

REFINO DA MICROESTRUTURA DE FERROS FUNDIDOS BRANCOS COM ALTO CROMO HIPEREUTÉTICOS¹

Orlando Preti²
 Pedro Amadeo Nannetti Bernardini³

Resumo

Ferros fundidos brancos alto cromo hipereutéticos (FBACrH) são aplicados em componentes de desgaste abrasivo com baixo nível de impacto. Refinar os carbonetos primários tende melhorar a resistência ao desgaste e a tenacidade, mas são poucos os estudos relativos ao refino destes materiais quando comparados ao alumínio fundido e suas ligas. Além disso, os poucos textos relativos ao refino de FBACrH utilizam da estratégia de adicionar refinadores que oportunizem a nucleação, não havendo textos que discutam a inibição do crescimento dos núcleos como estratégia de refino. No presente trabalho investigou-se o efeito da adição de dois candidatos a refino (FeTi e FeSi75) dos carbonetos primários. Adicionou-se quantidades FeTi (para se obter na liga 2% e 4%Ti) no forno e quantidades de 0,5%, 1%, 2%, 3%FeSi75, no molde (fenol uretânico) para obter amostras cilíndricas. Tanto FeTi quanto FeSi75 atuaram como refinadores dos carbonetos primários, embora por mecanismos aparentemente distintos. Neste trabalho são apresentados resultados quanto às microestruturas obtidas, tamanho e quantidade dos carbonetos primários resultantes do tipo e quantidade de refinador adicionado. Também são discutidos possíveis mecanismos de refino sob as óticas de favorecimento da nucleação e de restrição ao crescimento.

Palavras-chave: Refino; Inoculantes; Ferro fundido branco de alto cromo.

REFINING THE MICROSTRUCTURE OF CAST IRON WHITE HIGH CHROME HIPEREUTÉTICO

Abstract

This paper presents the effects of Ti (2% and 4%) and Fe75Si (0,5%, 1,0%, 2,0% and 3,0%) additions to High Chromium Hypereutetic Cast Iron in order to investigate possible refining action on primary carbides. Conventional foundry and molding practice were used to produce as cast cylindrical samples. Length, width and carbide quantity per unit area where measured at surface, mid radius and at center of the cylindrical samples. Addition of FeTi resulted in change of alloy microstructure due to displacement of hypereutectic to hypoeutectic composition caused by carbon consumption by TiC formation. Addition of FeSi resulted in decreased primary carbide length, width, form factor (length/width relation) and increased quantities of carbides per unit area. In short, addition of FeSi resulted in carbide refinement with greater isotropy.

Key words: Refining; Inoculantes; High chromium white cast iron.

¹ *Contribuição técnica ao 68º Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

² *Meturgia. Professor. Instituto Superior Tupy, Sociedade Educacional de Santa Catarina, Joinville – SC - Brasil.*

³ *Engenheiro metalurgista. Professor. Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis – SC - Brasil.*

1 INTRODUÇÃO

Os ferros fundidos brancos de alto cromo (FBACr) hipereutéticos, são conhecidos por sua alta resistência ao desgaste abrasivo,⁽¹⁾ devido à elevada fração volumétrica de carbonetos (primários e eutéticos) dispersos na matriz metálica.

Os carbonetos primários costumam ser grosseiros e não há uma prática consolidada quanto ao uso de refinadores para estas ligas, havendo poucos estudos sistemáticos visando refino do tamanho dos carbonetos primários.

Vários pesquisadores⁽²⁻⁴⁾ estudaram o refino dos carbonetos com uso Ti (menos de 2,0%Ti), mas, Chung et al.⁽⁵⁾ estudaram a adição de titânio até 6,0% na liga base Fe-25Cr-4C e constataram que o aumento da adição de titânio desloca a composição da liga de hipereutética (sem Ti) para eutética (~2,0%Ti) e hipoeutética (com 6,0%Ti), devido ao consumo do carbono pela formação de TiC, coexistindo os carbonetos M_7C_3 e TiC. Aqui o efeito do refino do carboneto primário seria consequência do deslocamento da composição eutética causado pelo consumo de carbono pelo titânio.

Atamert e Badeschia⁽⁶⁾ estudaram adição de até 6,9%Si em ligas para revestimento soldado (*hardfacing*), com Fe-35Cr-4,5C, mediante resfriamento em molde de cobre refrigerado, visando simular elevada extração de calor do processo de deposição por soldagem e constataram que adições crescentes de silício provocaram alteração da morfologia dos carbonetos primários e eutéticos, tornando ambos mais equiaxiais. Estes autores sugerem que o Si reduziria a dependência da velocidade de crescimento do carboneto em relação a orientação do plano de crescimento, o que resultaria em uma morfologia tendendo para equiaxial. Todavia os autores não aportaram fundamentação experimental que suportasse tal sugestão.

No presente trabalho são apresentados resultados quanto a adições crescentes de FeTi e FeSi75 visando investigar se há refino dos carbonetos primários M_7C_3 em ligas vazadas em moldes de resina para produção de amostras cilíndricas.

A possibilidade de haver refino resultaria em maior resistência ao desgaste abrasivo e maior resistência ao impacto, tornando-a atrativa do ponto de vista tecnológico.

