

Messad HOUAMDI

**Tratamentos térmicos de maleabilização de ferros fundidos brancos de
composição vermicular**

**São Paulo
2014**

Messad HOUAMDI

**Tratamentos térmicos de maleabilização de ferros fundidos brancos de
composição vermicular**

Trabalho de formatura
na Escola Politécnica de São Paulo

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais

Orientador : Prof. Titular Hélio Goldenstein

**São Paulo
2014**

AGRADECIMENTOS

Agradeço meu orientador, Hélio Goldenstein pela ajuda e o esclarecimento das dúvidas que surgiram durante a execução deste trabalho de formatura.

Agradeço meu co-orientador, Paulo Ogata, pelo tempo que ele me dedicou para me ajudar na teoria e na prática. Ele compartilhou seu conhecimento sobre o assunto e o que ele fez na sua tese cada vez que eu precisava.

Por fim agradeço todas as pessoas dos dois departamentos de Metalurgia e Mecânica, onde trabalhei durante este ano, para a simpatia e a ajuda no uso das máquinas deles.

RESUMO

Este trabalho de formatura tem por objetivo o estudo de tratamentos térmicos capazes de obter propriedades mecânicas interessantes em ferros fundidos vermiculares. O aumento endurecimento da matriz em conjunto com a precipitação de novos nódulos de grafita após os tratamentos térmicos poderiam melhorar as propriedades tribológicas deste material. Em componentes de motores, por exemplo, onde poderiam ser feitos tratamentos pontuais em que poderia ocorrer o contato entre dois metais. Para alcançar isso, vai ser usado o tratamento de maleabilidade que é um tratamento antigo mas que volta a ser estudado de novo pelos laboratórios e empresas.

Amostras de ferros fundidos coquilhados para obter uma estrutura de ferro fundido branco com composição química de vermicular foram austenitizadas em um dilatômetro Bähr, a 900°C sob diferentes tempos a seguir resfriadas e reaquecidas a 200°C durante 30 minutos.

A partir do mesmo ferro fundido e das observações feitas, decidiu-se realizar tratamentos térmicos no forno com os tempos escolhidos para verificar se tinha a mesma estrutura usando esta maneira de tratar. Foram pesquisadas a cinética de grafitização e as mudanças na dureza e na microestrutura.

PALAVRAS CHAVES: ferro fundido vermicular, ferro fundido maleável preto, dureza, microestrutura, maleabilidade

ABSTRACT

The aim of this work is to study heat treatments, that would allow to obtain useful mechanical properties, in particular a better wear resistance, to compact graphite cast irons that would be used as diesel engine's components for instance. To obtain this type of improvement, a heat treatment using malleabilization was used to change a chilled sample with white cast iron structure into a blackheart malleable cast iron.

An austenitization until 900°C was done, using a dilatometer, for various times in order to see the change of the microstructure and eventually obtain a martensitic matrix. Then the samples were re-heated until 200°C during 30 minutes. The results of the dilatation allowed to see the graphical transformation's kinetic for each of the samples.

Using the same initial white cast iron and the results of the observations done, it was decided to prepare others samples but treated in an oven. After comparing the microstructures obtained using these two heat treatment processes, observations of the microstructure, the kinetics of the transformation, and the effect on the hardness of the cast iron obtained were done.

KEY WORDS: blackheart cast iron, vermicular cast iron, hardness, microstructure, malleabilization.

LISTA DAS FIGURAS

Figura 1 Exemplo das formas da grafita nos ferros fundidos austemperados.....	12
Figura 2 Ferro fundido vermicular com 10% de nodularidade e com grafita arredonda.....	13
Figura 3 Sequência da primeira estágio de grafitização para ferros fundidos maleável preto.....	14
Figura 4 Microestrutura de um ferro fundido maleável preto ferrítico (x100; Nital).....	16
Figura 5 Microestrutura de um ferro fundido maleável preto com matriz martensítica.....	16
Figura 6 Velocidade de resfriamento no segundo estágio para diferentes porcentagem de perlita obtida no primeiro estágio em função do número de nódulos.....	17
Figura 7 Velocidade da grafitização da fase cementita da perlita para diferentes números de nódulos.....	20
Figura 8 Esquema de um método de refusão da superfície de um ferro fundido usando laser.....	21
Figura 9 Perdas de massa por causa do desgaste para ferros fundidos FC (lamelar), CV (vermicular) e nodular (FCD).....	24
Figura 10 Uma das amostras em ferro fundido branco de composição química vermicular a cortar.....	26
Figura 11 Dimensões das amostras que serão tratadas termicamente.....	27
Figura 12 Amostra antes e depois do chanframento.....	27
Figura 13 Amostra cortada para os testes de desgaste.....	29
Figura 14 Micrografia do ferro fundido branco recebido (Nital 2%, X1000).....	30
Figura 15.a Comparação de uma zona dos ferros fundidos depois de 3 e 120 minutos de austenitização (Nital 2%, x50).....	31
Figura 15.b Comparação de uma zona dos ferros fundidos depois de 3 e 120 minutos de austenitização (Nital 2%, x1000).....	32

Figura 16 Micrografia de um ferro fundido vermicular para um tempo de austenitização de 3 min (Nital 2%, x1000).....	33
Figura 17 Observação para 6 e 9 minutos de austenitização (Nital 2%, x1000).....	33
Figura 18 Observação de um ferro fundido austenitizado durante 120 minutos (Nital 2%, x1000).....	34
Figura 19 Fração de cementita transformada em função do tempo para a amostra de 3 minutos.....	35
Figura 20 Fração de cementita transformada em função do tempo para a amostra de 120 minutos.....	35
Figura 21 Evolução da fração de cementita transformada em função de um tempo de austenitização de 60 minutos.....	37
Figura 22 Exemplo de pontos arredondados de grafita (tempo de austenitização de 60 min, Nital x1000).....	39
Figura 23 Matriz de martensita revenida para a amostra de 60 minutos (Nital 2%, x1000).....	39
Figura 24 Contagem do número de nódulos e tamanho médio de grafita em duas zonas da amostra de 3 minutos (x2000).....	40
Figura 25 Evolução do número de nódulos e do tamanho médio de grafita em função do tempo de austenitização.....	41
Figura 26 Repartição do número de nódulos para diferentes tamanhos e tempos de austenitização.....	42
Figura 27 Comparação da repartição da grafita entre um tratamento térmico feito no dilatômetro e no forno, os dois com um tempo de austenitização de 60 minutos (Nital, x50).....	43
Figura 28 Comparação da repartição das matrizes entre um tratamento térmico feito no dilatômetro e no forno, os dois com um tempo de austenitização de 60 minutos (Nital, x1000).....	43
Figura 29 Dureza Vickers em função do tempo de austenitização.....	45

LISTA DAS TABELAS

Tabela 1 Comparação das propriedades mecânicas e físicas de um ferro fundido vermicular (GJV 4500) com as de dois ferros fundidos cinzentos (GJL 250 e 300) e um alumínio.....	22
Tabela 2 Composição dos discos recebidos da empresa.....	25
Tabela 3 Dureza Vickers em função do tempo de austenitização.....	37
Tabela 4 Contagem do número de nódulos e tamanho médio de grafita em função do tempo de austenitização.....	41
Tabela 5 Correspondência das categoria no gráfico da figura 26 com os tamanhos dos nódulos.....	42
Tabela 6 Valores calculadas da constante n para os tempos de 30, 60 e 120 minutos.....	45

Sumário

Introdução	11
1. Revisão bibliográfica	11
1.1. Ferros fundidos	11
1.2. Ferros fundidos maleáveis	13
1.3. Cinética da maleabilidade	17
1.5. Propriedades	21
a. Dos ferros fundidos maleáveis	21
b. Dos ferros fundidos vermiculares	22
2. Materiais e método	25
2.1. Material	25
2.2. Ciclo térmico utilizado nos ensaios de dilatometria	28
2.3. Tratamentos efetuados no forno a vácuo	28
3. Resultados	29
3.1. Caracterização da amostra recebida	29
3.2. Observação no microscópio da amostras tratadas	30
3.3. Observação das curvas do dilatômetro e da dureza	34
4. Discussão	38
4.1 Microestrutura obtida	38
4.2 Cinética	44
4.3 Dureza	45
Conclusão	47
Bibliografia	48

Introdução

Na indústria, procura-se obter materiais com propriedades mecânicas melhoradas, limitando o gasto necessário para produzi-los e podendo substituir os já usados em alguns sistemas mecânicos. Um destes materiais alternativos sendo estudados são os produtos decorrentes da maleabilidade. Os ferros fundidos vermiculares já são usados para fazer o cárter de motores, como no motor diesel 3.0 V6 TDI da Audi, mas realizar peças deste tamanho usando o tratamento térmico de maleabilidade aumentaria o custo. Portanto, procura-se usar estes ferros fundidos maleáveis pretos em zonas mais pequenas e sujeitas a solicitações importantes.

Uma das zonas de interesse é a camisa do tribossistema anel do pistão, óleo lubrificante e camisa. Esta região sofre desgaste devido o atrito da camisa com o anel montado ao redor do pistão em translação. Esta camisa sendo feita de ferro fundido, uma possível proposta é de refundir uma fina camada desta peça formando nesta região ferro fundido branco. Este ferro fundido branco poderá ser submetido a um tratamento térmico de maleabilidade objetivando um material resistente ao desgaste.

Portanto, o objetivo deste trabalho de formatura é a partir de um ferro fundido branco de composição química de um ferro fundido vermicular, verificar a partir da microestrutura e medidas de dureza a melhor condição de tratamento térmico, que poderiam ter características interessantes no sistema mencionado acima.

1. Revisão bibliográfica

1.1. Ferros fundidos

Os ferros fundidos são ligas de ferro e carbono com composição de carbono em peso maior que 2,1%. Tem três principais categorias de ferros fundidos, dependendo de como se precipita o carbono. As propriedades dependem da matriz e da forma da grafita distribuída dentro da matriz. [1] :

- Os ferros fundidos cinzentos, onde o carbono se precipita em grafita. A forma da grafita é lamelar.
- Os ferros fundidos nodulares, cuja característica é de ter a grafita na forma esférica (nodular).
- Os ferros fundidos brancos, o carbono precipita em cementita Fe_3C , que é uma fase dura mas frágil.

Na indústria, o ferro fundido mais usado é o ferro fundido cinzento, com grafita lamelar. [1]

Neste trabalho de formatura, será usado como base um ferro fundido branco de composição química vermicular (também chamado de “compacted graphite iron”, CGI em inglês). Isso significa que, com uma taxa de resfriamento lenta, o ferro fundido seria um ferro fundido de tipo vermicular, ou seja, a grafita apresenta morfologia intermediária entre a lamelar e a nodular. Porém, a taxa de resfriamento usada pela empresa fornecedora faz que o ferro fundido obtido é branco. A Figura 1 mostra um exemplo das diferentes formas que pode ter um ferro fundido austemperado.

