

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR RENATO
CRISTOFOLINI E APROVADA
PELA COMISSÃO JULGADORA EM 13/03/2009
Maria Helena Robert
ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Estudo da Potencialidade da Aplicação do Ferro Fundido Nodular ASTM A536 60-40-18 como Matéria Prima para Processos de Tixoconformação

Autor: Renato Cristofolini
Orientador: Dra. Maria Helena Robert

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE FABRICAÇÃO**

Estudo da Potencialidade da Aplicação do Ferro Fundido Nodular ASTM A536 60-40-18 como Matéria Prima para Processos de Tixoconformação

Autor: Renato Cristofolini

Orientador: Dra. Maria Helena Robert

Curso: Engenharia Mecânica

Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Tese de Doutorado apresentada à comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2009
SP - Brasil

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

C868e Cristofolini, Renato
Estudo da potencialidade da aplicação do ferro fundido nodular ASTM A536 60-40-18 como matéria prima para processos de tixoconformação / Renato Cristofolini. --Campinas, SP: [s.n.], 2009.

Orientador: Maria Helena Robert.
Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Tixotropia. 2. Ferro fundido. 3. Análise térmica. 4. Calorimetria diferencial de varredura. 5. Microestruturas. I. Robert, Maria Helena. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

Título em Inglês: Analysis of the application potentiality of nodular cast iron ASTM A536 60-40-18 as raw material for thixoforming processes

Palavras-chave em Inglês: Thixotropy, Cast iron, Thermal analysis, Differential scanning calorimetry, Microstructures

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Doutor em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: José Eugênio Zoqui, Rezende Gomes dos Santos, José Angelo Gregolin, Gilmar Ferreira Batalha

Data da defesa: 13/03/2009

Programa de Pós Graduação: Engenharia Mecânica

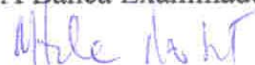
**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE FABRICAÇÃO**

TESE DE DOUTORADO

**Estudo da Potencialidade da Aplicação do
Ferro Fundido Nodular ASTM A536 60-40-18
como Matéria Prima para Processos de
Tixoconformação**

Autor: Renato Cristofolini
Orientadora: Dra. Maria Helena Robert

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Tese:



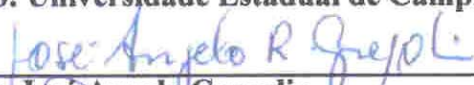
Prof.^a: Dra. Maria Helena Robert - Presidente
Instituição: Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP



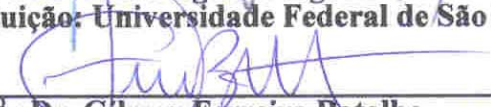
Prof.^o: Dr. José Eugênio Zoqui
Instituição: Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP



Prof.^o: Dr. Rezende Gomes dos Santos
Instituição: Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP



Prof.^o: Dr. José Angelo Gregolin
Instituição: Universidade Federal de São Carlos - UFSCar



Prof.^o: Dr. Gilmar Ferreira Batalha
Instituição: Universidade de São Paulo - USP

Campinas, 13 de março de 2009

Dedicatória

Dedico este trabalho a **DEUS** que me iluminou nos momentos de maiores dificuldades.

Ao meu querido, amado e apreciado filho **André**, com 22 anos de idade, pela ajuda, paciência e compreensão.

À milha querida, amada e apreciada filha **Mariana**, ainda com sete anos de idade, que teve paciência e que parecia entender a importância de minha dedicação a este trabalho.

À minha querida, amada e apreciada esposa **Mari** pela compreensão, paciência e às vezes até sofrimento.

A meu querido e amado pai **Eduardo** (In memorium) pela torcida, interesse, compreensão e apoio moral.

À minha querida e amada mãe **Ana** (In memorium), que me auxiliou a chegar aonde cheguei e mesmo não presente nesta terra, deve estar muito feliz porque sempre me apoiou e apostou tanto em mim quando viva.

Aos meus queridos e amados irmãos **Ubaldo, Taciano e Gentil** e minhas queridas e amadas irmãs, **Lúcia e Cecília**, pelo interesse, apoio, compreensão.

A minhas queridas e amadas irmãs **Eduardina** (In memorium), **Erlene** (In memorium) e **Maria** (In memorium) por terem sido parte de minha vida.

À minha estimada, prezada e amiga **Prof^a Maria Helena Robert**, grandiosa estimuladora para o cumprimento desta nobre missão, pela cooperação, apoio, compreensão e consideração.

Agradecimentos

Presto minhas homenagens e agradecimentos às diversas pessoas, instituições e empresas:

A **Deus**, o qual, sem a sua poderosa ajuda, este trabalho não poderia ter sido elaborado.

A todos aqueles que de certa forma contribuíram para realização deste trabalho.

Agradeço especialmente à minha orientadora e amiga, **Prof^a Maria Helena Robert**, pelo apoio, altos níveis de dedicação e sabedoria, paciência, compreensão, amizade e confiança.

Aos professores da Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP, Profs Sergio Tonini Button, Anselmo Eduardo Diniz, Eugênio José Zoqui e Maria Clara Filippini Ierardi, pela amizade e auxílio na construção do conhecimento tecnológico.

Aos meus cunhados Alberto, Adão e Francisco e cunhadas Catiana, Fátima e Marizeth; e outros parentes próximos ou distantes, pelo interesse, torcida, estímulo e apoio moral.

Aos meus cunhados Airton e Mário e cunhada Hilda e a todos os meus queridos sobrinhos e queridas sobrinhas e outros parentes próximos ou distantes, pelo interesse, torcida, estímulo e apoio moral.

Aos meus amigos e colegas professores, chefes, coordenadores, gerentes e diretores dos diversos locais onde trabalhei e ainda trabalho, pelo apoio geral durante todos esses anos.

Ao Dr Plato Kapranos da Universidade de Sheffield – Inglaterra (UK) por ter enviado artigos especiais e me inspirado parcialmente na escolha da liga metálica estudada nesta tese.

Às empresas Fundação Tupy, Metalúrgica Wetzel, Oxiplasma e Diferro pelo fornecimento de materiais e informações técnicas gerais.

À UNICAMP por permitir o uso dos laboratórios, materiais e equipamentos, agradecimentos ao Fábio Gatamorta, Claudenete Leal e aos meus amigos da sala dos orientados.

À SOCIESC – Sociedade Educacional de Santa Catarina, pelo apoio enquanto trabalhei lá.

Ao SENAI de Joinville por permitir o uso de máquinas convencionais e CNC e pelo apoio.

À UTFPR-PR - Universidade Tecnológica Federal do Paraná-Curitiba, por permitir o uso de equipamentos, materiais e pelo apoio durante todo o tempo em que trabalhei lá.

À UNIVILLE – Universidade de Joinville pelo atual apoio em geral.

Ao IFGW da UNICAMP por permitir o uso do laboratório na execução dos ensaios de Raios-x.

À UDESC Joinville, por permitir a realização dos ensaios de dureza.

Ao DEMA da UNICAMP por permitir o uso do *Software* THERMOCALC®.

À UFSCar pelos ensaios de Calorimetria Exploratória Diferencial (CED).

"Não basta ter sido bom quando se deixa o mundo. É preciso deixar um mundo melhor".
(Bertolt Brecht)

Resumo

Cristofolini, Renato, *Estudo da Potencialidade da Aplicação do Ferro Fundido Nodular ASTM A536 60-40-18 como Matéria Prima para Processos de Tixoconformação* Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2009. 181 p. Tese (Doutorado).

Este trabalho analisa a tixohabilidade, a viabilidade de produção de pastas tixotrópicas e as transformações de fase que ocorrem na tixofundição do ferro fundido nodular ASTM A536 60-40-18. A análise da tixohabilidade é feita através de análises térmicas utilizando técnicas de Análise Térmica Diferencial (ATD) e Calorimetria Exploratória Diferencial (CED) em diferentes condições operacionais (tipo de ciclo e taxas de aquecimento/resfriamento), e através de simulação termodinâmica utilizando *software* THERMOCALC[®]. São discutidas a influência das condições dos ensaios nas temperaturas de transformações e intervalos de solidificação, e os resultados comparados com os obtidos por simulação. São discutidas as transformações de fases que ocorrem e as respectivas temperaturas, sendo proposto diagrama de fases para a liga específica em estudo. São determinadas a sensibilidade da variação da fração líquida com a temperatura (dF_L/dT) e sugeridas janelas de tixoconformação, para todas as condições analisadas. Os resultados obtidos indicam uma faixa de operação para a tixoconformação da ordem de 20°C, onde uma transformação eutética se faz presente e a variação da fração líquida com a temperatura pode ser controlada adequadamente. A janela de tixoconformação depende da taxa de transferência de calor empregada: quanto maior a taxa, maior o intervalo de transformação eutética e maior a janela de tixoconformação. Quanto à análise da viabilidade de produção de pastas tixotrópicas, foram produzidas pastas por fusão parcial controlada a distintas temperaturas dentro da faixa de operação para tixoconformação determinada previamente. As microestruturas resultantes foram analisadas por microscopia ótica (MO) e eletrônica de varredura (MEV), difratometria de raios-x e microanálise utilizando energia dispersiva (EDS). Os resultados mostram a viabilidade de produção de pastas com características tixotrópicas, nas condições analisadas, apesar da estreita faixa de temperaturas da janela de tixoconformação do material estudado. Mostram ainda que a temperatura de tratamento influencia a quantidade e dimensões dos nódulos de grafita presentes na matriz da pasta, sendo que temperaturas de tixofundição superiores à faixa de transformação eutética podem levar à rápida dissolução desses nódulos e como consequência, o aumento da dureza da liga e redução de sua ductilidade. O produto tixofundido apresenta, à temperatura ambiente, estrutura constituída essencialmente de martensita, resultado do resfriamento rápido da austenita, grafita nodular de pequenas dimensões e de fases complexas em contornos de grãos martensíticos.

Palavras chave

Tixohabilidade, Transformações de Fases, Semi-sólido, Tixoconformação, Ferro Fundido Nodular.

Abstract

Cristofolini, Renato, *Analysis of the Application Potentiality of Nodular Cast Iron ASTM A536 60-40-18 as Raw Material for Thixoforming Processes*. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2009. 181 p. Thesis (Doctoral).

This work analyses the thixoability, the viability of actual production of thixotropic semi-solid of ferritic nodular cast iron ASTM A536 60-40-18, as well as the phase transformations taking place in the process. Thixoability evaluation is made through thermal analysis by Differential Thermal Analysis (DTA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) tests in different conditions (cycle type and heating/cooling rate), and also through thermodynamic simulations using THERMOCALC[®] software. Related to these analysis it is evaluated the influence of tests conditions on transformations temperatures and ranges; results are compared to those obtained by simulation. Phase transformations are discussed and a specific phase diagram for the alloy investigated is proposed. Liquid fraction sensitivities with temperature (df_L/dT) are determined, and thixoforming windows are suggested. Results indicate that a thixoforming window in the order of 20°C are available; in this range a eutectic transformation takes place and the liquid fraction can be controlled. Beyond the eutectic temperature liquid fraction increases significantly with temperature variation and processing control can not be assured. Thixoforming windows depend on heat transfer rates: higher the rate, higher the eutectic range and the thixoforming window. To analyse the viability of actually producing thixotropic slurries by partial melting, samples were heated to temperatures within the thixoforming windows previously suggested. Resulting microstructures were analysed by optical and electronic microscopy, X-R diffraction and EDS microanalysis. Results show the feasibility of producing thixotropic semi-solid of the studied nodular iron, in spite of its narrow thixoforming field; treatment temperature influences the size and amount of graphite nodules in the matrix. Higher temperatures can lead to fast dissolution of graphite, jeopardizing the ductility of the material. Thixocast product presents, at room temperature, small nodules of graphite in a martensitic matrix and a complex phase in grain boundaries.

Key words

Thixoability, Phase Transformation, Semi-solid Metal, Thixoforming, Nodular Cast Iron.

Índice

Lista de Figuras.....	xiii
Lista de Tabelas.....	xix
Nomenclatura.....	xxi
 Capítulo 1: Introdução.....	 1
 Capítulo 2: Fundamentos Teóricos.....	 7
2.1 Conceitos básicos sobre tecnologia de metais semi-sólidos.....	7
2.2 A tecnologia de semi-sólidos aplicada a ligas ferrosas.....	13
2.3 Conceitos básicos sobre tixohabilidade.....	21
2.4 Ferros fundidos nodulares.....	30
2.4.1 Caracterizações gerais de ferros fundidos nodulares.....	30
2.4.2 Diagramas de fases do sistema Fe-C e os efeitos do elemento Si.....	35
2.4.3 Transformações de fases na solidificação de ferros fundidos contendo Si.....	39
2.4.4 Inoculação, grafitização e nodularização do ferro nodular.....	45
 Capítulo 3: Procedimentos Experimentais.....	 51
3.1 Matéria-prima utilizada.....	51
3.1.1 Justificativa da escolha da liga.....	51
3.1.2 Composição química.....	52
3.2 Técnicas experimentais para análise da tixohabilidade.....	53
3.2.1 Análise térmica diferencial (ATD).....	53
3.2.2 Calorimetria exploratória diferencial (CED).....	53

3.2.3 Construção de diagrama de fases específico para o ferro fundido nodular ferrítico ASTM A536 60-40-18 utilizando <i>software</i> de simulação termodinâmica THERMOCALC®	54
3.3 Técnicas experimentais para obtenção de estruturas tixotrópicas.....	54
3.3.1 Técnicas utilizadas.....	54
3.3.2 Preparação de amostras para tratamento de FPC.....	55
3.3.3 Equipamentos utilizados para tratamentos de FPC.....	55
3.3.4 Procedimento experimental típico para obtenção de pasta tixotrópica.....	56
3.3.5 Tratamentos para produção de pastas tixotrópicas - parâmetros variados.....	59
3.4 Análise da microestrutura do material tixofundido.....	60
3.4.1 Preparação de amostras para metalografia.....	60
3.4.2 Observação e análise microestrutural.....	60
3.5 Quadro geral dos experimentos realizados.....	62
 Capítulo 4: Resultados e Discussões.....	 63
4.1 Resultados da análise térmica diferencial do ferro fundido ASTM A536 60-40-18.....	63
4.2 Resultados da análise térmica por calorimetria exploratória diferencial do ferro fundido ASTM A536 60-40-18.....	74
4.2.1 Resultados gerais de transformações em função do tempo.....	74
4.2.2 Identificação de temperaturas e natureza de transformações.....	76
4.2.2.1 Ensaios de aquecimento e resfriamento com taxas de 10°C/min.....	76
4.2.2.2 Ensaios de aquecimento e resfriamento com taxas de 5°C/min.....	82
4.2.2.3 Comparação geral dos resultados de análises térmicas por calorimetria exploratória diferencial.....	86
4.3 Resultados de simulações termodinâmicas utilizando <i>software</i> THERMOCALC®	98
4.4 Análise da tixohabilidade do ferro fundido ASTM A536 60-40-18.....	104
4.4.1 Temperaturas de transformações de fase e faixas de solidificação.....	104
Proposição de diagrama de fases para o ferro nodular ASTM A536 60-40-18.....	108
4.4.2 Determinação da $F_L \times T$, dF_L/dT e janelas de tixoconformação.....	110
4.4.2.1 Ensaios de CED com taxa de aquecimento de 10°C/min	113
4.4.2.2 Ensaios de CED com taxa de aquecimento de 5°C/min.....	117
4.4.2.3 Simulação termodinâmica através do THERMOCALC®	120

4.4.2.4 Comparação e análise geral dos resultados.....	122
4.5 Produção de pastas tixotrópicas do ferro fundido nodular ASTM A536 60-40-18 por fusão parcial controlada.....	125
4.5.1 Efeito do tratamento térmico na quantidade, dimensões e morfologia da grafita.....	125
4.5.1.1 Efeito na quantidade de nódulos de grafita.....	125
4.5.1.2 Efeito nas dimensões e morfologia dos nódulos de grafita.....	129
4.5.2 Efeito do tratamento térmico na microestrutura da matriz ferrítica.....	136
4.5.2.1 Resultados gerais.....	136
4.5.2.2 Identificação das fases presentes.....	138
Capítulo 5: Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros.....	157
5.1 Conclusões.....	157
5.2 Sugestão para futuros trabalhos.....	159
Referências Bibliográficas.....	161
Anexo I.....	175
Anexo II.....	177
Anexo III.....	181

Lista de Figuras

Figura 1.1 Representação na forma de diagrama, das etapas desenvolvidas para a composição do trabalho.....	5
Figura 2.1 Microestrutura da pasta tixotrópica de liga Al-Cu: (a) microscopia óptica (Zoqui, 2004); (b) microscopia eletrônica de varredura (Pires, 2005); (c) modelo construtivo em 3D (Ito,1991).....	8
Figura 2.2 Resultados da CED obtida num ensaio de resfriamento, mostrando os importantes parâmetros para a tixoconformação da liga Al-5%Si-5%Cu (em peso) (Kazakov, 2000).....	23
Figura 2.3 Esquema de uma curva típica da fração líquida vs temperatura obtida através de MTDATA ou CED (Liu, 2005).....	23
Figura 2.4 Curvas da fração líquida obtidas sob várias condições. Destaque para a diferença nas temperaturas de transformação em ensaios de CED, entre o ciclo de aquecimento e resfriamento na taxa de 10°C/min, na liga de alumio AA2014 (Liu, 2005).....	27
Figura 2.5 Microestruturas típicas dos ferros fundidos nodulares: (a) Matriz totalmente ferrítica (ASTM A536 60-40-18); (c) Matriz predominantemente ferrítica (ASTM A536 65-45-12- Ferrita / Perlita); (c) Matriz predominante perlítica como fabricado (ASTM A536 80-55-06 - Perlita / Ferrita); (c) Matriz predominante perlítica (ASTM A536 80-55-06 - Perlita / Ferrita); (d) Matriz predominante perlítica (ASTM A536 100-70-03); (ASM Internacional, 1998).....	31
Figura 2.6 Aplicações do ferro fundido nodular ASTM A536 na área automotiva: (a) Virabrequim; (b) Eixo do comando de válvulas; (c) Biela; (d) Polia; (e) Braço da suspensão; (f) Cubo da roda (FUNDIÇÃO TUPY, 2008; DURA-BAR, 2008).....	34
Figura 2.7 Diagrama de fases do sistema binário Fe-C, em condições de equilíbrio: Diagrama a)- Sistema estável (Smith, 1981); Diagrama b)- Sistema meta-estável (Smith, 1981).....	36
Figura 2.8 Diagramas metaestáveis indicando a influência do Si nas ligas de Fe-C: (a) 4%Si; (b) 2%Si; (c) 0%Si (Smith, 1981; ASTM International, 1998).....	37
Figura 2.9 Diagrama estável Fe-C-2,5%Si (em peso) (Craig, 1998). Adaptado pelo autor.....	39

Figura 2.10. Estrutura cristalina da grafita. (a) Cristal de grafita ligado pelos planos do prisma hexagonal (0001) e $\{10\bar{1}0\}$; o arranjo hexagonal dos átomos no plano (0001) é mostrado com relação à ligação das faces $\{10\bar{1}0\}$; (b) Estrutura hexagonal da grafita mostrando a célula unitária em linhas sólidas (Stefanescu, 1998b).....	48
Figura 2.11 Esquema da alteração na taxa de crescimento da grafita devido à absorção de átomos estranhos no eutético da grafita esferoidal. Com nodularizador adicionado como: (a) ambiente de impurezas reativo; (b) ambiente puro e (c) com elementos para ativação da superfície tais como oxigênio e enxofre são absorvidos no sistema (Stefanescu, 1998b).....	49
Figura 3.1 Equipamentos utilizados nos experimentos: (a) forno para altas temperaturas; (b) painel do controlador do forno; (c) sistema computacional auxiliar para aquisição de dados; (d) base refratária retrátil.....	57
Figura 3.2 Desenho da base refratária retrátil da Figura 3.1(d), indicando posicionamento de termopar para controle de temperatura da amostra durante o tratamento térmico.....	58
Figura 3.3 Diagrama representativo de todas as etapas e condições dos testes conduzidos.....	62
Figura 4.1 Curvas de análise térmica diferencial do ferro nodular ASTM A536 60-40-18, aquecido e resfriado a uma taxa de $10^0\text{C}/\text{min}$: (a1) e (r1) primeiros aquecimento e resfriamento, respectivamente; (a2) e (r2) segundos aquecimento e resfriamento, respectivamente ($\mu\text{V}/\text{mg}$) x t (min).....	65
Figura 4.2 Variação do sinal elétrico/massa do material vs T em ensaios de análise térmica diferencial do ferro fundido ASTM A536 60-40-18. Taxa de aquecimento e resfriamento: $10^0\text{C}/\text{min}$. (a) primeiro ciclo; (b) segundo ciclo aquecimento/resfriamento.....	66
Figura 4.3 Detalhe das inflexões a elevadas temperaturas, obtidas em ensaios de análise térmica diferencial do ferro fundido ASTM A536 60-40-18 (ensaio de resfriamento, taxa de $10^0\text{C}/\text{min}$).67	
Figura 4.4 Resultados de análise térmica do aço ferramenta M2 e respectivo diagrama de fases, por Omar (2004).....	68
Figura 4.5 Variação do sinal elétrico/massa do material vs T em ensaios de análise térmica diferencial, do ferro fundido ASTM A536 60-40-18: (a) ensaios de aquecimento (a1 e a2); (b) ensaios de resfriamento (r1 e r2). Taxas aquecimento/resfriamento: $10^0\text{C}/\text{min}$	70
Figura 4.6 Variação do sinal elétrico/massa com o tempo de ensaio de calorimetria exploratória diferencial, do ferro fundido ASTM A536 60-40-18. Taxas de aquecimento ou resfriamento: (a) $10^0\text{C}/\text{min}$; (b) $5^0\text{C}/\text{min}$	75

Figura 4.7 Variação do sinal elétrico/massa do material vs T em ensaios de calorimetria exploratória diferencial do ferro fundido ASTM A536 60-40-18. Taxas de aquecimento e resfriamento de 10°C/min.....	77
Figura 4.8 Detalhe de inflexões a elevadas temperaturas, obtidas em ensaios de calorimetria exploratória diferencial do ferro fundido ASTM A536 60-40-18: (a) ensaio de aquecimento; (b) ensaio de resfriamento. Taxa de 10°C/min.....	78
Figura 4.9 Variação do sinal elétrico/massa do material vs T em ensaios de calorimetria exploratória diferencial do ferro fundido ASTM A536 60-40-18: Condições: Taxas de aquecimento e resfriamento de 5°C/min.....	83
Figura 4.10 Detalhe de inflexões a elevadas temperaturas, obtidas em ensaios de calorimetria exploratória diferencial do ferro fundido ASTM A536 60-40-18: (a) ensaio de aquecimento; (b) ensaio de resfriamento. Taxa de 5°C/min.....	84
Figura 4.11 Variação do sinal elétrico/massa do material vs T em ensaios de calorimetria exploratória diferencial do ferro fundido ASTM A536 60-40-18: (a) Primeiro e segundo aquecimentos a 10°C/min ; (b) Primeiro e segundo aquecimentos a 5°C/min.....	87
Figura 4.12 Variação do sinal elétrico/massa do material vs T em ensaios de calorimetria exploratória diferencial do ferro fundido ASTM A536 60-40-18: (a) Primeiro e segundo resfriamentos a 10°C/min ; (b) Primeiro e segundo resfriamentos a 5°C/min.....	88
Figura 4.13 Variação do sinal elétrico/massa do material vs T em ensaios de calorimetria exploratória diferencial do ferro fundido nodular ASTM A536 60-40-18. (a) primeiros ensaios com taxas de aquecimento de 5 e 10 °C/min; (b) segundos ensaios com taxas de aquecimento de 5 e 10°C/min.....	91
Figura 4.14 Variação do sinal elétrico/massa do material vs T em ensaios de calorimetria exploratória diferencial do ferro fundido nodular ASTM A536 60-40-18. (a) primeiros ensaios com taxas de resfriamento de 5 e 10 °C/min; (b) segundos ensaios com taxas de resfriamento de 5 e 10°C/min.....	92
Figura 4.15 Detalhes das inflexões a elevada temperatura em curvas de variação de energia vs T em ensaio de calorimetria exploratória diferencial do ferro fundido nodular ASTM A536 60-40-18. Ensaios feitos com taxas 10 e 5°C/min. (a) aquecimento; (b) resfriamento.....	93
Figura 4.16 Diagrama de fases do ferro fundido nodular ASTM A536 60-40-18 gerado pelo <i>software</i> de simulação termodinâmica THERMOCALC [®] (taxa de resfriamento de 1°C/min). ...	98
Figura 4.17 Detalhe do diagrama de fases do ferro fundido nodular ASTM A536 60-40-18 gerado por <i>software</i> THERMOCALC [®] , relativo à transformação eutetóide.....	100

Figura 4.18 Detalhe do diagrama de fases do ferro fundido nodular ASTM A536 60-40-18 gerado por <i>software</i> THERMOCALC [®] , relativo à transformação eutética.....	100
Figura 4.19 Variação da capacidade calorífica aparente/g vs T, do ferro fundido ASTM A536 60-40-18, segundo simulação por <i>software</i> THERMOCALC [®] (resfriamento a taxa de 1°C/min)...	103
Figura 4.20 Variação da densidade vs T, do ferro fundido ASTM A536 60-40-18, segundo simulação por <i>software</i> THERMOCALC [®] (resfriamento a taxa de 1°C/min).....	103
Figura 4.21 Valores das temperaturas <i>sólidas</i> , eutética e <i>líquidas</i> do ferro nodular ASTM A536 60-40-18, obtidas por ATD, CED e simulação através de <i>software</i> THERMOCALC [®] , em diferentes condições de ensaio.....	106
Figura 4.22 Intervalos de temperaturas de transformação eutética e de solidificação total do ferro nodular ASTM A536 60-40-18, obtidos por ATD, CED e simulação através de <i>software</i> THERMOCALC [®] , em diferentes condições de ensaio.....	107
Figura 4.23 Diagrama parcial de fases proposto para o ferro fundido nodular ASTM A536 60-40-18. Diagrama válido para uma taxa de aquecimento de 10°C/min.....	109
Figura 4.24 Esquema ilustrativo da diferença na definição de picos de transformações em testes de análise térmica diferencial (ATD) e calorimetria exploratória geral (CED). (Wendhausen, 2005).....	109
Figura 4.25 Ilustração do método utilizado para a determinação da área sob a curva de transformação, para determinação da fração de fase eutética fundida vs T (°C) x E (μV/mg)....	112
Figura 4.26 Variação da fração de fase eutética transformada em líquido, com a temperatura, do ferro fundido ASTM A536 60-40-18, segundo resultados de calorimetria diferencial por aquecimento a 10°C/min. Sugestão de janelas para tixofundição (A2) e tixoforjamento (A1)...	113
Figura 4.27 Sensibilidade da variação da fração de fase eutética fundida (dF _L /dT) com relação à temperatura, do ferro fundido ASTM A536 60-40-18. Ensaio CED com aquecimento a uma taxa de 10°C/min.....	116
Figura 4.28 Variação da fração de fase eutética transformada em líquido, com a temperatura, do ferro fundido ASTM A536 60-40-18, segundo resultados de calorimetria diferencial por aquecimento a 5°C/min. Sugestão de janelas para tixofundição (A2) e tixoforjamento (A1)....	118
Figura 4.29 Sensibilidade da variação da fração de fase eutética fundida (dF _L /dT) com relação à temperatura, do ferro fundido ASTM A536 60-40-18. Ensaio CED com aquecimento a uma taxa de 5°C/min.....	119
Figura 4.30 Curva da variação da fração sólida com a temperatura, do ferro fundido ASTM A536 60-40-18, segundo simulação utilizando <i>software</i> THERMOCALC [®] (taxa de resfriamento de 1°C/min).....	120

Figura 4.31 Variação da fração de fase eutética transformada em líquido, com a temperatura, do ferro fundido ASTM A536 60-40-18, segundo simulação por <i>software</i> THERMOCALC® (taxa de resfriamento de 1°C/min). Sugestão de janela para o tixoprocessamento (A).....	121
Figura 4.32 Sobreposição de curvas da fração de fase eutética fundida vs temperatura, do ferro fundido nodular ASTM A536 60-40-18, obtidas em ensaios de CED e por simulação utilizando THERMOCALC®	124
Figura 4.33 Microestrutura do Ferro Nodular ASTM A536 60-40-18 - a) Estado original. Tratadas para obtenção de pasta tixotrópica a diferentes temperaturas, num tempo de tratamento de 30 min: b) 1140 °C; c) 1153 °C; d) 1157 °C; e) 1161 °C. Sem Ataque. Destaque para a quantidade de nódulos de grafita.....	126
Figura 4.34 Efeito do tratamento térmico por fusão parcial controlada (FPC) para a obtenção de pastas tixotrópicas do ferro nodular ASTM A536 60-40-18, na quantidade de nódulos de grafita. Condições de tratamento: 30 minutos a 1140, 1153, 1157 e 1161° C.....	128
Figura 4.35 Ferro Nodular ASTM A536 60-40-18 - a) original. Tratadas para obtenção de pasta tixotrópica a diferentes temperaturas, num tempo de tratamento de 30 min: b) 1140 °C; c) 1153 °C; d) 1157 °C; e) 1161 °C. Sem Ataque. Destaque para a morfologia dos nódulos.....	130
Figura 4.36 Microestruturas dos ferros dúcteis com relação aos graus de nodularidade: (a) 99% de nodularidade, (b) 80% de nodularidade, (c) 50% de nodularidade. Todos sem ataque 36X. (Huges, 1998).....	131
Figura 4.37 Influência do tratamento térmico por FPC para a obtenção de pastas tixotrópicas do ferro nodular ASTM A536 60-40-18, sobre as dimensões dos nódulos de grafita. Condições de tratamento: 30 minutos a 1140, 1153, 1157 e 1161° C.....	133
Figura 4.38 Microestrutura do ferro fundido nodular resfriada rapidamente a partir do estado semi-sólido, nos estágios iniciais da solidificação do eutético esferulítico, mostrando os nódulos da grafita circundados por envelopes de austenita (Morrogh, 1967).....	134
Figura 4.39 Esquema do processo de solidificação do eutético esferulítico: (a) e (b) – Estado semi-sólido; (c) Estado sólido (Morrogh, 1967).....	134
Figura 4.40 Crescimento da grafita: (a) eutética em flocos, (b) unidade eutética esferulítica. (Morrogh, 1967).....	135
Figura 4.41 Microestruturas do ferro nodular ASTM A536 no estado original (a). Tratada termicamente durante 30 minutos: temperatura de 1140°C (b); temperatura de 1153 °C (c); temperatura de 1157 °C (d); temperatura de 1161 °C (e). Ataque NITAL 3%.....	137
Figura 4.42 Ferro fundido nodular ASTM A536 60-40-18 no estado original: (a) microestrutura (microscopia ótica), ataque Nital 3%; (b) curva difratométrica.....	140
Figura 4.43 Ferro fundido nodular ASTM A536 60-40-18 tratado a 1140°C: (a) microestrutura (microscopia ótica), ataque Nital 3%; (b) curva difratométrica.....	141

Figura 4.44 Ferro fundido nodular ASTM A536 60-40-18 tratado a 1153°C: (a) microestrutura (microscopia ótica), ataque Nital 3%; (b) curva difratométrica.....	142
Figura 4.45 Ferro fundido nodular ASTM A536 60-40-18 tratado a 1157°C: (a) microestrutura (microscopia ótica), ataque Nital 3%; (b) curva difratométrica.....	143
Figura 4.46 Ferro fundido nodular ASTM A536 60-40-18 tratado a 1161°C: (a) microestrutura (microscopia ótica), ataque Nital 3%; (b) curva difratométrica.....	144
Figura 4.47 Principais fases presentes e percentual relativo na amostra original e nas amostras tratadas a 1140, 1153, 1157 e 1161°C.....	145
Figura 4.48 Crescimento da fase secundária complexa com o aumento da temperatura de tratamento do ferro nodular ASTM A536 60-40-18.....	147
Figura 4.49 Micrografia da amostra do ferro nodular ASTM A536 60-40-18 tratada a 1140°C e posteriormente temperada em água fria. Ataque Nital 3%. Foto capturada no MEV.....	149
Figura 4.50 Concentração atômica em percentual dos elementos químicos oxigênio, magnésio e silício nas fases martensita M2 e austenita A, na amostra tratada a 1140°C.....	149
Figura 4.51 Micrografia da amostra tratada a 1153 ° C e posteriormente temperada em água fria, indicando os pontos da micro-análise. Ataque Nital 3%. Foto capturada no MEV.....	150
Figura 4.52 Concentração atômica em percentual dos elementos químicos oxigênio, magnésio e silício nas fases martensita M1 e austenita A, na amostra tratada a 1153°C.....	151
Figura 4.53 Micrografia da amostra tratada a 1157°C e posteriormente temperada em água fria, indicando os pontos da micro-análise. Ataque Nital 3%. Foto capturada no MEV. Aumento 2000X.....	152
Figura 4.54 Concentração atômica (%) dos elementos químicos O, Mg e Si, presentes nas fases martensita M, austenita A e na fase secundária complexa (FSC), na amostra tratada a 1157 °C.....	153
Figura 4.55 Micrografia da amostra tratada a 1161°C e posteriormente temperada em água fria, indicando os pontos da micro-análise. Ataque Nital 3%. Foto MEV.....	154
Figura 4.56 Concentração atômica em percentual dos elementos químicos oxigênio, magnésio e silício nas fases martensita M1, austenita A e fase secundária complexa (FSC), na amostra tratada a 1161°C.....	155

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 Composição química (% em peso) do ferro fundido nodular ou dúctil utilizado nos experimentos.....	52
Tabela 3.2 Composição química (% em peso) do ferro fundido nodular ferrítico tipo ASTM A536-60-40-18, segundo a norma.....	52
Tabela 3.3 Características técnicas do forno utilizado para tratamentos de FPC.....	56
Tabela 4.1 Valores de temperaturas de início (Ti) e final (Tf) das transformações detectadas nos ensaios de análise térmica diferencial do ferro fundido ASTM A536 60-40-18. Ensaio de aquecimento e resfriamento com taxa de 10°C/min.....	69
Tabela 4.2 Faixas de transformações obtidas por análise térmica diferencial, para o ferro fundido ASTM A536 60-40-18, e sugestões de fases presentes.....	71
Tabela 4.3 Valores das principais temperaturas de transformação envolvidas na solidificação do ferro nodular ASTM A536 60-40-18, obtidas por análise térmica diferencial.....	73
Tabela 4.4 Temperaturas e intervalos de solidificação do aço M2, obtidos por diferentes técnicas (Meyer, 1998).....	73
Tabela 4.5 Valores de temperaturas de início e final de transformações detectadas nos ensaios de calorimetria exploratória diferencial do ferro fundido ASTM A536 60-40-18. Ensaio feito por aquecimento e resfriamento com taxa de 10°C/min.....	79
Tabela 4.6 Faixas de transformações obtidas por calorimetria exploratória diferencial, para o ferro fundido ASTM A536 60-40-18, e sugestões de fases presentes. Ensaio com taxa de aquecimento/resfriamento de 10°C/min.....	80
Tabela 4.7 Valores das principais temperaturas médias de transformação envolvidas na solidificação do ferro nodular ASTM A536 60-40-18, obtidas por calorimetria exploratória diferencial, (taxa de aquecimento/resfriamento de 10°C/min).....	81
Tabela 4.8 Valores de temperaturas de início e final de transformações detectadas nos ensaios de calorimetria exploratória diferencial do ferro fundido ASTM A536 60-40-18. Ensaio feito por aquecimento e resfriamento com taxa de 5°C/min.....	82

Tabela 4.9 Temperaturas médias de transformação obtidas por CED do ferro fundido estudado e as possíveis transformações correspondentes. Taxa de aquecimento/resfriamento de 5°C/min....	85
Tabela 4.10 Valores das principais temperaturas de transformação do ferro nodular ASTM A536 60-40-18 obtidas por calorimetria exploratória diferencial com taxa de aquecimento/resfriamento de 5°C/min.....	86
Tabela 4.11 Temperaturas de início e final de transformações detectadas em ensaios de CED do ferro fundido ASTM 536 60-40-18. Ensaios feitos por aquecimento/resfriamento a taxas de 10°C e 5°C/min. Destaque para repetibilidade dos resultados.....	89
Tabela 4.12 Temperaturas de início e final de transformações detectadas nos ensaios de CED do ferro fundido ASTM A536 60-40-18. Ensaios feitos por aquecimento/resfriamento com taxas de 10°C e 5°C/min. Destaque para a influência da taxa de transferência de calor.....	94
Tabela 4.13 Temperaturas de transformações detectadas nos ensaios de calorimetria exploratória diferencial do ferro fundido ASTM 536 60-40-18. Ensaio feito por aquecimento/resfriamento com taxas de 10 e 5°C/min. Destaque para o efeito do tipo de ciclo.....	96
Tabela 4.14 Valores das principais temperaturas de transformação envolvidas na solidificação do ferro nodular ASTM A536 60-40-18, obtidas através do THERMOCALC®	101
Tabela 4.15 Valores das principais temperaturas de transformações de fases do ferro fundido nodular ASTM A536 60-40-18, obtidas por ATD, CED e THERMOCALC®	105
Tabela 4.16 Parâmetros que definem a tixohabilidade do ferro fundido ASTM A536 60-40-18, obtidos por técnicas de CED (ensaios de aquecimento com taxas de 10 e 5°C/min) e por simulação utilizando <i>software</i> THERMOCALC® (resfriamento a 1°C/min).....	123
Tabela 4.17 Número de nódulos / mm ² , média, desvio padrão (S) e variância (S ²) na microestrutura do ferro nodular ASTM A536 60-40-18 em diversas condições.....	127
Tabela 4.18 Dimensões dos nódulos, média, desvio padrão (S) e variância (S ²) na microestrutura do ferro nodular ASTM A536 60-40-18 em diversas condições.....	131

Nomenclatura

Letras Latinas

$\bar{y}$	Média dos componentes y_i obtidos	
y_i	Componente do resultado obtido	
S	Desvio-padrão	
S^2	Variância	
t	t de Student	
$t_{\alpha,v}$	t de Student para um nível de significância α e um grau de liberdade v	
DR	Razão de desvio-padrão	
DR_0	Razão padrão	
d	Precisão da média	(%)
n_1	Tamanho das amostras 1	
F_S	Fração sólida	
F_L	Fração líquida	
T_S	Temperatura solidus	(°C)
T_L	Temperatura liquidus	(°C)

Letras gregas

α	Nível de significância	(%)
α	Fase primária ou fase alfa	
δ	Intervalo de confiança	
δ	Fase delta	
ν	Grau de liberdade da amostra	
γ	Fase gama ou austenita	

Abreviações

PE	Ponto Eutético
----	----------------

dF_L/dT	Sensibilidade da Variação da Fração Líquida ($^{\circ} C^{-1}$)
FPC	Fusão parcial controlada
ATD	Análise térmica diferencial
CED	Calorimetria Exploratória Diferencial
FDM	Método das Diferenças Finitas
$(F_L)(T_2)$	Fração Líquida na Temperatura 2.
SIMA	<i>Strain Induced Melt Activated</i>
$\Delta \overline{G}_C$	Energia livre molar parcial do C
$\Delta \overline{H}_C$	Entalpia molar parcial do C
$\Delta \overline{S}_C$	Entropia molar parcial do C
R	Constante universal dos gases
T	Temperatura em graus kelvin
a_C	Atividade do C
γ_C	Coeficiente de atividade do C no ferro líquido,
γ_C^0	Coeficiente de atividade do C no ferro líquido numa solução superdiluída
X_C	Concentração molar de C
NC	Nível de confiança
CS	Rampa de resfriamento
DC	Coquilhado diretamente
CCC	Cúbica de corpo centrado
CFC	Cúbica de face centrada
CE	C Equivalente
SSM	Metais Semi-Sólidos
SSP	Processamento no estado semi-sólido
CAD	Dano Acumulado Crítico
SSF	Conformação no estado semi-sólido
UST	Tratamento ultra-sônico
YS	Tensão de escoamento
UTS	Limite de resistência à tração

Capítulo 1

Introdução

Desde os primórdios da ciência e tecnologia do processamento de ligas metálicas no estado semi-sólido ou tixoprocessamento (Flemings, 1976), as ligas metálicas que mais fazem uso desta particular técnica de processamento são as ligas de médio ponto de fusão como as ligas de Al e as ligas de Mg. Inúmeros exemplos de aplicação comercial de produtos fabricados por tixoprocessamento dessas famílias de ligas são encontrados no mercado, principalmente na fabricação de componentes na indústria automobilística. Como exemplos típicos podem ser citados: rodas, válvulas de freio de alta pressão, cilindros de freio, corpos de válvulas, bombas e pinhões da caixa de direção, pistões de motores, componentes da coluna da direção, articulações da direção de veículos elétricos de baixa velocidade, componentes críticos da suspensão dos automóveis, aranha da embreagem, suportes das caixas de transmissão e do motor, etc (Atkinson, 2004; Wang, 2006).

As vantagens do processamento no estado semi-sólido sobre os processos de conformação nos estados sólido ou líquido, podem ser aqui lembradas, como: facilidade para automação de processos, fundição a temperaturas mais baixas do que as requeridas em processos de fundição convencionais, fluxo laminar do metal nos canais e cavidades de moldes e matrizes, conformação a pressões mais baixas, possibilidade de fabricação de componentes com geometrias mais complexas, maior qualidade e produtividade, menores custos de fabricação, produtos com características gerais melhoradas (Winterbottom, 2000) etc. A melhoria de qualidade de produtos tixofundidos, por exemplo, vem de encontro às novas demandas para o setor automotivo, na busca de veículos mais leves e menos poluidores, para atendimento das rigorosas regulamentações governamentais com relação à emissão de CO₂ (Fan et al, 2004; Goka, 2006).

Neste sentido, componentes fundidos de menor peso podem ser fabricados por tixofundição, dada a superior qualidade quando comparados com seu similar fundido a partir de líquidos. Segundo Chiarmetta (2003), é possível a redução de até 50% em peso de determinados componentes fundidos de ligas Al-Si, pelo uso da tecnologia de semi-sólidos, o que pode significar aumento de desempenho do automóvel com considerável redução de emissão de poluentes.

Embora após cerca de 40 anos do seu advento e a preponderância de sua utilização para ligas de médio ponto de fusão, a extensão da tecnologia de semi-sólidos para ligas de mais alto ponto de fusão, como as ligas ferrosas, tem se tornado viável com o desenvolvimento de novas técnicas para a produção da pasta tixotrópica, que eliminam inconvenientes da manipulação de metais líquidos, na qual se baseiam as primeiras técnicas empregadas. A maioria dos métodos de produção de pastas tixotrópicas disponíveis ainda são baseados em interferência no fenômeno da solidificação da liga, durante a nucleação e/ou crescimento do sólido. As técnicas mais convencionais são baseadas na necessidade de agitação da liga em solidificação, para a promoção da globularização da estrutura em crescimento e obtenção da pasta com características tixotrópicas de escoamento. No entanto, a possibilidade de produção de pastas tixotrópicas a partir da liga no estado sólido, por processos envolvendo fusão parcial controlada de estruturas submetidas a distintos tipos de tratamentos termo-mecânicos (Birol, 2008), tornou factível a utilização da tecnologia de semi-sólidos a ligas de mais alto ponto de fusão, como em particular as ligas ferrosas.

Assim, ligas ferrosas como aços de alta liga (aços ferramenta, aços de alto C, aços inoxidáveis) têm sido investigados e introduzidos com sucesso no cenário da conformação semi-sólida (Rassili, 2008; Solek et al, 2008; Song, 2008). Em menor grau, também os ferros fundidos começam a ser inseridos no mesmo cenário, embora ainda de maneira incipiente (Tsuchiya, 2003).

A viabilidade do processamento semi-sólido de uma determinada liga metálica pode ser previamente avaliada. Com o progresso da tecnologia da tixoconformação e a conseqüente familiarização com o controle dos parâmetros de fabricação de pastas tixotrópicas e de processos de sua conformação, pesquisadores e usuários da área têm encontrado consenso a respeito da definição de alguns requisitos necessários à candidatura de uma determinada liga à conformação

no estado semi-sólido. A potencial habilidade de uma certa liga metálica à conformação semi-sólida é caracterizada pela sua tixohabilidade, conceito que deve reunir alguns critérios como o seu intervalo de solidificação, a fração líquida à temperatura eutética e a sensibilidade da variação da fração líquida com a temperatura no intervalo de solidificação (Atkinson, 2000; Kazakov, 2000).

O primeiro critério pode ser limitado pela alta suscetibilidade à trincas de contração durante o resfriamento no caso de ligas com elevado intervalo de solidificação; quanto ao segundo critério, tem sido observado o processamento no estado semi-sólido de ligas que apresentam reação eutética com 30 a 50% de líquido são mais controláveis; e o terceiro critério estabelece que dF_L/dT não pode ser muito abrupto, caso contrário pequenas variações de temperatura acarretam grandes variações na fração líquida, o que dificulta o controle do processo de tixoconformação.

Resultados já obtidos para ligas Al-Si-Cu (Liu, 2005; Tzimas, 1999) indicam valores de dF_L/dT entre $0,007^{\circ}\text{C}^{-1}$ a $0,067^{\circ}\text{C}^{-1}$ para $F_L=0,4$, dependendo do teor de Si presente na liga. Isto significa que um aumento de 1°C em ligas apresentando 40% de líquido, implica em aumentos de 1,7 a 17% na fração de líquido presente na pasta tixotrópica; no primeiro caso a tixohabilidade é considerada elevada, permitindo uma gama mais flexível de parâmetros de processamento.

Dada a mais recente aplicação da tecnologia de semi-sólidos para ligas ferrosas, quando comparada com a já utilizada aplicação comercial desta tecnologia para ligas de Al e ligas de Mg, pouca informação é encontrada quanto à tixohabilidade dessa família de ligas metálicas. Algumas classes de aços de alta liga como os aços ferramentas e os aços inoxidáveis têm em particular chamado a atenção, e alguns poucos estudos sobre sua tixohabilidade podem ser encontrados na literatura especializada, (Solek et al, 2008; Song, 2008).

No entanto, no que diz respeito aos ferros fundidos, esta classe de ligas tem sido até o momento negligenciada e alijada do cenário da tixoconformação, apesar da sua importância e das potenciais vantagens da utilização da tecnologia de semi-sólidos para a sua conformação. A pouca informação disponível dá conta da possibilidade da produção de fundidos de seções finas de ferro fundido cinzento, via tixofundição (Ramadan, 2004), embora não há ainda, na literatura

especializada, estudos sobre a tixohabilidade destas ligas, o que definiria o seu campo de aplicação na tixoconformação.

Buscando contribuir para o desenvolvimento da tecnologia da tixoconformação de ligas metálicas, em particular para a definitiva inserção dos ferros fundidos neste promissor campo de processamento mecânico-metalúrgico, este trabalho investiga a tixohabilidade do ferro nodular ASTM A536 60-40-18, o qual encontra aplicação na indústria automotiva numa série de componentes fundidos.

O conhecimento da tixohabilidade desta liga pode significar a viabilidade de seu processamento no estado semi-sólido, e permitir um melhor controle dos parâmetros do processo e da qualidade final do produto.

Os objetivos gerais deste trabalho consistem, portanto, em estudar a viabilidade de aplicação da tecnologia de semi-sólidos para o ferro fundido nodular ASTM A536 60-40-18 e estudar as transformações de fases ocorridas durante processo de obtenção de pastas tixotrópicas.

Estes objetivos gerais são perseguidos através dos seguintes objetivos específicos:

- 1) analisar a tixohabilidade do ferro fundido em questão, buscando determinar as janelas de tixoprocessamento via fundição e conformação;
- 2) analisar a viabilidade da produção de pastas tixotrópicas do ferro fundido estudado, utilizando uma técnica específica – a fusão parcial controlada (FPC);
- 3) analisar as transformações de fases que ocorrem no processamento para a obtenção das pastas tixotrópicas;
- 4) analisar a influência de parâmetros de processamento para a obtenção de pastas nas transformações microestruturais observadas;

O trabalho é desenvolvido em etapas sucessivas, indicadas no diagrama da Figura 1.1.

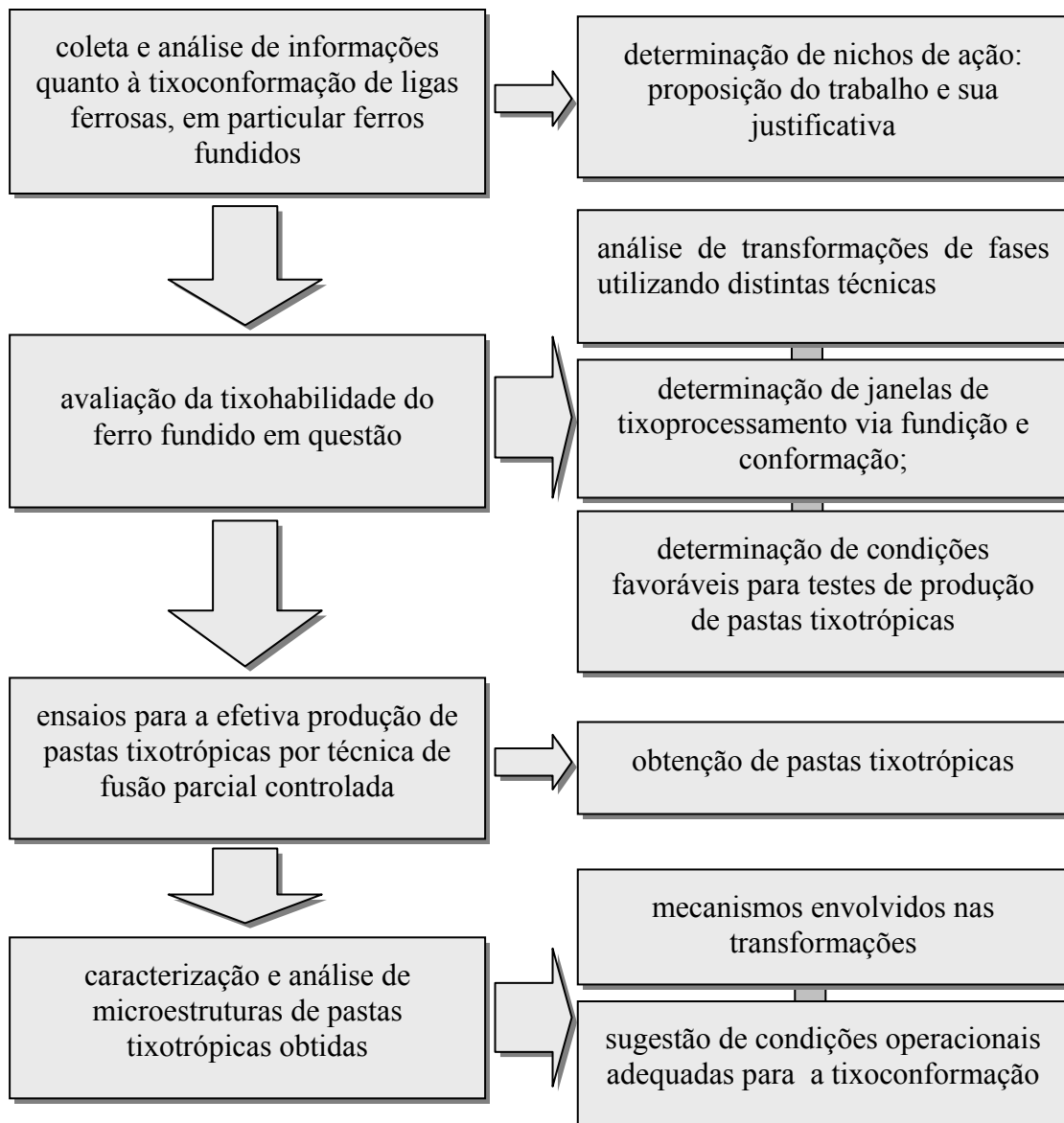


Figura 1.1 Representação na forma de diagrama, das etapas desenvolvidas para a composição do trabalho.

Capítulo 2

Fundamentos teóricos

2.1 Conceitos básicos sobre tecnologia de metais semi-sólidos

A tecnologia de semi-sólidos consiste basicamente em produzir pastas tixotrópicas a partir do estado líquido ou sólido de ligas metálicas para a posterior obtenção de produtos acabados ou semi-acabados através dos processos de conformação, tais como fundição sob pressão, forjamento, extrusão, laminação e estampagem.

A pasta tixotrópica, obtida de forma controlada e através de processos especiais, consiste basicamente de uma mistura de partículas sólidas globulares com uma certa interconexão entre si e envolvidas em líquido do mesmo material.

A pasta tixotrópica se caracteriza, em termos de propriedades de escoamento, como um fluido não-Newtoniano, apresentando elevada viscosidade em repouso ou mesmo quando submetidas a reduzidas pressões (Flemings, 1976), enquanto que se submetidas a altas pressões, a sua fluidez pode ser comparável à de líquidos viscosos; isto é, para estas pastas a viscosidade depende da taxa de cisalhamento e da taxa de resfriamento a que são submetidas.

Por exemplo, Barman (2008) estudou a influência da taxa de resfriamento/cisalhamento e da fração sólida sobre a viscosidade da liga de alumínio AA356. Verificou que para uma taxa de cisalhamento constante de 750s^{-1} , quanto maior a taxa de resfriamento e maior a fração sólida, maior a viscosidade. Para uma taxa de resfriamento de $40^\circ\text{C}/\text{min}$, quanto maior a taxa de cisalhamento, menor a viscosidade. Com frações sólidas de até 0,5, a viscosidade varia muito pouco, mas a partir de 0,5 o aumento é drástico. Por exemplo, para uma taxa de cisalhamento

750s^{-1} quando a fração sólida passa de aproximadamente 0,5 para 0,52, a viscosidade aumenta de 0,3 para 13 Pas-s.

O comportamento reológico particular de pastas tixotrópicas é fornecido pela constituição da pasta, como citado, de glóbulos interconectados em meio líquido. Quanto maior a fração sólida mais estável será o fluxo, aceitando, portanto maiores velocidades de fluxo sem criar defeitos visíveis ao raio x. À elevadas taxas de cisalhamento a interconexão da fase sólida globular é rompida, aumentando a velocidade de fluxo de maneira não linear com a taxa aplicada. Entretanto, velocidades de fluxo muito altas geram defeitos devido a turbulências, mas depende da fração sólida presente, ou seja, com frações sólidas mais altas, mais rapidamente a pasta tixotrópica flui antes que aconteçam as instabilidades que geram os defeitos. As propriedades mecânicas são pouco influenciadas pela fração sólida e pela velocidade do fluxo (Jorstad, 2006).

Para ilustração, a Figura 2.1 apresenta a estrutura interna de uma pasta metálica tixotrópica de várias ligas após solidificação rápida, mostrando a morfologia da fase primária globular. É apresentado na Figura 2.1(c) modelo proposto para a interconexão de glóbulos.

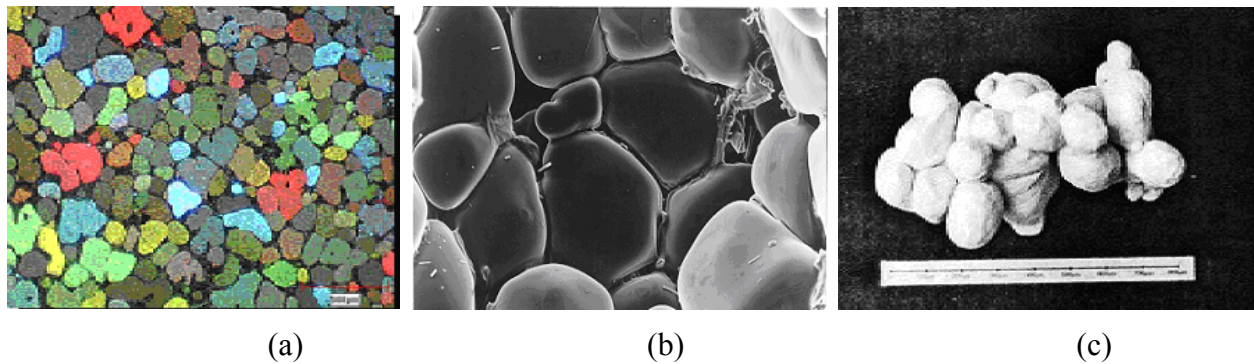


Figura 2.1. Microestrutura da pasta tixotrópica de liga: (a) Al-Cu - microscopia óptica (Zoqui, 2004); (b) Al-Zn - microscopia eletrônica de varredura (Pires, 2005); (c) liga Pb-Sn - modelo construtivo em 3D (Ito, 1991).

Pastas tixotrópicas podem ser processadas por diferentes técnicas de conformação, denominados genericamente de tixoconformação, que definem uma gama ampla de processos, desde a fundição (pastas contendo com baixas frações sólidas), até processos de conformação mecânica como forjamento (Flemings, 1976; Rassili, 2008; Vaneetveld et al, 2008), extrusão

(Kim, 2007; Ghadiani et al, 2008; Yoon, 2008), e mesmo estampagem (Pires, 2004), os quais utilizam pastas com maiores frações sólidas.

Importantes implicações práticas são advindas do comportamento reológico de pastas tixotrópicas, tornando-as competitivas com líquidos em processos de fundição ou com sólidos em processos de conformação. Estas vantagens podem ser destacadas:

a) Facilidade de automatização - os processos de tixoforjamento são mais facilmente automatizáveis devido à facilidade de manuseio da pasta tixotrópica e às menores temperaturas de trabalho (no caso de processos de fundição), o que aumenta a operacionalidade do processamento, resultando, portanto em uma mais elevada eficiência econômica.

b) Fundição a temperaturas mais baixas, se comparado com processos de fundição convencionais - tendo como conseqüências um menor consumo de energia, pois não é necessário fundir totalmente o material. A menor temperatura de fundição apresenta ainda vantagens importantes com relação à qualidade do produto obtido, tais como: redução de alimentadores, melhor acomodação de tensões durante a solidificação, reduzindo a possibilidade de ocorrência de trincas de contração, produtos livres de rechupes e com menor grau de micro e macro-segregação (Kopp et al, 2002; Goka, 2006).

c) Maior produtividade – o tempo de solidificação de um produto fundido é menor do que na fundição convencional, uma vez que o material, ao preencher o molde, já está parcialmente solidificado.

d) Menor desgaste de moldes - devido a menor temperatura de trabalho e, portanto, ciclos térmicos menos severos.

e) Fluxo laminar em canais - na injeção de pastas, não há jateamento do líquido ao preencher o molde, mas sim um preenchimento com movimento laminar (Flemings, 1976; Vaneetveld et al, 2008) resultando produtos livres de inclusões, vazios e micro-poros, permitindo a obtenção de produtos próximos à sua forma final (*near net shape*) e minimizando custos de acabamento (Atkinson, 2004).

f) Possibilidade de conformação a menores pressões - a constituição de pastas tixotrópicas permite a conformação mecânica a reduzidas pressões, quando comparadas com o material no estado sólido (Kopp et al, 2002).

Pastas contendo teores de 5 a 10 % de líquido podem ser extrudadas ou forjadas a baixas pressões; por exemplo, num dos trabalhos de Rovira (2001) foi demonstrado que a força máxima necessária para o tixoforjamento é 35% menor do que a exigida para o forjamento no estado sólido, enquanto que para a tixoextrusão, o valor é aproximadamente 4,5 vezes inferior do que o da extrusão no estado sólido (Rovira, 1999).

g) Fabricação de produtos com características gerais melhoradas – através da tixoconformação é possível se fabricar produtos com geometria complexa, de paredes mais finas, com maior estanqueidade, e menor número de etapas de conformação (Atkinson, 2004). Produtos com maior grau de integridade interna, precisão dimensional e propriedades mecânicas superiores aos produtos obtidos pela fundição convencional são obtidos por (Landa, 2004).

h) Fabricação de compósitos de matriz metálica – dadas as propriedades tixotrópicas da pasta metálica, é facilitada a incorporação de materiais não-metálicos (Al_2O_3 e SiC, por exemplo) na forma de partículas ou pequenas fibras em ligas metálicas (Cristofolini, 1997; Flemings, 2000; Babu et al, 2008), gerando materiais compósitos.

i) Fabricação de materiais celulares – sua fabricação se torna possível incorporando-se uma liga metálica no estado semi-sólido, por exemplo, a liga Al-5.3%Cu, 0.27%Si, 0.4%Fe (wt %), numa pre-forma porosa. Num caso específico foi utilizada uma pré-forma de cloreto de sódio, sendo que este material pode ser facilmente removido do produto após a infiltração e solidificação (Robert, 2007).

j) Produção de componentes fundidos de ligas ferrosas e não ferrosas de alto ponto de fusão, por processos como injeção – a menor temperatura de trabalho de pastas tixotrópicas permitem a fundição por injeção de ligas de alto ponto de fusão em casos em que tais elevadas temperaturas inviabilizariam a utilização de moldes metálicos.

l) Conformação de ligas de reduzida plasticidade – as propriedades reológicas de pastas tixotrópicas permitem a conformação, por forjamento, extrusão e mesmo de ligas cuja deformação no estado sólido requerem elevadas pressões. Por exemplo, a tixoconformação de ligas de Titânio já é uma realidade (Caram, 2008).

m) Conformação utilizando moldes cerâmicos – as baixas forças requeridas para a tixoconformação permitem a utilização de moldes cerâmicos para conformação por forjamento de ligas metálicas, trazendo significativa redução de custos (Silva, 2004; Muenstermann et al, 2008).

Apesar das vantagens da conformação no estado semi-sólido, esta tecnologia tem sido aplicada quase que exclusivamente a ligas de baixo e médio ponto de fusão. O desenvolvimento da tecnologia da tixoconformação focado particularmente para estas famílias de ligas se deu principalmente devido aos processos de fabricação de pastas desenvolvidos inicialmente, os quais requerem o manuseio de metal líquido. No entanto, com o progresso da tecnologia de semi-sólidos, vários procedimentos para a obtenção de pastas, a partir da liga no estado sólido, foram viabilizados. A partir destes desenvolvimentos se tornou possível a aplicação da tixoconformação também para ligas de mais alto ponto de fusão, como as ligas ferrosas.

Pode-se obter pastas tixotrópicas a partir de ligas no estado sólido consiste em aquecer o material a partir do estado sólido até temperaturas superiores à $T_{solidus}$ e mantê-lo nesta temperatura por um determinado tempo para a promoção de modificações estruturais que resultam na pasta tixotrópica. Este método é chamado genericamente de tecnologia de processamento de semi-sólidos por fusão parcial controlada (FPC). A condição inicial da matéria prima pode ser distinta: fundida, contendo microestrutura dendrítica grosseira, refinada ou super-refinada a ponto de impedir a evolução dendrítica completa (contendo, portanto, morfologia de rosetas, por exemplo), ou submetida previamente a tratamentos mecânicos ou termo-mecânicos.

Os mecanismos de evolução estrutural envolvidos na transformação de uma estrutura dendrítica ou de rosetas em globular, em meio líquido, envolvem difusão de massa movida pela necessidade de redução de energias de superfície. Este fenômeno, termodinamicamente espontâneo, pode ocorrer com elevada cinética tendo em vista as altas temperaturas empregadas para a obtenção de pastas tixotrópicas.

Inúmeros artigos são apresentados na literatura mostrando bons resultados na obtenção de pastas tixotrópicas por simples tratamentos térmicos a temperaturas dentro da faixa de solidificação da liga. Assim, por exemplo, Yang (2004) investiga a evolução estrutural da liga hipoeutética Al-Si com relação à temperatura e o tempo de permanência no estado semi-sólido, observando que um dos parâmetros importantes é a temperatura de tratamento.

Distintos autores investigam a influência de parâmetros como tamanho de grão inicial da matéria prima, temperatura e tempo de tratamento térmico, nos mecanismos envolvidos na globularização da estrutura e na estrutura resultante na pasta tixotrópica. (Melo, 2000; Zoqui, 2003) mostram que, para ligas Al-Cu, pastas com estruturas globulares grosseiras e de morfologias irregulares são produzidas a partir de matéria prima com estrutura de grãos grosseiros, enquanto microestruturas inicialmente refinadas produzem pastas com a fase sólida mais refinada e com morfologia mais globular.

A obtenção de pastas a partir de estruturas deformadas foi inicialmente representada por Young (1979) que denominou a técnica de SIMA (*strain induced melt activated*). Esta técnica deu origem a distintas possibilidades de tratamentos termo-mecânicos prévios à FPC, com diferentes resultados em termos de dimensões finais de glóbulos na pasta tixotrópica.

Changming (2003) observou que em ligas Al-Zn, o aumento do grau de deformação inicial leva à redução do tamanho de glóbulos resultantes.

Margarido (2003) observou que tratamentos prévios de super-envelhecimento em ligas Al-Cu promovem a formação de estruturas tixotrópicas bastante refinadas, devido à restrição ao crescimento de grão recristalizados que irão constituir a fase globular na pasta tixotrópica.

Nestes casos, os mecanismos de evolução estrutural envolvidos na transformação de uma estrutura previamente deformada em globular, em meio líquido, envolvem recristalização de novos grãos e penetração de líquido em seus contornos, liberando-os para crescimento equiaxial em meio líquido. Estes novos grãos constituem a fase sólida globular da pasta tixotrópica.

A produção de pastas tixotrópicas por tratamentos térmicos para promoção de fusão parcial e globularização da fase primária apresenta a vantagem de dispensar a necessidade de agitação de

líquidos, o que é particularmente importante no caso de ligas de alto ponto de fusão. Estes processos viabilizam, portanto, a utilização da tecnologia de semi-sólidos para esta classe de ligas.

2.2 A tecnologia de semi-sólidos aplicada a ligas ferrosas

A tecnologia de semi-sólidos não encontra ainda ampla aplicação para ligas ferrosas. No entanto, uma boa quantidade de trabalhos já foram realizados quanto à produção e caracterização de pastas tixotrópicas de aços de diferentes tipos, e alguns poucos trabalhos mostram a possibilidade também da utilização da tecnologia para ferros fundidos.