O trabalho é inovador por apresentar o efeito da adição de Si de modo sistematizado em ligas hipereutéticas cuja composição química é tipicamente de uso industrial.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram estudadas adições de 0,0 a 4, 0% Ti e de 0,0 a 3,0%FeSi em liga de ferro fundido branco alto cromo hipereutética (Fe - 17Cr - 4,2C). Foram realizadas duas fusões em forno indução de média frequência, refratário sílico-aluminoso, capacidade de 250Kg, com temperatura de vazamento de 1405 a 1420°C, vazada em moldes quimicamente endurecidos (fenol uretânico) obtendo amostras cilíndricas de 50mm de diâmetro com 200mm de comprimento (Figura 1). A primeira fusão foi para adições crescentes de FeTi para obter teor de 2,0 e 4,0%Ti no metal líquido dentro do forno e a segunda fusão foi para adições de 0,5, 1,0, 2,0 e 3,0%FeSi75, com granulometria normal de mercado (~6mm), dentro dos respectivos moldes (*in mold*), o quais possuíam uma câmara de reação onde se depositava o refinador, conforme mostra a Figura 1.

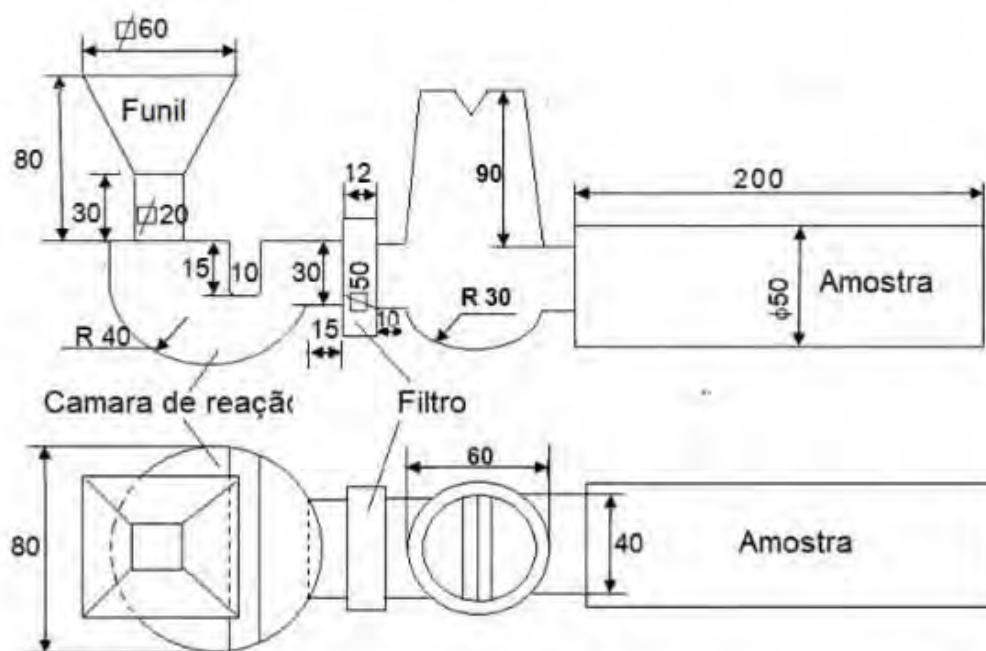


Figura 1. Esquema do modelo e sistema de alimentação com a câmara de reação.

A desmoldagem ocorreu após os moldes estarem em temperatura ambiente, seguindo para posterior limpeza. As amostras para caracterização microestrutural foram extraídas da seção transversal do cilindro, no estado bruto de fundição, a uma distância de 30 mm da ponta oposta ao canal de ataque (evitar influencia da extração de calor) e passaram por processo de preparação metalográfica de corte, lixamento, polimento, ataque químico (nital 4%) e, analisadas em microscópio óptico (Olympus BX 51) adaptado com analisador de imagem (Image Pró-Plus). A composição química foi realizada nas amostras pela técnica de espectroscopia de emissão ótica em aparelho Spectromaxx, série 125465/08.

Para determinar os tamanhos dos carbonetos primários foi realizado na seção transversal, 100 medidas de comprimento e largura dos carbonetos na superfície (~0,15mm de profundidade máxima), 100 medidas a meio raio (~12,5 mm de profundidade) e 100 medidas no núcleo das amostras, com auxílio do microscópio ótico e respectivo software de análise. Adicionalmente, em cada uma das três regiões foram realizadas 10 medidas de quantidade de carbonetos por unidade de área. Também análises por microscopia eletrônica de varredura e microanálise química por energia dispersiva (MEV/EDS) foram realizadas na microestrutura das amostras.

3 RESULTADOS

3.1 Composição Química

A composição química das amostras com variação do teor de FeTi e FeSi75 na liga de ferro fundido branco alto cromo hipereutética está apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química (%peso)

| Adição (% peso) | C | Si | Mn | P | S | Cr | Ni | Mo | Cu | Ti |
|-----------------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 0,0 | 4,43 | 0,72 | 0,74 | 0,04 | 0,028 | 17,75 | 0,365 | 0,271 | 0,144 | |
| 2,0%FeTi | 4,29 | 0,89 | 0,86 | 0,051 | 0,019 | 15,64 | 0,270 | 0,230 | 0,138 | 2,11 |
| 4,0%FeTi | 4,54 | 0,98 | 0,96 | 0,056 | 0,033 | 14,90 | 0,255 | 0,273 | 0,152 | 3,74 |
| 0,5 FeSi75 | 4,25 | 1,02 | 0,71 | 0,039 | 0,028 | 17,11 | 0,368 | 0,261 | 0,152 | |
| 1,0 FeSi75 | 4,41 | 1,22 | 0,71 | 0,042 | 0,032 | 17,37 | 0,359 | 0,264 | 0,148 | |
| 2,0 FeSi75 | 4,51 | 1,57 | 0,71 | 0,041 | 0,031 | 17,35 | 0,350 | 0,269 | 0,147 | |

Observa-se na Tabela 1 que a liga base (0% de adição) e com adição de FeTi e FeSi75 se caracterizam por serem ligas hipereutéticas, com carbono variando de 4,25 a 4,54% e cromo de 14,90 a 17,75%.

