



OTIMIZAÇÃO DO TRATAMENTO TÉRMICO DE FERROS FUNDIDOS BRANCOS UTILIZANDO TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL¹

Eduardo Albertin²
Flávio Beneduce Neto³
Ivênio de Oliveira Teixeira⁴

Resumo

O objetivo do presente trabalho é a aplicação dos recursos de termodinâmica computacional para a otimização dos tratamentos térmicos dos ferros fundidos de alto cromo. Apresentam-se as características das ligas comerciais baseadas no sistema Fe-Cr-C e as etapas de aplicação da termodinâmica computacional para prever as microestruturas e propriedades que podem ser obtidas em função das composições químicas e tratamentos térmicos das ligas. São apresentados os resultados de dois casos práticos. Foi desenvolvida uma liga com 31%Cr (todas as porcentagens são em massa, salvo observação em contrário) e adição de N, combinando resistência ao desgaste e à corrosão, graças à obtenção de uma matriz martensítica com dureza acima de 700HV, contendo mais de 14% de cromo dissolvido. Para obter resistência ao desgaste e a impactos foi desenvolvida uma liga com 17%Cr com adição de 1,5%Mo. A análise por termodinâmica computacional permitiu prever a composição química da liga e o tratamento térmico necessários para atingir 0,8%Mo dissolvido na austenita antes da têmpera, o que favoreceu a obtenção de dureza secundária durante o tratamento de revenimento.

Palavras-chave: Ferro fundido de alto cromo; Termodinâmica computacional.

OPTIMIZING HEAT TREATMENT OF HIGH CHROMIUM CAST IRONS USING COMPUTATIONAL THERMODYNAMICS

Abstract

A methodology for using computational thermodynamics to optimize heat treatments of high chromium cast irons is presented. The main characteristics of the commercial alloys based on the Fe-Cr-C system are discussed, together with the steps to be applied using computational thermodynamics to preview microstructures and properties that can be achieved, resulting from different alloy compositions and heat treatments. The results of application of the method for two practical cases are presented. A 31%Cr alloy (all percentages are by mass, unless otherwise stated), with N addition, was developed to resist to abrasion and corrosion, a result obtained thanks to a martensitic matrix with hardness over 700 HV, containing over 14% dissolved Chromium. An abrasion and impact resistant alloy was developed using computational thermodynamics to establish the chemical composition and heat treatment to obtain 0.8%Mo dissolved in the austenite previously to the quenching treatment, leading to secondary hardening during tempering.

Key words: High chromium cast iron; Computational thermodynamics.

¹ Contribuição técnica ao 65^o Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Engenheiro metalurgista, Dr., IPT- Instituto de Pesquisas Tecnológicas -SP.

³ Engenheiro metalurgista, Dr., IPT- Instituto de Pesquisas Tecnológicas -SP; UNIFEI.

⁴ Engenheiro metalurgista, ME, Usiminas – Centro de Pesquisa e Desenvolvimento

1 INTRODUÇÃO

1.1 Objetivo

Os ferros fundidos de alto cromo são ligas resistentes ao desgaste amplamente utilizadas em componentes nas indústrias de mineração, cimento e siderurgia, como cilindros de laminação, grelhas, revestimentos, bolas de moinho, componentes de bombas para minério, peças para moagem de carvão, etc. A resistência ao desgaste dessas ligas decorre, em boa parte, da presença de carbonetos do tipo M_7C_3 em sua microestrutura. Esse constituinte corresponde a porcentagens entre 10% e 40% do volume das ligas e apresenta dureza superior à da maioria dos abrasivos encontrados nos processos industriais. A Figura 1 apresenta microestruturas típicas dos ferros fundidos de alto cromo.

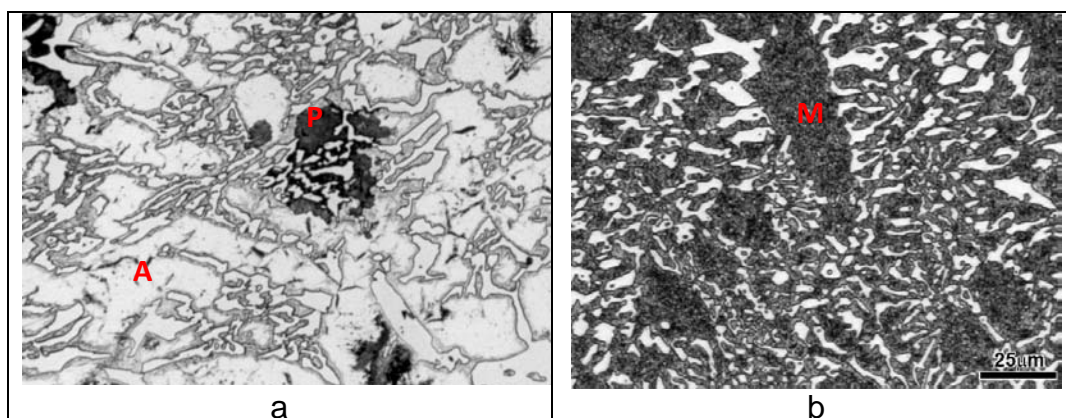


Figura 1 – a) microestrutura bruta de fundição típica de ferro fundido de alto cromo: carbonetos eutéticos em matriz de austenita retida (A) e áreas de perlita (P); b) ferro fundido temperado e revenido: carbonetos eutéticos em matriz de martensita revenida (M).

