



ESTUDO DA CINÉTICA DE GRAFITIZAÇÃO SECUNDÁRIA EM UM FERRO FUNDIDO CINZENTO¹

Paulo Henrique Ogata²
 Hélio Goldenstein³
 Wilson Luiz Guesse⁴

Resumo

Este trabalho tem como objetivo estudar a precipitação de partículas de grafita em ferros fundidos cinzentos, durante tratamentos isotérmicos de revenido da martensita nestas ligas, fenômeno conhecido como grafitização secundária. Amostras austenitizadas a 850°C e temperadas em óleo, foram em seguida aquecidas até 650°C e mantidas nesta temperatura em um dilatômetro. As reações durante o aquecimento e durante o tratamento isotérmico foram registradas através de mudanças volumétricas detectadas por dilatometria. Os ciclos térmicos obtidos no dilatômetro foram reproduzidos em fornos tipo mufla e fornos de banhos de sal, com múltiplas amostras, o que permitiu a obtenção de amostras temperadas em água correspondentes a diferentes etapas do ciclo térmico. As alterações estruturais correspondentes às mudanças volumétricas foram analisadas em comparação com microestruturas obtidas nos tratamentos que reproduzem os ciclos de dilatometria, interrompidos por têmpera em água. Foram detectadas duas alterações volumétricas importantes: uma contração durante o aquecimento e uma expansão volumétrica durante a manutenção isotérmica em 650°C.

Palavras-chave: Grafitização secundária; Revenido da martensita; Ferro fundido cinzento.

SECONDARY GRAPHITIZATION IN A GREY CAST IRON

Abstract

This work aims to study the graphite precipitation during isothermal martensite tempering treatments, on a grey cast iron, known as "secondary graphitization". Samples austenitized at 850 °C and oil quenched were heated up to 650°C and maintained at those temperatures using a dilatometer. Reactions during heating and during isothermal maintenance were detected through volumetric changes registered by dilatometry. The thermal cycles obtained in the dilatometer were reproduced using muffle and salt bath furnaces, using multiple samples so that the heat treatments could be interrupted by water quenching the samples corresponding to crucial steps of the precipitation process. The water quenched samples were characterized and their microstructures used to infer the structural changes that correspond to discontinuities on the dilatometer cycle. Two important volume changes were detected: a volumetric contraction during heating and a expansion during isothermal holding 650°C.

Key words: Secondary graphitization; Tempering of the martensite; Grey cast iron.

- ¹ *Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.*
- ² *Tecnólogo em Materiais. Estudante de Doutorado do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade de São Paulo USP.*
- ³ *Professor do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade de São Paulo USP. Engenheiro Metalurgista, M. Eng., D. Eng.*
- ⁴ *Professor da Universidade do Estado de Santa Catarina UDESC. Engenheiro da TUPY Fundições. M. Eng., D. Eng.*



1 INTRODUÇÃO

O ferro fundido cinzento é o mais antigo material da família dos ferros fundidos. As características deste material fazem com ele ainda seja utilizado nos dias de hoje, como excelente usinabilidade, alta fundibilidade, baixa contração na solidificação, condutividade térmica, amortecimento de vibrações e baixo custo. Na indústria automobilística ele é empregado em blocos e cabeçotes de motor, camisas de pistão, carcaças, tambores, discos de freio e volantes.⁽¹⁾

A grafita no ferro fundido cinzento, formada na solidificação, apresenta-se em forma de veios, o que confere ao material algumas propriedades importantes, tais como alta condutividade térmica e boa usinabilidade. Existe ainda a alternativa de formação de grafita no estado sólido, a partir da decomposição de carbonetos ou então precipitação de uma matriz supersaturada. O enfoque deste trabalho será sobre a formação de grafita no estado sólido, denominada de grafita secundária.

A grafita secundária é muitas vezes identificada como defeito no sistema ferro-carbono, devido à redução nas propriedades mecânicas como resistência à tração, alongamento e dureza no material, porém a sua presença diminui a sensibilidade do ferro fundido à fragilização por hidrogênio; em ferros fundidos nodulares ferríticos a grafita secundária abaixa a temperatura de transição dúctil-frágil.⁽²⁾ Para obter uma fina dispersão de partículas esféricas de grafita, partiu-se da estrutura temperada e realizou-se tratamentos de revenimento da martensita em altas temperaturas.

