

# ADEQUAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA E DO TRATAMENTO TÉRMICO DE FERROS FUNDIDOS DE ALTO CROMO UTILIZANDO TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL

Eduardo Albertin<sup>1</sup>

Flavio Beneduce Neto<sup>2</sup>

Ivênio de Oliveira Teixeira<sup>3</sup>

## Resumo

O objetivo do presente trabalho é a aplicação dos recursos de termodinâmica computacional para a otimização dos tratamentos térmicos dos ferros fundidos de alto cromo. Apresentam-se as características das ligas comerciais baseadas no sistema Fe-Cr-C e as etapas de aplicação da termodinâmica computacional para auxiliar na previsão das microestruturas e propriedades que podem ser obtidas em função das composições químicas e tratamentos térmicos das ligas. São apresentados os resultados de dois casos práticos. Foi desenvolvida uma liga com 31%Cr e adição de nitrogênio, combinando resistência ao desgaste e à corrosão, graças à obtenção de uma matriz martensítica com dureza acima de 700 HV, contendo mais de 14% de cromo dissolvido. Para obter resistência ao desgaste e a impactos foi desenvolvida uma liga com 17%Cr com adição de 1,5%Mo. A análise por termodinâmica computacional permite prever a composição química da liga e o tratamento térmico necessários para atingir 0,8%Mo dissolvido na austenita antes da têmpera, o que favorece a obtenção de dureza secundária durante o tratamento de revenimento.

**Palavras-chave:** Ferro fundido alto cromo; Termodinâmica computacional.

## OPTIMIZING HEAT TREATMENT OF HIGH CHROMIUM CAST IRONS USING COMPUTATIONAL THERMODYNAMICS

### Abstract

A methodology for using computational thermodynamics to optimize heat treatments of high chromium cast irons is presented. The main characteristics of the commercial alloys based on the Fe-Cr-C system are discussed, together with the steps to be applied using computational thermodynamics to preview microstructures and properties that can be achieved, resulting from different alloy compositions and heat treatments. The results of application of the method for two practical cases are presented. A 31%Cr alloy (all percentages are by mass, unless otherwise stated), with nitrogen addition, was developed to resist to abrasion and corrosion, a result obtained thanks to a martensitic matrix with hardness over 700 HV, containing over 14% dissolved chromium. An abrasion and impact resistant alloy was developed using computational thermodynamics to establish the chemical composition and heat treatment to obtain 0.8%Mo dissolved in the austenite previously to the quenching treatment, leading to secondary hardening during tempering.

**Key words:** High chromium cast iron; Computational thermodynamics.

<sup>1</sup>Engenheiro Metalurgista, Dr., Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT-SP, Av. Prof. Almeida Prado, 532, Cep 05508-901, São Paulo, SP, Brasil. E-mail: albertin@ipt.br

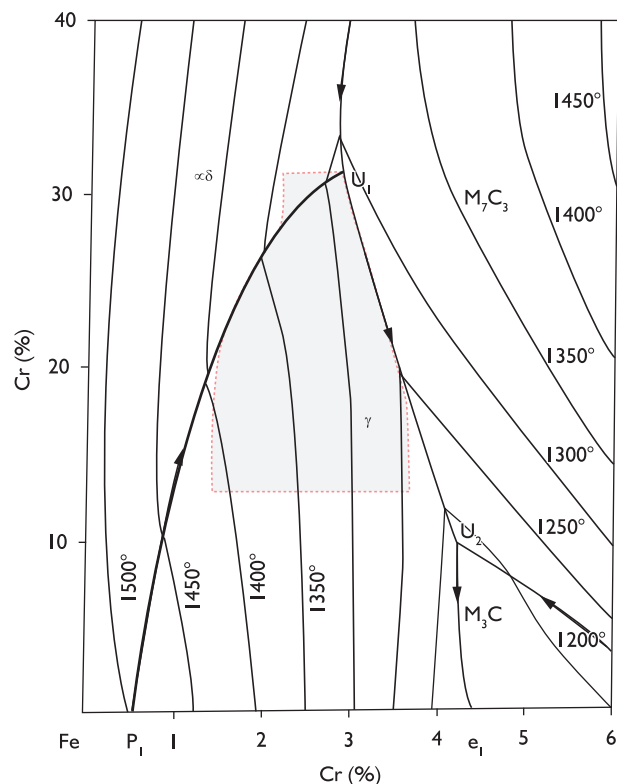
<sup>2</sup>Engenheiro Metalurgista, Dr., Centro Universitário da FEI, Av. Humberto de Alencar Castelo Branco, 3972, Cep 09850-950, São Bernardo do Campo, SP, Brasil. E-mail: beneduce@gmail.com