O objetivo do presente trabalho é apresentar uma metodologia de aplicação dos recursos de termodinâmica computacional para a otimização dos tratamentos térmicos dos ferros fundidos de alto cromo.

1.2 Características dos Ferros Fundidos de Alto Cromo

As ligas designadas como ferros fundidos de alto cromo são baseadas no sistema Fe-Cr-C, com teores de cromo e de carbono nas faixas, respectivamente, entre 12% e 30% e entre 1,8% e 4% (todas as porcentagens são em massa, salvo observação em contrário). A Figura 2 mostra a superfície liquidus do sistema Fe-Cr-C.⁽¹⁾ Praticamente todas as ligas comerciais encontram-se na região sombreada na Figura 2, correspondente à região hipoeutética. As ligas comerciais contêm teores de até 1% de silício e manganês. Para elevação da temperabilidade, os elementos utilizados são o molibdênio níquel cobre e manganês. A resistência ao desgaste aumenta com a porcentagem de carbonetos, até um limite a partir do qual predomina um comportamento frágil.⁽²⁾ De acordo com a aplicação, são especificadas diferentes porcentagens volumétricas de carbonetos, na faixa entre 10% e 40%.

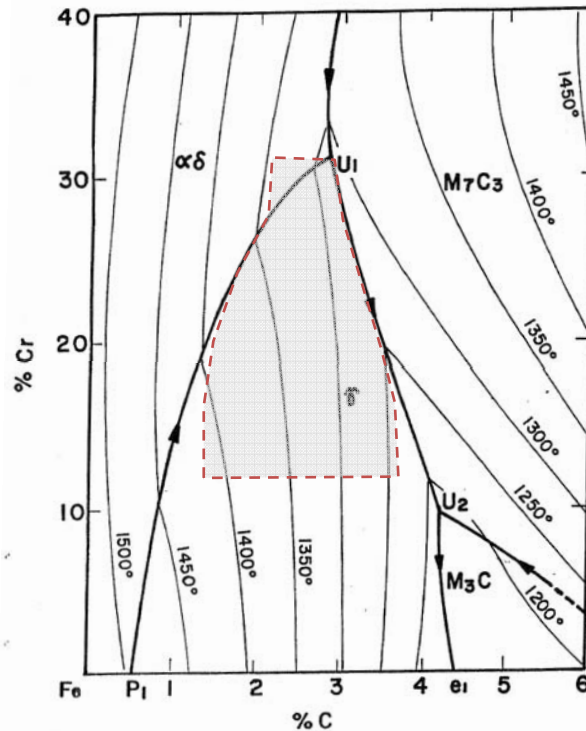


Figura 2 – Superfície liquidus do sistema Fe-Cr-C,⁽¹⁾ destacando-se a região correspondente às ligas comerciais (α = ferrita; γ =austenita). (% em massa).

A descrição da microestrutura e propriedades da matriz metálica é complexa, devido à grande diversidade de possibilidades, que incluem austenita e martensita com diversas composições químicas e propriedades, perlita e ferrita, além de misturas desses constituintes em diferentes proporções. As propriedades da matriz metálica são fundamentais para a obtenção da resistência ao desgaste dos ferros fundidos. A Figura 3 mostra o aspecto, após um ensaio de desgaste, de dois ferros fundidos, um martensítico, com dureza elevada, e outro austenítico, com dureza relativamente baixa.⁽²⁾ Nota-se que apenas no caso da matriz de baixa dureza os carbonetos são trincados mesmo antes de aflorarem à superfície de desgaste, o que causa elevadas taxas de desgaste.

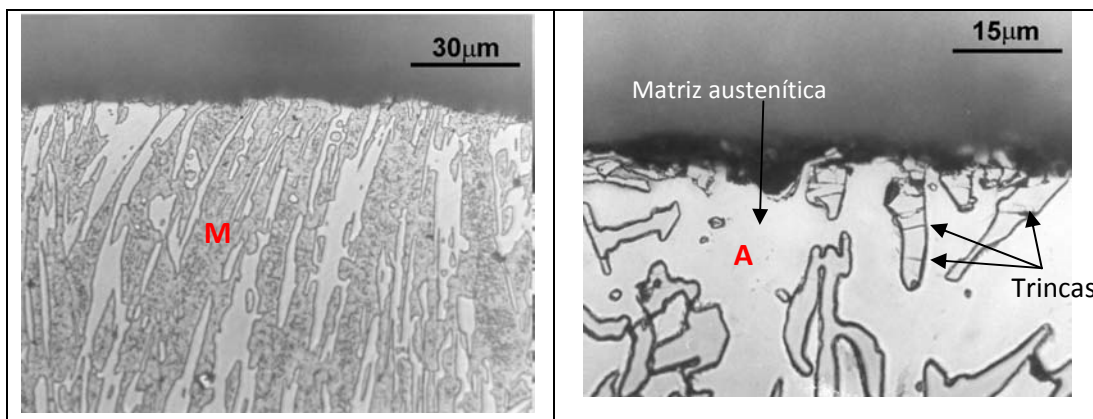


Figura 3- Ocorrência de trincas subsuperficiais nos carbonetos no caso de matriz austenítica, durante ensaio de desgaste em moinho de bolas.⁽²⁾

A matriz de equilíbrio na temperatura ambiente seria constituída essencialmente por uma mistura de ferrita e carbonetos M_7C_3 ou $M_{23}C_6$. Entretanto, as microestruturas

observadas nos ferros fundidos de alto cromo no estado bruto de fundição geralmente se encontram longe do equilíbrio. As peças fundidas apresentam microestrutura predominantemente de austenita retida, com áreas de perlita nas regiões com baixos teores de elementos de liga (Figura 1a). Na grande maioria das aplicações, realiza-se tratamento térmico de desestabilização da austenita, seguido de têmpera.