O revenimento da martensita pode ser descrito como um processo em cinco estágios:⁽³⁾ o carbono segrega nas discordâncias, o carbono remanescente precipita para formar carboneto ϵ , que é metaestável; a austenita retida se decompõe para formar ferrita e cementita, simultaneamente com o consumo de precipitados de cementitas pelos carbonetos ϵ , as ripas grossas de martensita e a densidade de discordâncias diminui com o tempo de revenimento. Em ferros fundidos e ligas ferrosas contendo alto teor de Si e/ou Al, e elementos formadores de carbonetos, existe um sexto estágio do revenido, onde a cementita redissolve-se e precipita grafita no estado sólido, originando a grafita secundária.⁽⁴⁾

Diferenças da composição química do material e tratamentos térmicos possibilitam a mudanças na formação e distribuição da grafita secundária, que por sua vez, influenciam na tenacidade ao impacto.⁽⁵⁾ O número de partículas de grafita secundária depende do tamanho das placas de martensita, segundo Askeland,⁽⁶⁾ núcleos de grafitas secundárias foram encontradas em intersecções e nos contornos das placas de martensita, assim como em defeitos microestruturais. Também podem funcionar como núcleos os carbonetos originados nos estágios iniciais do revenimento. Baixas temperaturas de austenitização e altos teores de silício favorecem a nucleação de sítios de nucleação de grafita secundária.

O objetivo deste trabalho foi, a partir da temperatura de austenitização de 850°C acompanhar as reações de revenido que levam a precipitação de grafita secundária no tratamento isotérmico a 650°C de um ferro fundido cinzento.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O material em estudo é um ferro fundido cinzento fornecido pela Tupy S.A., as peças foram fornecidas na condição bruta de fundição, na forma de barras. A composição química do material é dada na Tabela 1.

Tabela 1: Composição química do ferro fundido cinzento

| C | Si | Mn | P | S | Cr | Ti | Sn | Cu | Pb | B | Bi |
|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|--------|---------|
| 3,22 | 2,56 | 0,43 | 0,037 | 0,103 | 0,025 | 0,009 | 0,059 | 0,495 | 0,00083 | 0,0007 | 0,00201 |

As amostras foram austenitizadas a 850°C durante uma hora e temperadas em óleo. Foram feitos testes sob duas diferentes condições. A primeira condição consistiu em ensaios de dilatométrica com aquecimento a uma taxa de 5°C/min e manutenção isotérmica a 650°C durante 4 horas a 12 horas. A segunda condição foi a manutenção em banhos de sal onde a taxa de transferência de calor durante o aquecimento é extremamente alta, em temperatura isotérmica de 650°C em diferentes tempos.

As amostras utilizadas nos testes de dilatométrica possuíam as seguintes dimensões: 4 X 7,5 X 49 mm. Os testes foram feitos no dilatômetro, BP Engenharia modelo RB-115, do Laboratório de Processos Cerâmicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica da Universidade de São Paulo.

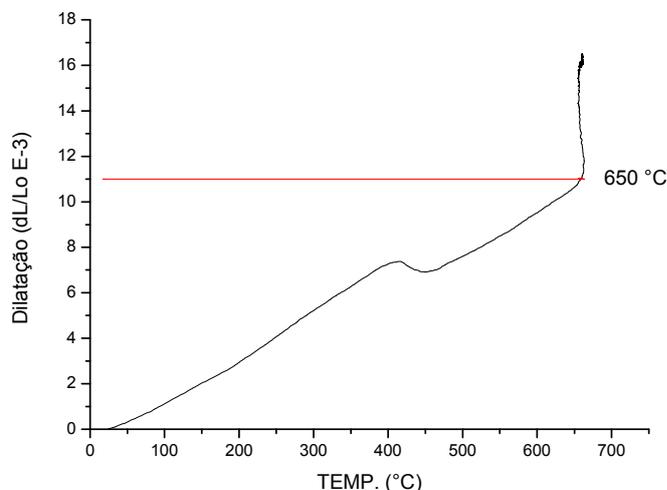
Para a etapa de quantificação das partículas de grafita, medida das durezas e determinação da fração volumétrica de grafita secundária foram utilizadas amostras com as seguintes dimensões: 9,5 X 9,5 X 4 mm, que foram ensaiadas em banho de sal. As amostras tratadas foram preparadas metalograficamente e caracterizadas por microscopia óptica. Os fornos poço, durômetro e o software ImageJ encontram-se no Laboratório de Transformações de Fase do Departamento de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

3 RESULTADOS

3.1 Testes de Dilatométrica

Durante a etapa de aquecimento até a temperatura de tratamento isotérmico, observou-se uma contração entre 350°C e 450°C, provavelmente relacionada com o revenido da martensita e a transformação da austenita retida.

Na Figura 1, obtida a partir dos testes de dilatométrica, nota-se que houve expansão para a temperatura 650°C. Observa-se na Figura 2 uma variação de 0,6% na dilatação na temperatura isotérmica de 650°C.


Figura 1- Tratamento isotérmico feitos em dilatômetro a 650 °C em amostras de ferro fundido cinzento.

