

ESTUDO DA CINÉTICA DE FORMAÇÃO DE FERRITA PROEUTETOIDE EM UM FERRO NODULAR FUCO® FE 45012 SUBMETIDO A RECOZIMENTOS INTERCRÍTICOS

Selauco Vurobi Jr^{1*}, Dair G. Ditzel², Alisson K. da Silva³, Gerson K. da Cruz², Luís A. Pinheiro¹, Marcio F. Hupalo¹

1 - Departamento de Engenharia de Materiais (DEMA), Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG). Av. General Carlos Cavalcanti, 4748, Ponta Grossa, CEP 84030-900, PR.

2 - Departamento de Física, Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), Ponta Grossa, PR.

3 - Max Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, Düsseldorf, Nordrhein-Westfalen, DE.

selaucojunior@uepg.br

RESUMO

Recentemente o tratamento térmico de têmpera e partição passou a ser aplicado aos ferros nodulares como uma alternativa ao tratamento de austêmpera. Os resultados obtidos têm demonstrado que os ferros nodulares submetidos a esse tratamento têm apresentado elevada resistência mecânica, muitas vezes superior ao ADI, porém com valores de alongamento percentual e energia absorvida no impacto inferiores. Visando-se atingir maiores níveis de ductilidade, propõe-se a produção de ferros nodulares temperados e particionados com frações de ferrita proeutetoide em sua microestrutura. Para tanto, neste trabalho estudou-se a cinética de formação de ferrita proeutetoide em um ferro nodular FUCO® FE 45012 submetendo-o a recozimentos intercríticos após austenitização plena. Primeiramente determinou-se o intervalo de temperaturas de seu campo intercrítico por meio de simulação termodinâmica via ThermoCalc® e dilatometria vertical em um TMA SETSYS Evolution/Setaram, durante aquecimento e resfriamento, às taxas de 3 e 12 °C/min. Os ensaios foram realizados em triplicata e antes de cada ciclo de resfriamento as amostras permaneceram a 900 °C por 30 min. Na sequência, para avaliar a cinética de formação de ferrita proeutetoide executou-se ciclos de austenitização a 900 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e permanência de 2 h; resfriamento à taxa de 3 °C/min até patamares intercríticos a 780, 790, 800 e 810 °C, com permanência de 10, 20, 30, 35, 50, 60, 75 e 90 min; e têmpera em água. Após preparação metalográfica e caracterização microestrutural quantificou-se o percentual de ferrita proeutetoide formada em função do tempo para cada temperatura de recozimento intercrítico. Com o aumento do tempo e/ou a redução da temperatura de patamar intercrítico maiores percentuais de ferrita proeutetoide foram obtidos. O recozimento a 810 °C apresentou cinética de formação de ferrita mais lenta, com percentuais variando entre 5 e 35% no intervalo entre 10 e 90 min. Além disso, a ferrita formada nessa temperatura apresentou-se com morfologia poligonal e distribuição homogênea. Modelou-se a formação dessa fase a 810 °C por meio de regressão linear simples ($R^2 = 0,962$). A significância estatística da regressão foi verificada por meio do teste F de Snedecor, enquanto os coeficientes da equação de ajuste foram verificados por meio do teste t de Student. Tanto a regressão quanto os coeficientes da equação foram aprovados nos referidos testes com um nível de confiança de 95%.

Palavras-chave: Ferro fundido nodular. Recozimento intercrítico. Ferrita proeutetoide. Cinética de formação. Modelamento empírico.

INTRODUÇÃO

Em um trabalho referente à partição de carbono entre martensita e austenita, Speer *et al.*¹ propuseram em 2003 que o tratamento térmico de têmpera e partição poderia ser aplicado aos ferros nodulares como uma alternativa ao tratamento térmico de austêmpera. Os autores afirmaram que o ferro nodular temperado e particionado poderia apresentar em sua microestrutura frações volumétricas de austenita retida estabilizada pelo carbono, assim como acontece no caso do *ADI*. Em um artigo publicado em 2017, Melado *et al.*² demonstraram que uma nova classe de ferros nodulares poderia ser obtida por meio do tratamento térmico de têmpera e partição, a classe dos ferros nodulares temperados e particionados ou *Q&PDI* (*quenched and partitioned ductile iron*). Segundo o trabalho de Melado *et al.*², essa nova classe apresentou valores de energia absorvida no impacto inferiores aos exibidos pelo *ADI* e em um diagrama de limite de resistência à tração (MPa) *versus* alongamento percentual (%) o *Q&PDI* localizou-se mais à esquerda e acima do *ADI*, apresentando maiores valores de limite de resistência à tração e menores valores de alongamento percentual.²