3.2 Resultados da Amostra sem Refinador

3.2.1 Microestrutura

A Figura 2 mostra a microestrutura da amostra sem adição de refinador, obtidas em cada uma das três regiões da seção transversal (próxima a superfície, meio raio e núcleo), na condição bruta de fundição. As microestruturas são constituídas de carbonetos primários M_7C_3 (bastonetes brancos) e composto eutético formado por carboneto M_7C_3 e matriz metálica.

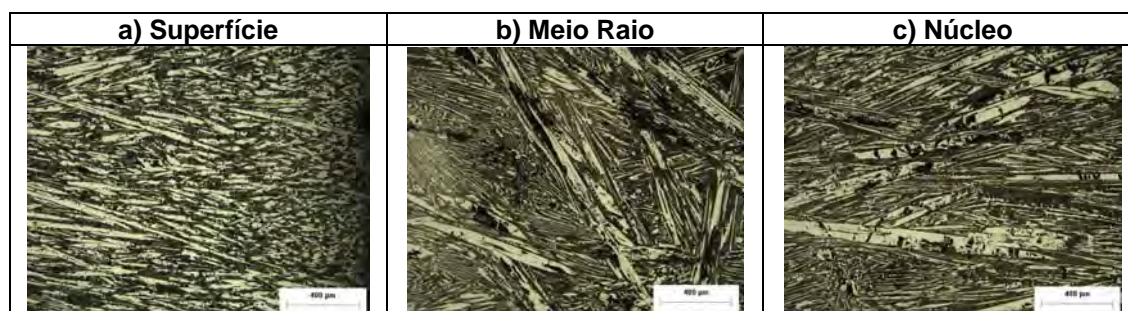


Figura 2. Microestrutura das amostras sem adição de refinador - (%peso; Ampliação 100x; Nital4%).

Observa-se no lado direito da Figura 1a, na região próxima à superfície, que os carbonetos primários estão refinados e na região mais à esquerda do Quadro 1.a, os carbonetos primários estão orientados com seu eixo principal de crescimento para o centro da amostra. Entretanto, a meio raio (Figura 1b) e no núcleo (Figura 1c) os carbonetos primários estão orientados randomicamente, sendo mais compridos e mais largos que aqueles da superfície.

A seguir são apresentados os resultados das dimensões e quantidade por unidade de área dos carbonetos primários na superfície, meio raio e no núcleo da amostra sem refinador, conforme Figuras 3 e 4.

3.2.2 Característica dimensional dos carbonetos primários

A Figura 3a, mostra os resultados de distribuição do comprimento dos carbonetos primários, onde se constata que não se trata de uma distribuição do tipo normal, o que torna impróprio o uso de média e desvio padrão como descritores do comprimento, largura e fator de forma (relação comprimento/largura) dos carbonetos primários. Utiliza-se, portanto, os valores máximo, mínimo e mediano (valor central

da distribuição ou ainda, valor cuja frequência acumulada é de 50%) para descrever a distribuição do comprimento (Figura 3b), da largura (Figura 3c) e do fator de forma (Figura 2.d) dos carbonetos primários da amostra sem adição de refinador.