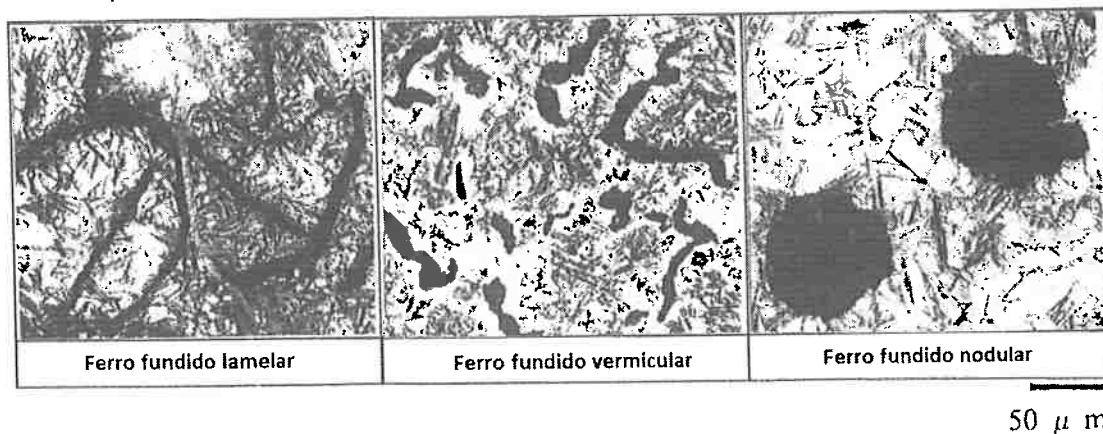


Figura 1 Exemplo das formas da grafita nos ferros fundidos austemperados [7].

Em geral, o ferro fundido tem uma porcentagem de nodularidade, isso significa que a grafita vermicular pode ter morfologia lamelar até arredonda, o que tem um impacto nas propriedades mecânicas do ferro fundido como será explicado depois nesta revisão. Pode ser observado também grafita nodular no meio dos nódulos vermiculares, como pode ser visto na Figura 2. [10]

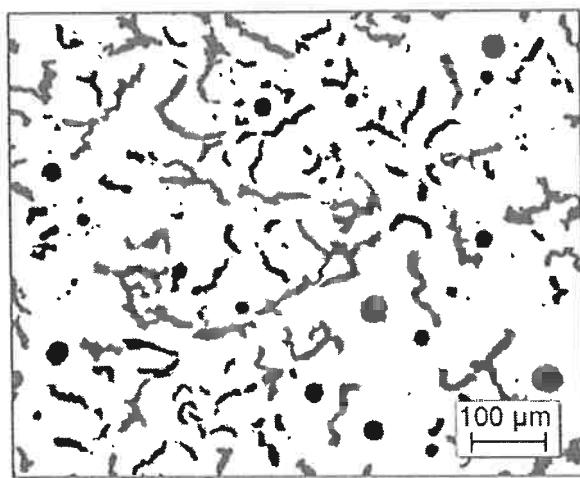


Figura 2 Ferro fundido vermicular com 10% de nodularidade e com grafita arredonda [10]

1.2. Ferros fundidos maleáveis

Os ferros fundidos maleáveis são obtidos a partir dos ferros fundidos brancos que são frágeis por causa da cementita. A transformação se faz por recozimento para decompô-la [2]:

- se o carbono for totalmente retirado por oxidação, o ferro é maleável branco. Esta eliminação do carbono pode ser alcançado por recozimento em meio oxidante
- se o carbono for precipitado na forma lamelar ou de esferas, o ferro é maleável preto

a) Maleável branco

O ferro maleável branco é obtido por descarburação que é um tratamento térmico demorado e requer um consumo de energia. A descarburação começa pela dissolução da cementita do ferro fundido seguida pela, na austenita, do carbono. O carbono da superfície vai reagir com o CO₂ enviado e vão formar juntos o CO. A diferença de teor de carbono entre a superfície e o resto da peça vai provocar uma difusão do carbono para esta superfície. Porém para peças grandes a descarburação pode não ocorrer bem. [2]

b) Maleável preto

A transformação se faz em duas etapas, a segunda dependendo do tipo de microestrutura da matriz desejada. [2] O primeiro estágio decomposição da cementita em austenita e grafita primária. Um esquema do que acontece durante esta etapa desde a cementita eutética até a obtenção da grafita é representado na Figura 3.

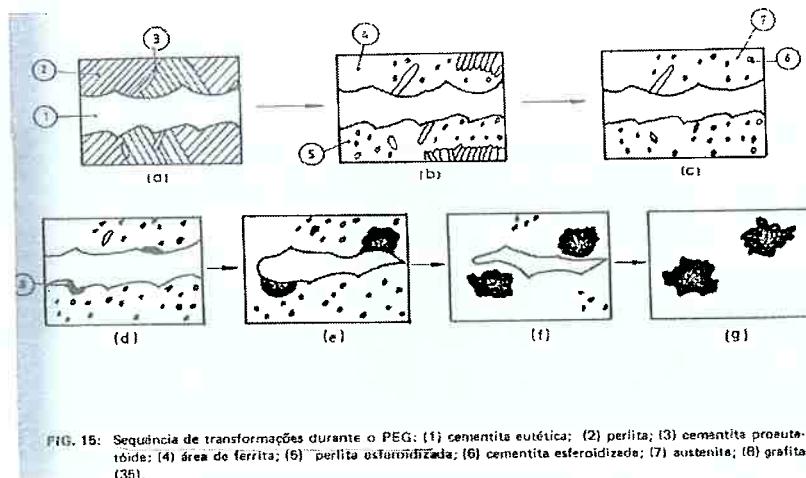


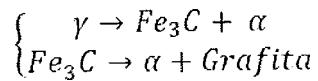
Figura 3 Sequência da primeira estágio de grafitização para ferros fundidos maleável preto [2]

A microestrutura inicial é composta por perlita e cementita (a). Durante a dissolução da cementita (b), a cementita da perlita se esferoidiza (c) e nódulos de

grafita são formados na interface entre a cementita e a austenita (d). Os nódulos vão crescer com o carbono da cementita eutética (e). Porém, esta última diminui e os nódulos se separam. Então para crescer mais, até a dissolução total da cementita, o carbono tem que se difundir da cementita até os nódulos (f)

O segundo estágio de grafitização se faz apenas para obter uma matriz ferrítica e tem duas maneiras de fazer isso a partir da austenita da primeira etapa:

- por uma reação direita eutetóida estável $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Grafita}$
- por uma reação indireta eutetóida metaestável, com em primeiro a transformação da austenita em perlita e depois a transformação da cementita da perlita em ferrita e grafita.



Dependendo do teor de elementos no ferro fundido e dos tempos e temperaturas dos tratamentos, vai ser possível obter ou uma matriz ferrítica, de perlita ou de martensita. As figuras seguintes mostram os tipos de matrizes obtidas. A Figura 4 mostra uma matriz ferrítica, portanto indo até o segundo estágio. Os ferros maleáveis pretos que têm este tipo de matriz têm uma resistência menor que na outra categoria enquanto o alongamento é o maior [2]. A Figura 5 mostra um ferro fundido da categoria perlítica, que pode ser de matriz de perlita ou de martensita revenida.

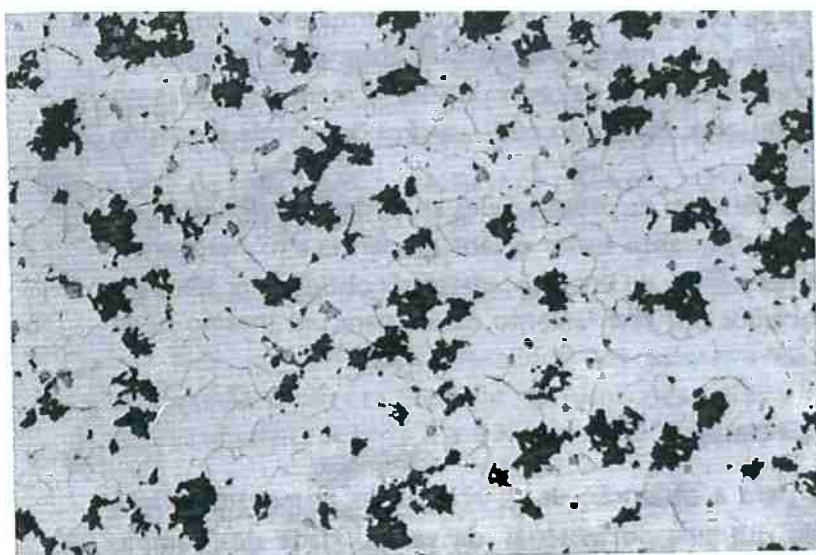


Figura 4 Microestrutura de um ferro fundido maleável preto ferrítico (x100; Nital) [2]

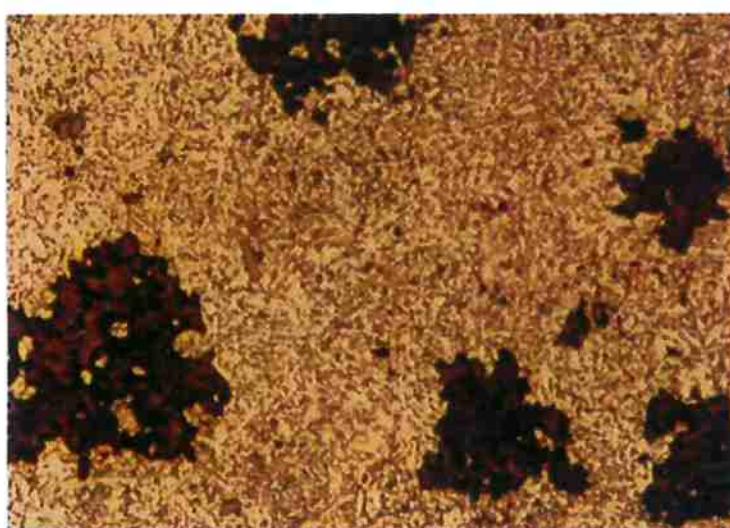


Figura 5 Microestrutura de um ferro fundido maleável preto com matriz martensítica [4]

Este trabalho vai usar um tratamento térmico permitindo obter um maleável preto de matriz martensítica. Um dos processos para obter este tipo de ferro fundido maleável preto é de fazer uma austenitização no máximo até 950°C, seguida por um resfriamento rápido e por um revenido. O aumento da temperatura e do tempo

do revenido depende das propriedades mecânicas desejadas (mais o tempo e a temperatura deste revenido aumentam, mais a dureza diminui por exemplo) [2] [4]. Um outro processo é de mudar a composição química, com a adição de elementos de liga que favorecem a formação deste tipo de matriz, mas não vai ser usado isto neste trabalho. As microestruturas obtidas serão comparadas com as apresentadas nesta revisão.

