

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa De Pós-Graduação Em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Dissertação de Mestrado

Efeito da microadição de titânio e nitrogênio sobre a microestrutura, comportamento mecânico e resistência ao desgaste de aços Hadfield

Aluno: Pablo Enrique Guzman Fernandes

Orientador: Leandro de Arruda Santos

Fevereiro/2019

Pablo Enrique Guzman Fernandes

Efeito da microadição de titânio e nitrogênio sobre a
microestrutura, comportamento mecânico e
resistência ao desgaste de aços Hadfield

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola
de Engenharia da Universidade Federal de
Minas Gerais, para obtenção de grau de
mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais
e de Minas.

Área de Concentração: Metalurgia Física

Orientador: Leandro de Arruda Santos

Escola de Engenharia
Universidade Federal de Minas Gerais
Belo Horizonte

2019

F363e

Fernandes, Pablo Enrique Guzman.

Efeito da microadição de titânio e nitrogênio sobre a microestrutura, comportamento mecânico e resistência ao desgaste de aços Hadfield [manuscrito] / Pablo Enrique Guzman Fernandes. - 2019.

xiv, 64 f., enc.: il.

Orientador: Leandro de Arruda Santos.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Apêndices: f.54-64.

Bibliografia: f. 49-53.

1. Engenharia Metalúrgica - Teses. 2. Metais - Propriedades mecânicas - Teses. 3. Abrasão Química - Teses. I. Santos, Leandro de Arruda. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 620(043)

Dedico este trabalho à Cecília, Lara e a todos que me apoiaram nesta jornada.

Agradecimentos

Primeiramente gostaria de agradecer ao professor Leandro de Arruda Santos pela paciência, confiança e orientações realizados ao longo deste trabalho.

Ao professor Dagoberto Brandão e integrantes do Laboratório de Metalografia e Tratamentos Térmicos pelo suporte para realização deste trabalho.

Aos professores Vicente Buono e Dalila Sicupira pelas contribuições;

À colega Suzanny Cristina Soares Martins pelo apoio na realização dos ensaios de tração e à Patrícia Mara Trigueiro de Azevedo pelas análises no MEV.

À Isoaço Industria e Comércio Ltda e todos seus colaboradores pelo fornecimento das amostras e apoio durante durante todo este período.

À toda equipe do PPGEM, especialmente à Maria Aparecida Pacheco e Nelson Antônio de Azevedo e todos que contribuíram direta ou indiretamente para realização deste trabalho.

À CAPES pelo suporte financeiro.

Aos meus tios Celina Fernandes e Antônio Vasconcelos pelo suporte e paciência no meu acolhimento enquanto estive em BH.

Aos meus pais e meu irmão por tudo que me ensinaram durante toda a vida;

E em especial às minhas princesas Cecília e Lara, pelo companheirismo, paciência e carinho!

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE ABREVIACÕES, SIGLAS E SÍMBOLOS	xii
Resumo.....	xiii
Abstract.....	xiv
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo geral.....	3
2.2 Objetivos Específicos.....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Aços Hadfield.....	4
3.1.1 Composição Química	6
3.1.1.1 Adição de titânio	10
3.1.1.2 Adição de Nitrogênio	12
3.1.2 Mecanismos de encruamento em aços Hadfield	14
3.1.3 Tamanho de grão e propriedades mecânicas de aços Hadfield	16
3.1.4 Refino de grão de aços Hadfield	18
3.2 Desgaste	20
4 MATERIAIS E MÉTODOS	22
4.1 Obtenção das Amostras.....	22
4.2 Tratamento térmico.....	23
4.3 Caracterização Microestrutural	24
4.3.1 Exame Macroscópico	24
4.3.2 Microscopia Óptica.....	24
4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	24
4.4 Ensaio Mecânicos	25
4.4.1 Ensaio de Tração	25
4.4.2 Ensaio de Impacto Charpy	25
4.5 Ensaio de Desgaste.....	26
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
5.1 Composição química	27
5.2 Análise Macroestrutural	27
5.3 Análise Microestrutural	28
5.3.1 Amostras sem tratamento térmico.....	28

5.3.2 Amostras com tratamento térmico.....	32
5.4 Ensaios Mecânicos	36
5.5 Ensaios de Desgaste	40
6 CONCLUSÕES	47
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	48
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	49
PUBLICAÇÕES DO AUTOR RELACIONADAS AO TRABALHO	54

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Microestrutura de aço Hadfield no estado bruto de fundição, indicando presença de carbonetos intergranulares e carbonetos interdendríticos.(KUYUCAK, 2004).....	5
Figura 3.2 – Resistência ao desgaste em função da carga normal aplicada em ensaio de pino sobre disco abrasivo. NAHS (Aço Hadfield Sem Alumínio), AAHS (Aço Hadfield Ligado ao Alumínio). Adaptado de Abbasi <i>et al.</i> (2010).....	7
Figura 3.3 – (a) Curva tensão-deformação de engenharia para duas ligas de aço Hadfield com 1,0% de C e 18% de Mn, sendo uma das ligas com adição de 2% de cromo e 1% de molibdênio (Cr/Mo-alloyed) e outra sem a adição deste cromo e molibdênio (Cr/Mo-free). (b) fração de áreas macladas <i>versus</i> deformação de engenharia. Adaptado de Liu <i>et al.</i> (2017).	9
Figura 3.4 – Microestrutura das amostras avaliadas por Lima (2011). Adaptado de Lima (2011).....	10
Figura 3.5 – Precipitados de Ti(C,N) e TiC em aços Hadfield (SIAFAKAS et al, 2016)	11
Figura 3.6 – Curva de tensão-deformação de engenharia para (a) uma liga com 1,46%C, 12,5%Mn e 0,3-0,7%Ti e (b) 1,41%C, 16,7%Mn e 0,3-0,7% Ti. Adaptado de Lencina (2014).....	11
Figura 3.7 – Curvas de tensão-deformação para diferentes taxas de deformação (a) Aço Hadfield com 0,052%N e 2,14%Cr (b) Aço Hadfield com 0,016% de N e 0,07%Cr. Adaptado de Chen <i>et al.</i> (2017).....	14
Figura 3.8 – Variação dos limites de escoamento, resistência e alongamento com a variação da taxa de deformação. Adaptado de Liu <i>et al.</i> , 2012).....	16
Figura 3.9 – Curvas tensão-deformação de um aço Hadfield com diferentes tamanhos de grão. Adaptado de Karaman <i>et al.</i> (2000).....	17
Figura 3.10 – Curvas tensão-deformação de duas ligas de aço Hadfield, sendo uma refinada com háfnio e outro sem refino de grão. (VENTURELLI, 2018).....	18
Figura 3.11 – Esquema de abrasômetro de roda de borracha. (LIMA; FERRARESI, 2009).....	21
Figura 4.1 – Fluxograma de trabalho do projeto realizado.....	22
Figura 5.1 – Macrografia das amostras analisadas, ataque com solução H ₂ O, HCl, H ₂ O ₂ (2:2:1).....	28
Figura 5.2 – Microestrutura das amostras analisadas sem tratamento térmico, obtidas por microscopia óptica com aumento de 100X Ataque: Nital 4%.....	29

Figura 5.3 – Microestrutura das amostras analisadas sem tratamento térmico, obtidas por análise de elétrons secundários por microscopia eletrônica de varredura. (a) e (c) aumento de 200X. (b) e (d) aumento de 800X. Ataque: Nital 4%.	31
Figura 5.4 – Observação de um precipitado de Ti(C,N) na amostra 12MnCrTi junto a um carboneto interdendrítico. Imagem de análise de elétrons secundários por microscopia eletrônica de varredura. Ataque: Nital 4%.	32
Figura 5.5 – Microestrutura das amostras analisadas após tratamento térmico, obtidas por microscopia óptica com aumento de 100X Ataque: Nital 4%.	33
Figura 5.6 – Microestrutura das amostras 12MnCr e 12MnCrTi após tratamento térmico, obtidas por análise de elétrons secundários por microscopia eletrônica de varredura. Aumento de 200X. Ataque: Nital 4%.	34
Figura 5.7 – Microestrutura das amostras com adição de titânio e nitrogênio, após tratamento térmico, obtidas por microscopia óptica com aumento de 500X. Os precipitados observados estão destacados. Ataque: Nital 4%.	34
Figura 5.8 – Observação de precipitados de TiN na amostra 12MnCrTi e espectro de análise por EDS. Imagem de análise de elétrons secundários por microscopia eletrônica de varredura. Ataque: Nital 4%.	35
Figura 5.9 – Curvas tensão-deformação de engenharia para as amostras analisadas. Taxa de deformação de $5 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$	37
Figura 5.10 – Curvas de capacidade de encruamento-deformação de verdadeira para as amostras analisadas. Taxa de deformação de $5 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$	38
Figura 5.11 – Microestrutura das amostras 12MnCr e 12MnCrTi após ensaio de tração. Imagens obtidas por análise de elétrons secundários por microscopia eletrônica de varredura. (a) e (c) aumento de 100X. (b) e (d) aumento de 1500X. Ataque: Nital 4%.	39
Figura 5.12 – Precipitados de Ti(C,N) na microestrutura da Amostra 12MnTi após ensaio de tração. Imagens obtidas por análise de elétrons secundários por microscopia eletrônica de varredura. Aumento de 3000X. Ataque: Nital 4%.	40
Figura 5.13 – Perda de volume incremental durante ensaio de desgaste de areia seca e roda de borracha para as amostras analisadas.	41
Figura 5.14 – Perda de volume acumulada durante ensaio de desgaste de areia seca e roda de borracha para as amostras analisadas.	42
Figura 5.15 – Superfície desgastada das amostras 12MnCr e 12MnCrTi após ensaio de desgaste. (a) e (c) imagens obtidas por análise de elétrons retroespalhados por microscopia eletrônica de varredura. (b) e (d) imagens obtidas por análise de elétrons	

secundários por microscopia eletrônica de varredura. Aumento de 200X. Sem ataque.	43
Figura 5.16 – Superfície desgastada das amostras 12MnCr e 12MnCrTi após ensaio de desgaste. (a) e (c) imagens obtidas por análise de elétrons retroespalhados por microscopia eletrônica de varredura. (b) e (d) imagens obtidas por análise de elétrons secundários por microscopia eletrônica de varredura. Aumento de 2000X. Sem ataque.	44
Figura 5.17 – Microestrutura de corte transversal das amostras 12MnCr e 12MnCrTi após ensaio de desgaste. Imagens obtidas por análise de elétrons secundários por microscopia eletrônica de varredura. Aumento de 1500X. Ataque: Nital 4%	45
Figura 5.18 – Microestrutura de corte transversal das amostras 12MnCr e 12MnCrTi após ensaio de desgaste próximo à superfície desgastada. Imagens obtidas por análise de elétrons secundários por microscopia eletrônica de varredura. Aumento de 1500X. Ataque: Nital 4%	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Composição química para Aços Hadfield de acordo a norma ASTM A128 (2017).....	6
Tabela 3.2 – Composição e desgaste médio das amostras avaliadas por Lima (2011)	9
Tabela 4.1 – Identificação das amostras e composição química alvo das amostras (% em peso).....	22
Tabela 4.2 – Situação da amostra e objetivo da análise por MEV	25
Tabela 5.1 – Composição química das amostras obtidas e temperatura de vazamento das amostras (%)	27
Tabela 5.2 – Composição química das fases presentes nas amostras 12MnCr e 12MnCrTi	30
Tabela 5.3 – Composição química do precipitado de carbonitreto de titânio na amostra 12MnCrTi e carbonitreto de titânio analisado por Sifakas (2017). Análise por espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS). (% atômica).....	35
Tabela 5.4 – Resultados dos ensaios de tração e impacto tipo Charpy	36
Tabela 5.5 – Perda de volume durante ensaio de desgaste de areia seca com roda de borracha.....	41

LISTA DE ABREVIações, SIGLAS E SÍMBOLOS

AAHS	aluminum alloyed Hadfield steel
ASM	American Society for Materials
ASTM	American Society for Testing and Materials
C	carbono
Cr	cromo
EDS	espectroscopia de raios X por dispersão em energia
EFE	energia de falha de empilhamento
EJ	exaJoules (10 ¹⁸)
Hf	háfênio
HV	dureza vickers
J	joule
MEV	microscopia eletrônica de varredura
Mn	manganês
Mo	molibdênio
NAHS	non alloyed Hadfield steel
Ni	níquel
P	fósforo
ppm	partes por milhão
SENAI	Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial
Si	silício
TRIP	transformation induced plasticity
TWIP	twinning induced plasticity
ϵ	deformação verdadeira
σ	tensão verdadeira
$\frac{d\sigma}{d\epsilon}$	capacidade de encruamento

Resumo

Neste trabalho foi investigado o efeito da adição de titânio e nitrogênio em aços Hadfield. Para tal, foram produzidas duas ligas de aço Hadfield, com e sem adição de titânio e nitrogênio. As amostras foram caracterizadas antes e após tratamento térmico, e suas propriedades de mecânicas foram avaliadas por meio de ensaios de tração e impacto tipo Charpy. A resistência ao desgaste foi avaliada em ensaio de abrasão por roda de borracha e areia seca. A caracterização macro e microestrutural mostrou que a precipitação de carbonitretos de titânio resultou em uma microestrutura com tamanho de grão maior, com uma grande zona colunar coexistindo com grão equiaxiais, apresentando propriedades mecânicas inferiores quando comparadas com as amostras sem a adição de titânio e nitrogênio, que apresentaram uma microestrutura mais refinada. Por outro lado, a presença de precipitados duros de $Ti(C,N)$ na microestrutura aumentaram a resistência ao desgaste das amostras em ensaios de abrasão com roda de borracha e areia seca.

Palavras chave: aços Hadfield, propriedades mecânicas, desgaste abrasivo, inoculação de titânio e nitrogênio

Abstract

The effect of titanium and nitrogen addition on Hadfield steels was investigated. For that, two grades were produced, with and without the addition of titanium and nitrogen. The samples were characterized before and after heat treatment and the mechanical properties were evaluated by tensile tests and Charpy impact tests. The wear resistance was evaluated on dry sand rubber wheel abrasive tests. The macro and microstructure characterization demonstrated that the precipitation of titanium carbonitrides resulted in a coarse microstructure, with coarse columnar grains coexisting with equiaxed ones. These samples presented lower mechanical properties in comparison with the samples without titanium and nitrogen, which presented a finer microstructure. On the other hand, the presence of hard Ti(C, N) precipitates in the microstructure improved the abrasive wear performance of the steel during dry sand rubber wheel abrasive tests.

Keywords: Hadfield steel, mechanical properties, abrasive wear, titanium and nitrogen inoculation

1 INTRODUÇÃO

Estimativas indicam que a indústria mineral representa 6,2% do consumo energia no mundo, sendo que desgaste e atrito representam 40% do consumo de energia nesta indústria (4,6EJ). Além disso, 2,0EJ são consumidos para fabricação e reposição de peças gastas, manutenção de estoques e equipamento substituídos por desgaste. O desenvolvimento de novos materiais ou o aprimoramento dos materiais existentes possibilitaria a redução neste consumo de energia, aumentaria a disponibilidade de equipamentos e diminuiria custos de manutenção (HOLMBERG *et al.*, 2017).

Um dos materiais mais tradicionais utilizados nos processos de cominuição na indústria mineral são os aços manganês austeníticos, chamados de aços Hadfield. Esta classe de materiais também possui ampla utilização na indústria ferroviária. Seu uso se destaca em aplicações que demandam elevada resistência ao impacto combinada com resistência ao desgaste, já que possuem alta tenacidade, ductilidade e capacidade de encruamento. Apesar de muitos estudos, poucas alterações foram incorporadas à composição química original, 1,2%C e 12%Mn, sendo as principais ligas atuais definidas pela norma ASTM A128 (2017)

Já há uma consolidada literatura sobre as ligas de aço Hadfield, porém ainda restam lacunas neste conhecimento sobre como a variação da composição química afetaria o comportamento mecânico/microestrutural, os mecanismos de encruamento e a resistência ao desgaste. Também há poucos estudos relacionando a influência do tamanho de grão nas propriedades mecânicas e a resistência ao desgaste.

Alguns trabalhos, visando à melhoria da resistência ao desgaste de aços Hadfield, utilizaram adições extremas de formadores de carbonetos, o que levou a significativas perdas nas propriedades mecânicas, principalmente na resistência ao impacto e ductilidade. Alguns estudos demonstram que o tamanho de grão teria influência sobre a resistência ao desgaste de diversos materiais, entre eles os aços Hadfield. Algumas formas de promover a redução do tamanho de grão em peças fundidas de aço Hadfield seriam a fundição em molde permanente, uso de resfriadores, temperaturas de vazamento mais baixas, adição de elementos de ligas e o uso de inoculantes. A adição de elementos de liga ou inoculantes permitiria a obtenção do efeito de refino de grão em uma ampla gama de produtos. Alguns elementos de liga que poderiam ser utilizados para refino de grão são titânio, nióbio, vanádio, cério, molibdênio, zircônio, nitrogênio e boro, bem como a combinação dos mesmos.

Siafakas *et al.*, (2016) estudaram a precipitação de partículas ligadas ao titânio em aços Hadfield e foi observado, através de estudos termodinâmicos e experimentos físicos, que partículas de carbonitreto de titânio, Ti(C,N), seriam formadas ainda na fase líquida, sendo que estes precipitados foram observados dentro de grãos austeníticos. Já precipitados de carbonetos de titânio, TiC, seriam formados no final da solidificação e foram observados em contornos de grão. Estas observações corroborariam as reivindicações da patente de Kucharczyk, Funk e Kos (2003), que afirmam que os precipitados de Ti(C,N) seriam os responsáveis pelo efeito de refino de grão.

A introdução de titânio juntamente com nitrogênio seria uma opção economicamente atrativa para obter o efeito de refino de grão. Contudo, não foram encontrados estudos que quantificam os efeitos da adição conjunta destes elementos. Alguns estudos verificaram que microadições de titânio proporcionariam refino de grão e melhoria na resistência ao desgaste, porém sem uma avaliação mais completa das propriedades mecânicas. Existem poucos estudos que avaliam a introdução de nitrogênio em aços Hadfield, Radis *et al.*, (2012) observaram que a precipitação de partículas de nitreto de alumínio, AlN, diminuem a tenacidade do material quando os teores de nitrogênio e alumínio aumentam. Já Chen *et al.*, (2017), observaram que a adição de 400ppm de nitrogênio aumenta a resistência mecânica de um aço Hadfield, sem comprometimento da ductilidade.

Os objetivos deste trabalho foram verificar os efeitos da microadição de titânio e nitrogênio em duas ligas comerciais de aço Hadfield, bem como o impacto desta adição no comportamento mecânico e resistência ao desgaste. Para tal, as duas ligas estudadas foram fundidas e foi realizada sua caracterização microestrutural. Após tratamento térmico, foram avaliados seu comportamento mecânico e resistência ao desgaste. Buscou-se preencher lacunas na literatura sobre esta classe de materiais comparando as características microestruturais, propriedades mecânicas e resistência ao desgaste das ligas estudadas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é avaliar os efeitos da introdução conjunta de titânio e nitrogênio na microestrutura, comportamento mecânico e resistência ao desgaste de 2 ligas de aço manganês austenítico.

2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos foram:

- Caracterizar a microestrutura antes e após tratamento térmico para as amostras sem e com adição de titânio e nitrogênio.
- Avaliar o comportamento mecânico em ensaios de tração
- Avaliar a influência das adições de titânio e nitrogênio na resistência ao impacto.
- Avaliar a resistência ao desgaste e analisar os mecanismos de desgaste através da análise das superfícies desgastadas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Aços Hadfield

O aço manganês austenítico foi inventado por Robert Hadfield em 1882, vindo a incorporar o nome do seu inventor. A composição original de 1,2%C e 12%Mn, após tratamento térmico, combina alta tenacidade, ductilidade e capacidade de encruamento, resultando em uma alta resistência ao desgaste em condições de abrasão de alto impacto e/ou abrasão de alta tensão. Devido a estas características, os aços Hadfield possuem aplicações principalmente nos processos de britagem, na indústria mineral, e em aparelhos de mudança de via, em ferrovias (SUBRAMANYAN; SWANSIGER; AVERY, 1990).

As principais ligas de aço Hadfield estão descritas nas normas ASTM A128 (2017) e apesar de muitas pesquisas, poucas modificações foram incorporadas à liga original. As principais características como processamento básico, efeito da presença dos principais elementos de liga, limitações de uso, estão descritas no ASM Handbook Vol. 1 (SUBRAMANYAN; SWANSIGER; AVERY, 1990) e ASM Handbook Vol. 9 (KUYUCAK, 2004).

Peças em aço Hadfield são obtidas principalmente por processo de fundição em areia. Como neste processo de produção, devido ao resfriamento dentro do molde, que geralmente é muito lento, ocorre a precipitação de carbonetos e formação de perlita, resultando em uma rede contínua destes constituintes nos contornos de grão da microestrutura. Há também a formação de carbonetos entre braços dendríticos. A figura 3.1 representa a microestrutura de um aço Hadfield no estado bruto de fundição, sendo esta uma estrutura muito frágil, tornando-se necessário a realização de um tratamento térmico para que ocorra a dissolução destes carbonetos e a transformação de fase da perlita. Neste tratamento térmico, após ser atingida a temperatura de encharque, o material deve ser resfriado rapidamente em água para evitar uma nova precipitação de carbonetos (KUYUCAK, 2004).

A estrutura obtida após tratamento térmico é uma estrutura austenítica. Conforme mencionado anteriormente, esta microestrutura possui alta tenacidade, ductilidade e capacidade de encruamento. Os principais mecanismos de deformação que são responsáveis pelo endurecimento por encruamento observados em aços Hadfield são maclação, deslizamento e envelhecimento dinâmico. Em algumas análises, após

ocorrer este processo de endurecimento por encruamento, foi observado a variação da dureza superficial, passando a mesma de 220HV para 900HV (SUBRAMANYAN; SWANSIGER; AVERY, 1990).

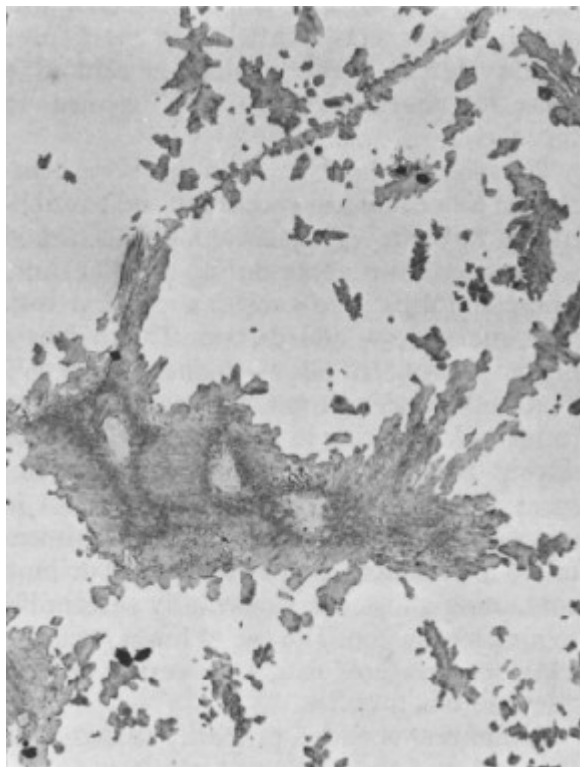


Figura 3.1 – Microestrutura de aço Hadfield no estado bruto de fundição, indicando presença de carbonetos intergranulares e carbonetos interdendríticos.(KUYUCAK, 2004)

Desta forma, as aplicações ideais para aços Hadfield são aquelas envolvem abrasão por impacto ou de alta tensão, assim ocorre o endurecimento superficial, mantendo no núcleo não deformado as características de tenacidade e ductilidade do material. Na indústria mineral suas principais aplicações são em britadores de mandíbulas, britadores cônicos, britadores de martelos e britadores de rolos. Na indústria de reciclagem são utilizados em trituradores de sucata. Já em ferrovias, jacarés e agulhas em aparelhos de mudanças de via são as principais aplicações. As principais limitações de uso de aços Hadfield são sua difícil usinabilidade e seu baixo limite de escoamento. (SUBRAMANYAN; SWANSIGER; AVERY, 1990).

