

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Dissertação de Mestrado

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E PROPRIEDADES MECÂNICAS E
TRIBOLÓGICAS DE FERRO FUNDIDO BRANCO ALTO CROMO COM
ADIÇÃO DE NIÓBIO

Autor: Dimas de Andrade Pacheco

Orientadora: Prof^a Geralda Cristina Durães de Godoy

Janeiro/2018

Dimas de Andrade Pacheco

Caracterização estrutural e propriedades mecânicas e tribológicas de ferro
fundido branco alto cromo com adição de nióbio

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, como requisito para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof^a Geralda Cristina Durães de Godoy

Belo Horizonte
Universidade Federal de Minas Gerais
Escola de Engenharia
2018

À todos aqueles que estiveram ao meu lado nessa longa caminhada.

Agradeço a todos aqueles que, direta ou indiretamente, colaboraram de alguma forma neste trabalho. Todos foram importantes para a conclusão dele. Agradeço em particular:

Aos meus pais, José e Maria, pelo exemplo de vida, caráter e dedicação. Sou imensamente grato por sempre estarem ao meu lado e me apoiarem em todas decisões.

À Stella Maris, pelo incentivo, apoio, paciência e inspiração. Por sempre me escutar, ajudar e socorrer nos momentos de desespero. Pelos muitos favores e conhecimentos, sem os quais não seria capaz de concluir este trabalho. Obrigado por ser parte da minha vida. Você foi fundamental nessa caminhada.

Às minhas irmãs, Cecília e Joana, que sempre estiveram ao meu lado nessa jornada.

À Professora Cristina Godoy, pelos ensinamentos, orientação e longas conversas. Obrigado por me apresentar a minha segunda paixão, Tribologia. Tenho certeza que essa parceria ainda trará muitos frutos.

Ao companheiro inseparável de laboratório, Mario Bueno, pelas muitas ideias compartilhadas e pelas difrações decifradas.

Aos companheiros de pesquisa, Cláudio Oliveira e Loudiana Mosqueira, que compartilharam essa difícil missão.

Aos alunos, Laura Lima e Gabriel Morais, sem os quais não conseguiria realizar todos os ensaios nesse período de tempo.

Ao Anderson Jr., pelos conhecimentos e momentos compartilhados nos laboratórios de tribologia.

Aos Professores Marcelo Câmara e Ivete Pinheiro, pelos conhecimentos compartilhados.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da UFMG, pelo aprendizado proporcionado.

À técnica do laboratório de Microscopia Eletrônica do DEMET-UFMG, Patrícia Azevedo, pelo suporte e ensinamentos.

Aos técnicos do Centro de Microscopia, em especial ao Breno, Henrique e Marcelo, pela assistência nas sessões de microscopia realizadas.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela bolsa concedida durante todo o período de realização do mestrado.

*“Se você quer ir rápido, vá sozinho. Se
você quiser ir longe, vá acompanhado”.*

(Provérbio Africano)

RESUMO

O desgaste abrasivo é um dos problemas mais recorrentes na indústria, principalmente em setores como a mineração. O mecanismo de desgaste associado a um material submetido a desgaste abrasivo depende fortemente das propriedades do material (dureza e tenacidade), como também do sistema tribológico (dureza e forma da partícula, carga aplicada e restrição do abrasivo). O ferro fundido branco alto cromo é um material amplamente utilizado em regiões de alta sollicitação abrasiva, devido à alta dureza associada aos carbonetos de cromo presentes. A adição de 2,35% de nióbio em um ferro fundido alto cromo (25,6%Cr, 2,9%C e 1%Mo) promoveu a alteração da microestrutura do material. Inicialmente eutético, este passou para uma microestrutura hipoeutética, observada uma redução de 32% da fração volumétrica de carbonetos eutéticos $(Fe,Cr)_7C_3$. Esta foi provocada pela precipitação de carbonetos de nióbio, compactos e não compactos. A adição levou a uma diminuição da dureza do material, uma menor quantidade de austenita retida após tratamento térmico e a uma matriz martensítica de maior dureza, quando comparados com a liga sem nióbio. Na parte final dos chutes de transferência de minério, o mecanismo de desgaste se assemelha ao do ensaio de abrasão por roda de borracha, sendo formado principalmente por sulcamento. Os ensaios de abrasão por roda de borracha realizados com carga de 130N não mostraram uma diferença estatisticamente significativa da resistência a abrasão entre as ligas. Entretanto, a liga com adição de nióbio apresentou uma taxa de desgaste 15,6% menor em uma condição de severidade menor (45N). A diminuição da severidade do ensaio indicou uma mudança do comportamento de desgaste para a liga com nióbio. O mecanismo de desgaste nas duas condições é composto por um desgaste preferencial da matriz e posterior fratura ou arrancamento dos carbonetos por falta de suporte. Na condição mais branda a taxa de desgaste é principalmente controlada pela taxa de desgaste da matriz, sendo a dureza da matriz um fator determinante. Já na condição mais severa, a resistência ao desgaste é ditada pelo grau de proteção da matriz.

Palavras-chave: tribologia, desgaste abrasivo, ferro fundido branco alto cromo, nióbio, desgaste brando.

ABSTRACT

Abrasive wear is one of the most common industrial problems, especially in mining. The abrasive wear mechanism depends strongly on material properties (hardness and toughness) as well as on the tribosystem (hardness and shape of the abrasive, associated stress and abrasive constraint). High chrome white cast iron is a widely-used material for high abrasive wear protection due to its high hardness of chromium carbides. The addition of 2.35% of niobium in a high chromium cast iron containing 25.6% Cr, 2.9% C and 1.0% Mo changed its microstructure. Initially eutectic, it became hypoeutectic. A 32% carbide volume fraction reduction was observed for eutectic $(\text{Fe,Cr})_7\text{C}_3$ after niobium addition. The niobium carbide precipitation in compact and non-compact form was the main cause. The addition resulted in a bulk hardness decrease, a retained austenite almost free structure after heat treatment and a martensitic matrix with higher indentation hardness when compared to the alloy without Nb. The wear mechanism in the bottom part of iron ore transfer chutes is very similar to dry sand rubber-wheel abrasion test, mainly ploughing. Dry sand rubber-wheel abrasion results did not show a statistically significant difference for high severity condition (130N force against specimen). However, the alloy with niobium addition showed 15,6% wear rate decrease when submitted to low severity condition (45N). The decrease in test severity indicated a change in wear behavior for the alloy containing niobium. A preferential wear of the matrix occurs in both conditions, followed by carbide fracture or grain pull-out. For 45N, the wear rate is mainly controlled by the wear rate of the matrix. In this condition, the matrix hardness is a key factor. In more severe conditions, matrix degree of protection becomes the main factor for the wear resistance.

Keywords: tribology, abrasive wear, high chromium cast iron, niobium, mild wear.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Os quatro principais mecanismos de desgaste (adaptada de: DIN 50320, 1997).....	27
Figura 2 – Modos de desgaste: (a) com abrasivo fixo e (b) com abrasivo solto (PENAGOS, 2016 adaptado de: STACHOWIAK; BATCHELOR, 2006).....	30
Figura 3 – Classificação desgaste abrasivo segundo o nível de esforços: (a) abrasão por baixos esforços; (b) abrasão por altos esforços; e (c) <i>gouging abrasion</i> (METSO, 2011).....	32
Figura 4 – Mecanismos de desgaste abrasivo: (a) desgaste abrasivo de materiais dúcteis, dominado por deformação plástica; (b) desgaste abrasivo por fratura frágil em cerâmicas (adaptado de: KATO; ADACHI, 2001)	34
Figura 5 – Três modos de desgaste abrasivo por deformação plástica: (a) microcorte; (b) deslocamento proa; e (c) sulcamento (KATO; ADACHI, 2001).....	35
Figura 6 – Relação de tamanho entre fase dura e abrasivo no desgaste abrasivo de materiais heterogêneos: a) abrasivo maior e b) de mesmo tamanho ou menor que a fase dura (HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017).....	37
Figura 7 – Representação esquemática do mecanismo de desgaste de ferro fundido branco alto cromo martensítico (PENAGOS, 2016 adaptado de: ALBERTIN; SINATORA, 2001).....	38
Figura 8 – Influência da razão H_a/H_s no contato entre uma partícula abrasiva sob carga normal e uma superfície plana: (a) $H_a > 1.2 H_s$; (b) $H_a < 1.2 H_s$ (HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017).....	39
Figura 9 – Representação esquemática do desgaste abrasivo em função da dureza relativa para materiais homogêneos e heterogêneos (PENAGOS, 2016 adaptado de: ZUM GAHR, 1998).....	40
Figura 10 – Região rica em ferro do diagrama metaestável C-Cr-Fe (THORPE e CHICCO, 1985).....	42
Figura 11 – Influência da temperatura de desestabilização na dureza e no teor de austenita retida para uma liga de FFCr (adaptado de: MARATRAY; POULALION, 1992 apud TABRETT; SARE; GHOMASHCHI, 1996).....	46

Figura 12- Micrografia MEV do carboneto eutético rico em molibdênio M_2C (BEDOLLA-JACUINDE; ARIAS; HERNÁNDEZ, 2003)	50
Figura 13 – Perda de massa em função da fração volumétrica em teste de roda de borracha (RWAT – 133N). A esquerda resultado para SiO_2 como abrasivo e a direita Al_2O_3 (adaptado de: FULCHER; KOSEL; FIORE, 1983).....	53
Figura 14 – Perda volumétrica (ΔV) por abrasão (pino sobre lixa) pelo volume de carbonetos para FFCr. (a) matriz predominantemente austenítica e (b) matriz predominantemente martensítica (adaptado de: ZUM GAHR; ELDIS, 1980)	54
Figura 15 – (a) resistência ao desgaste abrasivo, (b) tenacidade à fratura em função do teor de nióbio. Ensaio realizado por roda de borracha (ASTM G65, 2010) utilizando quartzo como abrasivo (PENAGOS, 2016 adaptado de: FILIPOVIC <i>et al.</i> , 2013a).....	57
Figura 16 – Configuração dos testes de desgaste: (a) aparato de pino sobre lixa; (b) moinho de bolas (adaptado de: BOUHAMLIA <i>et al.</i> , 2011).....	59
Figura 17 – Perda de massa (%) para cada uma das ligas após tratamento térmico. Acima resultados para aparato pino sobre lixa e abaixo para sistema similar a moinho de bolas (adaptado de: BOUHAMLIA <i>et al.</i> , 2011).....	59
Figura 18 – Microestrutura obtida por MEV de ferro fundido branco alto cromo com adição de Nb: (a) hipereutética com adição de 2%Nb; (b) eutética com 7,5%Nb; e (c) hipoeutética com 12%Nb (CHUNG <i>et al.</i> , 2013)	61
Figura 19 – Resultados de desgaste de pino sobre disco (pino de SiN e caga de 10N) para os FFCr modificados por Nb (adaptado de: CHUNG <i>et al.</i> , 2013).....	61
Figura 20 – Resistência ao desgaste em função do teor de Nb para diferentes temperaturas de tratamento térmico (adaptado de: CHEN <i>et al.</i> , 1993)	63
Figura 21 – Representação esquemática de um chute de transferência (CHUTE TECHNOLOGY)	66
Figura 22 – Curva de fração volumétrica das fases por temperatura para simulação da solidificação em equilíbrio de FFCr (composição química em %peso: 25Cr, 2,65C, 1Mo, 1Mn, 1Si, 1Ni) (IPT).....	67
Figura 23 – Curva de fração volumétrica das fases por temperatura para simulação da solidificação em equilíbrio de FFCr (composição química em %peso: 25Cr, 3C, 2Nb, 1Mo, 1Mn, 1Si, 1Ni) (IPT).....	68

Figura 24 – Esquema do tratamento térmico empregado nas ligas	69
Figura 25 – Diferentes ataques químicos para ferro fundido branco alto cromo: a) glicerirrégia, b) Murakami e c) Beraha-Martensita (PC – carboneto primário, EC – carboneto eutético, SC – carboneto secundário, PM – placa de martensita, FM – martensita fina e MS – sulfeto de manganês) (RADZIKOWSKA, 2004)	71
Figura 26 – Desenho esquemático das posições do ensaio de macrodureza Vickers.....	73
Figura 27 – Areia Normal Brasileira fração 50 mesh do IPT (LAMAT – SENAI Itaúna CETEF Marcelino Corradi).....	75
Figura 28 – Desenho esquemático do abrasômetro de roda de borracha e areia (ASTM G65, 2010).....	75
Figura 29 – Curva de fração volumétrica das fases por temperatura para simulação da solidificação em equilíbrio do FFCr (composição química em %peso: 24,6Cr, 2,92C, 1,0Mo, 0,79Mn, 1,0Si, 0,55Ni) (IPT).....	79
Figura 30 – Curva de fração volumétrica das fases por temperatura para simulação da solidificação em equilíbrio do FFCr com adição de nióbio (composição química em %peso: 24,75Cr, 2,92C, 2,35Nb, 1,05Mo, 0,83Mn, 0,82Si, 0,43Ni) (IPT) ...	79
Figura 31 – Gráfico normalizado de Difração de Raios X do FFCrMo bruto de fusão e tratado termicamente	81
Figura 32 – Gráfico normalizado de Difração de Raios X do FFCrMo Nb bruto de fusão e tratado termicamente	82
Figura 33 – Imagem por microscopia óptica da seção polida do FFCrMo bruto de fusão	84
Figura 34 - Imagem por microscopia óptica da seção polida do FFCrMo tratado termicamente	85
Figura 35 – Imagem por microscopia óptica da seção polida do FFCrMo Nb bruto de fusão	85
Figura 36 – Imagem por microscopia óptica da seção polida do FFCrMo Nb tratado termicamente	86
Figura 37 – Imagem por microscopia óptica do FFCrMo bruto de fusão atacado com Vilella em diferentes magnificações	87
Figura 38 – Imagem por microscopia óptica do FFCrMo tratado termicamente atacado com Vilella em diferentes magnificações.....	88

Figura 39 – Imagem por microscopia óptica do FFCrMo Nb bruto de fusão atacado com Vilella em diferentes magnificações	89
Figura 40 – Imagem por microscopia óptica do FFCrMo Nb tratado termicamente atacado com Vilella em diferentes magnificações (α' +SC – martensita e carbonetos secundários).....	90
Figura 41 – Imagem por microscopia óptica do FFCrMo tratado termicamente atacado com Glicerirrégia em diferentes magnificações	91
Figura 42 – Imagem por microscopia óptica do FFCrMo Nb tratado termicamente atacado com Glicerirrégia em diferentes magnificações (α' +SC – martensita e carbonetos secundários).....	91
Figura 43 – Imagem por microscopia óptica do FFCrMo a) bruto de fusão e b) tratado termicamente atacado com reagente Murakami (SC – carbonetos secundários e inclusões de sulfeto de manganês assinaladas por setas)	92
Figura 44 – Imagem por microscopia óptica do FFCrMo Nb a) bruto de fusão e b) tratado termicamente atacado com reagente Murakami (NbC nb – carbonetos de nióbio não compactos e α' +SC – martensita e carbonetos secundários)	93
Figura 45 – Imagem por microscopia óptica do FFCrMo tratado termicamente atacado com Beraha-Martensita em diferentes magnificações.....	94
Figura 46 – Imagem por microscopia óptica do FFCrMo Nb tratado termicamente atacado com Beraha-Martensita em diferentes magnificações (SM – sulfeto de manganês, M_7C_3 h – carboneto M_7C_3 com morfologia de haste, M_7C_3 l – carboneto M_7C_3 com morfologia de lâmina e α' +SC – martensita e carbonetos secundários).....	94
Figura 47 – Imagem MEV por eletrons retroespalhados da seção polida do FFCrMo bruto de fusão em diferentes magnificações (inclusão indicada por seta)	96
Figura 48 – Espectros EDS das fases do FFCrMo bruto de fusão: a) matriz e b) carbonetos.....	97
Figura 49 – Imagem MEV por eletrons retroespalhados da seção polida do FFCrMo tratado termicamente em diferentes magnificações	98
Figura 50 – Imagem MEV por eletrons secundários do FFCrMo tratado termicamente atacado com glicerirrégia em diferentes magnificações.....	99

Figura 51 – Mapeamento composicional por raios X do FFCrMo tratado termicamente: a) Fe, b) Cr, c) C, d) Mo, e) imagem por eletrons retroespalhados e f) imagem combinada.....	101
Figura 52 – Espectros EDS das fases do FFCrMo tratado termicamente: a) matriz e b) carbonetos.....	102
Figura 53 – Imagem MEV por eletrons retroespalhados da seção polida do FFCrMo Nb bruto de fusão em diferentes magnificações (γ_p – austenita próeutética, NbC – carbonetos de nióbio compactos e NbC nc – carbonetos de nióbio não compactos).....	103
Figura 54 – Espectros EDS das fases do FFCrMo Nb bruto de fusão: a) matriz, b) carboneto eutético e c) carboneto de nióbio.....	105
Figura 55 – Imagem MEV por eletrons retroespalhados da seção polida do FFCrMo Nb tratado termicamente em diferentes magnificações (α' + SC – martensita e carbonetos secundários, NbC – carbonetos de nióbio compactos e NbC nc – carbonetos de nióbio não compactos).....	106
Figura 56 – Imagem MEV por eletrons secundários do FFCrMo Nb tratado termicamente atacado com glicerirrégia em diferentes magnificações (SC – carbonetos secundários).....	108
Figura 57 – Mapeamento composicional por raios X do FFCrMo Nb tratado termicamente: a) Fe, b) Cr, c) Nb, d) Mo, e) C e f) imagem por eletrons retroespalhados.....	109
Figura 58 – Mapeamento composicional por raios X com tensão de aceleração de 30kV do FFCrMo Nb tratado termicamente: a) Fe, b) Cr, c) Nb, d) Mo, e) C e f) imagem por eletrons secundários.....	110
Figura 59 – Espectros EDS das fases do FFCrMo Nb tratado termicamente: a) matriz, b) carbonetos M_7C_3 e c) carbonetos de nióbio.....	111
Figura 60 – Caracterização de inclusão observada no FFCrMo tratado termicamente: imagem por elétrons retro espalhados.....	114
Figura 61 – Caracterização de inclusão observada no FFCrMo tratado termicamente: a) espectro EDS da inclusão; b) espectro EDS da fase branca ao redor da inclusão.....	115

Figura 62 – Caracterização de inclusão observada no FFCrMo Nb tratado termicamente: a) imagem por elétrons retro espalhados; b) espectro EDS da inclusão.....	116
Figura 63 – Caracterização fases no interior do carboneto de nióbio observada no FFCrMo Nb tratado termicamente: a) imagem por elétrons retro espalhados; b) espectro EDS região escura no centro; c) espectro EDS da região cinza.....	117
Figura 64 – Intervalo de confiança 95% da fração volumétrica de carbonetos M_7C_3 ..	119
Figura 65 – Intervalo de confiança 95% da fração volumétrica de carbonetos de nióbio	120
Figura 66 – Tamanho médio dos carbonetos de nióbio compactos e seu intervalo de confiança 95%	121
Figura 67 – <i>Dotplot</i> do tamanho em μm^2 dos carbonetos com <i>insert</i> até $21\mu m^2$: azul – M_7C_3 FFCrMo (tt), vermelho – M_7C_3 FFCrMo Nb (tt) e laranja – NbC FFCrMo Nb (tt)	122
Figura 68 – Dureza Vickers HV_{50} dos FFCrMo e FFCrMo Nb nos estados bruto de fusão e tratado termicamente.....	123
Figura 69 – H_{IT} dos microconstituintes do FFCrMo e intervalo de confiança 95%.....	125
Figura 70 – H_{IT} dos microconstituintes do FFCrMo Nb e intervalo de confiança 95%.....	126
Figura 71 – H_{IT} da matriz dos FFCrMo e FFCrMo Nb com intervalo de confiança 95%	127
Figura 72 – Histogramas da distribuição dos dados de H_{IT} para a matriz dos FFCrMo e FFCrMo Nb tratado termicamente	128
Figura 73 – H_{IT} do M_7C_3 dos FFCrMo e FFCrMo Nb com intervalo de confiança 95%	128
Figura 74 – Micrografias do FFCrMo bruto de fusão e tratado termicamente: a) MEV por retroespalhados no estado tratado termicamente, b) MO do bruto de fusão atacado com Vilella e c) MO do tratado termicamente atacado com Vilella.....	130
Figura 75 – Micrografias do FFCrMo Nb atacado com Vilella: a) bruto de fusão e b) tratado termicamente ($\alpha'+SC$ – martensita e carbonetos secundários).....	132
Figura 76 – Efeito da adição de nióbio na microestrutura eutética: a) FFCrMo e b) FFCrMo Nb (imagens de elétrons retroespalhados por MEV)	134

Figura 77 – Efeito da adição de nióbio no tratamento térmico: a) FFCrMo e b) FFCrMo Nb (imagens obtidas por microscopia óptica após ataque com Beraha-Martensita)	135
Figura 78 – Gráfico normalizado da difração de raios X das ligas FFCrMo e FFCrMo Nb tratadas termicamente	136
Figura 79 – Taxa de desgaste abrasivo dos FFCrMo (tt) e FFCrMo Nb (tt) para ensaio de 30 minutos e carga de 130N com intervalo de confiança 95%.....	138
Figura 80 – Imagem por perfilometria tridimensional da superfície de desgaste do FFCrMo 30 minutos e 130N.....	140
Figura 81 – Imagem MEV por elétrons secundários da superfície de desgaste do FFCrMo 30 minutos e 130N: a) e c) correspondem as regiões mais profunda de desgaste e b) e d) as regiões desgastadas mais superficiais (setas assinalam riscos contínuos na região mais superficial e arranhões na região mais profunda).....	141
Figura 82 – Micrografia MEV da presença de microtrincas para FFCrMo 30 minutos e 130N (microtrincas indicadas por setas)	142
Figura 83 – Espectro EDS da região de desgaste preferencial observado no FFCrMo 30 minutos e 130N.....	143
Figura 84 – Imagem por perfilometria tridimensional da superfície de desgaste do FFCrMo Nb 30 minutos e 130N.....	144
Figura 85 – Imagem MEV por elétrons secundários da superfície de desgaste do FFCrMo Nb 30 minutos e 130N (setas assinalam arranhões a esquerda e uma partícula removida a direita).....	145
Figura 86 – Comparação por MEV das superfícies de desgaste para 30 minutos e 130N: a) FFCrMo e b) FFCrMo Nb	146
Figura 87 – Gráfico do modelo ajustado do volume de desgaste pelo tempo para o FFCrMo 45N	147
Figura 88 – Gráfico do modelo ajustado do volume de desgaste pelo tempo para o FFCrMo Nb 45N	148
Figura 89 – Gráfico dos modelos ajustados do volume de desgaste pelo tempo para FFCrMo e FFCrMo Nb com carga de 45N	149
Figura 90 – Imagem por perfilometria tridimensional de contato da superfície de desgaste do FFCrMo 90 minutos e 45N.....	150

Figura 91 – Imagem MEV por elétrons secundários da superfície de desgaste do FFCrMo 90 minutos e 45N: a) e c) região central da impressão de desgaste e b) e d) região periférica (setas pretas assinalam desgaste preferencial, verde arranhão e preta com interior branco riscos contínuos).....	151
Figura 92 – Destaque MEV por elétrons retroespalhados da superfície de desgaste do FFCrMo 90 minutos e 45N(microtrincas indicadas por setas).....	152
Figura 93 – Imagem por perfilometria tridimensional de contato da superfície de desgaste do FFCrMo Nb 90 minutos e 45N	153
Figura 94 – Imagem MEV por elétrons secundários da superfície de desgaste do FFCrMo Nb 90 minutos e 45N.....	154
Figura 95 – Taxas de desgaste em mm^3/min para 130N e 45N para as ligas com e sem adição de nióbio com intervalo de confiança 90%.....	157
Figura 96 – Imagem MEV por elétrons retroespalhados da seção polida do FFCrMo Nb tratado termicamente	167
Figura 97 – Linha traçada sobre a escala da imagem para definição da correlação pixels com unidade de medida	168
Figura 98 – Exemplo da janela de definição de escala preenchida.....	168
Figura 99 – Área selecionada para análise quantitativa: quadrante superior direito	169
Figura 100 – Imagem após processamento de suavização.....	170
Figura 101 – Etapa de <i>Thershold</i> para metalografia quantitativa dos carbonetos M_7C_3	171
Figura 102 – Imagem monocromática dos carbonetos M_7C_3 obtida após <i>Thershold</i> ...	172
Figura 103 – Etapa de <i>Thershold</i> para metalografia quantitativa dos carbonetos de nióbio	173
Figura 104 – Janela da função análise de partículas com os parâmetros utilizados para análise do tamanho dos carbonetos de nióbio	173
Figura 105 – Imagem monocromática dos carbonetos de nióbio obtida após <i>Thershold</i>	174
Figura 106 – Imagem dos contornos dos carbonetos analisados pela função <i>Analyse Particles</i>	175

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação do desgaste abrasivo pela severidade (adaptado: GATES, 1998).....	33
Tabela 2 – Classificação dos ferros fundidos resistentes a abrasão segundo a composição química em % peso (adaptada de: ASTM A532, 2014).....	43
Tabela 3 – Composição química da liga base de estudos anteriores em percentual mássico	56
Tabela 4 - Composição química em % peso dos ferros fundidos branco alto cromo como recebidos (LAMAT – SENAI Itaúna CETEF Marcelino Corradi)	78
Tabela 5 – Resultado da análise semiquantitativa dos elementos químicos por EDS dos FFCrMo e FFCrMo Nb, antes e após tratamento térmico.....	113
Tabela 6 – Fração volumétrica dos carbonetos M_7C_3 e NbC e seus respectivos desvios padrão	118
Tabela 7 – Dureza por penetração instrumentada H_{IT} dos microconstituintes das duas ligas em GPa com o desvio padrão.....	124
Tabela 8 – Resultados de abrasão roda de borracha para ensaio 30 minutos e 130N...	138
Tabela 9 – Resultados de perda de massa para abrasão roda de borracha para ensaio com tempo total de 90 minutos e 45N.....	146
Tabela 10 – Parâmetros de rugosidade da superfície antes e após o desgaste abrasivo DSRW.....	155
Tabela 11 – Grupamento pela diferença mínima significativa de Fisher para S_a e S_q ..	156

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM – *American Standard for Testing Materials*;

DIN – *Deutsches Institut für Normung*;

DSRW – *Dry sand rubber-wheel abrasion test*;

FFCr – *Ferro fundido branco alto cromo*;

HCCI – *High chromium cast iron*;

LISTA DE SÍMBOLOS

- d – Dimensão linear das partículas abrasiva;
- H – Dureza da superfície mais macia;
- H_a – Dureza do abrasivo;
- H_{IT} – *Indentation hardness*;
- H_s – Dureza da superfície a ser desgastada;
- HV – Dureza Vickers;
- K – Coeficiente adimensional de desgaste;
- K_c – Tenacidade à fratura;
- L – Distância percorrida;
- M_s – Temperatura de início da transformação martensítica;
- Q – Taxa de desgaste;
- S_a – Média aritmética da rugosidade superficial;
- S_{ku} – Indicador do formato da curva de distribuição das amplitudes (*kurtosis*);
- S_q – Raiz quadrada da média aritmética dos quadrados dos desvios do perfil;
- S_{sk} – Assimetria da curva de distribuição das amplitudes (*skewness*);
- S_t – Amplitude máxima do perfil;
- S_z – Altura média de pico a vale;
- V – Volume total removido;
- W – Carga normal;
- α – Semiângulo da particular abrasiva cônica idealizada;
- α_2 – Constante adimensional ligado ao formato da partícula;
- η – Fração de material removido.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	22
2.	OBJETIVOS	25
2.1.	Objetivos específicos.....	25
3.	TRIBOLOGIA	26
4.	DESGASTE	27
4.1.	Desgaste no deslizamento	28
4.2.	Desgaste abrasivo.....	29
4.2.1.	<i>Abrasão a dois ou três corpos.....</i>	<i>30</i>
4.2.2.	<i>Abrasão por altos e baixos esforços.....</i>	<i>31</i>
4.2.3.	<i>Mecanismos de desgaste abrasivo.....</i>	<i>33</i>
4.2.4.	<i>Fatores que influenciam o desgaste abrasivo</i>	<i>38</i>
5.	FERROS FUNDIDOS BRANCO ALTO CROMO.....	41
5.1.	Fatores que afetam a resistência à abrasão	44
5.1.1.	<i>Tratamento Térmico.....</i>	<i>44</i>
5.1.2.	<i>Elementos de liga.....</i>	<i>48</i>
5.1.3.	<i>Fração volumétrica de carbonetos de cromo</i>	<i>51</i>
6.	EFEITO DA ADIÇÃO DE NIÓBIO NOS FFCr.....	55
6.1.	Nióbio em ligas hipoeutéticas	57
6.2.	Nióbio em ligas hipereutéticas	60
6.3.	Efeito sinérgico do nióbio e outros elementos de liga.....	63
7.	METODOLOGIA.....	65
7.1.	Materiais.....	65
7.2.	Métodos	69
7.2.1.	<i>Microscopia óptica</i>	<i>70</i>
7.2.2.	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....</i>	<i>72</i>
7.2.3.	<i>Metalografia quantitativa</i>	<i>72</i>
7.2.4.	<i>Difratometria de Raios X (DRX)</i>	<i>73</i>

7.2.5.	<i>Macro dureza</i>	73
7.2.6.	<i>Dureza por penetração instrumentada</i>	73
7.2.7.	<i>Ensaio de abrasão por roda de borracha</i>	74
7.2.8.	<i>Perfilometria tridimensional</i>	76
8.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	78
8.1.	Caracterização estrutural e mecânica	78
8.1.1.	<i>Análise estrutural – Difração de raios X</i>	80
8.1.2.	<i>Análise microestrutural – Microscopia óptica</i>	83
8.1.3.	<i>Análise microestrutural – MEV</i>	95
8.1.4.	<i>Análise das inclusões</i>	114
8.1.5.	<i>Metalografia quantitativa</i>	118
8.1.6.	<i>Caracterização Mecânica</i>	122
8.2.	Efeito do tratamento térmico.....	129
8.3.	Efeito da adição de nióbio.....	134
8.4.	Caracterização tribológica.....	137
9.	CONCLUSÕES	159
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	160
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	161
	APÊNDICE A – METALOGRAFIA QUANTITATIVA	167

1. INTRODUÇÃO

O desgaste é um dos problemas mais comuns da indústria. Seu estudo é fundamental uma vez que o desgaste gera elevados custos devido a falhas de equipamentos, paradas inesperadas para manutenção e reposição constante de peças. Jost (UK Department of Education and Science, 1966 apud DOWSON, 1979), em seu estudo que é considerado o marco da tribologia, estimou que as perdas econômicas totais devido ao desgaste na Inglaterra em 1966 eram de 0,5% do Produto Nacional Bruto (PNB). No Brasil, no ano de 2004, essas estão entre 1 e 6% do PNB (SINATORA, 2005). Jost (1990) mostra a eficácia do investimento no estudo da tribologia, observando retornos de 1:40 na mineração de carvão na China e 1:64 nos Estados Unidos. Este mesmo estudo aponta que 20% das perdas por desgaste podem ser reduzidas utilizando o conhecimento já existente.

O Instituto Alemão para Normatização (*Deutsches Institut für Normung - DIN*) define desgaste como a perda progressiva de substâncias de um corpo sólido causada por contato e movimento relativo de um contra corpo sólido, líquido ou gasoso. O desgaste pode ocorrer pela atuação de diferentes mecanismos, sendo uma classificação simples separá-los em mecanismos de deformação plástica e fratura frágil. Quando o material é removido da superfície por partículas ou protuberâncias duras deslizadas ou forçadas contra a mesma, é denominado desgaste abrasivo (HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017).

O desgaste abrasivo envolve dois principais mecanismos atuantes: deformação plástica e fratura frágil. A taxa de desgaste (Q), quando considerado o mecanismo de deformação plástica, possui uma relação inversa com a dureza (H) do material. Neste caso um aumento da dureza do material levará conseqüentemente a uma diminuição do desgaste. Já o mecanismo de fratura frágil, a taxa de desgaste depende não somente da dureza do material como também da tenacidade à fratura (K_c). Esta distinção entre os mecanismos de desgaste pode ser considerada artificial, tendo em vista que em algumas condições o mecanismo de desgaste atuante é rapidamente alterado ou operam simultaneamente (HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017).

Segundo Eyre (1976), 50% dos problemas de desgaste presentes na indústria são causados por abrasão. Diante disso, faz-se necessário compreender melhor as necessidades de cada aplicação, encontrar o material mais adequado para cada ambiente e também trabalhar buscando melhorar a resistência ao desgaste dos materiais, levando em consideração que outras propriedades como a tenacidade à fratura e a resistência à corrosão também são importantes, dependendo da aplicação.

O ferro fundido branco é amplamente utilizado em aplicações que demandam resistência ao desgaste abrasivo. Mais especificamente, os ferros fundidos branco alto cromo apresentam uma alta resistência à abrasão devido à combinação da alta fração volumétrica e dureza dos carbonetos de cromo formados, do tipo M_7C_3 que possuem dureza entre 1200 a 1800 HV, em uma matriz geralmente martensítica que oferece um bom suporte aos carbonetos (TABRETT; SARE; GHOMASHCHI, 1996; EL-AZIZ *et al.*, 2015). Na mineração, estes são muito utilizados na fabricação de componentes aplicados em regiões de intensa solicitação abrasiva, porém seu uso é restrito em aplicações que envolvem alto impacto, por apresentarem baixa tenacidade (OLIVEIRA, 2015; PENAGOS, 2016).