1.3. Cinética da maleabilização

Conhecer a cinética da transformação da grafita é importante pois permite otimizar os tratamentos térmicos de modo a obter a microestrutura desejada. Como o presente trabalho de formatura estudou as transformações de fase em ferros maleáveis pretos, a revisão será orientada para este tipo de ferro fundido.

Primeiro estágio de grafitização

Vários modelos foram dados para descrever o primeiro estágio de grafitização dos maleáveis pretos. Um exemplo de modelo feito é o que Burke e Owen, citado por Minkoff acharam [8]. Para eles a evolução da reação de grafitização é dada pela fração transformada em grafita nas amostras ao longo do tempo, como mostra a equação 1.

$$y = 1 - \exp ((-K \cdot t)^n) \quad (1)$$

com y , a fração transformada ao longo do tempo t

K , uma constante dependendo da temperatura

n , uma constante

A velocidade da grafitização depende dos elementos de ligas presentes no ferro fundido. Foi observado que a presença de cobre e níquel acelera a primeira etapa da grafitização enquanto o manganês e cromo têm um efeito reverso [8].

Usando a equação 2, pode-se estimar o tempo crítico para ocorrer a decomposição da cementita [2]:

$$t = \frac{C_{\text{cementita}}}{C_2 - C_1} \times \frac{L^2}{D_Y} \quad (2)$$

com

t , o tempo de decomposição da cementita

C_1 , a concentração de carbono na austenita em equilíbrio com a cementita

C_2 , a concentração de carbono na austenita em equilíbrio com a grafita

D_Y , o coeficiente de difusão do carbono na austenita

$C_{\text{cementita}}$, a concentração de carbono na cementita

L , a distância de difusão entre as partículas de grafita

A partir da equação 2 pode ser visto que o tempo do primeiro estágio pode ser diminuído aumentando o número de partículas de grafita que permitiria diminuir a distância L . Aumentar a temperatura poderia também ter um efeito sobre este tempo, pois aumentaria o coeficiente de difusão. Os elementos de liga vão ter um papel neste tempo. Por exemplo, foi dito que o cromo tinha um efeito desfavorável porque diminui a diferença de concentração de carbono C_1 e C_2 , o que faz demorar a grafitização mais tempo. O refinamento da cementita pode diminuir o teor de carbono nesta fase.

Segundo estágio

Esta etapa depende da difusão do carbono a partir do contornos dos nódulos. Portanto ela depende da distância entre eles: quanto mais nódulos, mais rápida será a transformação da austenita em ferrita. Pode ser visto na Figura 6 que a velocidade de resfriamento durante o segundo estágio vai acontecer mais rapidamente quando aumenta o número de nódulos e a porcentagem de perlita (que foi obtida na primeira etapa).

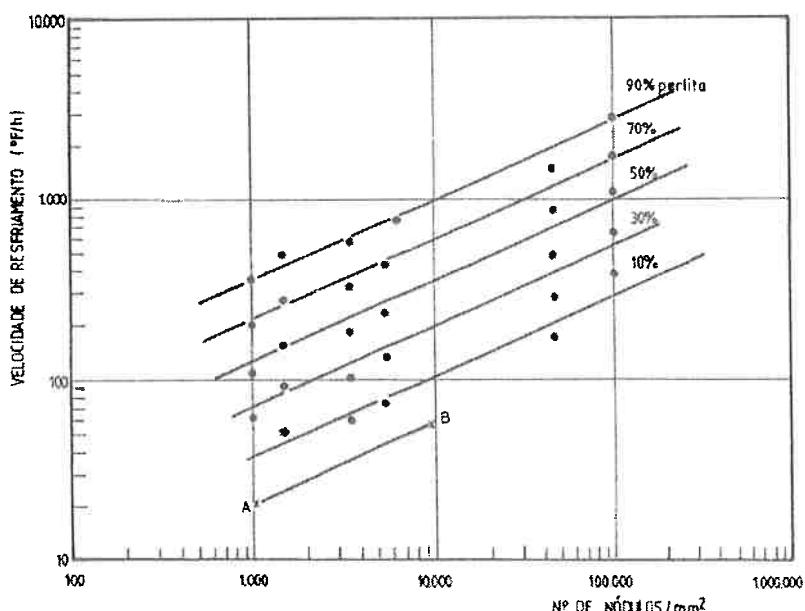


Figura 6 Velocidade de resfriamento no segundo estágio para diferentes porcentagem de perlita obtida no primeiro estágio em função do número de nódulos [2]

Este efeito não parece ser observado para a grafitização da cementita, como pode ser visto na Figura 7 que representa a fração de transformação da cementita da perlita em função do tempo para três ferros maleáveis pretos com cada um número de nódulos diferentes. Se observa que este número não tem uma grande influência sobre a velocidade da transformação [2].

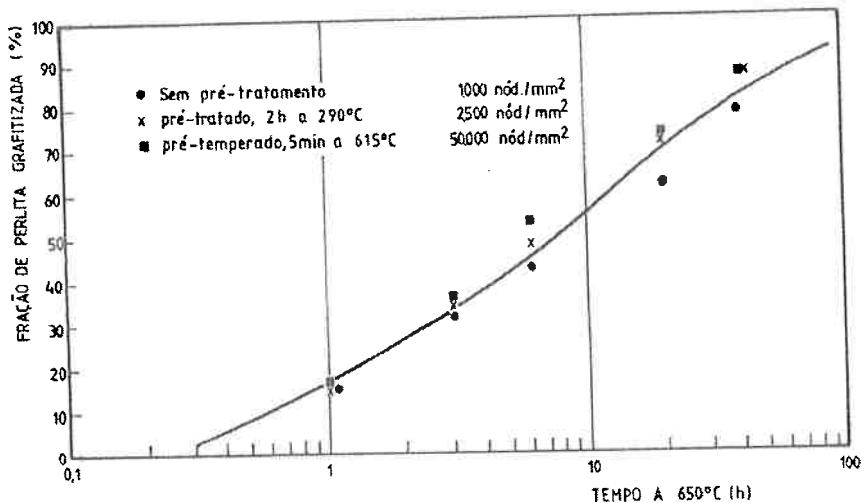


Figura 7 Velocidade da grafitização da fase cementita da perlita para diferentes números de nódulos [2]

Foi notado que o teor de carbono acelerava a velocidade de segunda etapa de grafitização, por causa do número de nódulos que aumenta com este teor [9].

1.4. Aplicação possível da maleabilização

Uma possível aplicação deste trabalho de graduação seria nem algumas regiões e ou componentes do bloco do motor. Algumas partes deste devem aguentar altas solicitações, como por exemplo o atrito entre o anel que fica ao redor do pistão e a camisa dentro da qual o pistão translata. Uma proposta é de usar uma técnica que possibilite a refusão de uma pequena região, podendo ser a técnica de refusão a laser para refundir a superfície das peças que precisam de propriedades específica, usando uma ponta de tungstênio, plasma, etc. O laser permite ter uma penetração limitada para fundir apenas uma pequena espessura de uma peça. Foi visto que quando foi usada esta técnica para refundir um ferro fundido branco, obtinha-se austenita com dendrite durante a austenitização e, durante o resfriamento, uma estrutura martensítica para uma velocidade de resfriamento rápida ou de perlita para uma menor, e quando o tratamento foi feito com um ferro

fundido cinzento, obtinha-se uma microestrutura parecida com ferro fundido branco (ledeburita). Esta técnica mostra que, para um material a tratar que seja um ferro fundido branco ou cinzento, poderia ser realizado um tratamento apenas para uma zona limitada, e portanto dar, propriedades interessantes sem gastar demais mudando uma peça inteira. Um esquema do método é dado na Figura 8. [11]

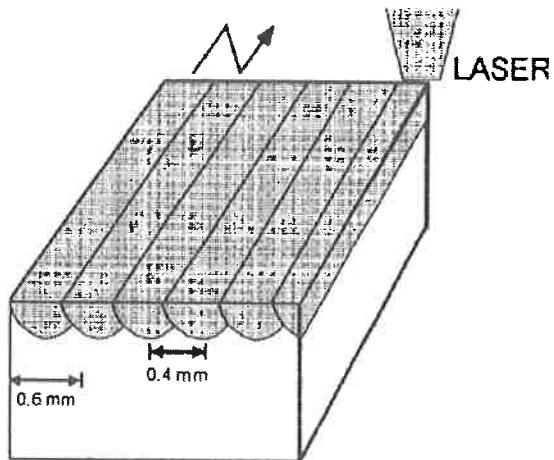


Figura 8 Esquema de um método de refusão da superfície de um ferro fundido usando laser [11]

Além do anel em contato com a camisa, outras peças do motor de um carro podem ser tratadas desta maneira. Por exemplo, o laser foi usado para refundir a superfície de um came em ferro fundido cinzento que precisa também resistir a um forte atrito. Depois da operação de refusão foi observado ferro fundido branco na superfície. [12] Pode ser pensado que um tratamento de maleabilização poderia ser realizado nesta camada do came.

1.5. Propriedades

a. Dos ferros fundidos maleáveis

Os ferros fundidos maleáveis podem ser interessantes para o uso porque têm a vantagem do aço, ou seja alta resistência mecânica, e dos ferros fundidos

cinzentos que têm uma alta fluidez então que permitem fazer peças de forma complexa [3].

Os ferros maleáveis brancos são interessantes para a soldagem porque não tem riscos de formação de carbonetos na zona aquecida, pois não tem mais carbono, enquanto os ferros maleáveis pretos com matriz perlíticas são usados para os problemas de desgaste [4].

Para os ferros maleáveis pretos, a forma da grafita vai ter uma influência sobre algumas propriedades mecânicas. Um exemplo das formas da grafita é mostrado na Figura 1, mas aqui no caso de ferros fundidos austemperados. [7] Foi observado que maior é o tempo ou a temperatura de austenitização, maior será o dureza do ferro fundido preto obtido [2].

b. Dos ferros fundidos vermiculares

O uso dos ferros fundidos vermiculares em geral pode ser interessante em comparação com os outros tipos de ferros fundidos e o alumínio, usado nos motores diesel. A Tabela 1 mostra as características de um vermicular comparadas com as de um cinzento e de um alumínio. É interessante estudar os três tipos, pois são os materiais os mais usados nos motores diesel e pois o ferro fundido a ser tratado neste estudo poderia ser usado neste tipo de sistema mecânico.