3.1.1 Composição Química

As principais variações normatizadas da composição química de aços Hadfield envolvem a variação dos teores de carbono e manganês, bem a introdução de cromo, molibdênio e níquel. A tabela 3.1 apresenta as principais ligas de aço Hadfield de acordo com a norma ASTM A128 (2017).

Tabela 3.1 – Composição química para Aços Hadfield de acordo a norma ASTM A128 (2017)

Classe	C	Mn	Cr	Mo	Ni	Si	P
A	1,05-1,35	11,0 min	---	---	---	1,00 max	0,07 max
B-1	0,90-1,05	11,5-14,0	---	---	---	1,00 max	0,07 max
B-2	1,05-1,20	11,5-14,0	---	---	---	1,00 max	0,07 max
B-3	1,12-1,28	11,5-14,0	---	---	---	1,00 max	0,07 max
B-4	1,20-1,35	11,5-14,0	---	---	---	1,00 max	0,07 max
C	1,05-1,35	11,5-14,0	1,50-2,50	---	---	1,00 max	0,07 max
D	0,70-1,30	11,5-14,0	---	---	3,00-4,00	1,00 max	0,07 max
E-1	0,70-1,30	11,5-14,0	---	0,90-1,20	---	1,00 max	0,07 max
E-2	1,05-1,45	11,5-14,0	---	1,80-2,10	---	1,00 max	0,07 max
F	1,05-1,35	6,0-8,0	---	---	---	1,00 max	0,07 max

O manganês é o principal responsável pela estabilização da microestrutura austenítica. A presença de carbono e cromo contribuem para o aumento dos limites de escoamento e resistência, devido ao endurecimento por solução sólida, porém há um limite no qual a cinética de precipitação de carbonetos é favorecida e a formação de carbonetos leva a perdas de ductilidade e diminuição do limite de resistência (SUBRAMANYAN; SWANSIGER; AVERY, 1990).

A presença de molibdênio também aumenta os limites de escoamento e resistência, mas este elemento é principalmente utilizado como modificador da precipitação de carbonetos. Em peças de grandes dimensões, nas quais a condutividade térmica da liga limita as taxas de resfriamento ou em peças que devem ser soldadas, devido ao aporte térmico resultante do processo de soldagem, a presença de molibdênio faz com que os carbonetos precipitem colônias isoladas, assim há uma diminuição do efeito da precipitação de carbonetos na resistência ao impacto dos produtos. O molibdênio e o níquel também retardam a cinética de precipitação de carbonetos (SUBRAMANYAN; SWANSIGER; AVERY, 1990).

Outros estudos buscaram verificar os efeitos da modificação da composição química de aços Hadfield com a introdução de outros elementos químicos. Zuidema, Subramanyam e Leslie (1987) e Abbasi *et al.* (2009, 2010) verificaram que a adição de alumínio aumenta a solubilidade de carbono na austenita, reduzindo a atividade e difusividade do carbono e também alteram os mecanismos de deformação através do aumento da energia de falha de empilhamento (EFE). Assim, durante a deformação plástica, menos sistemas de maclação são ativados, e com o aumento do carbono em solução sólida, é necessário uma quantidade de energia maior para ativação de sistemas de deslizamento, o que leva ao aumento do limite de escoamento. Estas mudanças nos mecanismos de deformação levaram a uma diminuição na capacidade de encruamento, bem como na ductilidade e limite de resistência.

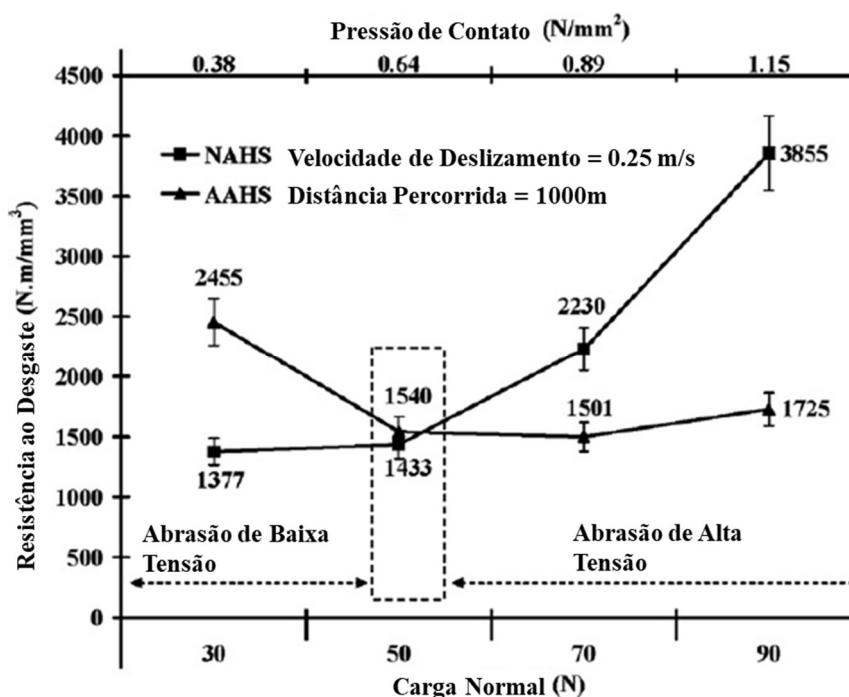


Figura 3.2 – Resistência ao desgaste em função da carga normal aplicada em ensaio de pino sobre disco abrasivo. NAHS (Aço Hadfield Sem Alumínio), AAHS (Aço Hadfield Ligado ao Alumínio). Adaptado de Abbasi *et al.*(2010)

A figura 3.2 mostra os resultados de ensaios de desgaste verificados por Abbasi *et al.* (2010) para uma liga de aço Hadfield ligada ao alumínio e a compara com uma liga sem a adição de alumínio. Foi observado que para condições de abrasão de baixa tensão, o aço ligado ao alumínio apresentou melhor resistência ao desgaste, sendo observado que o aumento da pressão de contato leva uma transição para uma condição de abrasão

de alta tensão, desta forma, devido a maior capacidade de encruamento do aço Hadfield não ligado ao alumínio, este apresenta maior resistência ao desgaste.

Moghaddam, Varahram e Davami (2012) avaliaram adições extremas de vanádio, de aproximadamente 10%, junto com o aumento do teor de carbono para aproximadamente 3%. Foi observada a modificação da precipitação de carbonetos durante o resfriamento, que passou de uma rede contínua para carbonetos dispersos. Em testes de desgaste de pino sobre disco abrasivo, a liga com vanádio apresentou resistência ao desgaste aproximadamente 3 vezes superior quando comparado com uma liga com composição equivalente a norma ASTM A128 Grau A, porém este aumento na resistência ao desgaste veio acompanhado de uma redução na resistência ao impacto de aproximadamente 75%.

Wen *et al.* (2014) buscaram aumentar a taxa de encruamento pela diminuição da EFE. Estes autores fizeram a adição de 5% de silício, acompanhada da diminuição do teor de carbono para 0,35% e um aumento do teor de manganês para 18%, obteve-se efeito TRIP, com o principal mecanismo de encruamento passando a ser a transformação de austenita em martensita ϵ , assim conseguiu-se aumentar a taxa de encruamento. Os efeitos desta modificação sobre as propriedades mecânicas foram a diminuição do limite de escoamento e ligeiro aumento no limite de resistência, porém houveram reduções da ductilidade e resistência ao impacto.

Liu *et al.* (2017) estudaram a adição conjunta de 2% de Cr e 1% de Mo em liga de aço Hadfield com 18% de Mn. Quando comparado com a mesma liga, porém sem a adição cromo e molibdênio, foi observado um limite de escoamento aproximadamente 30% superior e também foram verificados aumentos tanto no limite de resistência e na ductilidade. O aumento no limite de escoamento é atribuído ao endurecimento por solução sólida. Os aumentos, verificados no limite de resistência e na ductilidade, são atribuídos à diminuição da atividade do carbono, provocada pela presença de cromo e molibdênio, assim houve uma atenuação do efeito de envelhecimento dinâmico. Outro efeito verificado, foi a supressão da formação de maclas no início da deformação plástica, pois estas passaram a formar de maneira mais significativa e persistente com o avanço da deformação, provocando taxas de encruamento altas, mesmo para uma grande deformação. A figura 3.3 mostra resultados de ensaios de tração verificados por estes autores, bem como a quantificação das áreas macladas com o aumento da deformação. Também foi observado para a liga com adição com adição de cromo e

molibdênio, que além da maior densidade de áreas macladas com o aumento da deformação, estas eram mais estreitas e menos espaçadas.

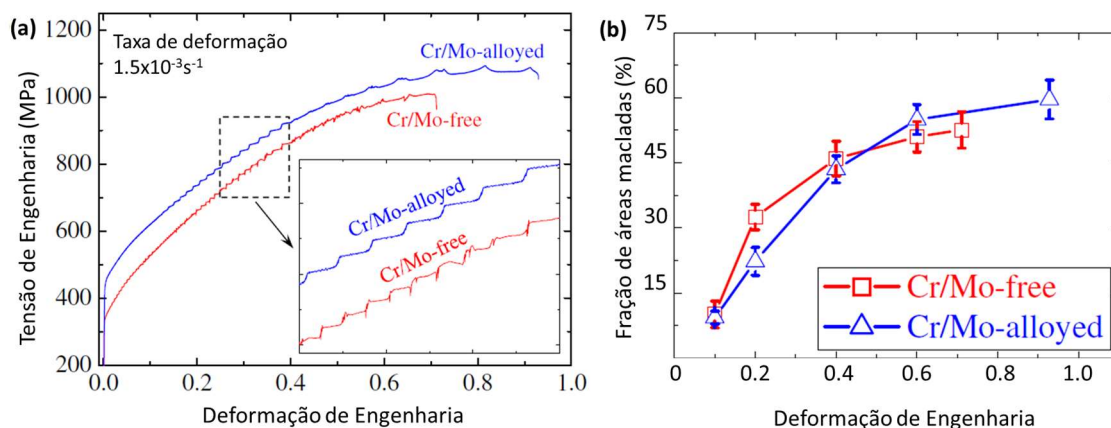


Figura 3.3 – (a) Curva tensão-deformação de engenharia para duas ligas de aço Hadfield com 1,0% de C e 18% de Mn, sendo uma das ligas com adição de 2% de cromo e 1% de molibdênio (Cr/Mo-alloyed) e outra sem a adição deste cromo e molibdênio (Cr/Mo-free). (b) fração de áreas macladas *versus* deformação de engenharia. Adaptado de Liu *et al.* (2017).

Lima (2011) avaliou 4 ligas de aço Hadfield verificando sua resistência ao desgaste. A tabela 3.2 apresenta as composições químicas destas ligas e a taxa de desgaste das mesmas em ensaios de pino sobre lixa abrasiva, em um equipamento construído pelo próprio autor. A figura 3.4 apresenta as microestruturas das 4 amostras. Comparando a tabela com as microestruturas da figura, observa-se que as amostras com menor tamanho de grão apresentaram maior resistência ao desgaste. Infelizmente o autor realizou ensaios mecânicos.

Tabela 3.2 – Composição e desgaste médio das amostras avaliadas por Lima (2011)

Liga	%C	%Mn	%Si	%Cr	%Mo	%Ti	Desgaste Médio das Amostras
520	1,05	12,75	0,60	0,50	0,53	-	180mg
610	1,18	12,60	0,60	1,50	-	-	205mg
710	1,25	17,75	0,90	2,13	-	-	180mg
720	1,40	20,50	0,90	2,50	-	0,15	165mg

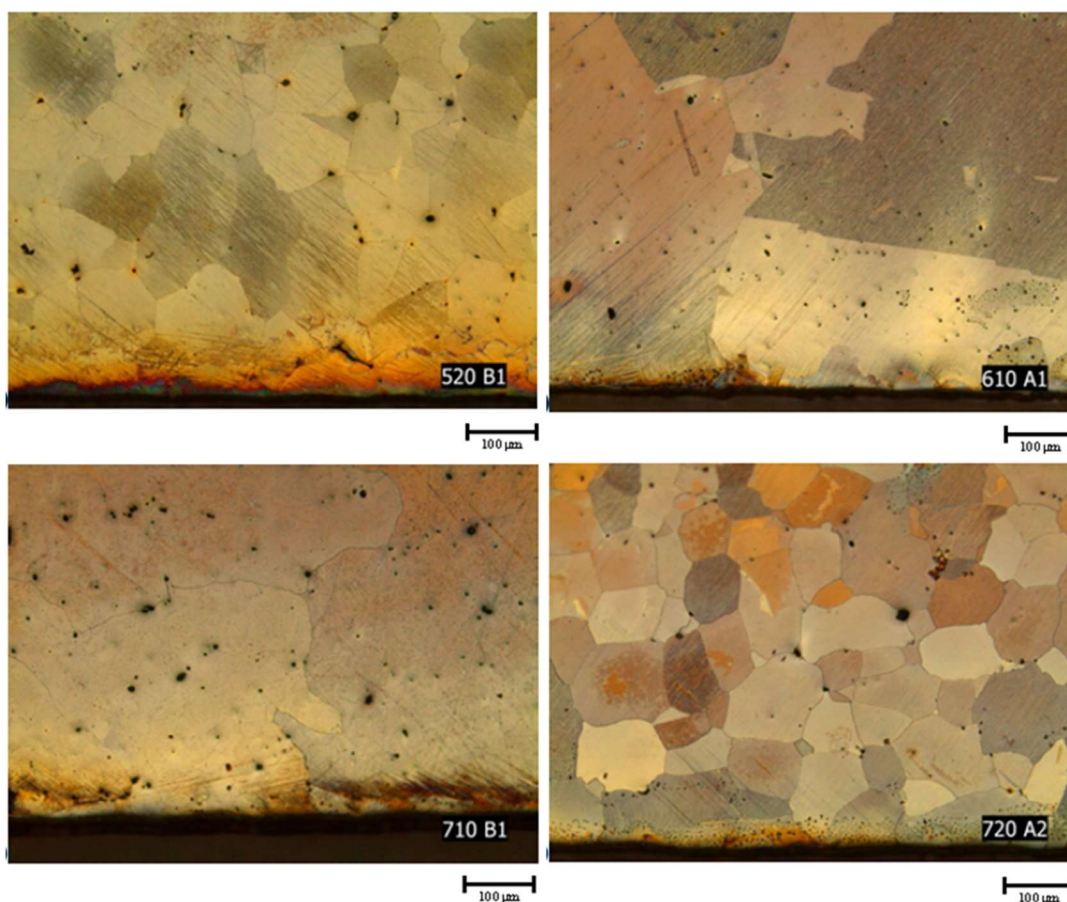


Figura 3.4 – Microestrutura das amostras avaliadas por Lima (2011). Adaptado de Lima (2011).

3.1.1.1 Adição de titânio

Segundo Subramanyan, Swansiger e Avery (1990), a adição de titânio com o efeito de refino de grão seria inconsistente, o titânio teria o efeito de reduzir o carbono na matriz austenítica formando carbonetos muito estáveis, simulando o efeito de ligas com baixo teor de carbono.

Siafakas *et al.* (2016) através de estudos físicos e termodinâmicos, observaram que a adição de titânio promove a formação de carbonitretos de titânio, $Ti(C,N)$, ainda na fase líquida. Estes precipitados são formados juntos a inclusões de óxido de alumínio, Al_2O_3 , ou espinélio, $(MnAl_2O_4, MgAl_2O_4)$, e após a solidificação, estes carbonitretos são observados dentro dos grãos austeníticos. Também foi observado que a formação de carbonetos de titânio, TiC , somente ocorreria no final da solidificação e assim seriam observados contornos de grão. A figura 3.5 mostra a presença de carbonitretos de

titânio, inclusões de alumina e carbonetos de titânio na microestrutura avaliada pelos autores.

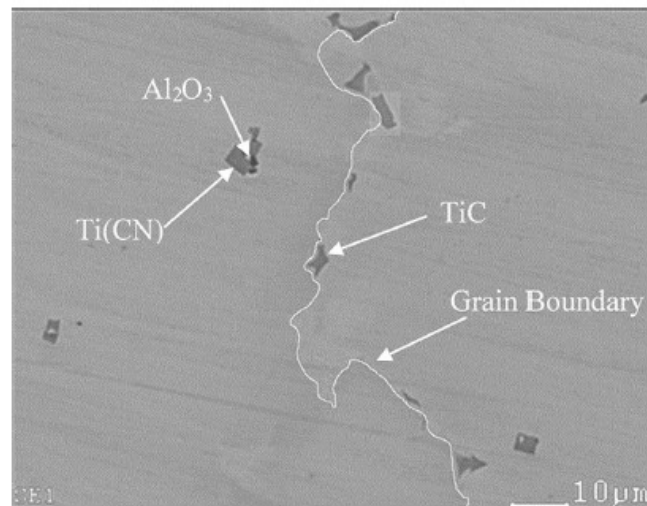


Figura 3.5 – Precipitados de $\text{Ti}(\text{C,N})$ e TiC em aços Hadfield (SIAFAKAS et al, 2016)

Lencina (2014) estudou ligas de aço Hadfield com a adição de aproximadamente de 0,5% de titânio e 1,4% de carbono, apesar de reportar ganho na resistência ao desgaste, há uma significativa perda na resistência a tração e na resistência ao impacto. A figura 3.6 mostra curvas de tensão-deformação para duas ligas estudadas por este autor.

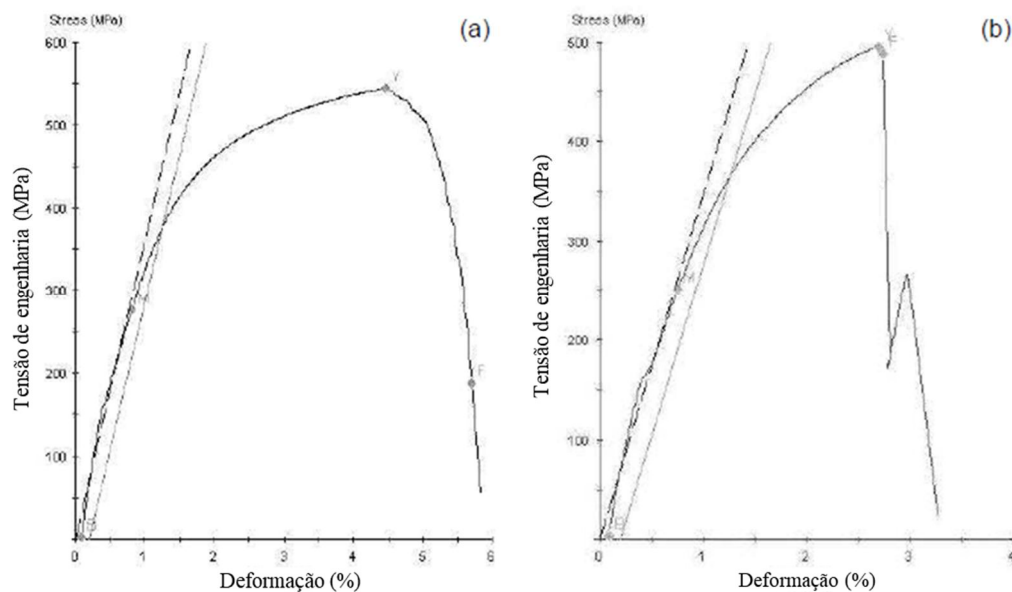


Figura 3.6 – Curva de tensão-deformação de engenharia para (a) uma liga com 1,46%C, 12,5%Mn e 0,3-0,7%Ti e (b) 1,41%C, 16,7%Mn e 0,3-0,7% Ti. Adaptado de Lencina (2014).

Limooei e Hosseini (2012) compararam 3 ligas de aços Hadfield, sendo uma sem adição de titânio, uma com adição de 0,05% de titânio e outra com adição conjunta de 0,1% de titânio e 0,03% de vanádio. As ligas com adição de titânio apresentaram tamanho de grão aproximadamente 50% menor que liga sem titânio, sendo a estrutura da liga com titânio e vanádio um pouco mais refinada que a liga somente com titânio. As ligas com titânio apresentaram limite de escoamento superior, porém apresentaram pequeno decréscimo no limite de escoamento e resistência ao impacto.

Najafabadi, Amini e Alamdarlo (2014) verificaram a adição de titânio até 0,6% em uma liga de aço Hadfield. O progressivo aumento no teor de titânio promoveu a diminuição do tamanho de grão na estrutura, bem como o aumento da resistência ao desgaste em ensaios de desgaste de pino sobre disco. Foi observada a presença de precipitados tanto na matriz como em contornos de grão.

Já Magdaluyo, Ausa e Tinio (2016), verificaram o efeito da adição de até 0,2% de titânio, sendo que com a adição de 0,1% de titânio, foi obtida a microestrutura com menor tamanho de grão e melhor resistência ao desgaste em um britador de mandíbulas de laboratório. Porém estes últimos autores não verificaram outras propriedades mecânicas além da dureza e da resistência ao desgaste.

3.1.1.2 Adição de Nitrogênio

A influência da adição de nitrogênio foi bastante estudada para aços inoxidáveis, porém existem poucos estudos relacionados a aços Hadfield. De acordo Subramanyan, Swansiger e Avery (1990) teores maiores que 0,2% de nitrogênio em aços Hadfield podem causar a formação de porosidade por gás em fundidos de aço Hadfield, devido aos longos intervalos de solidificação deste material. Segundo Kuyucak, Zavadil e Gertsman (2004), o aumento na presença de poros na microestrutura provoca perdas na tenacidade de aço Hadfield. Para Kucharczyk, Funk e Kos (2003) para se obter o efeito de refino de grão são necessários teores nitrogênio da ordem 0,03% além das adições de titânio e vanádio. Iglesias, Solorzano e Schulz (2009) observaram que aços Hadfield tem entre 130 e 200ppm em solução sólida. De acordo com Chen *et al* (2017), a solubilidade de nitrogênio na liga original de aço Hadfield seria muito baixa, e seria necessário a adição conjunta de cromo para favorecer a dissolução de nitrogênio na austenita.

Canadinc *et al.* (2003) avaliaram o papel do nitrogênio na resposta a deformação de monocristais de aço Hadfield. Foi observado que mesmo em pequenas adições, o nitrogênio aumenta o limite de escoamento e a capacidade de encruamento. Porém, as mudanças no comportamento mecânico são dependentes da orientação do cristal. Com uma adição um pouco superior a 1,0% de nitrogênio foi observada a precipitação de nitretos, que provocam endurecimento por precipitação e uma mudança drástica no comportamento mecânico, com um grande aumento do limite de resistência, porém com redução da capacidade de deformação plástica.