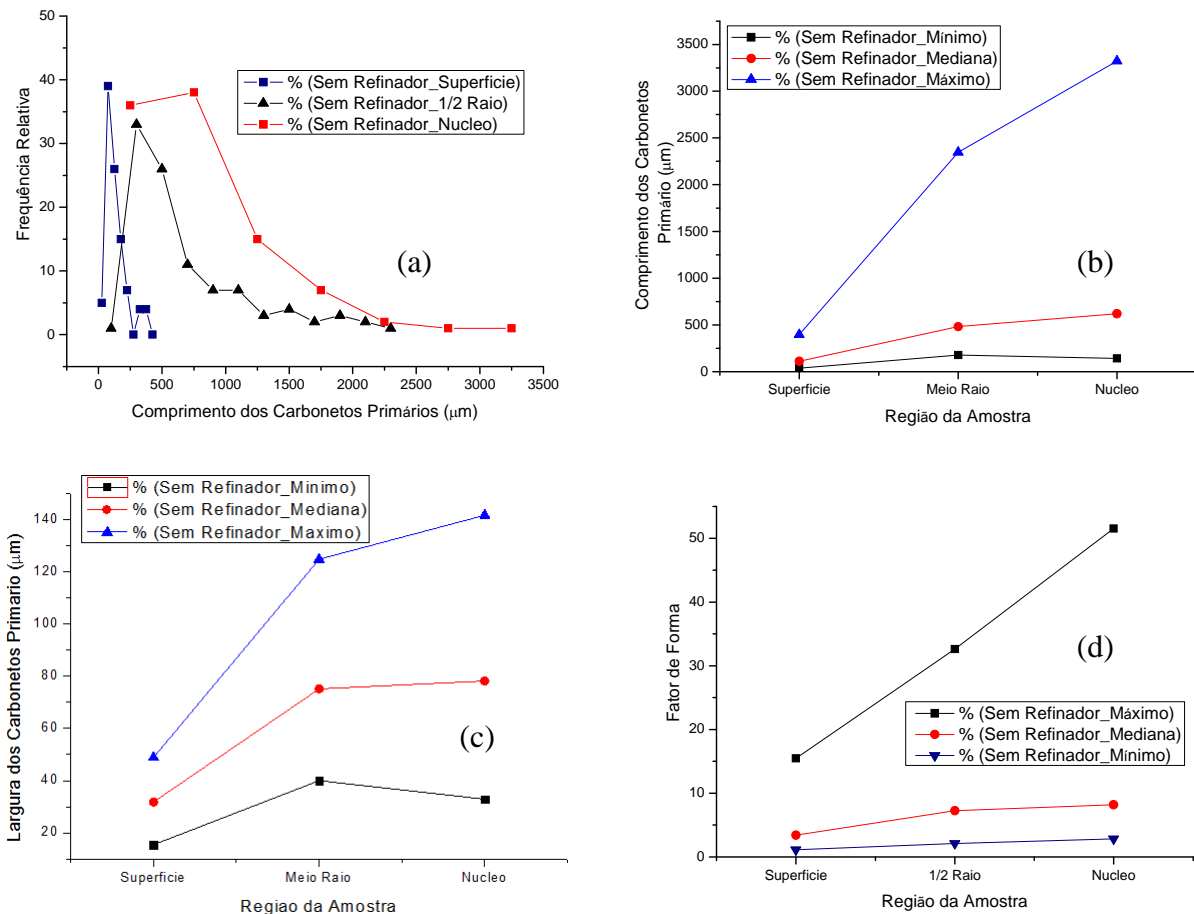


Figura 3. a) Frequência relativa e b) mínimo-mediana-máximo do comprimento, c) mínimo-mediana-máximo da largura e d) mínimo-mediana-máximo do fator de forma dos carbonetos primários.

Nas Figuras 3.(b-c-d), se constata que a superfície apresenta menores valores de comprimento, largura e fator de forma em termos de valores mínimo, mediana e máximo dos carbonetos primários da amostra sem adição de refinadores.

Ainda nas Figuras 3.(b-c-d) se constata que o núcleo resultou em significativo aumento do comprimento máximo dos carbonetos, proporcionalmente maior do que o aumento da largura máxima (fator de forma aumentou no núcleo). Possivelmente o maior tempo de solidificação do núcleo (menor taxa de resfriamento) possibilitou maior crescimento dos carbonetos.

3.2.3 Quantidade dos carbonetos primários / unidade de área (mm²)

A Figura 4 mostra os resultados da quantidade de carbonetos primários por unidade de área (mm²) na amostra sem adição de refinador, nas regiões próximas a superfície, meio raio e no núcleo.

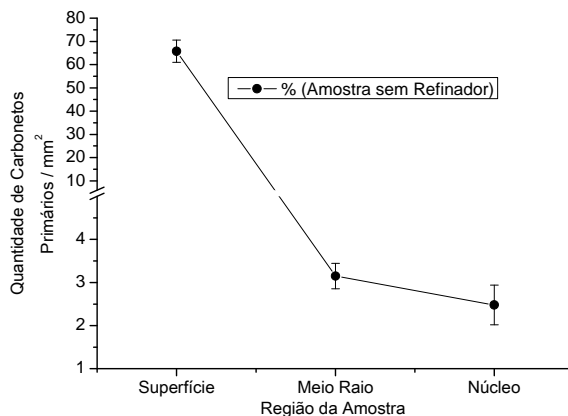


Figura 4. Quantidade de carbonetos primários.

Na Figura 4, se constata que na superfície há uma grande quantidade de carbonetos primários em relação a meio raio e núcleo da amostra sem refinadores.

Comparando-se a Figura 4 com a Figura 3.b, infere-se que na superfície predominou fenômenos de nucleação (maior quantidade de carbonetos / área) enquanto no núcleo predominou fenômeno de crescimento dos carbonetos primários, pois estão em menor quantidade e maior tamanho. Tal aspecto é consistente com ocorrência de menor superesfriamento e maior tempo de solidificação no núcleo em relação à superfície.

Uma vez que o núcleo é a região de maior crescimento dos carbonetos, a possibilidade de refino dos mesmos passa a ter relevância em peças de grandes dimensões.

Os resultados abaixo apresentam os efeitos da adição de FeTi e FeSi75 na região do núcleo.

A seguir serão apresentados os resultados das amostras com adição de FeTi e FeSi75, tendo o núcleo das respectivas amostras como região de interesse para o estudo do efeito dos refinadores, pois é nesta região em que ocorre maior tamanho de carbonetos quando da ausência de refinador, já que na superfície há interferência do fator de extração de calor pela parede do molde, refinando os carbonetos.

3.3 Resultados da Adição de FeTi

A Figura 5 mostra a microestrutura no núcleo da seção transversal das amostras com adições crescente de Ti, na condição bruta de fundição.