Os ferros fundidos branco alto cromo são alvo constante de estudos relacionados à resistência ao desgaste. Um dos focos principais é a melhoria das propriedades desse material por meio da adição de elementos formadores de carbonetos. De modo geral, a adição destes elementos proporciona um refino da microestrutura pela precipitação de novos carbonetos a altas temperaturas (QU *et al.*, 2008; ZHI *et al.*, 2008; FILIPOVIC; KAMBEROVIC; KORAC, 2011). O controle do tamanho e morfologia dos carbonetos e da estrutura da matriz leva ao aumento da tenacidade e da vida útil desses materiais (FILIPOVIC *et al.*, 2013b).

O nióbio é um forte formador de carbonetos e sua adição nos ferros fundidos alto cromo geralmente aumenta a resistência ao desgaste. Esse aumento de resistência é relacionado a um aumento da dureza pela formação preferencial de carbonetos de nióbio (NbC) e refinamento da microestrutura (CHEN *et al.*, 1993). A adição de nióbio também leva a uma diminuição da fração volumétrica dos carbonetos M_7C_3 , que, em conjunto com a precipitação dos carbonetos de nióbio, promovem o aumento da tenacidade. Os NbC

possuem uma maior tenacidade à fratura que os carbonetos de cromo, devido a suas características morfológicas (FILIPOVIC *et al.*, 2013b).

Apesar do forte consenso com relação ao efeito da adição de nióbio em ferros fundidos branco alto cromo, pouco se pode concluir a partir da literatura sobre o teor ideal de nióbio, uma vez que esse depende muito da composição da liga. No caso de ferros fundidos branco alto cromo os melhores resultados de resistência ao desgaste normalmente são obtidos quando a microestrutura obtida na liga modificada por nióbio é próxima à de ligas eutéticas (CHUNG *et al.*, 2013; MA *et al.*, 2013; FILIPOVIC *et al.*, 2013b). Ma *et al.* (2013) mostram que a melhor relação entre dureza e tenacidade à fratura é encontrada quando uma microestrutura eutética fina é obtida. É importante ressaltar que o comportamento da liga também depende muito do tribosistema.

Este trabalho pretende compreender a influência da adição de nióbio na estrutura e nas propriedades tribológicas, e a relação entre essas, em um ferro fundido branco alto cromo submetidos a regimes de desgaste abrasivo brando, principalmente em condições mais brandas que a norma de abrasão por areia e roda de borracha, pouco exploradas pela literatura. Para isso será estudado a microestrutura e as propriedades mecânicas (dureza e microdureza dos constituintes) de um ferro fundido branco alto cromo, com e sem a adição de nióbio, em sua condição bruta de fusão e após tratamento térmico de têmpera e revenimento, e realizado teste de desgaste abrasivo do tipo roda de borracha em duas condições (130N e 45N).

2. OBJETIVOS

Este estudo pretende avaliar o efeito da adição 2,35% de nióbio na estrutura e propriedades mecânicas e tribológicas de ferro fundido branco alto cromo eutético.

2.1. Objetivos específicos

- Avaliar a influência do tratamento térmico realizado (austenitização a 1200°C por 2,5h, têmpera a ar forçado e revenimento a 250°C por 2h) na estrutura e propriedades mecânicas;
- Avaliar o efeito da adição de 2,35% de nióbio na estrutura e nas propriedades mecânicas de ferro fundido branco alto cromo (25%Cr e 3%C);
- Correlacionar a estrutura e as propriedades mecânicas à resistência ao desgaste abrasivo brando;
- Avaliar o comportamento das ligas em diferentes condições de desgaste brando, cargas de 130N (padrão) e 45N (menos severa) para o ensaio de abrasão por roda de borracha.

3. TRIBOLOGIA

O termo tribologia que vem do grego (tribo – esfregar) e (logos – estudo) foi utilizado oficialmente pela primeira vez em 1966 em um relatório feito por Jost (UK Department of Education and Science, 1966 apud DOWSON, 1979) para o comitê do Departamento Inglês de Educação e Ciência. Neste relatório, o termo foi definido como a ciência e tecnologia de superfícies que interagem em movimento relativo e de práticas relativas. Tribologia é o campo da ciência e tecnologia que trata das superfícies de contato em movimento relativo, desta forma, lida com fenômenos relativos ao atrito e ao desgaste. A redução e o controle do atrito e do desgaste em ambientes industriais são de extrema importância por diversas razões, entre elas: o aumento da vida útil e melhoria de desempenho de máquinas e equipamentos; a conservação de fontes de matérias-primas escassas; a economia de energia; e o aumento da segurança.

4. DESGASTE

Desgaste, de uma maneira geral, pode ser definido como a perda progressiva ou deslocamento de material de uma superfície devido ao movimento relativo desta com outra superfície (HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017). O modo e a quantidade de material retirado dependem da situação em que as superfícies estão submetidas, sendo elas: carga aplicada, dureza dos materiais ou partículas, velocidade relativa dos corpos, distância percorrida, dentre outras (DUARTE, 2014). Na maioria das aplicações, o desgaste leva a alterações nas geometrias e/ou dimensões de componentes, causando vibrações, folgas indesejadas, perda de precisão e movimentos irregulares que comprometem o desempenho dos equipamentos e levam a um desgaste mais rápido, ou a falha prematura (HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017).

Segundo DIN 50320 (1997), pode-se destacar quatro mecanismos principais de desgaste. Estes são a adesão, a abrasão, a fadiga superficial e o mecanismo triboquímico (oxidação/corrosão), ilustrados na Figura 1.

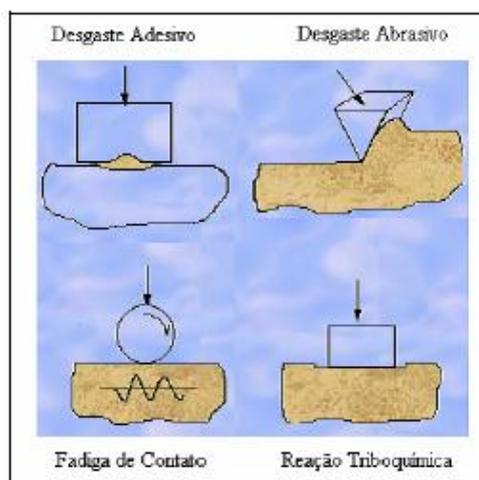


Figura 1 – Os quatro principais mecanismos de desgaste (adaptada de: DIN 50320, 1997)

Hutchings e Shipway (2017), por outro lado, fazem uma distinção mais simples entre desgaste no deslizamento (*sliding wear*) e desgaste por partículas duras (*wear by hard particles*). Para os autores o termo desgaste adesivo, muitas vezes utilizado para descrever o desgaste no deslizamento, pode provocar erros de compreensão, uma vez

que a adesão tem papel importante no desgaste no deslizamento, mas é apenas um dos muitos mecanismos físicos e químicos que podem estar presentes. O pesquisador também destaca que a distinção entre desgaste no deslizamento e por partículas duras, também chamado de abrasivo, pode ser considerada artificial, tendo em vista que em algumas condições o mecanismo de desgaste é alterado ou podem operar simultaneamente. É importante, portanto, entender que a distinção entre os tipos de desgaste não é rígida, e que autores diferentes a tratam de maneira distinta.

4.1. Desgaste no deslizamento

O desgaste no deslizamento é caracterizado por duas superfícies sólidas deslizando uma sobre a outra, podendo, durante esse processo, uma ou ambas as superfícies desgastar. Segundo Hutchings e Shipway (2017), a natureza e taxa de desgaste são controladas pelas respostas químicas e físicas da superfície, sendo importante avaliar três questões para melhor entender o desgaste no deslizamento: tensões e danos; efeitos térmicos; e reações químicas e interações das superfícies.

Quando duas superfícies deslizam uma contra a outra, tensões do tipo normal e de tração atuam nas superfícies levando a danos mecânicos que podem ser por deformação plástica ou por fratura. Os efeitos térmicos ocorrem devido ao trabalho de fricção dissipado como calor. Este resulta em um aumento da temperatura dos corpos, principalmente no nível das asperezas, podendo influenciar as propriedades do material e também reações químicas com o meio. A terceira questão, reações químicas e interações das superfícies, para o caso de metais em ar, resume-se na formação de uma fina camada de óxido na superfície que pode a proteger ou ser removido durante o deslizamento (HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017).

Um modelo teórico simplista para descrever esse desgaste foi desenvolvido por Holm e Archard e relaciona a taxa de desgaste (Q), volume desgastado pela distância de deslizamento, com a carga normal (W), a dureza da superfície mais macia (H) e o coeficiente adimensional de desgaste (K). A equação de Archard é dada pela Equação 1.

$$Q = \frac{KW}{H} \quad (1)$$

É importante ressaltar que o coeficiente K é dado para um determinado sistema tribológico e que a equação de Archard só é válida para um regime permanente de desgaste. O regime transiente inicial, denominado *running-in*, deve ser desconsiderado para o cálculo da taxa de desgaste.

O coeficiente adimensional de desgaste K fornece um meio rápido para comparação da severidade do desgaste de diferentes sistemas. Entretanto, a relação K/H , também chamada de coeficiente de desgaste dimensional (k) ou taxa de desgaste específica, tem maior validade para a comparação das taxas de desgaste de diferentes materiais (HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017).

Além da distância de deslizamento, da carga normal e da dureza das superfícies, a velocidade de deslizamento pode alterar o desgaste no deslizamento. Essa afeta a dissipação da energia de fricção e conseqüentemente a temperatura da superfície. Não pode-se afirmar, portanto, que um teste com metade da duração e o dobro de velocidade terá o mesmo resultado, uma vez que mudanças nas respostas físicas e químicas da superfície podem ocorrer com o aumento da velocidade de deslizamento, levando a transições do mecanismo de desgaste e, provavelmente, uma mudança do regime de desgaste. Transições de regime também podem ocorrer com a mudança da carga normal (HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017).

4.2. Desgaste abrasivo

A ASTM G40-15 (American Standard for Testing Materials, 2015) define o desgaste abrasivo como "a perda de massa resultante da interação entre partículas ou asperezas duras que são forçadas contra uma superfície, ao longo da qual se movem". A abrasão é rápida e severa e é muito comum nos setores mineral e agrícola, sendo seu estudo de grande importância em países como o Brasil.

No desgaste abrasivo, ocorre a remoção ou deslocamento do material de uma superfície por partículas duras, ou protuberâncias no contra corpo (HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017). Tradicionalmente, a abrasão é classificada em dois modos: abrasão a dois corpos ou abrasão a três corpos. Uma segunda classificação, no entanto, também é muito utilizada. Esta relaciona a abrasão com a tensão no contato e classifica abrasão entre:

abrasão por baixos esforços, abrasão por altos esforços e *gouging abrasion* (GATES, 1998; STACHOWIAK; BATCHELOR, 2006; HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017).

4.2.1. Abrasão a dois ou três corpos

A classificação entre abrasão a dois ou a três corpos depende da forma com que as partículas de abrasivo passam sobre a superfície. Quando as partículas estão presas ao contra corpo esta é chamada de abrasão a dois corpos. Uma maneira simples de exemplificar é a ação de uma lixa em uma superfície, onde as asperezas (ou partículas presas) passam sobre a superfície, como uma ferramenta de corte. Na abrasão a três corpos, por outro lado, as partículas duras estão livres para rolar ou deslizar entre duas superfícies. A taxa de desgaste a três corpos normalmente é menor que a dois corpos, apesar de ambos possuírem mecanismos de remoção de material de mesma natureza (STACHOWIAK; BATCHELOR, 2006; HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017). A Figura 2 ilustra os dois modos de desgaste.

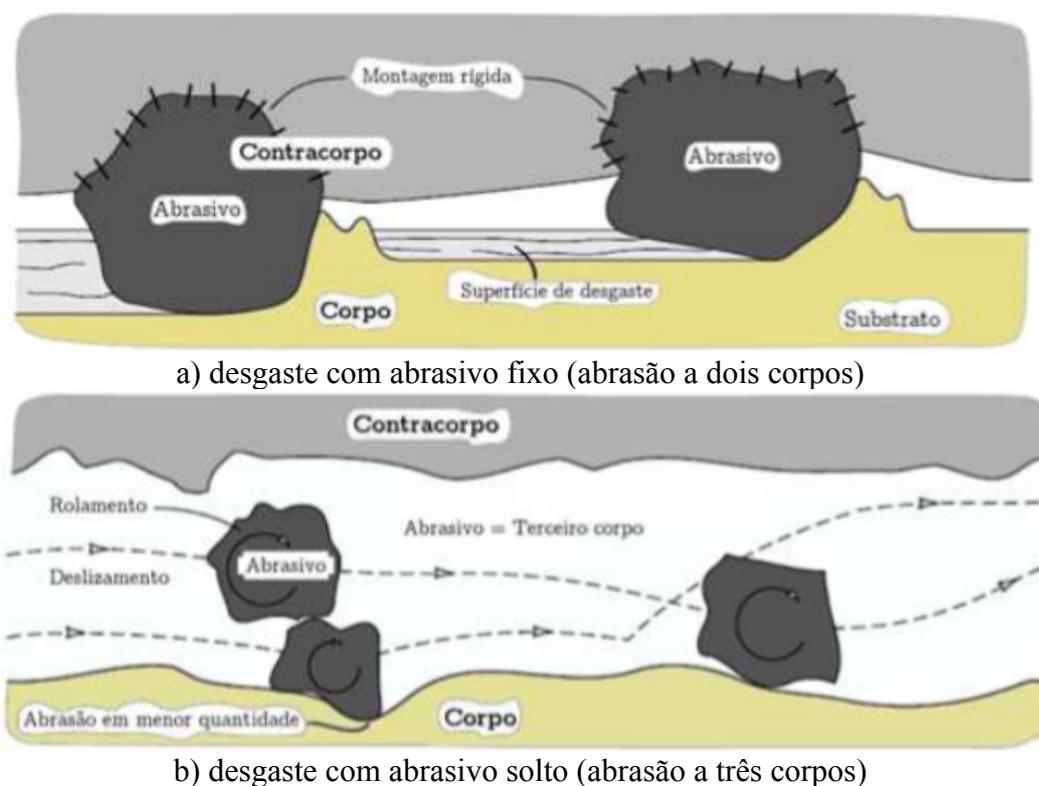


Figura 2 – Modos de desgaste: (a) com abrasivo fixo e (b) com abrasivo solto (PENAGOS, 2016 adaptado de: STACHOWIAK; BATCHELOR, 2006)

Gates (1998) e Trezona, Allsopp e Hutchings (1999) mostram que a interpretação clássica desta classificação apresenta inconsistências e que difere da interpretação usual. Um exemplo dessas inconsistências é o ensaio de roda de borracha (ASTM G65-10, 2010), considerada como uma configuração de desgaste abrasivo a três corpos, apesar de as partículas poderem, em certa extensão, estarem fixas na borracha (contra corpo), sem liberdade para rolar, levando a taxas de desgaste mais altas que as esperadas para uma configuração de três corpos. Outro exemplo é o do minério escoando em um chute, normalmente considerado como abrasão a dois corpos, embora as partículas possam rolar livremente. Este exemplo, no entanto, apresenta taxas de desgaste muito baixas, quando comparadas com outros exemplos de abrasão a dois corpos (TREZONA; ALLSOPP; HUTCHINGS, 1999).

4.2.2. Abrasão por altos e baixos esforços

A classificação por altos e baixos esforços, com uso mais recorrente na Austrália e EUA, foi inicialmente proposta por Avery (1977) e tem foco nos casos de desgaste abrasivo que ocorrem na mineração (GATES, 1998). Essa divide a abrasão em três categorias ou grupos: abrasão por altos esforços (*high-stress abrasion*), também chamado *grinding abrasion*; abrasão por baixos esforços (*low-stress abrasion*), ou *scratching abrasion*; e *gouging abrasion*.

A distinção entre altos e baixos esforços é baseada principalmente na fratura das partículas abrasivas durante o desgaste. Na abrasão por altos esforços (Figura 3 (b)) a tensão necessária para fraturar a partícula é superada, levando a fratura durante o processo de desgaste. O contrário acontece na abrasão por baixos esforços (Figura 3 (a)), onde as partículas permanecem inteiras. O termo *gouging abrasion* (Figura 3 (c)) é usado para descrever abrasão por esforços muito altos e por partículas grandes de um abrasivo duro. A remoção de material é na forma de fragmentos grandes e produz sulcos visíveis macroscopicamente. Este último é muito utilizado para descrever a abrasão em britadores de mandíbula (GATES, 1998; HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017).

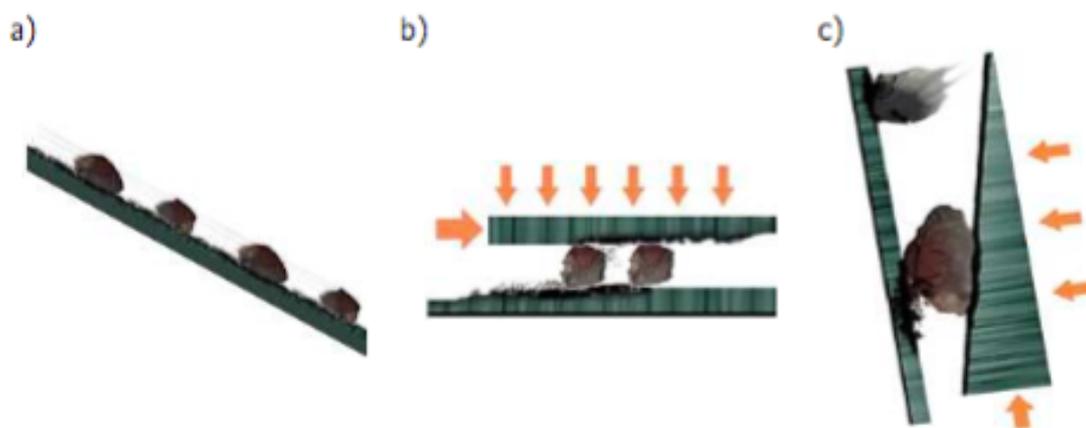


Figura 3 – Classificação desgaste abrasivo segundo o nível de esforços: (a) abrasão por baixos esforços; (b) abrasão por altos esforços; e (c) *gouging abrasion* (METSU, 2011)

Assim como para abrasão a dois ou três corpos, Gates (1998) destaca que essa classificação também pode levar a alguns equívocos. Um exemplo é o teste de pino sobre lixa, que é classificado como por altos esforços, apesar da carga aplicada no teste ser baixa. O teste de pino sobre lixa parte do pressuposto que o material passe sempre por áreas com abrasivo novo, sendo exposto sempre a partículas efetivamente afiadas, conseqüentemente, o mesmo mecanismo que a abrasão por altos esforços onde as partículas fraturam, gerando novas arestas vivas.

Gates *et al.* (2015 apud PENAGOS, 2016), citam que outro equívoco comum relativo a essa classificação é “pensar que as taxas de desgaste na abrasão por altos esforços sejam maiores do que no caso de abrasão por baixos esforços”. Em aplicações industriais, as maiores taxas encontradas correspondem a aplicações classificadas como abrasão por baixos esforços, como nos chutes de alimentação de minério.

Buscando melhorar a classificação dos modos de desgaste abrasivo Gates (1998) sugere duas classificações: uma considerando as circunstâncias do desgaste, que seria melhor identificada por engenheiros, sem necessidades de análises mais profundas; e uma que considera a severidade, similar ao já amplamente aceito para o desgaste no deslizamento de metais. A Tabela 1 mostra esta segunda classificação com relação a severidade do desgaste. Segundo Gates (1998), esta não tem a intenção de quantificar valores críticos para cada um dos regimes e sim classificá-los entre desgaste brando, severo e extremo

de maneira qualitativa, visando fornecer informações com relação as condições em que acontecem, os mecanismos associados e os termos anteriormente usados.

Tabela 1 – Classificação do desgaste abrasivo pela severidade (adaptado: GATES, 1998)

Situação Típica	Modo de desgaste abrasivo		
	Brando	Severo	Extremo
Tamanho do abrasivo	Pequeno	Médio	Grande
Restrição	Nenhuma	Parcialmente restrito pelo contra corpo	Fortemente restrito
Forma do abrasivo	Arredondada	Afiada	Afiada
Tensão no contato	Baixa - insuficiente para fraturar o abrasivo	Alta - suficiente para fraturar o abrasivo	Muito elevada - pode causar deformações macroscópicas ou fratura frágil do material
Mecanismos dominantes	Microsulcamento	Microcorte	Microcorte e/ou microfratura
Termos equivalentes	<ul style="list-style-type: none"> • Abrasão por baixos esforços • <i>Scratching abrasion</i> • Abrasão a três corpos por baixos esforços 	<ul style="list-style-type: none"> • Abrasão por altos esforços • <i>Grinding abrasion</i> • Abrasão a três corpos por altos esforço • Abrasão a dois corpos por baixos esforços 	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Gouging abrasion</i> • Abrasão a dois corpos por altos esforços

4.2.3. Mecanismos de desgaste abrasivo

Muitos mecanismos foram propostos para explicar o desgaste abrasivo. Stachowiak e Batchelor (2006) aborda quatro mecanismos possíveis para a abrasão: deformação plástica, fratura, fadiga e “arrancamento” de grãos (*grain pull-out*). Uma visão mais simplista destaca dois principais mecanismos atuantes: deformação plástica e fratura frágil. A Figura 4 ilustra esses dois mecanismos. Segundo Hutchings e Shipway (2017), normalmente, esses mecanismos ocorrem simultaneamente, porém, em algumas circunstâncias, a deformação plástica pode ocorrer sozinha.

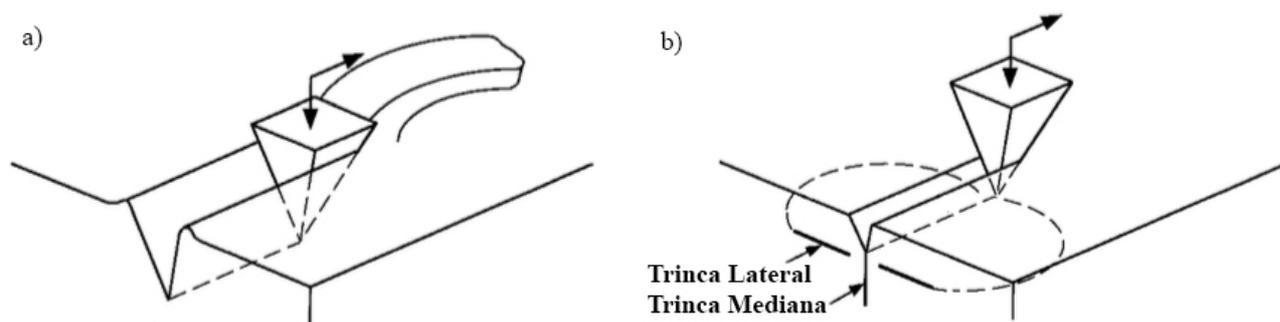


Figura 4 – Mecanismos de desgaste abrasivo: (a) desgaste abrasivo de materiais dúcteis, dominado por deformação plástica; (b) desgaste abrasivo por fratura frágil em cerâmicas (adaptado de: KATO; ADACHI, 2001)

Apesar da dificuldade de separar os mecanismos em situações reais, para um melhor entendimento do desgaste abrasivo, modelos simples para os dois principais mecanismos foram desenvolvidos.

O modelo de remoção de material por deformação plástica é baseado em uma partícula abrasiva com geometria idealmente cônica de semiângulo α deslizando sobre a superfície de um material de dureza H que se deforma sob aplicação de uma carga normal W e considera que uma fração η de material é removida do sulco formado pelo deslocamento da partícula (HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017). A taxa de desgaste Q , que é o volume total removido V pela distância percorrida L , de várias partículas abrasivas é dada pela Equação 2:

$$Q = \frac{KW}{H} \quad (2)$$

onde:

$$Q = \frac{V}{L} \quad (3)$$

e,

$$K = \frac{2\eta}{\pi \tan \alpha} \quad (4)$$

A taxa de desgaste é diretamente proporcional a carga normal aplicada e possui uma relação direta com o inverso da dureza do material. Neste caso um aumento da dureza do material levará, conseqüentemente, a um aumento da resistência ao desgaste.

Apesar de semelhante a equação de Archard (Equação 1), a Equação 2 deriva de uma suposição inicial totalmente diferente. O coeficiente adimensional de desgaste abrasivo também pode ser utilizado como medida da severidade do desgaste, mas depende principalmente de fatores ligados a partícula dura, Equação 4.

Como visto na Equação 4 a constante K depende da fração de material realmente removida pela partícula abrasiva, além de sua geometria. O caso ideal para a deformação plástica, η tem valor de unidade, e acontece para o modo de deformação denominado microcorte (*cutting*) mostrado na Figura 5 (a), onde todo o material deslocado pelo abrasivo é removido da superfície. O caso contrário ao microcorte é conhecido como sulcamento (*ploughing*), Figura 5 (c). Muito ilustrado pelo processo de aragem, o sulcamento não leva a remoção de material da superfície, apenas é deslocado ao fluir por baixo da partícula. O terceiro modo, chamado de deslocamento de proa ou formação em cunha (*wedge formation*), Figura 5 (b), é intermediário ao sulcamento e ao microcorte. A deformação consiste no crescimento e eventual destacamento da proa elevada devido a deformações em série (HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017).

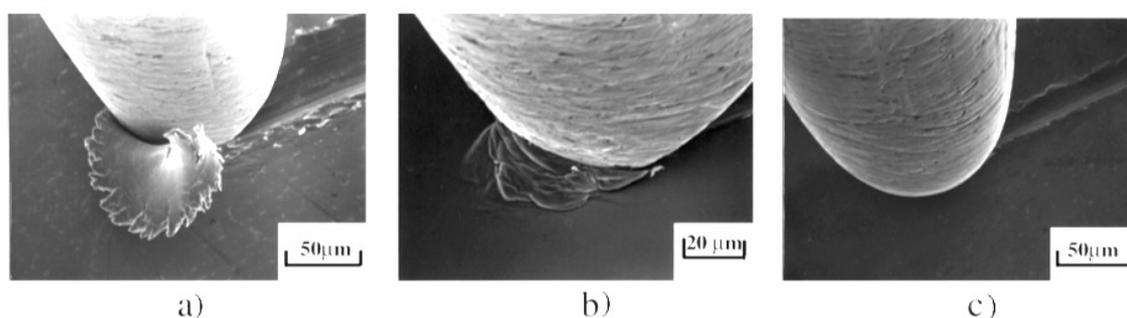


Figura 5 – Três modos de desgaste abrasivo por deformação plástica: (a) microcorte; (b) deslocamento proa; e (c) sulcamento (KATO; ADACHI, 2001)

Segundo Hutchings e Shipway (2017), o modo atuante depende do ângulo de ataque da partícula e da tensão de cisalhamento na interface abrasivo/superfície. Na prática, entretanto, é difícil distinguir apenas um modo de deformação plástica, visto que as partículas abrasivas possuem forma irregular e deformam a superfície de maneira diferente.

O modelo de desgaste abrasivo por fratura frágil, desenvolvido por Evans (1979 apud HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017) é baseado na remoção de material por trincas laterais formadas durante o deslizamento de partícula dura pela superfície. A formação ou não dessas trincas depende da tenacidade à fratura K_c do material e se uma tensão suficientemente alta, acima de um valor crítico, é aplicada. A taxa de desgaste Q pelo mecanismo de fratura frágil, diferentemente do mecanismo por deformação plástica, não possui uma relação linear com a carga aplicada W e depende não somente da dureza do material H como também da tenacidade à fratura. Essa relação, que assume várias partículas abrasivas de dimensão linear d espalhadas sobre uma área A (área de contato aparente), é mostrada na Equação 5:

$$Q = \alpha_2 \frac{W^{5/4} d^{1/2}}{A^{1/4} K_c^{3/4} H^{1/2}} \quad (5)$$

onde α_2 é uma constante adimensional que depende do formato da partícula.

É importante ressaltar que o modelo de fratura frágil (Equação 5) prevê taxas de desgaste maiores que o modelo por deformação plástica (Equação 2), porém para que esse ocorra é necessário que a carga suportada por cada partícula abrasiva em contato seja suficiente para formar trincas laterais. Ademais, o modelo por fratura sugere que a taxa de desgaste cresce mais rapidamente com o aumento da carga aplicada, quando comparado com a dependência linear do primeiro modelo. Além disso, a taxa de desgaste por fratura frágil mostra uma dependência maior a tenacidade à fratura do material que a dureza.

Ambos os modelos, entretanto, ignoram a possibilidade dos mecanismos acontecerem simultaneamente e se distanciam do comportamento real de materiais sob desgaste abrasivo, principalmente no caso de materiais heterogêneos compostos de uma matriz e

uma segunda fase dura. O comportamento desses materiais depende do tamanho da fase dura em relação ao tamanho do dano causado pelo abrasivo. Quando a fase dura é bem menor que a deformação do abrasivo, ilustrada na Figura 6 (a), o material tende a se comportar de maneira homogênea, em que a fase dura proporciona um aumento da tensão de escoamento e normalmente leva a uma melhoria da resistência ao desgaste. Para uma dada fração volumétrica de carbonetos, uma maior resistência é normalmente obtida por um carboneto mais finamente distribuído, devido ao menor espaçamento entre partículas (HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017).

Por outro lado, se a fase dura for de mesmo tamanho ou maior que o dano causado, o material responde de maneira heterogênea. A ação da partícula abrasiva neste caso pode levar a deformação plástica ou fratura, dependendo da carga carregada por cada partícula dura, e propriedades tanto do material (matriz e fase dura) quanto do abrasivo (HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017). Esse caso é ilustrado na Figura 6 (b) e possui um comportamento que torna difícil prever a taxa de desgaste.

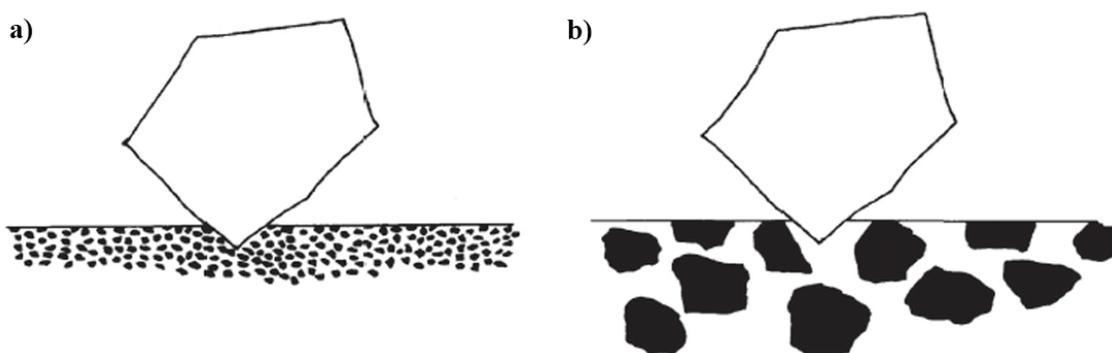


Figura 6 – Relação de tamanho entre fase dura e abrasivo no desgaste abrasivo de materiais heterogêneos: a) abrasivo maior e b) de mesmo tamanho ou menor que a fase dura (HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017)

Albertin e Sinatora (2001 apud PENAGOS, 2016) apresentam um modelo para o mecanismo de desgaste em ferro fundido branco alto cromo, que é composto de uma matriz martensítica e uma segunda fase dura de carbonetos de cromo. O modelo sugere que o comportamento depende da relação entre a dureza dos carbonetos, da matriz e do abrasivo. Quando o abrasivo possui dureza intermediária entre a matriz e os carbonetos, a matriz sofre um desgaste preferencial por microcorte, por possuir menor dureza que o

abrasivo, e, posteriormente, ocorre o microtrincamento dos carbonetos devido à falta de suporte mecânico. A fratura dos carbonetos acelera o desgaste, sendo um efeito contrário ao pretendido com a precipitação de uma segunda fase dura. A Figura 7 ilustra o comportamento em desgaste descrito para um ferro fundido branco alto cromo martensítico pela ação sucessiva de partículas abrasivas.

