

Efeito do antimônio na microestrutura e propriedades mecânicas do ferro fundido nodular

Adriano Luis Koerich

adriano_koerich@hotmail.com
Instituto Superior Tupy - IST
Soceisc

Juliano Manoel Mendes

Juliano.mendes@ppefios.com.br
Instituto Superior Tupy - IST
Soceisc

Guido Warmling

guido@sociesc.org.br
Instituto Superior Tupy - IST
Soceisc

Kassim S. Al-Rubaie

kassim.alrubaie@soceisc.org.br
Instituto Superior Tupy - IST
Soceisc

Resumo

Os ferros fundidos nodulares têm recebido, continuamente, importantes desenvolvimentos, tanto em processos de fabricação como em materiais. Estes desenvolvimentos são resultantes de necessidades nas áreas de aplicação ou ainda de redução de custos, de um material de longa tradição de uso na indústria automobilística. O objetivo de estudar a aplicabilidade do antimônio nos ferros fundidos se deve ao alto poder de perlitização deste material, demandando baixa quantidade na carga, consequentemente reduzindo custos se comparado ao cobre e estanho atualmente utilizado. Além de que, há poucas informações sobre as adições ideais deste elemento e seus efeitos. Estudos observaram o efeito da adição de antimônio variando entre 0,002 a 0,01% e 0,12 a 0,93%. Verificaram-se as propriedades mecânicas e efeitos deletérios na grafita esferoidal. Neste trabalho serão apresentados resultados referentes à adição de 0,02; 0,04; 0,06% e 0,12% de antimônio (Sb) em um ferro fundido nodular ferrítico hipereutético com carbono de 3,40% a 3,70% e silício de 2,40% a 2,60%. Os resultados mostraram que, dependendo das propriedades desejadas, há viabilidades técnica e econômica na aplicação e substituição do cobre e estanho pelo uso do antimônio, onde seu efeito é de 2 a 4 vezes superior ao efeito do estanho e seu custo é cerca de 50% menor. As crescentes adições do antimônio em um ferro fundido nodular ferrítico resultaram no aumento da resistência mecânica e diminuição da tenacidade.

Palavras-chave: Ferro fundido nodular. Antimônio. Microestrutura. Propriedades mecânicas.

Abstract

Nodular cast irons have continuously received important developments in both manufacturing processes and materials. The developments of these materials, with long traditions of use in the automotive industry, are due to their needs or to reduce costs. The objective of studying the applicability of antimony in the nodular cast iron is due to its higher effect in perlitizing the matrix requiring only low amounts, therefore reducing costs when compared to the copper and tin that are currently in use. Besides, there is little information about the ideal additions of this element and its effects. Studies were done to show the effect of the antimony addition ranging from 0.002 to 0.01% and 0.12 to 0.93%. The mechanical properties and harmful effects in spheroidal graphite were presented. In this work, the addition of 0.02, 0.04, 0.06% and 0.12% antimony (Sb) in a hypereutectic ferritic nodular cast iron with carbon from 3.40% to 3.70% and silicon from 2.30% to 2.60% are investigated. The results showed that, depending on the desired properties, there are technical and economic feasibility in the implementation and replacement of copper and tin for the use of antimony, where its effect is 2 to 4 times greater than the effect of tin and its cost is about 50% smaller. Increasing additions of antimony in a ferritic nodular cast iron resulted in increased strength and decreased toughness.

Keywords: Nodular cast iron. Antimony. Microstructure. Mechanical properties.

1 Introdução

O ferro fundido é considerado uma liga economicamente viável para utilização no ambiente de fundição para fabricação de produtos que exigem um grau elevado de resistência, com equilíbrio de propriedades mecânicas e físicas. Algumas classes de ferros fundidos são direcionadas para aplicações específicas, pelo fato de apresentarem particularidades estruturais que propiciam uma alta eficiência.

Uma das classes com propriedades específicas é a classe de ferro fundido nodular ferrítica. Esta classe é caracterizada por alto percentual de alongamento, porém com baixa resistência mecânica, o que restringe sua aplicação.

Algumas classes de ferro fundido recebem pequenas porcentagens de elementos de liga a fim de se aumentar determinada propriedade pertinente à aplicação a qual este material será submetido. Dentre os vários elementos de liga estudados e aplicados na indústria de fundição, encontram-se os elementos de liga conhecidos como perlitizantes, que promovem a modificação da estrutura da matriz do ferro fundido, formando um agregado eutetóide de duas fases, conhecido como perlita. A principal função dos elementos perlitizantes é evitar a difusão do carbono da austenita para a grafita criando um efeito de barreira em volta da grafita evitando assim que o carbono contido na matriz combine com o da grafita.