Efstathiou e Sehitoglu (2009) observaram que a adição de nitrogênio em uma junta soldada, levou ao aumento nos limites de escoamento e resistência, bem como da taxa da encruamento. Porém houve uma severa redução na ductilidade.

Iglesias, Solorzano e Schulz (2009) avaliaram diferentes teores de nitrogênio (entre 0,0071% e 0,0720%) em ensaios de compressão de uma liga de aço Hadfield. Foi observado que a variação da capacidade de encruamento é diretamente proporcional ao aumento do teor de nitrogênio.

Radis *et al.*, (2012) verificaram que pequenas adições conjuntas de nitrogênio e alumínio, promoveram uma redução de 29% na resistência ao impacto em ensaios Charpy em uma liga de aço Hadfield. Esta redução foi atribuída a presença de precipitados de AlN, que devido ao aumento na concentração destes solutos, deixaram de somente precipitar em contornos de grão durante a solidificação e passaram a também precipitar dentro dos grãos durante o processo de tratamento térmico.

Recentemente Chen *et al.* (2017) compararam o comportamento microestrutural e mecânico de um aço Hadfield tradicional e um com a adição conjunta de N e Cr. Foi observado que adição conjunta destes elementos tem um efeito inibidor no crescimento de grão durante o tratamento de solubilização, com considerável diminuição na velocidade do crescimento de grão durante o tratamento térmico. As propriedades em tensão uniaxial em diferentes taxas de deformação foram avaliadas, conforme demonstrado na figura 3.7. A liga com nitrogênio e cromo apresentou menor sensibilidade à taxa de deformação, apresentando limites de escoamento e resistência superiores. As duas ligas avaliadas apresentaram uma ductilidade maior quando submetidas a taxas de deformação maiores, havendo uma considerável redução na ductilidade da liga sem adição de N e Cr para baixas taxas de deformação. Para a liga de adição de N e Cr, também foi observado que sistemas de maclação foram ativados

mesmo no início da deformação e que a espessura de maclas e distância de contorno de maclas foram menores.

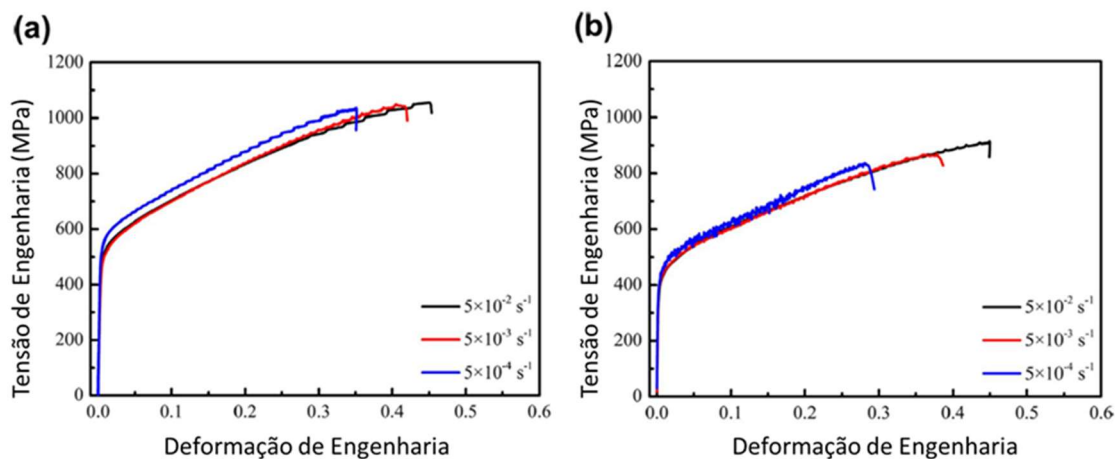


Figura 3.7 – Curvas de tensão-deformação para diferentes taxas de deformação (a) Aço Hadfield com 0,052%N e 2,14%Cr (b) Aço Hadfield com 0,016% de N e 0,07%Cr. Adaptado de Chen *et al.* (2017)

3.1.2 Mecanismos de encruamento em aços Hadfield

Os mecanismos de encruamento de aços Hadfield foram extensivamente estudados, inicialmente acreditava-se que o principal mecanismo de encruamento seria por transformação induzida por deformação plástica, porém diversos autores demonstraram que os principais mecanismos de encruamento de aços Hadfield são a formação de maclas, deslizamento e envelhecimento dinâmico, ocorrendo este último fenômeno mesmo a temperatura ambiente (ADLER; OLSON; OWEN, 1986; DASTUR; LESLIE, 1981; KARAMAN *et al.*, 2000; OWEN; GRUJICIC, 1998);

Com os avanços nos estudos de aços TWIP (twinning induced plasticity), e sendo os aços Hadfield uma classe aços TWIP, foi observado que a modificação da composição química altera drasticamente os mecanismos de encruamento, favorecendo deslizamento, maclação ou transformação de fase de austenita para martensita (α ou ϵ) dependendo da EFE. (LINDROOS *et al.*, 2015).

Dastur e Leslie (1981) propuseram que o principal mecanismo de encruamento de aços Hadfield seria através de envelhecimento dinâmico, onde o átomo de carbono de pares C-Mn no núcleo de deslocações se reorienta e trava as deslocações. Já Adler, Olson e Owen (1986), observam a dependência da extensão da deformação nos mecanismos

de deformação. Para pequenas deformações, inicialmente a deformação ocorreria por deslizamento, e com o avanço da deformação sistemas de maclação seriam ativados.

Karaman *et al.* (2000) em estudo com monocristais, verificaram que mecanismos diferentes são ativados dependendo da orientação cristalográfica. Em direções favoráveis a maclação, esta é observada desde o início da deformação e em etapas mais avançadas de deformação, a interação entre maclas aumenta o coeficiente de encruamento. Algumas direções somente apresentam deformação por deslizamento, e mesmo estas apresentam altas taxas de encruamento, que são atribuídas a fortes efeitos de tensão de fricção.

Bayraktar, Khalid e Levaillant (2004) verificaram que a variação da temperatura também afeta os mecanismos de deformação, e que um aumento na temperatura diminui a formação de maclas. Um outro efeito da temperatura seria no comportamento sobre uma carga de impacto, Toker *et al.* (2014) verificaram que diferentemente da resposta a tração ou compressão, onde mecanismos de deslizamento e maclação atuam simultaneamente, somente um destes mecanismos é predominante durante impacto, para temperaturas menores a deformação ocorreria principalmente por maclação e em temperaturas maiores por deslizamento.

Devido ao fenômeno de envelhecimento dinâmico, a taxa de deformação tem efeito significativo sobre o comportamento em deformação de aços Hadfield. Dastur e Leslie (1981), Bayraktar, Khalid e Levaillant (2004), Canadinc, Efstathiou e Sehitoglu (2008), Chen *et al.* (2017) observaram que aços Hadfield apresentam uma sensibilidade negativa à taxa de deformação. É observada uma diminuição no limite de escoamento com o aumento da taxa de deformação, uma diminuição do efeito de envelhecimento dinâmico, refletido na diminuição do “ruído” na curva tensão-deformação. Liu. *et al.* (2012) verificaram este fenômeno, onde foi observado um aumento no limite de resistência e na ductilidade (figura 3.8) com o aumento da taxa de deformação. O aumento da taxa de deformação leva a uma densidade maior de maclas, impedindo o movimento de deslocações, aumentando a capacidade de encruamento e a ductilidade.

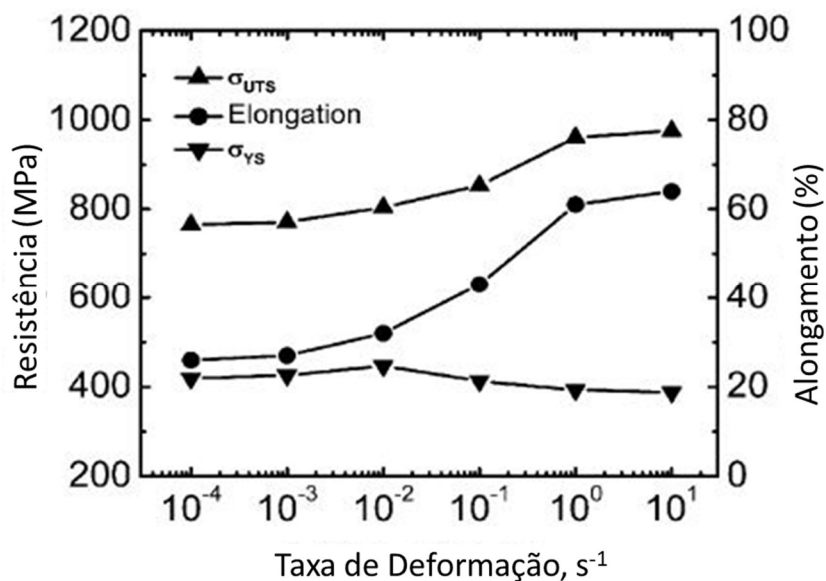


Figura 3.8 – Variação dos limites de escoamento, resistência e alongamento com a variação da taxa de deformação. Adaptado de Liu *et al.*, 2012)

3.1.3 Tamanho de grão e propriedades mecânicas de aços Hadfield

Karaman *et al.* (2000) e Venturelli *et al.* (2018) estudaram o efeito do tamanho de grão nas propriedades de mecânicas de aços Hadfield. Ambos verificaram que o tamanho de grão é inversamente proporcional ao limite de escoamento, limite de resistência e capacidade de encruamento.

A figura 3.9 mostra resultados de tração observados por Karaman *et al.* (2000) para diferentes tamanhos de grãos. Estes autores afirmam que ao reduzir o tamanho de grão há uma redução de contribuição da atividade de maclação na deformação, e o encruamento por deslizamento passa a ser mais preponderante.

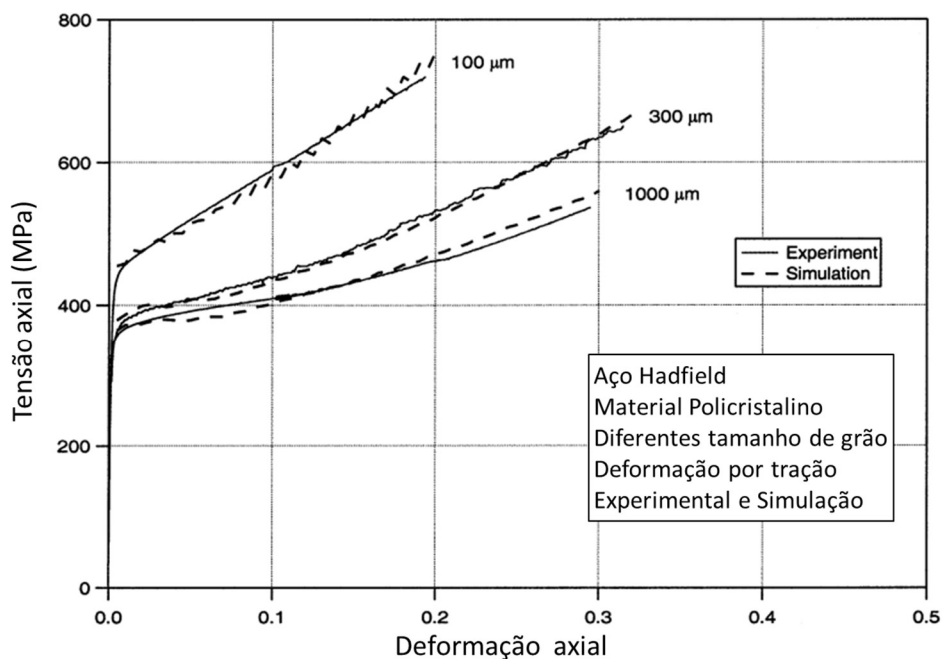


Figura 3.9 – Curvas tensão-deformação de um aço Hadfield com diferentes tamanhos de grão. Adaptado de Karaman *et al.* (2000).

A figura 3.10 também compara o comportamento a tração de duas microestruturas estudadas por Venturelli (2018). Venturelli *et al.* (2018) verificou, ao contrário de Karaman *et al.* (2000), que a microestrutura com tamanho de grão menor possuía uma densidade de maclas maior, já que que a estrutura mais refinada, por apresentar grãos com maior aleatoriedade em sua orientação, teria uma quantidade maior de grãos com orientação favorável à deformação por maclação.

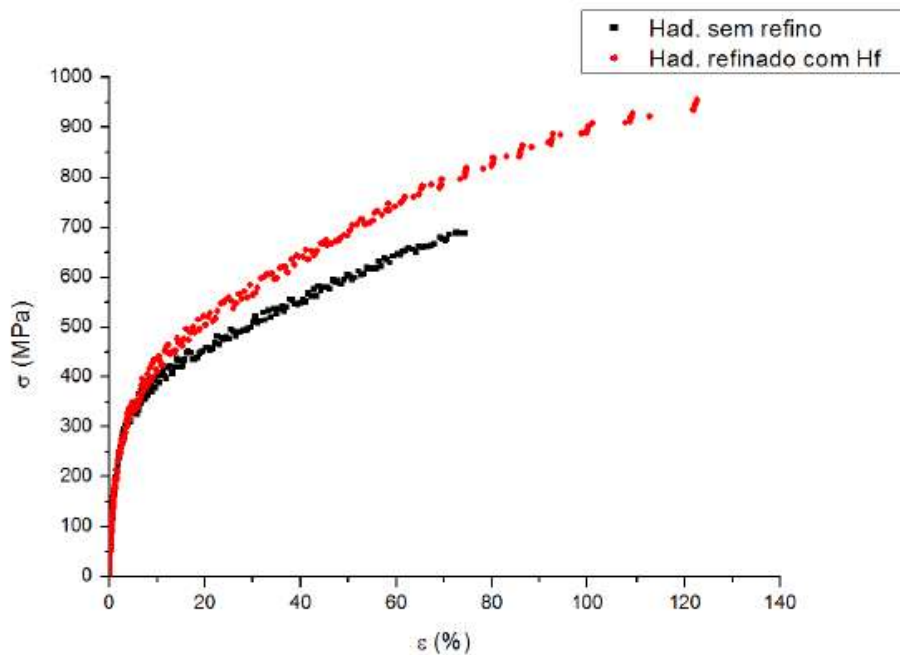


Figura 3.10 – Curvas tensão-deformação de duas ligas de aço Hadfield, sendo uma refinada com háfnio e outro sem refino de grão. (VENTURELLI, 2018)

3.1.4 Refino de grão de aços Hadfield

Conforme mencionado anteriormente, o refino de grão de aço em aços Hadfield poderia ser obtido pela aceleração do resfriamento no processo fabricação do produto, a utilização de inoculantes e/ou o uso de alguns elementos de liga. (SUBRAMANYAN; SWANSIGER; AVERY, 1990). Porém existem poucos estudos ou patentes relacionadas a métodos de refino de grão de aço manganês.

Um artigo de revisão de Liu e Zhilin (2017) sobre a teoria de refino de grão de metais fundidos por métodos de inoculação, descreve 4 tipos de características que nucleantes efetivos podem ter para se obter o efeito de refino de grão. A primeira seria relativa a “configuração efetiva de molhabilidade partícula-matriz”, na qual a configuração líquido-partícula-grão teria uma condição ideal para favorecer a formação de novos grãos, preferencialmente quando o ângulo de molhabilidade entre a partícula e o grão formado for o menor possível. A segunda seriam “elementos “segregadores” suficientemente “poderosos””, no qual haveria duas formas de ocorrer o efeito de refino de grão, uma devido a segregação de solutos na interface sólido/líquido durante a solidificação, onde estes elementos inibiriam o crescimento de grão, a segunda seria onde estes elementos contribuiriam termodinamicamente para a nucleação de novos grãos devido ao super

resfriamento constitucional, para ligas a base de ferro o principal elemento segregante seria o cobre. A terceira seria através da “correspondência metalográfica preferencial”, onde um menor desajuste cristalográfico entre a partícula e matriz favoreceria a formação de novos grãos. A quarta seriam características geométricas dos nucleantes, como forma e tamanho, onde o aumento da energia de interface favoreceria a formação de novos grãos.

A patente de Kucharczyk, Funk e Kos (2003) descreve um método de refinamento de grão de aços Hadfield através das adições de titânio, nitrogênio e vanádio. As adições de titânio e nitrogênio formariam carbonitreto dispersos, que seriam pontos de nucleação heterogênea e o vanádio contribuiria para o refino de grão pela inibição do crescimento de grão durante o processo de solidificação. Segundo os autores desta patente, o efeito de refino de grão seria responsável pelo aumento de aproximadamente 30% na resistência ao desgaste em aços Hadfield.

Siafakas *et al.*(2017) verificaram que a adição de titânio em ligas de aço Hadfield resultou em uma microestrutura com tamanho de grão maior, pois ao ocorrer a formação de carbonitreto de titânio junto a inclusões de espinélio e óxido de alumínio, estes carbonitreto suprimiram os pontos de nucleação disponíveis por estas inclusões. Ao analisar o desajuste metalográfico entre carbonitreto de titânio, óxido de alumínio, espinélio e a matriz austenítica, estes autores verificaram que há um grande desajuste metalográfico entre carbonitreto de titânio e a matriz austenítica, o que resultou no aumento do tamanho de grão. Os autores verificaram que o menor desajuste metalográfico ocorreria entre o espinélio e a austenita.

A patente de Oguiza (2014) replicada por Venturelli (2018) descreve um método de refino de grão de aços Hadfield pela adição de 0,01 a 0,1% de háfnio. Venturelli *et al.* (2018) verificaram que a adição háfnio foi efetiva no efeito de refino de grão e também contribuiu positivamente para a melhoria das propriedades mecânicas de aços Hadfield, porém não verificou o efeito sobre a resistência ao desgaste, segundo estes autores, simulações termodinâmicas sugerem que haveria a formação de precipitados de Hf ainda na fase líquida e estes proporcionariam pontos de nucleação heterogênea durante a solidificação, devido ao baixo desajuste cristalográfico entre o precipitado e a matriz. Porém durante a caracterização da microestrutura, não foram observados estes precipitados. Já autora da patente não determina como o efeito de refino de grão é obtido.

Haakonsen *et al.*,(2011) avaliaram a adição de cério e boro buscando efeito de refino de grão, porém com resultados inconsistentes, parecendo haver um acréscimo no tamanho de grão. O menor tamanho de grão obtido coincidiu com a maior adição de cério e a menor temperatura de vazamento, não sendo possível determinar qual foi o responsável pelo efeito de refino de grão.

3.2 Desgaste

Desgaste pode ser definido como a perda indesejada de material ou dano a superfície de um corpo devido à ação mecânica de um segundo corpo, podendo ser categorizado em muitas formas, sendo usualmente dividido em quatro mecanismos, desgaste adesivo, desgaste abrasivo, fadiga de superfície e reação triboquímicas. (TERVA, 2017; ZUM GAHR, 1987). Abrasão é considerado o principal mecanismo de desgaste em aplicações industriais, na indústria de mineração o desgaste por erosão é o processo mais comum, sendo que este processo de desgaste por erosão, ativa mecanismos de abrasão e fadiga de superfície (OJALA, 2017)

Abrasão ocorre quando partículas duras ou asperezas de um corpo formam um sulco ou arranham uma superfície. Para materiais dúcteis, a deformação plástica da superfície pelo abrasivo provoca a formação de microsulcos ou microcortes, sendo que neste segundo, há remoção de material. No microsulcamento, também pode haver a perda de material devido à ação contínua de partículas abrasivas, onde sucessivas ocorrências de microsulcamento fraturam o material em um processo de fadiga de baixo ciclo. Para materiais duros ocorre o mecanismo de microtrincamento, onde tensões concentradas, provocadas pelas partículas abrasivas, provocam a formação e propagação de trincas e a remoção de material. O desgaste abrasivo também é classificado de acordo com a intensidade do desgaste, podendo ser classificado como abrasão de baixa tensão, alta tensão e abrasão por impacto deslizante (gouging abrasion). (TRESSIA, 2015)

A erosão pode ser classificada como um sub mecanismo, pois utiliza tanto mecanismos de abrasão e fadiga de superfície. Na mineração e com materiais dúcteis, pode-se dizer que a erosão é uma forma de abrasão onde as partículas abrasivas são tem um movimento livre e o contato destas partículas ocorre por pouco tempo (OJALA, 2017).

A resistência ao desgaste não é uma propriedade que pode ser diretamente relacionada a um material, desgaste é um fenômeno complexo que é afetado tanto pelo material

utilizado como também pelo ambiente de desgaste (OJALA, 2017). Materiais dúcteis, quando sofrem deformação plástica em sua superfície, devido à ação de uma partícula abrasiva podem encruar e aumentar sua resistência ao desgaste, sendo esta uma das principais características dos aços Hadfield.

A avaliação da resistência ao desgaste em testes de campo, podem ter um alto custo, respostas demoradas e imprecisas. Testes de laboratório buscam reproduzir condições reais em condições controladas, podendo ser bons indicadores, porém muitas vezes não reproduzem a complexidade de aplicações reais. Vários ensaios de desgaste são utilizados para avaliar a resistência à abrasão, sendo alguns deles o abrasômetro roda de borracha e areia a seco, representado na figura 3.11, ou úmido (abrasão de baixa tensão), pino sobre disco ou pino sobre lixa abrasiva (abrasão de alta tensão), britador de mandíbulas (abrasão por impacto deslizante), moinho Bond (abrasão de baixa tensão). Novos tipos de ensaios vêm sendo desenvolvidos com objetivo de aproximar as condições de laboratório das condições reais de aplicação (VALTONEN *et al.*, 2017).

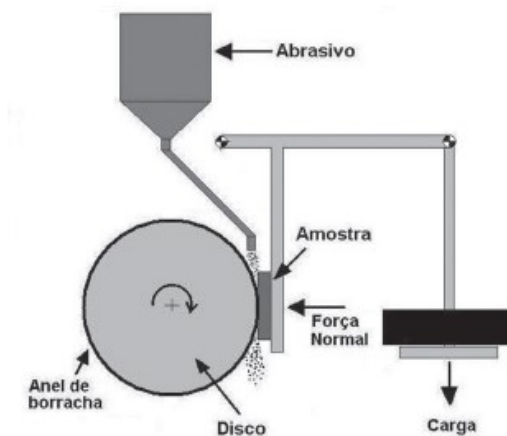


Figura 3.11 – Esquema de abrasômetro de roda de borracha. (LIMA; FERRARESI, 2009)

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A figura 4.1 representa o fluxograma de trabalho do projeto executado. O trabalho consistiu na obtenção das amostras, análise química, caracterização microestrutural, ensaios mecânicos, ensaios de desgaste e posterior caracterização microestrutural após os ensaios de tração e desgaste.

