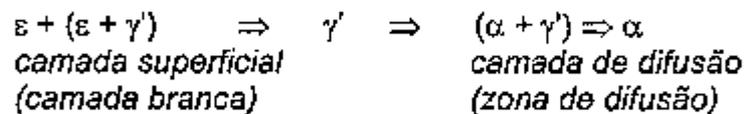
A espessura da camada obtida é fina e atende aos melhores requisitos de tenacidade, podendo também ser submetida a uma oxidação em banho de sal composto de nitratos e hidróxidos, até a profundidade de 2µm, enriquecendo a superfície de Fe₃O₄, aumentando a resistência à corrosão.

Nitretação por plasma é considerado uma mistura de partículas neutras, positivas e negativas com meio de transporte de nitrogênio atômico para a superfície do material.

O processo consiste em aplicar uma tensão elétrica entre um cátodo e um ânodo, através de uma mistura de gases, sob baixa pressão, formando o nitrogênio atômico e ionizado. O nitrogênio ionizado adquire energia cinética e bombardeia a superfície a ser nitretada, que libera o elemento ferro para combinar com o nitrogênio atômico (89).

5.4 CARACTERÍSTICA DA CAMADA

As fases encontradas para todos os processos, são descritas a seguir (83, 90):



A camada branca ou zona de difusão, apresenta-se em observações com microscópio, com coloração branca, após o ataque com reagente nital. A zona de difusão é de difícil visualização ao microscópio, sendo apenas caracterizada por microdureza.

As propriedades em relação às fases presentes podem ser resumidas de acordo com a Tabela 7.

TABELA 7: Relação entre as fases e as propriedades da camada nitretada.

Camada	Propriedades	Comportamento em trabalho
γ	Mais tenaz, dúctil, características anti-aderentes, alta dureza	Resistência ao desgaste
ϵ	Elevada dureza, baixo coeficiente de atrito, passível de oxidação	Resistência ao desgaste abrasivo e corrosão
Zona de difusão	Elevada resistência, tensão residual de compressão, resistência à quente	Aumenta a resistência à fadiga de contato e torção / flexão, melhor estabilidade dimensional, aumenta a resistência à fadiga térmica

6 OBJETIVOS DO TRABALHO

De uma maneira geral a literatura aborda com muita frequência a comparação entre os ferros fundidos nodulares martensíticos com os bainíticos, assim como entre os últimos e os aços.

Os trabalhos na literatura sugerem a utilização dos nodulares austemperados em aplicações tais como: eixo comando de válvulas, engrenagem sincronizada, faca de corte de borracha, braço de direção, etc (2, 10) e ainda ocorreram sugestões de tratamentos termoquímicos nesses nodulares austemperados (84).

Um aspecto de grande relevância, que não está claro na literatura, é a comparação entre estes materiais quando temperados / revenidos e austemperados, após a aplicação de nitretação, que certamente modifica a superfície desses materiais, bem como o seu núcleo.

O presente estudo tem como objetivo principal verificar a relação entre as propriedades de fofos nodulares austemperados e temperados / revenidos, antes e após a aplicação do processo de nitretação bem como as modificações estruturais ocorridas nos núcleos após a aplicação do ciclo térmico de nitretação ou o potencial nitretante

7 MATERIAIS E MÉTODOS

7.1 METODOLOGIA

Para avaliação da propriedade de tenacidade, foi empregado o ensaio de Impacto Charpy sem entalhe, determinando a energia absorvida nas diversas condições de temperaturas de austenitização e nos resfriamentos

posteriores, como de austêmpera e têmpera / revenimento e submetidos corpos de provas à aplicação de nitretação líquida e apenas ao ciclo de tempo e temperatura envolvido no processo de nitretação.

A dureza Rockwell C e a quantidade de austenita estabilizada das amostras foram avaliadas comparativamente aos ensaio de impacto.

7.2 ETAPAS DO TRABALHO EXPERIMENTAL

O trabalho experimental avaliou os seguintes itens:

I - Influência da temperatura de austenitização na propriedade de tenacidade para os corpos de provas austemperados e temperados e revenidos.

II - Influência da temperatura de austêmpera na tenacidade dos corpos de provas austemperados.

III - Influência da temperatura de revenimento na propriedade de tenacidade dos corpos de provas temperados e revenidos.

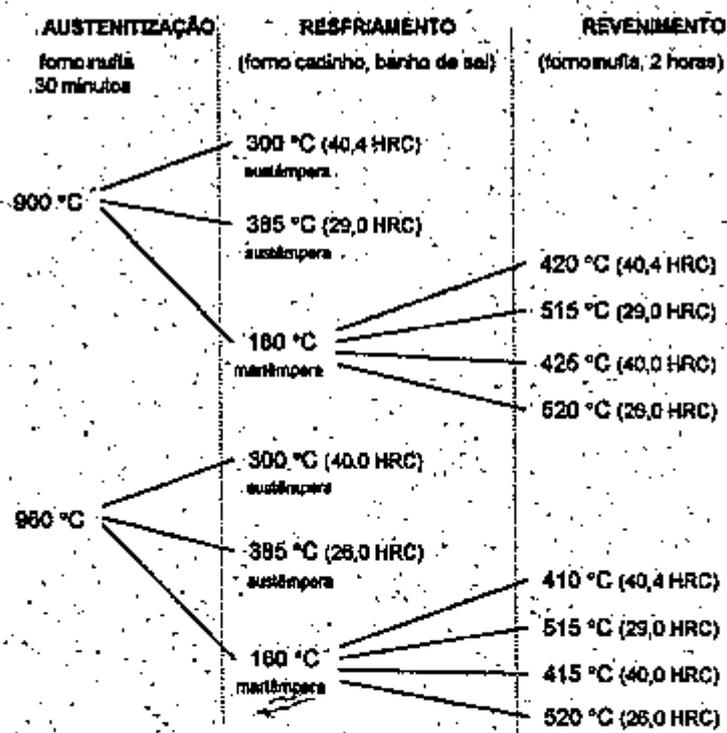
IV - Influência da temperatura de austenitização na propriedade de tenacidade para os corpos de provas austemperados e temperados e revenidos com aplicação de nitretação.

VI - Influência da temperatura de austêmpera na tenacidade dos corpos de provas austemperados com aplicação de nitretação.

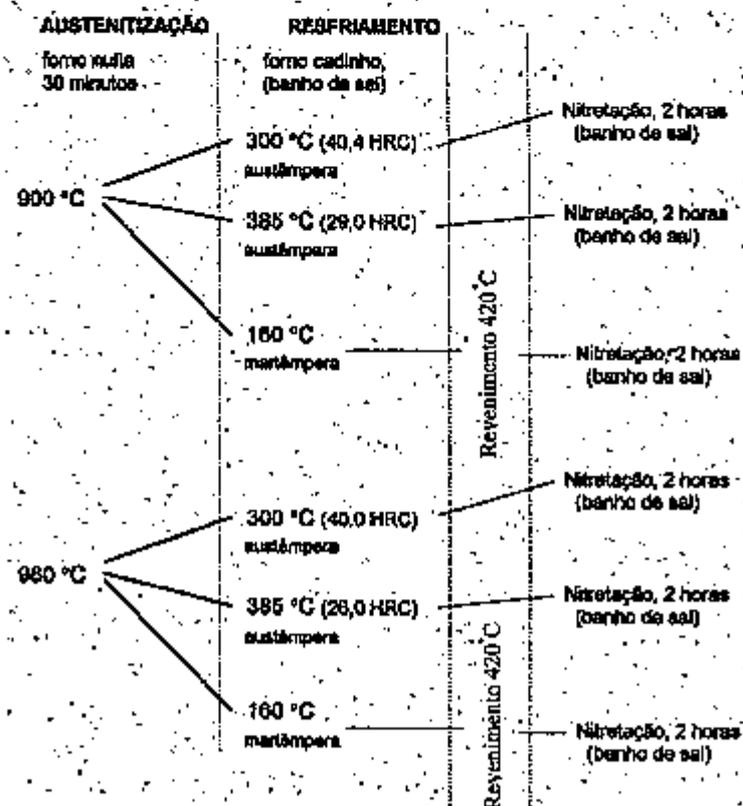
VII - Influência da temperatura e do tempo equivalentes ao ciclo de nitretação na propriedade de tenacidade dos corpos de provas austemperados e temperados e revenidos.

Para estudar estes itens, o trabalho experimental foi dividido nas Etapas 1, 2 e 3, conforme Figura 38.

1ª ETAPA



2ª ETAPA - NITRETAÇÃO



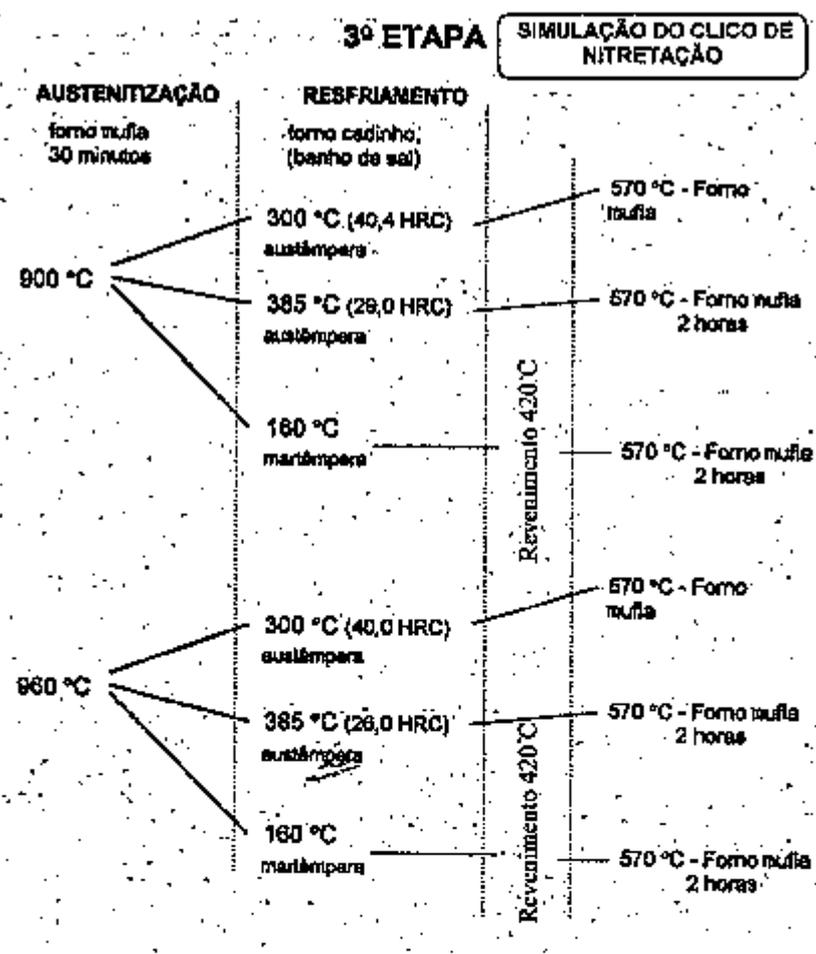


FIGURA 38- Mostrando as 3 Etapas envolvidas no trabalho experimental.

7.3 MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS

A carga utilizada na elaboração da liga é constituída de :

- 20% de Sucata de aço SAE 1010 / 1020;
- 20% de ferro gusa Fe - Si (1% máx. de silício / 3,8 - 4,4% de carbono);
- 50% de refugo de fofo nodular ferrítico de mesma composição.

A nodulização foi realizada com 1,6% de ligas FeSiMg (5-10% Mg) + FeSiMgCe (7,5% Mg / 3,47% Ce) + FeSi (75% de Si). A inoculação foi realizada com 0,6% de Fe-Si (75% Si) com granulometria de malha 1.

7.4 ELABORAÇÃO DA LIGA

Durante a fusão, foram mantidos os padrões de teores de carbono, silício e manganês utilizados industrialmente para produção de ferros fundidos nodulares ferríticos. Os teores de magnésio e enxofre foram mantidos em níveis adequados para obtenção da grafita nodular. A Tabela 8 apresenta a composição da liga base empregada para a obtenção de corpos de provas.

TABELA 8- Composição química básica utilizada na preparação das placas fundidas.

% C	% Si	% Mn	% P	% S	% Mg	% Cr	% Cu	% Pb	% Ti	% Al
3,40/ 3,51	2,46/ 2,51	0,33	0,05/ 0,06	0,009	0,08	0,025/ 0,03	0,03/ 0,04	<0,01	<0,01	0,01

O vazamento no molde foi realizado em temperaturas na faixa de 1370 a 1450 °C, sendo produzidas 2 placas com 20 x 210 x 280 mm em um mesmo molde, conforme Figura 39.

Estas placas foram submetidas a tratamento de ferritização conforme a seqüência abaixo:

- Austenitização de 870 °C, mantido durante 2,5 horas;
- Resfriamento em 1h 30' até 700 °C, por 2 horas;
- Resfriamento até 540 °C em 1h 45' minutos;
- Resfriamento até a temperatura ambiente.

O processo de obtenção das placas segue o esquema mostrado na Figura 40.

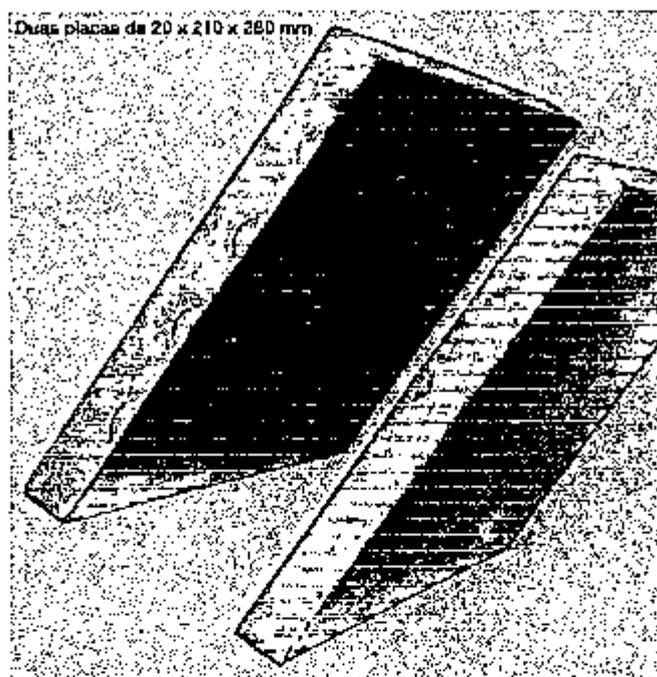


FIGURA 39- Aspectos gerais das duas placas fundidas após rebarbação.

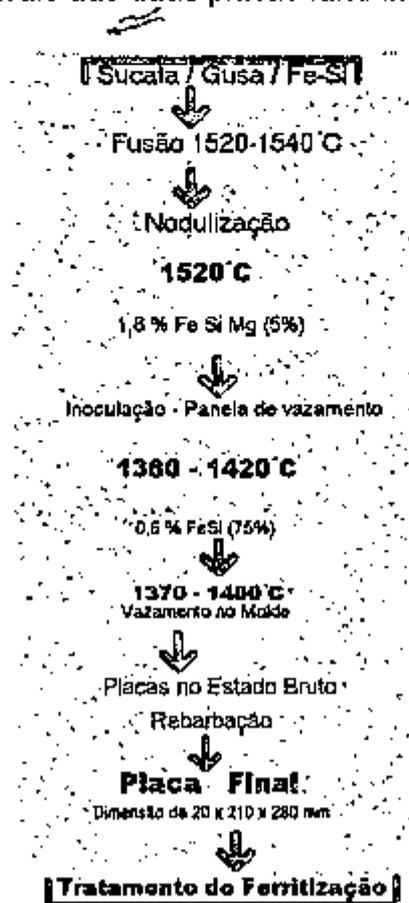


FIGURA 40- Esquema utilizado na fabricação das placas fundidas.

7.5 ANÁLISE QUÍMICA

As análises químicas das placas foram efetuadas através de via úmida, visando determinar os elementos: carbono, silício, manganês, fósforo, enxofre, magnésio, cromo, cobre, chumbo, antimônio, boro, titânio, alumínio e níquel.

Foram escolhidas aleatoriamente três regiões das duas placas para retiradas de amostras, sendo no final reportada à faixa dos valores encontrados.

7.6 OBTENÇÃO DOS CORPOS-DE PROVAS

Os corpos de provas foram retirados das placas de maneira controlada, conforme Figura 41 e usinados para obtenção de corpos de provas para teste de resiliência. Foi deixado um sobremetal de 1 mm em todos os corpos de provas para serem retificados posteriormente após os tratamentos térmicos.

Cada corpo de prova preparado foi numerado em uma das extremidades. Esta numeração foi realizada de forma que a base dos números ficasse voltada para o lado de dentro das placas, referenciando sua posição no molde de fundição, conforme Figura 42.

Os corpos de provas foram confeccionados de acordo com a norma ASTM E-8, sendo do tipo Charpy, forma A (10x10x55 mm) sem entalhe.

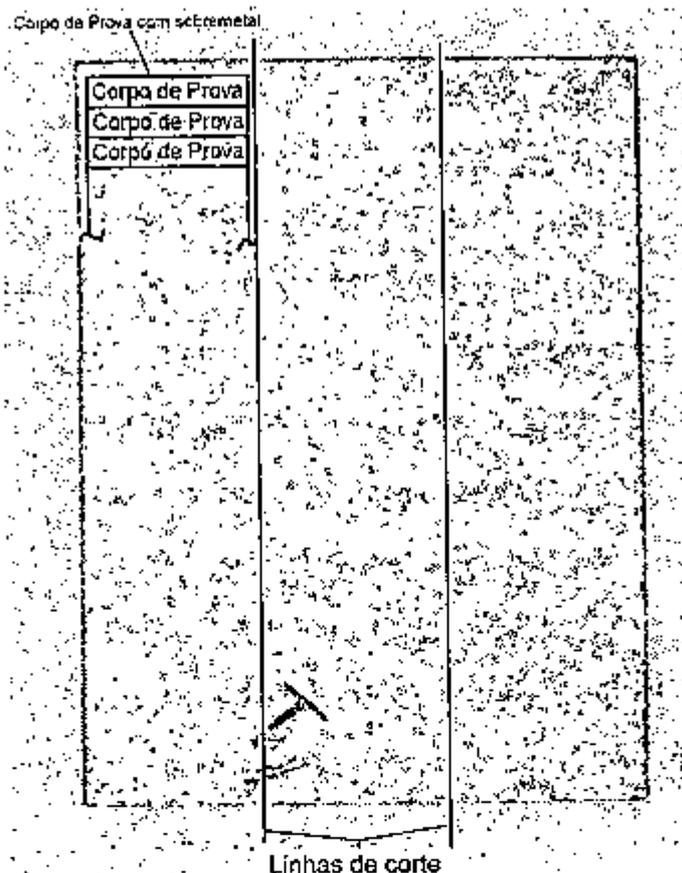


FIGURA 41- Representação esquemática da retirada dos corpos de provas das placas fundidas.

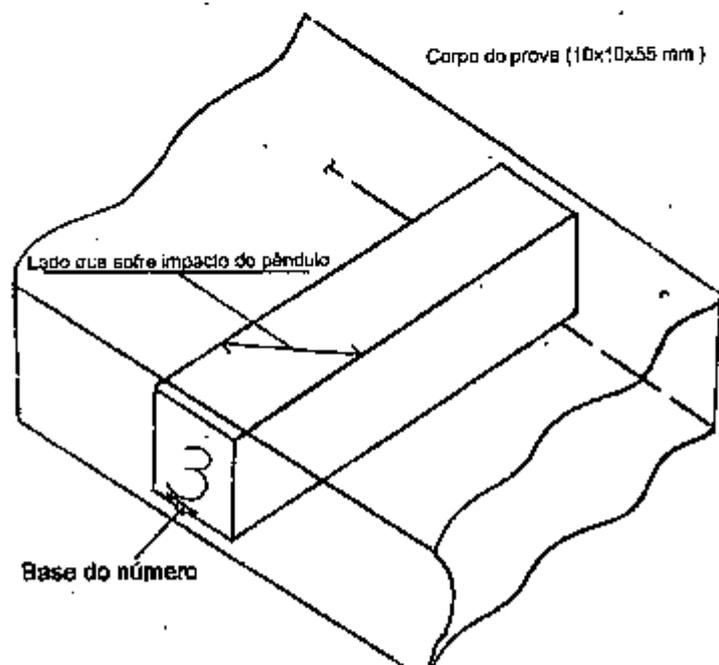


FIGURA 42- Retirada dos corpos de provas referentes às placas e a posição que foram impressos os números.

7.7 TRATAMENTO TÉRMICO

Com objetivo de estudar as variáveis dos processos de têmpera / revenimento e austêmpera, com e sem aplicação de nitretação, de acordo com as três Etapas envolvidas no trabalho experimental, foram selecionadas duas temperaturas de austenitização 900 e 960 °C, as quais foram efetuadas em forno mufla durante 30 minutos.

Os corpos de provas foram temperados em banho de martêmpera (martemperados) na temperatura de 160 °C por 15 minutos seguido de resfriamento em água. O revenimento posterior foi conduzido à temperatura previamente determinada que obtivesse a mesma dureza do tratamento referente à austêmpera, sendo realizado em forno mufla durante o período de 2 horas.

A austêmpera foi realizada em banho de sais na temperatura de 300 °C para obtenção da bainita inferior e 385 °C para a formação da bainita superior, com 1 hora de permanência na temperatura, seguido de resfriamento em água.

Os tratamentos térmicos executados nos corpos de provas para a Etapa 1 são mostrados na Tabela 9.

TABELA 9- Tratamentos térmicos de têmpera / revenimento e austêmpera executados nos corpos de provas da Etapa 1.

Amostra / número	Austenitização	Resfriamento
63-78-87	900 °C	austêmpera 300 °C (1 hora)
62-74-103	900 °C	austêmpera 385 °C (1 hora)
77-82-105	960 °C	austêmpera 300 °C (1 hora)
58-64-72	960 °C	austêmpera 385 °C (1 hora)
Amostra / número	Temperatura de Revenimento	Austenitização e martêmpera
67-71-76	420 °C	900 °C
79-81-85	515 °C	martêmpera 160 °C
88-107-109	425 °C	
111-113-116	520 °C	
44-57-59	410 °C	960 °C
61-65-70	515 °C	martêmpera 160 °C
73-75-90	415 °C	
108-112-115	520 °C	

Para a aplicação da nitretação após os processos de têmpera / revenimento e austêmpera, conforme Etapa 2, foram selecionados corpos de provas tratados termicamente à temperaturas de 900 e 960 °C, seguido de resfriamento de austêmpera e martêmpera a 160 °C. Os corpos de provas temperados foram submetidos a um revenimento de 420 °C anterior a aplicação de nitretação para simular as condições industriais.

O processo de nitretação foi realizado em forno de banho de sais, mantidos a uma temperatura de 570 °C durante um período de 2 horas, conforme Tabela 10.

TABELA 10 - Tratamentos térmicos de têmpera / revenimento e austêmpera seguido de aplicação de nitretação para os corpos de provas da Etapa 2.

Peça número	Austenitização	Resfriamento	Revenimento	Nitretação
3 - 8 - 10	900 °C	austêmpera 300 °C (1 hora)	-	570 °C (2 horas)
72 - 31 - 114	900 °C	austêmpera 385 °C (1 hora)	-	570 °C (2 horas)
15 - 17 - 23	960 °C	austêmpera 300 °C (1 hora)	-	570 °C (2 horas)
27 - 68 - 110	960 °C	austêmpera 385 °C (1 hora)	-	570 °C (2 horas)
25 - 48 - 54	900 °C	martêmpera 160 °C	420 °C (2 horas)	570 °C (2 horas)
80 - 83 - 106	960 °C	martêmpera 160 °C	420 °C (2 horas)	570 °C (2 horas)

Objetivando a avaliação apenas das temperaturas envolvidas no processo de nitretação, a mesma quantidade de corpos de provas da Etapa 2 passaram pelo ciclo de temperatura e tempo de nitretação, contudo, sem a aplicação da nitretação, conforme mostrado na Tabela 11, Etapa 3.

TABELA 11 - Tratamentos térmicos de têmpera / revenimento e austêmpera, seguido de simulação da temperatura e tempo de nitretação - Etapa 3.

Peças número	Austenitização	Resfriamento (1 hora)	Revenimento (2 horas)	Simulação Nitretação (2 horas)
45 - 49 - 56	900 °C	austêmpera 300 °C	-	570 °C
12 - 32 - 52	900 °C	austêmpera 385 °C	-	570 °C
18 - 35 - 46	960 °C	austêmpera 300 °C	-	570 °C
38 - 39 - 55	960 °C	austêmpera 385 °C	-	570 °C
95 - 97 - 104	900 °C	martêmpera 160 °C	420 °C	570 °C
92 - 93 - 100	960 °C	martêmpera 160 °C	420 °C	570 °C

7.8 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

A determinação da fração volumétrica de austenita estabilizada nos tratamentos de austêmpera, foi realizada através de difratometria de raio X em amostras polidas no equipamento Rigaku, modelo MSF-2M, conforme Figura 43. Os valores foram expressos em porcentagem de volume.

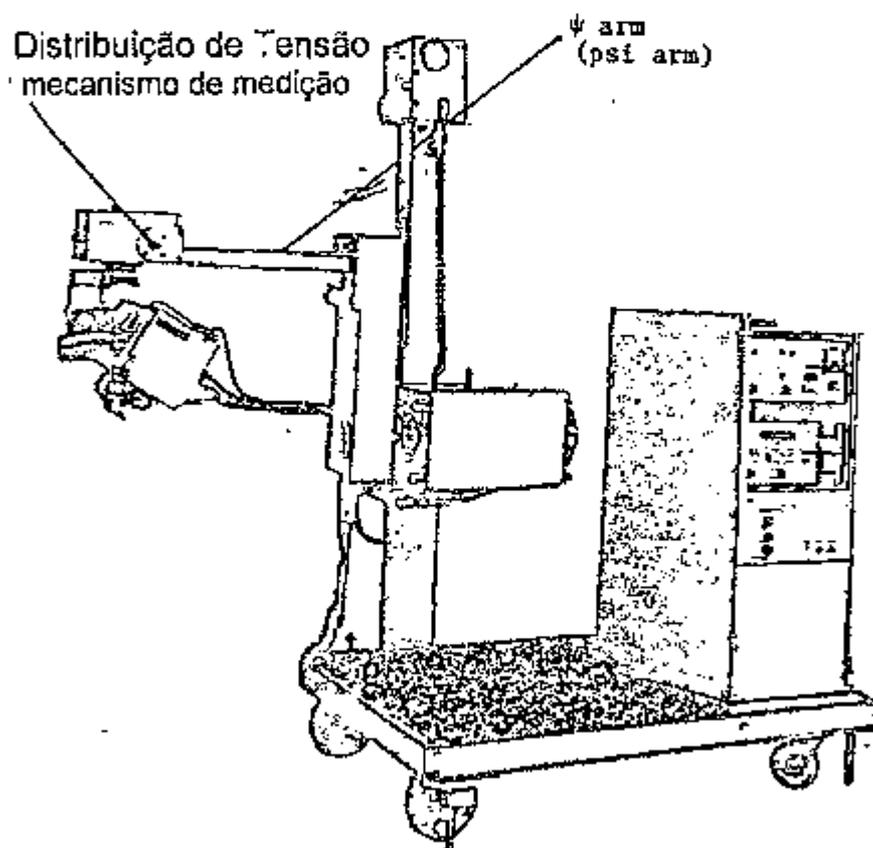


FIGURA 43- Difratômetro de Raios X Rigaku, modelo MSF-2M.

7.9 DUREZA ROCKWELL C

Foi medida a dureza Rockwell C nos corpos de provas antes e após os tratamentos térmicos da Etapa 1. As medições foram feitas em durômetro digital Wilson, modelo B-554-T (Figura 44), utilizando o penetrador de diamante com pré-carga de 15 quilos e carga final de 150 quilos.

Os valores obtidos foram à média de no mínimo 6 medições.