Tabela 1 Comparação das propriedades mecânicas e físicas de um ferro fundido vermicular (GJV 4500) com as de dois ferros fundidos cinzentos (GJL 250 e 300) e um alumínio [10]

Propriedades	Unidades	GJV450	GJL250	GJL300	A390.0
Resistência à tração	MPa	450	250	300	275
Modulo de Young	GPa	145	105	115	80
Elongação	%	1	0	0	1
Fadiga rotação-flexão (20°C)	MPa	210	110	125	100
Fadiga rotação-flexão (225°C)	MPa	205	100	120	35
Condutividade termica	W/m-K	36	46	39	130

Expansão termica	um/m-K	12	12	12	18
Densidade	g/cc (sistema CGS)	7,1	7,1	7,1	2,7
Dureza Brinnell	BHN 10-3000	215-255	190-225	215-255	110-150

Vê-se que este tipo de ferro fundido é mais resistente à ruptura que os dois outros materiais. No caso dos ferros fundidos cinzentos, a resistência do vermicular pode ser até 75% maior e até quase 70% no caso do alumínio. Também, o modulo de elasticidade e a resistência na fadiga ficam maiores para o vermicular mas ele fica mais pesado que o alumínio, que tem uma densidade três vezes menor.

No caso do desgaste, testes de desgaste e de fadiga foram feitos com três ferros fundidos para ver o efeito da forma de grafita sobre essas duas propriedades mecânicas [7]. Os ferros fundidos foram austemperados, ou seja, aquecidos até 800°C durante uma hora, resfriados com óleos antes de ser reaquecidos até 200°C durante uma hora. Foram feitos testes de desgaste, com e sem lubrificantes, medindo a diferença de peso das amostras antes e depois dos ensaios, e de fadiga.

Verificou-se que as perdas de massa por causa do desgaste são mais marcantes no caso dos ferros fundidos com grafita lamelar como mostra a Figura 9. A grafita na forma esférica apresentou menores perdas de massa mas o vermicular tem também bons resultados em relação ao lamelar. O autor explica que a grafita na forma lamelar tem maior concentração de tensões, reduzindo a tenacidade e provoca início de trincas. Porém a diferença de propriedades neste caso pode ser explicado pela natureza da matriz que no caso dos ferros fundidos austemperados dão uma matriz bainítica ou ausferrita enquanto a maleabilização dá uma matriz de martensita revenida.

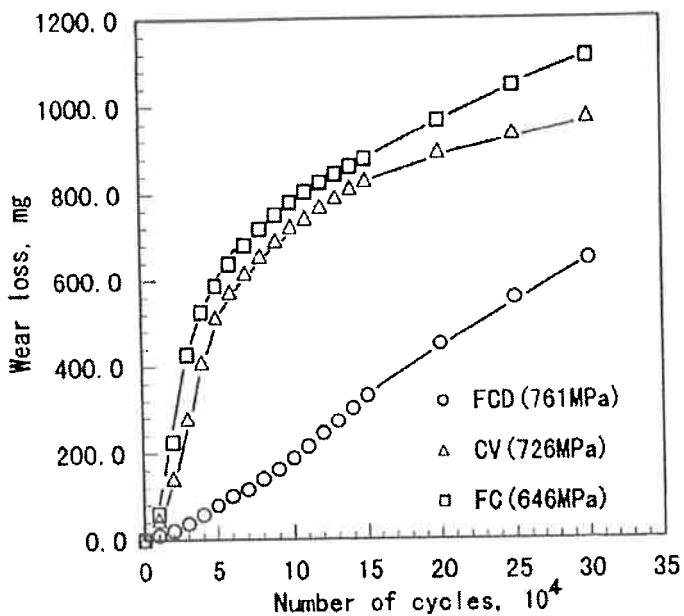


Figura 9 Perdas de massa por causa do desgaste para ferros fundidos FC (lamelar), CV (vermicular) e nodular (FCD) [7]

Os mesmos ensaios de desgaste foram feitos num outro estudo para comparar de novo ferros fundidos austemperados, a diferença entre os ferros fundidos sendo a composição química e a forma da grafita (lamelar, nodular ou vermicular). Esta vez, eles foram aquecidos e mantidos durante uma hora à uma temperatura de 900°C, resfriados até 375°C e mantidos a esta temperatura durante 30, 60 ou 120 minutos. Depois desta operação, foi feita uma observação da microestrutura para ver a forma da grafita e da matriz. Foram escolhidas as amostras com as melhores propriedades mecânicas, fazendo ensaios de impacto. O resultado destes ensaios mostra que os ferros fundidos vermicular têm a maior resistência ao desgaste, e que, para uma trinca formada, sua propagação se torna mais difícil neste tipo que para um ferro fundido de tipo lamelar [6]. Foi observado também que entre amostras de tipo vermicular, lamelar ou nodular, austemperados até 375°C durante 120 minutos, são os ferros fundidos nodular que têm a melhor resiliência (são mais dúcteis e absorvem a maior energia durante o ensaio de impacto).

2. Materiais e método

O objetivo desta parte é explicar como foram feitos os tratamentos térmicos para obter ferros fundidos maleáveis preto com grafita na forma vermicular à partir de ferros fundidos brancos de composição química vermicular. Estes ferros fundidos maleáveis têm que ter uma matriz de martensita, então devem ficar dura, e nódulos de grafita uniformemente distribuídos dentro desta matriz com tamanhos suficientemente pequenos.

Como explicado na parte Revisão, pode-se obter três tipos de matrizes diferentes: de ferrita, de perlita ou de martensita. Aqui o objetivo é obter uma matriz martensítica pois é uma matriz dura que favorece a formação de óxido. Este vai proteger mais o metal, pois será em contato em primeiro durante o desgaste. Enquanto uma matriz mais mole como uma ferrítica, o óxido não fica e o metal está diretamente em contato portanto o desgaste é maior.

2.1. Material

Foi recebido cinco discos de ferros fundidos da empresa Tupy (Figura 10). As composições são dadas na Tabela 2 :

Tabela 2 Composição dos discos recebidos da empresa

Número	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	%Ti	%Mg
1	3,77	2,41	0,35	0,02	0,011	0,05	0,011	0,012
2	3,78	2,41	0,35	0,021	0,013	0,033	0,01	0,012
3	3,8	2,37	0,35	0,022	0,01	0,034	0,008	0,012
4	3,77	2,38	0,34	0,02	0,009	0,028	0,009	0,011
5	3,77	2,43	0,35	0,02	0,007	0,03	0,009	0,011

A primeira tarefa foi de caracterizar as amostras a disposição, observando um disco do material dado embutido no microscópio e medindo sua dureza. A dureza Vickers medida com um peso de 0,3 kg para uma bolachinha não tratada foi de 840 Hv.



Figura 10 Uma das amostras em ferro fundido branco de composição química vermicular a cortar

A amostra foi devidamente caracterizada usando metalografia. Esta caracterização foi dividida em três etapas:

- Lixamento: com lixas de tamanho 220, 400, 600, 1200. Virando a amostra de 90° cada vez que o tamanho se torna mais fino.
- Polimento: com panos de tamanho 6, 3 e 1 μm
- Ataque com Nital 2%
- Observação no microscópio

Um disco de ferro fundido (figura 10) foi necessário para a realização das oito amostras utilizadas nos testes, a Isomet Secotom da marca Struers foi utilizada para a etapa de corte.

Uma amostra foi utilizada para cada tempo de austenitização (que são dados depois, na parte 2.3). Como os tratamentos foram feitos no dilatômetro, as amostras

deviam respeitar dimensões determinadas que são 4 mm de largura, 10 mm de comprimento (Figura 11).

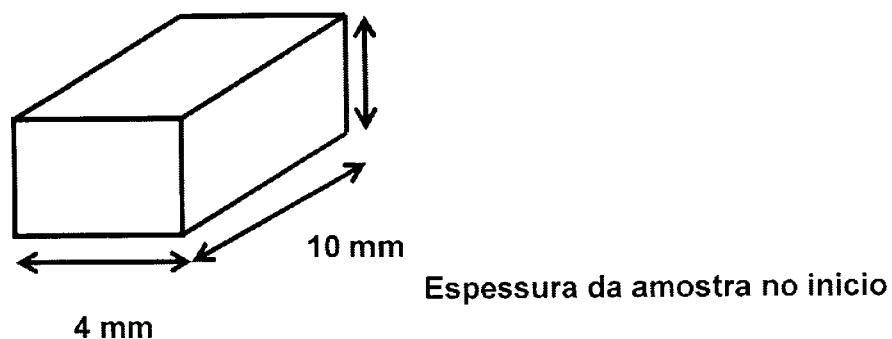


Figura 11 Dimensões das amostras que serão tratadas termicamente

As oito amostras obtidas deviam ser chanfradas, pois quando aquecidas no forno de indução do dilatômetro, suas arestas podem tornar-se pontos de concentração térmica e provocar fusão de algumas zonas. A Figura 12 mostra o resultado final.



Figura 12 Amostra antes e depois do chanframento

2.2. Ciclo térmico utilizado nos ensaios de dilatometria

Procura-se obter uma matriz de martensita, pois pode fornecer propriedades interessantes em relação ao desgaste e o tratamento a fazer foi feito para obter uma matriz de martensita.

Os tratamentos térmicos foram divididos nas etapas seguintes:

- Aquecimento até o estado austenitizado as 900°C com uma velocidade de 20°C/s.
- Manutenção da temperatura para diferentes tempos para cada amostra. Os tempos são 3, 6, 9, 12, 15, 30, 60 e 120 minutos. Dependendo deste tempo, o tamanho da grafita e o nível de dissolução da cementita vai mudar.
- Resfriamento rápido até 25°C com um gás He que vai provocar a formação de uma matriz martensítica e manutenção durante 3 minutos.
- Reaquecimento a 200°C e manutenção durante 30 min, para aliviar as tensões.
- Resfriamento no ar até 25°C.

Todas as etapas de aquecimento foram feitas no vácuo para evitar a descarburação que, como explicado na revisão, pode dar um ferro fundido maleável branco e não preto como desejado.

2.3. Tratamentos efetuados no forno a vácuo

Em cada disco, foram cortadas duas amostras de largura de 12 mm e comprimento de 20 mm como esquematizado na Figura 13.

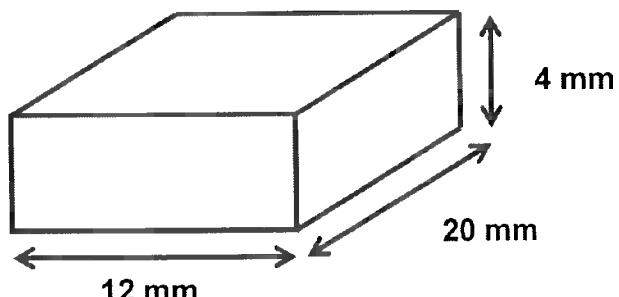


Figure 13 Amostra cortada para os testes de desgaste

Estes novos tratamentos térmicos foram feitos com um forno a vácuo para a etapa de austenitização a 900°C e resfriados com óleo e com óleos aquecidos a 200°C e resfriados com água para a etapa de revenimento. Foram usados os mesmos discos recebidos com mostrado na Figura 6, mas escolhendo os com uma espessura de 4mm.