No início dos anos 2000 uma nova classe de *ADI* passou a ser desenvolvida visando novas combinações de resistência mecânica, ductilidade e tenacidade. Essa nova classe foi denominada como *ADI* dual por apresentar microestruturas compostas por diferentes frações volumétricas de ferrita proeutetoide e ausferrita. Essas microestruturas combinam a resistência mecânica e a tenacidade da ausferrita com a ductilidade da ferrita. O *ADI* dual foi obtido por meio de uma etapa de austenitização parcial no campo intercrítico ($\gamma + \alpha +$ grafita) seguida da etapa de austêmpera. Esse material apresenta resistência mecânica e tenacidade maiores que às dos ferros nodulares ferríticos e ferríticos-perlíticos, além de apresentar maior ductilidade e melhor usinabilidade que o *ADI* convencional.³⁻⁵

Um ciclo alternativo para a produção do *ADI* dual foi proposto por Basso *et al.*⁶ em 2011, no qual a austêmpera é realizada após um recozimento intercrítico (no campo $\gamma + \alpha +$ grafita) precedido por uma etapa de austenitização plena. Como resultado a ausferrita formada na austêmpera fica envolvida por uma fina e contínua rede de grãos de ferrita proeutetoide, a qual se forma ao longo dos contornos austeníticos durante o recozimento intercrítico. Galarreta *et al.*⁷ relataram que microestruturas predominantemente perlíticas contendo a rede contínua de grãos de ferrita resultam em maiores valores de tenacidade e ductilidade do que microestruturas completamente perlíticas, além de manterem sua dureza e resistência mecânica praticamente inalteradas.

Considerando as contribuições científicas geradas e as oportunidades de pesquisa sugestionadas pelos trabalhos de Speer *et al.*¹, Melado *et al.*², Basso *et al.*⁶ e Galarreta *et al.*⁷, propõe-se a produção de ferros nodulares temperados e particionados com frações volumétricas controladas de ferrita proeutetoide em sua microestrutura, para que esses materiais apresentem maiores níveis de ductilidade. Para tanto, neste trabalho avaliou-se a cinética de formação de ferrita proeutetoide em um ferro nodular FUCO[®] FE 45012 submetido a recozimentos intercríticos após austenitização plena.

MATERIAIS E MÉTODOS

O ferro nodular FUCO[®] FE 45012 utilizado na execução deste trabalho foi produzido por meio de fundição contínua pela Fundição Tupy S.A., na forma de barra com 53,5 mm de diâmetro e 1880 mm de comprimento, e adquirido junto à Aços Favorit Distribuidora Ltda. A composição química nominal da liga é dada por Fe-3,60C-2,62Si-0,17Mn (% em peso), com carbono equivalente (CE) igual a 4,47, conforme certificado de qualidade fornecido pela Aços Favorit Distribuidora Ltda. A partir da barra adquirida efetuou-se o corte de discos com 20 mm de espessura e desses discos retiraram-se amostras com dimensões iguais a 10x10x20 mm.

Para a caracterização microestrutural as amostras foram lixadas e polidas seguindo-se os procedimentos recomendados pela norma ASTM E 3-11. As microestruturas resultantes dos tratamentos térmicos foram reveladas realizando-se um pré-ataque com uma solução de nital 2% durante 5 s, seguido de um ataque durante 60 s em uma solução aquosa de metabissulfato de sódio 1%. A captura das imagens das microestruturas foi realizada utilizando-se uma câmera fotográfica digital *Olympus Q-Color 3*, com resolução de 3 MP, acoplada a um microscópio ótico *Olympus BX-51* e conectada a um microcomputador equipado com o programa de captura e análise de imagens *Image Pro Plus 5.1*. A determinação das frações volumétricas de ferrita proeutetoide foi realizada por meio da contagem manual sistemática de pontos, seguindo-se a metodologia recomendada pela norma técnica ASTM E 562-19.