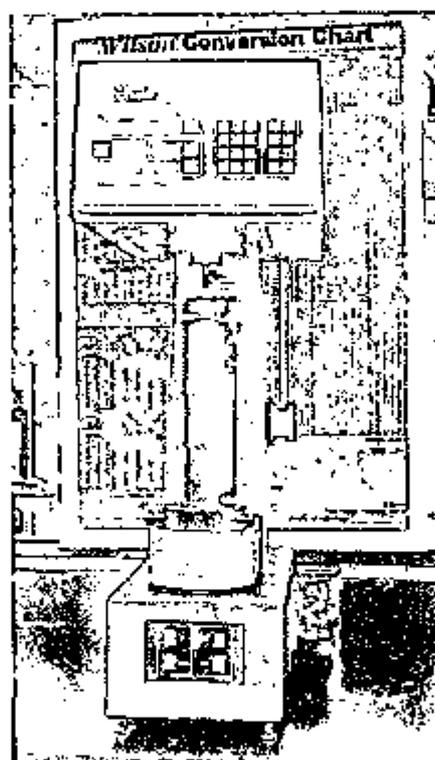


FIGURA 44- Durômetro Digital Wilson, modelo B-554-T.

7.10 ESPESSURA DA CAMADA NITRETADA

A espessura da camada nitretada foi determinada através de medidas de dureza Vickers em Microdurômetro Digital Wild Leitz, modelo

Miniload (Figura 45), utilizando a carga de 0,5 N em corpos de provas cortados transversalmente, embutidos em baquelites e polidos metalograficamente.

Para cada ciclo de tratamento térmico com aplicação de nitretação, foi elaborada uma curva de dureza em relação a profundidade superficial da camada nitretada.

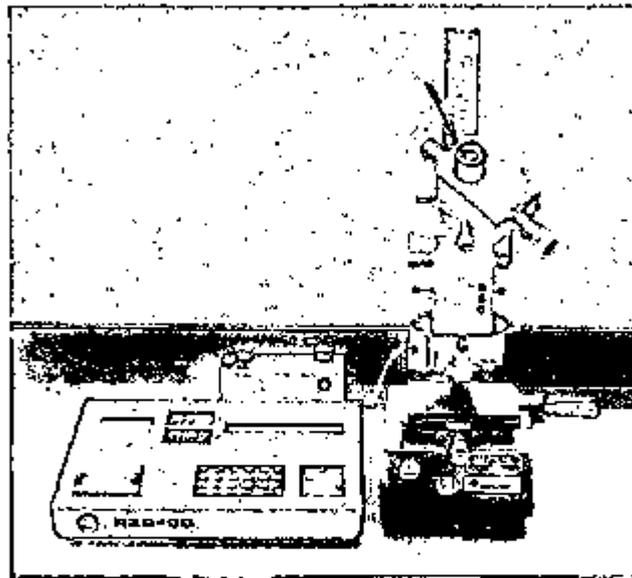


FIGURA 45- Microdurômetro Digital Wild Leitz, modelo Miniload.

7.11 TESTE DE IMPACTO

Os corpos de provas foram testados na máquina MFL SYSTEME de teste de resiliência (Figura 46). A temperatura no ambiente manteve-se em torno de 19 a 23 °C. A ordem de teste foi conduzida aleatoriamente para os corpos de provas.

Os corpos de provas foram ensaiados nas mesmas condições, quando referenciando a sua retirada das placas fundidas, assim observou-se a posição da sua numeração impressa durante a realização do teste.

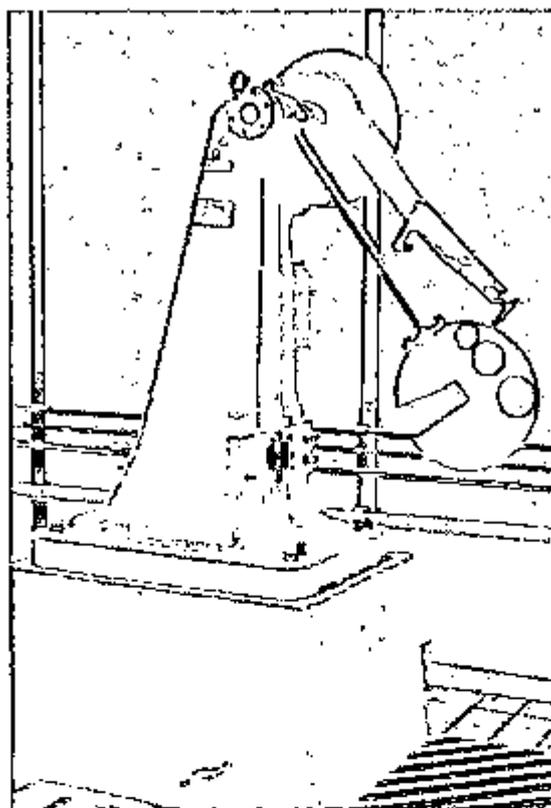


FIGURA 46- Pêndulo de Impacto MFL SYSTEME, modelo PSW 30/15.

7.12 ANÁLISE METALOGRÁFICA

As amostras para análise metalográfica foram retiradas da extremidade dos corpos de provas de impacto e preparadas pelo método convencional utilizando as lixas de 120 até a lixa 600, seguido de polimento em pasta de diamante de granulometria de 3μ . Estas Etapas foram executadas em um equipamento Struers para lixamento e polimento (Figura 47).

A caracterização metalográfica foi realizada através da contagem do número de nódulos da grafita por unidade de área (nódulo/ mm^2), identificação do tipo de bainita, austenita, martensita e ferrita. O reativo utilizado foi Nital (2%) e Marbo. As análises metalográficas foram realizadas em microscópio ótico Carl Zeiss, modelo Axíophot (Figura 48).

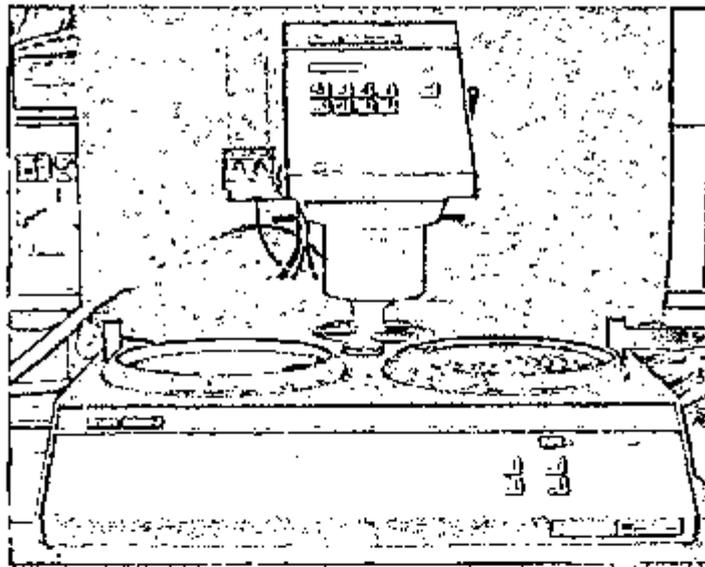


FIGURA 47- Lixadeira e poltriz Struers, modelo Rotopol / Rotoforce 4.

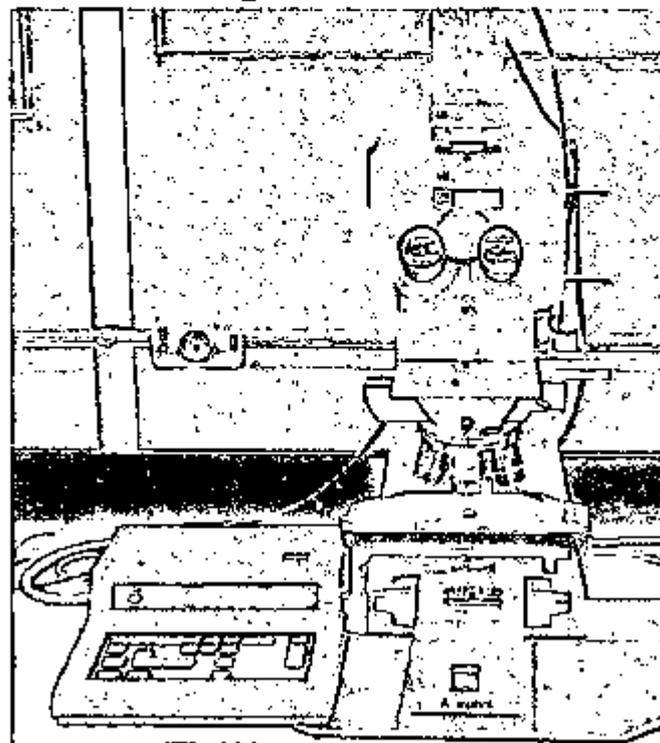


FIGURA 48- Microscópio ótico Carl Zeiss, modelo Axiophot.

7.13 ANÁLISE FRACTOGRÁFICA

Foram realizadas análises fractográficas dos corpos de provas das Etapas 1,2 e 3 após serem submetidas ao ensaio de impacto.

As superfícies de fratura foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura Carl Zeiss, modelo DSM940A (Figura 49) e as microanálises por dispersão de energia EDS em um equipamento Link Analytical XL.

Os tipos de fraturas identificadas foram: alvéolos, quasi clivagem, intergranular e clivagem.

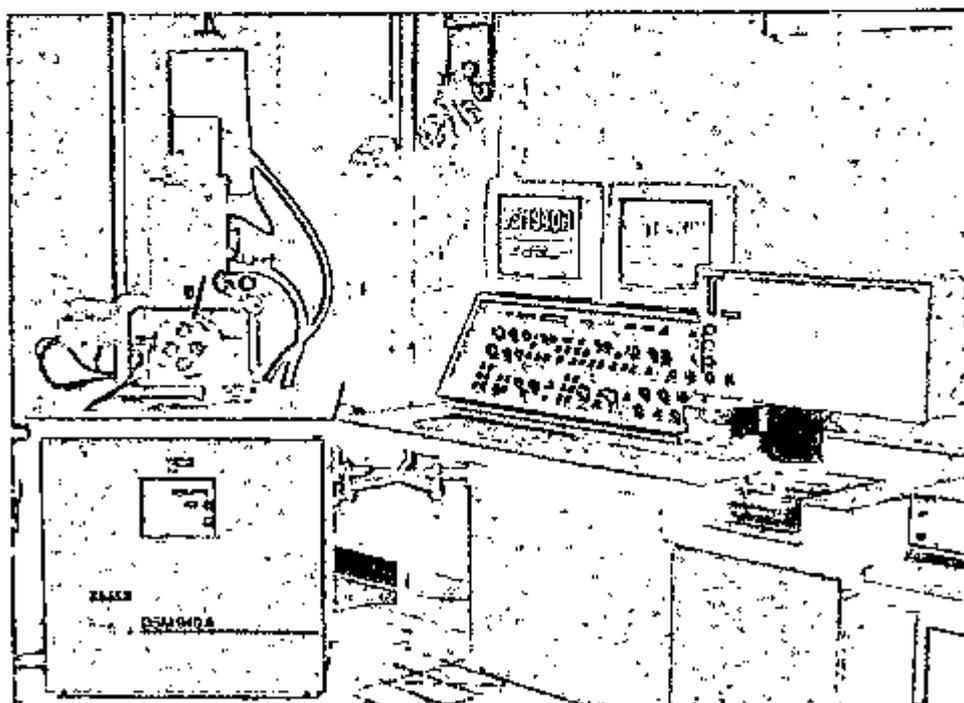


FIGURA 49- Microscópio eletrônico de varredura Carl Zeiss, modelo DSM940A.

7.14 ANÁLISE DE RUGOSIDADE

As análises da rugosidade superficial foram executadas no equipamento Taylor - Hobson, modelo Surtronic 3p (Figura 50), em corpos de provas submetidos à retifica e após nitretação, para avaliar a relação do nível de rugosidade em relação ao tratamento de nitretação.

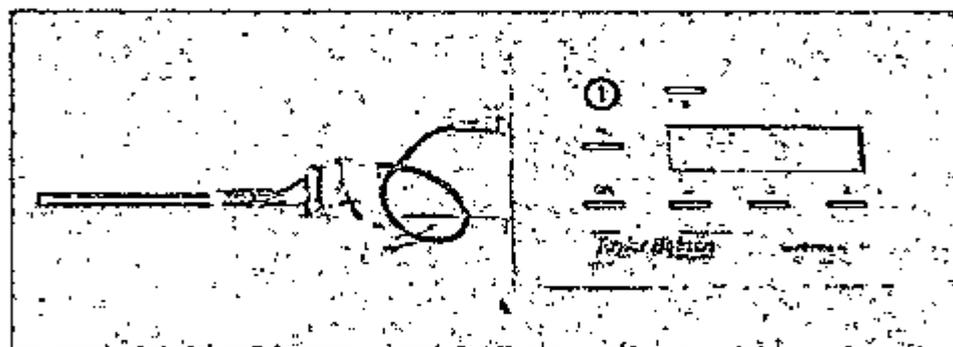


FIGURA 50- Rugosímetro Taylor - Hobson, modelo Surtronic 3p.

8 RESULTADOS E DISCUSSÃO

8.1- ENSAIOS DE DUREZA DAS ETAPAS 1 E 2.

A Tabela 12 mostra os valores de dureza (Rockwell C) referentes aos tratamentos de têmpera e revenido e austêmpera sem aplicação de nitretação, Etapa 1.

TABELA 12- Valores de dureza obtidos em função dos tratamentos térmicos.

Temperatura de austenitização	Resfriamento de austêmpera	Dureza Rockwell C
900 °C	austêmpera 300 °C (1 hora)	40,4
900 °C	austêmpera 385 °C (1 hora)	29,0
960 °C	austêmpera 300 °C (1 hora)	40,0
960 °C	austêmpera 385 °C (1 hora)	26,0
Temperatura de revenimento	Austenitização e martêmpera	Dureza Rockwell C
420 °C	900 °C martêmpera 160 °C	40,4
515 °C		29,0
425 °C		40,0
520 °C		26,0
410 °C	960 °C martêmpera 160 °C	40,4
515 °C		29,0
415 °C		40,0
520 °C		26,0

Os valores mais elevados de dureza conseguidos nos corpos de provas austemperados foram obtidos na temperatura de 300 °C, referente a matriz constituída de bainita inferior.

Os menores valores de dureza foram obtidos para a temperatura de austêmpera de 385 °C, com a obtenção da bainita superior. A Figura 51, construída a partir dos dados contidos na Tabela 12, ilustra as variações obtidas para os tratamentos de austêmpera.

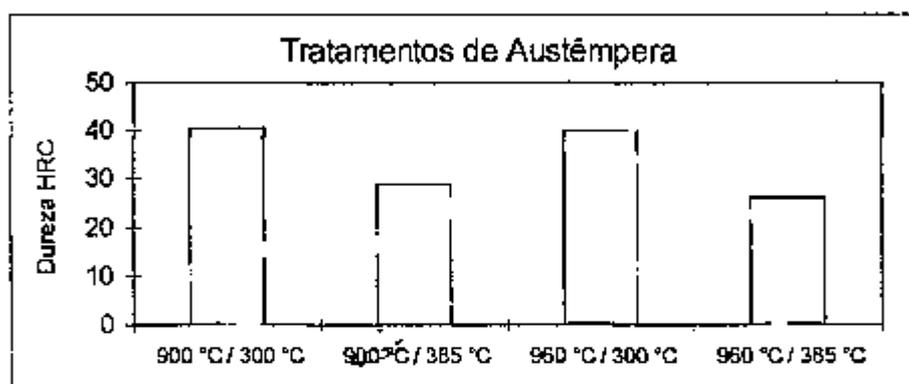


FIGURA 51- Valores de dureza obtidos para os quatro tipos de tratamentos de austêmpera, Etapa 1.

O menor valor de dureza encontrado foi 26 HRC, em corpos de provas submetidos ao ciclo de 960 °C / 385 °C. Este comportamento está relacionado a presença de altos teores de austenita estabilizada, cuja dureza é baixa, conforme descrito por Gundlach (10).

Os resultados referentes aos tratamentos de têmpera e revenimento estão apresentados na Figura 52.

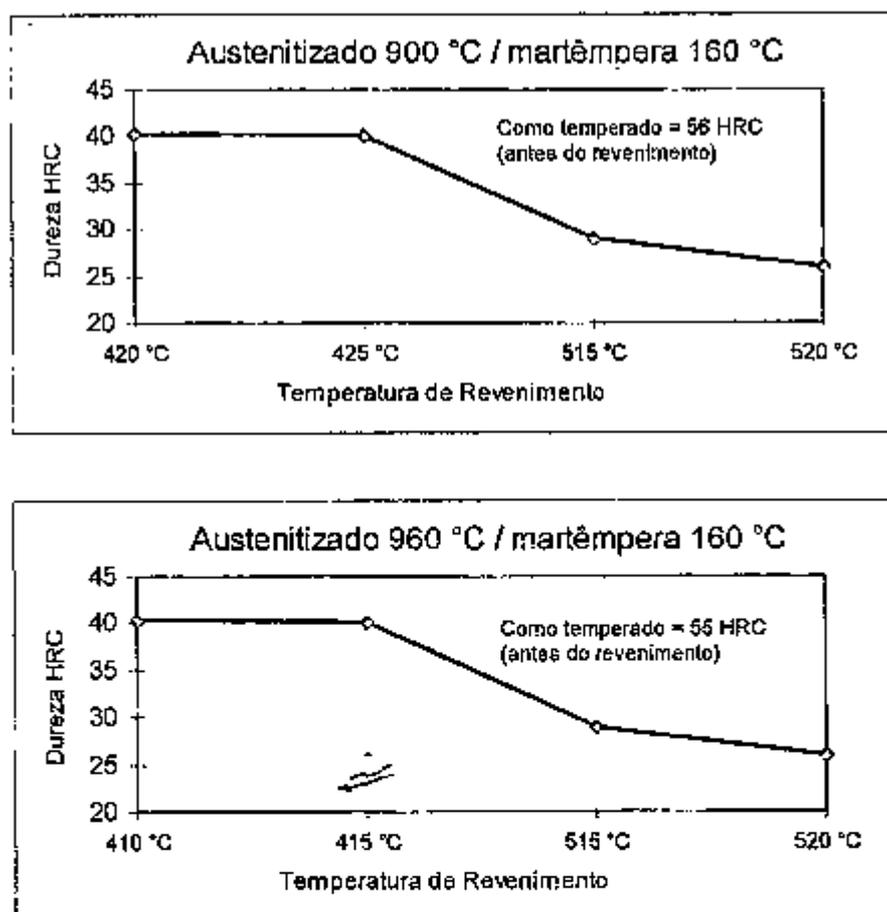


FIGURA 52- Curva de revenimento para os corpos de provas austenitizados a 960 e 900 °C e martemperados em banho de sal a 160 °C , Etapa 1.

O exame das Figuras acima indica que as curvas de revenimento dos corpos de provas austenitizados a 900 e 960°C não apresentaram variações significativas dos níveis de dureza quando comparadas as duas temperaturas de austenitização.

Após aplicação do processo de nitretação (Etapa 2), foram realizadas medições de microdureza Vickers em corpos de provas para obtenção do perfil de dureza ao longo da espessura da camada nitretada. A Figura 53 apresenta os perfis de dureza conseguidos.

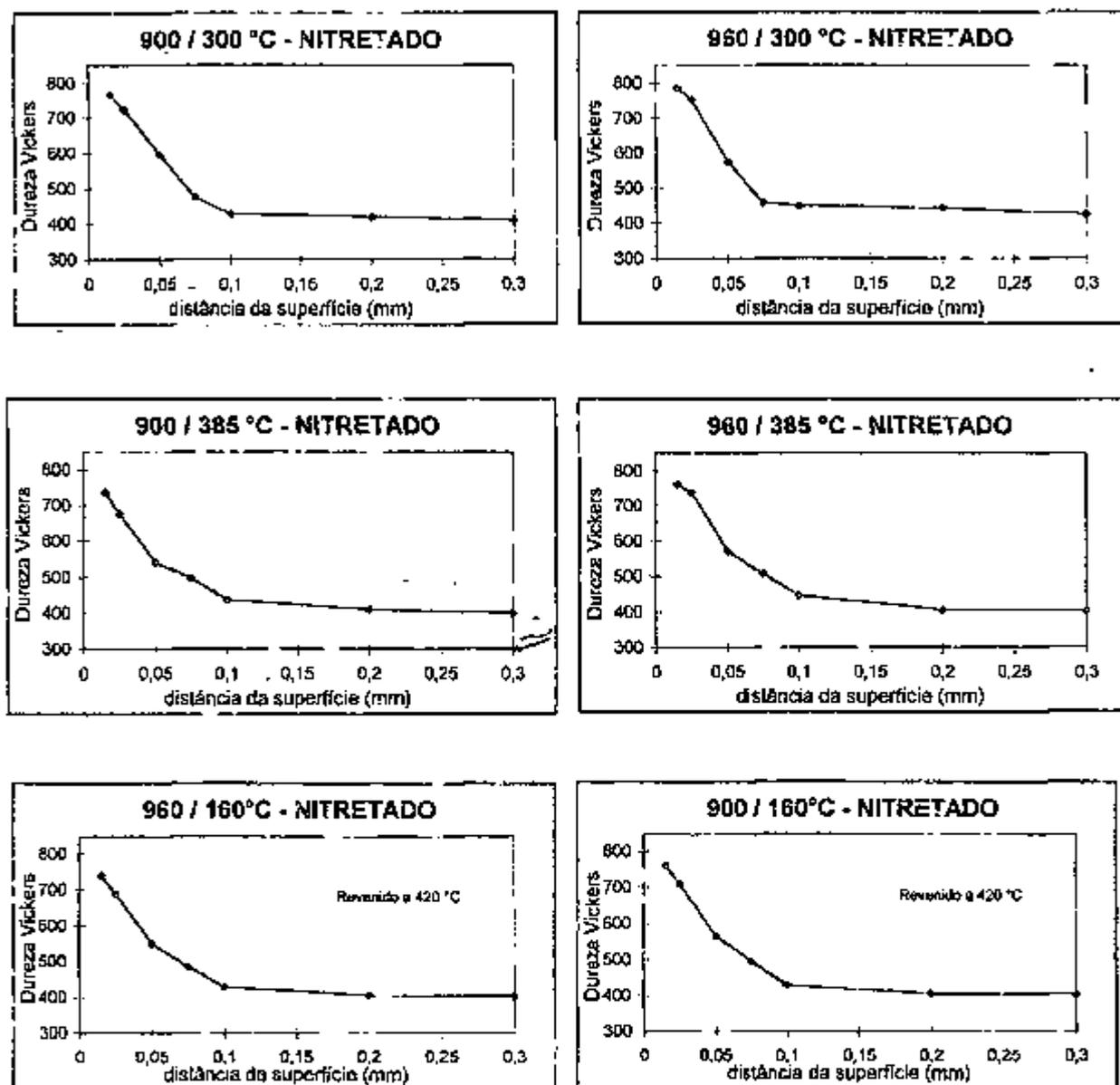


FIGURA 53- Valores de dureza Vickers (HV_{0,5N}) em função da profundidade a partir da superfície, Etapa 2.

Os valores obtidos de dureza e espessura da camada nitretada foram semelhantes para todos os tratamentos térmicos. A análise micrográfica será apresentada mais a frente.

8.2- MEDIDAS DO TEOR DE AUSTENITA ESTABILIZADA PARA OS TRATAMENTOS DE AUSTÊMPERA DA ETAPA 1

Os valores medidos de austenita estabilizada para as duas temperaturas de austenitização e duas temperaturas de austêmpera, podem ser vistos na Tabela 13.

TABELA 13- Valores de austenita estabilizada obtida para cada condição de tratamento térmico de austêmpera, Etapa 1.

Austenitização	Resfriamento de austêmpera	% de austenita estabilizada
900 °C	austêmpera 300 °C (1 hora)	5 %
900 °C	austêmpera 385 °C (1 hora)	21 %
960 °C	austêmpera 300 °C (1 hora)	10 %
960 °C	austêmpera 385 °C (1 hora)	29 %

Os resultados indicam que a quantidade de austenita estabilizada é sempre maior na bainita superior, para as duas temperaturas de austenitização e cresce para os dois tipos de bainita quando se eleva a temperatura de austenitização.

8.3- EFEITO DOS TRATAMENTOS TÉRMICOS DAS ETAPAS 1, 2 E 3 NA TENACIDADE

Os valores da energia absorvida após ensaios de impacto estão expressos na Tabela 14, para as condições referentes às etapas 1, 2 e 3.

TABELA-14- Valores de energia absorvida para os tratamentos térmicos com e sem aplicação de nitretação, Etapas 1, 2 e 3.

ETAPA	Energia Joule	Austenitização		Resfriamento	
			900 °C		austêmpera 300 °C (1 hora)
	74,48	900 °C		austêmpera 385 °C (1 hora)	
	144,55	960 °C		austêmpera 300 °C (1 hora)	
	78,40	960 °C		austêmpera 385 °C (1 hora)	
	119,07	Revenido °C			
	39,20	420 °C		900 °C	
	28,42	515 °C			
	44,59	425 °C		martêmpera 160 °C	
	41,16	520 °C			
	39,20	410 °C		960 °C	
	36,26	515 °C			
	36,26	415 °C		martêmpera 160 °C	
	42,63	520 °C			
ETAPA	Energia Joule	Austenitização 30 minutos	Revenido 2 horas	Nitretação 2 horas	Resfriamento
	23,52	900 °C	-	570 °C	austêmpera 300 °C (1 hora)
	18,64	900 °C	-	570 °C	austêmpera 385 °C (1 hora)
	16,66	960 °C	-	570 °C	austêmpera 300 °C (1 hora)
	13,23	960 °C	-	570 °C	austêmpera 385 °C (1 hora)
	21,07	900 °C	420 °C	570 °C	martêmpera 160 °C
	21,07	960 °C	420 °C	570 °C	martêmpera 160 °C
ETAPA	Energia Joule	Austenitização 30 minutos	Revenido 2 horas	Simulação Nitretação	Resfriamento
	50,96	900 °C	-	570 °C	austêmpera 300 °C (1 hora)
	56,84	900 °C	-	570 °C	austêmpera 385 °C (1 hora)
	45,57	960 °C	-	570 °C	austêmpera 300 °C (1 hora)
	49,00	960 °C	-	570 °C	austêmpera 385 °C (1 hora)
	43,12	900 °C	420 °C	570 °C	martêmpera 160 °C
	44,10	960 °C	420 °C	570 °C	martêmpera 160 °C

8.3.1 ETAPA 1

As Figuras 54 a 60 foram construídas a partir dos resultados apresentados na Tabela 14. A Figura 54 mostra os efeitos da temperatura de austêmpera aliada a temperatura de austenitização na energia absorvida.

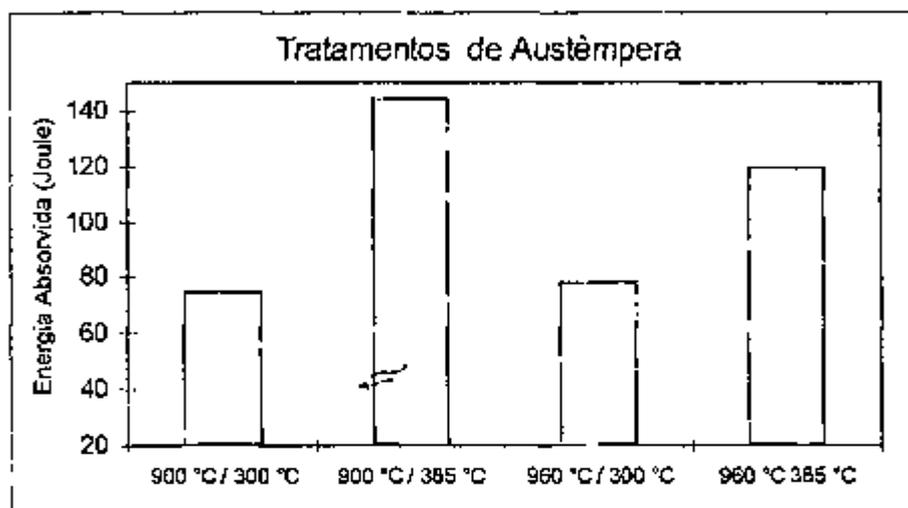


FIGURA 54- Valores de energia absorvida para os quatro tratamentos de austêmpera, Etapa 1.

