DETERMINAÇÃO DO CARBONO EM SOLUÇÃO SÓLIDA NA AUSTENITA EM EQUILÍBRIO COM A GRAFITA NO FERRO FUNDIDO NODULAR A 900°C COM DIFERENTES TEORES DE NÍQUEL

Leonardo Pereira^{1*}, William M. Pasini¹, Matheus R. Bellé² e Vinicius K. de Barcellos³

- 1 PPGE3M Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, BR. Laboratório de Fundição, Av. Bento Gonçalves, 9500. Caixa Postal 15.021. eng.pereira.leo@gmail.com, leonardo.pereira@ufrgs.br.
 - 2 Technische Universität Bergakademie Freiberg, Freiberg, DE.
- 3 Departamento de Metalurgia Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, BR.

RESUMO

Neste trabalho avaliou-se o efeito do níquel na solubilidade do carbono na austenita em equilíbrio com a grafita, em ferro fundido nodular austenitizado a 900°C. As propriedades mecânicas do ferro fundido nodular podem ser melhoradas com a realização de um ciclo de tratamento térmico de austêmpera. A primeira etapa do ciclo de austêmpera envolve a austenitização do ferro nodular, cujo objetivo é saturar a austenita com carbono. A etapa seguinte envolve o rápido resfriamento e manutenção em patamar isotérmico de austêmpera, onde a austenita se transforma em ausferrita. Seis ligas de ferros fundidos nodulares ligados ao Ni-Cu-Mn-Mo, com teor de níquel variando de 0,2% até 2,0% foram elaboradas. De modo a avaliar o efeito do níquel na solubilidade do carbono na austenita, realizaram-se simulações termodinâmicas com o software FactSage. A verificação experimental deu-se através da medida de dureza de amostras temperadas. Nas simulações termodinâmicas observou-se redução de forma linear da solubilidade de carbono na austenita em função do aumento do teor de níquel. Observou-se redução da dureza em função do aumento do teor de níquel.

Palavras-chave: Ferro Fundido Nodular, Austenitização, ADI, Tratamento Térmico.

INTRODUÇÃO

O ferro fundido nodular tem sua microestrutura e propriedades mecânicas modificadas quando submetido a um ciclo de tratamento térmico de austêmpera, dando origem ao material conhecido pela sua sigla ADI (do inglês, Austempered Ductile Iron). O ADI teve suas primeiras aplicações comerciais de larga escala nos EUA, Europa e na China durante a década de 70, com a manufatura de variada gama de componentes. O ADI é um material com propriedades mecânicas versáteis, resultado da sua microestrutura que é denominada de ausferrita. A utilização de ADI por parte dos engenheiros projetistas se deve à combinação de elevada resistência mecânica e dureza, mantendo boa tenacidade e razoável ductilidade, aliada com resistência ao desgaste e boa resistência à fadiga.

A ausferrita é composta por ferrita acicular (α_{ac}) e austenita de alto carbono (γ_{AC}). A morfologia da ausferrita, o balanço das fases nela presente, e por consequência as propriedades mecânicas do ADI são decorrentes da qualidade do ferro fundido nodular e dos

parâmetros utilizados no ciclo de austêmpera. O ciclo de tratamento térmico de austêmpera envolve três etapas:

- a. Austenitização, cujo objetivo é saturar a matriz metálica com carbono em solução sólida.
- b. Resfriamento até a temperatura de austêmpera, rápido o suficiente para evitar a formação de ferrita ou perlita.
- c. Tratamento isotérmico de austêmpera, que se dá a transformação da austenita em ausferrita.

Variações na temperatura de austenitização, bem como na temperatura de austêmpera, promovem mudanças significativas nas propriedades mecânicas do ADI.

O ferro fundido nodular é uma liga ternária de Fe, Si e C, no qual o metal líquido é tratado com ligas contendo de 40 a 55% de Si e tipicamente 3 a 10% de Mg, com o objetivo de tornar a grafita esferoidal. Elementos de liga como cobre, níquel, manganês e molibdênio são adicionados ao ferro nodular com objetivo principal de aumentar sua austemperabilidade ou temperabilidade. O níquel é um elemento que pode ser adicionado em quantidades tão grandes como 40% sem que cause defeitos relacionados a formação de carbonetos primários e degradação da grafita no ferro nodular, mas devido a seu custo a indicação é de limitar seu teor a 2% no ADI.

Existem resultados da literatura reunidos na revisão de Olawale⁽¹⁾ mostrando a influência dos elementos de liga como Cu, Ni, Mn e Mo nas propriedades mecânicas do ADI, quando tratados com o mesmo ciclo de austêmpera. Entretanto, como se observa na Tabela 1, é possível obter as diferentes classes de ADI com ou sem adição dos elementos de liga, trabalhando nos parâmetros do ciclo de austêmpera.