3. Resultados

As amostras tratadas termicamente foram caracterizadas, usando de novo a metalografia, observando a dureza, o tamanho dos nódulos de grafita obtidos e a distribuição deles, o nível de dissolução da cementita e verificando que a matriz é martensítica. O objetivo desta etapa é selecionar as condições de tratamentos térmicos permitindo obter um ferro fundido com uma matriz martensítica, com uma boa distribuição e bom tamanho de grafita e que fica suficientemente duro.

3.1. Caracterização da amostra recebida

A amostra foi observada com um microscópio. Como pode ser visto na Figura 14, depois de um ataque com Nital 2%, nota-se em branco a presença das placas de cementita que contêm o carbono (a zona 1 na mesma figura por exemplo) característica deste tipo de ferro fundido. Podem-se ser notadas zonas cinzas

escuras (como vê-se na zona 2) organizadas em linhas, que são formações de perlita. Por último, vê-se pequenos pontos pretos arredondados que são nódulos de grafita (ponto 3 por exemplo). Em teoria, não deveria ter estes nódulos, mas na prática, o resfriamento do ferro fundido branco faz que todo o carbono não se dissolve completamente na cementita.

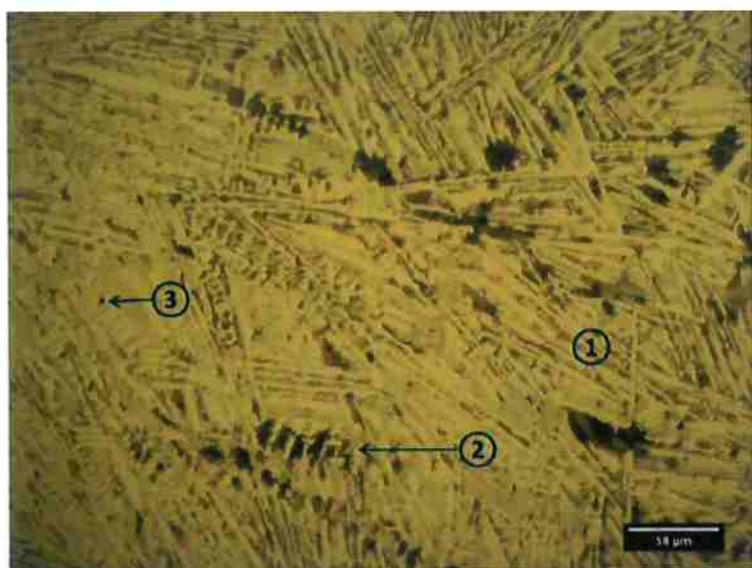


Figura 14 Micrografia do ferro fundido branco recebido (Nital 2%, X1000)

3.2. Observação no microscópio da amostras tratadas

Todas as amostras foram observadas primeiro sem a ataque para ver a forma, o tamanho e a densidade. As Figuras 15.a e 15.b mostra uma comparação para os tempos extremos, 3 e 120 minutos, para dois tamanhos de zoom diferentes.

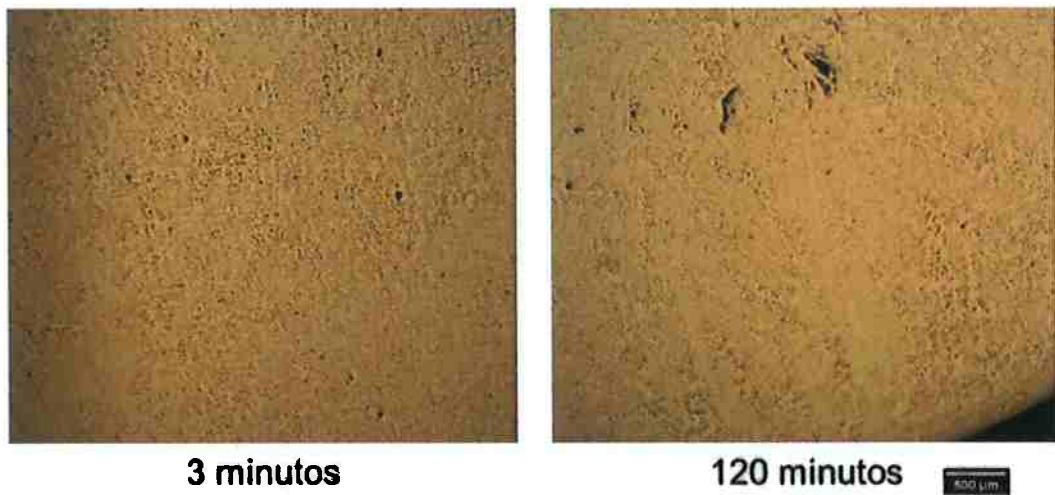


Figura 15.a Comparação de uma zona dos ferros fundidos depois de 3 e 120 minutos de austenitização (Nital 2%, x50)

Observando a repartição na vista global da amostra na Figura 15.a, vê-se que houve grafitização para um tempo relativamente curto. Em comparação com tempos mais longos, não parece ter grandes diferenças de densidade de nódulos.

Aumentando o zoom, como na Figura 15.b, vê-se as várias formas da grafita. Nota-se também que o tamanho dos nódulos não é único. De novo, não foi visto muita diferença entre os vários tempos de austenitização. Porém uma contagem será feita na parte discussão, para verificar esta hipótese.

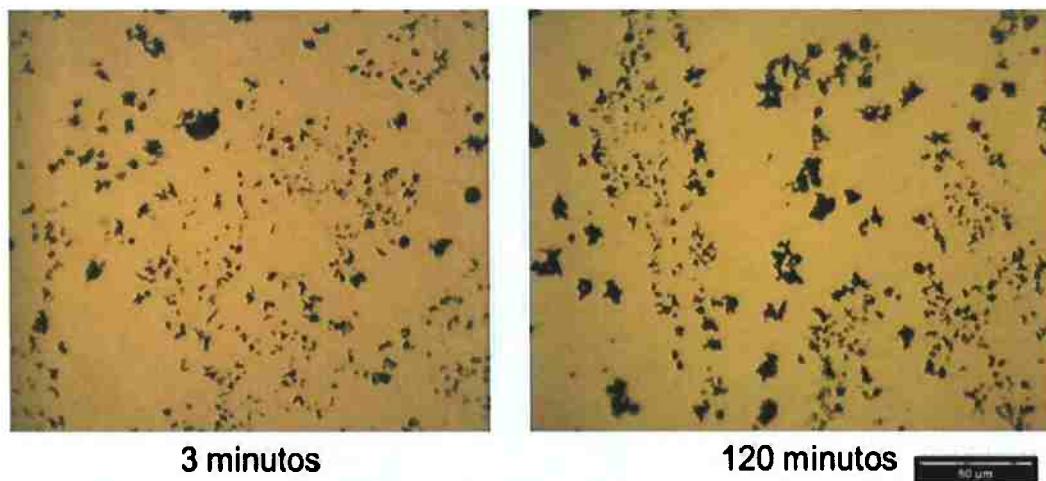


Figura 15.b Comparação de uma zona dos ferros fundidos depois de 3 e 120 minutos de austenitização (Nital 2%, x1000)

A amostra atacada com Nital 2% foi utilizada para observar a mudança da proporção de cementita no ferro fundido recebido (Figura 14) em relação as amostras austenitizadas a 900 °C para os diferentes tempos de tratamento.

Para tempos de austenitização, entre 3 e 15 minutos, observa-se a presença de cementita entre os nódulos de grafita. Observando-se a Figura 16 nota-se a presença de grande quantidade de cementita (ponto 1). Esta cementita também é visível na Figura 17 mas se torna cada vez menor.

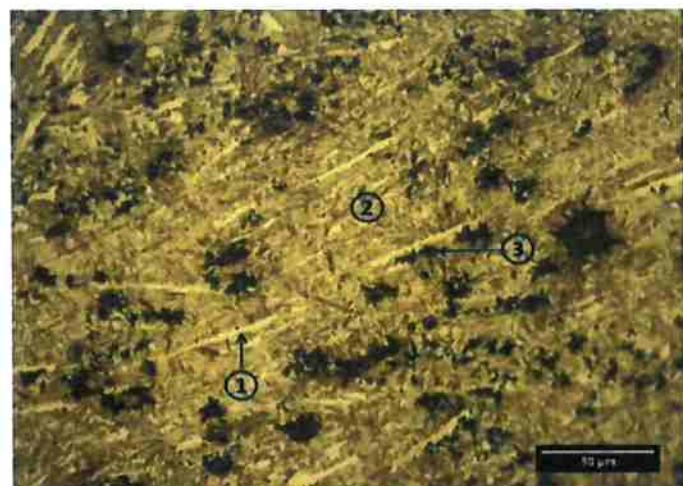


Figura 16 Micrográficade um ferro fundido vermicular para um tempo de austenitização de 3 min (Nital 2%, x1000)

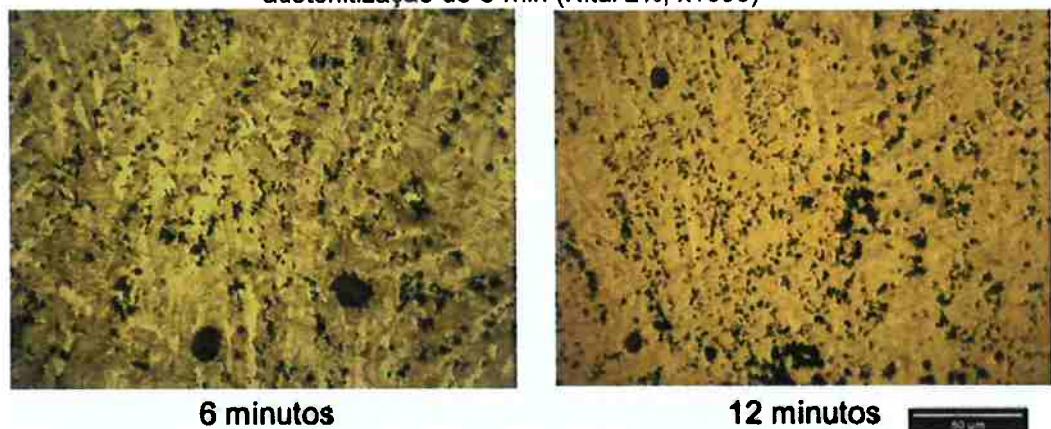


Figura17 Observação para 6 e 9 minutos de austenitização (Nital 2%, x1000)

Após 30 minutos de austenitização, vê-se a matriz de martensita revenida com um pouco de cementita mas ainda tem pequenas zonas como os pontos brancos visíveis na Figura 18.

