

FORMAÇÃO DE GRAFITA SECUNDÁRIA EM FERRO FUNDIDO CINZENTO¹

Amanda Souza Oliveira Pimentel²
Wilson Luiz Guesses³
Hélio Goldenstein⁴

Resumo

A grafitação secundária pode ocorrer em certos ferros fundidos nodulares temperados e revenidos em altas temperaturas e por longos períodos. Geralmente o fenômeno é evitado, uma vez que reduz as propriedades mecânicas do material. Por outro lado, ferros fundidos com grande número de partículas de grafita apresentam maior resistência à fragilização por hidrogênio. Duas composições de ferro fundido cinzento com alto teor de Si e baixo teor de Cr foram fundidas e tratadas, visando à formação de grafita secundária. O tratamento térmico para a grafitação consistiu em austenitização a diferentes temperaturas, têmpera e posterior revenido a 650° e 675°C por três tempos, 2, 5 e 7 horas. O maior número de nódulos de grafita secundária encontrado foi o de 261 nódulos por mm², da amostra de composição de maior teor de Si e menor teor de Cr, austenitizada a 950°C, revenida a 650°C, por 5 horas. Os resultados mostram maior formação de nódulos de grafita secundária, bem como maior volume grafitado, para maiores temperaturas de austenitização. O número de nódulos mostra um pico em cerca de 5 horas de revenido para a maioria das combinações de composição e tratamento térmico. Após esse período, os pequenos nódulos dissolvem e reprecipitam sobre os maiores.

Palavras-chaves: Ferro cinzento; Grafita secundária; Revenido.

SECONDARY GRAPHITE FORMATION IN GRAY CAST IRON

Abstract

Secondary graphite in ductile cast iron occurs in quenched and tempered irons at high temperatures and for long times. Usually the phenomenon is prevented since decreases mechanical properties of the material. On the other hand, cast irons with high graphite particles number present good resistance to hydrogen embrittlement. Samples of two special compositions of gray iron, with high silicon content and low Cr content, were casted and heat treated, intending to induce secondary graphitization. The heat treatment for graphitization consisted in austenitizing at different temperatures, quenching and tempering at 650° e 675°C for three times, 2, 5 and 7 hours. The highest secondary graphite nodule number found were 261 nodules per mm², from the higher Si and lower Cr composition sample, austenitized at 950°C and tempered at 650°C for 5 hours. The results show higher number of graphite nodules and secondary graphite volume for higher austenitizing temperatures. The nodule numbers reveals a peak at about 5 hours of tempering for the majority of composition and heat treating combinations. After this time, small nodules dissolve and reprecipitate over the larger ones.

Keywords: Gray iron; Secondary graphite; Tempering.

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

² Mestre, Universidade do Estado de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais – DEM/UEDESC, rua Paulo Malschitzki, s/ n°, Campus Universitário, Zona Industrial Norte, CEP 89219-710, Joinville, SC.

³ Dr., Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, SC.

⁴ Dr., EPUSP –Metalurgia/USP, rua Profº Mello de Moraes, nº2463, Cidade Universitária, CP 05508-030, São Carlos, SP.

1 INTRODUÇÃO

O ferro fundido cinzento, o mais antigo da família dos ferros fundidos, ainda é um dos materiais fundidos de maior produção mundial. A razão desses números é que, para diversas aplicações, continua sendo a liga mais recomendada. As características que justificam o emprego do ferro fundido cinzento, segundo Pieske, Chaves Filho e Reimer⁽¹⁾ são alta fundibilidade, excelente usinabilidade, baixa contração na solidificação e baixo custo. Guesser⁽²⁾ evidencia algumas propriedades dos ferros fundidos cinzentos que justificam a sua aplicação em componentes automobilísticos como a condutividade térmica e o amortecimento de vibrações. Exemplos de componentes usualmente fabricados em ferro fundido cinzento são blocos e cabeçotes de motor, carcaças, tambores e discos de freio e volantes.⁽²⁾

A grafitização secundária não é um fenômeno comum ao ferro fundido cinzento. Ela ocorre no revenido de ferros fundidos nodulares e nos aços grafiticos. Distingue-se pela precipitação de um grande número de pequenos nódulos de grafita dispersos na matriz ferrítica. Kovacs⁽³⁾ a classifica como um segundo estágio de revenido. No primeiro, ocorre a substituição de martensita revenida por precipitados de carbonetos em uma matriz ferrítica. No segundo, então, há a nucleação de grafita secundária e seu crescimento a partir dos carbonetos precipitados. Os fatores que influenciam a grafitização secundária são o tratamento de austenitização, o tempo e a temperatura de revenido, os elementos de liga e a presença de defeitos na microestrutura martensítica.⁽⁴⁻⁶⁾