Para temperaturas de austêmpera menores, os valores de energia absorvida foram sempre inferiores. A elevação da temperatura de austenitização causou uma redução da energia absorvida para as matrizes com bainita superior e um leve incremento para o caso da bainita inferior.

As Figuras 55 e 56 indicam que os corpos de provas temperados e revenidos não atingiram valores de energia absorvida acima de 50 Joule, valendo salientar que apresentaram-se valores menores quando revenidos próximo à temperatura dos 500 °C.

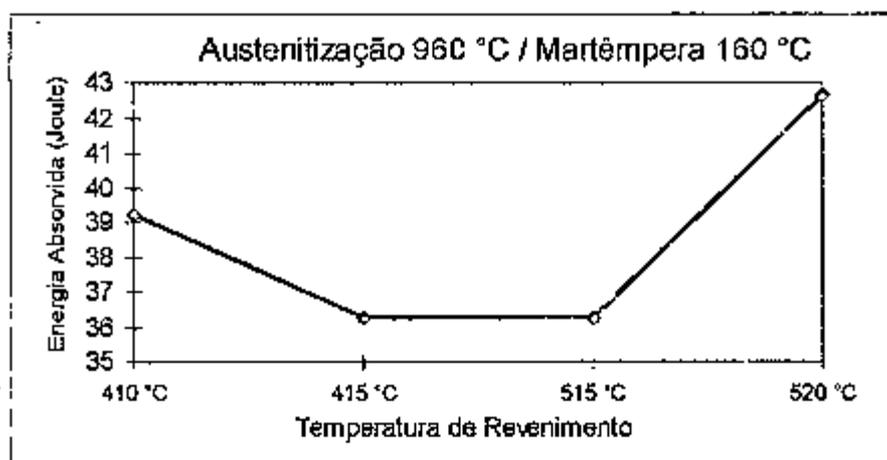


FIGURA 55- Curva de energia absorvida em função da temperatura de revenimento para os corpos de provas austenizados a 960 °C e martemperados a 160 °C.

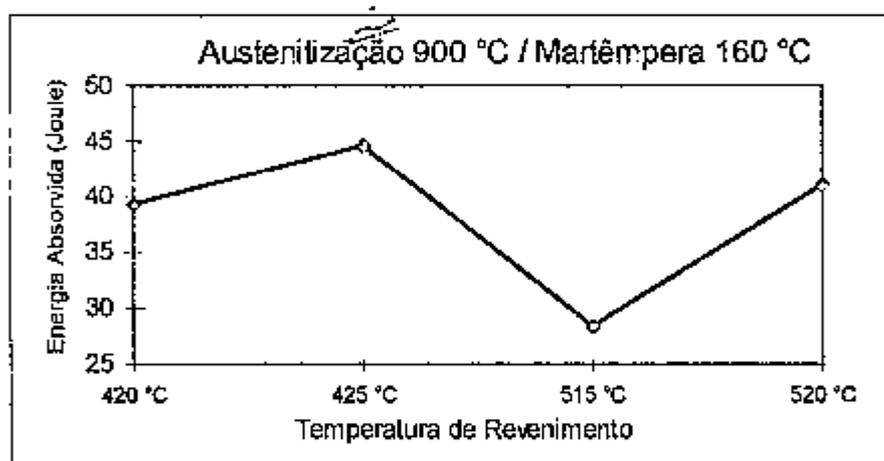


FIGURA 56- Curva de energia absorvida em função da temperatura de revenimento para os corpos de provas austenizados a 900 °C e martemperados a 160 °C.

Com o aumento na temperatura de revenimento para 520 °C, observou-se um aumento mais acentuado dos valores de energia absorvida nos corpos de provas austenizados à temperatura de 960 °C.

COMPARAÇÃO ENTRE NODULARES AUSTEMPERADOS E TEMPERADOS E REVENIDOS PARA UM MESMO NÍVEL DE DUREZA.

- Austenitização 900 °C: Austêmpera a 300 °C e têmpera e revenido (dureza 40,5 HRC)

No tratamento de austêmpera obteve-se a dureza de 40,4 HRC, 5% de austenita e 74,48 Joule de energia absorvida. Os corpos de provas temperados e revenidos, obtiveram valores de energia absorvida muito inferiores, conforme indica a Figura 57.

A bainita inferior obtida por este ciclo continha 5% de austenita estabilizada e a energia absorvida 74,48 Joule.

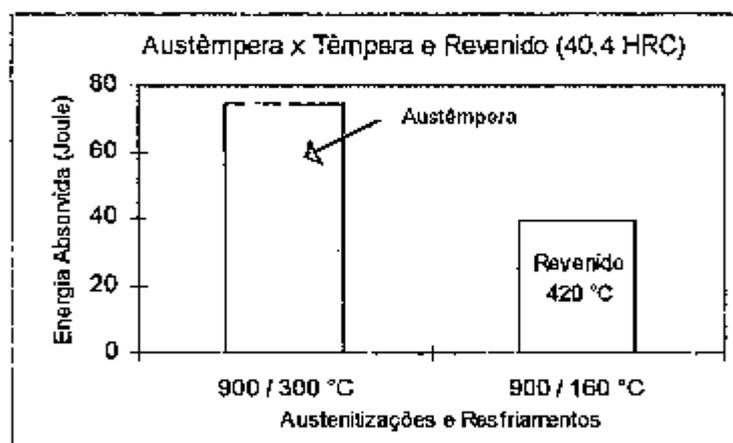


FIGURA 57- Comparação dos valores de energia absorvida para os corpos de provas austemperados em temperaturas de 900 / 300 °C, contra os temperados e revenidos com a mesma dureza.

A maior energia absorvida obtida nos corpos de provas austemperados deve estar relacionada a austenita estabilizada, apesar de baixa quantidade encontrada, neste caso 5%.

- Austenitização 900 °C: Austêmpera a 385 °C e têmpera e revenido (dureza 29,0 HRC).

Os corpos de provas austemperados nesta temperatura são constituídos por bainita superior com 21% de austenita estabilizada, conseguindo 144,5 Joule de energia absorvida. A comparação com os corpos de provas temperados, indica valores de energia absorvida muito maior para os austemperados, chegando a uma diferença de 3,5 vezes, conforme indica a Figura 58.

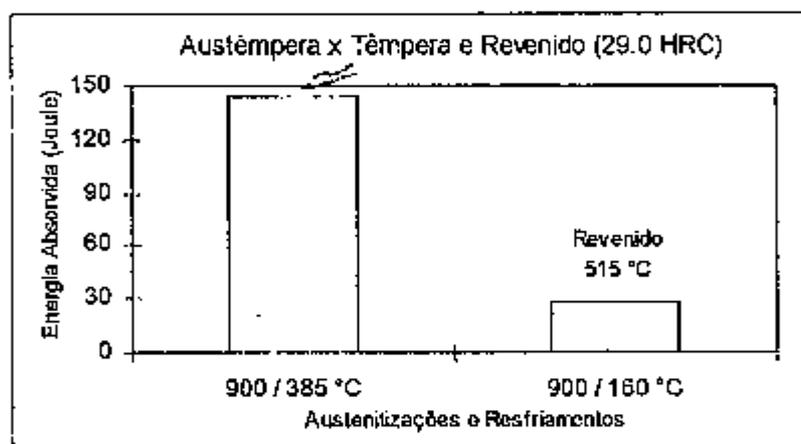


FIGURA 58- Comparação dos valores de energia absorvida para os corpos de provas austemperados em temperaturas de 900 / 385 °C, contra os temperados e revenidos com mesma dureza.

A quantidade de austenita estabilizada nos corpos de provas austemperados deve ter sido responsável pelo grande valor de energia absorvida.

- Austenitização 960 °C: Austêmpera a 300 °C e têmpera e revenido (dureza 40,0 HRC).

A energia absorvida após a austêmpera foi de 78,4 Joule, conforme Figura 58. A porcentagem de austenita estabilizada nestes corpos de provas ficou por volta de 10%.

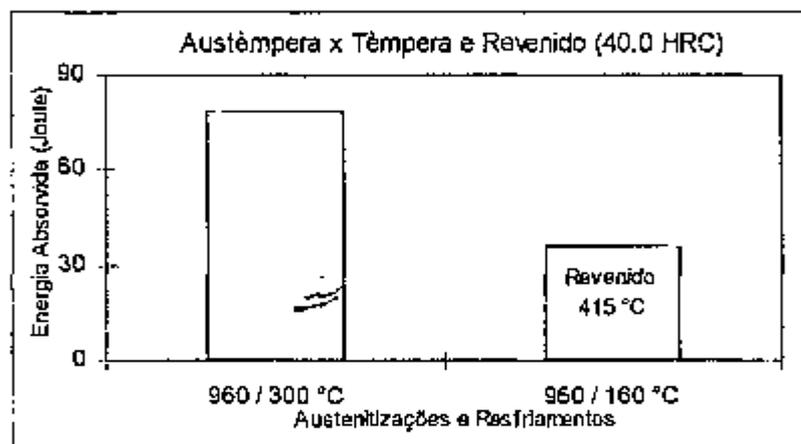


FIGURA 59- Comparação dos valores de energia absorvida para os corpos de provas austemperados em temperaturas de 960 / 300 °C, contra os temperados e revenidos com mesma dureza.

- Austenitização 960 °C: Austêmpera a 385 °C e têmpera e revenido (dureza 26,0 HRC).

Nesta condição a austêmpera resultou em bainita superior com 29% de austenita estabilizada e 119,07 Joule de energia absorvida, valor este de aproximadamente 3 vezes daquele conseguido nos temperados e revenidos, conforme Figura 60.

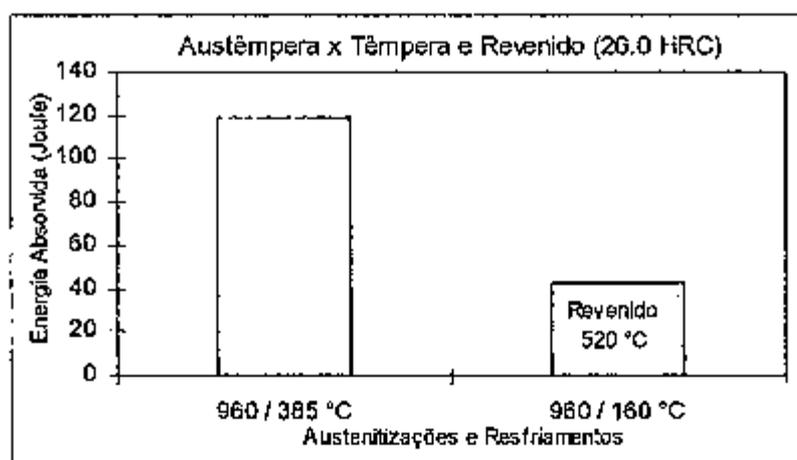


FIGURA 60- Comparação dos valores de energia absorvida para os corpos de provas austemperados em temperaturas de 960 / 385 °C, contra os temperados e revenidos com mesma dureza.

Comparando a Figura 58 com a Figura 60, verifica-se que o maior teor de austenita estabilizada nos corpos de provas austemperados ocorreu na maior temperatura de austenitização, entretanto, não implicou em aumento de energia absorvida, mas pelo contrário uma diminuição. Este fato se correlaciona com os resultados obtidos por Aranzabal (71), onde o valor de K_{IC} não aumenta mais a partir de 25% de austenita estabilizada. Vale no entanto salientar que existe uma diferença marcante entre as técnicas experimentais adotada por este autor (71) e o presente estudo.

8.3.2 ETAPA 2 - APLICAÇÃO DE NITRETAÇÃO

As Figuras 61 a 66 foram construídas a partir da Tabela 14. A Figura 61 mostra o gráfico de energia absorvida para todos os tratamentos térmicos seguidos de nitretação.

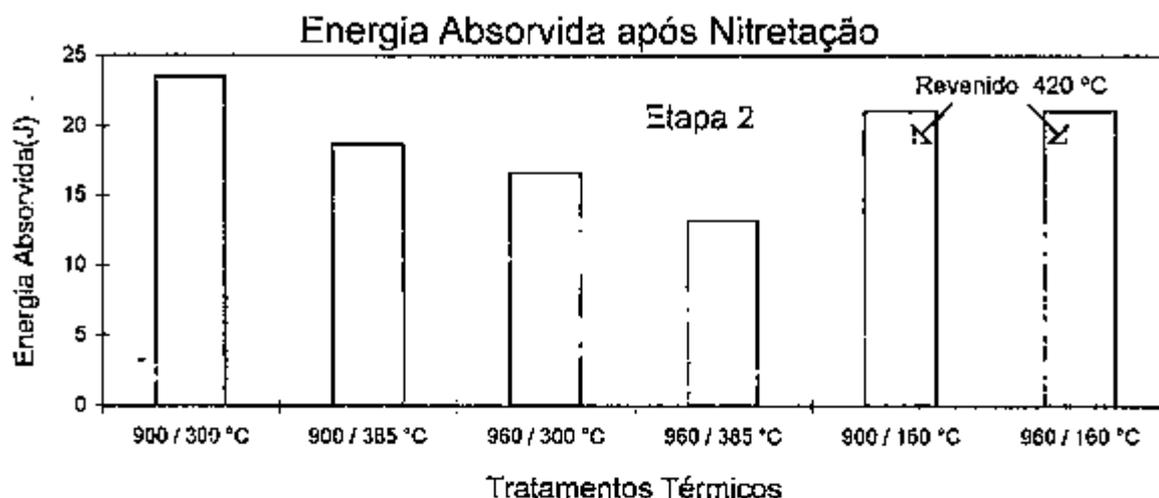


FIGURA 61- Valores de energia absorvida para os corpos de provas austemperados e martemperados, seguidos da aplicação de nitretação, Etapa 2.

Verifica-se que ocorreu uma apreciável redução da energia absorvida, não ultrapassando em nenhum caso 25 Joule. A redução de energia foi mais acentuada nos austemperados, ficando por volta de 13 Joule, quando austenitizado a 960 °C e austemperado 385 °C.

Para os corpos de provas austemperados, observou-se que a energia absorvida obtida foi influenciada pela quantidade de austenita estabilizada anterior à nitretação, de tal modo que maiores quantidades desta fase resultaram em menores valores de energia absorvida após aplicação de nitretação, conforme pode ser verificado na Figura 62.

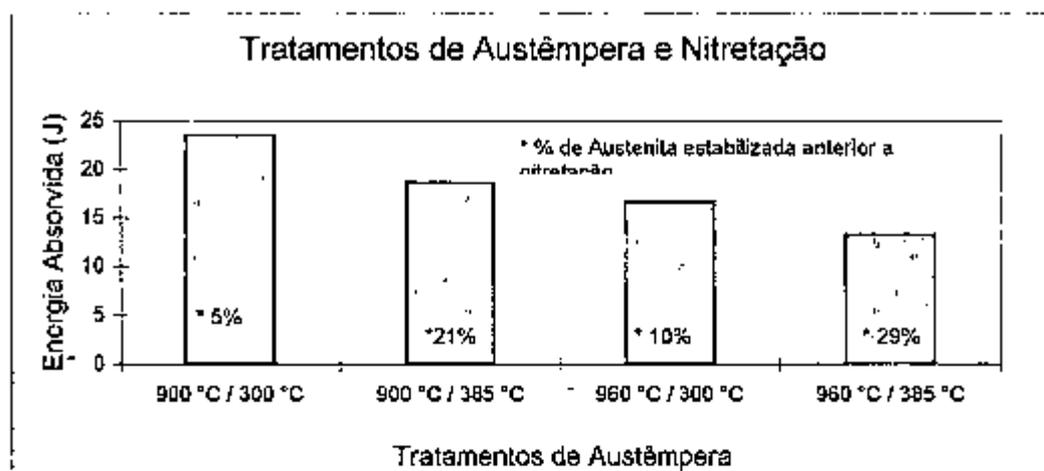


FIGURA 62- Comparação dos valores de energia absorvida para os corpos de provas austemperados seguidos de nitretação, Etapa 2.

A aplicação de nitretação em corpos de provas temperados e revenidos não promoveu variação de energia absorvida para as diferentes temperaturas de austenitização, sendo que os valores mantiveram-se na faixa de 22 Joule, conforme Figura 63.

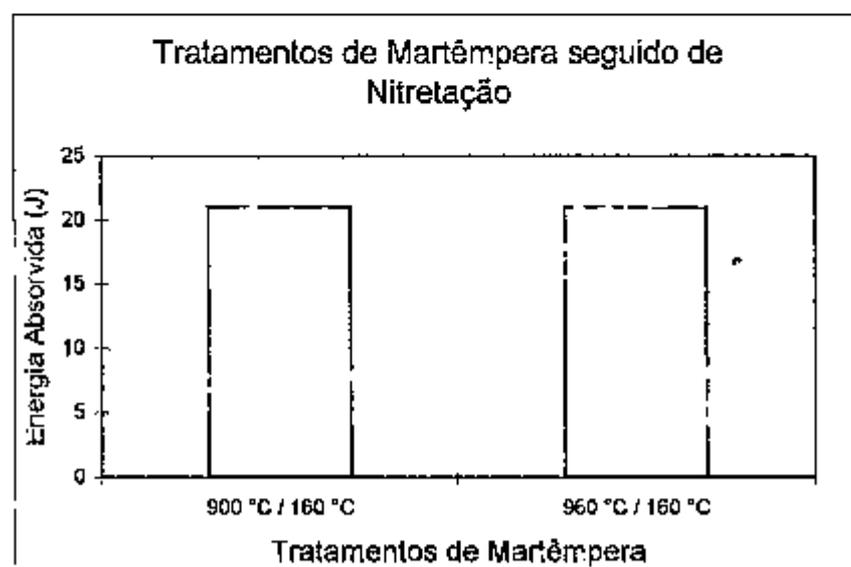


FIGURA 63- Comparação dos valores de energia absorvida para os corpos de provas temperados e revenidos seguidos de aplicação de nitretação.

Os valores de energia absorvida para os corpos de provas temperados e revenidos, foram apenas superados pelos austemperados a 300 °C com austenitização de 900 °C, conforme foi verificado na Figura 61.

8.3.3 ETAPA 3 - TRATAMENTOS DE SIMULAÇÃO DE NITRETAÇÃO

Os corpos de provas austemperados e temperados e revenidos, seguidos da simulação da temperatura e tempo de nitretação, atingiram valores máximos da energia absorvida de 56 Joule. Contudo, apresentaram uma queda com a elevação da temperatura de austenitização e martêmpera. Menores valores de energia absorvida de 45 Joula, foram obtidos para a temperatura de austenitização de 960 °C e austêmpera a 300 °C. Estes valores são mostrados na Figura 64.

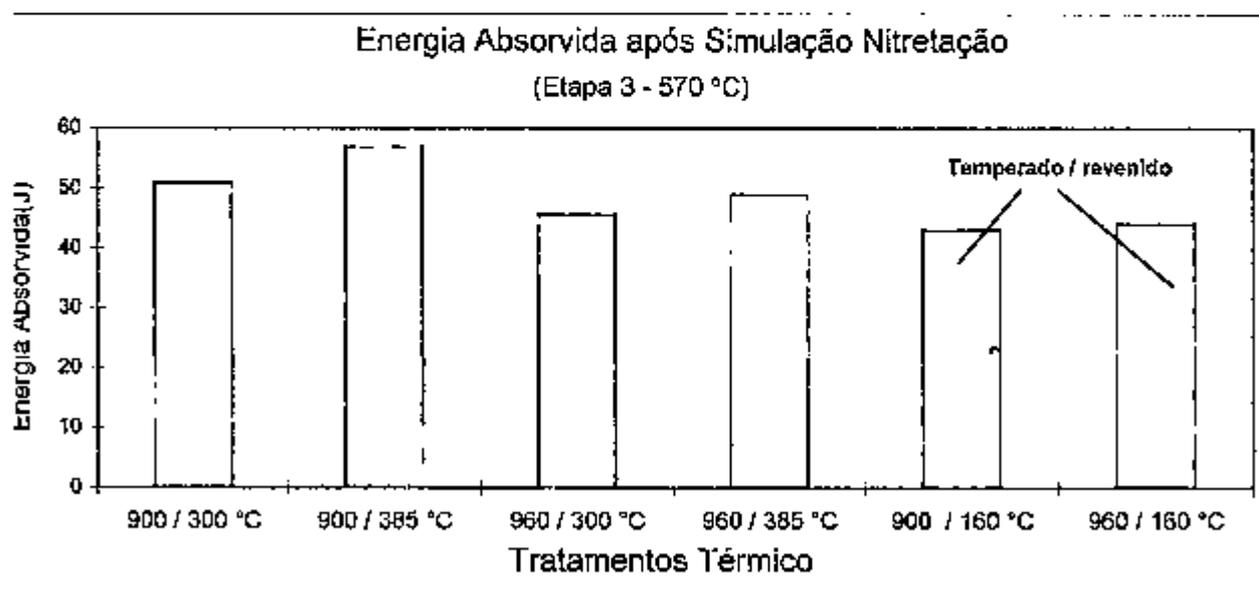


FIGURA 64- Valores de energia absorvida para os corpos de provas austemperados e martemperados, seguidos de simulação de nitretação.

Para os tratamentos térmicos de austêmpera, a quantidade de austenita estabilizada em volume anterior à simulação de nitretação não teve grande influência nos valores de energia absorvida obtidos. Entretanto, o efeito mais pronunciado foi com a redução da temperatura de austenitização, quando ocorreu um aumento do valores de energia absorvida. Os valores de energia absorvida diminuíram com redução da temperatura de austêmpera.

Para os corpos de provas temperados e revenidos os valores de energia absorvida obtidos não foram influenciados pelas duas temperaturas de austenitização anterior à simulação de nitretação. A energia absorvida manteve-se na faixa de 44 Joule. A Figura 65 mostra o comparativo entre as duas temperaturas de austenitização utilizadas.

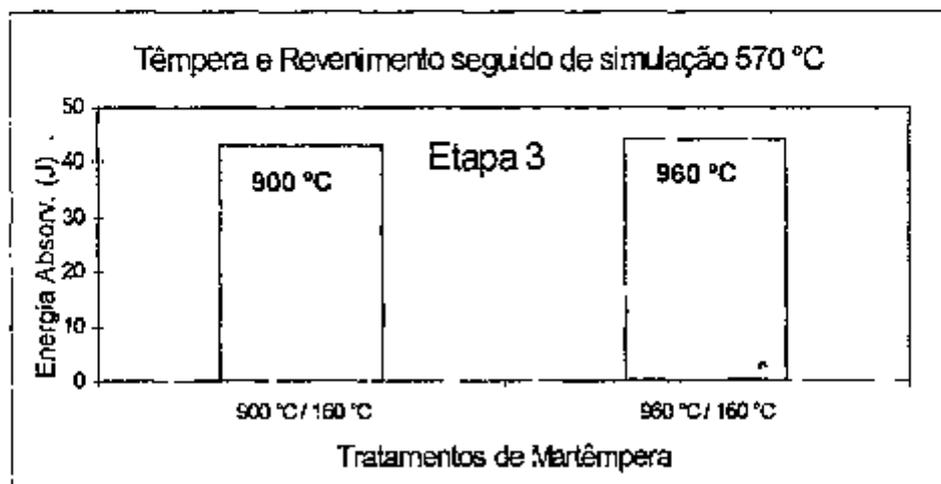


FIGURA 65- Comparação dos valores de energia absorvida para os corpos de provas martemperados seguidos de simulação de nitretação a 570 °C.

8.4 RUGOSIDADE DOS CORPOS DE PROVAS

Os corpos de provas analisados apresentaram duas condições de superfície, sendo uma a retífica onde foram utilizadas para todos os testes das Etapas 1 e 3 e outra obtida após a aplicação de nitretação em corpos de provas retificados da Etapa 2, onde as condições superficiais foram afetadas pelo meio nitretante. A Tabela 15 mostra as diferenças dos dois tipos de rugosidade.

TABELA 15- Valores de rugosidade para os corpos de provas retificado e nitretado.

Condição superficial do corpo de prova	Ra (μm)	dp (ppi)
Retífica	0,30 - 0,33	24 - 30
Nitretação após retífica	1,29 - 1,35	131 - 133

A aplicação da nitretação promoveu uma superfície mais rugosa nos corpos de provas e aproximadamente 6 vezes mais o número de picos por polegada ao quadrado. Este fato é característico para as nitretações efetuadas em banhos de sais.

8.5 ANÁLISE METALOGRÁFICA

8.5.1 MICROESTRUTURA APÓS TRATAMENTO DE FERRITIZAÇÃO

A Figura 66 apresenta a microestrutura típica dos corpos de provas anterior aos tratamentos térmicos das Etapas 1, 2 e 3. A microestrutura apresentou-se com uma matriz ferrítica com 130 - 170 nódulos da grafita por mm^2 e 80% mínimo esferodizados.

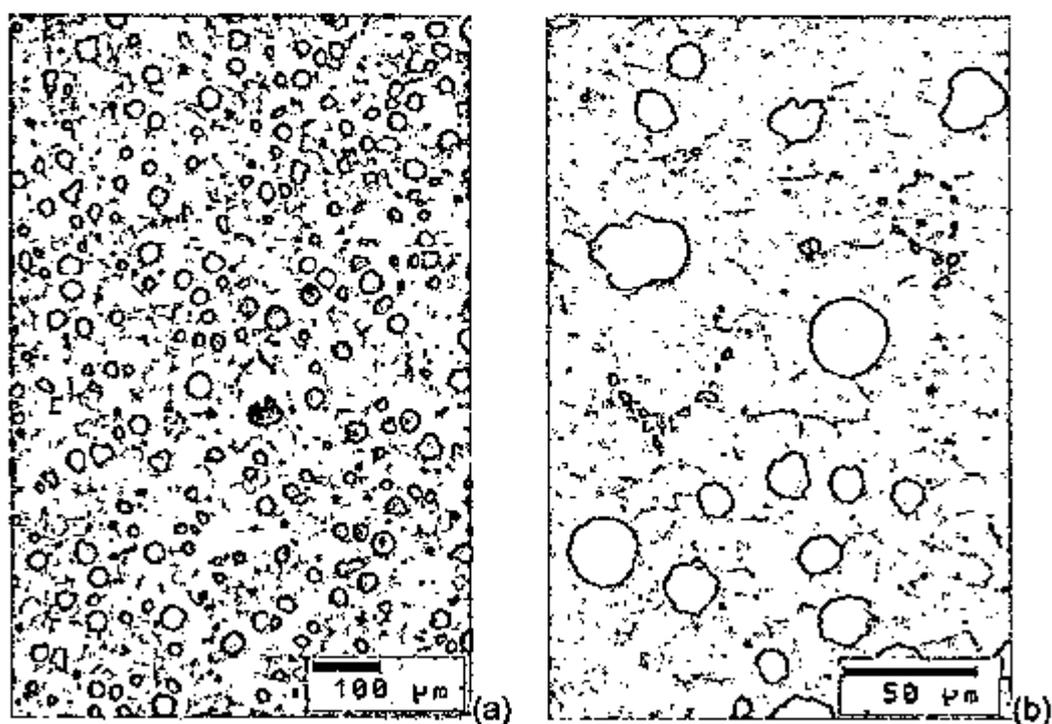


FIGURA 66- Ferro fundido nodular ferrítico após tratamento térmico de ferritização. (a) 100x, (b) 320x. Nital.

8.6.2 MICROESTRUTURA APÓS TRATAMENTO TÉRMICO DA ETAPA 1

Tratamento de austêmpera:

As microestruturas obtidas nas quatro condições de austêmpera, são apresentadas na Figura 67:

- Austenitização de 900 °C e austêmpera a 300 °C: A bainita inferior fina com pouca quantidade de austenita estabilizada entre as plaquetas de martensita (Foto a);

- Austenitização de 900 °C e austêmpera a 385 °C: A bainita superior fina com pouca quantidade de ilhas de austenita estabilizada e plaquetas de martensita (Foto b);

- Austenitização de 960 °C e austêmpera a 300 °C: A bainita inferior grosseira com pouca quantidade de ilhas de austenita estabilizada entre a plaquetas de martensita (Foto c);

- Austenitização de 960 °C e austêmpera a 385 °C: A bainita superior grosseira com grande quantidade de ilhas de austenita estabilizada e poucas piaquetas de martensita (Foto d);

Com a elevação da temperatura de austenitização e de austêmpera, elevou-se a quantidade de austenita estabilizada com sua forma tendendo a ser mais grosseira, evidenciando maiores quantidades de ilhas de austenita estabilizada distribuídas na matriz, conforme sugerido por Dorazil (65). A quantidade de martensita por seu turno, foi baixa sendo quase imperceptível para os corpos de provas tratados a 960 / 385 °C.

