

# INFLUÊNCIA DA MICROESTRUTURA E DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA NA NITRETAÇÃO IÔNICA DE FERROS FUNDIDOS NODULARES<sup>1</sup>

Aristides Rodrigues Mattar Júnior<sup>2</sup>  
Frederico Augusto Pires Fernandes<sup>3</sup>  
Stênio Cristaldo Heck<sup>4</sup>  
Luiz Carlos Casteletti<sup>5</sup>

## Resumo

O grande interesse no estudo dos ferros fundidos nodulares austemperados deve-se a sua notável combinação de propriedades mecânicas decorrente de uma microestrutura única, constituída de ferrita acicular e austenita estável de alto carbono, denominada frequentemente de ausferrita. Neste trabalho, foram produzidas barras cilíndricas de ferros fundidos nodulares ligadas com cobre, cobre-níquel ou cobre-níquel-molibdênio, que foram austemperadas a 360°C por 3h. e nitretadas a plasma, em atmosfera constituída de nitrogênio e hidrogênio, durante 5h na temperatura de 500°C. Foram realizados ensaios de microdureza e exames micrográficos nos materiais tratados e no material de partida, além de testes de micro-desgaste por deslizamento a seco. A nitretação por plasma gerou camadas homogêneas e com elevada dureza nas três composições de ferros fundidos estudados. Os perfis de microdureza mostraram que com o aumento da quantidade de elementos de liga, maior a dureza resultante, tanto para os materiais nitretados quanto para os somente austemperados. De maneira geral a nitretação promoveu redução no desgaste das três composições estudadas.

**Palavras-chave:** Ferro fundido; Austêmpera; Nitretação a plasma; Desgaste.

## MICROSTRUCTURE AND CHEMICAL COMPOSITION INFLUENCE ON ION NITRIDING OF NODULAR CAST IRONS

### Abstract

The increased interest in the study of austempered ductile iron is due to their remarkable combination of mechanical properties and a unique microstructure, formed by acicular ferrite and stable high carbon austenite, often called ausferrite. In this work, were obtained cylindrical bars of nodular iron alloyed with copper, copper-nickel or copper-nickel-molybdenum, which were austempered at 360°C for 3h and plasma nitrided in an atmosphere consisted of nitrogen and hydrogen, during 5h at 500°C. Microhardness tests, micrographic examination and dry sliding micro-wear tests of nitrided materials and on starting materials were performed. Plasma nitriding generated homogeneous layers with high hardness for all cast iron compositions studied. The microhardness profiles showed that increasing alloying element amount higher hardness is obtained for both materials, nitrided and only austempered. Generally nitriding promoted a reduction in wear of the three compositions studied.

**Key words:** Cast iron; Austempering; Plasma nitriding; Wear.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 64º Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.

<sup>2</sup> Mestrando, Engenheiro Mecânico - EESC-USP.

<sup>3</sup> Doutorando, Engenheiro Químico - EESC-USP.

<sup>4</sup> Mestrando, Químico - EESC-USP.

<sup>5</sup> Engenheiro de Materiais, Mestre e Doutor - Professor da EESC-USP.

# 1 INTRODUÇÃO

O Ferro Fundido Nodular Austemperado, também conhecido como ADI (*Austempered Ductile Iron*), é o tipo mais recente a integrar a família dos ferros fundidos nodulares. Obtido por meio do processo de tratamento térmico de austêmpera, realizada na faixa de 230°C a 400°C, geralmente em ferros fundidos nodulares de matriz perlítica. Dentre as classes de ferros nodulares, os austemperados são os que apresentam a melhor combinação de resistência mecânica, tenacidade, resistência à fadiga e resistência ao desgaste.