A abordagem clássica para a desestabilização da austenita,⁽³⁻⁷⁾ consiste na manutenção da peça no campo austenítico, por tempos entre 1 h e 5 h, promovendo a formação de carbonetos secundários e redução do teor de C na austenita. A figura 4 ilustra esse fenômeno. No roteiro alternativo,^(8,9) a austenita é desestabilizada por meio de sua transformação em mistura de ferrita mais carboneto, em tratamento subcrítico, em torno de 700°C. Após a austenitização, o material é temperado. O sucesso do tratamento térmico de um ferro fundido de alto cromo pode ser definido pela obtenção dos seguintes objetivos:

- martensita com alta dureza;
- baixa porcentagem de austenita retida; e
- ausência de perlita.

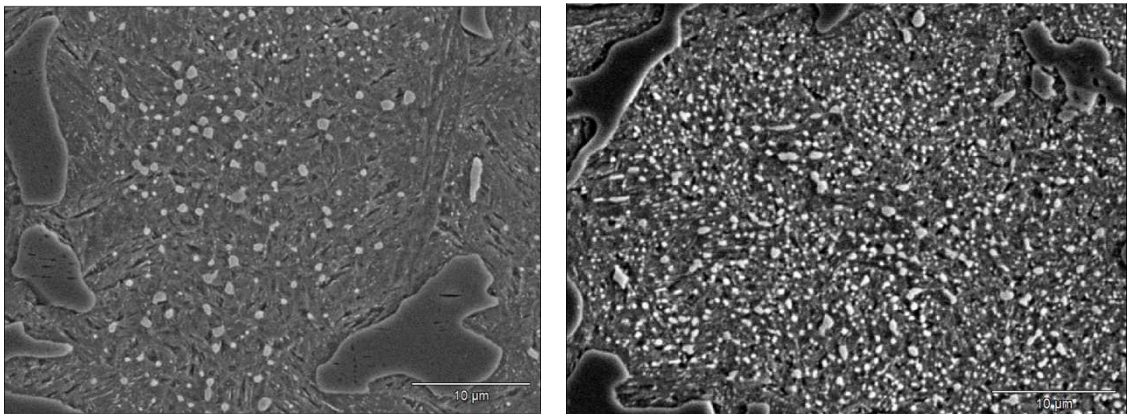


Figura 4 - Aspectos típicos de carbonetos secundários observados após tratamento de desestabilização da austenita e têmpera (MEV).

1.3 Ferramentas Tradicionalmente Utilizadas para a Definição de Tratamentos Térmicos

A porcentagem de carbonetos a ser formada na solidificação da liga é estimada pela equação empírica desenvolvida por Maratray:⁽³⁾

$$\% \text{carbonetos} = 12,33\%C + 0,55\%Cr - 15,2 \quad \text{eq.1.}$$

Com relação à temperabilidade, as fontes de informação mais utilizadas são o Atlas de Maratray,⁽⁶⁾ que apresenta diagramas TTT e CCT para 42 ligas e o trabalho de Cias,⁽¹⁰⁾ que mapeou a temperabilidade de ligas 17,5%Cr - 2,7%C, com adições de Mo, Ni, Mn e Cu.

Um único fator – a porcentagem de carbono na austenita antes da têmpera – é o maior responsável pela dureza da martensita e pela porcentagem de austenita retida. A Figura 5 mostra a relação entre o teor de carbono e a dureza da martensita.⁽¹¹⁾ Na Figura 6 observa-se o efeito do teor de carbono nas temperaturas de início e fim de formação da martensita em aços ao carbono.⁽¹²⁾ Quando o teor de carbono passa de 0,6%, há ocorrência de austenita retida.

A literatura apresenta cortes isotérmicos do sistema Fe-Cr-C,⁽¹³⁻¹⁵⁾ como ilustrado na Figura 7. Esses diagramas mostram as tendências de evolução dos teores de Cr e



de C dissolvidos na austenita, à medida que se varia a composição química da liga ou a temperatura de tratamento térmico.

Diversos trabalhos^(4-6,16) apresentam avaliações de microestruturas e propriedades baseadas em tratamentos térmicos a temperaturas fixas para diferentes ligas. Entretanto, seria mais apropriado adequar a temperatura de tratamento a cada composição química. Isso se tornou possível com a utilização de ferramentas de termodinâmica computacional.