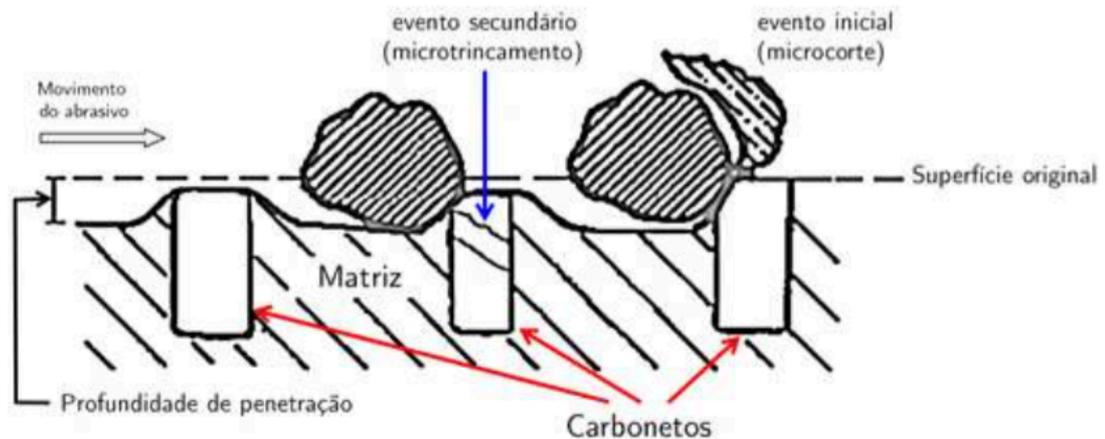


Figura 7 – Representação esquemática do mecanismo de desgaste de ferro fundido branco alto cromo martensítico (PENAGOS, 2016 adaptado de: ALBERTIN; SINATORA, 2001)

No caso de um livre caminho médio na matriz (*matrix mean-free path*) grande em comparação ao dano provocado pelo abrasivo, um desgaste preferencial da matriz também pode acontecer, levando a uma diminuição do suporte dos carbonetos que poderão sofrer arrancamento (*grain pull-out*), proporcionando maiores taxas de desgaste (HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017).

4.2.4. Fatores que influenciam o desgaste abrasivo

O comportamento de um material sob desgaste abrasivo depende muito da partícula abrasiva, e suas propriedades. Fatores como forma, dureza e tamanho interferem na taxa de desgaste. De maneira geral, a taxa de desgaste aumenta com o tamanho da partícula e com o aumento da carga. Esta tendência é observada independente do teste utilizado, roda de borracha ou pino sobre lixa (HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017; TOZETTI; ALBERTIN; SCANDIAN, 2017).

A taxa de desgaste depende da forma da partícula. Pode-se resumir a influência da forma da partícula da seguinte forma: partículas angulosas levam a um desgaste mais acentuado que partículas arredondadas. Hutchings e Shipway (2017) explica essa influência pela distribuição do ângulo de ataque. Partículas mais angulosas tendem a ter valores de ângulo de ataque maiores, o que leva a uma maior quantidade de material removido por microcorte e, conseqüentemente, maiores taxas de desgaste. Eles também explicam que partículas livres para rolar (abrasão por três corpos) favorecerão indentação e sulcamento ao invés de microcorte.

O efeito da dureza do abrasivo normalmente é dado pela relação H_a/H_s , em que H_a é a dureza do abrasivo e H_s é a dureza da superfície a ser desgastada. Isso se deve ao fato de que o comportamento da partícula em desgaste depende da superfície com a qual interage. Para que ocorra deformação plástica na superfície do material é necessário que a pressão exercida pela partícula abrasiva supere um determinado valor de tensão. Entretanto, se a partícula deforma plasticamente ou fratura antes desse valor, uma deformação plástica insignificante ocorrerá na superfície. No caso de uma partícula esférica pressionada contra uma superfície plana é esperado que ocorra desgaste acentuado do material quando a razão H_a/H_s for superior a 1,2, ou seja, a partícula abrasiva sendo consideravelmente mais dura consiga riscar o material. Para $H_a/H_s < 1,2$ ocorre a deformação do abrasivo e, portanto, pouco desgaste do material. (HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017). A influência da relação entre a dureza do material e da partícula é apresentada na Figura 8.

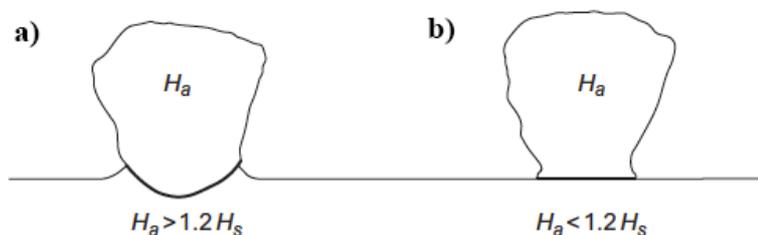


Figura 8 – Influência da razão H_a/H_s no contato entre uma partícula abrasiva sob carga normal e uma superfície plana: (a) $H_a > 1.2 H_s$; (b) $H_a < 1.2 H_s$ (HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017)

Gundlach e Parks (1978) estudaram a influência da dureza do abrasivo em aços e ferros fundidos brancos para um teste de abrasão por altos esforços. Foi observado que a mudança do abrasivo foi mais significativa para os ferros fundidos que para o aço. Nos ferros fundidos o desgaste abrasivo aumentou com o aumento da dureza do abrasivo (gradana, alumina e carbeto de silício). A avaliação da matriz mostrou que uma matriz mais tenaz, ou seja, austenítica, tem melhor resultado quando o abrasivo é mais duro que os carbonetos (alumina e carbeto de silício) e que uma matriz martensítica (de maior dureza e menor tenacidade) responde melhor ao desgaste abrasivo com granada. Como a maior parte das aplicações industriais que sofrem abrasão não acontece com abrasivo mais duro que a granada, os autores concluíram que os testes a utilizando como abrasivo trazem uma correlação melhor com a performance em serviço.

O esquema apresentado por Zum Gahr (1998 apud PENAGOS, 2016), Figura 9, é muito utilizado para explicar o comportamento em desgaste de materiais heterogêneos, e compará-lo com materiais homogêneos. A transição de desgaste moderado para severo nos materiais heterogêneos é menos abrupta, quando comparada com materiais sem a presença de segunda fase dura, e apresentam maior resistência ao desgaste moderado. Entretanto, devido ao comportamento frágil da fase dura, em condições mais severas, alta dureza do abrasivo, os materiais heterogêneos podem apresentar perdas mais acentuadas que materiais homogêneos de dureza similar.

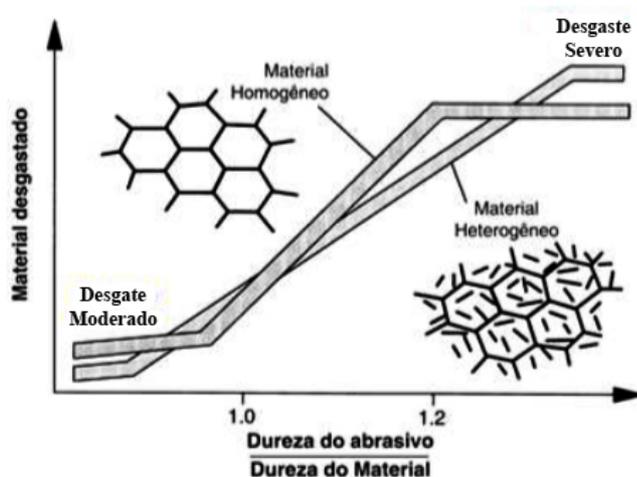


Figura 9 – Representação esquemática do desgaste abrasivo em função da dureza relativa para materiais homogêneos e heterogêneos (PENAGOS, 2016 adaptado de: ZUM GAHR, 1998)

5. FERROS FUNDIDOS BRANCO ALTO CROMO

Os ferros fundidos branco alto cromo (FFCr), em inglês, *high chromium cast iron*, são ligas ferrosas baseadas no sistema ternário Fe-Cr-C e possuem em sua composição entre 11-30% em peso de cromo e 1,8-3,6% em peso de carbono. Frequentemente recebem adições de molibdênio, cobre, níquel e manganês como elementos de liga em sua elaboração. Os FFCr são muito usados para aplicações industriais onde a resistência à abrasão é primordial e a capacidade necessária de suportar impacto é moderada (TABRETT; SARE; GHOMASHCHI, 1996).

Na mineração, essas ligas têm sido muito utilizadas em situações em que as condições de impacto e desgaste abrasivo variam como britagem, moagem e bombeamento de polpa (MUTTON, 1988). Seu uso, entretanto, é restrito em aplicações que envolvem alto impacto, uma vez que apresentam baixa tenacidade (OLIVEIRA, 2015; PENAGOS, 2016).

Os FFCr apresentam uma alta resistência à abrasão, geralmente associada a presença de carbonetos de alta dureza presentes. Segundo Tabrett, Sare e Ghomashchi (1996), sua microestrutura típica consiste em carbonetos primários duros e/ou carbonetos eutéticos em uma matriz austenítica. Fatores como elementos de liga, parâmetros de solidificação e tratamento térmico podem alterar drasticamente a microestrutura final e conseqüentemente o desempenho destes em serviço.

A solidificação dos ferros fundidos branco alto cromo já foi estudada por diversos pesquisadores (JACKSON, 1970; THORPE; CHICCO, 1985; RAYNOR; RIVLIN, 1988). A Figura 10 (THORPE; CHICCO, 1985) apresenta a região rica em ferro do diagrama Fe-Cr-C.

A maior parte das ligas comerciais são hipoeutéticas e tem sua solidificação iniciada no campo da austenita. Nestes casos, a solidificação inicia pela formação de dendritas de austenita, e termina na transformação eutética ($\gamma + M_7C_3$) (TABRETT; SARE; GHOMASHCHI, 1996). Apesar da austenita formada na solidificação não ser estável a temperatura ambiente, uma matriz austenítica metaestável é facilmente mantida ao final do resfriamento (DURMAN, 1973 apud TABRETT; SARE; GHOMASHCHI, 1996).

Bouhamla *et al.* (2011) descrevem a microestrutura hipoeutética bruta de fusão dos FFCr como uma rede de carbonetos M_7C_3 formada entre as dendritas de austenita, que podem se transformar parcialmente em martensita, perlita ou bainita.

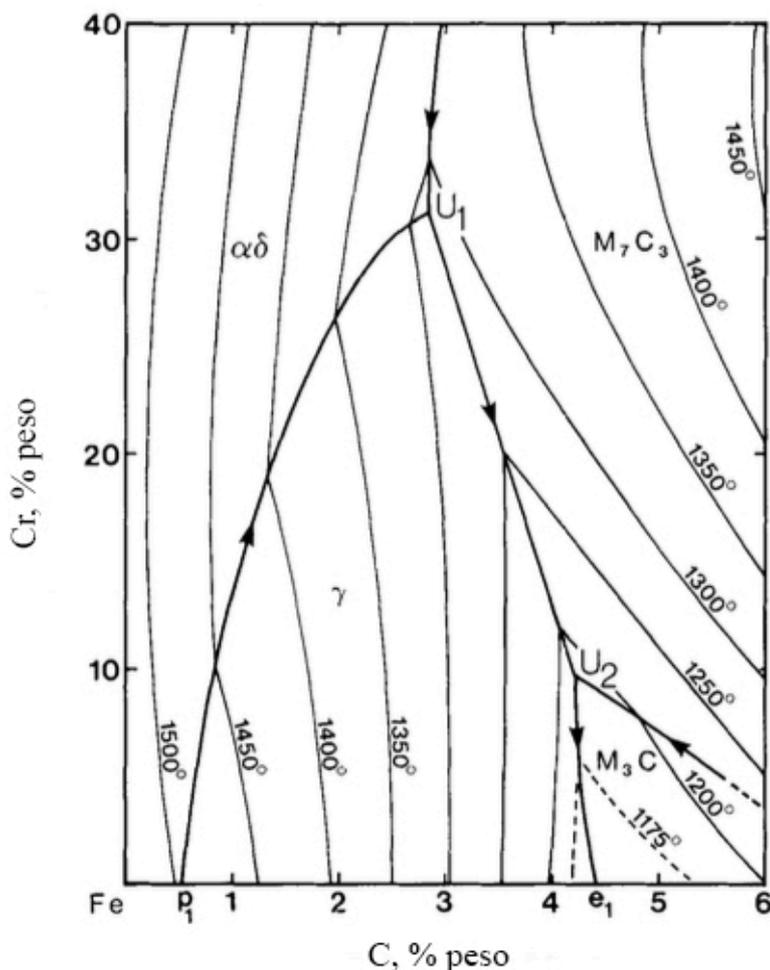


Figura 10 – Região rica em ferro do diagrama metaestável C-Cr-Fe (THORPE e CHICCO, 1985)

Ligas próximas a composição eutética apresentam pouca ou nenhuma região dendrítica. Já as ligas hipereutéticas possuem uma maior fração de carbonetos duros quando comparados as ligas hipoeutéticas ou eutéticas. Isto se deve aos carbonetos primários do tipo M_7C_3 , geralmente grosseiros, formados antes da temperatura eutética na solidificação e facilmente caracterizados, na seção transversal, por sua forma hexagonal com um buraco no meio (TABRETT; SARE; GHOMASHCHI, 1996; RADZIKOWSKA, 2004). Esses grandes carbonetos primários, no entanto, são frágeis e

podem influenciar negativamente o desempenho em desgaste, especialmente em situações de alto impacto (CHUNG *et al.*, 2013).

A classificação dos ferros fundidos branco alto cromo segundo a ASTM A532 (2014) é dada na Tabela 2. Essa se baseia principalmente no teor de cromo e níquel das ligas.

Tabela 2 – Classificação dos ferros fundidos resistentes a abrasão segundo a composição química em % peso (adaptada de: ASTM A532, 2014)

Classe	Tipo	Nomenclatura	C	Mn	Si	Ni	Cr	Mo	Cu	P	S
I	A	Ni-Cr-Hc	2,8-3,6	2,0 max	0,8 max	3,3-5,0	1,4-4,0	1,0 max	-	0,3 max	0,15 max
I	B	Ni-Cr-Lc	2,4-3,0	2,0 max	0,8 max	3,3-5,0	1,4-4,0	1,0 max	-	0,3 max	0,15 max
I	C	Ni-Cr-GB	2,5-3,7	2,0 max	0,8 max	4,0 max	1,0-2,5	1,0 max	-	0,3 max	0,15 max
I	D	Ni-HiCr	2,5-3,6	2,0 max	2,0 max	4,5-7,0	7,0-11,0	1,5 max	-	0,10 max	0,15 max
II	A	12% Cr	2,0-3,3	2,0 max	1,5 max	2,5 max	11,0-14,0	3,0 max	1,2 max	0,10 max	0,06 max
II	B	15% Cr-Mo	2,0-3,3	2,0 max	1,5 max	2,5 max	14,0-18,0	3,0 max	1,2 max	0,10 max	0,06 max
II	D	20% Cr-Mo	2,0-3,3	2,0 max	1,0-2,2	2,5 max	18,0-23,0	3,0 max	1,2 max	0,10 max	0,06 max
III	A	25% Cr	2,0-3,3	2,0 max	1,5 max	2,5 max	23,0-30,0	3,0 max	1,2 max	0,10 max	0,06 max

O teor de cromo da liga influencia a estrutura dos carbonetos eutéticos formados. A partir de um teor de 10-12% de cromo o carboneto eutético formado deixa de ser M_3C e passa a ser M_7C_3 (PEARCE, 1984 apud TABRETT; SARE; GHOMASHCHI, 1966). Para teores superiores a 30% o carboneto eutético formado é do tipo $M_{23}C_6$ (ZUMELZU *et al.*, 2002). Segundo Radzikowska (2004), o tipo de carboneto formado depende não só da composição química como também da taxa de resfriamento durante a solidificação.

O aumento do teor de cromo aumenta a proporção de cromo para ferro nos carbonetos. Esse aumento também promove um aumento da dureza dos carbonetos eutéticos formados (OHIDE; OHIRA, 1983 apud TABRETT; SARE; GHOMASHCHI, 1996; XU; VOSE; STJOHN, 1993). Além disso, como pode ser inferido pela Figura 10, o aumento do teor de cromo diminui o campo austenítico, levando a uma maior fração volumétrica de carbonetos para um mesmo teor de carbono. Considerando uma aplicação dominada por um mecanismo de deformação plástica é esperado que ligas com maior teor de cromo tenham uma maior resistência ao desgaste abrasivo.

Outro ponto importante a ser observado para os FFCr é a resistência à corrosão, uma vez que parte do processamento mineral se dá em via úmida. A corrosão em matérias

formados por matriz e uma fase dura depende da morfologia dessa fase, da fração volumétrica, da natureza da interface e da diferença de potencial eletroquímico das fases. Para os FFCr, a resistência à corrosão depende fortemente quantidade de cromo livre na matriz, conseqüentemente da relação Cr/C. A resistência à abrasão, por outro lado, depende mais da composição química e microestrutura da liga. Ligas com maior relação Cr/C possuem uma menor fração volumétrica de carbonetos, devido ao menor teor de C, e mais cromo livre na matriz. Esta maior relação leva a maior resistência à corrosão, porém está ligada a piores resultados frente ao desgaste abrasivo, quando comparado com uma liga com menor relação Cr/C (EL-AZIZ *et al.*, 2015).

Visto isso, um conhecimento profundo da aplicação faz-se necessário para selecionar a liga mais adequada para cada aplicação, sendo fundamental um comprometimento entre dureza, tenacidade à fratura, resistência à corrosão, entre outros fatores.

5.1. Fatores que afetam a resistência à abrasão

Inicialmente se acreditava que somente a dureza do material (*bulk hardness*) determinava sua resistência ao desgaste, ou seja, quanto maior sua dureza maior seria sua resistência ao desgaste. Atualmente, entende-se que muitos fatores influenciam a resistência ao desgaste abrasivo de um material. A microestrutura da liga tem um papel importante na resistência ao desgaste em um dado sistema tribológico. No caso dos ferros fundidos branco alto cromo, diversos fatores podem levar a alteração dessa microestrutura como a rota de processamento, o tratamento térmico e a adição de elementos de liga.

5.1.1. Tratamento Térmico

O uso de tratamento térmico para alterar a morfologia bruta de fusão, buscando melhorar a resistência ao desgaste, é muito comum nos ferros fundidos branco alto cromo. O tratamento mais visado é a transformação da matriz austenítica em martensítica (TABRETT; SARE; GHOMASHCHI, 1996). Este consiste inicialmente na desestabilização (ou condicionamento) da austenita, normalmente conduzido entre 920 a 1060°C por 1 a 6 horas (PEARCE, 1984 apud TABRETT; SARE; GHOMASHCHI, 1966), que visa reduzir a quantidade de elementos de liga na austenita, principalmente

de carbono, por meio da precipitação de carbonetos secundários (M_3C , M_7C_3 ou $M_{23}C_6$). A diminuição dos elementos de liga na matriz eleva a temperatura M_s , o que permite a transformação martensítica, em grande extensão, utilizando resfriamento a ar. Segundo Tabrett, Sare e Ghomashchi (1996), a quantidade de austenita retida depende do teor de carbono na matriz após desestabilização, conseqüentemente da composição da liga, tempo e temperatura de condicionamento da austenita e da espessura da peça. Teores de até 35% de austenita retida são normalmente encontrados após o tratamento térmico.

A temperatura ótima de desestabilização buscando uma dureza máxima vem da competição de dois efeitos. O primeiro de que a altas temperaturas, a solubilidade do carbono na austenita é maior, diminuindo assim a precipitação de carbonetos. O maior teor de carbono na matriz leva a uma temperatura M_s mais baixa, conseqüentemente um maior teor de austenita retida após resfriamento a ar e uma menor dureza final. O segundo efeito deriva de que a baixas temperaturas a precipitação de carbonetos é mais intensa, reduzindo drasticamente o teor de carbono na matriz, o que leva a formação de uma martensita de baixo carbono e, conseqüentemente, uma dureza relativamente menor (TABRETT, SARE e GHOMASHCHI, 1996).

Maratray e Poulalion (1982), apud Tabrett, Sare e Ghomashchi (1996), estudaram esses efeitos opostos em uma liga de FFCr. O resultado que relaciona a temperatura de desestabilização, o teor de austenita retida e a dureza é mostrado na Figura 11. A temperatura ótima para máxima dureza foi de aproximadamente 1025°C, com 20% de austenita retida. Esse valor, no entanto, depende da liga e seus elementos, podendo variar a microestrutura final significativamente para ligas de composição diferente após o mesmo tratamento térmico. Os autores também concluíram que o efeito da temperatura de desestabilização diminui para peças de maior seção. Isso ocorre devido à precipitação adicional de carbonetos que pode ocorrer durante o resfriamento a ar, favorecendo assim a transformação martensítica.

Tabrett e Sare (1997) estudaram o efeito da temperatura e tempo do tratamento de desestabilização, nas ligas 15Cr-3Mo e 27Cr, com 3 e 2,5% em peso de carbono, respectivamente. O resultado vai ao encontro do observado por Maratray e Poulalion

(1982) em que o aumento da temperatura de desestabilização aumenta o percentual de austenita retida após o tratamento. Por outro lado, o estudo mostra que a temperatura ótima de tratamento depende do tempo de tratamento, além da composição da liga. Para a liga 15Cr-3Mo e um tempo de 2 horas a maior dureza foi encontrada para o tratamento realizado a 1000°C, enquanto para a liga 27Cr foi a 1050°C. De maneira geral, o teor de austenita retida aumenta com o tempo de tratamento, sendo menos perceptível essa variação para liga 27Cr. Outra observação importante foi a de que com o aumento do tempo de tratamento a temperatura que apresenta maior dureza cai. O trabalho também mostra que a influência do tratamento na melhoria da resistência ao desgaste abrasivo depende do sistema tribológico. Apesar de em ambos os casos o tratamento térmico promover um aumento da dureza do material, apenas a liga 15Cr-3Mo teve um desempenho melhor no teste de pino sobre lixa (abrasão por altos esforços) após o tratamento térmico utilizando granada como abrasivo.

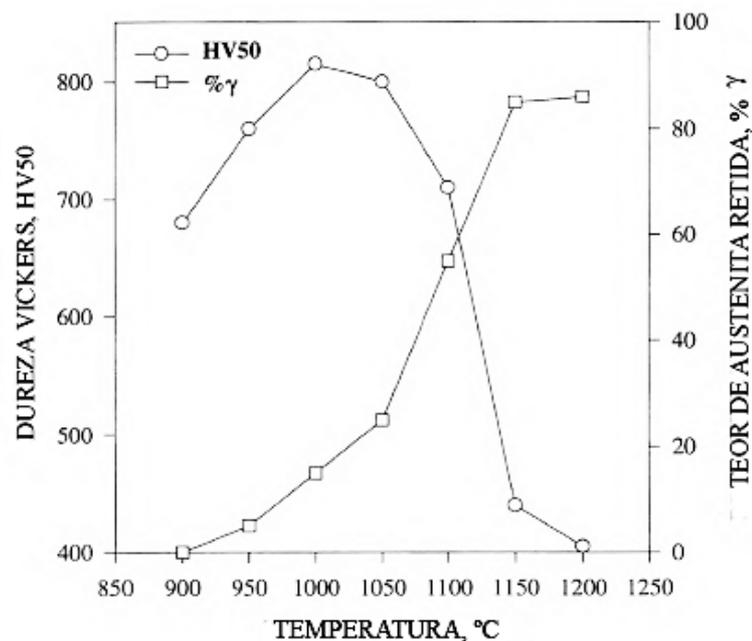


Figura 11 – Influência da temperatura de desestabilização na dureza e no teor de austenita retida para uma liga de FFCr (adaptado de: MARATRAY; POULALION, 1992 apud TABRETT; SARE; GHOMASHCHI, 1996)

Zum Gahr e Doane (1980) destacam que uma alta resistência à abrasão é obtida com uma matriz dura, mas não muito frágil, evitando o processo de trinca e lascamento dos

carbonetos. Eles observaram que para o caso de abrasão a baixos esforços uma matriz predominantemente austenítica apresenta resistência ao desgaste significativamente menor que uma matriz martensítica. Uma matriz martensítica deve ser utilizada somente quando a tenacidade não é um fator limitante, ou seja, em sistemas que envolvem altos impactos a única escolha possível é uma matriz austenítica.

Zum Gahr e Eldis (1980), em seu estudo, concluíram que o comportamento em desgaste depende do sistema tribológico, e não somente da matriz. Eles observaram que para o teste de roda de borracha (abrasão por baixos esforços) uma matriz martensítica apresenta menor perda de material e que a resistência ao desgaste aumenta com a diminuição da quantidade de austenita retida. Entretanto, em testes a altos esforços com carbeto de silício (SiC) como abrasivo, uma estrutura com uma matriz predominantemente austenítica mostra maior resistência ao desgaste abrasivo quando comparado a uma com matriz martensítica.

Um tratamento de revenimento, subsequente ao tratamento de desestabilização, pode ser realizado para melhoria das propriedades. Também chamado de tratamento subcrítico, este é realizado a temperaturas entre 200 e 600°C por 2 a 6 horas (PEARCE, 1984; DURMAN, 1976). Quando realizado a temperaturas abaixo de 400°C, o revenimento da martensita ocorre, o que acarreta numa pequena queda da dureza e melhora da tenacidade da liga. Entre 400 e 550°C este tratamento leva a precipitação de carbonetos secundários, promovendo a redução do teor de austenita retida e produzindo um endurecimento secundário (FAIRHURST; ROHRIG, 1974 apud TABRETT; SARE; GHOMASHCHI, 1996).

Segundo Tabrett e Sare (1997), o tratamento subcrítico promove uma queda da dureza e dos teores de austenita retida após desestabilização, sendo que a temperaturas superiores a 550°C leva a decomposição da martensita em ferrita e carboneto e uma queda acentuada da dureza. Além disso, as ligas após tratamento subcrítico têm uma resposta pior ao desgaste abrasivo a altos esforços, principalmente se a decomposição da martensita ocorrer.

Zum Gahr e Doane (1980), por outro lado, obtiveram melhores resultados de resistência à abrasão após o tratamento subcrítico para o teste de roda de borracha à húmido

(abrasão por baixos esforços). Uma melhora da tenacidade à fratura também foi observada após o tratamento subcrítico. Os resultados foram obtidos para uma liga com 19% Cr, 2,4% Mo e 2,9% C (% em peso) com desestabilização a 1000°C por 4 horas seguida de revenimento às temperaturas de 200 e 250°C, por 2 horas. Os autores destacam que tanto a tenacidade à fratura quanto a resistência à abrasão podem ser otimizadas para um determinado tribossistema por meio do tratamento térmico adequado.

O comportamento em desgaste dos FFCr depende fortemente da matriz e dos carbonetos. Watson *et al.* (1980) e Guessser, Costa e Pieske (1989), apud Franco e Sinatora (1994), observaram a ocorrência de microtrincamento dos carbonetos de cromo (M_7C_3), e, conseqüentemente, elevadas perdas durante o desgaste, quando ensaiados materiais com matriz austenítica ou perlítica. Este fato acontecia com menor frequência em materiais com matriz martensítica. Um aumento da tenacidade à fratura dos carbonetos foi observado por Franco e Sinatora (1994) com a elevação da dureza da matriz que envolve o carboneto. Pôde-se concluir que a matriz martensítica forneceu melhor suporte mecânico evitando a fratura dos carbonetos e conseqüentemente maior resistência ao desgaste.

Fulcher, Kosel e Fiore (1983) consideram um papel muito mais complexo para a matriz do que simplesmente oferecer suporte mecânico para os carbonetos. Ele sugere que a influência da matriz está relacionada com o grau de proteção oferecido pelos carbonetos. Quando a matriz é preferencialmente desgastada, a resistência ao desgaste da matriz é crítica para o desempenho do material, uma vez que esta determina a taxa com que os carbonetos perdem o suporte mecânico e, conseqüentemente, fraturam.

5.1.2. Elementos de liga

A adição de elementos de liga é outro recurso utilizado para modificar os ferros fundidos branco alto cromo. Mo, Ni, Mn e Cu são as adições mais comuns quando se procura aumentar a capacidade de endurecimento e prevenir a formação de perlita nessas ligas. Entretanto essas adições devem ser controladas para evitar a superestabilização da austenita, no caso de uma adição excessiva; ou adições insuficientes para inibir a formação de perlita. Nos FFCr, molibdênio é geralmente

adicionado em teores entre 0,5 e 3,5%, enquanto níquel, cobre e manganês são adicionados até 2%. (TABRETT; SARE; GHOMASHCHI, 1996).

Geralmente, estas adições previnem ou aumentam a formação de perlita, previnem ou aumentam a transformação da martensita, previnem ou aumentam a precipitação de carbonetos secundários e, conseqüentemente, podem controlar de forma significativa a microestrutura final e propriedades (tradução livre de: Standards Association of Australia, 1985 e OHIDE; OHIRA, 1983 apud TABRETT; SARE; GHOMASHCHI, 1996, p. 65).

A adição de molibdênio nos FFCr é feita para controlar a formação da austenita durante o resfriamento no molde ou em um tratamento posterior, inibindo a formação de carbonetos secundários. O elemento age inibindo a formação de perlita, levando a uma matriz bruta de fusão totalmente austenítica com melhor resposta ao desgaste abrasivo. Também aumenta a temperabilidade do material o que torna possível obter uma matriz martensítica mesmo para grandes seções após tratamento de desestabilização e tempera a ar forçado. Isto acontece pelo fato de que o molibdênio possui quase nenhum efeito na temperatura M_s , enquanto a maioria dos elementos tende a diminuir M_s levando a uma superestabilização da austenita. Além disso, esse possui um efeito sinérgico na influência de outros elementos como níquel e cobre, tornando-os mais efetivos retardando a formação de perlita (TABRETT; SARE; GHOMASHCHI, 1996; IMURAI *et al.*, 2014).

Entende-se que, quando adicionado aos FFCr, o molibdênio leva a formação de carbonetos M_2C ou M_6C dependendo a relação Cr/C. Imurai *et al.* (2014) estudaram o efeito de diferentes adições de Mo em um FFCr com 28% em peso de Cr e uma relação Cr/C igual a 10. A adição de 1% em peso de Mo promoveu a precipitação de carbonetos eutéticos múltiplos, dificilmente detectados por microscopia óptica ou difratometria de raios X devido à baixa concentração dos carbonetos. Além dos tradicionais carbonetos M_7C_3 , carbonetos $M_{23}C_6$ e M_6C foram observados, funcionando o primeiro como zona de transição entre os M_7C_3 e M_6C , tendo o último maior concentração de Fe e Mo. Uma relação Cr/C de 10 levaria a precipitação do carboneto rico em molibdênio M_6C ao invés do M_2C .

Bedolla-Jacuinde, Arias e Hernández (2003) observaram a precipitação do carboneto M_2C em uma liga com 16,9% Cr, 2,58% C (Cr/C de 6,6) e 1,98% Mo. A presença deste carboneto mostra que nem todo molibdênio adicionado exerce a função pretendida de melhorar a temperabilidade. Parte deste molibdênio na presença de carbono precipita na forma do carboneto eutético M_2C rico em Mo ao final da solidificação. A morfologia do carboneto M_2C é mostrada na Figura 12.

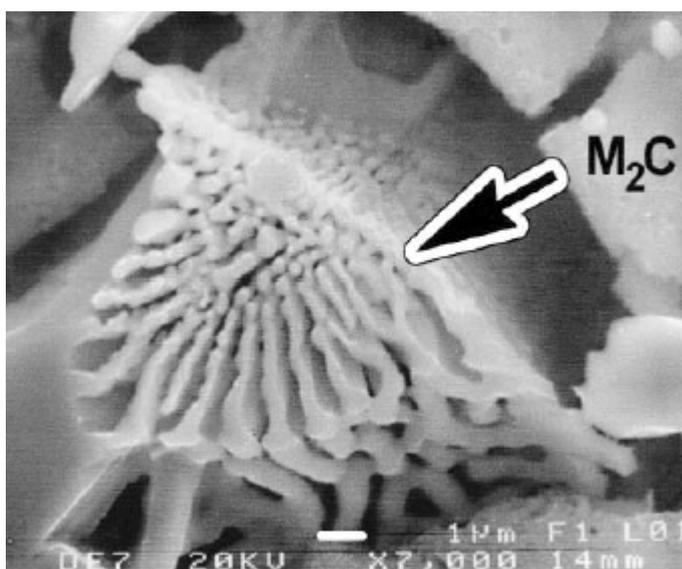


Figura 12- Micrografia MEV do carboneto eutético rico em molibdênio M_2C (BEDOLLA-JACUINDE; ARIAS; HERNÁNDEZ, 2003)

Segundo Fairhurst e Rohrig (1974 apud TABRETT; SARE; GHOMASHCHI, 1996), o aumento do teor de carbono também promove uma maior temperabilidade, além de um aumento na dureza, porém pode aumentar a quantidade de austenita retida. Variações no teor de carbono podem também significar uma mudança na microestrutura da liga variando entre hipoeutética, eutética ou hipereutética.

Elementos como Nb, V e Ti adicionados aos FFCr promovem o refinamento da microestrutura e têm sido foco de inúmeras pesquisas (QU *et al.*, 2008; ZHI *et al.*, 2008; FILIPOVIC; KAMBEROVIC; KORAC, 2011; MA *et al.*, 2013). Estes elementos também modificam a morfologia dos carbonetos M_7C_3 , além de serem formadores de novos carbonetos a altas temperaturas de maior dureza que os carbonetos de cromo, o que acarreta, de maneira geral, em uma melhoria da resistência ao desgaste. Ma *et al.* (2013) concluíram que, no caso de ligas inicialmente hipereutéticas, a adição de

elementos formadores de carbonetos resulta na modificação da microestrutura de hipereutética, para eutética a hipoeutética, com o aumento da adição de elementos de liga.

A adição de quantidades apropriadas de elementos formadores de carboneto para FFCr hipereutética oferece um meio eficaz para melhorar sua resistência ao desgaste por meio do refinamento da microestrutura e formação de carbonetos novos e finos (CHUNG *et al.*, 2013, p.706).