A composição química do ferro fundido nodular austemperado é similar a do ferro fundido nodular convencional. Peças com maiores espessuras são fabricadas com a introdução de elementos como Cu, Ni e Mo individualmente ou combinados. Esses elementos são adicionados para aumentar a austemperabilidade da liga, ou seja, evitar a formação de perlita durante o resfriamento da temperatura de austenitização até a temperatura de austêmpera.<sup>(1-3)</sup>

O ciclo de tratamento térmico do ferro fundido nodular austemperado consiste inicialmente no aquecimento acima da temperatura crítica, ocorrendo a austenitização. O teor de carbono dissolvido na austenita, por sua vez, influenciará na cinética da transformação durante o tratamento de austêmpera.<sup>(4)</sup>

No ferro fundido nodular austemperado, quanto maior a quantidade de ferrita acicular na estrutura, maior a sua resistência mecânica e menor a sua ductilidade. Para altas temperaturas de austêmpera (350°C - 400°C) obtêm-se menor quantidade de ferrita acicular e maior quantidade de austenita estável, o que implica em alta tenacidade e ductilidade, mas resistência à tração e dureza inferiores.<sup>(5)</sup>

Hasseb e colaboradores, analisaram o comportamento tribológico de um ferro fundido nodular temperado e revenido em relação a um ADI com o mesmo nível de dureza, obtendo-se uma maior resistência ao desgaste apresentada pelo ADI, o que pode ser explicado pela diferença microestrutural. O ferro fundido nodular temperado e revenido consiste principalmente de martensita revenida. Este tipo de estrutura é instável em relação ao aquecimento causado pelo atrito durante o ensaio, o que provoca o “amolecimento” da martensita e diminui a dureza. Por outro lado, o ADI que continha uma quantidade de austenita retida, após o ensaio de desgaste não apresentou presença desta austenita retida superficialmente, indicando que durante o ensaio a austenita transformou-se em martensita, aumentando-se a dureza superficial. O outro constituinte do ADI, a ferrita acicular, é menos propenso a instabilidade térmica do que a martensita, e pode suportar encruamento durante o ensaio de desgaste.<sup>(6)</sup>

Tomando-se como base as características funcionais de um par tribológico, as ações para a proteção ao desgaste estão diretamente relacionadas à superfície do material. Esta é a razão da importância dos processos de revestimentos. A nitretação por plasma é um tratamento termoquímico que envolve a difusão de nitrogênio para a superfície de um substrato. Muitos trabalhos têm demonstrado que a nitretação e nitrocarbonetação por plasma em temperatura relativamente baixa (abaixo de 500°C) resultam na obtenção de uma camada superficial, responsável pelo aumento da dureza e resistência ao desgaste, sem diminuição da resistência à corrosão.<sup>(7-9)</sup>

Este trabalho teve como objetivo avaliar a influência da adição de elementos de liga e das microestruturas de ferros fundidos nodulares austemperados, nos tratamentos de nitretação por plasma dos mesmos, bem como verificar suas resistências ao desgaste.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento deste trabalho os materiais, especificados como ferros fundidos nodulares perlíticos, pela Norma ASTM A-897-90, foram produzidos pela Fundição do Grupo Indústrias Reunidas Colombo (FUCOL). Os materiais no estado bruto de fusão foram obtidos da fundição de 20% de sucata de aço, 40% de ferro gusa e 1,6% de Fe-Si em pedras. Adicionou-se grafite granulado (carburante) o suficiente para o acerto do carbono e carboneto de silício para corrigir o silício. Na panela, foram adicionados 1,2% de Mg-Ca para a formação de grafita na forma de nódulos. O restante da carga foi composto de retorno de fundição (peças fundidas refugadas e massalotes). Foi utilizado um Forno por Indução marca Inductoterm, com temperatura ajustada em 1.500°C. O vazamento foi realizado em torno de 1.360°C em moldes de areia para a obtenção das amostras.

Foram produzidas barras cilíndricas de ferros fundidos nodulares, com três composições químicas diferentes: Ferro fundido nodular ligado com Cu, Cu-Ni e Cu-Ni-Mo.