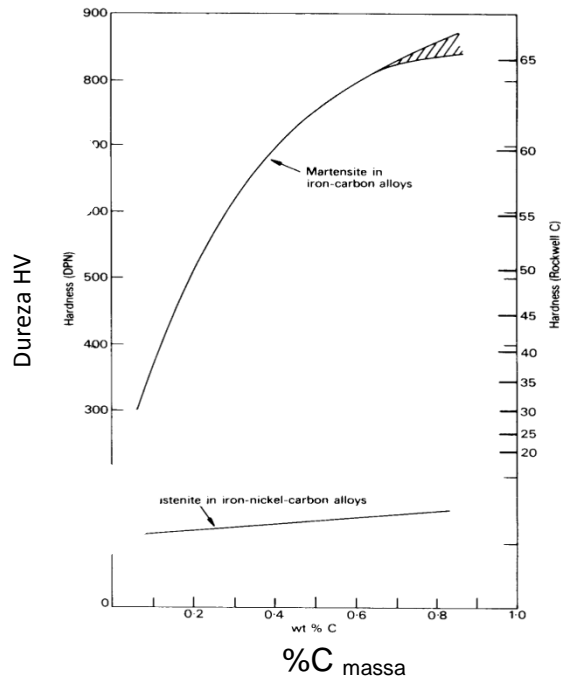


Figura 5 – Efeito do teor de C na dureza da martensita.⁽¹¹⁾

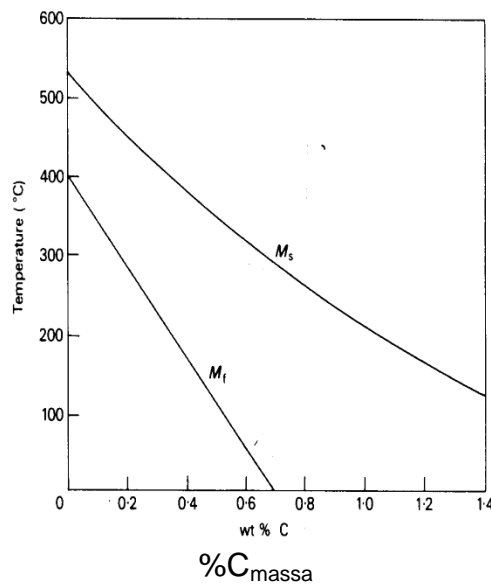


Figura 6 – Efeito do teor de C nas temperaturas de início e fim de formação da martensita em aço ao carbono.⁽¹²⁾

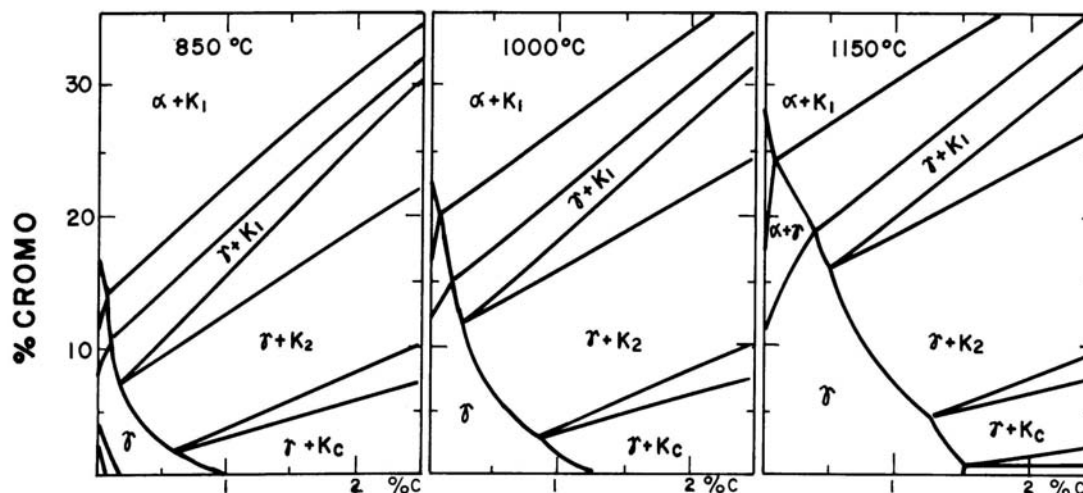


Figura 7 - Cortes isotérmicos do diagrama Fe-Cr-C a 850°C, 1.000°C e 1.050°C ($K_1=M_{23}C_6$; $K_2=M_7C_3$; $K_c=M_3C$; α = ferrita; γ =austenita) (% em massa).⁽¹⁵⁾

2 MÉTODO PARA UTILIZAÇÃO DO TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL PARA OTIMIZAÇÃO DO TRATAMENTO TÉRMICO

Combinando a utilização da termodinâmica computacional com conhecimentos práticos sobre a tecnologia de produção de peças de ferros fundidos de alto cromo, foi desenvolvida uma metodologia, constituída pelos passos apresentados a seguir. Foram realizadas simulações utilizando o software Thermo-Calc, com a base de dados TCFE6.

2.1 Definição Preliminar da Composição Química

Uma composição química preliminar é definida considerando o desempenho esperado do componente em relação não só à resistência à abrasão, mas também outras solicitações como corrosão, impacto e ciclos de temperatura, além do custo.

2.2 Primeira Simulação

É realizada uma simulação, verificando as fases formadas na solidificação e sua evolução, conforme exemplificado, na figura 8, para uma liga com 18% Cr e 2,7%C. Nesta etapa, obtêm-se as seguintes informações mais relevantes:

- temperatura liquidus da liga e respectiva sequência de solidificação;
- quantidade de carbonetos m_7C_3 formada na solidificação;
- quantidade de solidificação dendrítica e intervalo de solidificação;
- temperatura de transformação austenita-ferrita; e
- presença de outras fases na matriz, além da austenita. Ao se verificar a presença de campo ferrítico em alta temperatura, a termodinâmica computacional poderá ser utilizada para fazer ajustes de composição.