Procura-se evitar a grafitização secundária pela grande redução de propriedades mecânicas como resistência à tração e dureza que promove no material, pois ocorre associada à completa ferritização da matriz. Também são reduzidos o alongamento⁽⁷⁾ e a resistência ao impacto no patamar dútil⁽⁸⁾, devido à facilidade de nucleação de alvéolos. Por outro lado, a temperatura de transição dútil/frágil é reduzida;^(8,9) além disso, a presença de grafita secundária confere à microestrutura uma maior resistência à presença de hidrogênio.⁽⁷⁾

O objetivo do presente trabalho foi o de promover a grafitização secundária em ferro fundido cinzento, partindo-se de composições especiais, com alto teor de Si e baixo teor de Cr. O efeito da composição química e de variáveis de tratamento térmico na grafitização secundária de ferro fundido cinzento foi estudado.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material

As amostras foram fundidas em forno de indução a cadinho de média frequência, capacidade de 1.000 kg. O banho foi superaquecido a 1.500°C, realizando-se inoculação na transferência do metal para a panela. Empregou-se 0,5% de inoculante FeSiCaAl, sendo a temperatura de vazamento em torno de 1.400°C. Foram vazadas barras cilíndricas de 30 mm de diâmetro. As barras foram cortadas de tal forma que cada amostra apresentou a altura de cerca de 15 mm.

A composição de tal ferro foi especialmente escolhida no intuito de se promover maiores condições à grafitização secundária. Notam-se, na Tabela 1, os maiores teores de Si e menores teores de Cr do que os usuais em ferro fundido cinzento (2,0%Si e 0,15%Cr).

Tabela 1.: Composições C1 e C2

Si	Mn	P	S	Cr	Cu
2,56	0,43	0,037	0,10	0,025	0,5
2,80	0,40	<0,040	0,10	<0,03	0,5

2.2 Tratamento Térmico

Definiram-se, para a composição C1, as temperaturas de 850 e 900°C de austenitização e, para a composição C2, as temperaturas de 900 e 950°C.

Com base nas temperaturas de revenido aplicadas para a grafitação secundária em ferro fundido nodular, altas temperaturas de revenido foram definidas para a grafitação do ferro fundido cinzento estudado, que seriam 650 e 675°C. As amostras foram revenidas por três períodos distintos: 2, 5 e 7 horas. Particularmente, a amostra de composição e condições de tratamento térmico que apresentou o maior número de nódulos de grafita secundária foi revenida por 6 tempos distintos, a saber, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 horas de revenido.

2.3 Metalografia

Para o ensaio de metalografia, foi utilizada a microscopia ótica. As especificações do microscópio ótico utilizado é Olympus BX41M-LED.

As superfícies das amostras foram preparadas por lixamento, em lixas 100, 320 e 600, e polimento, aplicando-se alumina ou pasta de diamante de 0,3µm. Quando necessário, as superfícies foram atacadas com Nital 2%.

Para a contagem de nódulos o aumento escolhido foi de 500X. Quanto ao software de análise, realizou a contagem dos nódulos o Image Pro Plus versão 6.2.1.491. Somente foram consideradas medidas de diâmetro de partículas a partir de 6µm. Esta restrição é decorrente da seleção entre nódulos de grafita e partículas de sulfetos de manganês que ali pudessem estar presentes e serem confundidas com partículas de grafita. Faz-se nota de que muito raramente encontraram-se partículas de grafita de diâmetro menor do que 6µm, para os tempos de revenido estabelecidos, 2, 5 e 7 horas. A partir das medidas obtidas pelo software, uma planilha foi gerada com informações de cada partícula de grafita analisada. Nesta, as grafitas lamelares foram distinguidas das grafitas nodulares por meio da seguinte fórmula:

$$R=4A/\pi D^2 \quad (1)$$

onde R é a esferoidicidade da partícula, D , o diâmetro máximo e A , a área. Deste modo, partículas com $R < 0,54$ foram identificadas como lamelares, enquanto que partículas com maior esferoidicidade foram identificadas como nódulos de grafita secundária. Com base nesses dados, calculou-se o número de nódulos, bem como o volume percentual e o raio das partículas de grafita secundária. A cada imagem captada, calculou-se a média das grandezas citadas. O número de imagens captadas dependeu da variabilidade de precipitação de grafita secundária na amostra. Quando o desvio-padrão entre as médias das grandezas analisadas por imagem tornava-se constante, cessava-se a captura de imagens e, então, a média da grandeza medida para a amostra podia ser calculada. A unidade definida para

contagem de nódulos é a de nódulos por mm^2 . Como a área das partículas é proporcional ao volume, os resultados foram apresentados em volume percentual.