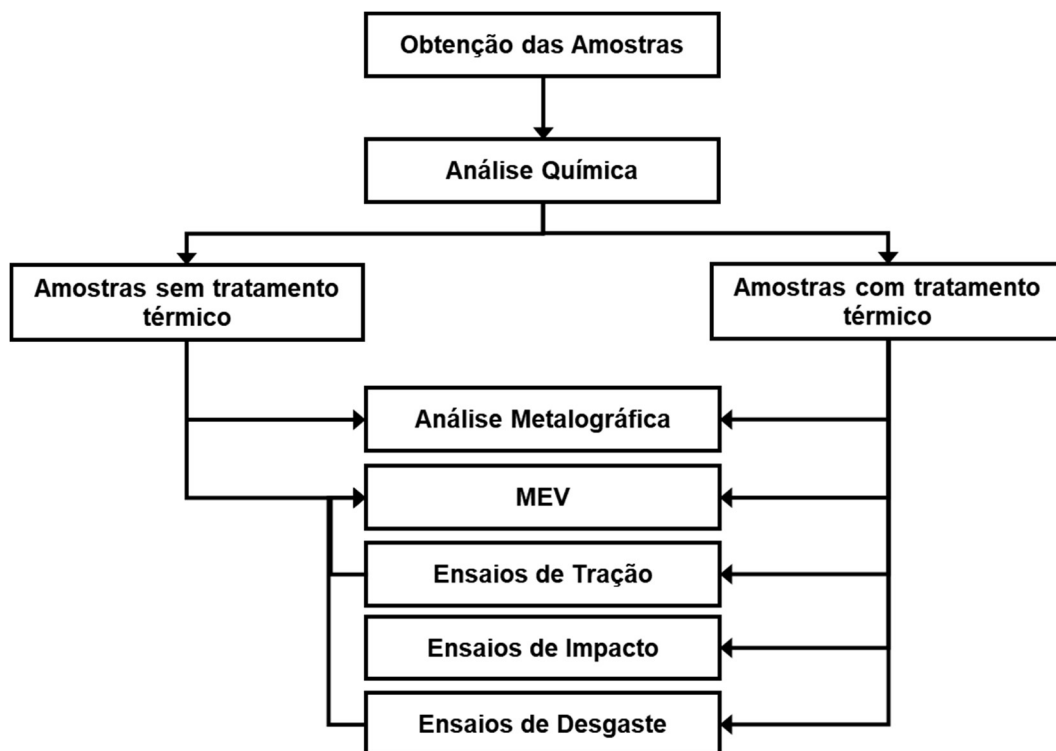


Figura 4.1 – Fluxograma de trabalho do projeto realizado.

4.1 Obtenção das Amostras

As amostras estudadas neste trabalho foram fundidas pela Isoaço Industria de Fundidos LTDA, situada em Cláudio/MG. A tabela 4.1 identifica as amostras e composição química alvo das ligas avaliadas.

Tabela 4.1 – Identificação das amostras e composição química alvo das amostras (% em peso)

Amostra	C	Mn	Cr	Ti	N	Al	P
12Mn	1,25	12,50	-	-	0,0150	0,03	0,07 máx
12MnTi	1,25	13,00	-	0,10	0,0450	0,06	0,07 máx
12MnCr	1,25	12,50	1,50	-	0,0150	0,03	0,07 máx
12MnCrTi	1,25	13,00	1,50	0,10	0,0450	0,06	0,07 máx

As amostras sem adição de Ti e N foram identificadas como 12Mn e 12MnCr (para as amostras com cromo), pois é a identificação usual utilizada para trabalhos sobre aços manganês austeníticos. Para as amostras com titânio e nitrogênio, foi acrescentado somente Ti à frente da identificação, pois como poderá ser observado nos resultados a incorporação de nitrogênio não foi efetiva.

O banho metálico foi preparado em um forno de indução, sem proteção atmosférica. As amostras 12Mn e 12MnCr foram desoxidadas no forno, antes da transferência do metal para a panela, com a adição de 0,1% de cálcio silício e 0,05% de alumínio. As amostras 12MnTi e 12MnCrTi, além da desoxidação no forno, foram inoculadas durante a transferência do metal do forno para a panela, com a adição de ferro titânio, ferro manganês nitrogenado e alumínio, como o objetivo de adicionar 0,1% de titânio, 0,03% de nitrogênio e 0,05% de alumínio. A composição química das amostras foi analisada por espectroscopia de emissão óptica em um espectrômetro da marca Spectro, modelo SPECTROMAXx do Laboratório de Ensaios e Análise em Materiais do SENAI, em Itaúna/MG. As amostras foram fundidas em moldes de areia para obtenção de corpo de prova tipo Y, a superfície dos moldes que receberam o metal foi recoberta com proteção refratária a base de magnesita. Após o enchimento dos moldes dos corpos de prova com o material líquido, os mesmos foram recobertos com pó exotérmico a fim de simular as condições de resfriamento de uma peça real. A tabela 4.1 apresenta as composições químicas e temperaturas de vazamento dos corpos de prova fundidos.

Os corpos de prova obtidos foram cortados com disco abrasivo para separação das barras que seriam caracterizadas.

4.2 Tratamento térmico

As amostras foram tratadas termicamente em um forno tipo mufla do laboratório de metalografia e tratamentos térmicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica da UFMG. A temperatura e tempo de encharque foram 1090°C e 3 horas, respectivamente. As amostras foram resfriadas em água a partir da temperatura de encharque e a agitação das amostras no resfriamento foi feita manualmente.

4.3 Caracterização Microestrutural

4.3.1 Exame Macroscópico

A análise macroscópica das amostras foi necessária para ter uma imagem global da estrutura da amostra. Para realização deste exame, as amostras foram preparadas por lixamento mecânico até a lixa #600 e foi feito um ataque utilizando uma solução de 2 partes de H₂O, 2 partes de HCl concentrado e 1 parte de H₂O₂ concentrado. A amostra foi mergulhada na solução por 25 segundos, em seguida foi realizada a lavagem e limpeza com escova para remoção da camada oxidada. Após a secagem da amostra, foi aplicado um filme de verniz incolor, pois o mesmo melhora o contraste para a realização das macrografias.

4.3.2 Microscopia Óptica

Amostras sem e com tratamento térmico foram avaliadas por microscopia óptica para a verificação da microestrutura. A preparação das amostras foi realizada através de corte, lixamento e polimento mecânico. O ataque químico foi realizado com Nital 4%, no qual as faces polidas das amostras foram mergulhadas por um tempo de 30 segundos. A preparação das amostras e obtenção imagens foram realizadas no laboratório de metalografia e tratamentos térmicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica da UFMG

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) teve como objetivo a revelação da microestrutura e análise das fases presentes através de análise por espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS).

Análise por MEV ficou concentradas nas amostras 12MnCr e 12MnCrTi. As amostras foram analisadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais da UFMG.

A tabela 4.2 mostra a situação das amostras e as análises e os objetivos das análises por microscopia eletrônica por varredura.

Tabela 4.2 – Situação da amostra e objetivo da análise por MEV

Situação da Amostra	Objetivos da Análise por MEV
Sem tratamento térmico	Análise por elétrons retroespalhados para verificar microestrutura, análise por EDS para identificar composição das fases presentes.
Com tratamento térmico	Análise por elétrons retroespalhados para verificar microestrutura, análise por EDS para identificar composição das fases presentes.
Após ensaio de tração	Análise por elétrons retroespalhados para verificar microestrutura
Após ensaio de desgaste	Análise por elétrons secundários e por EDS da superfície de desgaste por ele para verificar fases presentes e composição da química das fases. Análise por elétrons retroespalhados das superfícies de desgaste para verificar os mecanismos de desgaste. Análise de corte um corte das amostras submetidas a ensaio de desgaste para verificar microestrutura.

4.4 Ensaios Mecânicos

4.4.1 Ensaio de Tração

As amostras após tratamento térmico foram cortadas por eletroerosão, sendo obtidos corpos de prova “subsized” para ensaios segundo a norma ASTM E8 (2016). Foram realizados ensaios de tração visando obter limites de escoamento, resistência a tração e alongamento.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Ensaios Mecânicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais da UFMG a temperatura ambiente com uma velocidade de deformação de $5 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$, com relação com comprimento útil inicial dos corpos de prova.

A análise da capacidade de encruamento, $\frac{d\sigma}{d\varepsilon}$, foi realizada através da derivada da tensão verdadeira em relação a deformação verdadeira.

4.4.2 Ensaio de Impacto Charpy

Após tratamento térmico, as amostras foram cortadas por eletroerosão, sendo obtidos corpos de prova de 10x10x55mm com entalhe V de acordo com a norma ASTM E23 (2018). Os ensaios foram realizados em temperatura ambiente com uma energia de impacto de 300J.

Os ensaios de resistência ao impacto foram realizados no Laboratório de Ensaio e Análise em Materiais do SENAI, em Itaúna/MG, utilizando pêndulo Charpy.

4.5 Ensaio de Desgaste

As amostras para os ensaios de desgaste também foram cortadas por eletroerosão e tiveram sua superfície retificadas. Os corpos de prova, com dimensões de 75x25x12,5mm, foram testados de acordo com o procedimento A (Carga de 130N e 6000 revoluções) da norma ASTM G65 (2016), utilizando equipamento de roda de borracha e areia seca no Laboratório de Ensaio e Análise em Materiais do SENAI, em Itaúna/MG.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Composição química

A tabela 5.1 mostra a composição químicas das amostras e a temperatura com a qual os corpos de prova foram fundidos. Pode-se verificar que a adição de titânio foi efetiva, conforme composição objetivada indicada na tabela 4.1.

Verifica-se que o método de adição de nitrogênio, pela adição de ferro manganês nitrogenado na panela, não teria sido efetivo para aumentar o teor de nitrogênio. Foi objetivado a obtenção de teores de aproximadamente 0,045% de nitrogênio, e estes valores não foram atingidos, somente havendo uma variação maior para as amostras com a presença de cromo. Conforme observado por Chen (2016), a presença de cromo favorece a solubilidade do nitrogênio em aços Hadfield.

Tabela 5.1 – Composição química das amostras obtidas e temperatura de vazamento das amostras (%)

Amostra	C	Mn	Cr	Ti	N	Al	P	T (°C)
12Mn	1,26	12,68	0,58	0,01	0,0113	0,03	0,053	1476
12MnTi	1,26	12,99	0,58	0,10	0,0116	0,06	0,053	1477
12MnCr	1,31	12,67	1,60	0,01	0,0138	0,02	0,060	1478
12MnCrTi	1,32	13,10	1,61	0,11	0,0151	0,06	0,064	1483

5.2 Análise Macroestrutural

Durante análises microestruturais preliminares, verificou-se a necessidade da realização de uma análise macroestrutural para melhor visualizar o efeito da adição de titânio e nitrogênio dos aços estudados.

A figura 5.1 apresenta macrografias das amostras estudadas, antes e após as adições de titânio e nitrogênio. Observa-se uma modificação da microestrutura, pois a mesma passa de uma estrutura composta principalmente de grãos equiaxiais, como observado nas amostras 12Mn e 12MnCr, para uma estrutura quase completamente composta de grãos colunares, conforme observado nas amostras 12MnTi e 12MnCrTi. Sendo que os poucos grãos equiaxiais nas amostras 12MnTi e 12MnCrTi, tem também um tamanho superior aos grãos das amostras sem a adição de titânio e nitrogênio.

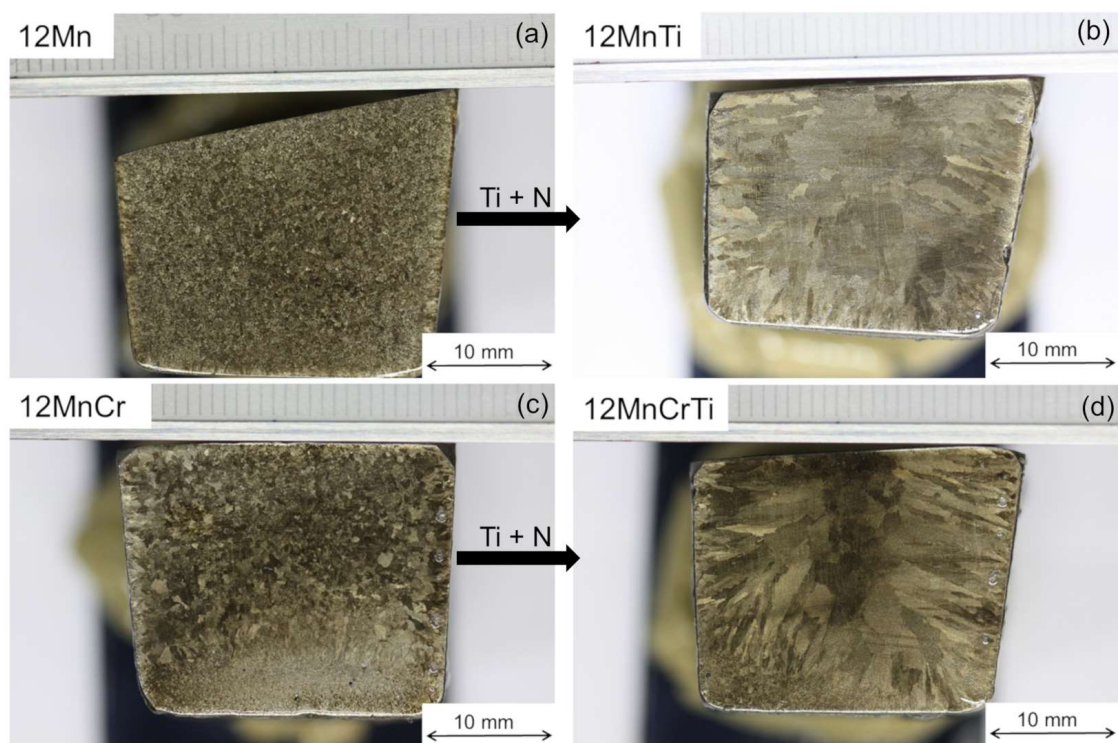


Figura 5.1 – Macrografia das amostras analisadas, ataque com solução H_2O , HCl , H_2O_2 (2:2:1)

5.3 Análise Microestrutural

5.3.1 Amostras sem tratamento térmico

A análise por microscopia óptica das amostras indica microestrutura típica para aços Hadfield sem tratamento térmico. A figura 5.2 indica a presença de grãos austeníticos com a presença de perlita e carbonetos nos contornos de grãos. É também observado a presença de carbonetos interdendríticos, que são observados dentro dos grãos, principalmente nas amostras 12MnTi e 12MnCrTi. A figura 5.3 destaca a diferença da microestrutura entre as amostras 12MnCr e 12MnCrTi, através de análise de elétrons secundários por microscopia eletrônica de varredura. Fica evidente a maior concentração de carbonetos interdendríticos na amostra 12MnCrTi, o que seria esperado, já que por ter uma estrutura principalmente colunar, o processo de segregação que ocorre durante a solidificação e resfriamento promove a formação de carbonetos entre braços dendríticos, como se a fronteira entre estes braços atuasse com um contorno de grão.

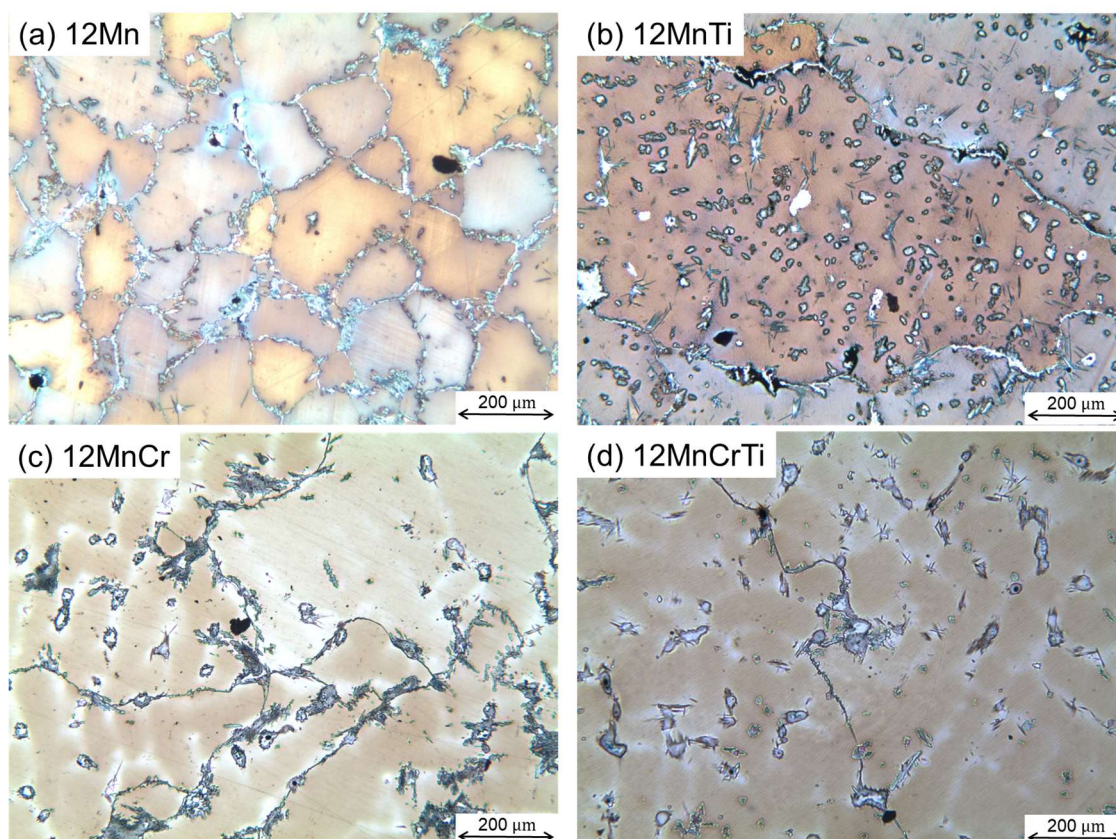


Figura 5.2 – Microestrutura das amostras analisadas sem tratamento térmico, obtidas por microscopia óptica com aumento de 100X Ataque: Nital 4%.

A tabela 5.2 indica a composição química através de análise por espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) das fases presentes para as amostras 12MnCr e 12MnCrTi. Fica evidente a diferença de composição entre as fases devido ao processo de segregação, onde são observados teores maiores de manganês e cromo nas fases perlítica e carboneto interdendrítico. Este processo de segregação pode tanto ocorrer durante a solidificação, como também durante o resfriamento após a solidificação. O carboneto interdendrítico tem uma composição intermediária entre a composição da matriz e fase perlítica.

Para a amostra 12MnCrTi, o efeito da modificação da microestrutura acentua o fenômeno de segregação, onde a composição química observada da fase perlítica apresenta maiores concentrações de manganês e cromo, quando comparada com a amostra 12MnCr. Esta diferença na concentração destes elementos, pode ser atribuída a modificação na microestrutura resultante da solidificação, já que a microestrutura passou de uma estrutura equiaxial para uma estrutura colunar, onde nesta segunda, haveria um maior intervalo de solidificação e o processo de segregação seria acentuado.

Já para o carboneto interdendrítico, que formado antes da solidificação dos contornos, a concentração de manganês e cromo é menor que nos contornos de grão.

Tabela 5.2 – Composição química das fases presentes nas amostras 12MnCr e 12MnCrTi

Amostra	Fase	Mn	Cr	Ti	Al	O	N
12MnCr	Matriz	12,14	2,27	-	-	-	-
12MnCr	Perlita	20,14	4,56	-	-	-	-
12MnCrTi	Matriz	12,16	1,65				
12MnCrTi	Perlita	25,19	4,87				
12MnCrTi	Carboneto Interdendrítico	17,04	2,35				
12MnCrTi	Precipitado			49,85	13,90	23,68	8,15

A imagem (d) da figura 5.3 e a figura 5.4 destacam a presença de precipitados na microestrutura da amostra 12MnCrTi, sendo que a análise química por EDS deste precipitado indica que o mesmo é um carbonitreto de titânio. A observação destes precipitados junto a um carboneto interdendrítico e em contorno de grão, mostra que apesar da formação do precipitado ainda na fase líquida (SIAFAKAS *et al.*, 2016, 2017), o mesmo permanece preferencialmente na fase líquida até a solidificação da matriz, ou seja, o contrário do efeito esperado para um inoculante que promoveria o efeito de refino de grão, pois novos grãos deveriam se formar a partir do precipitado.

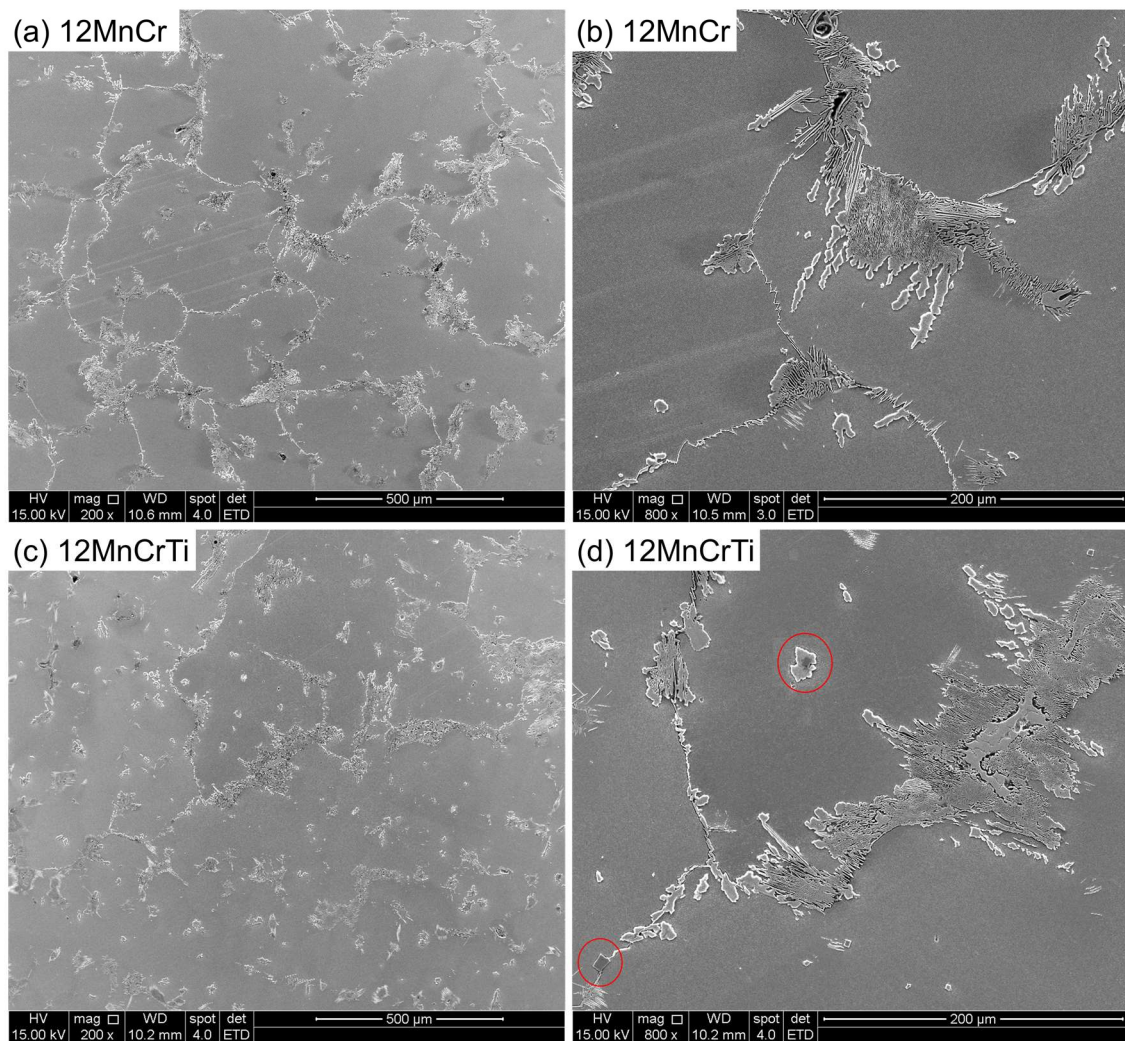


Figura 5.3 – Microestrutura das amostras analisadas sem tratamento térmico, obtidas por análise de elétrons secundários por microscopia eletrônica de varredura. (a) e (c) aumento de 200X. (b) e (d) aumento de 800X. Ataque: Nital 4%.