Tabela 1: Ciclos de austêmpera e propriedades mecânicas de diferentes ADIs, $[a]^{(2)}$, $[b]^{(3)}$, $[c]^{(4)}$, onde, temperatura de austenitização $(T\gamma)$ tempo de austenitização $(t\gamma)$, temperatura de austêmpera $(T\alpha)$, tempo de austêmpera $(t\alpha)$, resistência máxima à tração (UTS), tensão de escoamento (YS), alongamento (A) e dureza Brinell (HB).

Composição (%)	Τ _γ (°C)	t _γ (min)	T_{α} (°C)	t_{α} (min)	UTS (MPa)	YS (MPa)	A (%)	НВ
3,7C, 2,6Si, 0,19Mn, 0,62Ni, 0,2Mo, 0,61Cu [a]	910	120	380	60	963	712	11,2	278
	900	110	340	60	1140	830	10,2	340
	910	150	300	120	1290	952	7,5	383
3,4C, 2,41Si, 0,15Mn [b]	927	120	371	120	1062	861	10,5	-
	927	120	288	120	1470	1302	3,1	-
	927	120	260	120	1605	1455	2,1	-
3,4C, 3,1Si, 0,67Cu, 0,62Ni, 0,29Mo, 0,2Mn [c]	910	60	320	90	1433	1242	3,5	370
	930	120	280	40	1599	1427	3,1	445

O ciclo de tratamento térmico para obtenção do ADI inicia com o aquecimento das peças até a completa austenitização. O tempo de austenitização deve ser suficiente para saturar a austenita com carbono, o qual advém da dissolução da cementita e difusão a partir dos nódulos de grafita. Desta maneira, o tempo de austenitização depende da composição e da temperatura, pois estas variáveis influenciam a velocidade de difusão do carbono⁽¹⁾. Em matriz perlítica e com alta contagem de nódulos, o tempo de austenitização necessário para saturação da

austenita será significativamente menor do que em matriz ferrítica e com baixa contagem de nódulos. A microestrutura perlítica faz com que boa parte do carbono já se encontre disperso pela matriz através das lamelas de cementita. Com alta contagem de nódulos, os nódulos são menores e a distância entre eles também é menor, logo a distância média que os átomos de carbono terão que percorrer por difusão será menor.

A temperatura de austenitização é um dos fatores que determina o teor máximo de carbono a ser dissolvido na austenita. Quanto maior a temperatura de austenitização, maior o teor de carbono na austenita⁽⁵⁾. Outro fator que determina o teor de carbono dissolvido na austenita é a sua composição, que é função da quantidade de elementos de liga presentes no ferro nodular. O teor de carbono na austenita influencia o balanço de fases presentes na ausferrita, e desta maneira, as propriedades mecânicas do ADI. O efeito do teor de carbono na austenita também pode ser observado através da dureza da martensita obtida após a têmpera.

O objetivo deste trabalho é avaliar o efeito da adição de níquel na solubilidade do carbono na austenita, visto que este é elemento com maior capacidade de aumentar a austemperabilidade do ferro nodular.

MATERIAIS E MÉTODOS

A produção do ferro fundido nodular foi realizada em ambiente laboratorial. Utilizou-se para elaboração das ligas sucata de aço, retorno de ferro fundido, gusa e ferro ligas. O cálculo de carga, para elaboração das ligas, foi realizado com base na análise química das matérias-primas utilizadas. Realizou-se as fusões em forno de indução Inductotherm de média frequência, com capacidade para 9,5 kg de ferro fundido. O tratamento de nodularização e inoculação foi realizado em panela do tipo sanduíche previamente aquecida. Utilizou-se para todas as ligas 100g de Fe46Si8Mg e 80g de Fe-75Si-0,5Al. Ao atingir a temperatura de 1350°C, retirou-se a amostra coquilhada utilizando amostrador ITALSAMP F da Italterm para análise química em espectrômetro de emissão óptica Q2 ION da Bruker. O vazamento foi realizado em sequência em moldes confeccionados com de areia de sílica ligada com silicato de sódio, padrão ASTM A897⁽⁶⁾ para obtenção de CPy de 13 mm.

