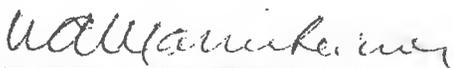


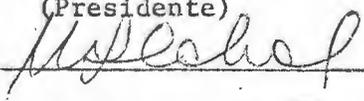
ESTUDO TEÓRICO DA CINÉTICA DO PRIMEIRO ESTÁGIO DE GRAFITIZAÇÃO
DE UM FERRO MALLEÁVEL PERLÍTICO COM O ACOMPANHAMENTO DE SUA
MORFOLOGIA NO MICROSCOPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA.

Flávio Teixeira da Silva

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS PROGRAMAS DE
PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE
JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO
GRAU DE "MESTRE EM CIÊNCIAS" (M.Sc.).

Aprovada por:



(Presidente)




RIO DE JANEIRO
ESTADO DA GUANABARA - BRASIL

OUTUBRO DE 1970

AGRADECIMENTOS

A meus pais, Christina, Thomas, Mônica e John.

Ao Dr. Walter A. Mannheimer e Prof. Yves Cadou, pela orientação da tese.

Ao Dr. Ubirajara Quaranta Cabral, pelas consultas realizadas.

Aos professores José de Andrade Gouvêa e Mario Gil, pela orientação, durante a graduação.

A meus colegas, pelo convívio, durante a pós-graduação,

A José Antonio e Roberto, pelo auxílio prestado.

SUMÁRIO

Os ferros fundidos são ligas ternárias de ferro, carbono e silício, que possuem boas propriedades mecânicas.

Os ferros fundidos maleáveis são obtidos por um tratamento térmico de recozimento, denominado maleabilização, a partir de um ferro fundido branco com uma determinada composição.

O atual trabalho se baseou no estudo teórico da cinética do 1º estágio de grafitização "First Stage Graphitization" e na obtenção de um ferro fundido maleável perlítico, no qual se realizou tratamentos isotérmicos a tempos variáveis, para acompanhar a evolução de sua morfologia. Esse acompanhamento foi realizado com a utilização do microscópio ótico convencional e do microscópio eletrônico de varredura "Stereoscan", pertencente a COPPE-UFRJ.

A influência do ataque profundo, na observação das amostras maleabilizadas pelo "Stereoscan", foi considerada.

A principal finalidade deste trabalho foi a verificação do uso do "Stereoscan" na metalografia qualitativa de ferros fundidos maleáveis.

A B S T R A C T

The cast irons are ternary alloys of iron, carbon and silicon, that have good mechanical properties.

The malleable cast irons are obtained by a heat treatment called "malleabilization", from a white cast iron of a specific composition. The work was based on the theoretical study of the kinetics of first stage graphitization, and on the production of a pearlitic malleable cast iron on which we carried out isothermal treatments for different periods of time, in order to follow the changes of its morphology. These changes were followed using the "Stereoscan" scanning electron microscope at COPPE-UFRJ.

The use of deep etching, for the observation of malleablized samples in the "Stereoscan" was studied.

The main aim of the work, the confirmation that the "Stereoscan" could be used satisfactorily in the qualitative metallography of malleable cast irons, was achieved.

R É S U M É

Les fontes sont des alliages ternaires de fer, carbone et silicium qui possèdent de bonnes propriétés mécaniques.

Les fontes malléables sont obtenues par un traitement thermique de recuit, appelé malleabilisation, d'une fonte blanche de composition déterminée.

Le présent travail fondé sur l'étude théorique de la cinétique du premier palier de graphitisation "First Stage Graphitization", est l'obtention de la fonte malléable perlitique, grâce à des traitements isothermes de durée variable permettant d'accompagner l'évolution de la morphologie.

L'étude morphologique fut réalisée avec un microscope optique conventionnel et avec le microscope électronique de balayage "Stereoscan" appartenant à la COPPE-UFRJ.

L'influence de l'attaque profonde sur l'observation des échantillons malléabilisés a été étudiée.

Le principal but de ce travail est de montrer l'emploi satisfaisant du "Stereoscan" pour la métallographie qualitative des fontes.

Í N D I C E

	pg
AGRADECIMENTO	i
SUMÁRIO	ii
ABSTRACT	iii
RÉSUMÉ	iv
1. INTRODUÇÃO	1
2. ASPECTOS TEÓRICOS	3
2.1 - CLASSIFICAÇÃO DOS FERROS FUNDIDOS	3
2.1.1 - Ferros fundidos brancos	3
2.1.2 - Ferros fundidos cinzentos	3
2.1.3 - Ferros fundidos nodulares	4
2.1.4 - Ferros fundidos maleáveis	4
2.1.4.1 - Ferro maleável ferrítico de núcleo preto..	5
2.1.4.2 - Ferro maleável ferrítico de núcleo branco.	6
2.1.4.3 - Ferro maleável perlítico	6
2.2 - ESTUDO TEÓRICO DA CINÉTICA DO 1º ESTÁGIO DE GRAFITIZAÇÃO ...	7
2.2.1 - A nucleação do grafite no estado sólido	8
2.2.2 - Teoria do crescimento dos nódulos de grafite	14
3. PARTE EXPERIMENTAL	20
3.1 - OBTENÇÃO DO FERRO FUNDIDO MALEÁVEL PERLÍTICO	20
3.1.1 - Descrição do equipamento	20

3.1,2 - Técnica experimental	21
3.2 - MICROSCOPIA ÓTICA	23
3.2,1 - Descrição do equipamento	23
3.2,2 - Preparação das amostras	23
3.3 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	24
3.3,1 - Descrição do equipamento	24
3.3,2 - Preparação das amostras	30
4. APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS	32
4.1 - Influência do ataque profundo na observação das amostras maleabilizadas	32
4.1,1 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras maleabilizadas, atacadas com Nital 5% durante 30 se- gundos	33
4.1,2 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras ma- leabilizadas, atacadas com uma solução de HCl a 10% em álcool	37
4.2 - Observação da morfologia do ferro fundido maleável perlítico em função do tempo de maleabilização	46
4.2,1 - Microscopia ótica e eletrônica de varredura das amo _s tras maleabilizadas resfriadas ao ar	47
4.2,2 - Microscopia ótica e eletrônica de varredura das amo _s tras maleabilizadas temperadas em óleo	52
4.3 - Acompanhamento da esferoidização da cementita da perlita du- rante o período de aquecimento das amostras	56

4.3.1 - Microscopia ótica e eletrônica de varredura	57
5. DISCUSSÃO	68
5.1 - INFLUÊNCIA DO ATAQUE PROFUNDO	68
5.2 - ACOMPANHAMENTO DA MORFOLOGIA	69
5.3 - ACOMPANHAMENTO DA ESFEROIDIZAÇÃO DA CEMENTIRA DA PERLITA ...	70
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	74
7. APÊNDICE A.....	76
8. BIBLIOGRAFIA.....	82

1. INTRODUÇÃO

Os ferros fundidos são ligas ternárias de ferro, carbono e silício, que possuem boas propriedades mecânicas.

Os ferros fundidos se classificam em 4 grandes categorias:

- Ferro fundido branco
- Ferro fundido cinzento
- Ferro fundido nodular
- Ferro fundido maleável

O grafite lamelar dos ferros fundidos cinzentos atua como concentrador de tensões no interior da matriz solicitada a esforços mecânicos. Comprovou-se praticamente que não se conseguia alterar a sua morfologia, através de tratamentos térmicos dentro da zona crítica. Ao contrário, partindo-se de um ferro fundido branco, conseguiu-se obter a aglomeração do grafite em nódulos aproximadamente esféricos, através de um tratamento térmico denominado maleabilização.

O estudo teórico de cinética do 1º estágio de grafitização (first stage grafitization) foi revisto,

Utilizou-se o Microscópio Eletrônico de Varredura "Stereoscan" para a observação da morfologia de um ferro fundido maleável perlítico, bem como desenvolveu-se a técnica de ataque profundo para as amostras maleabilizadas.

Realizou-se o acompanhamento metalográfico da esferoidização da

2. ANEXO TÉCNICO

cementita da perlita, durante o aquecimento das amostras até atingir a tem
peratura do 1º estágio de grafitação.

Indicação, explicação dos procedimentos

1. Preparar as amostras para o teste de grafitação

2. Realizar o teste de grafitação

3. Análise dos resultados

4. Conclusões

5. Referências

6. Anexos

7. Notas

8. Comentários

9. Assinatura

10. Data

11. Local

12. Observações

13. Conclusões

14. Referências

15. Anexos

16. Notas

17. Comentários

18. Assinatura

19. Data

20. Local

21. Observações

22. Conclusões

23. Referências

24. Anexos

25. Notas

26. Comentários

27. Assinatura

2. ASPECTOS TEÓRICOS

Inicialmente, realizou-se uma classificação dos ferros fundidos, em especial dos ferros fundidos maleáveis, para, em seguida, desenvolver-se o estudo teórico da cinética do 1º estágio de grafitização.

2.1 - CLASSIFICAÇÃO DOS FERROS FUNDIDOS

Os ferros fundidos se classificam em quatro grandes categorias:

2.1.1 - Ferros fundidos brancos

São ligas de ferro, carbono e silício, que solidificadas, dentro de determinadas e controladas condições, isto é, velocidade de resfriamento, grau de subresfriamento e composição, obtém-se todo o carbono sob a forma combinada, isto é, cementita e/ou carbonetos.

2.1.2 - Ferros fundidos cinzentos

São ligas ternárias de ferro, carbono e silício, nas quais o grafite do eutético austenita - grafite se apresenta sob a forma lamelar. Este material possui excelente usinabilidade pois os veios de grafite agem como lubrificante da ferramenta.

Nos ferros fundidos cinzentos, devemos distinguir a % de carbono grafítico da % de carbono combinado.

% carbono total = % carbono (grafítico) + % carbono (combinado)

2.1.3 - Ferros fundidos nodulares

São ligas de ferro, carbono e silício, onde o grafite se apresenta sob a forma de nódulos esféricos.

Este material possui excelentes propriedades mecânicas em especial a sua capacidade de amortecimento "damping capacity".

O crescimento dos nódulos de grafite ocorre pela difusão de átomos de carbono na direção do nódulo e pela difusão de átomos de silício e ferro na direção oposta, a fim de proporcionar espaço para o seu crescimento.

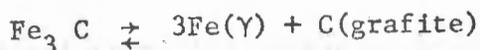
Não existe, ainda, uma explicação satisfatória de porque a adição de certos elementos de liga ao banho metálico favorece a precipitação do grafite em nódulos. Tensão superficial elevada entre o grafite e o líquido e a diminuição do teor de enxofre pela adição de magnésio, são duas explicações possíveis para o fenômeno.

2.1.4 - Ferros fundidos maleáveis

São ferros fundidos obtidos por um tratamento térmico de recozimento, denominado maleabilização, onde o grafite se apresenta sob a forma de aglomerados aproximadamente esféricos.

A decomposição da cementita e sua solubilização na austenita, à temperaturas dentro do campo austenítico, fornecerá os átomos de carbono

para o seu crescimento. A decomposição da cementita se dá de acôrdo com a seguinte reação



Uma parte dêste carbono entra em solução na austenita e o restante se difunde, através dela em direção ao núcleo de grafite prèviamente formado.

Os ferros fundidos maleáveis se classificam em:

2.1.4.1 - Ferro maleável ferrítico de núcleo preto

Êste material é obtido pela grafitização total da cementita, em um forno de atmosfera inerte.

Durante o 1º estágio de grafitização ocorre a grafitização da cementita eutética e durante o 2º a grafitização da cementita eutetóide.

A decomposição da cementita eutética se realiza a temperatura constante (1º estágio de grafitização).

A decomposição da cementita eutetóide se obtem pela passagem muito lenta, durante o resfriamento, através da faixa de temperaturas correspondente à reação eutetóide. Devido aos elevados teores de carbono e silício, a reação eutetóide não se realiza a uma temperatura constante e sim dentro de uma faixa. Dentro desta faixa de temperaturas, existe um campo trifásico de $\alpha + \gamma + \text{grafite}$. Se a passagem através dela for muito lenta, daremos condições do carbono em solução na austenita de migrar em direção

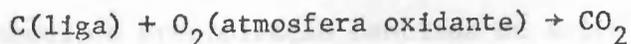
ao nódulo de grafite. A estrutura final será de nódulos de grafite localizados em uma matriz ferrítica.

2.1.4.2 - Ferro maleável ferrítico de núcleo branco

É o material obtido pela grafitização parcial da cementita em um forno de atmosfera oxidante.

A duração do ciclo de maleabilização é relativamente maior que a do maleável de núcleo preto, tornando-se, por isto, muitas vezes antieconômico.

A eliminação parcial do carbono da liga ocorre pela descarbonetação superficial da peça, de acordo com a seguinte reação:



O que se deseja, na realidade, é a descarbonetação superficial e não a sua oxidação. Devido a este fato é que deve-se controlar cuidadosamente as condições da atmosfera oxidante do forno.

Devido à composição e método de fabricação, a matriz também será ferrítica, possuindo nódulos de grafite nela localizados, contendo, ainda, algum carbono combinado.

2.1.4.3 - Ferro maleável perlítico

É o ferro fundido obtido pela grafitização da cementita eutética. Realiza-se, portanto, somente o 1º estágio de grafitização. Não se deseja

a decomposição da cementita eutetóide, pois a matriz perlítica ou martensítica, dependendo da velocidade de resfriamento, fornece excelentes propriedades mecânicas a este material.

2.2 - ESTUDO TEÓRICO DA CINÉTICA DO 1º ESTÁGIO DE GRAFITIZAÇÃO

O 1º estágio de grafitização de ferros fundidos brancos, nos quais a cementita do eutético austenita-cementita é transformada em grafite por intermédio de um recozimento dentro da zona crítica, ocorre por um processo de nucleação e crescimento: isto quer dizer que os nódulos de grafite de recozimento são nucleados em locais preferenciais e o crescimento se desenvolve pela captura termicamente ativada de átomos de carbono.

Nas reações de precipitação continua de soluções sólidas supersaturadas, a nucleação ocorre em uma fração do tempo total da reação; ao contrário, na grafitização, a supersaturação de carbono na austenita, em relação ao grafite, é mantida praticamente no limite inicial pela continua dissolução da cementita, permitindo desta forma uma nucleação para tempos maiores da fração do tempo total da reação.