Os elementos perlitizantes mais conhecidos da indústria de fundição são o cobre e o estanho, onde o estanho leva vantagem na utilização devido ao melhor custo-benefício (PIESKE *et al*, 1985). Esses elementos são mundialmente conhecidos, assim como seus efeitos benéficos e deletérios nos ferros fundidos industriais. Porém, há o elemento antimônio, com poder de perlitização de 2 a 4 vezes maior que o do estanho (MODERN CASTING, 2000). Sua utilização como elemento perlitizante é pequena nas indústrias de fundição e há poucos estudos relacionados à influência deste elemento sobre os ferros fundidos. Outra vantagem da utilização deste elemento é seu custo, cerca de 50% menor que o custo do estanho.

O antimônio é particularmente efetivo em seções onde grafitas do tipo B, D ou E são inevitáveis para ferros fundidos cinzentos. Além do efeito perlitizante, é usado na prevenção da decomposição perlita em altas temperaturas.

Não se trabalha com teores acima de 0,16%, onde teores efetivos finais ficam na faixa de 0,02 a 0,06% .

O antimônio quando presente em concentrações superiores a 50 a 100 ppm (0,005 a 0,010% Sb) causaria degenerescência da grafita esferoidal (FOUNDRYMEN'S GUIDE TO DUCTILE IRON MICROSTRUCTURE, 1984).

Concentrações superiores a 0,010% de Sb mantém os nódulos com as mesmas características do material sem a presença deste elemento, o que confirma que os teores que causam degeneração da grafita são mais elevados.

Pesquisadores estudaram também a influência de adições de antimônio de 40 a 160 ppm, em ferro fundido nodular hipoeutético. Para adições de 40 a 80 ppm de Sb, esses autores obtiveram, em geral, mais de 80% de grafita esferoidal na microestrutura. Para 100 ppm de Sb a menor incidência de grafita nodular foi de 70%, enquanto para 160 ppm de Sb resultaram de 55 a 85% desse tipo de grafita na estrutura correspondente às diferentes posições examinadas nos corpos-de-prova. (PAN *et al*, 1996).

Quanto a influência sobre as propriedades mecânicas, mostra-se que há algumas contradições quanto a aumento de dureza, decréscimo da resistência à tração e cisalhamento. Na prática, observa-se que ocorre um ganho em ambas as propriedades mecânicas. (BATES *et al*, 1966)

A fim de verificar as dificuldades no controle da composição química, redução de propriedades físicas e mecânicas, a degeneração da grafita esferoidal, bem como avaliar o comportamento e eficiência deste elemento de liga sobre a microestrutura e propriedades mecânicas do ferro fundido, desenvolveu-se este projeto de pesquisa.

Para avaliar de uma forma mais aprofundada a atuação deste elemento de liga, optou-se pela realização do teste em uma liga base, que sem as adições de antimônio, apresenta a matriz predominantemente ferrítica, obedecendo à classe de material ABNT 42012 (Norma ABNT NBR 6916, 1981).

O objetivo é avaliar a estabilidade de composição química através de análise química, a fim de confrontar a composição planejada com a composição obtida após adição do antimônio, avaliar seu comportamento durante as fases de solidificação e reação eutetóide, verificando sua influência sobre a matriz e sobre a grafita em diversos teores de adição, avaliando também as propriedades mecânicas obtidas nos diversos percentuais estudados, buscando identificar teores eficientes e teores que possam gerar algum dano estrutural quando adicionados ao ferro fundido.

2 Metodologia

2.1 Fusão e Vazamento

A liga base foi obtida em forno a indução sem núcleo magnético com capacidade para 350 Kg de metal. Definiu-se como bloco de prova padrão para essa liga, o bloco “Y” vazado em molde de areia ligada quimicamente, conforme norma ABNT NBR 6916 (Norma ABNT NBR 6916, 1981).

Após a obtenção do metal líquido, o mesmo foi transferido para panela de nodularização do tipo “sandwich” e realizado o tratamento com a liga de FeSiMg. O elemento perlitizante com 99,6% de antimônio e granulometria de 0,35

a 2,5 mm, foi adicionado na transferência da panela de nodularização para panela de vazamento. Os corpos de prova foram vazados na temperatura entre 1380 a 1395°C, a fim de evitar o *fading* do inoculante e principalmente da liga nodularizante. Os corpos de prova foram vazados até 90 segundo após o metal ter sido tratado.

Com o objetivo de obter amostras para realização de ensaios que pudessem fornecer dados para identificação de material e observação do mecanismo da influência do antimônio sobre a estrutura do metal em estudo, optou-se pela elaboração de uma liga de ferro fundido nodular ferrítica da classe ABNT 42012, cuja composição química obtida está descrita na Tabela 1 (Norma ABNT NBR 6916, 1981).