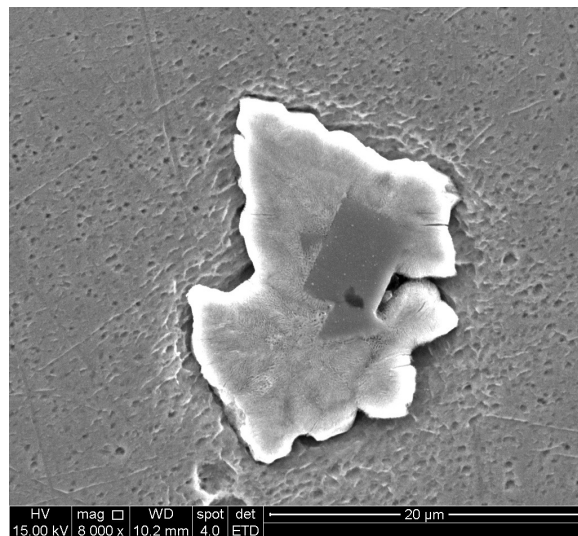


Figura 5.4 – Observação de um precipitado de Ti(C,N) na amostra 12MnCrTi junto a um carboneto interdendrítico. Imagem de análise de elétrons secundários por microscopia eletrônica de varredura. Ataque: Nital 4%.

5.3.2 Amostras com tratamento térmico

As análises das amostras por microscopia óptica, representadas nas figuras 5.5 e 5.6, indicam microestruturas típicas de aços Hadfield (KUYUCAK, 2004), mostrando também a efetividade do tratamento térmico realizado para solubilizar os carbonetos, presentes nos contornos e dentro dos grãos.

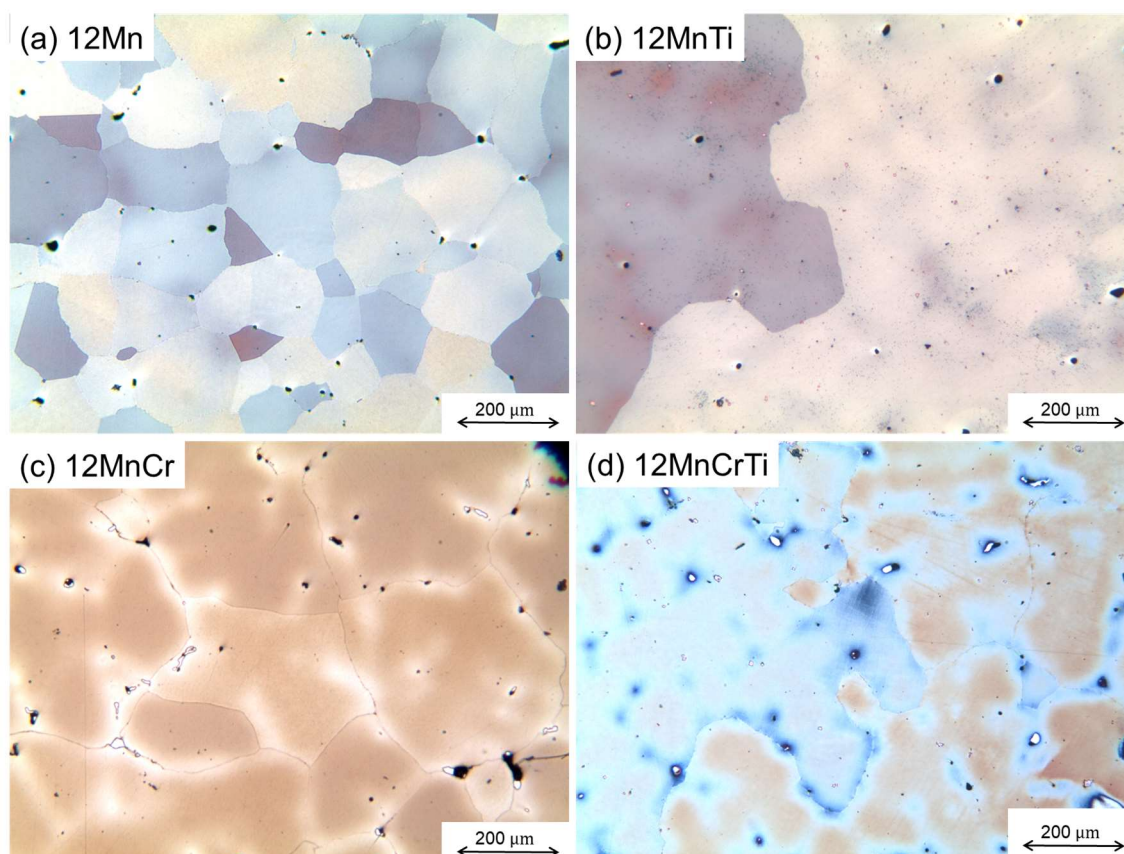


Figura 5.5 – Microestrutura das amostras analisadas após tratamento térmico, obtidas por microscopia óptica com aumento de 100X Ataque: Nital 4%.

As figuras 5.6 e 5.7 destacam a presença dos precipitados de carbonitreto de titânio para as amostras com adição de titânio e nitrogênio, 12MnTi e 12MnCrTi. O espectro por EDS de um dos precipitados, conforme indicado na figura 5.8, mostra a precipitação de carbonitreto de titânio a partir de uma inclusão de óxido de alumínio, conforme também foi observado na amostra sem tratamento térmico discutida na 5.3.1. Tabela 5.3 indica a composição química pontual em um dos precipitados de carbonitreto de titânio, houve uma diferença no teor de carbono dos precipitados de $Ti(C,N)$, quando comparado com o teor observado por Siafakas *et al.* (2016, 2017). Porém, este último analisou amostras obtidas com resfriamento rápido do metal líquido e sem tratamento térmico, assim tanto devido as condições de resfriamento durante a solidificação, bem como pelo tratamento térmico sofrido pelas amostras, as condições de equilíbrio da composição do precipitado podem ter alterado, levando a esta diferença na composição química dos precipitados.

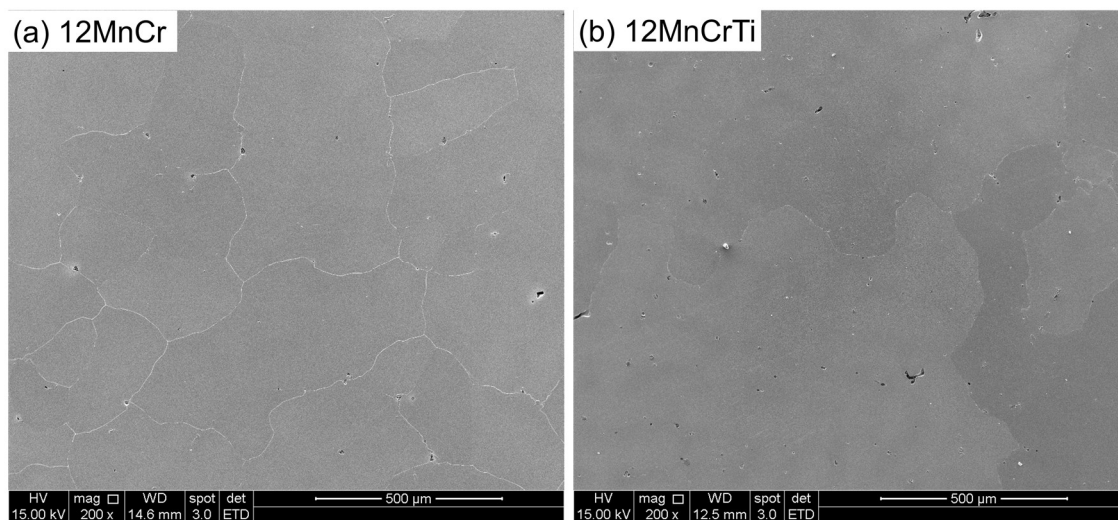


Figura 5.6 – Microestrutura das amostras 12MnCr e 12MnCrTi após tratamento térmico, obtidas por análise de elétrons secundários por microscopia eletrônica de varredura. Aumento de 200X. Ataque: Nital 4%.

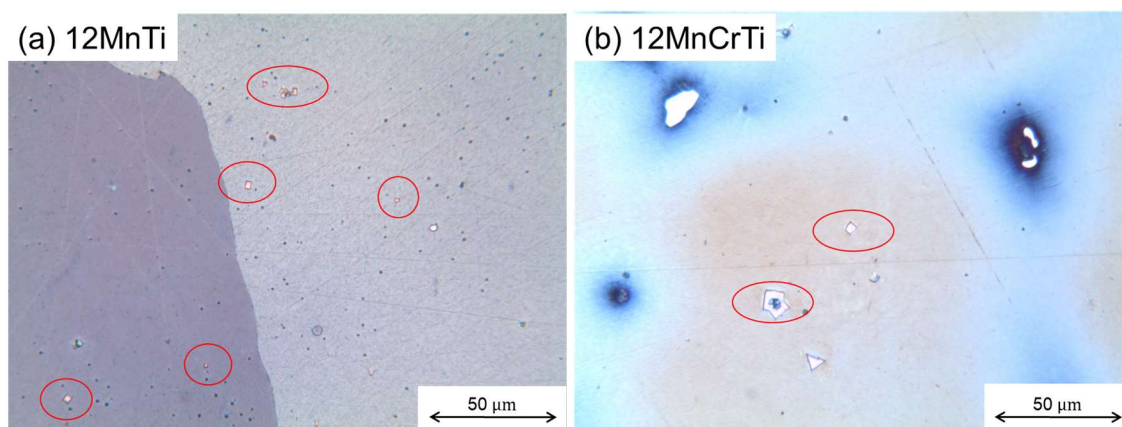


Figura 5.7 – Microestrutura das amostras com adição de titânio e nitrogênio, após tratamento térmico, obtidas por microscopia óptica com aumento de 500X. Os precipitados observados estão destacados. Ataque: Nital 4%.

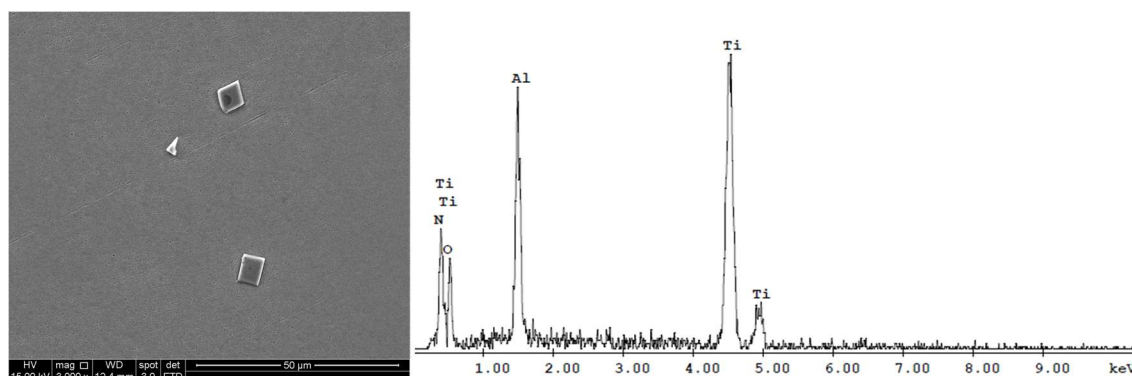


Figura 5.8 – Observação de precipitados de TiN na amostra 12MnCrTi e espectro de análise por EDS. Imagem de análise de elétrons secundários por microscopia eletrônica de varredura. Ataque: Nital 4%.

Tabela 5.3 – Composição química do precipitado de carbonitreto de titânio na amostra 12MnCrTi e carbonitreto de titânio analisado por Siafakas (2017). Análise por espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS). (% atômica)

Amostra	Ti	N	C
12MnCrTi	61,59	31,16	7,26
Siafakas et al., (2016)	42,35	37,75	19,90

A formação dos carbonitreto de titânio junto a inclusões de óxido de alumínio, reduziu os locais disponíveis para a nucleação heterogênea, o que resultou na microestrutura obtida nas amostras 12MnTi e 12MnCrTi, onde foi obtida uma microestrutura quase completamente colunar e com poucos grãos equiaxiais. Siafakas (2017) discute que o efeito de refino de grão poderia ser obtido através da presença de inclusões de espinélio, ($MnAl_2O_4$, $MgAl_2O_4$), já que estes teriam parâmetro de rede similar a austenita. Esta teoria poderia explicar o efeito de refino de grão das amostras 12Mn e 12MnCr, onde estas inclusões poderiam ser provenientes do material refratário de revestimento do forno de indução onde as amostras foram produzidas. Neste trabalho, não foi possível observar a presença destas inclusões nas amostras estudadas. Uma análise mais minuciosa das amostras estudadas neste trabalho poderia ser feita na tentativa de observar estas inclusões de espinélio.

5.4 Ensaios Mecânicos

Foram realizados ensaios de tração e impacto em temperatura ambiente. A tabela 5.4 resume os resultados dos ensaios mecânicos.

Tabela 5.4 – Resultados dos ensaios de tração e impacto tipo Charpy

Amostra	Limite de Escoamento (MPa)	Resistência a Tração (MPa)	Alongamento (%)	Resistência ao Impacto (J/cm ²)
12Mn	415 ± 2	955 ± 19	46 ± 1	171 ± 1
12MnTi	378 ± 7	728 ± 84	44 ± 5	179 ± 26
12MnCr	471 ± 2	903 ± 10	42 ± 3	165 ± 4
12MnCrTi	444 ± 5	795 ± 34	42 ± 1	148 ± 11

As curvas tensão-deformação de engenharia para as ligas avaliadas estão representadas na figura 5.9. A modificação na microestrutura, provocada pela adição de titânio e nitrogênio nas amostras 12MnTi e 12MnCrTi, resultou na diminuição dos limites de escoamento e na resistência a tração quando comparado com as amostras 12Mn e 12MnCr, respectivamente, sendo que praticamente não houve efeito sobre o alongamento. Já nos ensaios realizados para avaliar a resistência ao impacto, na comparação entre as amostras 12Mn e 12MnTi, houve uma pequena variação positiva, porém não considerável, já no caso das amostras, 12MnCr e 12MnCrTi, houve uma redução mais significativa. Porém estes valores estão de acordo com esperado para o material estudado (SUBRAMANYAN; SWANSIGER; AVERY, 1990).

Quando é verificado o valor do limite de escoamento para as amostras 12MnCr e 12MnCrTi e o resultado é comparado com as amostras 12Mn e 12MnTi, verifica-se que devido ao maior teor de cromo, presente nas primeiras, houve o efeito de endurecimento por solução sólida (SUBRAMANYAN; SWANSIGER; AVERY, 1990). Verifica-se que este mecanismo de endurecimento por solução sólida tem maior peso sobre o limite de escoamento do que a microestrutura, pois as amostras 12MnCr e 12MnCrTi, possuem microestrutura mais grosseira que a amostra 12Mn, e mesmo assim apresentam valores de limite de escoamento maiores. Já a diferença entre as amostras 12Mn e 12MnTi, bem como entre as amostras 12MnCr e 12MnCrTi, devido a diferença na microestrutura, de acordo com a lei de Hall-Petch, é esperada a redução que foi observada nos limites de escoamento.

A figura 5.10 apresenta a capacidade de encruamento em função da deformação verdadeira. Verifica-se que as amostras 12Mn e 12MnCr, que tem uma microestrutura mais fina, apresentam uma capacidade de encruamento superior as amostras 12MnTi e 12MnCrTi. Observa-se um serrilhamento, principalmente nas amostras 12Mn e 12MnTi, que deve ao efeito de envelhecimento dinâmico durante a deformação da amostra (ADLER; OLSON; OWEN, 1986; DASTUR; LESLIE, 1981; OWEN; GRUJICIC, 1998).

Na figura 5.9, principalmente para amostra 12Mn também é possível observar este efeito de envelhecimento dinâmico. Para as amostras 12MnCr e 12MnCrTi, na figura 5.10, verifica-se que a amplitude do serrilhamento é menor. A suavização do efeito de envelhecimento dinâmico também foi observada por alguns autores (CHEN *et al.*, 2017; LIU *et al.*, 2017), estes atribuem esta suavização a diminuição da atividade do carbono devido a presença de elementos em solução sólida, neste caso, o maior teor de cromo nas amostras 12MnCr e 12MnCrTi contribuiu para suavização do fenômeno de envelhecimento dinâmico.

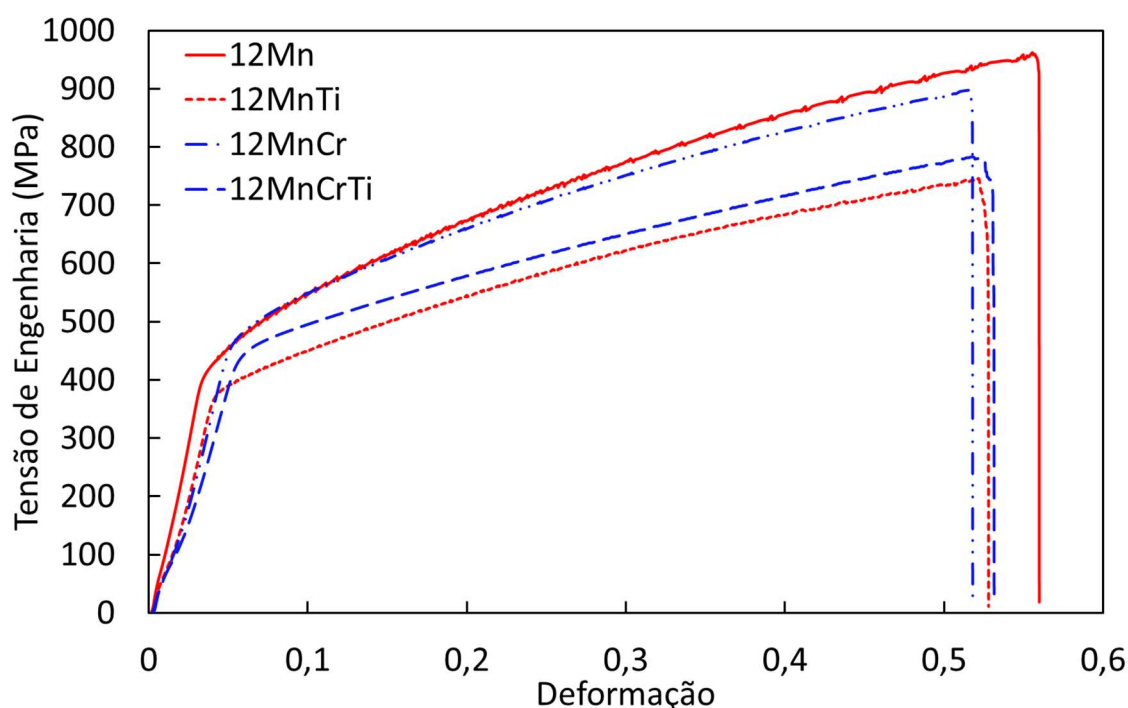


Figura 5.9 – Curvas tensão-deformação de engenharia para as amostras analisadas. Taxa de deformação de $5 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$.

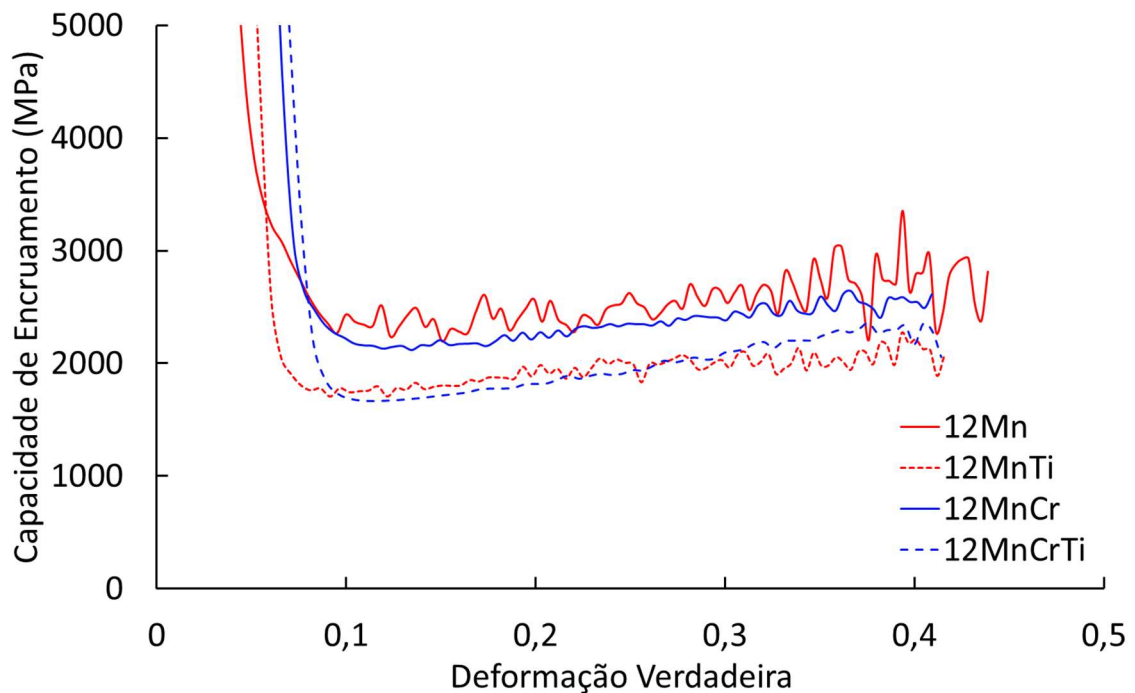


Figura 5.10 – Curvas de capacidade de encruamento-deformação de verdadeira para as amostras analisadas. Taxa de deformação de $5 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$.

Karaman *et al.* (2000) e Venturelli *et al.* (2018) verificaram para aços Hadfield, que o tamanho de grão é inversamente proporcional a capacidade de encruamento, porém estes autores divergem sobre o mecanismo que leva ao aumento desta capacidade de encruamento, enquanto o primeiro atribui o aumento na capacidade de encruamento com o refinamento da microestrutura a um aumento na atividade de mecanismos de deslizamento, Venturelli atribui este aumento a uma contribuição maior de mecanismos de maclação, observando uma densidade maior de maclas na estrutura com menor tamanho de grão. Para verificar estes mecanismos seriam necessárias outras análises, para quantificar a microestruturas e também obter uma quantidade de imagens que representassem significativamente a microestrutura deformada, principalmente para amostras 12MnTi e 12MnCrTi, que possuem uma microestrutura mais grosseira e mais heterogêneas.

A figura 5.11 representa a microestrutura das amostras 12MnCr e 12MnCrTi após ensaios de tração. Maclas e bandas de deslizamento podem ser observadas. Os diferentes padrões de deformação podem ser atribuídos a orientação dos grãos, grau de deformação em diferentes regiões, mesmo dentro do mesmo grão. Dependendo da orientação, uma densidade maior de maclas ou de bandas de deformação podem ser

observadas. Mesmo no mesmo grão são observados diferentes padrões de deformação devido a diferentes restrições locais resultantes de contornos de grão ou grãos vizinhos.