Os nódulos formados durante o 1º estágio de grafitização crescem até um tamanho em que se possa, por intermédio de observação metalográfica, determinar a velocidade de nucleação e crescimento.

Vários métodos são utilizados para determinação da cinética de uma reação como por exemplo: metalografia quantitativa e técnicas de raios-X.

O método utilizado consistiu dos seguintes passos:

- a) Uma série de amostras tratadas a tempos diferentes, sendo que tôdas as outras condições foram mantidas constantes.
- b) Atingido um determinado tempo de tratamento, a reação foi interrompida por intermédio de um resfriamento rápido, seguindo-se a sua análise metalográfica.

2.2.1 - A nucleação do grafite no estado sólido

A teoria clássica da cinética de nucleação admite que os núcleos estáveis se formam a partir do crescimento termicamente ativado de embriões da fase produto até um tamanho igual ou maior que o tamanho crítico.

Se considerarmos o núcleo esférico, a energia livre de formação de um embrião de raio "r" da fase β dentro da fase α é dada pela expressão:

$$\Delta F = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta F_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (1)$$

onde:

ΔF_v = Diferença de energia livre de α e β por unidade de volume de β .

γ = Energia da interface α - β por unidade de área.

Se a temperatura é tal que α é estável em relação a β , o valor de ΔF é positivo e conseqüentemente embriões de todos os tamanhos são instáveis. Mas se β é estável em relação a α , ΔF é negativo, Contudo, para

valores pequenos de "r", na equação (1), o termo superficial sobrepuja o termo volumétrico e, então, ΔF é positivo. Para valores maiores de "r", o termo volumétrico domina e, então, ΔF é negativo. Então, ΔF passa por um máximo denominado de "W" com um raio " r_c ", sendo " r_c " denominado de raio crítico.

Os valores de "W" e " r_c " dependem diretamente de ΔF_v e, conseqüentemente, da temperatura. Como mostra a figura 1, à medida que a temperatura se afasta inferiormente da temperatura de equilíbrio (T_E), ΔF_v se torna cada vez mais negativo e os valores de "W" e " r_c " diminuem.

Estas considerações são uma visão bastante simplificada do que ocorre na realidade; no entanto, estes conceitos utilizados no estudo da nucleação do grafite qualitativamente estão de acôrdo com a experiência.

Agora, não mais considerar-se-á o embrião esférico, mas sim sob a forma de um disco localizado na interface austenita-cementita e orientado com o seu plano basal paralelamente à interface¹.

A energia livre de formação do embrião de raio "r" e espessura "d" é dada pela expressão

$$\Delta F = \Pi r^2 d \Delta F_v + \Pi r^2 \gamma_{AG} + \Pi r^2 \gamma_{CG} + 2\Pi r d \gamma'_{AG} - \Pi r^2 \gamma_{AC} + E \quad (2)$$

onde:

ΔF_v = Diferença de energia livre entre o grafite e a cementita por unidade de volume do grafite.

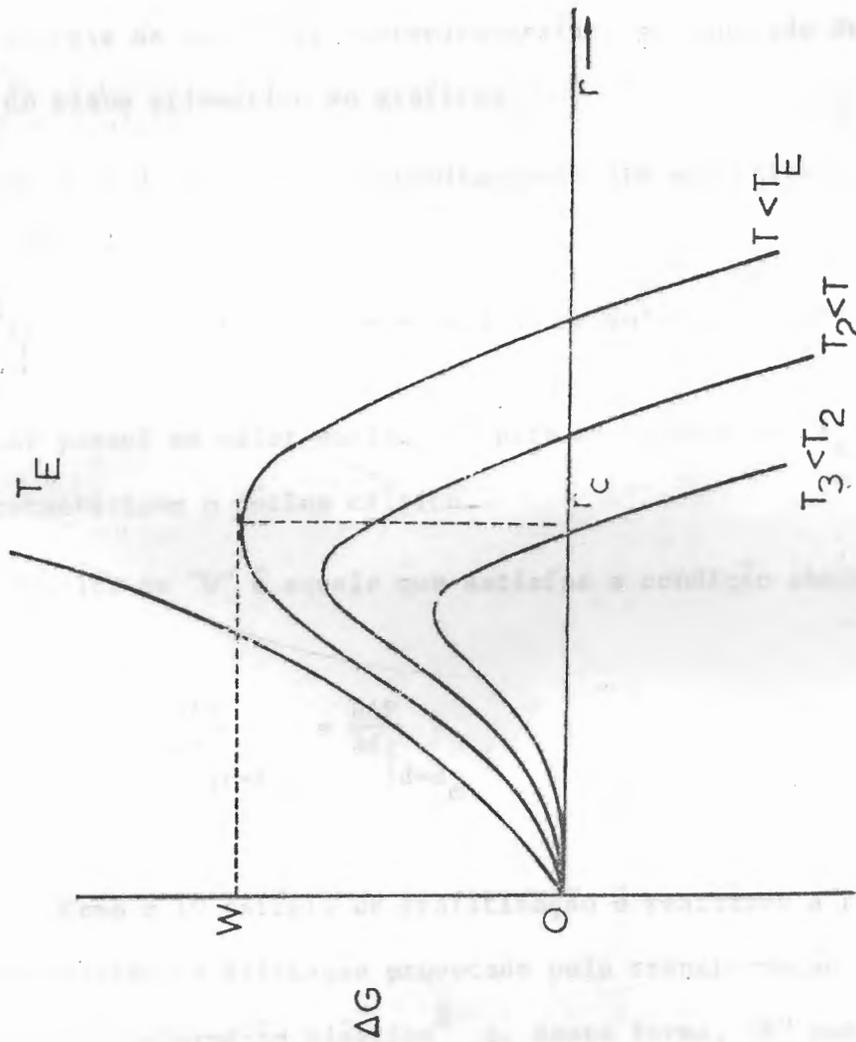


FIG.1 - Variação da energia livre de formação do núcleo esférico em função do raio desse núcleo para diferentes temperaturas ($T_1 < T_2 < T_3$).

γ_{AG} = Energia da interface austenita-grafite por unidade de área da interface, através do plano basal do grafite.

γ_{CG} = Energia da interface cementita-grafite por unidade de área da interface.

γ'_{AG} = Energia da interface austenita-grafite por unidade de área, através do plano prismático do grafite.

γ_{AC} = Energia da interface austenita-cementita por unidade de área da interface.

E = Energia de deformação por unidade de volume do embrião.

ΔF possui um valor máximo " W " para os valores de " r_c " e " d_c " os quais caracterizam o núcleo crítico.

O valor de " W " é aquele que satisfaz a condição abaixo

$$\left. \frac{\partial \Delta F}{\partial r} \right|_{r=r_c} = \left. \frac{\partial \Delta F}{\partial d} \right|_{d=d_c} \quad (3)$$

Como o 1º estágio de grafitização é realizado a relativamente altas temperaturas, a dilatação provocada pela transformação é prontamente acomodada pela deformação plástica¹ e, desta forma, " E " pode ser desprezada.

A partir da equação (2), obedecendo à condição (3), tem-se

$$W = \frac{4\pi (\gamma'_{AG})^2}{\Delta F_v} (\gamma_{AG} + \gamma_{CG} - \gamma_{AC}) \quad (4)$$

$$r_c = - \frac{2 \gamma'_{AG}}{\Delta F_v} \quad (5)$$

$$d_c = - \frac{2}{\Delta F_v} (\gamma_{AG} + \gamma_{CG} - \gamma_{AC}) \quad (6)$$

A maioria dos pesquisadores concluiu, por observação metalográfica, que os nódulos de grafite, durante o 1º estágio de grafitização, são nucleados preferencialmente na interface austenita-cementita eutética².

A nucleação na interface ocorre devido a diminuição da barreira de energia necessária à formação do núcleo crítico, provocada pela energia interfacial nela contida.

Taub³ sugeriu que a nucleação do grafite também pode ocorrer na interface austenita-cementita esferoidizada, sendo esta cementita proveniente da incompleta solução da cementita eutetóide na austenita a temperaturas dentro da zona crítica.

Nesta teoria, antes de haver a nucleação do grafite, as pequenas partículas de carboneto são supostas como que crescessem a partir da cementita eutética até um diâmetro de equilíbrio. Esta hipótese de nucleação foi baseada na observação de que a cementita eutética diminui em área durante o período de incubação.

Isto contraria completamente a teoria do crescimento de precipitados, pois a força motriz da reação é a tendência para diminuir a energia total do sistema pela redução da área interfacial.

Walker e Kondic⁴, estudando o 1º estágio de grafitização em ferros fundidos brancos comerciais, observaram que os núcleos de grafite estão em contato direto com a cementita eutética.

Utilizando-se o microscópio de luz polarizada⁵, observou-se que o grafite é nucleado com o plano basal na rede hexagonal, orientado ao longo da interface nucleante.

O plano basal da estrutura do grafite é o mais compacto, possuindo, desta forma, uma menor energia superficial.

Speich⁵ observou que quando $[100]_G // [101]_Y$ ocorre um bom ajustamento dos planos cristalinos. O autor também chegou à conclusão da existência de uma interface de baixa energia, quando $(001)_G // (111)_Y$.

O número de locais onde a nucleação pode se realizar varia com o histórico térmico da liga e com a sua composição.

Em geral, elementos grafitizantes aumentam o número de nódulos, enquanto que elementos estabilizadores de carbonetos os diminuem. Pode-se citar como elementos grafitizantes, entre outros, o silício e o cobre, e como elementos estabilizadores de carbonetos, o cromo, o vanádio e o molibdênio.

Segundo Burke⁶, para uma liga de ferro-carbono-silício de alta pureza, com o aumento do teor de silício da liga, ocorre um aumento sensível

no número de nódulos.

Os efeitos dos elementos de liga na velocidade de grafitização estão quase que inteiramente relacionados com a variação da velocidade de nucleação⁶, pois a velocidade de crescimento pouco sofre. Recozimentos sub-críticos também provocam um aumento no número de núcleos. Schneidewind e Reese⁷ tentaram explicar o fenômeno, baseando-se em termos da difusão de ferro, carbono e silício, a partir da cementita. Palmer⁸ mostrou que a teoria de Schneidewind e Reese não concordava com a realidade, pois para temperaturas decrescentes do recozimento sub-crítico, ocorria um aumento no número de nódulos.

Posteriormente, Brown⁹ obteve experimentalmente, para uma temperatura de 400°C, um número máximo de nódulos de grafite.

2.2.2 - Teoria do crescimento dos nódulos de grafite

O estudo da cinética de formação dos nódulos de grafite, a partir de ligas de ferro-carbono-silício de alta pureza, sofreu um grande impulso, a partir do trabalho de Burke e Owen².

Os autores idealizaram um modelo matemático para o mecanismo de crescimento do grafite durante o 1º estágio de grafitização, cuja expressão é a seguinte:

$$y = 1 - \exp(-t/K)^n \quad (7)$$

onde:

y = fração transformada ou grafitizada.

K = constante de velocidade da reação, obedecendo uma equação do tipo de Arrhenius.

t = tempo de tratamento.

A figura 2 mostra as curvas de grafitização isotérmica, para uma série de temperaturas de tratamento.

O valor de "n" foi determinado logaritmando duas vezes a equação (7). Assim, obteve-se

$$\log \log \left(\frac{1}{1-y} \right) = n \log t - n \log K - \log 2,3 \quad (8)$$

Plotando-se $\log \log \left(\frac{1}{1-y} \right)$ contra $\log t$, o gradiente das retas obtidas é o valor de "n" desejado, como pode-se observar na figura 3.

Burke¹, utilizando o modelo matemático, obteve, para ligas de ferro-carbono-silício de alta pureza, para "n" o valor 4, que comprovou sua teoria de que para o valor $n = 4$ o fator controlador da reação seria a decomposição da cementita. Vide Apêndice A.

Burke¹⁰ obteve para um ferro fundido branco comercial o valor de "n" igual a 2,5; neste caso, o fator controlador da reação seria a difusão do carbono através da austenita. Vide Apêndice A.