As temperaturas críticas do campo trifásico estável ($A_{1\text{ superior}}$ e $A_{1\text{ inferior}}$) foram calculadas por meio de simulação termodinâmica no software *Thermo-Calc*[®] considerando-se o equilíbrio termodinâmico, a composição química nominal da liga e utilizando-se a base de dados TCFE9. Esses cálculos foram efetuados no Instituto Max Planck para Pesquisa de Ferro (*Max Planck-Institut für Eisenforschung GmbH*), localizado em Düsseldorf na Alemanha. As temperaturas críticas também foram determinadas por meio de dilatométrica, no aquecimento e no resfriamento, em ensaios realizados em um dilatômetro vertical *Setaram Setsys Evolution*, do C-LABMU da UEPG. Os ensaios foram conduzidos sob atmosfera de argônio e os corpos de prova ensaiados possuíam geometria de cilindro oco, com 10 mm de diâmetro externo, 2 mm de espessura de parede e 15 mm de comprimento. Dois ciclos térmicos foram realizados em triplicata: a) aquecimento até 900 °C à taxa de 3 °C/min, permanência a 900 °C durante 30 min e resfriamento até 650 °C à taxa de 3 °C/min; b) aquecimento até 900 °C à taxa de 12 °C/min, permanência a 900 °C durante 30 min e resfriamento até 650 °C à taxa de 12 °C/min.

Com base nos valores de $A_{1\text{ superior}}$ e $A_{1\text{ inferior}}$ encontrados investigou-se a cinética de formação de ferrita proeutetoide nas temperaturas de 780, 790, 800 e 810 °C após austenitização plena a 900 °C. Para a realização dos tratamentos térmicos as amostras foram colocadas no interior de um forno tipo mufla, aquecidas à taxa de 10 °C/min até 900 °C e mantidas nessa temperatura por 120 min. Na sequência, foram resfriadas ao forno à taxa de 3 °C/min até a temperatura de recozimento intercrítico (780, 790, 800 e 810 °C) e mantidas nessa temperatura por diferentes tempos (10, 20, 30, 35, 50, 60, 75 e 90 min), sendo posteriormente temperadas em água para que a formação de ferrita proeutetoide fosse interrompida.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores das temperaturas críticas $A_{1\text{ inferior}}$ e $A_{1\text{ superior}}$ determinados por meio de simulação termodinâmica e dilatométrica vertical estão listados na Tabela 1.

Tabela 1: Valores de $A_{1\text{ inferior}}$ e $A_{1\text{ superior}}$ determinados por meio de simulação termodinâmica no *software Thermo-Calc*[®] considerando a condição de equilíbrio, e valores médios determinados por meio de dilatométrica, no aquecimento (+) e no resfriamento (-), às taxas de 3 °C/min e 12 °C/min.

Temperaturas críticas	<i>Thermo-Calc</i> [®]	Dilatometria			
	Equilíbrio	+ 3 °C/min	- 3 °C/min	+ 12 °C/min	- 12 °C/min
$A_{1\text{ inferior}}$ (°C)	794	807 ± 2,0	733 ± 4,0	836 ± 2,1	698 ± 1,0
$A_{1\text{ superior}}$ (°C)	825	866 ± 0,6	803 ± 1,7	895 ± 1,0	778 ± 1,0

Nota-se que nos ciclos de aquecimento as temperaturas críticas apresentaram valores mais elevados que os da condição de equilíbrio, enquanto nos ciclos de resfriamento elas apresentaram valores mais baixos. Além disso, a elevação das taxas de aquecimento e resfriamento de 3 °C/min para 12 °C/min resultou em maiores valores das temperaturas críticas no aquecimento e menores valores no resfriamento.

As microestruturas das amostras submetidas a recozimento intercrítico a 780 °C, 790 °C, 800 °C e 810 °C por 60 min estão reproduzidas na Figura 1, elas são constituídas por ferrita proeutetoide, martensita e grafita, e apresentam interfaces entre ferrita proeutetoide e martensita bem definidas. A ferrita proeutetoide foi formada durante o recozimento intercrítico e aparece nas imagens com a coloração branca, a martensita foi formada na têmpera e aparece com a coloração marrom, enquanto a grafita, presente na microestrutura desde o processo de solidificação, aparece na forma de nódulos com a coloração preta.