<sup>3</sup>Engenheiro Metalurgista, M.Sc., Centro de Tecnologia – USIMINAS, Av. Pedro Linhares Gomes, 5431, Cep 35160-900, Ipatinga, MG, Brasil. E-mail: ivenio.teixeira@usiminas.com

## I INTRODUÇÃO

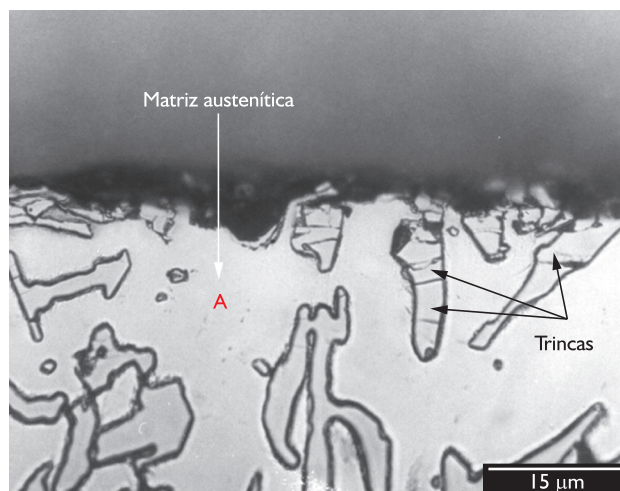
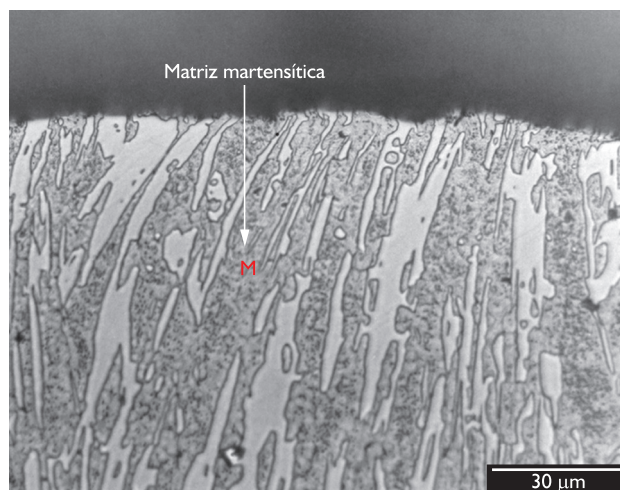
Os ferros fundidos de alto cromo são ligas resistentes ao desgaste, amplamente utilizadas em componentes nas indústrias de mineração, cimento e siderurgia. Trata-se de ligas baseadas no sistema Fe-Cr-C, com teores de cromo e de carbono nas faixas, respectivamente, entre 12% e 30% e entre 1,8% e 4% (todas as porcentagens são em massa, salvo observação em contrário). A Figura 1 mostra a superfície *liquidus* do sistema Fe-Cr-C.<sup>(1)</sup> Praticamente, todas as ligas comerciais encontram-se na região sombreada na Figura 1, que correspondente à região hipoeutética. As ligas comerciais contêm teores de até 1% de silício e manganês. Para elevação da temperabilidade, os elementos utilizados são molibdênio, níquel, cobre e manganês. De acordo com a aplicação, são especificadas diferentes porcentagens volumétricas de carbonetos, na faixa entre 10% e 40%. A resistência ao desgaste tende a aumentar com a porcentagem de carbonetos, até um limite a partir do qual predomina um comportamento frágil.<sup>(2)</sup>

A descrição da microestrutura e propriedades da matriz metálica é complexa, devido à grande diversidade de possibilidades, que incluem austenita e martensita com diversas composições químicas e propriedades,



**Figura 1.** Superfície *liquidus* do sistema Fe-Cr-C,<sup>(1)</sup> (% em massa), destacando-se a região correspondente às ligas comerciais ( $\alpha, \delta$  = ferrita;  $\gamma$  = austenita). As indicações P1 e E1, correspondem, respectivamente, aos pontos peritético e eutético do sistema Fe-C. A linha U1-U2 corresponde à calha eutética no sistema ternário, reação Líquido =  $\gamma + M_7C_3$ .