Tabela 1: Composição química. (% em peso)

<i>CP</i>	<i>C</i>	<i>Si</i>	<i>Mn</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Mg</i>	<i>Cu</i>	<i>Sn</i>	<i>Sb</i>	<i>Ceq</i>
0	3,680	2,490	0,242	0,057	0,028	0,049	0,034	0,019	0,000	4,529
1	3,630	2,500	0,245	0,056	0,026	0,047	0,026	0,020	0,024	4,482
2	3,600	2,540	0,246	0,058	0,025	0,047	0,027	0,023	0,049	4,466
3	3,640	2,530	0,244	0,057	0,023	0,041	0,027	0,021	0,069	4,502
4	3,610	2,510	0,245	0,058	0,025	0,045	0,027	0,022	0,120	4,466

Um dos objetivos do trabalho foi o de verificar o comportamento do antimônio na adição, pois literaturas citam a dificuldade de controle deste elemento. Na Tabela 2 verifica-se o comparativo entre a composição química planejada e obtida.

Tabela 2: Comparativo de composição química, planejado versus obtido. (% em peso)

<i>Amostra</i>	<i>Sb - Objetivo</i>	<i>Sb - Atingido</i>
0	0,000	0,000
1	0,020	0,024
2	0,040	0,049
3	0,060	0,069
4	0,100	0,120

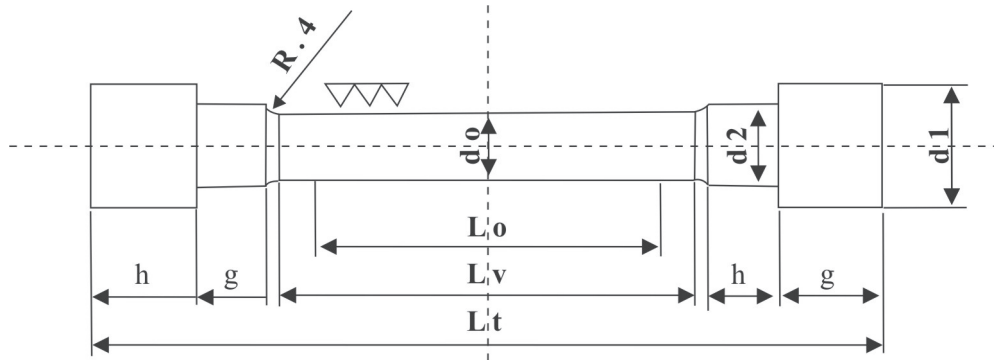
2.2 Metalografia

A metalografia quantitativa realizada através de microscópio ótico acoplado ao analisador de imagens foi utilizada para avaliar as porcentagens de ferrita e perlita, o grau de nodularização, o número de nódulos, a forma e o tamanho dos nódulos. O analisador utilizado foi o *Image Pro-Plus*. Para cada percentual estudado foi feito 6 imagens aleatoriamente escolhidas para a quantificação. A análise do número, quantidade e tamanho de nódulos foi feita sem ataque com aumento de 100x. Enquanto a análise de porcentagem da matriz metálica foi feita com ataque (nital 3 %) e aumento de 100x.

2.3 Ensaios Mecânicos

O ensaio de dureza Brinell foi realizado no equipamento Durômetro *EMCOtest Automatic*, utilizando esfera de 5 mm de tungstênio com carga de 750 kgf. A amostra de cada liga utilizada para realização do ensaio foi retirada na parte superior do corpo de prova utilizado para ensaio de tração, a cerca de 5 mm da superfície. Foram ensaiados 30 pontos onde para cada condição foi utilizada a média de seis pontos.

O ensaio de tração consiste em submeter o material a um esforço que tende a alongá-lo até a ruptura. Dos blocos de prova, foi usinado um corpo de prova de cada bloco, onde se ensaiaram 3 corpos de prova para cada percentual de liga em teste seguindo a norma NBR 6916 (Norma ABNT NBR 6916, 1981).



Diâmetro de Ensaio (d_0)	Diâmetro do Ressalto (d_2)	Diâmetro da cabeça (d_1)	Altura da cabeça (h)	Compr. Ressalto (g)	Compr. Útil (L_0)	Compr. Ensaio (L_v)	Compr. Total (L_t)
14	17	25	19	14	70	84	160

Figura 1: Dimensões utilizadas para o corpo de prova padrão para ensaio de tração.

Fonte: NBR 6916 (1981).