Assim, por exemplo, (Tsuchiya, 2003), mostra que com a utilização de pastas tixotrópicas torna-se possível a produção de componentes com qualidades que combinam as propriedades das ligas ferrosas com a precisão dimensional de componentes de alumínio fundidos sob pressão.

A habilidade do tixoprocessamento em conformar as ligas metálicas até uma forma final próxima à acabada (*near net shape*), se torna tremendamente relevante quando se trata de conformar ligas de alto ponto de fusão, como os aços ferramenta e superligas e ferros fundidos (Opländer, 2003), que são difíceis ou até mesmo impossíveis de serem conformados por métodos convencionais de conformação mecânica.

Abdelfattah et al (2000) investiga as vantagens da tixoconformação de aços eutetóides sobre a fundição e o forjamento convencional, observando que com o processamento no estado semi-sólido é possível produzir peças mais complexas em uma única etapa de conformação, com forças menores de conformação.

Mukarami (2004) mostra que é possível também a obtenção de pastas tixotrópicas em aços C não ligados. O autor produziu pastas do aço AISI 1060 com frações sólidas superiores a 0,3, por fundição contínua e utilizando agitação eletromagnética.

Oblak (1976b) já no início do desenvolvimento da tecnologia de semi-sólidos produz pastas tixotrópicas do aço inoxidável AISI 440C, por tratamentos envolvendo fusão parcial controlada. Observa que, após solidificação, a fase sólida secundária apresenta uma fina estrutura dendrítica, rica em Cr, Mo e C, circundando a fase primária globular. Durante a permanência no estado

semi-sólido o tratamento produz a segregação dos elementos Cr, Mo e C nos contornos de grãos da fase primária. Quanto às propriedades do produto obtido, verifica que a dureza e tensão de escoamento alcançam valores de aproximadamente 640 HVN e 1615 MPa, respectivamente.

Dando seqüência aos estudos do processamento no estado semi-sólido dos aços inoxidáveis iniciados por Oblak (1976b), Murty (1978) produz lingotes em inoxidável AISI 440C através de um gerador contínuo de pastas tixotrópicas adaptado a um agitador mecânico. Com relação à microestrutura, verifica que o tamanho da partícula sólida primária depende da taxa de resfriamento média durante a solidificação. Após tratamento térmico por fusão parcial controlada (FPC) em diferentes condições, das estruturas obtidas por agitação, o autor observa um melhor resultado em amostra submetida a tratamento térmico a 1300°C durante 20 horas, a qual apresenta tensões de escoamento de aproximadamente 250ksi e 150ksi, em ensaios feitos a temperaturas de 20 e 600 °C respectivamente.

Young (1979) submete amostras de dois tipos de aços, um austenítico, o AISI 304 e outro martensítico, o AISI 440C, provenientes de um processo de agitação eletromagnética, ao processo de fusão parcial controlada. Após o tratamento os materiais foram tixoinjetados, sendo observado que é possível a produção de componentes por este processo. O produto, no entanto, deve ser submetido a um tratamento térmico posterior para a recuperação das suas propriedades mecânicas.

Yoshida et al (1994) processa o aço inoxidável AISI 310S por laminação a uma temperatura superior à temperatura *liquidus*. O metal líquido é vazado em um processador contínuo de pasta tixotrópica provido de agitador eletromagnético; a pasta alimenta um sistema de fundição de tiras dotado de cilindros, produzindo assim tiras do aço fundido a partir do estado semi-sólido. O autor observa propriedades superiores no material assim produzido com relação às obtidas no processo convencional.

Em trabalhos semelhantes aos de Young (1979), Kim (1998) investiga a influência da agitação eletromagnética e da taxa de solidificação sobre as microestruturas e a conformabilidade em tarugos do aço inoxidável AISI 304 conformados por compressão. Os lingotes submetidos a agitação mais vigorosa produzem microestruturas com grãos equiaxiais e não dendríticos; entretanto, o tamanho dos grãos é menor na periferia do lingote, isto implica que o fator mais

decisivo para o refino do grão é a taxa de resfriamento e não a agitação. Quanto à conformabilidade, o autor observa que estruturas obtidas por agitação apresentam pouquíssimas trincas depois de conformadas, enquanto as não agitadas mostraram numerosas trincas e superfície irregular. Portanto, com a tixoconformação é possível, entre outras vantagens, se produzir produtos com menor espessura.

Miwa (2000) também efetua estudos relativos à influência da temperatura de conformação, da taxa e da pressão de conformação na conformabilidade do aço inoxidável austenítico no estado semi-sólido. O autor observa a necessidade de rápido aquecimento até a temperatura do estado semi-sólido para evitar o crescimento excessivo do grão.

Bubenik (2001 e 2003) investiga as modificações microestruturais do aço inoxidável austenítico AISI 304 quando submetido ao processo de fusão parcial controlada (FPC) para obtenção de pastas tixotrópicas. O autor observa a viabilidade de produção de estruturas globulares tixotrópicas mas apresentando fases secundárias complexas que comprometem as propriedades de corrosão do material. Sugere a necessidade de tratamentos térmicos posteriores por promoção de austenitização e dissolução de fases indesejáveis.

Song (2008), processa os aços mola 60Si2Mn e o inoxidável 1Cr18Ni9Ti por laminação a partir do estado semi-sólido, utilizando o mesmo processo de Yoshida et al (1994). O autor investiga, entre outros parâmetros, a influência da fração sólida sobre as propriedades mecânicas destes aços. Constata que variações na fração sólida entre 40 a 60% não influenciam praticamente a tensão de escoamento, no entanto implicam na quase duplicação da ductilidade e da resistência à tração dos materiais testados.

Oblak (1976a) efetua experimentos com o aço ferramenta M2, buscando a obtenção de pastas tixotrópicas deste aço, por fusão parcial controlada (FPC). Constata que após o tratamento a microestrutura se apresenta com fase primária globular circundada por fase dendrítica fina, típicas de pastas tixotrópicas resfriadas rapidamente.

Também Nohn (2000) processa por tixoconformação o aço ASTM M2 utilizado na fabricação de suportes de ferramentas de torneamento. O autor observa que o sucesso da

operação depende da fração líquida presente no estado semi-sólido e recomenda valores da ordem de 30 e 60%, para o tixoforjamento e tixoinjeção, respectivamente.

Solek et al (2008) estuda as propriedades reológicas na faixa de temperaturas de solidificação e abaixo da *Tsólidus*, utilizando simulador Gleeble® 3800, de pastas do aço ferramenta M2 obtidas pelo processo SIMA, para prever defeitos tais como preenchimento incompleto da matriz.

Cuidados especiais ainda maiores do que os previstos na produção de pastas tixotrópicas de aços inoxidáveis devem ser tomados na produção de pastas tixotrópicas do aço ferramenta M2, em relação à segregação de elementos de liga, uma vez que este apresenta elevados teores de Co, Mo, em sua composição. Kapranos (1996b) analisa tratamentos de fusão parcial para a obtenção de pastas tixotrópicas e posterior conformação por forjamento ou extrusão, para a produção de componentes do aço ferramenta M2 e Estelite 21, esta última identificada abaixo, utilizando como matéria prima tarugos obtidos por processo *Osprey* (Ikawua, 1994) e material fundido submetido à deformação a frio. O objetivo de seus experimentos foi encontrar uma relação da fração líquida com a temperatura, do tamanho do grão com o tempo de permanência a uma dada temperatura, e determinar algumas propriedades mecânicas.

A Estelite 21 é uma liga à base de Co-Cr-Mo designada ASTM F75 com composição média de 28% Cr, 6% Mo, 60% Co e 6% de outros elementos (Wipo, 2005; Pruitt, 1998).

Materiais obtidos pelo processo *Osprey* podem ser utilizados para a produção de pastas tixotrópicas de ligas de alto ponto de fusão, como por exemplo, o Inconel 90 (Fe- Ni-Mo-Ti). A pré-forma obtida no processo *Osprey* apresenta granulometria refinada e, ao ser submetida a aquecimento a temperaturas superiores à *liquidus* pode produzir pastas tixotrópicas em reduzidos tempos de globularização, podendo então ser conformada. Utilizando este processo é possível obter produtos com propriedades equivalentes e custos de produção mais baixos, quando comparados com os produtos produzidos por metalurgia do pó (P/M) (Ikawua, 1994).

O aço X210CrW12 (12%Cr e 2.1%C) por possuir altíssima dureza e alta resistência à corrosão é especificamente aplicado na fabricação de ferramentas de conformação a frio, ferramentas de corte de metais e ferramentas de medição. Normalmente os componentes

fabricados com este aço são usinados a partir de material laminado ou forjado, conseqüentemente, quando se trata de formas complexas o produto final se torna caro. Este aço é portanto um sério candidato à tecnologia de semi-sólidos, para a fabricação destes componentes (Uhlenhaut et al, 2006), sendo investigado por vários autores.

Baadjou (2008) investiga o tixoforjamento do aço X210CrW12, com uma fração líquida de 40% e à temperatura em torno de 1280°C. Este aço sendo formado no estado semi-sólido teve suas propriedades mecânicas melhoradas devido a dureza resultante para aplicações em temperaturas mais altas (Uhlenhaut et al, 2006). Comparado com o aço X210CrW12 forjado convencionalmente, a sua área de aplicação pode ser ampliada e pode ser até mesmo utilizado como ferramenta de conformação à quente e não só na fabricação de ferramentas de conformação a frio, como é usual.

Knauf (2008) processa o mesmo aço por tixoextrusão e investiga a influência da geometria da matriz, a velocidade de extrusão e o comprimento, o diâmetro e a geometria do canal de extrusão na sanidade do produto. Utiliza fração líquida de 35% a uma temperatura de trabalho em torno de 1260°C. Seus resultados indicam a possibilidade de extrusão de barras curtas deste aço no estado semi-sólido; entretanto, para barras mais longas tornam-se necessários controles térmicos e cinéticos altamente sofisticados.

Muenstermann et al (2008) executa experimento similar, tixoextrudando barras do aço X210CrW12 com formas complexas utilizando matrizes cerâmicas com auto-aquecimento. Obteve bons resultados, mas constata que para a aplicação industrial do processo é necessário um projeto mais sofisticado de matriz que o utilizado em seus experimentos.

Tanto para os processos de tixoforjamento como de tixoextrusão é possível se obter vantagens competitivas em relação aos processos convencionais, entre elas, a simplificação do processo de conformação, produção de componentes de aço com geometrias complexas, conformação até a forma final próxima à acabada (*near net shape*) e aumento na produtividade (Cezard, 2008).

No processamento de metais no estado semi-sólido, um dos fatores mais importantes é o aquecimento da matéria prima, com o objetivo de se obter uma estrutura com distribuição

homogênea de temperaturas em todo o seu volume. Este fator é particularmente importante para os aços, uma vez que sua capacidade calorífica e as suas propriedades magnéticas podem variar significativamente com a temperatura, quando comparados com ligas de alumínio.

Com o intuito de minimizar e controlar gradientes térmicos no aquecimento para a tixoconformação, Gasper et al (2008) cria um modelo de transferência de calor não linear pelo método das diferenças finitas (FDM) para conformar o aço ferramenta X210CrW12 e adaptando ao forno de indução um circuito ressonante e um controlador PID, garante a potência calorífica compensando distúrbios relativos à temperatura do meio ambiente, temperatura da água de resfriamento e as mudanças nas propriedades superficiais do tarugo. O autor consegue assim uma distribuição bastante homogênea das temperaturas no interior do material.

Rassili (2008), estuda ainda o tixoforjamento do aço C38 (aço ao C com 0,38%C) modificado com elementos de liga para aumentar sua janela de tixoconformação, para a fabricação do calibre de freio, visando substituir o produto usualmente fabricado em ferro fundido. A principal observação de seu trabalho é a crucial importância de se determinar corretamente os parâmetros de processo em toda a faixa de solidificação. Por exemplo, uma pequena variação de temperatura provoca grandes variações nas propriedades mecânicas do material tixoconformado, entre elas as tensões de escoamento e de ruptura e a tensão limite de resistência à tração.

Como comentado anteriormente, apesar da tecnologia de semi-sólidos não ter ainda alcançado significativa aplicação comercial, certa quantidade de trabalho tem sido despendida no desenvolvimento de técnicas que a viabilizem e a literatura tem mostrado inúmeros e interessantes resultados. No que diz respeito aos ferros fundidos, no entanto, pode-se afirmar que menos atenção tem sido dispensada ao desenvolvimento da tixoconformação destas ligas, apesar da importância que pode representar no setor produtivo.

Tsuchiya (2003) utiliza a tixoconformação de ferros fundidos hipoeutéticos não grafiticos, para a fabricação de um protótipo de tampa da bomba de óleo do motor. O objetivo do autor foi estudar a possibilidade de substituir as tampas em alumínio atualmente fundidas sob pressão convencional. Seus resultados mostram que a maior rigidez (maior estabilidade dimensional) do ferro em relação ao alumínio implica numa redução da folga entre o rotor e a tampa,

conseqüentemente, aumentado a vazão e a pressão real do sistema, ou seja, a eficiência volumétrica.

Ramadan (2004) fundiu componentes de ferro fundido cinzento hipoeutético (2,92%C-1,98%Si-0,59Mn-0,022%P-0,085%S) com seções finas, ou seja, espessuras variando de 2,5 a 5mm. Estudou a influência do processamento no estado semisólido sobre a microestrutura e a fluidez e o nível de porosidades geradas e comparou os resultados obtidos quando o vazamento foi executado via massalotes superiores ao invés de laterias, como usualmente.

Ramadan efetuou os experimentos através do processamento no estado semisólido, ou seja, em temperatura entre a *Tsólidus* e *Tlíquidus*, ou seja, de 1145 e 1270°C, respectivamente. Para a obtenção da pasta no estado semi-sólido o material no estado líquido foi despejado sobre uma placa de resfriamento inclinada de 10° e depois de atingidas as várias frações sólidas, vazado em seguida em moldes de areia. A fluidez foi melhorada vazando o material diretamente nos massalotes superiores ao invés de laterais, mas aumentou o nível de porosidades, devido provavelmente às maiores turbulências geradas. A microestrutura resultante do material vazado em massalotes superiores foi mais refinada e globular. A fluidez aumentou com o aumento da fração sólida na liga, mas com uma fração sólida acima de 0,22, a fluidez caiu drasticamente e o nível de porosidades aumentou.

Dando continuidade ao estudo do processamento de ferros fundidos cinzentos no estado semi-sólido, Ramadan et al (2006) estudou a influência deste tipo de processamento sobre a microestrutura e as propriedades mecânicas do mesmo ferro fundido investigado por ele em 2004 e comparou com o processamento do ferro vazado em condições normais, ou seja, o processamento do ferro por vazamento com temperatura acima da *Tlíquidus*. Utilizou *Tsólidus* e *Tlíquidus* de 1145 e 1270°C, respectivamente. Para a obtenção da pasta no estado semi-sólido, utilizou o mesmo procedimento do ano de 2004. Conclui-se que quanto mais alta a fração sólida maior a resistência à tração e a dureza, pelo fato de que a microestrutura contém mais sólido primário presente. Com relação ao tamanho, quantidade e morfologia, concluiu que aumentando a fração sólida diminui o comprimento médio da grafita, tornando-a por tanto mais refinada e globularizada e em maior quantidade.

Os primeiros estudos relativos ao processamento do ferro fundido nodular foram iniciados por Kapranos (1998), o qual apresentou resultados de estudos da fabricação de componentes por tixoconformação de pastas produzidas por fusão parcial controlada com duas diferentes composições químicas (3,65%C-2,75%Si e 3,22%C-2,43%Si), sendo que o primeiro ferro nodular estudado por ele é similar ao estudado nesta tese.

Kapranos estuda a influência das temperaturas de tratamento no estado semi-sólido e os tempos de permanência nestas temperaturas sobre a microestrutura resultante. O principal estudo foi concentrado na quantidade, nas dimensões e morfologia.

Utilizando o método da metalografia quantitativa, Kapranos observa a necessidade de uma fração líquida na pasta tixotrópica da ordem de 20 e 30 % e que o intervalo de solidificação disponível é muito pequeno. Também conclui que quanto maior a temperatura de tratamento menor a quantidade de nódulos de grafita, menor a nodularidade, ou seja, os nódulos se apresentam menos esferoidais; e finalmente, menores as dimensões. Kapranos também conclui que tempos de permanência nas temperaturas de tratamento muito altos, prejudicam severamente a microestrutura, principalmente a forma, quantidade e dimensões da grafita. O estudo também revela que a microestrutura do líquido resfriado rapidamente contém um composto que parece ser eutético de ledeburita lamelar.

Os estudos do processamento do ferro nodular no estado semi-sólido foi somente reiniciado por Babaghorbani (2006), que executou experimentos com ferro nodular (3,6%C-2,68%Si-0,04%Mg-1%Mn-0,02%Ti-Fe), com composição química similar ao utilizado nesta tese. Realizou um tratamento de FPC, aquecendo o material num forno de indução utilizando temperaturas de trabalho entre 1140 e 1165°C e os tempos de permanência de 3 a 20 minutos nestas temperaturas.

Investigou a influência da temperatura e do tempo de permanência nestas temperaturas sobre a fração líquida e a sensibilidade da variação da fração líquida; e, além disso, a influência da temperatura sobre a esferoidicidade do sólido formado. Babaghorbani conclui que quanto maior a temperatura e o tempo de permanência nesta, maior é a fração líquida e que maior fração líquida obtida nos experimentos foi de aproximadamente 55% a uma temperatura de 1160°C e um tempo de permanência de 18 minutos. Com relação à sensibilidade da variação da fração

líquida, descobriu que a melhor temperatura de tratamento e tempo foi de 1155°C, um tempo de 13 minutos, respectivamente, quando a fração líquida é de 40 a 50%. Finalmente, foi observado de modo geral quanto maior a temperatura e o tempo de permanência maior esferoidicidade obtida e que o melhor resultado, por exemplo, ocorreu numa temperatura de 1160°C e um tempo de permanência de 15 minutos.

2.3 Conceitos básicos sobre tixohabilidade

A tixohabilidade dos materiais pode ser definida como sendo a facilidade que estes apresentam para serem tixoconformados através de vários processos, tais como: tixofundição, tixoinjeção, tixoforjamento, tixoextrusão, tixoestampagem e tixolaminação.

A tixohabilidade depende de muitos fatores, entre eles:

- ♦ taxa de aquecimento ou resfriamento: de modo geral altas taxas de aquecimento ou resfriamento diminuem a *Tsólidas* e aumentam a *Tlíquidas*, aumentando o intervalo de solidificação, reduzindo a variação da fração líquida com a variação da temperatura e conseqüentemente melhorando a tixohabilidade. Em condições de quase equilíbrio, em algumas ligas, os intervalos de temperatura são da ordem de umas poucas unidades, enquanto que para as mesmas ligas com altas taxas de aquecimento ou resfriamento, os intervalos podem atingir algumas dezenas de graus centígrados.

- ♦ intervalo de fusão ou solidificação: diferença entre a temperatura *Tlíquidas* e *Tsólidas*. De modo geral quanto maior for este intervalo, melhor. Mas é um parâmetro que deve ser controlado, porque, por exemplo para ligas Al-Cu 2014 o intervalo de solidificação é 131°C, para a liga A356 é 71°C e um valor recomendado é de menos de 130°C. Intervalos muito grandes tornam as ligas de Al-Cu 2014 suscetíveis a formação de rupturas a quente e as Al-Cu 6082 e 7075 são suscetíveis a trincas a quente.

- ♦ fração líquida na temperatura de início da fusão da solução sólida: neste ponto o eutético está completamente fundido e inicia a fusão da solução sólida.

♦ sensibilidade da variação da fração líquida: indica a variação da fração líquida com a variação da temperatura e deve ser a menor possível, valores maiores resultam num significativo aumento da fração líquida com uma pequena variação de temperatura. Em ligas de alumínio de modo geral este valor deve ser menor que $0,03\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ para uma fração líquida de 0,4.

♦ tipo e teor de elementos adicionados: a adição de elementos de liga pode aumentar o intervalo de fusão do eutético e também diminuir intensamente o valor da sensibilidade da variação da fração líquida. Cuidados deverão ser tomados ao se adicionar elementos nas ligas a serem processadas, porque deverá haver compatibilidade e estes elementos não deverão piorar as propriedades mecânicas em geral.

♦ a temperatura da pasta tixotrópica quando a fração líquida é 40%: esta fração não pode ser mais do que 0,4, porque durante o aquecimento, principalmente por indução, a superfície externa do tarugo até atingir a temperatura de trabalho continua a crescer até que a temperatura de trabalho no centro do tarugo seja alcançada, então poderá haver respingos de material prejudicando o processamento.

Os estudos referentes à tixotrópica provavelmente foram iniciados primeiramente por Atkinson (2000) e depois por Kazakov (2000), os autores investigam vários tipos de ligas de alumínio, entre elas, a liga Al-5Si-5Cu e um dos parâmetros mais estudados foi a curva da fração líquida.

A Figura 2.2 mostra as curvas de fluxo de calor vs temperatura (linha mais fina) e a curva da fração líquida vs temperatura (linha mais grossa) da liga Al-5%Si-5%Cu obtidas através da CED durante o resfriamento e a Figura 2.3 reopresenta um esquema típico de uma curva da fração líquida vs temperatura obtida através de MTDATA.

Olhando a curva do fluxo de calor da direita para esquerda, exibe 3 picos gerados durante a solidificação (Figura 2.2). O início do primeiro pico (em torno de 620°C) indica o início da formação da solução sólida α (rica em Al e pobre de Cu), o início do segundo pico (em torno de 560°C) representa a transformação do binário eutético ($\alpha + \text{Si}$) e finalmente o começo do terceiro pico, a mais ou menos 520°C corresponde a reação no eutético ternário ($\text{Al } (\alpha) + \text{CuAl}_2 (\theta) + \text{Si}$). As *Tlíquidus* e a *Tsólidus* desta liga são aproximadamente 620 e 500°C , respectivamente.

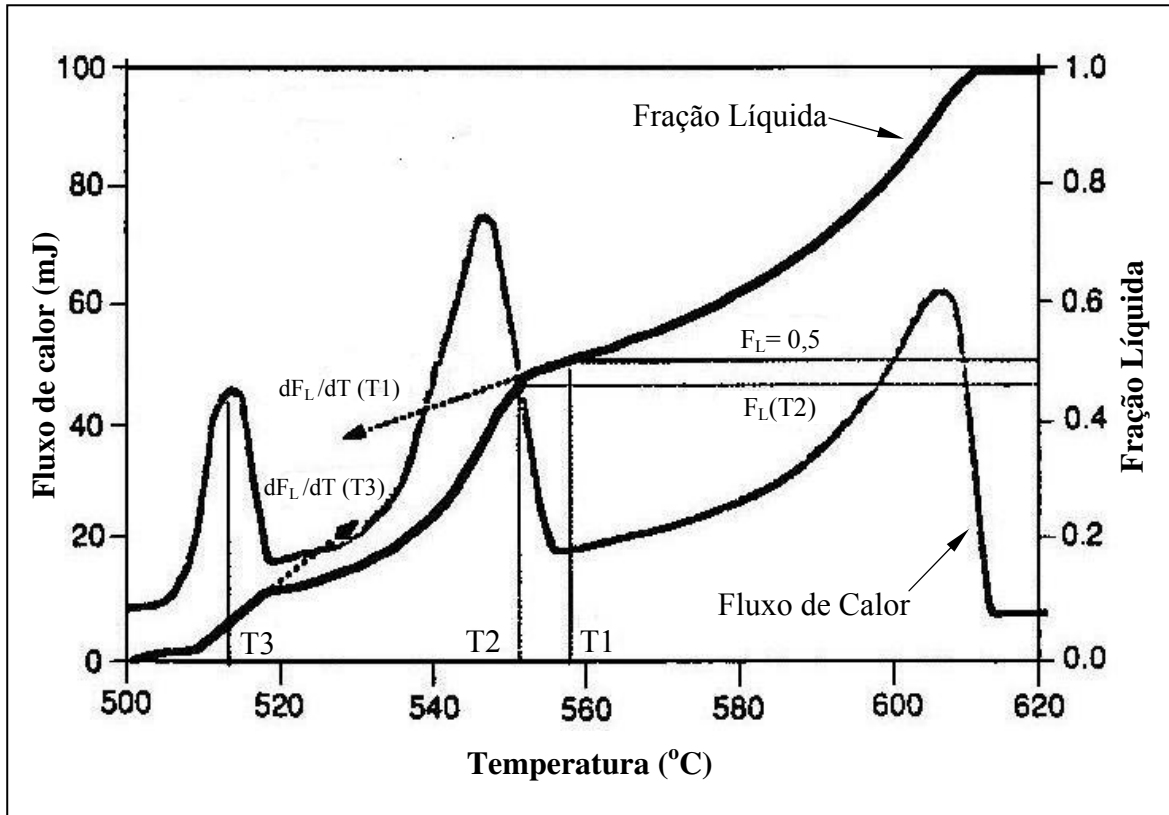


Figura 2.2. Resultados da CED obtida num ensaio de resfriamento, mostrando os importantes parâmetros para a tixotomização da liga Al-5%Si-5%Cu (em peso) (Kazakov, 2000).

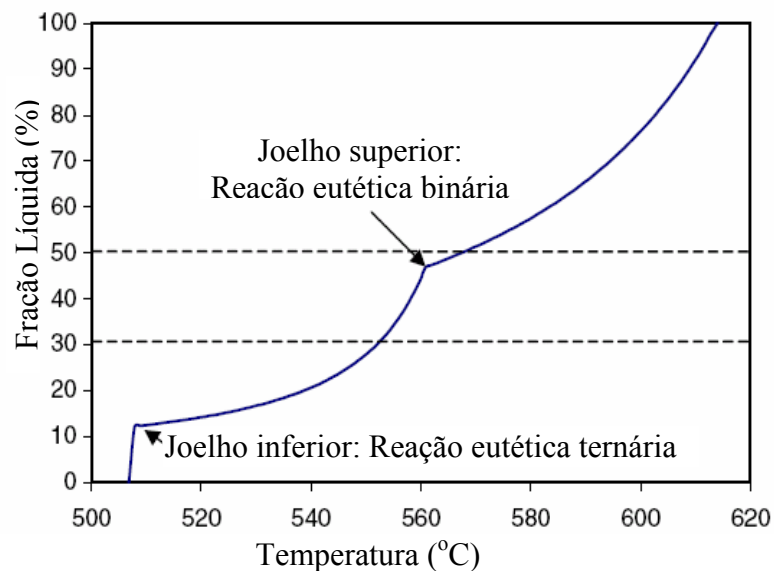


Figura 2.3. Esquema de uma curva típica da fração líquida vs temperatura obtida através de MTDATA (Liu, 2005).

A curva da Figura 2.3 é um esquema típico representativo da curva da fração líquida apresentada na Figura 2.2, onde mostra duas inflexões, uma delas (Joelho inferior) numa temperatura de aproximadamente 508°C e a outra (Joelho superior) a uma temperatura em torno de 560°C. Olhando a curva da esquerda para a direita, do início até a primeira inflexão estão presentes as fases $\alpha + \theta + \text{Si} + \text{L}$, na faixa entre a primeira e a segunda inflexão estão presentes as fases $\alpha + \text{Si} + \text{L}$ e finalmente da segunda inflexão até o final da solidificação do estado semi-sólido somente coexistem a solução sólida α e líquido ($\alpha + \text{L}$).

O joelho superior da curva da fração líquida versus temperatura deve ocorrer entre 30 e 50% de líquido; esta é a temperatura em que a solução sólida α começa a fundir. Normalmente acima do joelho, a taxa de formação do líquido tende a ser mais lenta, sendo conseqüentemente fácil de controlá-la. Lembrando que a solução sólida α é um material sólido monofásico rico em Al e pobre em Cu.

Chen (2002) investigou as transformações de fase do sistema ternário Al-Si-Cu, mas utilizou o processamento no estado semi-sólido da liga em pó. Estudou também a Influência temperaturas de transformação no aquecimento e resfriamento. Maioria dos autores investiga a tixohabilidade nas curvas de aquecimento tanto na CED como ATD, MTDATA, porque a maioria dos processos são através da fusão parcial, caso contrário deveria se analisar a curva de resfriamento. Chen obteve resultados similares aos de Atkinson (2000).

Continuando os estudos relativos à tixohabilidade, Camacho et al (2003) investiga a sensibilidade da variação da fração líquida (dF_L / dT) que é um parâmetro importante na conformação no estado semi-sólido, define a taxa de variação da fração líquida (F_L) com a variação da temperatura. Este parâmetro pode ser determinado utilizando as curvas obtidas dos experimentos da calorimetria exploratória diferencial (CED) ou pelo modelamento termodinâmico que prediz as transformações de fases. Este último é vantajoso porque não há a necessidade de execução de ensaios como ocorre com a utilização da CED.

A escolha da fração líquida adequada depende de vários fatores, entre eles, a posição da pasta na câmara de aquecimento (horizontal ou vertical); a razão altura/diâmetro (peças esbeltas são menos suscetíveis a tombar ou flambar quando posicionadas na vertical); a geometria e as

dimensões do componente a ser tixoconformado (quanto mais complexo e maior o componente, maior deverá ser a fração líquida). Quanto maior a fração líquida maior será o consumo de energia. Ligas de alumínio com intervalos de solidificação elevados são mais resistentes a trincas a quente, porque é possível se trabalhar em temperaturas bem inferiores à *Tlíquidus*.

Pode-se controlar a faixa de solidificação e os rechupes resultantes da solidificação, limitando a fração líquida. Vários autores, entre eles, Winterbottom (2000), concordam que a fração líquida para as ligas de alumínio deve estar no intervalo de 0,3 a 0,5. Então foi definido que a fração líquida adequada para a tixoconformação deve ser igual a 0,4 (média entre 0,3 e 0,5).

Isto significa que o valor da sensibilidade da variação da fração líquida é calculado ou visualizado no ponto em que a fração líquida é 0,4, ou seja, $(dF_L/dT)_{F_L=0,4}$. Sabe-se, ainda, que de modo geral a temperatura no componente em processamento é heterogênea, por isso, a sensibilidade deve ser a mais baixa possível, porque se for alta, partes da pasta podem conter excesso de líquido enquanto que outras podem não ter alcançado um valor adequado para o processamento.

A tixohabilidade das ligas metálicas pode ser avaliada e melhorada gerando a curva da fração líquida versus temperatura utilizando simuladores de processos como o *software* MTDATA, que é serve para prever as fases em equilíbrio e não-equilíbrio de Scheil (Liu, 2004).

Para efeitos mais reais se pode utilizar a calorimetria exploratória diferencial (CED) ou análise térmica diferencial (ATD), as quais medem diretamente a evolução do calor de fusão durante a transformação, determinando assim a curva da fração líquida vs temperatura.

Talvez a principal desvantagem destas técnicas é que são utilizados materiais para as amostras, equipamentos e acessórios caros para a execução dos ensaios, demanda tempo para a preparação das amostras e tempos muito longos para a execução dos ensaios.

A maior parte dos processamentos no estado semi-sólidos utilizam as ligas convencionais de alumínio AA356 e AA357.

Liu (2005) estuda a tixohabilidade de ligas com alta performance, entretanto, de mais difícil tixoconformação. O autor investiga os efeitos da variação composicional, em especial a influência da adição de Cu e Si, sobre a tixohabilidade das ligas AA356 e AA2014, respectivamente. Para foi utilizado o MTDATA, software termodinâmico e de equilíbrio de fases, combinado com o banco de dados MTAL.

Existem várias formas de melhorar a tixohabilidade, uma delas é a adição de elementos liga e outra é a variação da taxa de aquecimento. É importante que a fração líquida não varie muito rapidamente com a temperatura na janela de trabalho e considera-se que para que haja uma boa conformabilidade ela deve estar entre 0,3 e 0,5.

A janela de trabalho ($\Delta T^{0,3/0,5}$) é a faixa de temperatura correspondente com as frações líquidas de 0,3 e 0,5, ou seja, entre $T_{0,3}$ e $T_{0,5}$. Liu, ainda investigou um meio para melhorar a tixohabilidade nas ligas de Al adicionado Cu na liga AA356 (Liga fundida) e Si na liga AA2014 (liga trabalhada). Para auxiliar nos experimentos utilizou o MTDATA para gerar a curva da fração líquida vs temperatura.

Liu confrontou as curvas teóricas da liga AA2014 com dados experimentais, executou experimentos utilizando a (CED), determinando assim a curva da fração líquida versus temperatura. O autor também determinou alguns critérios, similares aos de Kazakov, para selecionar de forma apropriada a janela de processamento para a tixoconformação.

A curva da fração líquida vs temperatura foi plotada por métodos de modelamento termodinâmico de sistemas ternários Al – (5-7)Si – X, onde X pode ser Mg, Li, Cu, Zn, Mn, Ce ou mesmo Ni. Observou-se excluindo alguns elementos, que somente as adições de Si, Cu, Mg, Li e Zn, mudam a posição do ponto $(F_L)(T_2)$, mostrada na Figura 2.2.

Ficou comprovado por Liu que é possível melhorar a tixohabilidade da liga fundida AA356, adicionando, por exemplo, uma certa quantidade de cobre e que de modo geral, quanto maior a quantidade, melhor a tixohabilidade. Com relação à liga trabalhada AA2014 aumentou muito o intervalo de solidificação, o que foi prejudicial, porque intervalos muito grandes geram trincas à quente.

Liu sugere ainda, que a janela de trabalho ($\Delta T^{0,3/0,5}$) não seja inferior a 6°C, isto porque no aquecimento indutivo, a primeira parte a ser aquecida é a película externa e em seguida o calor deve ser conduzido para o interior e enquanto este é aquecido a película continua aquecendo. Com este fenômeno pode ser que a fração líquida exceda de 0,5 e o líquido borbulhará e se a temperatura interna não atingir o valor para que a fração líquida seja de no mínimo 0,3 então haverá problemas de tixotomização. Finalmente apresentou uma das fórmulas para calcular a sensibilidade da variação da fração líquida;

$$(dF_L/dT)_{F_L=0,4} = (F_{L=0,5} - F_{L=0,3}) / \Delta T^{0,5/0,3}, \text{ que neste caso específico o cálculo seria}$$

$$= (0,5 - 0,3) / (T_{0,5} - T_{0,3}) = 0,2/6 = 0,03/^{\circ}\text{C}$$

A Figura 2.4 mostra os diferentes resultados obtidos utilizando vários métodos para construir as curvas da fração líquida vs temperatura de duas ligas, a AA356 e AA2014. na taxa de aquecimento/resfriamento de 10°C/min.

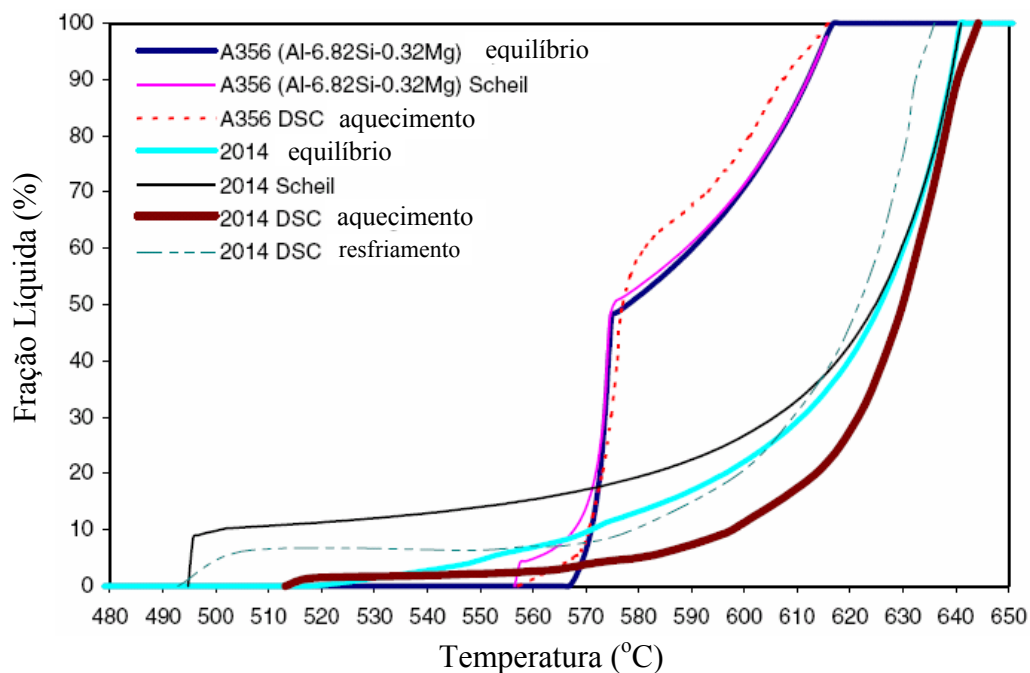


Figura 2.4. Curvas da fração líquida obtidas sob várias condições. Destaque para a diferença nas temperaturas de transformação em ensaios de CED, entre o ciclo de aquecimento e resfriamento na taxa de 10°C/min, na liga de alumínio AA2014 (Liu, 2005).

Para a liga AA356, a curva de aquecimento obtida na CED (DSC) situa-se entre as curvas de Scheil e equilíbrio, entretanto a curva de Scheil, mostra que o primeiro Joelho ocorre quando a fração líquida é cerca de 5% e a temperatura de aproximadamente 555 °C. Os segundos Joelhos nas tres curvas geradas acontecem numa temperatura em torno de 575 °C e uma fração líquida proxima de 50%.

Observa-se que as ligas AA2014 apresentam somente a primeira inflexão, grandes intervalos de solidificação e até em torno de 620°C, indicam uma baixa sensibilidade da variação da fração líquida.

Observa-se ainda, que as curvas referentes à liga AA2014 revelam uma razoável diferença em vários parâmetros quando se compara, por exemplo, curva de aquecimento e resfriamento obtidas por CED e outras obtidas por Scheil em equilíbrio e fora de equilíbrio.

Continuando os experimentos, Liu variou a adição dos elementos de liga na liga Al-Si-Cu-Mg de forma agrupada ou a relação entre eles, ou seja, estudou a influência da adição de Si + Cu e a relação entre eles, por exemplo, convencionou que a forma de adição respeitaria a regra de tal forma o percentual de Si + Cu = 7,5 e Si/Cu = 1,5 e assim por diante.

Com base em todos os cálculos, as que mais satisfazem o critério são as ligas Al-Si-Cu-Mg com $7,5 \leq \text{Si} + \text{Cu} \leq 9$ e $1,5 \leq \text{Si}/\text{Cu} \leq 2,33$ e as ligas com $9 \leq \text{Si} + \text{Cu} \leq 10$ e $\text{Si}/\text{Cu} = 1,5$.

Nas ligas Al-Si-Cu, concluiu-se que as ligas AA308 (Al-5,5Si-4,5Cu; 319 (Al-6Si-3,5Cu) são particularmente mais adequadas para a tixoconformação de acordo com os critérios anteriormente discutidos.

A adição de Si na liga trabalhada melhorou a sua tixohabilidade, porque aumento o percentual de eutético e diminuiu conseqüentemente o intervalo de solidificação.

Finalmente Liu faz uma severa crítica quanto à credibilidade da utilização do MTDATA para as previsões da tixohabilidade pela geração das curvas, isto porque observou resultados discrepantes se comparados com os resultados obtidos pela CED.

Zoqui (2008) investigou a tixohabilidade da liga de alumínio AA6063 estudada por Liu (2004). Esta liga é muito utilizada em aplicações estruturais, principalmente porque exibe um excelente comportamento mecânico. Torna-se possível, entretanto, ampliar as aplicações deste material mudando a forma de processamento.

Sabe-se que as características mais importantes para a tixohabilidade é que a matéria-prima uma estrutura ultra-refinada e uma estrutura bem homogênea e globular. Zoqui utilizou como matéria-prima para a tixoconformação a liga obtida por agitação eletromagnética durante a fundição semi-contínua e sem refinador de grão. Tixoconformou com uma fração líquida de 0,45 e um intervalo de solidificação de 23° C.

Fraipont (2008) estudou a influência da adição de elementos de liga e da taxa de aquecimento sobre a tixohabilidade do aço cromo. A composição básica dos aços é 1,8-1,9%C e 12-14%Cr. O Mn e o Si foram escolhidos como elementos de liga a serem adicionados. Primeiramente utilizou um pacote termodinâmico (MTDATA) para gerar os diagramas de equilíbrio, as composições e as frações de fases para todas as composições químicas dos aços com o objetivo de reduzir o número de experimentos, gasto de tempo e material.

Utilizou o mesmo pacote para a construção e análise das curvas da fração líquida versus temperatura. Em seguida as mesmas curvas foram experimentalmente obtidas a baixas taxas de aquecimento através da análise térmica diferencial (ATD). Estes resultados foram analisados para observar a influência dos elementos de liga e da taxa de aquecimento sobre a tixohabilidade.

Para analisar a curva da fração líquida versus temperatura foram utilizados praticamente os mesmos parâmetros de Kazacov (2000), mas foram incluídos mais dois, o intervalo de semi-fusão ($T_{50\%} - T_S$), interessante porque contem a janela de tixoconformação; a tangente a 10 e 50% líquido; $(dF_L / dT)_{F_L=10\%}$ e $(dF_L / dT)_{F_L=50\%}$.

Ficou comprovado que a adição de Mn e o Si na liga básica provoca um decréscimo na $T_{sólidos}$, aumentando a janela de tixoconformação, mas os níveis adicionados devem ser controlados, caso contrário provoca uma diminuição no intervalo de solidificação. Também foi observado que o aumento na taxa de aquecimento promove uma melhora a tixohabilidade das ligas.

2.4 Ferros fundidos nodulares

2.4.1 Caracterizações gerais de ferros fundidos nodulares

Os ferros fundidos nodulares constituem uma classe de ligas no sistema Fe-C contendo em geral 3,5 a 4,6% C e de 2 a 4% Si, segundo ASTM Internacional (1998) e Ângelo (2003), onde grande parte do elemento C se apresenta na forma de grafita com morfologia esferoidal.

Na solidificação de ligas Fe-C em condições práticas de resfriamento, todo o C não dissolvido na matriz de Fe se apresenta combinado na forma de Fe_3C (cementita), uma fase meta-estável que apresenta reduzida cinética de dissolução a temperatura ambiente, devido à baixa taxa de difusão do C no Fe nesta temperatura.

A cementita, fase de elevada dureza e reduzida ductilidade, nem sempre é desejável; na produção da maior parte dos ferros fundidos de uso comercial, busca-se fornecer condições ao sistema para que a microestrutura resultante contenha grafita, de menor dureza e maior ductilidade, ao invés da cementita. Estas condições são fornecidas basicamente por dois fatores: baixa taxa de resfriamento e elevado teor de Si na liga.

No primeiro caso, baixas taxas de resfriamento significam maiores tempos para difusão e portanto condições mais próximas do equilíbrio termodinâmico estão presentes, resultando na fase de equilíbrio deste sistema, que é a grafita. No segundo caso, a presença de alto teor de Si promove modificações no diagrama de fases, permitindo a formação de grafita (a fase estável) a taxas de resfriamento mais práticas. A grafita presente nos ferros fundidos pode apresentar distintas morfologias: rosetas, veios e nódulos. A presença de grafita como nódulos caracteriza o ferro como ferro fundido nodular.

Ferros fundidos nodulares podem apresentar quatro tipos básicos de estruturas, dependendo fortemente da taxa de resfriamento a que foi submetido durante a solidificação: matriz ferrítica (resfriamento muito lento), ferrítica-perlítica (resfriamento lento), perlítica-ferrítica (resfriamento menos moderado), perlítica (resfriamento ainda menos moderado).

Por um lado, a formação de grafita com morfologia nodular depende de tratamento específico do metal líquido pela adição dos elementos Mg, Ce ou combinação de ambos. Teores

de 0,07 a 0,1% de Mg são geralmente utilizados. O assunto é discutido com maior detalhamento no item 2.4.4.

A Figura 2.5 apresenta microestruturas típicas de ferros fundidos nodulares com distintos tipos de fases como matriz. A presença de um determinado tipo de matriz no ferro nodular depende primordialmente das taxas de resfriamento, como já comentado anteriormente, mas também dos elementos de liga e do tratamento pós-fundição.

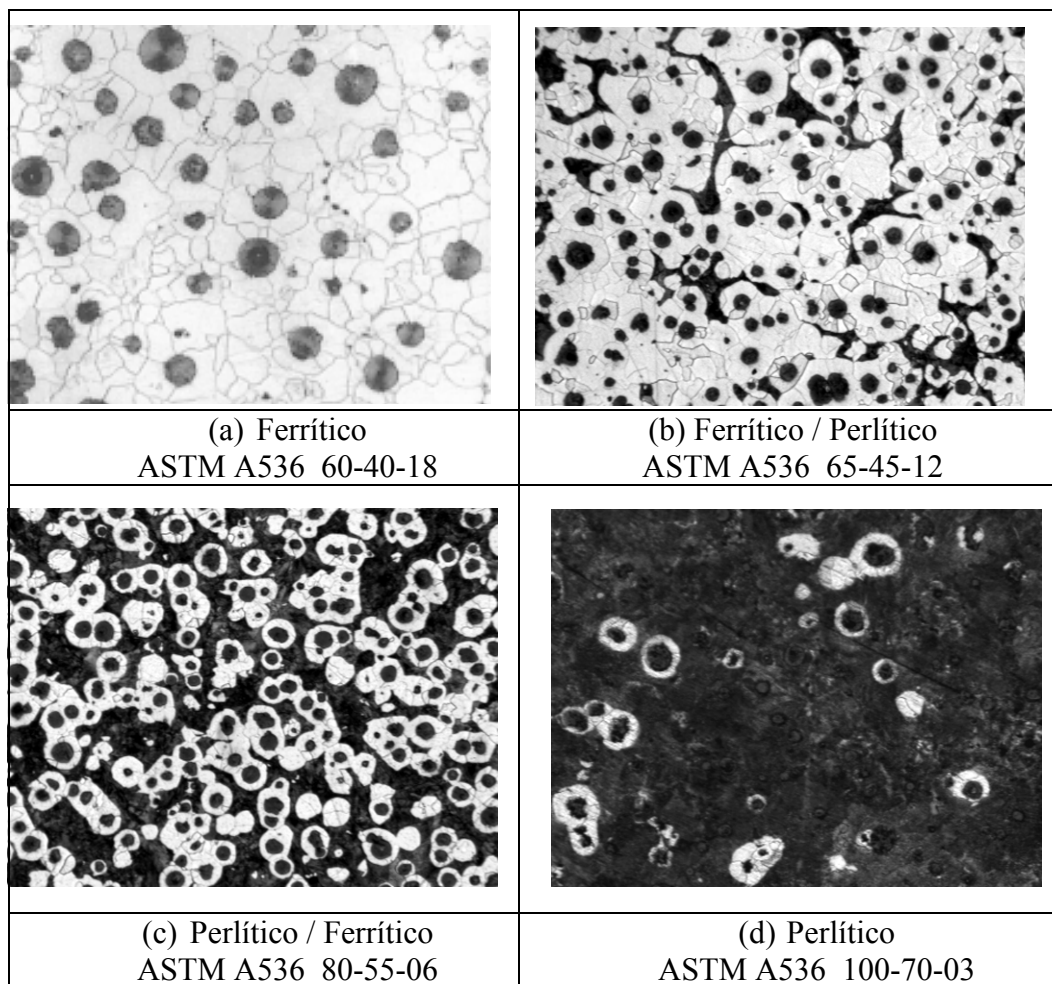


Figura 2.5. Microestruturas típicas dos ferros fundidos nodulares: (a) Matriz totalmente ferrítica (ASTM A536 60-40-18); (b) Matriz predominantemente ferrítica (ASTM A536 65-45-12 - Ferrita / Perlita); (c) Matriz predominante perlítica como fabricado (ASTM A536 80-55-06 - Perlita / Ferrita); (d) Matriz predominante perlítica (ASTM A536 100-70-03); (ASM Internacional, 1998).

Por exemplo, o ferro fundido nodular Perlítico / Ferrítico ASTM A536 80-55-06, apresentado na Figura 2.5(c), pode ser obtido diretamente da fundição sem nenhum tratamento posterior, e enquanto que o ferro fundido nodular ASTM A536 60-40-18 pode ser produzido a partir do ferro nodular Perlítico / Ferrítico ASTM A536 80-55-06 submetido a um recozimento duplo.

As microestruturas presentes nos ferros fundidos nodulares presentes na Figura 2.5, podem ser identificadas da seguinte forma: regiões mais claras (ferrita); regiões escuras arredondadas (grafita nodular); e demais regiões escuras (perlita).

O ferro fundido nodular ASTM A536 100-70-03 é obtido de forma similar ao Perlítico / Ferrítico ASTM A536 80-55-06, porém, com maior taxa de resfriamento e adição do elemento cobre com teores entre 0,7 e 1,4%.

A Tabela 2.1 apresenta a composição química e microestruturas presentes nas matrizes nos principais tipos de ferros fundidos nodulares e as suas matrizes predominantes.

Os ferros fundidos nodulares representam atualmente, cerca de 20 a 30% da produção de ferros fundidos nos países industrializados, por vários motivos, entre eles destacam-se: Em primeiro lugar, apresentam uma boa ductilidade e uma resistência mecânica superior ao do ferro fundido cinzento. Em segundo lugar, para alguns tipos, não há necessidade de recozimentos especiais após fundição, representando uma vantagem sobre os ferros fundidos brancos. Em terceiro lugar, se comparados com os aços e os ferros fundidos maleáveis, são menos suscetíveis a defeitos de fundição e permitem uma maior produtividade; e finalmente, os ferros fundidos nodulares apresentam uma vasta faixa de aplicações, podendo substituir, em muitas situações, o ferro fundido cinzento devido as suas propriedades superiores e ainda com economia em peso.

Tabela 2.1. Composição química e microestruturas presentes nas matrizes nos principais tipos de ferros fundidos nodulares (Smith, 1981).

	ASTM A536 60-40-18	ASTM A536 65-45-12	ASTM A536 80-55-06	ASTM A536 100-70-03
Elementos	% (Peso)	% (Peso)	% (Peso)	% (Peso)
C	3,30 - 4,00	3,30 - 4,00	3.30 - 4.00	3,30 - 4,00
Si	2,20 - 3,10	2,20 - 3,10	2.40 - 3.10	2,20 - 3,10
Mn	0,25 máx.	0,25 máx.	0.20 máx	0,65 máx
P	0,10 máx.	0,10 máx.	0.020 máx.	0,10 máx.
S.	0,020 máx.	0,020 máx.	0.10 máx	0,020 máx.
Mg	0,03 - 0,06	0,03 - 0,06	0.03 – 0.05	0,03 - 0,06
Cu	----	----	----	0,70 - 1,40
Fe	Balanço	Balanço	Balanço	Balanço
	Microestrutura da Matriz			
	Totalmente Ferrítica	Ferrítica / Perlítica	Ferrítica / Perlítica	Essencialmente Perlítica
Ferrita (%)	100	Aprox. 60	Aprox. 50	Aprox. 30
Perlita (%)	----	Aprox. 35	Aprox. 45	Aprox. 65
Carbonetos Dispersos (%)	----	5 máx.	5 máx.	5 máx.

A baixa razão resistência mecânica / peso, alto grau de estanqueidade, melhor fundibilidade e usinabilidade dos ferros fundidos nodulares possibilitam a sua utilização em substituição aos aços fundidos ou trabalhados ou outros metais, em várias aplicações.

Graças principalmente à sua resistência e tenacidade, são utilizados em componentes de equipamentos e máquinas para agricultura, como suportes, acoplamentos, rolamentos, válvulas hidráulicas. São utilizados também para a fabricação de rodas dentadas para correntes e componentes para esteiras de máquinas de terraplanagem.

Novamente devido a seu desempenho ou economia de peso, encontra várias aplicações na área da engenharia em geral, por exemplo, cilindros hidráulicos, mandris, estruturas de máquinas.

Muitas outras aplicações incluem: calibradores e cilindros de freios, caixa da direção, bielas, engrenagens e caixas de transmissão, corpos de válvulas, componentes de bombas, elementos de motoniveladoras, containeres e transportadores de combustível nuclear, suportes para trilhos de trem e rolamentos de pontes, rodas de guindastes, etc.

A Figura 2.6 apresenta alguns exemplos de aplicações dos ferros fundidos nodulares do tipo ASTM A536.

	
(a) ASTM A536 100-70-03	(b) ASTM A536 100-70-03
	
(c) ASTM A536 80-55-06	(d) ASTM A536 65-45-12
	
(e) ASTM A536 60-40-18	(f) ASTM A536 60-40-18

Figura 2.6. Aplicações do ferro fundido nodular ASTM A536 na área automotiva: (a) Virabrequim; (b) Eixo do comando de válvulas; (c) Biela; (d) Polia; (e) Braço da suspensão; (f) Cubo da roda (FUNDIÇÃO TUPY, 2008; DURA-BAR, 2008).

2.4.2 Diagramas de fases do sistema Fe-C e os efeitos do elemento Si

Como mencionado anteriormente, o sistema Fe-C em condições de equilíbrio termodinâmico apresenta, à temperatura ambiente, todo o C não dissolvido na austenita ou ferrita, na forma de grafita. A Figura 2.7(a) apresenta o diagrama de fases de tal sistema (Smith, 1981).

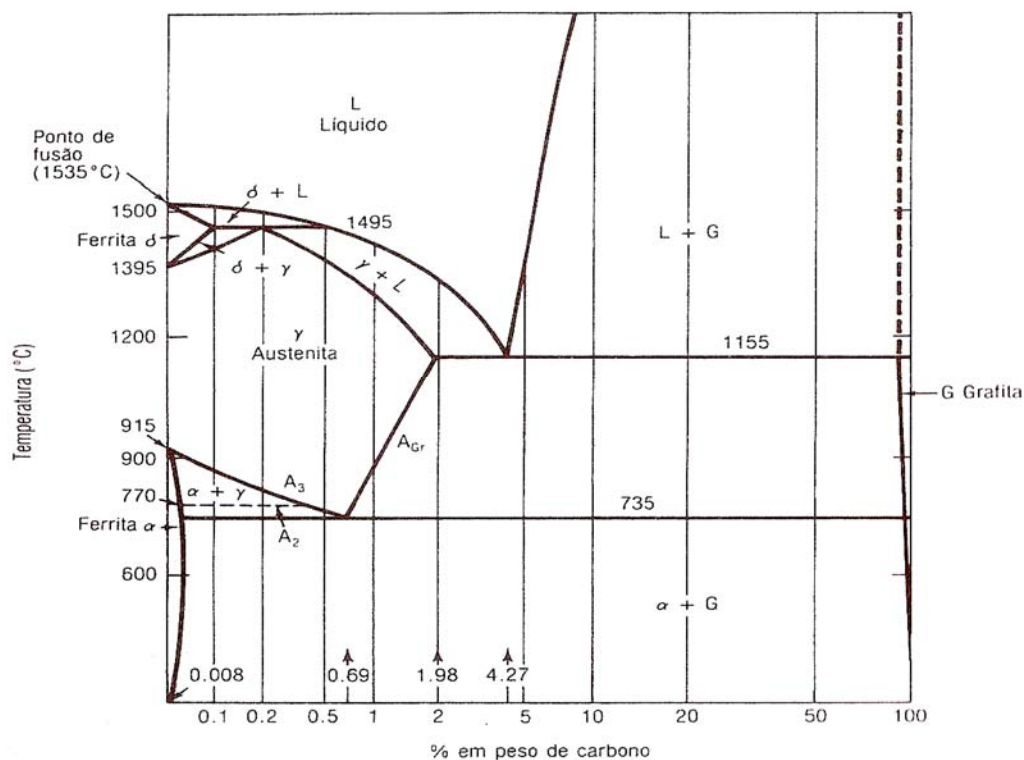
Em condições práticas de solidificação, no entanto, não é atingido o equilíbrio termodinâmico e o C não dissolvido no Fe se apresenta como Fe_3C ; deste modo, é mais realística a utilização de diagramas Fe- Fe_3C , apresentado genericamente na Figura 2.7(b) (Smith, 1981). A adição de Si às ligas de Fe-C reduz a estabilidade de C no Fe, estabilizando a ferrita, e aumenta a solubilidade do C na ferrita e diminui na austenita.

A presença de Si também influencia o teor de C no ponto eutético, deslocando-o para a esquerda no diagrama Fe- Fe_3C , isto é, com o aumento do teor de Si na liga, a reação eutética ocorre em líquidos contendo menores teores de C, conforme pode ser observado na Figura 2.8, que apresenta diagramas Fe- Fe_3C para distintos valores de Si (Smith, 1981; Ângelo, 2003). Este deslocamento é explicado pelo fato de que a solubilidade da grafita na austenita é menor do que a da cementita, conseqüentemente para uma determinada temperatura a austenita pode absorver a cementita, precipitando grafita até que a cementita se esgote no reestabelecimento do equilíbrio da solução sólida. Hughes (1998) propõe a utilização da equação de Colpaert (1974) que permite estimar o percentual de C no ponto eutético (PE) em função de Si e P.

$$\text{PE} = 4,3 - (1 / 3) \cdot (\% \text{ Si} + \% \text{ P}) \quad (2.1)$$

Nos diagramas apresentados na Figura 2.8 pode-se observar que os valores do teor de C no ponto eutético para ligas Fe-C contendo 0, 2 e 4 % Si são aproximadamente, respectivamente, 4,3%, 3,7% e 3%. Da mesma maneira, o valor da solubilidade máxima de C na austenita é reduzida de 2,11% para 1,7% e 1,4% com o aumento do teor de Si de 0% para 2% e 4%, respectivamente. Na Figura 2.8(c) são apresentadas também as reações no sistema binário Fe-C estável (em linhas tracejadas). Neste caso a grafita é a fase primária formada a partir do líquido, ao invés da cementita. A influência do elemento Si em diagramas estáveis pode ser avaliada quando analisado o gráfico da Figura 2.8.

(a)



(b)

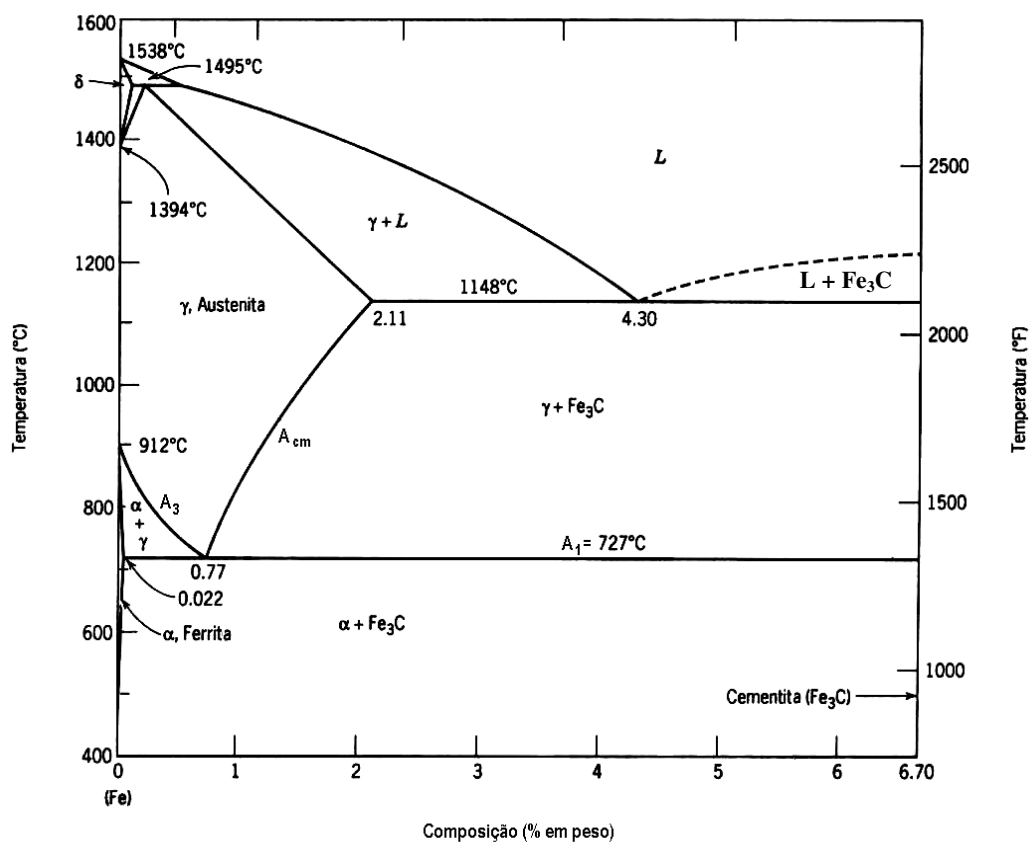


Figura 2.7. Diagrama de fases do sistema binário Fe-C, em condições de equilíbrio: Diagrama a)- Sistema estável (Smith, 1981); Diagrama b)- Sistema meta-estável (Smith, 1981).

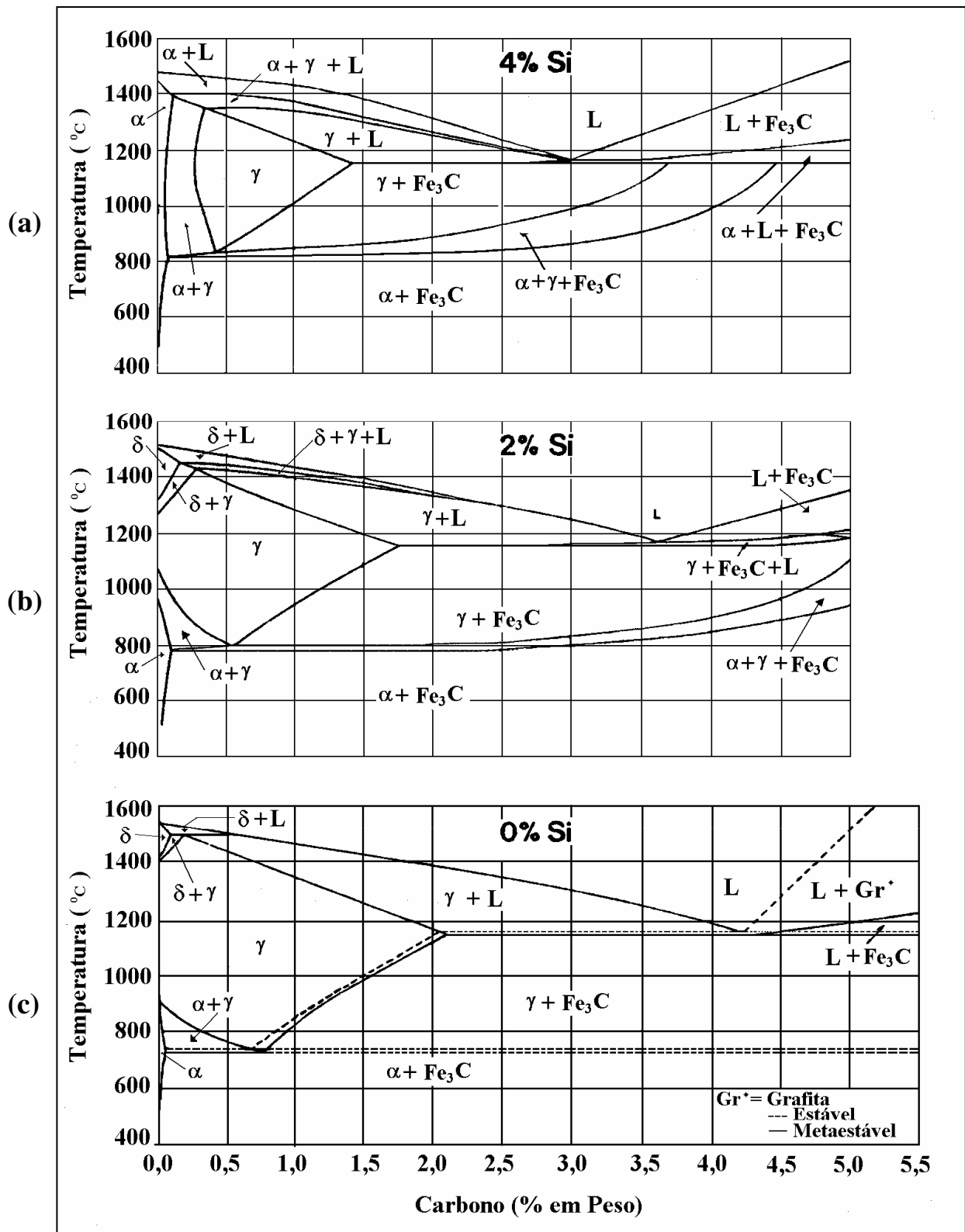


Figura 2.8. Diagramas metaestáveis indicando a influência do Si nas ligas de Fe-C: (a) 4%Si; (b) 2%Si; (c) 0%Si (Smith, 1981; ASTM International, 1998).

No caso de ligas contendo 2,5 % de Si, cujo diagrama, segundo Craig (1998) é representado na Figura 2.8 do item que se segue, pode-se observar que a solubilidade máxima de C na austenita é da ordem de 1,2 %; enquanto que o teor deste elemento é de 3,5 %, segundo o autor.

Michal (2006), efetuou estudos similares em ligas de Fe-Cr-Ni-C, utilizando o CALPHAD, um método computacional para modelamento termodinâmico e cinético para estudar a estabilidade de fases e das transformações de fases.

2.4.3 Transformações de fases na solidificação de ferros fundidos contendo Si

Neste item serão descritas as transformações de fases que ocorrem na solidificação em condições estáveis, de ferros fundidos contendo Si e, portanto, contendo a fase a grafita ao invés de cementita; este é o caso do ferro fundido analisado neste trabalho. A Figura 2.9 apresenta o diagrama de fases estáveis do sistema Fe-C contendo 2,5%Si.