A avaliação do tipo de grafita foi realizada conforme a norma ASTM A247.⁽⁸⁾

Por meio da microscopia eletrônica, foi acompanhada a precipitação de grafita secundária sobre as lamelas de grafita primária.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nódulos de grafita secundária são formados no revenido a 650 e 675°C de ferros fundidos cinzentos de alto Si e baixo Cr, como ilustra a micrografia da Figura 1. Na Tabela 2 são listados os resultados de grafitação secundária segundo as condições experimentais propostas.

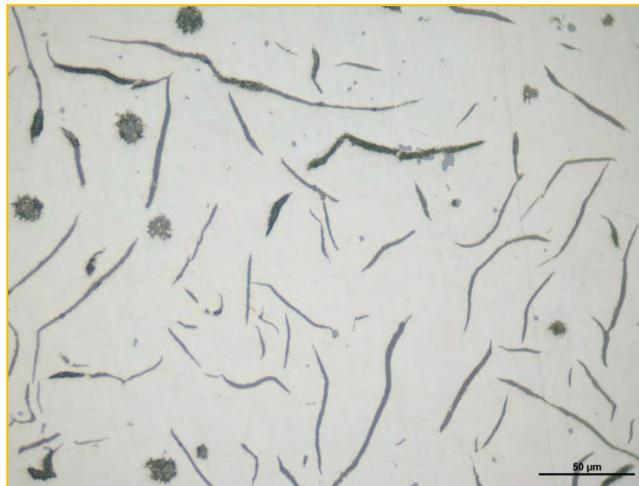


Figura 1: Amostra de composição C2 austenitizada e temperada a 950°C e revenida a 650°C por 5h, Nital, 500X.

Tabela 2: Resultados de número, volume percentual e raio de nódulos para diversos tratamentos de grafitação

Composição	Austenitização (°C)	Revenido (°C)	Tempo (h)	Nº de nódulos/mm ²	Desvio Padrão	Volume Percentual dos Nódulos	Desvio Padrão	Raio da Partícula (µm)	Desvio Padrão	
1	850	650	2	0	
			5	0	
			7	0	
		675	2	0
			5	0
			7	0
	900	650	2	0
			5	54	5,65	0,26%	143,35	4,4	1,67	
			7	46	1,41	0,34%	154,94	4,76	1,74	
		675	2	0
			5	67	3,29	0,52%	162,91	4,87	0,63	
			7	78	4,56	0,35%	335,16	3,58	3,15	
2	900	650	2	0	
			5	106	6,36	0,33%	16,58	3,6	0,81	
			7	92	2,12	0,34%	28,22	3,84	0,13	
		675	2	0
			5	65	3,96	0,29%	11,99	4,17	0,31	
			7	0
	950	650	2	0
			5	261	3,53	0,80%	129,71	3,54	0,01	
			7	162	5,65	0,82%	224,83	4,49	0,7	
		675	2	135	4,24	0,47%	200,59	3,71	0,07	
			5	112	1,41	0,33%	54,42	3,56	0,2	
			7	96	8,48	0,40%	261,9	4,03	0,08	

Por volta de cinco horas de revenido, nota-se um pico para o número de nódulos na maioria das condições de tratamento. Após a formação do número máximo de nódulos, os nódulos maiores crescem em detrimento de nódulos menores, a favor de uma configuração de menor energia interfacial.

Para a composição C2, ocorreu maior formação de nódulos do que para composição C1. O gráfico da Figura 2 ilustra a variação do número de nódulos pela composição. Essa variação pode ser explicada pelo mais alto teor de Si e mais baixo teor de Cr na composição C2. O Si aumenta a atividade do carbono, além disso, a estabilidade da cementita foi reduzida pelo baixo teor de Cr, como também registrado por diversos autores.^(4,10-12)