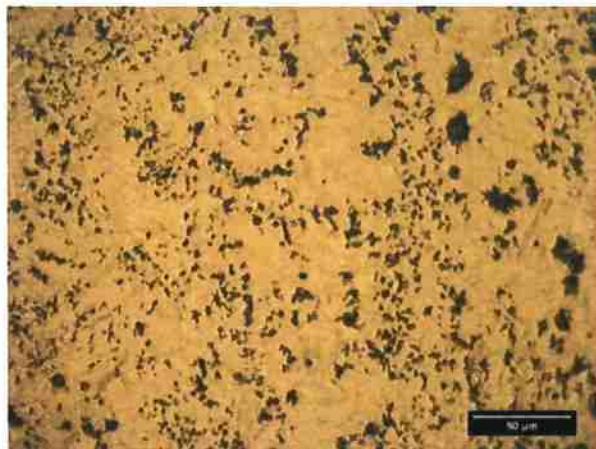


Figura 18 Observação de um ferro fundido austenitizado durante 120 minutos (Nital 2%, x1000)

Se o objetivo é ter uma matriz martensítica, parece melhor escolher tempos acima de 30 minutos, para maiores tempos de tratamento observa-se uma matriz de martensita revenida e uma redução considerável da concentração de cementita.

3.3. Observação das curvas do dilatômetro e da dureza

Vários parâmetros podiam ser medidos durante os tratamentos térmicos. Foi escolhido ver as variações de dilatação em função do tempo para cada tratamento. A partir da dilatação, podia-se ser calculado a fração aparente de grafita transformada entre 0 e 1 de grafita na forma de nódulos, durante a fase de grafitização, ou seja quando a temperatura está a 900°C, então quando esta fração está igual a 1 pode ser suposto que não há mais cementita. As figuras 19 e 20 comparam as curvas representando a fração volumétrica em função do tempo de austenitização, para 3 minutos e 120.

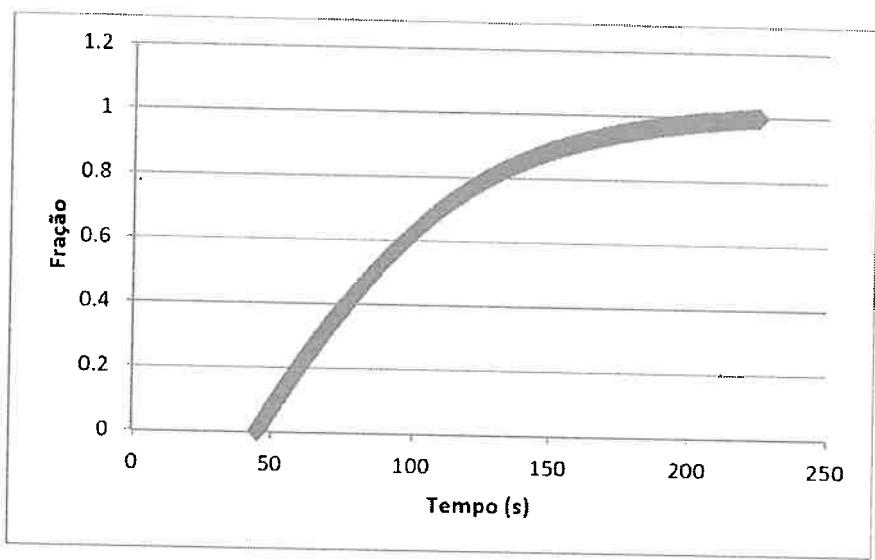


Figura 29 Fração aparente de grafita transformada em função do tempo para a amostra de 3 minutos

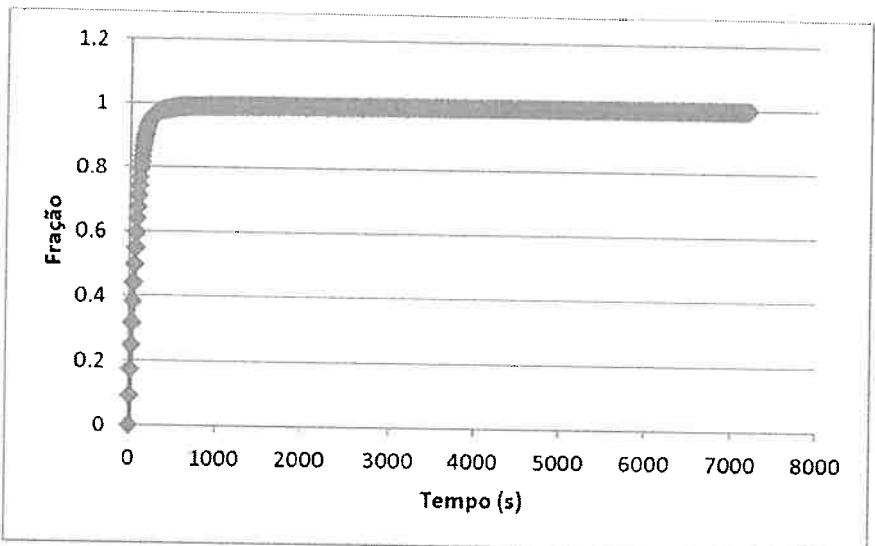


Figura 20 Fração aparente de grafita transformada em função do tempo para a amostra de 120 minutos

Vê-se que a partir de um certo tempo de austenitização, a cementita é completamente dissolvida e a grafita totalmente transformada, pois observa-se um patamar. Isso é o caso para os tempos de 30, 60 e 120 minutos. Este patamar não é atingido para tempos os mais curtos, isso pode ser confirmado observando as figuras apresentadas anteriormente (figura 16 e 17), para estes tempos nota-se a

presença de cementita. Estas curvas confirmam a escolha de um tempo acima de 30 minutos para fazer os testes de desgaste.

A partir da curva dilatação versus tempo da amostra austenitizada nos ensaios realizados no dilatômetro construi-se a curva de cinética de grafitização. Como foi visto na parte da revisão bibliográfica, a cinética para o primeiro estágio é dada por alguns autores por:

$$y = 1 - \exp ((-K \cdot t)^n)$$

Nos gráficos, temos a fração volumétrica e o tempo, apenas falta os coeficientes K e n. Podemos linearizar esta expressão para achar os valores destes dados e comparar os valores de n. Para obter a nova expressão foi feito:

$$\exp ((-Kt)^n) = 1 - y$$

$$(Kt)^n = -\ln (1 - y)$$

$$t = -\frac{1}{K} (\ln (1 - y))^{\frac{1}{n}}$$

Pelas propriedades do logaritmo, obtém-se:

$$t = \frac{1}{K} \left(\ln \left(\frac{1}{1-y} \right) \right)^{\frac{1}{n}}$$

$$\ln(t) = \ln \left(\frac{1}{K} \left(\ln \left(\frac{1}{1-y} \right) \right)^{\frac{1}{n}} \right)$$

$$\ln t = -\ln K + \ln \left(\left(\ln \left(\frac{1}{1-y} \right) \right)^{\frac{1}{n}} \right)$$

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

$$\ln \left(\ln \left(\frac{1}{1-y} \right) \right) = n \ln t - n \ln K$$

A Figura 21 mostra um exemplo de curva com esta equação no caso de uma austenitização de 60min.

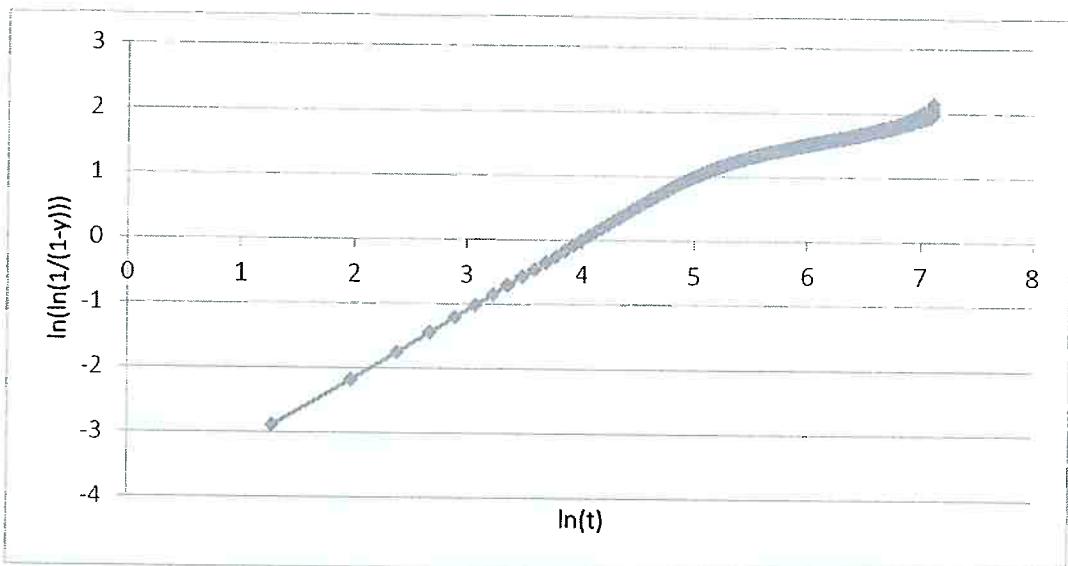


Figura 21 Evolução da fração de cementita transformada em função de um tempo de austenitização de 60 minutos

Se observa neste exemplo duas partes de curva lineares, então dois valores de n diferentes. Os cálculos desta constante dando a intensidade da velocidade foram calculados na parte Discussão.

Além das curvas de cinética, foram medidas as durezas Vickers das amostras tratadas com um peso de 0,3 kg, cinco medidas por amostra. Foram obtidas as medias seguinte:

Tabela 3 Dureza Vickers em função do tempo de austenitização

Tempo (min)	3	6	9	12	15	30	60	120
Dureza (Hv)	612	613	617	623	644	635	628	635
Desvio (Hv)	43	12	18	31	39	22	21	16

4. Discussão

4.1 Microestrutura obtida

Comparando as microestruturas obtidas com a literatura, verifica-se a presença de grafita esférica no meio da grafita vermicular, como mostrado na Figura 22. Vê-se nesta foto que a morfologia da grafita é variável, assim como, o tamanho como mostrado antes, e isso para todos os tempos de austenitização.

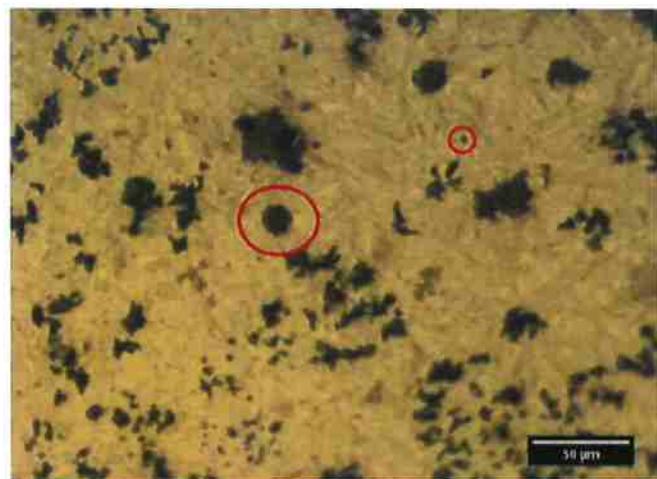


Figura 22 Exemplo de pontos arredondados de grafita (tempo de austenitização de 60 min, Nital x1000)

Como visto na revisão foi esperado, com o processo de tratamento térmico usado, matrizes perlíticas (de perlita ou martensita revenida). Vê-se bem martensita para os tempos acima de 15 minutos, com pequenas zonas de cementita como pode ser visto na Figura 23 seguinte.