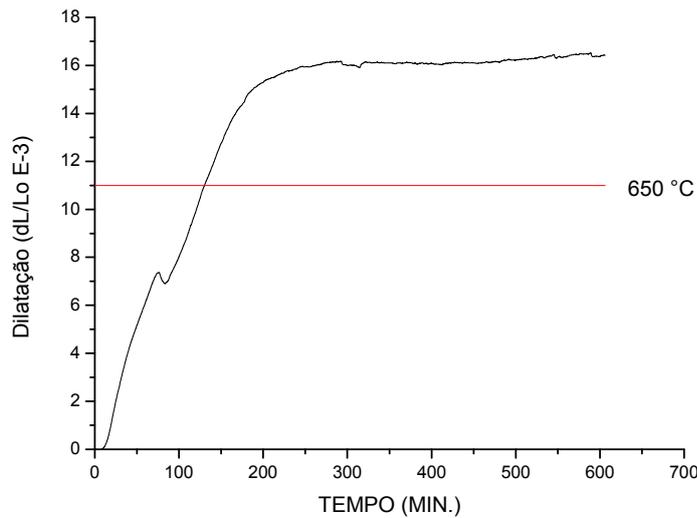


Figura 2- Tratamento isotérmico feitos em dilatômetro a 650 °C em amostras de ferro fundido cinzento.

A partir da temperatura isotérmica obtida pelos testes realizados no dilatômetro obteve-se uma aproximação da curva de cinética com a equação de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) $V_v = 1 - e^{-Bt^K}$, ⁽⁷⁾ como observado na Figura 3. A curva foi dividida em dois trechos e o ponto ótimo é de $e^{5,18}$, que equivale o tempo de 178 min.

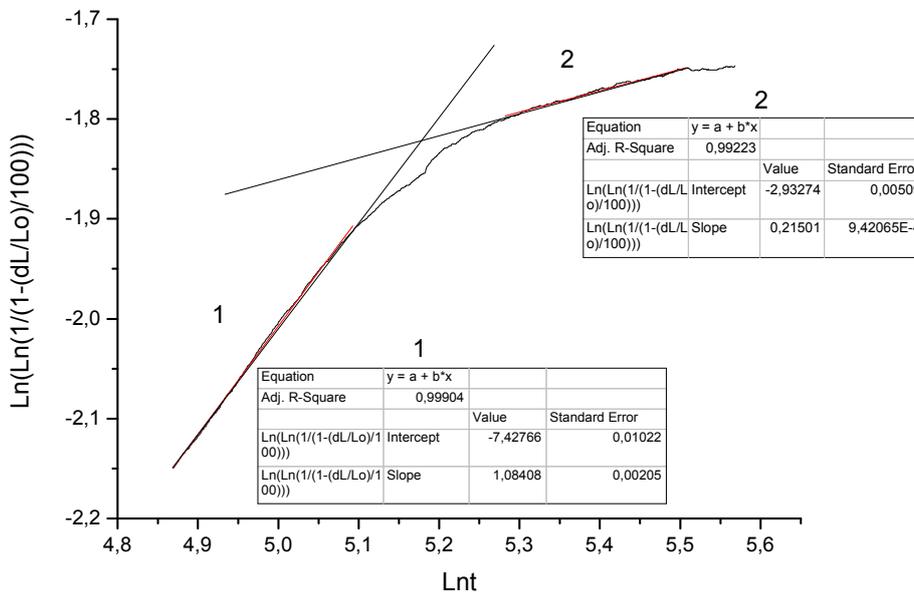


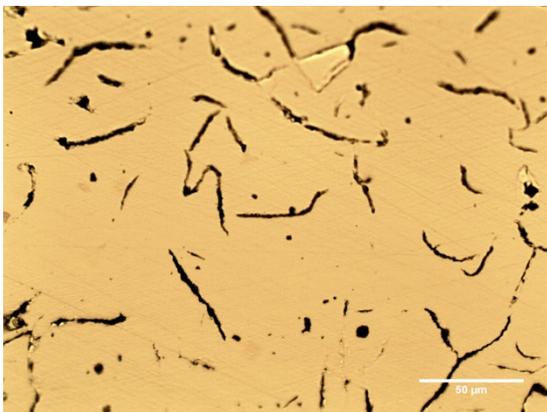
Figura 3- Linearização dos dados de dilatometria de ferro fundido na isoterma a 650°C.