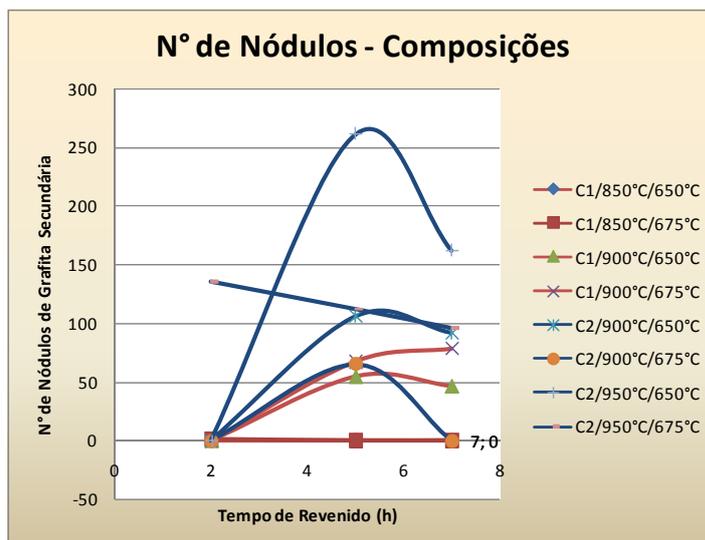


Figura 2: Curvas de número de nódulos pelo tempo de revenido para as composições C1, linhas de cor azul, e C2, linhas de cor vermelha.

Analisando-se a influência da temperatura de austenitização no número de nódulos, nota-se uma tendência à maior ativação de locais de nucleação em amostras austenitizadas a maiores temperaturas. O gráfico da figura 3 ilustra essa tendência. É provável que o aumento na temperatura de tratamento tenha provocado a maior dissolução de C das lamelas de grafita para a austenita de tal forma que a matriz temperada a partir de maiores temperaturas apresente maior teor de C do que temperadas a menores.

Quanto maior o teor de C na martensita, maior a distorção gerada na rede cristalina e mais numerosas são as regiões de alta energia, suscetíveis à nucleação da grafita secundária, como observaram Rounaghi, Kiani-Rashid e Fazeli.⁽¹³⁾ Porém, quanto maior a temperatura de austenitização, maiores são os grãos de austenita, promovendo martensita menos refinada. Esta, por sua vez, apresenta menor área de intersecção entre as agulhas, que seriam locais propícios à nucleação. Desta forma, maiores temperaturas de austenitização trariam menor número de nódulos. Contudo, observam-se estruturas de refinamento similar para todas as composições e temperaturas de austenitização (Figura 4). Certamente a pequena variação entre as temperaturas de austenitização não foi suficiente para promover a variação no tamanho de grão austenítico. Ainda se faz nota de que a estrutura temperada a 850°C, de composição C1 mostra algumas regiões de ferrita, o que indica não ter havido completa austenitização. Observa-se ainda a presença de austenita retida nas microestruturas analisadas.

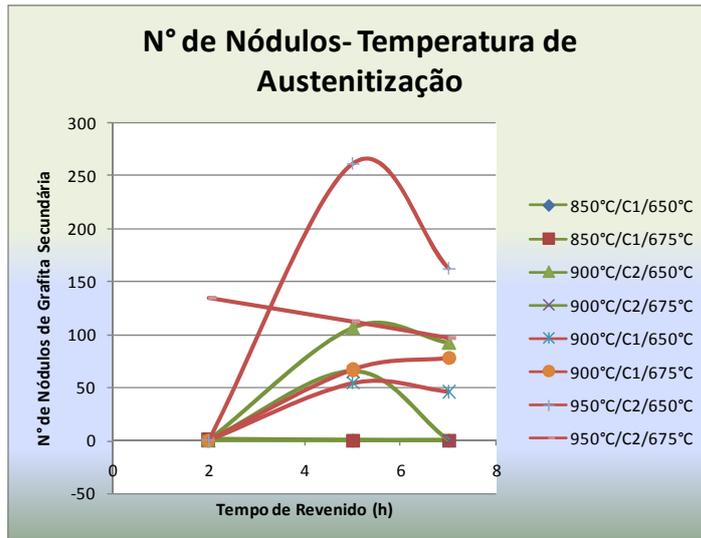


Figura 3: Curvas de número de nódulos pelo tempo de revenido para temperaturas baixas de austenitização, linhas na cor verde, e para altas temperaturas de austenitização, linhas na cor vermelha.