Simulações termodinâmicas e dureza

A composição química de equilíbrio, da austenita com a grafita, na temperatura de austenitização foi calculada por simulação termodinâmica utilizando o software Factsage 7.2, com databases FSstel 7.2 e FactPS 7.2. Para realização da simulação termodinâmica definiuse a temperatura de 900°C, pressão de uma atmosfera e a composição das ligas ferro nodular como sendo de apenas de Fe, C, Si, Ni, Cu, Mn, Mo e Cr, também realizou-se simulações apenas com variação no teor de níquel. Nessa etapa verifica-se a influência da adição de níquel na solubilidade do carbono na matriz metálica em equilíbrio com a grafita na temperatura de 900°C em cada uma das ligas estudadas.

Amostras retiradas do CPy foram austenitizadas a 900°C durante 120 minutos, e na sequência temperadas em óleo mineral na temperatura ambiente. Após a têmpera, as amostras foram cortadas com disco abrasivo refrigerado e tiveram a superfície preparada com lixas de carbeto de silício. As amostras temperadas tiveram a dureza medida pelo método Rockwell, na escala C, através de um durômetro Mitutoyo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição química das amostras coquilhadas são apresentadas na Tabela 2, no qual os resultados são a média de quatro análises. O teor de cobre encontra-se acima do objetivo

inicial de 0,8 %. A recomendação da ASTM A897 de limitar o teor de cobre a 0,8% deve-se a uma preocupação com a formação de filmes de cobre na superfície do nódulo de grafita, o que impediria a difusão de carbono para a matriz metálica durante a etapa de austenitização. Em estudo⁽⁷⁾ realizado com ferro nodular contendo 1,5% de Cu, não se observou a formação de tais filmes, e sim de pequenos precipitados, que não prejudicaram a formação da ausferrita.

Tabela 2: Composição química das ligas produzidas (% massa), principais elementos.

LIGA	C	Si	Ni	Cu	Mn	Mo	Cr
I	3,293	2,729	0,224	1,021	0,284	0,206	0,106
II	3,460	2,721	0,378	1,029	0,284	0,202	0,099
III	3,264	2,649	0,754	1,027	0,283	0,198	0,102
IV	3,407	2,725	1,128	1,013	0,310	0,185	0,099
V	3,371	2,781	1,428	1,041	0,347	0,185	0,105
VI	3,174	2,619	1,962	1,011	0,274	0,197	0,098

Observou-se também que o teor de carbono ficou um pouco abaixo do desejado de 3,6%, isso tem origem devido às perdas de carbono em reações de redução de óxidos metálicos presentes no banho, perdas na incorporação ou diferenças de qualificação da matéria prima. As perdas ficaram acima dos 1,5% estimado inicialmente. O carbono equivalente encontra-se próximo a 4,2%, o que é um valor adequado para produção de ferro fundido nodular⁽⁸⁾.

Todas as ligas apresentaram boa nodularização, sendo 88,3% o grau médio de nodularização e 207 a média de nódulos/mm². Conforme se observa na figura 1, a microestrutura no estado bruto de fusão das ligas I a V é perlítica, já a liga VI apresentou também estrutura martensítica. Após o tratamento de austenitização e têmpera, todas as ligas apresentaram microestrutura martensítica.

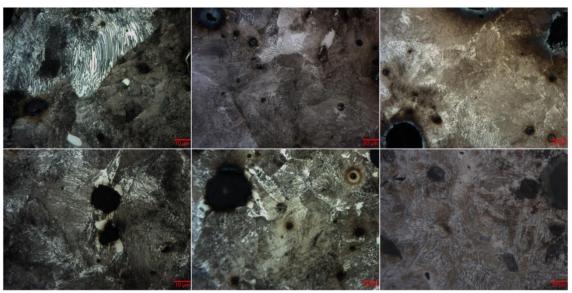


Figura 1 – Microestrutura das ligas produzidas no estado bruto de fusão. Da esquerda para direita, na linha superior ligas I, II e III e na linha inferior ligas IV, V e VI.

Simulações termodinâmicas e dureza

Conforme os resultados das simulações termodinâmicas a adição de níquel resultou na redução da solubilidade do carbono na austenita. Esse efeito do níquel foi inferido experimentalmente por Patrick⁽⁹⁾. Na Figura 2 são apresentados os valores calculados via

simulação termodinâmica das ligas experimentais e das ligas teóricas onde apenas o níquel varia.

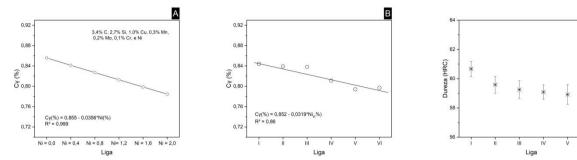


Figura 2 – Carbono em solução sólida na austenita na temperatura de 900°C e dureza da martensita. Composição química teórica (A), composição química obtida experimentalmente (B) e dureza (C).