As análises químicas foram realizadas por espectrometria, em amostras retiradas da mesma corrida das barras. Os resultados das análises químicas estão apresentados na Tabela 1. A última linha desta tabela apresenta o valor do carbono equivalente (C.E.) de acordo com a seguinte equação:

$$C.E. = \%C + \frac{\%Si}{3} + \frac{\%P}{3} \quad (1)$$

Para o tratamento de austêmpera, os ferros fundidos foram austenitizados a uma temperatura de 890°C por 2 h e então austemperados em banho de sal fundido a 360°C por 3 h.

Os ferros fundidos austemperados foram submetidos à nitretação por plasma em uma câmara com pressão de trabalho de 5mBar. A atmosfera empregada constituiu-se de 80% H<sub>2</sub> e 20%N<sub>2</sub>. Inicialmente as amostras foram limpas por um pré-tratamento de *sputtering* com argônio, por 1 h a uma temperatura de 450°C. Em seguida a mistura para nitretação foi introduzida na câmara e a temperatura ajustada para 500°C, e realizado o tratamento por plasma durante 5 h.

As amostras, do material de partida e nitretado, foram caracterizadas por meio de microscopia óptica, microdureza *Vickers* e ensaios de desgaste.

Os testes de desgaste foram realizados em uma máquina de micro-desgaste com esfera presa, com rotação de 350 rpm e carga de 2,46 N, sem o uso de abrasivo, com objetivo de simular desgaste do tipo adesivo. O diâmetro da esfera empregada foi de 25,4 mm com tempos consecutivos de ensaio de 10 min, 15 min, 20 min e 30 min. Foram empregadas esferas de aço AISI 52100 com dureza de aproximadamente 850 HV e rugosidade superficial média (Ra) de 0,08 µm.

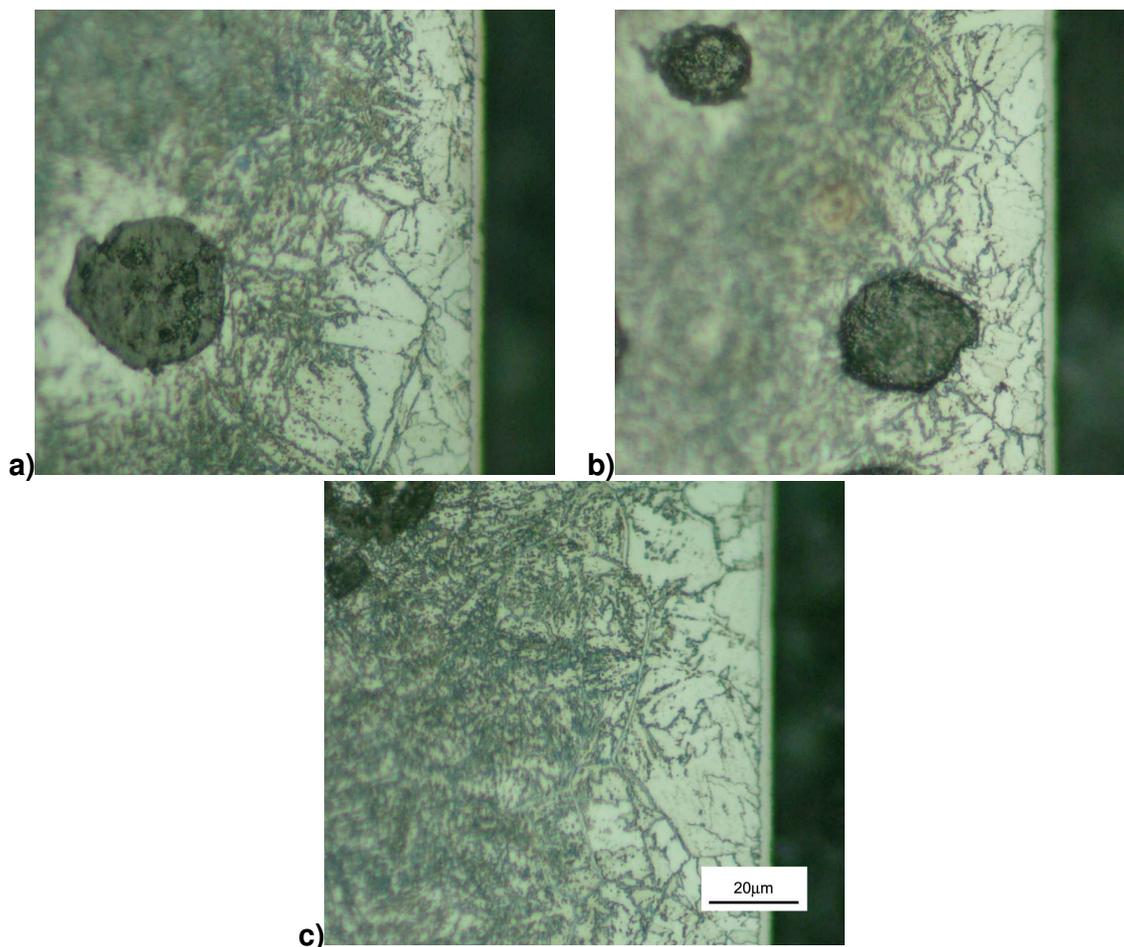
As medições de microdurezas foram realizadas em um equipamento digital marca *Buehler* usando-se carga de 50gf e tempo de aplicação de 10s.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 são mostradas as micrografias ópticas das seções transversais das amostras dos ferros fundidos nodulares austemperados e nitretados. Observa-se a formação de uma camada fina de compostos com espessura em torno de 3 µm, para as três composições estudadas. Percebe-se também a presença de nódulos de