O ensaio de resistência ao impacto Charpy consiste em submeter um corpo de prova a uma força brusca e repentina, que deve rompê-lo. Para cada percentual de antimônio foram retirados três blocos de prova. Destes, foi selecionado um bloco de onde foram extraídos quatro corpos de prova padrão tipo Charpy. O bloco de prova foi fresado até se obter um corpo de prova e feito entalhe, a ser utilizado no ensaio de resistência ao impacto. A Figura 2 mostra o corpo de prova segundo a norma ASTM E-23 (Norma ASTM E23, 2004)

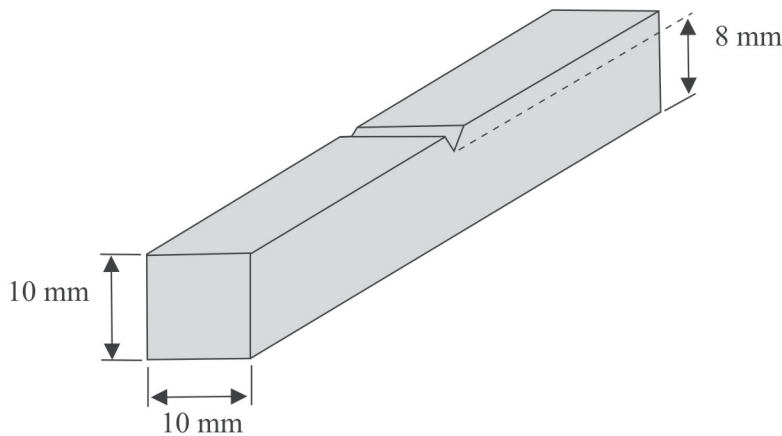


Figura 2: Dimensões utilizadas para o corpo de prova padrão Charpy.

Fonte: CALLISTER (2002)

3 Resultados e discussão

3.1 Microestrutura

As figuras mostram as características da matriz dos corpos de prova para cada amostra produzida com diferentes percentuais de antimônio. Também se evidenciam a disposição e qualidade das grafitas distribuídas na matriz, evidenciando situações de degeneração de nódulos de grafita.

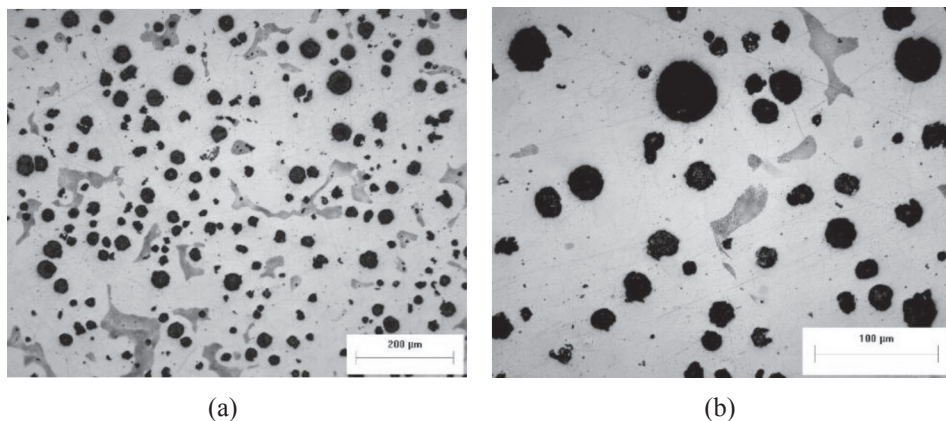


Figura 3: Micrografia do ferro fundido base sem adição de antimônio, ataque Nital 3%.
Aumento de (a) 200x - (b) 500x

Na Figura 3 fica evidenciado a predominância da fase ferrita na matriz do ferro fundido nodular analisado. Foi selecionado exatamente um ferro fundido com estas características para que quando adicionar o elemento perlitizante antimônio, fique evidente a atuação do mesmo.

O que se nota na figura 4 é que adicionando apenas 0,024% de antimônio a perlita já se torna predominante na matriz com 81% enquanto no metal base esse percentual é de apenas 17%, Tabela 3. A partir deste ponto as adições de antimônio, 0,049% mostrado na figura 5, e 0,069% mostrado na Figura 6 tiveram características metalográficas muito semelhantes, com 97% de perlita nas duas condições, Tabela 3.