5.1.3. Fração volumétrica de carbonetos de cromo

Os carbonetos de cromo eutéticos formados durante o resfriamento nos ferros fundidos branco alto cromo são os principais responsáveis pela resistência à abrasão destes quando comparados a outros materiais. No entanto, diversos fatores podem afetar a resistência ao desgaste destes materiais. O tipo, dureza, fração volumétrica, orientação e distância livre média entre carbonetos são exemplos de fatores (TABRETT; SARE; GHOMASHCHI, 1996).

Com dureza em torno de 1500 HV, os carbonetos do tipo M_7C_3 constituem aproximadamente 30% da microestrutura, dependendo do teor de cromo e carbono. A fração volumétrica de carbonetos afeta fortemente a resistência à abrasão dos FFCr. Entretanto, o aumento da fração não necessariamente aumenta a resistência à abrasão. Essa relação depende do sistema tribológico e do mecanismo de desgaste atuante (TABRETT; SARE; GHOMASHCHI, 1996).

De modo geral a relação entre a resistência ao desgaste e a fração volumétrica de carbonetos nos ferros fundidos alto cromo depende de três principais fatores: a relação entre as durezas (abrasivo, carbonetos e matriz), a microestrutura (hipoeutética, eutética ou hipereutética) e os esforços envolvidos.

Estudos de abrasão por baixos esforços em FFCr hipoeutético mostram uma melhora da resistência ao desgaste com o aumento da fração volumétrica de carbonetos, independentemente do tipo de abrasivo utilizado (SARE, 1979; ZUM GAHR; ELDIS, 1980; FULCHER; KOSEL; FIORE, 1983; PRASAD; KOSEL, 1983; CHEN *et al.*, 1993).

No caso de uma microestrutura hipereutética, por outro lado, há uma dependência com a dureza do abrasivo utilizado. Fulcher, Kosel e Fiore (1983) observaram que a resistência ao desgaste diminui com o aumento da fração volumétrica quando sílica era utilizada como abrasivo (dureza intermediária entre matriz e carbonetos de cromo) devido à fratura dos carbonetos primários frágeis. Isso foi associado ao desgaste preferencial da matriz que torna os carbonetos desprotegidos e susceptíveis à fratura e a *spalling* (PRASAD; KOSEL, 1983).

Já para abrasivos de dureza superior aos carbonetos de cromo (alumina ou carbeto de silício), um aumento da fração volumétrica acarretará num aumento da resistência ao desgaste abrasivo por baixos esforços. Neste caso, o abrasivo desgasta de maneira semelhante tanto a matriz quanto o carboneto M_7C_3 , não sendo observada a fratura dos carbonetos, responsável pelo aumento significativo da taxa de desgaste.

A Figura 13 mostra os resultados obtidos por Fulcher, Kosel e Fiore (1983). O comportamento descrito anteriormente pode ser facilmente observado. À esquerda, abrasivo de dureza intermediária, a melhor resposta encontrada foi para uma fração volumétrica próxima à eutética. Até 30% de carbonetos, o aumento da fração volumétrica melhora a resistência à abrasão. Após essa fração, liga hipereutética, um aumento da fração volumétrica produz um efeito negativo na resistência ao desgaste. À direita, abrasivo de maior dureza, o aumento da fração volumétrica sempre acarretará numa menor perda de massa.

Para o teste de abrasão do tipo roda de borracha com carga de 222N (abrasão por baixos esforços e abrasivo mais macio que os carbonetos), Zum Gahr e Eldis (1980) encontraram resultados semelhantes aos de Fulcher, Kosel e Fiore (1983) e concluíram que a melhor resistência ao desgaste é obtida para uma estrutura com aproximadamente 30% em volume de carbonetos, estrutura eutética.

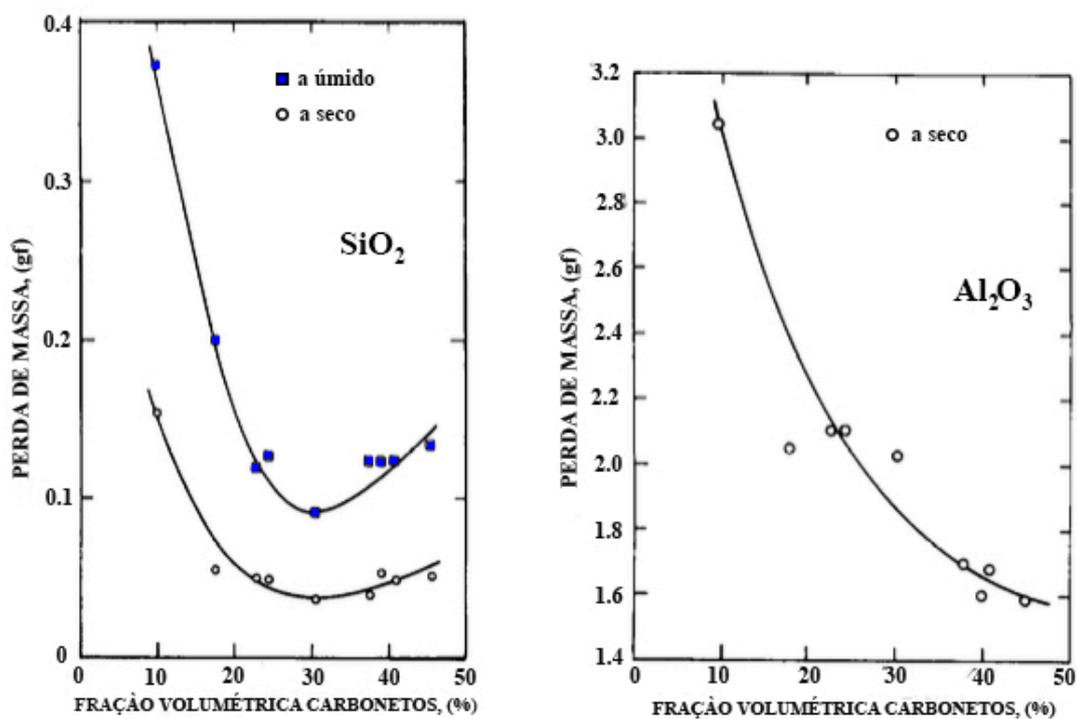


Figura 13 – Perda de massa em função da fração volumétrica em teste de roda de borracha (RWAT – 133N). A esquerda resultado para SiO₂ como abrasivo e a direita Al₂O₃ (adaptado de: FULCHER; KOSEL; FIORE, 1983)

Na abrasão por altos esforços, o efeito do aumento da fração volumétrica de carbonetos também depende do abrasivo utilizado (XING; LU; WANG, 1983; FANG; RAO; ZHOU, 1987; LIN; QINGDE, 1987; ZUM GAHR; ELDIS, 1980). Zum Gahr e Eldis (1980) constataram que a perda de volume no teste de pino sobre lixa (carga axial de 67N) diminuía com o aumento da fração volumétrica de carbonetos quando granada (abrasivo intermediário) era utilizada como abrasivo. O aumento da fração volumétrica de carbonetos promove a proteção da matriz contra a deformação plástica provocada pelo abrasivo e diferente do observado para o teste a baixos esforços em frações volumétricas superiores a 30% a fratura dos carbonetos não ocorreu.

Por outro lado, quando realizado com SiC, o aumento da fração volumétrica foi prejudicial a resistência ao desgaste. Ranhuras mais profundas foram observadas além de fratura e *spalling* dos carbonetos. As partículas mais duras do carbetto de silício

foram capazes de penetrar e fraturar os carbonetos M_7C_3 , acelerando o desgaste quando um maior volume de carbonetos estava presente

Os resultados de Zum Gahr e Eldis (1980) são exibidos na Figura 14, onde a figura (a) é para uma matriz predominantemente austenítica e a figura (b) predominantemente martensítica. As curvas na parte superior são para carbeto de silício como abrasivo e mostram a tendência de piora da resistência ao desgaste com o aumento da fração volumétrica. As curvas inferiores são para granada e mostram uma melhora significativa da resistência à abrasão principalmente até uma fração volumétrica de 30%. É importante observar que a escala para perda volumétrica para as duas matrizes é diferente.

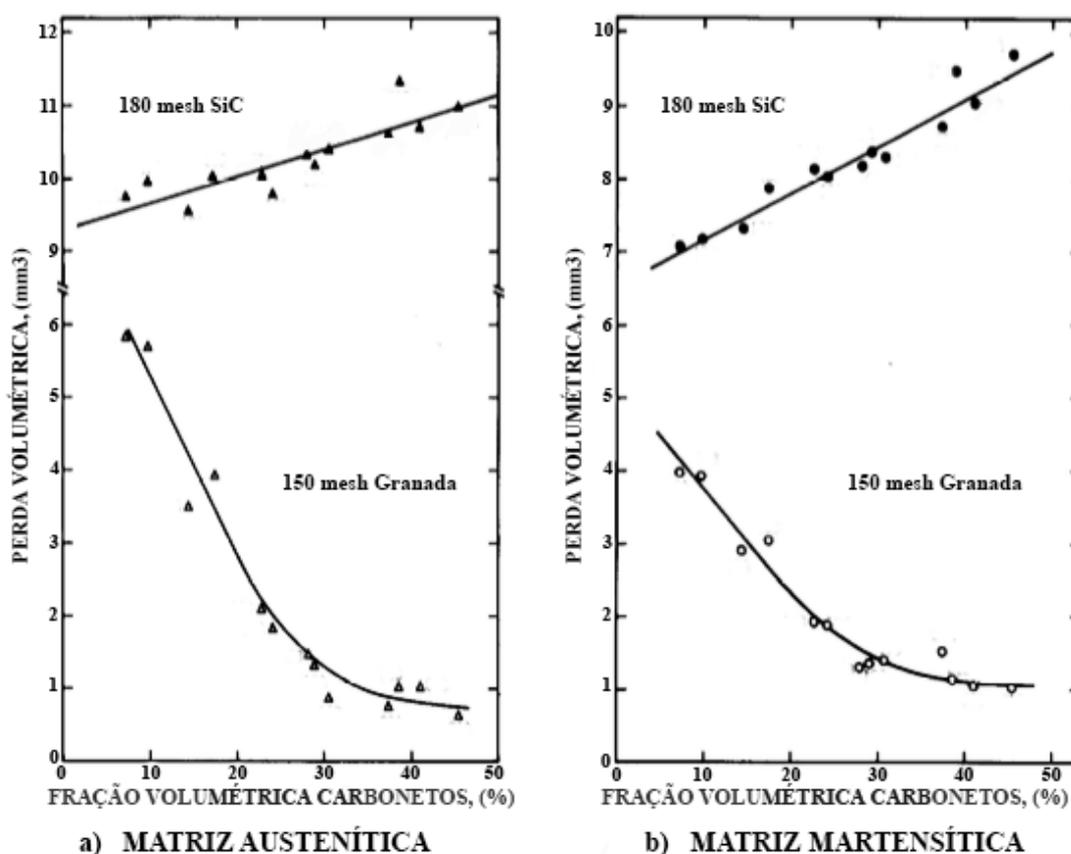


Figura 14 – Perda volumétrica (ΔV) por abrasão (pino sobre lixa) pelo volume de carbonetos para FFCr. (a) matriz predominantemente austenítica e (b) matriz predominantemente martensítica (adaptado de: ZUM GAHR; ELDIS, 1980)

6. EFEITO DA ADIÇÃO DE NIÓBIO NOS FFCr

A adição de elementos de liga como titânio, vanádio e nióbio é uma forma muito investigada buscando aumentar a resistência ao desgaste dos ferros fundidos branco alto cromo. Estes elementos levam a formação de carbonetos duros, de maior dureza que os carbonetos de cromo, resultando numa melhoria da resistência ao desgaste. Além disso, promovem o refinamento da microestrutura dos FFCr.

Segundo Tabrett, Sare e Ghomashchi (1996), a característica mais importante na determinação da resistência ao desgaste de um material é a microestrutura. Alterações na composição da liga que promovem pouca alteração na microestrutura acarretam, geralmente, em uma mudança pouco significativa no comportamento de desgaste.

O nióbio tem se mostrado eficaz na melhoria das propriedades dos FFCr. Diversos estudos mostram o efeito do nióbio na microestrutura e nas propriedades mecânicas e tribológicas deste material (CHEN *et al.*, 1993; FISET; PEEV; RADULOVIC, 1993; ZHI *et al.*, 2008; BOUHAMLIA *et al.*, 2011; CHUNG *et al.*, 2013; FILIPOVIC *et al.*, 2013a, b; MA *et al.*, 2013; FILIPOVIC *et al.*, 2014; PENAGOS, 2016; PENAGOS *et al.*, 2017). O efeito da adição de nióbio no refinamento da microestrutura, e consequentemente na resistência ao desgaste, depende da composição da liga, sendo recomendado o estudo caso a caso. Em materiais com microestrutura inicialmente hipoeutéticas, a adição de nióbio diminui a distância livre média entre os carbonetos e permite maior proteção da matriz pelos carbonetos eutéticos (RADULOVIC *et al.*, 1994 apud TABRETT; SARE; GHOMASHCHI, 1996).

O nióbio possui baixa solubilidade tanto na matriz quanto nos carbonetos M_7C_3 , fazendo que quase toda adição promova a formação de novos carbonetos. Além disso a solubilidade de Fe e Cr nos carbonetos formados é muito baixa (KESRI; DURAND-CHARRE, 1987). Dessa forma o estudo da solidificação e equilíbrio do nióbio em um FFCr pode ser dado pelo sistema Fe-Cr-C-NbC (GREGOLIN; ALCANTARA, 1991).

Os carbonetos de nióbio se formam acima da temperatura *liquidus* dos ferros fundidos alto cromo e, portanto, levam a uma redução do teor de carbono disponível no líquido. Assim sendo, a microestrutura de uma liga inicialmente hipereutética é alterada para

eutética e, posteriormente, hipoeutética, dependendo da quantidade de nióbio adicionada, devido à depleção de carbono no líquido pela formação dos carbonetos de nióbio (CHUNG *et al.*, 2013). Os carbonetos NbC formados são finos e alteram a morfologia, fração volumétrica e tamanho dos carbonetos primários de cromo (ZHI *et al.*, 2008).

O efeito da adição de nióbio depende fortemente da composição da liga. As alterações da estrutura dependem principalmente da microestrutura inicial. Além disso, a maior parte dos estudos faz adição de outros elementos de liga em conjunto ao Nb, sendo importante avaliar o efeito sinérgico. A Tabela 3 apresenta a composição química das ligas base de alguns estudos analisado nos tópicos a seguir. A separação realizada foi feita de forma a facilitar a comparação dos resultados obtidos, ressaltando a importância da microestrutura inicial e do efeito da adição de vários elementos de liga, principalmente os formadores de carboneto.

Tabela 3 – Composição química da liga base de estudos anteriores em percentual mássico

Estudo	% peso								
	C	Cr	Mn	Cu	Ni	Mo	Si	S	P
PENAGOS (2017)	2,8	19	0,7	-	-	-	0,5	0,02	0,02
FILIPOVIC (2014)	2,9	18	0,85	0,8	0,7	0,9	0,55		
CHUNG (2013)	3,72	24,8	1,56	-	-	-	0,38	-	-
FILIPOVIC (2013a)	2,9	17	0,85	0,83	0,73	0,92	0,55	-	-
FILIPOVIC (2013b)	2,9	19	0,75	1	0,1	0,5	0,85		
MA (2013)	3,21	24,87	-	-	-	-	-	-	-
BOUHAMLIA (2011)	2,31	15,01	0,77	-	-	0,02	0,87	0,08	0,031
ZHI (2008)	4	20	-	-	-	-	-	-	-
CHEN (1993)	3,5	16	0,5	-	-	3	0,3	0,03	0,1
FISSET (1993)	2,94	16,7	0,85	0,72	-	0,83	-	-	-

6.1. Nióbio em ligas hipoeutéticas

Filipovic *et al.* (2013a) estudaram o efeito da adição de nióbio em um FCCr com composição hipoeutética: 17% Cr / 2,9% C (Tabela 3). Ele mostrou que adições de até 3% aumentaram a resistência ao desgaste, dureza e a tenacidade à fratura da liga (Figura 15). A adição de nióbio promoveu um refino da microestrutura hipoeutética e diminuição da distância livre média entre carbonetos, promovendo uma maior proteção da matriz ao ataque direto do abrasivo. A fração volumétrica de NbC aumenta em detrimento dos carbonetos de cromo, com o aumento do teor de nióbio na liga. Ademais, o aumento do teor de Nb altera a morfologia dos NbC's formados, que passa a apresentar uma forma compacta em adições entre 1 e 2,5% de Nb. Além disso, promove o aumento do teor de Cr na matriz.

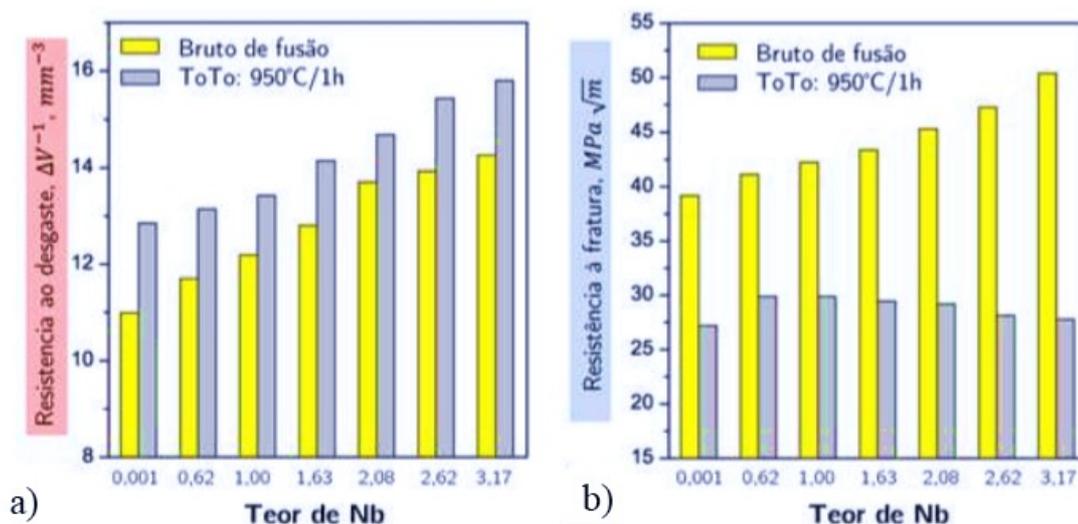


Figura 15 – (a) resistência ao desgaste abrasivo, (b) tenacidade à fratura em função do teor de nióbio. Ensaio realizado por roda de borracha (ASTM G65, 2010) utilizando quartzo como abrasivo (PENAGOS, 2016 adaptado de: FILIPOVIC *et al.*, 2013a)

Filipovic *et al.* (2013a) concluíram que a melhora da resistência à abrasão por baixos esforços e com abrasivo intermediário (quartzo) deve-se a uma maior proteção da matriz, que sofre um desgaste preferencial. A diminuição da fração volumétrica de carbonetos M_7C_3 e a precipitação de carbonetos de nióbio são responsáveis pela melhora da tenacidade à fratura e da tenacidade à fratura dinâmica (*dynamic fracture*

toughness), que depende principalmente das características da matriz, sendo superior para uma matriz predominantemente austenítica.

Filipovic *et al.* (2013b) realizaram outro estudo para avaliar a adição de nióbio e vanádio, separadamente, nas propriedades e microestrutura de um Fe-Cr-C hipoeutético, com composição listada na Tabela 3. Com adições de 0,5 e 2% de Nb, ele concluiu que um melhor compromisso entre tenacidade e resistência à abrasão foi obtido para a liga com 2% de nióbio, obtendo um aumento de 23% da tenacidade (teste de flexão em três pontos) e 25% na resistência ao desgaste (ASTM G-65 procedimento B, 2010). O aumento do teor de nióbio promoveu aumento da dureza e tenacidade do material devido ao refino da microestrutura e precipitação dos carbonetos NbC.

Segundo Filipovic *et al.* (2013b), elementos que confinam o carbono na forma de carboneto, com dureza superior e morfologia mais favorável que os carbonetos de cromo, e que reduzam a quantidade de carbono na matriz, promoverão o aumento simultâneo da tenacidade e da resistência à abrasão.

Bouhamla *et al.* (2011) realizaram estudo da adição de Nb entre 0,5 e 3% em uma liga com composição: 15% Cr / 2,31%C (Tabela 3). Assim como Filipovic *et al.* (2013a, b), Bouhamla *et al.* observaram que a precipitação dos carbonetos de nióbio ocorre antes das dendritas de austenita, promovendo um refino da microestrutura devido à nucleação heterogênea da austenita nos precipitados proeutéticos de NbC. A adição de nióbio também promove o empobrecimento de C na matriz. Utilizando dois testes de desgaste com mecanismos diferentes, sendo um aparato sob lixa (Figura 16 (a)) e outro que simula um moinho de bolas (Figura 16 (b)), ele observou um aumento da resistência ao desgaste em ambos experimentos com o aumento do teor de nióbio e concluiu que um melhor custo benefício seria obtido para adições de até 1% visto que para adições superiores a esse percentual não foram observados aumentos significativos na resistência ao desgaste. Os resultados de Bouhamla *et al.* (2011) são apresentados na Figura 17.

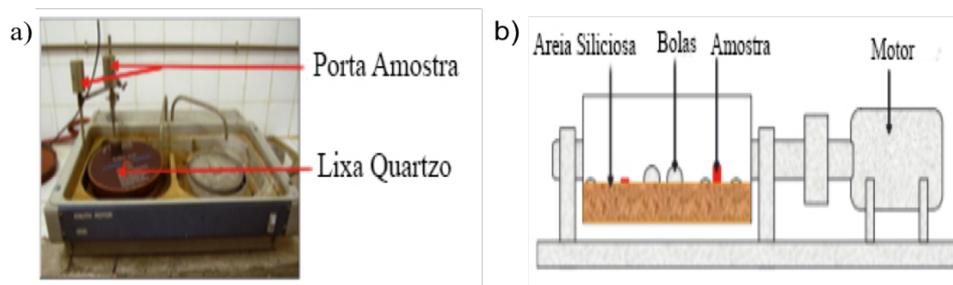


Figura 16 – Configuração dos testes de desgaste: (a) aparato de pino sobre lixa; (b) moinho de bolas (adaptado de: BOUHAMLA *et al.*, 2011)

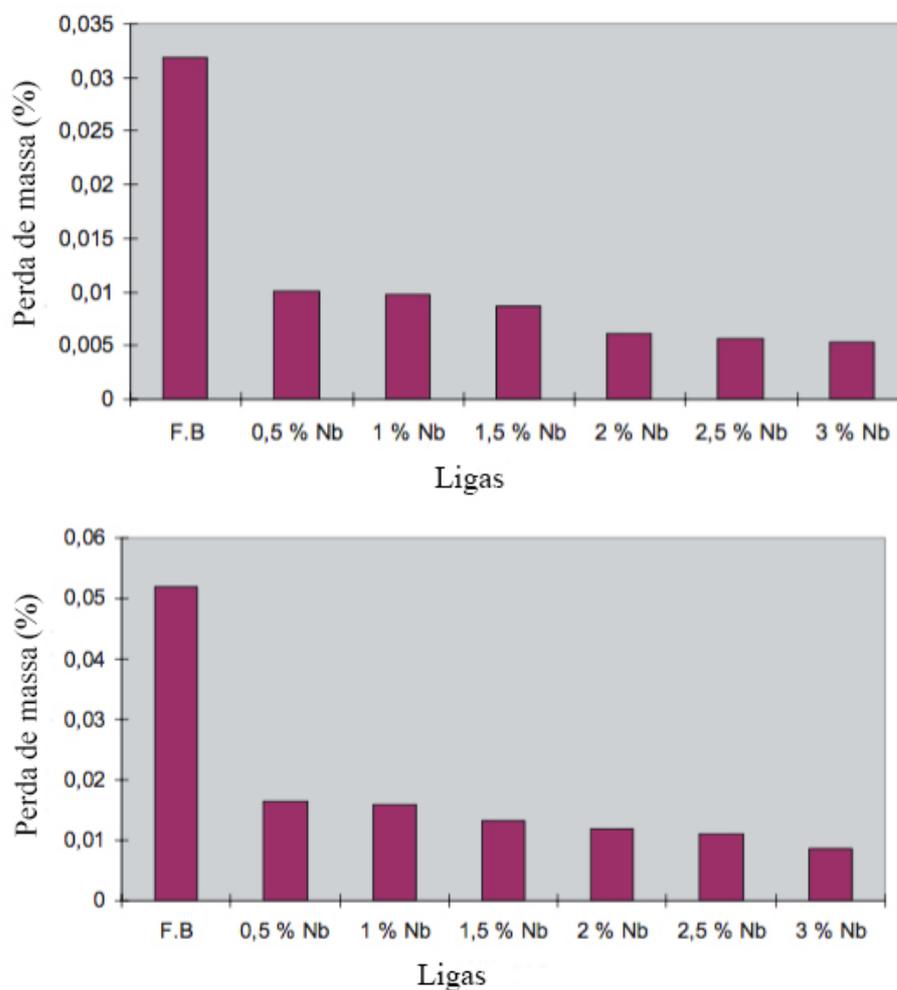


Figura 17 – Perda de massa (%) para cada uma das ligas após tratamento térmico. Acima resultados para aparato pino sobre lixa e abaixo para sistema similar a moinho de bolas (adaptado de: BOUHAMLA *et al.*, 2011)

Um estudo da adição de nióbio em FFCr hipoeutéticos também foi realizado por Fiset, Peev e Radulovi (1993). Neste foram realizadas adições de 0,63, 1,00 e 2,06% de Nb em uma liga de composição 16,7% Cr e 2,94% C (Tabela 3) e foi observado um aumento na resistência ao desgaste e na tenacidade com o aumento do teor de nióbio, sendo o melhor resultado obtido para adição 2%Nb, com 25% de aumento da resistência ao desgaste e 7% de melhora da tenacidade quando comparado com a liga sem adição de nióbio. Fiset, Peev e Radulovi (1993) atribuíram a melhora das propriedades à precipitação de NbC, em especial quando uma morfologia nodular era obtida (teores superiores a 1%Nb), à diminuição do tamanho dos carbonetos de cromo e à alteração da morfologia das colônias eutéticas de M_7C_3 . Ademais a depleção de carbono no líquido pela precipitação de NbC aumenta a concentração de cromo na austenita, favorecendo a transformação martensítica e, conseqüentemente, maior dureza após tratamento térmico.

Fiset, Peev e Radulovi (1993) também observaram uma influência da microestrutura nas propriedades da liga. Uma matriz austenítica proporcionou maior tenacidade, enquanto uma martensítica levou a menores perdas de massa em teste de roda de borracha, obedecendo a ASTM G-65 (2010) procedimento B.

6.2. Nióbio em ligas hipereutéticas

Chung *et al.* (2013) realizaram um extenso estudo do refino da microestrutura pela adição de nióbio, boro, vanádio e molibdênio, separadamente, em FFCr hipereutético (24,8% de Cr e 3,72% de C) de matriz austenítica. Ele observou que a adição de nióbio até um teor de 7,5% promoveu um aumento de dureza e resistência ao desgaste em teste pino sobre disco (contra corpo de nitreto de silício). Adições superiores a essa promoveram a precipitação de carbonetos de nióbio grosseiros que fragilizaram o material. Além disso, Chung *et al.* (2013) observaram a mudança da microestrutura do fundido. Inicialmente hipereutética, a precipitação de carbonetos de nióbio acarreta no empobrecimento em carbono do líquido, modificando para a estrutura eutética e, posteriormente, hipoeutética (formação de dendritas de austenita e regiões eutéticas). Essa mudança pode ser observada na Figura 18. Os carbonetos de cromo primários são, portanto, eliminados pela adição de Nb na liga. Os melhores resultados de resistência ao desgaste foram obtidos para a adição de nióbio e boro, sendo um ponto ótimo obtido

quando uma microestrutura final próxima à eutética foi observada (Figura 19). O resultado de melhor resistência ao desgaste correspondeu a maior dureza obtida.

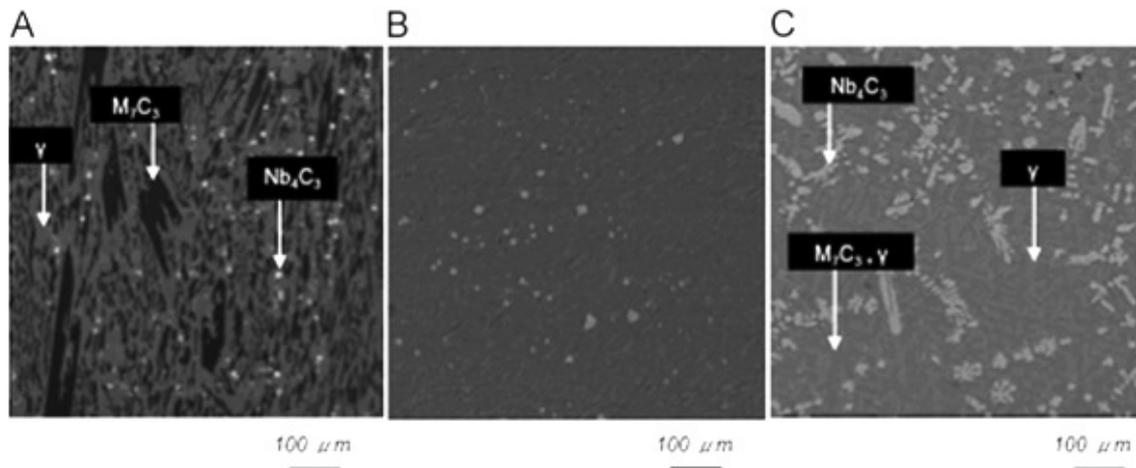


Figura 18 – Microestrutura obtida por MEV de ferro fundido branco alto cromo com adição de Nb: (a) hipereutética com adição de 2%Nb; (b) eutética com 7,5%Nb; e (c) hipoeutética com 12%Nb (CHUNG *et al.*, 2013)

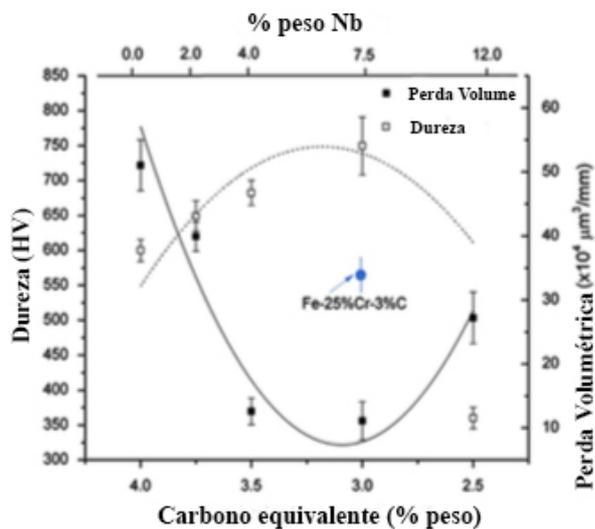


Figura 19 – Resultados de desgaste de pino sobre disco (pino de SiN e carga de 10N) para os FFCr modificados por Nb (adaptado de: CHUNG *et al.*, 2013).

Chung *et al.* (2013) concluíram que a adição de quantidades apropriadas de elementos formadores de carbonetos em ferros fundidos branco hipereutéticos é uma solução

apropriada para melhorar as propriedades tribológicas por meio do refinamento da estrutura e formação de novos carbonetos finos e duros.

Zhi *et al.* (2008) estudaram o efeito do nióbio na microestrutura bruta de fusão de uma liga hipereutética de composição 4%C e 20%Cr (Tabela 3). Com adições de 0,5, 1,0 e 1,5% de nióbio foi observado uma diminuição do tamanho dos carbonetos primários e da fração volumétrica de M_7C_3 . Além disso, o autor descreveu que os carbonetos primários passaram a ter uma forma mais isotrópica, o que seria benéfico a resistência ao desgaste. É importante destacar que mesmo para adição de 1,5% de Nb a microestrutura do material permaneceu hipereutética.

Outro estudo da adição de nióbio em FFCr (16%Cr e 3,5%C) foi realizado por Chen *et al.* (1993). Este teve como intenção compreender o efeito da adição de nióbio para diferentes temperaturas de tratamento térmico de desestabilização da austenita. Variando a temperatura entre 940 e 1030°C e adições de até 3,47% de Nb, a resistência ao desgaste foi realizada em teste de roda de borracha a úmido (*wet rubber wheel abrasion test*) e obteve o melhor resultado para uma liga com 1,75% de Nb tratada a 1030°C, Figura 20. Essa mesma liga apresentou uma melhora de 67% da vida em serviço em rotor de bomba de polpa quando comparada com a liga sem adição de nióbio, mostrando uma boa representatividade deste teste para avaliar a resistência ao desgaste desta aplicação.

Segundo Chen *et al.* (1993), a adição de nióbio torna a estrutura mais fina, reduzindo inclusive o tamanho das regiões eutéticas. Para esta estrutura mais fina é provável obter-se um aumento na resistência ao desgaste. A adição de nióbio altera o teor de carbono eutético, possibilitando mais carbono na liga sem que haja a formação de carbonetos primários de cromo, grosseiros e frágeis. Logo, com a adição de nióbio, uma liga com maior teor de carbono e, conseqüentemente, maior fração volumétrica de carbonetos poderá ser obtida, sem que ocorra a formação de carbonetos primários. O aumento da quantidade de carboneto não grosseiros é sem dúvida benéfica para a resistência ao desgaste do material.