A Figura 68 mostra as regiões próximas a face de fratura dos quatro tipos de tratamentos de austêmpera. Os corpos de provas apresentam uma superfície de fratura que aparentemente interliga os nódulos da grafita.

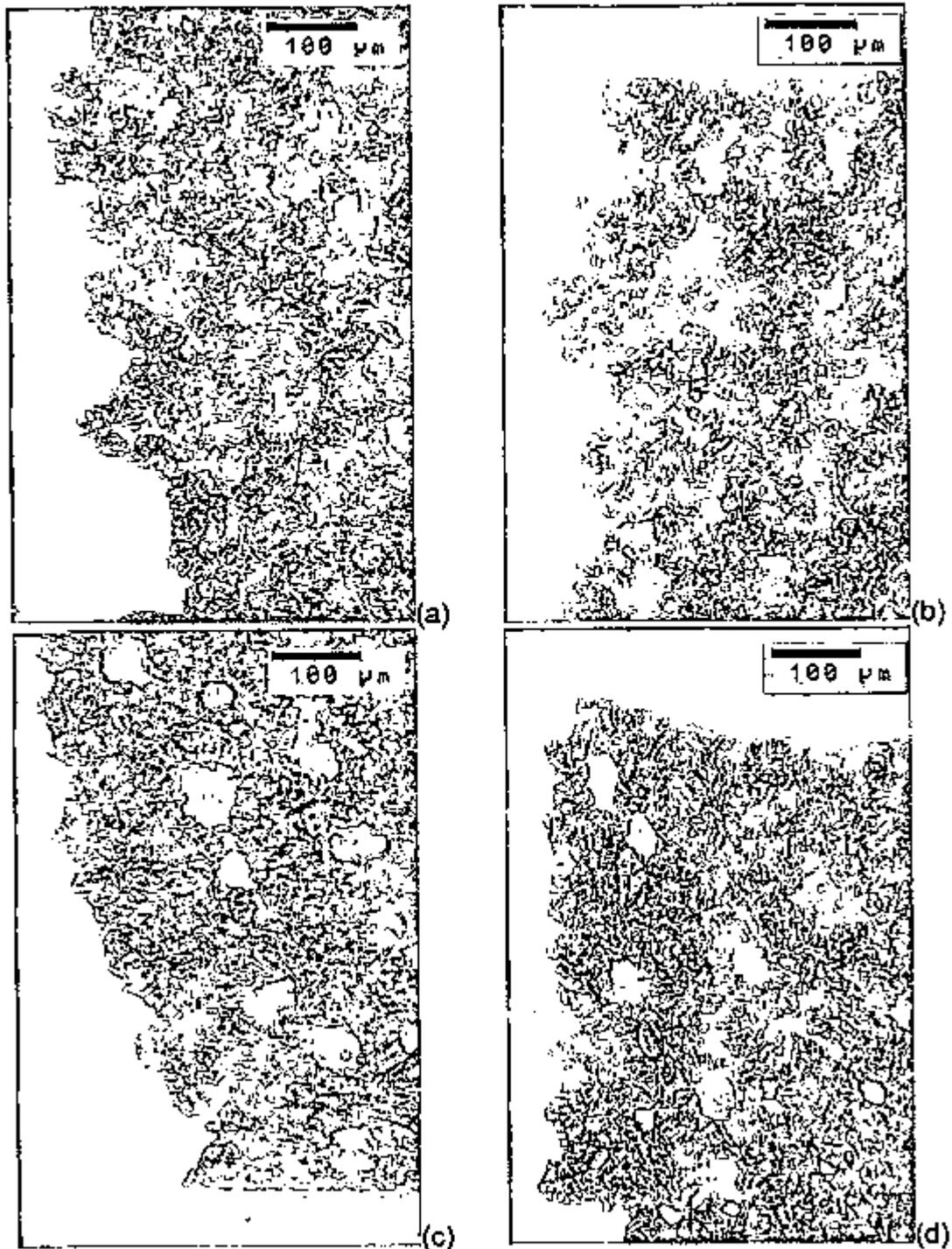


FIGURA 68- Microestruturas dos corpos de provas próximo a região da face de fratura após tratamentos de austêmpera. (a) 900 °C / 300 °C, (b) 900 °C / 385 °C, (c) 960 °C / 300 °C, (d) 960 °C / 385 °C. 160X. Nital.

Tratamento de têmpera e revenimento:

As Figuras 69 e 70 mostram as microestruturas típicas encontradas para as duas temperaturas de austenitizações de 900 e 960 °C.

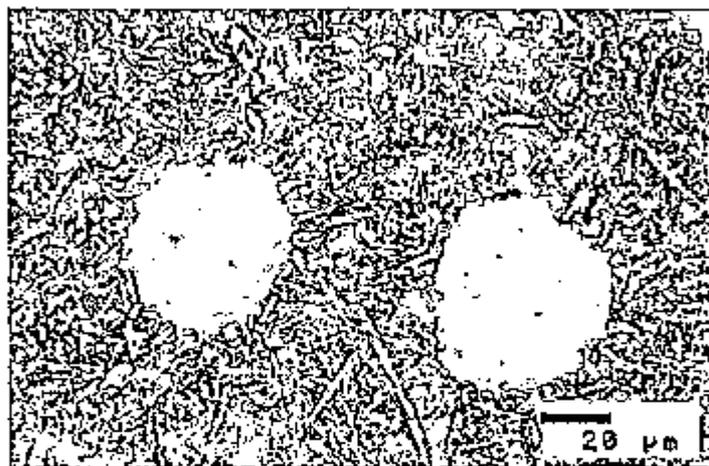


FIGURA 69- Microestrutura típica após a austenitização de 900 °C e martêmpera a 160 °C, seguido de revenimento a 515 °C. 500X. Nital.

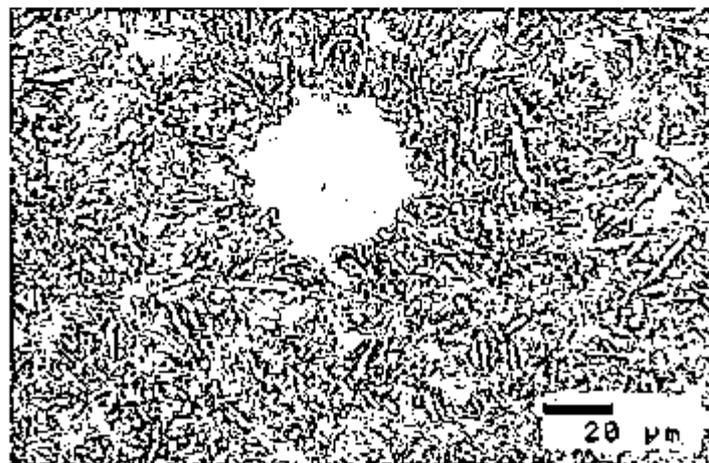


FIGURA 70- Microestrutura típica após a austenitização de 960 °C e martêmpera a 160 °C, seguido de revenimento a 520 °C. 500X. Nital.

Não houve sensível variação entre as microestruturas para as duas temperaturas de austenitização, com uma leve tendência para a temperatura maior em apresentar uma martensita mais grosseira.

A faixa de temperatura de revenimento de 415 °C até 520 °C utilizada para os corpos de provas, promoveu apenas a formação da martensita revenida isenta da grafita secundária, estando de acordo com as pesquisas de Askeland (30).

Nas regiões de fraturas, os tratamentos de têmpera e revenimento mostraram características semelhantes aos austemperados, apresentando uma superfície de fratura interligando os nódulos, conforme pode ser observado na Figura 71.

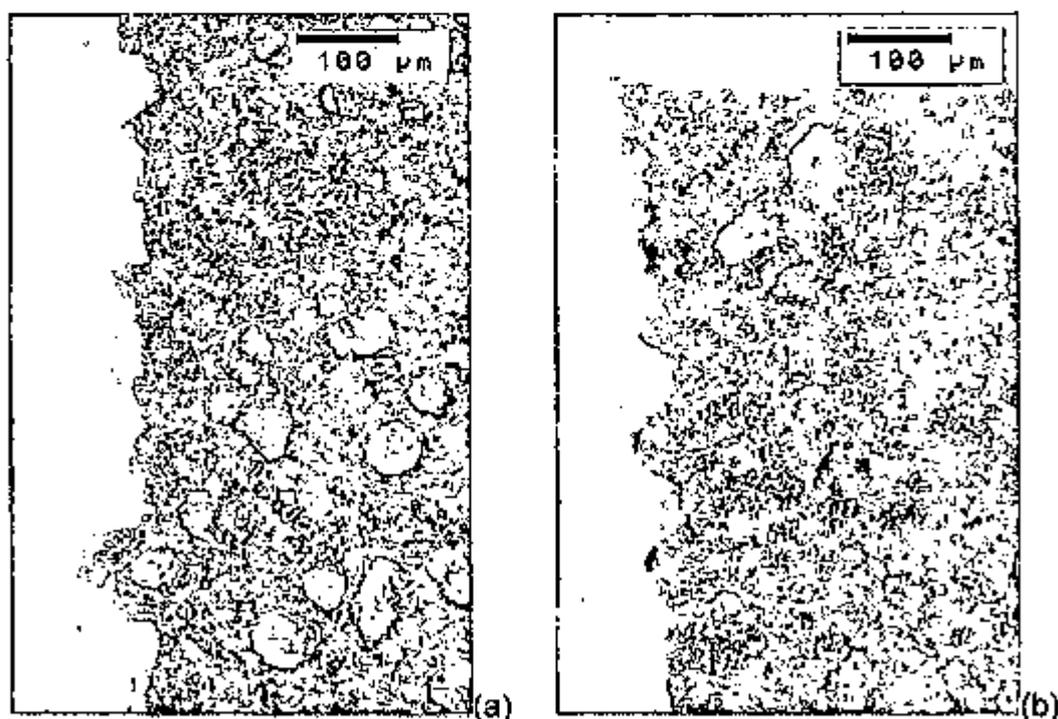


FIGURA 71- Microestruturas dos corpos de provas temperados e revenidos na região da face de fratura. (a) austenitização a 900 °C e revenimento a 420 °C, (b) austenitização a 960 °C e revenimento a 415 °C. 160X. Nital.

8.5.3 MICROESTRUTURA APÓS TRATAMENTO TÉRMICO DA ETAPA 2

Tratamento de austêmpera seguido de nitretação:

As quatro microestruturas obtidas nos tratamentos de austêmpera, apresentaram as seguintes características após as duas temperaturas de austêmpera:

Para as duas temperaturas de austêmpera e as duas temperaturas de austenitização, obteve-se a formação da bainita constituída de ferrita bainítica e cementita, conforme Figura 72.

A austenita estabilizada e a martensita presentes nas microestruturas anteriores a aplicação da nitretação, foram decompostas para ferrita e cementita, estando relacionada com a temperatura do processo de 570 °C e o tempo de permanência de 2 horas no forno.

Nos corpos de provas austemperados a temperatura de 385 °C a decomposição das ilhas de austenita estabilizada formou grandes ilhas de ferrita com cementita, pontos B da Figura 72.

A matriz dos corpos de provas austemperados a temperatura de 300 °C seguidas da aplicação de nitretação, apresentou uma microestrutura com caráter acicular, pontos A da Figura 72, formadas após a decomposição das plaquetas de martensita existentes antes da aplicação de nitretação.

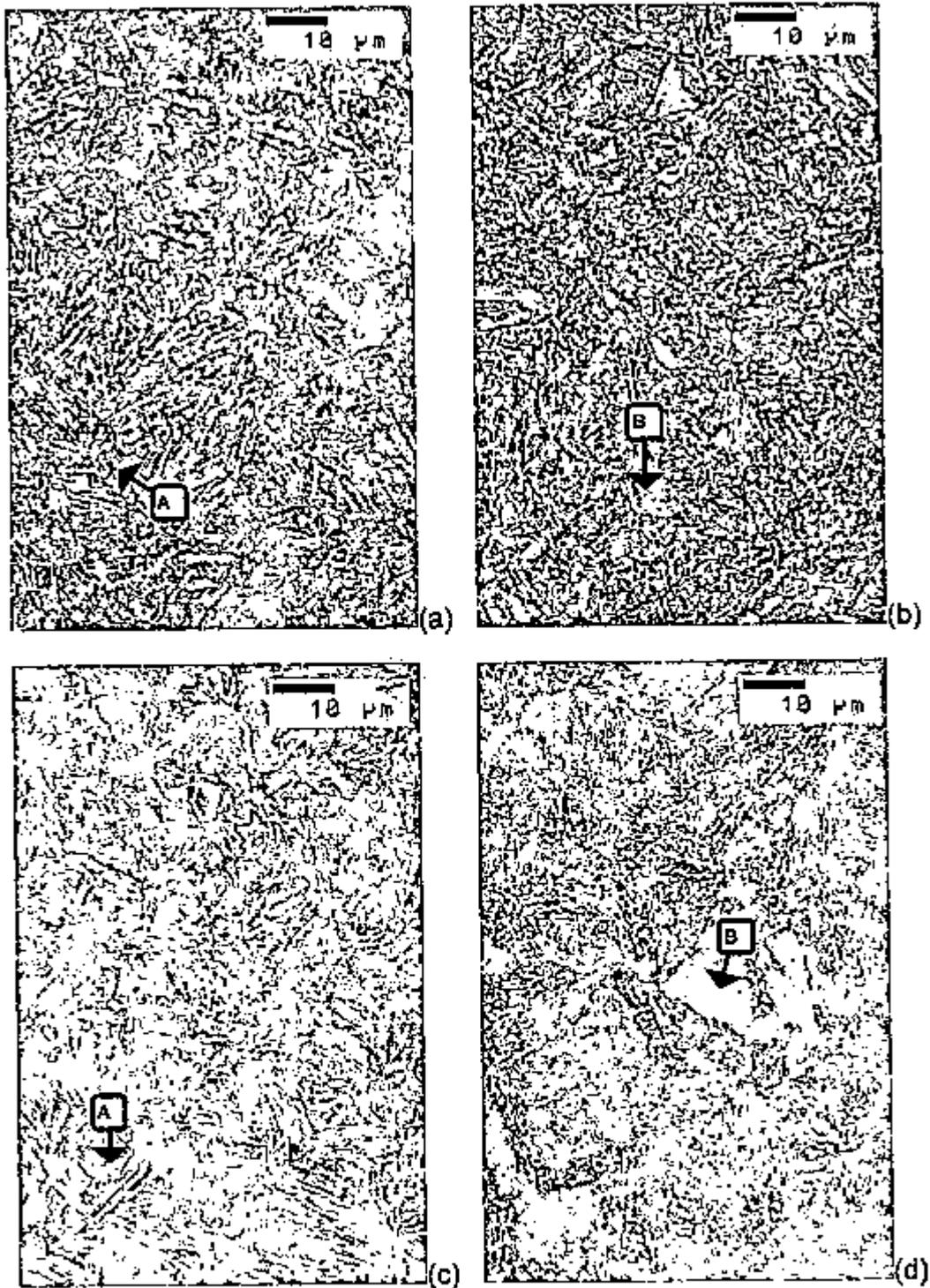


FIGURA 72- Microestruturas no interior dos corpos de provas austemperados, seguidos de aplicação de nitretação. (a) 900 °C / 300 °C, (b) 900 °C / 385 °C, (c) 960 °C / 300 °C, (d) 960 °C / 385 °C. Nital. 1000X. Ponto A = aspecto acicular da bainita, ponto B = ilhas de ferrita e cementita.

A Figura 73 apresenta a camada nitretada, constituída pela camada branca e região de transição nos corpos de prova austemperados.

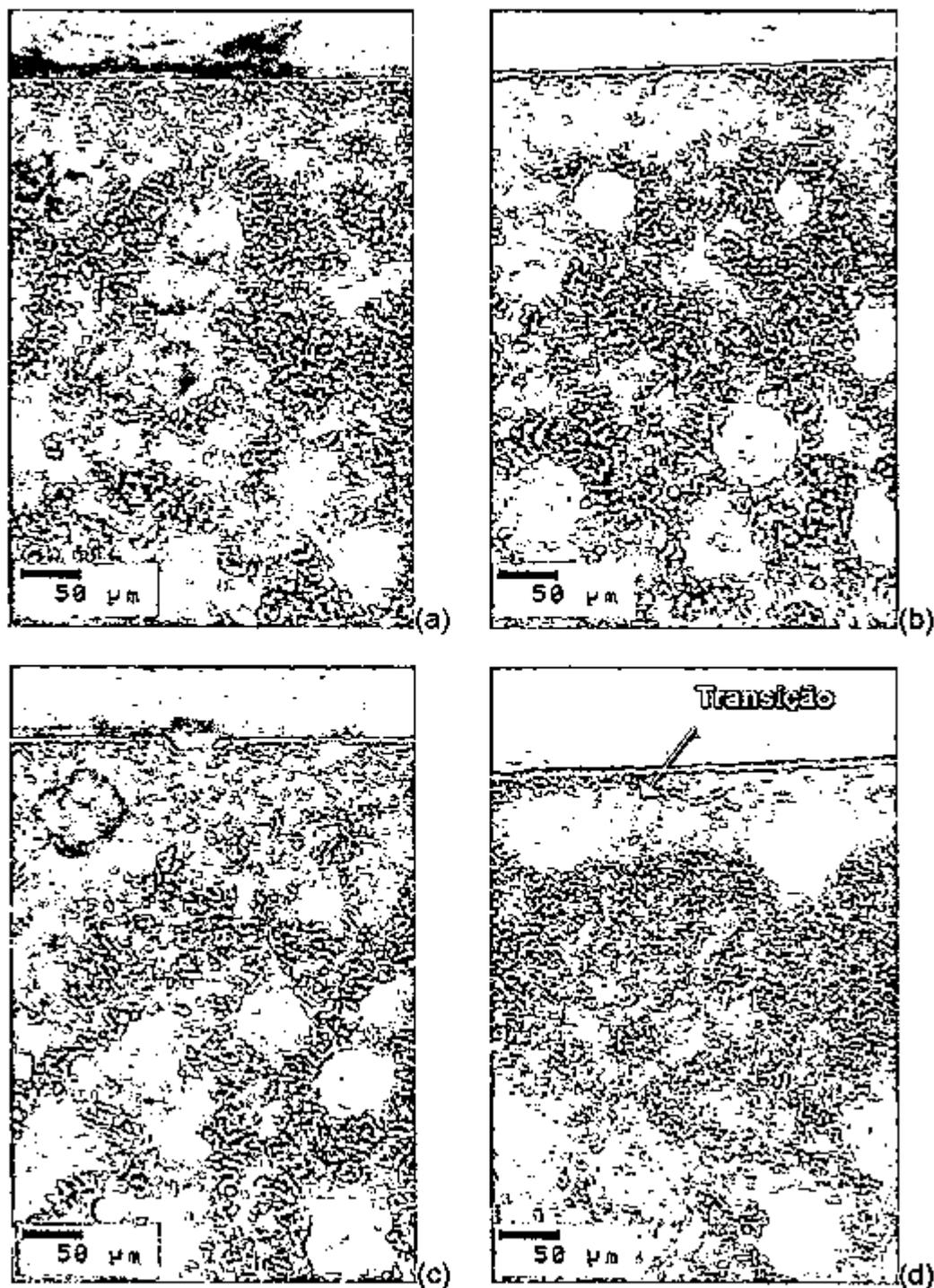


FIGURA 73- Microestruturas na superfície dos corpos de provas austemperados, seguidos da aplicação de nitretação. (a) 900 °C / 300 °C, (b) 900 °C / 385 °C, (c) 960 °C / 300 °C, (d) 960 °C / 385 °C. Ataque: Marbo. 200X.

A camada nitretada apresentou-se com profundidade da camada branca e região de difusão semelhantes para os quatro tipos de austêmpera. Observações feitas com maiores aumentos evidenciaram os aspectos da camada branca, conforme pode ser visto na Figura 74.

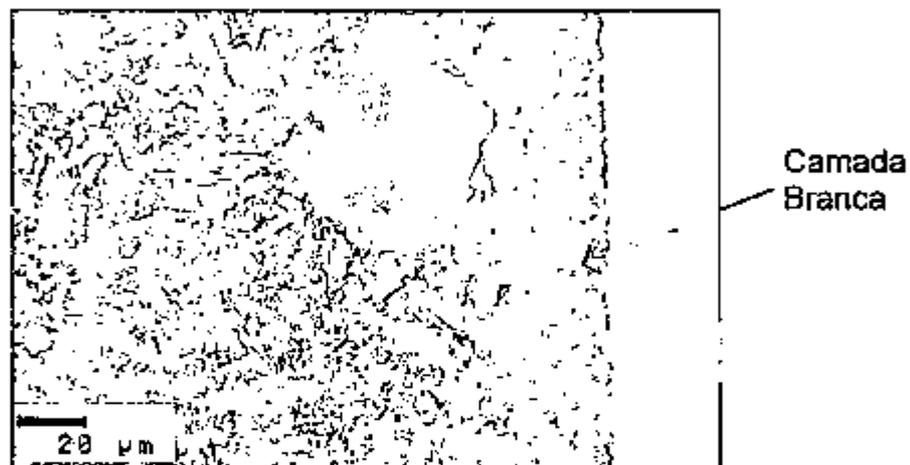


FIGURA 74- Aspecto da camada branca de nitretação. Corpo de prova austenitizado a 960 °C e austemperado a 385 °C. Nital, 500X.

As Figuras 75 e 76 mostram as microestruturas da camada nitretada dos corpos de provas temperados e revenidos.

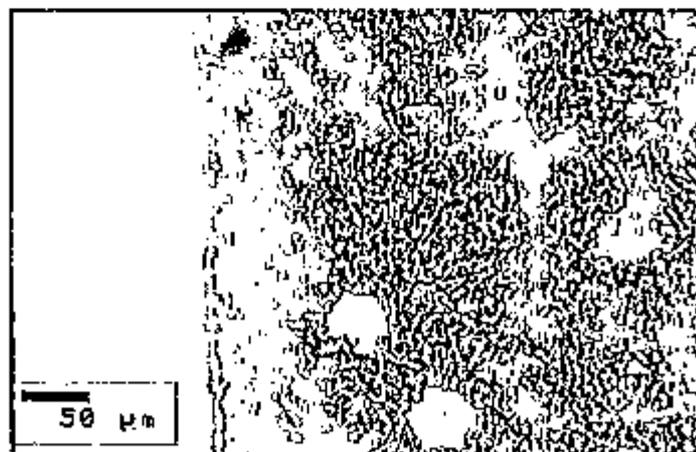


FIGURA 75- Microestrutura típica próxima a superfície dos corpos de provas temperados e revenidos (900 / 160 °C) após aplicação de nitretação. 200X. Ataque: Marbo.

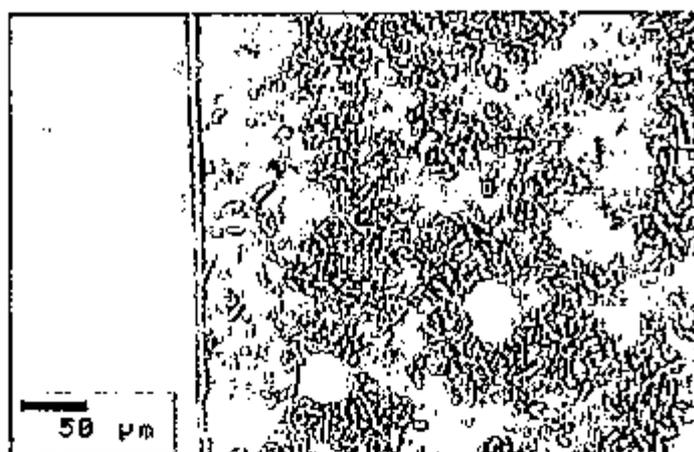


FIGURA 76- Microestrutura típica próxima a superfície dos corpos de provas temperados e revenidos (960 / 160 °C). 200X. Ataque: Marbo.

A região de difusão representada pela faixa escura próxima a superfície dos corpos de provas, mostra a semelhança microestrutural em relação aos austemperados apresentados anteriormente (Figura 73).

Após o ensaio de impacto, ocorreram várias trincas nas proximidades da face de fratura o que está relacionado a baixa tenacidade da camada branca, conforme mostrado na Figura 77.

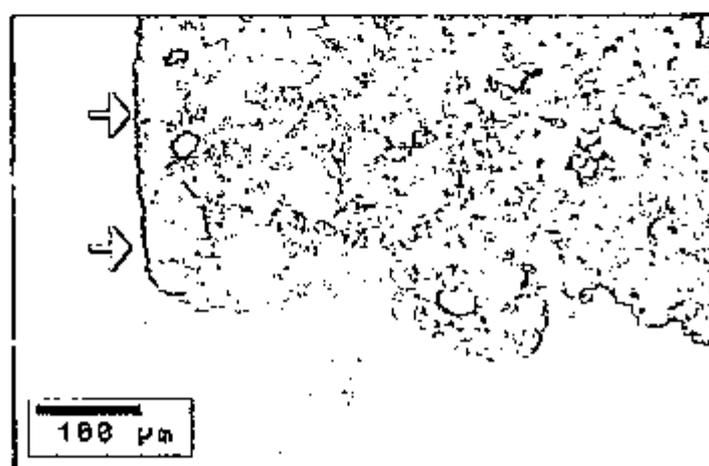


FIGURA 77- Micrografia típica dos corpos de provas na região próxima a face de fratura, onde é observada a presença de trincas ocorridas devido ao impacto do pêndulo (ver setas). Esta figura é referente ao tratamento térmico de 960 °C / 300 °C, seguido de aplicação de nitretação. 160X. Nital.

Os corpos de provas temperados e revenidos após a aplicação de nitretação, apresentaram microestrutura constituída de martensita revenida, conforme Figura 78.

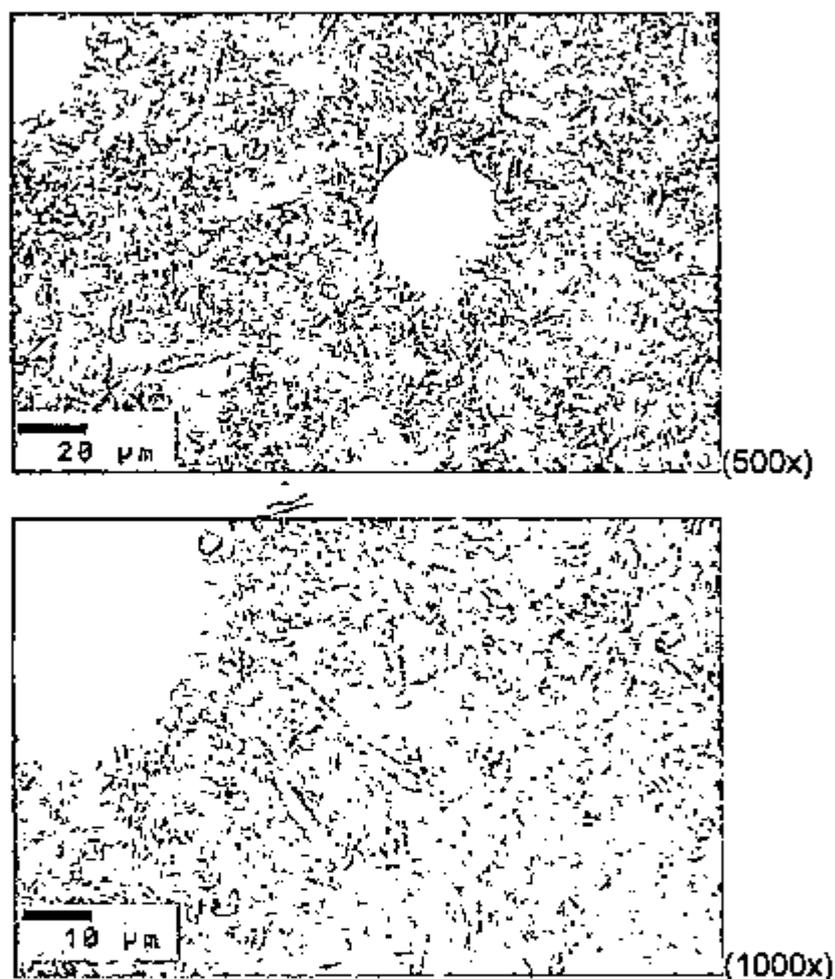


FIGURA 78- Microestruturas dos corpos de provas temperados e revenidos, 960 °C - 160 °C - nitretados. Nital.