Para o trecho 1: B=5,946E-4 e K=2,957
Para o trecho 2: B=5,325E-2 e K=1,239

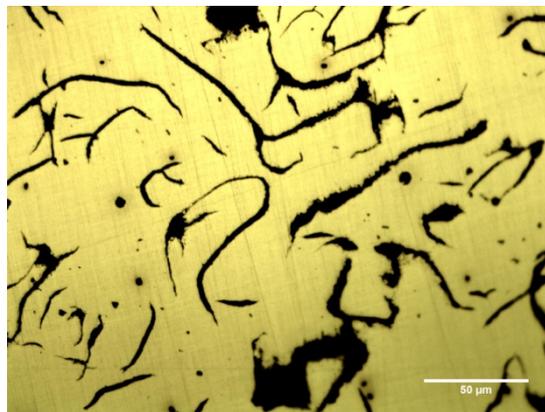
3.2 Ensaio no Banho de Sal

3.2.1 Caracterização sem ataque do ferro fundido cinzento

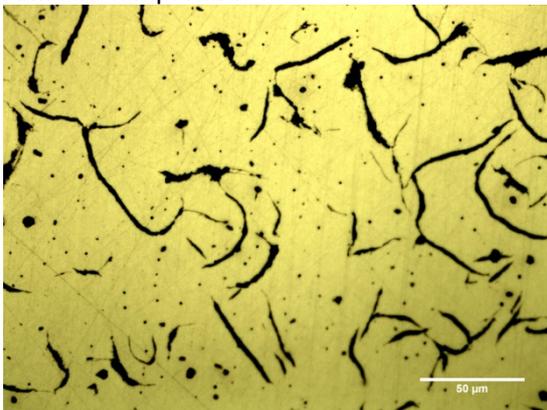
A Figura 4 mostra uma seqüência de observações por microscópio óptico de amostras tratadas isotermicamente em diferentes tempos (0 a 360 min).