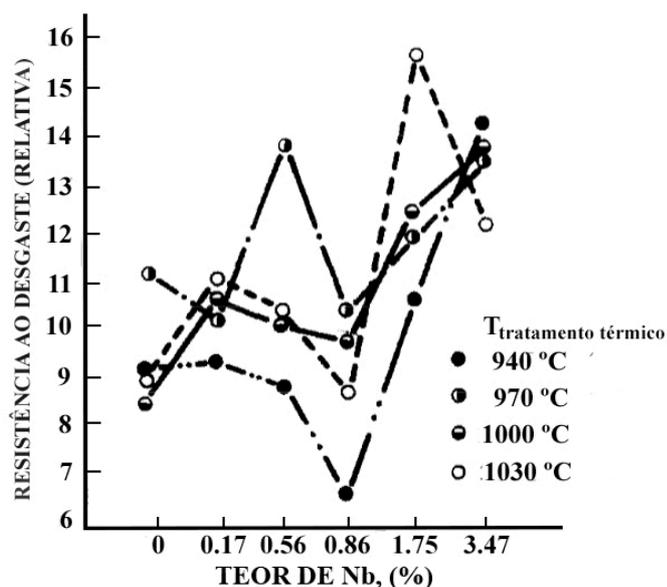


Figura 20 – Resistência ao desgaste em função do teor de Nb para diferentes temperaturas de tratamento térmico (adaptado de: CHEN *et al.*, 1993)

Informações a respeito da influência da adição nióbio na tenacidade à fratura em ferros fundidos alto cromo hipereutético são escassas na literatura. A maior parte dos estudos se concentra na alteração microestrutural e a relação dessa propriedade com a resistência ao desgaste a partir da dureza. Filipovic *et al.* (2014, 2013a, b) concentraram esforços em entender a relação desse elemento nas propriedades dos FFCr, porém limitou seu estudo a ligas com microestrutura hipoeutética.

6.3. Efeito sinérgico do nióbio e outros elementos de liga

Penagos *et al.* (2017) avaliaram o efeito sinérgico da adição de nióbio e molibdênio em FFCr hipoeutético. Com adição almejada de 1% dos dois elementos, separadamente e simultaneamente, em uma liga base com aproximadamente 19% Cr e 2,8% C, eles concluíram que a adição de Nb e/ou Mo, mesmo em pequenas concentrações, leva a uma estrutura mais refinada. A adição simultânea levou a uma maior resistência a abrasão (abrasão a baixos esforços) quando um teste com uma severidade baixa foi realizado (carga de 65N ou 32,5N e tamanho de abrasivo de 0,20mm). Para o teste de abrasão de roda de borracha em condições severas (130N e 0,46mm) não foi observado uma diferença significativa na resistência ao desgaste diante da adição dos elementos. Os autores também observaram que a adição de molibdênio em conjunto com nióbio

promoveu um aumento da nanodureza dos carbonetos de nióbio, quando comparado com estes livres de Mo. Os NbC formados nos dois casos foram em sua forma não compacta e estavam distribuídos uniformemente pela microestrutura.

Filipovic *et al.* (2014) estudaram o efeito sinérgico da adição de nióbio e vanádio na resistência ao desgaste e tenacidade à fratura dinâmica em FFCr hipoeutético. Eles realizaram adições de 1,5% de Nb e V, separadamente e simultaneamente, e observaram que a liga com adição simultânea apresentou os melhores resultados de tenacidade à fratura e resistência ao desgaste. A melhoria da tenacidade foi atribuída aos carbonetos secundários, finamente dispersos na matriz, formados pela adição de vanádio.

Ma *et al.* (2013) avaliaram a correlação entre microestrutura, dureza e tenacidade à fratura de um ferro fundido branco alto cromo hipereutético com adição simultânea de titânio, nióbio, vanádio e molibdênio. Eles observaram que adição de elementos de liga, assim como para somente Nb, promove a mudança da microestrutura para eutética e, posteriormente, hipoeutética. Ademais refinam a microestrutura, reduzindo a quantidade de carbonetos de cromo primários, até o seu desaparecimento, e diminuindo o tamanho dos carbonetos eutéticos. Entretanto essa adição promove melhoras nas propriedades somente até um determinado teor (0,6%Ti / 0,6%Nb / 0,6% V / 0,35%Mo). Uma liga final com microestrutura eutética, adições intermediárias, obteve os melhores resultados de dureza e tenacidade à fratura. Teores maiores de elementos de liga diminuem as duas propriedades.

Ma *et al.* (2013) observaram que nióbio, titânio e vanádio comportam de maneira semelhante. Estes elementos precipitam na forma de carbonetos proeutéticos, mais duros que os M_7C_3 . Entretanto, o vanádio também pode se dissolver nos carbonetos de cromo, aumentando a dureza do mesmo. Molibdênio, por outro lado, promove o endurecimento da matriz por solução sólida.

7. METODOLOGIA

Este capítulo tem como finalidade apresentar e descrever os materiais e métodos utilizados no presente estudo. Inicialmente será descrito o processo para definição e obtenção dos materiais utilizados. Na segunda parte serão descritos os métodos utilizados para caracterizar as ligas propostas em três principais pilares: estrutural, mecânico e tribológico.

7.1. Materiais

A definição de uma liga para desgaste depende diretamente do sistema tribológico onde essa será empregada. Nesse trabalho foi considerada a aplicação de placas de revestimento em chutes de transferência, mais especificamente entre dois transportadores de correia.

Os chutes são equipamentos construídos usualmente em aço carbono e utiliza em seu revestimento placas de diferentes materiais como cerâmicos, aço carbono revestido com solda, ferro fundido branco alto cromo e até mesmo aço inoxidável ou polietileno em regiões de alto impacto (OLIVEIRA, 2015; MACHADO, 2017). Apesar de sua aparente simplicidade, o desgaste prematuro das placas de revestimento pode levar a elevados custos de manutenção, perdas e paradas constantes da produção, baixa disponibilidade do equipamento, entre outras, sendo de fundamental importância a escolha adequada do material para as diferentes regiões.

A representação esquemática de um chute de transferência de minério é apresentada na Figura 21. O mecanismo de desgaste predominante ao longo de um chute não é uniforme. A parte superior possui um desgaste abrasivo dominado por sulcamento. A parte inferior apresenta o domínio de sulcamento, porém com a presença de microcorte em menor extensão. A mudança no mecanismo de desgaste abrasivo é resultante do aumento da carga de minério do topo para a parte inferior do chute (XU, VOSE e STJOHN, 1993). Este comportamento, entretanto, é dependente da geometria e condições de operação de cada equipamento e não deve ser adotado como regra.

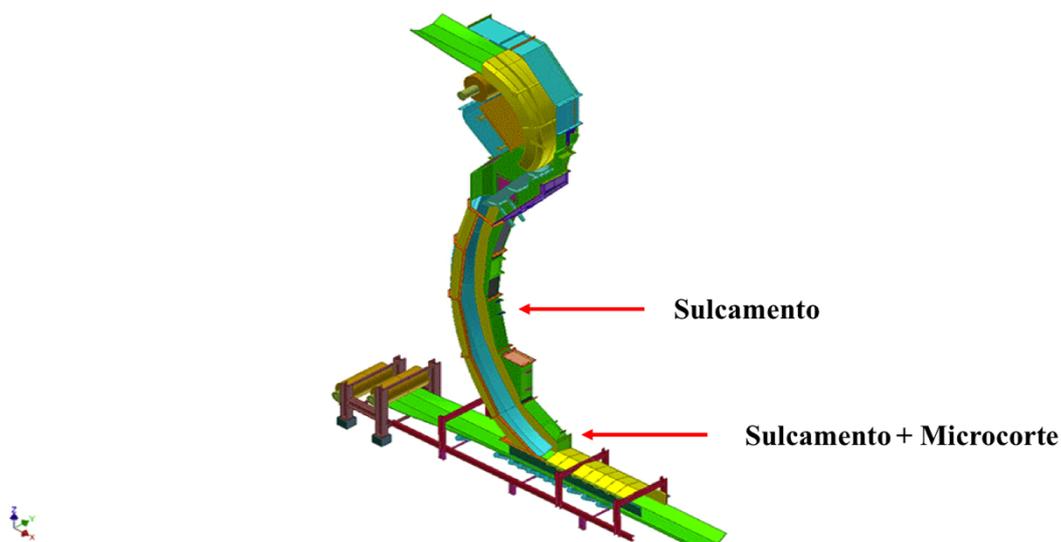


Figura 21 – Representação esquemática de um chute de transferência (CHUTE TECHNOLOGY)

Segundo Oliveira (2015), na parte inferior do chute a vida útil de placas de revestimento em ferro fundido branco alto cromo classe II tipo D é insatisfatória. Neste ponto placas de FFCr classe III tipo A apresentam melhor resistência ao desgaste e maior vida útil.

um ponto importante na definição da composição das ligas é a composição química. Segundo Zum Gahr e Eldis (1980), ligas com composição química próxima da eutética proporcionam a máxima resistência ao desgaste abrasivo a baixos esforços.

A composição química foi definida por meio de simulações utilizando o software Thermo-Calc. As simulações foram realizadas pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT). Inicialmente foi definida a composição eutética para uma liga contendo 25% Cr e Mn, Si, Ni e Mo com teores de 1% (composição base de liga comercial com bom rendimento em operação). Essa possui teor de carbono de 2,65%. A simulação da solidificação dessa liga a partir do líquido é apresentada na Figura 22. A reação eutética do líquido formando M_7C_3 e austenita inicia pouco acima de 1300°C.

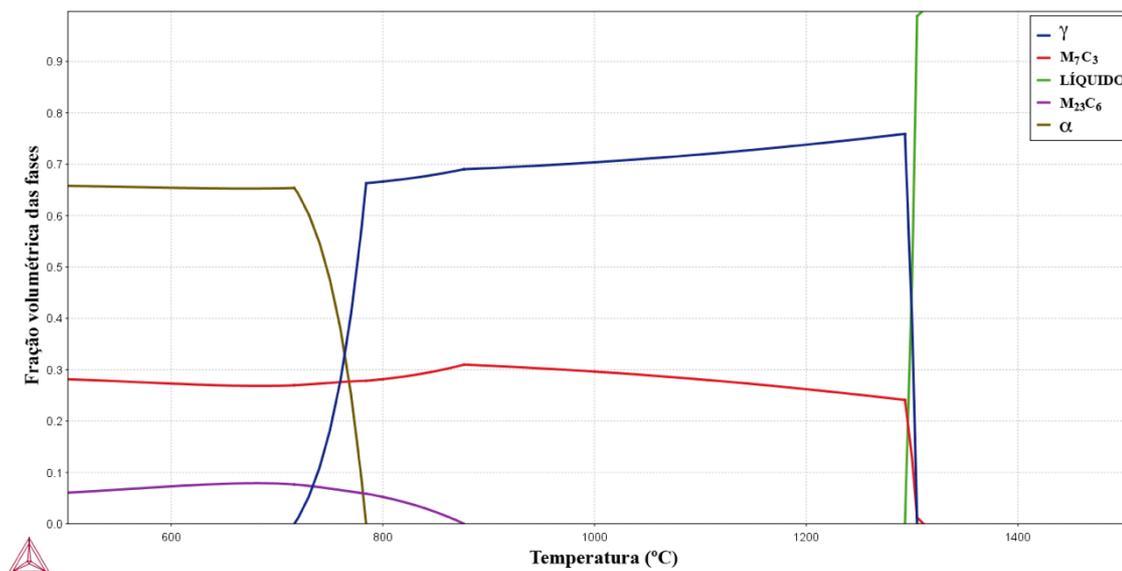


Figura 22 – Curva de fração volumétrica das fases por temperatura para simulação da solidificação em equilíbrio de FFCr (composição química em %peso: 25Cr, 2,65C, 1Mo, 1Mn, 1Si, 1Ni) (IPT)

A composição de uma liga comercial que possui bons resultados em operação na parte intermediária de um chute foi então escolhida como base do estudo do efeito da adição de nióbio. Essa liga possui um teor de carbono de 3%, e os demais elementos dentro das especificações da liga eutética simulada. O aumento do teor de carbono levará a uma microestrutura hipereutética. O teor de nióbio a ser adicionado foi definido visando uma microestrutura próxima a eutética após a adição (CHUNG *et al.*, 2013), considerando que todo nióbio adicionado formará carbonetos NbC a temperaturas superiores a reação eutética. A adição de Nb partiu inicialmente da Equação 1.

$$\%C_{l(1300^{\circ}C)} = \%C_{liga} - \frac{MA. C}{MA. Nb} * \%Nb_{add} \quad \text{Equação 1}$$

onde $\%C_l$ é o teor em peso de carbono no líquido a 1300°C, $\%C_{liga}$ é o teor em peso de carbono da liga, $MA. C$ é a massa atômica do carbono, $MA. Nb$ é a massa atômica do nióbio e $\%Nb_{add}$ é o teor em peso de nióbio adicionado na liga.

A simulação da solidificação de uma liga com 25%Cr, 3%C, 2%Nb e Mn, Si, Ni e Mo com teores de 1% é apresentada na Figura 23. Como pode ser observado algum carboneto primário M_7C_3 ainda seria formado. A precipitação de NbC a altas temperaturas diminuiria a quantidade dos carbonetos primários grosseiros, mas não os eliminaria por completo, sendo necessário uma adição de aproximadamente 2,5% de nióbio para sua supressão completa.

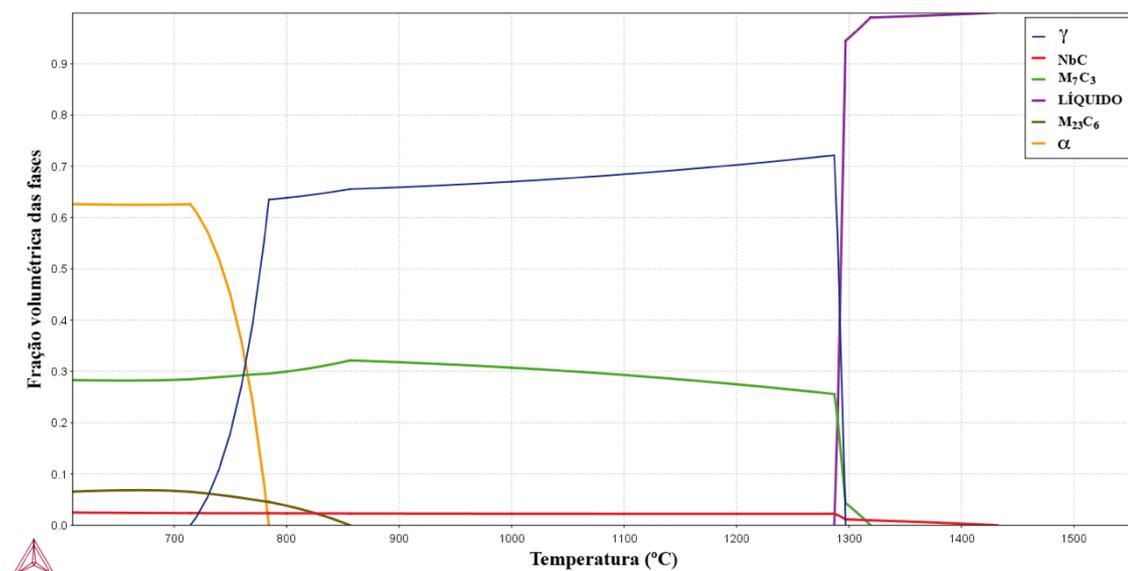


Figura 23 – Curva de fração volumétrica das fases por temperatura para simulação da solidificação em equilíbrio de FFCr (composição química em %peso: 25Cr, 3C, 2Nb, 1Mo, 1Mn, 1Si, 1Ni) (IPT)

As ligas de ferro fundido branco alto cromo, ASTM A532 (2014) classe III tipo A, com e sem adição de nióbio, foram fornecidas na forma de barras fundidas de dimensão 75x25x12,7mm pela empresa TECHNIUM. Essas foram produzidas em um forno elétrico de indução de média frequência da marca Inductotherm, com capacidade de 50kg, pertencente ao SENAI Itaúna CETEF Marcelino Corradi.

As ligas foram fornecidas nos estados bruto de fusão e tratada termicamente. Estas antes do tratamento térmico foram estudadas com o intuito de avaliar comparativamente as propriedades mecânicas e estruturais.

O tratamento térmico foi realizado de acordo à ASTM A 532:2014 seguindo as seguintes etapas para as duas ligas: recozimento a 730°C por 2,5 horas; austenitização a 1020°C e por 2,5 horas; resfriamento forçado a ar; e revenimento a 250°C por 2 horas. A rampa de aquecimento e resfriamento utilizada, exceto para o resfriamento forçado, foi de 110°C/h. Um desenho esquemático do tratamento térmico é apresentado na Figura 24. O tratamento foi realizado na Metalúrgica Soares em Itaúna.

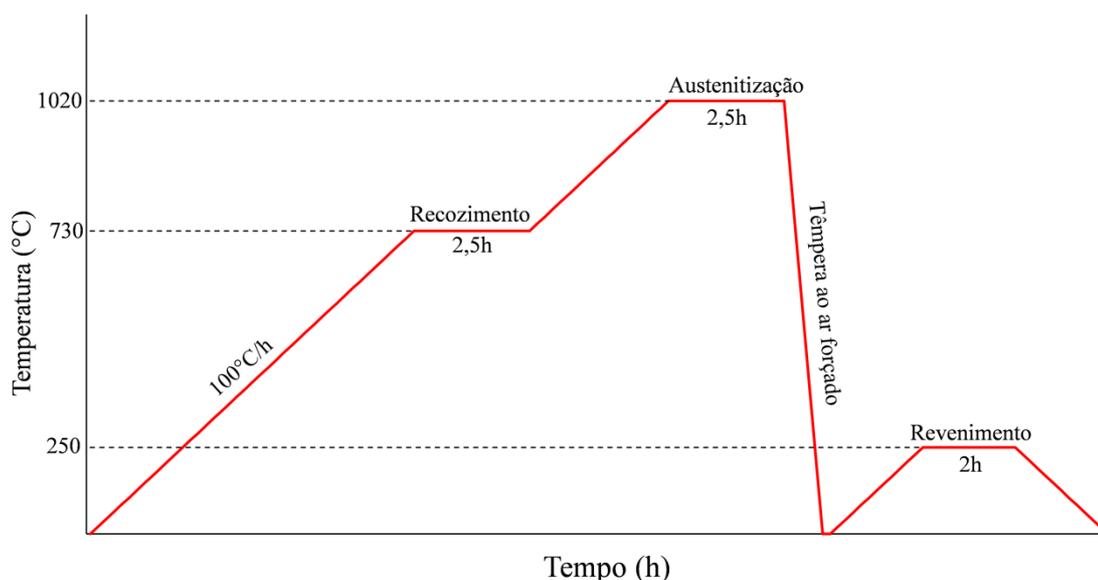


Figura 24 – Esquema do tratamento térmico empregado nas ligas

As análises químicas das duas ligas foram realizadas em um Espectrômetro de Emissão Óptica SPECTROMAXx (id: 159239) de acordo com as normas ASTM E 415:2014, ASTM E 1086:2014 e ASTM A 751:2014 no Laboratório de Ensaios e Análises em Materiais (LAMAT) do SENAI Itaúna CETEF Marcelino Corradi.

7.2. Métodos

Buscando a caracterização mecânica e estrutural das ligas foram realizadas difratometria de Raios X, microscopia óptica e eletrônica de varredura e microdureza dos constituintes por ensaio de penetração instrumentada. Além desses ainda foram avaliadas a macrodureza Vickers de todas as ligas antes e após o tratamento térmico. A

resistência ao desgaste abrasivo pelo ensaio de abrasão por roda de borracha foi avaliada em duas condições para as ligas tratadas termicamente (130N e 45N).

7.2.1. Microscopia óptica

Partindo das barras fundidas de dimensões 75x25x12,7mm foram realizados cortes transversais e longitudinais utilizando-se equipamento de corte de precisão IsoMet® 1000 (Laboratório de Tribologia do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – DEMET, da UFMG). As amostras foram então embutidas em resina (EpoFix – STRUERS ou baquelite), lixadas com lixa de carbeto de silício (SiC) seguindo a ordem de granulometria 120, 220 e 1200, para evitar arredondamento das bordas dos carbonetos. Após lixadas, as amostras foram polidas utilizando-se pasta de diamante seguindo a seguinte ordem: 9µm, 3µm e 1µm, evitando tempo excessivo no último pano. Para o ataque das amostras, quatro diferentes reagentes foram utilizados cada um com uma finalidade específica.

O reagente Vilella (1g ácido pícrico, 5ml HCl concentrado, 100ml álcool etílico PA) utilizado para o ataque químico realizado por imersão durante 8 segundos. Esse permite diferenciar as fases presentes. Os carbonetos eutéticos ou primários e a austenita não são atacados, enquanto martensita e ferrita mais carbonetos secundários adquirem uma coloração cinza ou amarelada dependendo do filtro utilizado. O ataque não permite, no entanto, diferenciar a martensita da ferrita mais carbonetos.

Glicerirrégia (3 partes glicerina, 2 partes HCl, 1 parte HNO₃) revela os grãos da matriz o que permite diferenciar mais facilmente martensita, austenita retida e ferrita, além de destacar os carbonetos. O ataque foi realizado por esfregamento (*swabbing*) por um minuto com o reagente aquecido a 60°C.

O ataque com o reagente Murakami's (10g K₃Fe(CN)₆, 10g KOH e 100ml de água destilada) realizado com reagente logo após preparo a 20°C por 1,5 a 2 minutos colore os carbonetos de cromo (primários e eutéticos) de amarelo ou cinza enquanto os carbonetos secundários (Fe₃C) permanecem praticamente inalterados.

O último reagente utilizado foi Beraha-Martensita. Este também deve ser usado logo após o preparo. A amostra deve ser embebida em água da torneira antes do ataque. O ataque foi realizado por imersão e 3 a 5 segundos e permite diferenciar as possíveis fases da matriz e os carbonetos, que não são atacados. Martensita mais grosseira adquire coloração azul, martensita fina e bainita, coloração marrom, e a austenita retida, marrom claro ou amarelo (RADZIKOWSKA, 2004).

O ataque químico por glicerirrégia, Murakami e Beraha-Martensita é exemplificado na Figura 25. Um ferro fundido branco alto cromo em seu estado bruto de fusão atacado com glicerirrégia é apresentado na Figura 25 (a), sendo observado carbonetos primários (PC), carbonetos eutéticos (EC) e a matriz austenítica (fundo branco). Na Figura 25 (b) é observada a mesma estrutura atacada com Murakami a temperatura ambiente. Para o ataque por Beraha-Martensita, Figura 25 (c), de um FFCr, diferente composição e tratado termicamente, observa-se placas de martensita (PM), martensita fina (FM), carbonetos eutéticos (EC), carbonetos secundários (SC) e inclusão de sulfeto de manganês (MS).

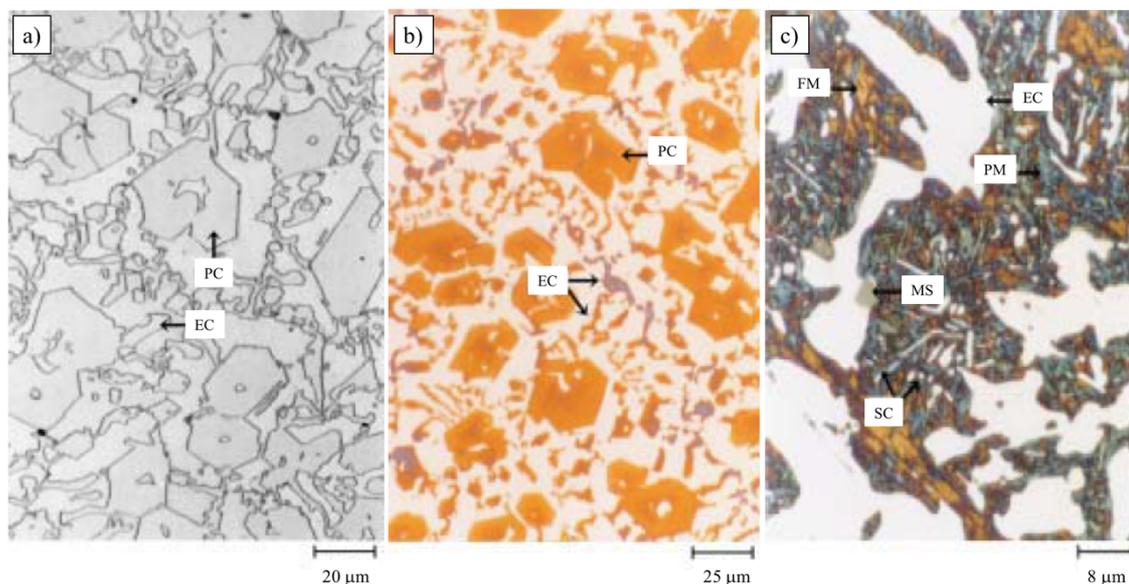


Figura 25 – Diferentes ataques químicos para ferro fundido branco alto cromo: a) glicerirrégia, b) Murakami e c) Beraha-Martensita (PC – carboneto primário, EC – carboneto eutético, SC – carboneto secundário, PM – placa de martensita, FM – martensita fina e MS – sulfeto de manganês) (RADZIKOWSKA, 2004)

Para obtenção das imagens foi utilizado Microscópio LEITZ/LEICA METALLUX 2, com câmera LEICA DFC290, instalado no Laboratório de Metalografia e Tratamentos Térmicos, no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (DEMET) da UFMG.

7.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As etapas de lixamento e polimento descritas e utilizadas para a microscopia óptica foram aplicadas para a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os equipamentos utilizados foram o Microscópio Eletrônico de Varredura FIB – Quanta FEG 3D FEI e o MEV JEOL JSM – 630LV pertencentes ao Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais (<http://www.microscopia.ufmg.br>). Os equipamentos possuem Espectrômetro de Energia Dispersiva (EDS) acoplado. Uma análise da matriz da amostra atacada com Glicerirrégia também foi realizada.

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) FEI, modelo Inspect® S50 e Espectrômetro de Energia Dispersiva (EDS) EDAX, modelo Genesis®, acoplado ao MEV, foram utilizados para análises complementares. Estes se encontram instalados no laboratório de Microscopia Eletrônica, no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (DEMET) da UFMG.

7.2.3. Metalografia quantitativa

A obtenção da fração volumétrica de carbonetos (M_7C_3) das ligas analisadas foi realizada utilizando imagens por MEV seguindo o descrito no APÊNDICE A – Metalografia Quantitativa. As imagens obtidas por MEV permitem principalmente a quantificação dos carbonetos de nióbio presentes nos FFCrMo Nb. As imagens foram analisadas utilizando o software ImageJ (SCHINDELIN *et al.*, 2015) utilizando no mínimo 10 áreas para cada liga. O tamanho médio dos carbonetos foi inferido por metodologia semelhante ao da fração volumétrica no ImageJ.

7.2.4. Difractometria de Raios X (DRX)

A caracterização da estrutura cristalina das ligas foi feita por difratometria de raios X (DRX) no Laboratório de Cristalografia do Departamento de Física da UFMG. Foi utilizado um difratômetro PANALYTICAL, modelo Empyrean, com detector de estado sólido PIXcel3Dr e radiação de Cu ($Z=29$) - $K\alpha$ ($\lambda=1,54184 \text{ \AA}$) e $K\alpha_1$ ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$). O passo e intervalo de varredura especificados foram de $0,03^\circ/s$ e 10 a 100° , respectivamente.

7.2.5. Macro dureza

Foram realizados ensaios de macro dureza Vickers (carga aplicada de $50\text{kgf} - 490\text{N}$ – e tempo de penetração de 15s) das barras para medida da dureza (*bulk hardness*) das amostras. As medidas para as amostras tratadas foram realizadas na face usinada de duas barras seguindo o esquema da Figura 26. Nas amostras brutas de fusão foram realizadas um total de nove medidas. Os ensaios foram realizados no Durômetro Vickers da marca WPM do Laboratório de Ensaios Destrutivos do Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG, seguindo a norma NBR NM 188-1:1999.

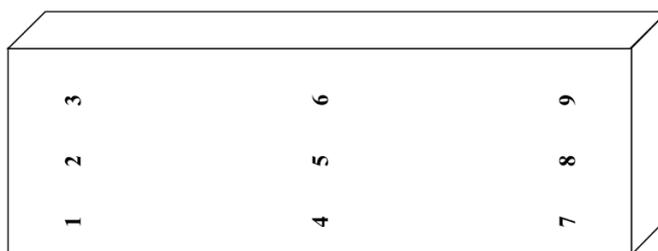


Figura 26 – Desenho esquemático das posições do ensaio de macro dureza Vickers

7.2.6. Dureza por penetração instrumentada

Para o ensaio de penetração instrumentada (EPI) uma preparação semelhante à utilizada para microscopia óptica foi realizada, observando os limites dimensionais do equipamento de 30mm de largura e comprimento e 10mm de espessura. As amostras

foram embutidas em resina (baquelite) e foram tomados cuidados durante a preparação metalográfica com o objetivo de manter o paralelismo entre as faces da amostra. O ataque químico com Vilella foi realizado para a diferenciação da matriz e dos carbonetos. Foram realizados, pelo menos, 10 medidas para cada um dos constituintes: matriz, carbonetos de cromo e carbonetos de nióbio – a depender da variabilidade encontrada nos resultados – com carga de 80mN, penetrador Berkovich 115°, velocidade de aplicação da força 1,3324mN/s, modo de aplicação carga e descarga (*load/unload*) e tempo de permanência de 5s. Os ensaios de dureza por penetração instrumentada foram conduzidos no Ultramicrodurômetro SHIMADZU, modelo DUH-W201S instalado no Laboratório Nanotech Tribologia, no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (DEMET) da UFMG. Os ensaios seguiram as recomendações da ISO/FDIS 14577-1(2002) para medida de dureza por penetração instrumentada (*Indentation Hardness – H_{IT}*).

7.2.7. Ensaio de abrasão por roda de borracha

Segundo Xu, Vose e Stjohn (1993), o ensaio de abrasão de roda de borracha (*Dry Sand Rubber Wheel abrasion test – DSRW*) apresenta resultado similar ao teste de campo em chutes. Entretanto, este não apresenta uma correlação perfeita e essa não é obtida por nenhum teste de laboratório devido à complexidade do desgaste em campo e a diferença entre tamanho e propriedades do abrasivo. Sabido isso, foram realizados ensaios de abrasão DSRW das amostras tratadas em duas condições diferentes. O abrasômetro utilizado foi construído seguindo as especificações da ASTM G65-10 e se encontra no Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG. Os testes foram realizados com Areia Normal Brasileira (ABNT NBR 7214: 2015) do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT). A areia utilizada é apresentada na Figura 27. A primeira condição, mais severa, foi realizada com carga de 130N, duração de 30min (6024 revoluções e distância percorrida de 4088m), fração 50 mesh de abrasivo (retido entre as peneiras 0,3mm e 0,6mm) e vazão de abrasivo de aproximadamente 310g/min. A segunda condição foi realizada com carga de 45N e duração total de 90min (18072 revoluções e distância percorrida de 12263m), com os demais parâmetros constantes. A velocidade de rotação da roda foi de aproximadamente 200,8rpm.

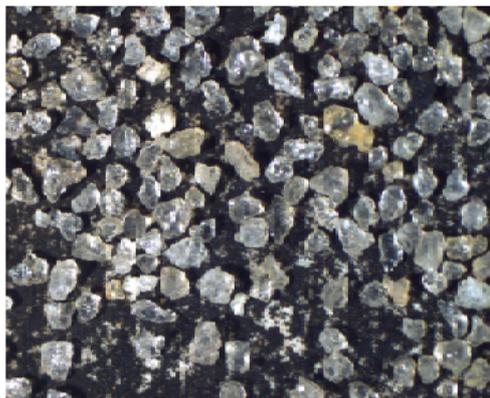


Figura 27 – Areia Normal Brasileira fração 50 mesh do IPT (LAMAT – SENAI Itaúna CETEF Marcelino Corradi)

Uma representação esquemática do ensaio de abrasão de roda de borracha é apresentada na Figura 28. A amostra de dimensões 75x25x12,7mm é colocada presa tangencialmente a roda de borracha. Uma carga normal é aplicada na amostra por peso morto em braço de alavanca. Um fluxo laminar de abrasivo escoa por gravidade entre a superfície da amostra e da roda. Um desgaste abrasivo por baixos esforços acontece na superfície da amostra. As partículas abrasivas estão livres para rolar apesar de algumas ficarem aderidas na superfície da roda durante o contato com a superfície da amostra.