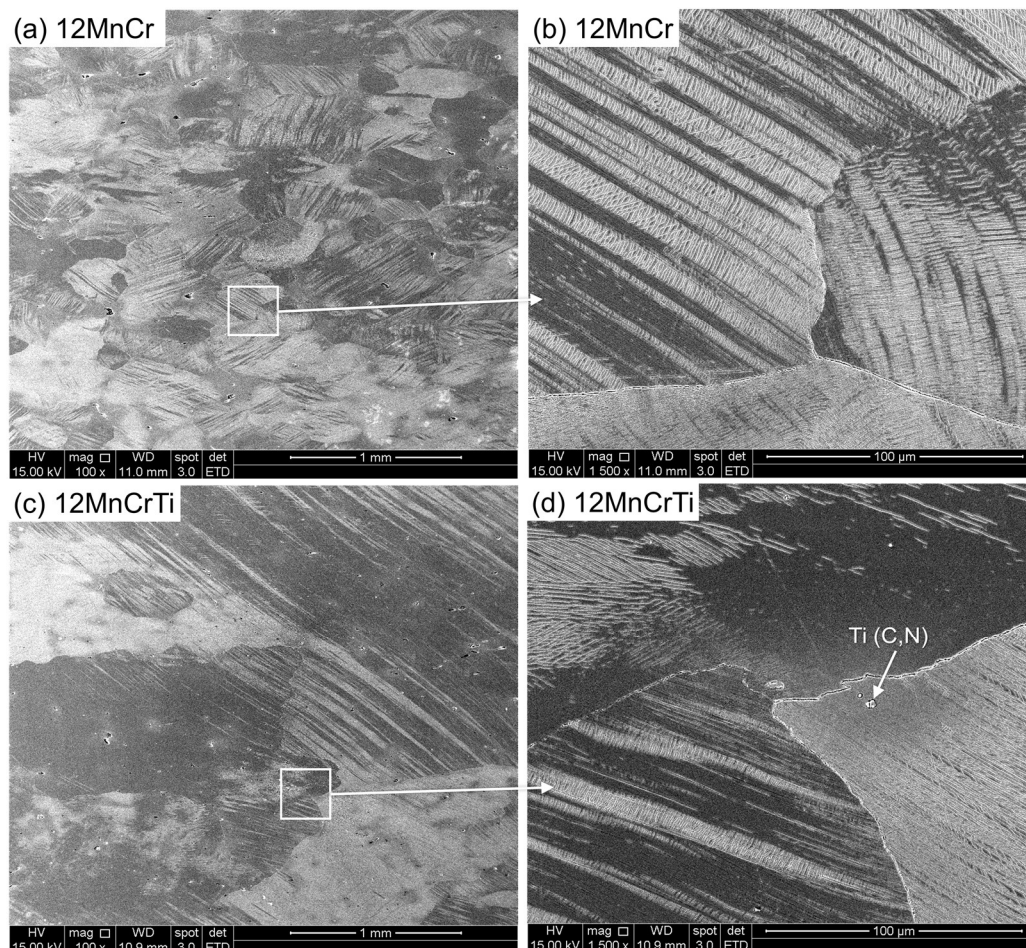


Figura 5.11 – Microestrutura das amostras 12MnCr e 12MnCrTi após ensaio de tração. Imagens obtidas por análise de elétrons secundários por microscopia eletrônica de varredura. (a) e (c) aumento de 100X. (b) e (d) aumento de 1500X. Ataque: Nital 4%.

Precipitados de carbonitretos de titânio foram observados após os ensaios de tração através de microscopia eletrônica por varredura. A figura 5.12 mostra precipitados fraturados após a deformação. Também podem ser observados a formação de vazios ao redor dos precipitados. Estes vazios poderiam ser pontos para nucleação e propagação de trincas que poderiam contribuir para a redução da resistência ao impacto, resistência a tração e alongamento (OKANO *et al.*, 2019). Para as amostras avaliadas a resistência ao impacto e o alongamento não foram significativamente afetados pela adição de titânio e nitrogênio, porém houve uma significativa redução no limite de resistência, quando comparado com as amostras sem a adição destes elementos.

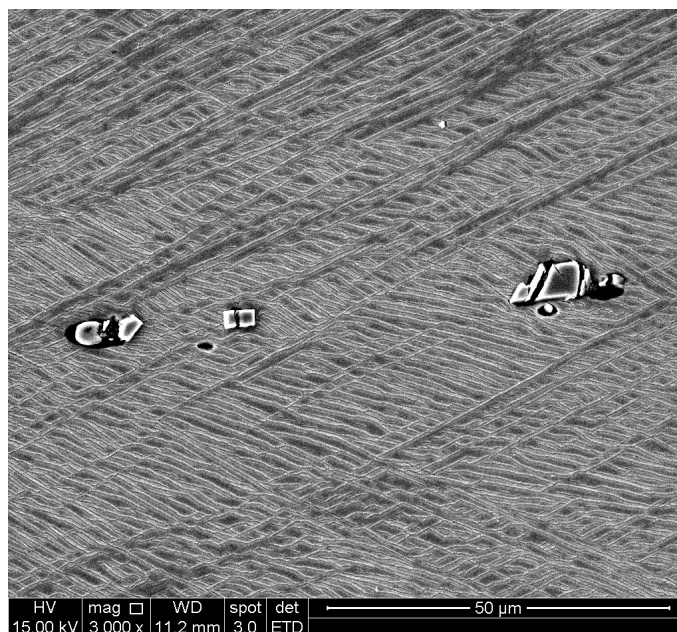


Figura 5.12 – Precipitados de Ti(C,N) na microestrutura da Amostra 12MnTi após ensaio de tração. Imagens obtidas por análise de elétrons secundários por microscopia eletrônica de varredura. Aumento de 3000X. Ataque: Nital 4%.

5.5 Ensaio de Desgaste

A perda de volume das amostras em ensaios de roda de borracha com areia seca está representada na tabela 5.5. Os resultados demonstram que as amostras com adição de titânio e nitrogênio, 12MnTi e 12MnCrTi, apresentaram uma perda volume significativamente menor que as amostras sem a adição destes elementos, ou seja, em condições de abrasão de baixa tensão a adição de titânio e nitrogênio aumentou a resistência ao desgaste.

As amostras 12MnTi e 12MnCrTi apresentaram maior resistência ao desgaste, mas também apresentaram maior variabilidade para os resultados, indicando que devido as suas características de microestrutura, como uma grande região colunar, podem levar a comportamentos não uniformes em situações de resistência ao desgaste. Para melhor avaliar esta diferença de comportamento, seria necessário a produção de amostras com maiores dimensões, a fim de isolar regiões com microestruturas semelhantes e comparar a resistência ao desgaste das diferentes regiões ou microestruturas.

Tabela 5.5 – Perda de volume durante ensaio de desgaste de areia seca com roda de borracha

Amostra	Volume Perdido (mm ³)
12Mn	76,36 ± 2,39
12MnTi	62,41 ± 5,90
12MnCr	73,22 ± 2,43
12MnCrTi	64,21 ± 4,04

A evolução do desgaste das amostras conforme o tempo de ensaio, está representada na figuras 5.13 e 5.14. A figura 5.13 representa a perda de volume incremental entre as medições realizadas. Esta figura mostra que todas as amostras tiveram uma perda de volume maior nos primeiros 10 minutos de ensaio. Para as amostras 12Mn e 12MnCr houve uma redução na perda de volume entre 10 e 20 minutos, já entre 20 e 30 minutos a perda de volume se estabilizou, esta redução na perda de volume poderia de volume poderia ser atribuída a dois fenômenos, o endurecimento por encruamento da superfície da amostra ou partículas abrasivas impregnadas (ver figura 5.16) na superfície da amostra (KUOKKALA *et al.*, 2012). As amostras 12MnTi e 12MnCrTi não apresentaram esta estabilização e seriam necessários tempos de ensaio maiores para verificar se a perda de volume manteria a tendência de diminuição ou se haveria a estabilização da perda de volume. A figura 5.14 representa a perda de volume acumulada durante os ensaios de desgaste

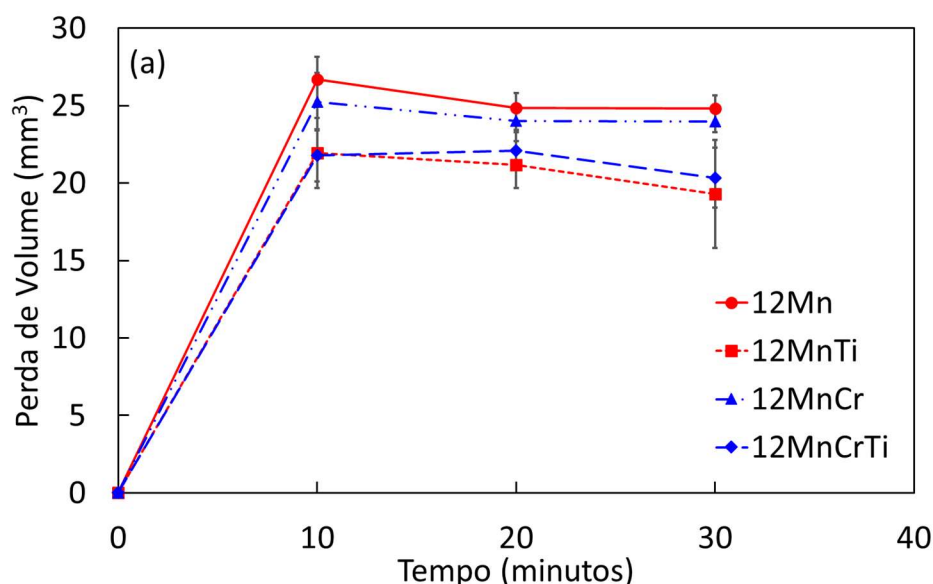


Figura 5.13 – Perda de volume incremental durante ensaio de desgaste de areia seca e roda de borracha para as amostras analisadas

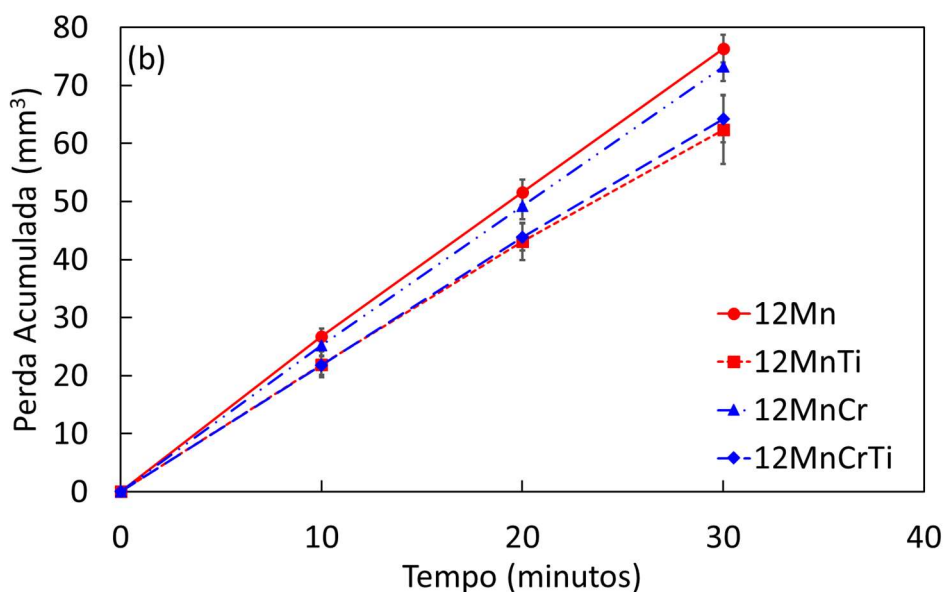


Figura 5.14 – Perda de volume acumulada durante ensaio de desgaste de areia seca e roda de borracha para as amostras analisadas

As amostras foram analisadas por microscopia eletrônica por varredura após os ensaios de desgaste para avaliar os mecanismos de desgaste os fenômenos que levaram as amostras com adição de titânio e nitrogênio a apresentar maior resistência ao desgaste. Também foi realizada análise por espectrometria de raios de X por dispersão em energia (EDS) das diferentes fases observadas.

A figura 5.15 e 5.16 são imagens das amostras 12MnCr e 12MnCrTi por análise de elétrons retroespalhados e por elétrons secundários. As imagens de elétrons retroespalhados e análises por EDS para a amostra 12MnCr indicam que houve a impregnação de partículas abrasivas na superfície de desgaste durante os ensaios. Já para a amostra 12MnCrTi, além da presença de partículas abrasivas impregnadas, foi observado a presença de carbonitreto de titânio. Na imagem da (c) da figura 5.16 verifica-se que durante o ensaio de desgaste, os precipitados de $Ti(C,N)$ foram fraturados, os porém fragmentos do precipitado não foram removidos e permaneceram na matriz.

Já as imagens de elétrons secundários indicam que os principais micromecanismos de desgaste foram microsulcamento, observado pela presença de materiais nas bordas, e microcorte que ocorre sem o acúmulo de material nas bordas (TRESSIA, G.; PENAGOS; SINATORA, 2017).

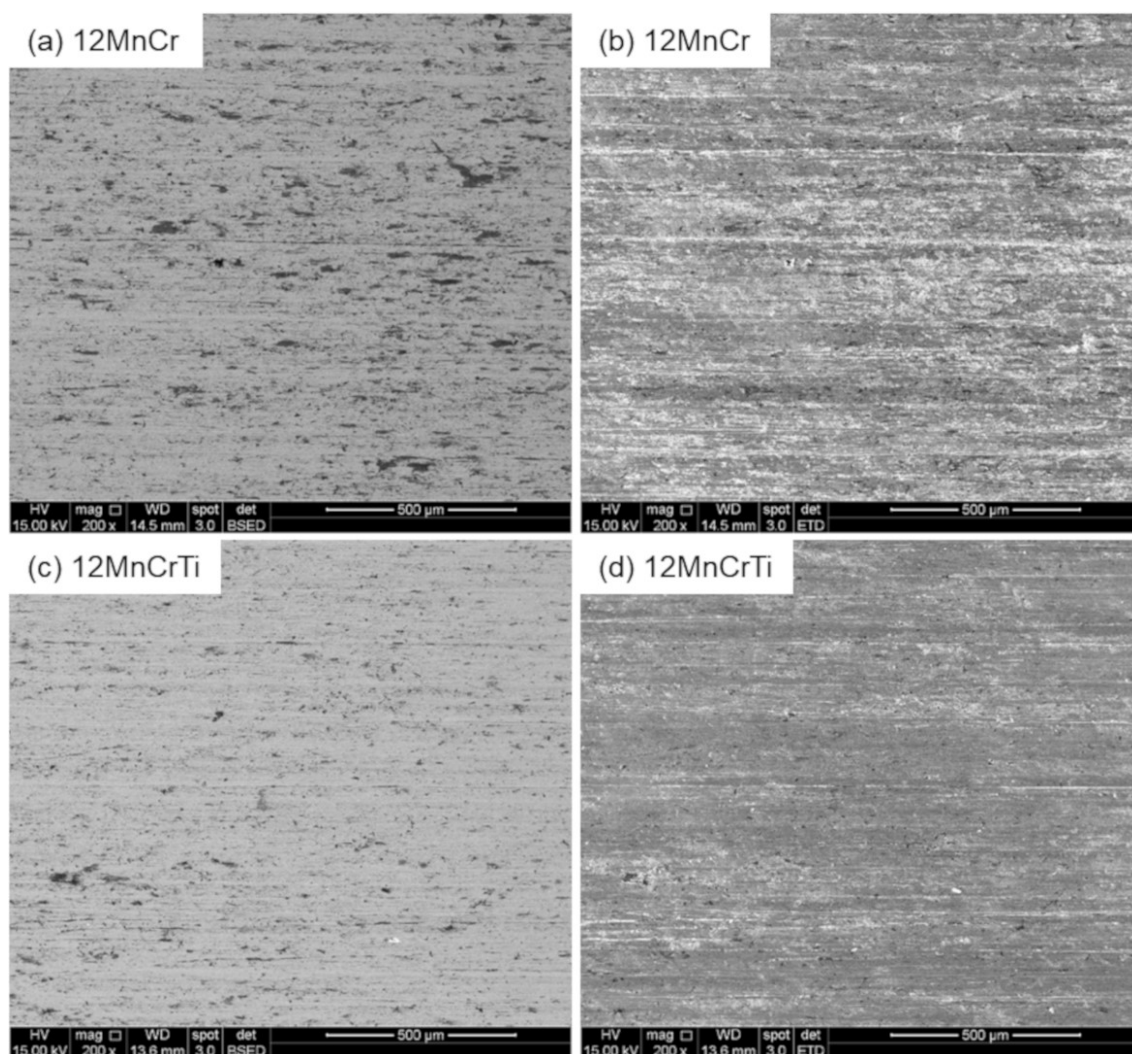


Figura 5.15 – Superfície desgastada das amostras 12MnCr e 12MnCrTi após ensaio de desgaste. (a) e (c) imagens obtidas por análise de elétrons retroespalhados por microscopia eletrônica de varredura. (b) e (d) imagens obtidas por análise de elétrons secundários por microscopia eletrônica de varredura. Aumento de 200X. Sem ataque.

Analisando conjuntamente a imagem (a) e a imagem (b) da figura 5.16, verifica-se diversos estágios da agregação/impregnação de partículas abrasivas na amostra 12MnCr, estando algumas partículas no mesmo plano da superfície de desgaste, já outras partículas foram “empurradas”, ou comprimidas contra a matriz e estão em uma posição mais profunda. Já as imagens (c) e (d) da figura 5.16 que correspondem a amostra 12MnCrTi, mostram que além de partículas abrasivas impregnadas, os precipitados de Ti(C,N) também estão em posição mais profunda em relação à superfície.

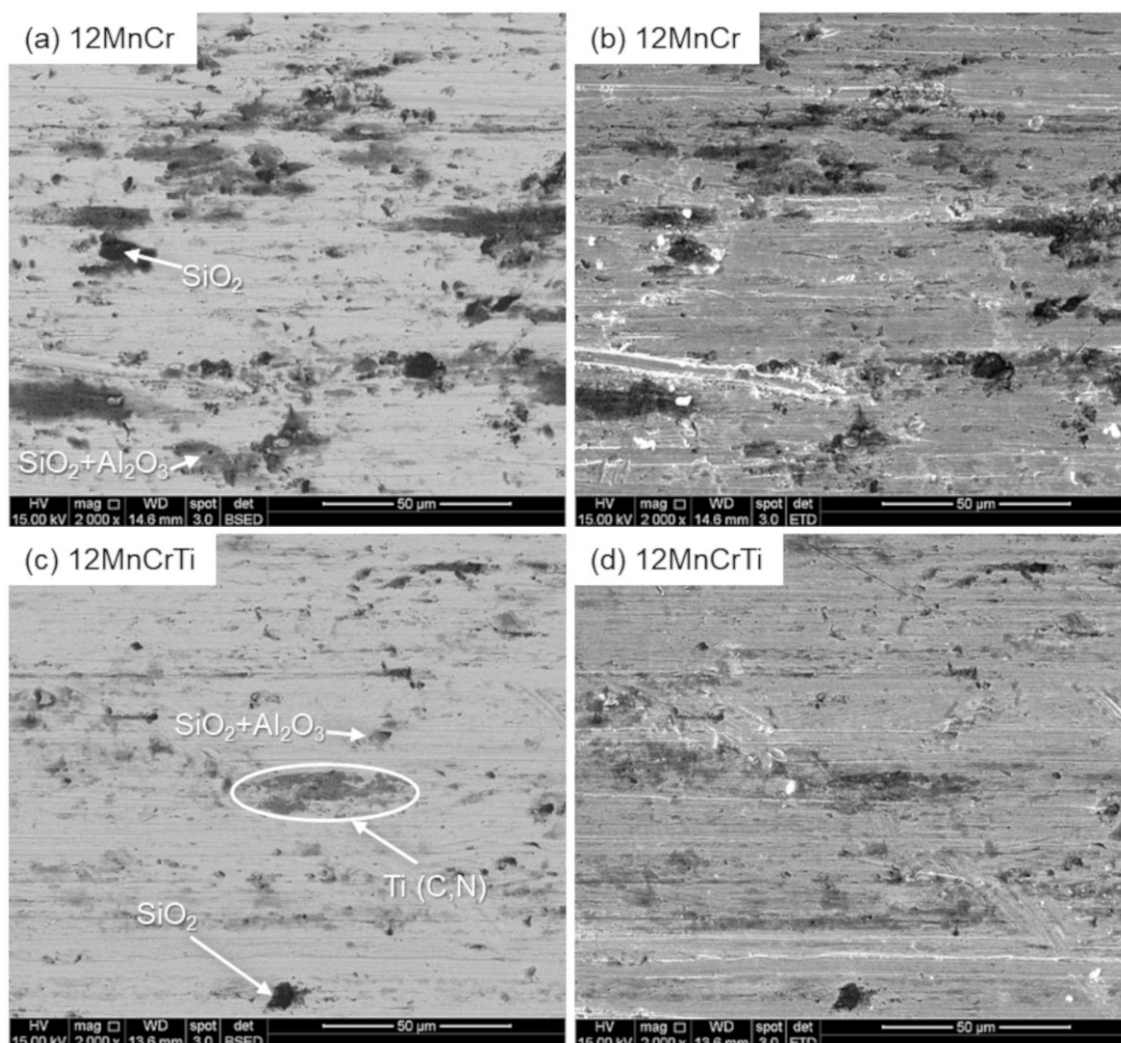


Figura 5.16 – Superfície desgastada das amostras 12MnCr e 12MnCrTi após ensaio de desgaste. (a) e (c) imagens obtidas por análise de elétrons retroespalhados por microscopia eletrônica de varredura. (b) e (d) imagens obtidas por análise de elétrons secundários por microscopia eletrônica de varredura. Aumento de 2000X. Sem ataque.

Foram realizados cortes na região central das amostras após ensaios de desgaste para avaliar a microestrutura e efeitos na microestrutura que estes ensaios provocaram. A figura 5.17 destaca a presença de bandas de deformação na microestrutura das amostras, não é possível afirmar se estas bandas de deformação são resultantes dos ensaios de desgaste ou ao processo de compressão que as amostras sofreram durante o processo de retífica que as amostras foram submetidas antes dos ensaios de desgaste. É interessante a observação das bandas de deformação, pois as mesmas poderiam ser atribuídas a mecanismos de deslizamento, já que nas amostras não foram observadas maclas e em aços Hadfield, havia sido observado que para pequenas

deformações, o mecanismo inicial de deformação seria o deslizamento (ADLER; OLSON; OWEN, 1986).