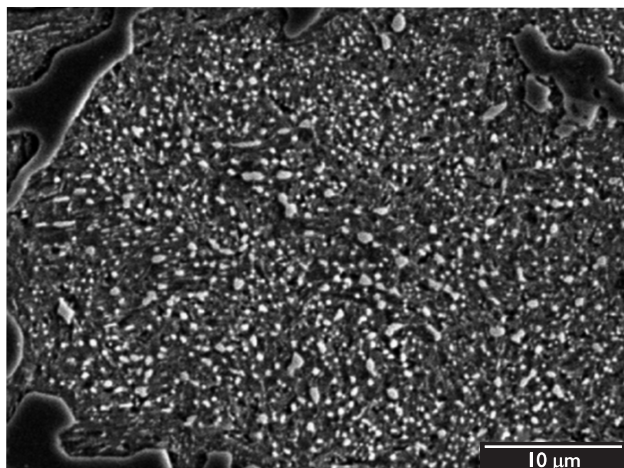
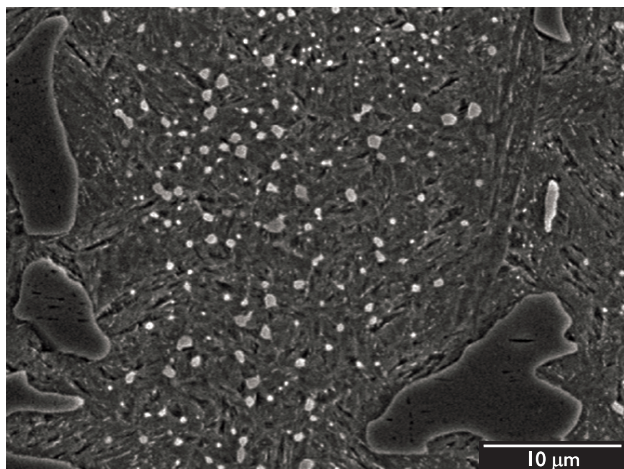
perlita e ferrita, além de misturas desses constituintes em diferentes proporções. As propriedades da matriz metálica são fundamentais para a obtenção da resistência ao desgaste dos ferros fundidos. A Figura 2 mostra o aspecto, após um ensaio de desgaste, de dois ferros fundidos, um martensítico, com dureza elevada, e outro austenítico, com dureza relativamente baixa.<sup>(2)</sup> Nota-se que, apenas no caso da matriz de baixa dureza, os carbonetos são trincados mesmo antes de aflorarem à superfície de desgaste, o que causa elevadas taxas de desgaste.



**Figura 2.** Ocorrência de trincas subsuperficiais nos carbonetos no caso de matriz austenítica, durante ensaio de desgaste em moinho de bolas.<sup>(2)</sup>

Como a microestrutura bruta de fundição em geral é constituída majoritariamente por austenita retida, na grande maioria das aplicações realiza-se tratamento térmico de desestabilização da austenita seguido de têmpera. A abordagem clássica para a desestabilização da austenita<sup>(3-7)</sup> consiste na manutenção da peça no campo austenítico, promovendo a formação de carbonetos

secundários e redução do teor de carbono na austenita. A Figura 3 ilustra esse fenômeno. No roteiro alternativo,<sup>(8,9)</sup> a austenita é desestabilizada por meio de sua transformação em mistura de ferrita mais carboneto, em tratamento subcrítico, em torno de 700°C. Após a austenitização, o material é temperado.



**Figura 3.** Aspectos típicos de carbonetos secundários observados após tratamento de desestabilização da austenita e têmpera (MEV).

O sucesso do tratamento térmico de um ferro fundido de alto cromo pode ser definido pela obtenção dos seguintes objetivos:

- martensita com alta dureza;
- baixa porcentagem de austenita retida;
- ausência de perlita.