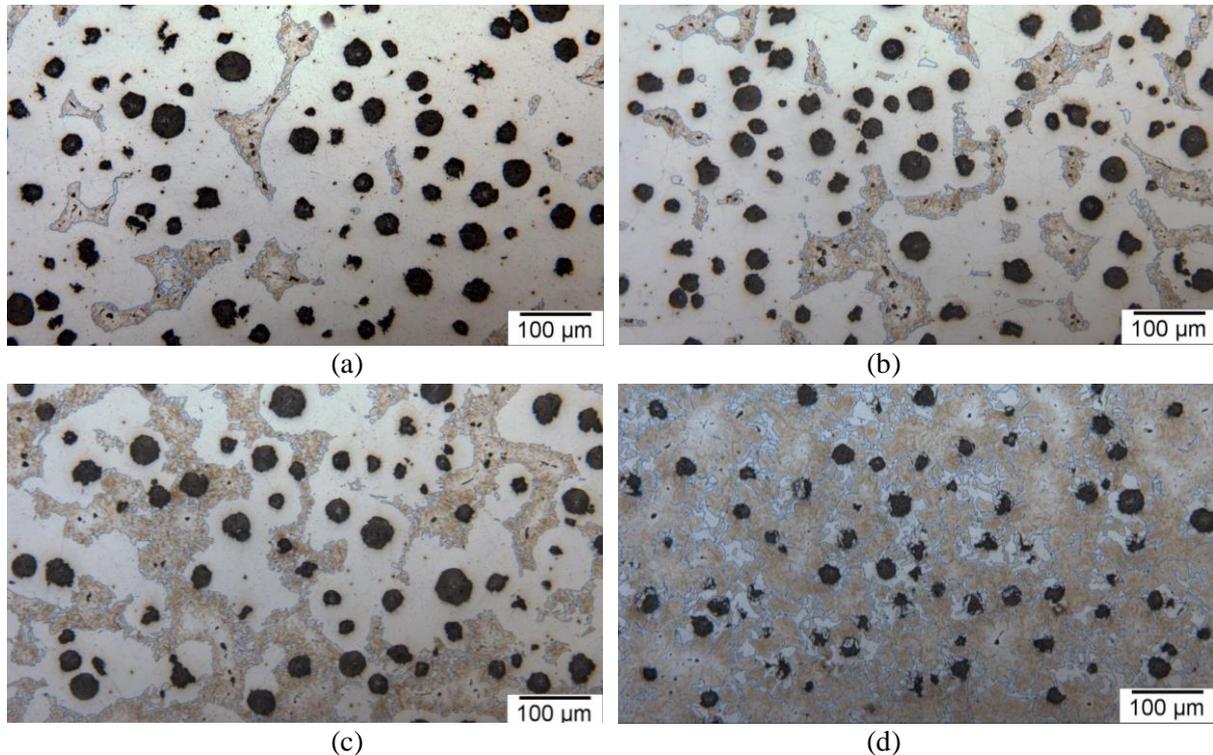


Figura 1: Microestruturas resultantes do estudo da cinética de formação da ferrita proeutetoide, obtidas após austenitização plena a 900 °C, recozimento intercrítico e têmpera em água à temperatura ambiente. Recozimentos intercríticos realizados durante 60 min a 780 °C (a); 790 °C (b); 800 °C (c); e 810 °C (d).

Comparando-se as imagens da Figura 1 é possível observar o efeito da temperatura de recozimento intercrítico na formação da ferrita proeutetoide. Nota-se que para o mesmo tempo de recozimento a quantidade de ferrita proeutetoide formada decresce com a elevação da temperatura. No início da transformação a nucleação de ferrita proeutetoide ocorreu tanto nas interfaces austenita-grafita quanto ao longo dos contornos de grão austeníticos, nas regiões entre os nódulos de grafita. Com o avanço do tempo os grãos de ferrita cresceram, coalesceram, envolveram os nódulos e o restante da microestrutura foi sendo consumido até que sobrassem apenas as regiões dos contornos de célula de solidificação.

A partir dos resultados referentes à quantificação da ferrita proeutetoide construiu-se o gráfico de curvas de nível da Figura 2 (a), o qual pode ser interpretado como um mapa de formação da ferrita proeutetoide entre as temperaturas de 780 °C e 810 °C, após austenitização plena a 900 °C. O efeito da temperatura e do tempo de recozimento intercrítico na formação da ferrita proeutetoide ficam evidentes: a redução da temperatura e o aumento do tempo resultam em maiores frações volumétricas percentuais de ferrita proeutetoide. Analisando-se a Figura 2 (a) nota-se que a transformação a 780 °C é extremamente rápida, pois 10 min nessa temperatura são suficientes para formar de 85 a 90% de ferrita proeutetoide. Por sua vez, a transformação a 810 °C apresenta a menor velocidade, pois 90 min nessa temperatura podem resultar em 30 a 35% de ferrita proeutetoide.