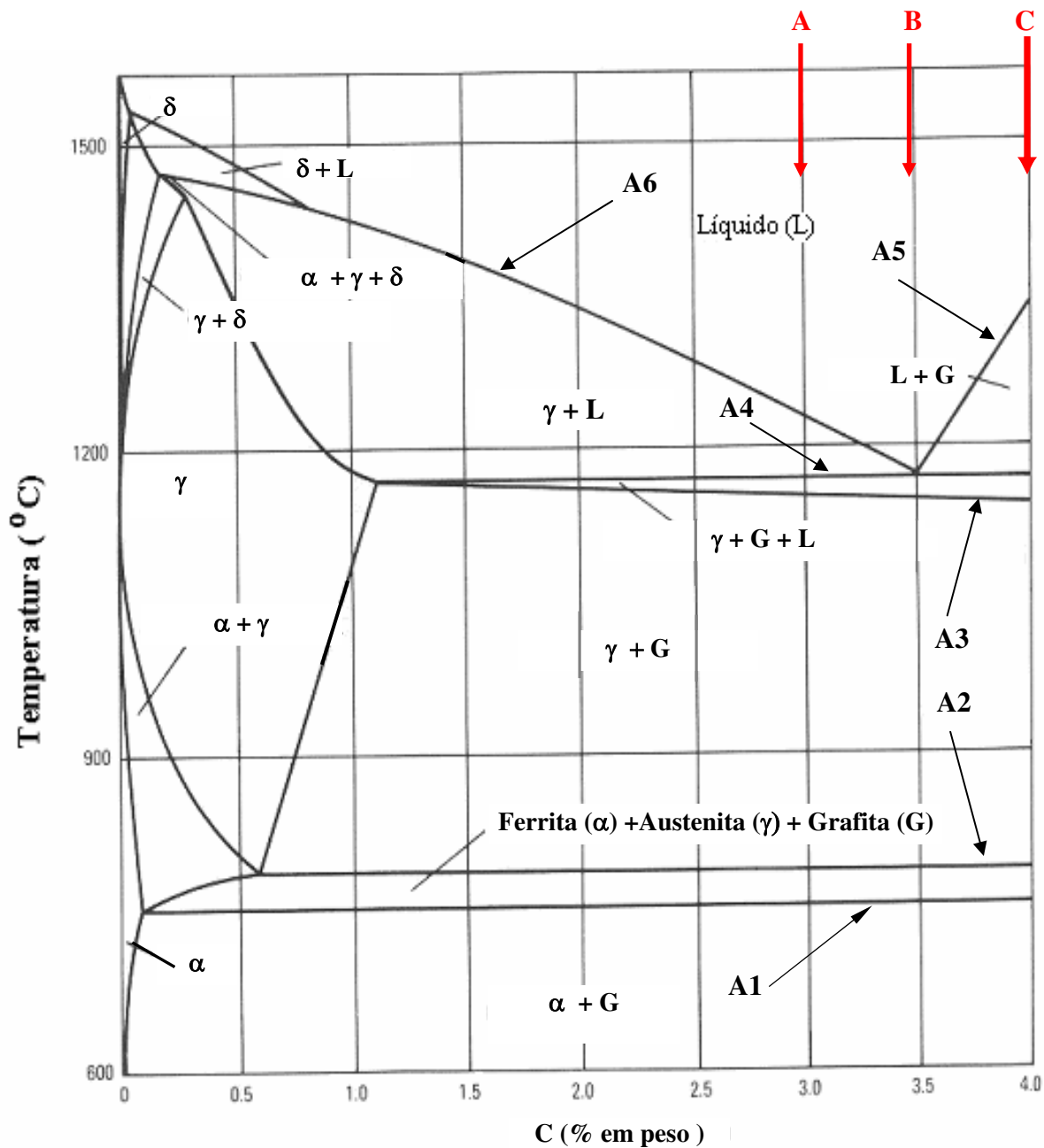


Figura 2.9. Diagrama estável Fe-C-2,5%Si (em peso) (Craig, 1998). Adaptado pelo autor.

As transformações na solidificação do ferro fundido serão analisadas a partir do estado líquido até à temperatura ambiente, para distintas composições representadas pelas linhas verticais A, B e C, ou seja, ferro hipoeutético com teores de carbono entre 3 a 3,5 %, eutético com 3,5% e hipereutético entre 3,5 e 4%, respectivamente.

Antes de iniciar as discussões relativas às ligas com composição A, B e C, ressalta-se que foi feito um estudo relativo à composição e microestrutura das ligas de Fe-C no estado líquido. O principal elemento estudado foi o C. Foram realizados experimentos observando as contendo entre 0 e 5,5% em peso de C e foi constatado que todas as ligas compreendidas nesta faixa, apresentam em temperaturas superiores à *T_{líquidus}*, líquido saturado com agregados de grafita fina dissolvida, em outras palavras, é um sistema disperso com micro-grupos de carbono em solução líquida de Fe, o que é explicado pelo fato de que a destruição completa da estrutura da grafita ocorre somente a 4000° C (Stefanescu, 1998b).

No comentário acima Stefanescu concluiu que quanto maior o percentual de C, mais denso será o líquido e maiores as chances para que as ligas venham a se solidificar no sistema estável. Diante disto, em todas as discussões daqui para diante, todas as citações relativas à fase líquida ou líquido, referem-se ao líquido analisado acima.

a) Solidificação de liga com composição A

Uma liga hipoeutética com composição A apresenta somente a fase líquida a temperaturas superiores à *T_{líquidus}* (linha A6 da Figura 2.9). Com o resfriamento ocorre a transformação deste líquido em austenita, iniciando, portanto, a faixa de solidificação primária que abrange o intervalo de solidificação entre as linhas A6 e A4, indicadas no diagrama, onde, portanto, coexistem as fases L + γ .

Neste intervalo de solidificação, tanto o líquido L, quanto a austenita γ , tem os seus percentuais de carbono aumentados com o prosseguimento do resfriamento; no início do processo de solidificação ocorre uma intensa rejeição de carbono pela austenita em formação, o que dará origem a uma camada rica em carbono na interface austenita-líquido. Progredindo na solidificação, o percentual de carbono no líquido aumenta, aumentando a sua composição química e a austenita cresce pela difusão do carbono do líquido.

No final da solidificação, ligeiramente acima da linha A4, estão presentes uma pequena porção de austenita primária (γ_p) com composição referente à linha de máxima solubilidade do carbono na austenita, dispersa numa grande quantidade de líquido (L_E) com composição eutética. À temperatura dada pela linha A4, ocorre reação eutética no líquido presente, dando origem às fases austenita eutética (γ_E) e grafita (G_E). A reação eutética, no entanto, não é completada à uma temperatura constante; durante um certo intervalo coexistem a austenita primária γ_p , austenita eutética γ_E , a grafita eutética G_E e o líquido com composição eutética L_E , ou seja, $\gamma_p + \gamma_E + G_E + L_E$ ou ainda, de modo mais geral, $\gamma + G + L$. Durante esta transformação, a grafita é envolvida pela austenita, e seu crescimento se dá pela difusão de C do líquido através da austenita (Stefanescu, 1988b). Ao final da transformação eutética (linha A3) as fases presentes são $\gamma_p + \gamma_E + G_E$ ou, simplesmente duas fases, grafita em uma matriz austenítica. Ao composto resultante $\gamma_E + G_E$ dá-se o nome de ledeburita, que por sua vez se apresenta em quantidade muito superior à γ_E .

Com o prosseguimento do resfriamento, entre as temperaturas dadas pelas linhas A3 e A2, devido ao decréscimo da solubilidade do carbono na austenita com a diminuição da temperatura, ocorre a grafitização no estado sólido, ou seja, a austenita terá seu percentual de carbono reduzido, até o valor do ponto eutetóide, em favorecimento do crescimento das partículas de grafita presentes, aumentando, portanto o seu teor relativo. Ao atingir a temperatura eutetóide, (linha A2), coexistem austenita, com teor de carbono dado pelo ponto eutetóide, e grafita.

À temperatura eutetóide, dada pela linha A2, a austenita se transforma em ferrita e grafita, via reação eutetóide: $\gamma \rightarrow \alpha + G$. De maneira semelhante à observada na transformação eutética, dada a presença de elevado teor de Si na liga, a transformação eutetóide ocorre em um intervalo de temperaturas, onde coexistem austenita em transformação e as fases α e grafita. A ferrita é formada nos contornos de grãos da austenita, instável a esta temperatura; a solubilidade do carbono na ferrita, menor do que na austenita, promove o crescimento da grafita ao ser rejeitado pela formação na nova fase.

À temperatura ambiente coexistem as fases $\alpha + G$, tendo ocorrido, no resfriamento de A1 a esta temperatura, redução do teor de carbono na ferrita e aumento na quantidade de grafita.

b) Solidificação de liga com composição B

Esta liga com composição eutética B, similarmente à liga com composição A, apresenta acima da *Tlíquidus*, somente líquido.

Ao atingir a temperatura eutética, isto é, ao ser cruzada a linha A4, ocorre a reação eutética, com a formação das fases austenita e grafita ($\gamma_E + G_E$) ou ledeburita. Como visto anteriormente, a reação eutética não se completa à temperatura eutética, de modo que, continuando o resfriamento, coexistirão por um certo intervalo de temperaturas (dadas pelas linhas A4 e A3), as fases líquido (com composição eutética) + ledeburita em formação. Novamente, a grafita é envolvida pela austenita e o crescimento do sólido ocorre de forma similar ao da liga com composição A

No final da solidificação do eutético, em A3, todo o líquido foi transformado, resultando numa estrutura constituída somente de austenita + grafita (Kurz, 1998).

No trajeto entre as linhas A3 e A2, ocorre a grafitização no estado sólido, de maneira similar ao caso da liga com composição hipoeutética comentada anteriormente. Ao ser atingida a temperatura dada pela linha A2, a austenita dá origem à ferrita e grafita, via reação eutetóide, a qual é completada somente ao ser atingida a temperatura dada pela linha A1. Átomos de C migram da austenita para a grafita; a austenita pobre em C se transforma em ferrita.

Na temperatura definida pela linha A1 a reação é completada; portanto a partir desta temperatura o ferro fundido é constituído pelas fases ferrita e a grafita ($\alpha + G$).

Comparando as estruturas resultantes da solidificação das ligas de composição A e B, pode ser observado que ambas apresentam ferrita e grafita como microconstituintes; no entanto, a de composição B apresenta maior quantidade de grafita, e de maiores dimensões. Portanto fofos cinzentos e nodulares eutéticos são preferidos em relação aos hipoeutéticos, uma vez que contêm mais grafita, os que os tornam mais dúcteis e com acrescida usinabilidade.

c) Solidificação da liga de composição C

Ligas Fe-C hipereutéticas contendo elevado teor de Si apresentam como fase primária de solidificação a grafita, formada diretamente no líquido a temperaturas entre *Tlíquidus* e T eutética. Similar às ligas A e B, acima da *Tlíquidus* ou linha A5, existe somente líquido. Nos

estágios finais da solidificação primária, ligeiramente acima da linha A4, estão ainda presentes uma grande quantidade de fase líquida e pequena quantidade de grafita primária. A reação eutética ocorre, portanto, em uma quantidade significativa de líquido, dando origem a austenita e grafita eutética.

A transformação eutética ocorre em um intervalo de temperaturas, como já observado, na qual os componentes presentes na liga são $G_p + \gamma_E + G_E + L_E$. Ao final da solidificação, esgotado o líquido, os microconstituintes do ferro fundido são, portanto, $G_p + \gamma_E + G_E$, ou, simplesmente, $G + \gamma$. Com a continuidade do resfriamento, estes microconstituintes permanecem inalterados quanto à sua natureza até a temperatura eutetóide (linha A2); no entanto sofrem alteração em sua porcentagem relativa e teor de C, conforme já comentado, devido à redução da solubilidade deste elemento na fase austenita, com o resfriamento.

A transformação eutetóide, como também já comentado, ocorre em um intervalo de temperaturas, onde coexistem austenita γ + ferrita α + grafita primária + grafita eutetóide. Finda a reação eutetóide as fases presentes são $\alpha + G$, as quais permanecem até a temperatura ambiente, havendo, no entanto, com o resfriamento, pequena redução de teor de C na ferrita e conseqüente aumento do teor relativo de grafita.

Nos próximos parágrafos serão descritas algumas observações relativas à presença da grafita no ferro nodular líquido e outras equações termodinâmicas que abordam a influência da solubilidade máxima do C no líquido, na austenita e na ferrita da liga binária Fe-C e em ligas multicomponentes como é o caso do ferro fundido nodular que é uma liga ternária Fe-C-Si; entretanto, contém outros elementos químicos em sua composição, tais como Mg, Mn, P e S. A solubilidade máxima do C na liga multicomponentes é expressa em função da temperatura, dos fatores de solubilidade de cada elemento e da concentração do % em peso de cada elemento.

A grafita é uma fase com alto teor de C em equilíbrio, entretanto, para o equilíbrio estável (Fe-Grafita), a solubilidade máxima do C em peso no líquido (%C_{máx}), aplicável nas temperaturas t (temperatura em graus célsius) entre 1152 e 2000° C, é dada pela Equação 2.4. Posteriormente estas equações serão utilizadas para equacionar a questão da solubilidade de cada

elemento químico no ferro nodular. Estas equações podem ser utilizadas para a construção do diagrama de equilíbrio de fase do ferro fundido nodular, por exemplo.

$$\% C_{\text{máx}} = 1,3 + 2,57 \times 10^{-3} t \quad (2.4)$$

Por exemplo, para $t = 1152^\circ \text{C}$ (Eutético), $\% C_{\text{máx}} = 4,3$, significa que uma liga com menos de 4,3 %C, será totalmente sólida, ou, ainda, para $t = 1829^\circ \text{C}$, $\% C_{\text{máx}} = 6$, ou seja, uma liga que contenha 6%C em peso, mas esteja numa temperatura inferior a 1829°C , não será somente líquido, mas sim L + grafita, porque o C não é mais solúvel no líquido nesta temperatura (Smith, 1981; Ângelo, 2003). O valor de Teutético varia um pouco de autor para autor.

A equação (2.4) expressa em quantidades termodinâmicas, será escrita pela Equação 2.5.

$$\log X_{C_{\text{máx}}} = (-12,728 / T) + 0,727 \log T - 3,04 \quad (2.5)$$

Onde $X_{C_{\text{máx}}}$ é a máxima solubilidade do C no ferro líquido em fração molar e T a temperatura em graus K, equação esta válida entre as temperaturas 1425 e 2300K.

Para a austenita, a solubilidade máxima do C em peso (%C_{máx}), equação válida entre as temperaturas 770 e 1154°C , é dado pela equação:

$$\% C_{\text{máx}} = -0,435 + 0,355 \times 10^{-3} t + 1,61 \times 10^{-6} t^2 \quad (2.6)$$

Para a ferrita (α), a solubilidade máxima do C em peso (%C_{máx}), equação válida entre as temperatura 293 e 1043 K, é dado pela equação :

$$\% C_{\text{máx}} = 2,46 \times 10^3 \exp (-11460/T) \quad (2.7)$$

Para um sistema de multicomponentes, os cálculos tem alguma semelhança, inclusive algumas das fórmulas até aqui descrita serão utilizadas.

$$\Delta X_C^x = m.X_x \quad (2.8)$$

$$\Delta \% C^x = m'.\% X \quad (2.9)$$

Os termos ΔX_C^x e $\Delta \%C^x$ representam o acréscimo ou decréscimo da solubilidade do C em fração molar ou percentual em peso, m e m' são os fatores de solubilidade e x é um elemento da liga. Todos estes valores estão tabelados para todos os elementos químicos. O primeiro termo do segundo membro da Equação 2.10 é calculado pela Equação 2.4.

$$\%C_{\text{máx}}^{\text{Si, Mn, P, S}} = \%C^{\text{Si}} + \Delta \%C^{\text{Si}} + \Delta \%C^{\text{Mn}} + \Delta \%C^{\text{P}} + \Delta \%C^{\text{S}} \quad (2.10)$$

Exemplo

$$\begin{aligned} \%C_{\text{máx}}^{\text{Si, Mn, P, S}} &= 1,3 + 2,57 \cdot 10^{-3} \cdot t + m' \cdot \%Si + m' \cdot \%Mn + m' \cdot \%P + m' \cdot \%S \\ \%C_{\text{máx}}^{\text{Si, Mn, P, S}} &= 1,3 + 2,57 \cdot 10^{-3} \cdot t - 0,31 \cdot \%Si + 0,027 \cdot \%Mn - 0,33 \cdot \%P - 0,4 \cdot \%S \end{aligned} \quad (2.11)$$

Quanto maior a temperatura, maior a solubilidade do C na liga e maior será a temperatura do Eutético.

2.4.4 Inoculação, grafitização e nodularização do ferro nodular

A forma esferoidal da grafita do ferro nodular (Hughes, 1998; Ângelo, 2003), é normalmente produzida com um tratamento do ferro líquido ou inoculação, pela adição de cerca de 0,04 a 0,06% de Mg na forma de uma liga de Fe-Si, o qual é adicionado ao ferro líquido nas temperaturas entre 1450 e 1510° C.

Após a inoculação ou tratamento com Mg em altas temperaturas, o ferro nodular é submetido a uma inoculação final ou pós-inoculação, com a adição de um inoculante à base de Fe-Si comercial contendo 75% Si ou uma faixa de 60 a 80 % de Si e cuja quantidade total de inoculante deve estar entre 0,25 a 1,0%.

Os melhores resultados são obtidos utilizando Sr, em seguida, Si, Mn e Ba, entretanto para 10 minutos de permanência no banho, o resultado relativo à quantidade de nódulos por milímetro quadrado não é afetada.

A inoculação ajuda a evitar a presença de carbonetos na estrutura, aumenta o número de nódulos de grafita, auxiliando na formação da ferrita e promovendo a ductilidade.

O efeito do inoculante é maior quanto mais cedo ele for dissolvido, após um tempo de 20 ou 30 minutos, começa a perder o seu potencial devido à presença de vestígios de outros elementos químicos.

O percentual de C no ferro nodular (SG – *Spheroidal Graphite*) deve ser mantido entre 3,4 e 3,8% em peso, dependendo do conteúdo de Si, porque acima desta faixa, ocorre o perigo de floração da grafite, e o aumento da expansão do fundido durante a solidificação; abaixo desta faixa os carbonetos podem aparecer nos fundidos. Quanto ao Si, também depende do % de C, deve ser mantido entre 2,0 a 2,8% em peso.

Todas as propriedades mecânicas e físicas características deste material são o resultado da grafita estar substancialmente ou totalmente em forma nodular ou esferoidal, na prática deve-se atingir uma nodularidade de mais de 90%, ou seja, mais de 90% da grafita presente deve ter forma aproximadamente esferoidal.

As esferulitas de grafita dos ferros fundidos que contem magnésio não são simplesmente massas esferoidais de grafita, mas sim agregados aproximadamente esferoidais com uma fileira radial de cristalitos individuais, provavelmente retorcidos, com origem em um centro comum.

Experimentos com “tempera” mostraram que os esferulitos primários nucleiam e crescem diretamente do líquido sem a formação simultânea de qualquer outro sólido e devido à sua baixa densidade, estes esferulitos tendem a flutuar para parte superior do fundido, segregando próximo à superfície deste (Hughes, 1998; Ângelo, 2003).

No eutético com grafita em flocos, cada núcleo em crescimento se desenvolve em uma célula eutética, enquanto que o eutético com grafita esferulítica, cada núcleo em crescimento se desenvolve em um esferulito de grafita circundado por um envelope de austenita.

Ocasionalmente um grupo de esferulitos em crescimento está tão próximo que seus envelopes de austenita se encostam num estágio inicial e a solidificação procede pelo crescimento de esferulitos individuais circundados por um envelope único de austenita.

Paralelamente, observou-se que, em presença de magnésio, a grafita pode se separar com uma estrutura esferulítica sob várias condições e o contato entre os esferulitos em crescimento e o líquido não é necessariamente exigida.

A Figura 2.10a) mostra o plano superior da estrutura cristalina e os planos prismáticos vizinhos; a 2.10b) o arranjo hexagonal e a 2.10c) a célula unitária.

A fase grafita é um cristal facetado ligado por planos de baixo índice, a cristalização da grafita a partir do líquido ocorre nos planos ligados (0001) e $\{10\bar{1}0\}$ (Figura 2.10a), cuja estrutura cristalográfica e as possíveis direções de crescimento, A e C, são mostradas na Figura 2.10b.

Através da Figura 2.10 é possível se visualizar a forma da grafite que pode solidificar como parte do eutético austenita-grafita.

Extensivos estudos com microscopia eletrônica de transmissão e microscopia eletrônica de varredura, identificaram numerosos compostos no interior dos esferóides de grafita, que pudessem agir como núcleos heterogêneos (Stefanescu, 1998b; Ângelo, 2003).

Os compostos hipotetizados foram; $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (cristobalite), $x\text{MgO} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{SiO}_2$, $x\text{MgO} \cdot y\text{SiO}_2$, $x\text{MgO} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{MgS}$, MgS , $\text{Te} + \text{Mn} + \text{S}$.

Adicionalmente, estudos mais avançados concluíram que os substratos para a grafita esferoidal em ferros dúcteis coquilhados são inclusões de sulfetos-óxidos duplex com um diâmetro de $1\mu\text{m}$. O núcleo é composto de sulfetos de Ca-Mg ou Ca-Mg-Sr e a casca externa é composta de óxidos complexos de Mg-Al-Si-Ti.

Em consonância com os parágrafos acima, pode-se concluir que o processo de nucleação começa com a formação de sulfetos complexos que servirão como núcleos para óxidos complexos, que por sua vez serve como núcleos para a geração da grafita esferoidal.

As direções preferenciais dos sulfetos, óxidos e da grafita são as seguintes:

Núcleo dos substratos dos núcleos / casca externa dos substratos dos núcleos

sulfetos (110) → óxido (111)

sulfetos (1010) → óxido (211)

Casca externa dos substratos dos núcleos / grafita

óxido (111) → grafita (0001)

óxido (110) → grafita (1010)

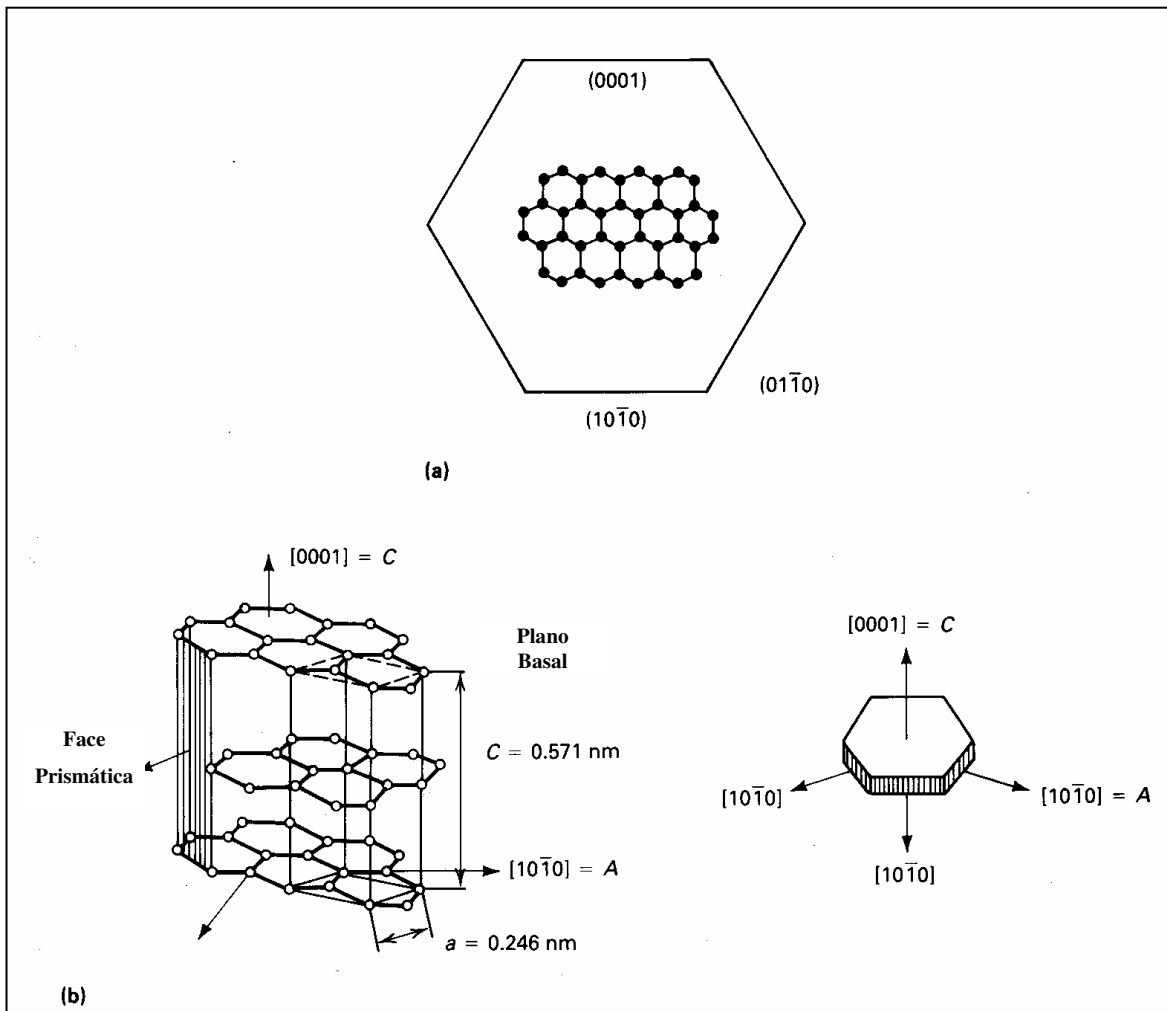


Figura 2.10. Estrutura cristalina da grafita. (a) Cristal de grafita ligado pelos planos do prisma hexagonal (0001) e $\{10\bar{1}0\}$; o arranjo hexagonal dos átomos no plano (0001) é mostrado com relação à ligação da das faces $\{10\bar{1}0\}$; (b) Estrutura hexagonal da grafita mostrando a célula unitária em linhas sólidas (Stefanescu, 1998b).

A Figura 2.11 mostra as várias morfologias que a grafita pode assumir, dependendo se o ambiente próximo à grafita é reativo, puro ou ativador.

Para os casos (a) e (b), a densidade no plano basal V_B é maior do que no plano prismático V_P , e resultam em ou poli-cristais ramificados ou monocristais desramificados, respectivamente, ou seja, a própria grafita esferoidal. Para o caso (c), $V_B < V_P$, a absorção do S, que é um ativador para a formação da grafita flocular, faz as faces prismáticas mais densamente empacotadas, e os flocos da grafita são conseqüentemente formados.

Os termos V_P e V_B referem-se às velocidades de crescimento da grafita nas direções perpendicular ao plano prismático, ou simplesmente, na direção radial do prisma hexagonal e a velocidade de crescimento da grafita na direção perpendicular ao plano basal, ou seja, na direção axial do prisma. Os nodularizadores Mg, Ca e La, são reativos e são absorvidos na face prismática e inibem o crescimento da grafita na direção radial.

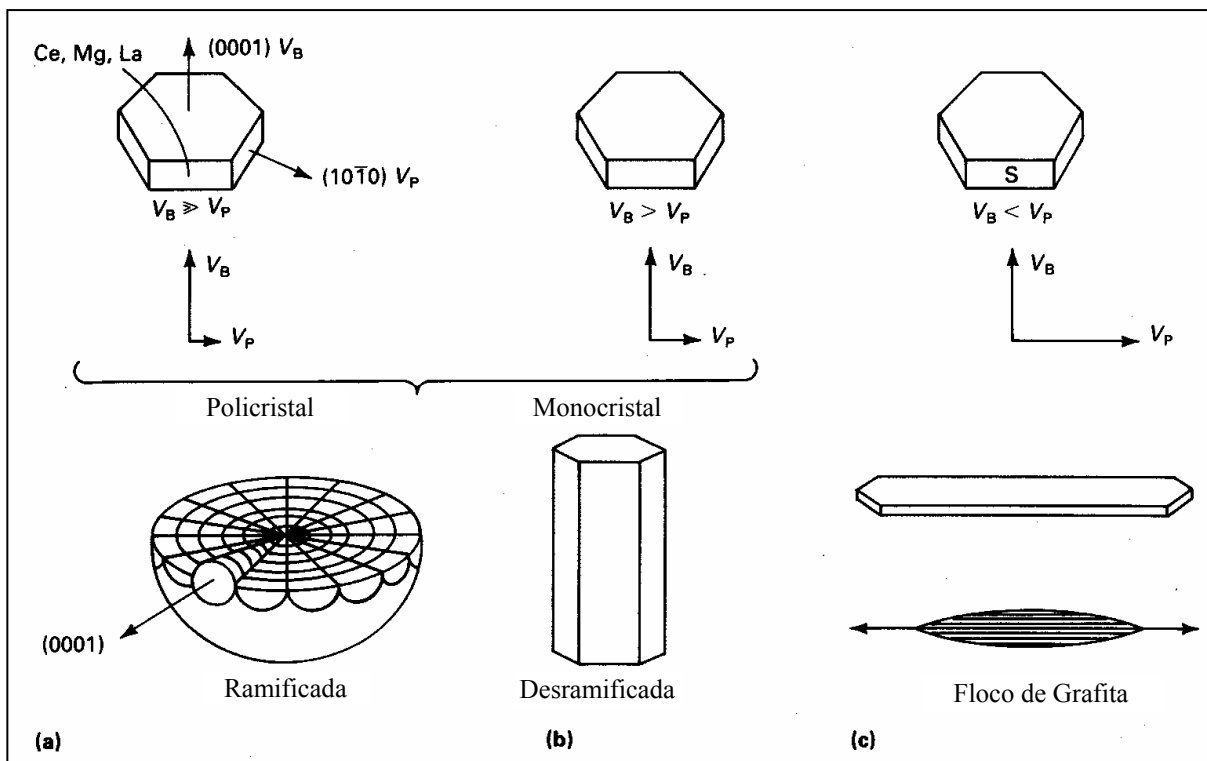


Figura 2.11. Esquema da alteração na taxa de crescimento da grafita devido à absorção de átomos estranhos no eutético da grafita esferoidal. Com nodularizador adicionado como: (a) ambiente de impurezas reativo; (b) ambiente puro e (c) com elementos para ativação da superfície tais como oxigênio e enxofre são absorvidos no sistema (Stefanescu, 1998b).

Capítulo 3

Procedimentos experimentais

3.1 Matéria-prima utilizada

Para o desenvolvimento deste trabalho foi utilizado o ferro fundido nodular ferrítico ASTM A536-60-40-18, adquirido no mercado no estado recozido, na forma de barras de seção circular de 32 mm de diâmetro e 300 mm de comprimento, produzido por fundição contínua.

3.1.1 Justificativa da escolha da liga

a) Devido às suas propriedades mecânicas, tais como boa ductilidade, tenacidade, e em geral, uma resistência mecânica superior aos outros tipos de ferros fundidos, o ferro fundido nodular ASTM A536 60-40-18 encontra uma vasta aplicação na área de engenharia em geral e especificamente na indústria automotiva, para a fabricação de componentes diversos e como componentes de equipamentos para agricultura e terraplenagem. Também devido ao desempenho mecânico, são utilizados em substituição aos aços fundidos ou trabalhados ou outros metais, em diversas aplicações.

b) A elevada resistência mecânica e tenacidade de ferros fundidos nodulares impede a sua conformação por forjamento convencional. A possibilidade de utilização da tecnologia de semi-sólidos para esta classe de materiais poderia representar um grande avanço na conformação de componentes. Assim, por exemplo, componentes automotivos, como engrenagens, eixos, bielas, virabrequins, poderiam ser fabricados em ferro nodular por tixoforjamento, resultando em produtos com melhor qualidade e a menor custo dos que os obtidos por conformação convencional.

c) A ausência na literatura especializada, de investigações a respeito da aplicação da tecnologia de semi-sólidos a esta classe de materiais também foi outro fator determinante da escolha da liga. Uma rápida análise do diagrama de fases dos ferros nodulares com teores de C que os classificam como hipoeutéticos, mas que devido à presença de um percentual relativamente alto de Si se tornam hipereutéticos, mostra uma boa faixa de temperaturas entre a *T_{líquidus}* e a *T_{sólidus}*, portanto, o material é potencialmente suscetível ao controle de frações sólidas/líquidas durante a solidificação, o que o torna candidato à tecnologia de semi-sólidos.

3.1.2 Composição química

Para a determinação da composição química do material utilizado foi empregado espectrômetro de emissão óptica.

A Tabela 3.1 apresenta a composição química do ferro fundido nodular ou dúctil utilizado nos experimentos. As análises foram feitas no Laboratório da Sociedade Educacional de Santa Catarina (SOCIESC).

Tabela 3.1 Composição química (% em peso) do ferro fundido nodular ou dúctil utilizado nos experimentos.

C	Si	Mg	Mn	P	S	Fe
3,74	2,98	0,05	0,19	0,06	0,01	Balanço

A Tabela 3.2 apresenta a composição química do ferro fundido nodular ferrítico segundo a ASTM A536- 60-40-18, para comparação.

Tabela 3.2 Composição química (% em peso) do ferro fundido nodular ferrítico tipo ASTM A536-60-40-18, segundo a norma.

C	Si	Mg	Mn	P	S	Fe
3,5-4,6	<4,0	0,04-0,06	0,1-0,4	<0,08	0,03máx	Balanço

A comparação dos valores nas Tabelas 3.1 e 3.2 confirma a classificação do ferro nodular utilizado.

3.2 Técnicas experimentais para análise da tixohabilidade

A suscetibilidade de uma liga metálica à obtenção de pastas tixotrópicas e sua conformação no estado semi-sólido é caracterizada pela sua tixohabilidade.

Neste trabalho a tixohabilidade do ferro fundido ASTM A536 60-40-18 é investigada pela utilização de distintas técnicas: análise térmica diferencial (ATD ou DTA), calorimetria exploratória diferencial (CED ou DSC), construção de diagramas de fases específico para a composição do material utilizado, por meio de *Software* THERMOCALC®.

Estas técnicas fornecem informações sobre as transformações de fases que podem ocorrer no aquecimento do material para a produção de pastas tixotrópicas, em particular a sensibilidade, no estado pastoso, da fração líquida com o aumento da temperatura.

A análise da tixohabilidade do material estudado é ainda posteriormente completada pela efetiva produção de pastas tixotrópicas e análise das transformações de fases envolvidas.

3.2.1 Análise térmica diferencial (ATD)

Foram executadas análises térmicas diferenciais para estudo das transformações de fase no aquecimento e resfriamento do ferro nodular ferrítico estudado. Para tanto foi utilizado instrumento marca NETZSCH STA 409C. Foram utilizadas amostras de 189 mg com aquecimento em cadinhos de Al_2O_3 , na faixa de temperaturas de 20 a 1620°C , a uma taxa de $10^\circ\text{C} / \text{min}$, seguido de resfriamento a uma taxa de $10^\circ\text{C} / \text{min}$ até atingir 100°C . Durante o experimento foi inserido gás argônio a uma taxa de 50ml / min. Os resultados foram processados com auxílio de *software* dedicado ao equipamento. Foram efetuados 2 ciclos de aquecimento – resfriamento nas mesmas condições, para observação da repetibilidade dos resultados.

3.2.2 Calorimetria exploratória diferencial (CED)

A investigação das transformações de fase no aquecimento e resfriamento do ferro nodular ferrítico utilizado também foi feita através de ensaios térmicos via calorimetria exploratória diferencial. Para tal foi utilizado instrumento marca NETZSCH TASC 414/2, com pré-amplificador 1.220.5 com precisão de 0,05%, termopares tipo S (Pt10%RhPt) e sensor Pt 100.

Foram utilizadas amostras de 50 a 54 mg, aquecidas em cadinhos de Al_2O_3 , com taxas de aquecimento e resfriamento de 10 e $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Durante o experimento foi inserido gás argônio a uma taxa de 50ml / min. As amostras foram aquecidas e resfriadas na faixa de 100 a 1350°C .

Os resultados foram processados com auxílio de software dedicado ao equipamento. Foram efetuados 2 ciclos de aquecimento – resfriamento para cada taxa de fornecimento/retirada de calor.

3.2.3 Construção de diagrama de fases específico para o ferro fundido nodular ferrítico ASTM A536 60-40-18 utilizando *software* de simulação termodinâmica THERMOCALC®

Também para análise das transformações de fases no tratamento térmico para obtenção de pastas tixotrópicas do ferro fundido nodular ferrítico A536, foi gerado o diagrama de fases para a sua composição específica, utilizando o *software* de simulação termodinâmica THERMOCALC®. Como condições básicas foram definidas taxa de resfriamento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ e pressão constante de 1 bar. A faixa de temperaturas requeridas foi estipulada entre 600°C e 1600°C .

Como resultado foi obtido diagrama de fases em condições próximas do equilíbrio e, a partir dos dados obtidos, construída a curva de variação de frações sólida e líquida com a temperatura, na faixa de solidificação.

3.3 Técnicas Experimentais para obtenção de estruturas tixotrópicas

3.3.1 Técnicas utilizadas

Para obtenção de pastas tixotrópicas foi utilizada técnica de fusão parcial controlada (FPC) a partir do material no estado sólido, que consiste basicamente no aquecimento do material até uma temperatura situada no intervalo de solidificação e mantê-lo isotermicamente nesta temperatura por um determinado tempo. Foi utilizada como matéria-prima o material no estado recozido. Amostras foram preparadas e submetidas a diferentes temperaturas, superiores à *T_{sólido}* da liga.

No processo de fusão parcial, transformações de fases podem ocorrer no aquecimento até à temperatura de tratamento, sendo que sua complementação depende da cinética da reação e, portanto, da taxa de aquecimento imposta.

Na manutenção à temperatura de tratamento, deve ocorrer a globularização da fase primária em meio líquido (formado pela fusão de fases secundárias a partir da *T_{sólidas}*), originando a pasta tixotrópica.

A globularização de fases sólidas em meio líquido é um processo natural e espontâneo movido pela necessidade de redução de energias de superfície.

3.3.2 Preparação de amostras para tratamento de FPC

Para garantia de submissão ao mesmo regime térmico e para minimizar diferenças de peso, volume e geometria, todas as amostras submetidas a aquecimento para a obtenção de pastas tixotrópicas do ferro nodular estudado consistiram de pequenos cilindros com $10,50 \pm 0,1$ mm de diâmetro e $9,50 \pm 0,5$ mm de altura, usinadas em torno de controle numérico.

As amostras foram retiradas do núcleo da barra adquirida no mercado, buscando, com isto, uma região com composição química e microestrutura mais homogêneas. Em decorrência do processo de produção das barras por fundição contínua, a sua superfície apresenta grãos de menores dimensões que a região interna, dadas as mais elevadas taxas de resfriamento na superfície da barra.

3.3.3 Equipamentos utilizados para tratamentos de FPC

Devido à elevada temperatura de fusão da liga metálica utilizada no trabalho, foi utilizado forno especialmente desenvolvido para operar em altas temperaturas e adaptado com dispositivos que permitem a introdução de gases inertes durante todo o processo. O forno utilizado e equipamentos periféricos são apresentados na Figura 3.1.

Na Figura 3.2 é apresentado detalhe da câmara do forno.

As características técnicas e as especificações do forno estão descritas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Características técnicas do forno utilizado para tratamentos de FPC.

Modelo	Dimensões Internas (mm)	Capacidade (Litros)	Potência (Watts)	Tensão (Volts)
FE-1600/6/V	180x180x180	6,0	3000	220

O forno consiste de câmara tubular vertical de mulita, com base retrátil movida por sistema mecânico. A base é baixada para posicionamento do conjunto (amostra + termopar) e acionado verticalmente para cima fechando a câmara.

Para monitoramento e controle de temperaturas na amostra foi instalado, junto à mesma, um termopar tipo S (Pt-Pt 10% Rh), acoplado a um sistema de aquisição de dados e *software* para programação e simulação gráfica do processo do aquecimento. Na Figura 3.2 é indicado o posicionamento da amostra e termopar no interior da câmara do forno.

O forno é dotado de um sistema de controle de aquecimento com *software* dedicado que permite uma precisão de leitura de $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$. Todo o programa de aquecimento da amostra pode ser executado através do controlador, como indicado na Figura 3.1 (b). Neste trabalho a programação do aquecimento do forno foi executada através de *software* específico marca FLYER[®], modelo Flycon. O programa de aquecimento utilizado é indicado no item 3.3.4.

3.3.4 Procedimento experimental típico para obtenção de pasta tixotrópica

Primeiramente as amostras cilíndricas usinadas do ferro fundido nodular ASTM A536 60-40-18 foram limpadas com água e detergente neutro num aparelho ultra-sônico e posteriormente secadas. Cada amostra foi posicionada sobre a base refratária retrátil do forno, que foi então acionada para o interior da câmara de aquecimento. Uma vez fechada a câmara foi acionada a introdução de gás argônio para proteção da amostra; foi utilizada vazão de 50ml / min durante todo o processo.

A amostra foi aquecida a uma taxa de $5^{\circ}\text{C} / \text{min}$, da temperatura ambiente até 350°C , seguida de uma taxa de $10^{\circ}\text{C} / \text{min}$ de 350°C a 1000°C e novamente a uma taxa de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ de 1000°C até à temperatura de tratamento (T_{FPC}), segundo programação pré-estabelecida controlada pelo *software* empregado.

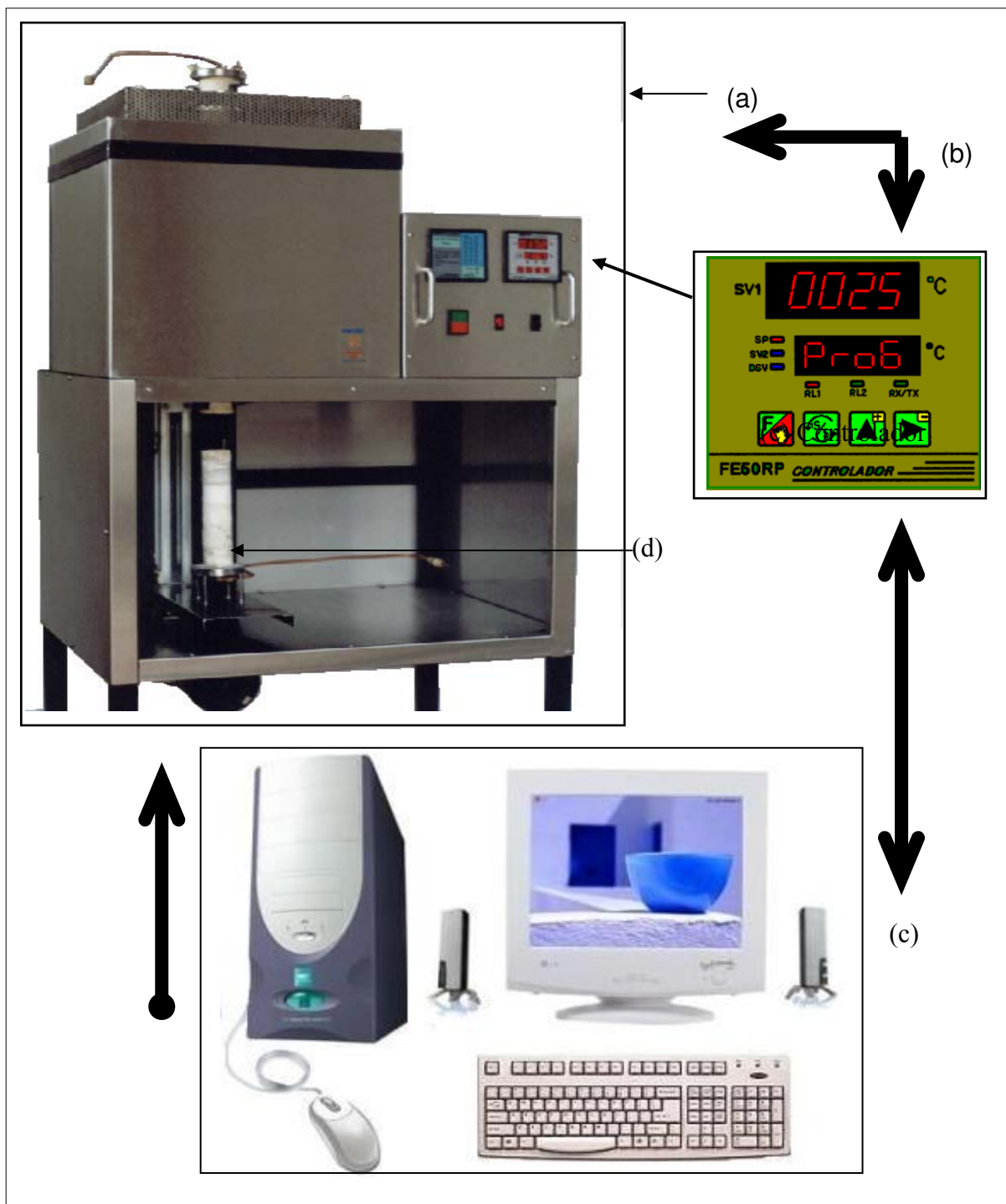


Figura 3.1. Equipamentos utilizados nos experimentos: (a) forno para altas temperaturas; (b) painel do controlador do forno; (c) sistema computacional auxiliar para aquisição de dados; (d) base refratária retrátil.

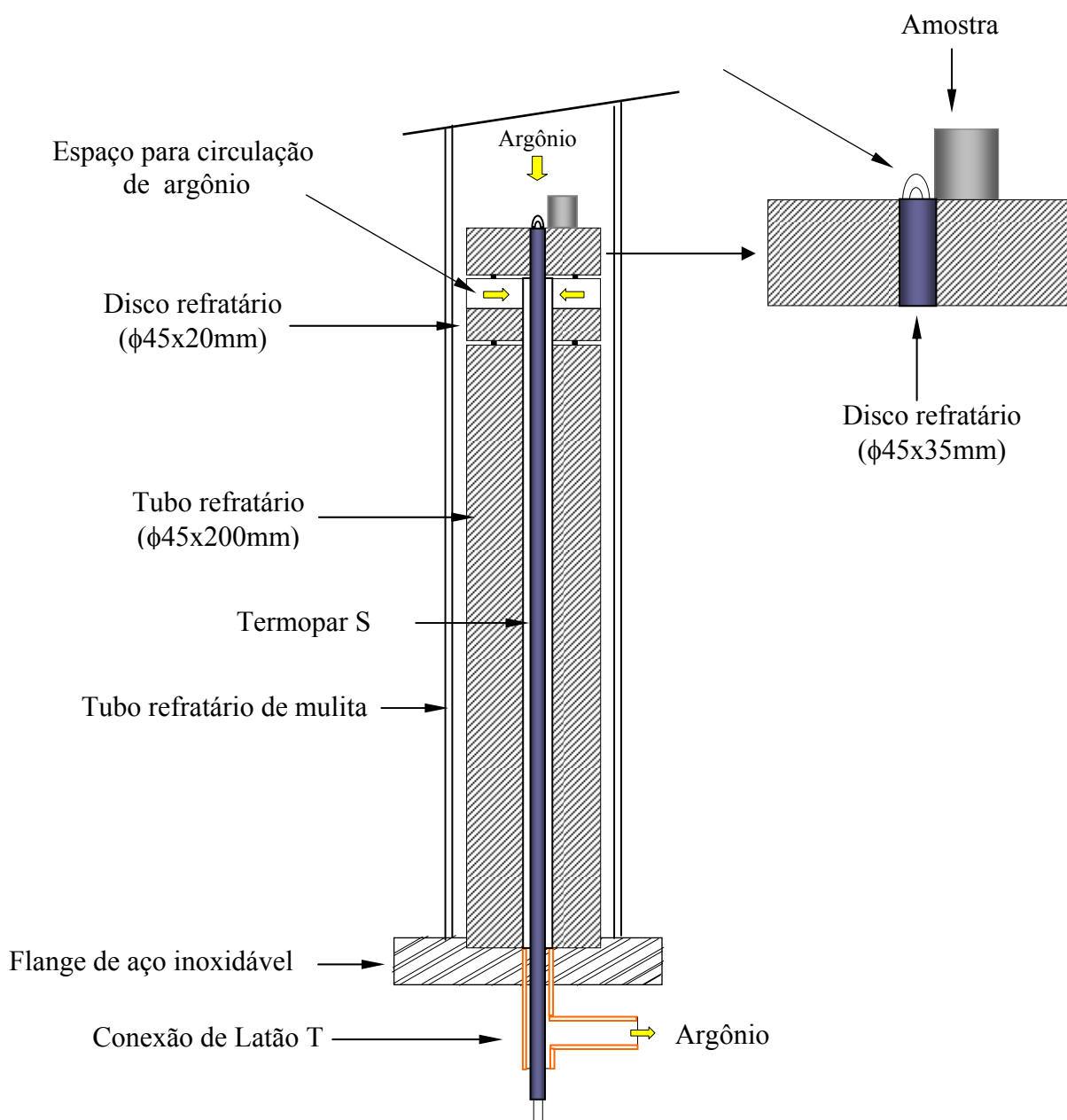


Figura 3.2. Desenho da base refratária retrátil da Figura 3.1(d), indicando posicionamento de termopar para controle de temperatura da amostra durante o tratamento térmico.

Uma vez atingida a temperatura de tratamento desejada (T_{FPC}) o material foi mantido isotermicamente por 30 minutos, findos os quais a base retrátil do forno foi abaixada e amostra resfriada em água fria.

3.3.5 Tratamentos para produção de pastas tixotrópicas - parâmetros variados

Nos tratamentos de FPC para produção de pastas tixotrópicas do ferro fundido estudado, foi variada a temperatura de tratamento térmico, mantendo-se constante a taxa de aquecimento e o tempo de permanência na temperatura de tratamento. Foi fixado o tempo de 30 minutos. Este tempo foi escolhido como sendo um valor intermediário entre os tempos utilizados por Bubenik (2003) em seus estudos de produção de pastas tixotrópicas de um aço inoxidável austenítico (60 minutos) e por Kapranos (1998), ao produzir pastas de um ferro fundido dúctil de composição 3,65%C e 2,75%Si (10 minutos).

Por um lado, Bubenik mostra que a cinética de transformação de fases em ligas ferrosas é lenta e por isso utiliza um tempo de permanência de 60 minutos para a obtenção de estruturas tixotrópicas do aço inoxidável AISI304. Por sua vez, Kapranos mostra que o tempo de permanência de 10 minutos em altas temperaturas já pode provocar razoável redução tanto no tamanho quanto na quantidade dos nódulos da grafita. No entanto, o curto tempo de permanência utilizado por Kapranos pode ser insuficiente para o equilíbrio das fases presentes nas temperaturas de tratamento.

Uma vez que os 60 minutos adotados por Bubenik poderiam afetar excessivamente tanto o tamanho como a quantidade dos nódulos de grafita e também as dimensões da fase globular pobre em C na pasta tixotrópica, optou-se neste trabalho pelo tempo intermediário de 30 minutos.

As temperaturas de trabalho foram definidas em função dos resultados obtidos na primeira parte do trabalho, qual seja a determinação da tixohabilidade do ferro fundido estudado, através de resultados de análises térmicas e diagrama de fases gerado por *software* de simulação de condições termodinâmicas.

Segundo as informações processadas, a reação eutética ocorre neste material numa pequena faixa de temperaturas de aproximadamente 27°C, entre cerca de 1140 e 1167°C. Nesta faixa, coexistem, portanto, líquido e sólido constituído de austenita e grafita. As temperaturas de trabalho para a obtenção de pastas tixotrópicas do ferro fundido estudado foram de 1140, 1153, 1157 e 1161°C, correspondentes às frações líquidas de 0; 0,39; 0,62 e 0,83, respectivamente.

3.4 Análise da microestrutura do material tixofundido

3.4.1 Preparação de amostras para metalografia – as amostras no estado original (recozido) e as submetidas a tratamentos térmicos para obtenção de pastas tixotrópicas foram embutidas a quente, lixadas por processo úmido em politrizes mecânicas de disco. Foram em seguida polidas também em politrizes mecânicas de disco adaptadas com suporte de feltro e submetidas à limpeza por ultra-som após o polimento.

Para o lixamento das amostras foram utilizadas lixas de papel abrasivo de SiC números 220, 400, 800 e 1200; tomou-se o cuidado da não utilização de lixas novas, para prevenir o arrancamento parcial ou total de nódulos de grafita. Para o polimento foi utilizado como abrasivo o óxido de alumínio (Al_2O_3) suspenso em água, com granulometria de 5,0 e 1,0 μm e em seguida pasta de diamante de granulometrias 1,0 e 0,5 μm , posteriormente as amostras foram lavadas com álcool e secadas com ar quente.

As amostras foram observadas sem ataque químico em microscópio óptico para avaliação dos nódulos de grafita. Para avaliação da microestrutura foi efetuado ataque químico com Nital 3%.

Para os ensaios executados no microscópio eletrônico de varredura (MEV) e no difratômetro de raios X, todas as amostras foram extraídas do seu embutimento, lavadas com água corrente, lixadas com lixas abrasivas 1200, polidas com alumina, limpadas com o auxílio de ultra-som durante dois minutos e em seguida polidas com pasta de diamante com granulometrias 1,0 e 0,5 μm , seguido de limpeza com o auxílio de ultra-som durante três minutos, finalmente lavadas com álcool e secadas com ar quente.

3.4.2 Observação e análise microestrutural

a) Para a observação da microestrutura, quantificação dos nódulos de grafita e medição de suas dimensões, foi utilizado um sistema de processamento e análise de imagens LEICA Q 500 MC conectado a um microscópio óptico Neophot 55. Foram coletadas fotos digitais nas condições original e tratadas termicamente nas diferentes temperaturas.

No caso da quantificação dos nódulos de grafita, para evitar a realização de uma quantidade excessiva de medidas, foi necessário determinar um número ideal de medições que produza resultados com um dado grau de confiabilidade e de repetibilidade; o critério adotado foi a aleatorização ou *randomização*, ou seja, as áreas nas quais foram executadas as medidas foram escolhidas de forma aleatória sobre as superfícies das amostras.

Foi estabelecido o grau de precisão da média (d), bem como o nível de confiança (NC), os quais neste trabalho foram $\pm 5\%$ e 95% respectivamente. O intervalo de confiança ($\delta = d \cdot \sqrt{n}$) também foi considerado para efeito de dispersão de dados.

O método estatístico utilizado é baseado na regra de Chauvenet, no teste t de Student e das médias (Zaro, 2001; Shimakura, 2002; Morcillo, 2004; Montgomery, 1991).

Com base nas condições estatísticas impostas, foi necessário efetuar a quantificação de nódulos sobre 11, 13, 14, 19 e 18 áreas diferentes em cada uma das amostras originais e amostras tratadas termicamente nas diferentes temperaturas, respectivamente para 1140, 1153, 1157 e 1161°C. Foram feitas medidas sobre 4 amostras de cada condição.

Para determinar as dimensões dos nódulos foi necessário efetuar as medidas sobre 5, 7, 9, 10 e 19 áreas diferentes em cada uma das amostras originais e amostras tratadas termicamente. Também foram feitas medidas sobre 4 amostras de cada condição.

b) A determinação da composição química das fases presentes nas amostras tratadas em várias temperaturas foi executada utilizando microscópio eletrônico de varredura (MEV) Jeol, operando com uma tensão de 20KV, conectado a micro-analisador Electron Probe Microanalyzer de espectro de energia dispersiva (EDS).

c) Para identificar as fases presentes nas amostras no seu estado original e após tratamento às diferentes temperaturas, utilizou-se difratômetro de radiação convencional com alvo de cobre ($\text{CuK}\alpha = 1,54187\text{\AA}$) e difração monocromática de raios X.

Estes ensaios foram efetuados no Instituto de Física / UNICAMP.

3.5 Quadro geral dos experimentos realizados

Para maior clareza dos procedimentos experimentais efetuados, o diagrama da Figura 3.3. apresenta todas as etapas e condições dos testes conduzidos.

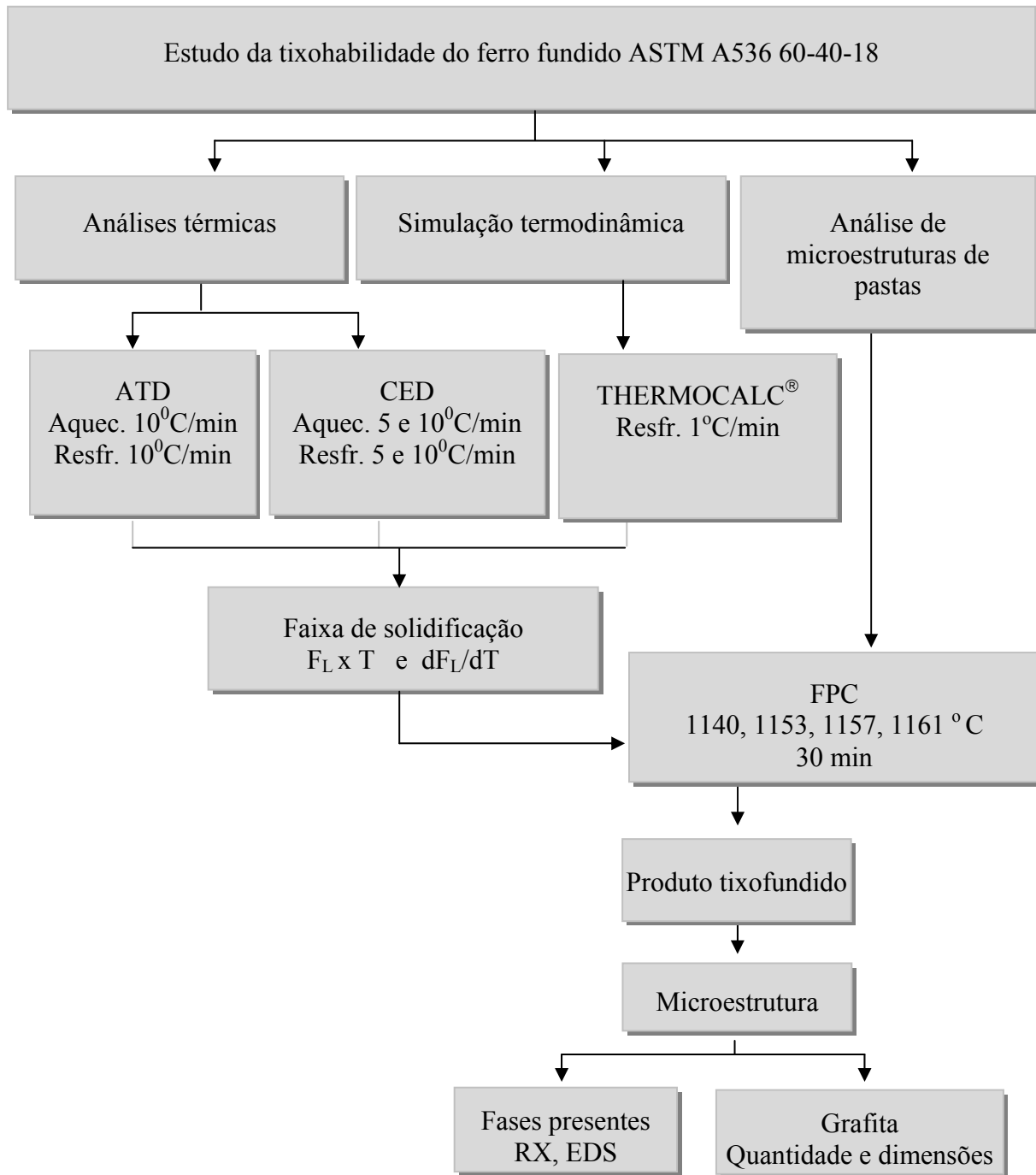


Figura 3.3. Diagrama representativo de todas as etapas e condições dos testes conduzidos.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Este trabalho investiga a tixohabilidade do ferro fundido nodular ferrítico do tipo ASTM A536-60-40-18. Para tanto, foram analisados o comportamento do material em aquecimento e em resfriamento desde a fase sólida ou líquida, respectivamente, através de testes de análise térmica diferencial (ATD) e calorimetria exploratória diferencial (CED); feitas simulações das transformações de fases utilizando o *software* apropriado para cálculos termodinâmicos THERMOCALC® e ainda feita a análise de microestruturas obtidas por tratamentos térmicos de fusão parcial controlada para a obtenção de pastas tixotrópicas.

Os resultados são apresentados a seguir.

4.1 Resultados da análise térmica diferencial do ferro fundido ASTM A536 60-40-18

A Figura 4.1. apresenta resultados gerais de análise térmica diferencial do ferro fundido ASTM A536 60-40-18: a variação do sinal elétrico/massa do material ensaiado, com o tempo de ensaio, em dois ensaios de aquecimento (curvas **(a1)** e **(a2)**) e em dois ensaios de resfriamento (curvas **(r1)** e **(r2)**). Neste caso o sinal elétrico é associado à diferença de temperaturas entre o material ensaiado e uma amostra de referência. Foram omitidos nos gráficos, dados relativos a temperaturas inferiores a 400°C e superiores a 1500°C, uma vez que não são previstas transformações de fases de interesse aquém e além destes limites, respectivamente.

Pode-se se observar as seguintes inflexões nas curvas de aquecimento: pontos A_{al}^{10} – após 84 min de ensaio, B_{al}^{10} – após 116 min de ensaio e C_{al}^{10} – após 136 min de ensaio, nas curvas

relativas ao primeiro ensaio e pontos A^{10}_{a2} – após 334 min de ensaio, B^{10}_{a2} – após 365 min de ensaio e C^{10}_{a2} – após 385 min de ensaio, no segundo ensaio.

Nas curvas de resfriamento são detectadas as seguintes inflexões: pontos C^{10}_{r1} – após 181 min de ensaio, B^{10}_{r1} – após 195 min de ensaio e A^{10}_{r1} – após 235 min de ensaio, no primeiro ensaio, e pontos C^{10}_{r2} – após 426 min de ensaio, B^{10}_{r2} – após 448 min de ensaio e A^{10}_{r2} – após 480 min de ensaio, no segundo ensaio.

Há, portanto, três inflexões principais e comuns a todos os ensaios. Pode-se observar, num ciclo de aquecimento/resfriamento, que a concordância dos picos não é absolutamente precisa, quando comparadas as curvas de aquecimento com as de resfriamento. A influência do contato térmico entre a amostra e o cadinho que o contém durante o ensaio tem sido considerada relevante em técnica sensível como é o caso da análise térmica diferencial. Este contato térmico é distinto durante aquecimento, quando o material se encontra ainda no estado sólido, e no resfriamento, tomado a partir do metal no estado líquido. Quando comparadas as curvas obtidas nos distintos ensaios somente de aquecimento ou somente de resfriamento, também pode ser observada alguma variação da posição dos picos.

A Figura 4.2. apresenta as curvas da variação do sinal elétrico/massa do material ensaiado, com a temperatura, para todos os ensaios efetuados.

Na curva relativa ao primeiro aquecimento (**a1**) pode-se observar uma pequena inflexão (ponto A^{10}_{a1}) a cerca de 840°C, uma segunda de maior energia, B^{10}_{a1} , a cerca de 1170°C e a terceira inflexão, ponto C^{10}_{a1} , também envolvendo reduzida energia, a cerca de 1370°C. As mesmas inflexões ocorrem, no segundo aquecimento (curva **a2**), a temperaturas em torno de 850°C, 1170°C e 1360°C, respectivamente.

Na curva relativa do primeiro resfriamento (**r1**), pode-se observar a primeira transformação (inflexão C^{10}_{r1}) em torno de 1270°C, enquanto a segunda (ponto B^{10}_{r1}) ocorre a cerca de 1130°C, e uma última transformação (ponto A^{10}_{r1}) em torno de 730°C. No segundo ensaio (curva **r2**), estas inflexões ocorrem a temperaturas em torno de 1330°C, 1120°C, e 740°C respectivamente.

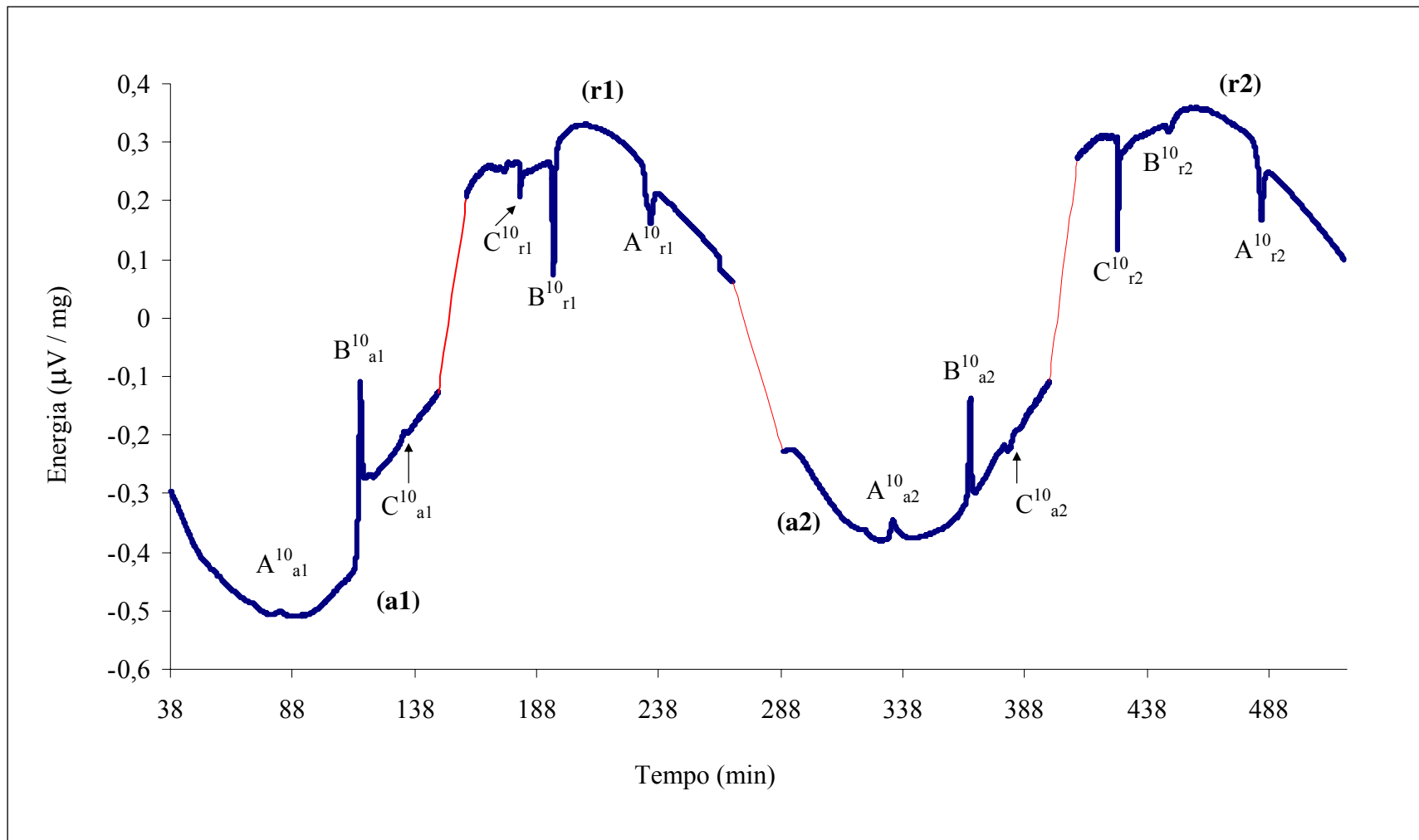


Figura 4.1. Curvas de análise térmica diferencial do ferro nodular ASTM A536 60-40-18, aquecido e resfriado a uma taxa de 10⁰C /min: **(a1)** e **(r1)** primeiros aquecimento e resfriamento, respectivamente; **(a2)** e **(r2)** segundos aquecimento e resfriamento, respectivamente (μV/mg) vs t (min).