grafita nos interiores desses materiais, que permaneceram inalterados no tratamento por plasma.

Com base nas micrografias conclui-se que a microestrutura dos ferros fundidos nitretados são semelhantes, e que a adição de elementos de liga não produziu modificações significativas nas morfologias e espessuras das camadas formadas.



**Figura 1.** Microscopias ópticas das seções transversais das amostras de ADI nitretadas por plasma: a) ADI-Cu; b) ADI-CuNi e c) ADI-CuNiMo.

Nota-se, logo abaixo da camada nitretada, uma região clara que consiste numa zona de difusão. Essa zona de difusão é confirmada pelos perfis de microdureza, expostos na Figura 2.

As composições químicas das amostras fundidas são apresentadas na Tabela 1. Os resultados foram obtidos por espectroscopia. Observa-se que a quantidade de C, Si e Mn nas três composições, são bastante próximas, e os elementos de liga adicionados (Cu e Ni) também apresentam quantidades próximas, o que possibilita o estudo do efeito dessas adições nas propriedades resultantes desses materiais.

O tratamento de nitretação a 500°C pode ter ultrapassado a “janela de processo” do ADI, produzindo alterações no substrato, como pode ser verificado no aspecto microestrutural do mesmo (Figura 1), sem a presença das agulhas de ausferrita, características do tratamento de austêmpera.