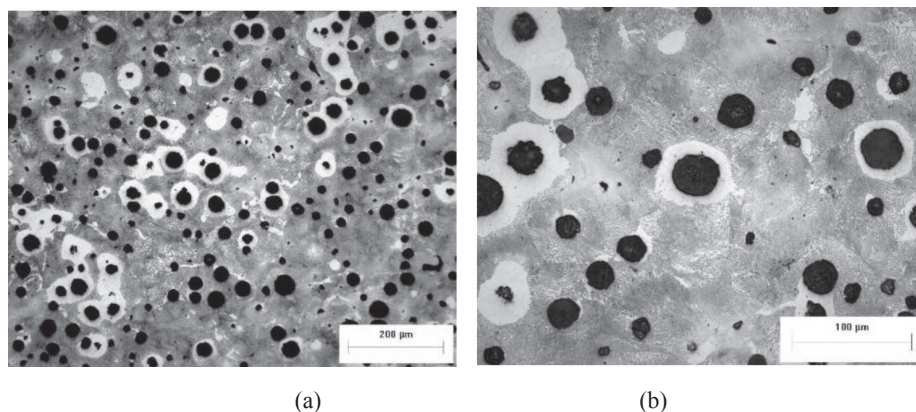


Figura 4: Micrografia da amostra com 0,024% de antimônio, ataque Nital 3%.
Aumento de (a) 200x - (b) 500x

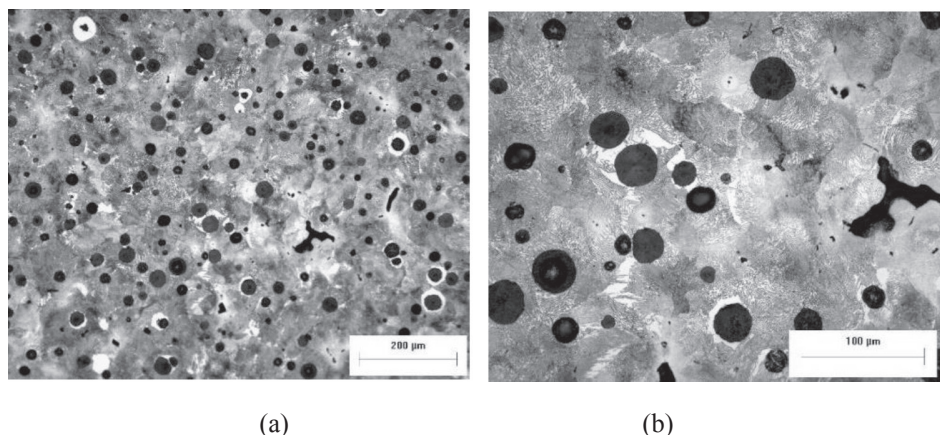


Figura 5: Micrografia da amostra com 0,049% de antimônio, ataque Nital 3%.
Aumento de (a) 200x - (b) 500x

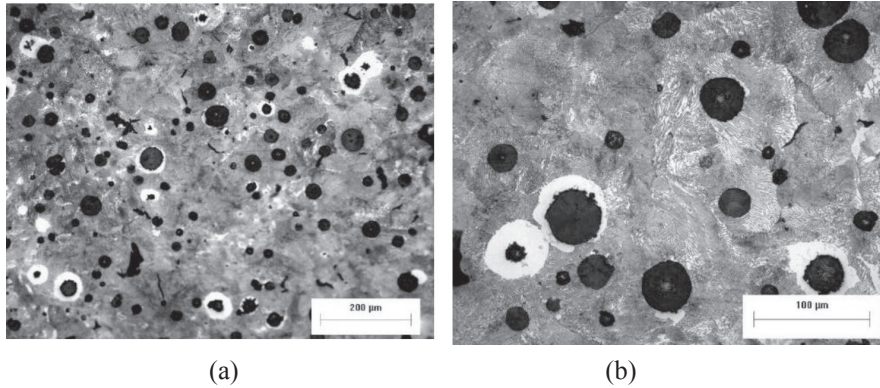


Figura 6: Micrografia da amostra com 0,069% de antimônio, ataque Nital 3%.
Aumento de (a) 200x - (b) 500x

Os teores mais elevados, correspondentes a adições de 250 a 500 ppm de Sb, causam a formação de uma grafita do tipo estrela (BATES *et al*, 1966). Neste experimento, observa-se a presença de grafita degenerada em teores de 690 ppm de antimônio. Segundo Santos (1981) o antimônio quando presente em concentrações superiores a 50 a 100 ppm (0,005 a 0,010% Sb) causa degenerescência da grafita esférica, porém, os presentes resultados mostram-se diferentes, adições de 0,02 a 0,069% mostram resultados positivos quanto a qualidade da grafita esférica e somente após a adição de 0,069% observou-se a evidência de grafita degenerada conforme mostrado na Figura 7.