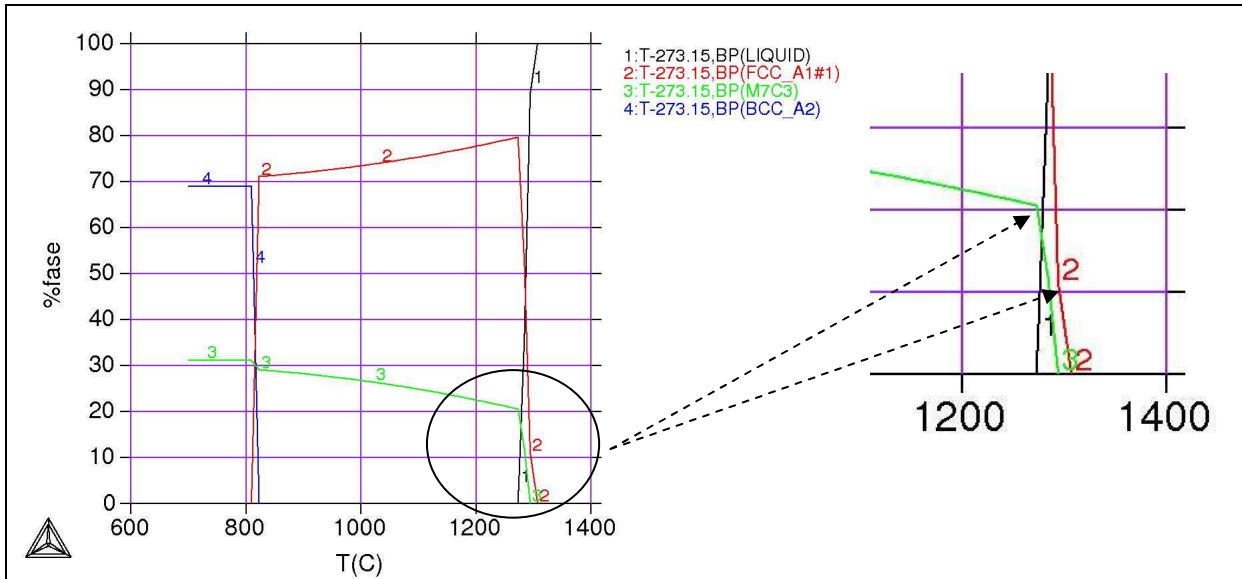


Figura 8 – Sequência de formação de fases da liga 18Cr-2,7C-1Mo-1Si-0,5Mn. Liga hipoeutética (10% de dendritas de austenita), com formação de 20% de carbonetos M_7C_3 na solidificação. No detalhe, indicam-se as leituras das quantidades de dendritas de austenita e de carbonetos ao final da solidificação.

2.3 Cálculo da Composição Química da Austenita

Calculam-se os teores dissolvidos na austenita dos elementos C, Cr, Si, Mn, Mo, Ni, Cu e N. A Figura 9 mostra o resultado relativo ao teor de C dissolvido na austenita.

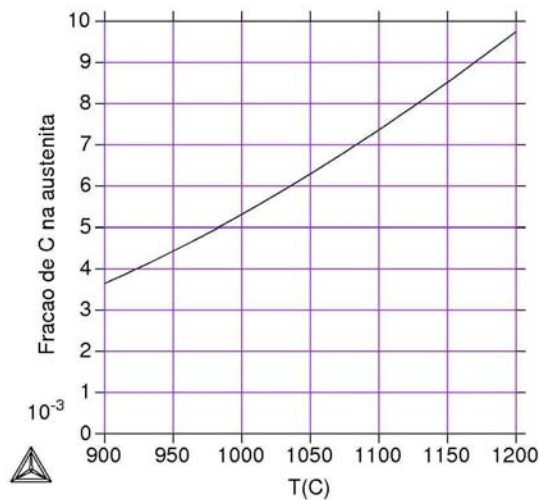


Figura 9 – Variação do carbono dissolvido na austenita, com a temperatura de tratamento, para a liga 18Cr-2,7C-1-Mo-1Si-0,5Mn. (Fração de C em massa).

2.3 Seleção da Temperatura de Tratamento

Seleciona-se a temperatura correspondente ao teor de carbono dissolvido na austenita que irá proporcionar a dureza almejada para a martensita. Normalmente, o teor de carbono objetivado situa-se na faixa de 0,5% a 0,7% C, correspondendo às regiões de elevada dureza e baixa tendência à formação de austenita retida, de acordo com as Figuras 5 e 6.