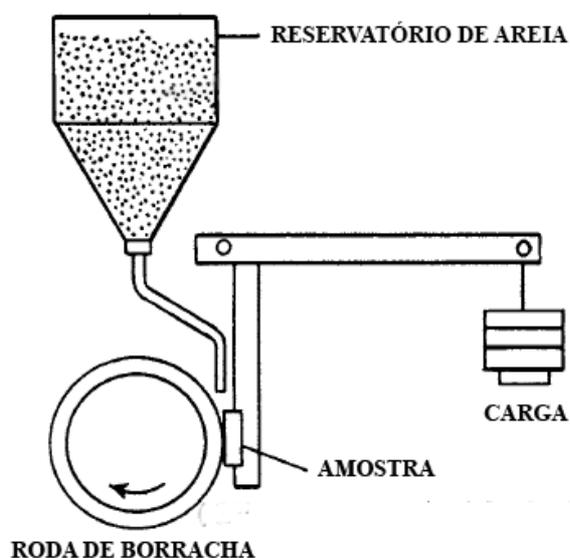


Figura 28 – Desenho esquemático do abrasômetro de roda de borracha e areia (ASTM G65, 2010)

A resistência ao desgaste é dada pelo inverso da taxa de desgaste que pode ser calculada pela perda de massa das amostras, densidade e distância percorrida no ensaio. A perda de massa após cada ensaio é calculada pela diferença entre os valores da massa antes e depois do teste utilizando uma balança analítica. Para garantir que apenas a massa perdida seja mensurada após cada desgaste a limpeza das amostras foi feita por ultrassom, sendo composta por uma etapa de 10 minutos em imersão em álcool etílico, seguida de secagem da amostra.

7.2.8. Perfilometria tridimensional

A perfilometria foi realizada com dois principais objetivos: caracterizar a rugosidade dos sistemas antes e depois do desgaste; e avaliar a topografia dos sistemas após ensaio de desgaste. Foi utilizado o perfilômetro T8000 da HOMMELWERKE do Laboratório Nanotech Tribologia, no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (DEMET) da UFMG. A obtenção de dados foi realizada utilizando o programa Turbo Roughness e o tratamento e relatórios utilizando o Hommel Map Expert 3.0.

As medidas de perfilometria 3D foram realizadas seguindo os parâmetros:

- Apalpador: TKU 300, amplitude de $800\mu\text{m}$;
- Ponta: ângulo de 90° e raio de $5\mu\text{m}$;
- Área de varredura: $60 \times 22 \text{ mm}^2$;
- Passo: $50\mu\text{m}$;
- Distância entre medições: $1\mu\text{m}$;
- Velocidade de medição: 1mm/s .

Stout e Blunt (2000), apud Oliveira Jr (2011), apontam que não existe uma definição absoluta de rugosidade, visto que esta depende do filtro utilizado na separação do perfil topográfico. O parâmetro que determina essa separação é o comprimento de corte do filtro (*cut-off*), representado pelo símbolo λ_c . O filtro permite separar grandes ondulações da rugosidade, característica da superfície que se deseja avaliar. Um valor menor de comprimento de corte do filtro fará com que a maior parte do perfil topográfico seja filtrado como ondulação. Por isso juntamente com os valores de

rugosidade avaliados é importante sempre acompanhar o *cut-off* utilizado na separação. O *cut-off* utilizado para obtenção dos parâmetros de perfilometria 3D foi de 2,5mm.

Os parâmetros de perfilometria 3D utilizados na caracterização das superfícies estão descritos a seguir:

- Sa: média aritmética da rugosidade superficial;
- Sq: raiz quadrada da média aritmética dos quadrados dos desvios do perfil;
- St: amplitude máxima do perfil;
- Sz: altura média de pico a vale;
- Ssk: assimetria da curva de distribuição das amplitudes (*skewness*);
- Sku: indicador do formato da curva de distribuição das amplitudes (*kurtosis*).

8. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e discussão presentes neste capítulo foram divididos em três principais partes. A primeira parte traz um enfoque na caracterização estrutural e mecânica das ligas, separadamente, em seus estados bruto de fusão e tratado termicamente, a fim de melhor entender o papel da composição química e do tratamento térmico nas propriedades da liga. Após esse momento, uma discussão comparativa, em torno das ligas tratadas termicamente, foi realizada buscando compreender o efeito da adição de nióbio na microestrutura e propriedades mecânicas de FFCr. A última parte traz um estudo tribológico das ligas tratadas termicamente frente ao desgaste abrasivo pelo ensaio de roda de borracha.

8.1. Caracterização estrutural e mecânica

O ponto de partida da caracterização dessas ligas foi dado pela análise da composição química e pela simulação da solidificação em equilíbrio. A composição química das ligas realizada por Espectrometria Óptica é dada na Tabela 4.

Tabela 4 - Composição química em % peso dos ferros fundidos branco alto cromo como recebidos (LAMAT – SENAI Itaúna CETEF Marcelino Corradi)

	Fe	C	Cr	Mn	Si	Ni	Mo	Nb
FFCrMo	68,70	2,92	24,60	0,79	1,00	0,55	1,00	-
FFCrMo Nb	66,35	2,92	24,75	0,83	0,82	0,43	1,05	2,35

As simulações da solidificação das ligas na composição final utilizando o software Thermo-Calc são apresentadas nas Figura 29 e Figura 30. Na Figura 29 pode-se observar que a solidificação da liga com 2,92% C e 24,6% Cr inicia no campo do carboneto M_7C_3 a uma temperatura de 1320°C formando próximo de 5% de carbonetos primários. Ao final da solidificação uma fração 27% de carbonetos M_7C_3 (primários e eutéticos) é observada, sendo o restante de austenita. Na Figura 30 observa-se o início da solidificação pelos carbonetos de nióbio à uma temperatura superior a 1400°C, formando próximo de 1% de NbC antes do início do aparecimento do eutético, austenita

e M_7C_3 . Ao final da solidificação um total de 24% de M_7C_3 sendo formados quase integralmente pela reação eutética.

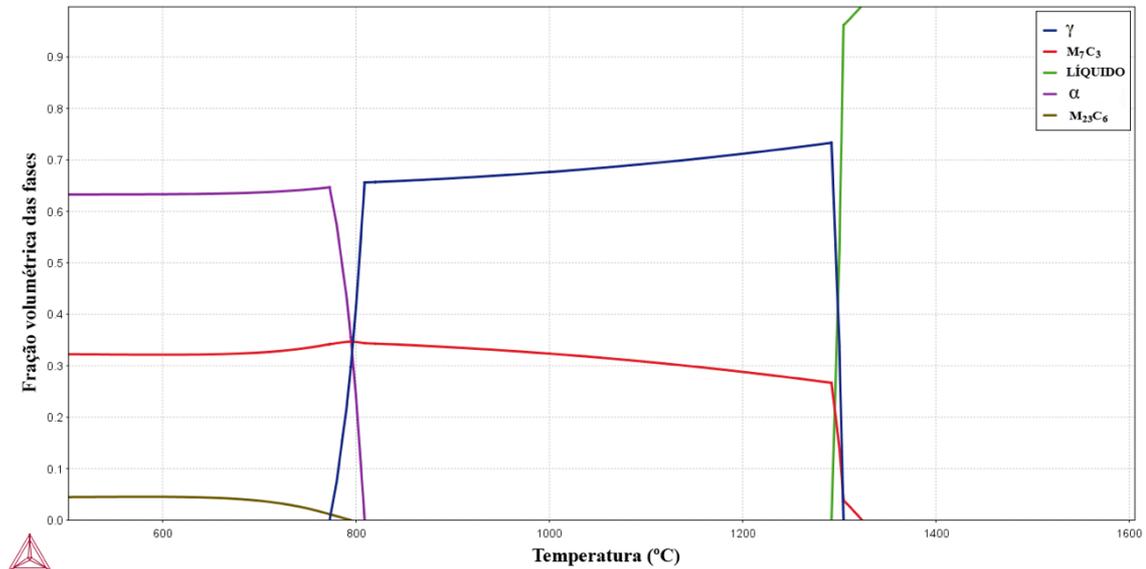


Figura 29 – Curva de fração volumétrica das fases por temperatura para simulação da solidificação em equilíbrio do FFCr (composição química em %peso: 24,6Cr, 2,92C, 1,0Mo, 0,79Mn, 1,0Si, 0,55Ni) (IPT)

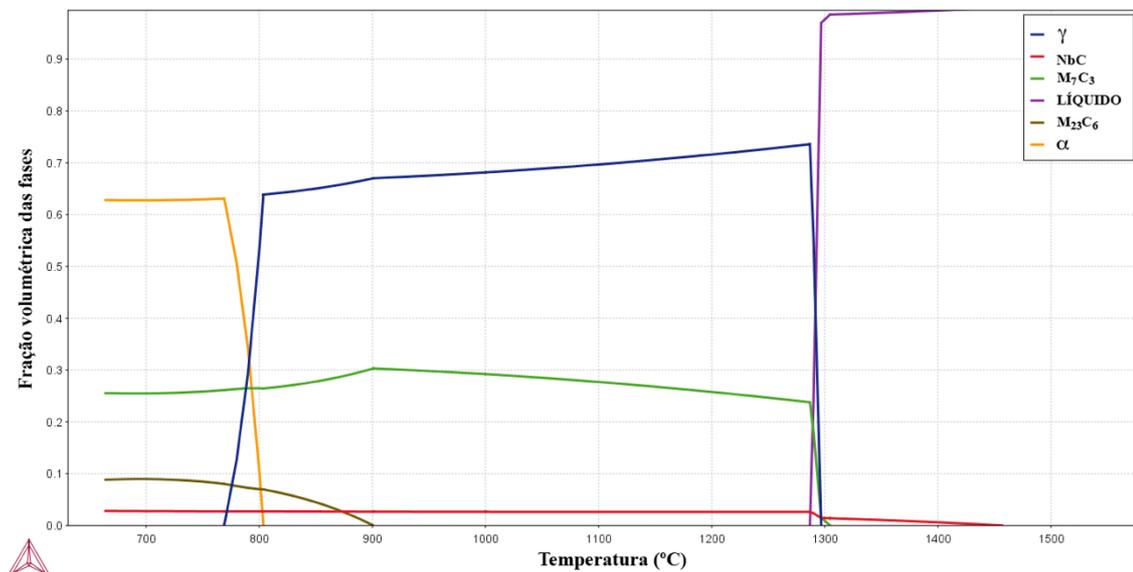


Figura 30 – Curva de fração volumétrica das fases por temperatura para simulação da solidificação em equilíbrio do FFCr com adição de nióbio (composição química em %peso: 24,75Cr, 2,92C, 2,35Nb, 1,05Mo, 0,83Mn, 0,82Si, 0,43Ni) (IPT)

A solidificação em equilíbrio dos FFCrMo e FFCrMo Nb ainda prevê transformações no estado sólido onde se teria a formação de $M_{23}C_6$ e ferrita. A adição de Nb faz com que a temperatura de início de uma das transformações se altere. A reação peritetóide ($\gamma + M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$) passa a se iniciar a 900°C. A outra transformação, reação eutetóide ($\gamma \rightarrow \alpha + M_{23}C_6$), continua iniciando em torno de 800°C. É importante lembrar que as simulações são em equilíbrio e não representam necessariamente o comportamento das ligas durante a solidificação, uma vez que essa acontece com taxas de resfriamento maiores.

8.1.1. Análise estrutural – Difração de raios X

Os resultados de difração de raios X do FFCrMo nas condições bruta de fusão e tratada termicamente são apresentados na Figura 31. As fases encontradas estão indicadas na figura. Para o FFCrMo bruto de fusão foram encontrados Fe_{CFC} (γ -Fe), Fe_{CCC} (α -Fe) e carboneto M_7C_3 (Cr_7C_3). As fichas ICDD utilizadas para a determinação das fases cristalinas foram respectivamente 00-033-0397, 00-006-0696 e 00-036-1482. O Fe_{CFC} , austenita, possui sistema cristalino cúbico e pertence ao grupo (*space group*) $Fm\bar{3}m$, cúbico de face centrada. A fase Fe_{CCC} , ferrita, possui sistema cúbico e grupo $Im\bar{3}m$, cúbico de corpo centrado. A ficha de α -Fe foi utilizada para identificação de martensita, tetragonal de corpo centrado, uma vez que os picos dessas fases são coincidentes. O carboneto M_7C_3 tem sistema cristalino ortorrômbico e grupo $Pm\bar{c}m$, podendo também ser hexagonal do grupo $P31c$ (ICDD 00-011-0550). Entretanto, não foi possível fazer essa distinção pela análise DRX.

O pico mais intenso no FFCrMo bruto de fusão corresponde ao Fe_{CFC} (111), indício de que a austenita é a fase majoritária. Os picos do Fe_{CCC} , que podem corresponder tanto a ferrita quanto a martensita, estão presentes em menor intensidade, mostrando que a reação eutetóide prevista na solidificação em equilíbrio, caso ocorra, acontece em pequena extensão. Esses também podem representar a formação de martensita durante o resfriamento da liga. Como descrito pela literatura uma austenita metaestável é facilmente obtida a temperatura ambiente, por meio da adição de elementos de liga (DURMAN, 1973 apud TABRETT; SARE; GHOMASHCHI, 1996). Não foi observada a presença de carbonetos $M_{23}C_6$ previstos pela simulação.

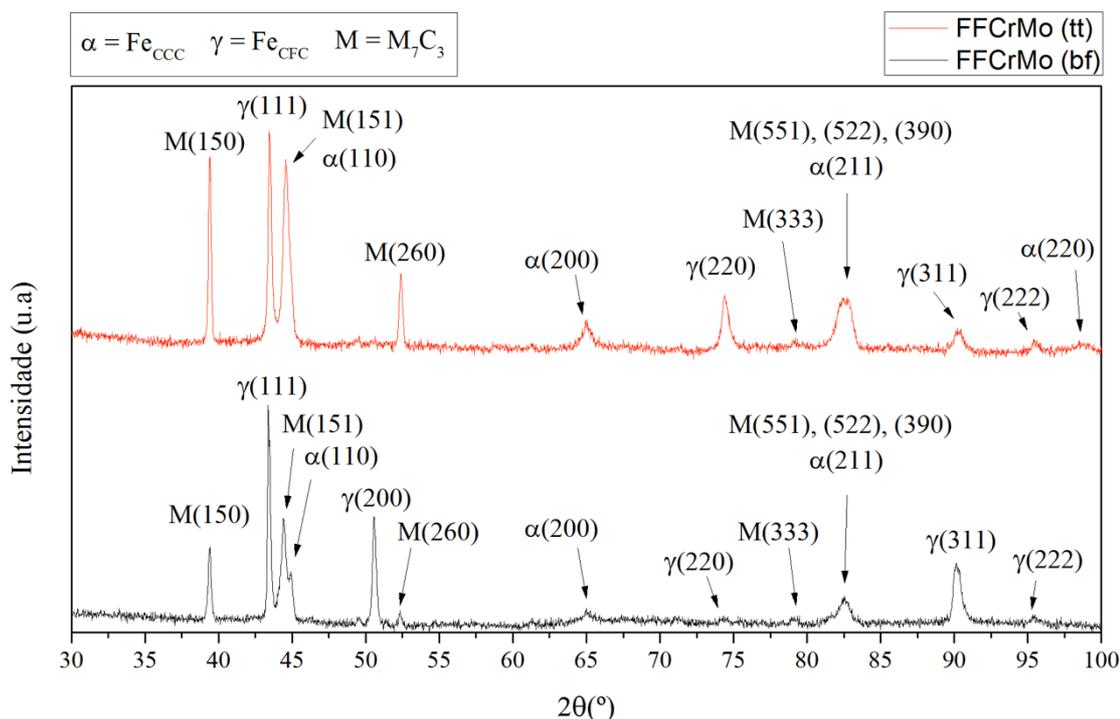


Figura 31 – Gráfico normalizado de Difração de Raios X do FFCrMo bruto de fusão e tratado termicamente

Após o tratamento térmico as mesmas fases foram encontradas, mas com intensidades diferentes. O pico mais intenso continua sendo da Fe_{CFC} (111), entretanto sua intensidade é menor quando comparado com os picos principais das outras fases. A diminuição da intensidade dos picos de Fe_{CFC} e aumento da intensidade dos picos de Fe_{CCC} e M_7C_3 são um forte indício que a transformação martensítica proposta pelo tratamento térmico ocorreu e parte da austenita foi transformada em martensita facilitada pela precipitação de carbonetos secundários. Essa reação, no entanto, não ocorreu por completo, visto que ainda são encontrados os picos da fase Fe_{CFC} presentes e em grande intensidade. É esperado uma quantidade expressiva de austenita retida na microestrutura do FFCrMo.

Na Figura 32 foram apresentados os resultados de difração de raios X para o FFCrMo Nb nas condições bruta de fusão e tratada termicamente. As fases encontradas estão indicadas na figura. Além das fichas utilizadas para o FFCrMo, foi utilizada para identificação a ficha ICDD de número 00-038-1364 referente ao carboneto de nióbio –

NbC. O carboneto de nióbio possui sistema cristalino cúbico e pertence ao grupo Fm3m, assim como a austenita. Chung *et al.* (2013) observaram a precipitação de Nb₄C₃ em detrimento do NbC com a adição de nióbio em FFCr. Esta fase, no entanto, não foi identificada pela DRX.

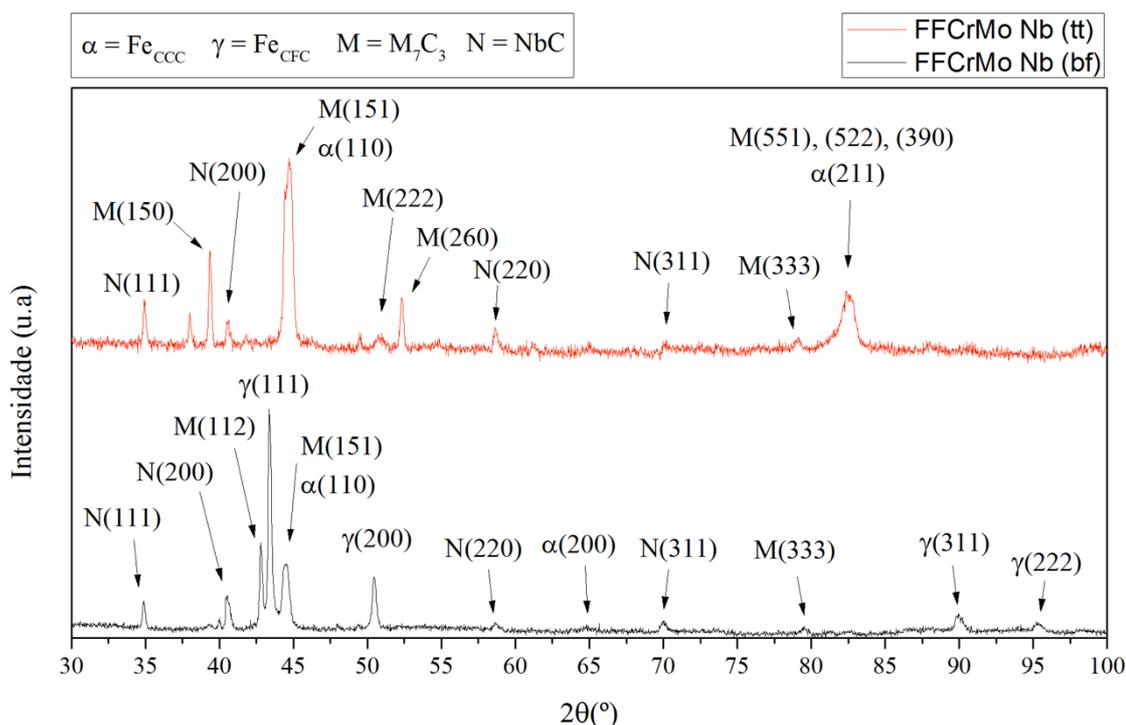


Figura 32 – Gráfico normalizado de Difração de Raios X do FFCrMo Nb bruto de fusão e tratado termicamente

No FFCrMo Nb bruto de fusão foram identificadas quatro fases: Fe_{CFC} (γ -Fe), Fe_{CCC} (α -Fe), M₇C₃ e NbC. O pico de maior intensidade foi o Fe_{CFC} (111), correspondente ao pico 100% da fase. Os picos das demais fases são observados em menor intensidade, o que indica que a austenita é a fase em maior proporção no FFCrMo Nb. A baixa intensidade dos picos de Fe_{CCC} e a presença intensa dos de Fe_{CFC} indica que a reação, prevista pela simulação realizada pelo software Thermo-Calc, da transformação em estado sólido da austenita em ferrita mais carbonetos, caso ocorra, se dá em pequena extensão. Os picos de Fe_{CCC} presentes na DRX podem estar associados à presença de martensita formada durante o resfriamento da liga. Essas possíveis regiões de Fe_{CCC} podem estar ligadas a microsegregação de elementos de liga no líquido durante a

solidificação, levando a não estabilização da austenita, ou regiões com taxas de resfriamento maiores, como as próximas a superfície. A presença de carbonetos $M_{23}C_6$ não foi observada, o que indica que se presente na estrutura está abaixo dos limites de detecção da técnica. No caso FFCrMo Nb, o tratamento térmico foi muito eficiente na produção de matriz martensítica. O aumento da intensidade dos picos de M_7C_3 são um indicativo de que a precipitação de carbonetos secundários pretendida pelo tratamento para desestabilização da austenita ocorreu. Além disso, não é observada a presença de Fe_{CFC} no difratograma, indicando que a transformação martensítica aconteceu em grande extensão. Isso, no entanto, não significa que não pode ser observada austenita retida por outras técnicas, apenas que a concentração está abaixo dos limites de detecção da difração de raios X. O pico mais intenso passou a ser o Fe_{CCC} (110), com certa influência do M_7C_3 (151). As fases identificadas após o tratamento foram Fe_{CCC} (α -Fe), M_7C_3 e NbC.

No caso dos quatro difratogramas apresentados não é possível afirmar se os picos de Fe_{CCC} presentes na estrutura são devido à presença de ferrita ou martensita, estrutura cristalina cúbica de corpo centrado ou tetragonal de corpo centrado. As hipóteses levantadas são baseadas no comportamento das ligas descrito na literatura e só poderão ser confirmadas com a utilização de outras técnicas.

8.1.2. Análise microestrutural – Microscopia óptica

O estudo da microestrutura dos FFCr é fundamental para a determinação do comportamento em desgaste. Tabrett, Sare e Ghomashchi (1996) destacam que alterações na composição que possuem pouco reflexo na microestrutura, geralmente acarretam mudanças pouco significantes na resistência ao desgaste. Assim sendo, foi buscada uma caracterização microestrutural detalhada das ligas.

A investigação por microscópio ótico é sempre uma das primeiras etapas na investigação da microestrutura de ligas ferrosas e deve-se sempre começar pela análise da superfície polida sem ataque (RADZIKOWSKA, 2004). Nos FFCr essa permite avaliar a presença de inclusões, poros e trincas. Nas Figura 33, Figura 34, Figura 35 e Figura 36 são apresentadas as imagens obtidas por microscopia óptica do FFCrMo bruto

de fusão, FFCrMo tratado termicamente, FFCrMo Nb bruto de fusão e FFCrMo Nb tratado termicamente, respectivamente.

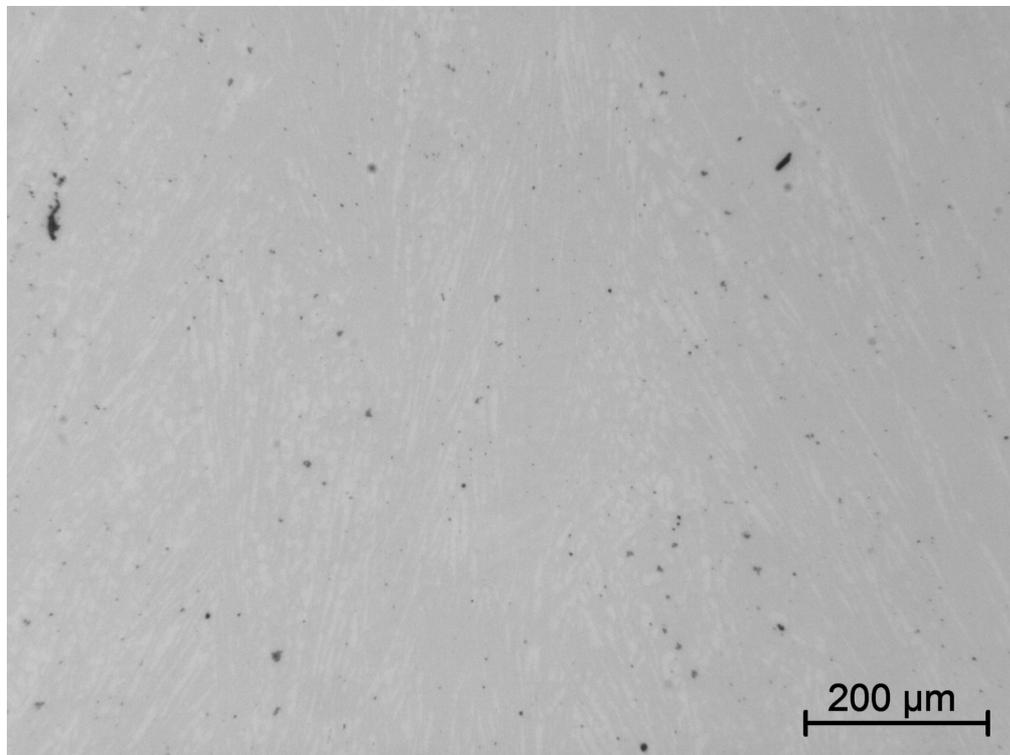


Figura 33 – Imagem por microscopia óptica da seção polida do FFCrMo bruto de fusão

Na Figura 33 é observada a presença de poros e inclusões. As inclusões presentes na amostra serão avaliadas posteriormente. Os poros observados foram provavelmente formados pela remoção de inclusões durante o preparo metalográfico ou durante o processo de solidificação da liga. É possível observar mesmo sem o ataque químico que a microestrutura do FFCrMo bruto de fusão possui mais de uma fase. Isso é possível pela diferença de dureza entre as fases, matriz e carbonetos. A matriz é desgastada preferencialmente durante o polimento sendo observado um realce, mesmo sem ataque, dos carbonetos. O tratamento térmico não afeta a quantidade e tamanho dos poros e inclusões, como pode ser observado na Figura 34.

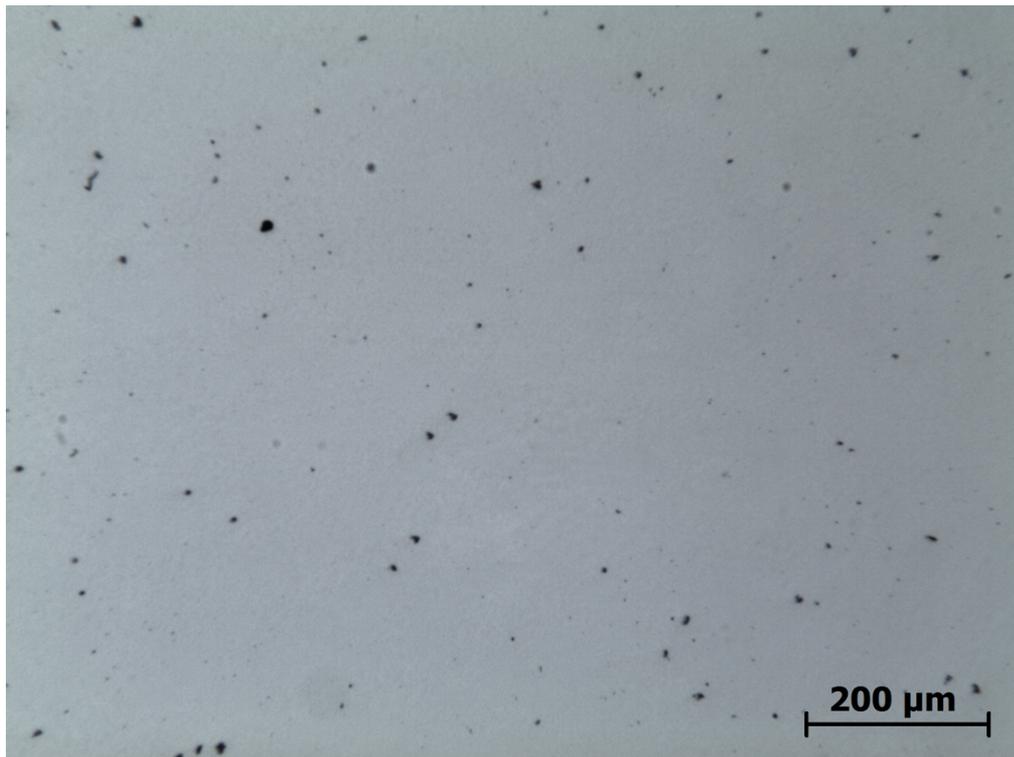


Figura 34 - Imagem por microscopia óptica da seção polida do FFCrMo tratado termicamente

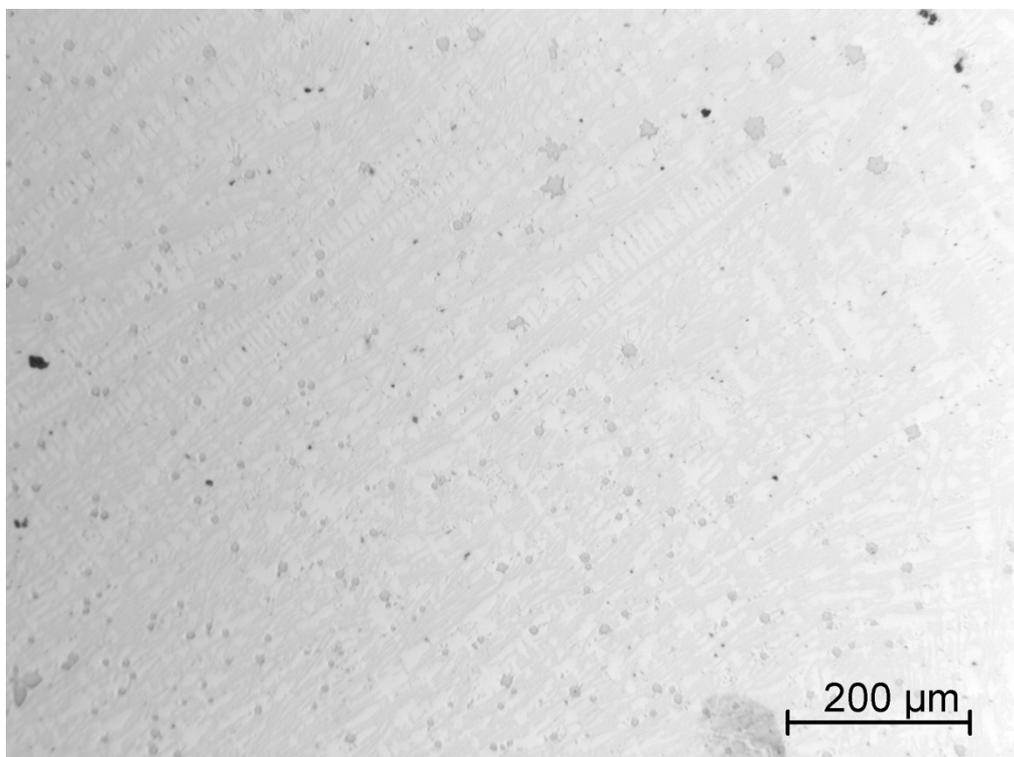


Figura 35 – Imagem por microscopia óptica da seção polida do FFCrMo Nb bruto de fusão

A presença de poros e inclusões também é observada para a liga FFCrMo Nb, Figura 35 e Figura 36. Não há muita variação no tamanho e quantidade destes entre as ligas. No FFCrMo Nb uma fase diferente fica mais destacada, em tom cinza escuro, na secção polida sem ataque químico: os carbonetos de nióbio. Ademais, a imagem por MO do FFCrMo Nb bruto de fusão (Figura 35) permite observar a estrutura dendrítica do material, sugerindo uma microestrutura típica de uma liga hipoeutética. O maior contraste observado entre matriz e carbonetos para as ligas no estado bruto de fusão é um indicativo de que a matriz neste estado possui uma maior diferença para a dureza dos carbonetos, isso será verificado com a microdureza dos constituintes.