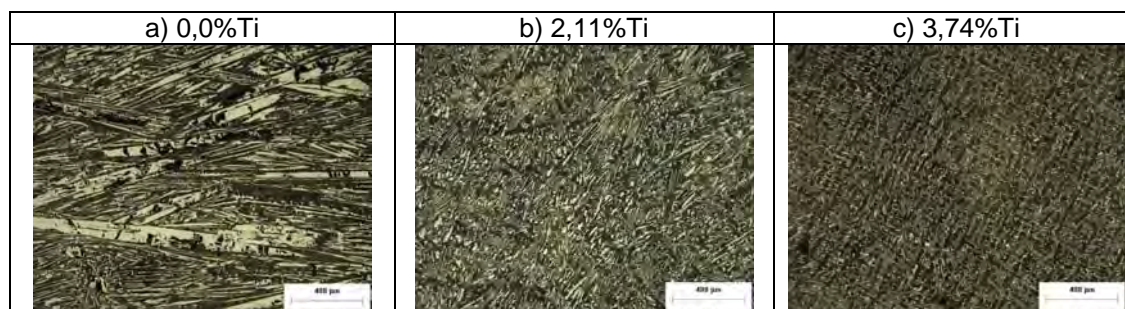


Figura 5. Microestrutura do núcleo com variação de Ti - (%peso; Ampliação 100x; Nital4%).

A microestrutura do núcleo da amostra sem adição de Ti apresenta carbonetos primários, enquanto a microestrutura do núcleo com adição de 2,11%Ti tornou-se eutética e a microestrutura com adição de 3,74%Ti resultou hipoeutética (dendritas primárias de fase metálica).

A Figura 6, evidencia a presença de partículas de TiC junto ao carboneto M_7C_3 no núcleo da seção transversal das amostras com adições crescente de Ti.

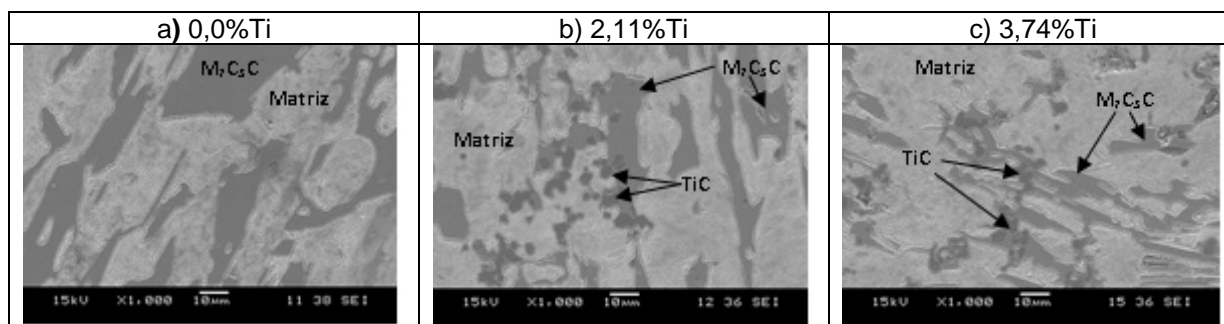


Figura 6. Partícula de TiC no núcleo das amostras com variação de Ti.

Nas amostras com adição crescente de titânio observou-se um aumento crescente de partículas de titânio (TiC) que se encontram na superfície dos carbonetos e, no interior mas próximo a superfície do carboneto M_7C_3 (Figura 6.b-c).

Os resultados indicam que a formação de TiC, por ser preferencial ao M_7C_3 resulta em consumo de carbono, deslocando o sistema de hipereutético para eutético e hipoeutético, conforme relatado na literatura.⁽⁵⁾

3.4 Resultados da Adição de FeSi

3.4.1 Microestrutura

a Figura 7 mostra as microestruturas obtidas no núcleo das amostras com variação da quantidade de 0,0% a 2,0% FeSi75, na condição bruta de fundição, sendo constituídas de carbonetos primários M_7C_3 (colunares e equiaxiais) e composto eutético formado por carboneto M_7C_3 e perlita.

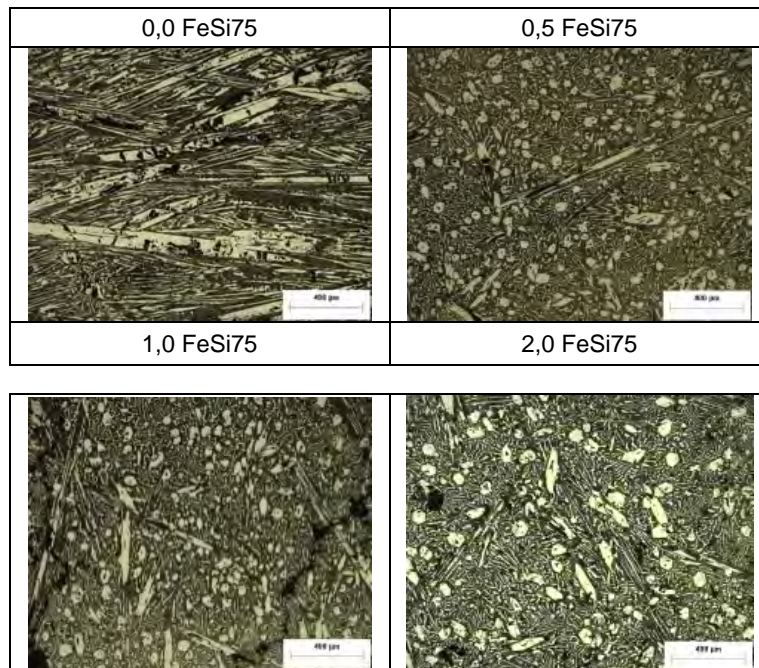


Figura 7. Microestrutura do núcleo para distintas adições de FeSi75 - (%peso; Ampliação 100x; Nital4%).