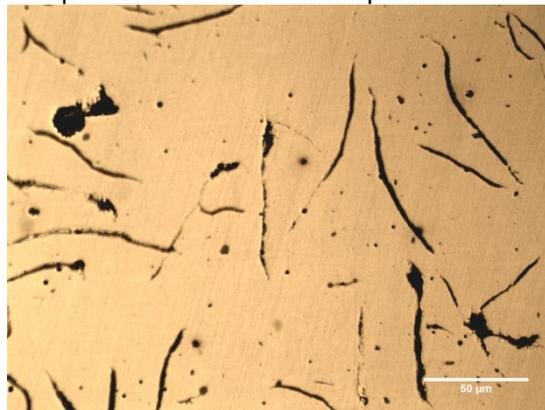
Amostra temperada



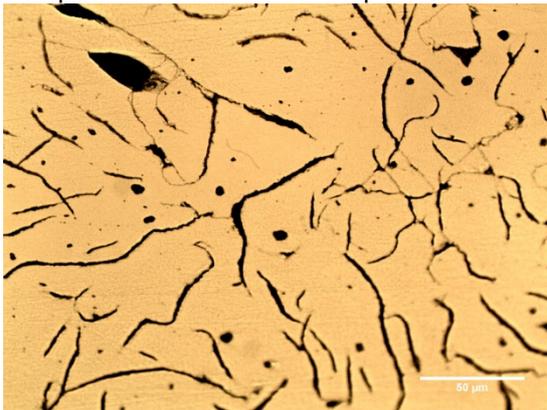
Temperada e revenida 650°C por 3min



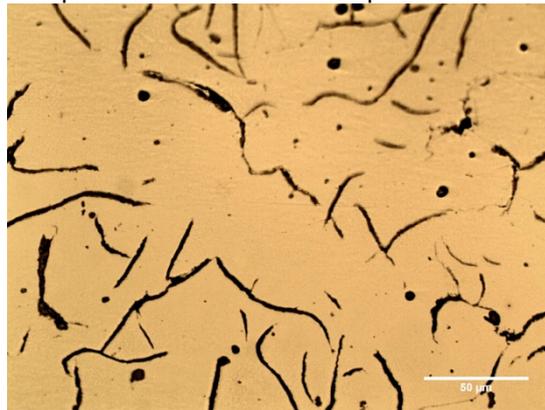
Temperada e revenida 650°C por 6min



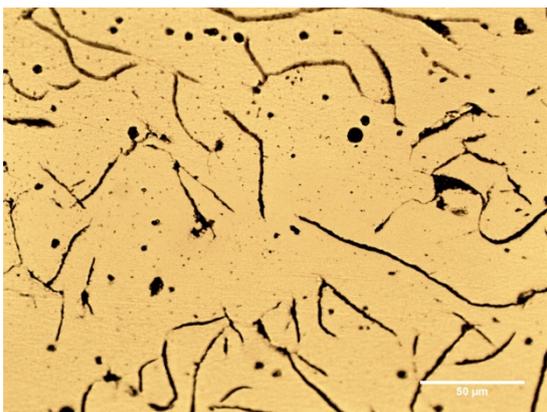
Temperada e revenida 650°C por 9min



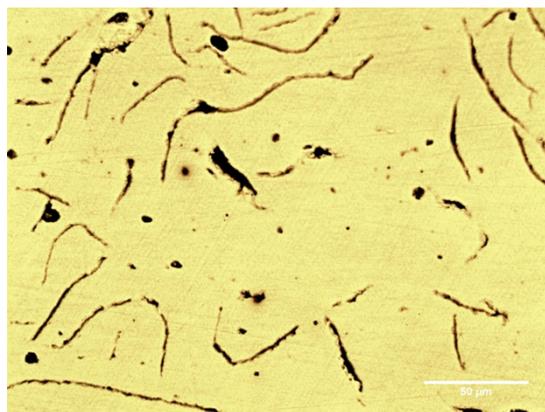
Temperada e revenida 650°C por 30min



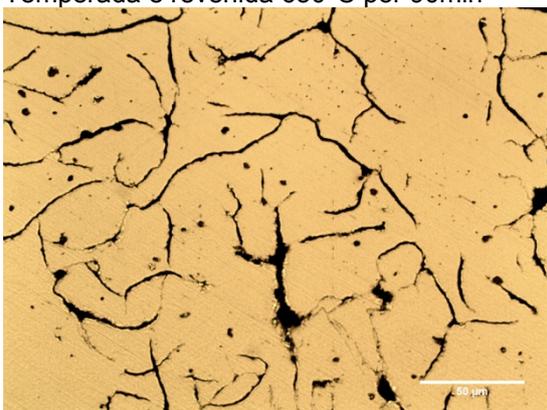
Temperada e revenida 650°C por 60min



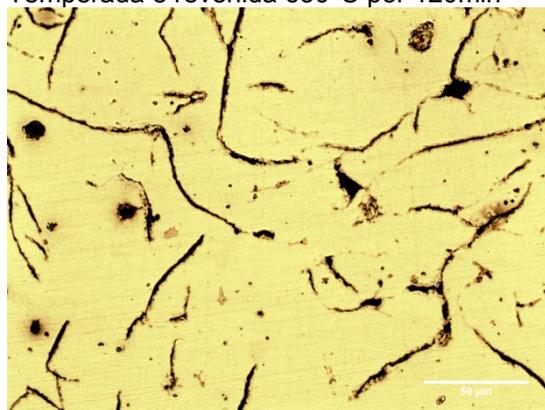
Temperada e revenida 650°C por 90min



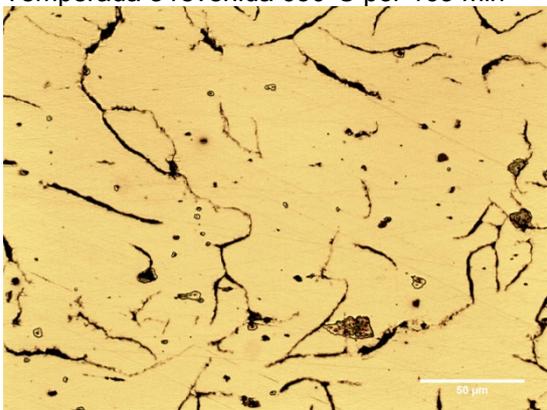
Temperada e revenida 650°C por 120min



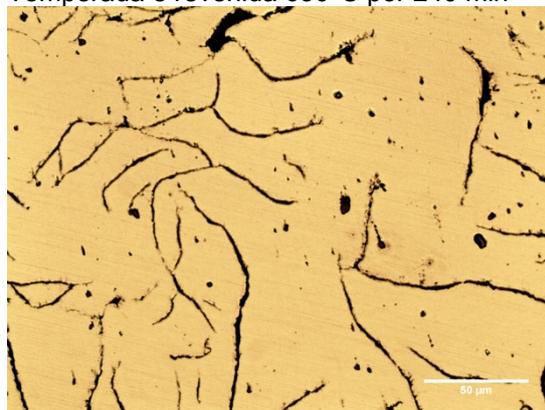
Temperada e revenida 650°C por 165 min



Temperada e revenida 650°C por 240 min



Temperada e revenida 650°C por 300 min



Temperada e revenida 650°C por 360 min

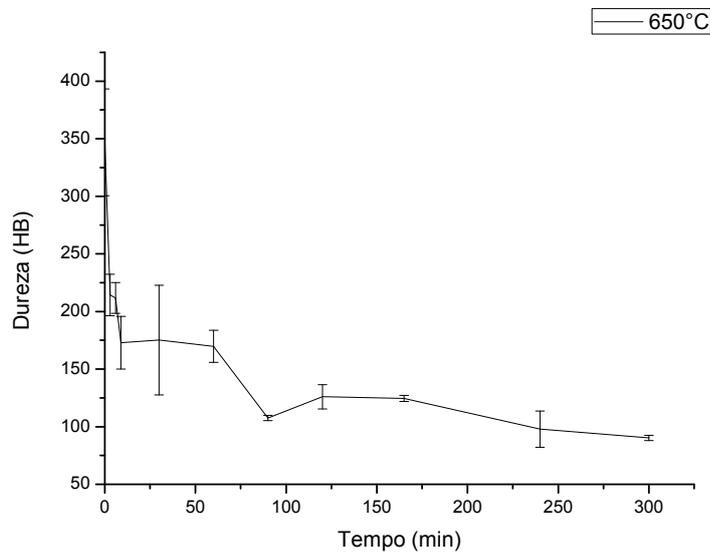
Figura 4- Microestrutura de ferro fundido cinzento sem ataque submetido a tratamento térmico de autenitização a 850°C durante uma hora e tempera em óleo, revenidos a 650°C em diferentes tempos.