A constância dos valores de "n" a partir de 50% da reação não mais ocorria. Isto porque a cementita próxima do grafite é incapaz de man

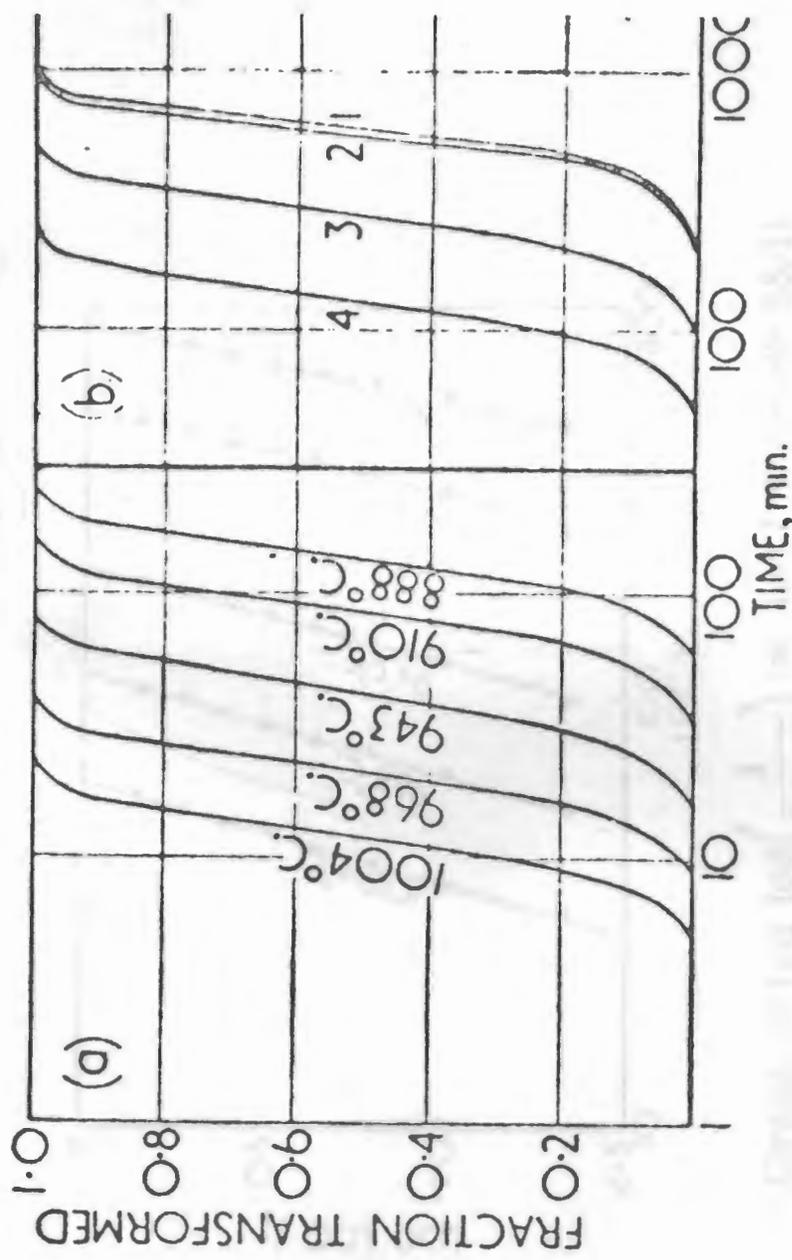
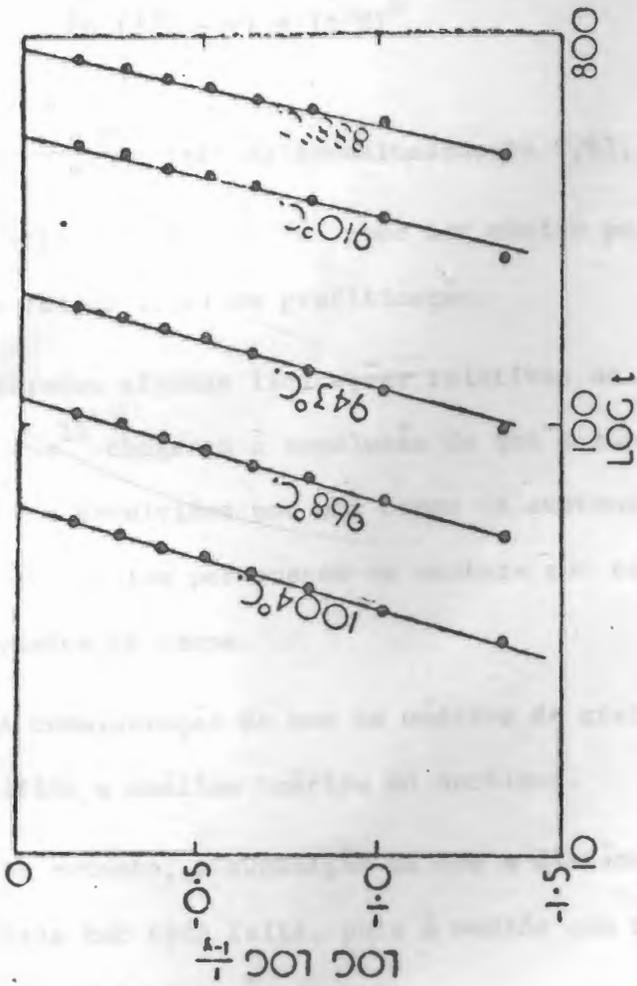


FIG.2 - Curvas de grafitação isotérmica².

- a) - Várias temperaturas.
- b) - Temperatura de 888°C.



—Graph of $\log \log \left(\frac{1}{1-y} \right)$ vs. $\log t$ (for melt 35/1)

FIG.3 - Variação de $\log \log \left(\frac{1}{1-y} \right) \times \log t$.

ter a saturação de carbono na austenita e, desta forma, é necessário, para manter o balanço, que a cementita mais afastada se dissolva e/ou que os pequenos nódulos de grafite se redissolvam na austenita.

A constante de velocidade da reação "K" pode ser facilmente obtida, logaritmando-se a equação (7)

$$\ln (1/1 - y) = (t/K)^n \quad (9)$$

quando $y = \frac{e - 1}{e}$, isto é, aproximadamente 0,63, $K = t$.

Assim, o valor de "K" pode ser obtido pelo valor de "t", quando $y = 0,63$ da reação total de grafitização.

Existem algumas limitações relativas ao trabalho de Burke e Owen. Pearce e Evans¹¹ chegaram à conclusão de que a suposição dos nódulos de grafite crescerem envolvidos por uma casca de austenita muitas vezes não é válida, pois os nódulos permanecem em contato com partículas de cementita por grandes períodos de tempo.

A consideração de que os nódulos de grafite são esféricos é usual, pois simplifica a análise teórica do problema.

No entanto, a suposição de que a distância de difusão é constante não poderia ter sido feita, pois à medida que os nódulos de grafite crescem, a distância de difusão aumenta.

O valor de "n" varia também com a forma das partículas de grafite¹¹, sendo igual a 2,5 para discos e 2 para barras. À medida que o nódulo

lo de grafite se afasta da forma esférica, o valor de "n" diminui.

A consideração que $K = t$ para $y = 0,63$ só é válida se as curvas, obtidas, a partir da equação (7), forem isocinéticas. O valor de "K" seria mais corretamente calculado pelo valor de "t", quando $y = 1,0$; mas isto seria impossível de se obter na prática. No entanto, para se obter valores mais precisos de "K", poderia realizar-se uma extrapolação para os valores de $y = 0,63$ e $y = 0,9$.

3. PARTE EXPERIMENTAL

As experiências realizadas podem ser divididas em três fases. A primeira, foi a obtenção do ferro fundido maleável perlítico, a partir de um ferro fundido branco comercial; a segunda, foi a observação micrográfica das amostras maleabilizadas, por intermédio do microscópio ótico; e a terceira, foi a observação das amostras, por intermédio do microscópio eletrônico de varredura "Stereoscan".

3.1 - OBTENÇÃO DO FERRO FUNDIDO MALEÁVEL PERLÍTICO

3.1.1 - Descrição do equipamento

Para os ensaios de maleabilização (1º estágio de grafitização), utilizou-se um forno à resistência, tubular, horizontal, marca Lindberg, tipo Hevi-Duty, sem atmosfera controlada. O citado forno possui três zonas de temperatura, independentes. O controle da temperatura é feito por intermédio de potenciômetros acoplados a um termopar de platina, localizado no seu centro. A precisão do forno, conforme especificação do fabricante, é de $\pm 2^{\circ}\text{C}$ a 1100°C .

A fim de se obter um registro permanente do desenvolvimento do ciclo de maleabilização, utilizou-se um par termoeletrico calibrado de cromel-alumel, com a junta fria a 0°C , no interior da zona central, acoplado a um registrador de temperaturas Speedomax H.

O óleo utilizado para têmpera foi o Iloquenç Castrol.

3.1.2 - Técnica experimental

O material utilizado consistiu de um ferro fundido branco comercial adquirido da Sociedade de Fundições Gerais, Sofunge, com a seguinte composição, fornecida pelo fabricante:

ELEMENTOS DE LIGA	%
Carbono (C)	2,60
Silício (Si)	1,42
Manganês (Mn)	0,32
Fósforo (P)	0,035
Enxofre (S)	0,098
Cromo (Cr)	0,026

Barras cilíndricas de 10mm de diâmetro e 180mm de comprimento foram obtidas pelo processo Duplex (Cubilô-Forno elétrico a arco), fundidas em pé com massalote de tampo em moldes de areia verde. A temperatura de saída do forno elétrico foi de 1500°C, tendo sido de 1400°C as suas temperaturas de fundição.

As citadas barras foram cortadas com um comprimento de 50mm em

disco abrasivo refrigerado com uma mistura de água e óleo solúvel, e presas com arame de aço inoxidável na extremidade de vergalhões. Desta forma, conseguiu-se manipular a amostra mais facilmente, sendo simplificada sua retirada do forno e seu posterior resfriamento.

A temperatura correspondente ao 1º estágio de grafitação escolhida para o estudo foi 950°C .

Em seguida, as amostras foram colocadas no interior da zona central do forno à temperatura ambiente. A velocidade de aquecimento foi mantida constante em todos os ensaios e igual a $18^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Foram realizados os seguintes tratamentos térmicos:

- Recozimento isotérmico a 950°C , durante 1/2, 2 e 4 horas, seguido de resfriamento ao ar.
- Recozimento isotérmico a 950°C , durante 1/2, 2 e 4 horas, seguido de tempera em óleo.

Com a finalidade de se observar a esferoidização da cementita da perlita, durante o aquecimento das amostras, realizou-se dois tipos de ensaio:

- Aquecimento a 900°C , seguido de um resfriamento ao ar.
- Recozimento isotérmico a 950°C , durante 5 e 15 min., seguido de um resfriamento ao ar.

3.2 - MICROSCOPIA ÓTICA

3.2.1 - Descrição do equipamento

Utilizou-se o microscópio metalográfico Leitz MM5, modelo Le Chatelier, fabricado pela firma Leitz. O microscópio possui sistema de observação de campo claro, campo escuro e luz polarizada. Possui dois tipos de iluminação comutáveis, lâmpada de xenon e incandescente de baixa tensão.

Os registros fotográficos foram realizados, utilizando-se uma máquina Robot, com filme de 35mm e sensibilidade de 125 ASA.

3.2.2 - Preparação das amostras

Cortou-se uma seção transversal no centro da amostra, por intermédio de um disco abrasivo, com o intuito de se evitar qualquer ação direta da atmosfera oxidante do forno sobre a superfície a ser observada. A decarbonetação superficial não foi possível evitar-se.

A seguir, as amostras foram lixadas em lixa água com granulometria decrescente do abrasivo de numeração 100, 220, 280, 320, 400, 500 e 600, e polidas em feltro com alumina em suspensão com granulometria de 1 e $0,3\mu$. Após lavagem em água corrente e secagem em álcool e ar quente, as amostras foram atacadas para posterior observação metalográfica.

3.3 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

3.3.1 - Descrição do equipamento

Utilizou-se, nos laboratórios da COPPE-UFRJ, o microscópio eletrônico de varredura Stereoscan, tipo 96113, Mark 2A, fabricado pela Cambridge Instruments Company Limited, na observação das amostras maleabilizadas. O esquema do aparelho é mostrado na figura 4. O Stereoscan fornece as informações desejadas, tendo a imagem uma aparência tri-dimensional pela ação de um feixe eletrônico, que varre a superfície da amostra, amostra esta que pode ter até 12mm de diâmetro e alguns milímetros de altura. A imagem obtida possui uma aparência tri-dimensional, porque o contraste é produzido pela variação do número de elétrons emitidos pela superfície da amostra.

O instrumento utiliza um feixe de elétrons bem fino, entre 100 a 1000 Å de diâmetro, que varre a superfície da amostra.

O Stereoscan permite o exame de superfícies rugosas, o que seria difícil e extremamente trabalhoso em um microscópio eletrônico de transmissão, e tem a grande vantagem de poder-se observar a amostra no estado como recebida, proporcionando, desta forma, um grande ganho de tempo e uma simplicidade de manuseio.

A resolução do aparelho é sempre melhor do que 500 Å, e pode atingir até 150 Å. A resolução depende da voltagem aplicada ao feixe eletrônico (KV) e da amperagem dos condensadores.

A profundidade do foco é, pelo menos, 300 vezes maior do que a de um microscópio ótico convencional.

O Stereoscan possui uma grande variação de aumentos, de 14 a 30.000 vezes, com leitura direta. Aumentos superiores a 30.000 vezes são utilizados somente para correção de astigmatismo e para focalização da imagem, quando se deseja aumentos compreendidos entre 20.000 e 30.000 vezes.

O feixe eletrônico é formado por eletrons primários focalizados em um ponto da superfície da amostra, por intermédio de um sistema de 3 lentes eletromagnéticas. As duas primeiras lentes são utilizadas para a variação do diâmetro do feixe (condensadores), enquanto que a lente final coloca o ponto focal sobre a superfície da amostra.

Acopladas à lente final tem-se mais duas bobinas: a bobina de varredura e a bobina de correção de astigmatismo.

Tanto a câmara da amostra, como a coluna, onde estão localizadas as lentes eletromagnéticas, permanecem em um vácuo inferior a 10^{-4} mm Hg. O vácuo inicial é produzido por uma bomba rotativa e o vácuo final, do canhão, da coluna e da câmara da amostra, é produzido por duas bombas de difusão, sendo a da câmara da amostra maior do que a da coluna. A figura 5 mostra o esquema do sistema de vácuo do aparelho.