A ausência de perlita pode ser obtida adequando composição química e severidade da têmpera.<sup>(6,10)</sup> Um único fator – a porcentagem de carbono dissolvido na austenita antes da têmpera – é o maior responsável pela dureza da martensita e pela porcentagem de austenita retida na maioria das ligas produzidas comercialmente, de maneira similar ao verificado na literatura para aços

ao carbono.<sup>(11,12)</sup> A literatura técnica apresenta cortes isotérmicos do sistema Fe-Cr-C<sup>(13-15)</sup> que permitiriam estimar os teores de carbono e cromo na matriz antes da têmpera. Entretanto, diversos trabalhos<sup>(4-6,16)</sup> são baseados em tratamentos térmicos realizados a temperaturas fixas para diferentes ligas. Seria mais apropriado adequar a temperatura de tratamento a cada composição química, o que era bastante difícil até recentemente. Isso se tornou viável com a utilização de ferramentas de termodinâmica computacional, conforme apresentado no item 2.

O objetivo do presente trabalho é apresentar uma metodologia de aplicação dos recursos de termodinâmica computacional para a otimização da composição química e dos tratamentos térmicos dos ferros fundidos de alto cromo.

## 2 MÉTODO PARA UTILIZAÇÃO DO TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL PARA OTIMIZAÇÃO DO TRATAMENTO TÉRMICO

Combinando a utilização da termodinâmica computacional com conhecimentos práticos sobre a tecnologia de produção de peças de ferros fundidos de alto cromo, foi desenvolvida uma metodologia, constituída pelos passos apresentados a seguir:

- Definição preliminar da composição química

Uma composição química preliminar é definida considerando o desempenho esperado do componente em relação não só à resistência à abrasão, mas também outras solicitações como corrosão, impacto e ciclos de temperatura, além do custo;

- Primeira simulação

É realizada uma simulação, verificando as fases formadas na solidificação e sua evolução com a temperatura;

- Cálculo da composição química da austenita

Calculam-se os teores dissolvidos na austenita dos elementos C, Cr, Si, Mn, Mo, Ni, Cu e N;

- Seleção da temperatura de tratamento

Seleciona-se a temperatura correspondente ao teor de carbono dissolvido na austenita que irá proporcionar a dureza almejada para a martensita;

- Estimativa da temperatura Ms da liga

Utiliza-se uma das equações empíricas desenvolvidas para aços, disponíveis na literatura,<sup>(17-19)</sup> como a equação de Andrews<sup>(17)</sup> (Equação I). Os autores do presente trabalho agregam a essa equação um termo para o efeito do nitrogênio, baseado em trabalho de Bell:<sup>(20)</sup>

$$M_s (^{\circ}\text{C}) = 539 - 423\%C - 12,1\%Cr - 30,4\%Mn - 17,7\%Ni - 7,5\%Mo - 260\%N \quad (1)$$

O objetivo dessa análise não é eliminar totalmente a possibilidade de formação de austenita retida na têmpera. Adota-se o valor de 140°C como a menor temperatura

$M_s$  aceitável, com base na evidência empírica de que ligas que atendem a essa restrição geralmente proporcionam durezas da ordem de 64 HRC, com microdureza da matriz acima de 700 HV.

- Revisão

Nesta etapa, a partir dos resultados preliminares, são introduzidas modificações na liga de modo a viabilizar a obtenção das características microestruturais necessárias para a aplicação. São realizados novos ciclos de cálculos até a obtenção da melhor solução.

A metodologia foi aplicada a dois casos práticos, conforme detalhado a seguir. Foram realizadas simulações utilizando o software Thermo-Calc, com a base de dados TCFE6.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Obtenção de Dureza Elevada em Ferro Fundido Resistente à Abrasão e à Corrosão

Tomou-se como ponto de partida uma liga da classe III da norma ASTM A532, que especifica teores de cromo entre 23% e 28% e teores de carbono entre 2,3% e 3%. A simulação da sequência de formação de fases de uma liga com 26%Cr e 2,6%C mostra que austenita e carbonetos do tipo  $M_7C_3$  são as únicas fases presentes desde a solidificação até cerca de 800°C. A composição química da austenita dessa liga é apresentada na Figura 4.