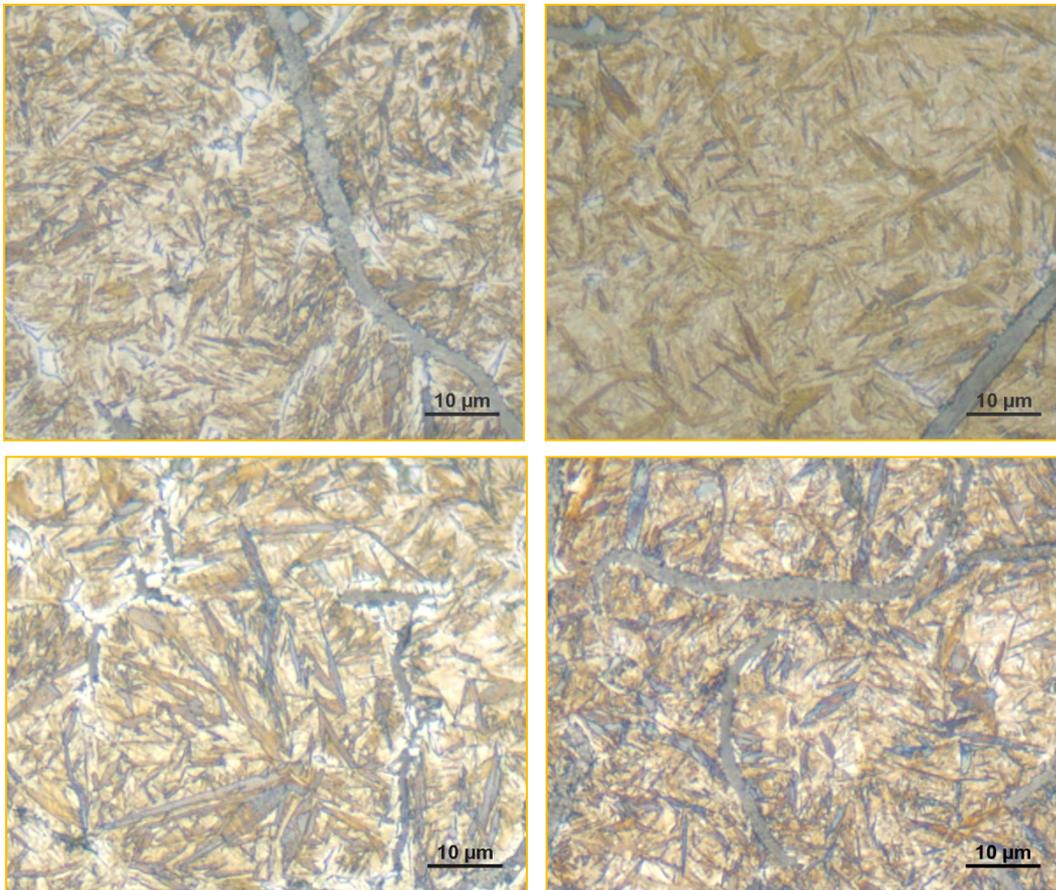


Figura 4: Estruturas martensíticas temperadas a diferentes temperaturas indicadas na imagem, ataque Nital, 1000X.

Para um estudo mais detalhado sobre a sequência do processo de formação de grafita secundária, a amostra de composição C2, austenitizada a 950°C foi revenida a 650°C por 6 tempos de revenido crescentes, conforme mostram as micrografias da Figura 5. A evolução da matriz temperada no revenido procede conforme o esperado. A 2h de revenido observa-se martensita revenida, porém não

é possível localizar pontos de nucleação de grafita entre as placas de martensita. A 3 h de revenido, são registrados os primeiros nódulos de grafita secundária, ainda pequenos. A partir do período de 4 horas, a matriz martensítica dá lugar à matriz ferrítica com partículas de cementita esferoidizada. Observa-se o alinhamento das partículas de cementita, conforme as agulhas de martensita, decorrente da precipitação a partir da martensita revenida. A micrografia da figura 6 revela os carbonetos ao redor dos nódulos de grafita. Às 5 horas de revenido, nota-se claramente que as partículas de grafita crescem em detrimento da cementita, pois as regiões adjacentes aos nódulos são ferríticas. Com o passar do tempo, as partículas de grafita crescem por maior decomposição de cementita e reprecipitação de pequenas partículas sobre maiores. A matriz tende a tornar-se completamente ferrítica. Porém, a 7 horas de revenido, ainda se observa bastante quantidade de carbonetos, principalmente junto às lamelas de grafita D e E, onde a dissolução dos carbonetos parece ser retardada, como ilustra a micrografia da Figura 7. Também são observados carbonetos junto às partículas de sulfetos de manganês, como ilustra a micrografia da Figura 8.