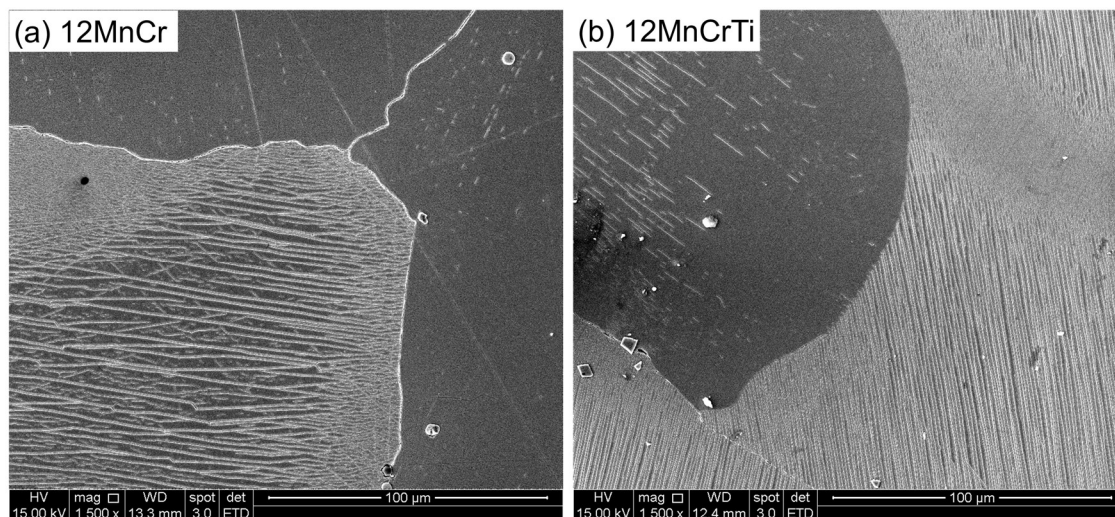


Figura 5.17 – Microestrutura de corte transversal das amostras 12MnCr e 12MnCrTi após ensaio de desgaste. Imagens obtidas por análise de elétrons secundários por microscopia eletrônica de varredura. Aumento de 1500X. Ataque: Nital 4%

Já a imagem 5.18 mostra a região abaixo da superfície de desgaste e o efeito dos ensaios de desgaste sobre a superfície. É possível observar a presença de linhas de formação próximo a superfície.

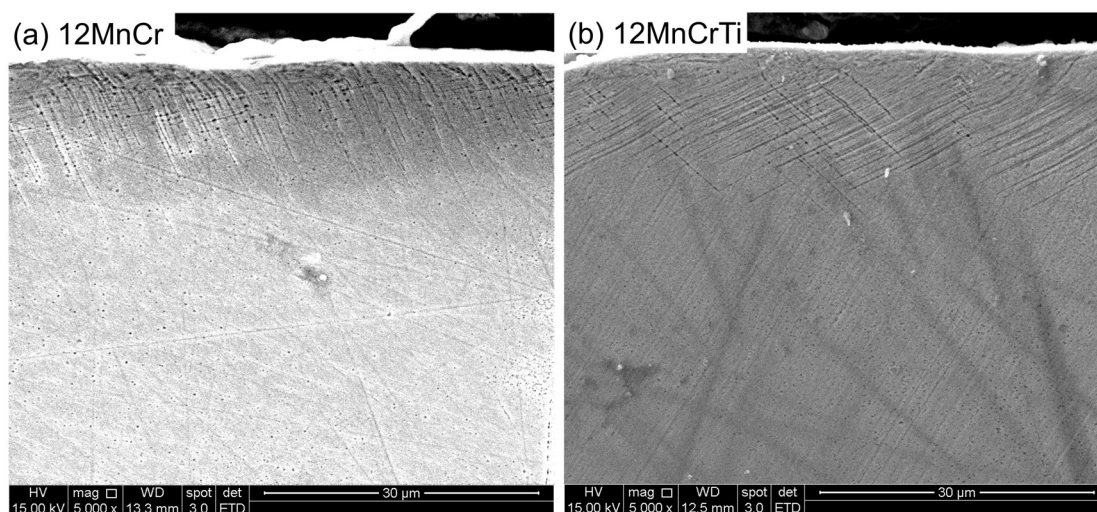


Figura 5.18 – Microestrutura de corte transversal das amostras 12MnCr e 12MnCrTi após ensaio de desgaste próximo à superfície desgastada. Imagens obtidas por análise de elétrons secundários por microscopia eletrônica de varredura. Aumento de 1500X. Ataque: Nital 4%

Análise dos ensaios de desgaste e das superfícies desgastadas, mostra que a presença de precipitados de $Ti(C,N)$ tem uma ação protetora nas amostras 12MnTi e 12MnCrTi. Estes resultados geram uma dúvida como seria o comportamento deste material em testes de desgaste que seriam mais apropriados para avaliação de aços Hadfield, que é utilizado principalmente em aplicações onde ocorrem abrasão de alta tensão ou abrasão por impacto deslizante. De um lado, as amostras 12Mn e 12MnCr, em ensaios mecânicos apresentaram maior capacidade de encruamento, devido a sua microestrutura mais refinada, sendo que é de se esperar que em condições de desgaste de abrasão de alta tensão ou por impacto deslizante, o efeito de endurecimento superficial seja mais pronunciado nestas amostras e elas apresentariam uma resistência ao desgaste maior. Do outro lado, a presença de precipitados de $Ti(C,N)$, como nas amostras 12MnTi e 12MnCrTi, provoca um aumento da resistência ao desgaste da matriz. Assim seriam necessários mais testes para avaliar qual destes fatores tem maior peso para a resistência ao desgaste de aços de Hadfield e a definição de uma rota de fabricação ideal para a produção esta classe material.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram investigados os efeitos da adição de titânio e nitrogênio na microestrutura, propriedade de mecânicas e resistência ao desgaste abrasivo de aços Hadfield. As principais conclusões deste trabalho foram:

- A adição de titânio e nitrogênio resultou em uma microestrutura mais grosseira, devido a formação de precipitados de carbonitreto de titânio em inclusões de óxido de alumínio, que diminuíram os locais disponíveis para a nucleação de grão durante a solidificação.
- O aumento no tamanho de grão resultou na diminuição dos limites de escoamento e resistência a tração, porém o alongamento e resistência ao impacto não foram significativamente afetados
- A presença de precipitados de $Ti(C,N)$ na microestrutura das amostras com adição de titânio e nitrogênio levou ao aumento da resistência ao desgaste em condições de abrasão de baixa tensão, em ensaios de abrasão com roda de borracha e areia seca.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A compreensão dos efeitos da composição química e microestrutura nas propriedades mecânicas e resistência ao desgaste de aços Hadfield são um campo fértil para desenvolvimento de trabalho de pesquisa visando otimizar os processos de produção e aplicações destes materiais.

Algumas sugestões para a realização de trabalhos são:

- Investigar técnicas de desoxidação/inoculação de baixo custo que favoreçam o refino de grão de aços Hadfield, como por exemplo através do uso de ligas de magnésio, visando obter a formação de inclusões espinélio, ou o uso de cobre como elemento segregador.
- Elucidar o efeito do tamanho de grão na resistência ao desgaste em condições de abrasão de alta tensão e abrasão por impacto deslizante.
- Verificar a competição entre tamanho de grão e a presença de precipitados duros na microestrutura em ensaios de abrasão de alta tensão e abrasão por impacto deslizante.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBASI, M. *et al.* On the comparison of the abrasive wear behavior of aluminum alloyed and standard Hadfield steels. *Wear*, v. 268, n. 1, p. 202–207, 2010.

ABBASI, M. *et al.* The fracture and plastic deformation of aluminum alloyed Hadfield steels. *Materials Science and Engineering A*, v. 513–514, n. C, p. 72–76, 2009.

ADLER, P. H.; OLSON, G. B.; OWEN, W. S. Strain Hardening of Hadfield Manganese Steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 17, n. 10, p. 1725–1737, 1986.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM A128/A128M - 93: Standard Specification for Steel Castings, Austenitic Manganese*. American Society for Testing and Materials. Filadélfia: [s.n.], 2017

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM E23 - 18 Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials*. American Society for Testing and Materials. Filadélfia: [s.n.], 2018

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM E8M - 16a - Standard test methods for tension testing of metallic materials*. American Society for Testing and Materials. Filadélfia: [s.n.], 2016

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM G65-16 -Standard Test Method for Measuring Abrasion Using the Dry Sand / Rubber Wheel*. American Society for Testing and Materials. Filadélfia: [s.n.], 2016

BAYRAKTAR, E.; KHALID, F. A.; LEVAILLANT, C. Deformation and fracture behaviour of high manganese austenitic steel. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 147, n. 2, p. 145–154, 2004.

CANADINC, D. *et al.* The role of nitrogen on the deformation response of hadfield steel single crystals. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, v. 34 A, n. 9, p. 1821–1831, 2003.

CANADINC, D.; EFSTATHIOU, C.; SEHITOGLU, H. On the negative strain rate sensitivity of Hadfield steel. *Scripta Materialia*, v. 59, n. 10, p. 1103–1106, 2008.

CHEN, C. *et al.* Effect of N+Cr alloying on the microstructures and tensile properties of

Hadfield steel. *Materials Science and Engineering A*, v. 679, n. June 2016, p. 95–103, 2017.

DASTUR, Y. N.; LESLIE, W. C. Mechanism of Work Hardening in Hadfield Manganese Steel. *Metallurgical transactions. A, Physical metallurgy and materials science*, v. 12 A, n. 5, p. 749–759, 1981.

EFSTATHIOU, C.; SEHITOGLU, H. Strengthening Hadfield steel welds by nitrogen alloying. *Materials Science and Engineering A*, v. 506, n. 1–2, p. 174–179, 2009.

HAAKONSEN, F. *et al.* Grain Refinement of Austenitic Manganese Steels. 2011, [S.l: s.n.], 2011. p. 763–771.

HOLMBERG, K. *et al.* Global energy consumption due to friction and wear in the mining industry. *Tribology International*, v. 115, p. 116–139, 2017.

IGLESIAS, C.; SOLÓRZANO, G.; SCHULZ, B. Effect of low nitrogen content on work hardening and microstructural evolution in Hadfield steel. *Materials Characterization*, v. 60, n. 9, p. 971–979, 2009..

KARAMAN, I. *et al.* Deformation of single crystal hadfield steel by twinning and slip. *Acta Materialia*, v. 48, n. 6, p. 1345–1359, 2000.

KARAMAN, I. *et al.* Modeling the deformation behavior of hadfield steel single and polycrystals due to twinning and slip. *Acta Materialia*, v. 48, p. 2031–2047, 2000.

KUCHARCZYK, J.W; FUNK, K.R; KOS, B. *Grain-refined austenitic manganese steel casting having microadditions of vanadium and titanium and a method of manufacturing.* US Patent. 6572713. 2003.

KUOKKALA, V. *et al.* Wear Reducing Effect of Embedded Quartz Abrasives in Crushing-Pin-on-Disc Procedure. *Tribology Online*, v. 7, n. 3, p. 179–183, 2012.

KUYUCAK, S. Austenitic Manganese Steel Castings. In: VOORT, G.F.V. *ASM Handbook Volume 9: Metallography and Microstructures*. Russell Township: ASM International, 2004. p. 701–708.

KUYUCAK, S.; ZAVADIL, R.; GERTSMAN, V. Heat-treatment processing of austenitic manganese steels. In: *Proceedings of 66th World Foundry Congress*. Istanbul: World

Foundry Organization. 2004.

LENCINA, R.. *Optimization of high carbon austenitic manganese steels for cominution processes*. 2014. 116 f. Università degli Studi di Padova, 2014.

LIMA, A.; FERRARESI, V.. Análise da microestrutura e da resistência ao desgaste de revestimento duro utilizado pela indústria sucroalcooleira. *Soldagem e Inspecao*, v. 14, n. 2, p. 140–150, 2009.

LIMA, G. *Influência dos elementos de liga no encruamento proveniente do processo de aplainamento nos aços Hadfield*. 2011. 76 f. Universidade Estadual Paulista, 2011.

LIMOOEI, M.B; HOSSEINI, S. Optimization of Properties and Structure With Addition of Titanium in Hadfield Steels. In: METAL 2012 - International Conference on Metallurgy and Materials. Brno: Tanger. 2012, p. 23–25.

LINDROOS, Matti *et al*. The deformation, strain hardening, and wear behavior of chromium-alloyed hadfield steel in abrasive and impact conditions. *Tribology Letters*, v. 57, n. 3, 2015.

LIU, F. C. *et al*. Simultaneously improving the strength and ductility of coarse-grained Hadfield steel with increasing strain rate. *Scripta Materialia*, v. 66, n. 7, p. 431–434, 2012.

LIU, S. *et al*. Simultaneously increasing both strength and ductility of Fe-Mn-C twinning-induced plasticity steel via Cr/Mo alloying. *Scripta Materialia*, v. 127, p. 10–14, 2017..

LIU, Z. Review of Grain Refinement of Cast Metals Through Inoculation: Theories and Developments. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, v. 48, n. 10, p. 4755–4776, 2017.

MAGDALUYO JR, E.R.; AUSA, M.S.; TINIO, R.J. Effect of titanium on gouging abrasion behavior and hardness of austenitic manganese steel. In: AO, S.-I.; YANG, G.-C.; GELMAN, L. *Transactions on Engineering Technologies*. Singapore: Springer Singapore, 2016. p. 73-81.

MOGHADDAM, E. G.; VARAHRAM, N.; DAVAMI, P. On the comparison of microstructural characteristics and mechanical properties of high-vanadium austenitic manganese steels with the Hadfield steel. *Materials Science and Engineering A*, v. 532, p. 260–266, 2012.

NAJAFABADI, V.N.; AMINI, K.; ALAMDARLO, M.B. Investigating the effect of titanium addition on the wear resistance of Hadfield steel. *Metallurgical Research & Technology*, v. 111, n. 6, p. 375–382, 2014.

OGUIZA, P. C.. *Hadfield Steel with Hf*. European Patent. 10382335.7, 2012. 5p.

OJALA, N. *Application Oriented Wear Testing of Wear Resistant Steels in Mining Industry*. 2017. 60 f. Tampere University of Technology, 2017.

OKANO, T. *et al.* Reduction of Cracks During Punching Process by Cementite in High Tensile Strength Steel Sheets. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, v. 50, n. 2, p. 884–893, 2019..

OWEN, W. S.; GRUJICIC, M. Strain aging of austenitic hadfield manganese steel. *Acta Materialia*, v. 47, n. 1, p. 111–126, 1998.

RADIS, R. *et al.* Loss of ductility caused by AlN precipitation in Hadfield steel. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, v. 43, n. 4, p. 1132–1139, 2012.

SIAFAKAS, D. *et al.* Particles Precipitation in Ti- and Al-Deoxidized Hadfield Steels. *Steel Research International*, v. 87, n. 10, p. 1344–1355, 2016.

SIAFAKAS, D. *et al.* The Influence of Deoxidation Practice on the As-Cast Grain Size of Austenitic Manganese Steels. *Metals*, v. 7, n. 6, p. 186, 2017.

SUBRAMANYAN, D.K.; SWANSIGER, A.E.; AVERY, H.S. Austenitic Manganese Steels. *ASM Handbook Vol .1*. [S.l: s.n.], 1990. p. 822–840.

TERVA, J. *The effect of compression and sliding movement on the wear resistance of steels and crushing work in mineral crushing*. 2017. 130 f. Tampere University of Technology, 2017.

TOKER, S. M. *et al.* On the role of slip-twin interactions on the impact behavior of high-manganese austenitic steels. *Materials Science and Engineering A*, v. 593, p. 120–126, 2014.

TRESSIA, G.; PENAGOS, J. J.; SINATORA, A. Effect of abrasive particle size on slurry abrasion resistance of austenitic and martensitic steels. *Wear*, v. 376–377, p. 63–69,

2017.

TRESSIA, G.. *Efeito do tamanho do abrasivo e do pH do meio no desgaste de um aço austenítico e de um aço martensítico*. 2015. 128 f. Universidade de São Paulo, 2015.

VALTONEN, K. *et al.* Comparison of laboratory wear test results with the in-service performance of cutting edges of loader buckets. *Wear*, v. 388–389, p. 93–100, 2017.

VENTURELLI, B. *Efeito do refino do tamanho de grão austenítico pela adição háfnio (Hf) nas propriedades mecânicas de tração do aço Hadfield*. 2018. 151 f. Univerdade de São Paulo, 2018.

VENTURELLI, B. N.; ALBERTIM, E.; AZEVEDO, C. R. F. The effect of the austenite grain refinement on the tensile and impact properties of cast Hadfield steel. *Materials Research*, v. 21, n. 5, p. 1–8, 2018.

WEN, Y. H. *et al.* A novel high manganese austenitic steel with higher work hardening capacity and much lower impact deformation than Hadfield manganese steel. *Materials and Design*, v. 55, p. 798–804, 2014.

ZUIDEMA, B K; SUBRAMANYAM, D K; LESLIE, W C. The Effect of Aluminum on the Work Hardening and Wear Resistance of Hadfield Manganese Steel. *Metallurgical transactions A*, v. 18A, n. September, p. 1629–1639, 1987.

ZUM GAHR, Karl-Heinz. *Microstruture and wear of materials*. Amsterdam: Elsevier B.V., 1987.

PUBLICAÇÕES DO AUTOR RELACIONADAS AO TRABALHO

REM - International Engineering Journal

**Effect of titanium and nitrogen inoculation on the microstructure, mechanical properties and abrasive wear resistance of Hadfield Steels**

Journal:	<i>REM - International Engineering Journal</i>
Manuscript ID	REMI-2019-0023
Manuscript Type:	Original Article - Metallurgy and Materials
Keyword:	Hadfield Steel, mechanical properties, abrasive wear, titanium and nitrogen inoculation, titanium carbonitrides

SCHOLARONE™
Manuscripts

Effect of titanium and nitrogen inoculation on the microstructure, mechanical properties and abrasive wear resistance of Hadfield Steels

Abstract

The effect of titanium and nitrogen addition on Hadfield steels was investigated. For this, two grades were produced, with and without the addition of titanium and nitrogen. The produced samples had their microstructure characterized before and after heat treatment, while the mechanical properties were evaluated by tensile tests and Charpy impact tests. The wear resistance was evaluated on dry sand rubber wheel abrasive tests. The Macro and microstructure characterization demonstrated that the precipitation of titanium carbonitrides resulted in a coarse microstructure, with coarse columnar grains coexisting with equiaxed ones. Consequently, these samples presented lower mechanical properties in comparison with the samples without titanium and nitrogen, which presented a finer microstructure. On the other hand, the presence of hard Ti(C, N) precipitates in the microstructure improved the abrasive wear performance of the steel during dry sand rubber wheel abrasive tests.

Keywords: Hadfield steel, mechanical properties, abrasive wear, titanium and nitrogen inoculation

1. Introduction

It is estimated that the mining industry represents 6.2% of the global energy consumption in the world, being 40% of this consumed energy used to overcome friction. The development of new technologies for friction reduction and wear protection, friction and wear losses could potentially be reduced. Additionally, the equivalent of 20% of the energy consumed in the mining industry is used to remanufacture and replace worn out parts and equipment due to wear failures (Holmberg et al., 2017).

Hadfield Steels are used as a protection against wear in crushing equipment, due to their combination of high impact resistance and high strain hardening capacity. In ideal working conditions, the strain hardening leads to the increase of hardness of the material surface and, consequently, the development of its known wear resistance (Subramanyam et al., 1990).

Despite the consolidated literature regarding the production (Subramanyam et al., 1990; Kuyucak, 2004; Kuyucak et al., 2004) and studying of the deformation mechanisms (Dastur and Leslie, 1981; Adler et al., 1986; Karaman et al., 2000; Canadinc et al., 2008; Efstathiou and Sehitoglu, 2010; Chen et al. 2017) present in Hadfield steels, grain refinement mechanisms and the relationship between microstructure and wear resistance are not yet well established. Some authors suggest that the addition of titanium resulted in the grain refinement of Hadfield steels and consequently the increase of wear resistance (Limooei; Hosseini, 2012; Najafabadi et al., 2014; Magdaluyo et al., 2016). The precipitation of Ti(C,N) from the liquid phase during the solidification process could provide heterogeneous nucleation sites of new grains (Kucharczyk et al., 2003).

Thus, the aim of this study was to verify the influence of the addition of titanium and nitrogen to the microstructure, mechanical properties and abrasive wear resistance of two different grades of Hadfield steels.

2. Materials and Methods

Two heats with different grades of Hadfield steels were produced in an induction melting furnace. Samples without the addition of titanium and nitrogen were deoxidized in the furnace with 0.1% (wt.%) of calcium silicon and 0.03% (wt.%) of aluminum. Samples containing titanium and nitrogen were deoxidized in the furnace using the same procedure, but ferrotitanium, nitrogen-rich ferromanganese and aluminum were added into the ladle during the metal transfer from the furnace, with the objective to add 0.1% of Ti (wt%), 0.03% of N (wt%) and 0.04% of Al (wt.%). All the samples were cast in the form of Y-blocks using a pouring temperature of 1480 °C. Chemical composition was determined by optical emission spectroscopy using a SPECTROMAXx (Spectro, Kleve, Germany) spectrometer. Table 1 indicates the chemical composition of the produced samples.

Table 1 – Chemical Composition of the test samples (wt.%)

Sample ID	C	Mn	Cr	Ti	N	Al	P
12Mn	1.26	12.68	0.58	0.01	0.113	0.03	0.053
12MnTi	1.26	12.99	0.58	0.10	0.116	0.06	0.053
12MnCr	1.31	12.67	1.60	0.01	0.138	0.02	0.060
12MnCrTi	1.31	13.10	1.61	0.11	0.151	0.06	0.064

Samples were then heat treated at 1090 °C for 3 hours of soaking time followed by water quenching. After a standard metallographic procedure of grinding and polishing, some samples were selected and etched using a 2:2:1 (H₂O, HCl, H₂O₂) solution for macrographic investigation, whereas another group of samples was etched using a 4% Nital solution (Kuyucak, 2004) in order to characterize their microstructure.

The specimens for tensile tests, V-notched Charpy impact testing and dry sand rubber wheel abrasion tests were cut and prepared by electrical discharge machining (EDM), with geometry and dimensions given by ASTM-E8M, ASTM-E23 and ASTM-G65 standards, respectively. Tensile tests were performed on an INSTRON 5583 equipment, using a strain rate of $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Charpy V-notch impact test were performed on a Wolpert PW30/15 equipment using a load of 300J. And finally, abrasion tests were performed according to procedure A from the standard ASTM-G65: 130 N load and 6000 revolutions.

The microstructure and wear surfaces were analyzed using a FEI Inspect S50 scanning electron microscope equipped with an EDAX EDS System.

3. Results and discussion

3.1 Macrostructural and Microstructural Characterization

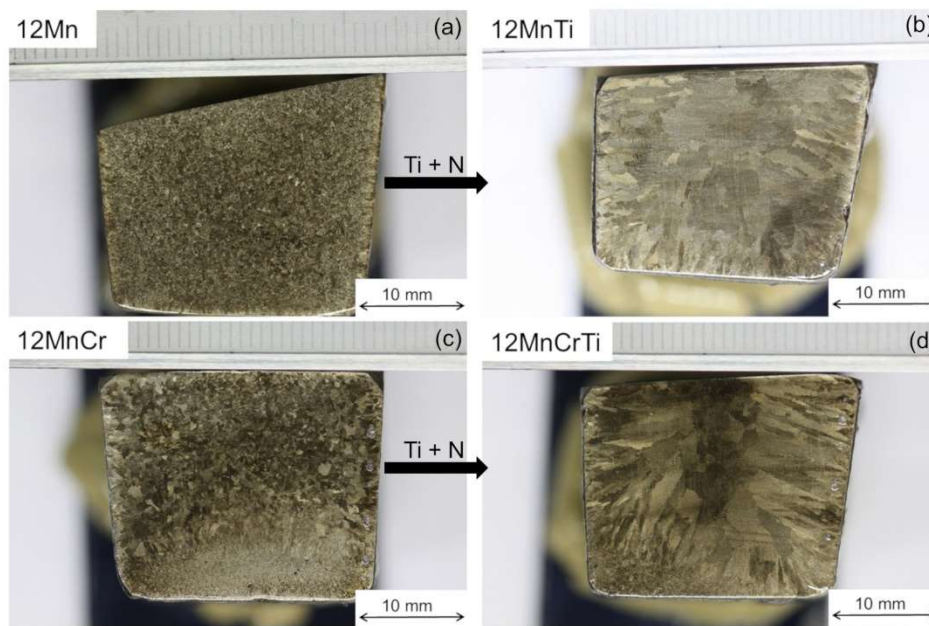


Figure 1 – Macrographs of the test samples. (a) sample 12Mn; (b) sample 12MnTi; (c) sample 12MnCr; (d) sample 12MnCrTi.