**Tabela 1.** Composições químicas médias dos ferros fundidos nodulares produzidos (% em peso).

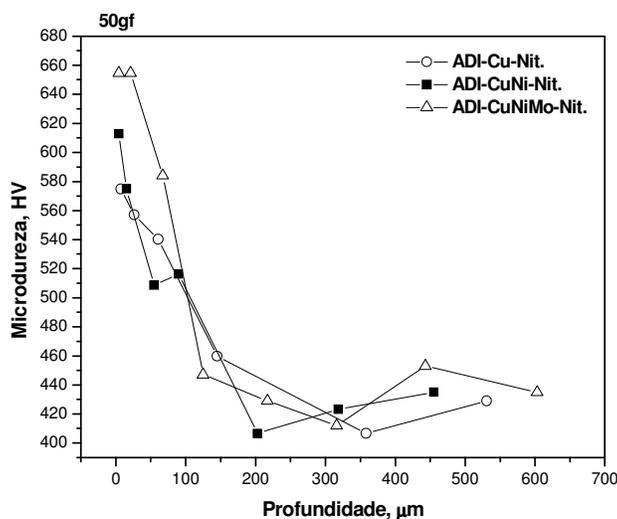
LIGA	%C	%Si	%Mn	%Cu	%Ni	%Mo	C.E. (%)
ADI-Cu	3,70	2,73	0,21	0,71	-	-	4,61
ADI-Cu-Ni	3,82	2,67	0,20	0,72	1,22	-	4,71
ADI-Cu-Ni-Mo	3,80	2,55	0,26	0,72	1,62	0,25	4,65

Na Tabela 2 são apresentados os valores de microdureza *Vickers* para os três materiais estudados. O desvio de cada medida é apresentado em parênteses. Observa-se que, o aumento da quantidade de elementos de liga adicionados ao ferro fundido nodular austemperado a 360°C/3h, ocasionou em um pequeno aumento nos valores de microdureza. Após o tratamento de nitretação por plasma esta tendência se mantém, como se observa na Tabela 2, por meio dos valores de microdureza obtidos na superfície das amostras nitretadas.

**Tabela 2.** Valores de microdureza *Vickers* das amostras após austêmpera e após nitretação.

LIGA	Microdureza, HV	
	Após Austêmpera	Após Nitretação
ADI-Cu	403(9)	753(37)
ADI-Cu-Ni	425(20)	759(31)
ADI-Cu-Ni-Mo	436(30)	816(46)

A Figura 2 mostra os perfis de microdureza *Vickers* das amostras nitretadas por plasma, obtidos por meio de medidas realizadas na seção transversal de cada amostra. Observa-se que com o aumento da quantidade de elementos de liga a dureza resultante, próxima à região superficial da amostra foi maior.



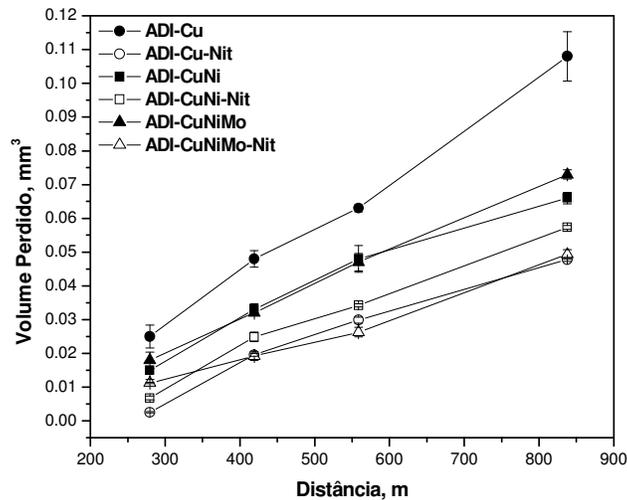
**Figura 2.** Perfil de microdureza das amostras nitretadas por plasma.

As três composições estudadas apresentaram durezas maiores nas proximidades da superfície, que decrescem para valores em torno de 430HV na região correspondente ao substrato. Assim, comparando-se os valores de microdureza da Tabela 2, para os materiais austemperados, com os valores do perfil de microdureza (Figura 2) dos ferros fundidos após nitretação, verifica-se que a

nitretação não comprometeu a microdureza do substrato após o tratamento de nitretação por plasma, realizado a 500 °C/5h.

As observações em relação ao aumento da dureza com a adição de maior quantidade de elementos de liga podem estar relacionadas à quantidade de carbonetos precipitados, desses elementos, presentes na matriz de cada ferro fundido.