2.4 Estimativa da Temperatura Ms da liga

Utiliza-se uma das equações empíricas desenvolvidas para aços, disponíveis na literatura,⁽¹⁷⁻¹⁹⁾ como a equação de Andrews,⁽¹⁷⁾ apresentada abaixo. Os autores do presente trabalho agregaram a essa equação um termo para o efeito do N, baseado em trabalho de Bell:⁽²⁰⁾

$$Ms (^\circ\text{C}) = 539 - 423\%C - 12,1\%Cr - 30,4\%Mn - 17,7\%Ni - 7,5\%Mo - 260\%N \quad \text{eq. 2}$$

O objetivo dessa análise não é eliminar totalmente a possibilidade de formação de austenita retida na têmpera. O Ms calculado para a liga 15%Cr-3%C-0,5%Mn tratada a 950°C é de 140°C. Trata-se de uma das mais populares ligas de ferro fundido de alto cromo, geralmente proporcionando durezas da ordem de 64HRC, com microdureza da matriz acima de 700HV. Por esse motivo, os autores adotaram a referência de 140°C como a menor temperatura Ms aceitável para as demais ligas.

2.5 Introdução de Refinamentos

Nessa etapa, a partir dos resultados preliminares, verifica-se o impacto de alterações nos teores dos diversos elementos e da temperatura, como variações nos teores de Si e de elementos de liga.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Obtenção de Dureza Elevada em Ferro Fundido Resistente à Abrasão e à Corrosão

Tomou-se como ponto de partida uma liga da classe III da norma ASTM A532, que especifica teores de cromo entre 23% e 28% e teores de carbono entre 2,3% e 3%. A sequência de formação de fases e a composição química da matriz de uma liga com 26%Cr e 2,6%C, são apresentadas na Figura 10.

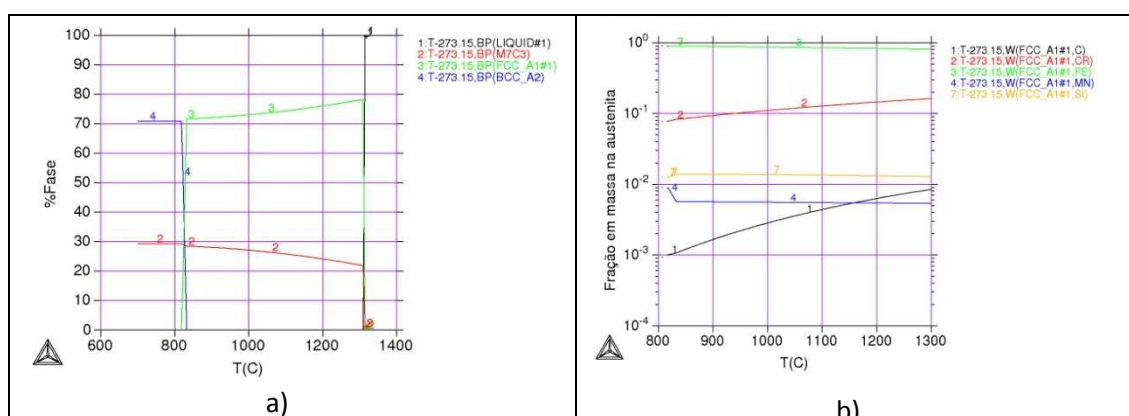


Figura 10 – Liga 26Cr-2,6C-1Si-0,5Mn: a) Sequência de formação de fases.b) Composição química da austenita.

Verificou-se que mesmo a 1.050°C, o teor de carbono na austenita chega apenas a 0,35%, enquanto que o teor de cromo atinge 11,8%. Os resultados são insuficientes para obter dureza elevada ou resistência à corrosão.

Visando garantir um elevado teor de cromo dissolvido na matriz, foi simulada uma liga 30%Cr-2,2%C. A sequência de formação de fases e a composição química da austenita dessa liga são apresentadas na Figura 11. Nas temperaturas utilizadas

para a austenitização e têmpera, a microestrutura seria constituída por misturas de austenita e ferrita, inviabilizando a obtenção de microestrutura martensítica na têmpera.

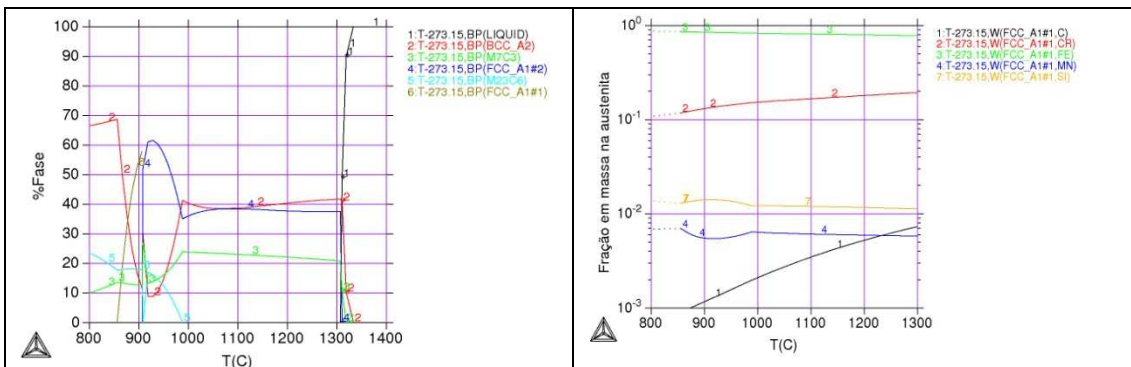


Figura 11– Liga 30%Cr-2,2%C-0,5%Mn-1%Si. a) Sequência de formação de fases.(b) Composição química da austenita.