A camada branca da superfície nitretada dos corpos de provas temperados e revenidos também apresentou trincas próximo da superfície da fratura, conforme encontradas nos corpos de provas austemperados.

8.5.4 MICROESTRUTURA APÓS TRATAMENTO TÉRMICO DA ETAPA 3

Tratamento de austêmpera seguida de simulação da temperatura e tempo de nitretação:

A microestrutura do núcleo dos corpos de provas apresentaram as mesmas características encontradas nos testes da Etapa 2. Entretanto, a superfície próxima a fratura não apresentou as trincas devido à ausência da camada nitretada, promovendo uma fratura mais grosseira, que deve estar associada com a presença de alvéolos. As Figuras 79, 80 e 81 mostram os aspectos gerais das regiões de fratura dos corpos de provas da Etapa 3.

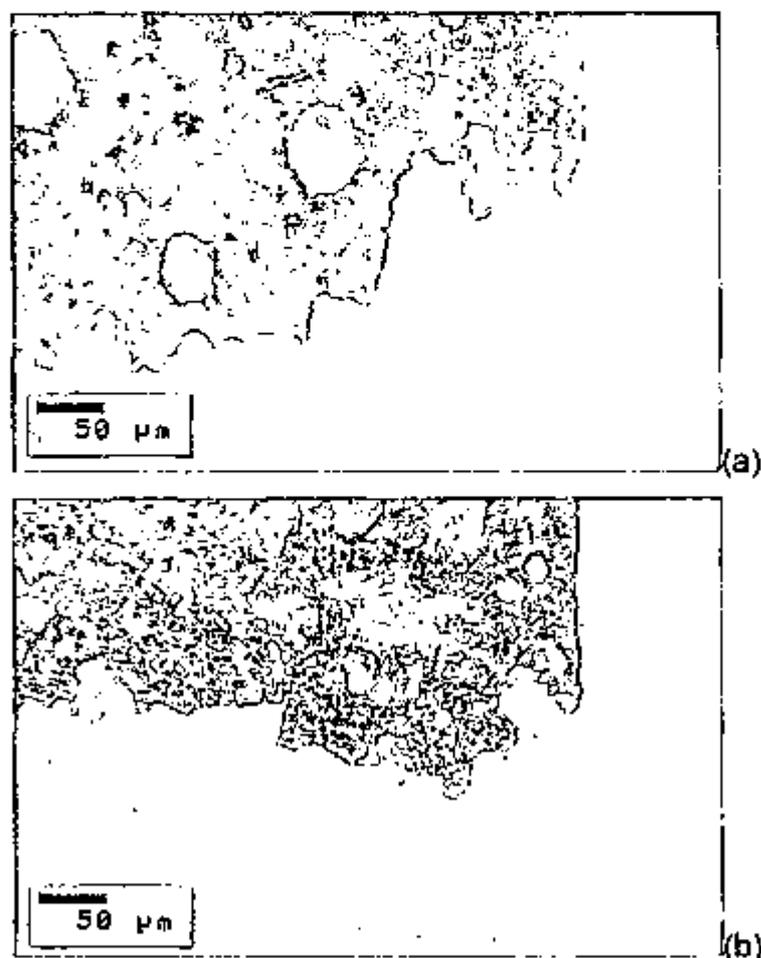


FIGURA 79- Microestruturas dos corpos de provas nas regiões próximas da fratura. 200X. Nital. (a) 900 °C / 300 °C, (b) 900 °C / 385 °C.

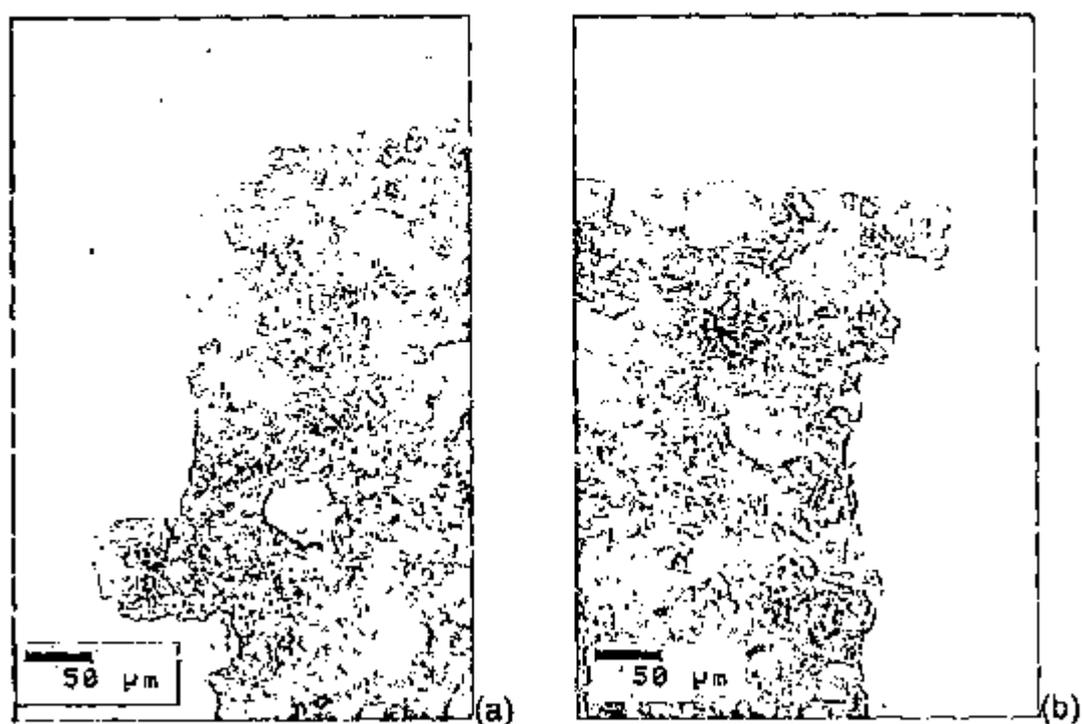


FIGURA 80- Microestruturas dos corpos de provas nas regiões próximas da fratura. 200X. Nital. (a) 960 °C / 300 °C, (b) 960 °C / 385 °C, seguidas de simulação da temperatura e tempo de nitretação.

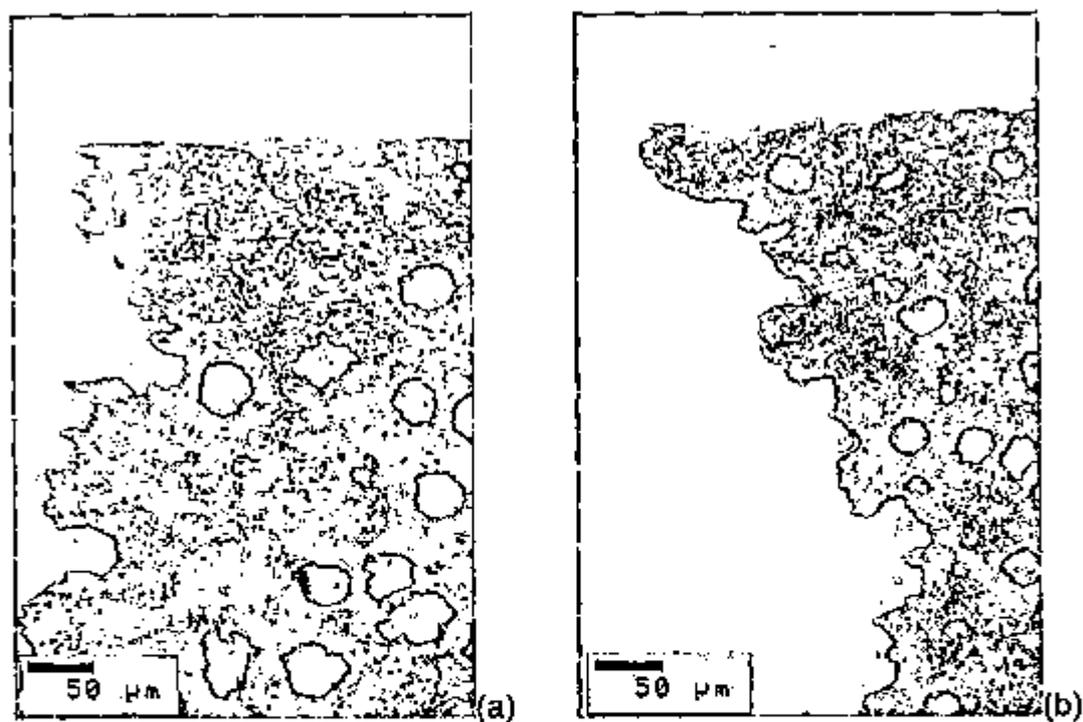


FIGURA 81- Microestruturas dos corpos de provas nas regiões próximas da fratura. 200X. Nital. (a) 900 °C / 160 °C, (b) 960 °C / 160 °C, seguidas de simulação da temperatura e tempo de nitretação.

8.6 ANÁLISE FRACTOGRÁFICA

8.6.1 FRACTOGRAFIA APÓS ENSAIO DE IMPACTO DA ETAPA 1

Tratamento de austêmpera:

Os quatro tipos de corpos de provas austemperados, apresentaram mecanismo de fratura predominante dúctil, com a formação de alvéolos e regiões com quasi clivagem. A maior quantidade de alvéolos foi observada nos corpos de provas austenitizados a 960°C.

A bainita inferior apresentou uma maior predominância de quasi clivagem em relação a bainita superior, conforme as Figuras 82 e 83.

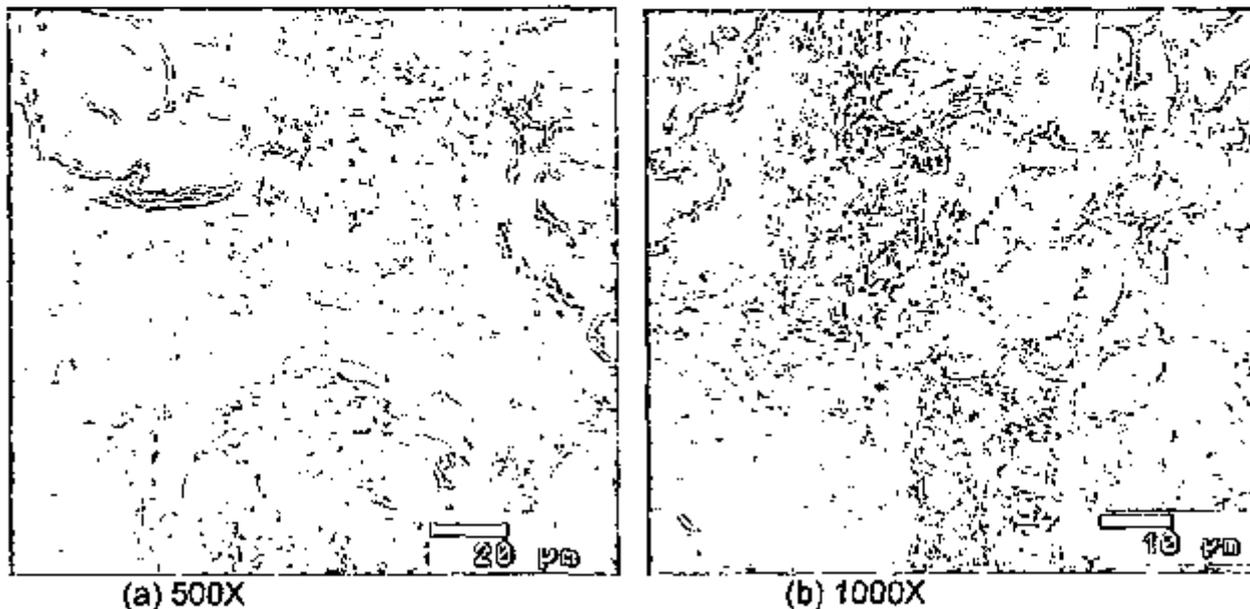


FIGURA 82- Face de fratura típica dos corpos de provas austenitizados a 900 °C e austemperados a 300 °C.

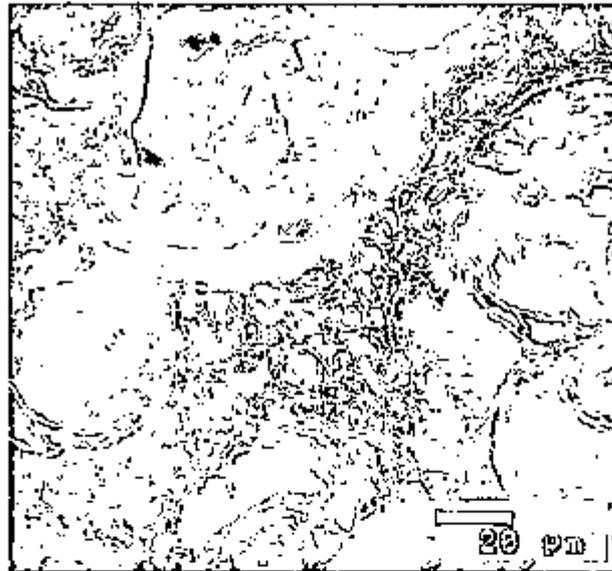


FIGURA 83- Face de fratura típica dos corpos de provas austenitizados a 960 °C e austemperados a 300 °C. 500X.

A Figura 84 mostra a região de início de fratura onde os mecanismos de fratura observados foram alvéolos e quasi clivagem. O núcleo dos corpos de provas apresentou os mesmos mecanismos de fratura.

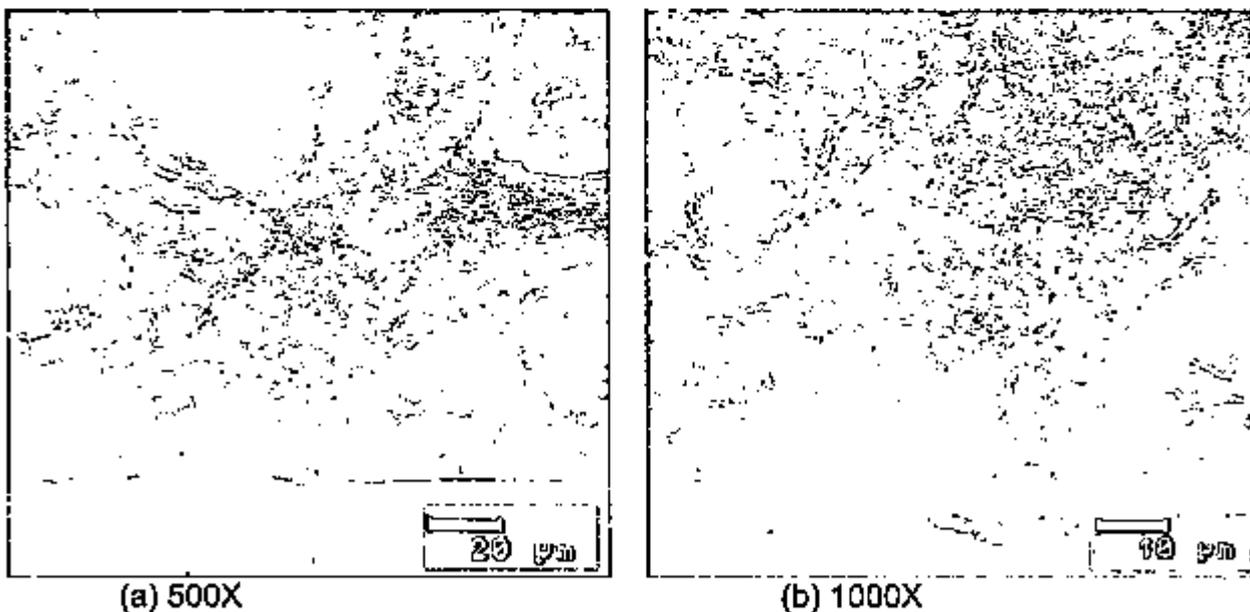


FIGURA 84- Face de fratura típica dos corpos de provas austenitizados a 900 °C e austemperados a 300 °C na região de início da trinca.

A microestrutura bainita superior após ensaio de impacto apresentou maior quantidade de alvéolos e menor de quasi clivagem, muito provavelmente em função da austenita estabilizada presente na matriz, conforme mostrado na Figura 85.

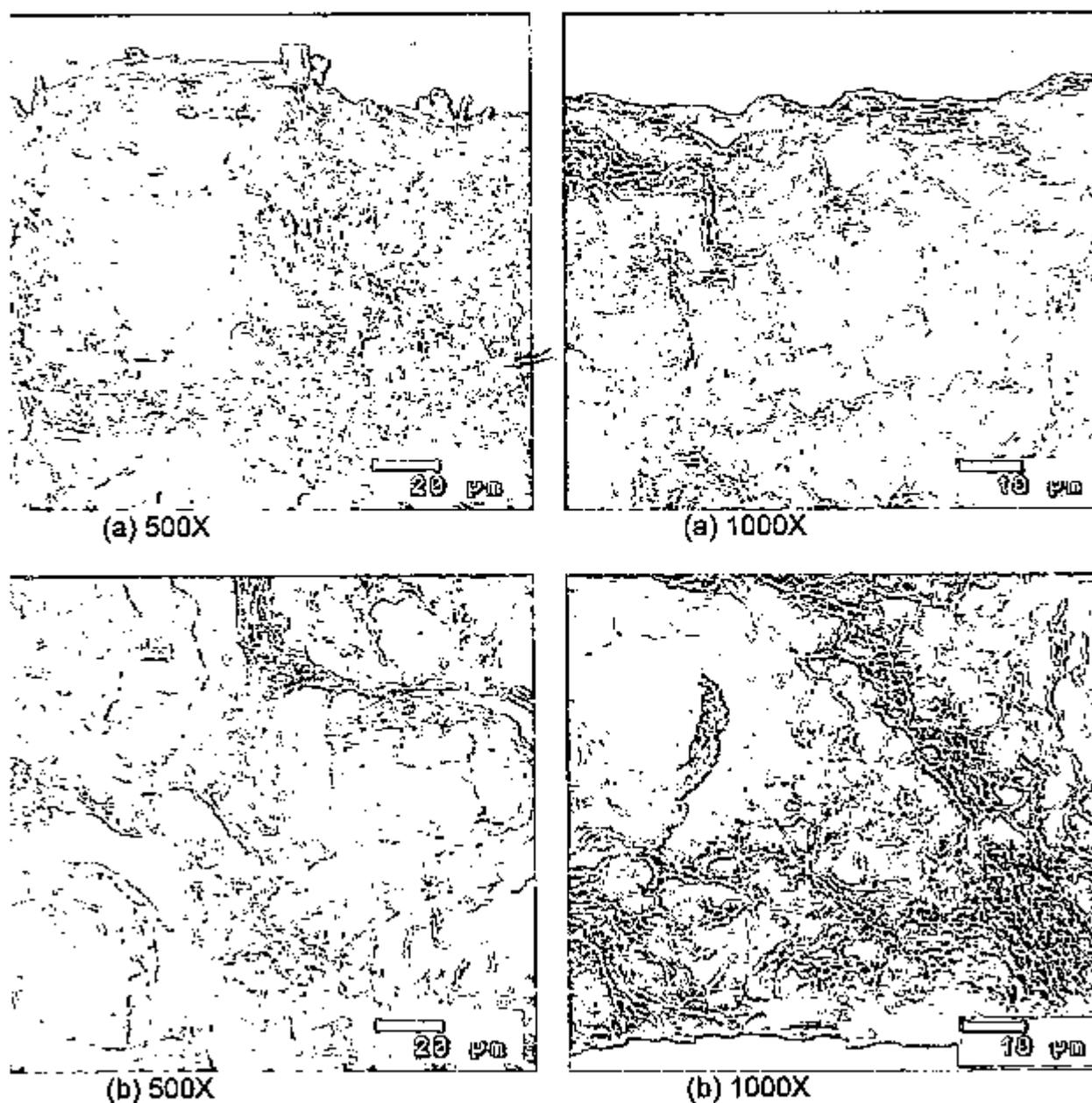


FIGURA 85- Face de fratura típica dos corpos de provas austemperados a 385 °C. (a) austenitizado a 900 °C. (b) austenitizado a 960 °C.

Tratamento de têmpera e revenimento:

- Austenitização a 900 °C:

Nesta condição de tratamento térmico foi maior a incidência de mecanismo de fratura dúctil com maior valor de energia absorvida (44,5 Joule). Nos corpos de provas revenidos a 425 °C foram observados a presença de mecanismo de fratura quasi clivagem, clivagem e alvéolos, conforme verificado na Figura 86.

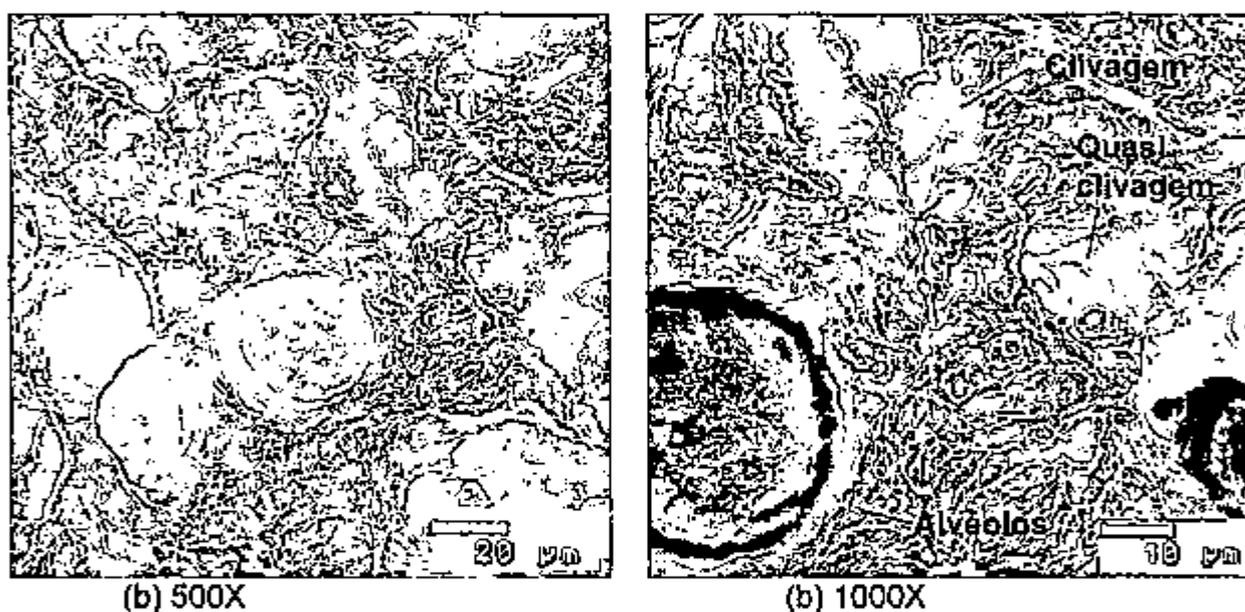


FIGURA 86- Face de fratura típica dos corpos de provas temperados e revenidos, austenitizados a 900 °C e revenidos a 425 °C.

Mecanismo de fratura intergranular foi observado para as temperaturas de revenimento em torno de 500°C, reduzindo os valores de energia absorvida após ensaio de impacto. O caráter intergranular no mecanismo de fratura dos corpos de provas revenidos a temperatura de 515 °C é mostrado na Figura 87.



FIGURA 87- Face de fratura típica dos corpos de provas temperados e revenidos, austenitizados a 900 °C e revenidos a 515 °C. 1000X.

Conforme observado na Figura anterior, a presença de regiões de fratura intergranular estava correlacionada com as inclusões de óxido de magnésio, enxofre e cálcio e a presença de cério, cujo espectro de EDS é apresentado na Figura 88. Estas inclusões foram formadas no último líquido a solidificar nos espaços inter-dentríticos.

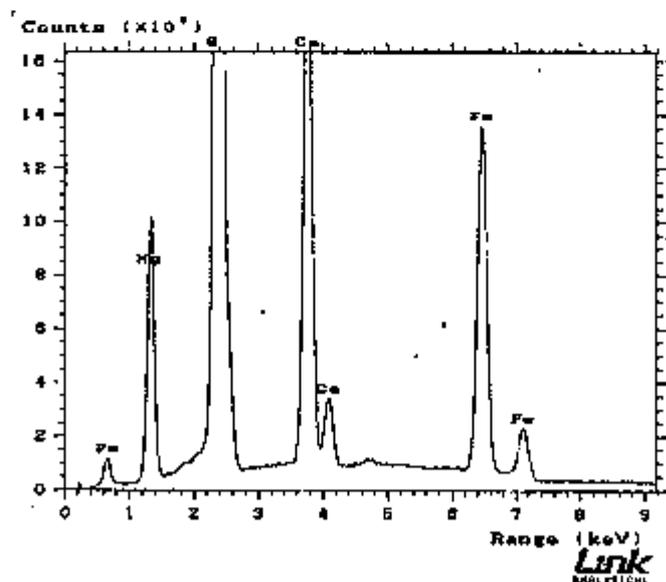


FIGURA 88- Espectro de EDS na superfície de fratura dos corpos de provas temperados e revenidos, austenitizados a 900 °C e revenidos 515 °C (ver região indicada na Figura 87).

- Austenitização a 960 °C:

A Figura 89 mostra a superfície da face de fratura de corpos de provas revenidos a 520 °C, onde foram obtidos valores de 42,6 Joule de energia absorvida, sendo observada a presença de mecanismo de fratura quasi clivagem, clivagem e alvéolos.