A microestrutura das amostras com adições crescente de FeSi75, mostram que os carbonetos primários tornaram-se mais refinados e arredondados em relação a amostra sem adição de FeSi75.

A Figura 8 ilustra a presença de partículas no interior dos carbonetos primários nas amostras com adições de FeSi75.

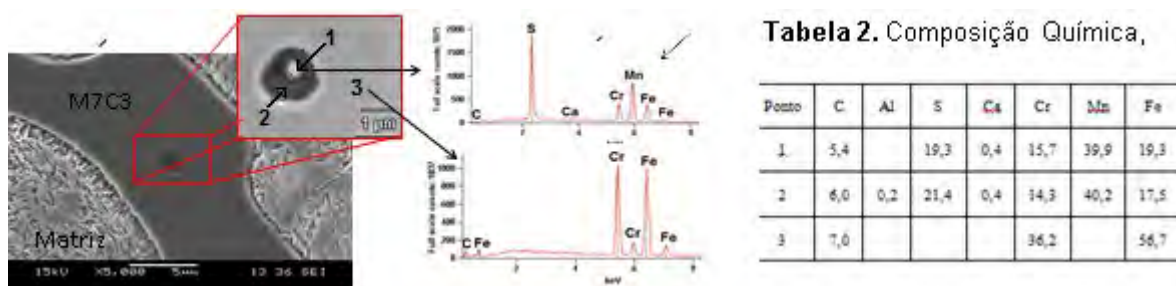


Figura 8. Partícula no interior do carboneto

A Tabela 2 mostra a microanálise química por energia dispersiva (EDS) da partícula escura no interior do carboneto (ponto 1 e 2) e do carboneto (ponto 3).

Tais resultados sugerem que um composto contendo S, Ca e Mn seria o nucleante do carboneto primário, nas amostras com adição de FeSi75. Todavia a confirmação deste aspecto demanda maior investigação.

A Figura 9 ilustra o perfil de composição obtida por energia dispersiva (EDS) entre a fase metálica e o carboneto, onde se evidencia segregações dos elementos.

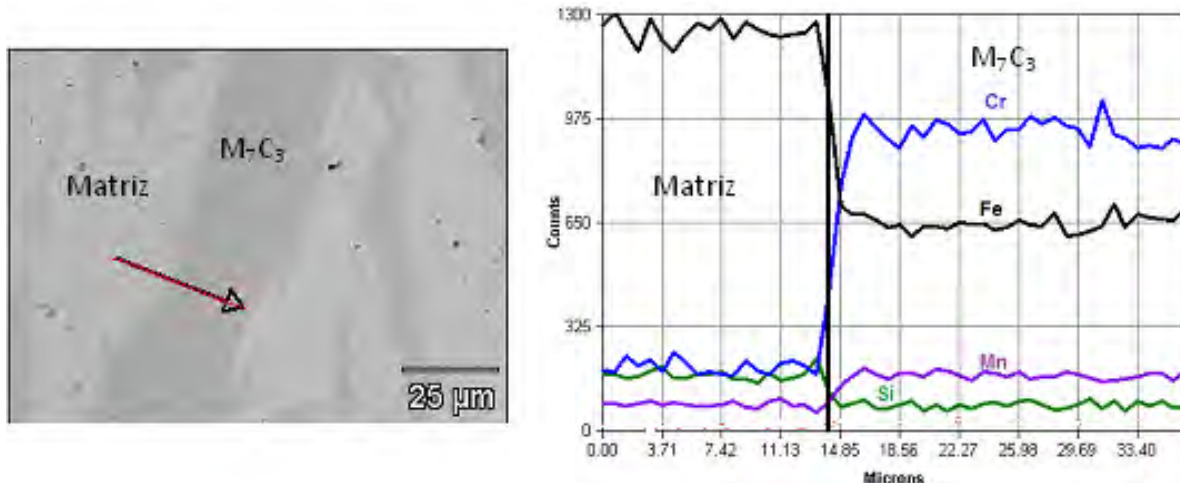


Figura 9. Perfil composicional (matriz – carboneto)

É observado na Figura 9 que no carboneto M_7C_3 há maior quantidade de Cr e Mn em relação a fase metálica (Matriz) que apresenta maior quantidade de Fe e Si.

Tais resultados são consistentes com o esperado, pois o carboneto é rico em Cr e Mn e não apresenta solubilidade para o Si.

A seguir são apresentados os resultados das dimensões e quantidade por unidade de área dos carbonetos primários no núcleo das amostras com variação da quantidade adicionada de 0,0 a 2,0%FeSi75, conforme Figuras 8 e 9.

3.4.2 Característica dimensional dos carbonetos primários

A Figura 10, mostra os resultados quanto à influência da quantidade de FeSi75 adicionado na distribuição do comprimento dos carbonetos primários na região do núcleo das amostras (amostra com 50 mm de diâmetro).