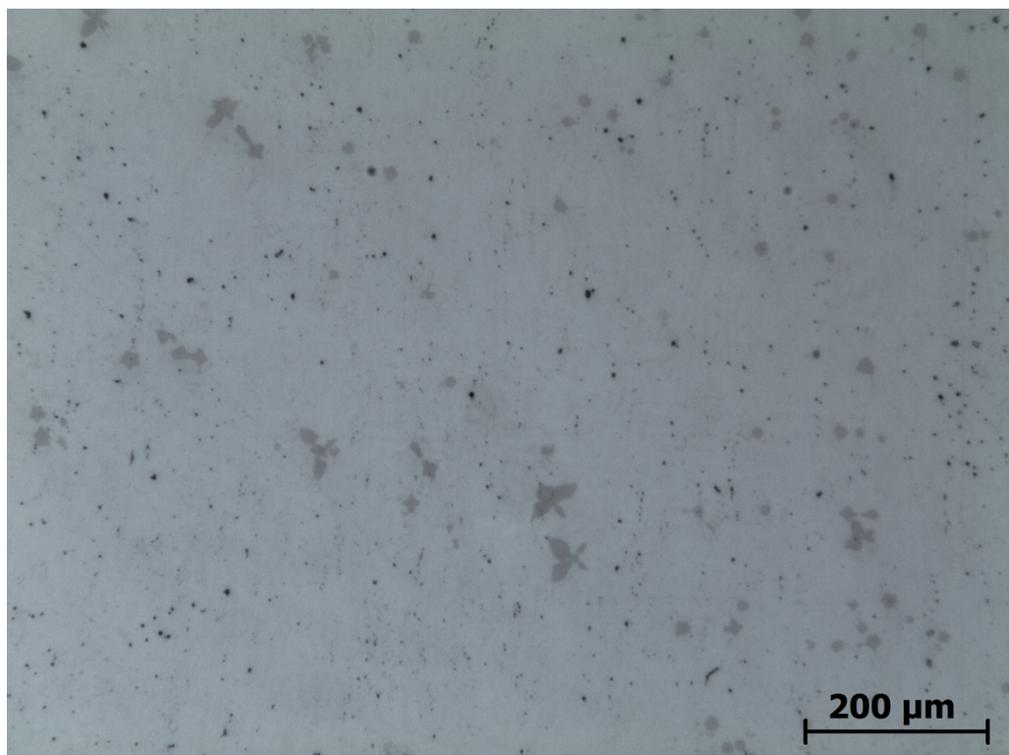


Figura 36 – Imagem por microscopia óptica da seção polida do FFCrMo Nb tratado termicamente

VILELLA

O reagente Vilella é um dos mais usuais para a observação de FFCr. Este revela a estrutura ferrita-carboneto, principalmente para martensita revenida. Além disso o

reagente delinea e realça os carbonetos M_7C_3 . A micrografia do FFCrMo bruto de fusão usando como reagente Vilella é apresentada na Figura 37. A microestrutura da liga FFCrMo é típica de uma microestrutura eutética. Carbonetos eutéticos, no formato de haste (*rod-type*, também chamado de barra) e uma matriz predominantemente austenítica foi observada, como indicado na Figura 37 (b). Podem ser observadas também regiões mais refinadas, apresentando assim carbonetos eutéticos de diferentes dimensões. Regiões de matriz ferrítica ou martensítica são observadas próximas aos carbonetos nas regiões mais refinadas, indicando que houve segregação durante a solidificação, levando a regiões de austenita não estabilizadas. Esse fenômeno, além de diferença da microestrutura prevista pelas simulações, pode estar ligado as dimensões dos corpos de prova fundidos. Pequenos, estes levam a altas taxas de resfriamento e, conseqüentemente, a difusão é desfavorecida. Bedolla-Jacuinde, Arias e Hernández (2003) mostram a presença de martensita na interface matriz/carboneto nas regiões eutéticas. Essa se forma devido à depleção de cromo e carbono na direção dos carbonetos por difusão durante a solidificação e resfriamento até a temperatura ambiente. O fato da matriz mais próxima da interface dos carbonetos M_7C_3 possuir menos elementos de liga, somado as taxas de resfriamento, levam a formação de martensita nas regiões mais refinadas.

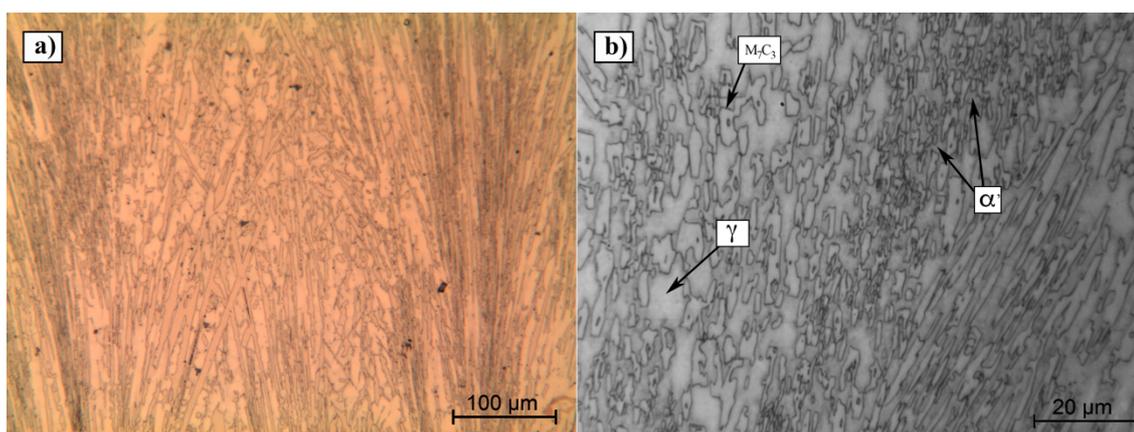


Figura 37 – Imagem por microscopia óptica do FFCrMo bruto de fusão atacado com Vilella em diferentes magnificações

Na Figura 38 são apresentadas as imagens obtidas por microscópio óptico do FFCrMo tratado termicamente atacado com Vilella. A microestrutura continua eutética após o

tratamento térmico, entretanto com alterações na matriz. Foi observado na amostra duas matrizes: martensítica (Figura 38 (a) e (c)); e regiões com a presença de uma matriz predominantemente austenítica (Figura 38 (b)), semelhante a observada na Figura 37 (a). Nas regiões de matriz martensítica também é possível observar austenita retida, indicada na Figura 38 (c), principalmente nas regiões mais grosseiras.

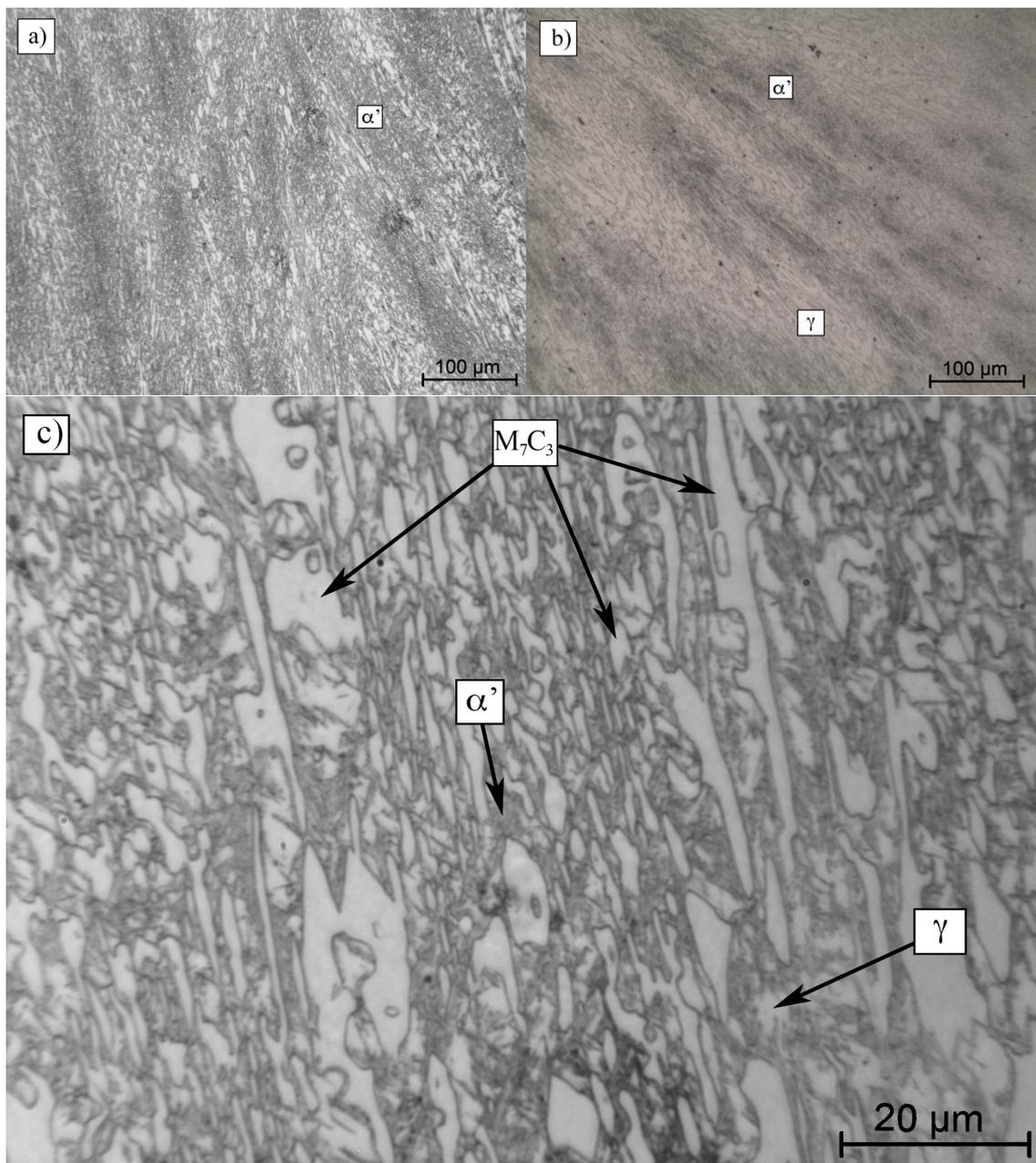


Figura 38 – Imagem por microscopia óptica do FFCrMo tratado termicamente atacado com Vilella em diferentes magnificações

A microestrutura hipoeutética do FFCrMo Nb bruto de fusão é apresentada na Figura 39. Nela é possível observar dentritas de austenita e o constituinte eutético (austenita + M_7C_3) em seu entorno. Os carbonetos M_7C_3 são observados em duas diferentes morfologias: haste e lâmina (*blade-type* ou placas). Os carbonetos de nióbio também são observados, principalmente em sua forma compacta, mostrando que sua solidificação iniciou em uma temperatura superior à de solidificação da austenita proeutética. Diferente do previsto pela simulação, na microestrutura final observa-se uma austenita proeutética metaestável a temperatura ambiente, além de NbC e o constituinte eutético.

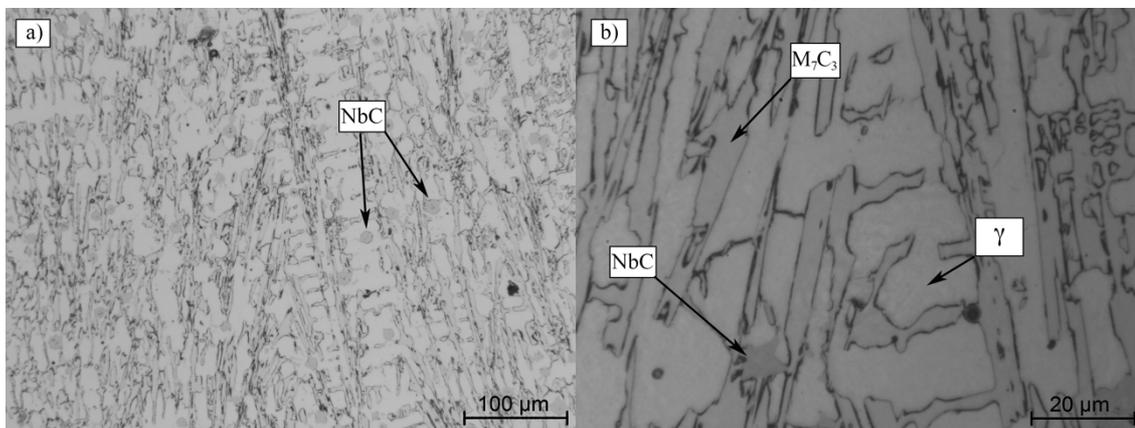


Figura 39 – Imagem por microscopia óptica do FFCrMo Nb bruto de fusão atacado com Vilella em diferentes magnificações

Na Figura 40 são apresentadas micrografias do FFCrMo Nb tratado termicamente após ataque com Vilella. O tratamento térmico de desestabilização da austenita, realizado a 1020°C por 2,5h, para a liga com nióbio se mostrou muito eficiente. A matriz observada é essencialmente martensítica. Além dos carbonetos eutéticos e NbC são observados carbonetos secundários (SC) precipitados durante a desestabilização da austenita. Esses empobrecem a austenita em elementos de liga como cromo e carbono, aumentando a temperatura M_s , o que facilita a transformação da austenita em martensita durante o resfriamento (TABRETT; SARE; GHOMASHCHI, 1996). O resultado de DRX do FFCrMo Nb (Figura 32) indica que os carbonetos secundários formados são M_7C_3 .

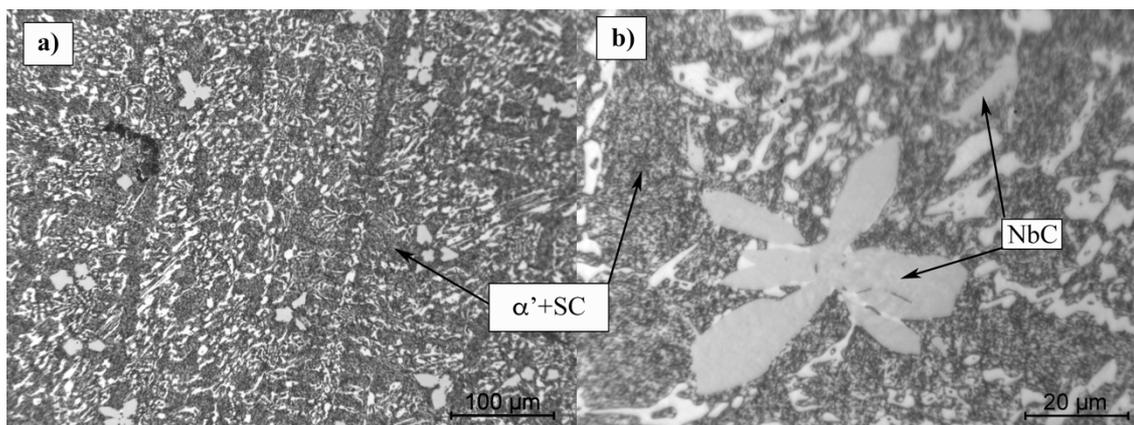


Figura 40 – Imagem por microscopia óptica do FFCrMo Nb tratado termicamente atacado com Vilella em diferentes magnificações (α' +SC – martensita e carbonetos secundários)

GLICERRRÉGIA

O ataque químico utilizando Glicerirrégia é muito indicado para revelar a microestrutura dos FFCr. Esse ataca preferencialmente a matriz destacando os carbonetos e permitindo a observação e identificação da martensita. No presente trabalho foram observadas somente as amostras tratadas termicamente para uma observação mais detalhada da matriz. As imagens obtidas por microscopia óptica do FFCrMo são apresentadas na Figura 41. O ataque com glicerirrégia para o FFCrMo permitiu observar as agulhas de martensita na matriz, além de identificar facilmente as regiões de austenita retida, que estão indicadas na Figura 41 (b). Um ataque mais uniforme foi obtido, porém este reagente exige maior cuidado para sua preparação e utilização.

O ataque com glicerirrégia para o FFCrMo Nb, apresentado na Figura 42, não permitiu a observação da matriz. Esse destacou os carbonetos da estrutura, eutéticos, secundários e de nióbio. A martensita formada após a precipitação dos carbonetos secundários aparenta ser mais refinada e o microscópio óptico não possui resolução para sua observação. Os carbonetos secundários ficam mais evidenciados neste ataque do que com Vilella, sendo uma importante ferramenta para observá-los. Na Figura 42 (a) pode ser observado a precipitação de carbonetos M_7C_3 que se iniciaram de carbonetos de nióbio, indicados por seta. Também pode ser observado NbC que tiveram sua

precipitação a partir de inclusões (setas verdes na Figura 42 (b)), nucleação heterogênea. Estes não guardam uma forma tão regular.

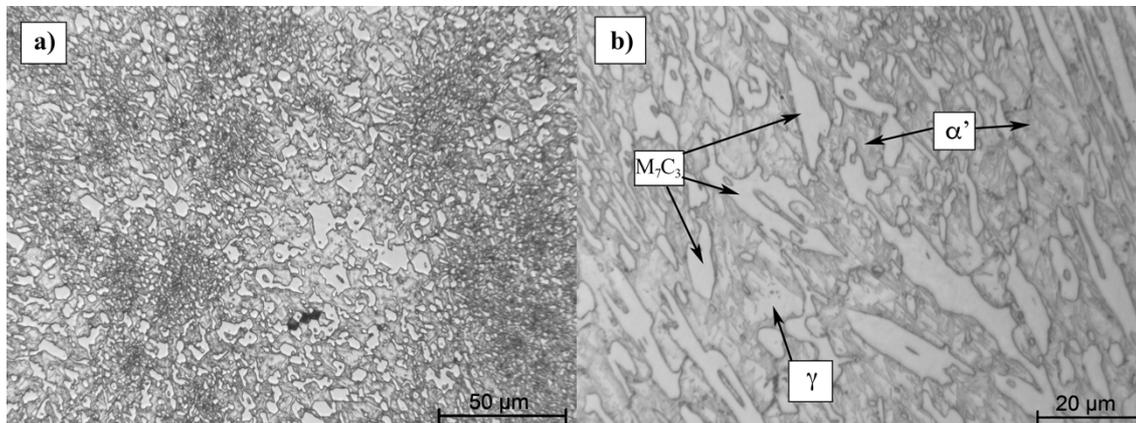


Figura 41 – Imagem por microscopia óptica do FFCrMo tratado termicamente atacado com Glicerirrégia em diferentes magnificações

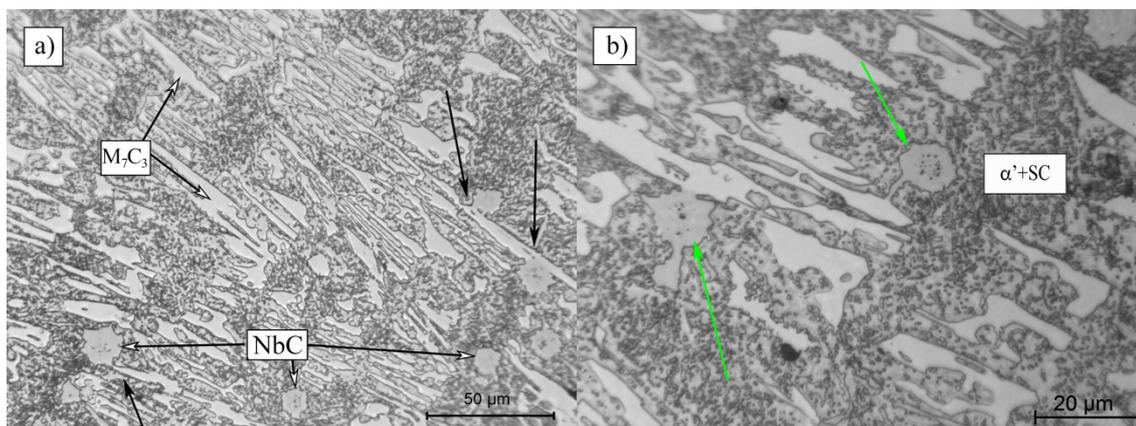


Figura 42 – Imagem por microscopia óptica do FFCrMo Nb tratado termicamente atacado com Glicerirrégia em diferentes magnificações (α' +SC – martensita e carbonetos secundários)

MURAKAMI'S

O reagente Murakami's se enquadra no grupo de *selective color etching*. Este colore de laranja os carbonetos primários, os carbonetos eutéticos ficam laranja ou cinza e a cementita não sofre alteração (RADZIKOWSKA, 2004). As metalografias do FFCrMo são encontradas na Figura 43, sendo à esquerda a bruta de fusão e a direita a tratada termicamente. Após o ataque a amostra bruta de fusão (Figura 43 (a)) teve seus

carbonetos eutéticos coloridos de amarelo, laranja e azul. Também é possível observar as inclusões em um cinza escuro, assinaladas por setas. O ataque apresenta o melhor contraste entre matriz e carbonetos, sendo um bom método para análise quantitativa por metalografia. É possível observar carbonetos mais arredondados e outros alongados. Essa diferença na morfologia está ligada à direção de solidificação. Carbonetos primários grosseiros não foram observados.

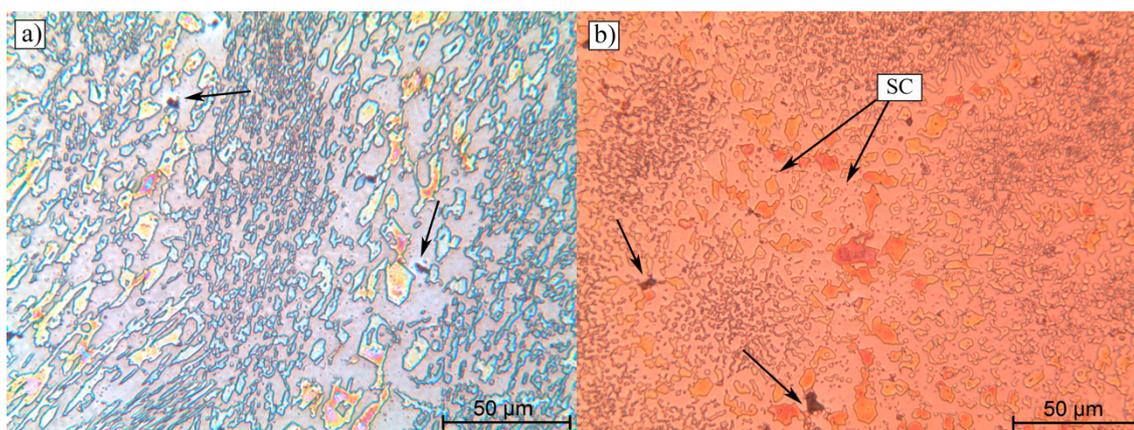


Figura 43 – Imagem por microscopia óptica do FFCrMo a) bruto de fusão e b) tratado termicamente atacado com reagente Murakami (SC – carbonetos secundários e inclusões de sulfeto de manganês assinaladas por setas)

No FFCrMo tratado termicamente, Figura 43 (b), os carbonetos eutéticos também são encontrados em laranja, amarelo. Entretanto os carbonetos de menor dimensão se encontram numa coloração mais acinzentada. É possível observar os carbonetos secundários (SC) precipitados entre a rede de carbonetos eutéticos de maior dimensão. Na região mais refinada não foram observados carbonetos secundários. As inclusões são observadas numa coloração cinza escuro, indicadas pelas setas.

Na Figura 44 são apresentadas as imagens de microscopia óptica do FFCrMo Nb atacado com Murakami's, a esquerda da estrutura bruta de fusão e a direita após tratamento térmico. Os carbonetos de nióbio sofreram um ataque preferencial, ficando numa coloração cinza escuro assim como as inclusões, enquanto uma parte dos carbonetos eutéticos não chegaram a sofrer alterações. Os carbonetos de menor dimensão continuaram com a mesma coloração da matriz. Na amostra tratada

termicamente, Figura 44 (b), o ataque ainda foi menos efetivo. Os muitos carbonetos secundários, precipitados no tratamento térmico, também tiveram ataque preferencial e os carbonetos eutéticos quase não sofreram alterações. O ataque também permitiu a observação de carbonetos de nióbio não compactos (NbC nc). O reagente se mostrou eficiente para a observação dos carbonetos de nióbio e pode ser utilizado em trabalhos futuros com o objetivo de se observar os NbC.

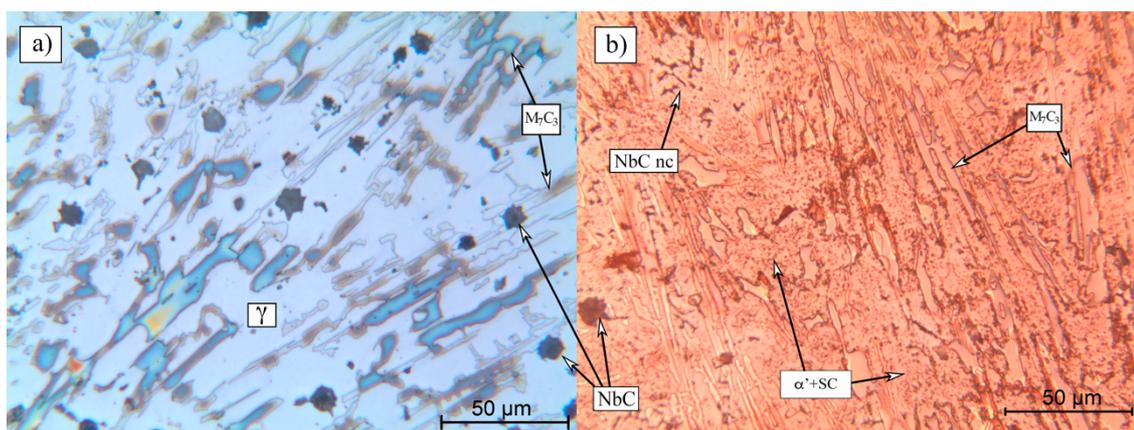


Figura 44 – Imagem por microscopia óptica do FFCrMo Nb a) bruto de fusão e b) tratado termicamente atacado com reagente Murakami (NbC nb – carbonetos de nióbio não compactos e $\alpha'+SC$ – martensita e carbonetos secundários)

BERAHA-MARTENSITA

O reagente Beraha-Martensita (B-M) é um ótimo reagente para verificar se o tratamento térmico foi efetivo, principalmente em microestruturas muito refinadas. As micrografias do FFCrMo tratado termicamente atacado com B-M se encontram na Figura 45. São observadas regiões completamente martensíticas em tom de azul para preto, na forma de placas de martensita, ou marrom escuro, martensita fina, e regiões mais claras onde se tem uma grande concentração de austenita retida. A transformação martensítica foi menos efetiva principalmente perto dos carbonetos eutéticos de maior dimensão. Também foi observado inclusões de sulfeto de manganês, indicado na Figura 45 (b). Os carbonetos eutéticos não sofrem alterações com o reagente.

As imagens por microscopia óptica do FFCrMo Nb tratado termicamente após ataque com B-M são apresentadas na Figura 46. Pode-se observar uma matriz essencialmente

martensítica. A grande quantidade de carbonetos secundários precipitados durante o tratamento de desestabilização foi muito favorável a transformação martensítica. Não é observado por microscopia óptica austenita retida para o FFCrMo Nb. Inclusões de sulfetos de manganês (SM) foram observadas e estão indicadas na Figura 46 (b). Os carbonetos de nióbio não foram alterados pelo ataque e possuem uma tonalidade ligeiramente mais escura que os M_7C_3 .

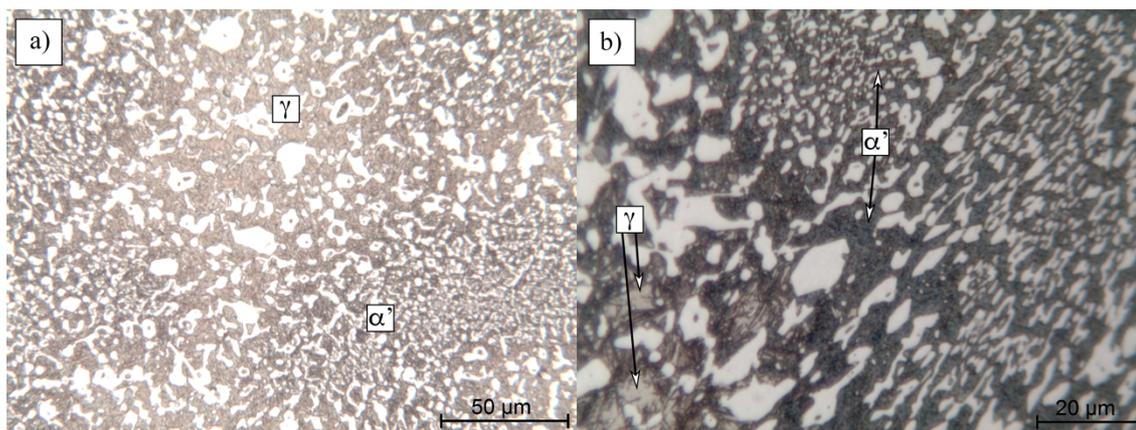


Figura 45 – Imagem por microscopia óptica do FFCrMo tratado termicamente atacado com Beraha-Martensita em diferentes magnificações

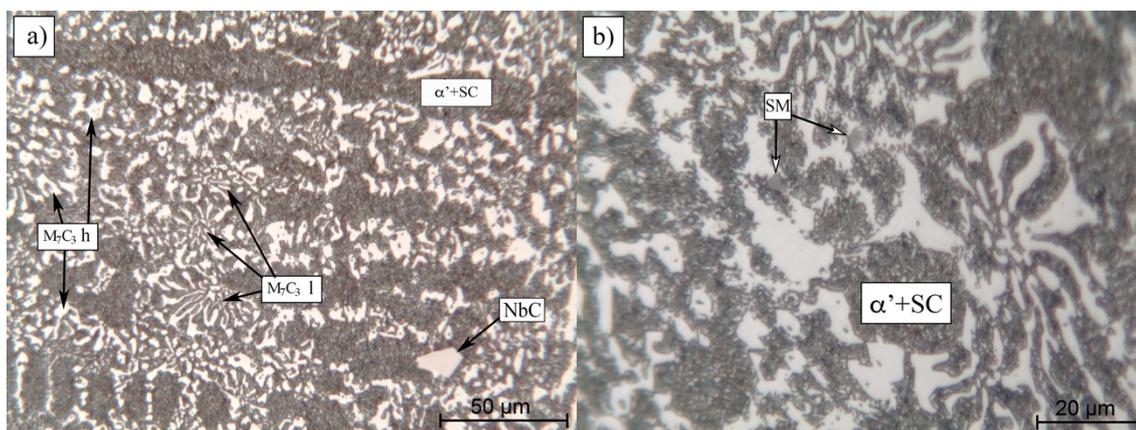


Figura 46 – Imagem por microscopia óptica do FFCrMo Nb tratado termicamente atacado com Beraha-Martensita em diferentes magnificações (SM – sulfeto de manganês, M_7C_3 h – carboneto M_7C_3 com morfologia de haste, M_7C_3 l – carboneto M_7C_3 com morfologia de lâmina e $\alpha'+SC$ – martensita e carbonetos secundários)

8.1.3. Análise microestrutural – MEV

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada no presente trabalho para complementar a caracterização estrutural das ligas, principalmente para a metalografia quantitativa das fases. Além da maior resolução da técnica para microscopia, o Espectrômetro de Energia Dispersiva (EDS) acoplado ao equipamento permite caracterização química semiquantitativa, se mostrando uma técnica muito versátil para este devido fim. A MEV, no entanto, possui um maior custo associado e não deve ser utilizada como técnica exploratória em uma caracterização microestrutural.

As imagens obtidas por elétrons retroespalhados do FFCrMo bruto de fusão são apresentadas na Figura 47. As imagens da Figura 47 (a) e (b) foram obtidas na mesma região com ampliações diferentes, enquanto na Figura 47 (c) é apresentada uma segunda região na mesma seção com ampliação semelhante à Figura 47 (a).

A imagem composicional obtida por elétrons retroespalhados apresenta os carbonetos em tonalidade mais escura e a matriz em um tom de cinza mais claro. Pode-se observar diferentes direções de solidificação para o mesmo corte. A direção de solidificação da liga na região observada na Figura 47 (a) foi perpendicular a seção, diferente do mostrado na Figura 47 (c), em que são observados carbonetos alongados. Essa varia ao longo da amostra, mas se observa que macroscopicamente há uma direção de solidificação das laterais em direção ao centro da amostra. Também podem ser observadas regiões mais refinadas assim como foram observadas para o ataque com Vilella. Regiões eutéticas mais refinadas são encontradas cercadas por uma rede de eutéticos mais grosseiros. Esse tipo de microestrutura indica que a solidificação do constituinte eutético inicia no centro com um certo superresfriamento e continua radialmente para as periferias. À medida que a solidificação progride, o superresfriamento diminui, como resultado da liberação do calor latente de solidificação, assim os carbonetos formados posteriormente são mais grosseiros (DOĞAN, HAWK e LAIRD, 1997). Na Figura 47 (b) é apresentado uma região da Figura 47 (a) com uma maior ampliação. É possível observar ao redor das inclusões uma fase em tom branca indicada pela seta, essa será explorada posteriormente.