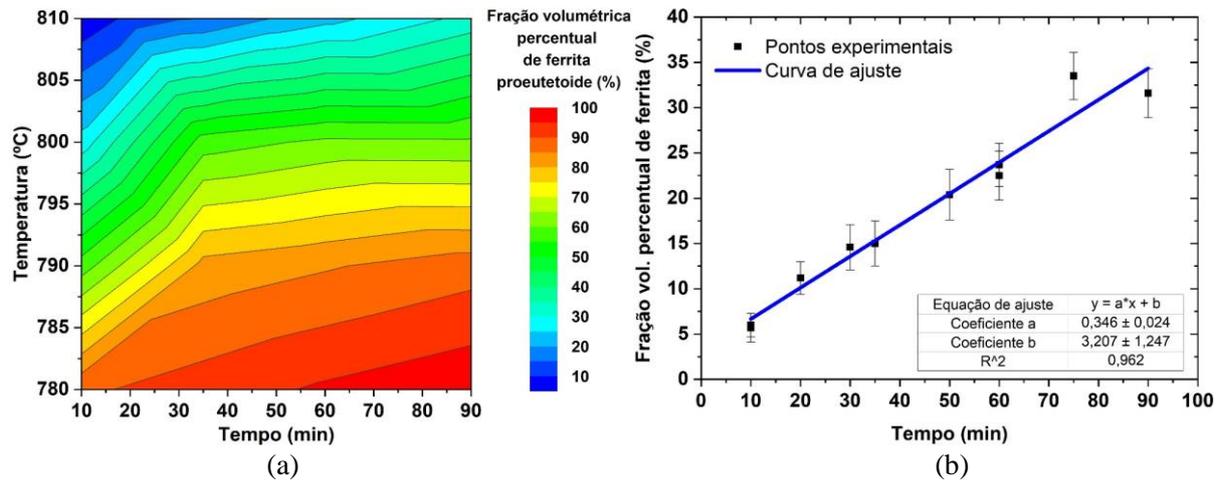


Figura 2: (a) Mapa de formação da ferrita proeutetoide entre as temperaturas de 780 °C e 810 °C após austenitização a 900 °C durante 120 min. (b) Gráfico de fração volumétrica percentual de ferrita proeutetóide em função do tempo de recozimento intercrítico a 810 °C.

Como o objetivo dessa investigação era definir parâmetros de recozimento intercrítico que resultassem frações volumétricas controladas de ferrita proeutetoide, modelou-se a formação dessa fase a 810 °C por meio de regressão linear simples. A significância estatística da regressão foi verificada por meio do teste F de Snedecor, enquanto os coeficientes da equação de ajuste foram verificados por meio do teste t de Student. Tanto a regressão quanto os coeficientes da equação foram aprovados nos referidos testes com um nível de confiança de 95%. O gráfico de fração volumétrica percentual de ferrita proeutetoide em função do tempo de recozimento intercrítico a 810 °C está ilustrado na Figura 2 (b), no qual observa-se que o modelo ajustado aos pontos experimentais apresentou um coeficiente de correlação (R^2) igual a 0,962. O coeficiente “a” da equação de ajuste indica que a formação de ferrita proeutetoide na temperatura de 810 °C ocorreu à taxa de 0,346%/min. O coeficiente “b”, por sua vez, sugere que no início do patamar de recozimento ($t = 0$ min) havia um percentual de ferrita proeutetoide aproximadamente igual a 3,2%, o que indica que a formação dessa fase começou antes mesmo de se atingir a temperatura de 810 °C.

CONCLUSÕES

A redução da temperatura e o aumento do tempo de recozimento intercrítico resultaram em maiores frações volumétricas percentuais de ferrita proeutetoide. A 780 °C a transformação foi extremamente rápida, enquanto a 810 °C apresentou a menor velocidade. A temperatura de 810 °C mostrou-se como a mais adequada para a obtenção de frações volumétricas controladas de ferrita proeutetoide. Nessa temperatura a formação de ferrita se deu à taxa de 0,346%/min e durante o resfriamento até o patamar de recozimento intercrítico ocorreu aproximadamente 3,2% de transformação. A significância estatísticas da regressão e dos coeficientes da equação de ajuste da transformação a 810 °C foram aprovados respectivamente nos testes F de Snedecor e t de Student com um nível de confiança de 95%.