Os eletrons primários são refletidos pela amostra e os secundários emitidos. A energia de um eletron primário é de cerca de 30.000 eV, para uma voltagem de 30 KV, e uma corrente do feixe de 150 μ A, e a energia de um eletron secundário é muito mais baixa, cerca de 50 eV, para as mesmas condições anteriores. Ambos eletrons, primá

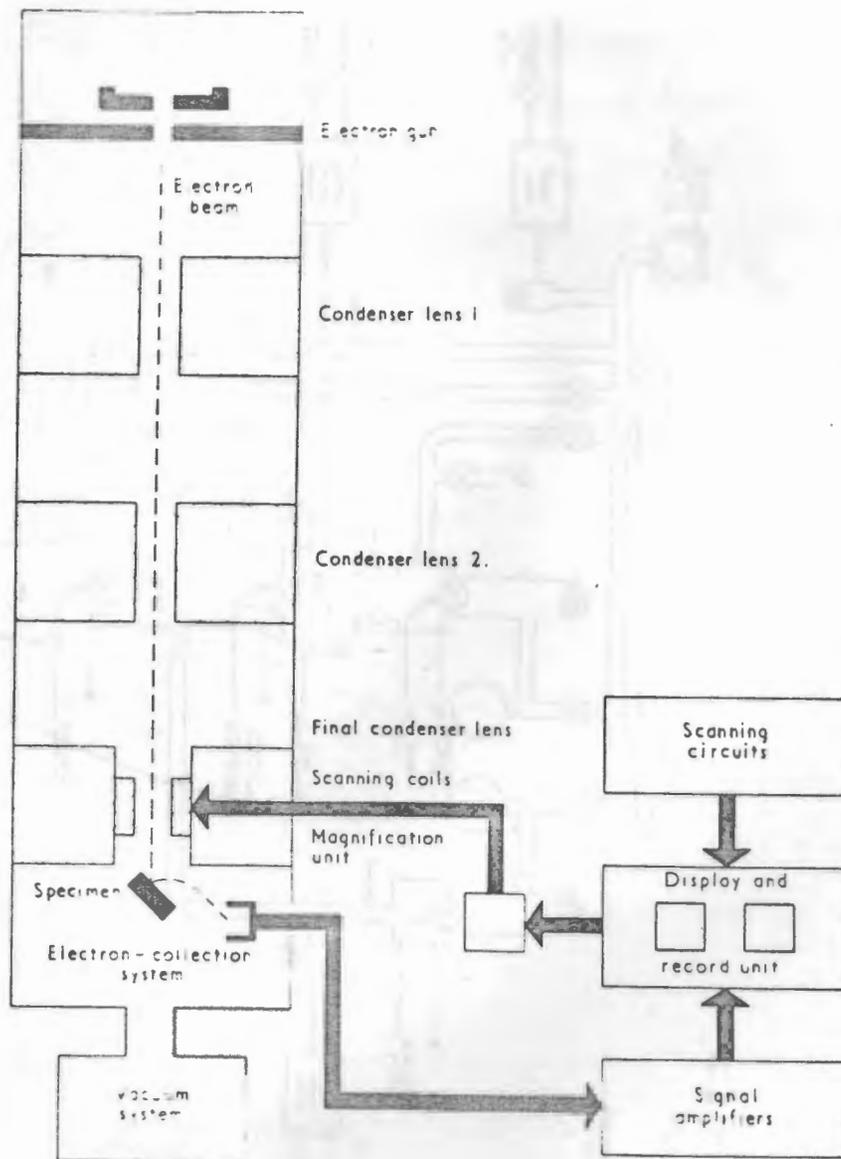


FIG.4 - Esquema do microscópio eletrônico de varredura "Stereoscan".

rios e secundários, são focalizados por intermédio de um eletrodo eletrostático (coletor) em um sintilador.

Os eletrons primários se movem em linha reta, na direção do coletor, enquanto que os eletrons secundários possuem uma trajetória parabólica. Aplicando-se ao coletor um potencial positivo, só existirão campos elétricos, que atrairão os eletrons (tanto os primários, quanto os secundários); se se aplicar ao coletor um potencial negativo, criar-se-á um pequeno campo elétrico negativo, que impedirá a entrada dos eletrons de baixa energia, e não impedirá a entrada dos eletrons de alta energia.

As figuras 6 e 7 mostram a influência dos eletrons primários e secundários, e somente dos eletrons primários, na observação de uma mesma região. Pode-se observar que a emissão refletida fornece uma imagem com maior contraste, provocando, no entanto, uma diminuição sensível de sua resolução.

Os eletrons, atingindo o sintilador, emitem fons que percorrem a guia de luz Perspex até o fotocátodo do fotomultiplicador. O sintilador é um cristal de fósforo coberto com uma fina camada de alumínio de cerca de 800 Å.

Quando o foton atinge o fotocátodo do fotomultiplicador, gera eletrons, sendo o seu número função do potencial aplicado entre o fotocátodo e a terra.

Os eletrons do fotomultiplicador passam pelo amplificador de sinal e, depois, pelo amplificador de vídeo e gerador de varredura. Em seguida, pelas duas unidades de vídeo: uma para observação visual e a outra para



FIG. 6

Observação de um ferro fundido branco, aquecido a 900°C seguido de um resfriamento ao ar, através do "Stereoscan", utilizando-se a emissão de elétrons primários e secundários.

FIG. 7

Mesma região que a anterior utilizando-se apenas a emissão de elétrons primários ou refletidos.



registros fotográficos, sendo que as duas unidades de vídeo funcionam em perfeito sincronismo com a varredura da amostra.

A amostra possui 5 movimentos: 3 de translação em relação aos eixos coordenados ortonormais X, Y e Z, e 2 de rotação, sendo um deles em torno de um eixo perpendicular ao seu plano ($0-360^{\circ}$) e o outro em torno de um eixo contido no seu próprio plano "tilt" ($0-90^{\circ}$). O ângulo de "tilt" normalmente utilizado é de 45° , devido à maior facilidade de saída dos elétrons em direção ao coletor.

3.3.2 - Preparação das amostras

As amostras maleabilizadas, após o polimento metalográfico, foram atacadas por imersão em dois reagentes diferentes:

- Solução de HCl a 10% em álcool;
- Solução de HNO_3 a 5% em álcool (Nital 5%).

A finalidade principal deste procedimento foi a verificação da influência do tempo de ataque e da adaptabilidade do reagente na observação micrográfica, através do Stereoscan.

As amostras foram presas no suporte de amostras, specimen stub, por intermédio de uma tinta de prata de alta condutividade. Esta tinta é utilizada para se obter a menor resistência elétrica possível do conjunto amostra-suporte.

Nas amostras de baixa condutividade elétrica, pode ocorrer o fenômeno

meno de carregamento elétrico, charging. A amostra fica com um potencial negativo, que repelirá os eletrons, não permitindo que eles atinjam a sua superfície.

No atual estudo, êste fenômeno não ocorreu devido a que os ferros fundidos possuem boa condutividade elétrica.

4. APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

4.1 - Influência do ataque profundo na observação das amostras maleabilizadas

4.1.1 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras maleabilizadas, atacadas com Nital 5% durante 30 segundos.

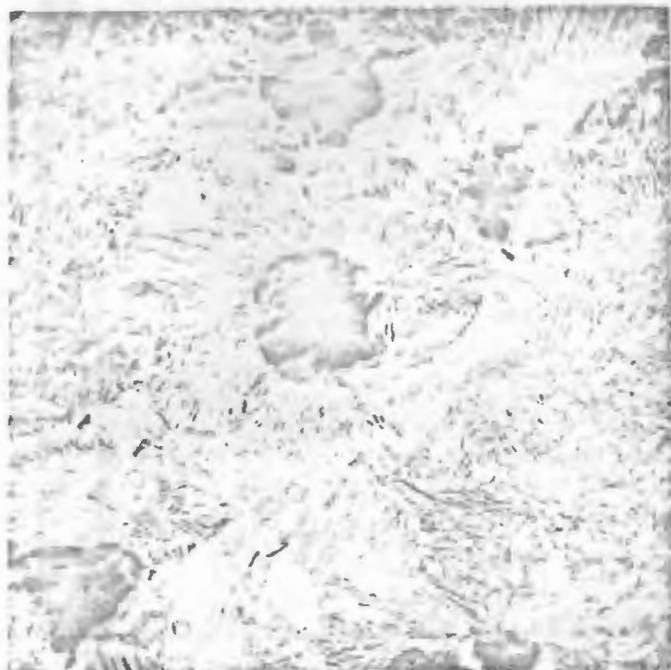


Foto 4.1.1.1

Recozimento isotérmico a 950°C durante 2hs. seguido de resfriamento ao ar.

Micr.Eletrônico de Varredura.

Aumento 1.200x Ataque-Nital 5%

Região de ferrita envolvendo o grafite. Matriz perlítica bem resolvida.

Foto 4.1.1.2

Micr.Eletrônico de Varredura

Aumento 2.400x

Mesma região





Foto 4.1.1.3

Micr.Eletrônico de Varredura

Aumento 6.000x

Mesma região



Foto 4.1.1.4

Recozimento isotérmico a 950°C
durante 2 hs. seguido de têmpera
em óleo.

Micr. Eletrônico de Varredura.
Aumento-1200x Ataque-Nital 5%
Nódulo de grafite diretamente
em contato com a matriz de mar-
tensita e austenita retida.

Foto 4.1.1.5

Micr. Eletrônico de Varredura.

Aumento 2.400x

Mesma região

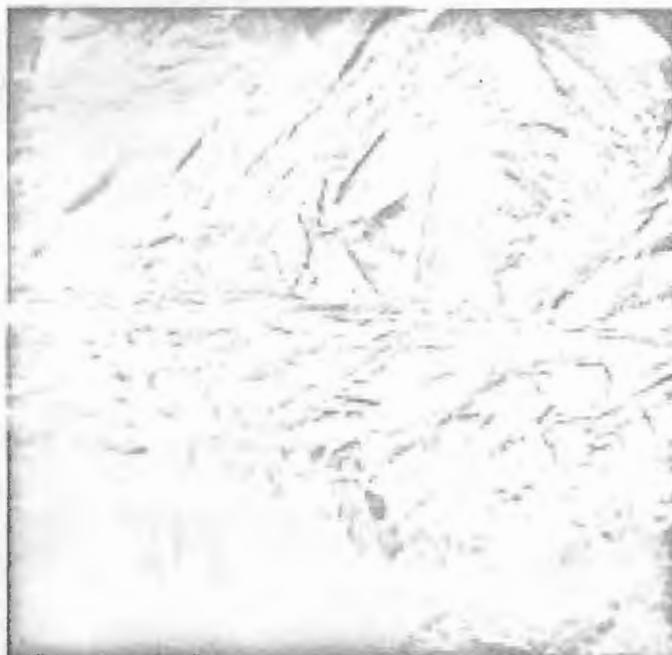


Fig. 4.1.1

Microscopia Eletrônica
 Modelo Z-1000
 (Linha de 1000)
 Sistema de Varredura
 Modelo 1700x e Acquisição
 101 por 1000 de 15
 Modelo de Varredura com
 Modelo de Varredura

4.1.2 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras maleabilizadas,
atacadas com uma solução de HCl a 10% em álcool.

Microscopia de Varredura
 Modelo 2400x
 Modelo de Varredura

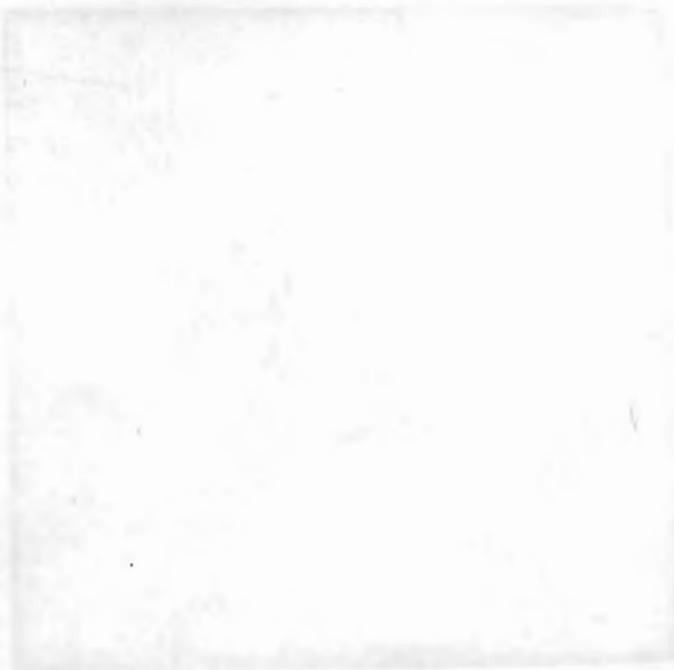


Foto 4.1.2.1

Recozimento isotérmico a 950°C
durante 2 hs. seguido de um res-
friamento ao ar.

Micr. Eletrônico de Varredura.

Aumento-1200x - Ataque-Sol. HCl
10% em álcool durante 15 min.

Nódulos de grafite com a matriz
perlítica mal resolvida.



Foto 4.1.2.2

Micr. Eletrônico de Varredura

Aumento 2400x

Mesma região





Foto 4.1.2.3

Recozimento isotérmico a 950°C
durante 2 hs. seguido de resfriamento ao ar.

Micr.Eletrônico de Varredura.

Aumento 1.200x Ataque-Sol.HCl
10% em álcool durante 30 min.

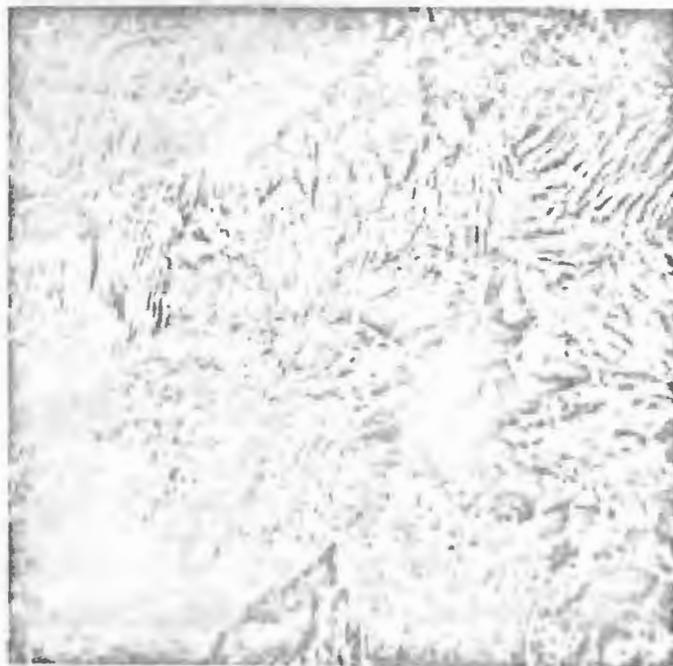
Nódulos de grafite com a matriz
perlítica melhor resolvida.