As simulações evidenciam um comportamento linear da redução da solubilidade do carbono por conta da adição de níquel. O aumento de 1% do teor de níquel na liga resulta em uma redução de aproximadamente 4% no teor de carbono na austenita na temperatura de austenitização investigada. Conforme observado por Hutchinson⁽¹⁰⁾ a redução do teor de carbono resulta em redução da dureza da martensita obtida na têmpera. Esse comportamento foi observado nas amostras após a têmpera, como mostra a Figura 2(c). A tendência de redução da dureza da martensita com o aumento do teor de níquel nas ligas possui boa relação com os resultados de simulação termodinâmica da solubilidade do carbono na austenita.

CONCLUSÕES

Ao realizar a adição de elementos de liga no ferro nodular com objetivo de aumentar a austemperabilidade é necessário avaliar os efeitos desta adição na solubilidade do carbono na austenita e o decorrente efeito dessa alteração no balanço de fases da ausferrita e por consequência nas propriedades mecânicas do ADI.

O aumento do teor de níquel resulta na redução da solubilidade do carbono na austenita, efeito observado nas simulações termodinâmicas e nos ensaios de dureza da martensita.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

REFERÊNCIAS

- 1. Olawale JO, Oluwasegun KM. Austempered Ductile Iron (ADI): A Review. *Mater Perform Charact*. 2016;5(1):20160053. doi:10.1520/mpc20160053
- Zhang J, Zhang N, Zhang M, Lu L, Zeng D, Song Q. Microstructure and mechanical properties of austempered ductile iron with different strength grades. *Mater Lett.* 2014;119:47-50. doi:10.1016/j.matlet.2013.12.086
- 3. Putatunda SK. Development of austempered ductile cast iron (ADI) with simultaneous high

- yield strength and fracture toughness by a novel two-step austempering process. *Mater Sci Eng A*. 2001;315(1-2):70-80. doi:10.1016/S0921-5093(01)01210-2
- Alves VCC, Baracho LL de A, dos Santos CTA, et al. Correlation between Microstructure and Mechanical Properties of Austempered Ductile Irons. *Mater Sci Forum*. 2018;925:203-209. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.925.203
- 5. Bosnjak B, Radulovic B. Effect of austenitising temperature on austempering kinetics of Ni-Mo alloyed ductile iron. *Mater Technol*. 2004;38(6):307-312.
- ASTM A897/897M-16, Standard Specification for Austempered Ductile Iron Castings, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016, www.astm.org
- 7. Shelton PW, Bonner AA. The effect of copper additions to the mechanical properties of austempered ductile iron (ADI). *J Mater Process Technol*. 2006;173(3):269-274.
- 8. Walton CF. *Gray and Ductile Iron Castings Handbook: Including Data on Gray, Ductile, White, and High Alloy Irons.* Gray and Ductile Iron Founders' Society; 1971.
- 9. Saal P, Meier L, Li X, et al. In Situ Study of the Influence of Nickel on the Phase Transformation Kinetics in Austempered Ductile Iron. *Metall Mater Trans A Phys Metall Mater Sci.* 2016;47(2):661-671. doi:10.1007/s11661-015-3261-1
- 10. Hutchinson B, Hagström J, Karlsson O, et al. Microstructures and hardness of as-quenched martensites (0.1–0.5% C). *Acta Mater*. 2011;59(14):5845-5858.

DETERMINATION OF CARBON IN SOLID SOLUTION IN AUSTENITE IN EQUILIBRIUM WITH GRAPHITE IN DUCTILE IRON AT 900°C WITH DIFFERENT NICKEL CONTENT

ABSTRACT

This work evaluated the effect of nickel on the carbon solubility in the austenite phase in equilibrium with graphite in ductile iron austenitized at 900°C. It is possible to enhance the mechanical properties of ductile iron by the execution of an austempering heat treatment cycle. The first stage of this cycle involves heating the material to a desired austenitizing temperature, in which the saturation of the austenite phase by carbon occurs. The final step involves rapid cooling followed by the isothermal treatment at an intended austempering temperature, where the austenite is transformed into ausferrite. Six ductile iron samples alloyed with Ni-Cu-Mn-Mo with nickel content varying from 0,2% to 2,0% were produced. The effect of nickel on the carbon solubility in the austenite phase was evaluated through thermodynamic simulations performed with the software Factsage. Hardness measurement of the samples was the chosen method for experimental validation. According to the thermodynamic simulations, the increase of nickel content was responsible for the reduction of the carbon solubility in the austenite phase in a linear manner. The increase of nickel content was also responsible for the reduction in hardness, as observed in the experiments.

Keywords: *Austenitization, ADI, ductile iron, heat treatment.*