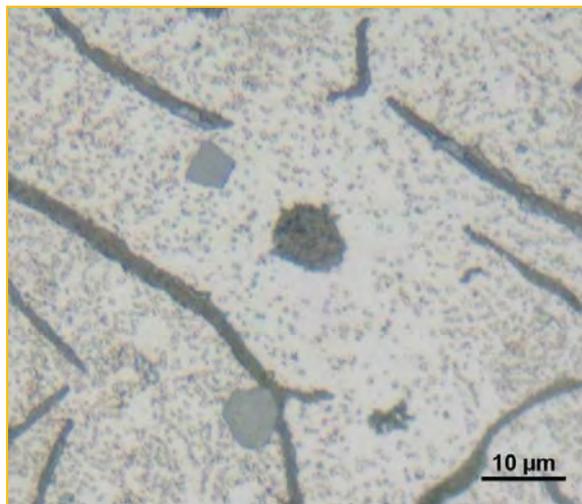


Figura 5: Profusão de carbonetos ao redor das partículas de grafita, Nital 1000X.

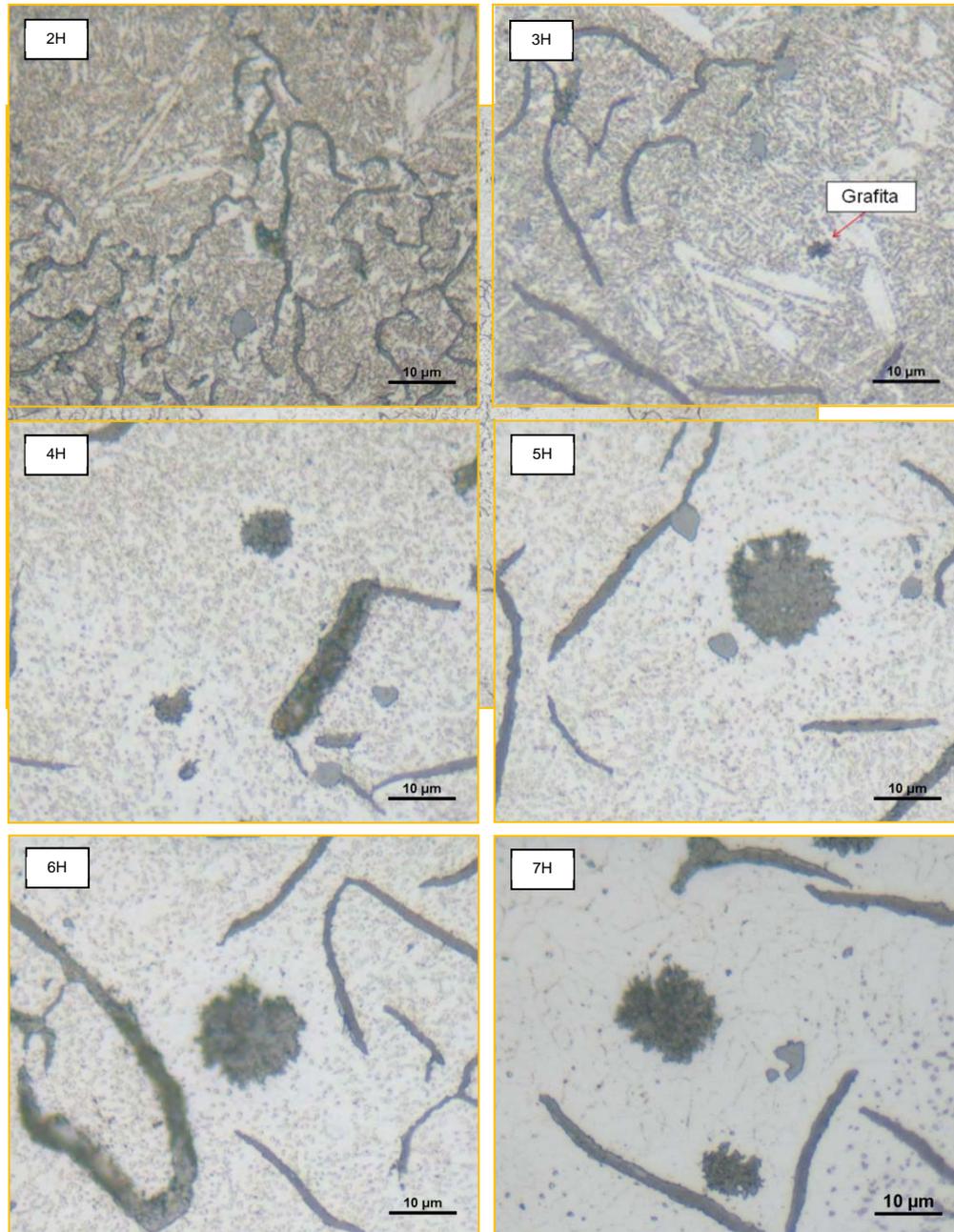


Figura 6: Amostras de composição C2, temperadas a 950°C e revenidas a 650°C por diversos tempos, indicados nas imagens, Nital 1000X.