Foto 4.1.2.4

Micr.Eletrônico de Varredura

Aumento 2.400x

Mesma região



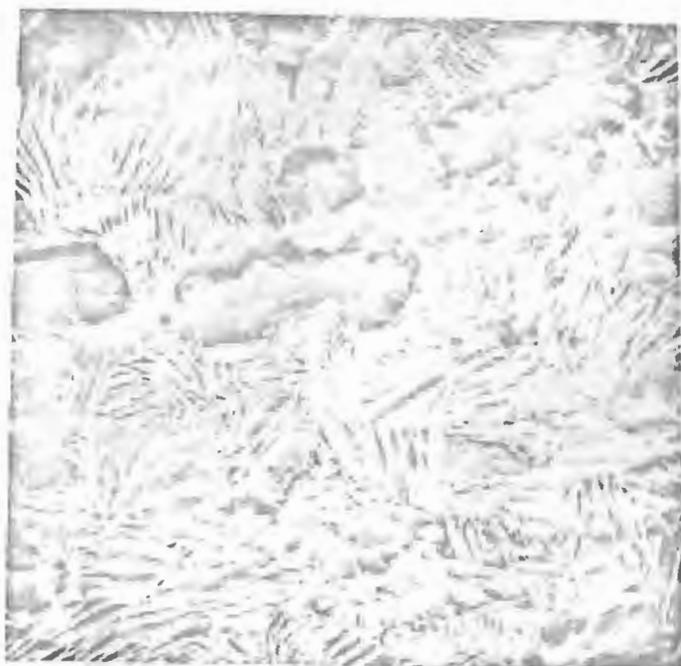


Foto 4.1.2.5

Recozimento isotérmico a 950°C
durante 2 hs. seguido de um res-
friamento ao ar.

Micr. Eletrônico de Varredura.

Aumento 1.200x Ataque-Sol. HCl
10% em álcool durante 1 hora.

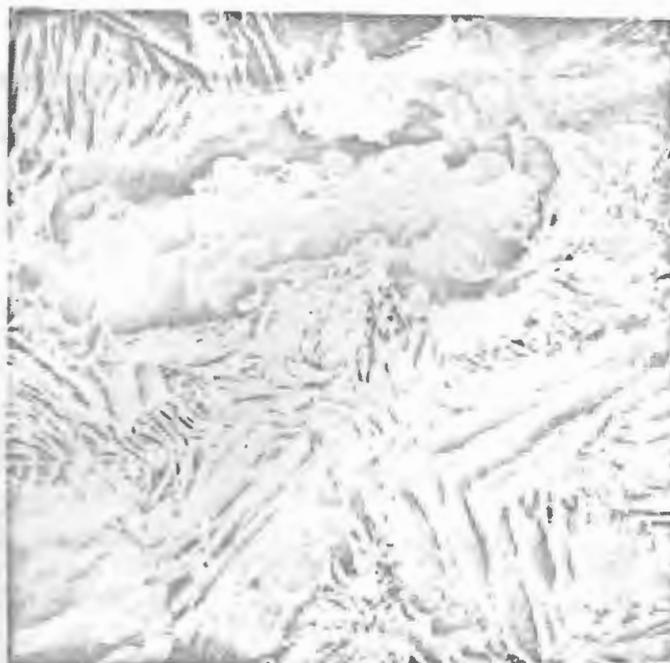
Nódulos de grafite com a matriz
perlítica semi destruída.

Foto 4.1.2.6

Micr. Eletrônico de Varredura.

Aumento 2.400x

Mesma região



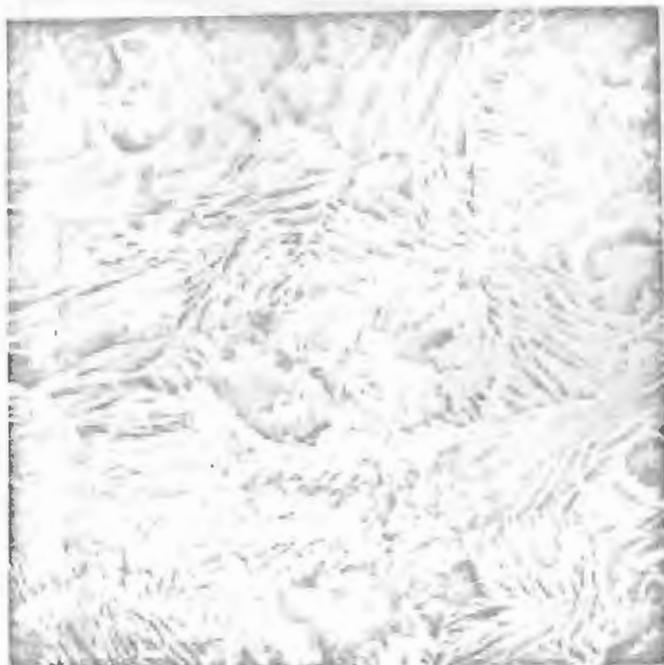


Foto 4.1.2.7

Recozimento isotérmico a 950°C
durante 2hs.seguido de resfri-
amento ao ar.

Micr.Eletrônico de Varredura.

Aumento 1.200x Ataque-Sol.HCl
10% em álcool durante 2 hs.

Nódulos de grafite bem detalha
dos e matriz perlítica comple-
tamente destruída.

Foto 4.1.2.8

Micr.Eletrônico de Varredura

Aumento 2.400x

Mesma região

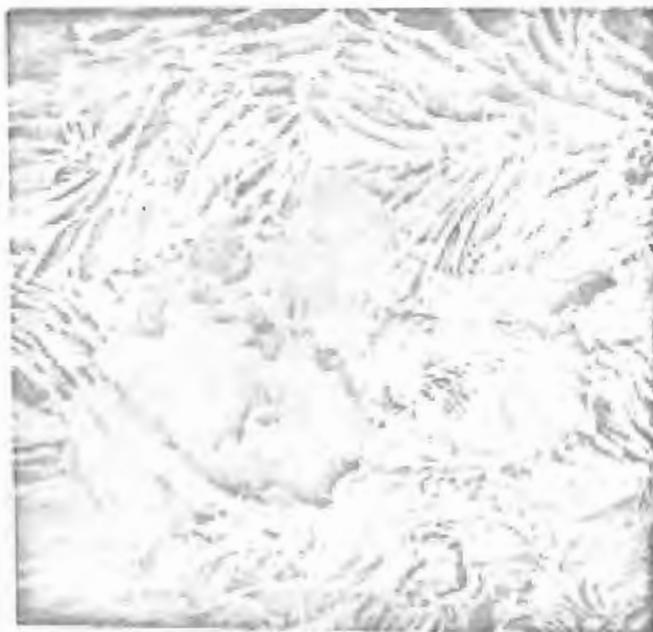




Foto 4.1.2.9

Recozimento isotérmico a 950°C
durante 2hs. seguido de têmpera
em óleo.

Micr. Eletrônico de Varredura.

Aumento 1.200x Ataque-Sol. HCl
10% em álcool durante 15 min.

Nódulos de grafite com a matriz
de martensita e austenita reti
da mal resolvida.

Foto 4.1.2.10

Micr. Eletrônico de Varredura.

Aumento 2.400x

Mesma região





Foto 4.1.2.11

Recozimento isotérmico a 950°C
durante 2hs. seguido de têmpera
em óleo.

Micr. Eletrônico de Varredura.

Aumento 1.200x Ataque-Sol. HCl
10% em álcool durante 30 min.

Nódulos de grafite com a matriz
martensítica bem resolvida.

Foto 4.1.2.12

Micr. Eletrônico de Varredura

Aumento 2.400x

Mesma região





Foto 4.1.2.13

Recozimento isotérmico a 950°C
durante 2hs. seguido de têmpera
em óleo.

Micr. Eletrônico de Varredura.

Aumento 1.200x Ataque-Sol. HCl
10% em álcool durante 1 hora.

Matriz martensítica ainda bem
resolvida.

Foto 4.1.2.14

Micr. Eletrônico de Varredura.

Aumento 2.400x

Mesma região





Foto 4.1.2.15

Recozimento isotérmico a 950°C
durante 2hs.seguido de têmpera
em óleo.

Micr.Eletrônico de Varredura.

Aumento 1.200x Ataque-Sol.HCl
10% em álcool durante 2 horas.

Matriz martensítica totalmente
destruída.

Foto 4.1.2.16

Micr.Eletrônico de Varredura.

Aumento 2.400x

Mesma região



4.2 - Observação da morfologia do ferro fundido maleável perlítico em função do tempo de maleabilização.

Incrustação em
 suporte 1/2 hora em
 resfriamento em ar.
 Microscópio Óptico.
 Aumento 50x (Aparar-Histol)
 Matriz de 1/2 hora em ar.
 La Pilon...
 19 11

4.2.1 - Microscopia ótica e eletrônica de varredura das
amostras maleabilizadas resfriadas ao ar.

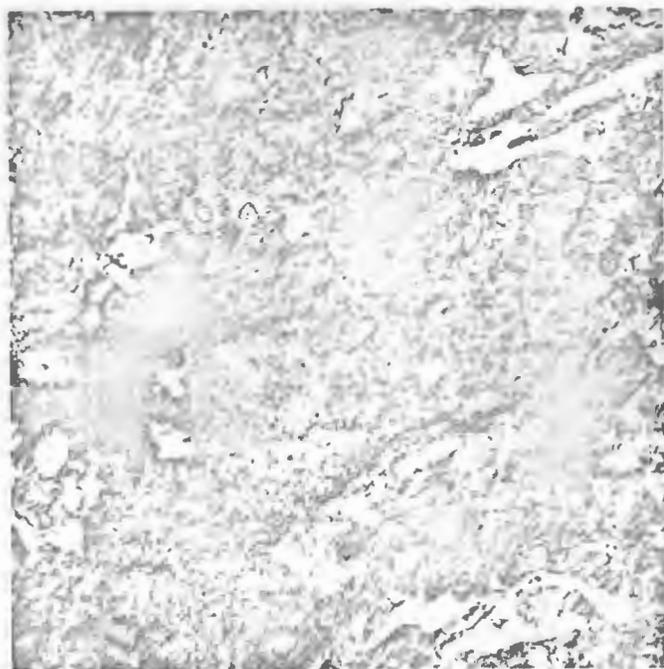


Foto 4.2.1.1

Recozimento isotérmico a 950°C durante 1/2 hora seguido de um resfriamento ao ar.

Microscópio Ótico.

Aumento 500x Ataque-Nital 2%

Matriz perlítica com cementita primária e nódulos de grafite diretamente em contato com ela.

Foto 4.2.1.2

Recozimento isotérmico a 950°C durante 4hs. seguido de um resfriamento ao ar.

Microscópio Ótico.

Aumento 500x Ataque-Nital 2%

Matriz perlítica e nódulos de grafite envolvidos por uma região de ferrita.

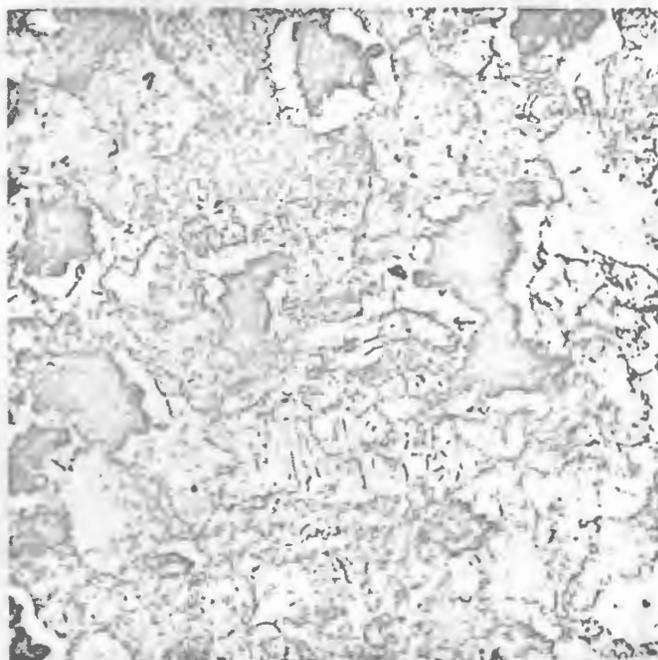




Foto 4.2.1.3

Recozimento isotérmico a 950°C
durante 1/2 hora seguido de um
resfriamento ao ar.

Micr.Eletrônico de Varredura.

Aumento 1.200x Ataque-Nital 5%
durante 30 segundos.

Matriz perlítica, nódulos de
grafite e cementita primária.

Foto 4.2.1.4

Micr.Eletrônico de Varredura.

Aumento 2.400x

Mesma região

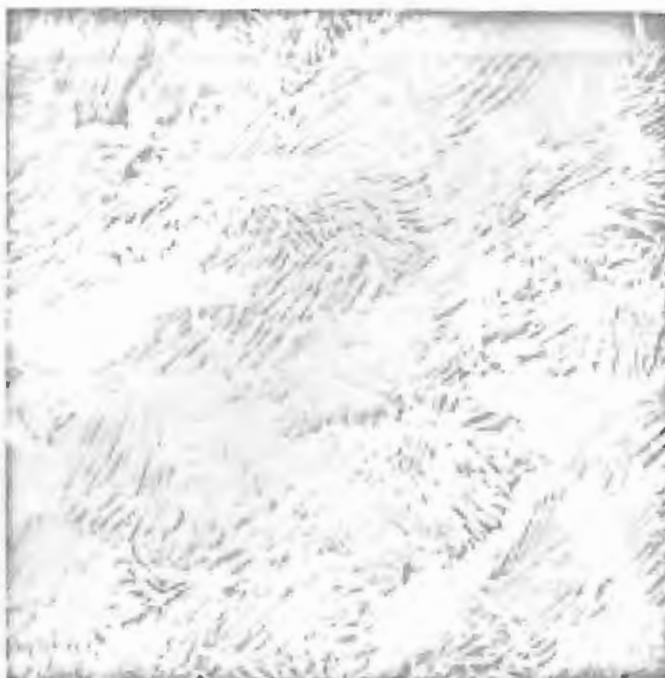




Foto 4.2.1.5

Recozimento isotérmico a 950°C durante 4hs. seguido de um resfriamento ao ar.

Micr. Eletrônico de Varredura.

Aumento 2.000x Ataque-Nital 5% durante 30 segundos.

Matriz perlítica e nódulo de grafite envolvido por uma região de ferrita.