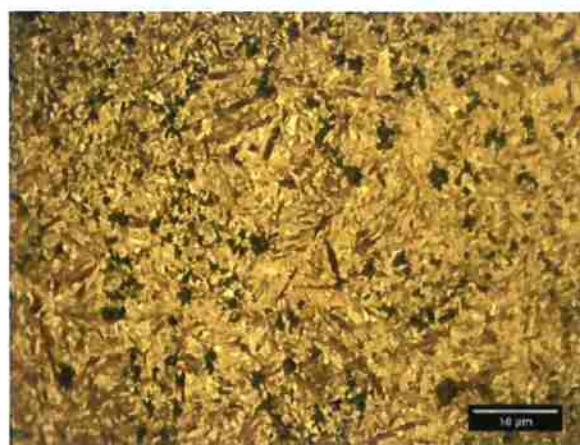


Figura 23 Matriz de martensita revenida para a amostra de 60 minutos (Nital 2%, x1000)

Na observação global das fotos tiradas no microscópio, parece que o tamanho de grafita fica mais ou menos homogêneo em função do tempo de austenitização. Para confirmar ou não esta observação, foi usado o software ImageJ, que permite fazer a contagem dos nódulos de grafita. Foram tiradas 10 fotos no MEV para as amostras (3, 12, 30 e 60 minutos) e foi calculada a média do tamanho e número de grafita para cada tempo para ver se tivesse uma evolução quando o tempo aumentava. Observando as fotos para um tempo dado, confirma-se, como foi visto na Figura 14.b (lá para tempos diferentes), que o tamanho varia muito. A Figura 24 mostra a variação de tamanho e de número para duas zonas da amostra de 3 minutos.

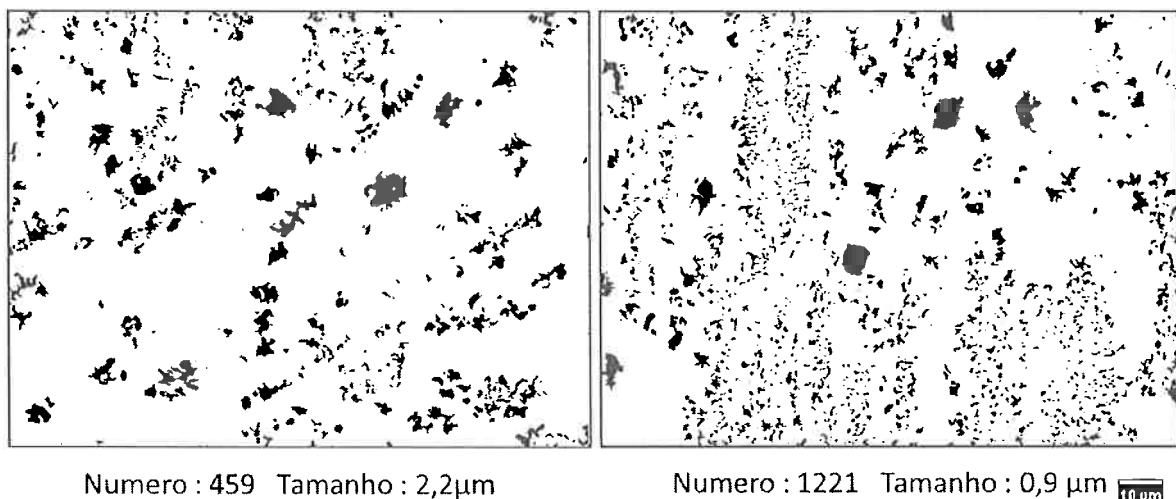


Figura 24 Contagem do número de nódulos e tamanho médio de grafita em duas zonas da amostra de 3 minutos (x2000)

A contagem do tamanho e da quantidade de grafita foi obtido usando software ImageJ apresenta-se na Tabela 4 e no gráfico da Figura 25. Observa-se, a medida que o tempo de austenitização aumenta, um aumento do número de nódulos, em contrapartida uma diminuição do tamanho destes. Porém o alto desvio padrão das medidas deve ser interpretada com cuidado. O número médio de nódulos foi calculado para uma foto e por mm^2 .

Tabela 4 Contagem do número de nódulos e tamanho médio de grafita em função do tempo de austenitização

Tempo de austenitização (min)	Número médio por foto	Tamanho médio (μm)	Número médio por mm^2
3	696	1,7	60733
12	857	1,2	74782
30	1253	0,83	109337
60	1440	0,76	125654

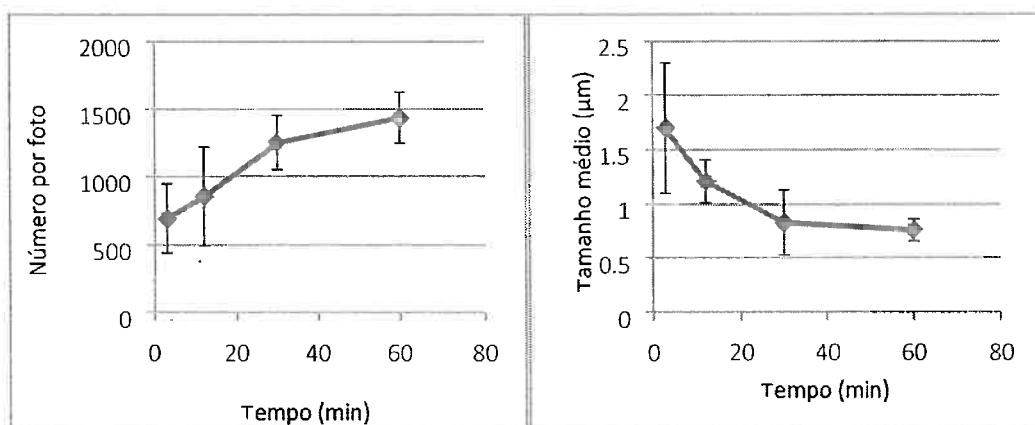


Figura 25 Evolução do número de nódulos e do tamanho médio de grafita em função do tempo de austenitização

A variação do tamanho entre as zonas, ou seja a presença de nódulos de grafita maior com pequenos pontos de grafita, pode ser explicado pela presença de nódulos de grafita nos discos de ferros fundidos (condição como recebida). Como estes nódulos já existem, a grafita que se forma durante a austenitização pode vir a crescer sobre a grafita pré-existente. O número de nódulos por intervalos de tamanho foi analisado como mostrado na Figura 26, percebe-se que o desvio é grande para afirmar que o tamanho dos nódulos diminui.

Tabela 5 Correspondência das categoria no gráfico da figura 26 com os tamanhos dos nódulos.

Categoria no gráfico	1	2	3	4	5	6	7

Tamanho (μm)	<0,5	[0;5;1]	[1;2]	[2;4]	[4;6]	[6;8]	[8;10]
------------------------------	------	---------	-------	-------	-------	-------	--------

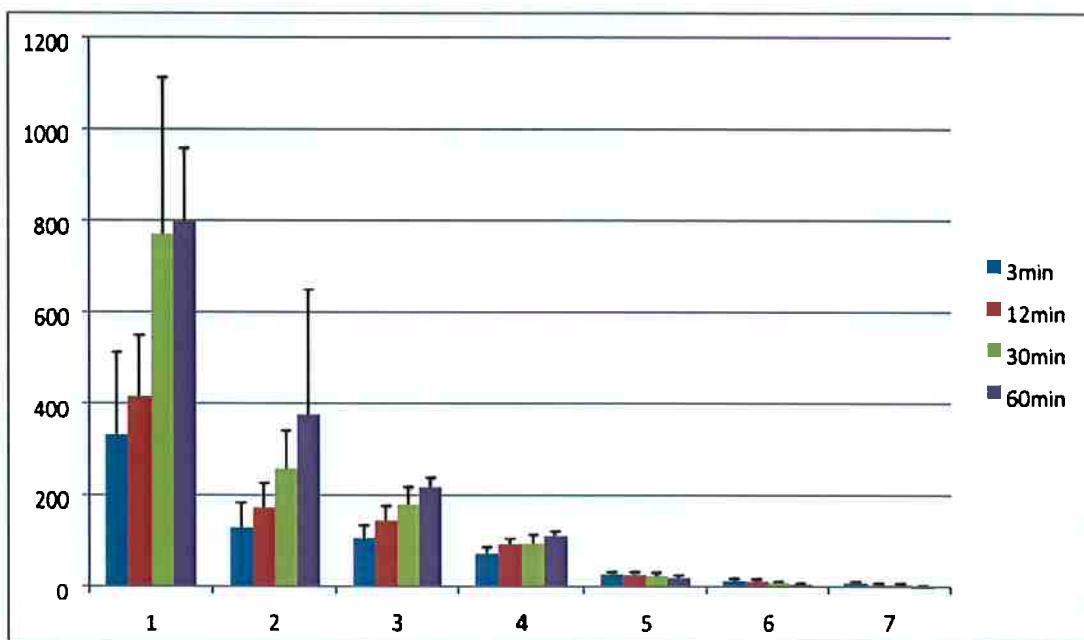


Figura26 Repartição do número de nódulos para diferentes tamanhos e tempos de austenitização.

As medidas de tamanhos de nódulos de grafita em imagens obtidas de diferentes campos para uma mesma amostra apresentou um desvio padrão grande, resultado de uma grande dispersão de tamanhos para uma mesma amostra. Porém, analisando a Figura 26 nota-se que o número de grafita com um tamanho menor aumenta enquanto o número de grafita com o maior tamanho diminui quando o tempo de austenitização aumenta.

Por fim, a microestrutura do ferro fundido de 60 minutos de austenitização foi comparada quando feita com o dilatômetro e com o forno. Se observa sem ataque, como mostrado na Figura 27, que a grafita não parece ter diferença na forma e tamanho obtida nos dois processos.