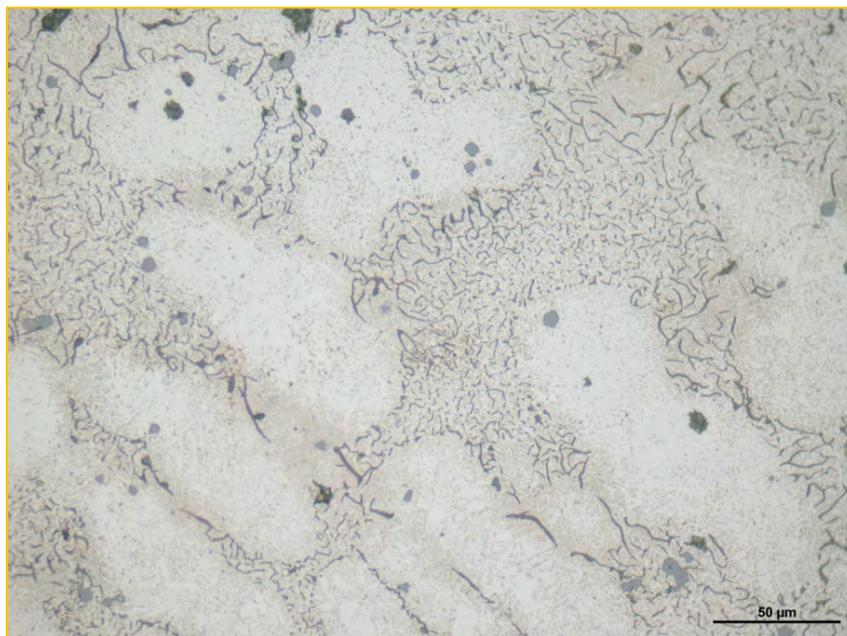


Figura 7: Grande quantidade de carbonetos nas regiões contendo grafita D e E, amostra de composição C2, austenitizada a 950°C e revenida a 650°C por 5 horas, Nital 500X.

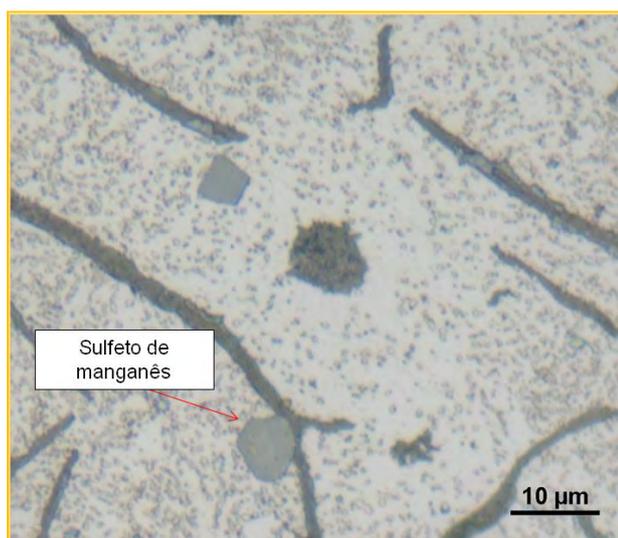


Figura 8: Carbonetos ao redor de sulfetos de manganês, Nital 1000X.

Em relação aos nódulos, a evolução esperada do processo de grafitização pelo tempo de revenido é a redução do número de nódulos, enquanto se dá o aumento do volume percentual dos mesmos. Esse comportamento é confirmado para a maioria das condições de tratamento térmico, conforme Tabela 2. Existe um valor crescente de nódulos, até que o pico do número de nódulos seja atingido. Então, a configuração mais favorável termodinamicamente começa a ser alcançada, baixo número de nódulos de grande volume.

Em se tratando do raio médio das partículas, conforme a Tabela 2, verifica-se que existe concordância com os valores de número de nódulos e de volume percentual dos nódulos. Assim sendo, quanto maior o número de nódulos e menor o volume percentual, menor é o raio esperado. A mesma tendência de crescimento dos nódulos é verificada para tempos de revenido crescentes.

Relacionando-se as variáveis de composição e tratamento térmico com o raio das partículas (Tabela 2), é possível observar que, para a composição C2, o raio das partículas é menor, enquanto que o volume grafitizado é maior. O valor do raio médio para a composição C2 é de 4,54µm, ao passo que para a composição C1 é de 3,86µm. Deste modo, conclui-se que a composição química C2 (alto Si, baixo Cr) favorece a formação de novas partículas de grafita.