Foto 4.2.1.6

Micr. Eletrônico de Varredura

Aumento 5.000x

Mesma região

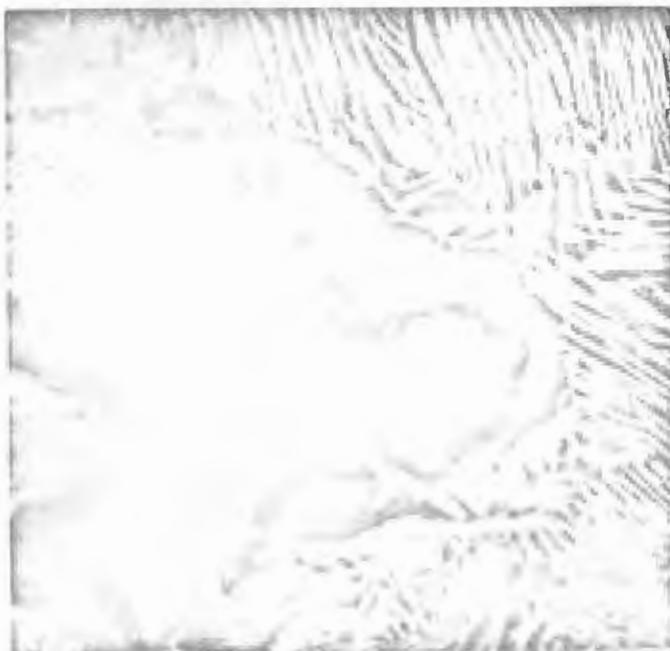




Foto 4.2.1.7

Micr.Eletrônico de Varredura.

Aumento 7.000x

Mesma região

tratamento térmico
 durante 1/2 hora em
 óleo.
 Microscopia Ótica.
 escala 200x (100x e 400x)
 metalografia com
 100x

4.2.2 - Microscopia ótica e eletrônica de varredura das amostras
 maleabilizadas temperadas em óleo.



tratamento térmico
 durante 1/2 hora em
 óleo.
 Microscopia Ótica.
 escala 200x (100x e 400x)
 metalografia com
 100x

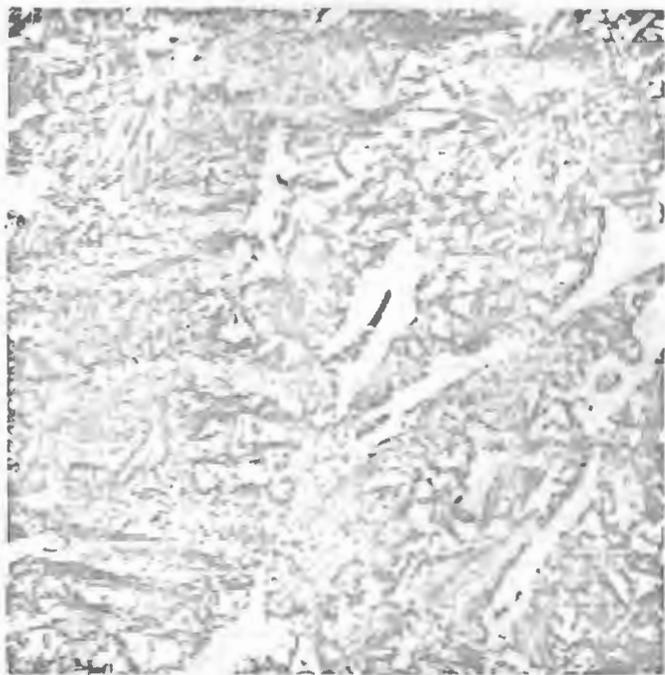


Foto 4.2.2.1

Recozimento isotérmico a 950°C durante 1/2 hora seguido de têmpera em óleo.

Microscópio Ótico.

Aumento 500x Ataque-Nital 2%

Matriz martensítica com cementsita primária.

Foto 4.2.2.2

Recozimento isotérmico a 950°C durante 4hs. seguido de têmpera em óleo.

Microscópio Ótico.

Aumento 500x Ataque-Nital 2%

Matriz martensítica com nódulos de grafite bem esferoidizados.





Foto 4.2.2.3

Recozimento isotérmico a 950°C
durante 1/2 hora seguido de têmpera em óleo.

Micr.Eletrônico de Varredura.

Aumento 1.200x Ataque-Sol.HCl
10% em álcool durante 1/2 hora.

Matriz martensítica com nódulos
de grafite e cementita primária

Foto 4.2.2.4

Micr.Eletrônico de Varredura.

Aumento 2.400x

Mesma região



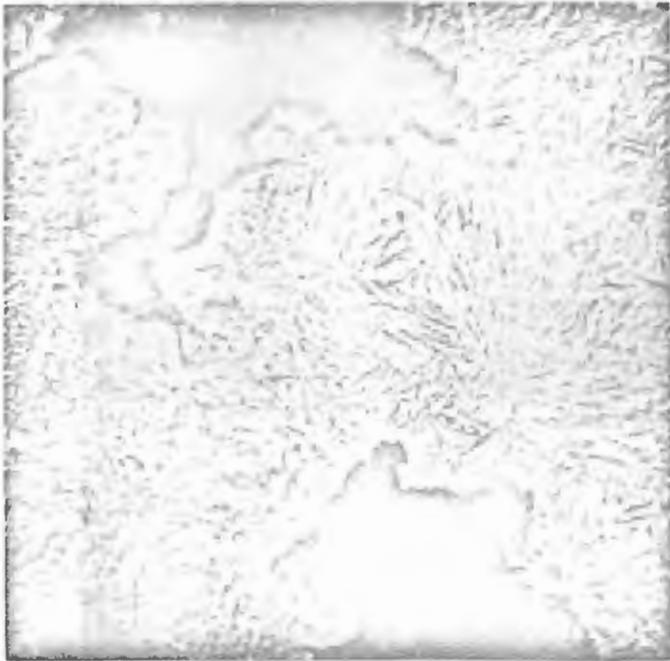


Foto 4.2.2.5

Recozimento isotérmico a 950°C
durante 4hs. seguido de têmpera
em óleo.

Micr.Eletrônico de Varredura.

Aumento 1.200x Ataque-Sol.HCl
10% em álcool durante 1/2 hora.

Matriz martensítica com nódulos
de grafite.

Foto 4.2.2.6

Micr.Eletrônico de Varredura

Aumento 2.400x

Mesma região



4.3 - Acompanhamento da esferoidização da cementita da perlita durante o período de aquecimento das amostras.



Figura 4.3.1
Ferro fundido branco
Microscopia Ótica
Aumento 500x Alugue-Kikal II

4.3.1 - Microscopia ótica e eletrônica de varredura.



Microscopia Ótica
Aumento 500x Alugue-Kikal II
Ferro fundido branco com elementos
microscópicos e estruturas
características

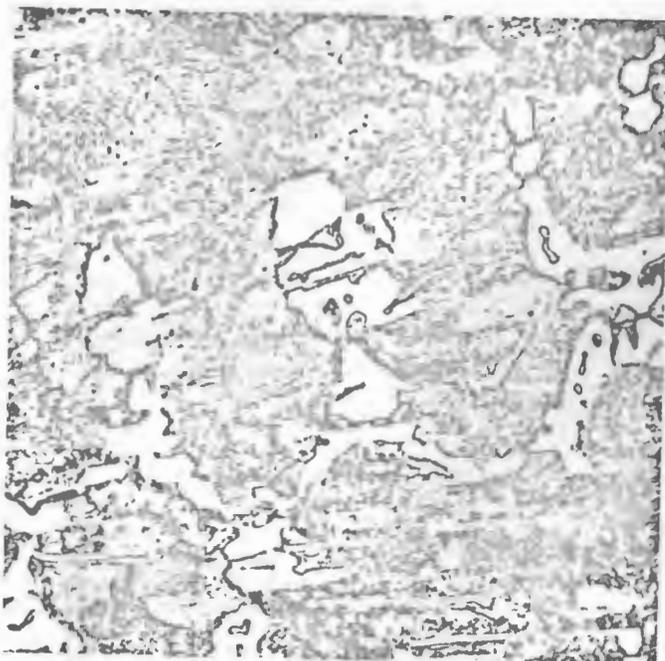


Foto 4.3.1.1

Ferro fundido branco.

Microscópio Ótico.

Aumento 500x Ataque-Nital 2%

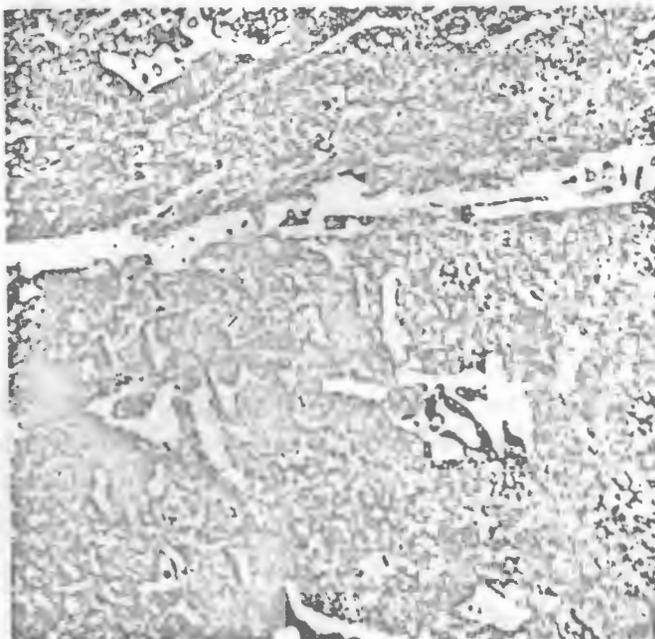
Foto 4.3.1.2

Ferro fundido branco aquecido a 900°C e em seguida resfriado ao ar.

Microscópio Ótico.

Aumento 500x Ataque-Nital 2%

Matriz perlítica com cementita semi-esferoidizada e cementita primária.



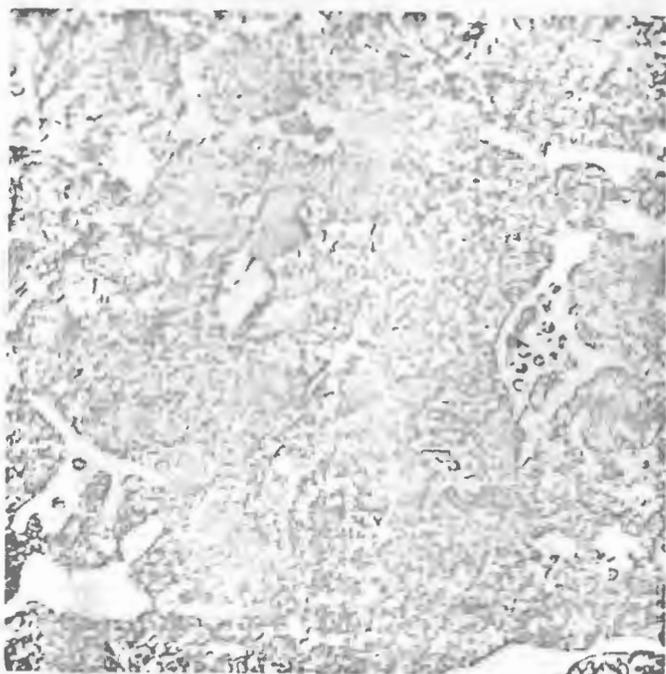


Foto 4.3.1.3

Recozimento isotérmico a 950°C
durante 5 min. seguido de um res-
friamento ao ar.

Microscópio Ótico

Aumento 500x Ataque-Nital 2%

Matriz perlítica com menor quan-
tidade de cementita esferoidi-
zada.

Foto 4.3.1.4

Recozimento isotérmico a 950°C
durante 15 min. seguido de um
resfriamento ao ar.

Microscópio Ótico.

Aumento 500x Ataque-Nital 2%

Matriz perlítica com ausência
de cementita esferoidizada.

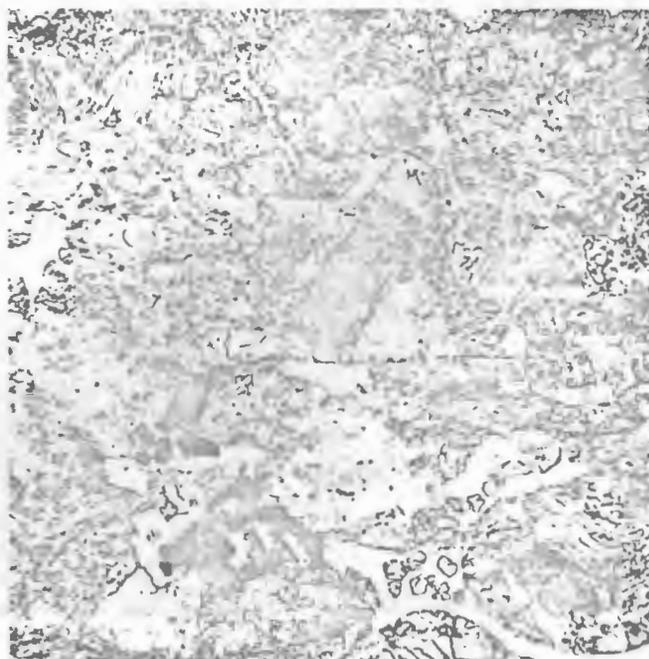




Foto 4.3.1.5

Ferro fundido branco.

Micr.Eletrônico de Varredura.

Aumento 500x Ataque-Nital 5%.

Foto 4.3.1.6

Micr.Eletrônico de Varredura.

Aumento 1.000x

Mesma região





Foto 4.3.1.7

Micr.Eletrônico de Varredura

Aumento 2.000x

Mesma região

Foto 4.3.1.8

Micr.Eletrônico de Varredura

Aumento 5.000x

Mesma região





Foto 4.3.1.9

Ferro fundido branco aquecido a 900°C e em seguida resfriado ao ar.

Micr.Eletrônico de Varredura.

Aumento 1.000x Ataque-Nital 5%

Esferoidização parcial da cementita da perlita.