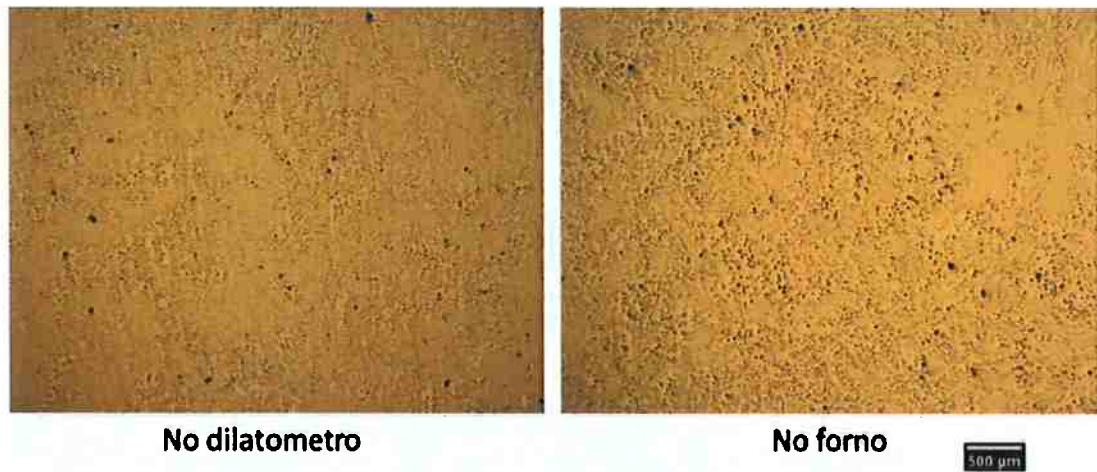


Figura 27 Comparação da repartição da grafita entre um tratamento térmico feito no dilatômetro e no forno, os dois com um tempo de austenitização de 60 minutos (Nital, x50)

Depois da ataque com Nital, observa-se nos dois casos uma matriz de martensita revenida. Porém parece que tem mais zonas de cementita no ferro fundido tratado no forno, como o exemplo destacado na Figura 28.

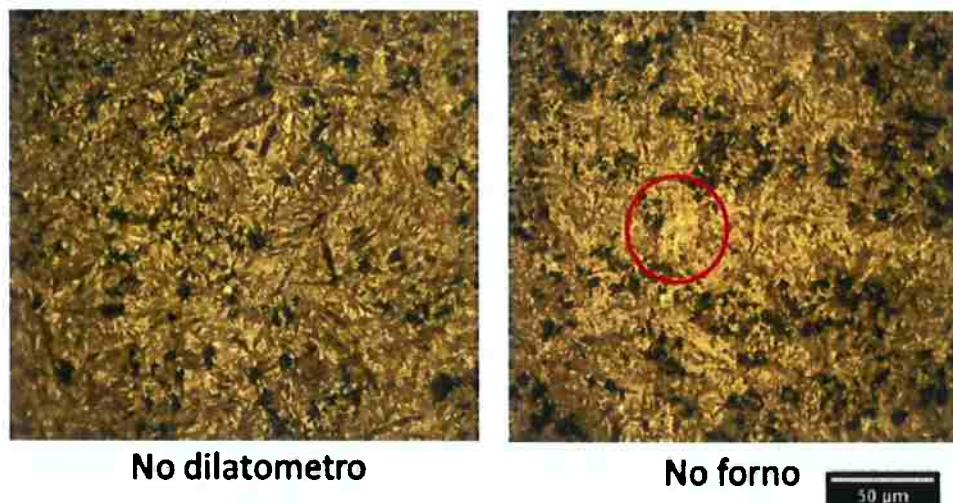


Figura 28 Comparação da repartição das matrizes entre um tratamento térmico feito no dilatômetro e no forno, os dois com um tempo de austenitização de 60 minutos (Nital, x1000)

4.2 Cinética

Podemos comparar apenas, no primeiro estágio de grafitização, os valores obtidos para a constante n da formula dada na revisão, aqui colocada de novo:

$$y = 1 - \exp ((-K \cdot t)^n)$$

com y , a fração transformada ao longo do tempo t

K , uma constante dependente da temperatura

n , uma constante

Os cálculos da constante n foram feitos usando as curvas obtidas do dilatômetro como explicado anteriormente. Apenas os valores de n para os tempos de 30, 60 e 120 minutos foram calculados e para a primeira parte linear de cada curva, pois é a parte onde a velocidade é a maior.

Burke e Owen acharam um valor média de $n = 4,07$, enquanto neste trabalho foi achado os valores seguintes na Tabela 6:

Tabela 6 Valores calculadas da constante n para os tempos de 30, 60 e 120 minutos.

Tempo de austenitização (em minutos)	30	60	120
Valor de n	1,077	1,076	1,031

Nos três casos podemos verificar se os valores de n são os mesmos, mas completamente diferente do resultado da fonte. Isso pode ser explicado pela composição dos ferros fundidos. Eles usaram ferros fundidos com carbono entre 2,0 e 3,5 % e com silício entre 0,68 e 1,37%, enquanto foi usado aqui um ferro fundido com um teor de silício de 2,43%.

A constante n dá a intensidade da transformação, mais ela é elevada mais a fração transformada aumenta rapidamente. Portanto, se vê que a velocidade de transformação da grafita para este estágio é menor que o que foi achado pelos autores.

Neste caso, não foi procurado obter uma matriz ferrítica. Foi visto que o número de nódulos da primeira etapa de grafitização não tinha influência na velocidade de transformação da cementita da perlita a transformar em ferrita. Como, aqui, a matriz é de martensita, não é possível comparar com esta conclusão.

4.3 Dureza

Observa-se na curva da Figura 29, que a dureza diminui de maneira importante, quase 30%, entre a passagem do ferro fundido branco para o ferro fundido maleável preto. Isso pode ser explicado pelo fato que tem muito menos cementita nas amostras tratadas.

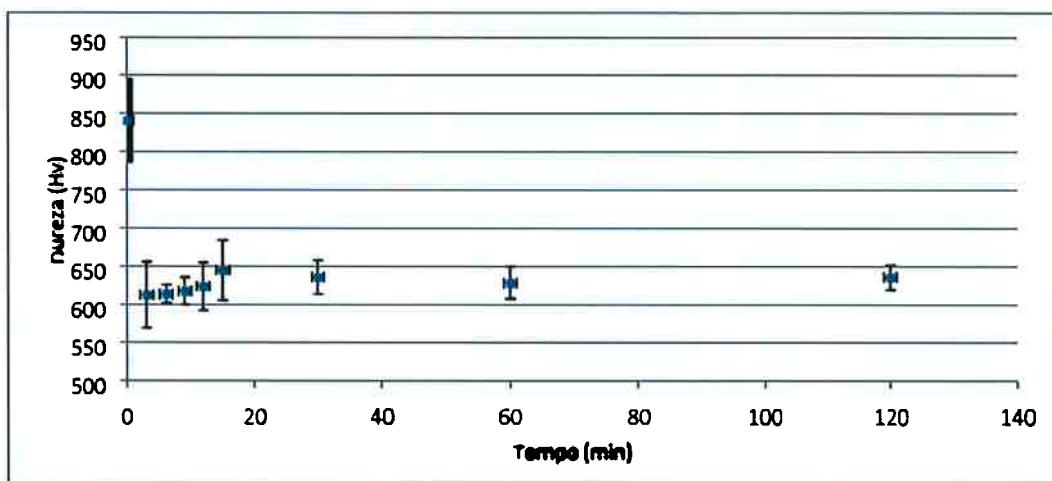


Figura 29 Dureza Vickers em função do tempo de austenitização

Observa-se também que as durezas ficam constantes para todas as amostras. Este resultado pode ser explicado pela martensita que é uma fase muito

dura e que aparece mais e mais para tempos longos de austenitização, e pode compensar a dissolução da cementita. Porém, vê-se que cementita continua diminuindo até ficar quase invisível para 60 e 120 minutos, é possível que a grafita tenha um papel que completa o endurecimento dado pela martensita e que faz que no total a dureza fica constante.

Conclusão

A partir de um ferro fundido branco de composição química de um ferro fundido vermicular foi possível obter um ferro fundido maleável preto usando o tratamento térmico de maleabilização. Os seguintes pontos foram observados:

O nível de grafitação é importante mesmo para tempos de austenitização muito curtos. O número de nódulos obtidos desde os primeiros tempos escolhidos.

Para qualquer tempo de austenitização e para uma amostra dada, foi observado que o tamanho dos nódulos e a quantidade deles pode variar de maneira importante dependendo da zona estudada.

Em média, foi visto que o número de pontos de grafita aumenta quando o tempo de austenitização aumenta, enquanto o tamanho deles diminui. Porém seria necessário fazer mais medidas para confirmar este resultado.

A cementita é quase completamente dissolvida para tempo acima de 30 minutos, a matriz obtida é perlítica com martensita revenida. A dureza fica constante quando o tempo de austenitização aumenta, o que pode ser explicado pelo desaparecimento da cementita enquanto a martensita aparece.

A priori, seria mais interessante usar os ferros fundidos tratados para tempos de austenitização elevados, pois eles apresentam matrizes de martensita com pequenos nódulos de grafita mais numerosos, que poderão ser usados como reservatórios de lubrificante dentro do motor durante o desgaste.

Bibliográfia

- [1] Murry, G. *Aide-mémoire Métallurgie : métaux, alliages, propriétés*. Dunoud. 2010, p.271 e pp 319 324
- [2] Guesser, W.L.; Kühl, R. *Ferros fundidos maleáveis*. Sociedade Educacional Tupy, 1984
- [3] *Ferro fundido maleável preto*, Fundição Tupy S.A., 1971
- [4] Ouss, A., *Elaborations fontes malléables*, Techniques de l'ingénieur, 1994
- [5] Chérière J., *Propriétés des fontes à graphite nodulaire*, Techniques de l'ingénieur, 1986
- [6] Ghaderi A.R., Nili Ahmadabadi M., Ghasemi H.M., *Effect of graphite morphologies on the tribological behavior of austempered cast iron*, Wear, vol 255, issue 1-6, 2003, pp. 410-416
- [7] Hatate M., Shiota T., Takahashi N., Shimizu K., *Influences of graphite shapes on wear characteristics of austempered cast iron*, Wear, vol.255, issue 2, 2001, pp.885-889
- [8] Minkoff I. *The Physical Metallurgy of Cast Iron*, Wiley Interscience Publication, 1983, pp. 228-245,
- [9] Futakawa K. *On the isothermal transformation diagram for second-stage malleabilization*, 1957, pp. 121-129
- [10] Dawson S. *Compacted graphite iron – A material solution for modern diesel engine cylinder blocks and heads*, China Foundry, vol.6, issue 3, 2008, pp.241-246
- [11] Lima M.S.F, Goldenstein H. *Structure of laser remelted surface of cast irons*, Surface Engineering, vol 16 issue2, 2000, pp.127-130
- [12] Ogata P., Nishikawa L.P., Goldenstein H., dos Santos Filho D., Okazaki L., *A study on the camshaft toe microstructure obtained by different processing*, The Engineering Society For Advancing Mobility Land Sea Air and Space, 2012