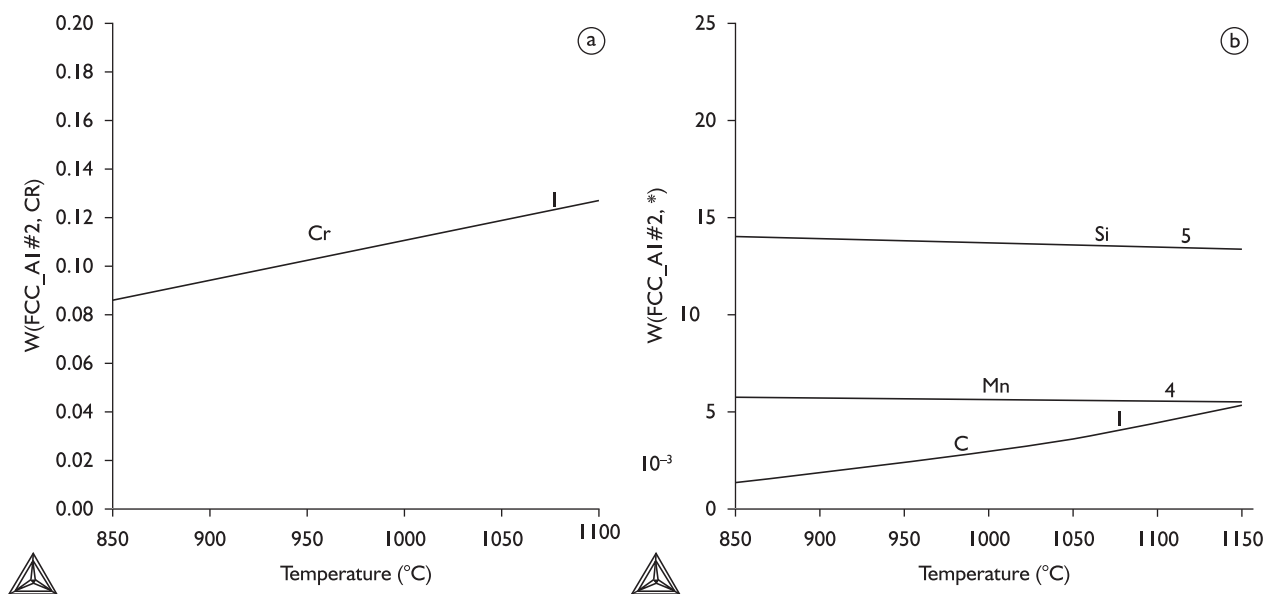
Verifica-se que, mesmo a 1.050°C, o teor de carbono na austenita chega apenas a 0,35%, sendo o teor de cromo inferior a 12%. Os resultados são insuficientes para obter dureza elevada ou resistência à corrosão, visto

que teores de cromo acima de 12% são necessários para conferir resistência à corrosão, enquanto que a microdureza com esse teor de carbono chegaria no máximo a cerca de 600 HV<sup>(1)</sup>, o que não resultaria em elevada resistência à abrasão na maioria das aplicações.

Visando garantir um elevado teor de cromo dissolvido na matriz, foi simulada uma liga 30%Cr-2,2%C. Embora esta composição de fato resulte em teores de cromo dissolvidos na matriz acima de 15%, verifica-se, conforme mostrado na Figura 5, que nas temperaturas utilizadas para a austenitização e têmpera, a microestrutura é constituída por misturas de austenita de baixo teor de carbono e cerca de 40% de ferrita, inviabilizando a obtenção de microestrutura martensítica na têmpera.

Por meio de novas simulações foi possível chegar a uma variante da composição original, atendendo aos requisitos de eliminação da fase ferrita, elevado teor de cromo na matriz, manutenção da porcentagem elevada de carbonetos eutéticos e alta dureza da martensita. A Tabela I e a Figura 6 mostram resultados obtidos nas simulações. Os efeitos mais notáveis decorreram da adição de nitrogênio. Seu forte efeito gamagênio permite a total supressão da ferrita de alta temperatura. O valor somado de carbono e nitrogênio dissolvido na austenita é de 0,56. Como o efeito endurecedor da martensita do nitrogênio é praticamente igual ao do carbono<sup>(21)</sup>, a martensita apresenta dureza na faixa de 700 HV. A temperatura  $M_s$  é estimada em 141°C, por meio da Equação I.

A análise foi validada fundindo-se amostras da liga com a composição da Tabela I e submetendo-as a têmpera a partir de 990°C. Após revenimento a 180°C, foi obtida a dureza de 63 HRC, com microdureza da matriz de 720 HV.



**Figura 4.** Liga 26%Cr-2,6%C-1%Si-0,5%Mn: a) fração mássica de cromo na austenita; b) frações mássicas de C, Mn e Si na austenita.