Foto 4.3.1.10

Micr.Eletrônico de Varredura

Aumento 2.000x

Mesma região





Foto 4.3.1.11

Micr.Eletrônico de Varredura

Aumento 5.000x

Mesma região

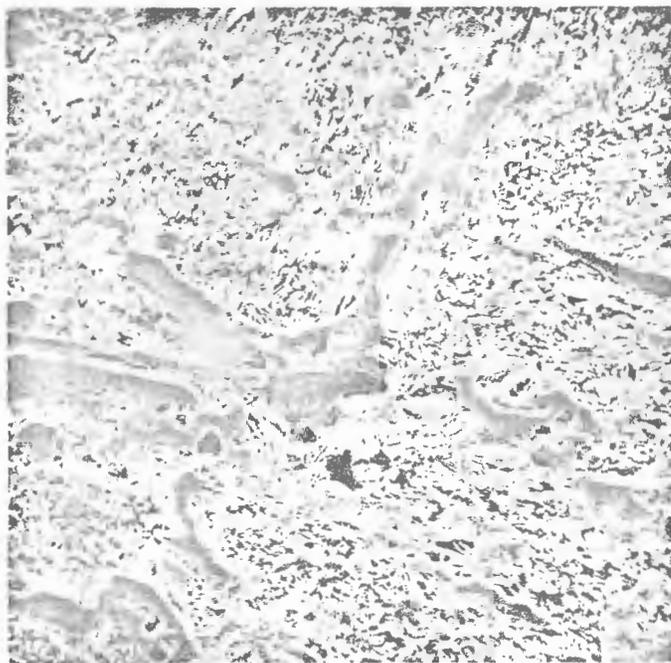


Foto 4.3.1.12

Recozimento isotérmico a 950°C
durante 5 min. seguido de um res-
friamento ao ar.

Micr. Eletrônico de Varredura.

Aumento 1.000x Ataque-Nital 5%

Matriz perlítica semi-esferoi-
dizada com nódulos de grafite
em contato com cementita primá-
ria.

Foto 4.3.1.13

Micr. Eletrônico de Varredura

Aumento 2.000x

Mesma região

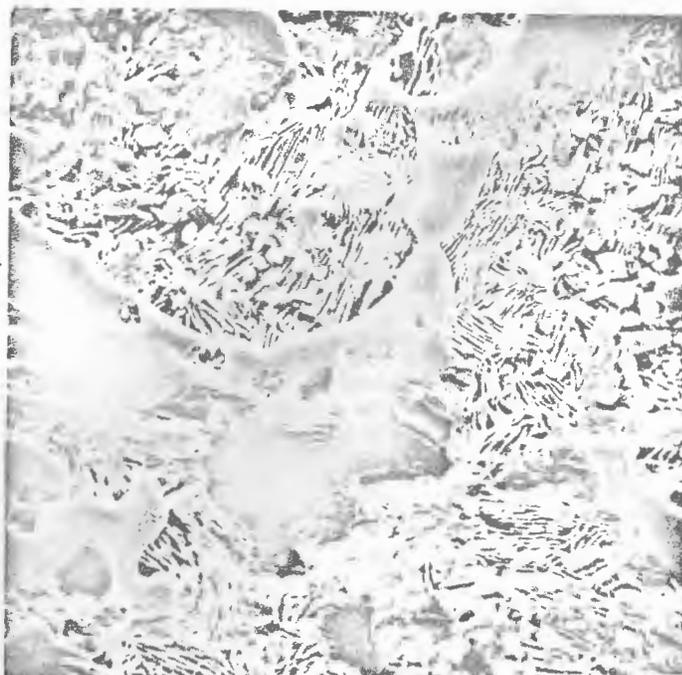




Foto 4.3.1.14

Micr.Eletrônico de Varredura

Aumento 5.000x

Mesma região



Foto 4.3.1.15

Recozimento isotérmico a 950°C
durante 15 min. seguido de um
resfriamento ao ar.

Micr. Eletrônico de Varredura.

Aumento 1.000x Ataque-Nital 5%

Matriz perlítica já completa-
mente lamelar. Ausência comple-
ta de cementita esferoidizada.

Foto 4.3.1.16

Micr. Eletrônico de Varredura

Aumento 2.000x

Mesma região





Foto 4.3.1.17

Micr.Eletrônico de Varredura

Aumento 5.000x

Mesma região

5. DISCUSSÃO

A discussão dos resultados obtidos será dividida em 3 tópicos:

5.1 - INFLUÊNCIA DO ATAQUE PROFUNDO

— Observou-se que a matriz perlítica ficou bem detalhada quando as amostras foram atacadas com Nital 5% durante 30 segundos, como pode-se observar através das fotos 4.1.1.1 à 4.1.1.3.

Quando estas mesmas amostras foram atacadas em uma solução de HCl a 10% em álcool, não se obteve bons resultados. Pode-se observar que, para tempos pequenos de ataque, tais como, 15 e 30 minutos, não se conseguiu bons detalhes da matriz como mostram as fotos 4.1.2.1 à 4.1.2.4. Para tempos maiores, 1 e 2 horas, ocorreu a destruição parcial da matriz, como pode-se observar nas fotos 4.1.2.5 à 4.1.2.8.

— Tanto Nital 5% como a solução de HCl a 10% e álcool, produziram bons resultados na observação da estrutura martensítica. O Nital 5%, durante 30 segundos, forneceu uma grande riqueza de detalhes, como mostram as fotos 4.1.1.4 e 4.1.1.5, ao passo que a solução de HCl durante 1/2 hora, forneceu uma excelente noção de relêvo entre a martensita e austenita retida, como pode-se observar através das fotos 4.1.2.11 e 4.1.2.12. O ataque excessivamente profundo, isto é, durante 2 horas, provocou a destruição completa da matriz, como mostram as fotos 4.1.2.15 e 4.1.2.16.

— Para a observação da morfologia do grafite, a solução de HCl foi a mais adequada. O ataque excessivamente profundo, ressaltou os detalhes do grafite, como mostram as fotos 4.1.2.5 à 4.1.2.8.

5.2 - ACOMPANHAMENTO DA MORFOLOGIA

Para o tempo de maleabilização de 1/2 hora, observou-se grandes quantidades de cementita primária com o nódulo de grafite em contato direto com ela, como mostram as fotos 4.2.1.1, 4.2.1.3 e 4.2.1.4. Isto porque a decomposição da cementita e a sua solubilização na austenita, é função da super-saturação de carbono na citada austenita. À medida que a reação de grafitização prossegue, o gradiente de concentração de carbono na austenita, que é a força motriz da difusão, é mantido constante pela contínua dissolução da cementita.

Para tempos maiores de tratamento, isto é, 2 e 4 horas, ocorre o crescimento dos nódulos de grafite, provocado pela difusão do carbono através da austenita em sua direção. O final da reação de grafitização é função da contínua diminuição da cementita primária, que não mais consegue manter a super-saturação de carbono na austenita. Neste estágio, para equilibrar o gradiente de concentração, os pequenos nódulos de grafite se redissolvem na austenita, pois eles são instáveis em relação aos maiores. A reação cessa definitivamente, quando não houver mais fornecimento de átomos de carbono à austenita, para manter o gradiente de concentração na interface austenita-grafite.

As amostras resfriadas ao ar tranquilo, sofreram uma precipitação de ferrita em torno do grafite, como mostram as fotos 4.2.1.2, 4.2.1.5, 4.2.1.6 e 4.2.1.7, fenômeno este, denominado de ferritização direta¹². Foi observado que esta precipitação é função da velocidade de resfriamento, isto é, da passagem lenta através da região trifásica $\alpha + \gamma + \text{grafite}$ corresponde à reação eutetóide de um diagrama ternário ferro-carbono-silício. As figuras 5.2.1 e 5.2.2 mostram respectivamente, esse diagrama ternário e o diagrama esquemático do fenômeno de ferritização direta.

Se se desejar uma matriz totalmente perlítica, deve-se adicionar à liga, elementos estabilizadores da perlita¹², como por exemplo, o cromo, vanádio, etc..., que não permitirão a formação da região ferrítica envolvendo o grafite.

Nas amostras temperadas à óleo, como mostram as fotos 4.2.2.1 à 4.2.2.6, observa-se a matriz martensítica com uma grande quantidade de austenita retida.

Devido aos altos teores de carbono e silício da liga, tanto o M_s quanto o M_f (início e fim da transformação martensítica) são abaixados, acarretando desta forma, uma elevada percentagem de austenita retida no interior da matriz.

5.3 - ACOMPANHAMENTO DA ESFEROIDIZAÇÃO DA CEMENTITA DA PERLITA

Taub³ e Walker e Kondic⁴ já haviam observado este fenômeno.

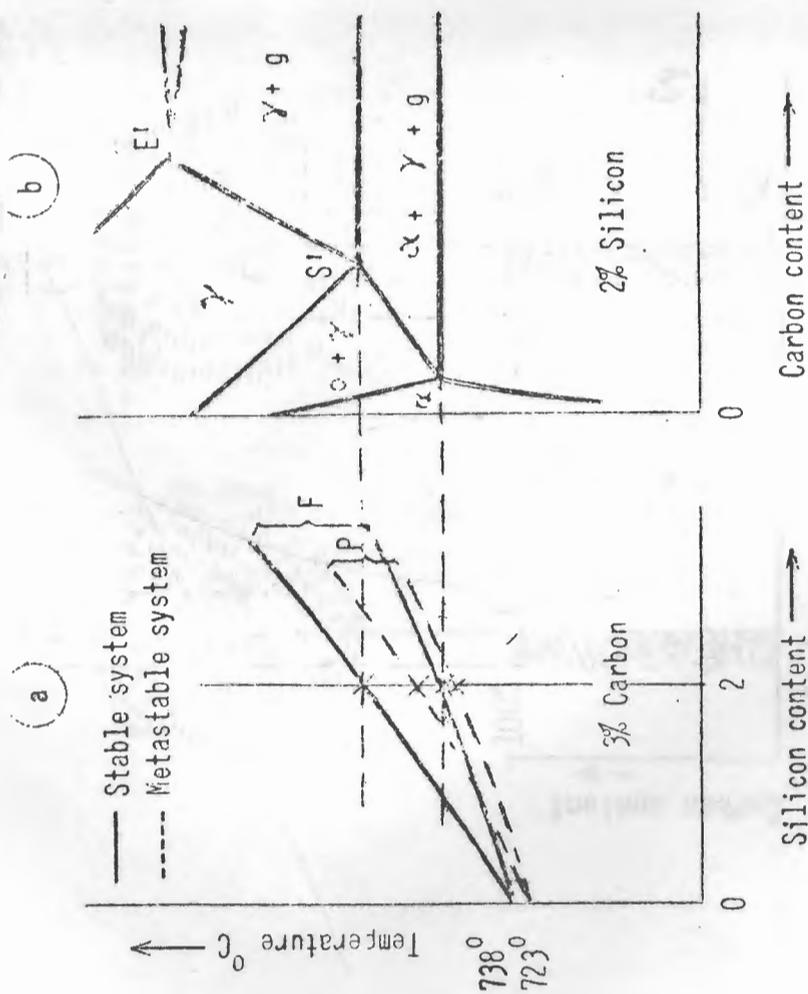


FIG.5.2.1.1 - Diagrama ternário ferro-carbono-silício¹².

a) - com 3% de carbono.

b) - com 2% de silício.

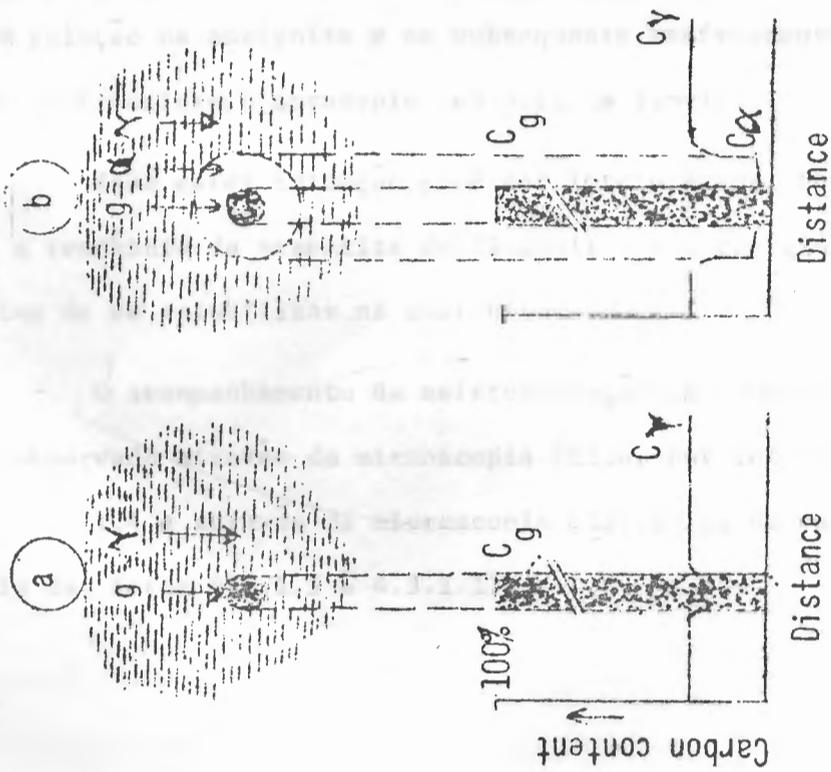


FIG.5.2.2 - Mecanismo da ferritização direta¹².

Dentro do campo austenítico para haver a decomposição da cementita e sua solubilização na austenita, são necessárias condições de tempo e temperatura, pois a difusão do carbono através da austenita é um fenômeno termicamente ativado. À medida que se elevou a temperatura, uma menor quantidade de cementita esferoidizada permaneceu na matriz.

Com o tempo de tratamento de 15 minutos a 950°C, não se observou mais nenhum vestígio desta cementita; conseqüentemente, toda ela entrou em solução na austenita e no subsequente resfriamento ao ar, essa austenita se transformou novamente em perlita lamelar.

Essa esferoidização pode ser interpretada, termodinamicamente, como a tendência da cementita de diminuir a sua energia livre interfacial, antes de se solubilizar na austenita.

O acompanhamento da esferoidização da cementita da perlita, pode ser observado através da microscopia ótica, por intermédio das fotos 4.3.1.1 à 4.3.1.4 e através da microscopia eletrônica de varredura, por intermédio das fotos 4.3.1.5 à 4.3.1.17.

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.1. - A observação micrográfica das amostras do ferro fundido maleável perlítico considerado, comprovou a viabilidade da utilização do microscópio eletrônico de varredura, abrindo vários campos no estudo metalográfico de fenômenos metalúrgicos.

6.2. - Com a utilização do microscópio eletrônico de varredura conseguiu-se obter uma maior riqueza de detalhes da estrutura intimamente relacionadas à grande capacidade de resolução do aparelho e de sua grande profundidade de campo.