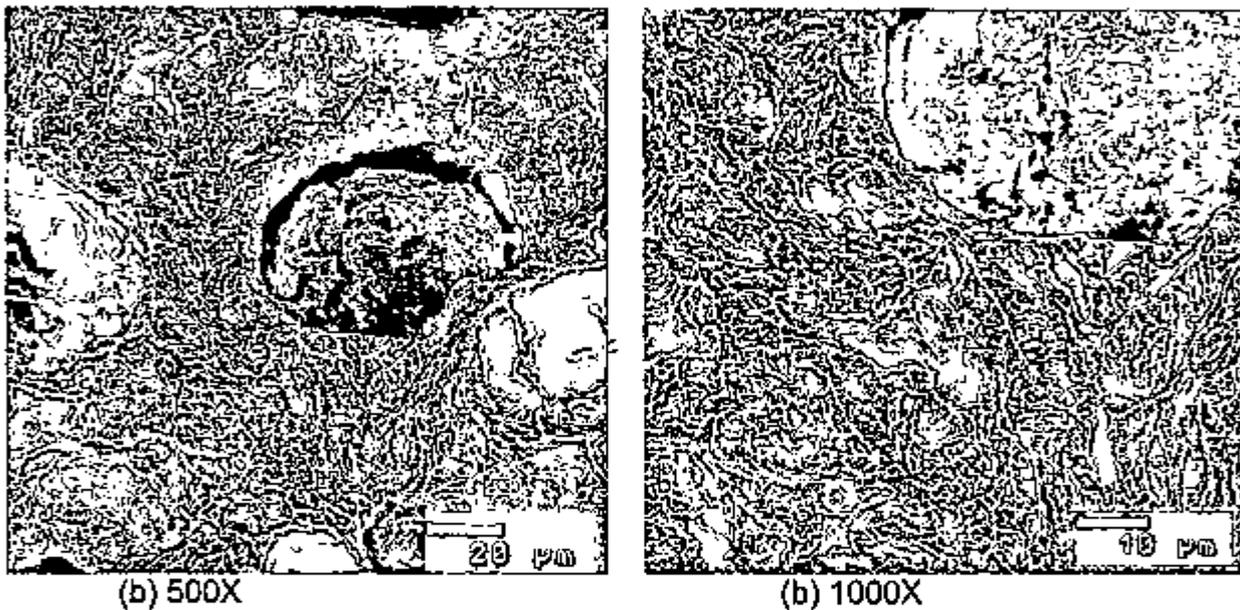
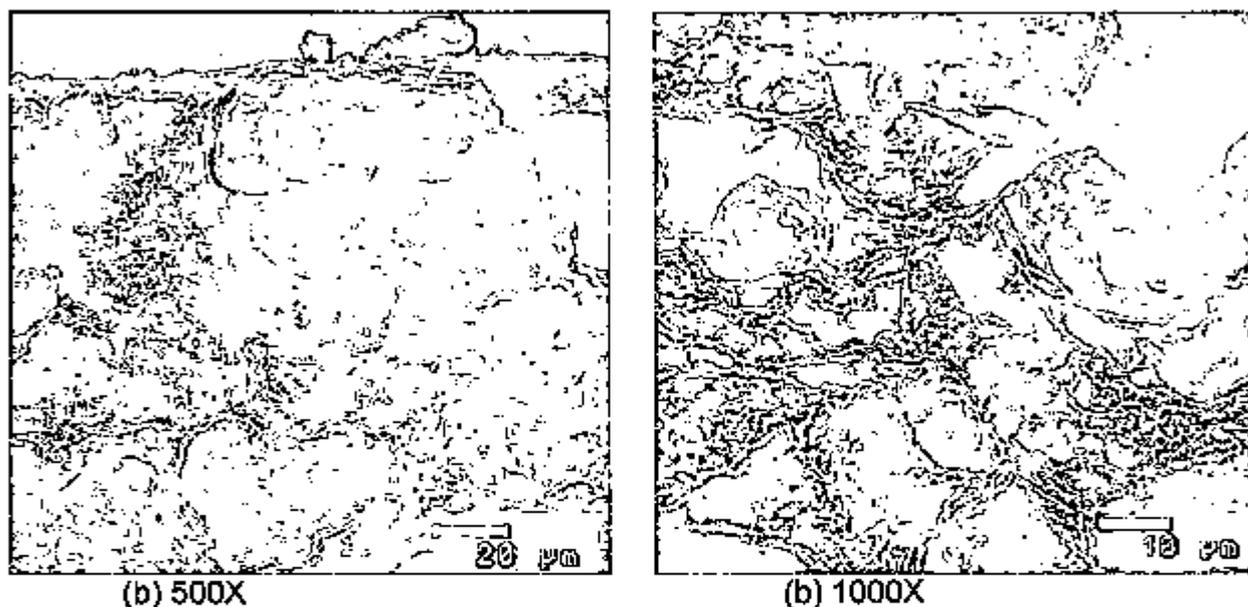


FIGURA 89- Face de fratura típica dos corpos de provas temperados e revenidos, austenitizados a 960 °C e revenidos a 520 °C.

As Figuras 90 e 91 são referentes aos corpos de provas revenidos a 415 e 515°C respectivamente, onde foram verificadas a fragilização do revenido com ocorrência de regiões de fraturas intergranulares e 36 Joule de energia absorvida.

Nesta temperatura de austenitização a fragilização do revenido ocorreu em temperaturas de revenimento inferiores quando comparados aos corpos de provas austenitizados a 900 °C. Este fato se relaciona com a

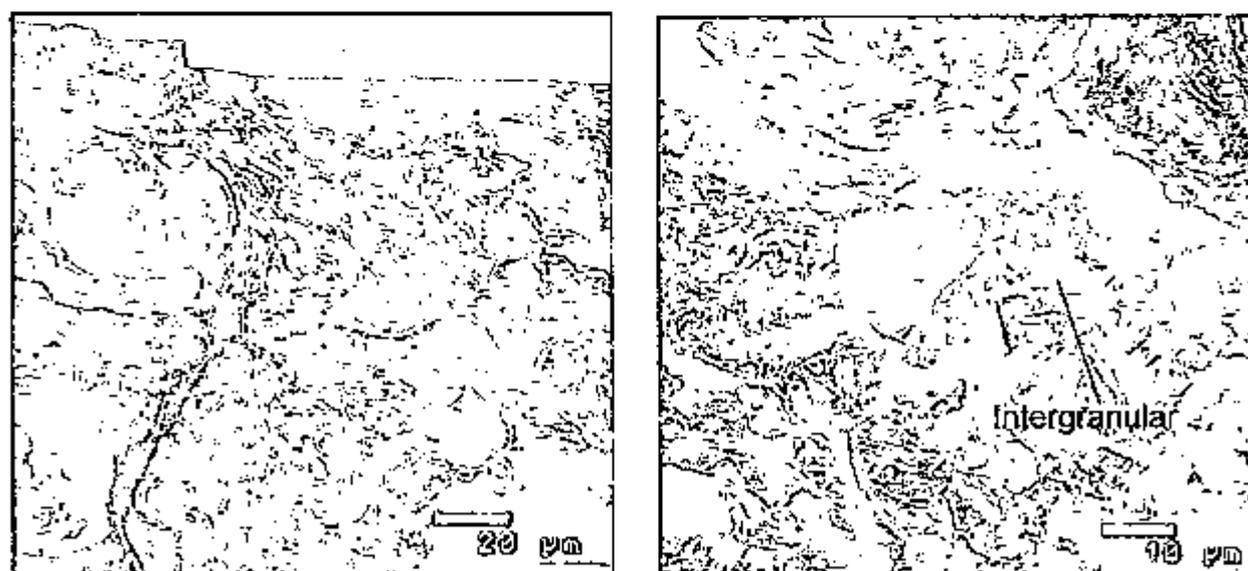
maior difusão de impurezas para os contornos de grãos, em decorrência da elevação da temperatura de austenitização, conduzindo a maiores fragilizações do revenido, o que está condizente com os resultados obtidos por Barnes (31) e Briant e Banerji (36).



(a) 500X

(b) 1000X

FIGURA 90- Face de fratura típica dos corpos de provas temperados e revenidos, austenitizados a 960 °C e revenidos a 415 °C.



(a) 500X

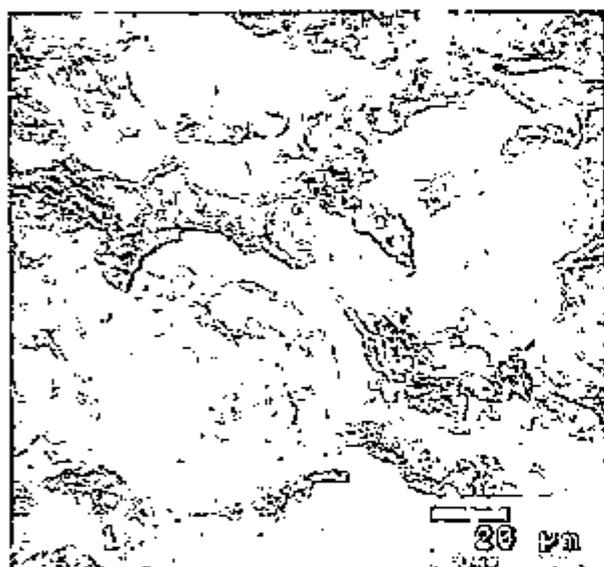
(b) 1000X

FIGURA 91- Face de fratura típica dos corpos de provas temperados e revenidos, austenitizados a 960 °C e revenidos a 515 °C.

8.6.2 FRACTOGRAFIA APÓS ENSAIO DE IMPACTO DA ETAPA 2

Tratamento de austêmpera seguido pela aplicação de nitretação:

As condições de tratamentos de austêmpera apresentaram mecanismo de fratura típico de quasi clivagem, o que deve estar relacionado com a decomposição da austenita estabilizada em ferrita e cementita, conforme sugerido por Dorazil (67). A Figura 92 mostra comparativos fractográficos das quatro condições de austêmpera.



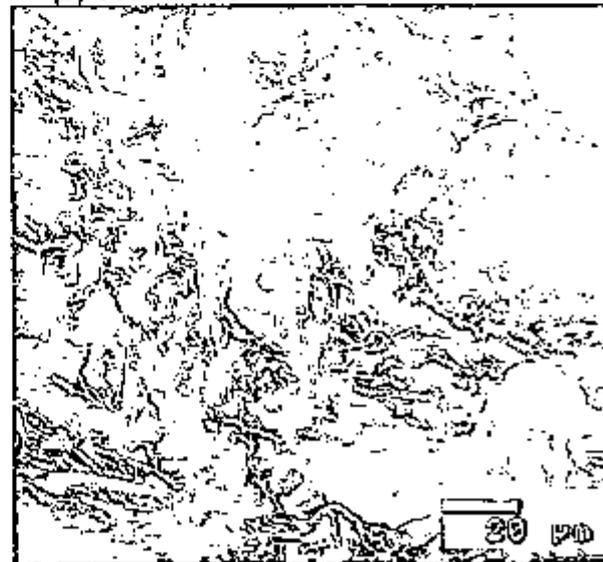
(a) 900 °C / 300 °C.



(b) 900 °C / 385 °C.



(c) 960 °C / 300 °C.



(d) 960 °C / 385 °C.

FIGURA 92- Face de Fratura típica dos corpos de provas austemperados após aplicação de nitretação. 500X.

A Figura 93 apresenta os aspectos fractográficos na região próxima a camada nitretada para as quatro condições de tratamentos térmicos. Foi verificada a presença da camada branca formada pelo processo de nitretação, cuja superfície de fratura tem aspecto diferenciado em relação da matriz, com forma lisa e porosa e isenta de trincas na interseção com a matriz.

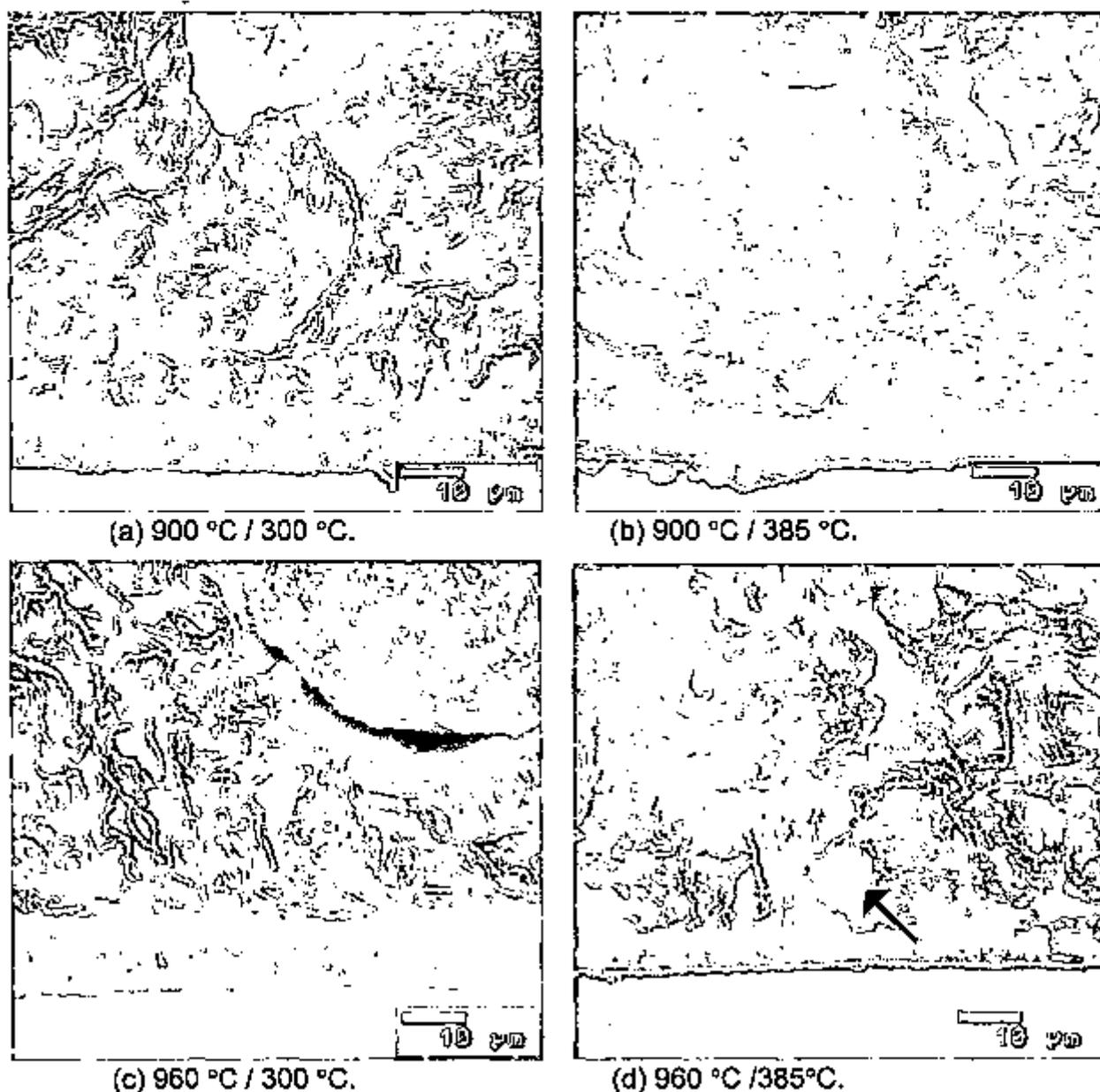


FIGURA 93- Regiões referentes ao início das trincas que originaram as fraturas dos corpos de provas nitretados após as quatro condições de tratamento de austêmpera. 1000X.

A foto "a" da Figura 93 é referente a superfície da face de fratura dos corpos de provas com os maiores valores de energia absorvida, tendo sido austenitizados a 900 °C e austemperados a 300 °C. Nestes corpos de provas foi observada uma matriz refinada resultante da decomposição das plaquetas de martensita durante a aplicação de nitretação.

A foto "d" da Figura 93 é referente aos corpos de provas obtidos nas temperaturas de tratamento de austêmpera de 960 °C e 385°C. Estes corpos de provas obtiveram os menores valores de energia absorvida. São observadas grandes ilhas formadas pela decomposição da austenita estabilizada em ferrita e cementita, conforme indicada pela seta.



Tratamento de têmpera e revenimento:

As Figuras 94 e 95 apresentam a fractografia no núcleo de corpos de provas submetidos as duas temperaturas de austenitização, são observados mecanismo de fratura dúctil com a presença de alvéolos.

As regiões de início e final de fratura, conforme mostradas nas Figuras 96, 97 e 98, apresentaram mecanismo de fratura constituído por quasi clivagem nos locais próximos da camada branca, passando para alvéolos no núcleo.

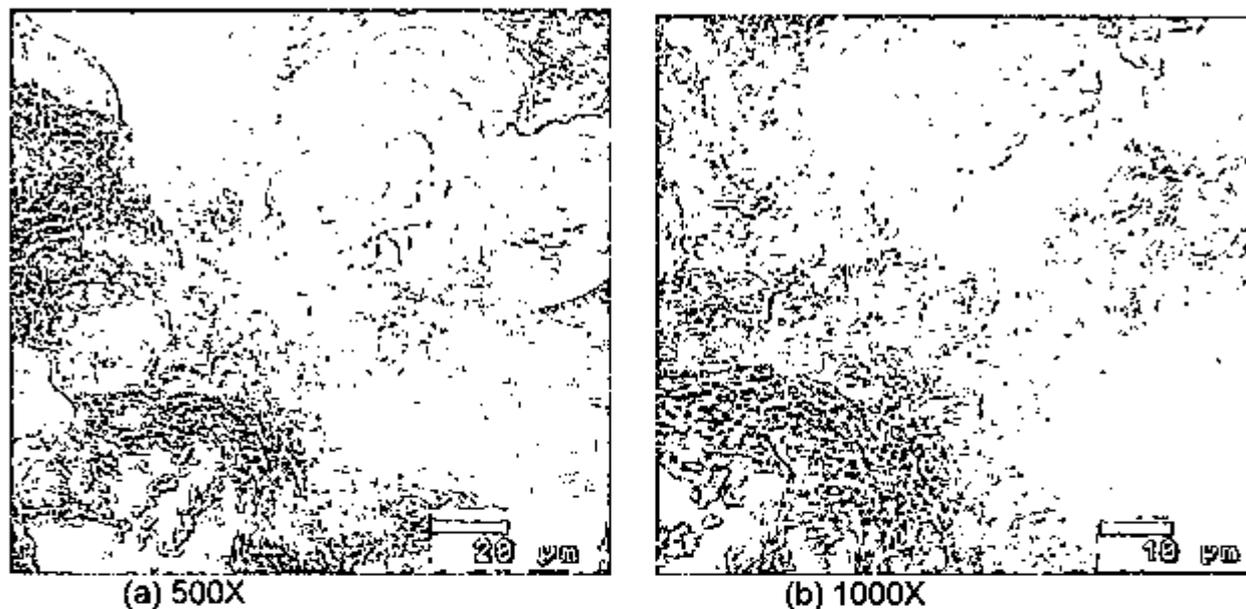


FIGURA 94- Face de fratura típica dos corpos de provas na região do núcleo, após tratamento térmico de têmpera e revenimento da Etapa 2. Temperatura de austenitização de 900 °C e martêmpera de 160 °C.

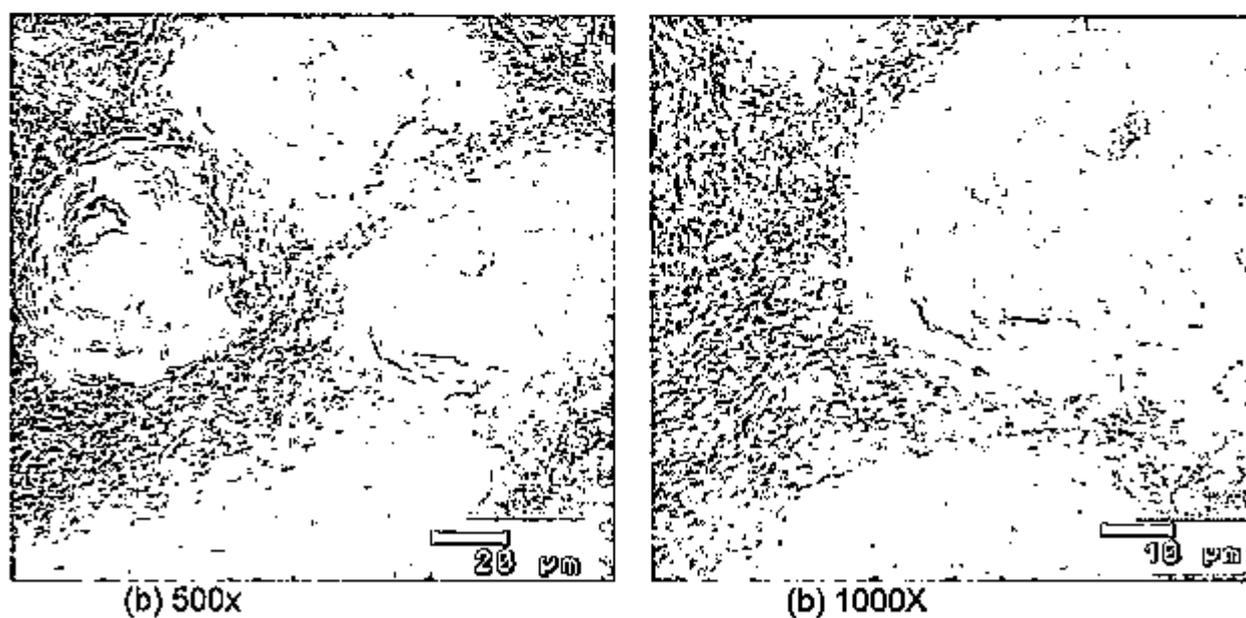


FIGURA 95- Face de fratura típica dos corpos de provas na região do núcleo, após tratamento térmico de têmpera e revenimento da Etapa 2. Temperatura de austenitização de 960 °C e martêmpera de 160 °C.

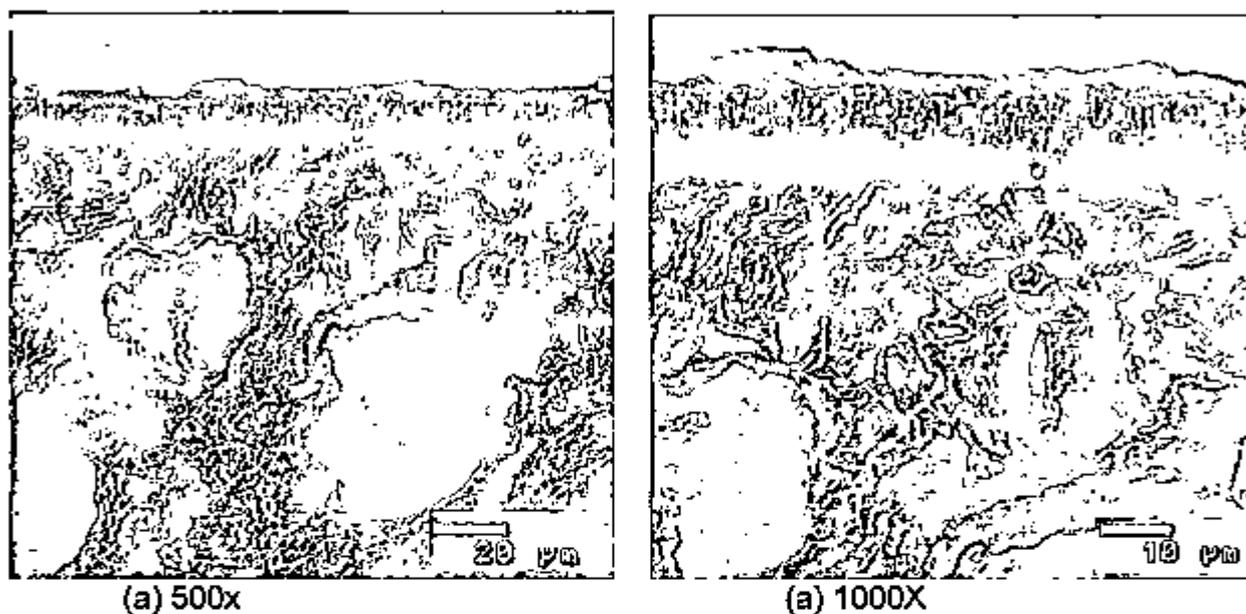


FIGURA 96- Face de fratura típica dos corpos de provas na região de início da trinca, após tratamento térmico de têmpera e revenimento da Etapa 2. Temperatura de austenitização de 960 °C e martêmpera de 160 °C.

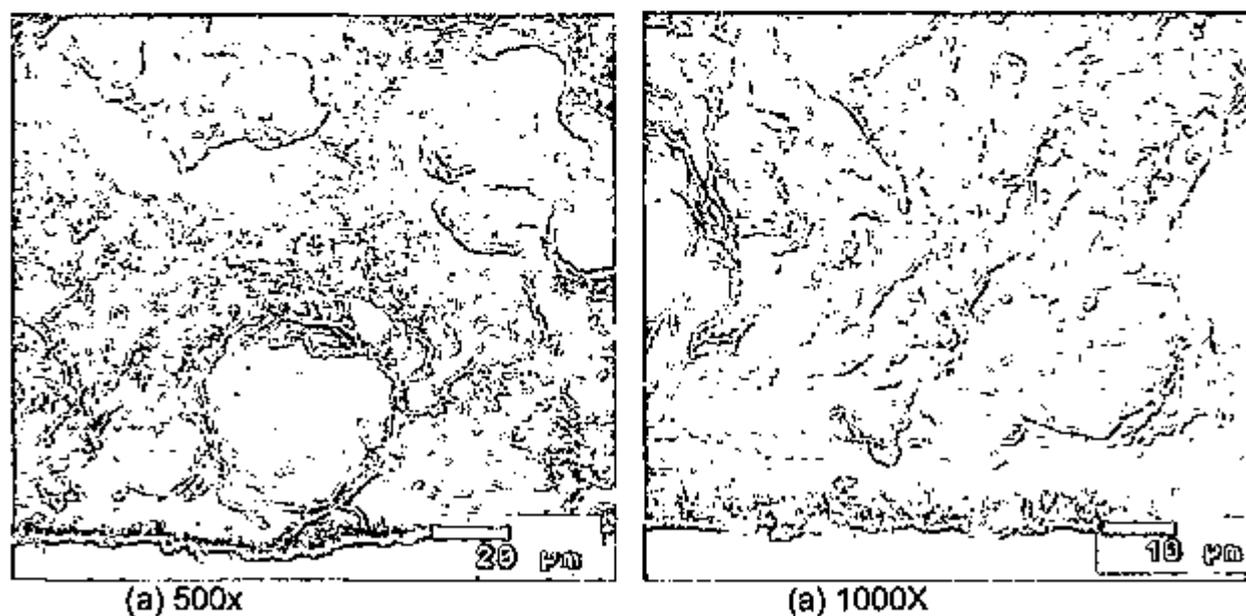


FIGURA 97- Face de fratura típica dos corpos de provas na região de início da trinca, após tratamento térmico de têmpera e revenimento da Etapa 2. Temperatura de austenitização de 960 °C e martêmpera de 160 °C.

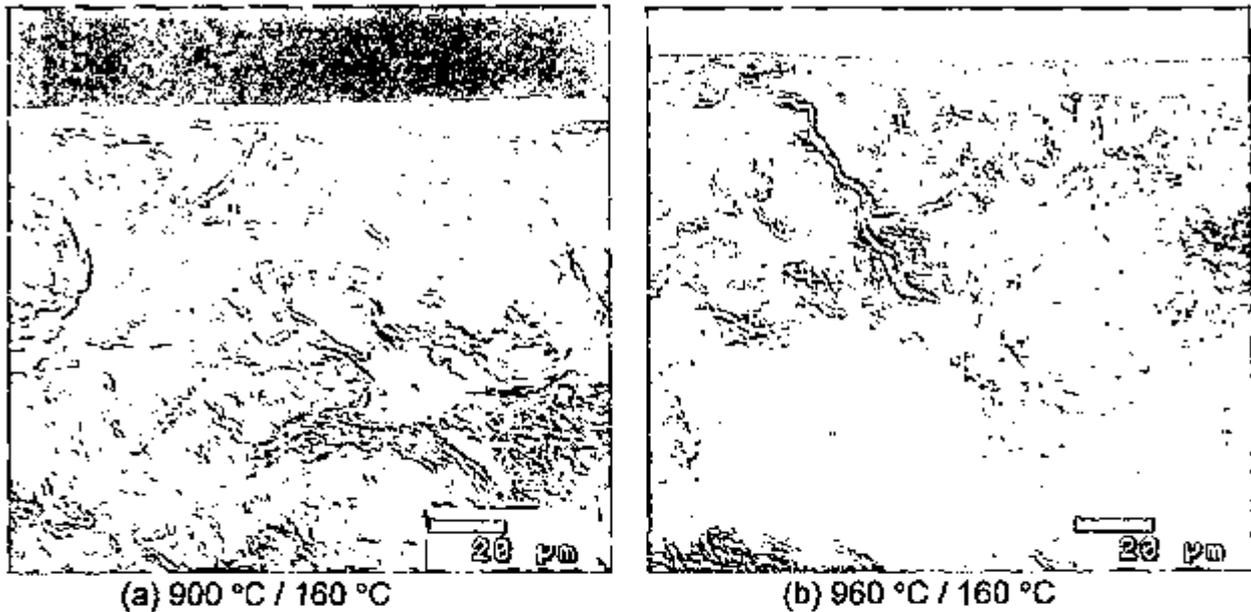


FIGURA 98- Face de fratura típica dos corpos de provas na região final da trinca, após tratamento térmico de têmpera e revenimento da Etapa 2. 500x

8.6.3 FRACTOGRAFIA APÓS ENSAIO DE IMPACTO DA ETAPA 3

Tratamento de austêmpera seguido do ciclo de 2 horas a 570 °C:

A Figura 99 mostra na região onde iniciou a trinca de fratura as características típicas das quatro condições de tratamentos térmicos de austêmpera seguido de simulação de nitretação a 570 °C. Os núcleos e as superfícies apresentaram características de fratura com quasi clivagem.