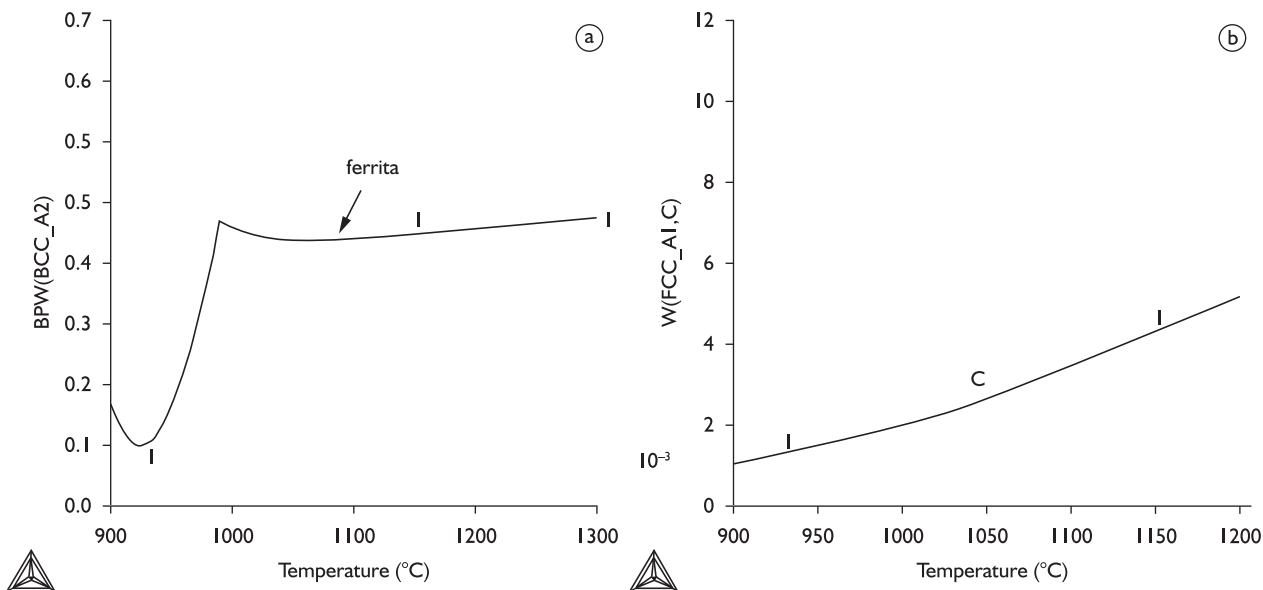


Figura 5. Liga 30%Cr-2,2%C-0,5%Mn-1%Si: a) fração mássica de ferrita na microestrutura a temperaturas elevadas; b) fração mássica de carbono na austenita.

Tabela I. Características da liga 31Cr-2,2%C-0,4%Si-0,5%Mn-0,2%N

Liga	31%Cr	2,20%C	0,4%Si	0,5%Mn	0,2%N
Constituição da liga a 990°C	72% austenita - 13% M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> - 15% M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>				
Composição da austenita a 990°C	16,9%Cr	0,26%C	0,56%Si	0,53%Mn	0,26%N