6.3. - A solução de nital à 5% em álcool forneceu excelentes resultados na observação das amostras maleabilizadas; tanto a matriz perlítica como a martensítica foram bem resolvidas. Os nódulos de grafite foram melhor detalhados com a solução de HCl a 10% em álcool¹³.

6.4. - Observou-se que a nucleação do grafite ocorre preferencialmente na interface austenita-cementita eutética. A suposição de Taub³ e Gill¹⁸ de que a nucleação ocorria na interface austenita-cementita esferoidizada não foi observada.

6.5. - No estudo da esferoidização da cementita, não foi possível congelar-se a estrutura, por intermédio de uma tempera em óleo, devido a que as agulhas de martensita mascararam completamente a estrutura, não tendo-se desta forma possibilidade de observar com detalhes a cementita esferoidizada.

6.6. - Recomenda-se realizar um estudo detalhado da cinética do fenômeno da esferoidização da cementita da perlita durante o período de incubação.

APÊNDICE AO EXPOENTE n DA EQUAÇÃO DE BURKE e OWEN

Burke¹⁴ mostrou que a equação do crescimento dos nódulos de grafite para ligas de ferro, carbono e silício de alta pureza, obedecia a seguinte equação:

$$R = K_R t^a \quad (10)$$

R = raio do nódulo de grafite num tempo t da reação

K_R e a = constantes.

e a equação que representava o número de nódulos de grafite em função do tempo era da forma:

$$N = K_N t^b \quad (11)$$

sendo $n = 3a + b$, para nódulos esféricos.

Owen e Wilcock¹⁵ levantaram experimentalmente as curvas $N \times t$ e $R \times t$ como pode-se observar através das figuras I e II.

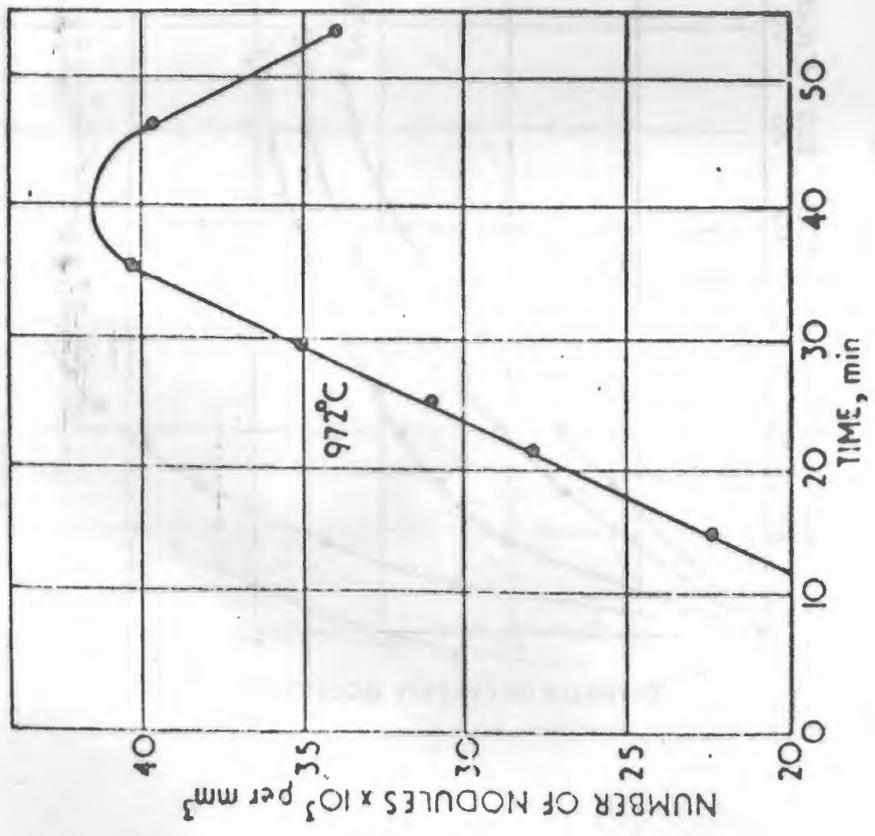


FIG. I - Variação do nº de nódulos com tempo¹⁵

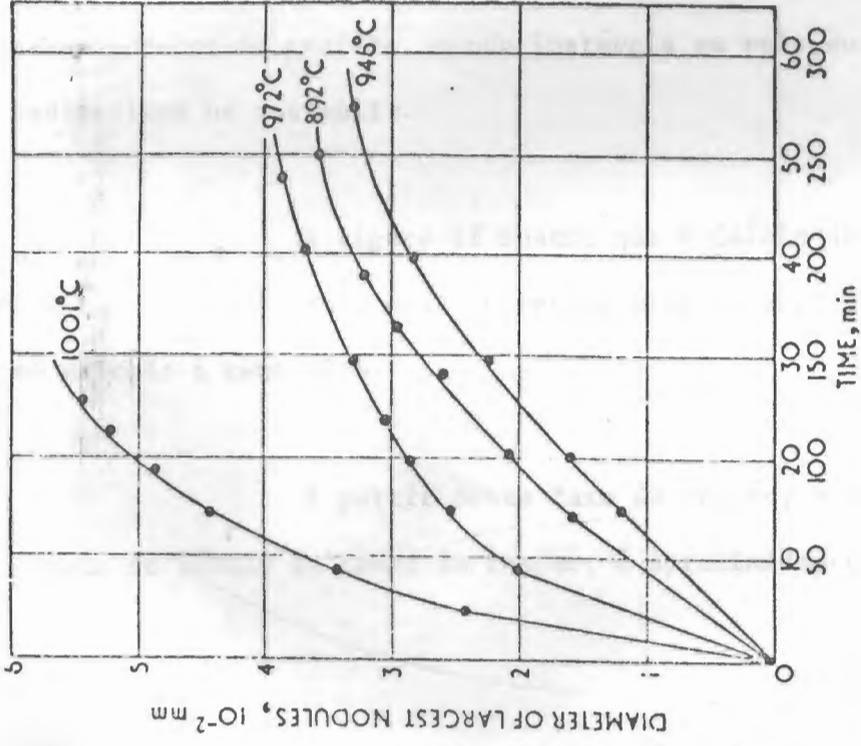


FIG. II - Variação do raio do nódulo com o tempo 15

A figura I mostra que a relação que une o número de nódulos ao tempo é linear; conseqüentemente $b = 1$. O declíneo do gradiente da reta é devido ao fato de que, a partir de uma determinada fração transformada ou grafitizada, a nucleação cessa devido a que, os pequenos nódulos de grafite, sendo instáveis em relação aos maiores, se redissolvem na austenita.

A figura II mostra que o início da reação não deve ser levado em conta, pois austenita está supersaturada em carbono em relação à cementita.

A partir desta fase da reação, a relação que une o raio do nódulo ao tempo da reação, é aproximadamente linear. Então $a = 1$.

Conseqüentemente $n = 3a + b = 4$.

Burke e Owen² obtiveram, a partir do gradiente das retas $\log \log \left(\frac{1}{1-y} \right) \times \log t$, o valor $n=4$.

Portanto, para $n=4$, o fator controlador da reação de grafitização para ligas de ferro, carbono e silício de alta pureza seria a solubilização da cementita na austenita.

Para ferros fundidos brancos comerciais, o fator controlador da reação de grafitização seria a difusão do carbono através da austenita.

Considerando a difusão do carbono como a reação mais lenta é de se supor que tanto a precipitação do carbono na rede cristalina do grafite como a solução da cementita na austenita são suficientemente rápidas para manter constante a concentração de carbono na interface austenita-grafite em seus valores de equilíbrio.

Birchenall e Mead¹⁶ mostraram que a relação que une o raio do nódulo de grafite ao tempo de reação é da forma parabólica.

$$R = \alpha (Dt)^{1/2} \quad (12)$$

R = raio do nódulo de grafite

t = tempo da reação de grafitização

D = coeficiente de difusão do carbono através da austenita

α = parâmetro envolvendo termos de concentração

Brown e Hawkes¹⁷ e Burke¹⁰ mostraram experimentalmente que ocorria uma diminuição no valor de n para ferros fundidos brancos comerciais.

Burke¹⁰ obteve para n o valor 2.5. a partir do gradiente das retas obtidas do gráfico $\log \log \left(\frac{1}{1-y} \right) \times \log t$ como mostra a figura III.

Este fato comprovou a teoria de Birchenall e Mead¹⁶ de que quando $a = \frac{1}{2}$ e $b = 1$ então

$$n = 3a + b = 2,5 .$$

Consequentemente, para ferros fundidos brancos comerciais, o fator controlador da reação de grafitização seria a difusão do carbono através da austenita.

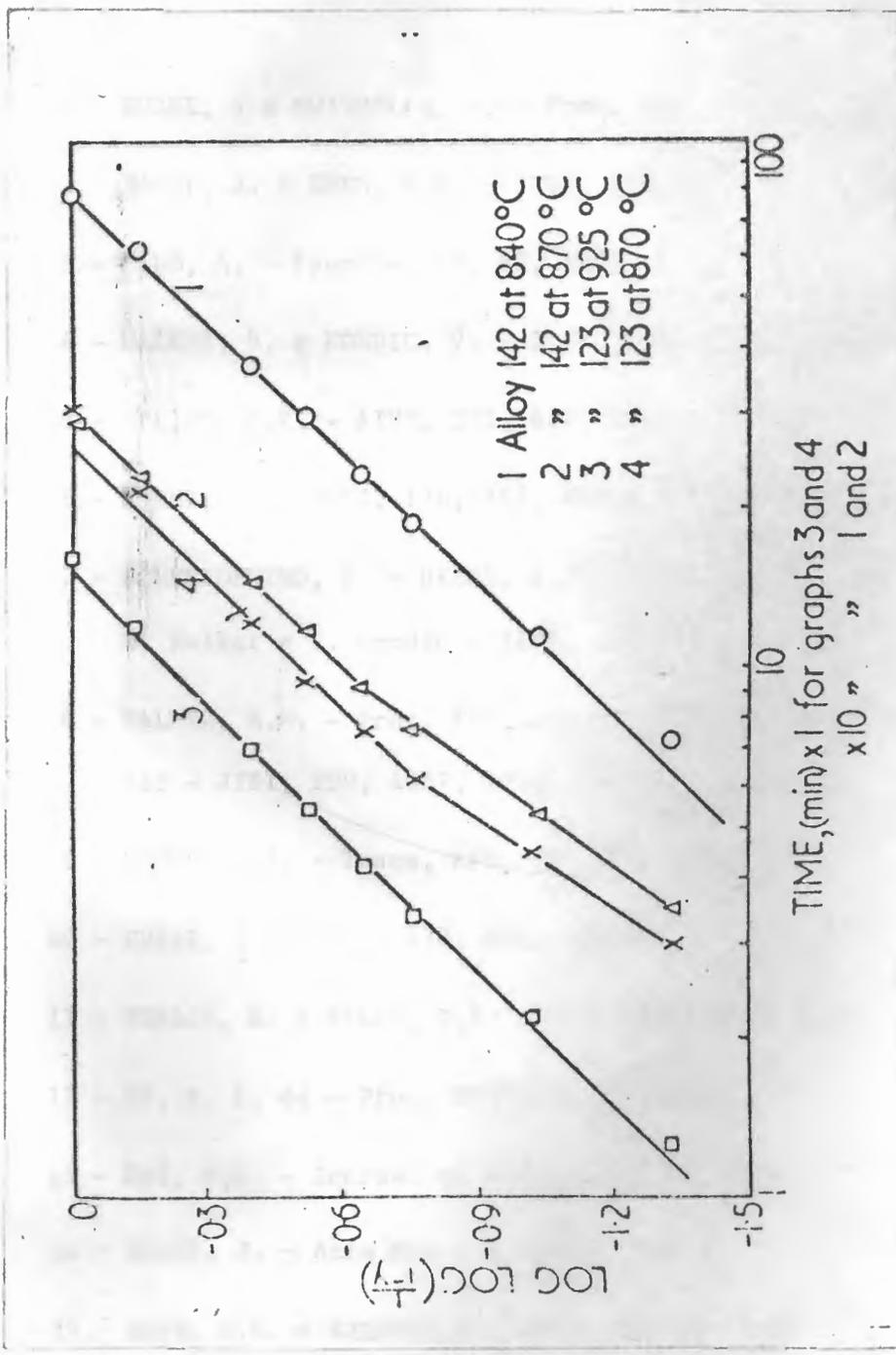


FIG. III - Variação de $\log \log \left(\frac{1}{1-y} \right) \times \log t$

B I B L I O G R A F I A

- 1 - BURKE, J e SWINDELLS, N. - Proc. ASM, 6, 449, 1964.
- 2 - BURKE, J. e OWEN, W.S. - JISI, 176, 147, 1954.
- 3 - TAUB, A. - Faundry, 10, 82, 1958.
- 4 - WALKER, B. e KONDIC, V. - JISI, 200, 1037, 1962.
- 5 - SPEICH, G.R. - AIME, 221, 417, 1961.
- 6 - BURKE, J. - JISI, 176, 147, 1954.
- 7 - SCHNEIDEWIND, R. e REESE, D.J. - AFS, 55, 252, 1947 a partir de
B. Walker e V. Kondic - JISI, 200, 1037, 1962.
- 8 - PALMER, S.W. - Proc. IBF, 42, 40, 1949 a partir de B. Walker e V. Kondic - JISI, 200, 1037, 1962.
- 9 - BROWN, B.F. - Trans. AFS, 62, 262, 1954.
- 10 - BURKE, J. - JISI, 138, 443, 1960.
- 11 - PEARCE, K. e EVANS, P.E. - JISI, 203, 474, 1965.
- 12 - SY, A. L. de - Proc. CEBRACO, 5, 1968.
- 13 - DAY, M.G. - Journal of Metals, 4, 31, 1969.
- 14 - BURKE, J. - Acta Met., 4, 268, 1959
- 15 - OWEN, W.S. e WILCOCK, J- JISI, 182, 38, 1956

16 - BIRCHENALL, C.E. e MEAD, H.W. - J. Metals, 8, 1004, 1956

17 - BROWN, B.F. e HAWKES, M.F. - Trans. Am. Found. Soc., 59, 181,
1951

18.- GILL, D.S. - Foundry, 10, 82, 1958