3.2.2 Medidas de durezas Vs tempo

As medidas de dureza (Tabela 2 e Figura 5) diminui rapidamente nos primeiros três minutos de tratamento isotérmico (650°C); permanece relativamente constante de 9 minutos a 60 minutos de tratamento isotérmico e cai novamente a partir de 90 min.

Tabela 2- Dureza HB para ferro fundido cinzento, austenitizado a 850°C e revenido a 650°C

| Tempo (min) | Dureza (HB) | Incerteza |
|-------------|-------------|-----------|
| 0 | 346 | 46 |
| 3 | 214 | 18 |
| 6 | 211 | 13 |
| 9 | 173 | 23 |
| 30 | 175 | 48 |
| 60 | 170 | 14 |
| 90 | 107 | 2 |
| 120 | 126 | 10 |
| 165 | 117 | 7 |
| 240 | 98 | 16 |
| 300 | 90 | 2 |


Figura 5 - Dureza das amostras austenitizadas a 850°C por uma hora e revenidas a 650°C em diferentes tempos.

3.2.3 Fração volumétrica de grafita secundária

Observa-se nos instantes iniciais de tratamento (Figura 6) uma baixa fração volumétrica (Vv) de grafita secundária, a medida que o tempo de tratamento térmico evolui, a fração volumétrica aumenta, estabiliza, depois cai novamente.

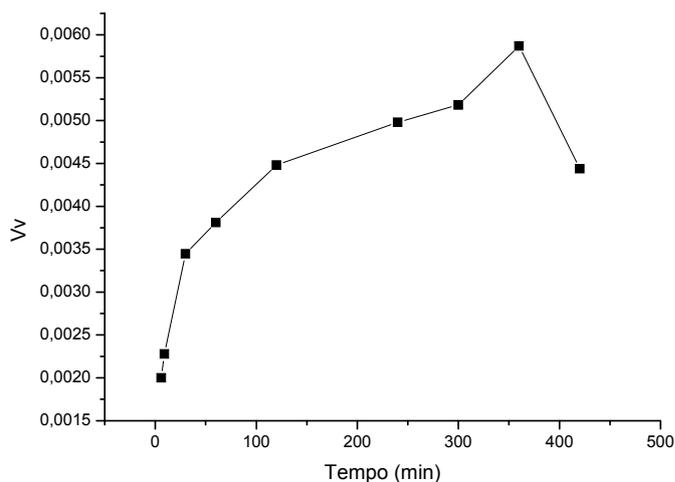


Figura 6 - Fração volumétrica de grafita secundária de amostra de ferro fundido cinzento austenitizada a 850°C e revenida a 650°C em diferentes tempos.

3.2.4 Nódulos de grafita por mm²

Os resultados obtidos pelo tratamento isotérmico indicam o aumento de partículas de grafita secundária até 300 min, acima deste tempo a quantidade de partículas diminui.

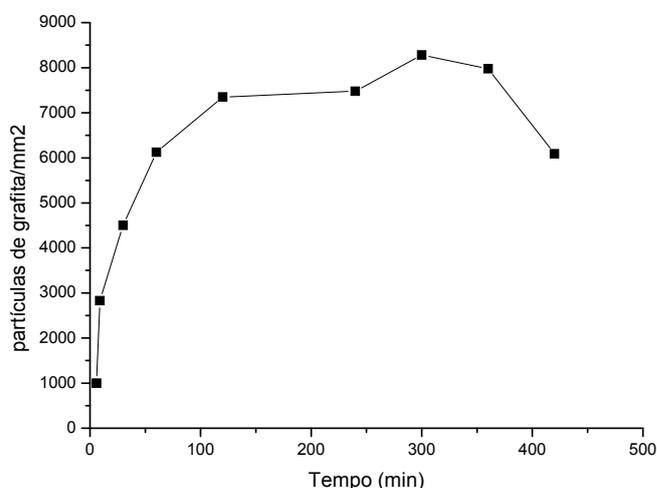


Figura 7- Quantificação de Partículas de grafita por mm² em amostras de ferro fundido cinzento austenitizadas a 850°C por uma hora, revenidas a 650°C em diferentes tempos.

4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 Tratamentos Térmicos de Austenitização e Revenimento

A porcentagem em peso de cada fase presente no ferro fundido em estudo foi simulado no software Thermocalc para diferentes temperaturas, utilizando a base de dados TCF_e e a %W dos elementos de liga do material. Através da Figura 8 nota-se que para a temperatura de 850°C as fases em equilíbrio são austenita e grafita. A

escolha de uma temperatura relativamente baixa seguiu o raciocínio proposto por Askeland,⁽⁶⁾ segundo o qual, baixas temperaturas de austenitização formam ripas finas de martensita que influenciam na formação de núcleos de grafita secundária. O autor afirma que o fator mais significativo na formação de grafita secundária está relacionado a maior área de interface das ripas de martensita. Além disso, ele associou a temperatura de austenitização com a concentração de carbono na martensita. Em temperaturas menores que 816°C não há formação de grafita secundária em ferro fundido nodular, sugerindo que é necessário no mínimo 0,3% de carbono na martensita para que ocorra grafitação secundária.