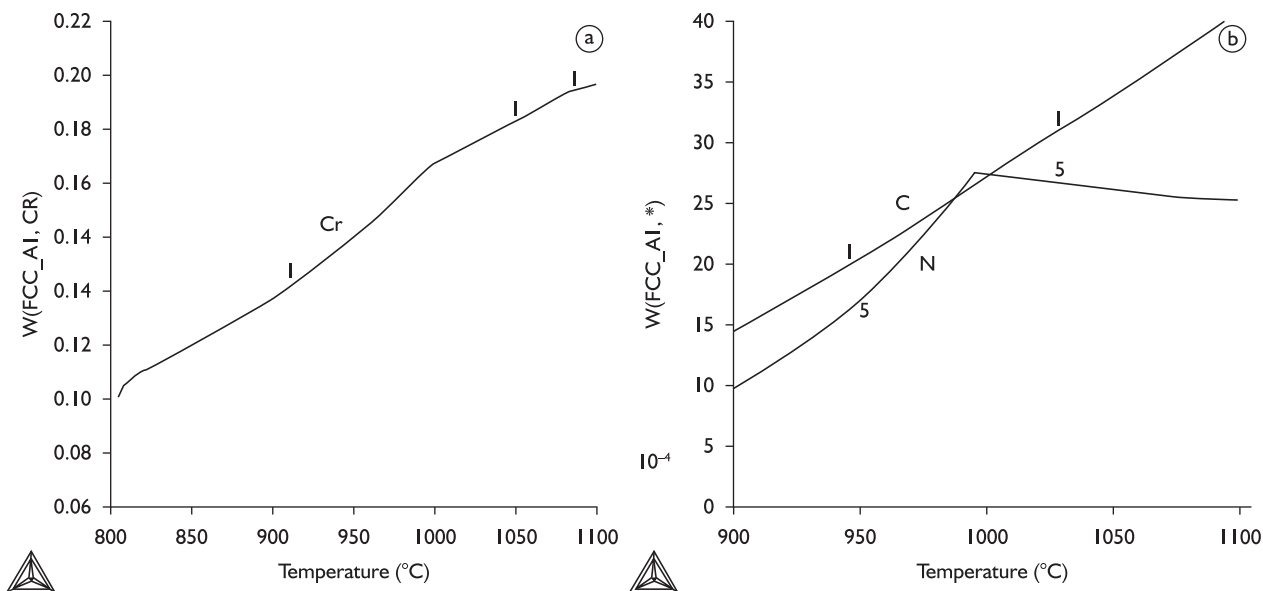


Figura 6. Liga 31%Cr-2,2%C-0,4%Si-0,5%Mn-0,2%N: a) fração mássica de cromo na austenita; b) frações mássicas de carbono e nitrogênio na austenita (%).

### 3.2 Obtenção de Dureza Elevada na Matriz de Ferro Fundido Resistente a Impactos Repetidos

Uma peça de ferro fundido de alto cromo utilizada em condições de impactos repetidos na área de carregamento de um alto forno deve apresentar resistência

a lascamento e quebras, além de resistência à abrasão. Visando aumentar a tenacidade do material, foi especificado revenimento a 500°C. Utilizando simulações por termodinâmica computacional foi estabelecida uma liga 17Cr-2,3C-1,5Mo com as características mostradas no Quadro I.

**Quadro 1.** Características da liga 17%Cr-2,3%C-1,5%Mo

Composição química da liga				
Cr	C	Mo	Si	Mn
17,0%	2,30%	1,50%	0,65%	1,0%
Temperatura de austenitização para têmpera = 1.040°C				
Composição química da austenita a 1.040°C (Thermo-Calc)				
Cr	C	Mo	Si	Mn
7,4%	0,55%	0,84%	0,80%	1,0%
Características da microestrutura de solidificação: Liga hipoeutética (35% dendritas) Carbonetos na solidificação = 16%				

As características mais relevantes da liga obtida dessa forma são:

- porcentagem de carbonetos eutéticos de 16% e porcentagem de regiões de dendritas de 35%. A porcentagem relativamente baixa de carbonetos prioriza a tenacidade do material;
- teor de molibdênio dissolvido na matriz de 0,84%. Este teor de molibdênio é suficiente

para promover um forte efeito de endurecimento secundário, durante o revenimento. Desta forma, apesar da temperatura relativamente alta do revenimento da martensita, ocorre aumento e não diminuição da dureza do material.

A dureza de amostras temperadas e revenidas a 500°C foi 62,5 HRC. A avaliação das taxas de desgaste em comparação com ligas com maiores teores de carbono e molibdênio é motivo de trabalho em andamento.

#### 4 CONCLUSÕES

A aplicação da termodinâmica computacional na definição de composições químicas e tratamentos térmicos de ferros fundidos de alto cromo mostra-se uma ferramenta eficaz para a obtenção de ligas que atendem a solicitações complexas, envolvendo a combinação da resistência ao desgaste abrasivo com a resistência à corrosão ou impactos.