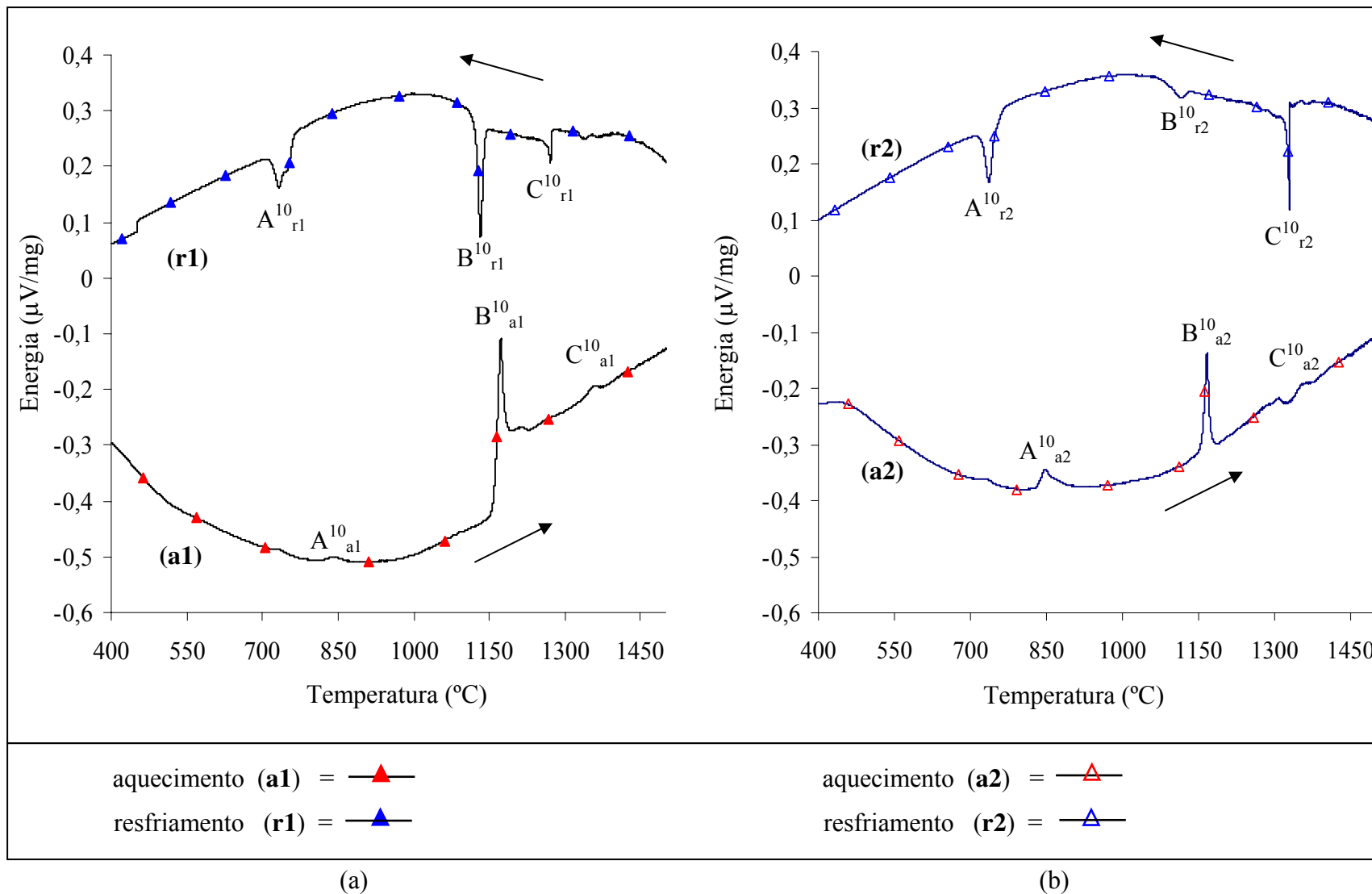


Figura 4.2. Variação do sinal elétrico/massa do material vs T em ensaios de análise térmica diferencial do ferro fundido ASTM A536 60-40-18. Taxa de aquecimento e resfriamento: $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. (a) primeiro ciclo; (b) segundo ciclo aquecimento/resfriamento.

As inflexões B e C se apresentam associadas, na maioria das curvas, sendo difícil a discretização do final de uma transformação e início da próxima. Assim, por exemplo, na Figura 4.3, onde são apresentados com maior detalhe os picos mencionados (no caso, relativos ao ensaio $r1$), pode-se observar que ao final da primeira inflexão a curva não volta ao nível original de energia ou linha base da curva, indicando outra transformação em curso, seguida da primeira; portanto, a temperatura de início da segunda transformação coincide com a de final da primeira transformação.

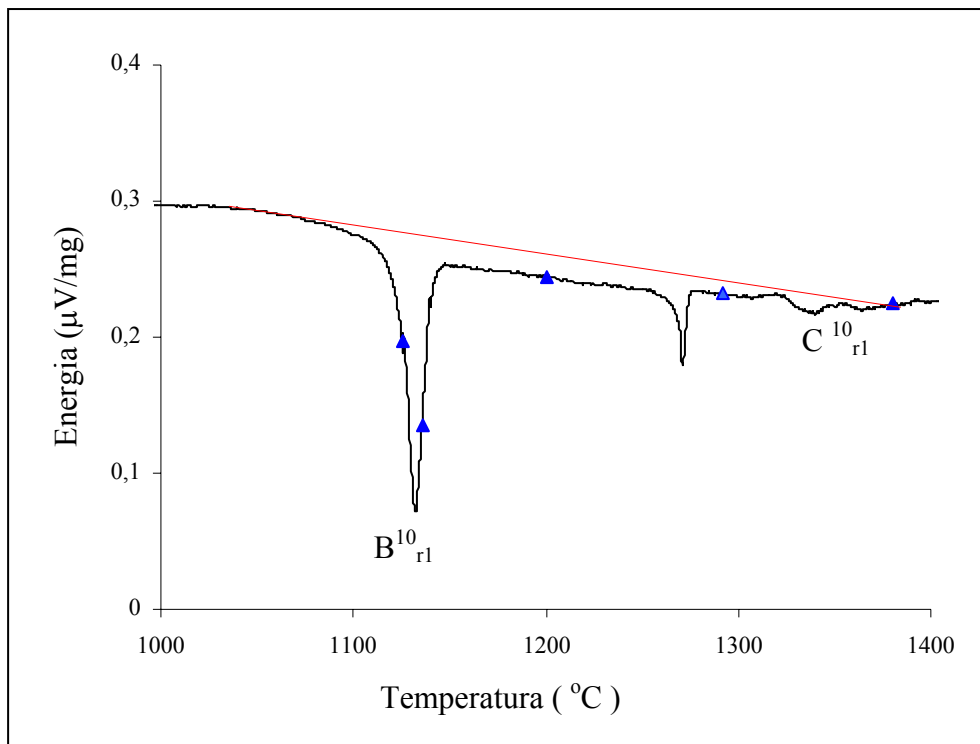


Figura 4.3. Detalhe das inflexões a elevadas temperaturas, obtidas em ensaios de análise térmica diferencial do ferro fundido ASTM A536 60-40-18 (ensaio de resfriamento, taxa de 10°C/min).

Este é o caso, por exemplo, de campos sucessivos de transformações de fases em aços ferramenta, conforme resultados de Omar (2004) e apresentados, para ilustração, na Figura 4.4. Segundo o autor, os picos 1, 2 e 3 sucessivos observados se referem aos campos $L+\gamma+K$, $\alpha+\gamma+K+L$, $L+\alpha+\gamma$ e $\alpha+L$ respectivamente, de acordo com o diagrama parcial de fases mostrado também na mesma figura. No caso do ferro fundido ASTM A536 60-40-18 estudado, as transformações de fases correspondentes às inflexões serão discutidas mais a frente neste mesmo item.

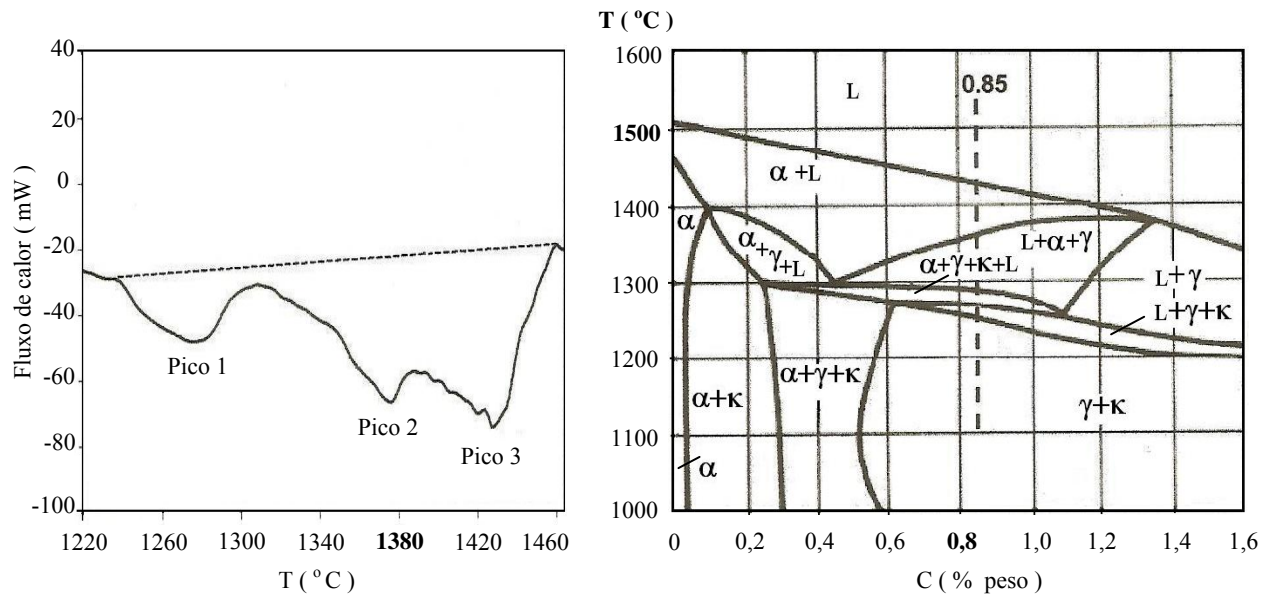


Figura 4.4. Resultados de análise térmica do aço ferramenta M2 e respectivo diagrama de fases, por Omar (2004).

Para uma melhor avaliação e determinação das temperaturas de início e final das transformações detectadas, os picos observados foram detalhados e obtidos os valores das temperaturas envolvidas, utilizando o método das tangentes às curvas-base no início e final das inflexões. Os resultados gerais obtidos para todos os ensaios são apresentados na Tabela 4.1.

Pode-se observar, de uma maneira geral, uma boa concordância dos valores de temperaturas de transformação obtidos em ensaios de mesmo tipo de ciclo, quer nos aquecimentos, quer nos resfriamentos. No entanto, os valores para uma determinada transformação diferem de maneira mais sensível quando comparados ciclos de tipos distintos, isto é, resultados obtidos em aquecimento são distintos de resultados obtidos em resfriamento.

A Figura 4.5 apresenta, para uma melhor visualização, a sobreposição das curvas de aquecimento ou resfriamento obtidas nos dois ensaios de cada tipo. Pode-se observar a repetibilidade dos ensaios: para um mesmo tipo de ciclo a posição das inflexões são concordantes. Nestes casos, as temperaturas das transformações diferem da ordem de apenas 0,2 a 4% entre um ensaio e outro. No entanto, quando comparados os valores obtidos para tipos de

ciclos distintos, diferenças da ordem de 4 a 14% podem ser observadas, com menores valores de temperaturas em ciclos de resfriamento, conforme dados apresentados na Tabela 4.2.

A influência do tipo de ciclo (aquecimento ou resfriamento) foi também observada por Chen (2002) e Bührig-Polaczek (2004); em seus trabalhos constata-se que no aquecimento as temperaturas de transformações tendem a ser superiores às observadas para as obtidas em ciclos de resfriamento.

Tabela 4.1 – Valores de temperaturas de início (Ti) e final (Tf) das transformações detectadas nos ensaios de análise térmica diferencial do ferro fundido ASTM A536 60-40-18. Ensaios de aquecimento e resfriamento com taxa de 10°C/min.

Tipo de ensaio	Identificação da inflexão	Ti (°C)	Valor médio de Ti (°C)	Tf (°C)	Valor médio de Tf (°C)	ΔT (°C)	Valor médio de ΔT (°C)
aquecimento	A ¹⁰ _{a1}	817	822	867	868	50	46
	A ¹⁰ _{a2}	828		870		42	
	B ¹⁰ _{a1}	1159	1158	1183	1178	24	20
	B ¹⁰ _{a2}	1157		1173		16	
	C ¹⁰ _{a1}	1183	1178	1377	1375	39	197
	C ¹⁰ _{a2}	1173		1373		38	
resfriamento	A ¹⁰ _{r1}	759	755	715	718	44	36
	A ¹⁰ _{r2}	751		722		29	
	B ¹⁰ _{r1}	1142	1137	1120	1100	22	37
	B ¹⁰ _{r2}	1133		1080		53	
	C ¹⁰ _{r1}	1275	1302	1142	1137	11	165
	C ¹⁰ _{r2}	1330		1133		8	

Os resultados médios gerais para cada tipo de inflexão são re-apresentadas na Tabela 4.2, com indicação da faixa de transformação, sugestão da provável transformação correspondente e das fases presentes. Tomando como referência o diagrama de fases do sistema Fe-C (estável) apresentado na Figura 2.9, pode-se sugerir as transformações detectadas no ferro fundido analisado.

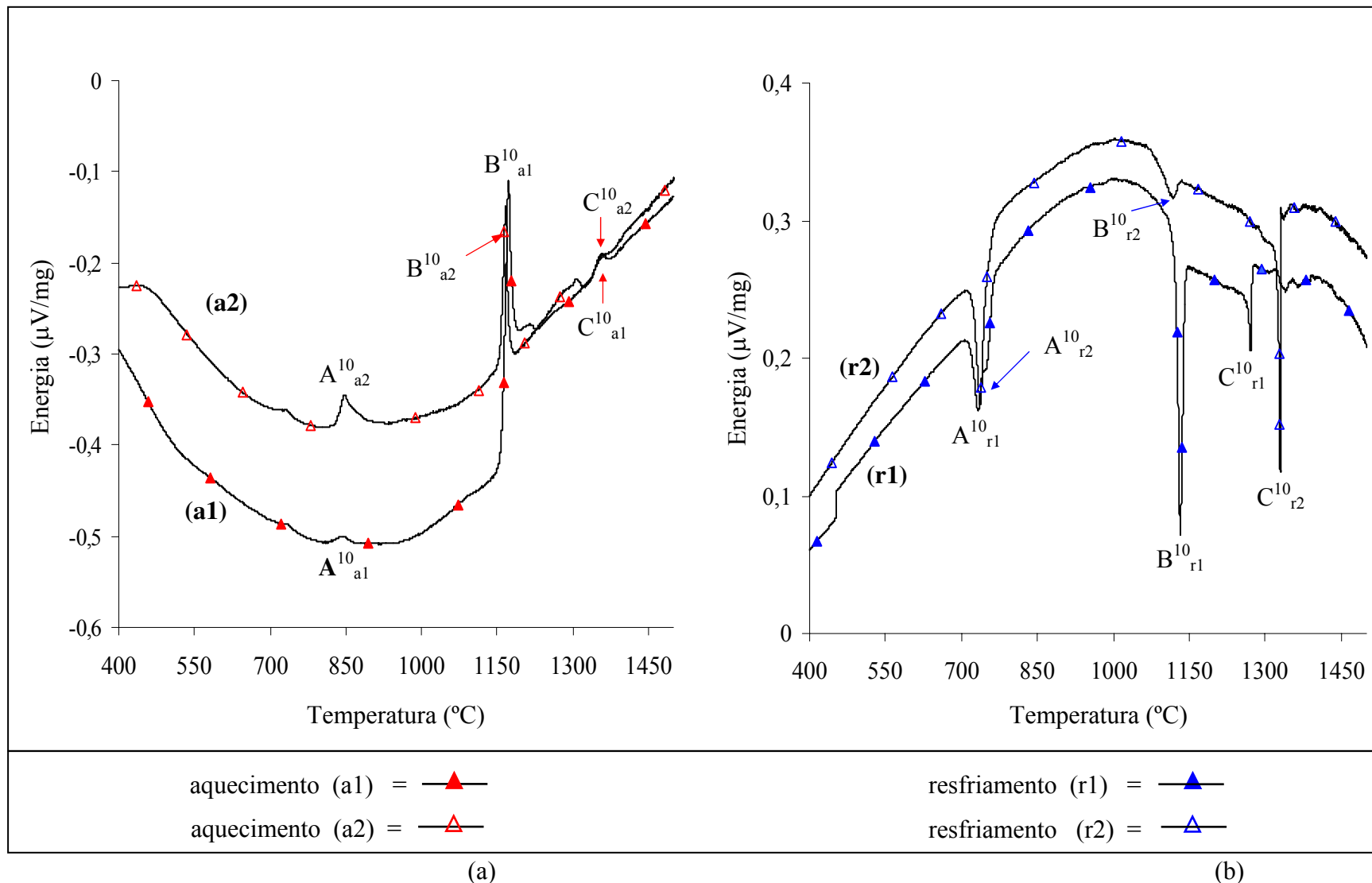


Figura 4.5. Variação do sinal elétrico/massa do material vs T em ensaios de análise térmica diferencial, do ferro fundido ASTM A536 60-40-18: (a) ensaios de aquecimento (a1 e a2); (b) ensaios de resfriamento (r1 e r2). Taxas aquecimento/resfriamento: 10°C/min .

Tabela 4.2. Faixas de transformações obtidas por análise térmica diferencial, para o ferro fundido ASTM A356 60-40-18, e sugestões de fases presentes.

Tipo de ensaio	Faixa de temperaturas de transformação (°C)	Provável transformação	Fases presentes
aquecimento	822 - 868	$\alpha + G \rightarrow \gamma$ (eutetóide)	$G + \alpha + \gamma$
	1158 - 1178	$G + \gamma \rightarrow L$ (fusão do eutético)	$G + \gamma + L$
	1178 - 1375	$G \rightarrow L$ (dissolução de G)	$G + L$
resfriamento	1302 - 1137	$L \rightarrow G$ (formação G)	$G + L$
	1137 - 1100	$L \rightarrow G + \gamma$ (eutética)	$G + \gamma + L$
	755 - 718	$\gamma \rightarrow G + \alpha$ (eutetóide)	$G + \gamma + \alpha$

Digramas de fases de ligas Fe-C-Si disponíveis na literatura mostram o deslocamento da composição eutética para menores teores de C com o aumento do teor de Si, conforme discutido no Capítulo 2, item 2.4.2. Para ao ferro fundido em estudo, contendo 3,74%C e 2,98%Si, é de se prever uma composição eutética menor que 3,5%C, conforme diagrama da Figura 2.9. Portanto, o ferro fundido ASTM A536 60-40-18 pode ser caracterizado como hipereutético, apresentando como fase primária a grafita, formada diretamente a partir do líquido no resfriamento. Não são previstos outros tipos de transformações além das reações eutética e eutetóide.

A análise dos resultados de análise térmica diferencial mostra uma inflexão bem definida e isolada, ocorrendo em temperaturas da ordem de 800°C, provavelmente indicativa, portanto, da reação eutetóide, com a transformação, no resfriamento, da fase primária austenita no eutetóide grafita + ferrita α . Esta transformação ocorre em um intervalo de temperaturas da ordem de 36 a

46°C, dado o elevado teor de Si da liga, que influencia fortemente o fenômeno de difusão do C da austenita para a nova fase em formação – grafita. No aquecimento a reação inversa ocorre, isto é, a fase eutetóide grafita + ferrita α se transforma em austenita.

O conjunto formado pelas segunda e terceira inflexões, ocorrendo a mais elevadas temperaturas, provavelmente se refere à faixa de solidificação da liga, esta sendo constituída de dois campos distinguíveis e sucessivos: uma faixa ampla, da ordem de 165-197°C, onde, no resfriamento, há formação de grafita como fase primária a partir de líquido (entre 1302 – 1137°C) ou, no aquecimento, há dissolução da grafita no líquido (entre 1178 - 1375°C); e uma faixa mais restrita, da ordem de 20-37°C, onde a transformação eutética ocorre, havendo formação de grafita eutética e austenita a partir de líquido com composição eutética, no resfriamento; ou fusão da fase eutética, no aquecimento.

No conjunto de picos associados, a intensidade da inflexão à menor temperatura é, em geral, maior do que a intensidade da inflexão à maior temperatura (picos B em geral mais acentuados que picos C nas curvas apresentadas), indicando maior energia envolvida na transformação eutética do que na formação da grafita a partir do estado líquido. Levando em conta a composição da liga, o teor de grafita primária à temperatura eutética é da ordem de 0,5% e, portanto, 99,5% do sistema é constituído de líquido a ser transformado na reação eutética, o que explica a maior quantidade de energia envolvida nesta transformação, refletida na maior intensidade dos picos do tipo B observados.

As curvas de todos os ensaios efetuados não apresentaram outras inflexões além das comentadas, indicando a ausência de outras transformações relevantes.

Os dados obtidos permitem, portanto, assumir as temperaturas das principais transformações necessárias ao processamento no estado semi-sólido, quais sejam, as temperaturas *liquidus* e *solidus* do ferro fundido em estudo, as quais são apresentadas na Tabela 4.3, onde também é apresentado o intervalo de solidificação da fase eutética. Pode-se observar, como comentado, a estreita faixa de solidificação da fase eutética, quando comparada com a faixa total de coexistência de líquido e sólido.

Tabela 4.3. Valores das principais temperaturas de transformação envolvidas na solidificação do ferro nodular ASTM A536 60-40-18, obtidas por análise térmica diferencial.

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Ensaio de aquecimento	Ensaio de resfriamento
T_{solidus}	1158	1100
$T_{\text{eutética}}$	1178	1137
T_{liquidus}	1375	1302
Intervalo de Solidificação do Eutético ($^{\circ}\text{C}$)	20	37
Intervalo de Solidificação Total ($^{\circ}\text{C}$)	217	202

$T_{\text{eutética}}$: temperatura de início de formação da fase eutética, no resfriamento; e de final de fusão da fase eutética, no aquecimento.

A determinação de temperaturas *solidus* e *liquidus*, para a definição de parâmetros de tixoprocessamento tem se caracterizado como uma dificuldade para o processo, uma vez que diferentes tipos de ensaios ou de simulações podem levar a resultados bastante distintos. Por exemplo, Meyer (1998), apresenta resultados de temperaturas *solidus* e *liquidus* para o aço ferramenta do tipo M2, variando de 1220 a 1260 $^{\circ}\text{C}$ ou 1418 a 1435 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente, quando determinadas por distintas técnicas, conforme mostrado na Tabela 4.4. Também para ligas de alumínio, o autor obtém intervalos de solidificação variando de 50 a 110 $^{\circ}\text{C}$, no caso da liga AA357, utilizando os mesmos tipos de ensaios.

Tabela 4.4. Temperaturas e intervalos de solidificação do aço M2, obtidos por diferentes técnicas (Meyer, 1998).

Tipo de ensaio / (taxa de aquecimento /resfriamento)	T_{S} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{L} ($^{\circ}\text{C}$)	Intervalo de Solidificação ($^{\circ}\text{C}$)
Resfriamento em forno comum, 10 $^{\circ}\text{C}$ /min	1260	1435	175
ATD, 10 $^{\circ}\text{C}$ /min - Aquecimento	1225	1427	202
ATD, 1 $^{\circ}\text{C}$ /min (próximo equilíbrio) - Aquecimento	1243	1436	193
Condições de equilíbrio	1220	1418	198

As discrepâncias nos valores das temperaturas de início e final de solidificação podem dificultar a definição de parâmetros de tixoprocessamento bem como o seu controle, principalmente em ligas onde a fração líquida varia fortemente com a temperatura. Assim, buscando uma melhor definição das temperaturas *solidus*, *liquidus* e *eutética* do ferro fundido estudado, foram também utilizadas técnicas de calorimetria exploratória diferencial e simulação termodinâmica.

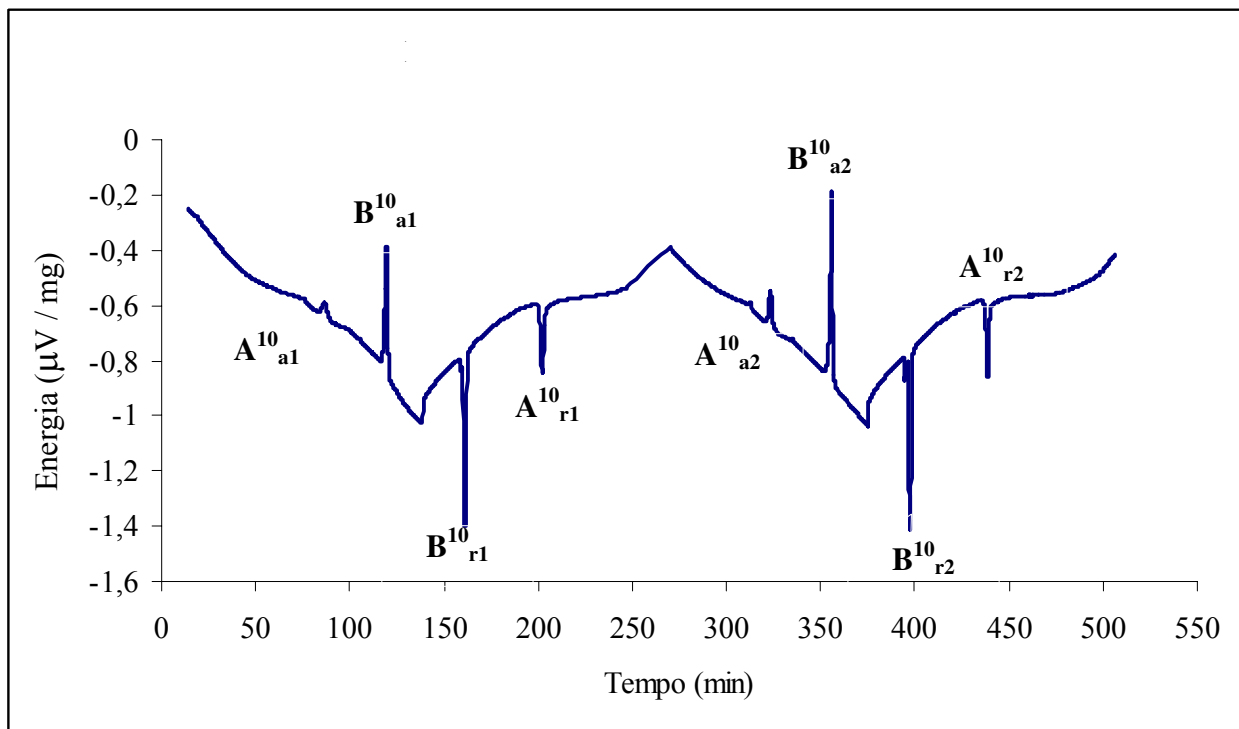
4.2 Resultados da análise térmica por calorimetria exploratória diferencial do ferro fundido ASTM A536 60-40-18

A calorimetria exploratória diferencial (CED) se diferencia da análise térmica diferencial (DTA): enquanto a primeira técnica é baseada no fluxo de calor ou entalpia, ou seja, é mensurada a energia necessária para manter as temperaturas da amostra em teste (T) e a de uma referência (R) aproximadamente iguais, ou seja, $\Delta T = T_T - T_R$ tendendo a zero, quando as duas amostras são submetidas a um mesmo programa de aquecimento/resfriamento; na segunda técnica é mensurada simplesmente a diferença de temperaturas entre as amostras teste e a de referência, quando submetidas ao mesmo ciclo de aquecimento ou resfriamento (Nícua, 2002 e Bhadeshia, 2002). A utilização dos dois tipos de ensaios pode fornecer resultados complementares, que levam a uma melhor análise das transformações que ocorrem em um determinado sistema em função da temperatura.

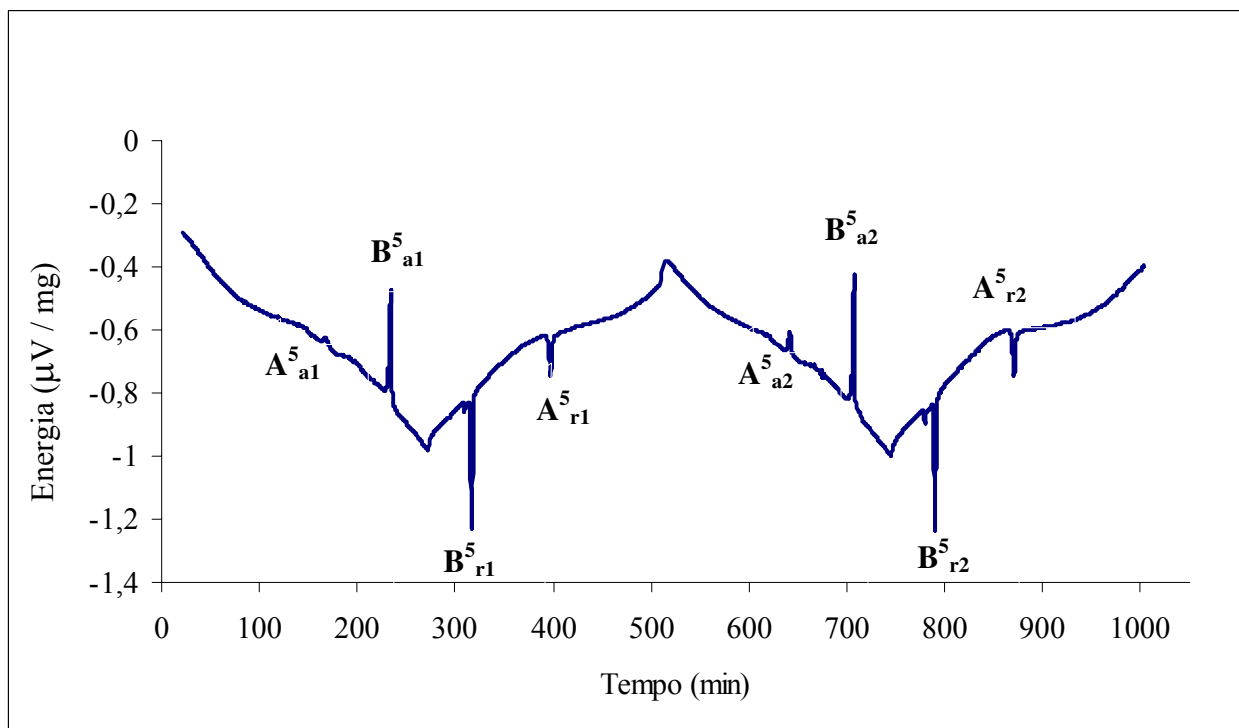
4.2.1 Resultados gerais de transformações em função do tempo

Os resultados das análises térmicas por calorimetria exploratória diferencial do ferro nodular estudado são apresentados, de maneira geral, na Figura 4.6, que mostra a variação do sinal elétrico/massa do material com o tempo de ensaio, para todas as condições utilizadas.

Pode-se observar, em todas as curvas, duas inflexões principais; as curvas são bastante semelhantes entre si, quando comparados o primeiro e o segundo ensaios a uma mesma taxa de resfriamento/aquecimento, para qualquer das duas taxas empregadas, garantindo a confiabilidade dos resultados.



(a)



(b)

Figura 4.6. Variação do sinal elétrico/massa com o tempo de ensaio de calorimetria exploratória diferencial, do ferro fundido ASTM A536 60-40-18. Taxas de aquecimento ou resfriamento: (a) $10^\circ\text{C}/\text{min}$; (b) $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Também há notável semelhança entre as curvas de resfriamento e aquecimento para um mesmo ensaio e mesma taxa de variação de temperaturas; isto é, duas importantes deflexões são obtidas tanto no resfriamento quanto no aquecimento.

Para análise das temperaturas de transformações, dos resultados foram construídos gráficos relacionando a variação do sinal elétrico com a temperatura; os quais são apresentados nas figuras que se seguem.

4.2.2 Identificação de temperaturas e natureza de transformações

4.2.2.1 Ensaios de aquecimento e resfriamento com taxas de 10°C/min

A Figura 4.7 apresenta os gráficos da variação do sinal elétrico/massa do material, com a temperatura, para todos os ensaios efetuados utilizando taxa de variação temperatura de 10°C/min. Pode-se observar claramente apenas duas importantes transformações de fases, ocorrendo tanto nos ensaios de aquecimento quanto de resfriamento. Pode-se comprovar a repetibilidade dos resultados em ambos os tipos de experimentos: as curvas obtidas no resfriamento relativas ao primeiro ensaio são semelhantes às obtidas no segundo ensaio, o mesmo ocorrendo quando comparadas às curvas obtidas nos primeiro e segundo ensaios de aquecimento.

Quando comparadas curvas obtidas em ensaios de aquecimento com curvas obtidas em ensaios de resfriamento pode-se notar um certo deslocamento dos picos para valores mais elevados de temperaturas, no caso de ensaios envolvendo aquecimento, de maneira semelhante à já observada nos ensaios de análise térmica diferencial discutidos em item anterior.

Pode-se ainda observar que a variação de energia envolvida na transformação que ocorre à maior temperatura (entre 1100 e 1200°C) é superior à envolvida na transformação que ocorre à menor temperatura (entre 700 a 850°C), indicando provavelmente a formação de fase líquida no primeiro caso.

As inflexões a elevadas temperaturas (picos do tipo B) se apresentam bem discretizadas, não sendo possível identificar picos duplos como os obtidos nos ensaios de análise térmica diferencial, como pode ser observado na Figura 4.8, onde são mostradas com mais detalhes estas inflexões.

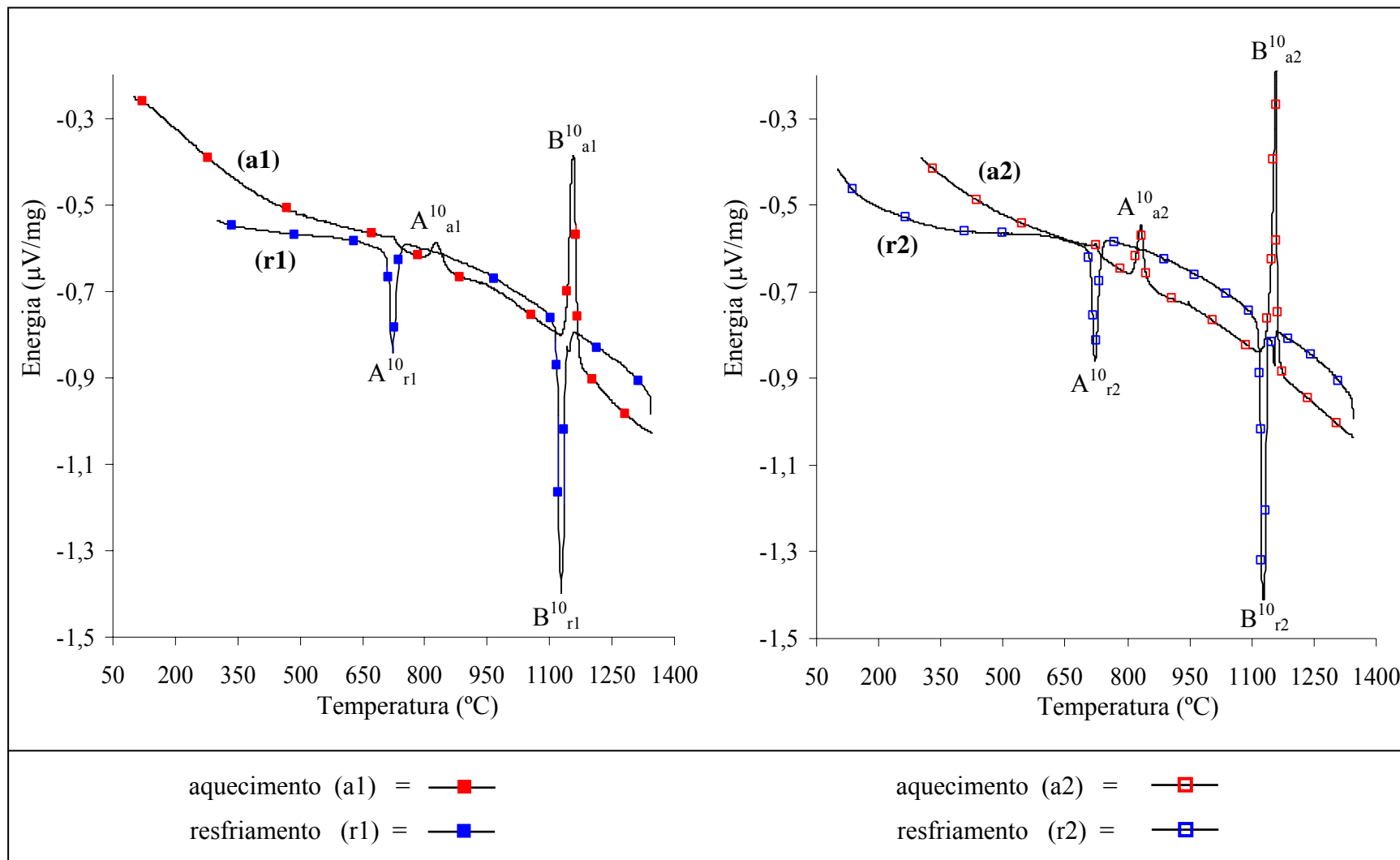
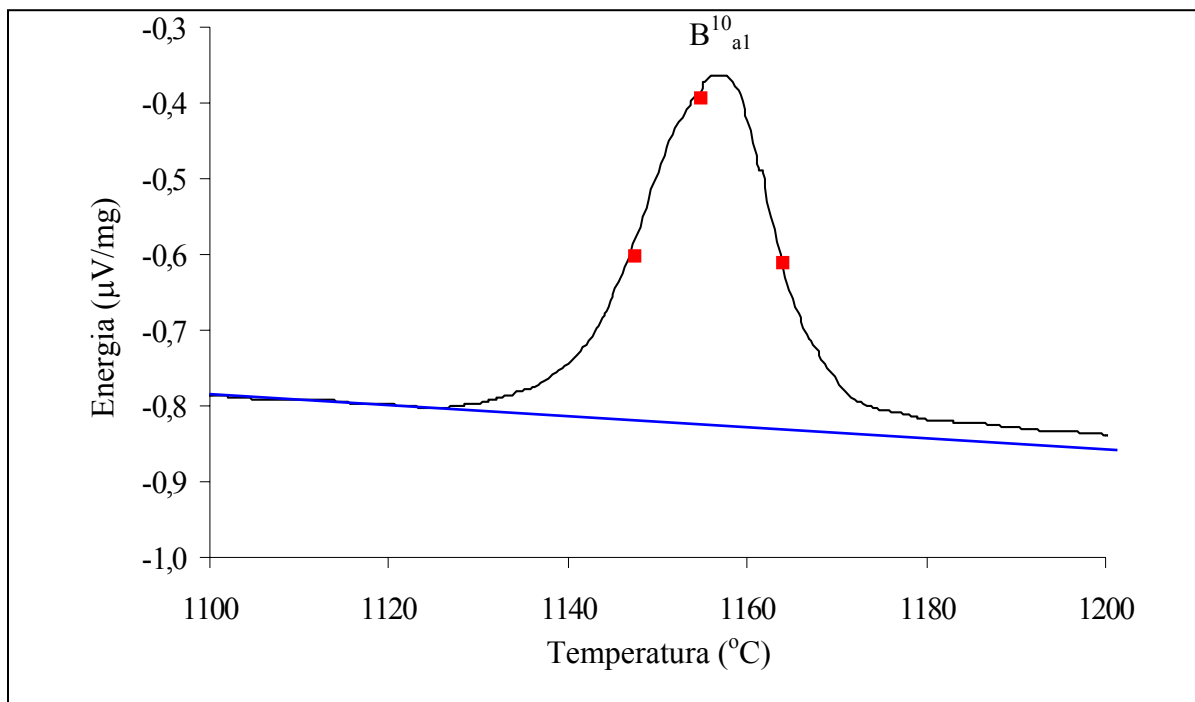
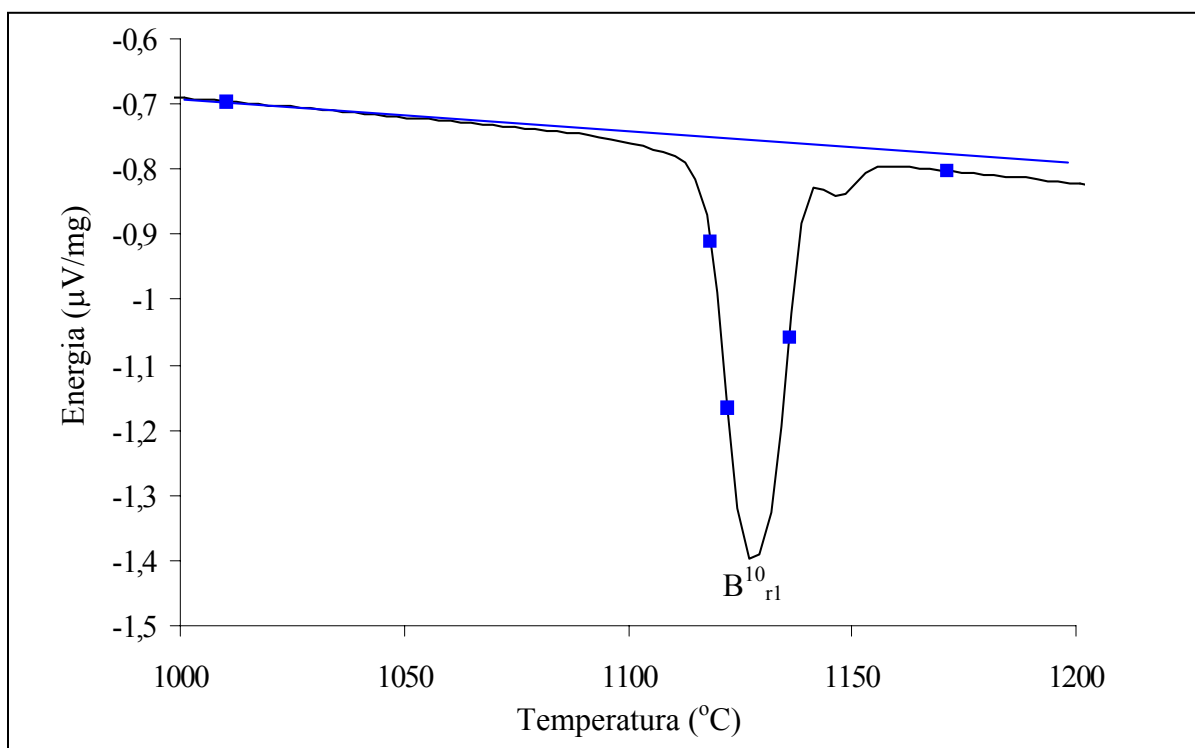


Figura 4.7. Variação do sinal elétrico/massa do material vs T em ensaios de calorimetria exploratória diferencial do ferro fundido ASTM A536 60-40-18. Taxas de aquecimento e resfriamento de 10°C/min.



(a)



(b)

Figura 4.8. Detalhe de inflexões a elevadas temperaturas, obtidas em ensaios de calorimetria exploratória diferencial do ferro fundido ASTM A536 60-40-18: (a) ensaio de aquecimento; (b) ensaio de resfriamento. Taxa de 10°C/min .

Deve-se observar que as faixas de temperaturas de ensaio foram distintas para os testes de ATD e CED, este último com limite superior de temperaturas em torno de 1350°C, temperatura inferior, portanto, ao limite de 1450°C empregado nos testes de ATD. Sendo assim, é possível que não tenha sido detectada a segunda parte, de menor energia, da inflexão complexa observada em torno de 1300-1360°C nos ensaios de ATD, e atribuída à *Tliquidus*.

Os valores de início (Ti) e final de transformação (Tf), referentes a cada inflexão observada nas curvas, foram obtidos pela técnica das tangentes, e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5. Valores de temperaturas de início e final de transformações detectadas nos ensaios de calorimetria exploratória diferencial do ferro fundido ASTM 536 60-40-18. Ensaio feito por aquecimento e resfriamento com taxa de 10°C/min.

Tipo de ensaio	Identificação da inflexão	Ti (°C)	Valor médio de Ti (°C)	Tf (°C)	Valor médio de Tf (°C)	Valor médio de ΔT (°C)
aquecimento	A ¹⁰ _{a1}	803	808	855	851	43
	A ¹⁰ _{a2}	813		847		
	B ¹⁰ _{a1}	1140	1140	1168	1165	25
	B ¹⁰ _{a2}	1140		1163		
resfriamento	A ¹⁰ _{r1}	740	740	710	709	31
	A ¹⁰ _{r2}	740		709		
	B ¹⁰ _{r1}	1140	1138	1116	1117	21
	B ¹⁰ _{r2}	1137		1118		

Pode-se observar de maneira geral uma boa repetibilidade de resultados, quando comparadas temperaturas de início e final da transformação do primeiro e segundo ensaios, tanto para testes de resfriamento quanto de aquecimento, para todas as inflexões.

Os resultados médios de temperaturas de transformações, o intervalo de sua ocorrência e sua possível natureza são apresentados na Tabela 4.6.

Os resultados obtidos permitem sugerir que a inflexão bem definida e isolada, ocorrendo em temperaturas da ordem de 800°C, provavelmente se refere à reação eutetóide, com a transformação, no resfriamento, da fase primária austenita na fase eutetóide constituída por grafita e ferrita α e, no aquecimento, da transformação da fase eutetóide em austenita. Esta transformação ocorre em um intervalo de temperaturas da ordem de 30 a 40°C.

Tabela 4.6. Faixas de transformações obtidas por calorimetria exploratória diferencial, para o ferro fundido ASTM A356 60-40-18, e sugestões de fases presentes. Ensaio com taxa de aquecimento/resfriamento de 10°C/min.

Tipo de ensaio	Faixa de temperaturas médias de transformação (°C)	Provável transformação	Fases presentes
aquecimento	808 - 851	$\alpha + G \rightarrow \gamma$ (eutetóide)	$G + \alpha + \gamma$
	1140 - 1165	$G + \gamma \rightarrow L$ (fusão do eutético)	$G + \gamma + L$
resfriamento	1138 - 1117	$L \rightarrow G + \gamma$ (eutética)	$G + \gamma + L$
	740 - 709	$\gamma \rightarrow G + \alpha$ (eutetóide)	$G + \gamma + \alpha$

A segunda transformação relevante observada, a temperaturas da ordem de 1117 – 1165°C, provavelmente se refere à transformação eutética, ocorrendo, no aquecimento, a fusão da fase eutética e no resfriamento, a sua formação a partir de líquido.

Portanto, o ferro fundido estudado deve ser constituído, à temperatura ambiente e até o início da transformação eutetóide, essencialmente das fases ferrita e grafita nodular, esta última composta na sua periferia de grafita eutética (formada a altas temperaturas, na reação eutética), e núcleo de grafita primária, formada a partir do líquido a altas temperaturas. Com o aquecimento,

na transformação eutetóide, com a formação de austenita, pode haver difusão de C para esta fase, reduzindo a porcentagem relativa de grafita.

Com a continuidade do aquecimento, ao ser atingida temperatura da ordem de 1140°C, há início da fusão da ledeburita (grafita eutética + austenita), com a formação, portanto, de líquido e redução do teor de grafita. Ao final da transformação eutética, somente líquido e grafita primária estarão presentes.

De interesse deste trabalho são as transformações envolvendo a formação de fase líquida, cujas temperaturas de início e final, ao definir a evolução da presença desta fase na pasta tixotrópica, são fundamentais para o estabelecimento e controle dos parâmetros de tixoprocessamento. Na Tabela 4.7 são apresentadas as temperaturas de transformação envolvidas na solidificação do ferro fundido ASTM 356 60-40-18, segundo resultados de calorimetria exploratória diferencial, com taxa de aquecimento/resfriamento de 10°C/min.

Tabela 4.7. Valores das principais temperaturas médias de transformação envolvidas na solidificação do ferro nodular ASTM A536 60-40-18, obtidas por calorimetria exploratória diferencial, (taxa de aquecimento/resfriamento de 10°C/min).

Temperatura (°C)	Ensaio de aquecimento	Ensaio de resfriamento
$T_{solidus}$	1140	1117
$T_{eutética}$	1165	1138
Intervalo de transformação eutético (°C)	25	21

$T_{eutética}$: temperatura de início de formação da fase eutética, no resfriamento; e de final de fusão da fase eutética, no aquecimento.

Os resultados obtidos não diferem significativamente dos resultados obtidos por análise térmica diferencial, analisados anteriormente: valores de temperaturas são semelhantes e mesmas tendências são observadas quanto à influência do tipo de ciclo se aquecimento ou resfriamento.

4.2.2.2 Ensaios de aquecimento e resfriamento com taxas de 5°C/min

A Figura 4.9 apresenta os gráficos da variação do sinal elétrico/massa do material, com a temperatura, para todos os ensaios efetuados utilizando taxa de variação temperatura de 5°C/min. São observadas, à semelhança dos resultados obtidos em ensaios utilizando taxa de 10°C/min, duas principais inflexões, relativas à transformação eutetóide e transformação eutética, ocorrendo tanto nos ensaios de aquecimento quanto nos de resfriamento.

Picos do tipo B relativos às inflexões ocorridas a altas temperaturas são apresentados em detalhes na Figura 4.10. Observa-se que no final da fusão do eutético ainda remanesce energia para a dissolução da grafita até à temperatura *liquidus*, que como já mencionado, não é detectada nestes ensaios. As mesmas tendências de deslocamento da posição de inflexões para maiores temperaturas, em ensaios de aquecimento, quando comparados com ensaios de resfriamento, podem ser observadas.

Os valores de início e final de transformação referentes a cada inflexão observada nas curvas, e os resultados gerais obtidos para todos os ensaios são apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8. Valores de temperaturas de início e final de transformações detectadas nos ensaios de calorimetria exploratória diferencial do ferro fundido ASTM A536 60-40-18. Ensaios feitos por aquecimento e resfriamento com taxa de 5°C/min.

Tipo de ensaio	Identificação da inflexão	Ti (°C)	Valor médio de Ti (°C)	Tf (°C)	Valor médio de Tf (°C)	Valor médio de ΔT (°C)
aquecimento	A ⁵ _{a1}	802	806	850	844	38
	A ⁵ _{a2}	809		838		
	B ⁵ _{a1}	1140	1140	1161	1160	20
	B ⁵ _{a2}	1140		1159		
resfriamento	A ⁵ _{r1}	752	749	720	720	29
	A ⁵ _{r2}	747		720		
	B ⁵ _{r1}	1141	1139	1122	1121	18
	B ⁵ _{r2}	1138		1121		

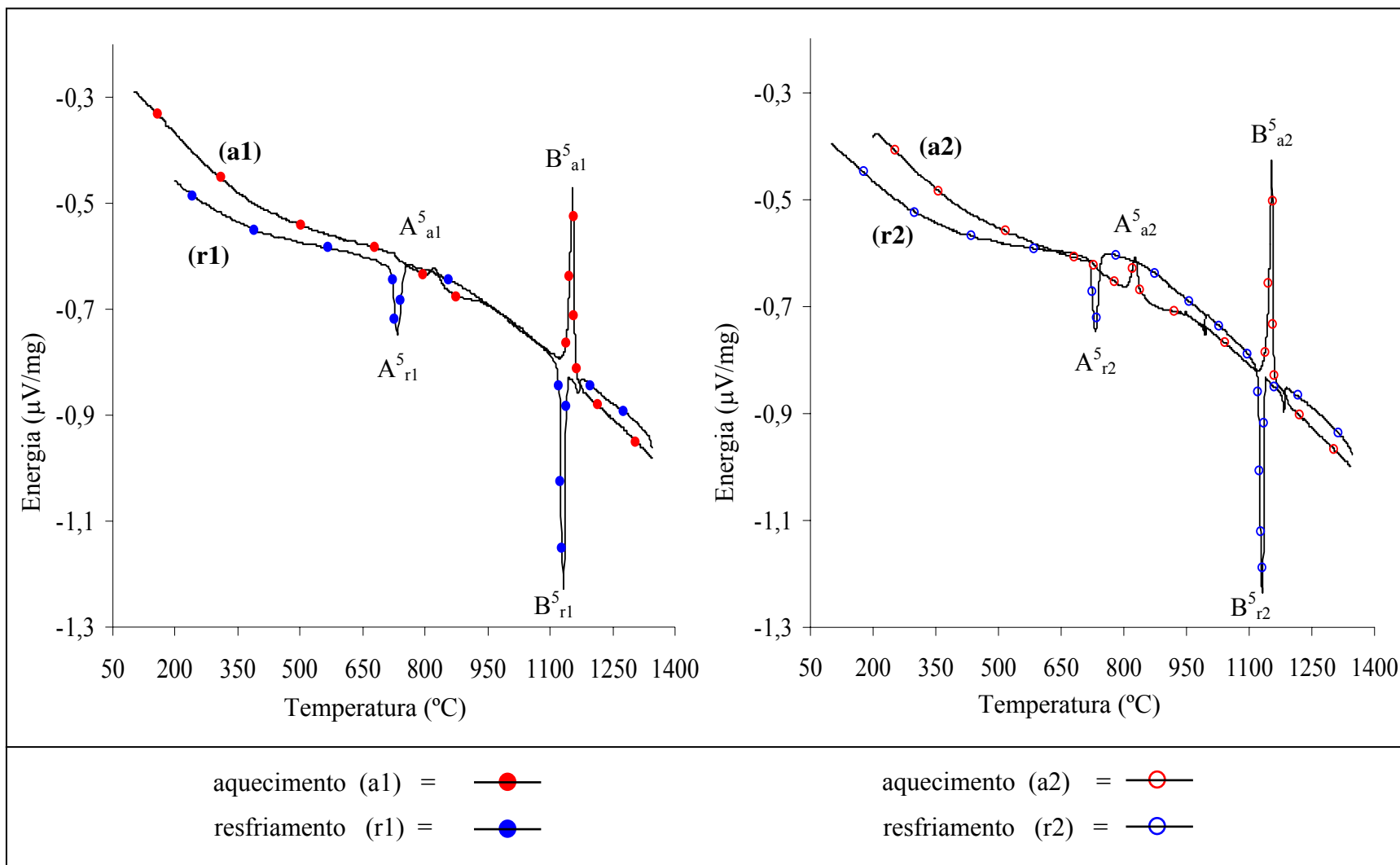


Figura 4.9. Variação do sinal elétrico/massa do material vs T em ensaios de calorimetria exploratória diferencial do ferro fundido ASTM A536 60-40-18: Condições: Taxas de aquecimento e resfriamento de 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

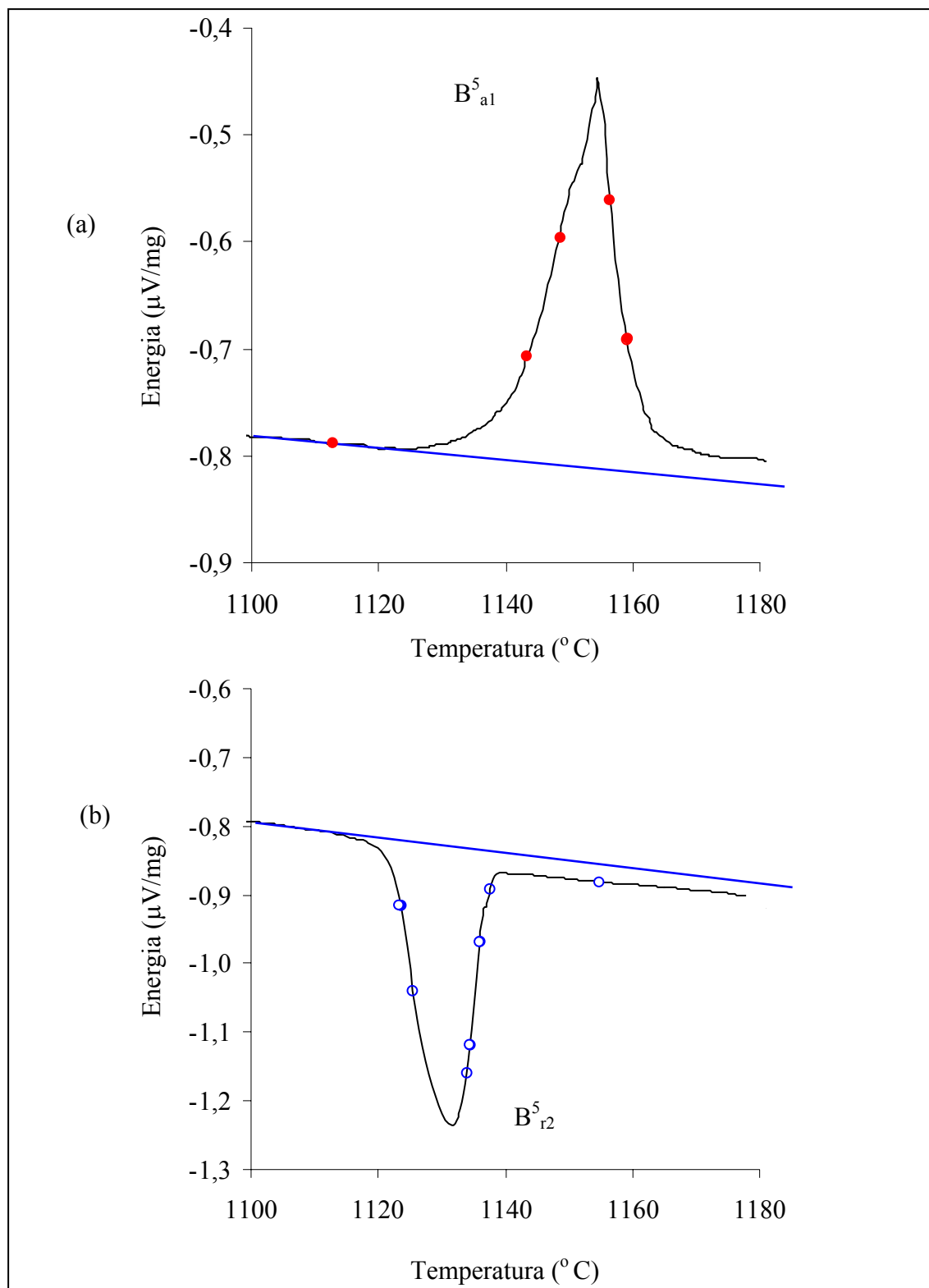


Figura 4.10. Detalhe de inflexões a elevadas temperaturas, obtidas em ensaios de calorimetria exploratória diferencial do ferro fundido ASTM A536 60-40-18: (a) ensaio de aquecimento; (b) ensaio de resfriamento. Taxa de 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Também neste caso a repetibilidade dos resultados em ambos os tipos de experimentos pode ser assumida: as curvas obtidas no resfriamento relativas ao primeiro ensaio são concordantes com as obtidas no segundo ensaio, o mesmo ocorrendo quando comparadas às curvas obtidas nos primeiro e segundo ensaios de aquecimento.

A Tabela 4.9 apresenta de maneira resumida as temperaturas de transformação detectadas nos ensaios de calorimetria exploratória diferencial do ferro fundido ASTM A536 60-40-18. É também apresentada a sugestão da provável transformação correspondente.

Tabela 4.9. Temperaturas médias de transformação obtidas por CED do ferro fundido estudado e as possíveis transformações correspondentes. Taxa de aquecimento/resfriamento de 5°C/min.

Tipo de ensaio	Faixa de temperaturas de transformação (°C)	Provável transformação	Fases presentes
aquecimento	805 - 844	$G + \alpha \rightarrow \gamma$ (eutetóide)	$G + \alpha + \gamma$
	1140 - 1160	$G + \gamma \rightarrow L$ (fusão do eutético)	$G + \gamma + L$
resfriamento	1139 – 1121	$L \rightarrow G + \gamma$ (eutética)	$L + G + \gamma$
	749 - 720	$\gamma \rightarrow G + \alpha$ (eutetóide)	$\gamma + G + \alpha$

Tomando como referência o diagrama de fases do sistema Fe-C (estável) apresentado na Figura 2.8, e comparando com os dados da Tabela 4.8 pode-se sugerir as transformações detectadas no ferro fundido analisado: transformações de fases similares às encontradas no aquecimento a uma taxa de 10°C/min, com as diferenças principais nas temperaturas iniciais, finais e as faixas de temperaturas.

Na Tabela 4.10 são apresentadas as temperaturas médias principais de transformação envolvidas na solidificação do ferro fundido ASTM 356 60-40-18, com taxa de aquecimento/resfriamento de 5°C/min. Pode-se observar que os valores tanto da *Tsolidus* como

da Teutética são superiores nos ensaios de aquecimento, e que também o intervalo de transformação eutética tende a ser mais amplo em ensaios de aquecimento.

Tabela 4.10. Valores das principais temperaturas de transformação do ferro nodular ASTM A536 60-40-18 obtidas por calorimetria exploratória diferencial com taxa de aquecimento/resfriamento de 5°C/min.

Temperatura (°C)	Ensaio de aquecimento	Ensaio de resfriamento
$T_{solidus}$	1140	1121
Teutética	1160	1139
Intervalo de transformação eutética (°C)	20	18

Teutética: temperatura de início de formação da fase eutética, no resfriamento; e de final de fusão da fase eutética, no aquecimento.

4.2.2.3 Comparação geral dos resultados de análises térmicas por calorimetria exploratória diferencial

A partir dos resultados obtidos nos diferentes tipos de análise térmica efetuados em diferentes condições, são analisados os seguintes parâmetros: repetibilidade dos resultados para um mesmo tipo de ensaio, efeito da taxa de aquecimento/resfriamento e efeito do tipo de ciclo.

I Análise da repetibilidade dos resultados

A sobreposição de curvas de variação de energia/m vs T obtidas em dois ensaios efetuados em condições idênticas, para todas as condições operacionais estudadas, permitem uma melhor visualização e análise da repetibilidade dos resultados obtidos e, portanto, a sua confiabilidade.

As Figuras 4.11 e 4.12 apresentam, respectivamente, as curvas dos ensaios de aquecimento e de resfriamento com taxas de 10 e 5°C/min. Pode-se observar, tanto nos ensaios de aquecimento quanto nos de resfriamento, uma boa coincidência da posição dos picos das duas principais transformações, eutética e eutetoide, para ambas as taxas de transferência de calor empregadas.