Por meio de novas simulações foi possível chegar a uma variante da composição original, atendendo aos requisitos de eliminação da fase ferrita, elevado teor de cromo na matriz, manutenção da porcentagem elevada de carbonetos eutéticos e alta dureza da martensita. A Tabela 1 apresenta as características dessa liga. A Figura 12 mostra os resultados obtidos nas simulações. Os efeitos mais importantes decorreram da adição de nitrogênio. Seu forte efeito gamagênio permitiu a total supressão da ferrita de alta temperatura. O valor somado de C e N dissolvido na austenita é de 0,56. Como o efeito endurecedor da martensita do nitrogênio é praticamente igual ao do carbono,⁽²¹⁾ a martensita apresentará dureza na faixa de 700HV. A temperatura Ms foi estimada em 141°C.

Tabela 1 – Características da liga 31Cr-2,2C-0,40Si-0,5Mn-0,2N

Liga	31%Cr	2,20%C	0,4%Si	0,5%Mn	0,2%N
Constituição de equilíbrio da liga a 990°C	72% austenita - 13% M ₇ C ₃ – 15% M ₂₃ C ₆				
Composição da austenita a 990°C	16,9%Cr	0,26%C	0,56%Si	0,53%Mn	0,26%N

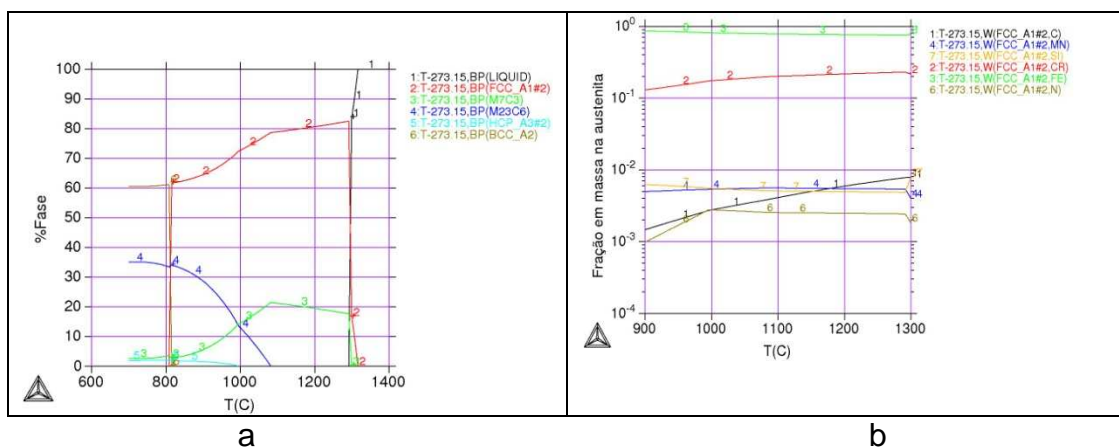


Figura 12 - Liga 31Cr - 2,2%C - 0,4%Si - 0,5%Mn -0,2%N. a) Sequência de formação de fases. b) Composição química da austenita.

A análise foi validada fundindo-se amostras da liga com a composição da tabela 2 e submetendo-as a têmpera a partir de 990°C. Após revenimento a 180°C, foi obtida a dureza de 63 HRC, com microdureza da matriz de 720 HV.

3.2 Obtenção de Dureza Elevada na Matriz de Ferro Fundido Resistente a Impactos Repetidos

Uma peça de ferro fundido de alto cromo utilizada em condições de impactos repetidos mostrou tendência a lascamento e quebras. Visando aumentar a tenacidade do material, introduziu-se revenimento a 540°C. O Quadro 1 apresenta a composição química e características da liga original, conforme simulação pelo Thermo-Calc. Com a utilização da termodinâmica computacional, foi estabelecida uma liga com as características mostradas no Quadro 2.

Os resultados mais relevantes decorrentes dessas alterações foram:

- redução da porcentagem de carbonetos eutéticos de 20% para 16% e aumento da porcentagem de regiões de dendritas na microestrutura de 11% para 35%; e
- aumento do teor de Mo dissolvido na matriz, de 0,27 para 0,84%. Esse teor de molibdênio é suficiente para promover um forte efeito de endurecimento secundário, durante o revenimento.

O estudo com a liga descrita acima está em andamento. Desenvolvimento similar efetuado sobre liga 15%Cr-2%C-2%Mo levou à obtenção de microdureza de 740HV, após o revenimento, com excelente desempenho em ensaios de desgaste.

4 CONCLUSÕES

A aplicação da termodinâmica computacional na definição de composições químicas e tratamentos térmicos de ferros fundidos de alto cromo mostrou-se uma ferramenta eficaz para a obtenção de ligas que atendem a solicitações complexas, envolvendo a combinação da resistência ao desgaste abrasivo com a resistência à corrosão ou impactos.