#### REFERÊNCIAS

- 1 THORPE W.R.; CHICCHO, B. The Fe-rich corner of the metastable C-Cr-Fe liquidus surface. *Metallurgical Transactions A*, v. 16, n. 9, p. 1541-8, Sep. 1985. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02663011>
- 2 ALBERTIN, E.; SINATORA, A. Effect of carbide fraction and matrix microstructure on the wear of cast iron balls tested in a laboratory ball mill. *Wear*, v. 250, n. 1, p. 492-501, Oct. 2001. [http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1648\(01\)00664-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1648(01)00664-0)
- 3 MARATRAY, F.; USSEGLIO-NANOT, R. *Factors affecting the structure of chromium and chromium-molybdenum white irons*. Paris: Climax Molybdenum, 1970.
- 4 TABRETT, C.P.; SARE, I.R. The effect of heat treatment on the abrasion resistance of alloy white irons. *Wear*, v. 203, n. 1, p. 206-19, Mar. 1997. [http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1648\(96\)07390-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1648(96)07390-5)
- 5 SARE, I.R.; ARNOLD, B.K. The influence of heat treatment on the high-stress abrasion resistance and fracture toughness of alloy white irons. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 26, n. 7, p. 1785-93, July 1995. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02670766>
- 6 MARATRAY, F.; USSEGLIO-NANOT, R. *Transformation characteristics of chromium and chromium-molybdenum white irons (atlas)*. Paris: Climax Molybdenum, 1970.
- 7 SINATORA, A.; MATSUBARA, Y. Effects of de-stabilization conditions on the precipitation of secondary carbide and martensite transformation of high chromium cast iron. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 52.; CONGRESSO INTERNACIONAL DE TECNOLOGIA E DE MATERIAIS, 2., 1997, São Paulo. São Paulo: ABM, 1997.
- 8 AMORIM, P. et al. Soft annealing of high chromium white cast iron. *Materials Science Forum*, v. 455-456, p. 290-4, May 2004. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.455-456.290>
- 9 PATTYN, R.L. Tratamento térmico de ferros brancos de alto cromo. *Fundição e Serviços*, v. 6, n. 38, p. 47-57, fev. 1996.
- 10 CIAS, W. W. Austenite transformation kinetics and hardenability of heat-treated 17.5%Cr white cast irons. *AFS Transactions*, v. 82, p. 317-28, 1974.
- 11 WINCHELL, P.G.; COHEN, M. The effect of carbon on the hardness of martensite and austenite. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, v. 224, p. 639, 1962 apud BHADESHIA, H. et al. *Steels microstructure and properties*. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2006.
- 12 BELL, T. Martensitic and massive transformations in ferrous alloys. In: PETTY, E. R. (ed.). *Martensite: fundamentals and technology*. London: Longmans, 1970 (apud BHADESHIA, H. et al. *Steels microstructure and properties*. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2006.
- 13 BENZ, R.; ELLIOT, J. F.; CHIPMAN, J. Thermodynamics of the Carbides in the system Fe-Cr-C. *Metallurgical and Materials Transactions B*, v. 5, n. 10, p. 2235-10, Oct. 1974.

- 14 JACKSON, R. S. The Austenite liquidus surface and constitutional diagram for the Fe-Cr-C metastable system. *Journal Iron And Steel Institute*, v. 208, p. 163-7, 1970.
- 15 BUNGARDT, K.; KUNZE, E.; HORN, E. Untersuchungen über den Aufbau des Systems Eisen-Chrom-Kohlenstoff. *Archif für das Eisenhüttenwesen*, v. 29, p. 193-203, 1958.
- 16 INTHIDECH, S. et al. Behavior of hardness and retained austenite in heat treatment of high chromium cast iron for abrasive wear resistance. *Transactions American Foundry Society*, v. 112, p. 899-910, 2004.
- 17 ANDREWS, K.W. Empirical formulae for the calculation of some transformations temperatures. *Journal Iron and Steel Institute*, v. 203, p. 721-27, 1965.
- 18 CAPDEVILLA, C.; CABALLERO, F. G.; GARCIA DE ANDRÉS, C. Determination of Ms temperatures in steels: a Bayesian neural network model. *Journal Iron and Steel Institute of Japan International*, v. 42, n. 8, p. 894-902, Aug. 2002. <http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.42.894>
- 19 ISHIDA, K. Calculation of the effect of alloying elements on the Ms temperature in steels. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 220, n. 1, p. 126-31, Apr. 1995. [http://dx.doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)06002-9](http://dx.doi.org/10.1016/0925-8388(94)06002-9)
- 20 BELL, T. Martensite transformation start temperature in iron-nitrogen alloys. *Journal Iron and Steel Institute*, v. 206, n. 10 p. 1017-21, Oct. 1968.
- 21 MITTEMEIJER, E. J. et al Tempering of iron-nitrogen martensite. *Zeitschrift für Metalkunde*, v. 74, n. 7, p. 473-483, 1983.

Recebido em: 14/02/2011

Aceito em: 01/08/2011