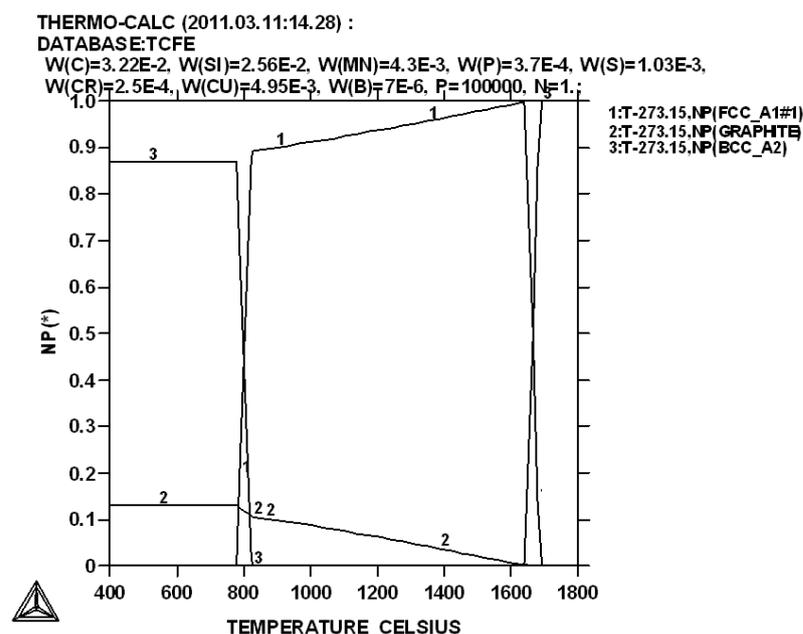


Figura 8- Fases do ferro fundido cinzento e suas respectivas %W para diferentes temperaturas, simuladas no software Thermocalc.

4.2 Resultados da Cinética de Grafitação

Amostras de dilatométrica austenitizadas e revenidas a 650°C apresentaram um dl/lo igual a 0,6 %, medidas de densidade pelo método de Arquimedes, mostraram uma variação na densidade entre amostras temperadas a 850°C durante uma hora (7,12 g/cm³), temperadas a 850°C durante uma hora e revenidas a 650°C durante 4 h a 12 h (7,03 g/cm³). A variação entre densidades foi de -0,09 g/cm³, ou seja, em 0,09 g de grafita secundária em 1 cm³. O volume da grafita secundária foi calculada pela seguinte fórmula:

$$\Delta m = \Delta V_G \cdot \rho_G - \Delta V_G^T \cdot \rho_G^T, \text{ onde:}$$

Δm é a variação de massa (-0,09 g);

ΔV_G é a variação de volume de grafita secundária;

ρ_G é a densidade de grafita secundária (2,223 g/cm³); ΔV_G^T é a variação de volume de grafita primária;

ρ_G^T é a densidade do ferro fundido temperado (7,12 g/cm³);

ΔV_G calculado foi igual a 0,018 cm³, ocorreu uma expansão de 0,018 cm³ em 1 cm³, por isso soma-se 1 a 0,018 cm³. Como a dilatação obtida no dilatômetro é linear,

calculou-se ΔL de $1,018 \text{ cm}^3$. Obtendo um valor de $0,0059 \text{ cm}$, mesmo valor obtido por dilatometria.

A partir do software Thermocalc calculou-se a fração mássica de grafita no equilíbrio termodinâmico a 850°C (0,1049) e 650°C (0,13089), a fração mássica de austenita a 850°C (0,895) e ferrita a 650°C (0,8692). A densidade da grafita é igual a $2,223 \text{ g/cm}^3$, austenita (8 g/cm^3) e ferrita ($7,874 \text{ g/cm}^3$), calculando a fração de volume de grafita na austenita e na ferrita pela fórmula a seguir:

$$V_{G\alpha} = \frac{\frac{W_\alpha}{\rho_\alpha}}{\frac{W_\alpha}{\rho_\alpha} + \frac{W_{G\alpha}}{\rho_G}}$$

$$V_{GY} = \frac{\frac{W_\alpha}{\rho_\alpha}}{\frac{W_Y}{\rho_Y} + \frac{W_{GY}}{\rho_G}}$$

onde:

$V_{G\alpha}$ = fração volumétrica de grafita na ferrita;
 V_{GY} = fração volumétrica de grafita na austenita;
 W_α = fração mássica de ferrita;
 W_Y = fração mássica de austenita;
 W_G = fração mássica de grafita;
 ρ_α = densidade de ferrita;
 ρ_Y = densidade de austenita;
 ρ_G = densidade de grafita;

A diferença das frações volumétricas da grafita a 850°C e 650°C representa a fração volumétrica de grafita secundária, igual a 0,051063. A variação linear foi igual a 0,017021. A variação linear, calculada com valores simulados pelo Thermocalc, foi diferente dos valores calculados por dilatometria e densitometria, pois os dados obtidos de fração mássica do thermocalc simulam condições de equilíbrio, fato que não ocorre nos outros testes.