Quadro 1 - Características da liga 18Cr-2,7C-0,6Mo

Composição química da liga				
Cr	C	Mo	Si	Mn
18,0%	2,70%	0,60%	1,0%	1,0%
Temperatura de austenitização para têmpera = 1040°C				
Composição química da austenita a 1040°C (Thermocal c)				
Cr	C	Mo	Si	Mn
6,4%	0,60%	0,27%	1,4%	1,0%
Características da solidificação:				
Liga hipoeutética (11% dendritas) Carbonetos na solidificação = 20%				

**Quadro 2** - Características da liga alternativa 17Cr-2,3C-1,5Mo

Composição química da liga				
Cr	C	Mo	Si	Mn
17,0%	2,30%	1,50%	0,65%	1,0%
Temperatura de austenitização para têmpera = 1040°C				
Composição química da austenita a 1040°C (Thermocal c)				
Cr	C	Mo	Si	Mn
7,4%	0,55%	0,84%	0,80%	1,0%
Características da solidificação:				
Liga hipoeutética (35% dendritas)				
Carbonetos na solidificação = 16%				

REFERÊNCIAS

- 1 THORPE W.R.; CHICCHO, B. The Fe-Rich Corner of the Metastable C-Cr-Fe Liquidus Surface. **Metallurgical Transactions A**, v.16A, p. 1541-1548, 1985.
- 2 ALBERTIN. E.; SINATORA, A. Effect of Carbide Fraction and Matrix Microstructure on the Wear of Cast Iron Balls Tested in a Laboratory Ball Mill. **Wear**, v.250, p.492-501, 2001.
- 3 MARATRAY, F.; USSEGLIO-NANOT, R. **Factors Affecting the Structure of Chromium and Chromium-Molybdenum White Irons**. Climax Molibdenum France, 32 p, 1970.
- 4 TABRETT, C.P.; SARE, I.R. The Effect of Heat Treatment on the Abrasion Resistance of Alloy White Irons. **Wear**, v.203, p.206-219, 1997.
- 5 SARE, I.R; ARNOLD, B.K. The Influence of Heat Treatment on the High-Stress Abrasion Resistance and Fracture Toughness of Alloy White Irons. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.26A p.1785-93, jul 1995.
- 6 MARATRAY, F.; USSEGLIO-NANOT, R. **Transformation Characteristics of Chromium and Chromium-Molybdenum White Irons (ATLAS)**. Climax Molibdenum France, 198 p, 1970.
- 7 SINATORA, A.; MATSUBARA, Y. Effects of De-stabilization Conditions on the Precipitation of Secondary Carbide and Martensite Transformation of High Chromium Cast Iron. **Congresso Internacional de Tecnologia e de Materiais, 2. ABM**. São Paulo, 12-17 out 1997.
- 8 AMORIM, P.; SANTOS, H.; SANTOS, J.; COIMBRA, S.; SÁ, C. Soft Annealing of High Chromium White Cast Iron. **Materials Science Forum** v.455-456, p.290-294 (2004).
- 9 PATTYN, R.L. Tratamento Térmico de Ferros Brancos de Alto Cromo. **Fundição e Serviços**, v.6, n. 38, p. 47-57 (fev 1996).
- 10 CIAS, W.W. Austenite Transformation Kinetics and Hardenability of Heat-Treated 17.5%Cr White Cast Irons. **AFS Transactions**, v.90, p. 711-718, 1982.
- 11 WINCHELL, P.G.; COHEN, M. The Effect of Carbon on the Hardness of Martensite and Austenite. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, v. 224 p. 639, 1962 (citado por BHADESHIA, H. et al in **Steels Microstructure and Properties**, Butterworth-Heinemann, 2006).
- 12 BELL, T. in PETTY, E.R.(ed.) **Martensite: Fundamentals and Technology**, Longmans, London, 1970 (citado por BHADESHIA, H. et al in **Steels Microstructure and Properties**, Butterworth-Heinemann, 2006).
- 13 BENZ, R.; ELLIOT, J.F.; CHIPMAN, J. Thermodynamics of the Carbides in the System Fe-Cr-C. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v.5, n.10, p.2235-10, 1974
- 14 JACKSON, R.S. The Austenite Liquidus Surface and Constitutional Diagram for the Fe-Cr-C Metastable System. **JISI**, v.2, p.163-7, 1970.
- 15 BUNGARDT, K.; KUNZE, E.; HORN, E. Untersuchungen über den Aufbau des Systems Eisen-Chrom-Kohlenstoff. **Archiv für das Eisenhüttenwesen**, v. 29, p. 193-203, 1958.

- 16 INTHIDECH, S.; SRICHAROENCHAI, P.; SASAGURI, N.; MATSUBARA, Y. Behavior of Hardness and Retained Austenite in Heat Treatment of High Chromium Cast Iron for Abrasive Wear Resistance. **Transactions AFS**, v.112, p. 899-910, 2004.
- 17 ANDREWS, K.W. Empirical Formulae for the Calculation of Some Transformations Temperatures, **JISI**. v.203, p. 721-27, 1965.
- 18 CAPDEVILLA, C; CABALLERO, F.G.; GARCIA DE ANDRÉS, C. Determination of Ms Temperatures in Steels: A Bayesian Neural Network Model. **ISIJ International**, v.42, n.8, p.894-902, 2002.
- 19 ISHIDA, K. Calculation of The Effect of Alloying Elements on the Ms Temperature in Steels. **J. of Alloys and Compounds**, v.220, p. 126-31, 1995.
- 20 BELL, T. Martensite Transformation Start Temperature in Iron-Nitrogen Alloys. **JISI**, v.206, p.1017-21, oct.1968.
- 21 MITTEMEIJER, E.J.; VAN ROOYEN, M.; WIERSZYLLOWSKI, I; ROZENDAAL, H.C. F.; COLIJN, P.F. Tempering of Iron-Nitrogen Martensite. **Zeitschrift für Metalkunde**, v.74, n.7, p.473, 1983.