O tratamento de austêmpera efetuado a temperatura de 385 °C com austenitização a 900 °C, foi o que promoveu maiores valores de energia absorvida e os corpos de provas que obtiveram menores valores foram os austemperados a 300 °C e austenitizados a 960 °C.

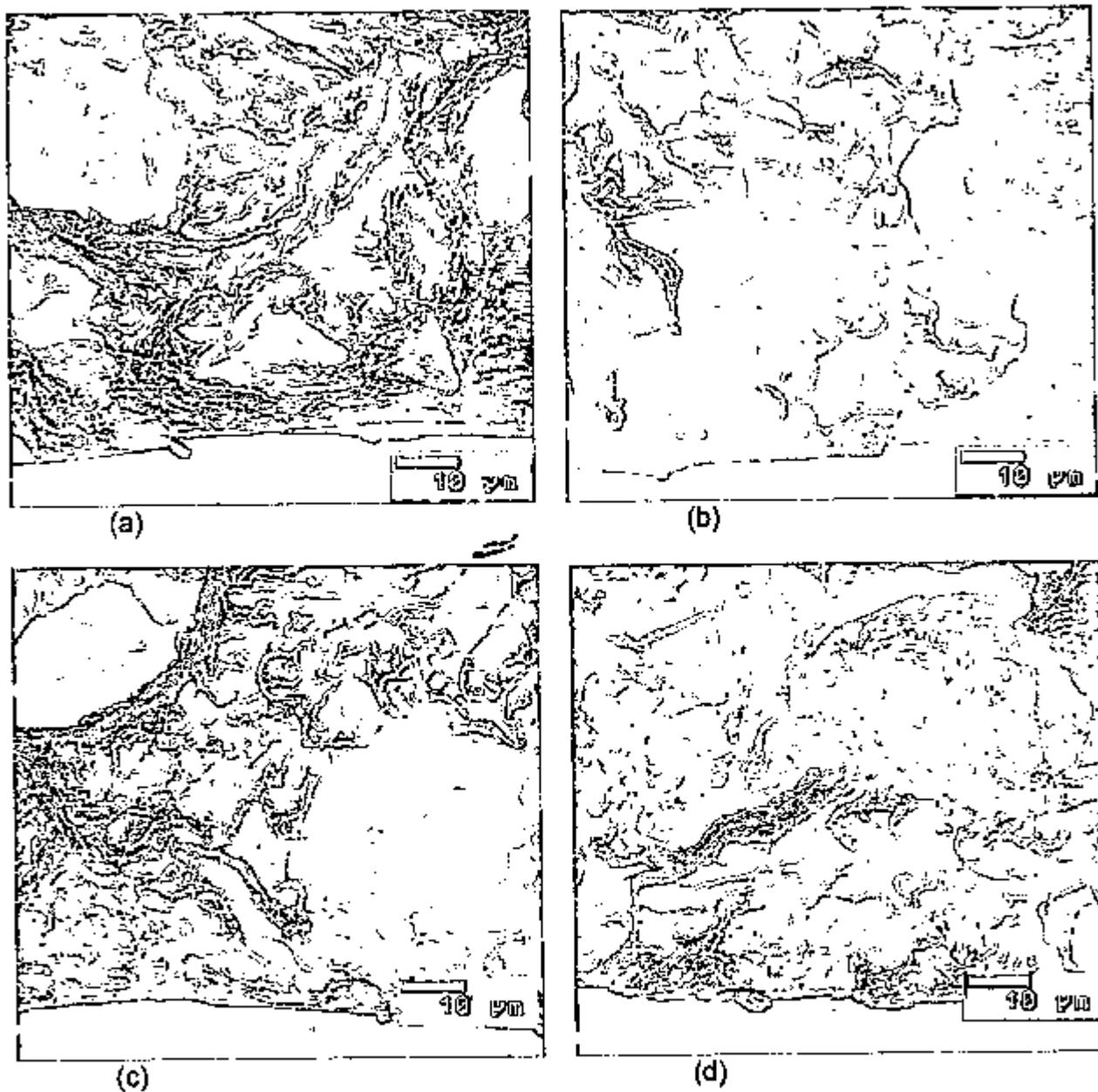
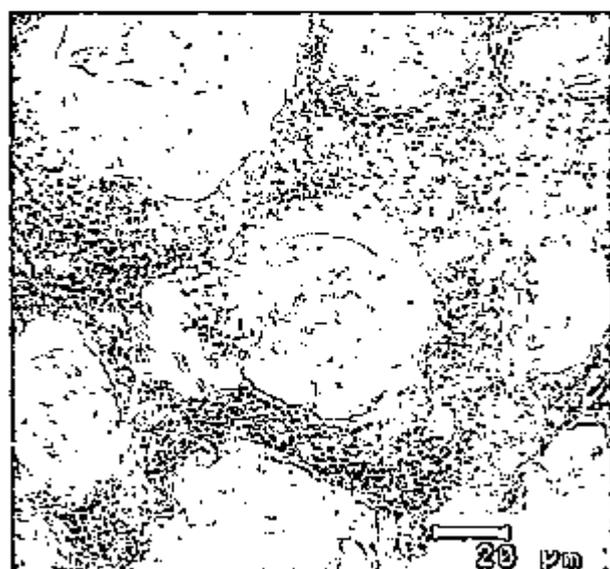


FIGURA 99- Quatro regiões de início das trincas que originaram as fraturas dos corpos de provas da Etapa 3, após os tratamentos de austêmpera. 1000X. (a) 900 °C / 300 °C. (b) 900 °C / 385 °C. (c) 960 °C / 300 °C. (d) 960 °C / 385 °C.

Tratamento de têmpera e revenimento seguido do ciclo de 2 horas a 570 °C:

As Figuras 100 e 101 mostram as faces de fraturas com a presença de alvéolos no núcleo e na superfície, obtidos nos corpos de provas referentes aos tratamentos térmicos de têmpera e revenimento efetuados nas temperaturas de austenitização de 900 °C e 960 °C.

A variação da temperatura de austenitização de 900 °C para 960 °C, mostrou não influenciar os valores de energia absorvida e nem tão pouco o mecanismo de fratura dos corpos de provas temperados e revenidos.



(a) 500x, núcleo



(b) 1000X, superfície

FIGURA 100- Face de fratura típica dos corpos de provas austenitizados a 900°C e martemperados a 160°C, seguidos de simulação da temperatura e tempo de nitretação, Etapa 3.

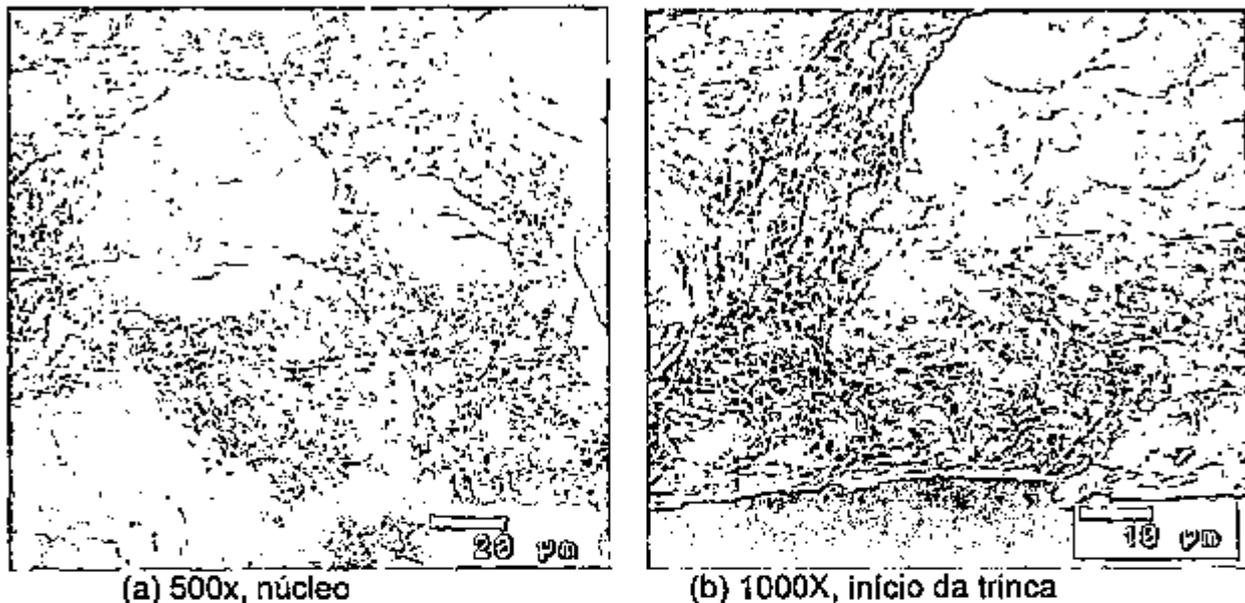


FIGURA 101- Face de fratura típica dos corpos de provas austenitizados a 960 °C e martemperados a 160 °C, seguidos de simulação da temperatura e tempo de nitretação, Etapa 3.

9 DISCUSSÃO GERAL DOS RESULTADOS

Etapa 1:

Nesta etapa buscou-se compatibilizar os valores de dureza entre os fofo nodulares austemperados e temperados e revenidos.

Os corpos de provas austemperados na temperatura de 385 °C apresentaram as menores durezas, com valor próximo a 26 HRC em função da maior quantidade de austenita estabilizada, cuja dureza é inferior em relação aos outros microconstituintes de estrutura.

Valores de dureza da ordem de 40 HRC foram obtidos para a bainita inferior após a temperatura de austêmpera de 300 °C. Nestes casos os corpos de provas apresentaram menor quantidade de austenita estabilizada e a presença de pequena quantidade de martensita. Esta martensita formada no

resfriamento durante o estágio 2 da austêmpera, é atribuída à desestabilização das ilhas remanescentes de austenita pela precipitação de carbonetos. A remoção do carbono em solução e de outros elementos de liga que estabilizavam a austenita, promoveu a elevação do Ms para temperaturas acima da ambiente, permitindo que parte da austenita fosse transformada em martensita nas últimas etapas da austêmpera.

A variação da temperatura de austenitização de 900 para 960 °C, promoveu pouco efeito no que se refere aos valores de dureza para os corpos de provas austemperados. A pequena redução da dureza com o aumento da temperatura de austenitização estava relacionada com a obtenção de maior quantidade de austenita estabilizada devido a maior quantidade de carbono na austenita. O aumento de carbono na austenita é também influenciado pelo tempo de austenitização, assim tempos menores são compensados por temperaturas maiores.

Nas amostras temperadas e revenidas, a dureza estava relacionada com o teor de carbono que entrou em solução na austenitização. Temperaturas de austenitização superiores correspondem a um maior teor de carbono em solução no campo da γ . Esse acréscimo da porcentagem de carbono em solução reduz a temperatura de início e final da transformação martensítica, resultando na presença de austenita retida. Este fato pode em parte explicar a pequena variação de dureza ocorrida após têmpera para as temperaturas de 900 e 960 °C. Esta diferença foi notada devido a conseqüente redução na temperatura de revenimento visando obter a mesma dureza em

corpos de provas austenitizados a temperaturas superiores.

O aumento da temperatura de revenimento promoveu a redução da dureza continuamente, em função das reações de estado sólido, como por exemplo a expulsão do carbono durante o ciclo de revenimento, conforme concluído por Barnes (31).

A energia absorvida no ensaio de impacto foi influenciada pela matriz do ferro fundido. Os fofos nodulares austemperados apresentaram via de regra, maior energia absorvida em relação aos temperados e revenidos, em função da presença da austenita estabilizada, cujo efeito em melhorar a tenacidade parece sofrer inversão aos 29%, conforme resultados deste estudo em concordância ao trabalho de Aranbaza (71), apesar deste último ter-se utilizado de outra técnica para determinar a tenacidade, qual seja, o K_{Ic} .

O aumento da quantidade de austenita estabilizada está relacionado com o aumento da temperatura de austêmpera, a qual promove a redução do potencial termodinâmico para nucleação da ferrita bainítica e maior estabilização da austenita, conforme concluído por Guilemany (63). Desta forma o aumento da temperatura de austenitização promoveu maior teor de carbono dentro da austenita a qual pode ter acelerado o início da transformação bainítica com maior taxa de transformação, originando maior quantidade de austenita estabilizada.

Comparando-se os anteriores com os ferros fundidos nodulares temperados e revenidos como já citados anteriormente, os valores de energia absorvida foram extremamente superiores até para as menores quantidades de austenita estabilizada, equivalentes a valores de 5% encontrados nos corpos

de provas austemperados nas temperaturas de 900 / 300 °C, contribuindo com a elevação do valor de tenacidade.

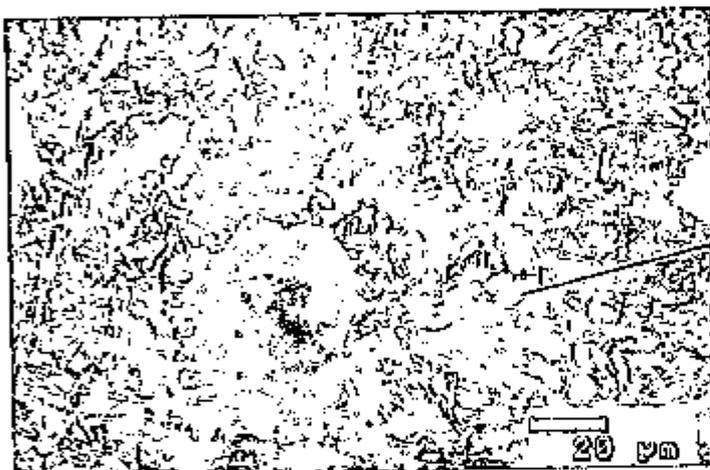
A Figura 102 mostra as diferenças microestruturais marcantes dos corpos de provas austemperados e temperados e revenidos juntamente com os valores de energia absorvida encontrados para cada condição de tratamento. Na "Foto a" a quantidade de martensita foi maior e a austenita estabilizada menor com dureza da matriz de 40,0 HRC, promovendo menores valores de energia absorvida nos tratamentos de austêmperas. Este fato estava principalmente associado com a quantidade de martensita presente juntamente com a elevada dureza da matriz. A "Foto b", é referente ao maior valor de energia absorvida, provavelmente em função do elevado teor de austenita estabilizada de 21% e praticamente isenta de martensita com dureza da matriz de 29,0 HRC. A "Foto C" representa a microestrutura típica encontrada nos tratamentos de têmpera e revenimento, é evidente a presença da fase martensita revenida, a qual associada com a dureza da matriz de 40,0 HRC obtiveram os baixos valores de energia absorvida.



martensita

(a) 74 Joule, 40,0 HRC

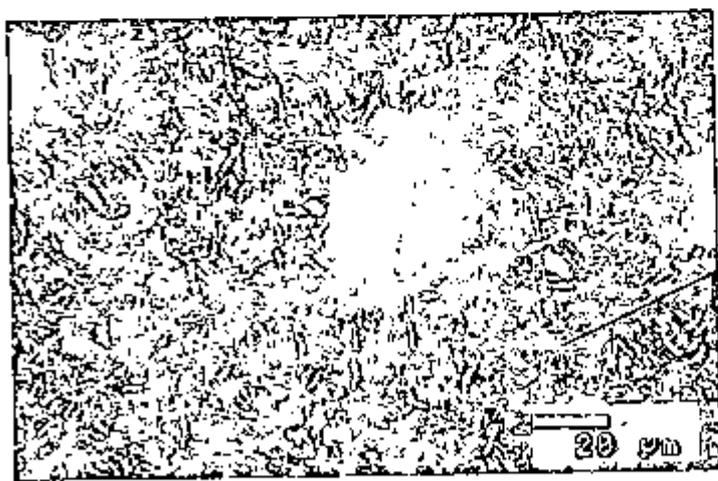
900 / 300 °C, bainita inferior



Ilha de austenita estabilizada

(b) 144 Joule, 29,0 HRC

900 / 385 °C, bainita superior



Martensita revenida

(c) 45 Joule; 40,0 HRC

900 / 160 °C - rev. 425 °C

FIGURA 102- Comparativo da microestrutura entre os austemperados com bainita superior e inferior contra os temperados e revenidos. 500X

As fractografias dos ferros fundidos nodulares austemperados apresentaram maiores quantidades de alvéolos na fratura em relação aos temperados e revenidos, indicando ter uma fratura mais dúctil. Este mecanismo de fratura é típico quando fases como a ferrita e ou austenita estão presentes. Na medida em que aumentava a quantidade de austenita estabilizada nos corpos de provas a quantidade de alvéolos também crescia.

Na austêmpera realizada nas temperaturas de 900 e 300 °C, a quantidade de martensita obtida foi superior. A presença de facetas intergranulares pode ter sido conseqüência da existência da maior quantidade de martensita, principalmente nos contornos intercelulares onde os teores de elementos de ligas são superiores devido a segregação decorrente da solidificação, causando o aumento da temperabilidade nestas regiões, conforme mostrado na foto e espectro EDS da Figura 103.

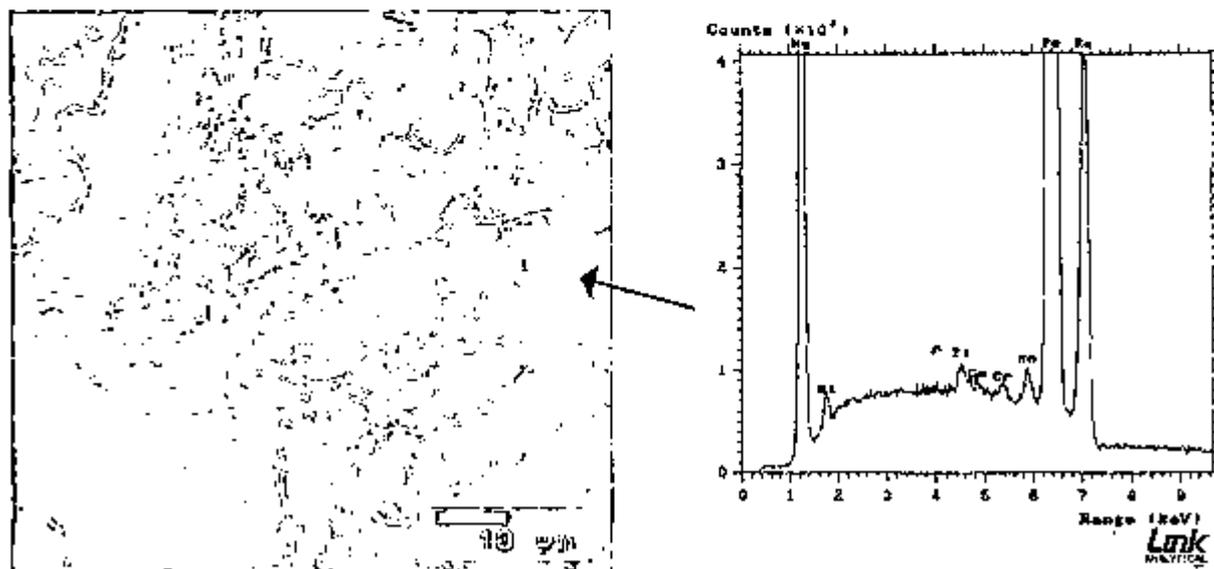


FIGURA 103- Fractografia de um corpo de prova austemperado no ciclo de 900 e 300 °C (1000x). É observado essencialmente alvéolos e nos contornos intercelulares algumas facetas intergranulares juntamente com os elementos de ligas mostrados no espectro EDS ao lado.

Nos corpos de provas temperados e revenidos foram observadas maiores quantidades de quasi clivagem, estando associadas à presença da martensita de médio teor de carbono. A Figura 104 compara os aspectos fractográficos dos corpos de provas austemperados e temperados e revenidos.

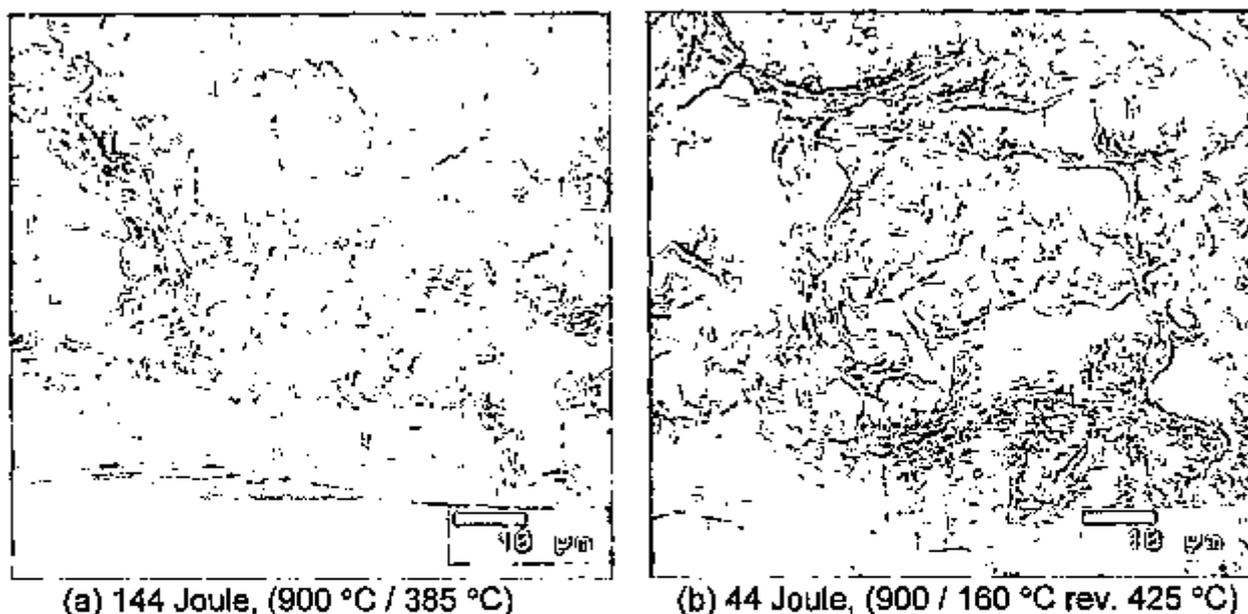


FIGURA 104- Comparativo fractográfico entre os austemperados de maior valor de energia absorvida, contra os temperados e revenidos. (a) predominância de alvéolos. (b) predominância de quasi clivagem. 1000X

Neste estudo a presença de regiões com fraturas intergranulares em corpos de provas temperados e revenidos ocorreu nas temperaturas de revenimento entre 420 a 515 °C e em ambas as austenitizações de 900 e 960 °C, diminuindo os valores de energia absorvida. Este fato pode ser explicado pela ocorrência de segregação de impurezas como o fósforo para os contornos dos grão, durante o ciclo de revenimento (29). Entretanto, para a temperatura de revenimento de 520 °C os valores de energia absorvida tenderam a aumentar, reduzindo o efeito fragilizante das impurezas associadas ainda com uma menor dureza da matriz.

Etapa 2 e 3 - Nitretação e simulação do ciclo de nitretação:

A aplicação de nitretação reduziu significativamente os valores de energia absorvida obtidos para os tratamentos térmicos da Etapa 1. A vantagem dos ferros fundidos austemperados sobre os temperados e revenidos tornou-se imperceptível, conduzindo os últimos a valores equivalentes ou superiores. Apenas o ciclo de austêmpera de 900 / 300 °C, obteve valores ligeiramente superiores aos temperados e revenidos.

Os valores de energia absorvida obtidos nos corpos de provas tratados nos ciclos de austêmpera, decresceram continuamente a partir da decomposição de maiores porções de austenita estabilizada em ferrita e cementita, que são fases equivalentes as obtidas após decomposição da martensita durante revenimento à altas temperaturas. Desta forma, matrizes com menores quantidades de austenita estabilizada, como as promovidas nos ciclos de tratamento térmico de 900 e 300 °C obtiveram-se os maiores valores de energia absorvida, provavelmente pela menor quantidade de decomposição da austenita em ferrita e carbonetos.

A Figura 105 mostra as semelhanças microestruturais entre corpos de provas austemperados e temperados e revenidos. A decomposição da martensita em corpos de provas temperados e revenidos normalmente promove uma microestrutura constituída de plaquetas menores e menos definida de martensita revenida, principalmente quando a austenitização é efetuada em baixa temperatura como utilizada de 900 °C.

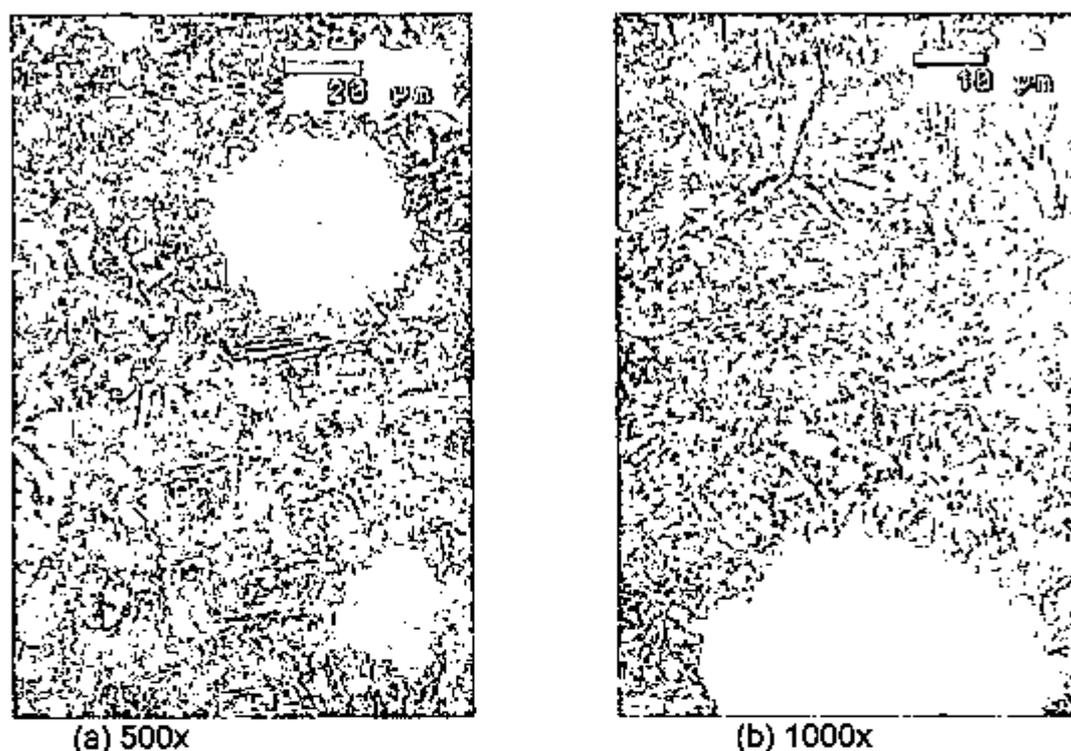


FIGURA 105- Comparativo das microestruturas dos corpos de provas austemperados e temperados e revenidos, após processo de nitretação. (a) 900 °C / 160 °C / 420 °C, nitretação. (b) 900 °C / 385 °C, nitretação. Nital.

O exame fractográfico dos corpos de provas temperados e revenidos e austemperados submetidos ao processo de nitretação indicou a predominância de quasi clivagem para os austemperados e fratura plástica nos temperados e revenidos com maior quantidade de quasi clivagem nas proximidades da superfície destes, conforme Figura 106. É importante lembrar que os fofos nodulares austemperados sem a aplicação de nitretação apresentaram mecanismo de fratura alveolar e após a decomposição da austenita estabilizada durante a temperatura de 570 °C uma mudança do mecanismo de fratura, com predominância de quasi clivagem.