Figure 1 shows the macrographs of the produced samples, which depicts details of the effect of titanium and nitrogen addition on the materials morphology. The samples with the addition of Ti and N presented a significant increase in the solidification columnar zone and equiaxed grain size. The micrographic investigation indicates that the changes observed in the microstructure resulted from the solidification are due to the precipitation of titanium carbonitrides.

Essentially, these precipitates are titanium carbonitrides, $Ti(C,N)$, which were detected by SEM/EDS (see Figure 2). Furthermore, the same SEM/EDS analysis also indicated that these titanium carbonitrides precipitated in aluminum oxide inclusions. Previous studies demonstrate that these precipitates are formed during the solidification process from the liquid phase (Siafakas et al., 2016, 2017).

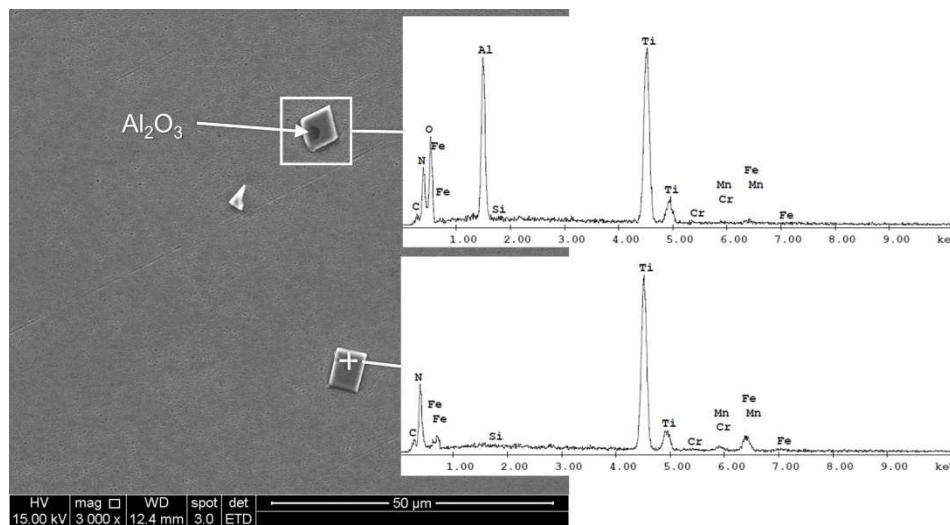


Figure 2 – SEM images and EDS analysis of titanium carbonitrides on sample 12MnCrTi.

Figure 3 shows the presence of titanium carbonitrides inside interdendritic carbide and at grain boundaries. It can also be observed the formation of $Ti(C,N)$ from an aluminum oxide inclusion. This observation indicates that $Ti(C,N)$ precipitates remain on the liquid phase during the solidification process and are entrapped by dendritic arms or two neighboring grains.

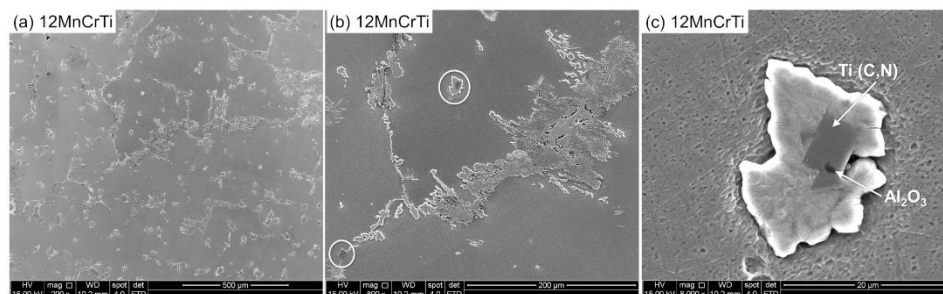


Figure 3 – SEM images from sample 12MnCrTi without heat treatment. Titanium precipitates are observed inside interdendritic carbides and on grain boundaries.

The theory regarding grain refinement of cast metals by means of inoculation indicates that the lattice mismatch between particle and matrix should be considered to evaluate the potency of an inoculant (Liu et al., 2017). A low lattice mismatch between matrix and particle can increase nucleation. Siafakas et al. (2017) compared the lattice parameter between γ -iron and $Ti(C,N)$ and observed that is a high lattice mismatch between γ -iron and $Ti(C,N)$. The formation of complex titanium carbonitrides in aluminum oxide precipitates reduces the available nucleation sites during solidification, resulting in a coarser microstructure in the analyzed samples.

In the same study, Siafakas et al.(2017) demonstrated that spinel ($MnAl_2O_4$ - $MgAl_2O_4$) had a lower lattice mismatch with γ -iron and could be a more effective grain refiner. In the case of samples without the addition of titanium and nitrogen, the presence of spinel inclusions from the furnace lining material could have led to the observed grain

refinement effect. However, these spinel inclusions were not observed in the present study.

3.2. Mechanical test results

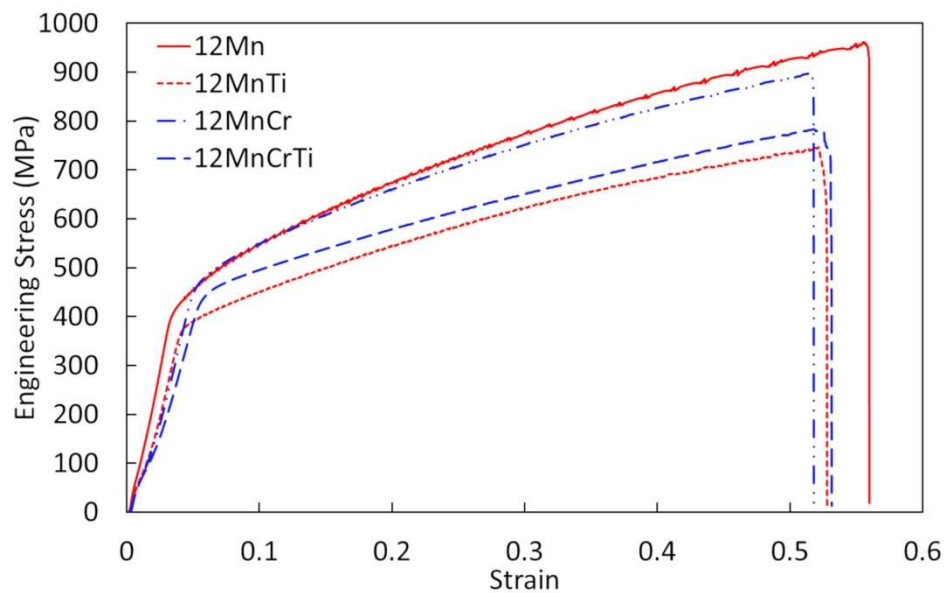


Figure 4 – Engineering stress-strain curves of the test samples.

Figure 4 shows the tensile test curves obtained for each of the studied alloys, while Table 2 presents a summary of the mechanical property values as well as the Charpy impact results. The two factors that most affected tensile test results were chemical composition and grain size. The addition of chromium increased yield strength of both 12MnCr and 12MnCrTi materials, which is consistent with the classical literature (Subramanyan et al., 1990). Grain size negatively affected both yield strength and strain hardening capacity.

Table 2 – Mechanical test results of the test samples

Sample ID	Yield Strength (MPa)	Tensile Strength (Mpa)	Elongation (%)	Impact toughness (J/cm ²)
12Mn	415 ± 2	955 ± 19	46 ± 1	171±1
12MnTi	378 ± 7	728 ± 84	44 ± 5	179 ± 26
12MnCr	471 ± 2	903 ± 10	42 ± 3	165 ± 4
12MnCrTi	444 ± 5	795 ± 34	42 ± 1	148 ± 11

Coarsened grains as a consequence of the addition of titanium and nitrogen reduced the yield strength of both 12MnTi and 12MnCrTi samples. The effect of grain size on yield strength is expected according to Hall-Petch law.

The strain hardening capacity was negatively affected by the increase in grain size, which is in agreement with the results observed by Karaman et al.(2000) and Venturelli et al.(2018). Nevertheless, these authors diverge on their conclusion about the mechanism that leads to this difference in the strain hardening capacity. Venturelli et al.(2018) attributed the increase in the strain hardening coefficient in the fine grain microstructure to an increase in the contribution of twinning and observed a higher twin density when compared with a coarse grain microstructure. On the other hand, Karaman et al.(2000) suggested that the increase in strain hardening coefficient in fine grain microstructure is related to a stronger slip activity. Figure 5 compares the difference in the microstructure of sample 12MnCr and 12MnCrTi after the tensile tests. Mechanical twins can be observed in the samples and due to the deep etching applied to the samples the presence of deformation bands can also be observed (Qian et al., 2011). The different patterns of deformation can be attributed to the difference in the degree of deformation in different grains or different regions of the same grain. Even in the same grain, different patterns may also be generated because of different local constraints resulting from the grain boundaries and the surrounding grains.

The effect of titanium and nitrogen addition over the impact resistance led to contradictory observations. The 12Mn sample depicted a small increase in impact resistance, while sample 12MnCr presented a small decrease on the same property. Despite the decrease observed in the 12MnCrTi case, the obtained results are consistent with the expected values for Hadfield steels (Subramanyan et al., 1990; Kuyucak, 2004; Venturelli et al., 2018).

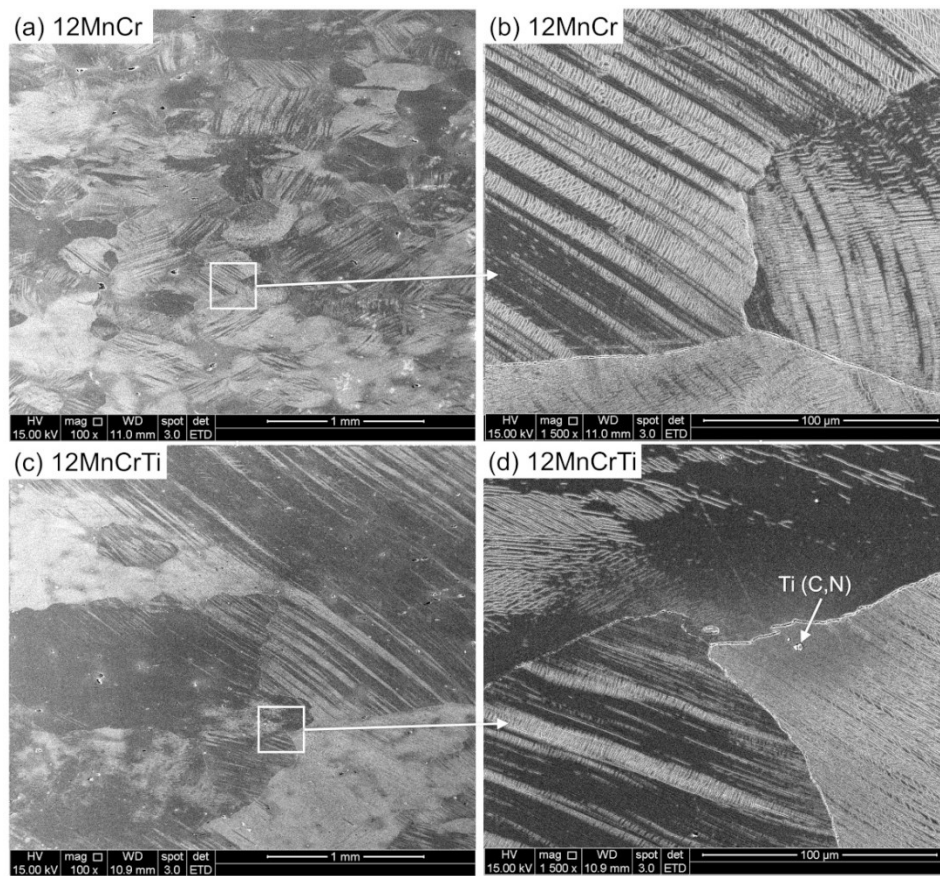


Figure 5 – SEM images of the samples after tensile tests. (a) and (b) sample 12MnCr; (c) and (d) samples 12MnCrTi.

3.3. Wear characterization

Figure 6 show the results of dry sand rubber wheel abrasion tests. For both of the studied steels, the addition of titanium and nitrogen significantly increased the wear resistance. Samples 12Mn e 12MnCr had a volume loss of 22% and 14% greater than those with Ti and N, respectively. The presence of hard Ti(C, N) precipitates distributed in matrix contributed to the increase in the wear resistance.

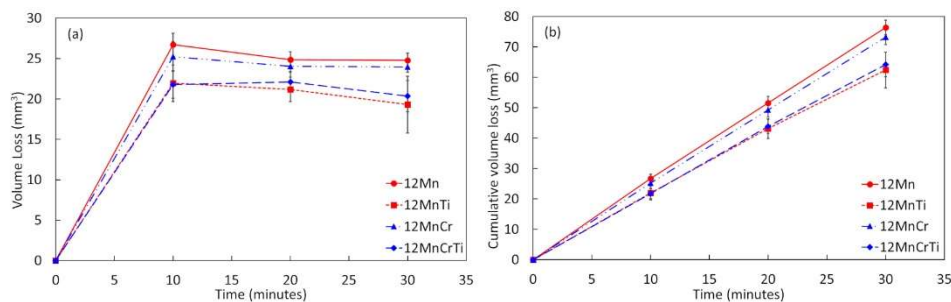


Figure 6 – Dry sand abrasion test results. (a) volume loss during tests; (b) cumulative volume loss during tests.

SEM analysis from the worn surfaces of samples 12MnCr and 12MnCrTi (Figures 7) indicates the wear mechanisms of microploughing and microcutting, which are related to the presence of grooves with and without build-up materials on their edges (Tressia et al., 2017). The worn surface of sample 12MnCr exhibits the presence of embedded abrasive particles in the matrix at different stages of aggregation, indicated by the secondary electron images showing particles at different depths.

On sample 12MnCrTi, it was possible to observe the presence of Ti(C,N) precipitates at the worn surfaces. The precipitates were fractured by the abrasive particles, but the fractured particles remained at the sample matrix. Those precipitates protected the surface against the action of the abrasive particles, reducing the volume loss during the wear tests.

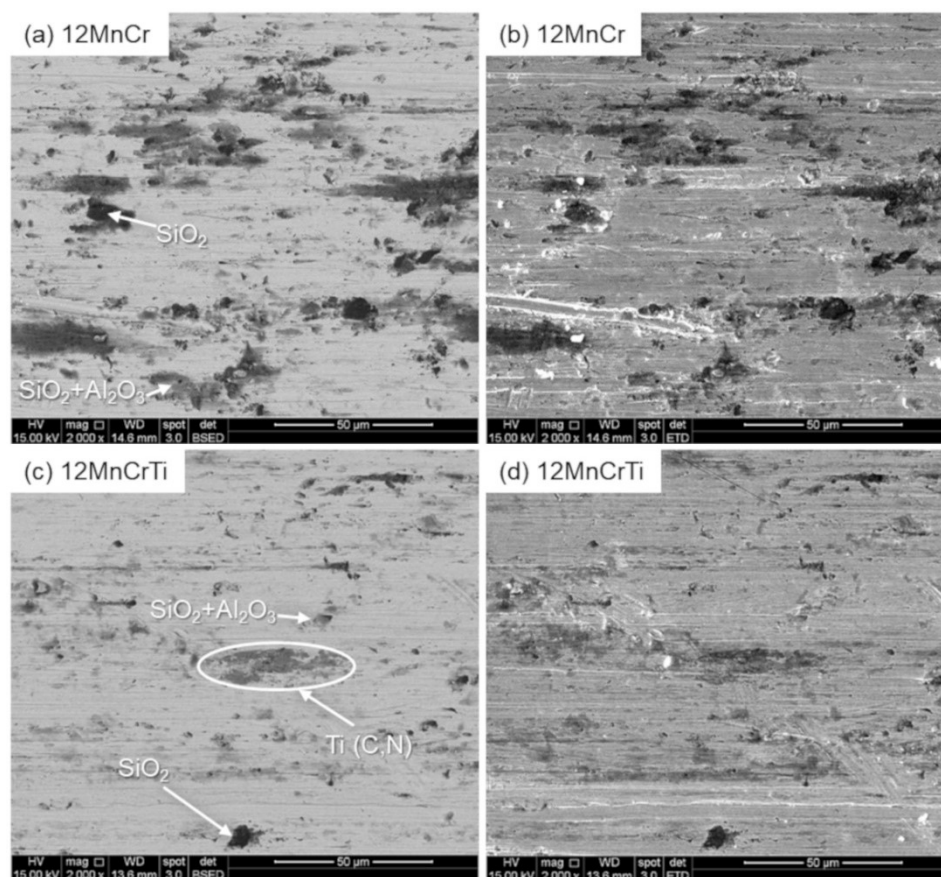


Figure 7 – SEM images and EDS analysis of worn surface of the tested samples. (a) BSE image of sample 12MnCr; (b) SE image of sample 12MnCr; (c) BSE image of sample 12MnCrTi; (d) SE image of sample 12MnCrTi.

Further investigation is needed to evaluate the material behavior on gouging or impact abrasion conditions. Tensile tests indicated the samples without the addition of titanium and nitrogen presented a higher strain hardening capacity. This higher strain hardening capacity, on impact and gouging abrasion conditions, is supposed to lead to a higher surface hardness and consequently, a higher wear resistance. The competition

between this higher work hardening capacity and the abrasive wear resistance provided Ti(C,N) precipitates should to be evaluated.

4. Conclusions

1 – Microstructural characterization revealed that the addition of titanium and nitrogen on two grades of Hadfield resulted in a microstructure with coarser columnar and equiaxed grains

2 – The precipitation of Ti(C, N) in aluminum oxides inclusions reduced the available nucleation sites, resulting in a coarse microstructure.

3 – Tensile properties were negatively affected, with a significant loss on both yield and tensile strength. Elongation and impact resistance were not significantly affected.

4 – The presence of hard Ti(C, N) precipitates increased the wear resistance on dry sand rubber wheel abrasion tests.

Acknowledgements

This work was supported by Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES/PROEX).

References

ADLER, P. H.; OLSON, G. B.; OWEN, W. S. Strain Hardening of Hadfield Manganese Steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 17, n. 10, p. 1725–1737, 1986.

CANADINC, D.; EFSTATHIOU, C.; SEHITOGLU, H. On the negative strain rate sensitivity of Hadfield steel. *Scripta Materialia*, v. 59, n. 10, p. 1103–1106, 2008.

CHEN, C. et al. Effect of N+Cr alloying on the microstructures and tensile properties of Hadfield steel. *Materials Science and Engineering A*, v. 679, p. 95–103, 2017.

DASTUR, Y. N.; LESLIE, W. C. Mechanism of Work Hardening in Hadfield Manganese Steel. *Metallurgical transactions. A, Physical metallurgy and materials science*, v. 12 A, n. 5, p. 749–759, 1981.

EFSTATHIOU, C.; SEHITOGLU, H. Strain hardening and heterogeneous deformation during twinning in Hadfield steel. *Acta Materialia*, v. 58, n. 5, p. 1479–1488, 2010.

HOLMBERG, K. et al. Global energy consumption due to friction and wear in the mining industry. *Tribology International*, v. 115, p. 116–139, 2017.

KARAMAN, I. et al. Deformation of single crystal hadfield steel by twinning and slip. *Acta Materialia*, v. 48, n. 6, p. 1345–1359, 2000.

KARAMAN, I. et al. Modeling the deformation behavior of hadfield steel single and polycrystals due to twinning and slip. *Acta Materialia*, v. 48, p. 2031–2047, 2000.

KUCHARCZYK, J.W; FUNK, K.R; KOS, B. **Grain-refined austenitic manganese steel casting having microadditions of vanadium and titanium and a method of manufacturing**. Assignee: Frog Switch And Manufacturing Company, US n. 6572713. Filed: August 17, 2001. Published: June 3, 2003.

KUYUCAK, S. Austenitic Manganese Steel Castings. In: VOORT, G.F.V. *ASM Handbook Volume 9: Metallography and Microstructures*. Russell Township: ASM International, 2004. p. 701–708.

KUYUCAK, S.; ZAVADIL, R.; GERTSMAN, V. Heat-treatment processing of austenitic manganese steels. In: Proceedings of 66th World Foundry Congress. Istanbul: World Foundry Organization. 2004.

LIMOOEI, M.B; HOSSEINI, S. Optimization of Properties and Structure With Addition of Titanium in Hadfield Steels. In: METAL 2012 - International Conference on Metallurgy and Materials. Brno: Tanger. 2012, p. 23–25.

LIU, S. et al. Simultaneously increasing both strength and ductility of Fe-Mn-C twinning-induced plasticity steel via Cr/Mo alloying. *Scripta Materialia*, v. 127, p. 10–14, 2017.

MAGDALUYO JR, E.R.; AUSA, M.S.; TINIO, R.J. Effect of titanium on gouging abrasion behavior and hardness of austenitic manganese steel. In: AO, S.-I.; YANG, G.-C.; GELMAN, L. *Transactions on Engineering Technologies*. Singapore: Springer Singapore, 2016. p. 73-81.

NAJAFABADI, V.N.; AMINI, K.; ALAMDARLO, M.B. Investigating the effect of titanium addition on the wear resistance of Hadfield steel. *Metallurgical Research & Technology*, v. 111, n. 6, p. 375–382, 2014.

QIAN, L.; FENG, X.; ZHANG, F.. Deformed Microstructure and Hardness of Hadfield High Manganese Steel. *Materials Transactions*, v. 52, n. 8, p. 1623–1628, 2011.

SIAFAKAS, D. et al. Particles Precipitation in Ti- and Al-Deoxidized Hadfield Steels. *Steel Research International*, v. 87, n. 10, p. 1344–1355, 2016.

SIAFAKAS, D. et al. The Influence of Deoxidation Practice on the As-Cast Grain Size of Austenitic Manganese Steels. *Metals*, v. 7, n. 6, p. 186, 2017.

SUBRAMANYAM, D.K.; SWANSIGER, A.E.; AVERY, H.S. Austenitic Manganese Steels. In: *ASM Handbook Volume 1, Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys*. Russell Township: ASM International. 1990, p. 822-840.

TRESSIA, G.; PENAGOS, J. J.; SINATORA, A. Effect of abrasive particle size on slurry abrasion resistance of austenitic and martensitic steels. *Wear*, v. 376–377, p. 63–69, 2017.

VENTURELLI, B. N.; ALBERTIM, E.; AZEVEDO, C. R. F. The effect of the austenite grain refinement on the tensile and impact properties of cast Hadfield steel. *Materials Research*, v. 21, n. 5, p. 1–8, 2018.