A Figura 3 apresenta as curvas de desgaste, volume perdido contra distância percorrida, para os materiais de partida (ADI austemperados) e para amostras desses ferros austemperados e nitretados por plasma.

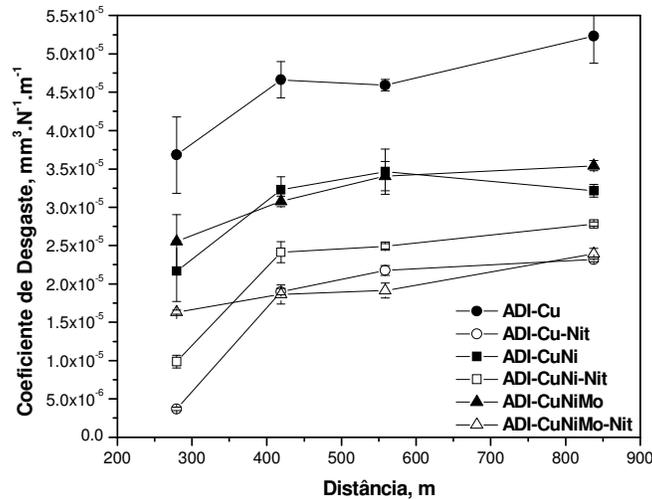


**Figura 3.** Curvas de micro-desgaste dos ferros fundidos austemperados e nitretados.

Para os ferros fundidos apenas austemperados observa-se que o material ligado com cobre (ADI-Cu) apresenta o maior nível de desgaste. Já os ferros ligados com cobre-níquel e cobre-níquel-molibdênio (ADI-CuNi e ADI-CuNiMo) apresentaram características de desgaste semelhantes. Observa-se claramente que, de maneira geral, a nitretação por plasma aumenta a resistência ao desgaste dos ferros fundidos nodulares austemperados e nitretados.

Dentre os materiais nitretados o ferro fundido ligado com cobre-níquel resultou no maior volume removido, e os outros dois ferros fundidos nitretados obtiveram resultados próximos de perda volumétrica.

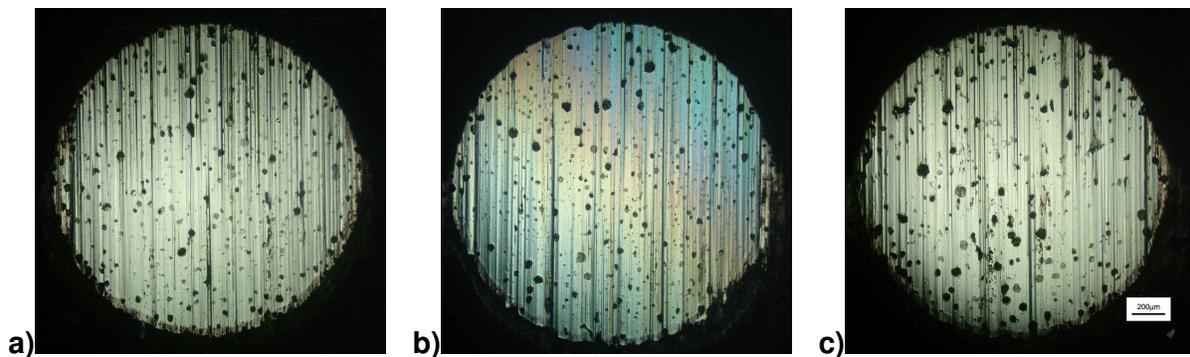
Na Figura 4 são apresentadas as curvas do coeficiente de desgaste contra a distância percorrida.



**Figura 4.** Curvas do coeficiente de desgaste dos ferros fundidos austemperados e nitretados.

Todos os ferros fundidos ensaiados, tanto os somente austemperados quanto os nitretados, apresentaram tendência de estabilização do coeficiente de desgaste com o decorrer do ensaio (maior distância percorrida). Isto ocorre devido ao aumento na área da calota com maiores tempos de ensaio, o que diminui a tensão aplicada na amostra, sendo a carga constante.