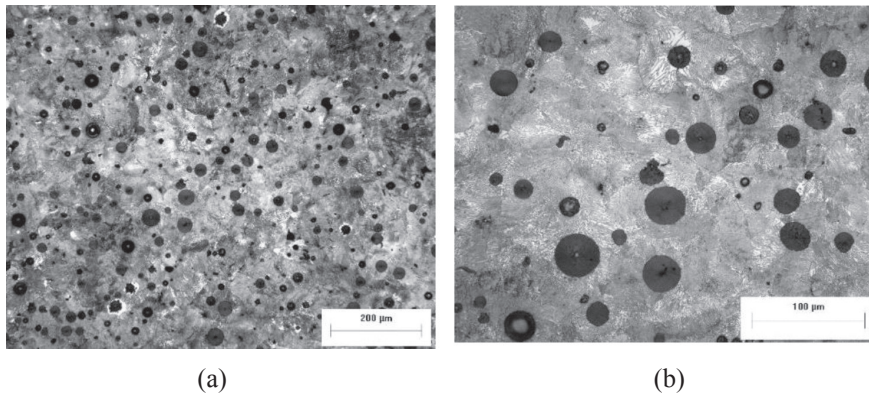


Figura 7: Micrografia da amostra com 0,069% de antimônio, ataque Nital 3%
Aumento de (a) 200x - (b) 1000x

É apresentado na Figura 8 a amostra com 0,12% de antimônio, onde se nota 99% de perlita na matriz e um bom grau de nodularização, já na Figura 9 fica evidente a degeneração dos nódulos prejudicando significativamente as propriedades mecânicas do material devido ao efeito de entalhe das grafitas degeneradas ou mal formadas e até um possível segregado do material antimônio.

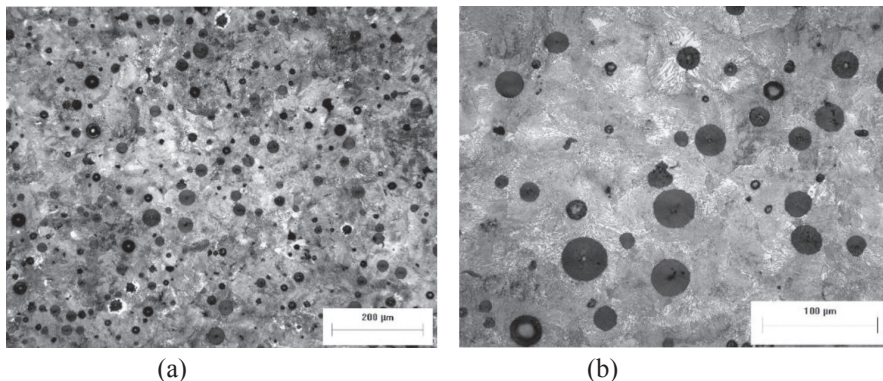


Figura 8: Micrografia da amostra com 0,12% de antimônio, ataque Nital 3%
Aumento de (a) 200x - (b) 500x

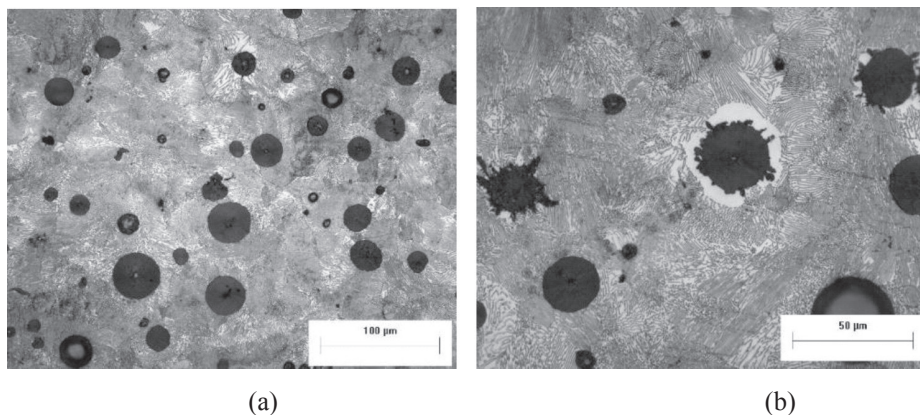


Figura 9.: Micrografia da amostra com 0,12% de antimônio, ataque Nital 3%
Aumento de (a) 1000x - (b) 1000x