A interpretação do gráfico da Figura 3 correspondem a dois trechos distintos, onde estão ocorrendo fenômenos diferentes. Em ambos os trechos ocorre expansão volumétrica com taxas diferentes. A equação JMAK obtida nos testes de dilatometria para o trecho 1 pode ser utilizada para determinar a cinética de crescimento das partículas de grafita secundária. O tempo de 178 min. seria o tempo de transição entre os dois fenômenos. Possivelmente, o trecho 2 pode estar associado à etapa de coalescimento das partículas de grafita e à dissolução das partículas de grafita secundária e reprecipitação sobre a grafita primária do matéria, como se pode observar na Figura 9.

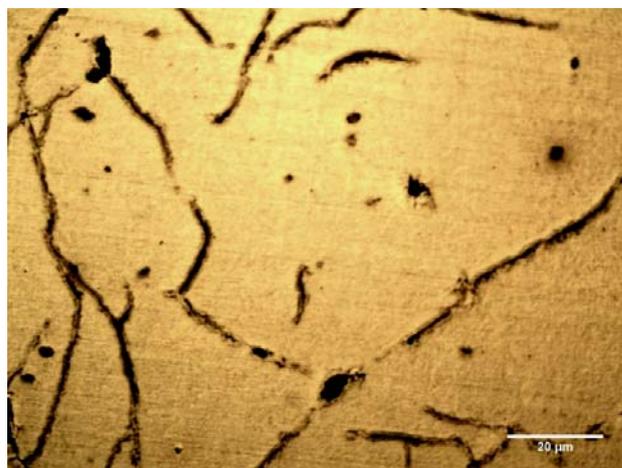


Figura 9- Amostra de ferro fundido cinzento austenitizada a 850°C durante 1 hora e revenidas em banho de sal a 650°C durante 240 min. Engrossamento de grafita primária pela dissolução e reprecipitação de grafita secundária sobre a grafita primária.

A fração volumétrica de grafita e a quantidade de nódulos de grafita secundária por mm^2 aumentam com o tempo de tratamento térmico, devido ao tempo de formação de núcleos de grafita. Após a formação dos núcleos de grafita secundária, ocorre o coalescimento das partículas de grafita ou possivelmente sua dissolução para as grafitas primárias.

A determinação da fração volumétrica e da quantidade de nódulos de grafita secundária nos tratamentos em banho de sal não foi eficiente para os tempos iniciais de tratamento térmico, pois a caracterização por MO impossibilitou a quantificação das micro-partículas. Em tempos maiores de tratamentos térmicos as partículas de grafita já são visíveis por MO e são mais fáceis de serem quantificados.

5 CONCLUSÃO

Os resultados mostram que é possível fazer medidas de cinética utilizando ensaios dilatométricos e densitometria pelo método de Arquimedes.

Ensaio de dilatométrica se mostraram mais eficientes na determinação da cinética se comparados com metalografia quantitativa.

As curvas de linearização para a obtenção de uma aproximação da equação JMAK mostrou dois trechos distintos.

Agradecimentos

À CAPES pela bolsa de doutorado, a TUPY pela doação do material de estudo e a USP.

REFERÊNCIAS

- 1 GUESSER, W. L. Propriedades Mecânicas dos Ferros Fundidos. Editora: Blucher 2009
- 2 VATAVUK, J.; SINATORA, A.; GOLDENSTEIN, H.; ALBERTIN, E.; FUOCO, R. Factors Affecting Ductile--Brittle Transition of Ferritic Spheroidal Graphite Cast Iron. XXII International Metallurgy Congress: Innovation for Quality (L'Innovazione per la Qualita). II; Bologna; Italy; 17-19 May 1988. pp. 1563-1575. 1988
- 3 SPEICH. Tempering of Steel. Met Trans, v. 3, may 1972;
- 4 ROUNAGHI, S. A.; KIANI-RASHIDI, A. R.; FAZELI, F. Effect of Martensite Structure in Graphitization Process in Hypereutectoid Steel. ESOMAT, 2009;
- 5 VOIGT, R. C., LOPER Jr, C. R. Secondary Graphitization in Quenched and Tempered Ductile Cast Iron. AFS Transactions, v. 90, p. 239-255, 1982;
- 6 ASKELAND, D. R., FARINEZ, F. Factors Affecting the Formation of Secondary Graphite in Quenched and Tempered Ductile Iron. AFS Transactions, p. 99-106, 1979;
- 7 AVRAMI, M. Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei. Journal of Chemical Physics, v. 8, 1940;