A Figura 10.a, mostra os resultados de distribuição do comprimento dos carbonetos primários, onde se constata que não se trata de uma distribuição do tipo normal. Utiliza-se, portanto, os valores mínimo, mediano e máximo do comprimento (Figura 10.b), da largura (Figura 10.c) e do fator de forma (Figura 10.d) dos carbonetos primários das amostras com adição crescente de refinador.

Na Figura 10.a se constata que todas as adições de FeSi75 resultaram em distribuição de comprimento de carbonetos primários menores que sem adição, indicando efeito refinador.

Na Figura 10.b se constata que o aumento do teor de Si, resultante das crescentes adições de FeSi75, reduz de modo significativo o comprimento máximo dos carbonetos e reduz (Figura 10.d) os valores máximos do fator de forma.

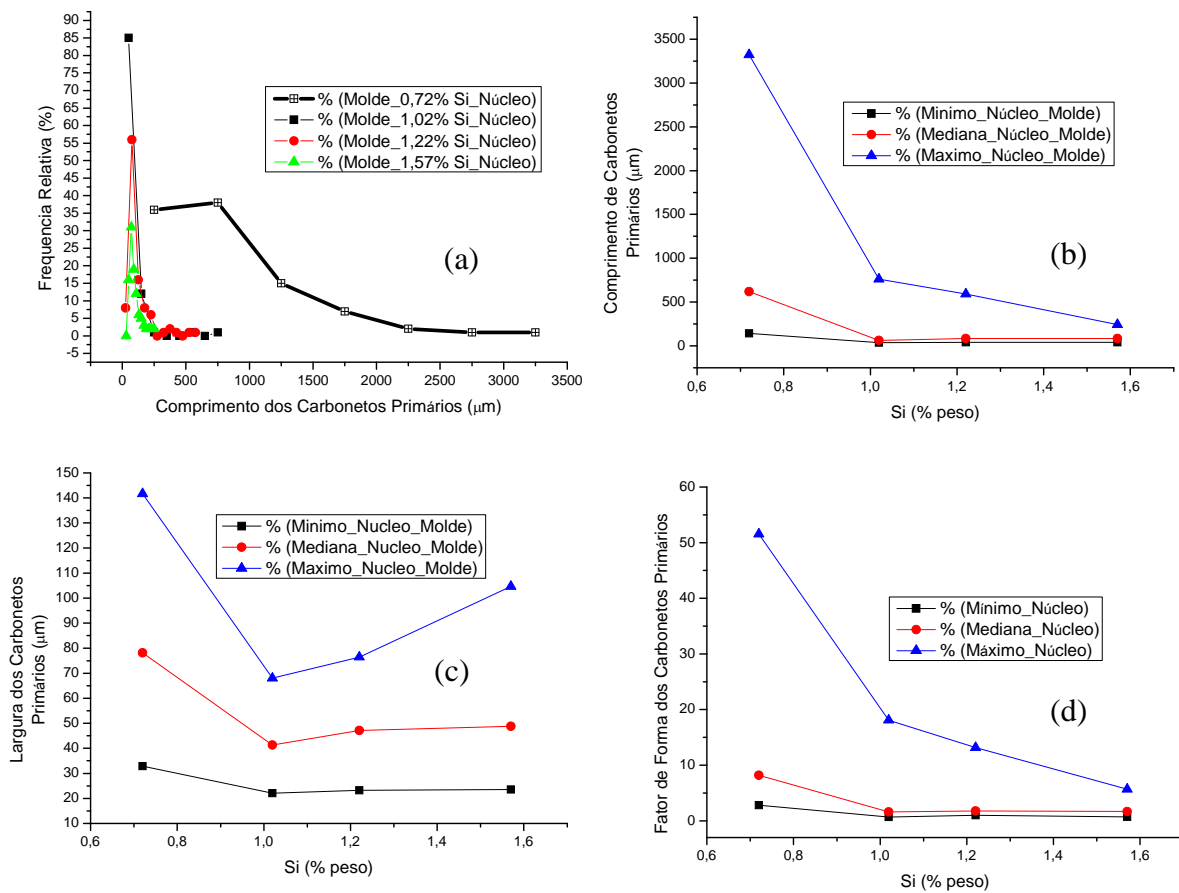


Figura 10. a) Frequência relativa e b) mínimo-mediana-máximo do comprimento, c) mínimo-mediana-máximo da largura e d) mínimo-mediana-máximo do fator de forma dos carbonetos primários.

3.4.3 Quantidade de carbonetos primários por mm²

A Figura 11 mostra os resultados da quantidade de carbonetos primários por unidade de área (mm²) no núcleo das amostras com adições crescentes de FeSi75.

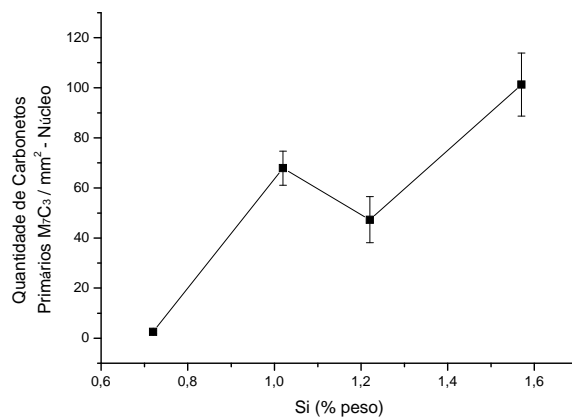


Figura 11. Quantidade de carbonetos primários por mm².