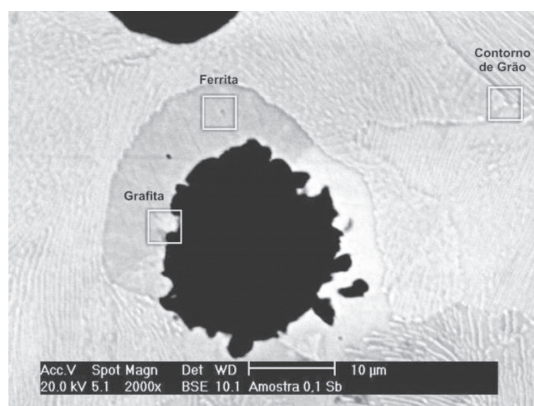


Figura 10: Micrografia e microanálise química via EDS da amostra com 0,12% de antimônio.
Ataque Nital 3% - Aumento de 2000x

Na Figura 10 é apresentado a utilização do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e Micro Análise Química (EDS) com o objetivo de detectar a presença de concentrações de antimônio nos pontos mostrados na Figura 10, contornos de célula eutética e em regiões junto à grafitas boas e degeneradas e na ferrita a fim de se evidenciar a influência do antimônio como causa principal de alterações na grafita.

Após análise da microestrutura do material, em diversas regiões da amostra, não se detectou a presença de concentrações de antimônio. Apesar de todas as características microestruturais apontarem para indícios de concentrações de antimônio em contornos de grafitas degeneradas, sendo esta concentração de antimônio responsável pela degeneração destas grafitas, através de um mecanismo de barreira de difusão de carbono semelhante ao ocorrido por concentrações excessivas de estanho, utilizando o equipamento MEV, através do ensaio de EDS não ficaram evidenciadas estas concentrações.

3.2 Análise Quantitativa

É apresentada na Tabela 3, uma queda significativa no número de nódulos presentes na matriz, sendo o material proveniente da mesma corrida, e com um curto espaço de tempo entre nodularização e vazamento dos corpos de prova, fica descartado a hipótese de *fading* do nodularizante.

Observa-se que o grau de nodularização não sofreu grandes modificações que pudessem prejudicar as propriedades intrínsecas deste ferro fundido.

Conforme esperado, o percentual de perlita na matriz cresceu de forma acentuada e este comportamento evidenciou o efeito do elemento antimônio sobre a matriz de um ferro fundido nodular e evidencia também que seu comportamento gera controvérsias com relação ao seu efeito nocivo sobre os nódulos, visto que teores muito maiores foram adicionados no ferro fundido sem que houvesse degeneração acentuada de nódulos de grafita ou do grau de nodularização.

Tabela 3: Resultados obtidos na Análise Quantitativa.

% Sb	Nº Nodulos/mm ²	Grau de Nodularização	% Perlita	% Ferrita
0,000	206	89	17	83
0,024	207	96	81	19
0,049	172	94	97	3
0,069	143	86	97	3
0,120	148	94	99	1

3.3 Propriedades Mecânicas

A Figura 11 mostra um aumento na dureza do material à medida que o percentual de antimônio foi aumentado na composição da liga. Este ganho está justamente relacionado ao efeito de perlitação induzida pela adição de antimônio. A partir dos teores dos corpos de prova da amostra 2 (0,049% Sb), a matriz apresenta apenas poucos pontos residuais de ferrita, o que evidencia uma estrutura perlítica quase que em sua totalidade, tendendo a um aumento brusco a dureza do material.

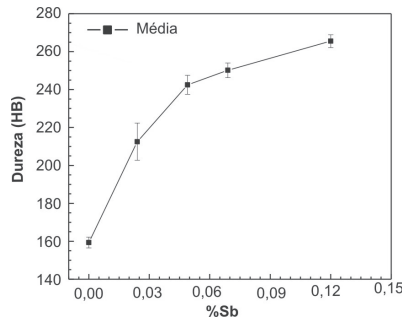


Figura 11. Efeito do antimônio na dureza do ferro fundido nodular.

São apresentados na Figura 12 os resultados referentes ao ensaio de resistência à tração, onde nota-se uma elevação constante da resistência do material até a amostra 3 (0,069% de Sb), onde a matriz encontra-se totalmente perlítica, o que causa um aumento considerável na resistência à tração no material.

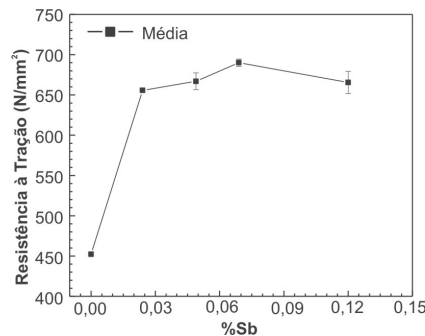


Figura 12: Efeito do antimônio na resistência à tração do ferro fundido nodular.

Acima deste percentual de 0,069%, ocorre uma pequena queda na resistência à tração isso pode ser atribuído ao efeito de concentração de tensão gerado pelas grafitas degeneradas.