Na Figura 5 são apresentadas calotas de desgaste, produzidas nos três ferros fundidos nitretados, depois de percorridos 838 m. Verifica-se que o mecanismo de desgaste predominante foi do tipo abrasivo por riscamento, devido à presença de sulcos paralelos ao longo das calotas. Porém, devido à ausência de abrasivo inicialmente os ensaios de desgaste são do tipo adesivo, e ao longo do ensaio a abrasão é provocada pelo destacamento de detritos do próprio ferro fundido, que atuam como partículas abrasivas.



**Figura 5.** Calotas de desgaste dos materiais nitretados: a) ADI-Cu; b) ADI-CuNi; c) ADI-CuNiMo após percorridos 838m (30min).

Observam-se claramente a presença de vários nódulos de grafita nos interiores dessas calotas, inerentes a cada material.

#### 4 CONCLUSÕES

Pode-se concluir, com os experimentos realizados, que as morfologias e espessuras das camadas formadas na nitretação por plasma, não sofreram

alterações significativas com a adição dos elementos de liga nos ferros fundidos nodulares austemperados.

A nitretação por plasma produziu camadas uniformes e contínuas de compostos, e abaixo das mesmas, camadas de difusão, com durezas muito superiores as do substrato.

A nitretação por plasma produziu um aumento na resistência ao desgaste de todos os ferros em estudo. A adição de elementos de liga ao ferro nodular resultou também num aumento dessa resistência.

### **Agradecimentos**

Os autores agradecem, a CAPES pela bolsa de estudos concedida a F.A.P. Fernandes e S.C. Heck.

### **REFERÊNCIAS**

- 1 PUTATUNDA, S. K. Development of austempered ductile cast iron (ADI) with simultaneous high yield strength and fracture toughness by a novel two-step austempering process. *Materials Science & Engineering*, v. 315A, n. 1, p.70-80, 2001.
- 2 HAMID, A. A. S.; ELLIOTT, R. Influence of austenitizing temperature on austempering of on Mn-Mo-Cu alloyed ductile iron – Part 2: Mechanical properties. *Materials Science and Technology*, v. 13, n.1, p. 24-30, 1997.
- 3 KIM, Y.-J.; SHIN, H.; PARK, H.; LIM, J. D. Investigation into mechanical properties of austempered ductile iron (ADI) in accordance with austempering temperature. *Materials Letters*, v.62, n. 3, p. 357-360, 2008.
- 4 TRUDEL, A.; GAGNÉ, M. Effect of composition and heat treatment parameters on the characteristics of ADI. *Canadian Metallurgical Quarterly*, v. 36, n.5, p. 289-298, 1997.
- 5 MALLIA, J.; GRECH, M.; SMALLMAN, R. E. Effect of silicon content on transformation kinetics of austempered ductile iron. *Materials Science and Technology*, v. 14, n. 5, p. 452-460, 1998.
- 6 HASSEB, A. S. M. A.; ISLAM M. A.; ALI BEPARI, M. Tribological behavior of quenched and tempered, in Austempered Ductile Iron at the same hardness level. *Wear*, v. 244, n.1-2, p. 15-19, 2000.
- 7 ZHU, X.; HUANG, H.; XU, K.; HE, J. Structure and properties of plasma nitrided austenitic stainless steel. In: 20th ASM Heat Treating Society Conference Proceedings, v. 9-12, p. 217-221, 2000.
- 8 SUN, Y.; LI, C. X.; BELL, T. Low temperature plasma carburising of austenitic stainless steels for improved wear and corrosion resistance. *Surface Engineering*, v. 15, p. 49-54, 1999.
- 9 LI, X.Y. Low temperature plasma nitriding of 316 stainless steel-nature of "S" phase and its thermal stability. *Surface Engineering*, v. 17, n. 2, p. 147-152, 2001.