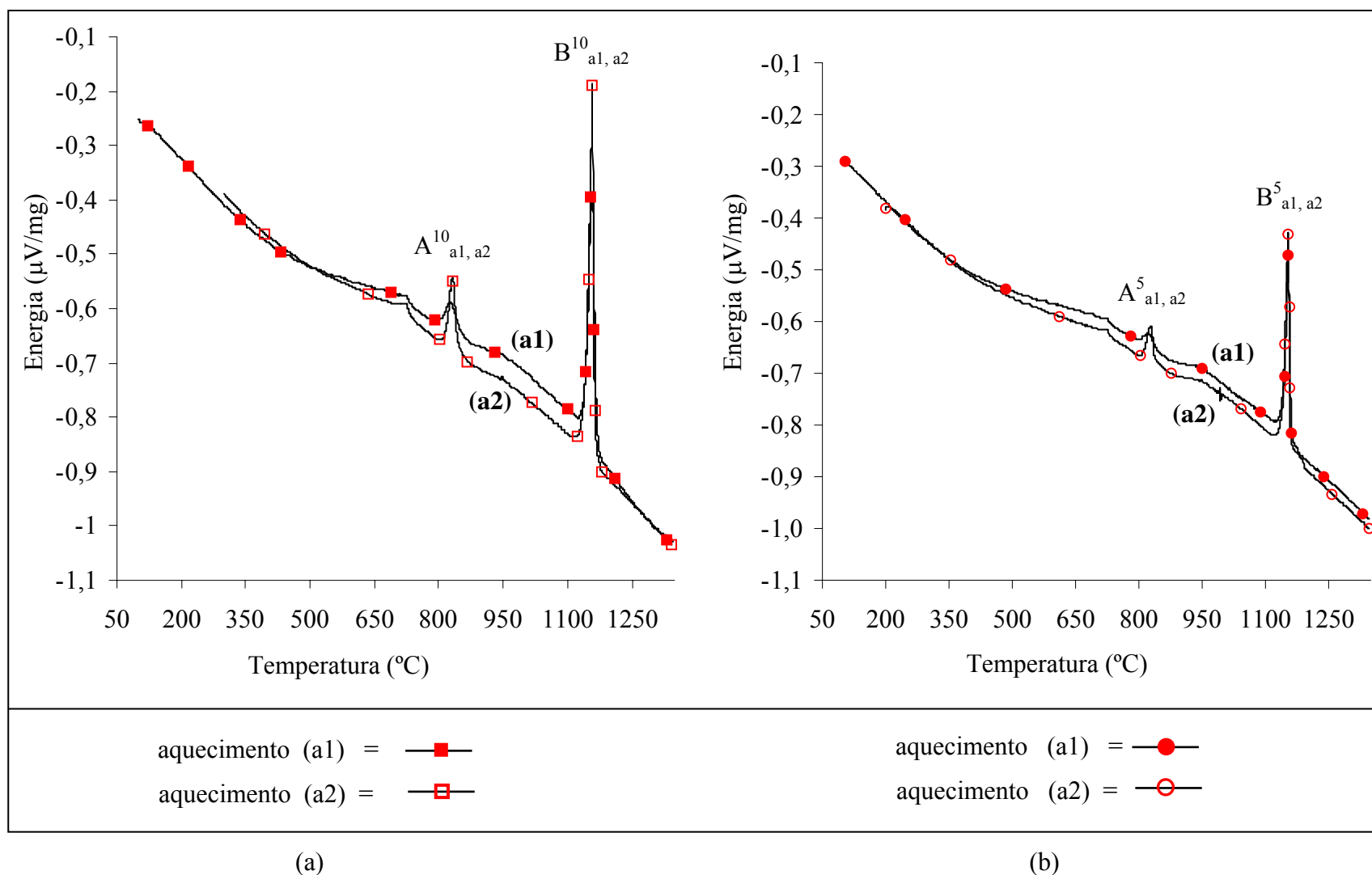
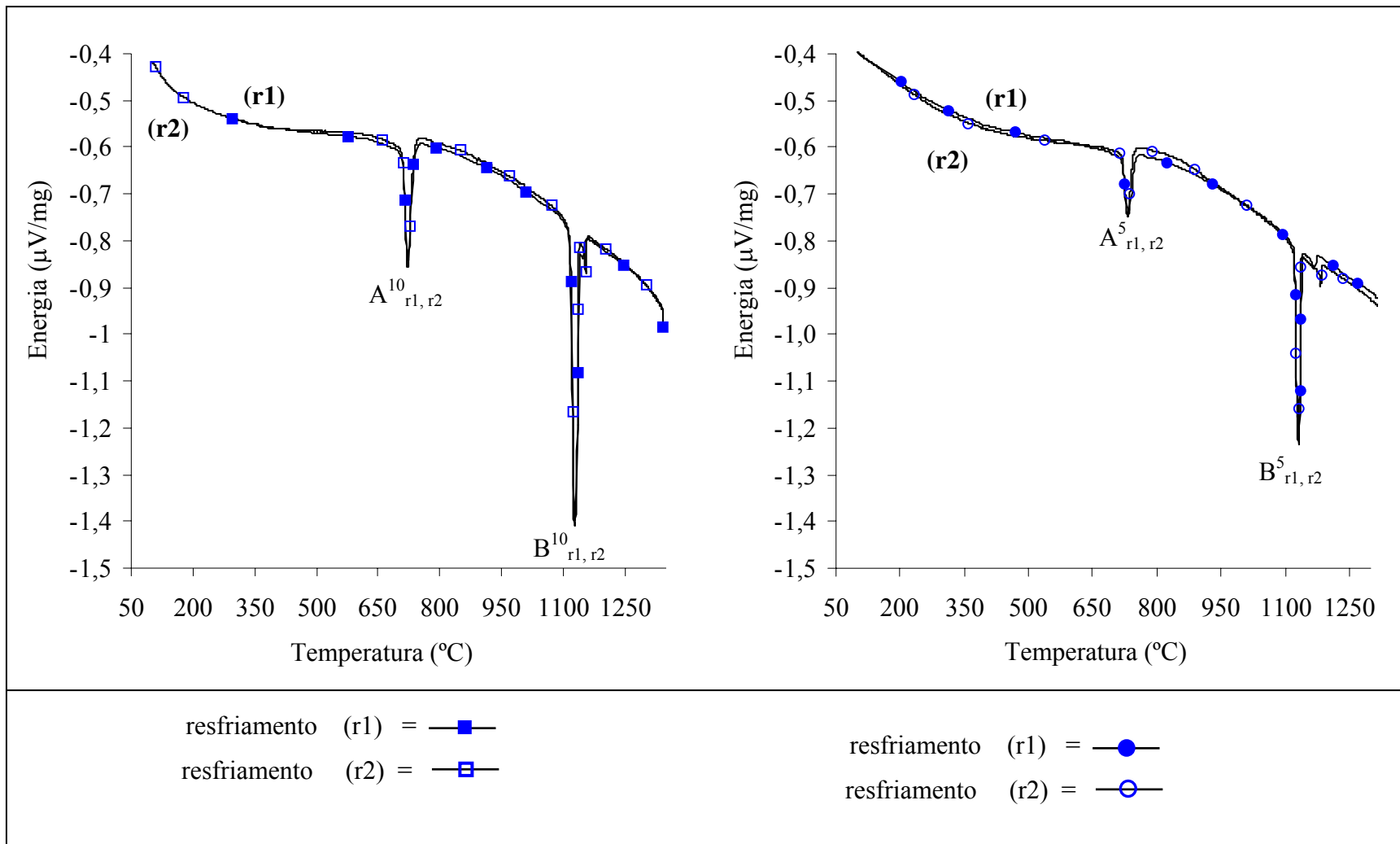


Figura 4.11. Variação do sinal elétrico/massa do material vs T em ensaios de calorimetria exploratória diferencial do ferro fundido ASTM A536 60-40-18: (a) Primeiro e segundo aquecimentos a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$; (b) Primeiro e segundo aquecimentos a $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.



(a)

(b)

Figura 4.12. Variação do sinal elétrico/massa do material vs T em ensaios de calorimetria exploratória diferencial do ferro fundido ASTM A536 60-40-18: (a) Primeiro e segundo resfriamentos a 10°C/min ; (b) Primeiro e segundo resfriamentos a 5°C/min.

As variações encontradas entre as temperaturas de início e final de transformações obtidas em todos os ensaios são apresentadas numericamente na Tabela 11.

Tabela 4.11. Temperaturas de início e final de transformações detectadas em ensaios de CED do ferro fundido ASTM 536 60-40-18. Ensaios feitos por aquecimento/resfriamento a taxas de 10°C e 5°C/min. Destaque para repetibilidade dos resultados.

Tipo de ensaio	Identificação da inflexão	Ti (°C)	Ti (a1, r1) – Ti (a2, r2) (°C)	Tf (°C)	Tf (a1, r1) – Tf (a2, r2) (°C)
Aquecimento (a1 e a2)	A ¹⁰ _{a1}	803	10	855	8
	A ¹⁰ _{a2}	813		847	
	A ⁵ _{a1}	802	7	850	12
	A ⁵ _{a2}	809		838	
	B ¹⁰ _{a1}	1140	0	1168	5
	B ¹⁰ _{a2}	1140		1163	
	B ⁵ _{a1}	1140	0	1161	2
	B ⁵ _{a2}	1140		1159	
Resfriamento (r1 e r2)	A ¹⁰ _{r1}	740	0	710	1
	A ¹⁰ _{r2}	740		709	
	A ⁵ _{r1}	752	5	720	0
	A ⁵ _{r2}	747		720	
	B ¹⁰ _{r1}	1140	3	1116	2
	B ¹⁰ _{r2}	1137		1118	
	B ⁵ _{r1}	1141	3	1122	1
	B ⁵ _{r2}	1138		1121	

Pode-se observar que, de um modo geral, as variações de valores de temperaturas de início e final de transformação obtidas em dois ensaios em uma mesma condição são bastante reduzidas, representando cerca de, no máximo, 0,2%, para a transformação a maior temperatura. As variações para a transformação a menor temperatura são ligeiramente superiores devido a

maior dificuldade de leitura dos picos, de menor intensidade e menos definidos, induzindo a maior erro na sua determinação.

Os resultados obtidos permitem, portanto, assumir a confiabilidade dos valores de temperaturas de transformações detectadas nos ensaios de análise térmica por calorimetria exploratória diferencial efetuados nas distintas condições analisadas.

II Efeito da taxa de aquecimento/resfriamento

As Figuras 4.13 e 4.14 apresentam a sobreposição dos picos atribuídos às transformações eutetóide e eutética nas curvas da variação do sinal elétrico/massa do material vs T obtidas nos ensaios do ferro fundido ASTM A536 60-40-18 efetuados com taxas de 10°C/min e 5°C/min, em ensaios de aquecimento e de resfriamento, respectivamente. Pode-se observar em ambos os tipos de ciclos, novamente uma boa concordância na posição dos picos para ensaios efetuados nas duas distintas taxas de aquecimento ou resfriamento.

A intensidade dos picos e sua amplitude, no entanto, parecem ser sensíveis com a taxa de aquecimento/resfriamento, para ambos os tipos de ciclos, como pode ser observado nos detalhes de inflexões relativas à transformação eutética, apresentadas na Figura 4.15. Pode-se observar que o aumento da taxa tende a aumentar o intervalo de transformação.

Fraipont (2008), já apontou que a taxa de aquecimento/resfriamento a que um material é submetido pode alterar tanto as energias envolvidas nas transformações de fases como nos intervalos em que estas ocorrem. Lecomte-Beckers et al (2004) efetuou ensaios para o aço C38 (AISI 1038) com três taxas de aquecimento, 2, 10 e 20°C/min e constatou que quanto maior a taxa de aquecimento maior será a energia necessária para a fusão e maior o intervalo de fusão do eutético.

A quantificação das diferenças entre temperaturas de início e final de transformações obtidas em ensaios de CDE em diferentes condições, para o ferro fundido estudado são apresentadas na Tabela 4.12.

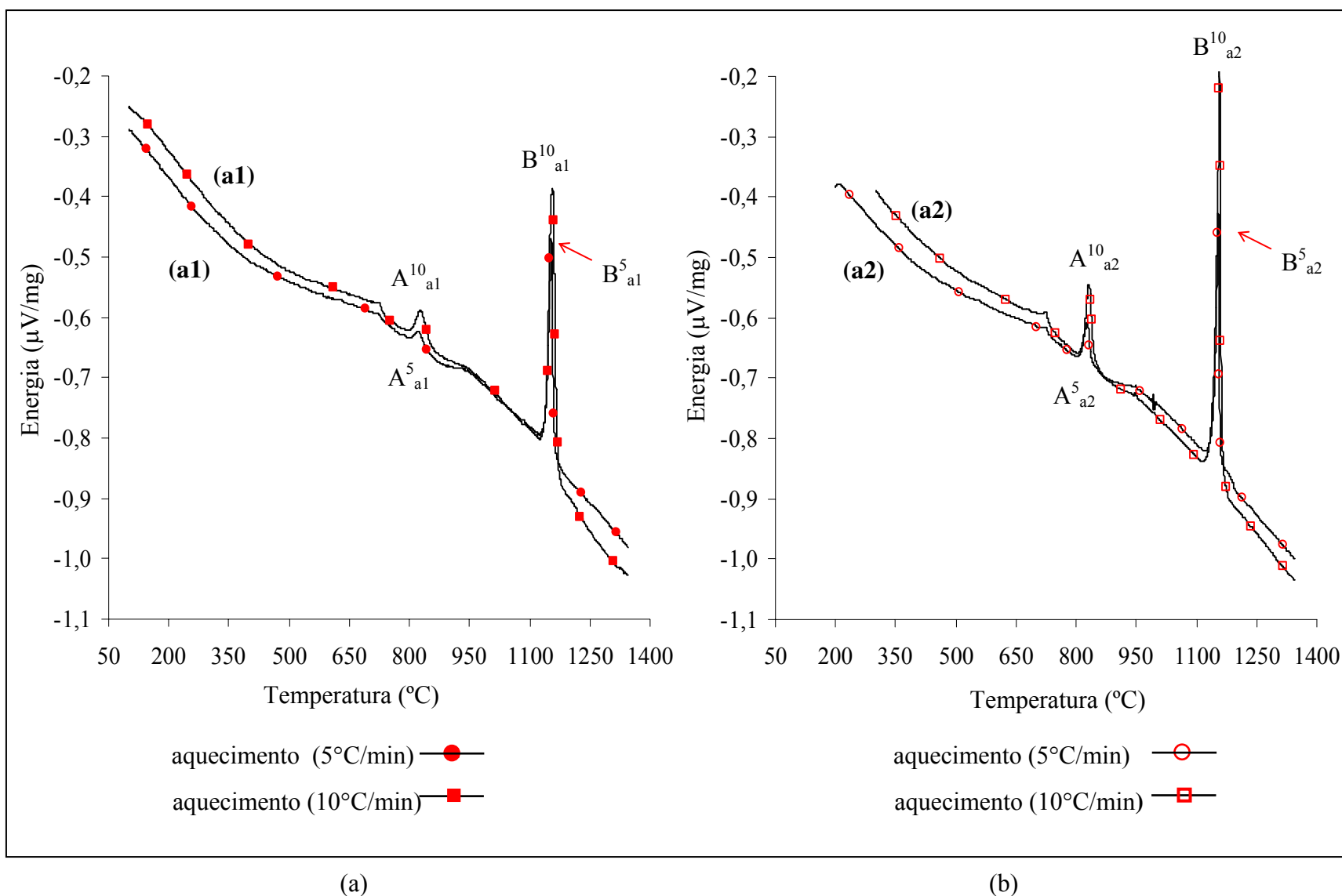
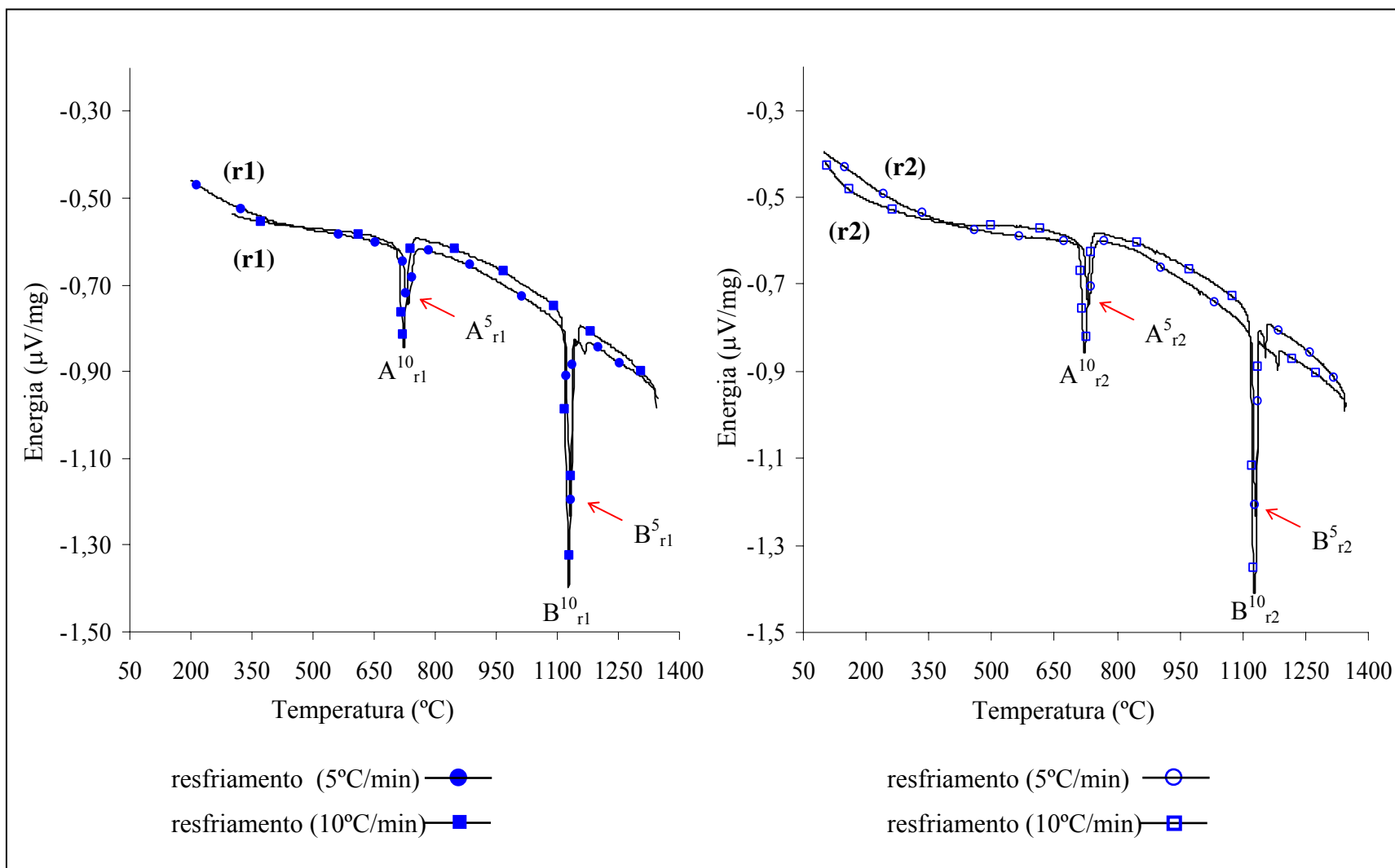


Figura 4.13. Variação do sinal elétrico/massa do material vs T em ensaios de calorimetria exploratória diferencial do ferro fundido nodular ASTM A536 60-40-18. (a) primeiros ensaios com taxas de aquecimento de 5 e 10 $^{\circ}\text{C/min}$; (b) segundos ensaios com taxas de aquecimento de 5 e 10 $^{\circ}\text{C/min}$.



(a)

(b)

Figura 4.14. Variação do sinal elétrico/massa do material vs T em ensaios de calorimetria exploratória diferencial do ferro fundido nodular ASTM A536 60-40-18. (a) primeiros ensaios com taxas de resfriamento de 5 e 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; (b) segundos ensaios com taxas de resfriamento de 5 e 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

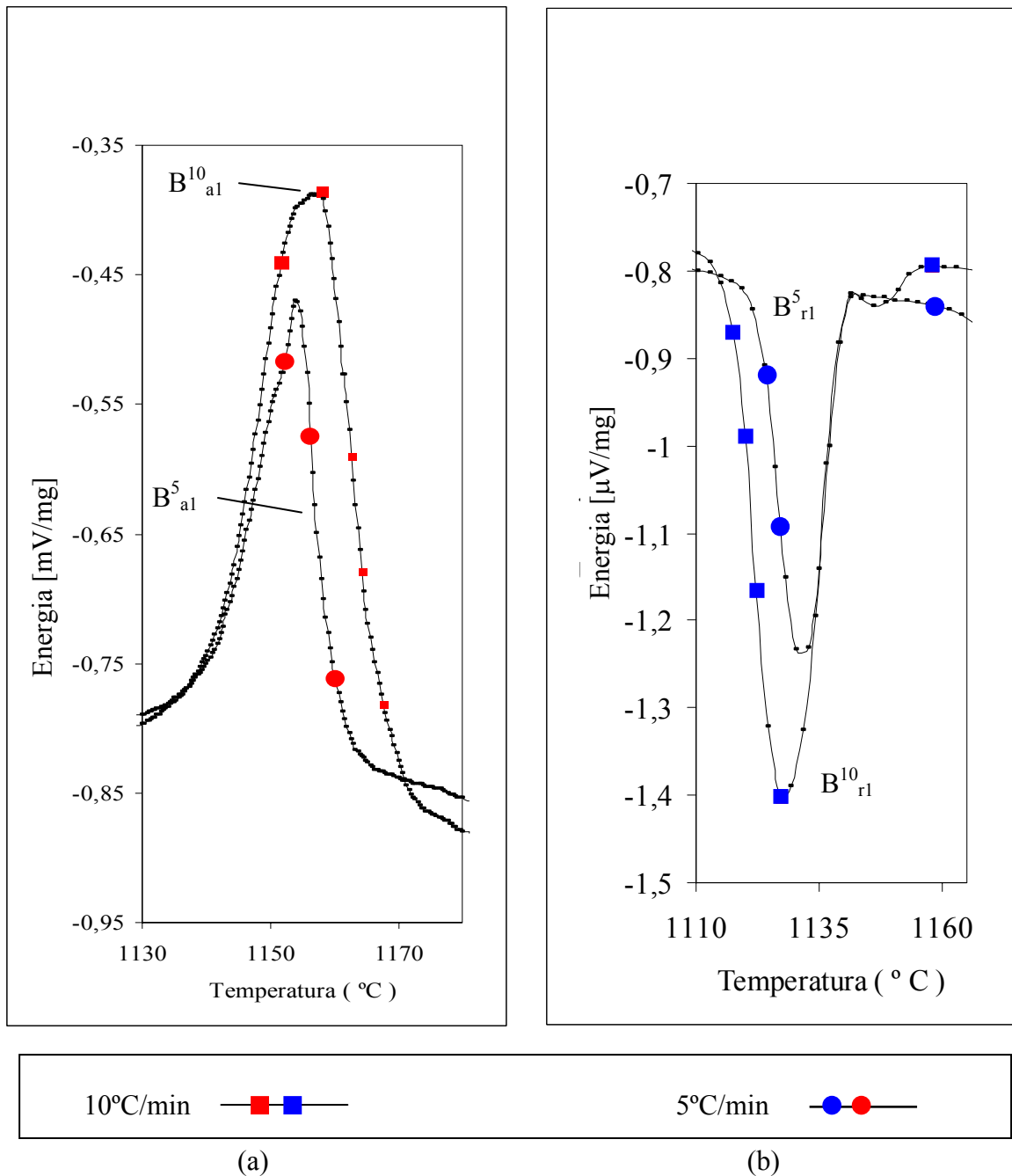


Figura 4.15. Detalhes das inflexões a elevada temperatura em curvas de variação de energia vs T em ensaio de calorimetria exploratória diferencial do ferro fundido nodular ASTM A536 60-40-18. Ensaio feito com taxas 10 e 5°C/min. (a) aquecimento; (b) resfriamento.

Tabela 4.12. Temperaturas de início e final de transformações detectadas nos ensaios de CED do ferro fundido ASTM A536 60-40-18. Ensaios feitos por aquecimento/resfriamento com taxas de 10°C e 5°C/min. Destaque para a influência da taxa de transferência de calor.

Tipo de ensaio	Identificação da inflexão	Valor médio de Ti (°C)	Ti (a10, r10) – Ti (a5, r5) (°C)	Valor médio de Tf (°C)	Tf (a10, r10) – Tf (a5, r5) (°C)	Valor médio de ΔT (°C)
aquecimento	A ¹⁰ _{a1} A ¹⁰ _{a2}	808	2	851	7	43
	A ⁵ _{a1} A ⁵ _{a2}	806		844		38
	B ¹⁰ _{a1} B ¹⁰ _{a2}	1140	0	1165	5	25
	B ⁵ _{a1} B ⁵ _{a2}	1140		1160		20
resfriamento	A ¹⁰ _{r1} A ¹⁰ _{r2}	740	9	709	11	31
	A ⁵ _{r1} A ⁵ _{r2}	749		720		29
	B ¹⁰ _{r1} B ¹⁰ _{r2}	1138	1	1117	4	21
	B ⁵ _{r1} B ⁵ _{r2}	1139		1121		18

Analisando preferencialmente as temperaturas envolvidas na transformação eutética, de interesse para trabalhos de tixoconformação, pode ser observado que os valores das temperaturas de início de transformação não apresentam variação com a taxa de transferência de calor no ensaio, quer seja por aquecimento ou resfriamento. As temperaturas de final de transformação tendem a apresentar alguma sensibilidade em função da taxa de transferência de calor empregada, embora nas condições estudadas, a variação observada possa ser considerada irrelevante.

A variação da taxa de aquecimento ou resfriamento de 5 a 10°C/min parece, portanto, não interferir sensivelmente nas temperaturas de transformação eutética do ferro fundido considerado. No entanto, maiores taxas poderão levar a influências a serem levadas em consideração. Deve-se comentar que em casos de intervalos de transformação reduzidos como é o caso do intervalo observado para a transformação eutética no ferro fundido estudado, pequenas variações em temperaturas podem significar elevada variação de fração líquida no processamento semi-sólido.

Quanto ao intervalo de temperaturas para a ocorrência total da transformação eutética do ferro estudado, os resultados da Tabela 4.12 mostram que pode haver uma tendência ao aumento do intervalo com o aumento da taxa de aquecimento/resfriamento de 5 para 10°C.

III Efeito do tipo de ciclo

A influência do tipo de ciclo, aquecimento ou resfriamento, nas temperaturas de transformação de fases do ferro fundido estudado pode ser avaliada pela sobreposição das curvas de variação de energia vs T obtidas nos ensaios de calorimetria exploratória diferencial produzidas em ensaios efetuados com as mesmas taxas de resfriamento ou aquecimento. Estas curvas já foram apresentadas nas Figuras 4.7 e 4.9, para taxas de 10 e 5°C/min, respectivamente.

Pode ser observado que não há uma perfeita coincidência das temperaturas de ocorrência dos picos, os valores das temperaturas envolvidas são apresentadas na Tabela 4.13 para facilidade de análise da influência do tipo de ciclo. Pode-se observar, para a transformação eutetóide, uma grande variação das temperaturas de sua ocorrência se utilizado aquecimento ou resfriamento. No caso de aquecimento, a transformação da fase eutetóide em austenita se inicia a 808°C, enquanto no resfriamento, a completa transformação da austenita na fase eutetóide ocorre a 709°C. Isto é, a temperatura eutetóide inferior é deslocada cerca de 99°C em função do tipo de ciclo utilizado. Da mesma maneira, a temperatura eutetóide superior pode variar de 851 a 740°C se o material for submetido a aquecimento ou resfriamento respectivamente. Estas grandes variações são observadas para ambas taxas de ensaio utilizadas.

Tabela 4.13. Temperaturas de transformações detectadas nos ensaios de calorimetria exploratória diferencial do ferro fundido ASTM 536 60-40-18. Ensaio feito por aquecimento/resfriamento com taxas de 10 e 5°C/min. Destaque para o efeito do tipo de ciclo.

Taxa do ensaio	Identificação da inflexão	Valor médio de Ti (a) ou Tf (r) (°C)	Ti * (a10,5°C/min) – Tf (r10,5°C/min) (°C)	Valor médio de Tf (r) ou Ti (a) (°C)	Tf ** (a10,5°C/min) – Ti (r10,5°C/min) (°C)
10°C/min	A ¹⁰ _{a1}	808	99	851	111
	A ¹⁰ _{a2}				
	A ¹⁰ _{r1}	709		740	
	A ¹⁰ _{r2}				
	B ¹⁰ _{a1}	1140	23	1165	27
	B ¹⁰ _{a2}				
	B ¹⁰ _{r1}	1117		1138	
	B ¹⁰ _{r2}				
5°C/min	A ⁵ _{a1}	806	86	844	95
	A ⁵ _{a2}				
	A ⁵ _{r1}	720		749	
	A ⁵ _{r2}				
	B ⁵ _{a1}	1140	19	1160	21
	B ⁵ _{a2}				
	B ⁵ _{r1}	1121		1139	
	B ⁵ _{r2}				

* O início da transformação no ensaio de aquecimento, Ti (a), deve coincidir com o final da transformação no ensaio de resfriamento, Tf (r). Portanto, a diferença Ti (a10,5°C/min) – Tf (r10,5°C/min) indica o grau de coincidência da inflexão, no caso, do valor da *Tsolidus*.

** Da mesma maneira, o final da transformação, no ensaio de aquecimento, Tf (a), deve coincidir com o início da transformação no ensaio de resfriamento, Ti (r). Portanto, a diferença Tf (a10,5°C/min) – Ti (r10,5°C/min) indica o grau de coincidência da inflexão, no caso, do valor da *Teutética*.

Quanto à transformação eutética, pode-se observar que o deslocamento dos picos em função do tipo de ciclo são menores do que o observado para a transformação eutetóide; os valores da $T_{solidus}$ (início da formação de líquido no aquecimento ou final da formação do eutético no resfriamento) podem variar de 1140°C a 1117°C para aquecimento ou resfriamento a 10°C/min , respectivamente, ou ainda 1140°C a 1121°C no caso de menor taxa de transferência de calor.

Com relação à Teutética (final da formação de líquido no aquecimento ou início da formação do eutético no resfriamento) a mesma tendência é observada: os valores podem variar de 1165°C a 1138°C para aquecimento ou resfriamento a 10°C/min , respectivamente, ou ainda 1160°C a 1139°C no caso de menor taxa de transferência de calor.

Os resultados obtidos mostram, portanto, uma forte influência do tipo de ciclo a que o material é submetido, nas temperaturas de transformações de fases a ocorrer. Na tecnologia de conformação no estado semi-sólido, portanto, é de fundamental importância a rota de processamento, uma vez que transformações de fases, principalmente a fração líquida presente na pasta, dependem fortemente do ciclo térmico a que foi submetida. Por exemplo, para o processamento da pasta tixotrópica a partir do sólido os parâmetros de processo podem ser bastante distintos dos utilizados para o processamento a partir de líquidos.

Liu (2004) já observou e comprova a forte influência do tipo de ciclo de aquecimento/resfriamento para o processo de conformação no estado semi-sólido.

4.3 Resultados de simulações termodinâmicas utilizando *software* THERMOCALC®

Utilizando o *software* comercial de simulação termodinâmica THERMOCALC®, foi gerado diagrama de fases para a composição do ferro fundido estudado, sendo empregada, para a simulação, com taxa de resfriamento 1°C/min. Os dados obtidos permitem a análise das temperaturas de transformações relevantes para o processo de tixotixação. A Figura 4.16 apresenta o diagrama geral de fases obtido.

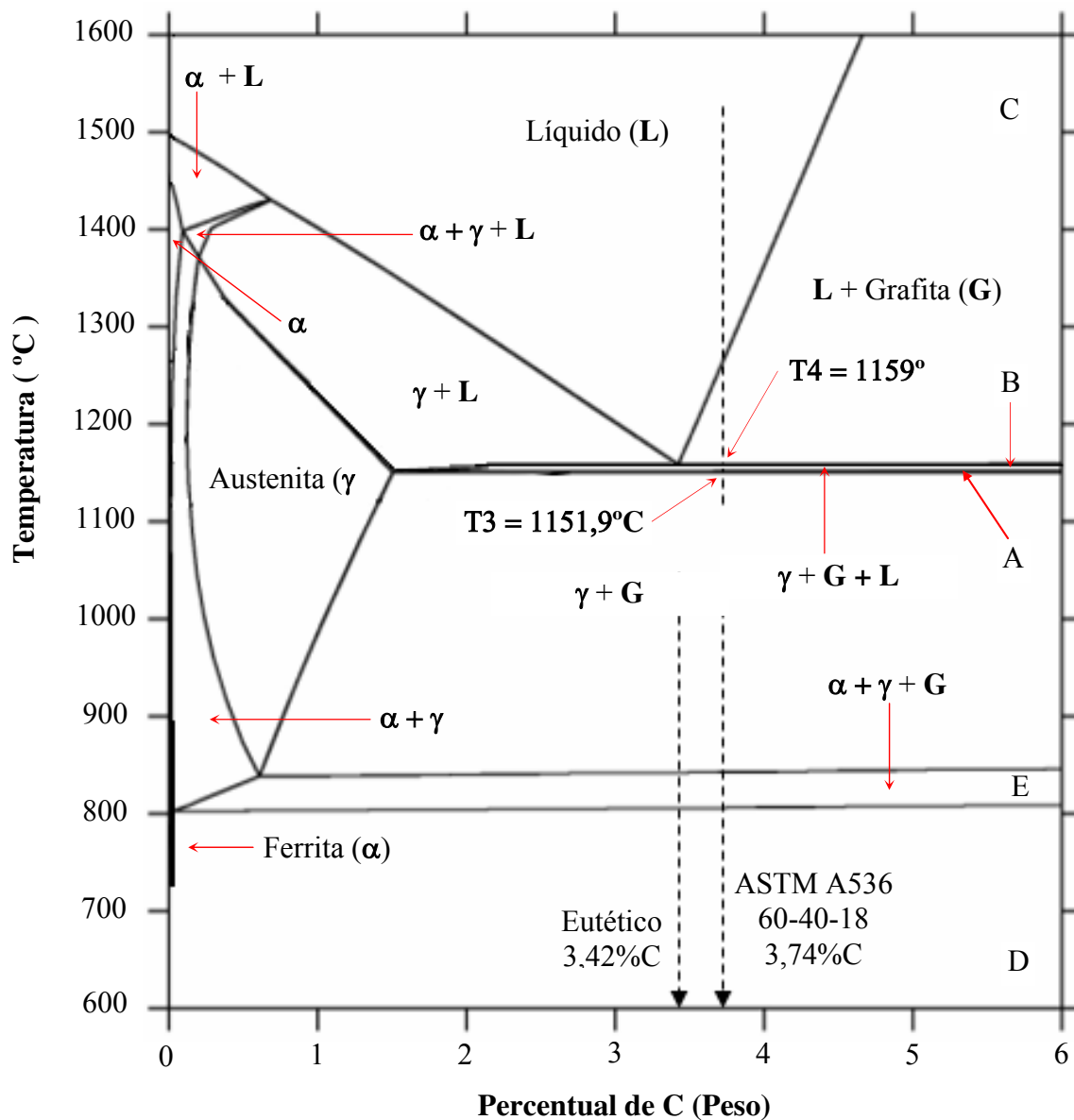


Figura 4.16. Diagrama de fases do ferro fundido nodular ASTM A536 60-40-18 gerado pelo *software* de simulação termodinâmica THERMOCALC® (taxa de resfriamento de 1°C/min).

Pode-se observar que a reação eutética ocorre em líquidos contendo 3,42% C, teor inferior ao previsto para ligas binárias Fe-C, onde a composição eutética é da ordem de 4,3%C. O elevado teor de Si do ferro ASTM A536 60-40-18 promove o deslocamento do ponto eutético para menores teores de C, conforme comentado no Capítulo 2. A equação de Colpaert (1974), permite estabelecer a composição eutética em função dos teores de Si e P da liga, que para o caso do ferro fundido estudado resulta:

$$PE = 4,3 - (1/3) [\%Si + \% P] = 4,3 - (1/3) [2,98 + 0,06] = 3,29\%C$$

O diagrama gerado pela simulação apresenta resultado próximo ao previsto pela equação simplificada de Colpaert; a discrepância observada pode ser atribuída à influência de outros elementos não considerada neste último cálculo.

O diagrama apresenta duas importantes transformações de fases a aproximadamente 800 e a 1150°C, as quais são apresentadas de maneira mais detalhada nas Figuras 4.17 e 4.18 respectivamente.

Pode-se observar, na Figura 4.17, as temperaturas de transformação eutetóide, sendo seu início a 841°C e final a 804°C, no resfriamento. De maneira semelhante à observada nos resultados de análise térmica por ATD e CDE, a transformação eutetóide ocorre em um intervalo de temperaturas, no caso, da ordem de 40°C.

O detalhe do diagrama apresentado na Figura 4.18 mostra uma importante transformação envolvendo a formação de líquido, no aquecimento, e a formação de eutético no resfriamento. A transformação eutética ocorre em um intervalo de temperaturas da ordem de 7°C, com seu início a 1159°C e término a 1152°C. No intervalo de transformação coexistem as fases grafita primária e líquido gerando a fase eutética (austenita + grafita).

As temperaturas das duas importantes transformações de fases presentes no ferro fundido ASTM A536 60-40-18, eutético e eutetóide, são apresentadas na Tabela 4.14.

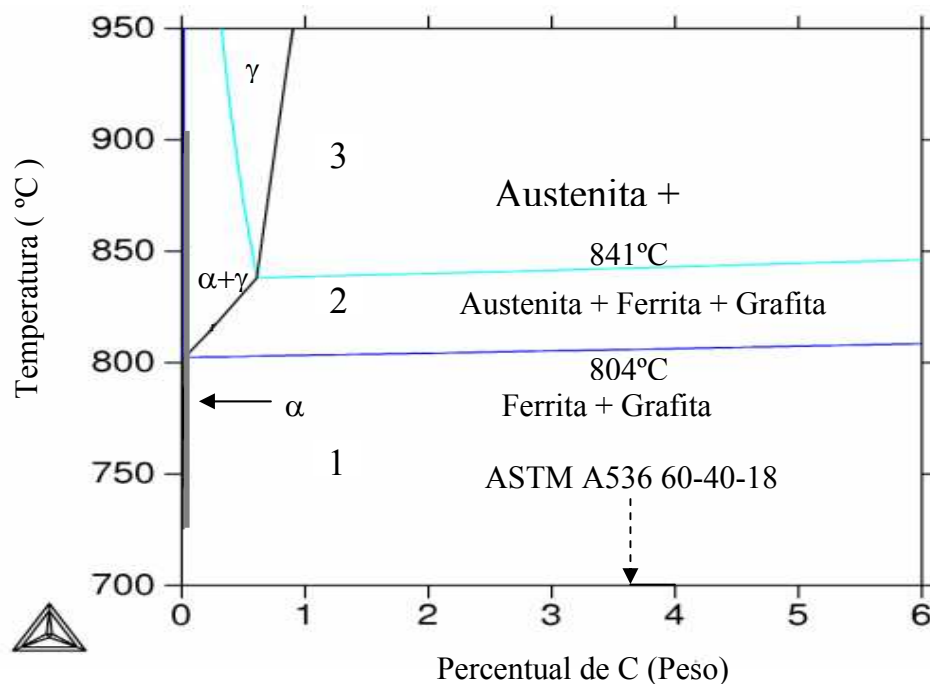


Figura 4.17. Detalhe do diagrama de fases do ferro fundido nodular ASTM A536 60-40-18 gerado por *software* THERMOCALC[®], relativo à transformação eutetóide.

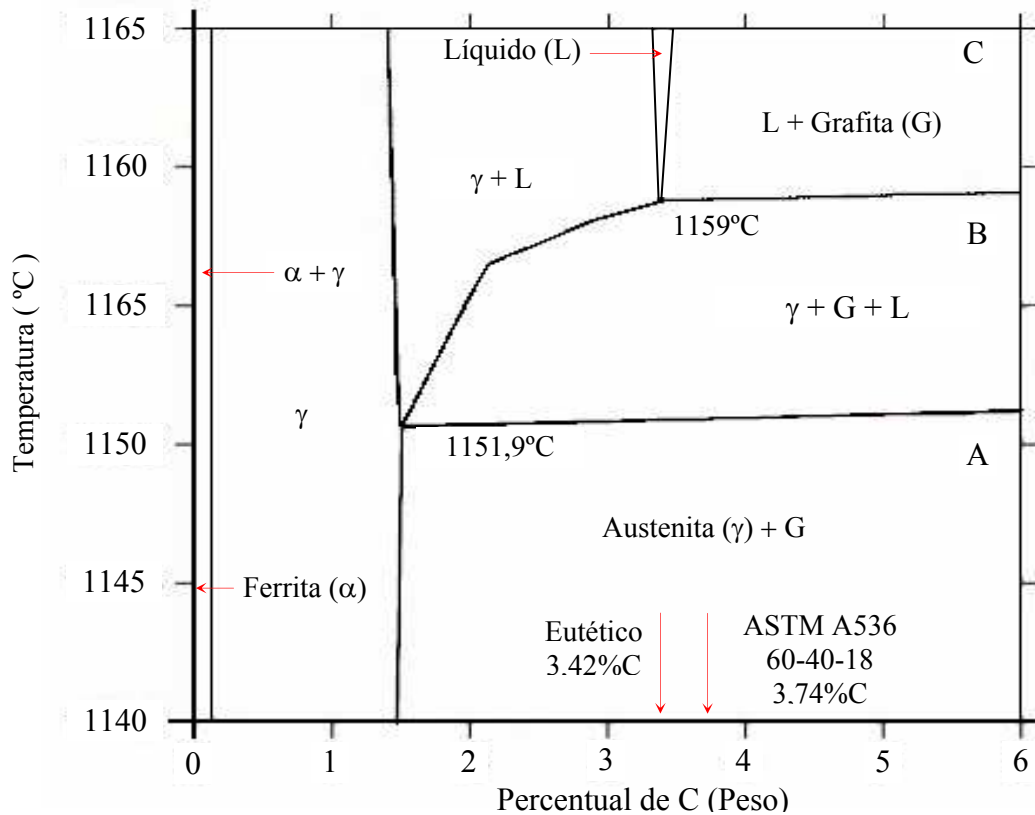


Figura 4.18. Detalhe do diagrama de fases do ferro fundido nodular ASTM A536 60-40-18 gerado por *software* THERMOCALC[®], relativo à transformação eutética.

Tabela 4.14. Valores das principais temperaturas de transformação envolvidas na solidificação do ferro nodular ASTM A536 60-40-18, obtidas através do THERMOCALC[®].

Temperatura (°C)	Simulação (condições de resfriamento a 1°C/min)
<i>T_{solidus}</i>	1152
<i>T_{eutética}</i>	1159
<i>T_{liquidus}</i>	1263
Intervalo de Solidificação do Eutético (°C)	7
Intervalo de Solidificação Total (°C)	111

Pode-se observar que os valores obtidos diferem significativamente dos resultados obtidos por análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial, em testes de resfriamento, mas são compatíveis com resultados obtidos por análises térmicas em testes de aquecimento. O intervalo de solidificação do eutético e o intervalo de solidificação total são também distintos e inferiores aos obtidos por análises térmicas. Neste caso foi obtido um intervalo de transformação eutética da ordem de apenas 7°C.

Para auxílio na identificação das fases presentes a diferentes temperaturas, para o ferro fundido estudado, foram também feitas simulações da variação, com a temperatura, da capacidade calorífica aparente e da densidade: os gráficos gerados são apresentados nas Figuras 4.19 e 4.20 respectivamente.

Na Figura 4.19 pode ser observado que, no resfriamento a partir de 1300°C até cerca de 1265°C não há variação da capacidade calorífica aparente no sistema, indicando, portanto, ausência de transformação de fases nesta faixa de temperaturas; pode ser assumida a existência somente da fase líquida. Com o prosseguimento do resfriamento, uma pequena variação do valor da capacidade calorífica aparente (relativa), da ordem de 0,5 /grama, ocorre na faixa de temperaturas entre cerca de 1265°C e 1160°C enquanto uma brusca e significativa variação da

capacidade calorífica é observada na faixa de temperaturas dentre cerca de 1160°C e 1150°C indicando massiva transformação de fase. Estes resultados sugerem a temperatura de 1265°C como *Tlíquidus*, a formação de grafita no líquido na faixa entre 1265°C e 1160°C (a liga apresenta baixa fração relativa de grafita primária, o que explica a pouca variação da capacidade calorífica nesta faixa), e a formação da maior parte da fase sólida, a fase eutética, no intervalo entre 1160°C e 1150°C. Após este evento, à menores temperaturas, a capacidade calorífica se mantém praticamente constante. A temperatura de aproximadamente 1150°C pode, portanto ser assumida como *Tsólidus*.

Em estudos sobre a influência da temperatura em propriedades físicas de aços de alta liga, também utilizando simuladores termodinâmicos, LeComte-Beckers et al (2004) também obtém resultados sensíveis de variação da capacidade calorífica aparente com a temperatura, observando variação brusca desta propriedade com a formação da fase sólida. O autor utiliza seus resultados para análise das transformações de fases no material, com fins de determinação da sua tixohabilidade.

Quanto à variação da densidade com a temperatura do ferro fundido analisado neste trabalho, o gráfico da Figura 4.20 apresenta claramente 3 regiões distintas: no aquecimento, de cerca de 1120°C a 1160°C, um pequeno acréscimo da densidade pode ser observada (região 1), seguida de uma região onde a densidade sofre uma grande redução com a temperatura (região 2, a cerca de 1160°C) e finalmente, a maiores temperaturas, onde a densidade sofre pequena e contínua redução com o aumento da temperatura (região 3).

Estas regiões podem ser associadas aos campos de co-existência de austenita + grafita (região 1), onde o aumento da temperatura causa dissolução da grafita e aumento da fração relativa de austenita, de maior densidade; fusão da fase eutética, acarretando forte decréscimo da densidade (região 2); e campo de co-existência de líquido + grafita, onde, com o aumento da temperatura há dissolução da grafita reduzindo a densidade do material (região 3).

Novamente as mesmas tendências são observadas nos estudos de LeComte-Beckers et al (2004) para aços de alta liga.

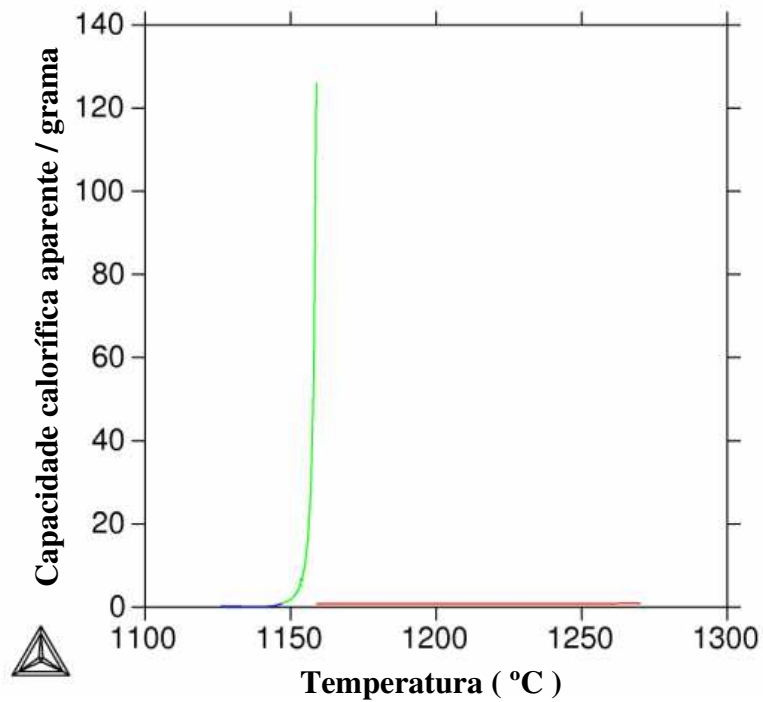


Figura 4.19. Variação da capacidade calorífica aparente/g vs T, do ferro fundido ASTM A536 60-40-18, segundo simulação por *software* THERMOCALC® (resfriamento a taxa de 1°C/min).

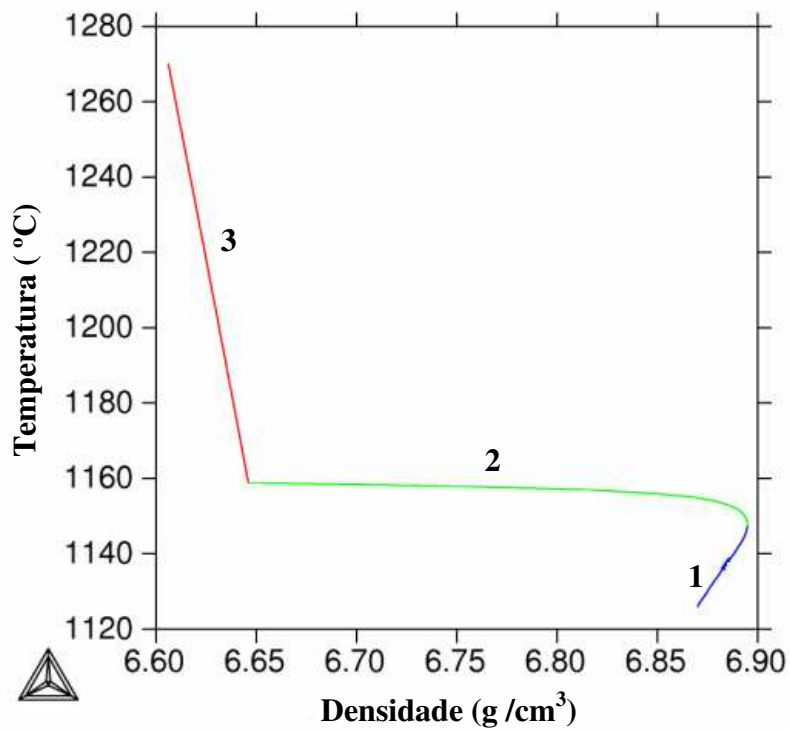


Figura 4.20. Variação da densidade vs T, do ferro fundido ASTM A536 60-40-18, segundo simulação por *software* THERMOCALC® (resfriamento a taxa de 1°C/min).

4.4 Análise da tixohabilidade do ferro fundido ASTM A536 60-40-18

4.4.1 Temperaturas de transformações de fase e faixas de solidificação

A Tabela 4.15 apresenta os resultados gerais obtidos com ensaios de análises térmicas via ATD, CED e por simulação utilizando *software* THERMOCALC®, de temperaturas de transformações de fases do ferro fundido nodular ASTM A536 60-40-18. Os resultados são mostrados graficamente, para melhor visualização, nas Figuras 4.21 e 4.22, as quais apresentam, respectivamente, os valores das temperaturas *sólidas*, eutética e *líquidas*, e os intervalos de transformação eutética e de solidificação total obtidos em cada tipo de ensaio.

Quanto às temperaturas de transformações, através da Figura 4.21, observa-se que as principais transformações variam entre valores máximos e mínimos de cerca de 5% no caso da *Tsolidus*, 4% no caso da Teutética, e cerca de 14% para a *Tliquidus*, dependendo das condições e tipo de ensaio. De um modo geral pode-se observar que ensaios de aquecimento resultam em maiores temperaturas de transformação do que ensaios de resfriamento; que a redução da taxa de transferência de calor tende a aumentar as temperaturas de transformação.

Estas variações podem ser significativas para processos de tixoconformação no caso do material apresentar alta sensibilidade da variação da fração líquida com a temperatura, e dificultar o controle do processo. Portanto, a determinação das temperaturas de trabalho deve levar em conta as condições específicas do processamento (tipo de processo, se produção da pasta a partir de aquecimento ou resfriamento, taxa de transferência de calor), para a otimização da confiabilidade do teor de líquido requerido.

Além disso, levando em conta que gradientes térmicos no material em processamento, com variações maiores do que as observadas nas temperaturas de transformação podem estar presentes, tornando ainda mais difícil a previsão da distribuição da fração líquida no material, a importância da determinação de temperaturas de transformação em condições semelhantes às empregadas no processamento, torna-se mais relevante.

Tabela 4.15. Valores das principais temperaturas de transformações de fases do ferro fundido nodular ASTM A536 60-40-18, obtidas por ATD, CED e THERMOCALC®.

Temperatura (°C)	<i>T_{solidus}</i>		<i>T_{eutética}</i>		<i>T_{liquidus}</i>		Intervalo de transformação eutética		Intervalo de solidificação total	
Tipo de ensaio	Aqueci mento	Resfria mento	Aqueci mento	Resfria mento	Aqueci mento	Resfria mento	Aqueci mento	Resfria mento	Aqueci mento	Resfria mento
ATD (10°C/min)	1158	1100	1178	1137	1375	1302	20	37	217	202
CED (10°C/min)	1140	1117	1165	1138	-----	-----	25	21	-----	-----
CED (5°C/min)	1140	1121	1160	1139	-----	-----	20	18	-----	-----
THERMOCALC® (1°C/min)	-----	1152	-----	1159	-----	1263	-----	7	-----	111

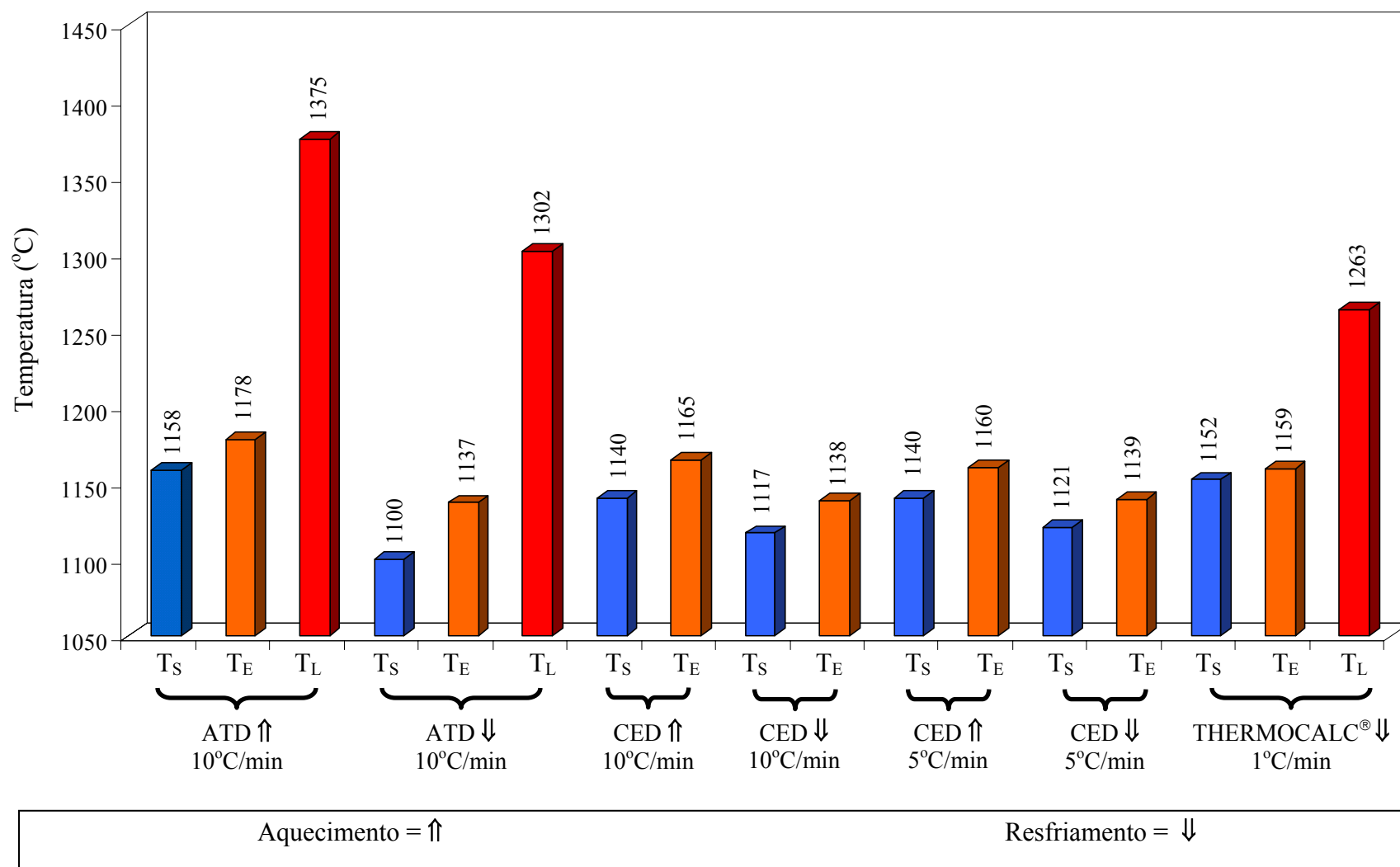


Figura 4.21. Valores das temperaturas *sólidas*, eutética e *líquidas* do ferro nodular ASTM A536 60-40-18, obtidas por ATD, CED e simulação através de software THERMOCALC®, em diferentes condições de ensaio.

Quanto aos intervalos de transformação eutética apresentados na Figura 4.22, pode-se observar de modo geral valores reduzidos e dispersos, variando cerca de 80% entre o valor máximo e mínimo obtido. No caso de simulação em condições de equilíbrio o intervalo de transformação eutética se apresenta bastante reduzido.

Uma estreita faixa de transformação eutética representa séria dificuldade no controle da fração líquida a ser formada no aquecimento para produção de pastas tixotrópicas de ligas com composição próxima do eutético, como é o caso do ferro nodular estudado, dada a elevada fração relativa desta fase, que ao fundir, gera uma grande quantidade de líquido numa estreita faixa de temperaturas. Se esta faixa for extremamente reduzida, a tixoconformação se torna inviável.

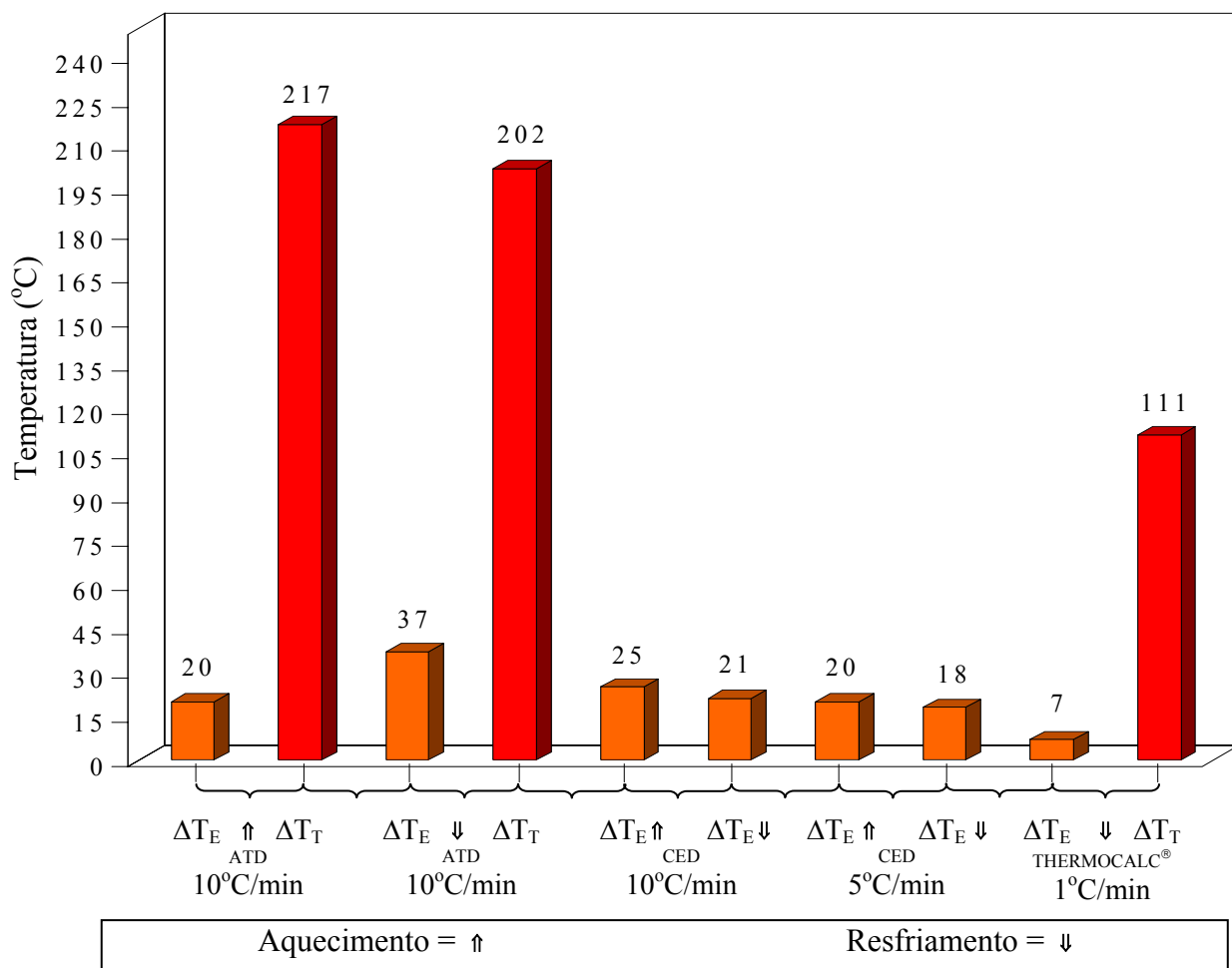


Figura 4.22. Intervalos de temperaturas de transformação eutética e de solidificação total do ferro nodular ASTM A536 60-40-18, obtidos por ATD, CED e simulação através de *software* THERMOCALC®, em diferentes condições de ensaio.

Proposição de diagrama de fases para o ferro nodular ASTM A536 60-40-18, a ser utilizado para a tixoconformação.

Os resultados obtidos permitem apresentar uma proposta de diagrama parcial de fases específico para o ferro fundido nodular ASTM A536 60-40-18 analisado, a ser utilizado para determinação de parâmetros para a sua tixoconformação. Esta proposta é apresentada na Figura 4.23, onde são mostradas as principais temperaturas de transformação de fases relevantes ao processo.

Para as temperaturas *solidus* e eutética foram tomados os valores médios obtidos em ensaios de calorimetria exploratória diferencial, em ciclos de aquecimento com taxas de transferência de calor de 10°C/min.

A escolha destes valores específicos se justifica em primeiro lugar pela maior sensibilidade de ensaios de CED quando comparados com ensaios de ATD, sendo que os picos de transformação tendem a ser mais acentuados no primeiro tipo de ensaio. Também a ATD tende a fornecer picos deslocados para maiores temperaturas; estes fatos são comentados por Wendhausen (2005), que apresentam como ilustração uma comparação entre estes dois tipos de ensaios, a qual é apresentada na Figura 4.24.

Quanto ao tipo de ciclo (aquecimento) e taxa de transferência de calor 10°C/min, os parâmetros escolhidos se justificam pela maior similaridade destas condições com as condições reais do processo de tixoconformação via aquecimento de estruturas fundidas.

Para a temperatura *líquidus* do ferro fundido nodular ASTM A536 60-40-18 foi utilizado o valor médio obtido nos ensaios de análise térmica diferencial em ciclos de aquecimento a uma taxa de 10°C/min. Dos valores obtidos, o obtido nesta condição foi considerado o mais próximo da condição real de tixoconformação do que a condição utilizada na simulação termodinâmica, já que nos ensaios de CED não atingiram a temperatura *líquidus* do material.

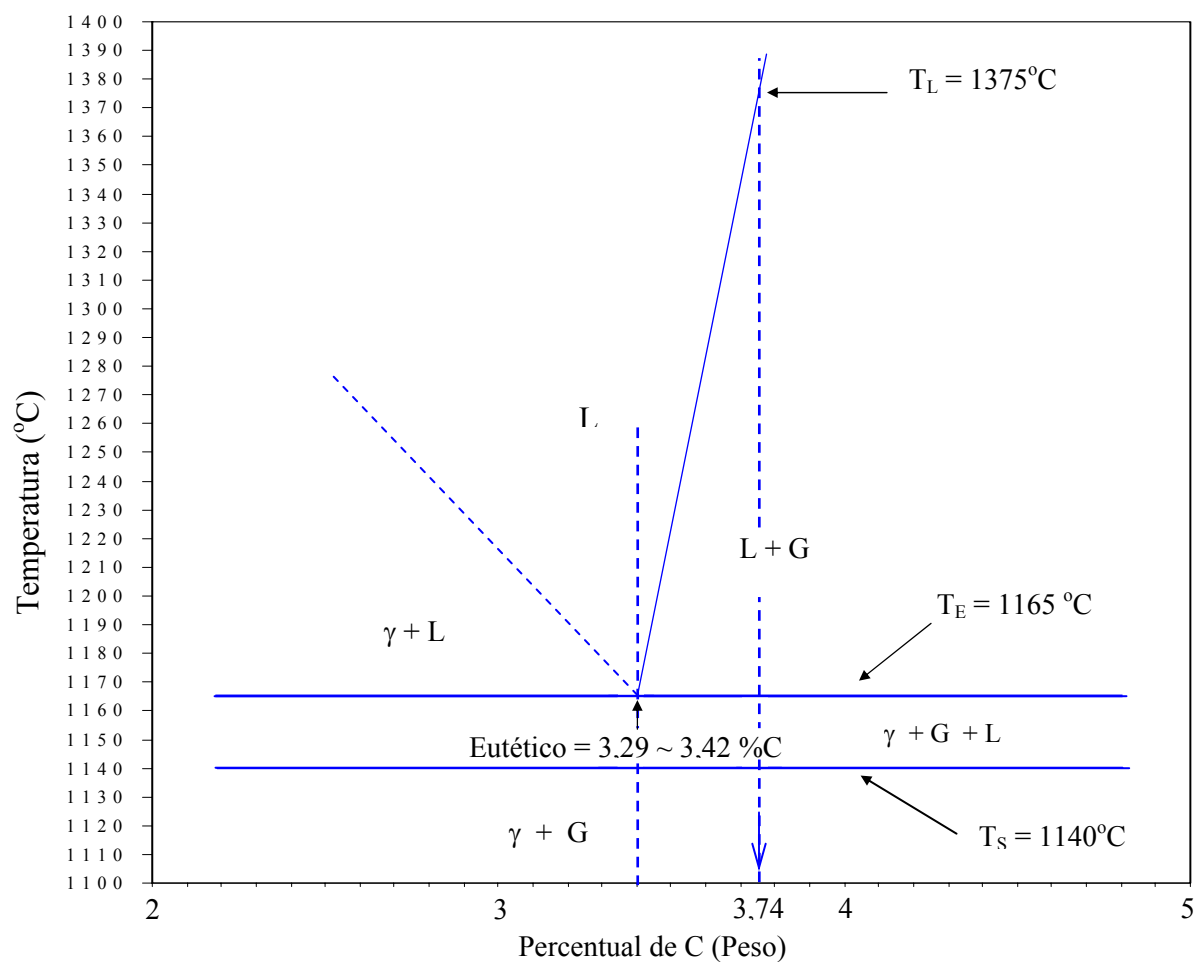


Figura 4.23. Diagrama parcial de fases proposto para o ferro fundido nodular ASTM A536 60-40-18. Diagrama válido para uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

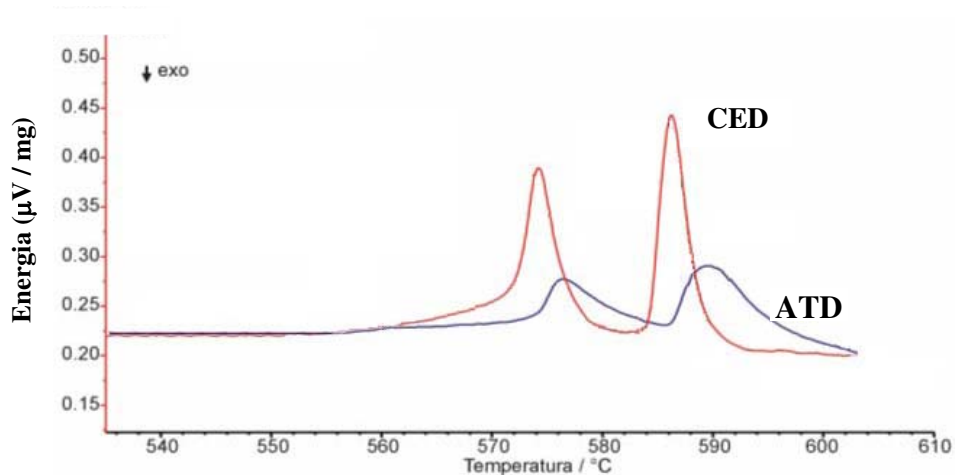


Figura 4.24. Esquema ilustrativo da diferença na definição de picos de transformações em testes de análise térmica diferencial (ATD) e calorimetria exploratória geral (CED). (Wendhausen, 2005).