Tal resultado indica que há, em termos gerais, uma tendência de aumento da quantidade de carbonetos por unidade de área mediante adições crescentes de FeSi75.

4 DISCUSSÃO

Há pouca literatura relativa ao refino de ferros fundidos brancos hipereutéticos quando comparada com a quantidade de literatura sobre refino de ligas de alumínio. O refino pode ser obtido mediante ação sobre os eventos de nucleação ou sobre os eventos de crescimento dos cristais primários até o término da solidificação.

Na literatura disponível relativa aos ferros brancos, se constata que há esforços visando identificar refinadores que favoreçam a nucleação dos carbonetos primários. No presente trabalho, constatou-se que adições crescentes de FeSi75 reduzem de modo significativo o comprimento máximo dos carbonetos primários e, em especial, o fator de forma, tornando-os menores e mais equiaxiais na região do núcleo das amostras (de resfriamento mais lento).

O refino constatado pelo FeSi75 pode resultar tanto de efeitos sobre a nucleação (fornecendo substratos favoráveis) quanto sobre o crescimento dos carbonetos primários (reduzindo o crescimento mediante empilhamento de soluto à frente da interface sólido/líquido).

Não se constatou indícios suficientes de que adição de FeSi75 gerasse substratos favoráveis à nucleação, embora se tenha constatado presença de composto de Ca,S,Mn no centro do carboneto primário.

Se o refino constatado fosse resultante apenas da ação de substratos favoráveis à nucleação (supostamente introduzidos pelo FeSi75), a estrutura resultaria mais refinada e com maior número de carbonetos, conforme constatado. Todavia, ao contrário do constatado, não haveria alteração do fator de forma, caso a ação de refino resultasse exclusivamente da introdução de substratos nucleantes.

Por outro lado, constatou-se segregação de Si resultante da não solubilidade no carboneto primário. Isto indica empilhamento de soluto (Si) à frente da interface de crescimento, que causaria redução da velocidade de crescimento, resultando em refino (mas não necessariamente em redução do fator de forma).

A adição de FeSi75 atuaria sobre as velocidades de crescimento (na direção do comprimento e da largura), reduzindo-as em proporções distintas, o que explicaria a redução do fator de forma.

Por fim, tal redução de velocidade de crescimento oportunizaria maior tempo para que houvesse novas nucleações à frente da interface sólido/líquido, na região de superesfriamento constitucional, o que explicaria o aumento constatado da quantidade de carbonetos mediante aumento da quantidade de FeSi75. Em outros termos, o aumento da quantidade de carbonetos resultaria do maior tempo para novas nucleações à frente da interface e não da ação de substratos introduzidos pela adição de FeSi75.

Embora sejam necessários estudos mais aprofundados para melhor delinear o mecanismo de refino, é curioso constatar que um material (FeSi75) tipicamente empregado na produção de ferros fundidos cinzentos e nodulares possa atuar como refinador de ferros fundidos brancos hipereutéticos.

5 CONCLUSÕES

- 1) O emprego de FeTi resulta em deslocamento da composição hipereutética para hipoeutética mediante consumo de carbono devido formação de TiC.
- 2) O emprego de adições crescentes de FeSi75 resulta em redução de comprimento e fator de forma dos carbonetos primários situados no núcleo de cilindro de 50 mm de diâmetro e 200 mm de altura. Resulta também em aumento da quantidade de carbonetos primários por unidade de área.
- 3) As evidências sugerem que o refino constatado resulta da ação sobre o crescimento dos carbonetos nucleados e não da introdução de eventuais substratos que favoreceriam a nucleação.

Agradecimentos

Ao Laboratório de Fundição e de Análise de Materiais da SOCIESC por possibilitar a obtenção das amostras e análise.

Ao Laboratório Central da ArceloMittal Vega, pela gentileza da realização da análise por microscopia eletrônica de varredura e microanálise química (MEV/EDS).

REFERÊNCIAS

- 1 LAIRD, G. ; GUNDLACH, R. ; RÖHRIG, K. ; Abrasion – Resistant Cast Iron Handbook. American Foundry Society. 2000.
- 2 JACUINDE A. B.; CORREA, R.; QUEZADA, J.G.; MALDONADO, C. Effect of titanium on the as-cast microstructure of a 16%chromium white iron. Materials Science and Engineering A 398. March, p 297–308, 2005.
- 3 WU, X.; XING, J.; FU, H.; ZHI, X. Effect of titanium on the morphology of primary M7C3 carbides in hypereutectic high chromium white iron. Materials Science and Engineering A. 457, p 180–185, 2007.
- 4 ZHI, X. ; XING, J. ; FU, H. ; GAO, Y. Effect of titanium on the as-cast microstructure of hypereutectic high chromium cast iron. Materials Characterization. 5 9, p 1221 – 1226, 2008.
- 5 CHUNG, R.J.; TANG, X; LI, D.Y.; HINCKLEY, B.; DOLMAN, K. Effects of titanium addition on microstructure and wear resistance of hypereutectic high chromium cast iron Fe–25wt.%Cr–4wt.%C. Wear 267, p 356–361, 2009.
- 6 ATAMERT S., BHADSHIA H. K. D. H. Silicon modification of iron base hardfacing alloys: University of Cambridge Department of Materials, Science and Metallurgy Pembroke Street Cambridge CB2 3QZ United Kingdom.