4 CONCLUSÕES

Com base nos resultados experimentais obtidos, pode-se concluir que:

- é possível a formação de partículas de grafita secundária em ferro fundido cinzento, no revenido da martensita;
- o registro de maior número de partículas de grafita secundária ocorreu para a composição C2, sob as condições de tratamento de 950°C de austenitização e 650°C de revenido, com número de nódulos de 261 por mm²;
- a composição C2 mostrou maior tendência à grafitização do que a composição C1, com maior volume grafitizado e número de nódulos, provavelmente devido ao maior teor de Si e menor teor de Cr da liga C2.
- maiores temperaturas de austenitização resultam em maior volume de grafita secundária, provavelmente devido ao maior teor de carbono dissolvido;
- o número de nódulos apresenta um valor de máximo a cerca de 5 horas de revenido. Com o passar do tempo, há o crescimento e coalescimento das maiores partículas à custa da redissolução das menores;
- o raio das partículas e o volume grafitizado é crescente com o tempo de revenido;
- a grafita secundária é formada a partir da cementita, que se desenvolve a partir da martensita revenida;
- a cementita esferoidizada no revenido forma-se em contornos de grãos de ferrita e junto às partículas de sulfetos de manganês, apresentando maior dificuldade de se transformar nas regiões contendo grafita D. A cementita pôde ainda ser observada no revenido de 7 horas a 650°C, ou seja, no referido tempo de revenido não houve sua completa dissolução.

Agradecimentos

À Indústria de Fundição Tupy, pelo fornecimento tanto dos corpos de prova, quanto da estrutura dos laboratórios para a realização da parte experimental e análises. A. S. O. P. agradece à Capes pela bolsa de estudo.

REFERÊNCIAS

- 1 PIESKE, A., CHAVES FILHO, L. M.; REIMER, J. F., *Ferros Fundidos Cinzentos de Alta Qualidade*, Sociedade Educacional Tupy, Joinville, 2 ed., 1976.
- 2 GUESSER, W. L., *Propriedades Mecânicas dos Ferros Fundidos*, São Paulo: Editora Blucher, 1 ed., 2009.
- 3 KOVACS, B. "Heat Treating", In: Copley, S., Langer, E. L. (eds), *ASM Handbook*, ASM International, Ohio, USA, v 4, 1991.
- 4 RUNDMAN, K. B. & ROUNS, T. N., "On the Effects of Molybdenum on the Kinetics of Secondary Graphitization in Quenched and Tempered Ductile Irons", *AFS Transactions*, v. 90, p. 487-497, 1982.

- 5 ASKELAND, D. R. & FARINEZ, F., "Factors Affecting the Formation of Secondary Graphite in Quenched and Tempered Ductile Iron", *AFS Transactions*, v. 87, p. 99-106, 1979.
- 6 CHAKRABARTI, A. K. & DAS, P., "Tempering Characteristics of Quenched Alloy Spheroidal Graphite Cast Iron", *The British Foundryman*, v. 68, p. 1-8, jan.1975.
- 7 GUESSER, W. L., *Fragilização por Hidrogênio em Ferros Fundidos Nodulares e Maleáveis Pretos*, Tese de D.Sc., Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil, 1993.
- 8 _____. *Heat Treater's Guide: Practices and Procedures for Irons and Steels*, Ohio: ASM International, 1995.
- 9 VATAVUK, J. et al., "Efeito da morfologia e do número de partículas de grafita na fratura de ferros fundidos com matriz ferrítica", *Metalurgia ABM*, v. 46, n. 386, p. 66-70, 1990.
- 10 GUESSER, W. L. & KÜHL, R., *Ferros Fundidos Maleáveis*, Joinville: Sociedade Educacional Tupy, 1 ed.,1984.
- 11 NERI, M. A.; COLÁS, R.; VALTIERRA, S., "Effect of Deformation on Graphitization Kinetics in High Carbon Steels", *Journal of Materials Processing Technology*, v. 83, p. 142-150, 1998.
- 12 BANERJEE, K. & VENUGOPALAN, T., "Development of hypoeutectoid graphitic steel for wires. Materials Science and Technology", *Materials Science and Technology*, v. 24, n 10, p. 1174-1178, 2008.
- 13 ROUNAGHI, S. A.; KIANI-RASHID, A. R. e FAZELI, F., "Effect of Martensite Structure in Graphitization Process in Hypereutectoid Steel", *ESOMAT 05018, EDP Sciences*, p. 2-7, 2009.