4.4.2 Determinação de F_L vs T , dF_L/dT vs T e janelas de tixoconformação

Na conformação de semi-sólidos, a variação da fração líquida presente no material e a sua sensibilidade com a variação da temperatura são parâmetros fundamentais para o sucesso do processo. No caso do ferro fundido analisado neste trabalho, há, como já observado, coexistência das fases austenita, grafita e líquido entre as temperaturas 1140 e 1165°C. A presença de líquido a estas temperaturas inferiores à eutética possibilita a obtenção de pastas tixotrópicas em condições menos severas de aquecimento, o que é particularmente importante no caso de ligas metálicas de alto ponto de fusão. Além disso, como observado, a maior parte do líquido é formada nesta faixa de transformação eutética devido à alta fração relativa desta fase, dada a composição do ferro próxima à eutética.

Deve-se ainda considerar, para o caso do ferro fundido estudado, que uma menor temperatura de obtenção e conformação de pastas tixotrópicas significa também melhores condições de preservação dos nódulos de grafita e, portanto, menor comprometimento das propriedades finais do produto.

Considerando a faixa de trabalho para a produção de pastas tixotrópicas a de coexistência das fases austenita + líquido + grafita, ou eutético + líquido, foram utilizadas as áreas sob as inflexões relativas a esta faixa de temperaturas nas curvas $E \times T$ obtidas nos ensaios de aquecimento, para a construção de gráficos da variação da fração de líquido em função da temperatura.

Nas inflexões consideradas, à T_i ou $T_{solidus}$ se inicia a transformação da fase eutética em líquido, a qual é finalizada à T_f ou $T_{eutética}$. Portanto, à T_i a fração líquida $F_L = 0$ e $F_{eut} = 1$, e à T_f toda a fase eutética se transformou em líquido, isto é, $F_L = 1$ e $F_{eut} = 0$. Deve-se lembrar, no entanto, que $F_L = 1$ não significa a presença de 100% de líquido no sistema, uma vez que está presente a fase grafita primária não participante da transformação eutética. Para a composição do ferro fundido analisada, o teor em peso de grafita primária presente na temperatura eutética é da ordem de apenas 0,5% segundo estimado em seu diagrama de fases e, portanto, pode ser assumido que praticamente todo o líquido é formado durante a transformação eutética.

Conhecidas as temperaturas de início e final de uma transformação de fase, é possível calcular o progresso da transformação, isto é, a fração relativa das fases presentes em função da temperatura do sistema, através de uma relação de áreas sob a curva de transformação, como indicado na Figura 4.25. A energia total associada à transformação iniciada a T_i e terminada a T_f é dada pela área, entre estas temperaturas, sob a curva $E \times T$ obtida em ensaio de calorimetria diferencial, e a fração de fase já transformada a uma temperatura T_n , é dada por :

$$F_{\text{fase 2}} = \frac{A_n}{AT} = \frac{\text{área parcial } A_n \text{ (entre } T_i \text{ e } T_n)}{\text{área total } AT \text{ (entre } T_i \text{ e } T_f)} \quad (\text{equação 4.1})$$

onde

$F_{\text{fase 2}}$ = fração da nova fase já formada a T_n

A_n = área sob a curva entre T_i e T_n

AT = área total sob a curva entre T_i e T_f

T_i = temperatura de início da transformação

T_f = temperatura de final da transformação

T_n = uma temperatura particular entre T_i e T_f

Para o cálculo das áreas sob as curvas obtidas por calorimetria, estas foram inicialmente delimitadas segundo critério adotado por Bhadeshia (2002) e Lecomte-Beckers et al (2006), que utilizam como limitadores da área a própria curva, a linha basal e as linhas referentes às temperaturas de início e final de transformação, como ilustrado na Figura 4.25.

Tomando resultados obtidos em ensaios de aquecimento, por ser este em geral o tipo de ciclo utilizado em processos de tixotomização de ligas de elevado ponto de fusão (para estas ligas a pasta tixotrópica é geralmente produzida a partir do material no estado sólido, por fusão parcial controlada), foi analisado o progresso da fusão da fase eutética no intervalo de transformação eutética determinado para as condições de ensaio nas duas distintas taxas de aquecimento.

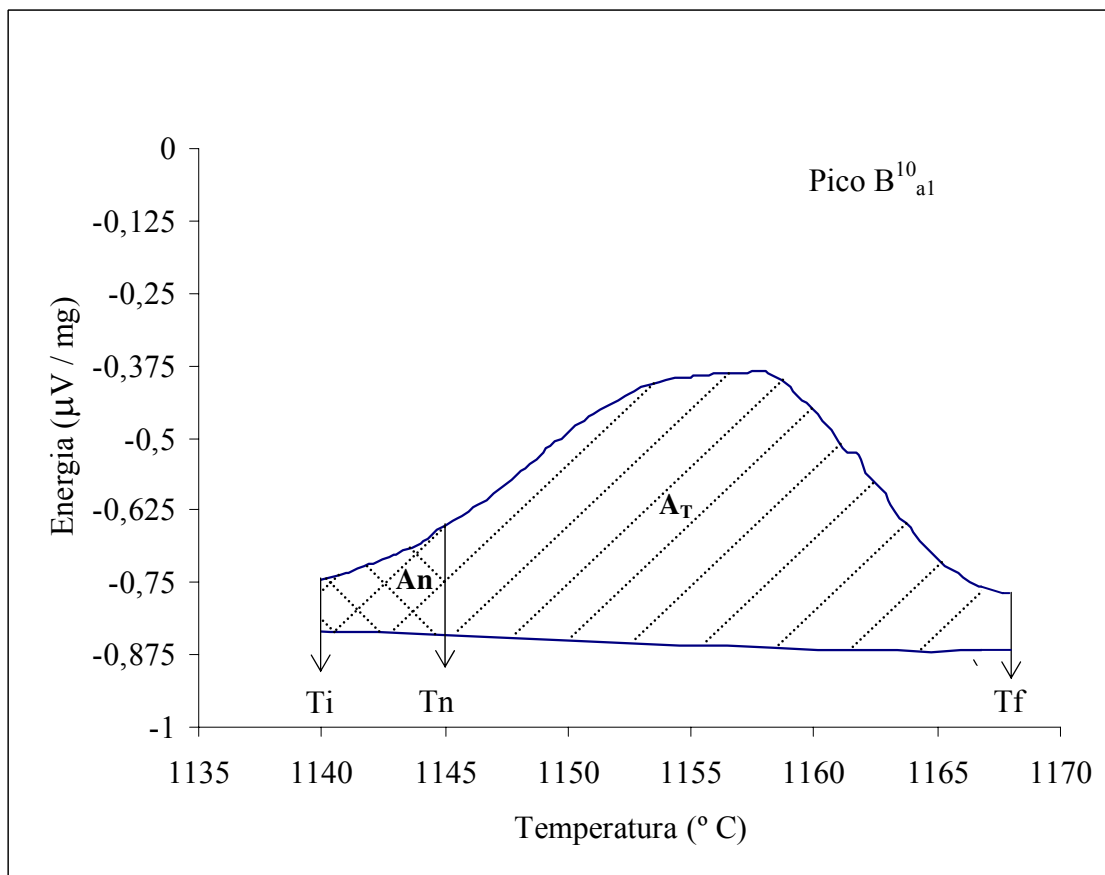
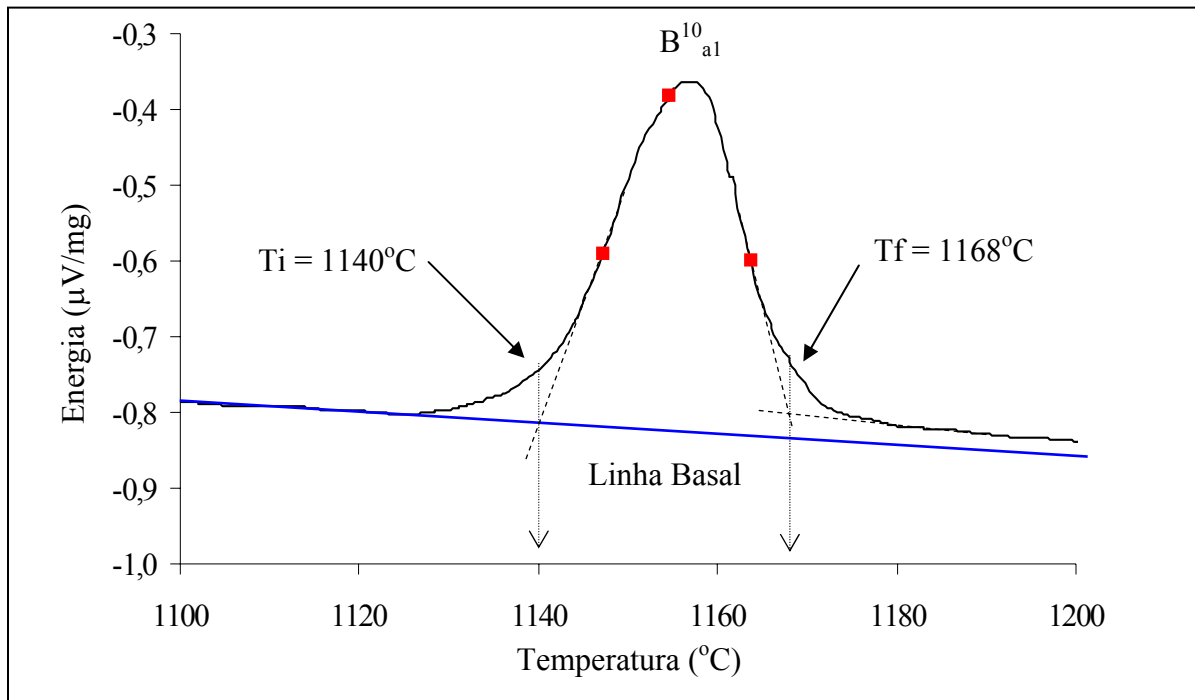


Figura 4.25. Ilustração do método utilizado para a determinação da área sob a curva de transformação, para determinação da fração de fase eutética fundida vs $T (^{\circ}C) \times E (\mu V/mg)$.

4.4.2.1 Ensaios de CED com taxa de aquecimento de 10°C/min

Para a geração da curva de variação de fração da fase eutética fundida, com a temperatura, foram calculadas as relações entre área total e áreas parciais relativas a 87 valores de temperaturas entre os limites estabelecidos de 1140°C e 1168°C, tomadas de curvas obtidas em um dos ensaios de aquecimento. O resultado é apresentado na Figura 4.26.

Na mesma Figura são apontadas possíveis áreas ou janelas de processamento para tixoforjamento e tixofundição conforme padrões indicados na literatura, representadas pelas áreas indicadas por A1 e A2 sob a curva F_L vs T , respectivamente.

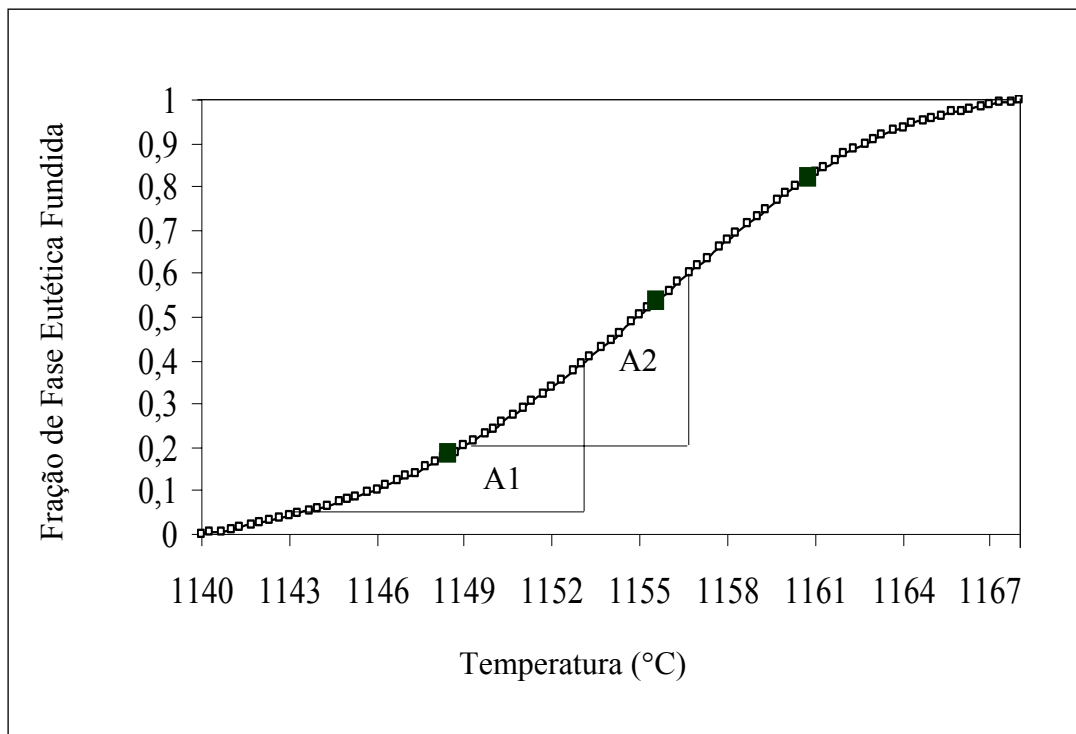


Figura 4.26. Variação da fração de fase eutética transformada em líquido, com a temperatura, do ferro fundido ASTM A536 60-40-18, segundo resultados de calorimetria diferencial por aquecimento a 10°C/min. Sugestão de janelas para tixofundição (A2) e tixoforjamento (A1).

Resultados semelhantes são obtidos para ambos os ensaios efetuados nas mesmas condições, dada a repetibilidade das curvas e inflexões, conforme analisado em item 4.2.2.3. I.

Pode-se observar que a variação da quantidade de líquido gerada pela fusão da fase eutética não é linear com a temperatura: no início do processo, a temperaturas até da ordem de 1146°C e no final do processo, a temperaturas superiores a 1163°C, a taxa de formação de líquido é reduzida. Justamente na faixa de maior interesse para o processamento semi-sólido, isto é, nas *janelas de processamento*, a variação da fração de fase líquida formada a partir da fusão do eutético é mais sensível com a variação da temperatura.

Área ou janela de processamento é a faixa compreendida entre a mínima e a máxima fração líquida em que é possível conduzir o processamento no estado semi-sólido de forma adequada.

Para a utilização de pastas em processos de conformação mecânica como tixoforjamento, tixoextrusão ou mesmo tixoestampagem, menores frações líquidas podem ser empregadas, sendo usualmente sugerido o campo entre $F_L = 0,1$ a $0,4$ e, portanto, temperaturas de tixoprocessamento entre 1146 e 1153°C no caso do ferro fundido estudado. Por outro lado, o emprego de pastas em processos de fundição requer frações líquidas maiores, sendo usualmente sugeridas as frações de $0,3$ a $0,6$ e, portanto, no caso, temperaturas entre 1151 e 1157°C.

Janelas de tixofundição com valores de F_L da ordem $0,3$ a $0,6$ são sugeridas por Lecomte-Beckers et al (2004), ao estudar a tixohabilidade de aços; Behrens (2004) por seu lado sugere janelas de tixoforjamento da ordem de $0,1$ a $0,4$ para o aço C60 (AISI 1060).

Para o ferro fundido estudado, janelas de tixoconformação para frações líquidas conforme apontado na literatura levam a faixas de temperaturas bastante reduzidas (6-7°C), o que implica na necessidade de alto controle do processo. Segundo Sauermann (2004), janelas de processamento devem apresentar pelo menos 10°C de largura para tornar o processo operacional, (seus dados se referem à ligas Al – Li). Assim, as janelas de tixoconformação para o ferro fundido estudado devem ser ampliadas de modo a tornar o processo mais viável.

Considerando um valor mínimo de 10°C para uma janela de processamento, podem ser sugeridas as faixas indicadas na Figura 4.26, limitadas, para o tixoforjamento, pelas frações líquidas de $0,05$ e $0,4$ ($T = 1143$ e 1153 °C, respectivamente) e para a tixofundição, pelas frações líquidas de $0,2$ e $0,6$, presentes às temperaturas de 1149 e 1157°C, respectivamente. De fato,

tixoestampagem de ligas de Al-Zn é efetuada com sucesso para pastas contendo $F_L = 0,05$ (Pires, 2005).

A dificuldade prevista de conformação do ferro fundido ASTM A536 60-40-18 no estado semi-sólido implica na necessidade de estudos para o desenvolvimento de maneiras para o aumento da janela de tixoconformação, tais como: aumento da taxa de aquecimento, que, como analisado, tende a aumentar o intervalo de transformação, ou a modificação da composição da liga. Neste aspecto, pode ser citado resultado obtido por Liu (2005), que mostra a expansão da janela de tixoconformação da liga de alumínio AA356 (Al-7Si-0,3Mg-xCu) de 3°C para 32°C com aumento do teor de Cu de 1% para 10%.

Liang (2006), por exemplo, também obteve bons resultados adicionando 1% de Ca à liga AZ911 (1%Ca), formando a liga AZ912 (2%Ca). Resultou que a última liga teve a sua temperatura *liquidus* aumentada em 15°C, que pode ser explicado pelo fato de que ocorreu a formação do composto Al_2Ca e este composto demandou uma maior temperatura para atingir a sua fusão completa.

Segundo Kazakov (2000), alguns parâmetros críticos devem ser observados quando se analisa a curva da fração líquida em função da temperatura, entre eles:

- * A temperatura ($T_{0,5}$) na qual a pasta tixotrópica contém fração líquida $F_L = 0,5$. Este número representa a média entre 0,3 e 0,6.

- * A inclinação desta curva quando a fração líquida é 0,5: quanto menor a inclinação menor será a sensibilidade da variação da fração líquida com a variação da temperatura, ou seja, menor será $dF_L / dT (T_{0,5})$.

- * A curva da fração líquida deve apresentar pouca inclinação para T inferiores próximas a $T_{0,5}$, para facilitar a cinética da esferoidização da fase primária durante o aquecimento.

Portanto, a tixohabilidade de um material não depende somente do intervalo de solidificação, mas também da sensibilidade da variação da fração líquida com a temperatura.

A Figura 4.27 apresenta a curva da variação da fração de fase eutética fundida/variação da temperatura vs T, ou seja, a sensibilidade da fração de fase eutética fundida com relação à

temperatura (dF_L/dT) do ferro fundido analisado, obtida a partir de testes de aquecimento à taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Pode-se observar que a curva apresenta valores reduzidos no início e final de transformação e valores máximos no meio do intervalo de transformação. A partir da curva obtida pode-se calcular a sensibilidade da variação da fração líquida com a variação da temperatura; por exemplo, para o valor de $F_L = 0,25$ (valor no interior da janela de tixoforjamento sugerida), que ocorre à temperatura de 1150°C , a sensibilidade da variação fração líquida (dF_L/dT) = $0,044^\circ\text{C}^{-1}$. Isto significa que, à 1150°C , um aumento de 1°C acarreta um aumento de $0,044$ na fração líquida presente, que passará de $0,25$ a $0,25 + 0,044 = 0,294$.

De maneira semelhante, à temperatura de 1154°C , por exemplo, a ser utilizada em um processo de tixofundição, o material apresenta $F_L = 0,45$ (valor no interior da janela sugerida para este tipo de processo) e $dF_L/dT = 0,056^\circ\text{C}^{-1}$. Assim, a 1154°C , um aumento de 1°C acarreta um aumento de $0,056$ na fração líquida presente, que passará de $0,45$ a $0,45 + 0,056 = 0,506$.

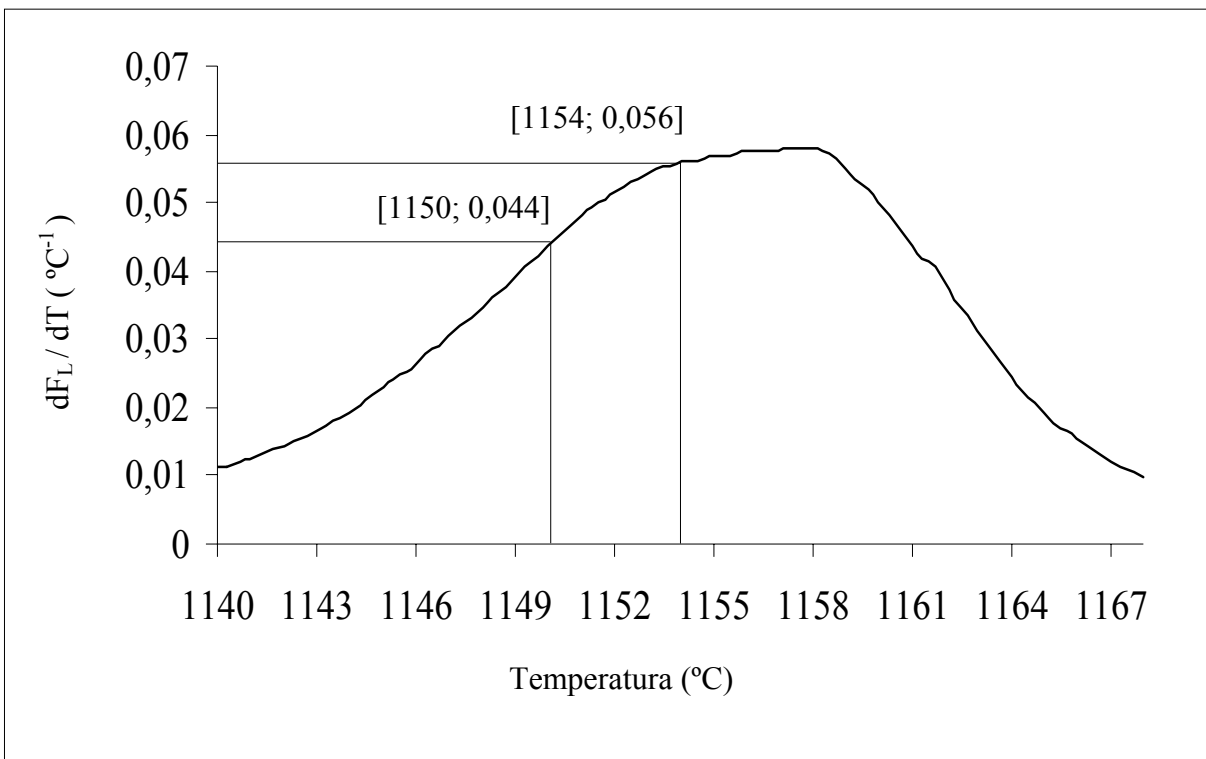


Figura 4.27. Sensibilidade da variação da fração de fase eutética fundida (dF_L/dT) com relação à temperatura, do ferro fundido ASTM A536 60-40-18. Ensaio CED com aquecimento a uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Os pontos coordenados (1150°C ; $0,044^{\circ}\text{C}^{-1}$) e (1154°C ; $0,056^{\circ}\text{C}^{-1}$) da Figura 4.26 representam os valores da temperatura de trabalho e da sensibilidade da variação da fração líquida a esta temperatura, para o tixoforjamento e para a tixofundição, respectivamente.

Para efeito de comparação, podem ser citados resultados de LeComte-Beckers et al (2004) para aços de alta liga comerciais e modificados, onde valores de dF_L/dT , para $F_L = 0,5$ são da ordem de 0,02 a $0,0097^{\circ}\text{C}^{-1}$, dependendo da composição do aço.

Para ligas Al-Si-Cu a sensibilidade da variação da fração líquida com a temperatura pode variar de maneira significativa com a sua composição. Os valores de dF_L/dT , para $F_L = 0,4$ podem ser tão elevados como $0,133\text{K}^{-1}$, na ausência de Cu, e reduzidos a 0,007 na liga contendo 10% deste elemento, segundo resultados de Liu (2005) e de Tzimas (1999). Também Grimmig (2006) observa aumento da tixohabilidade da liga AA356 por adição de Cu, o qual resulta em aumento do intervalo de solidificação e redução da sensibilidade da variação da fração líquida com a temperatura.

Os valores de dF_L/dT , para $F_L = 0,25$ ou $0,45$ obtidos para o ferro fundido ASTM A536 60-40-18 analisado indicam a necessidade de um cuidadoso controle do processo de tixoconformação. Estudos devem ser efetuados no sentido de buscar o aumento da tixohabilidade deste material, como já comentado.

4.4.2.2 Ensaios de CED com taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Para a geração da curva de variação de fração da fase eutética fundida, com a temperatura, foram também utilizadas curvas resultantes de ensaios de calorimetria exploratória diferencial efetuados por aquecimento a uma taxa de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, com o intuito de observar a influência da taxa de aquecimento nos valores de dF_L/dT . Para a construção da curva foram calculadas as relações entre área total e áreas parciais relativas a 63 valores de temperaturas entre os limites estabelecidos de 1140°C e 1161°C , tomadas de um dos ensaios efetuados nas condições indicadas.

A Figura 4.28 apresenta o resultado da variação da fração de fase eutética fundida, em função da temperatura. Resultados similares são obtidos se utilizado o segundo ensaio de

aquecimento, uma vez que os resultados de distintos ensaios nas mesmas condições apresentam boa repetibilidade, conforme analisado anteriormente.

São indicadas, na mesma Figura, sugestões de janelas de processamento para tixoforjamento e tixofundição, representadas pelas áreas A1 e A2, respectivamente, definidas considerando um intervalo mínimo de 10°C. A área A1 é limitada por faixas de frações líquidas entre 0,05 e 0,55 e temperaturas entre 1143 e 1153°C, enquanto a área A2 é limitada por faixas de frações líquidas entre 0,12 e 0,8 e temperaturas entre 1146 e 1156°C. As janelas se sobrepõem fortemente dado o estreito intervalo de transformação eutética. Se consideradas as frações líquidas usualmente utilizadas para o tixoforjamento ($F_L = 0,1-0,4$) a janela seria de apenas 6°C, enquanto no caso de tixofundição, onde frações líquidas de 0,3 a 0,6 são usualmente utilizadas, a janela seria ainda mais estreita, de apenas 4°C.

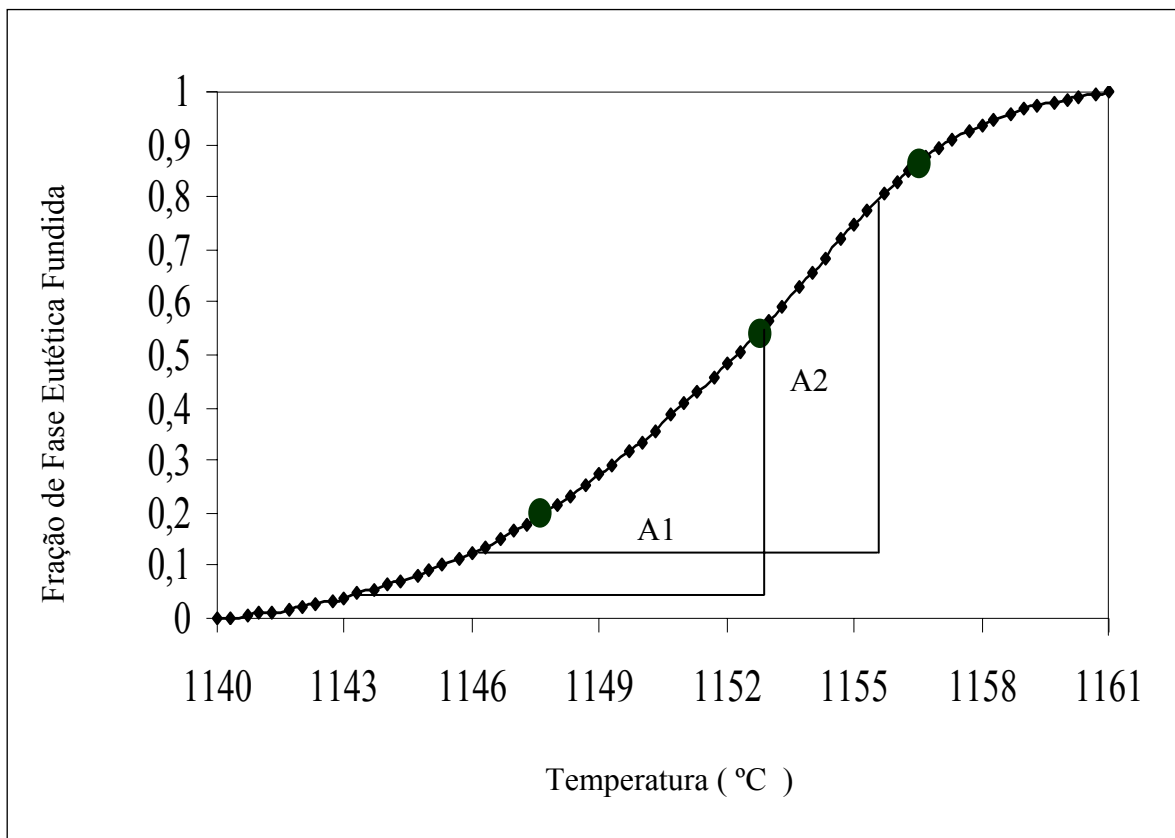


Figura 4.28. Variação da fração de fase eutética transformada em líquido, com a temperatura, do ferro fundido ASTM A536 60-40-18, segundo resultados de calorimetria diferencial por aquecimento a 5°C/min. Sugestão de janelas para tixofundição (A2) e tixoforjamento (A1).

Portanto, o aquecimento do material para a tixoconformação a uma taxa de 5°C/min, pode trazer maiores dificuldades de controle do processo quando comparado com aquecimento a uma taxa de 10°C/min, devido ao menor intervalo de transformação eutética no primeiro caso.

A Figura 4.29 apresenta a curva da variação da fração de fase eutética fundida com a variação da temperatura, ou seja, a sensibilidade da variação da fração de fase eutética fundida com relação à temperatura (dF_L/dT), quando a amostra foi submetida a uma taxa de aquecimento de 5°C/min.

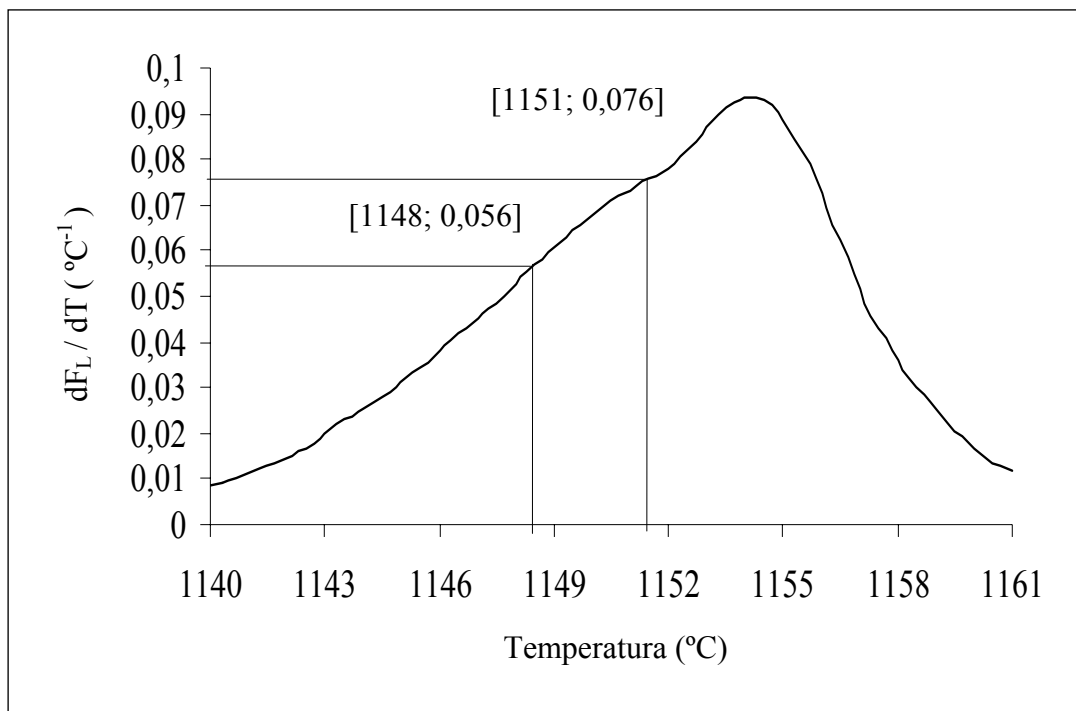


Figura 4.29. Sensibilidade da variação da fração de fase eutética fundida (dF_L/dT) com relação à temperatura, do ferro fundido ASTM A536 60-40-18. Ensaio CED com aquecimento a uma taxa de 5°C/min.

Tomando valores de frações líquidas no interior das janelas de tixoconformação sugeridas, pode-se calcular a sua variação com a temperatura; assim, por exemplo, para $F_L = 0,25$ a ser utilizada em um processo de tixoforjamento a 1148°C, (dF_L/dT) = 0,056 ou, para $F_L = 0,45$ a ser utilizada em um processo de tixofundição a 1151°C, (dF_L/dT) = 0,076.

Portanto, a 1148°C, um aumento de 1°C acarreta um aumento de 0,056 na fração líquida presente, que passará de 0,25 a $0,25 + 0,056 = 0,30$, enquanto a 1151°C, um aumento de 1°C

acarreta um aumento de 0,076 na fração líquida presente, que passará de 0,45 a $0,45 + 0,076 = 0,53$. Estes valores não são distinguíveis dos valores encontrados para a sensibilidade da variação da fração líquida com a temperatura, no caso de utilização de uma maior taxa de aquecimento do material.

4.4.2.3 Simulação termodinâmica através do THERMOCALC®

O gráfico da Figura 4.30 apresenta variação da fração sólida vs temperatura e os constituintes presentes em suas respectivas faixas de temperaturas, da liga ASTM A536 60-40-18 gerada pelo *software* THERMOCALC®. No gráfico são apresentadas duas curvas, uma tracejada que se refere a condições de equilíbrio, e outra com linha cheia resultante de condições de resfriamento de 1°C/min, considerada neste trabalho.

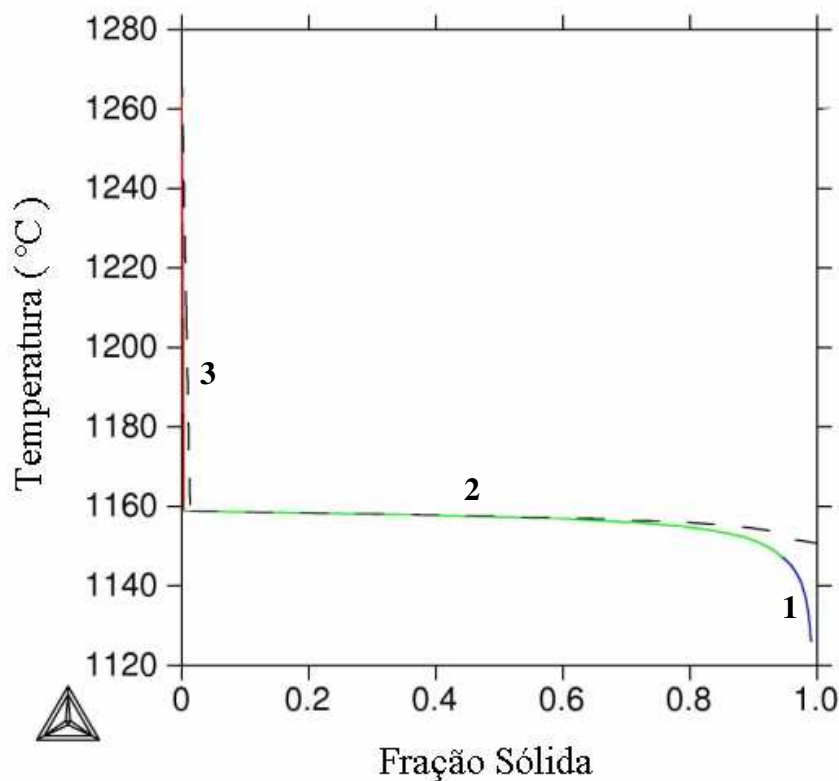


Figura 4.30. Curva da variação da fração sólida com a temperatura, do ferro fundido ASTM A536 60-40-18, segundo simulação utilizando *software* THERMOCALC® (taxa de resfriamento de 1°C/min).

Pode-se observar três distintas regiões: a região 3 (em vermelho) onde grandes variações de temperaturas não implicam em alteração mensurável da fração sólida, e que pode ser atribuída

ao intervalo de solidificação primária, com formação da fase grafita em líquido; a região 2 (em verde) onde ocorre uma grande alteração da fração sólida no reduzido intervalo entre 1159 e 1152°C, e que pode ser atribuída ao intervalo de transformação eutética, e a região 1 (em azul) onde a fração sólida é praticamente constante com a temperatura.

A formação de líquido se dá de maneira maciça no intervalo de transformação eutética, como já observado nos outros tipos de ensaios e na simulação da variação da capacidade calorífica e densidade do material com a temperatura (Figuras 4.27 e 4.28). Em condições de equilíbrio isto é ainda mais evidente.

Os dados obtidos na simulação foram re-arranjados para a construção da curva de fração de fase eutética fundida vs temperatura, apresentada na Figura 4.31.

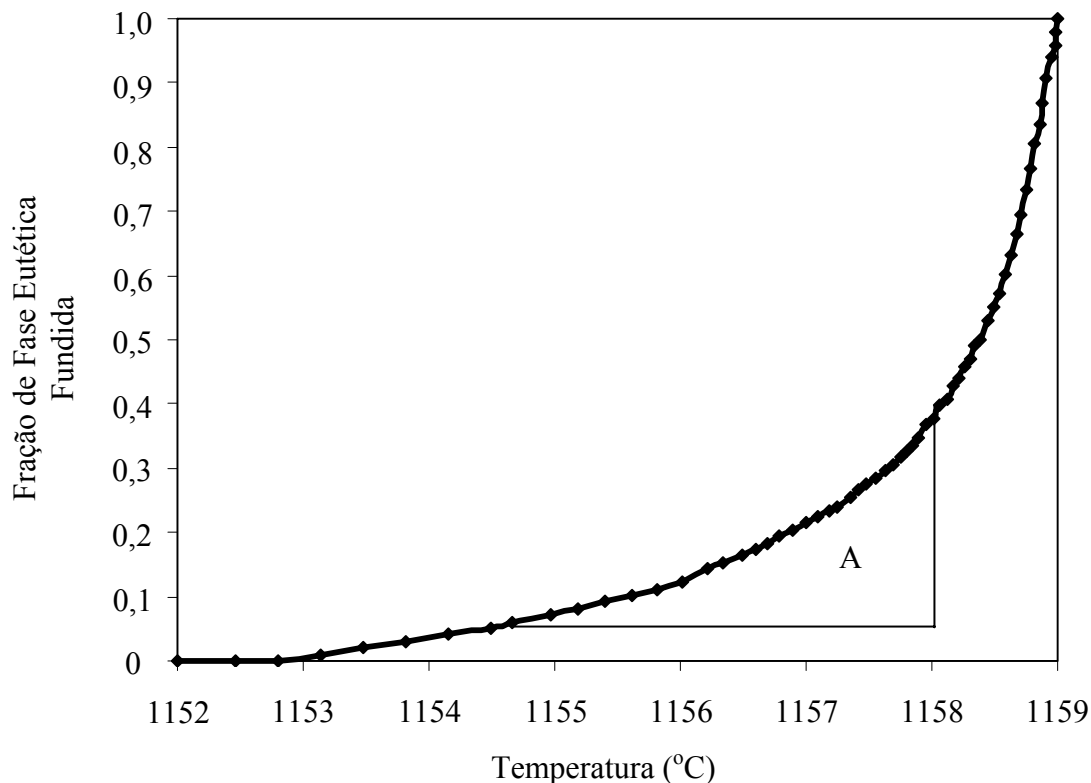


Figura 4.31. Variação da fração de fase eutética transformada em líquido, com a temperatura, do ferro fundido ASTM A536 60-40-18, segundo simulação por *software* THERMOCALC[®] (taxa de resfriamento de 1°C/min). Sugestão de janela para o tixoprocessamento (A).

O reduzido intervalo de transformação eutética obtido por simulação em condições de equilíbrio ou próximas dela (apenas 7°C), torna a fração líquida extremamente sensível com a

variação da temperatura, limitando a janela de tixoconformação para valores de F_L da ordem de 0,05 a no máximo 0,4. Acima deste valor a temperatura está muito próxima da temperatura de fusão total da fase eutética e o controle da fração líquida se torna praticamente inviável.

Mesmo na faixa de temperaturas considerada como janela de tixoconformação (da ordem de apenas 4°C), o controle da temperatura dificilmente pode ser praticável, o que significa a impossibilidade da conformação do material no estado semi-sólido, se taxas de transferência de calor tão reduzidas são empregadas.

A elevada sensibilidade da variação da fração líquida com a temperatura nos casos envolvendo reduzida taxa de resfriamento do material, pode ser avaliada pelos valores de dF_L/dT obtidos para as temperaturas relativas às frações líquidas de 0,25 e 0,45, por exemplo: (1157°C; 0,10°C⁻¹), ou (1158°C; 0,35°C⁻¹), valores estes superiores aos obtidos para taxas de aquecimento de 5 e 10°C/min.

4.4.2.4 Comparação e análise geral dos resultados

Para comparação geral dos resultados de F_L vs T , dF_L/dT vs T e janelas de tixoconformação e, portanto, análise da tixohabilidade do ferro fundido ASTM A356 60-40-18, avaliada por diferentes métodos, foi construída a Tabela 4.16.

Pode-se observar de um modo geral, que os valores de intervalo de transformação eutética, janelas de tixoconformação e sensibilidade da variação da fração líquida com a temperatura de trabalho são dependentes das condições de transferência de calor no material durante o processamento. Esta taxa interfere nas temperaturas de transformações de fases requeridas para o processamento. Assim, a tixohabilidade do ferro fundido estudado é reduzida com a diminuição da taxa de transferência de calor; no caso de transformações de fases em condições de equilíbrio, a tixohabilidade pode se tornar muito reduzida, impossibilitando tixoprocessamento. Esta mesma relação de dependência da tixohabilidade com a taxa de transferência de calor no material foi observada por Schönborn (2006), ao estudar a liga X210CrW12: o autor constata melhoria progressiva da tixoconformabilidade, variando as taxas de aquecimento de 20, 100, 240 e 500°C/min.

Tabela 4.16. Parâmetros que definem a tixohabilidade do ferro fundido ASTM A536 60-40-18, obtidos por técnicas de CED (ensaios de aquecimento com taxas de 10 e 5°C/min) e por simulação utilizando *software* THERMOCALC® (resfriamento a 1°C/min).

Parâmetro	CED 10°C/min	CED 5°C/min	THERMOCALC® 1°C/min
Ti de formação de líquido (°C): $F_L=0$	1140	1140	1152
Tf de formação de líquido (°C): $F_L=1$	1168	1161	1159
Intervalo total: $0 < F_L < 1$ (°C)	28	21	7
Ti para a tixoconformação (°C), sugerida	1143	1143	1154,5
Tf para a tixoconformação (°C), sugerida	1157	1156	1158
Janela de tixoprocessamento (°C), sugerida	14	13	3,5
F_L para tixoconformação inicial – final	0,05 – 0,6	0,05 – 0,8	0,05 – 0,4
dF_L/dT a $T_{0,25}$ (°C, °C ⁻¹)	(1150; 0,044)	(1148; 0,056)	(1157; 0,10)
dF_L/dT a $T_{0,45}$ (°C, °C ⁻¹)	(1154; 0,056)	(1151; 0,076)	(1158; 0,35)

Também Putgen et al (2007b) mostra sensíveis variações entre resultados obtidos por simulação utilizando o *software* THERMOCALC®, em condições de solidificação em equilíbrio e por análise térmica diferencial (ATD), em testes de aquecimento a uma taxa de 10°C/min, do aço X210CrW12.

Seus resultados mostram que a $T_{solidus}$ é cerca de 20°C menor, enquanto que a $T_{liquidus}$ é cerca de 40°C maior quando comparados valores obtidos por ensaios de ATD e por simulação. Isto implica, portanto, que o intervalo de solidificação detectado por ATD é aproximadamente 171°C, enquanto o obtido por simulação é 108°C, uma diferença bastante significativa de 63°C. Como consequência, a sensibilidade da variação da fração líquida no interior da faixa de solidificação é reduzida e a tixoconformabilidade do material é aumentada, no caso da maior taxa de aquecimento utilizada. Na Figura 4.32 são apresentados, para clareza de comparação, as curvas de fração da fase eutética fundida, com a temperatura, para o ferro fundido ASTM A536 60-40-18, obtidas pelos em ensaios de CED efetuados e por simulação com *software* THERMOCALC®.

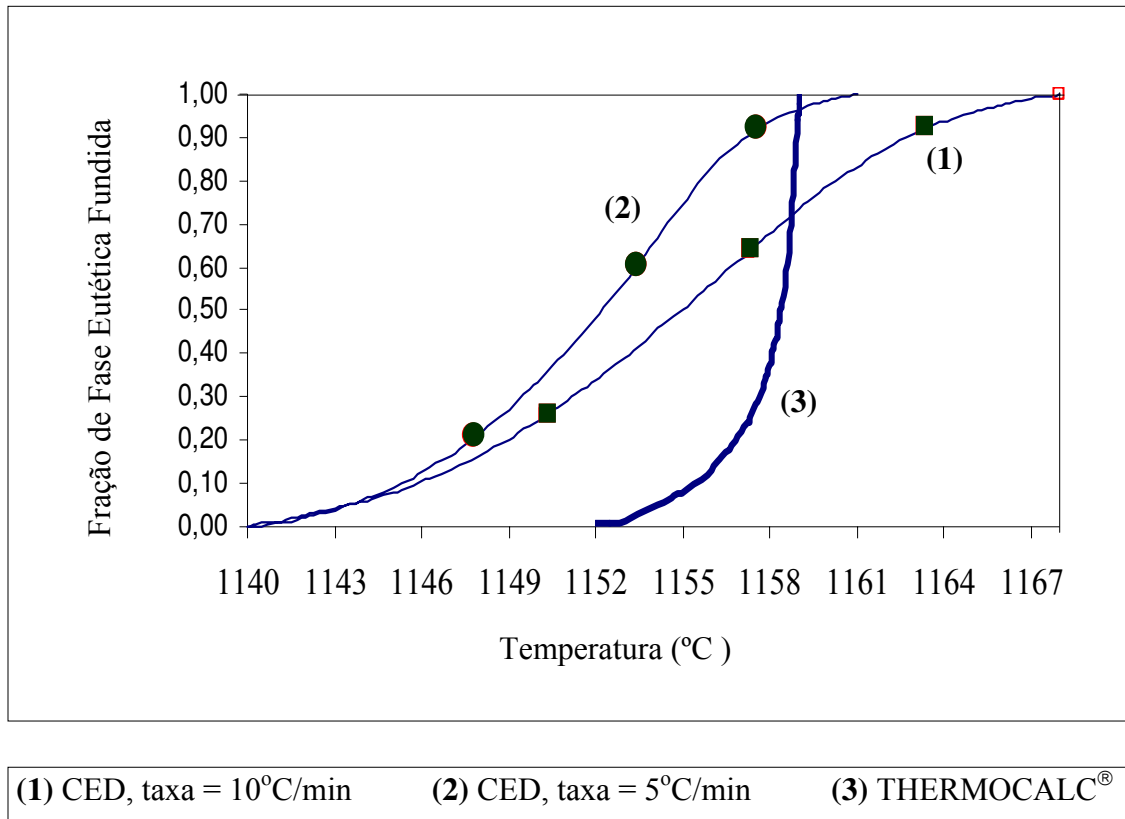


Figura 4.32. Sobreposição de curvas da fração de fase eutética fundida vs temperatura, do ferro fundido nodular ASTM A536 60-40-18, obtidas em ensaios de CED e por simulação utilizando THERMOCALC®.

Através da Figura 4.32 é fácil de se observar que uma taxa de aquecimento de 10°C/min para o ferro nodular ASTM A536 60-40-18, tende a propiciar uma melhor tixotixotomabilidade do que com uma taxa de aquecimento de 5°C/min e ainda muito melhor se comparado com uma taxa de resfriamento próximo ao equilíbrio, como mostrado na curva (3). Isto se deve ao fato de que a temperatura de final de fusão do eutético obtida através do THERMOCALC® é praticamente igual à obtida nos ensaios de CED a 5°C/min, mas é em torno de 8°C inferior da obtida nos ensaios de CED a 10°C/min; e as *Tsólidas* nos ensaios a 5 e 10°C/min são iguais, entretanto, no THERMOCALC® é 12°C superior, gerando um maior intervalo de solidificação.

Também é visível que a sensibilidade da variação da fração da fase eutética fundida decresce com o acréscimo da taxa de aquecimento/resfriamento, isto reforça novamente a hipótese de que quanto maiores as taxas de aquecimento/resfriamento o material tende a ter a sua tixotixotomabilidade melhorada.

4.5 Produção de pastas tixotrópicas do ferro fundido nodular ASTM A536 60-40-18 por fusão parcial controlada

Após comprovação da tixohabilidade do ferro nodular ASTM A536 60-40-18 foram efetuados testes para a produção de pastas, por tratamentos de fusão parcial controlada, em condições determinadas pelas janelas de tixoconformação sugeridas. Foram utilizadas as temperaturas de 1140, 1153, 1157 e 1161°C, correspondentes às frações líquidas de 0; 0,39; 0,62 e 0,83, respectivamente. A estrutura resultante foi analisada , com destaque para o efeito do tratamento na fase grafita e matriz ferrítica.

4.5.1 Efeito do tratamento térmico na quantidade, dimensões e morfologia da grafita

4.5.1.1 Efeito na quantidade de nódulos de grafita

A Figura 4.33 mostra a influência do tratamento térmico do ferro nodular nas temperaturas de 1140, 1153, 1157 e 1161 °C e um tempo de manutenção de 30 minutos nestas temperaturas, sobre a quantidade dos nódulos da grafita. Para análise comparativa, é apresentada em (a), microestrutura do ferro nodular no estado original ou como recebido (Sem ataque químico).

Entendendo-se por ferro fundido nodular em seu estado original aquele obtido por fundição contínua (bruto de fusão) e posteriormente submetido a um recozimento duplo para ferritização.

Se observarmos a microestrutura do material no seu estado original (Figura 4.33a) e o material tratado a 1140, 1153, 1157 e 1161° C (Figuras 4.33b-e), nota-se que quanto maior a temperatura de tratamento menor é a quantidade de nódulos presentes, com exceção da amostra tratada a 1157°C (Figura 4.33d) que parece ter menos nódulos que as demais.

Para uma melhor visualização do efeito do tratamento térmico na presença da grafita, foi feita uma análise quantitativa, com rigor estatístico. O rigor estatístico refere-se a uma metodologia estatística utilizada para se obter um número ideal de regiões a serem medidas, que gerem resultados com um dado grau de confiabilidade e repetibilidade, e conseqüentemente, possibilitando a elaboração de análises e conclusões mais objetivas e assertivas.

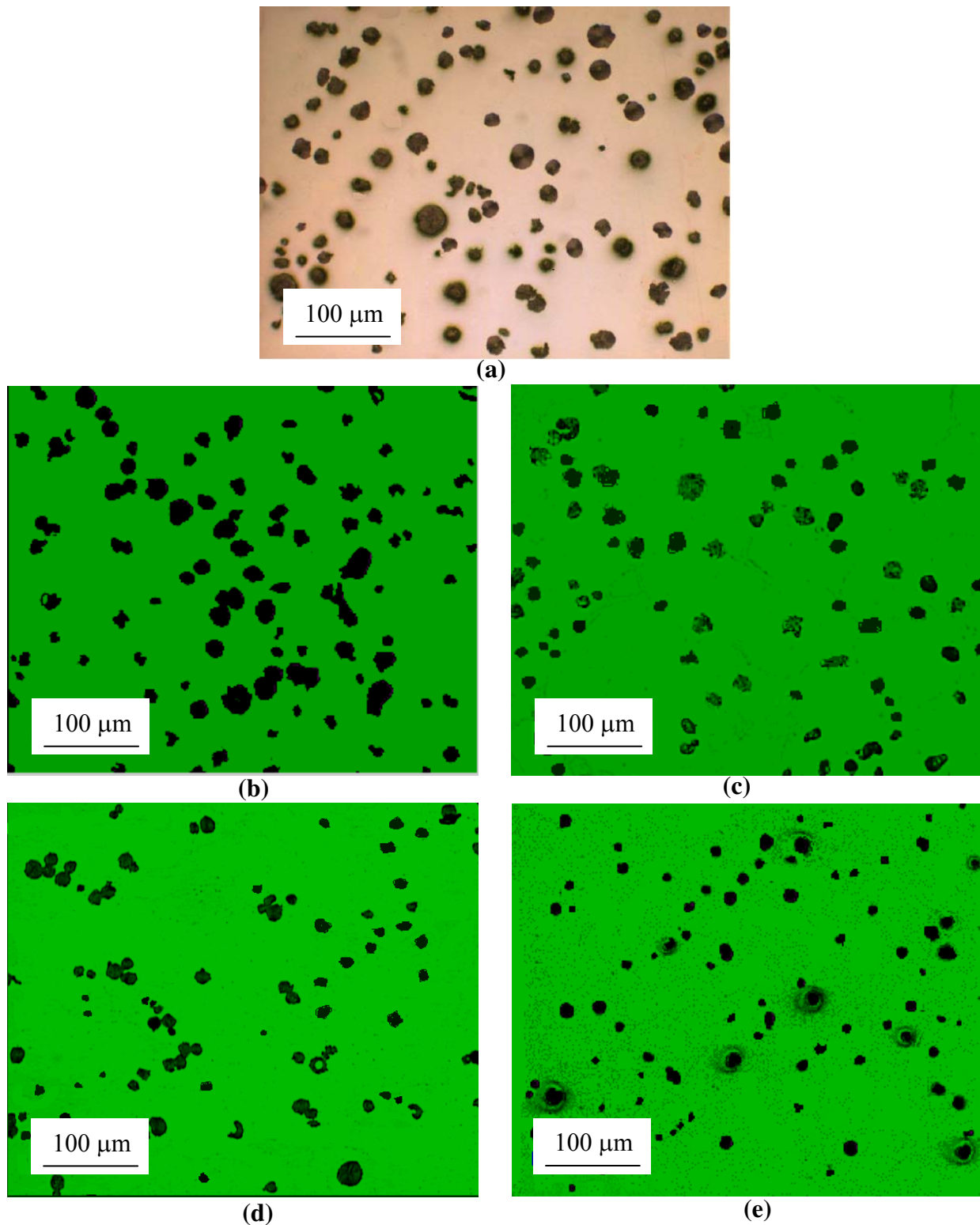


Figura 4.33. Microestrutura do Ferro Nodular ASTM A536 60-40-18 - a) Estado original. Tratadas para obtenção de pasta tixotrópica a diferentes temperaturas, num tempo de tratamento de 30 min: b) 1140 °C; c) 1153 °C; d) 1157 °C; e) 1161 °C. Sem Ataque. Destaque para a quantidade de nódulos de grafita.

Entendendo-se por número ideal, aquele que represente efetivamente toda a mostra, porque é fácil se observar que os nódulos de grafita não estão uniformemente distribuídos na amostra, contendo regiões com baixa e outras com alta densidade de nódulos (nódulos / mm²). A Tabela 4.17 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 4.17. Número de nódulos / mm², média, desvio padrão (S) e variância (S²) na microestrutura do ferro nodular ASTM A536 60-40-18 em diversas condições.

Material →	Original	1140 °C	1153 °C	1157 °C	1161 °C
N	11	13	14	19	18
Média	97 +/-1%	93 +/-1%	84 +/-1%	82 +/-1%	78 +/-1%
S	7,20	7,41	7,16	7,22	7,40
S ²	51,84	54,91	51,27	52,13	54,76
Nódulos / mm ²	468 +/-1%	449 +/-1%	405 +/-1%	396 +/-1%	376 +/-1%
N = Número de regiões quantificadas sobre cada amostra					

Pela Tabela 4.17, pode-se observar que quanto maior a temperatura de tratamento menor a quantidade de nódulos por mm². Nota-se que S² na amostra tratada a 1153°C é menor do que na amostra no estado original, entretanto, o número de regiões a serem quantificadas ocorreu de forma inversa, ou seja, 14 contra 11. Este resultado ocorreu porque o número de regiões a serem medidas é diretamente proporcional a S² e inversamente proporcional à (Média)².

O número de regiões a serem medidas sobre cada amostra e conseqüentemente os resultados obtidos são confiáveis porque se aplicou a distribuição t de Student e a regra de Chauvenet, amplamente utilizada por outros autores (Zaro, 2001 E Shimakura, 2002). Detalhês dos cálculos poderão ser visualizados na Tabela 1 do Anexo I

A Figura 4.34 mostra os resultados na forma de gráfico.

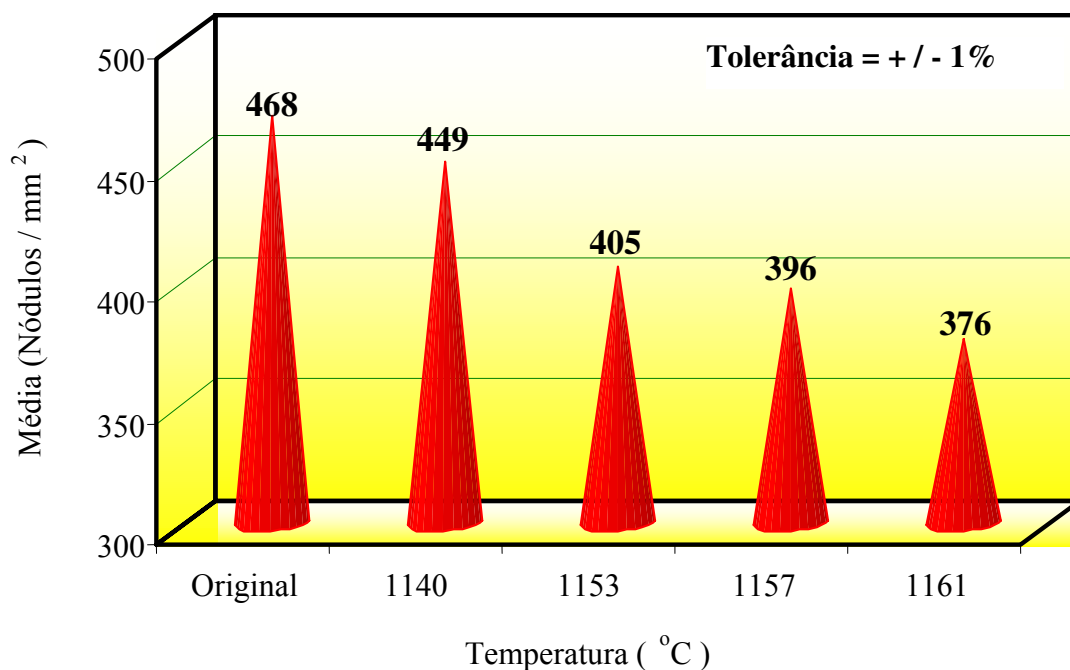


Figura 4.34. Efeito do tratamento térmico por fusão parcial controlada (FPC) para a obtenção de pastas tixotrópicas do ferro nodular ASTM A536 60-40-18, na quantidade de nódulos de grafita. Condições de tratamento: 30 minutos a 1140, 1153, 1157 e 1161° C.

Através de cálculos análise estatística mais refinada, é possível se verificar que não houve variação estatística quando se compara a quantidade de nódulos no estado original e a tratada a 1140°C, que pode ser explicado pelo fato de que as maiores transformações ocorrem em temperaturas mais altas e no estado semi-sólido (Morrogh, 1967).

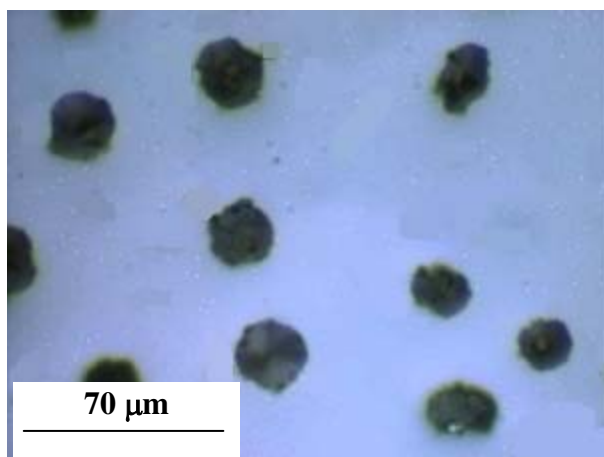
Pelo gráfico da Figura 4.34, observa-se claramente que quanto maior a temperatura de tratamento menor é a quantidade de nódulos / mm². Kapranos (1998), observou isto quando efetuou experimentos com ferro fundido nodular similar ao utilizado neste trabalho. Isto pode ser explicado pelo fato de que durante o aquecimento do material até atingir a região semi-sólida, o carbono da grafita é transferido por difusão para a ferrita, até esta atingir a sua solubilidade máxima. Atingindo a região semi-sólida, o carbono da grafita do eutético se difunde através da austenita que a circunda e em seguida transportado para o líquido e parte se dissolve no líquido, ou seja, ocorre a desgrafitização. Nesta faixa, com maior intensidade, devido a temperaturas mais altas e a presença do líquido, mais carbono da grafita é transportado para o líquido através da austenita que circunda a grafita durante o tempo de homogeneização e de permanência da liga na

temperatura de processamento. Conseqüentemente, muitos nódulos de grafita que detinham diâmetros menores desapareceram, promovendo assim uma diminuição na quantidade. Morrogh (1967) observou comportamento semelhante em seus experimentos.

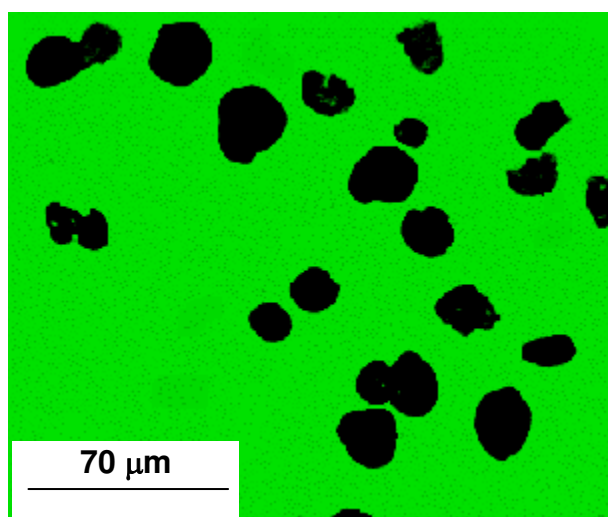
4.5.1.2 Efeito nas dimensões e morfologia dos nódulos de grafita

A Figura 4.35 apresenta as microestruturas das amostras do ferro nodular seu estado original e tratadas a 1140, 1153, 1157 e 1161 °C e um tempo de tratamento de 30 minutos, para a observação das dimensões e morfologia da grafita.

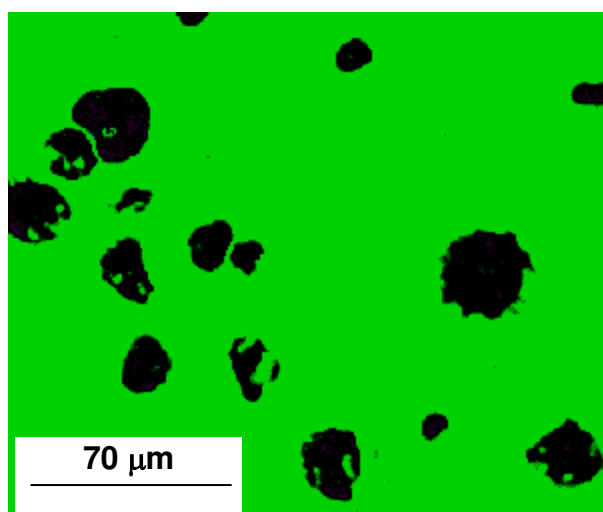
A microestrutura do ferro fundido nodular no seu estado original apresentada pela Figura 4.36(a), apresenta nódulos de grafita com dimensões aproximadamente iguais, grau de nodularidade próxima de 100% e homogeneamente distribuídos. Segundo Huges (1988) e Ângelo (2003) o grau de nodularidade, que decresce quando o ferro nodular é submetido a altas taxas de resfriamento / solidificação, se refere à morfologia dos nódulos. As microestruturas com alto grau de nodularidade são aquelas em que apresentam maior número de nódulos com forma aproximada de esferas (esferóides), ou seja, morfologias esferoidais.