A resistência ao impacto tende a cair drasticamente a medida que se adiciona antimônio ao material, conforme se observa na Figura 13. A fragilização é imediata. Essa redução de resistência ao impacto está associado à redução de fase ferrita que tende a absorver melhor o impacto, aumentando esta propriedade. Já com o aumento da perlita, ocorrendo a medida que se aumenta o percentual de antimônio na matriz, o material tende a ficar com uma estrutura mais compacta, com maior dureza e maior resistência a tração, porém com menor resistência ao impacto.

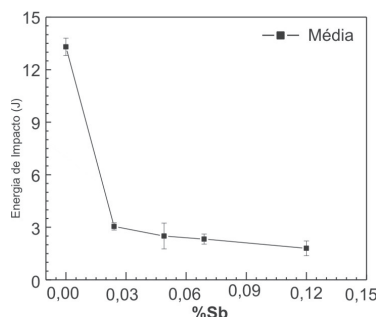


Figura 13: Efeito do antimônio na resistência ao impacto do ferro fundido nodular.

4 Conclusão

Verificou-se na que os valores planejados e obtidos da adição de antimônio, onde se obteve % em peso muito próximos dos desejados. Levando em consideração que foram adicionados de 4 a 20 gramas de antimônio no ferro fundido líquido, conclui-se que há controle sobre a adição do material e um excelente rendimento de incorporação.

Neste estudo pode-se observar que o efeito do antimônio é de 2 a 4 vezes superior ao efeito do estanho e seu custo é cerca de 50% menor, viabilizando economicamente a aplicação deste material. Viabilizando tecnicamente a aplicação do material, foi realizado o ensaio de dureza Brinell, onde o efeito do antimônio resultou no crescente aumento da dureza de 160 HB no metal base até 265 HB com 0,12% de antimônio.

No ensaio de resistência a tração o metal base apresentou 450 N/mm² de resistência onde logo na primeira adição de antimônio este valor cresceu para aproximadamente 650 N/mm². Nas adições de 0,049% e 0,069% observa-se um crescente aumento na resistência chegando a níveis de 700 N/mm². Na adição subsequente, de 0,12% observa-se uma queda na resistência que pode estar relacionada a degeneração da grafita esferoidal formando pontos de tensão favorecendo a propagação de trincas.

A absorção de energia no ensaio resistência ao impacto caiu drasticamente da ordem de 14 J para aproximadamente 2 J. A diminuição da resistência desta propriedade esta diretamente relacionada à redução de ferrita e ao aumento de perlita na matriz, onde esta ultima com dureza mais elevada não absorve a energia quanto a fase ferrita, devido a formação de lamelas de cementita que é uma fase frágil.

O mecanismo de degeneração da grafita pela ação do antimônio se assemelha ao do elemento estanho, onde concentrações maiores de estanho formam barreiras de difusão, porém com certa permeabilidade que permite a ancoragem de carbono em alguns pontos no contorno da grafita, caracterizando uma grafita tipo estrela. Esta permeabilidade pode estar relacionada justamente à concentração de antimônio no contorno desta grafita, assim como nos casos onde ocorreram degenerações mais intensas que pode estar associado à concentração deste elemento durante a nucleação e crescimento desta grafita.

Referências

- AMERICAN FOUNDRYMEN'S SOCIETY. *Foundrymen's guide to ductile iron microstructure*. Des Plaines, IL, 1984.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. *ASTM E23*: Standard test methods for notched bar impact testing of metallic materials. Warrendale, 2004.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 6916*: ferro fundido nodular ou ferro fundido com grafita esferoidal. Rio de Janeiro, 1981.
- BATES, C. E.; WALLACE, J. L. Trace elements in gray iron. *AFS Transactions*, v. 74, p. 815-838, 1966.
- CALLISTER, W. D. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. 5. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2002.
- PAN, E. N.; CHENG, C. Y. Effects of Bi and Sb on graphite structure of heavy section ductile cast iron. *AFS Transactions*, Taipei, v. 104, p. 845-858, 1996.
- PIESKE, Adolar et al. *Ferros fundidos cinzentos de alta qualidade*. 4. ed. Joinville: Sociedade Educacional de Santa Catarina, 1985.
- SANTOS, A. B. de SOUZA; COSTA, P. H. C.; TAVARES, M. T. Efeitos do antimônio em ferros fundidos nodulares. *Metalurgia ABM*, São Paulo, v. 37. n. 1623, p. 391-396, 1981.
- STABILIZING pearlite in gray cast iron. *Modern Casting*, Nov. 2000. ISSN 0026-7562.