REFERÊNCIAS

1. SPEER, J.; MATLOCK, D. K.; DE COOMAN, B. C.; SCHROTH, J. G. Carbon partitioning into austenite after martensite transformation. *Acta Mater.*, v. 51, n. 9, p. 2611-2622, 2003.
2. MELADO, A. C.; NISHIKAWA, A. S.; GOLDENSTEIN, H.; GILES, M. A.; REED, P. A. S. Effect of microstructure on fatigue behaviour of advanced high strength ductile cast iron produced by quenching and partitioning process. *Int. J. Fatigue*, v. 104, p. 397-407, 2017.

3. ARANZABAL, J.; SERRAMOGLIA, G.; GORIA, C. A.; ROUSIÈRE, D. Development of a new mixed (ferritic-ausferritic) ductile iron for automotive suspension parts. *Int. J. Cast Met. Res.*, v. 16, n. 1-3, p. 185-190, 2003.
4. BASSO, A.; CALDERA, M.; IACUTE; CHAPETTI, M.; SIKORA, J. Mechanical characterization of dual phase austempered ductile iron. *ISIJ Int.*, v. 50, n. 2, p. 302-306, 2010.
5. BASSO, A.; SIKORA, J. Review on production processes and mechanical properties of dual phase austempered ductile iron. *Int. J. Met.*, v. 6, n. 1, p. 7-14, 2012.
6. BASSO, A.; MARTÍNEZ, R.; SIKORA, J. Influence of chemical composition and holding time on austenite (γ) \rightarrow ferrite (α) transformation in ductile iron occurring within the intercritical interval. *J. Alloys Compd.*, v. 509, n. 41, p. 9884-9889, 2011.
7. GALARRETA, I. A.; BOERI, R. E.; SIKORA, J. A. Free ferrite in pearlitic ductile iron - morphology and its influence on mechanical properties. *Int. J. Cast Met. Res.*, v. 9, n. 6, p. 353-358, 1997.

STUDY OF THE KINETICS OF PROEUTETOID FERRITE FORMATION IN A DUCTILE IRON FUCO[®] FE 45012 SUBMITTED TO INTERCRITICAL ANNEALING

ABSTRACT

Quenching and partitioning heat treatment has been applied recently to ductile irons as an alternative to austempering treatment. The results obtained have shown that ductile iron submitted to this treatment has shown high mechanical strength, frequently superior to ADI, but with lower percent elongation and energy absorbed on impact. To achieve higher levels of ductility, it is proposed the production of quenched and partitioned ductile irons with fractions of proeutectoid ferrite in their microstructure. Therefore, in this work, the kinetics of proeutectoid ferrite formation in a FUCO[®] FE 45012 ductile iron was studied by subjecting it to intercritical annealing after full austenitization. First, the temperature range of its intercritical field was determined by thermodynamic simulation via Thermo-Calc[®] and vertical dilatometry in a TMA SETSYS Evolution/Setaram, during heating and cooling, at rates of 3 and 12 °C/min. The tests were performed in triplicate and before each cooling cycle the samples remained at 900 °C for 30 min. Subsequently, to evaluate the kinetics of proeutectoid ferrite formation austenitization cycles were performed at 900 °C, with heating at 10 °C/min and permanence of 2 h; cooling at 3 °C/min to intercritical levels at 780, 790, 800 and 810 °C, with permanence of 10, 20, 30, 35, 50, 60, 75 and 90 min; and quench in water. After metallographic preparation and microstructural characterization, the percentage of proeutectoid ferrite formed as a function of time was quantified for each intercritical annealing temperature. With increasing time and/or decreasing the intercritical temperature higher percentages of proeutectoid ferrite were obtained. Annealing at 810 °C showed slower kinetics of ferrite formation, with percentages varying between 5 and 35% in the interval between 10 and 90 min. In addition, the ferrite formed at this temperature presented a polygonal morphology and a homogeneous distribution. The formation of this phase at 810 °C was modeled using simple linear regression ($R^2 = 0.962$). The statistical significance of the regression was verified using Snedecor's F test, while the coefficients of the fit equation were verified using Student's t test. Both passed these tests with a confidence level of 95%.

Keywords: Ductile iron. Intercritical annealing. Proeutectoid ferrite. Formation kinetics. Empirical modeling.