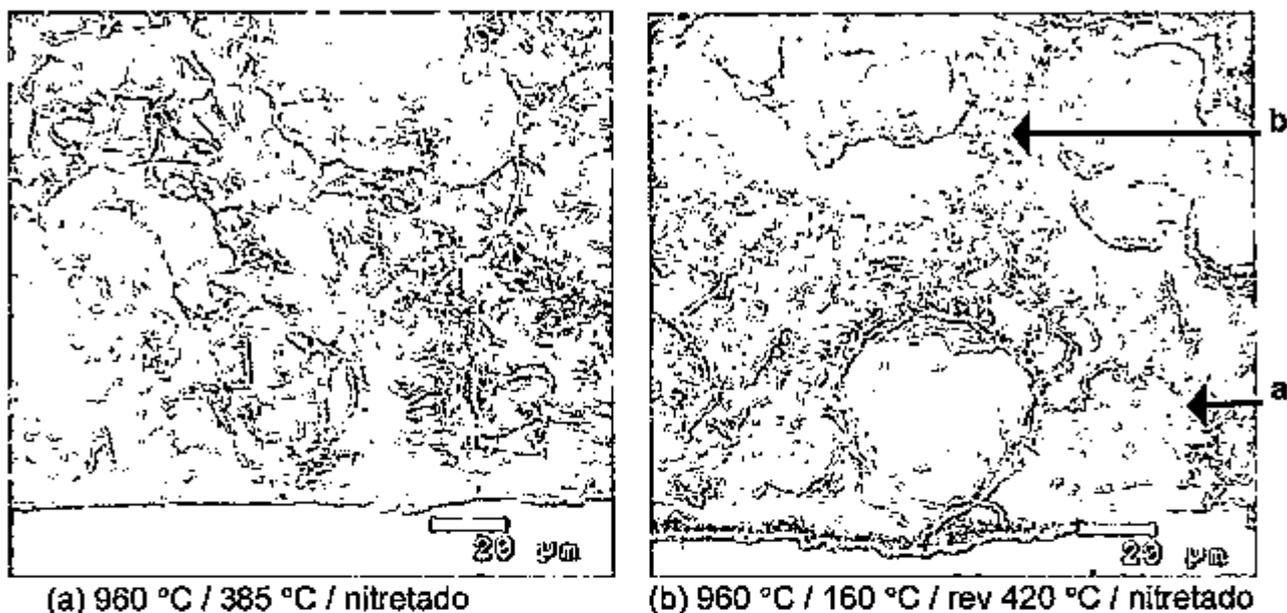


FIGURA 106- Comparativo fractográfico entre os austemperados e os temperados e revenidos. 500X. Ponto a = quasi clivagem, ponto b = alvéolos.

Os valores de energia absorvida dos corpos de provas apenas submetidos à temperatura de nitretação (Etapa 3), foram muito superior aos dos nitretados, da ordem de duas vezes. Tal fato deve estar associado a elevada dureza da camada nitretada, impedindo a deformação plástica a qual tem maior influência no valor de energia absorvida.

Os fofos nodulares temperados e revenidos não mostraram diferenças nos resultados de energia absorvida em relação a temperatura de austenitização, tanto para as Etapas 2 ou 3, mostrando haver pouca influência desta variável nesta propriedade.

Em função da elevada dureza de camada nitretada, ocorreu uma mudança do mecanismo de fratura dos corpos de provas temperados e revenidos da Etapa 3 em comparação com os da Etapa 2, isto é, na Etapa 3 foi

observado mecanismo de fratura no núcleo e superfície totalmente constituída de alvéolos e enquanto os referentes a Etapa 2 apresentaram quasi clivagem na superfície e alvéolos no núcleo, conforme mostrado na Figura 107.

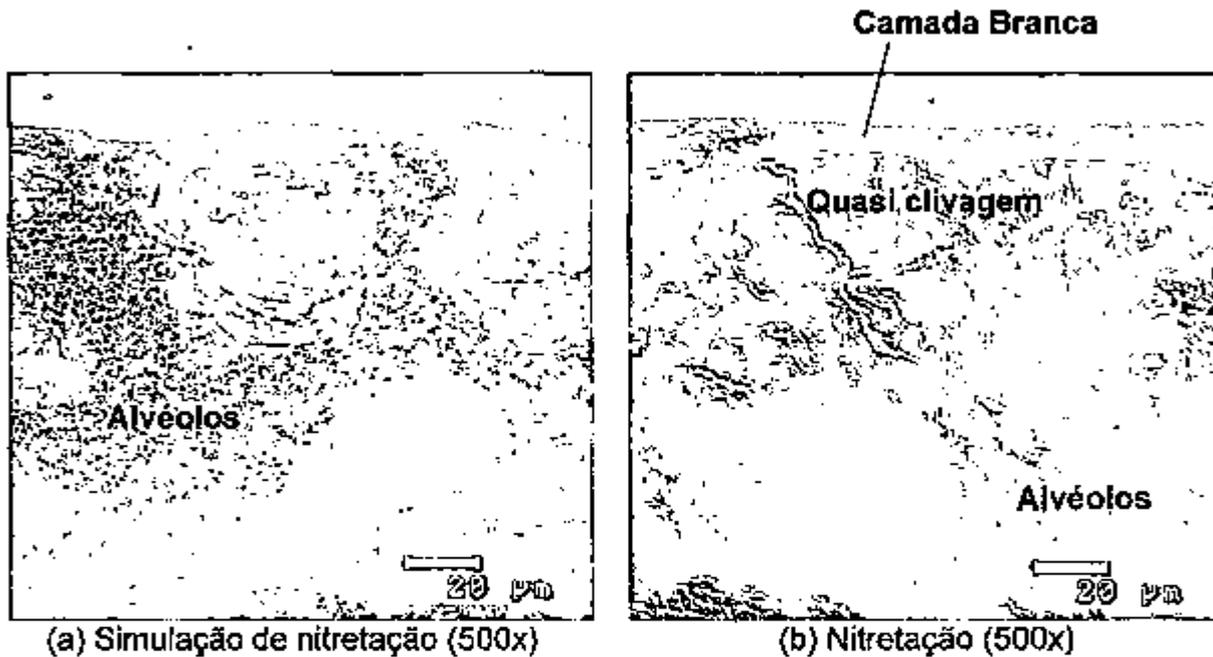


FIGURA 107- Face de fratura típica dos corpos de provas temperados e revenidos após a simulação da temperatura de nitretação e aplicação da nitretação. (a) Superfície e núcleo constituído de alvéolos. (b) Nitretado, próximo a superfície mecanismo de fratura constituído de quasi clivagem e núcleo por alvéolos .

10 CONCLUSÕES

Para as condições experimentais empregadas neste trabalho, pode-se concluir os seguintes itens:

Etapa 1 - Austêmpera e têmpera e revenimento

1. O valor de dureza obtido nos ferros fundidos nodulares temperados e revenidos, diminuem em função do aumento da temperatura de revenimento.

2. A dureza da matriz bainítica diminui com a elevação da temperatura do banho de austêmpera.

3. A porcentagem de austenita estabilizada aumenta em função da elevação da temperatura do banho de austêmpera.

4. A elevação da temperatura de austenitização aumenta a porcentagem de austenita estabilizada para as matrizes com bainita inferior e superior.

5. Os ferros fundidos nodulares austemperados apresentam valores expressivamente maiores de energia absorvida do que os temperados e revenidos para as temperaturas estudadas.

6. Matriz austemperada constituída de bainita superior, promove maior valor de energia absorvida do que matriz constituída de bainita inferior.

7. Maior valor de energia absorvida conseguida em corpos de provas austemperados com matriz constituída de bainita superior é obtida na temperatura de austenitização de 900 °C.

8. Mecanismo de fratura dos corpos de provas austemperados é do tipo predominante dúctil e dos temperados e revenidos nas temperaturas utilizadas neste estudo (Etapa 1), é do tipo predominante quasi clivagem e apresenta sinais de fratura intergranular.

Etapa 2 - Aplicação de Nitretação

1. A aplicação de nitretação reduz a energia absorvida dos corpos de provas temperados e revenidos e principalmente dos austemperados.

2. A energia absorvida obtida nos corpos de provas austemperados é menor do que a dos temperados e revenidos ao menos no caso utilizado de temperatura de austenitização de 900 °C e austêmpera de 300 °C.

3. A variação da temperatura de austenitização de 900 à 960 °C, não promove alteração de energia absorvida obtida nos corpos de provas temperados e revenidos.

4. A espessura da camada nitretada não apresenta variação entre as diferentes condições de tratamentos térmico.

5. A fase austenita estabilizada encontrada nos corpos de provas austemperados, não é observada metalograficamente* após a aplicação de nitretação.

6. Os corpos de provas temperados e revenidos após a aplicação de nitretação, apresentam mecanismo de fratura plástica no núcleo, já os austemperados por seu turno, quasi clivagem. Na região de difusão de nitretação, todos os tipos apresentam quasi clivagem.

7. A aplicação de nitretação em banhos de sais aumenta a rugosidade superficial de ferros fundidos nodulares austemperados e temperados e revenidos.

Etapa 3 - Simulação da Temperatura de Nitretação

1. As condições equivalentes à adotadas no processo de nitretação, reduz a energia absorvida dos corpos de provas temperados e revenidos e principalmente dos austemperados.

2. Na simulação do ciclo de nitretação sem o meio nitretante, obtém-se valor de energia absorvida superior ao obtido após aplicação de nitretação (Etapa 2).

3. O valor de energia absorvida dos corpos de provas austemperados é ligeiramente superior do que os temperados e revenidos.

4. A austenita estabilizada dos corpos de provas austemperados não é observada metalograficamente após a aplicação de nitretação.

5. Os corpos de provas temperados e revenidos apresentam mecanismo de fratura plástica e os austemperados quasi clivagem.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. FULLER, A. G.; SANTOS, A. B. S. Propriedades físicas e mecânicas de ferros fundidos com grafita compacta: *Anais do 50º CONGRESSO ANUAL DA ABM*, São Pedro, ago. 1995, p. 407-426.
2. BRAUN, H.; MAHNIG, F. Cast axle parts - economical and safe. *Report from the Research and Development of Georg Fischer Limited, Schaffhausen, Switzerland*, p. 1-12.
3. ALT, A; LUSTENBERGER, H.; TRAPP, H. G. A produção de ferro fundido de grafita esferoidal - mais conhecido como ferro fundido nodular - com magnésio metálico. *Artigo de informação da Georg Fischer Limited traduzido pela GMB*, p. 1-41, 1972.
4. SANTOS, A. B. S. Efeitos de elementos de liga na solidificação de Ferros Fundidos Cinzentos e Nodulares, *Fundição & Matérias Primas*, Jul/ago p. 15-27, 1994.
5. METALS HANDBOOK. *Properties and selection: irons and steel*. 9º ed., v.1, p.33 - 56.
6. DECROP, M. The relationship of silicon and phosphorus content to the impact strength of ductile iron. *International Cast Metal Journal*, p. 8-20, France, dec. 1979.
7. SINATORA, A.; VATAVUK, J.; GOLDENSTEIN, H.; ALBERTIN, E.; FUOCO, R. Contribuição para estudo da fratura frágil de ferros fundidos nodulares ferríticos. *Metalurgia - ABM*, v. 42, n. 339, p. 59-63, fev. 1986.
8. SINATORA, A.; VATAVUK, J.; GOLDENSTEIN, H.; ALBERTIN, E.; FUOCO, R. Efeito da morfologia e do número de partículas de grafita na fratura de ferros fundidos com matriz ferrítica. *Metalurgia - ABM*, v. 46, n. 386, jan. 1990, p. 66-70.
9. RICKARDS, P. J. Ductile and brittle fracture in ferritic nodular - graphite irons. *Journal of The Iron and Steel Institute*, marc. 1971, p. 76-80.
10. GUNDLACH, R. B.; JANOWAK, F. J. Austempered ductile iron combines strength with toughness and ductility. *Metal Progress*, v. 128, jul. 1985, p. 19-26.
11. ROSSI, F. S.; GUPTA, B. K. Austempering of nodular cast iron automobile components. *Metal Progress*, apr. 1981, v. 119, p. 25-31.

12. VOIGT, R. C.; LOPER, C. R. Austempered ductile cast irons - influence of microstructure control. *Published by Elsevier Science Publishing Co, Inc*, v. 34, 1985, p. 377-386.
13. LEE, S.; CHANG, Y. Fracture toughness and crack growth rate of ferritic and pearlitic compacted graphite cast irons at 25 °C and 150 °C. *Metallurgical Transactions A*, v. 22a, nov. 1991, p. 2645-2653.
14. FORREST, R. D. Some factors affecting the mechanical properties of ductile irons. *ASM International*, v. 15, jan. 1989, p. 23-37.
15. OLIVEIRA, E. T.; ALVIM, M.R.; OLIVEIRA, J. L. Fabricação de peças pesadas de ferro fundido nodular de alta resistência. *Anais do 50º CONGRESSO ANUAL DA ABM*, São Pedro, ago 1995, p. 407-420.
16. BRANCO, C. H. C.; PIESKS, A. A influência da velocidade de resfriamento na morfologia da grafita em ferros fundidos de baixo carbono equivalente ligados com alumínio. *Anais do 50º congresso Anual da ABM*, São Pedro, v. 2, ago. 1995, p. 245-260.
17. LOPER JR., C. R.; JAVARD, A. Spheroidal and nonspheroidal graphite growth in ductile cast irons. in: *Physical metallurgy of cast iron IV*. Pittsburgh, 1989. p. 43-49.
18. AMSTALDEN, J. F.; ALBERTIN, E.; SANTOS, R. G. Formação de nódulos de grafita e carbonetos durante a solidificação de lingotes cilíndricos de ferro fundido. *Anais do 50º CONGRESSO ANUAL DA ABM*, São Pedro, ago. 1995, p. 359-372.
19. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6916 - Ferro fundido nodular ou ferro fundido com grafita esferoidal. out. 1981, p. 1-15.
20. DIN; Norma 1693 - parte 1. Ferro fundido com grafita esferoidal. oct. 1973, p. 104-108.
21. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. A 536-84 (REAPPROVED 1993). Standard specification for ductile iron castings. jun. 1996, p. 296-300.
22. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13187 - Tratamentos térmicos e termoquímicos de ferro fundido. aug. 1994, p. 1-4.

23. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. A 897M-90 METRIC. Standard specification for austempered ductile iron castings (metric). mar. 1990, p. 552-557.
24. SANDOZ, G. A.; BISHOP, H. F.; PELLINI, W. S. Notch ductile high strength nodular irons. *Metallurgical And Materials Transactions A*, v. 48, oct. 1955, p. 971-985.
25. Japanese Industrial Standard; Norma JIS G 5503 - Austempered spheroidal graphite iron castings. 1995, p. 1-10
26. KUHL, R.; DURAN, P. V.; SANTOS, A. B. S.; DOMINONI, H.Z. Aspectos relativos à utilização e fabricação de ferros fundidos nodulares bainíticos. Anais do SEMINÁRIO DE METALURGIA FÍSICA E TRATAMENTOS TÉRMICOS, COMFIT/ABM, 1983. Belo Horizonte, 5 e 6 set. 1983. p. 261-281.
27. GUNDLACH, R.B.; JANOWAK, J. F.; BECHET, S.; ROHRIG, K. Transformation behavior in austempering nodular iron. *The Metallurgy of Cast Iron*, 1985, p. 399-409.
28. MOORE, D. J.; ROUNS, T. N.; RUNDMAN, K. B. The relationship between microstructure and tensile properties in austempered ductile irons. *AFS Transactions*, v. 95, 1987, p. 765-774.
29. GILBERT, G. N. J.; MECH, A. M. J. Mechanical properties of nodular irons heat treated to obtain ferritic and tempered martensitic structures. *Association on the Heat Treatment of Nodular Iron*, Report 688, p. 199-219.
30. ASKELAND, D. R.; FARINEZ, F. Factors affecting the formation of secondary graphite in quenched and tempered ductile iron. *AFS Transactions*, v. 87, 1979, p. 99-106.
31. BARNES, G. M. Effect of austenitizing temperature on the mechanical properties of hardened and tempered nodular iron. *BCIRA Journal*, v. 12, n. 3, may. 1964. Report 740, p. 327-339.
32. VOIGT, R. C.; ELDOKY, L. M. Crack initiation and propagation in quenched and tempered ductile cast iron. *AFS Transactions*, vol. 94., 1986, p. 631-636.
33. VOIGT, R. C.; LOPER JR., C. R. Secondary graphitization in quenched and tempered ductile cast iron. *AFS Transactions*, vol. 90, 1982, p. 239-253.

34. WALTON, C. F. Gray an ductile - iron castings handbook. *Iron Founders Society Inc.*, v.1, 1971, p. 393-410.
35. THOMAS, G. Retained austenite and tempered martensite embrittlement. *Metallurgical Transactions A*, v. 9A, march 1978, p. 439-450.
36. BRIANT, C.L.; BANERJI, S. K. Tempered martensite embrittlement in a high purity steel, *Metallurgical Transactions A*, vol. 10A, ago. 1979, p. 1151-1155.
37. TOKIMATSU, R. C.; FERREIRA, I. A complexidade do mecanismo de fragilização da martensita revenida. *Anais do 50º CONGRESSO ANUAL DA ABM*, 1995. São Pedro, ago. 1995. p. 183-202.
38. McMAHON, C. J. Temper brittleness - an interpretive review, Temper Embrittlement in Steel. *American Society For Testing And Materials, ASTM STP 407*, out. 1968, p. 127-167.
39. BRIANT, C.L.; BANERJI, S. K. Tempered martensite embrittlement in phosphorus doped steels., *Metallurgical Transactions A*, v. 10A, nov. 1979, p.1729-1737.
40. BARNES, G. M. Temper embrittlement in hardened and tempered nodular irons. *BCIRA Journal*, v.12, sep. 1964. Report 751, p. 584-589.
41. CAPUS, J. M. The mechanism of temper brittleness, Temper Embrittlement in Steel. *American Society For Testing And Materials, ASTM STP 407*, 1968, p. 3-19.
42. IRANI, J. J.; MAY, M. J.; ELLIOTT, D. Effect of thermal and thermomechanical treatments on the temper embrittlement of low-alloy steels, Temper Embrittlement in Steel. *American Society For Testing And Materials, ASTM STP 407*, 1968, p. 168-201.
43. WRIEDT, H. A., HU, H. The solubility of manganese sulfide in 3% silicon - Iron at 1270 to 1679 K. *Metallurgical Transactions A*, v. 7A, may 1976, p. 711 - 718.
44. MATERKOWSKI, J. P.; KRAUSS, G. Tempered martensite embrittlement in SAE 4340 steel. *Metallurgical Transactions A*, v. 10A, nov. 1979, p. 1643-1651.
45. RELICK, J. R.; McMAHON JR, C. J. Intergranular embrittlement of iron-carbon alloys by impurities. *Metallurgical Transactions*, v. 5, nov. 1974, p. 2439-2449.

46. WADA, T.; DOANE, D. V. The effect of an intercritical heat treatment on temper embrittlement of a Ni-Cr-Mo-V rotor steel. *Metallurgical Transactions*, v. 5, jan. 1974, p. 231-239.
47. UCISIK, A. H.; McMAHON JR.; C. J.; FENG, H. C. The influence of intercritical heat treatment on the temper embrittlement susceptibility of a P-doped Ni-Cr steel. *Metallurgical Transactions*, v. 9A, mar. 1978, p. 321-329.
48. CHEN, J. H.; YAN, C. A comparison of toughness of C-Mn steel with different grain sizes. *Metallurgical Transactions A*, v. 23A, sep. 1992, p. 2549-2556.
49. CHERUVU, N. S.; SETH, B. B. The influences of impurity content, tensile strength, and grain size on in-service. Temper embrittlement of CrMoV steels. *Metallurgical Transactions A*, v. 20A, nov. 1989, p. 2345-2354.
50. OHMORI, Y.; TAMURA, I. Epsilon carbide precipitation during tempering of plain carbon martensite. *Metallurgical Transactions A*, v. 23A, oct. 1992, p. 2737-2751.
51. KWON, H.; HONG, J. W. Variation of brittle fracture with test temperature in tempered martensitic structure in 2Si - 0,4C steel. *Metallurgical Transactions A*, v. 20A, mar. 1989, p. 560-563.
52. WADA, T.; HAGEL, W. C. Effect of trace elements, molybdenum, and intercritical heat treatment on temper embrittlement of 2-1 / 4Cr-1 Mo steel. *Metallurgical Transactions A*, v. 7A, sep. 1976, p. 1419-1426.
53. MULFORD, R. A; MACMAHON, J. C, POPE, D. P. Temper Embrittlement of Ni-Cr steel by antimony. Part III: Effects of Ni and Cr *Metallurgical Transactions A*, v. 7A, sep. 1976, p. 1269-1274.
54. SMITH, C. L.; LOW JR., J. R. Effect of prior austenitic grain boundary composition on temper brittleness in a Ni-Cr-Sb steel. *Metallurgical Transactions*, v. 5, jan. 1974, p. 279-287.
55. RITCHIE, R. O. Influence of impurity segregation on temper embrittlement and on slow fatigue crack growth and threshold behavior in 300-M high strength steel. *Metallurgical Transactions A*, v. 8A, jul. 1977, p. 1131-1140.
56. YU, J.; McMAHON JR., C. J. The effects of composition and carbide precipitation on temper embrittlement of 2.25 Cr-1 Mo steel: Part II. Effects of Mn and Si. *Metallurgical Transactions A*, v. 11A, feb. 1980, p. 291-300.

57. CIANELLI, A. K.; FENG, H. C.; UCISIK, A. H.; McMAHON JR, C. J. Temper embrittlement of Ni-Cr by Sn. *Metallurgical Transactions A*, v. 8A, jul. 1977, p. 1059-1061.
58. YU, J; McMAHON JR, C. J. The effects of composition and carbide precipitation on temper embrittlement of 2.25 Cr-1 Mo steel: Part I. Effects of P and Sn. *Metallurgical Transactions A*, v. 11A, feb. 1980, p. 277-289.
59. WADA, T.; HAGEL, W. C. Embrittling characteristics of Ni-Cr-Mo-V steels designed to exhibit low susceptibility to temper embrittlement in large steam turbine rotor applications. *Metallurgical Transactions A*, v. 9A, may. 1978, p. 691-696.
60. SATO, T.; MARUYAMA, M.; OTOLANI, T. Formation of lamellar and spheroidal graphite in relation to the microsegregation of silicon. *AFS Internacional Cast Metals Research Journal*, jun. 1963, p. 70-76.
61. GUESSER, W. L.; KRAUSE, W.; PIESKE, A. Um estudo sobre a fragilização intergranular em ferros fundidos de alta ductilidade. Anais do SIMPÓSIO DE METALURGIA FÍSICA E TRATAMENTOS TÉRMICOS, 1983, Belo Horizonte: ABM, set. 1983, p. 283-305.
62. DANKO, J. C.; LIBSCH, J. F. Secondary graphitization of quenched and tempered ductile cast iron. *Transactions of the ASM*, v.47, apr 1954, p. 853-868.
63. GUILMANY, J. M.; LLOCAR-ISERN, N. Mechanism of bainitic transformation in compacted graphite cast irons. *Metallurgical Transactions A*, v. 21A, apr. 1990, p. 895-899.
64. 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, out. 1989, p. 1018-1027.
65. DORAZIL, E.; BARTA, B.; MUNSTEROVA, E.; STRANSKY, L.; HUVAR, A. High - strength bainitic ductile cast iron. *AFS Internacional Cast Metals Journal*, v. 7, jun. 1982, p. 52-62.
66. ROUNS, T. N.; RUNDMAN, K. B.; MOORE, D. M. On the structure and properties of austempered ductile cast iron. *AFS Transactions*, v. 92, 1985, p. 815-840.
67. DORAZIL, E.; PODRÁBSKY, T.; SVEJCAR, J. Micro-inhomogeneity of low-alloy austempered ductile cast iron matrix. *AFS Transactions*, v. 98, 1990, p. 765 - 774.

68. BOSCHEN, R.; VETTERS, H.; MAYR, P.; RYDER, P. L. TEM - analysis for the characterisation of the microstructure of bainitic spheroidal cast iron. *Praktische Metallography*, v. 25, 1988, p. 524-531.
69. GUTIERREZ, J.; ARANZABAL, J.; CASTRO, F.; URCOLA, J. J. Homogeneous formation of epsilon carbides within the austenite during the isothermal transformation of ductile iron at 410 °C. *Metallurgical And Materials Transactions A*, v. 26A, may. 1995, p. 1045-1060.
70. DUBENSKY, W. J.; RUNDMAN, K. B. An electron microscope study of carbide formation in austempered ductile iron. *AFS Transactions*, v. 93, 1985, p. 389-394.
71. GUTIERREZ, J.; ARANZABAL, I.; RODRIGUES, J. M. - IBABE; URCOLA, J. Influence of heat treatments on microstructure and toughness of austempered ductile iron. *Materials Science Technology*, v. 8, mar. 1992, p.263-273.
72. VIAU, R.; GAGNÉ, M.; THIBAU, R. CuNi alloyed austempered ductile irons. *AFS Transactions*, v. 95, 1987, p. 171-178.
73. KOBAYASHI, T.; YAMAMOTO, H. Development of high toughness in austempered type ductile cast iron and evaluation of its properties. *Metallurgical Transactions A*, v. 19, feb. 1988, p. 319-327.
74. VUORINEN, J. J. Strain hardening mechanism and characteristics of austempered ductile iron. *AFS Transactions*, v. 94, 1986, p. 577-588.
75. VELEZ, J. M.; TSCHIPTSCHIN, A. P. Estudo do comportamento em desgaste de um ferro fundido nodular austemperado através da técnica de esclerometria pendular. Anais do 50º CONGRESSO ANUAL DA ABM, São Pedro, 1995. v. 2, ago. 1995, p. 1-13.
76. STENFORS, S. The effect of alloying elements on the bainite transformation in ductile iron. *The Metallurgy of cast iron*. Vol 34, 1985, p. 423- 432.
77. RESTREPO, J. M. V.; TSCHIPTSCHIN, A. P. Efeito do silício na reação bainítica em ferro fundido nodular austemperado a 400 °C. *Metallurgia & Materiais ABM*, v. 49, n. 421, sep. 1993, p. 754-762.
78. GAGNE, M. The influence of manganese and silicon on the microstructure and tensile properties of austempered ductile. *AFS Transactions*, v. 93, 1985, p. 801-812.

79. MOORE, D. J.; ROUNS, T. N.; RUNDMAN, K. B. Effect of manganese on structure and properties of austempered ductile iron: A processing window concept. *AFS Transactions*, v. 94, 1986, p. 255-264.
80. FAUBERT, G. P.; MOORE, D. J.; RUNDMAN, K. B. Heavy-section ADI: tensile properties in the as-cast and austempered condition. *AFS Transactions*, v. 99, 1991, p. 551-561.
81. SHIH, T. S.; CHANG, C. S.; HWANG, L. Z. Mechanical properties and microstructure of austempered alloyed ductile irons. *AFS Transactions*, v. 99, 1991, p. 793-808.
82. DATTA, N. K.; ENGEL, N. N. Electron microprobe study of the distribution of Si, Cu, Ni, Mn, and Cr in ductile iron. *AFS Transactions*, v. 84, 1976, p. 431-436.
83. VENDRAMIM, J. C. Tratamentos termoquímicos . Anais do I Seminário Internacional de Engenharia de Superfície da Universidade de Mogi das Cruzes, 1995, p. 1 - 12.
84. GUEDES, L. C. ; VIEIRA, R. R.; GIAMPIETRI, S. M. Ferro fundido nodular austemperado para nitretação. *Metalurgia & Materiais - ABM*, ago. 1995. p. 728 -733.
85. LAKHTIN, Y., LIGHTFOOT, J. B. *Engineering Physical Metallurgy*.
86. *METALS HANDBOOK*. Heat treatment. Vol 4, 9th edition.
87. CHATTERJEE, R. *Warmebehandlung von Eisenwerkstoffen Nitrieren und Nitrocarburieren*. 1986 expert verlag.
88. VITORASSO, W. R. ; VENDRAMIN, J. C. Nitretação / nitrocarbonetação processos: Tenifer , Deganit e Plasma. Apostila Brasimet.
89. VENDRAMIN, J. C.; KAHN, H. Estudo comparativo de nitretação - plasma, Deganit e Tenifer - para ferro puro sinterizado. Anais do 50º CONGRESSO ANUAL DA ABM, São Pedro, ago 1995, p 1 - 11.
90. GROSCH, J. Toughness of nitred and nitrocarburized microstructures. Anais do 49 Congresso anual - ABM, Novos tipos de aços e suas aplicações: Tratamento térmico. 1994 , vol 8, p 213 - 226.