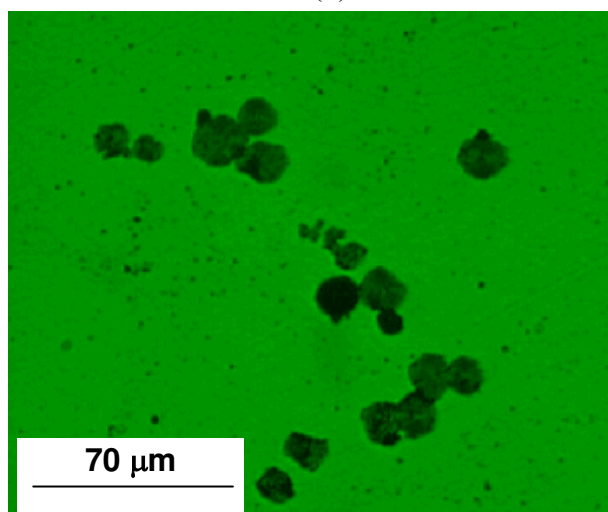
(a)



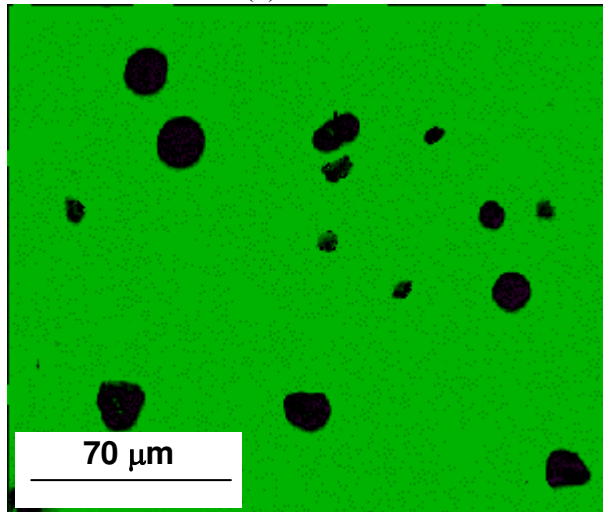
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 4.35. Ferro Nodular ASTM A536 60-40-18 - a) original. Tratadas para obtenção de pasta tixotrópica a diferentes temperaturas, num tempo de tratamento de 30 min: b) 1140 °C; c) 1153 °C; d) 1157 °C; e) 1161 °C. Sem Ataque. Destaque para a morfologia dos nódulos.

Por exemplo, uma microestrutura que apresentar 99% de nódulos esferoidais terá grau de nodularidade 99%, a que tiver 80% de seus nódulos com morfologia esferoidal, apresentará grau de nodularidade 80% e assim sucessivamente (Figura 4.36).

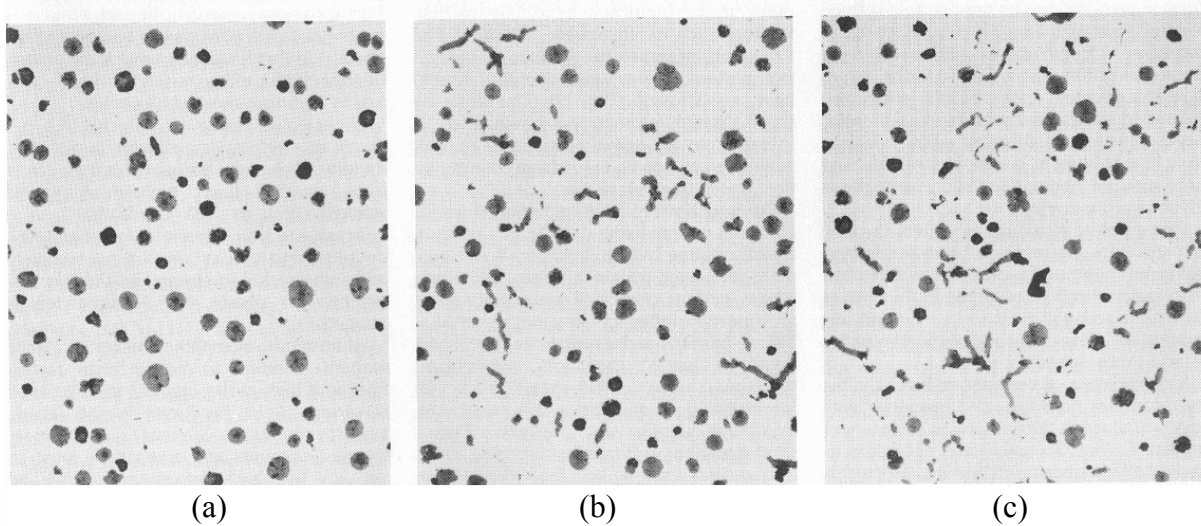


Figura 4.36. Microestruturas dos ferros dúcteis com relação aos graus de nodularidade: (a) 99% de nodularidade, (b) 80% de nodularidade, (c) 50% de nodularidade. Todos sem ataque 36X. (Huges, 1998).

Os resultados são melhor visualizados quando se efetua uma análise quantitativa com relação ao tamanho dos nódulos da grafita. Na morfologia não foi realizada análise quantitativa.

Os resultados das medições, suportados na estatística são mostrados na Tabela 4.18.

Tabela 4.18. Dimensões dos nódulos, média, desvio padrão (S) e variância (S^2) na microestrutura do ferro nodular ASTM A536 60-40-18 em diversas condições

	Original	1140°C	1153°C	1157°C	1161°C
N	5	7	9	10	19
Média (μm)	22,6 +/- 5%	17,9 +/- 5%	16,5 +/- 5%	15,9 +/- 5%	13,7 +/- 5%
S	0,87	0,72	0,98	0,72	1,36
S ²	0,76	0,52	0,96	0,52	1,85
S = Desvio Padrão			S ² = Variância		
N = Número de regiões quantificadas sobre cada amostra					

Observando a microestrutura da mostra no seu estado original e comparando-a com as amostras tratadas a 1140, 1153, 1157 e 1161° C (Figuras 4.35b-e), nota-se que quanto maior a temperatura de tratamento, de modo geral, menores as dimensões dos nódulos e menor o grau de nodularidade.

Pela Tabela 4.18, pode-se observar que quanto maior a temperatura de tratamento, menores as dimensões dos nódulos e comportamento similar pode ser observado com relação ao número de nódulos por mm², já explicado no item 4.5.1.1. É notável também que o desvio padrão (S) e a variância (S²) possuem valores muito baixos. Isto porque, estas variáveis são funções da diferença entre a média das dimensões dos glóbulos e as medidas individuais entre eles, que neste caso são baixas.

A Figura 4.37 mostra os resultados na forma de gráfico. Observa-se que ocorre um decréscimo no tamanho dos nódulos de grafita com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Observa-se, ainda, que a maior diferença nas dimensões ocorre entre as amostras no seu estado original e a tratada a 1140°C; e em seguida, que a diferença entre as dimensões dos nódulos entre as amostras tratadas a 1153 e 1157°C é a mais baixa de todas.

Efetuando-se uma análise estatística mais apurada pode-se observar que as dimensões médias dos nódulos do ferro tratado a 1153 e 1157°C, são estatisticamente iguais. Esta análise pode ser mais explorada na Tabela 2 do Anexo I. Os dados são confiáveis porque também foram tratados com rigor estatístico, similar à quantidade de nódulos por mm² (Item 4.5.11).

Comparando as microestruturas do ferro nodular no seu estado original e o tratado a 1140, 1153, 1157 e 1161°C, pela Tabela 4.18 e Figura 4.37, observa-se que a grafita teve um decréscimo razoável quanto ao tamanho, similar ao caso da quantidade de grafita (Item 4.5.1.1). Este fato é explicado pelo fato de que durante o aquecimento e permanência do material no tratamento térmico, ocorre fenômeno da difusão no estado sólido e no semi-sólido. Raghavan (1986) e Ângelo (2003) também observaram semelhante comportamento ao estudar os ferros nodulares.

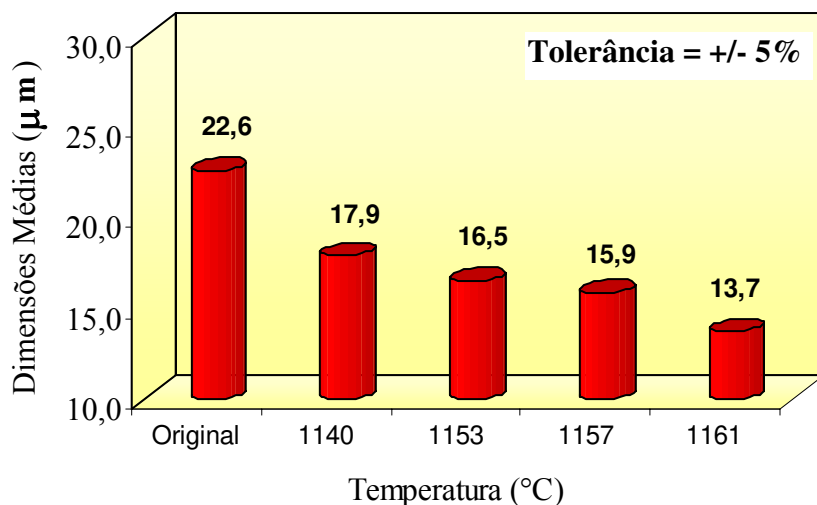


Figura 4.37. Influência do tratamento térmico por FPC para a obtenção de pastas tixotrópicas do ferro nodular ASTM A536 60-40-18, sobre as dimensões dos nódulos de grafita. Condições de tratamento: 30 minutos a 1140, 1153, 1157 e 1161° C.

Na faixa de aquecimento do eutético do ferro nodular ASTM A536 60-40-18, onde coexistem o líquido, a austenita e a grafita, mais carbono da grafita é transportado para o líquido através da austenita que circunda a grafita. Durante o tempo de homogeneização e de permanência da liga na temperatura de processamento, os nódulos de grafita com diâmetros originais maiores tiveram seu tamanho reduzido. Morrogh (1967) fez as mesmas observações quando analisou os ferros nodulares.

No processo normal de formação do ferro fundido nodular, a solidificação primária, aquela em que ocorre com a presença de líquido e grafita, acontece a uma taxa de solidificação R muito baixa. Supões-se que nesta etapa se inicie a geração de sulfetos complexos que servirão como núcleos para a formação de óxidos complexos. Estes óxidos promovem a produção de esferulitos de grafita (núcleos grafíticos) e durante a solidificação eutética, onde está presente a pasta semi-sólida (líquido + austenita + grafita), estes núcleos são envelopados pela austenita (Figura 4.38).

Prosseguindo a solidificação (Figura 4.39), estes núcleos continuam a absorver o carbono do líquido por difusão através da austenita, e finalmente, mesmo no estado sólido, os núcleos de grafita continuam a receber carbono da austenita, por difusão no estado sólido, e posteriormente da ferrita (Stefanescu (1998b) e Morrogh (1967)).

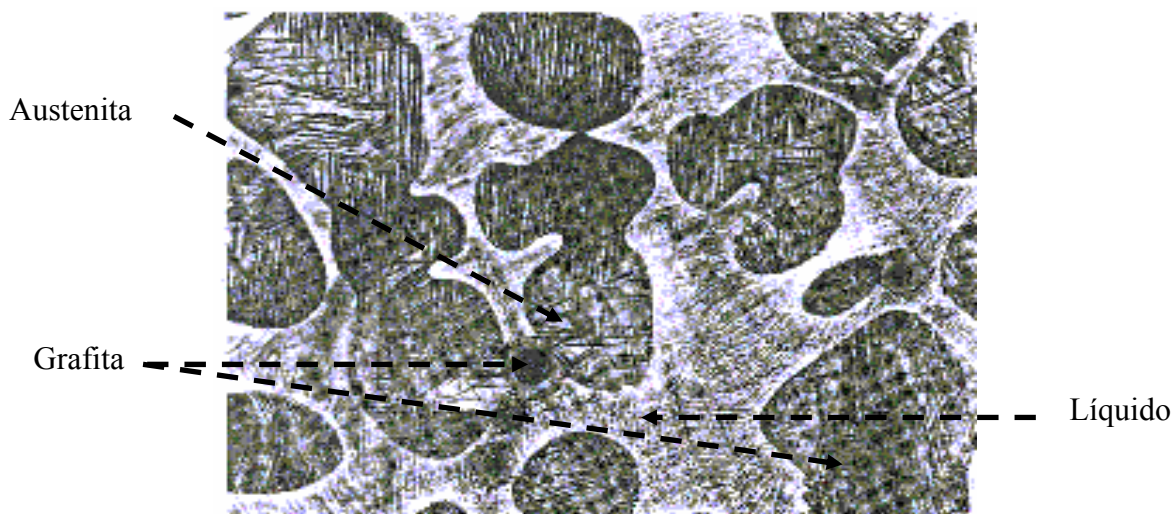


Figura 4.38. Microestrutura do ferro fundido nodular resfriada rapidamente a partir do estado semi-sólido, nos estágios iniciais da solidificação do eutético esferulítico, mostrando os nódulos da grafita circundados por envelopes de austenita (Morrogh, 1967).

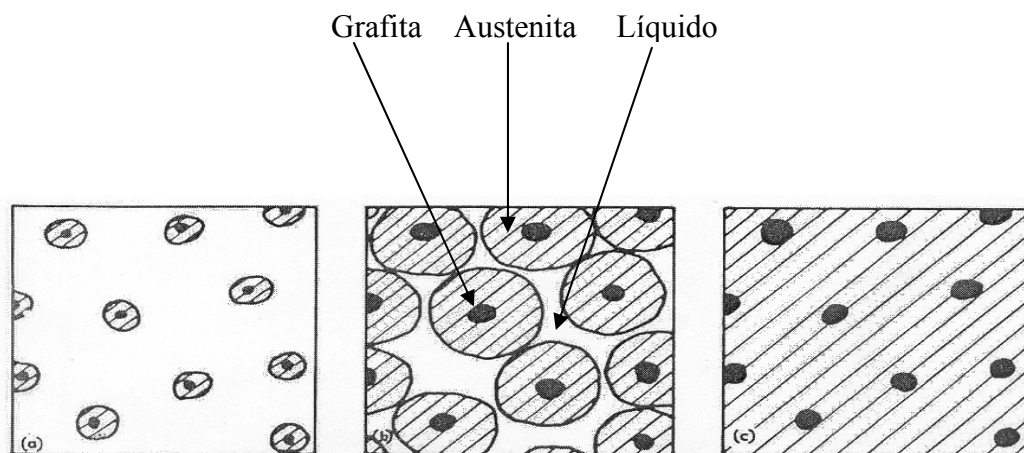


Figura 4.39. Esquema do processo de solidificação do eutético esferulítico: (a) e (b) – Estado semi-sólido; (c) Estado sólido (Morrogh, 1967).

A microestrutura da liga tratada termicamente para a obtenção de pastas tixotrópicas, que é o caso deste trabalho, é proveniente de um resfriamento rápido a partir do semi-sólido, ou seja, ela foi submetida a uma alta taxa de solidificação / resfriamento R .

Com sustentação nas afirmações acima, pode-se supor que na temperatura de tratamento, um pouco antes do resfriamento, os nódulos da grafita apresentavam um alto grau de nodularidade. A alta taxa de solidificação / resfriamento a que a liga foi submetida a partir do estado semi-sólido, pode ter afetado o grau de nodularidade inicial.

Segundo Stefanescu (1998) e Ângelo (2003), para determinadas taxas de solidificação / resfriamento (R), o ferro fundido nodular pode apresentar uma determinada quantidade de grafita semelhante à existente no ferro fundido vermicular (compactado), dificultando, assim a formação de grafita esferoidal desejada.

Na prática deve-se atingir uma nodularidade de mais de 90%, ou seja, mais de 90% da grafita presente na microestrutura, deve ter uma forma aproximadamente esferoidal, porque todas as propriedades relacionadas com a resistência e a ductilidade poderão diminuir com o decréscimo do grau de nodularidade.

Por exemplo, a resistência à tração e a tensão de escoamento decrescem de 920 e 570 MPa para 580 e 430 MPa, quando as nodularidades caem de 100% para 40%, respectivamente (Huges, 1998; Ângelo, 2003).

A Figura 4.40, mostra a maior facilidade da formação das lamelas de grafita nos ferros fundidos cinzentos, porque a lamela em formação está sempre em contato com o líquido, em contraste com o que ocorre com a formação da grafita esferoidal em ferros fundidos nodulares, em que o nódulo em formação está em contato com o sólido e não com o líquido, dificultando desta forma a formação dos mesmos. Estes processos de transferência de carbono são controlados pela difusão e conseqüentemente se torna muito mais fácil à difusão do carbono através do líquido do que no sólido.

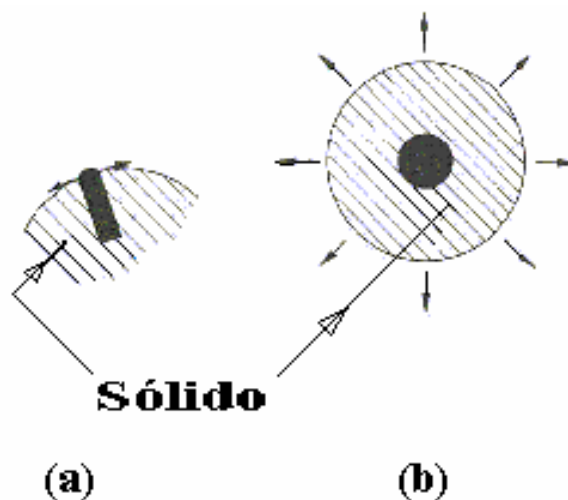


Figura 4.40. Crescimento da grafita: (a) eutética em flocos, (b) unidade eutética esferulítica. (Morrogh, 1967)

4.5.2 Efeito do tratamento térmico na microestrutura da matriz ferrítica

4.5.2.1 Resultados gerais

As Figuras 4.41(b-e) mostram as microestruturas obtidas por microscopia ótica, do ferro nodular ASTM A536 60-40-18 tratado nas temperaturas de 1140, 1153, 1157 e 1161°C, respectivamente, num tempo de permanência de 30 minutos nestas temperaturas e posteriormente temperadas em água fria. A Figura 4.41(a) apresenta a microestrutura no seu estado original. A amostra tratada a 1140°C demonstra uma importante transformação microestrutural se comparada com a sua microestrutura no seu estado original.

Pela Figura 4.41 (a) é possível se visualizar que a amostra no seu estado original apresenta claramente uma matriz puramente ferrítica com grãos poligonais irregulares, tamanhos não homogêneos e contornos bem definidos, combinada com nódulos de grafita com dimensões variadas e aproximadamente esferoidais, instalados principalmente nos contornos dos grãos ferríticos.

A amostra tratada a 1140°C, apresentada na Figura 4.41(b) parece apresentar uma microestrutura composta de pelo menos três fases: martensita, representada pelas regiões cinzas em forma de agulhas; austenita, identificada pelas áreas mais claras também em forma de agulhas, e a grafita nodular, representada razoavelmente pelos pontos ou manchas pretas.

Ainda com relação à amostra tratada a 1140°C, parece não ter havido formação de uma fase secundária complexa, que poderia ser oriunda do líquido existente naquela temperatura. Parece apresentar um sólido com microestrutura composta de glóbulos aproximadamente esféricos, com dimensões não homogêneas, bem maiores que os grãos originais e com contornos bastante difusos.

As amostras tratadas a 1153, 1157 e 1161°C, apresentadas nas Figuras 4.41(c-e), respectivamente, apresentam uma microestrutura similar ao da tratada a 1140°C, entretanto, além das três fases acima citadas, surge o que parece ser uma fase secundária complexa contornando os glóbulos aproximadamente esferoidais da fase primária; sendo que a fase secundária complexa pode ser proveniente do líquido que estava presente nas temperaturas de tratamento.

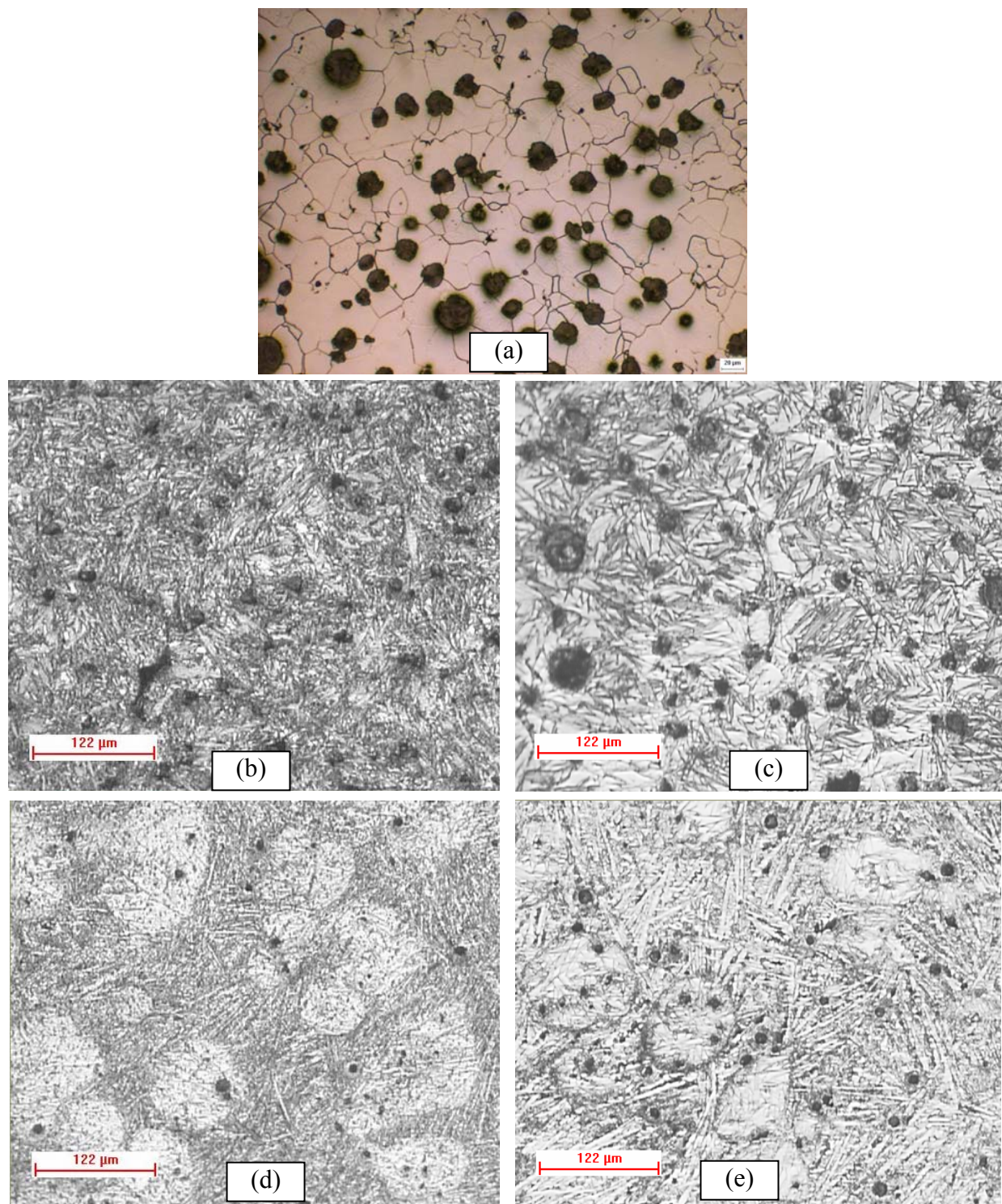


Figura 4.41. Microestruturas do ferro nodular ASTM A536 no estado original (a). Tratada termicamente durante 30 minutos: temperatura de 1140°C (b); temperatura de 1153 °C (c); temperatura de 1157°C (d); temperatura de 1161 °C (e). Ataque NITAL 3%.

Com relação à martensita mencionada na análise anterior, em primeiro lugar, pode-se supor que esta tenha se originada da austenita presente na temperatura de tratamento; e que devido ao seu rápido resfriamento, não teve tempo de difundir seu carbono e se transformar na ferrita original; mas simplesmente, a austenita, através da distorção sofrida durante o resfriamento rápido em água fria, transformou-se polimorficamente de estrutura cúbica de face centrada (CFC) para tetragonal de corpo centrado (TCC), que é a martensita (Kalpakjian, 2001).

É preciso salientar que a austenita presente na temperatura de tratamento é proveniente de um processo difusional durante o aquecimento, que transformou a ferrita, estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) para austenita, estrutura CFC; e, finalmente, destaca-se que a estrutura austenítica encontrada na microestrutura temperada é uma austenita que não se transformou durante o resfriamento, ou seja, é uma austenita retida (Kurz, 1998).

Através de uma visão geral sobre as amostras, pode-se supor que quanto maior a temperatura de tratamento maior a fração líquida presente; e isto pode ser explicado pelo fato de que em temperaturas mais altas a difusão de átomos de carbono e ferro da fase primária (sólido) é estimulada, e conseqüentemente, os trinta minutos de permanência nestas temperaturas, proverão uma diminuição deste sólido em detrimento ao aumento do líquido.

Reforçando a análise relativa à formação dos glóbulos sólidos formados no interior do líquido; nas temperaturas de 1153 e 1157°C podem ter se formado através de mecanismos de difusão no estado sólido ou semi-sólido, também chamados de mecanismos de coalescência, já que as frações líquidas são visivelmente mais baixas, principalmente na temperatura de 1153 °C; e o crescimento dos glóbulos a 1161°C por mecanismos de crescimento e esferoidização do tipo *Ostwald ripening*, que são os dominantes em situações de elevada fração líquida (Robert, 1993).

4.5.2.2 Identificação das fases presentes

I Difração de Raios -X

Com o auxílio de um difratômetro de radiação convencional com alvo de cobre ($\text{CuK}\alpha = 1,54187\text{\AA}$) e difração monocromática de raios-x, localizado nas instalações do Instituto de Física da Unicamp e cedido gentilmente para a execução dos experimentos deste trabalho, tornou-se

possível identificar mais precisamente as fases presentes nas amostras do ferro fundido nodular ASTM A536 60-40-18 no seu estado original e nas tratadas em diferentes temperaturas durante um tempo de 30 minutos e posteriormente temperadas em água fria, prevendo também as fases presentes no estado semi-sólido.

As varreduras das amostras na busca de picos para a construção das curvas difratométricas foram executadas variando o ângulo $20^\circ < 2\theta < 120^\circ$ para a mostra original; $20^\circ < 2\theta < 90^\circ$ para a tratada a 1157°C ; e $30^\circ < 2\theta < 90^\circ$ para as amostras tratadas nas temperaturas de 1140 , 1153 e 1161°C . A Tabela 1 do Anexo II, apresenta os ângulos 2θ padrão extraídos do banco de dados JCPDS e os obtidos nos experimentos desta tese.

A Figura 4.42 mostra a microestrutura (microscopia ótica) da amostra do material no seu estado original acompanhada do seu respectivo difratograma.

Observando a curva difratométrica da Figura 4.42(b), que apresenta os espectros da amostra original, é visível a presença de somente duas fases, a grafita (G) com um pico de aproximadamente 250 cps num ângulo difratométrico (2θ) em torno de 26° e ferrita (F) registrando a sua maior presença numa contagem aproximada de 3270 cps num ângulo em torno de 45° . As fases presentes podem ser visualizadas nos destaques da Figura 4.42(a).

As fases presentes na amostra tratada a 1140°C podem ser nitidamente visualizadas no difratograma da Figura 4.43(b), sendo possível constatar a presença de 2 fases, a martensita M2 (composto $\text{Fe}_{1,92}\text{C}_{0,08}$, com parâmetros de rede $a = 2,856\text{\AA}$ e $c = 2,96\text{\AA}$) formada conforme comentado anteriormente, que mostra a sua predominância num ângulo de difração de aproximadamente 45° e 2130 cps.

A outra fase presente indicada é a austenita retida, mostrando sua maior intensidade de aproximadamente 1750 cps num ângulo em torno de 43° . Além das duas fases mencionadas, através da Figura 4.42(a), é possível se visualizar uma terceira fase presente na amostra tratada a 1140°C , a grafita. Com este resultado, pode-se afirmar que nesta temperatura o material se encontra provavelmente ainda no estado sólido.

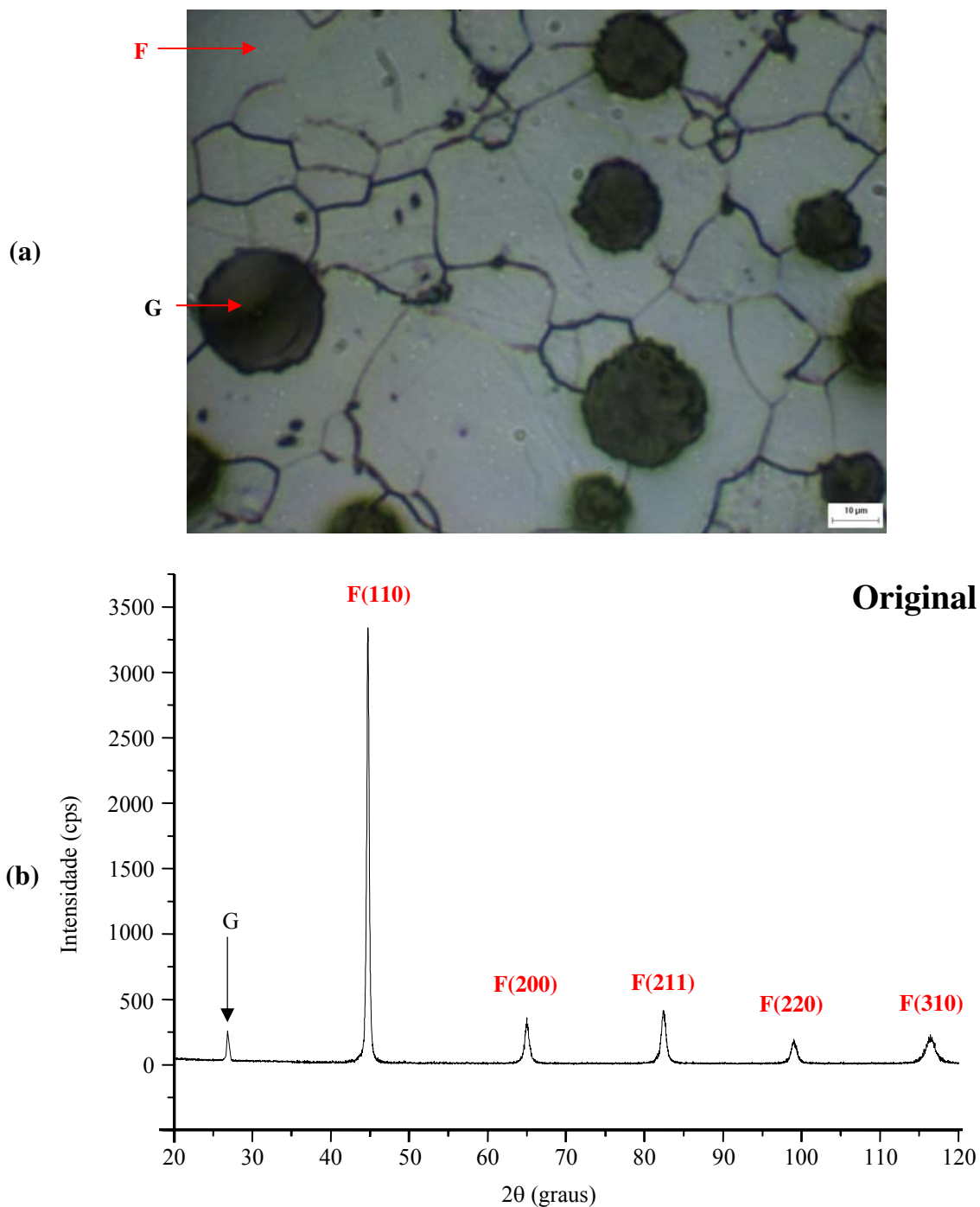


Figura 4.42. Ferro fundido nodular ASTM A536 60-40-18 no estado original: (a) microestrutura (microscopia ótica), ataque Nital 3%; (b) curva difratométrica.

A Figura 4.44(b) apresenta a curva difratométrica da amostra do material tratado a 1153°C. Através desta curva podem ser visualizadas 3 fases distintas.

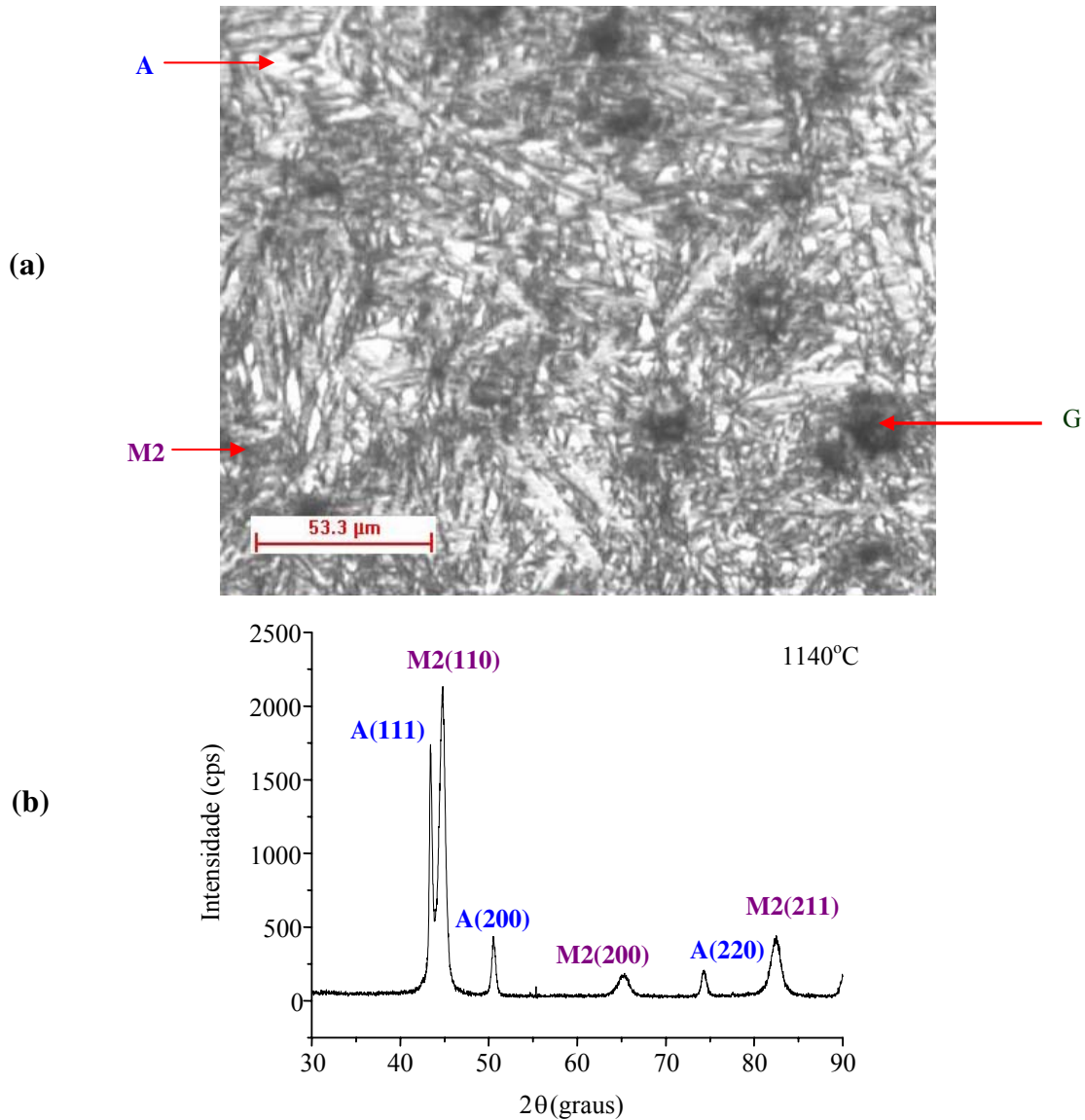


Figura 4.43. Ferro fundido nodular ASTM A536 60-40-18 tratado a 1140°C: (a) microestrutura (microscopia ótica), ataque Nital 3%; (b) curva difratométrica.

A primeira fase que parece predominar é a martensita M1 (composto $\text{Fe}_{1,86}\text{C}_{0,14}$, parâmetros de rede $a = 2,846\text{\AA}$ e $c = 3,053\text{\AA}$) que ocorreu num ângulo difratométrico de aproximadamente 45° , aparentemente o mesmo ocorrido com a presença da martensita M2, formada conforme já explicado anteriormente. A martensita M1 possui um parâmetro de rede a menor e um parâmetro c maior do a martensita M2, isto pode ser explicado pelo fato de que a M1 deveria ter mais carbono do que a M2 quando a sua austenita estava presente no estado semi-sólido (Ângelo, 2003). A segunda fase presente é a austenita retida, com as mesmas características e célula unitária daquela encontrada na amostra tratada a 1140°C e sua maior

intensidade de aproximadamente 1000 cps ocorreu num ângulo em torno de 43° . Ainda na mesma amostra pode ser observada a presença de vários picos de menor intensidade nas proximidades dos ângulos difratométricos de 37° , 47° e 55° , que indica a presença de uma terceira fase, a fase secundária complexa (FSC) circundando os glóbulos sólidos, podendo ser originada a partir de um certa quantidade de líquido que estaria presente na temperatura de tratamento.

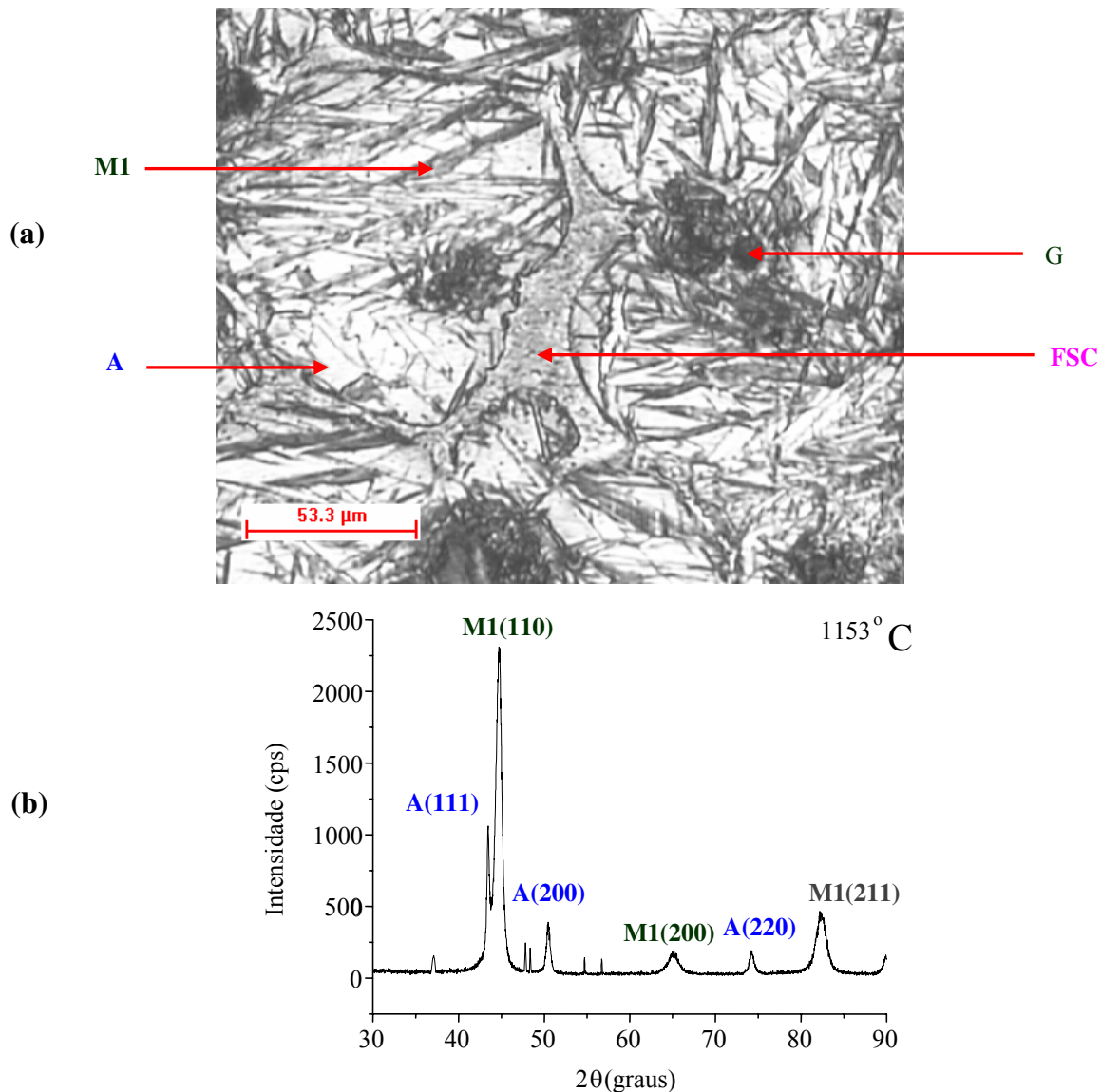


Figura 4.44. Ferro fundido nodular ASTM A536 60-40-18 tratado a 1153°C : (a) microestrutura (microscopia ótica), ataque Nital 3%; (b) curva difratométrica.

Além das duas fases mencionadas, através da Figura 4.44(a), é possível se visualizar a quarta fase, a grafita, que se encontra dispersa na fase primária.

A curva difratométrica da microestrutura do material tratado a 1157°C é apresentada na Figura 4.45(b). Através desta curva pode-se aparentemente visualizar 4 fases distintas.

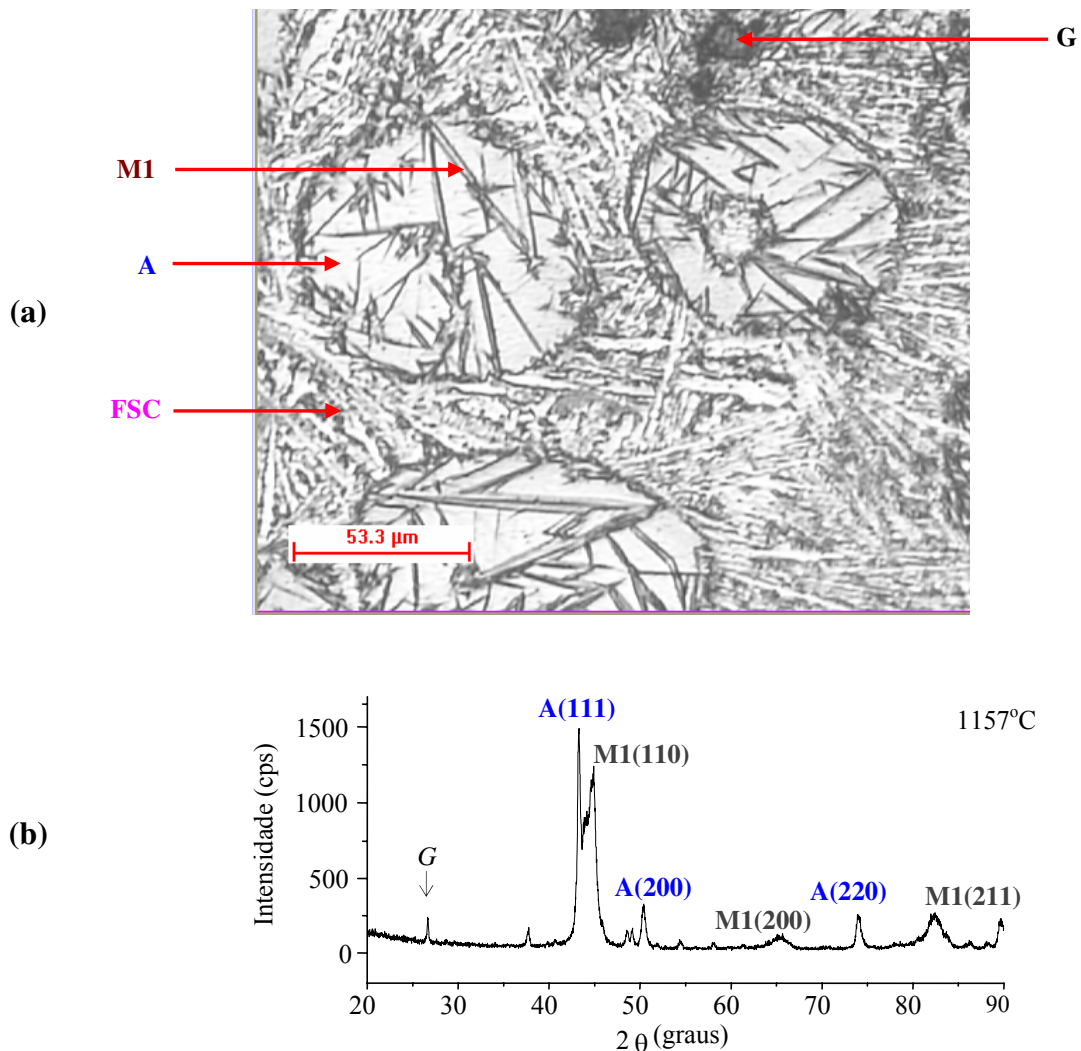


Figura 4.45. Ferro fundido nodular ASTM A536 60-40-18 tratado a 1157°C: (a) microestrutura (microscopia ótica), ataque Nital 3%; (b) curva difratométrica.

As duas fases que apresentam maior representatividade são a austenita e a martensita M1 com picos de aproximadamente 1500 e 1250 cps, respectivamente; estas duas fases apresentam constituições similares e ocorrem nos mesmos ângulos da amostra tratada a 1153°C. As outras duas possíveis fases presentes, que podem ser a grafita e a fase secundária complexa possuem todas as características da amostra tratada a 1153°C, com exceção de que a tratada a 1157°C, parece apresentar picos mais altos e em maior quantidade quando relacionados com a fase

secundária complexa e um pico mais baixo relativo a grafita. Todas as fases podem ser visualizadas através da Figura 4.45(a). A fase secundária complexa mencionada sugere, como no caso anterior, de que esta represente o líquido presente na temperatura de 1157°C e é visivelmente superior ao apresentado na amostra tratada a 1153°C.

A curva difratométrica da microestrutura do material tratado a 1161°C é apresentada na Figura 4.46(b). Através desta curva pode-se aparentemente visualizar 3 fases distintas.

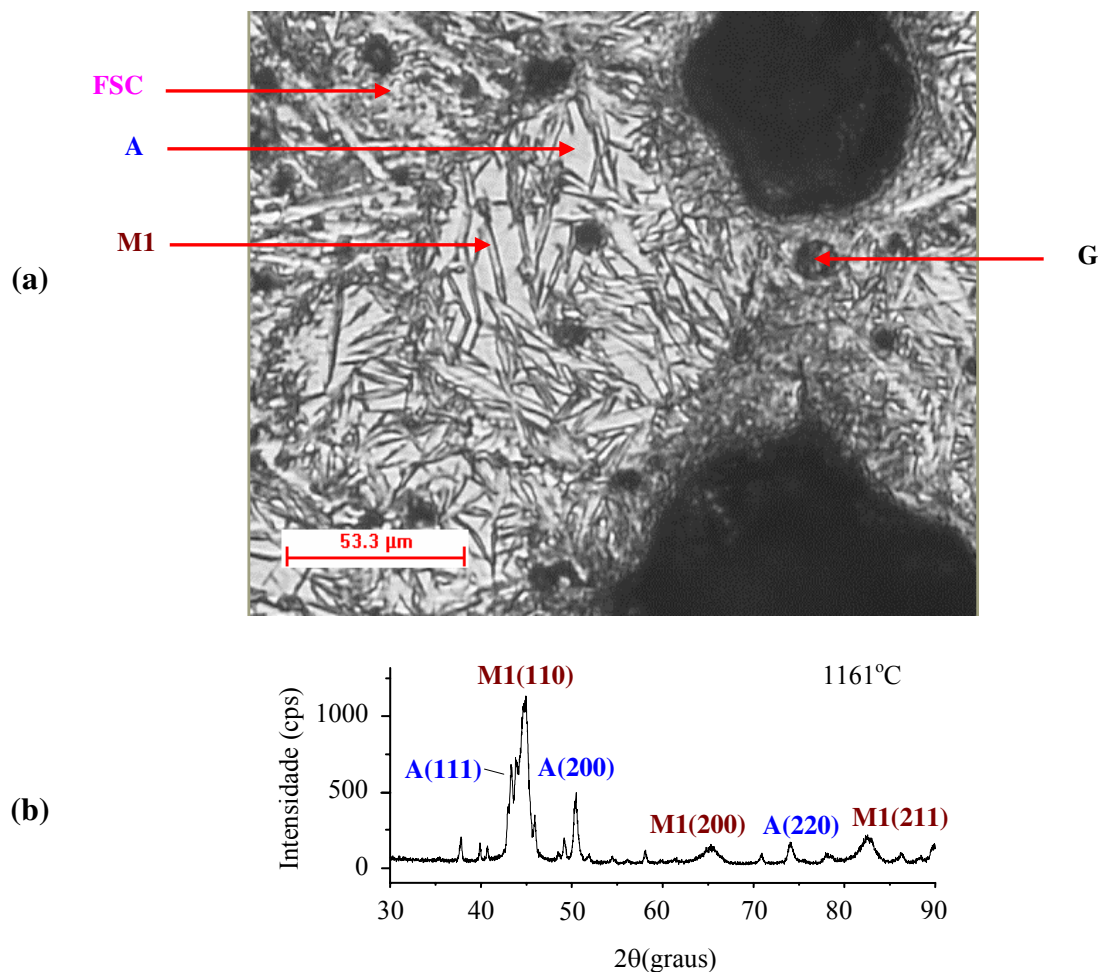


Figura 4.46. Ferro fundido nodular ASTM A536 60-40-18 tratado a 1161°C: (a) microestrutura (microscopia ótica), ataque Nital 3%; (b) curva difratométrica.

Similarmente a amostra tratada a 1157°C, a amostra tratada a 1161°C apresenta a martensita M1 e a austenita nos mesmos ângulos difratométricos, com a diferença de que as contagens destas duas fases tiveram uma considerável diminuição em detrimento do aumento da fase

secundário, ou seja, os valores das contagens foram aproximadamente 750 e 500 cps para os dois principais picos da austenita, 1100 cps para a martensita e vários picos com contagens de aproximadamente 100 cps cada. Por se tratar da mais alta temperatura de tratamento, pode-se sugerir que houve uma formação de uma grande quantidade de líquido na temperatura de 1161°C.

Através da Figura 4.46(a) podem ser visualizadas 4 fases, entre elas a grafita.

Torna-se necessário lembrar porque a grafita não aparece nos difratogramas das microestruturas tratadas a 1140, 1153 e 1161 ° C, porque a varredura destas amostras não se estendeu até atingir o ângulo de difração da grafita.

Para se fazer uma estimativa aproximada da quantidade de cada uma das fases M1, M2, A, F e G em cada uma das temperaturas foram tabelados todos os valores das contagens de todos os picos relativos de cada fase e plotados num gráfico. Os resultados são indicados na Figura 4.47 e resultados mais precisos poderão ser encontrados na Tabela 2 do Anexo II.

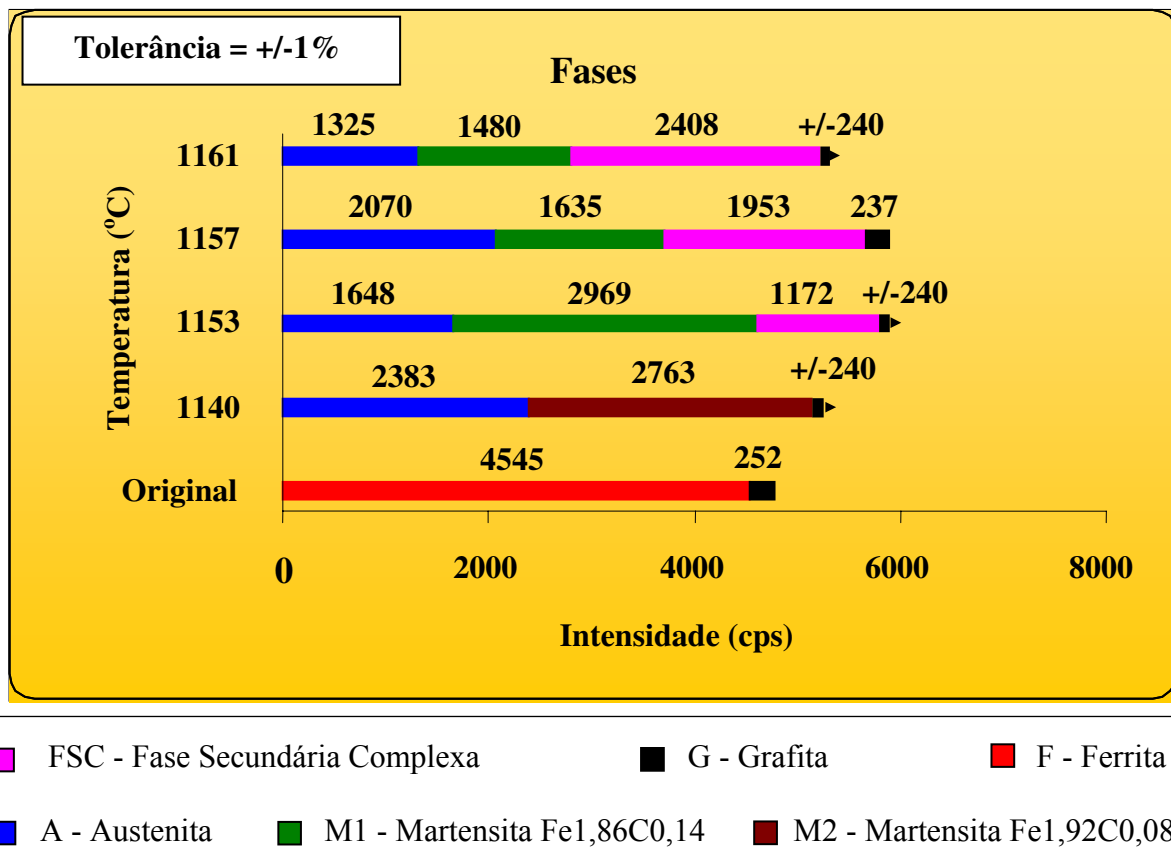


Figura 4.47. Principais fases presentes e percentual relativo na amostra original e nas amostras tratadas a 1140, 1153, 1157 e 1161°C.

Através do gráfico da Figura 4.47 é possível se visualizar as fases presentes na amostra original e nas amostras tratadas a 1140, 1153, 1157 e 1161°C do ferro nodular ASTM A536 60-40-18 e os valores totais das contagens de cada fase, não significando valores em percentuais de peso ou volume, é apenas uma estimativa superficial das quantidades presentes.

Apesar da grafita não ter sido apresentada nos espectros relativos as amostras tratadas a 1140, 1153 e 1161°C, por motivo já anteriormente explicado, como já está comprovada a presença dela em todas as amostras analisadas, a grafita é apresentada no gráfico da Figura 4.47 através de um valor simbólico de +/-240 cps.

É possível observar que a austenita apresenta (em cps) aproximadamente 1/3 de toda a microestrutura das amostras tratadas nas temperaturas de 1140, 1153, 1157 e 1161°C e praticamente a metade na amostra tratada a 1140°C. A amostra original não contém austenita, mas em compensação possui mais de 95% de ferrita.

É notável ainda que a amostra tratada a 1140°C contém aproximadamente 50% de martensita M2, enquanto que a amostra tratada a 1153°C possui quase a metade de sua estrutura formada por martensita M1. Este evento já foi comentado em parágrafos anteriores.

A amostra tratada a 1161°C contém aproximadamente 50% de sua estrutura formada por austenita e martensita M1, dividida em proporções iguais.

Com relação ao percentual de fase secundária complexa, verifica-se que esta fase não está presente nem na amostra original nem na tratada a 1140°C, isto prova praticamente que a última não formou nenhum líquido durante o tratamento térmico.

Esta afirmação foi confirmada nos ensaios de análise térmica, porque a *Tsólidus* determinada foi de 1140°C, com isso, no mínimo fica provado que *Tsólidus* não pode ser menor que 1140°C.

Se estes percentuais forem considerados como sendo referentes aos percentuais de líquido presente nas temperaturas, pode-se afirmar que quanto maior a temperatura de tratamento, maiores serão as frações líquidas.

Na Tabela 3 do Anexo II e Figura 4.48 são indicados os valores dos ângulos de difração, intensidades para o ferro nodular extraídos dos experimentos de difração em amostras tixofundidas em diferentes temperaturas da fase secundária complexa.

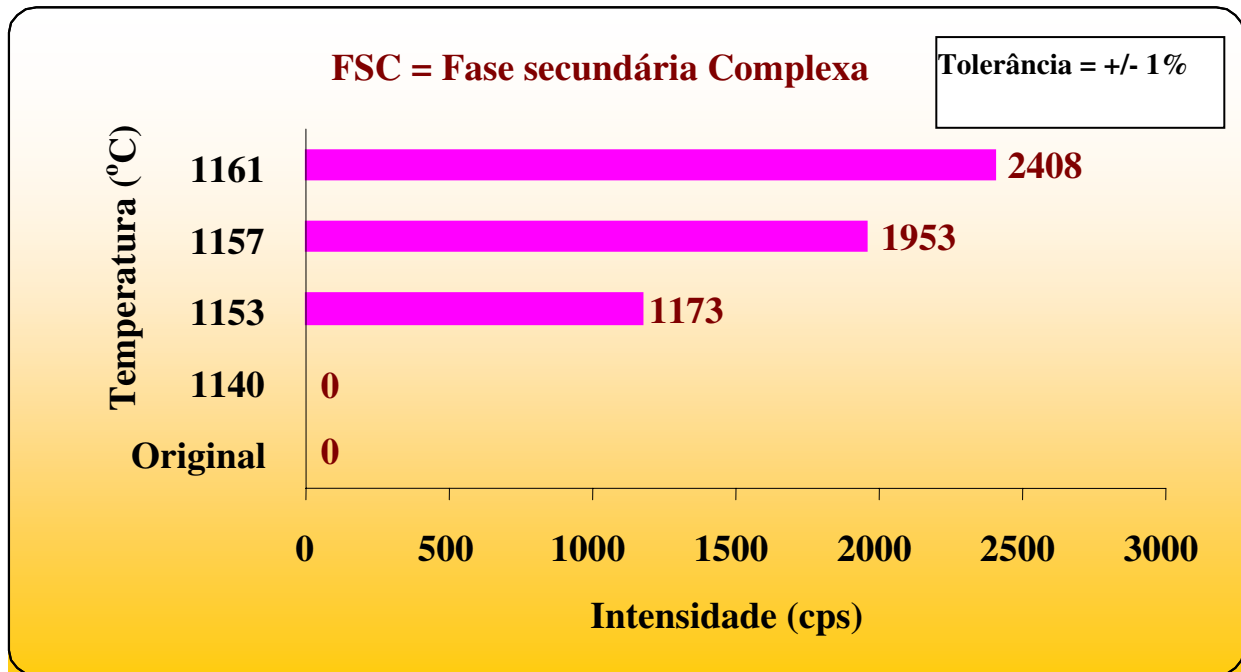


Figura 4.48. Crescimento da fase secundária complexa com o aumento da temperatura de tratamento do ferro nodular ASTM A536 60-40-18.

Através da Figura 4.48 é possível se visualizar que na amostra original e na tratada a 1140°C não houve formação de FSC, ou seja, este saio pode ter confirmado que, por exemplo, a amostra tratada a 1140°C não contém líquido quando no estado semi-sólido. Este evento foi comprovado através da análise da tixohabilidade, no Item 4.4.2.4.

Pode-se também destacar, apenas como estimativa de que quanto maior a temperatura de tratamento maior a quantidade de fase secundária complexa, ou seja, maior a fração líquida, o que também ficou comprovado nas análises anteriores do Item 4.4.2.4.

II Micro-análises via MEV

Para melhor caracterizar as fases presentes e as microestruturas das amostras tratadas em várias temperaturas e posteriormente resfriadas rapidamente em água fria, foi determinada a composição química localizada destas fases, ou seja, foi efetuada uma micro-análise pontual,

utilizando o microscópio eletrônico de varredura (MEV) Jeol, operando com uma tensão de 20 KV, localizado nas dependências do Laboratório de Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp, conectado ao micro-analisador Electron Probe Microanalyzer de espectro de energia dispersiva (EDS).

O objetivo dos testes com raios-x foi identificar as principais fases presentes em cada uma das condições ensaiadas, enquanto que, os ensaios de EDS com o MEV é identificar quantitativamente a concentração dos principais elementos químicos destas fases; e, determinar possíveis segregações nas fases, podendo criar heterogeneidades composicionais indesejáveis na estrutura.

A Figura 4.49 apresenta a micrografia obtida via MEV, da amostra tratada a 1140°C, indicando os pontos ensaiados na micro-análise, enquanto que, a Tabela 1 do Anexo III, indica a contagem líquida, a composição química (% atômico) dos pontos representativos das fases desta amostra.

Pela Figura 4.49 é possível se visualizar pelo menos três fases presentes já identificadas nos ensaios com difração de raios-x e microscopia ótica: uma delas é a grafita, representada pelas manchas pretas com morfologia aproximadamente circular, localizada principalmente à esquerda e à direita da Figura; a outra é a martensita $M2(Fe_{1,92}C_{0,08})$, em forma de agulhas ou placas alongadas com coloração relativamente escura, representada pelos pontos 1 e 2 e situada entre as placas de austenita retida $A(Fe_{1,9}C_{0,1})$.

Exibindo uma coloração clara está a terceira fase, representada pelos pontos 3 e 4 (austenita retida). Enfatiza-se que os percentuais de elementos químicos presentes nas amostras são calculados sobre pontos específicos de cada fase.

A Figura 4.50 apresenta o percentual dos elementos (% atômico) que apresentaram maior valor, presentes na martensita e na austenita retida da amostra tratada a 1140°C.

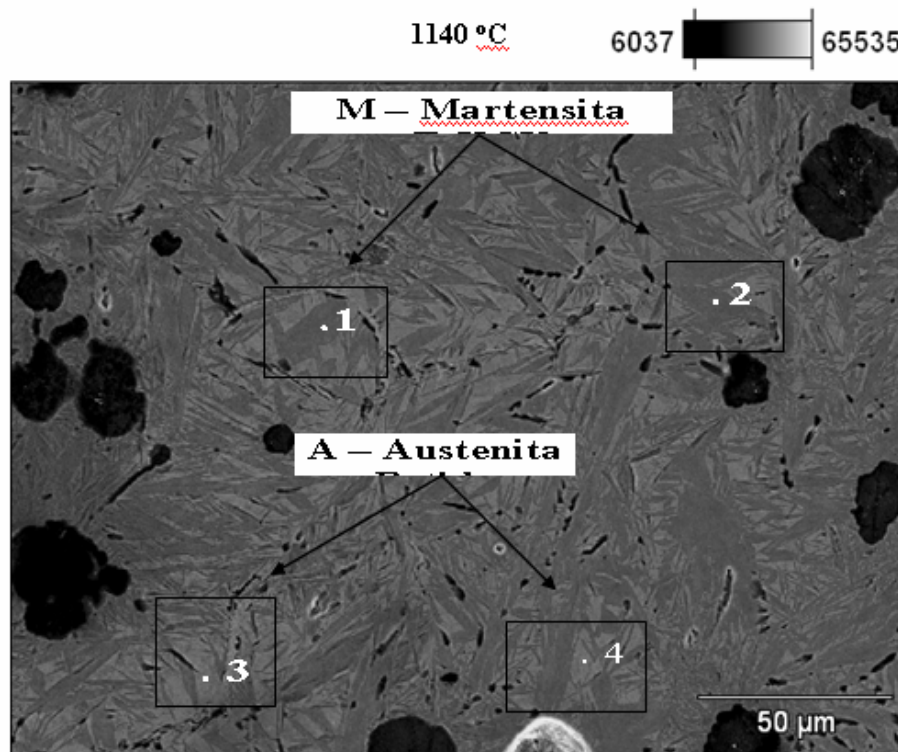


Figura 4.49. Micrografia da amostra do ferro nodular ASTM A536 60-40-18 tratada a 1140°C e posteriormente temperada em água fria. Ataque Nital 3%. Foto capturada no MEV.

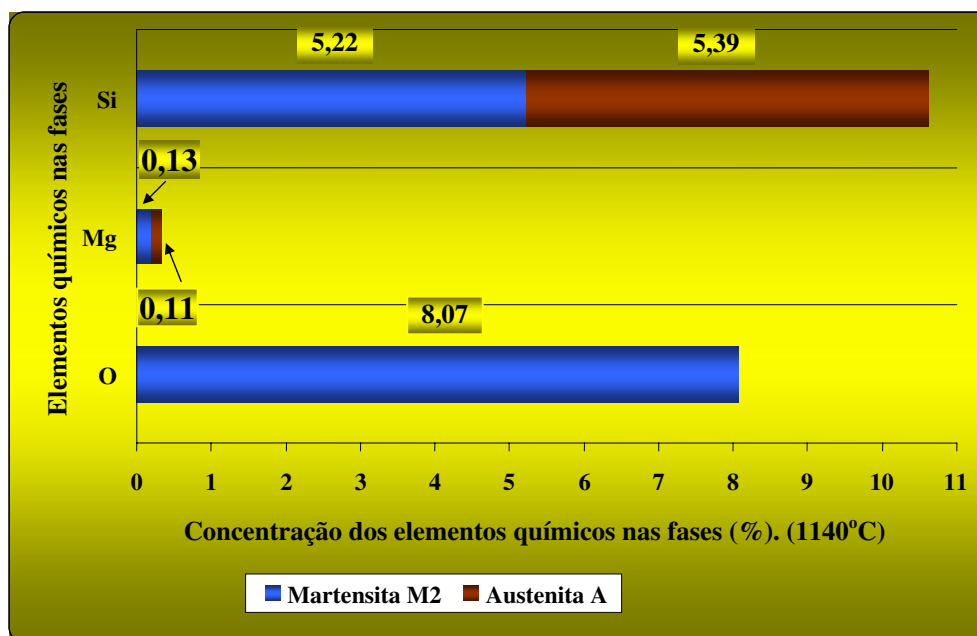


Figura 4.50. Concentração atômica em percentual dos elementos químicos oxigênio, magnésio e silício nas fases martensita M2 e austenita A, na amostra tratada a 1140°C.

Através da Figura 4.50 pode-se observar uma boa distribuição do Si na martensita e austenita, ou seja, em média 5,3% e da mesma forma o Mg, em torno de 0,12%. Somente a martensita contém 8%, enquanto na austenita não tem nada, isto pode ser explicado pelo fato de que a martensita aprisionou este oxigênio durante a transformação após resfriamento em água da austenita presente a altas temperaturas.

Pela micrografia apresentada na Figura 4.51 podem ser visualizados os pontos micro-analisados da amostra tratada a 1153 °C obtidas via MEV.

1153° C

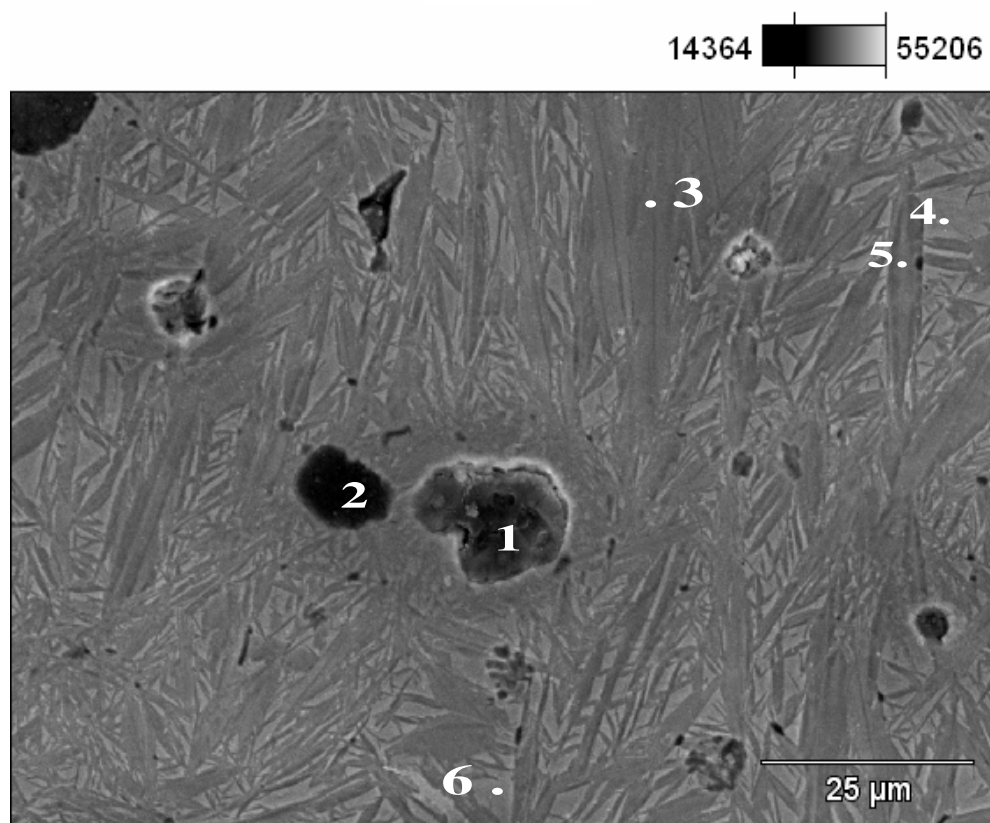


Figura 4.51. Micrografia da amostra tratada a 1153 ° C e posteriormente temperada em água fria, indicando os pontos da micro-análise. Ataque Nital 3%. Foto capturada no MEV

Notadamente os espectros relativos ao carbono foram criados, mostrando a imponência do carbono sobre os outros elementos, isto porque nesta microestrutura também está presente a grafita e o resultado mostrou que o nódulo da grafita no ponto 1, foi parcialmente dissolvido na matriz martensítica / austenítica, tendo parte do seu carbono liberado para as regiões vizinhas,

que mostram serem predominantemente martensítica (parte mais escura), enquanto que o nódulo no ponto 2 está somente um pouco dissolvido apresentando altas contagens e, portanto mais puro.

Para apresentar as fases martensita M1 e a austenita A, foi gerado o gráfico da Figura 4.52.

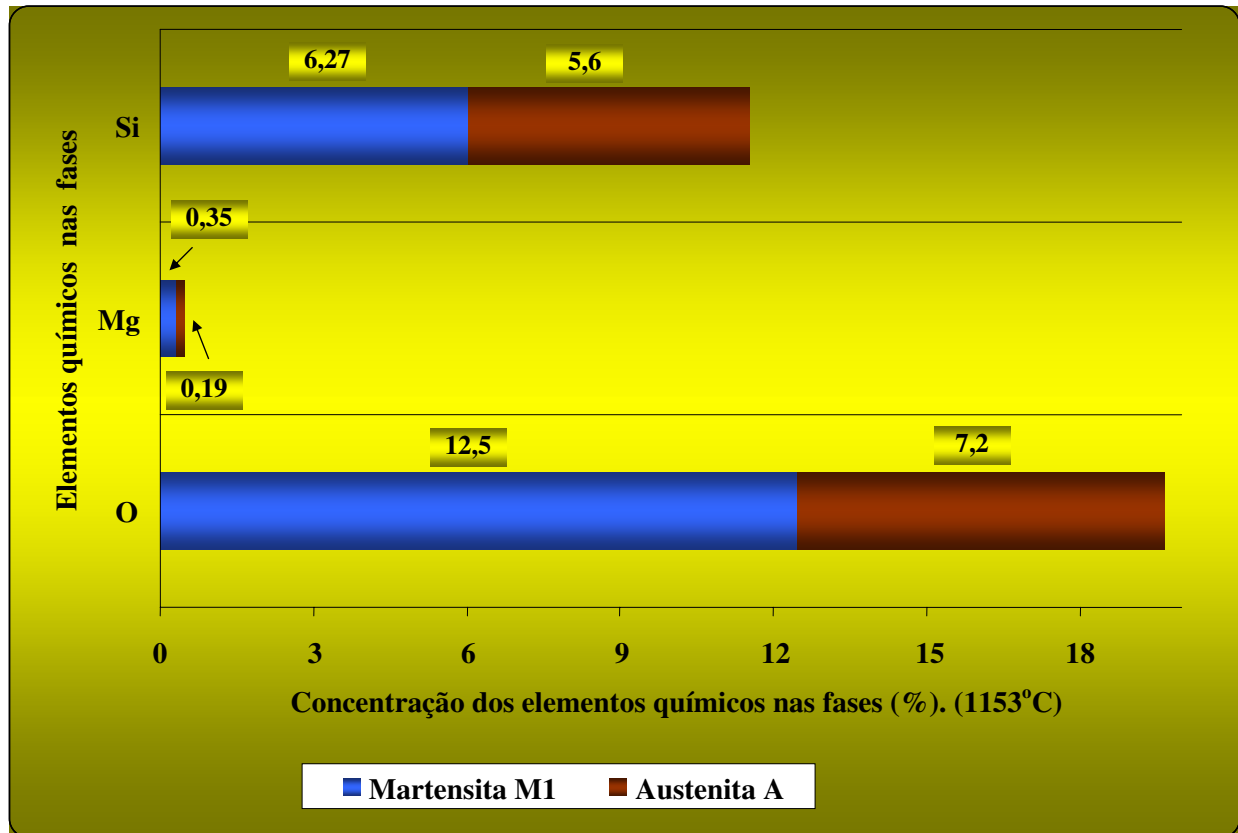


Figura 4.52. Concentração atômica em percentual dos elementos químicos oxigênio, magnésio e silício nas fases martensita M1 e austenita A, na amostra tratada a 1153°C.

Similarmente à amostra tratada a 1140 °C, é possível se visualizar pela Figura 4.52, que os elementos químicos detectados pelo MEV na microestrutura foram o Oxigênio (O), Magnésio (Mg), Silício (Si).

A presença dos elementos químicos O, Mg e Si na martensita e na austenita, pode ser justificada por que a grafita nodular em seu estado original pode conter em seu núcleo um relativo percentual de O, Mg, Si, entre outros e mais alguns sulfetos e óxidos que agem como núcleos heterogêneos para a formação da grafita durante a solidificação, tanto no estado semi-

sólido como no estado sólido; esta grafita durante a permanência na temperatura de tratamento, libera por difusão para a austenita elementos isolados ou até mesmo em forma de compostos.

Pela Figura 4.52, observa-se na amostra tratada a 1153 °C a presença de uma concentração atômica (%) de oxigênio e magnésio, superiores na martensita, 12,5 e 0,35% contra 7,2 e 0,19% na austenita; isto pode ser explicado similarmente à amostra tratada a 1140 °C, anteriormente descrita; adicionalmente, pode-se afirmar que presença do oxigênio na austenita na amostra tratada a 1153 °C ocorreu, por um lado, porque a austenita já continha oxigênio antes de ser resfriada e por outro lado porque o oxigênio apareceu em decorrência da possível formação de porosidades, que é mais provável. Ainda, através da Figura 4.52, observa-se que a concentração atômica (%) de silício, pode ser considerada estatisticamente igual na martensita e na austenita.

A Figura 4.53, apresenta a micrografia obtidas via MEV, da amostra tratada a 1157 °C, onde podem ser visualizados os pontos ensaiados na micro-análise.

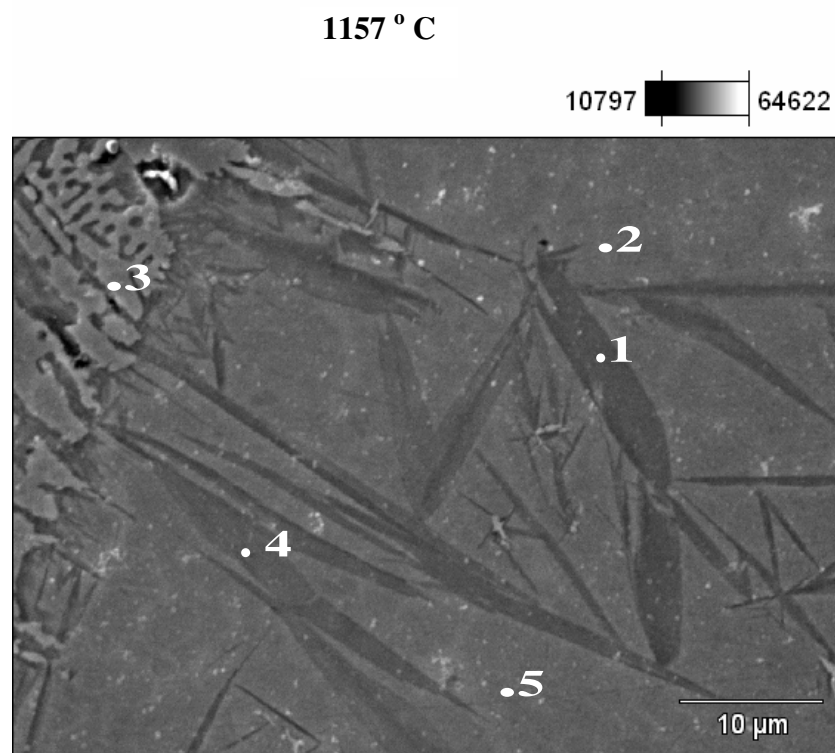


Figura 4.53. Micrografia da amostra tratada a 1157°C e posteriormente temperada em água fria, indicando os pontos da micro-análise. Ataque Nital 3%. Foto capturada no MEV. Aumento 2000X.

Através da Figura 4.53, ou seja, a amostra tratada a 1157 °C é possível se visualizar três fases presentes já identificadas nos ensaios com raios-x: uma delas é a martensita M1 (Fe_{1,86}C_{0,14}), em forma de agulhas ou placas alongadas com coloração relativamente escura, indicada pelos pontos 1 e 4 e situada ao lado da austenítica A (Fe_{1,9}C_{0,1}), a qual exibe uma coloração mais clara, é a segunda fase, representada pelos pontos 2 e 5, denominada austenita retida; e a terceira fase é a denominada fase secundária complexa (FSC), representada pelo ponto 3, circundando a fase primária.

A presença dos elementos químicos O₂, Mg e Si, indicados na Figura 4.54, na martensita e do Mg e Si na austenita, relativo à amostra tratada a 1157 °C detém uma possível justificativa similar à das amostras tratadas a 1140 °C e 1153 °C. Pode-se observar que a concentração atômica (%) do silício é próxima na martensita e na austenita e o percentual de ferro na austenita é superior do que na martensita, 93,50 contra 87,73%, sendo que esta superioridade na austenita pode ocorrer em detrimento da superioridade de oxigênio na martensita.

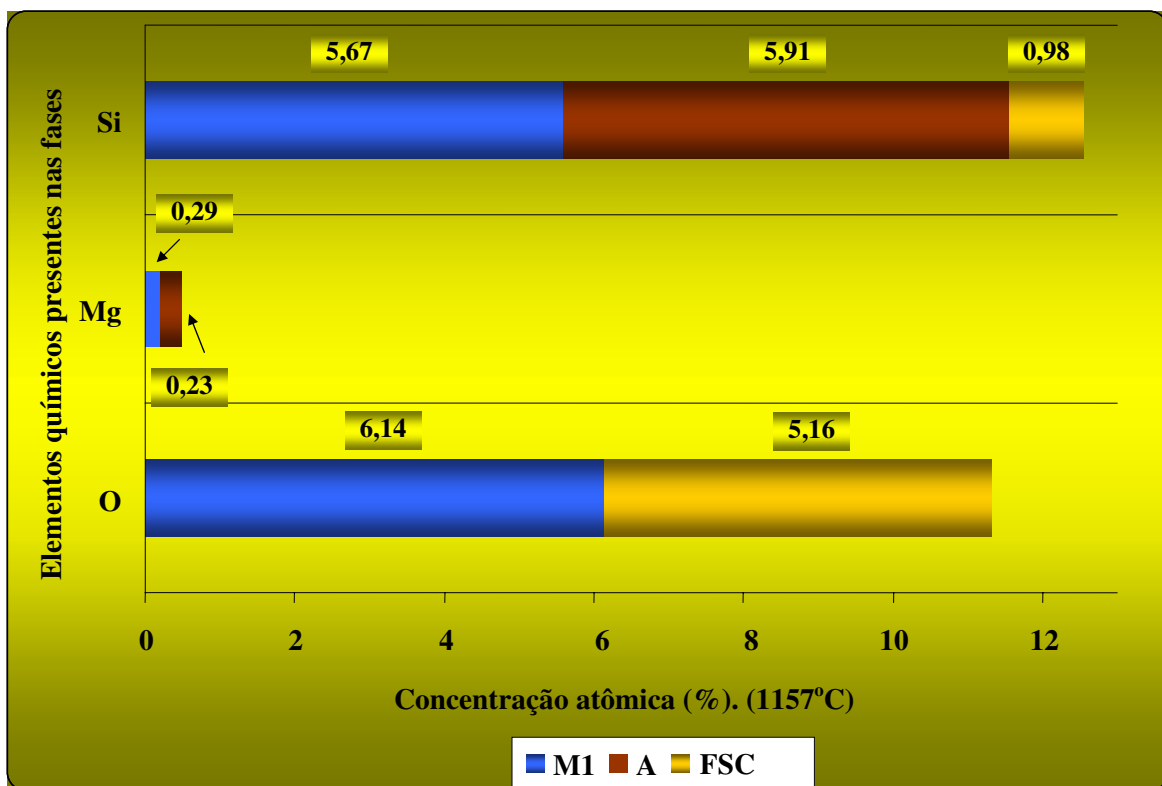


Figura 4.54. Concentração atômica (%) dos elementos químicos O, Mg e Si, presentes nas fases martensita M, austenita A e na fase secundária complexa (FSC), na amostra tratada a 1157 °C.

A presença do oxigênio na fase secundária complexa pode ser explicada pelo fato da possível formação de porosidades geradas no resfriamento rápido da fase líquida e o baixo percentual atômico do silício nesta mesma fase pode ser devida à sua distância em relação à grafita, dificultando assim a sua difusão (Figura 4.55).

A Figura 4.55 apresenta a micrografia obtida via MEV, da amostra tratada a 1161°C, mantida nesta temperatura durante 30 minutos e posteriormente resfriada rapidamente em água fria, apontando os pontos testados na micro-análise.

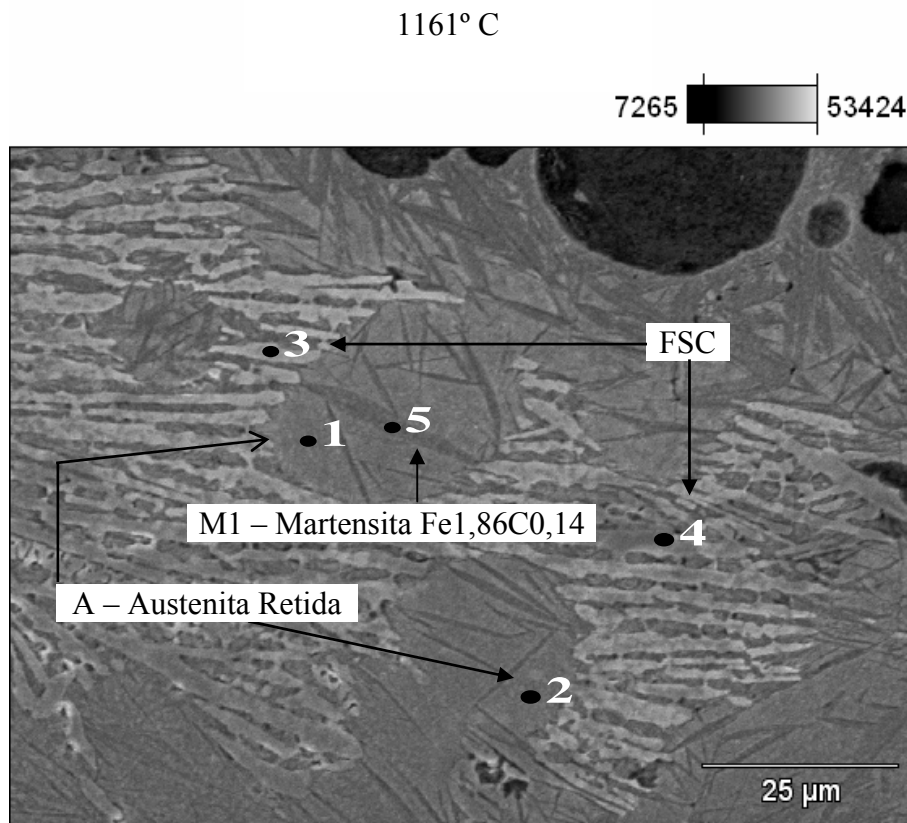


Figura 4.55 Micrografia da amostra tratada a 1161°C e posteriormente temperada em água fria, indicando os pontos da micro-análise. Ataque Nital 3%. Foto MEV.

A Figura 4.56 apresenta a concentração atômica (%) dos elementos químicos O, Mg e Si nas fases martensita, austenita e eutética.

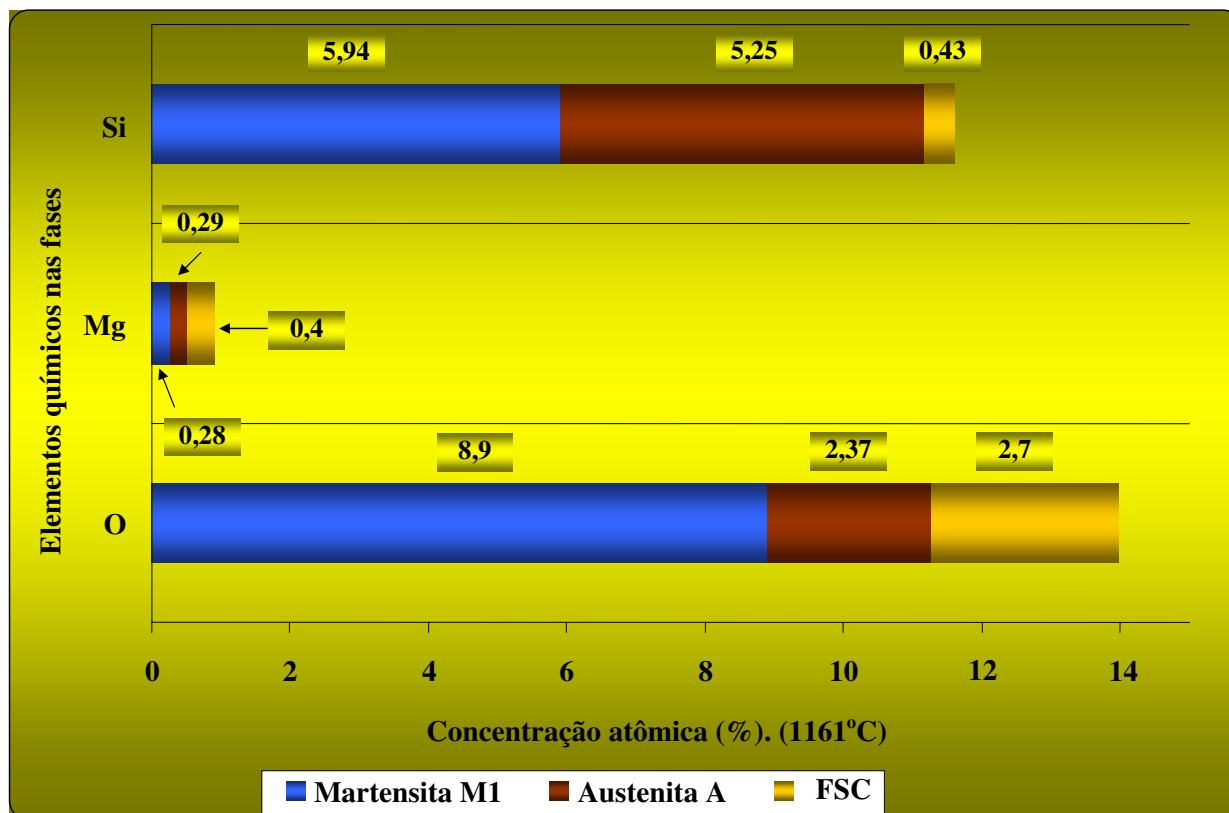


Figura 4.56. Concentração atômica em percentual dos elementos químicos oxigênio, magnésio e silício nas fases martensita M1, austenita A e fase secundária complexa (FSC), na amostra tratada a 1161°C.

A amostra tratada a 1161°C apresenta quatro fases coexistentes já identificadas nos ensaios com raios-x; a primeira é a martensita M1 (Fe1,86C0,14), em forma de agulhas ou placas alongadas com coloração escura, representada pelo ponto 5 situada junto austenítica A (Fe1,9C0,1).

Exibindo uma coloração mais clara situa-se a segunda fase, representada pelos pontos 1 e 2, denominada austenita retida; terceira fase é a denominada fase secundária complexa (FSC), que circunda os glóbulos da fase primária, representada pelos ponto 3 e 4, circundando a fase primária; e por último encontra-se a grafita nodular, com morfologia aproximadamente circular e localizada na parte superior direita da amostra.

Os percentuais atômicos dos elementos químicos O, Mg, Si e S, indicados na Figura 4.56, são predominantes na martensita; enquanto que, como esperado a fase secundária complexa (FSC) detém uma baixa concentração de oxigênio e de silício e uma concentração atômica predominante de Mn com relação às outras fases, ou seja, 2,72, 0,44 e 0,46 %.

Observa-se ainda, que o elemento químico fósforo está praticamente ausente em todas as fases, inclusive nas três amostras anteriormente tratadas nas suas diversas temperaturas. A justificativa para a ocorrência dos resultados descritos neste parágrafo é similar à anteriormente apresentada para outras amostras.

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

5.1 Conclusões

A utilização de análises térmicas por ATD e CED, de simulação de transformações de fases através de *software* THERMOCALC[®] e observações de microestrutura obtidas por FPC permitem analisar a potencialidade da aplicação do ferro fundido nodular ASTM A536 60-40-18 como matéria prima para processos de tixoconformação. As seguintes conclusões podem ser apontadas:

1. Os resultados de análise térmica por ATD e CED obtidos em distintos ensaios são repetíveis com a diferença máxima de 4% entre as temperaturas obtidas em 2 ensaios nas mesmas condições.
2. Os resultados obtidos por ATD e CED em diferentes tipos de ensaios em função do tipo de ciclo apresentam uma grande diferença nas temperaturas de transformação e nos intervalos de solidificação, podendo chegar a 14%, portanto para efeitos práticos, cuidados especiais deverão ser tomados ao selecionar os parâmetros para o tixoprocessamento.
3. Através dos ensaios de análises térmicas, também foi constatada a influência da taxa de aquecimento/resfriamento sobre a tixohabilidade, e de modo geral, quanto maiores estas taxas, melhor a tixohabilidade.
4. A simulação por *software* THERMOCALC[®] que fornece resultados obtidos por cálculos termodinâmicos deve ser utilizada com muito cuidado, uma vez que as condições práticas

estão muito distantes do equilíbrio. Temperaturas de transformação calculadas podem ser significativamente diferentes das utilizadas em condições práticas

5. Através da ATD, CED, THERMOCALC® foi proposto um diagrama de fases para o ferro fundido nodular ASTM A536 60-40-18; este diagrama pode ser utilizado para tratamento de fusão parcial controlada (FPC) com aquecimento a taxas de 10°C. A *T_{sólido}*, *T_{eutético}*, *T_{líquido}* e o intervalo de solidificação do eutético extraídas do diagrama proposto são respectivamente 1140, 1165, 1375 e 25°C.
6. O Ferro fundido ASTM A536 apresenta um amplo intervalo total de solidificação, mas a largura da janela para tixotransformação é estreita e definida na região onde ocorre a transformação do eutético e coexistem as fase ($\gamma + G + L$).
7. Considerando a fração líquida mínima de 0,05 e a máxima de 0,6 para uma taxa de aquecimento de 10°C, consegue-se uma janela de tixotransformação de 14°C, o que torna o ferro nodular tixotransformável, entretanto mais estudos deverão ser feitos para melhorar a sua tixotransformabilidade.
8. O Semi-Sólido produzido por fusão parcial controlada apresenta uma fase sólida globular (γ), líquido + grafita G; portanto uma constituição tixotrópica típica. Após resfriamento rápido a microestrutura é constituída de três fases, martensita M2 (Fe1.92C0.08), austenita retida A (Fe1.9C0.1) e grafita nodular na amostra tratada a 1140°C. Nas amostras tratadas a 1153, 1157, 1161°C, foram confirmadas quatro fases, M1 (Fe1.86C0.14), austenita retida A (Fe1.9C0.1), grafita nodular G e uma fase secundária complexa (FSC).
9. As dimensões e quantidade de nódulos de grafita depende da temperatura de tratamento por FPC: quanto maior a temperatura de tratamento menores serão os nódulos e menor a quantidade, porque em temperaturas mais altas os nódulos tendem a se dissolver.

Como consideração final, pode-se afirmar que ficou comprovado que é possível se produzir pastas tixotrópicas por fusão parcial controlada (FPC) do ferro fundido nodular ASTM A536 60-40-18, apesar da sua estreita faixa de solidificação.

5.2 Sugestões para futuros trabalhos

Com uma análise mais apurada dos resultados obtidos nesta tese é possível se identificar vários estudos que poderão acarretar um conhecimento mais profundo relativo ao processamento do ferro fundido nodular ASTM A536 60-40-18 e diante disto poderão ser sugeridas pesquisas para futuros trabalhos, para posteriormente aplicar esta tecnologia para a fabricação de componentes na área automotiva, por exemplo:

1. Tixoforjar um componente em ferro fundido nodular, utilizando a pasta tixotrópica obtida diretamente por fusão parcial controlada (FPC), utilizando um forno de indução para o aquecimento para atingir mais altas taxas de aquecimento, por exemplo, 40, 80, 120, 160 e 200°C/min, para realizar um ensaio mais próximo da realidade.
2. Estudar a melhoria da tixoconformabilidade do ferro nodular ASTM A536 60-40-18, analisando o seu comportamento ao ser adicionado algum elemento de liga. Para a realização destes ensaios não utilizar a ATD, mas sim a CED para altas temperaturas. Utilizar mais altas taxas de aquecimento/resfriamento e para melhorar ainda o experimento utilizar o MTDATA, ou melhor, ainda, o DICTRA (assistido pelo banco de dados do THERMOCALC[®]) que é um dos mais reais simuladores difusionais existentes para geração de curvas de fração líquida, por exemplo, ou diagramas de fases gerados por variadas taxas de aquecimento/resfriamento.
3. Efetuar e analisar a viscosidade e posteriormente realizar ensaios de tração e compressão no material tixoforjado e ainda ensaios de microdureza. Utilizar modelamento matemático (FEM – Método de Elementos Finitos) para simular os parâmetros e propriedades do material tixoforjado.
4. Em parceria com as empresas que utilizam o ferro fundido nodular, tentar produzir por tixoconformação, em tamanho real um componente automotivo, por exemplo, o braço de suspensão.

5. Efetuar um estudo da influência do tipo de equipamento utilizado para o aquecimento/resfriamento sobre a tixohabilidade do ferro fundido nodular ASTM A536 60-40-18.
6. Analisar a influência do tipo de molde utilizado para a tixoconformação sobre a tixohabilidade do ferro fundido nodular ASTM A536 60-40-18.

Referências Bibliográficas

- Abdelfattah, S. et al. *Thixoforming of Steels. Inductive Reheating and Basic Investigations*. 6th International Conference. Proceedings...Turin (Italy), Sept. 27th – 29th, 2000.
- American Society For Metals (ASM) International , 9 Ed, v15, Casting, 1998, pp.327-338.
- Ângelo Jr, E.C. *Caracterização de ferro fundido nodular obtido por fundição contínua*. PUC – Pontificia Universidade Católica do Paraná. Dissertação de Mestrado. Curitiba, PR, 2003.
- Atkinson, H. V. *Alloy development for thixoforming*. 6th International Conference. Proceedings...Turin (Italy), Sept. 27th – 29th, 2000, pp. 443-50.
- Atkinson, H. V. *Development of High performance aluminum alloys for thixoforming*. 7th International Conference. Proceedings...Sukuba (Japan), Sept. 25th – 27th, 2002, pp. 51-56.
- Atkinson, H. V. *Final Report for GR/M89096/01: Alloy Development for Thixoforming*. Dept of Engineering, University of Leicester, 2004, 7p.
- Atkinson, H.V. *Modelling the semisolid processing of metallic alloys*. Progress in Materials Science, Volume 50, Issue 3, Mar. 2005, Pages 341-412.
- Baadjou, R.; Knauf, F.; Hirt, G. *Investigations on thermal influences for thixoforging and thixojoining of steel components*. 10th International Conference On Semi-Solid Processing Of Alloys And Composites Conference Proceedings. Aachen, Germany and Liège 16-18 Sept., 2008. pp. 37- 42.

- Babaghorbani, P. *Kinetics of coarsening and solid spheroidicity during reheating of ductile iron and Al alloys*. The 9th Intl Conf on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites, Sept., 2006. Busan (Korea), pp. 205-208.
- Babu, H.N. et al. *Fabrication of metal matrix composites under intensive shearing*. 10th International Conference On Semi-Solid Processing Of Alloys And Composites Conference Proceedings. Aachen, Germany and Liège 16-18 Sept., 2008. pp. 373- 378.
- Barman, N.; Dutta, P. *Rheological behaviour of semi-solid slurry of A356 alloy at high shear and cooling rates*. 10th International Conference On Semi-Solid Processing Of Alloys And Composites Conference Proceedings. Aachen, Germany and Liège 16-18 Sept., 2008. pp. 49- 414.
- Behrens, B - A. *Investigations on steel grades and tool materials for thixoforming*. The 8th Intl Conf on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites. Sept., 2004. Canada (USA).
- Bhadeshia, D. H. K. H. *Differential Scanning Calorimetry (DSC)*. Materials Science & Metallurgy. University of Cambridge, 2002.
- Birol, Y. *Thermomechanical processing of an aluminium casting alloy for thixoforming*. Journal of Alloys and Compounds (2008), doi:10.1016/j.jallcom.2008.12.079
- Bührig-Polaczek, A.; Aguilar J. *Materials Development for semi-solid metal processing (SSM)*. The 8th Intl Conf on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites. Sept., 2004. Canada (USA).
- Bubenik, R. *Microstructural Analysis of AISI 304 Steel Rheocast by Partial Melting*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Univesrsidade Estadual de Campinas, 2003. 211 p. Tese (Doutorado).
- Bubenik, R.; Robert, M. H. *Microstructural Analysis of AISI 304 Steel Rheocast by Partial Melting*. COBEM, 2001.

- Camacho, A.M. et al. *Thermodynamic predictions of wrought alloy compositions amenable to semi-solid processing*. Acta Materialia 51 (2003) 2319–2330
- Caram, R, Robert, M.H.; Zoqui, E.J. *Investigation on the production of thixotropic semisolid Ti alloys*. In: 5th International Conference on Solidification and Gravity, 2008. Berna, Swiss.
- Cezard, P.; Sourmail, T. *Thixoforming of steel: A state of the art from an Industrial point of view*. 10th International Conference On Semi-Solid Processing Of Alloys And Composites Conference Proceedings. Aachen, Germany and Liège 16-18 Sept., 2008. pp. 25-35.
- Changming, L.; Maohua, Z. *Effects of compressing and remelting in SIMA processing on semi-solid structure evolution of an Al-Zn wrought alloy*. RARE METALS, v.22, n.3, Sept. 2003, pp.185-191.
- Chen, C. M.; Yang, C. C.; Chao, C. G. A new method for thixocasting of gas atomized hypereutectic Al-Si alloy powder. The 7rd Intl Conf on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites, Sept., 2002. Tsukuda (Japan), pp. 759-764.
- Chiarmetta G.; Giese, A. *Thixoforming Of An Automotive Part In A390 Hypereutectic Al-Si Alloy*. Journal of Materials Processing Technology, 20 Apr. 2003, v.135, n. 2, pp. 271-277.
- Craig, D. B.; Hornung, M. J.; Mccluhan, C. *Gray iron*. American Society For Metals (ASM) International , 9 Ed, v15, Casting, 1998, pp.630-646.
- Cristofolini, R. *Estudo da Obtenção de Compósitos com Matriz Metálica pela Técnica de Reofundição* Dissertação de Mestrado, CCT/UDESC, Joinville, novembro ,1997.
- Colpaert, H. *Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns*. 3.ed. Ed. São Paulo, Edgar Blucher, 1974.
- Cullity, H. T. *Microstructural Analysis by X- Ray Spectrometry*. Ed. Edgar Buschle, 1986. 400p.
- Darken, L. S. *The thermodynamics of Ternary Metallic Solutions*. Transactions TMS, Vol 239, 1967, p 80.

DURA-BAR. Disponível em: <<http://www.dura-bar.com>>. Acesso em: 10 jun. 2008.

Fan, Z. et al. *Development of the rheo-diecasting process for Mg- alloys and their components*. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2004, 10p.

Flemings, M. C. *SSM: Some thoughts on past milestones and on the path ahead*. In: 6th International Conference on the Semi-solid Processing of Alloys and Composites. Proceedings... Turin , Italy, Sept., 2000. pp. 11-14.

Flemings, M.C.; Riek, R.G.; Young, K.P. *Rheocasting*. Materials Science and Engineering, v.25, pp.103-117, 1976.

Fraipont, C.; Lecomte-Beckers, J. *Influence of alloying elements on the thixoformability of a chromium steel*. Lyon, France – The 11th Esaform Conference on Material Forming (2008). pp.1-4.

Fredriksson, H. *Interpretation and use of cooling curves (Thermal Analysis)*. American Society For Metals (ASM) international, Casting, v.15, 1998 pp.182-185.

FUNDIÇÃO TUPY. Disponível em: <[http:// www.fundicaotupy.com.br](http://www.fundicaotupy.com.br)>. Acesso em: 10 jun. 2008.

Gasper, R. et al. *Flatness based control of inductive heating of X210CrW12 into the semi solid state*. 10th International Conference On Semi-Solid Processing Of Alloys And Composites Conference Proceedings. Aachen, Germany and Liège 16-18 Sept., 2008. pp. 127- 132.

Ghadiani, S. et al. *Viscosity estimation of semi-solid alloys by drop wheight backward extrusion test under high speed deformation*. 10th International Conference On Semi-Solid Processing Of Alloys And Composites Conference Proceedings. Aachen, Germany and Liège 16-18 Sept., 2008. pp. 379- 383.

Giordano, F.; Boer, F.; Chiarmeta, G.L. *Thixoformed Space-frames for Series Vehicles. Study, Development and Applications*. In: 6th International Conference on the Semi-solid Processing of Alloys and Composites. *Proceedings*... Turin, Itália: 2000. pp. 29-34.

- Goka, M.; Kato, T.; Kiuchi, M. *Integrated development of controlled semi-solid casting technology for super-cooled ductile iron*. The 9rd Intl Conf on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites, Sept., 2006. Busan (Korea), pp. 9-15.
- Grimmig, T. *Potential of the rheocasting process, demonstrated on different aluminum baser alloy systems*. The 9rd Intl Conf on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites, Sept., 2006. Busan (Korea), pp. 484-488.
- Hirt, G. et al. *Semisolid casting and forging of steel*. The 9rd Intl Conf on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites, Sept., 2006. Busan (Korea), pp 34-43. (Faixa para tixofundição (40-60) e tixoconformação (10-25)).
- Hirt, G. et al. *Semi-Solid Forging of 100Cr6 and X210CrW12 Steel*. CIRP Annals - Manufacturing Technology, Volume 54, Issue 1, 2005, Pages 257-260.
- Hughes, I. C. H. Stefanescu, D. M. *Ductile iron*. American Society For Metals (ASM) International , 9 Ed, v15, Casting, 1998, pp.647-666.
- Ikawua, Y.; Hassui, S.; Kumagai, K. *Developments and applications of Osprey Spray Forming process*. In: 3rd International Conference on the Semi-solid Processing of Alloys and Composites. *Proceedings ...* Japan: 1994, pp. 381-386
- Ito, Y.; Flemings, M. C.; Cornie, J. A. Rheological behavior and microstruture of Al-6,5%Si alloy. *Nature and properties of semi-sólid Materials*. Ed.: J.A. Sehkar and J. Dantzig, The Minerals, Metals & Materials Society, 1991. pp.3-17.
- Jorstad, J. L. *Interaction of key variables during reocasting: Importance of microstructure, fraction solid and flow velocity*. The 9rd Intl Conf on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites, Sept., 2006. Busan (Korea), pp. 24-33.
- Kalpakjian, S. *Metal alloys: Their Structure and Strengthning by Heat Treatment*. Manufacturing Engineering and Technology. Prentice Hall, 2001.

- Kapranos, P.; Kirkwood D. H.; Cellars C. M. *Induction heating and partial melting of high melting point thixoformable alloys*. In: 4th International Conference On Semi-Solid Processing Of Alloys And Composites. Proceedings... The University Of Sheffield, England 19-21 June, 1996a, pp. 148-152.
- Kapranos, P.; Kirkwood, D. H.; Sellars, C. M. *Properties of Thixoformed Tools Steels*. In: 3rd International Conference on the Semi-solid Processing of Alloys and Composites, 1994, Japan. *Proceedings ...* Japan: 1994.
- Kapranos, P.; Kirkwood D. H.; Mani, P.H. *Semi-Solid Metal Processing of Ductile Iron*. In: 5th International Conference On Semi-Solid Processing Of Alloys And Composites. Proceedings...Colorado, USA, June 431-438, 1998.
- Kapranos, P.; Kirkwood D.H.; Cellars, C.M. *Thixoforming High Melting Point Alloys into Non-metallic Dies*. 4th International Conference On Semi-Solid Processing Of Alloys And Composites Conference Proceedings The University Of Sheffield, England 19-21 June, 1996b, pp. 306-311.
- Kazakov, A.A. *Alloy compositions for semisolid forming*. Advanced Material and Processes (2000) 31- 34.
- Kim, K. -B.; Lee, H. -I. *Microstructures and formability of eletomagnetically billet of high melting point alloys*. In: 5th International Conference On Semi-Solid Processing Of Alloys And Composites. Proceedings...Colorado, USA, June 23-25, 1998. pp. 415-422.
- Kim, N. S.; Kang, C. G. *An investigation of flow characteristics considering the effect of viscosity variation in the thixoforming process*. Journal of Materials Processing Technology, v.103, n. 2, 15 June 2000, pp. 237-246.
- Kim, S. K.; Yoon, Y. Y.; JO, H. H. *Novel thixoextrusion process for Al wrought alloys* *Journal of Materials Processing Technology*, Volumes 187-188, 12 June 2007, Pages 354-357
- Knauf, F.; Baadjou, R.; Hirt, G. *Process window determination of thixoextrusion processes using a steel alloy*. 10th International Conference On Semi-Solid Processing Of Alloys And

Composites Conference Proceedings. Aachen, Germany and Liège 16-18 Sept., 2008. pp. 61- 66.

Kopp, R. et al. *Forming and joining of commercial steel grades in the semi-solid state*. Journal of Materials Processing Technology, Volumes 130-131, 20 Dec. 2002, pp. 562-568.

Kumruoglu, L.C.; Özer, A. *Investigation of critical liquid fraction factor in nodular iron castings by computer simulation*. Journal of Materials Processing Technology, v. 197, n. 1-3, 1 Feb. 2008, Pages 182-188.

Kurz, W. *Solidification of single alloys*. ASM International, 1998. pp 114 –119.

Lakhtin, Y. The iron carbon equilibrium diagram. Engineering Physical Metallurgy. Cap.7, pp. 140-155.

Landa, I.; Wielanek, L. *HTDC - High tech die-casting processing of light and heavy alloys - Analysis and production of components with semisolid aluminium alloys*. In: 2nd international conference, 21st-22nd, Brescia –Italy, Apr. 2004.

Lecomte-Beckers, J. et al. *Characterisation of thermophysical properties of semi-solid steels for thixoforming*. Chypre - 8th International Conference on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites (S2P), (2004). Canada (USA).

Lecomte-Beckers, J. et al. *Determination of solidification parameters used for the prediction of the thixoformability of several steel alloys*. The 9th Intl Conf on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites, Sept., 2006. Busan (Korea), pp. 54-58.

Lesoult, G. *Basic concepts in crystal growth and solidification*. American Society For Metals (ASM) International , 9 Ed, v15, Casting, 1998, pp.109 -113.

Li, J. Y., Sugiyama, S., Yanagimoto, J. *Microstructural evolution and flow stress of semi-solid type 304 stainless steel*. Journal of Materials Processing Technology, Volume 161, Issue 3, 30 Apr. 2005, Pages 396-406.

- Liang, S. M. *Structural evolution and deformation behavior of extruded AZ91 with Ca addition in the semi-solid state*. The 9th Intl Conf on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites, Sept., 2006. Busan (Korea).
- Liu, D. *MTDATA thermodynamic prediction of suitability of alloys for thixoforming*. The 8th Intl Conf on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites. Sept., 2004. Canada (USA).
- Liu, D.; Atkinson, H.V.; Jones, H. *Thermodynamic prediction of thixoformability in alloys based on the Al-Si-Cu and Al- Si-Cu-Mg systems, Acta Materialia 53 (2005) 3807-3819.*
- MANUAL NETZSCH. Disponível em: <<http://www.nwtzsch.com>>. Acesso em: 10 jan. 2008.
- Margarido, M.; Robert, M. H. *Influence of thermomechanical treatments on the production of rheocast slurries by partial melting*. Journal of Materials Processing Technology. Volume 133, Issues 1-2, 1 Feb. 2003, Pages 149-157.
- Martinez, R. A. *A new technique for the formation of semi-solid structures*. MS Thesis. Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, June 2001.
- Melo, S.S.A. *Análise comparativa de dois processos de produção de matéria-prima para tixoconformação: agitação mecânica e fusão parcial controlada*. Univesidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas , SP, 2000. Dissertação (Mestrado).
- Meyer, S.; Bleck, W. *Microstructural and behaviour rheological aspectis in thixoforming of alumunum and steel (ATD - DTA)*. In: 5th International Conference On Semi-Solid Processing Of Alloys And Composites. Proceedings...Colorado, USA, June 23-25, 1998. pp. 361-369.
- Michal, G. M.; Ernrtst, F.; Heuer, A. A. *Carbon Paraequilibrium in Austenitic Stainless Steel*. Metallurgical and Materials Transactions A. 1820—Volume 37a, June 2006. pp. 35-41.

- Miwua, K., Kawamura, S. *Semi-solid extrusion forming process of stainless steel*. In: 6th International Conference on the Semi-solid Processing of Alloys and Composites. Turin. Proceedings...Itália: 2000. pp.279-281.
- Montgomery, T. J. *Metodologia para planejamento experimental e análise de resultados*. Ed. Ática, 1991. São Paulo, 1991, 328p.
- Morcillo, A. M. *Comparação de duas populações* – Faculdade de Ciências Médicas (FCM) – UNICAMP, Campinas, SP, 2004, 15p.
- Morrogh, H. ‘A review of the solidification of cast irons with spherulitic graphite structures’. Proc. Of Conf. On “The solidificatio of metals’ Publ. The Iron and Steel Institute, 1967, pp. 238-241
- Muenstermann, S. et al. *Semi-solid extrusion of complex-shaped steel rods using ceramics dies*. 10th International Conference On Semi-Solid Processing Of Alloys And Composites Conference Proceedings. Aachen, Germany and Liège 16-18 Sept., 2008. pp. 243- 248.
- Mukarami, B. *Developments for semi-solid metal processing of plain carbon steels*. The 8th Intl Conf on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites. Sept., 2004. Canada (USA). pp. 252-257.
- Murty, Y.V.; Backman D.G.; Mehrabian, R. *Structure, Heat Treatment and Properties of Rheocast Alloys*. Proceedings of the Workshop on Rheocasting, 1978. pp. 345-352.
- Nicula, R. *Introduction to Differential Scanning Calorimetry. Practical Course*. Rostock University. German, 2002.
- Nohn, B.; Morjan U.; Hartmann, D. *Thixoforming of Steel*. 6th International Conference. Turin (Italy), Sept. 27th – 29th, 2000. pp.89-96.
- Oblak, J.M.; Rand, W.H. *Solid-Liquid Phase Characterization of Several Rheocast High Performance Alloys*. Metallurgical Transactions B, Volume 7B, Dec.-1976a. pp. 670-676.

- Oblak, J.M.; Rand W.H. *Structure and Properties of the Rheocast Ferrous alloy 440C*. Metallurgical Transactions B, Volume 7B, Dec.-1976b. pp. 648-653.
- Omar, M. Z. *Thixoforming of GFM M2 tool steel from the as-annealed condition*. The 8th Intl Conf on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites. Sept., 2004. Canada (USA).
- Omar, M. Z. et al. *Thixoforming of a high performance HP9/4/30 steel*. Materials Science and Engineering A, Volume 395, Issues 1-2, 25 Mar. 2005, Pages 53-61
- Opländer, M. L. *Usinagem Ferro Fundido com Grafita Vermicular (GJV) – Parte 4.2: Usinagem – Solução de Problemas* Revista FS (Fundição e Serviços) n. 125 Maio de 2003, pp. 46-59 .
- Pires, G. P. *Estudo sobre a Estabilidade, no Estado Sólido, da Liga de Alumínio A5052 Toxofundida e Viabilidade da sua Tixoestampagem*, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Univesrsidade Estadual de Campinas, 2005. 211 p. Tese (Doutorado).
- Pires, G.P.; Robert, M.H.; Arrieux, R. *Studies on drawing of the aluminium A5052 alloy in the rheocast condition*. Journal of Materials Processing Technology, Elsevier Science B.V., v. 157158, pp. 596-603, 2004.
- Poolthong, N., Qui, P., Nomura, H. *Primary particle movement and change of property of cast iron by centrifugal effect in semi-solid processing*. Science and Technology of Advanced Materials, v. 4, n. 5, Sept. 2003, pp. 481-489
- Pruitt, T.J.; Hanslit, M.J. *Cobalt-Base Alloys*. American Society For Metals (ASM) International , 9 Ed, v15, Casting, 1998, pp.811-814.
- Püttgen, W. et al. *On the microstructure and properties of 100Cr6 steel processed in the semi-solid state*. Acta Materialia, Volume 55, Issue 19, Nov. 2007a, Pages 6553-6560.
- Püttgen, W. et al. *On the microstructure formation in chromium steels rapidly cooled from the semi-solid state* Acta Materialia, Volume 55, Issue 3, Feb. 2007b, Pages 1033-1042.

- Raghavan, V. '*The Carbon-Iron-Silicon System*'. J. of Alloy Phase Diagrams, v.2, n2, May, 1986, pp.97-107.
- Ramadan, M.; Takita, M.; Nomura, H. *Effect of semi-solid processing on solidification microstructure and mechanical properties of gray cast iron*. Materials Science and Engineering: A, Volume 417, Issues 1-2, 15 Feb. 2006, Pages 166-173.
- Ramadan, M.; Nomura, H.; Takita, M. *Semi-solid processing of thin section gray cast iron in sand mold*. Proceedings of the 8th International Conference "Semi-solid Processing of Alloys and Composites", Limassol, 2004, 243-247.
- Ramadan, M. et al. *Semi-solid processing of ultrahigh-carbon steel castings*. Materials Science and Engineering: A, Volume 430, Issues 1-2, 25 Aug. 2006, Pages 285-291
- Rassili, A. *Improvement of materials and tools for thixoforming of steels*. The 8th Intl Conf on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites. Sept., 2004. Canada (USA).
- Rassili, A.; Robelet, M.; Bigot, R. *Thixoforming: Parameters and means for industrialization*. 10th International Conference On Semi-Solid Processing Of Alloys And Composites Conference Proceedings. Aachen, Germany and Liège 16-18 Sept., 2008. pp. 213- 218.
- Robert, M. H. *Partial melting as an efficient method to produce rheocast alloy slurries*. Trans of Japan Foundrymen Society, v. 12, Oct. 1993, pp. 45-51.
- Robert, M.H.; Delbin, D. *Manufacturing of cellular A2011 alloy from semi-solid state*. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. Vol 24 Issue 1 Sept. 2007. pp. 115-122.
- Rovira, M. M. *Forjamento da liga AA 2011 no estado semi-sólido: estudo do processo e do produto*, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2001. 194 p. Tese (Doutorado).
- Rovira, M.M.; Lancini, B.C.; Robert, M. H. *Thixo-forming of Al-Cu Alloys*. Journal of Materials Processing Technology 92-93 (1999) pp. 42-49.

- Sauermann, R. *Aluminum-Lithium alloy development for thixoforming*. The 8th Intl Conf on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites. Sept., 2004. Canada (USA).
- Shimakura, S. E. *Estatística*. Universidade Federal do Paraná (UFPR), 2002. Disponível em: <<http://www.est.ufpr.br/~silvia/CE003/node52.html>>. Acesso em: 10 maio 2002.
- Schönbhom, A.; Gasper, R.; Abel, D. *Inductive reheating of steel billets into the semi-solid based on pyrometer measurements*. The 9rd Intl Conf on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites, Sept., 2006. Busan (Korea), pp. 734-737.
- Silva, B. M. A. *Influencia da microestrutura inicial e material de molde na tixoconformação da liga A356*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Univesrsidade Estadual de Campinas, 2004. Dissertação (Mestrado).
- Smith, W. F. *Structure and properties of engineering alloys*. McGraw- Hill, 1981, Nova York – USA
- Solek, K.P. et al. *Analysis of rheological properties of steel near solidus point using Gleeble simulator*. 10th International Conference On Semi-Solid Processing Of Alloys And Composites Conference Proceedings. Aachen, Germany and Liège 16-18 Sept., 2008. pp. 325- 330.
- Song, R.; Kang, Y.; Zhao, A. *Semi-solid rolling process of steel strips*. Journal of Materials Processing Technology, Volume 198, Issues 1-3, 3 Mar. 2008, Pages 291-299
- Stefanescu, D. M. *Principles of solidification – Cast Iron*. American Society For Metals (ASM) International , 9 Ed, v15, Casting, 1998b, pp.168 – 181
- Stefanescu, D. M. *Thermodynamic properties of iron-base alloys*. American Society For Metals (ASM) International , 9 Ed, v15, Casting, 1998a, pp.61-70.
- Tiwari, B. L. *Thermodynamic properties of Aluminum-Base and Copper-Base Alloys*. American Society For Metals (ASM) International , 9 Ed, v15, Casting, 1998, pp.55-60.

- Tsuchiya, M.; Ueno, H.; Takagi, I. *Research of semi solid casting of iron*. JSAE Review, v. 24, n.2, Apr. 2003, pp.205-214.
- Tzimas, E.; Zavaliangos, A. *Synthesis of lightweight metals III*. The Minerals, Metals and Materials Society (1999) 195-203.
- Uhlenhaut, D. I. et al. *Structure and properties of a hypoeutectic chromium steel processed in the semi-solid state*. Acta Materialia, Volume 54, Issue 10, June 2006, Pages 2727-2734.
- Vaneetveld, G. et al. *Improvement thixoforming of 7075 aluminium alloys at high solid fractions*. 10th International Conference On Semi-Solid Processing Of Alloys And Composites Conference Proceedings. Aachen, Germany and Liège 16-18 Sept., 2008. pp. 707- 712.
- Wang, H.; Xu, J. *Semisolid casting of automotive component: water pump lid*. Intl Conf on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites, Sept., 2006. Busan (Korea), pp. 88-91.
- Wendhausen, A.P.; Rodrigues, G.V.; Marcheto, O. *Análises Térmicas*. Universidade Federal de Santa Catarina. Ed. UFSC, 2005. 47p.
- Winterbottom, W. L. *Semi-solid forming applications: high volume automotive products*. In: 6th International Conference on the Semi-solid Processing of Alloys and Composites, Sept., 2000, Turin. Proceedings ... Itália: 2000. pp.73-78.
- WIPO - The World Intellectual Property Organization (United Nations) – WO/1995/017530) *CO-CR-MO POWDER METALLURGY ARTICLES AND PROCESS FOR THEIR MANUFACTURE*. ONU, 2005.
- Yang, H. L.; Zhang, Z. L.; Ohnaka, I. *Structure evolution and compressive behavior of semi-solid Al-Si hypoeutectic alloy with re-melting heat treatment*. Journal of Materials Processing Technology, v. 151, n. 1-3, 1 Sept. 2004, pp. 155-164.

- Yoon, Y.-O.; Kim, S.K. *Symetry behavior of thixoextruded AZ31 Mg alloy*. 10th International Conference On Semi-Solid Processing Of Alloys And Composites Conference Proceedings. Aachen, Germany and Liège 16-18 Sept., 2008. pp. 749-753.
- Yoshida, N. et al. *Strip Rheocasting of High Melting Point Alloys*. The 3rd Intl Conf on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites 1994. pp. 525-531.
- Young K.P.; Riek R.G.; Flemings M. C. *Structures and properties of Thixocast steels*. Proceedings on Solidification and Casting of Metals. 1979.
- Zaro, M. A. *Medições Mecânicas - Análise e Tratamento Estatístico de Dados*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), 2001. Disponível em: <http://www.ufrgs.br/lmm/353_1_5b.htm>.
- Zoqui, E. J. *Morphological analysis of SSM Al-4.5 wt.% Cu measured by the rheocast quality index*. Journal of Materials Processing Technology, v.143-144, 20 Dec. 2003, pp.195-201.
- Zoqui, E.J.; Paes, M., Robert, M.H. *Effect of macrostructure and microstructure on the viscosity of the A356 alloy in the semi-solid state*. Journal of Materials Processing Technology, Oxford, UK, v. 153-15, n. 154, pp. 300-306, 2004.
- Zoqui, E, J.; Graccioli, J. I.; Lourençato, L. A. *Thixo-formability of the AA6063 alloy: Conventional production processes versus electromagnetic stirring*. Journal of Materials Processing Technology, Volume 198, Issues 1-3, 3 Mar. 2008, Pages 155-161.

Anexo I

Resultados obtidos nos ensaios do ferro nodular ASTM A536 60-40-18 relativos à quantidade e dimensões dos nódulos de grafita.

A Tabela 1 mostra os resultados obtidos das apurações referentes à quantidade de nódulos/mm², após o material ter sido tixoconformado e posteriormente resfriado em água fria e a Tabela 2 mostra os resultados obtidos das apurações referentes as dimensões dos nódulos, após o material ter sido tixoconformado e posteriormente resfriado em água fria.

Tabela 1. Análise estatística mais apurada das médias das quantidades de nódulos por região região do ferro fundido ASTM A536 60-40-18, para determinar se as medidas sobre as diferentes amostras são estatisticamente iguais ou diferentes.

Amostras	S ² maior	S ² menor	F _{calc}	F _{crit}	S _p ²	EP	t _{calc}	t _{crit}	Obs
A e O	v _A e S _A ²	v _O e S _O ²							
	12 e 54,91	10 e 51,84	1,06	3,62	53,51	3,13	-1,28	2,074	Y _A = Y _O
O e D	S _O ² e v _O	S _D ² e v _D							
	10 e 51,84	13 e 51,27	1,01	3,25	51,52	3,02	4,30	2,070	Y _O ≠Y _D
A e D	v _A e S _A ²	S _D ² e v _D							
	12 e 54,91	13 e 51,27	1,07	3,15	53,02	2,91	3,09	2,060	Y _A ≠Y _D
E e D	v _E e S _E ²	S _D ² e v _D							
	18 e 52,13	13 e 51,27	1,02	2,99	51,76	2,62	-0,76	2,04	Y _E = Y _D
B e D	v _B e S _B ²	S _D ² e v _D							
	17 e 54,76	13 e 51,27	1,07	3,01	53,25	2,69	-2,23	2,042	Y _B ≠ Y _D
B e E	v _B e S _B ²	S _E ² e v _E							
	17 e 54,76	52,13 e 18	1,05	2,63	53,41	2,47	-1,62	2,042	Y _B = Y _E
Y = Média	O = Original	A = 1140° C	D = 1153° C			E = 1157° C		B = 1161° C	

Tabela 2. Análise estatística mais apurada das médias das dimensões de nódulos por região do ferro fundido ASTM A536 60-40-18, para determinar se as medidas sobre as diferentes amostras são estatisticamente iguais ou diferentes.

Amost.			F_{calc}	F_{crit}	S_p^2	EP	t_{calc}	t_{crit}	Obs
O e A	$A = v_O \text{ e } S_O^2$	$O = v_A \text{ e } S_A^2$							
	4 e 0,76	6 e 0,52	1,46	6,23	0,62	0,51	9,23	2,23	$Y_O \neq Y_A$
D e A	$v_D \text{ e } S_D^2$	$v_A \text{ e } S_A^2$							
	8 e 0,96	6 e 0,52	1,85	5,60	0,77	0,44	-3,17	2,14	$Y_D \neq Y_A$
A e D	$v_A \text{ e } S_A^2$	$S_D^2 \text{ e } v_D$							
	12 e 54,91	13 e 51,27	1,07	3,15	53,02	2,91	3,09	2,06	$Y_A \neq Y_D$
D e E	$v_D \text{ e } S_D^2$	$v_E \text{ e } S_E^2$							
	8 e 0,96	9 e 0,52	1,85	4,10	0,73	0,39	1,60	2,11	$Y_D = Y_E$
B e E	$v_B \text{ e } S_B^2$	$v_E \text{ e } S_E^2$							
	18 e 1,85	9 e 0,52	3,57	3,17		0,39	-5,49	1,95	$Y_B \neq Y_E$
Y = Média	O = Original	A = 1140° C	D = 1153° C			E = 1157° C		B = 1161° C	

Anexo II

Resultados complementares relativos a difração de raios-X realizado no ferro fundido nodular ASTM A536 60-40-18

A Tabela 1 apresenta os ângulos 2θ padrão obtidos do banco de dados JCPDS e os obtidos nos experimentos deste trabalho

A Tabelas 2 indicam as fases presentes (F, A, M1, M2) e as suas devidas proporções relativas em contagens (cps) referente aos experimentos de difração de raios X realizados nas amostras tratadas em diferentes temperaturas.

Tabela 1. Ângulos de difração padrões do ferro nodular obtidos no banco de dados JCPDS e os extraídos dos experimentos de difração na amostra original e tratadas em diferentes temperaturas.

Fase Presente					Temperatura Ensaída				
2θ Padrão (°) - JCPDS / (Direção)					2θ (°) - Experimental				
F	A	M1	M2	G	OR	1140 (°C)	1153 (°C)	1157 (°C)	1161 (°C)
*	*	*	*	26,6	26,7	**	**	26,6	**
*	43,5 (111)	*	*	*	*	43,4	43,4	43,3	43,3
44,7 (110)	*	45,1 (110)	44,9 (110)	*	44,7	44,8	44,7	44,9	44,9
65,1 (200)	50,7 (200)	*	*	*	65,0	50,5	50,4	50,4	50,5
82,4 (211)	*	65,6 (200)	65,4 (200)	*	82,4	65,4	65,2	65,7	65,3
99,1 (220)	74,6 (220)	*	*	*	99,0	74,3	74,2	73,9	74,0
116,5 (310)	*	82,1 (211)	82,2 (211)	*	116,4	82,5	82,2	82,4	82,6
OR = Original		F = Ferrita			A = Austenita Retida				
M1 = Martensita Fe _{1,86} C _{0,14}			M2 = Martensita Fe _{1,92} C _{0,08}			G = Grafita			

* 2θ (Graus) não ocorridos ou

** não determinados

Tabela 2. Ângulos de difração, intensidades e fases presentes para o ferro nodular obtidos dos experimentos de difração em amostras tratadas em diferentes temperaturas.

Original		1140° C		1153° C		1157° C		1161° C		Fase
2θ	I (cps)	2θ	I (cps)	2θ	I (cps)	2θ	I (cps)	2θ	I (cps)	
26,7	252	**	**	**	**	26,6	237	**	**	G
Total G	+/-1209	**	+/-240	**	+/-240	**	237	**	+/-240	
44,7	3341	*	*	*	*	*	*	*	*	F
65,0	361	*	*	*	*	*	*	*	*	F
82,4	416	*	*	*	*	*	*	*	*	F
99,0	196	*	*	*	*	*	*	*	*	F
116,4	231	*	*	*	*	*	*	*	*	F
Total F	4545	*	*	*	*	*	*	*	*	
*	*	43,4	1739	43,4	1063	43,3	1490	43,3	671	A
*	*	50,5	437	50,4	392	50,4	324	50,5	488	A
*	*	74,3	207	74,2	193	73,9	256	74,0	166	A
Total A	*		2383		1648		2070		1325	
*	*	*	*	44,7	2314	44,9	1239	44,9	1116	M1
*	*	*	*	65,2	188	65,7	130	65,3	151	M1
*	*	*	*	82,2	467	82,4	266	82,6	213	M1
Total M1	*	*	*		2969		1635		1480	
*	*	44,8	2134	*	*	*	*	*	*	M2
*	*	65,4	188	*	*	*	*	*	*	M2
*	*	82,5	441	*	*	*	*	*	*	M2
Total M2	*		2763	*	*	*	*	*	*	

*2θ (Graus) não ocorridos

ou

**não determinados

A Tabela 3 indica a presença da fase secundária (FS) e as suas devidas proporções relativas em contagens (cps) referente aos experimentos de difração de raios X realizados nas amostras tratadas em diferentes temperaturas.

Tabela 3 - Ângulos de difração, intensidades para o ferro nodular extraídos dos experimentos de difração em amostras tixofundidas em diferentes temperaturas (Fase Secundária, FS).

1140 ° C	2θ (°)	*	*	*	*	*	*	*	
	I (cps)	*	*	*	*	*	*	*	Total = 0
1153 ° C	2θ (°)	39,9	40,8	48,3	54,7	58,0	77,9	78,4	
	I (cps)	210	79	320	49	413	48	53	Total = 1172
1157 ° C	2θ (°)	37,8	39,8	40,7	43,9	48,5	49,2	54,3	
	I (cps)	169	79	92	900	151	164	90	
1157 ° C	2θ (°)	58,0	78,0	86,2	88,1	*	*	*	
	I (cps)	72	72	85	79	*	*	*	Total = 1953
1161° C	2θ (°)	37,8	39,9	40,7	43,8	45,9	49,2	51,9	
	I (cps)	199	161	142	718	342	193	92	
1161° C	2θ (°)	54,5	58,1	70,9	77,9	86,2	88,4	*	
	I (cps)	76	114	94	98	98	81	*	Total = 2408

Anexo III

Resultados complementares relativos a ensaios de EDS por microscopia eletrônica de varredura (MEV) realizados no ferro fundido nodular ASTM A536 60-40-18

A Tabela 1 contém os resultados obtidos relativos a concentração atômica (%) de elementos químicos presentes em cada uma das fases em várias posições das amostras tratadas nas várias temperaturas.

Tabela 1. Concentração (% atômico) de todos os elementos químicos presentes nas fases A, M, G e FS, em várias posições das amostras tratadas nas temperaturas de 1140, 1153, 1157 e 1161 °C

Temperatura (°C)	Fase	O	Mg	Si	P	S	Mn	Fe	C
Figura 4.58 - 1140 ° C	M2	8,07	0,20	5,22	0,13	0,00	0,31	86,09	0,4
	A	0,00	0,13	5,39	0,11	0,16	0,37	93,84	0,25
Figura 4.60 - 1153 ° C	M1	12,5	0,35	6,27	0,03	0,04	0,02	82,83	0,73
	A	7,2	0,19	5,60	0,11	0,00	0,25	87,68	0,64
	G 1	18		14				34	34
	G2	7,5		2,5				7,5	82
Figura 4.62 - 1157° C	M1	6,14	0,23	5,67	0,00	0,02	0,31	88,28	0,79
	A	0,00	0,29	5,91	0,00	0,04	0,24	92,67	0,84
	FS	5,16	0,00	0,98	0,06	0,00	0,27	93,11	1,56
Figura 4.64 - 1161° C	M1	8,9	0,29	5,94	0,00	0,75	0,08	83,59	2,67
	A	2,37	0,28	5,25	0,00	0,56	0,11	91,20	0,77
	FS	2,7	0,40	0,43	0,02	0,24	0,48	95,52	0,75