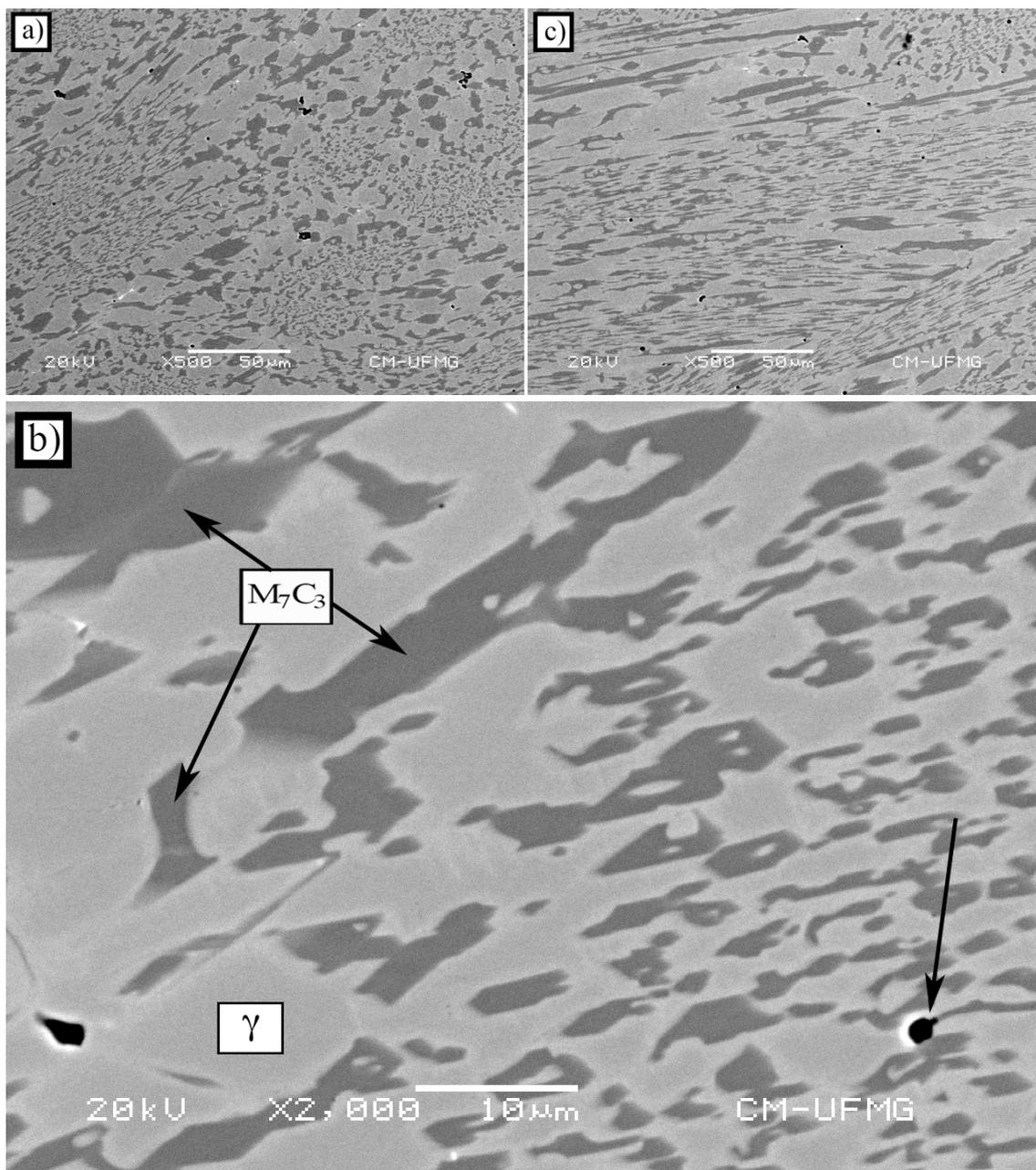


Figura 47 – Imagem MEV por elétrons retroespalhados da seção polida do FFCrMo bruto de fusão em diferentes magnificações (inclusão indicada por seta)

Pode-se verificar pelos espectros EDS das fases presentes que os carbonetos possuem um maior teor de cromo que de ferro, enquanto a matriz é formada majoritariamente por ferro. A matriz, assim como os carbonetos, apresenta traços de silício, molibdênio e manganês. Estes são apresentados na Figura 48.

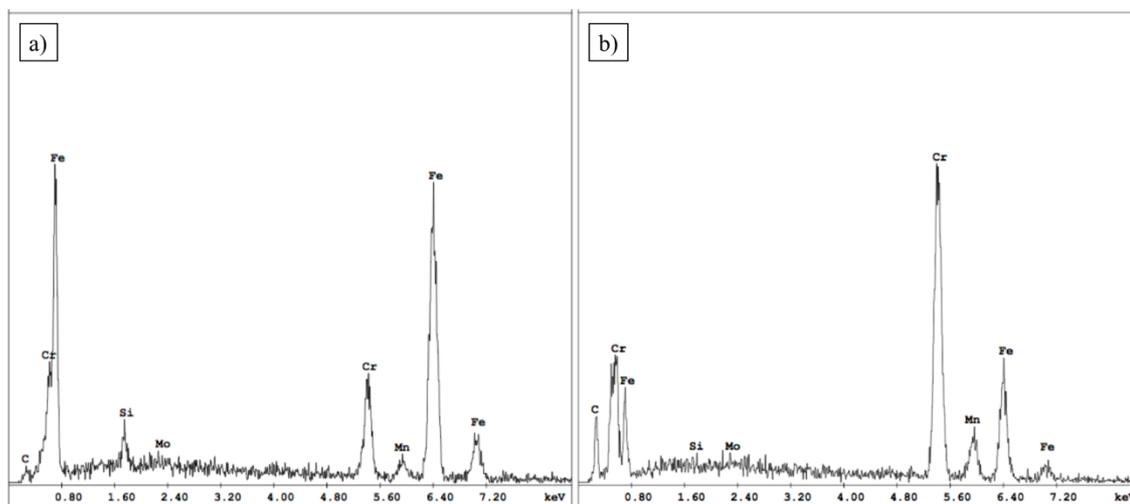


Figura 48 – Espectros EDS das fases do FFCrMo bruto de fusão: a) matriz e b) carbonetos

Na Figura 49 são apresentadas as micrografias por elétrons retroespalhados para o FFCrMo tratado termicamente. A Figura 49 (b) foi obtida para a mesma região da Figura 49 (a) porém com maior magnificação. A Figura 49 (c) apresenta outra região com mesma magnificação que a Figura 49 (a). A mesma diferença de direções de solidificação é observada, Figura 49 (a) e Figura 49 (c). É possível observar, na Figura 49 (b), uma fase de forma acicular presente na matriz, corroborando com o observado por microscopia óptica que identifica uma matriz martensítica após o tratamento térmico.

As imagens por elétrons secundários do FFCrMo tratado termicamente após ataque com glicerirréria são apresentadas na Figura 50. As imagens (a) e (b) da Figura 50 foram obtidas na mesma região por magnificações diferentes. A matriz após o tratamento térmico é formada por martensita revenida e austenita retida. Os grãos de austenita retida sofrem um ataque mais regular apresentando uma aparência mais plana nas imagens, enquanto a martensita se mostra mais angulosa e em diferentes tonalidades. As regiões mais refinadas apresentam um menor teor de austenita retida que as regiões de eutético mais grosseiro, o que vai ao encontro do observado por microscopia óptica. Os carbonetos M_7C_3 não são afetados pelo reagente e o ataque realizado permite observar um pouco da natureza tridimensional e contínua dos carbonetos (TABRETT; SARE; GHOMASHCHI, 1996). As bordas dos carbonetos se mostram mais claras devido ao efeito de carregamento de elétrons.

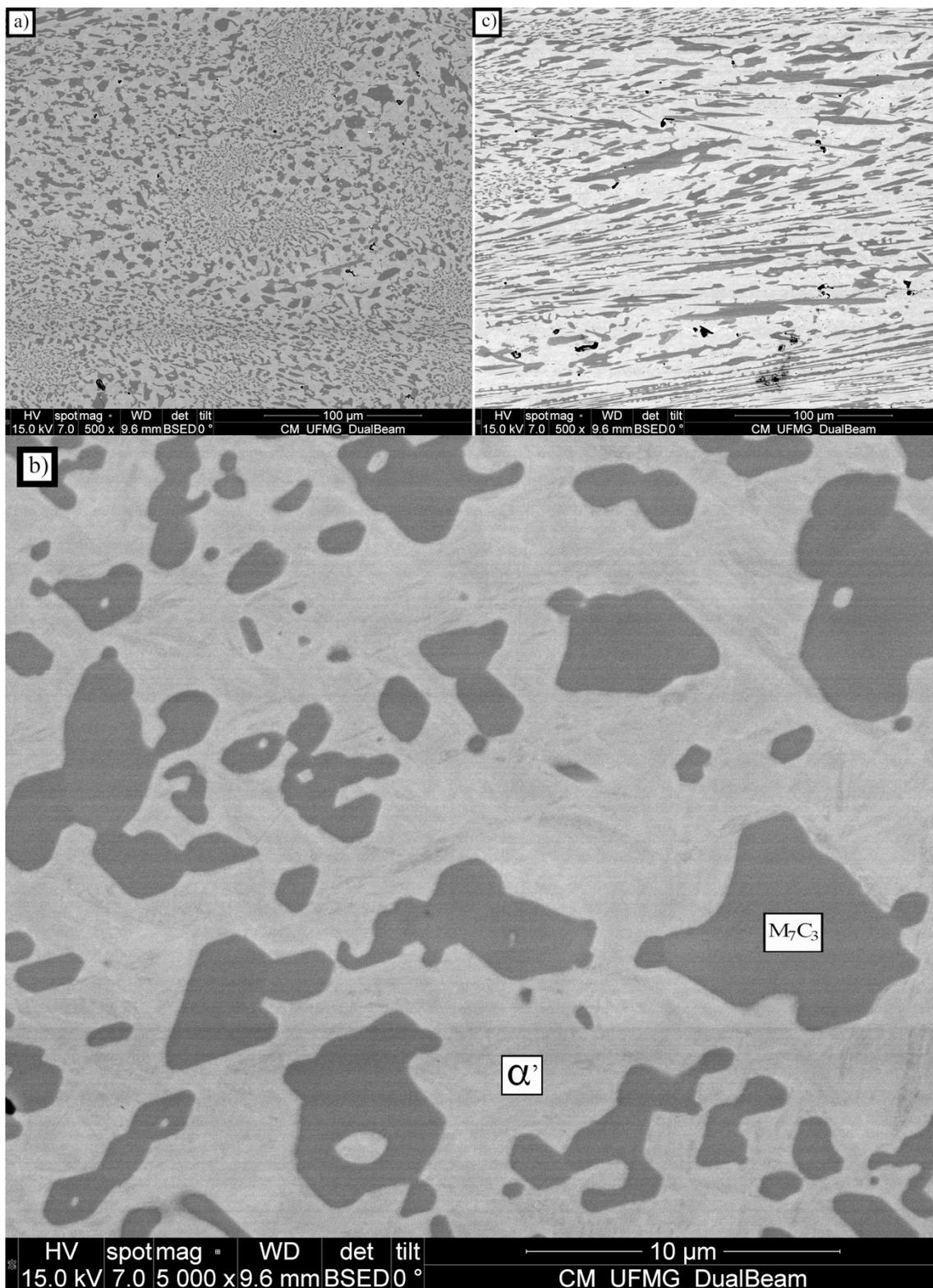


Figura 49 – Imagem MEV por eletrons retroespalhados da seção polida do FFCrMo tratado termicamente em diferentes magnificações

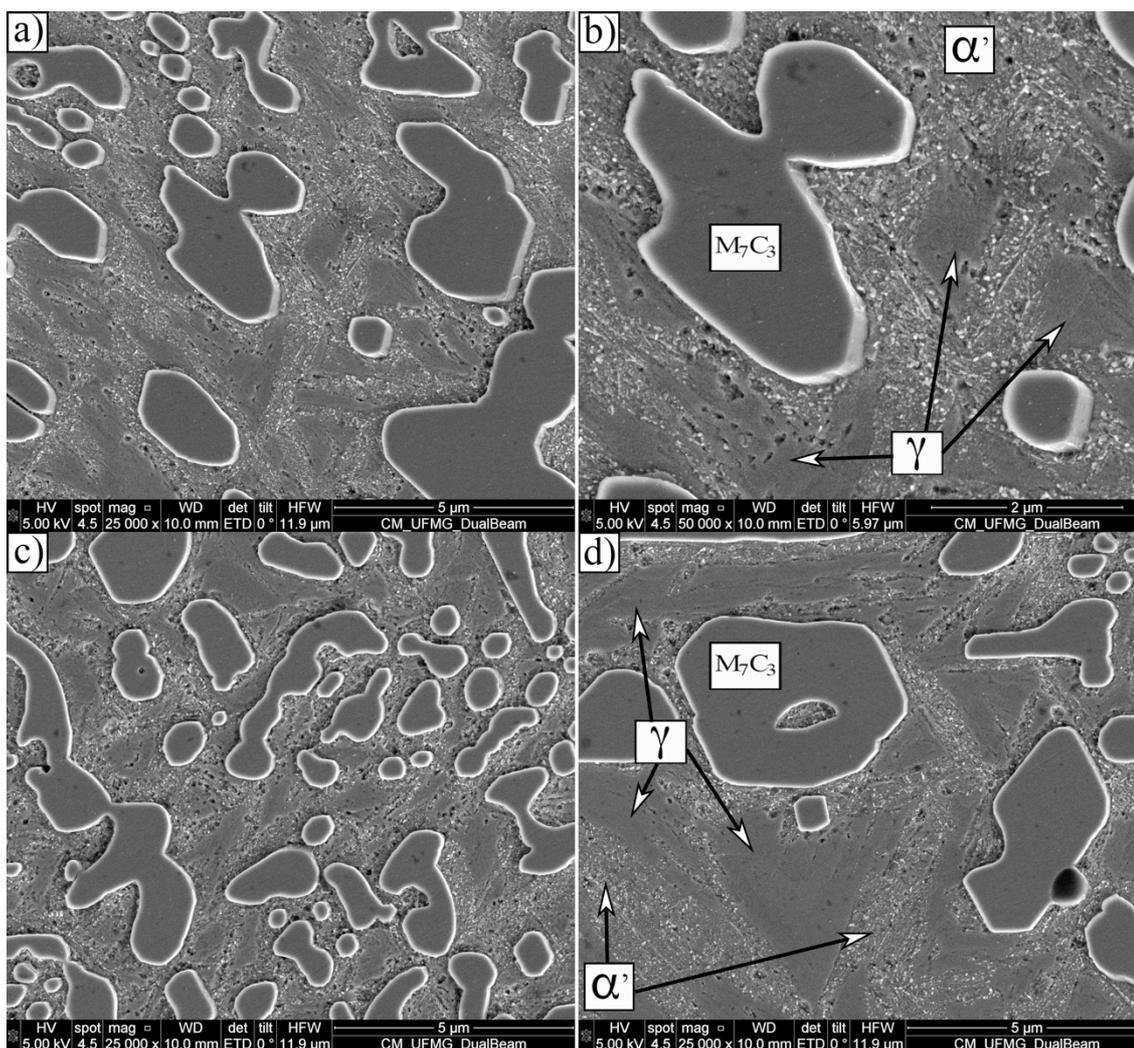


Figura 50 – Imagem MEV por eletrons secundários do FFCrMo tratado termicamente atacado com glicerirrégia em diferentes magnificações

Os carbonetos eutéticos formam uma rede tridimensional conectada, apesar de parecerem partículas isoladas na seção polida, que pode ser observada por um ataque profundo com uma solução de 50ml FeCl_3 , 20ml HCl e 930ml de etanol por 3 horas (BEDOLLA-JACUINDE; ARIAS; HERNÁNDEZ, 2003). Segundo Pearce (1984), o carboneto eutético possui uma estrutura cristalina hexagonal e cresce preferencialmente na direção $\langle 0001 \rangle$ e por isso possui a morfologia típica na forma de barras ou placas.

O mapa composicional realizado por EDS do FFCrMo tratado termicamente é apresentado na Figura 51. Com ele o leitor pode ter uma noção da distribuição dos elementos entre as fases. Observa-se que o ferro se encontra principalmente na matriz,

enquanto o cromo majoritariamente nos carbonetos, mesmo padrão observado para o carbono. O molibdênio é encontrado distribuído por toda amostra, e aparenta ter grande concentração nas inclusões da amostra. Isto se deve a sobreposição do pico de energia do molibdênio da série L com o do enxofre da série K. As inclusões de sulfeto de manganês e a fase formada ao seu redor serão analisadas posteriormente.

Os espectros EDS das fases presentes, apresentados na Figura 52, confirmam o observado no mapa composicional. O cromo se encontra em maior proporção nos carbonetos enquanto o ferro na matriz. O carbono se encontra principalmente nos carbonetos, mas é encontrado também na matriz. O molibdênio está distribuído pelas duas fases. O silício, por outro lado, é um elemento de liga presente somente na matriz. Outros elementos de liga, que também estão em menores quantidade, como Mo e Si, não foram observados.

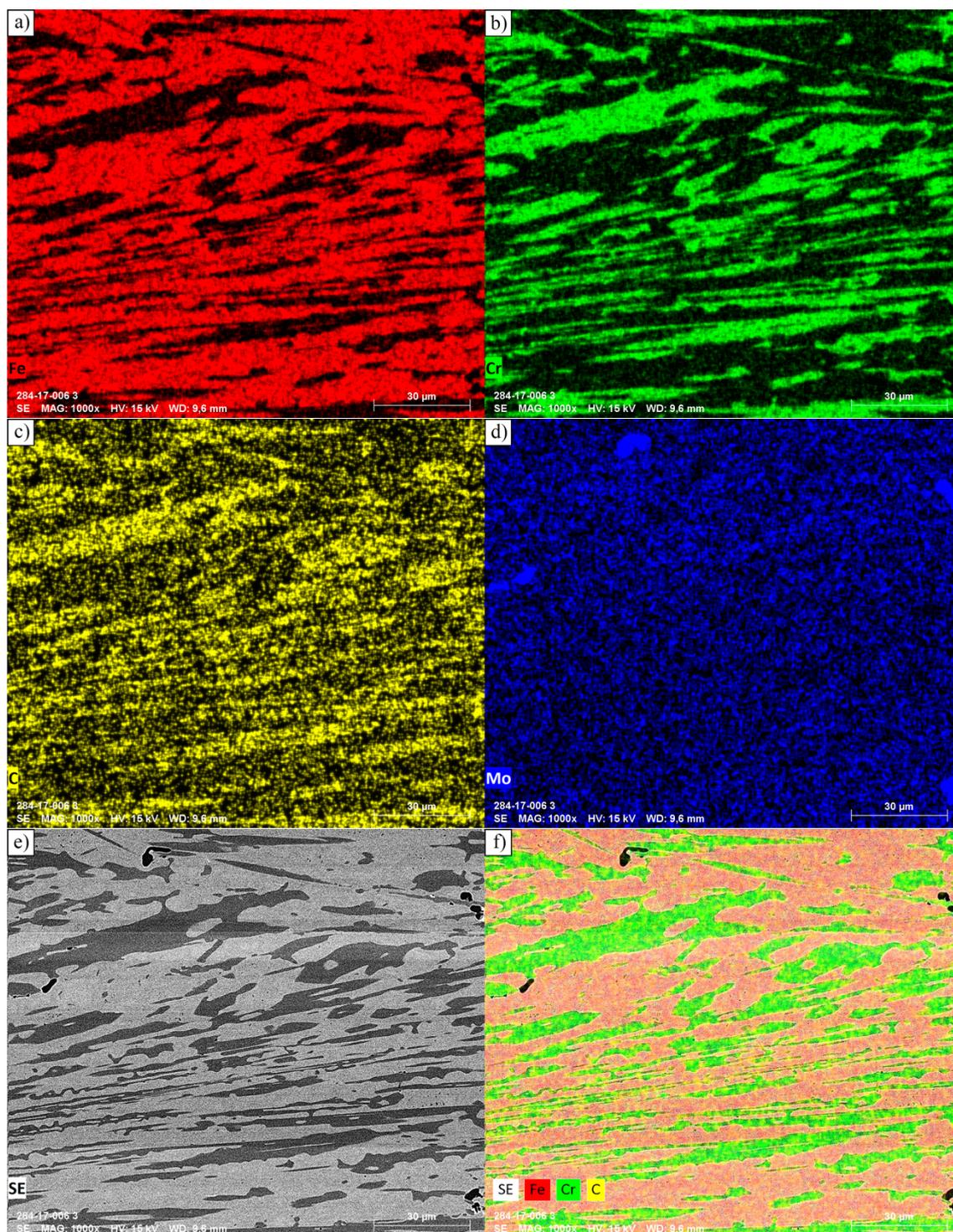


Figura 51 – Mapeamento composicional por raios X do FFCrMo tratado termicamente: a) Fe, b) Cr, c) C, d) Mo, e) imagem por eletrons retroespalhados e f) imagem combinada

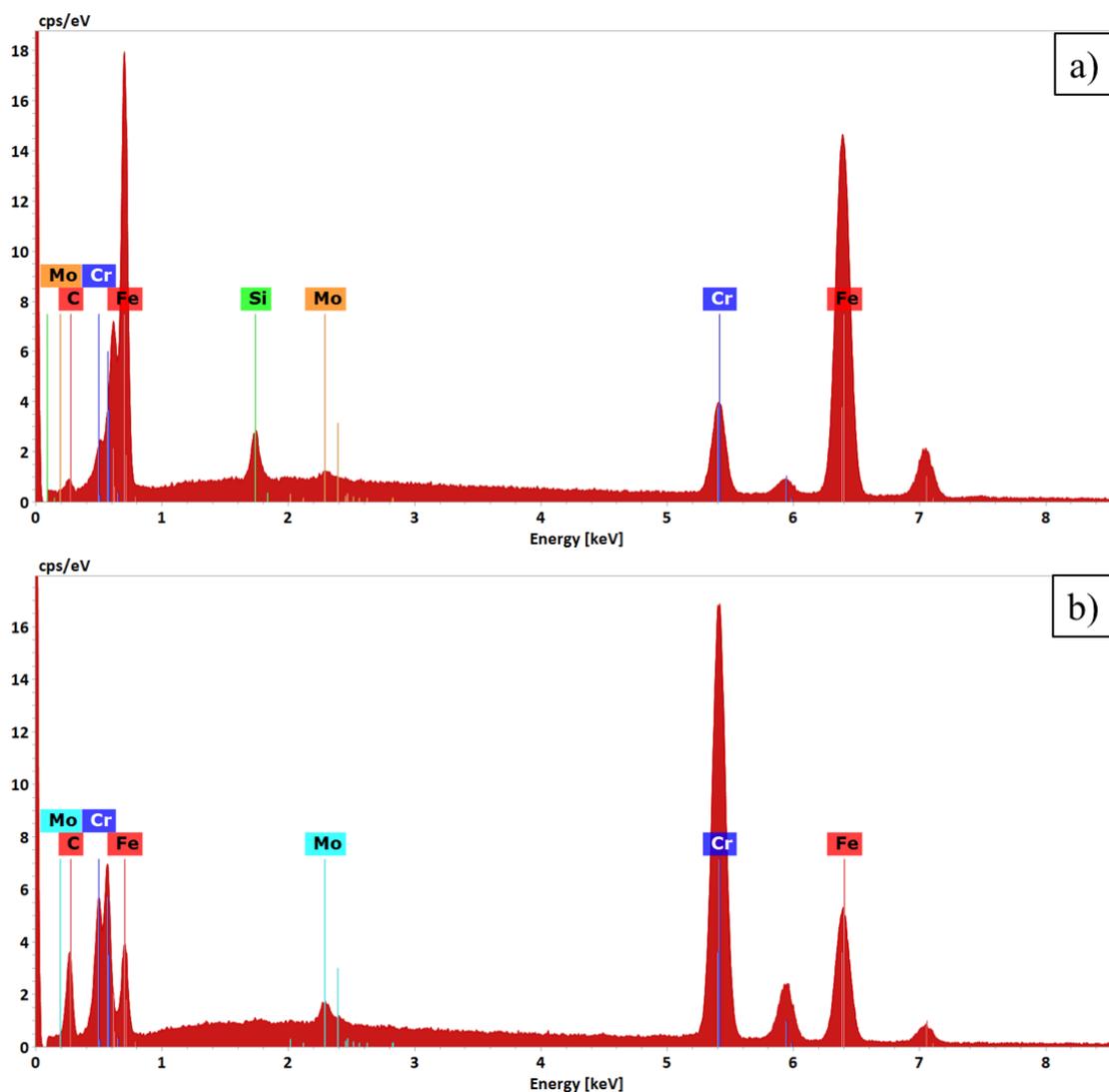


Figura 52 – Espectros EDS das fases do FFCrMo tratado termicamente: a) matriz e b) carbonetos

As imagens obtidas por elétrons retroespalhados do FFCrMo Nb bruto de fusão são apresentadas na Figura 53. Observa-se dois diferentes tipos de carbonetos de nióbio, um com morfologia compacta e outro não compacta. Estes se encontram distribuídos homogeneamente pela amostra. A microestrutura observada é hipoeutética, sendo observada regiões dendríticas de austenita proeutética. A fase rica em elementos de maior massa atômica também é encontrada no entorno das inclusões de sulfeto.

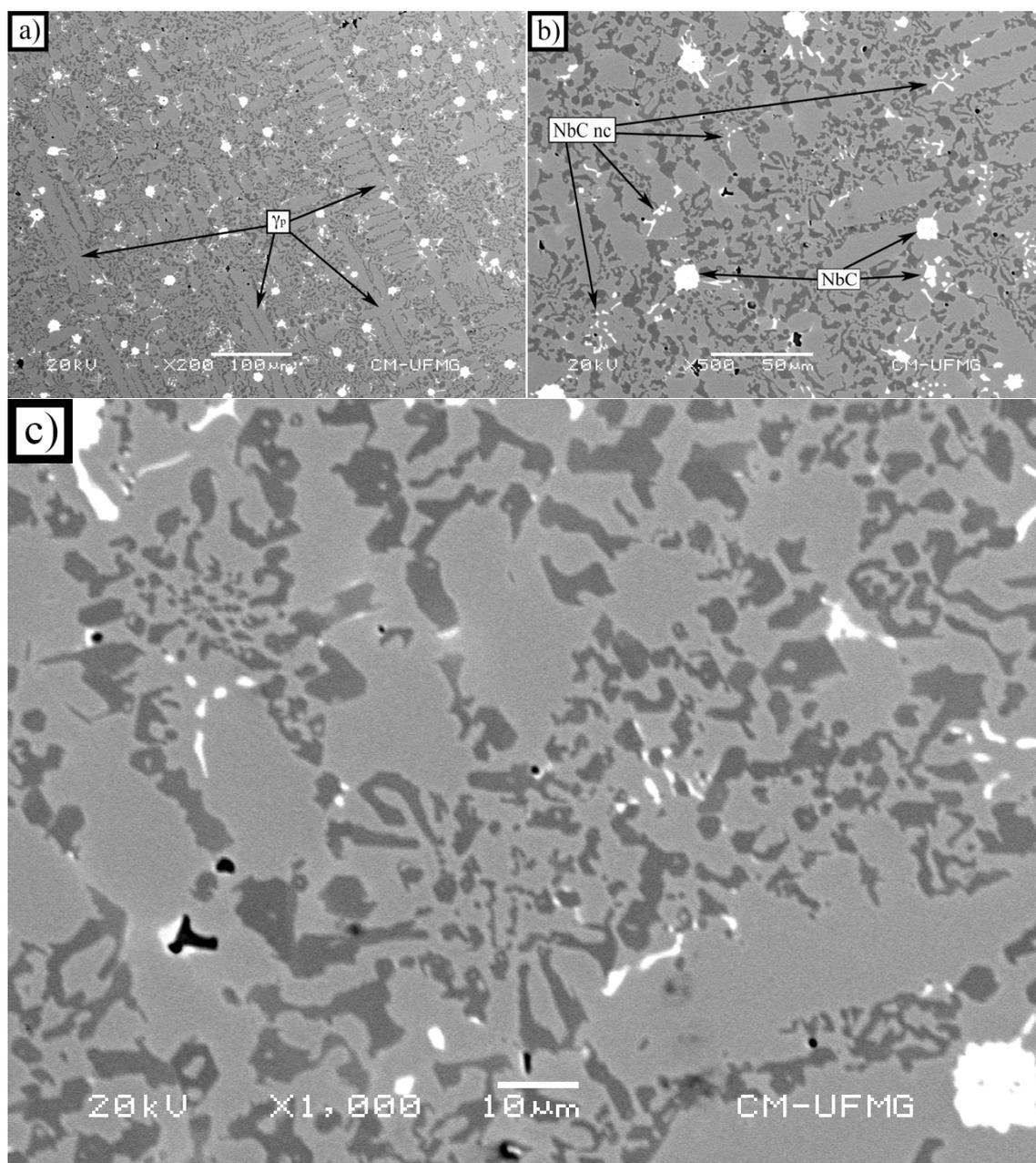


Figura 53 – Imagem MEV por eletrons retroespalhados da seção polida do FFCrMo Nb bruto de fusão em diferentes magnificações (γ_p – austenita próeutética, NbC – carbonetos de nióbio compactos e NbC nc – carbonetos de nióbio não compactos)

Segundo Chung *et al.* (2013), os carbonetos grosseiros de nióbio são formados no líquido acima da temperatura líquidus dos FFCr, enquanto os carbonetos finos, em uma estrutura tipo espinha de peixe (*fish-bone like*), são provavelmente formados seguindo a solidificação eutética.

Os espectros EDS das fases presentes na liga com nióbio no estado bruto de fusão são apresentados na Figura 54. Os carbonetos M_7C_3 possuem um maior teor de cromo que ferro. De maneira oposta, a matriz é formada por mais ferro do que cromo. Tanto a matriz quanto os M_7C_3 possuem traços de silício, manganês e molibdênio, elementos de liga adicionados em teores de até 1%. Os carbonetos de Nb compactos são formados principalmente por nióbio e carbono, apresentando traços de titânio, presentes por contaminações no forno ou das matérias primas, durante a fusão. Bedolla-Jacuinde *et al.* (2015) mostram que a adição de nióbio e titânio em um FFCr leva a formação de carbonetos primários MC, composto pelos dois elementos, sendo compatível a concentração de titânio nos NbC.

As micrografias por elétrons retroespalhados para o FFCrMo Nb após tratamento térmico podem ser observadas na Figura 55. Uma microestrutura hipoeutética é observada com a presença de carbonetos de nióbio, uma matriz dendrítica e regiões de eutético. Na Figura 55 (b) pode ser observado em toda matriz a presença de carbonetos secundários proveniente do tratamento de desestabilização da austenita. Assim como no FFCrMo Nb bruto de fusão, são observados carbonetos de nióbio na forma compacta e não compacta. Além disso é possível verificar outras fases presentes no interior de alguns carbonetos de nióbio, indicados pelas setas (Figura 55 (a) e (c)), estas serão avaliadas posteriormente junto com as inclusões. Na Figura 55 (b) é apresentada a mesma região Figura 55 (a) obtida com maior magnificação, enquanto na Figura 55 (c) uma outra região é apresentada.

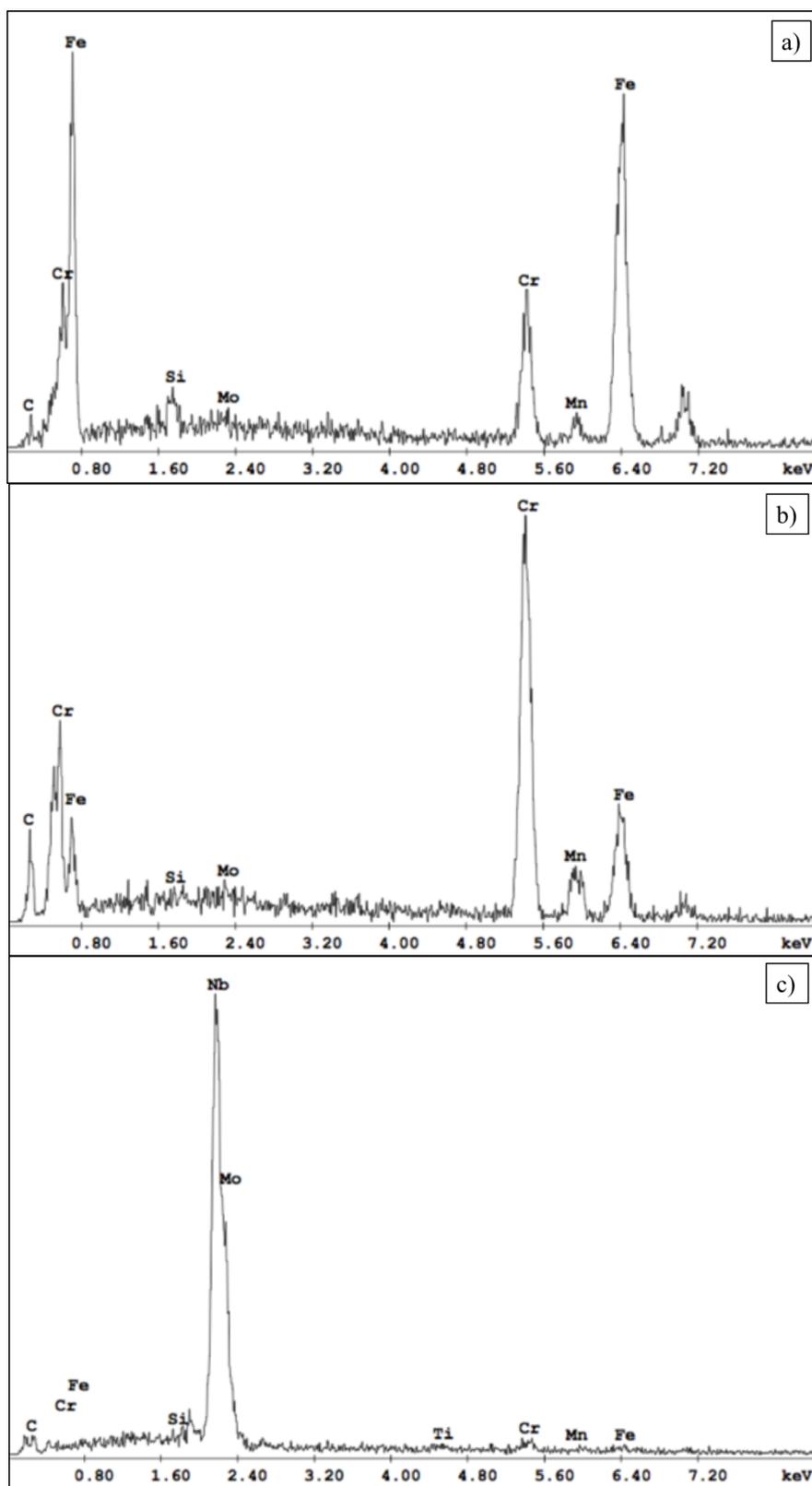


Figura 54 – Espectros EDS das fases do FFCrMo Nb bruto de fusão: a) matriz, b) carboneto eutético e c) carboneto de nióbio

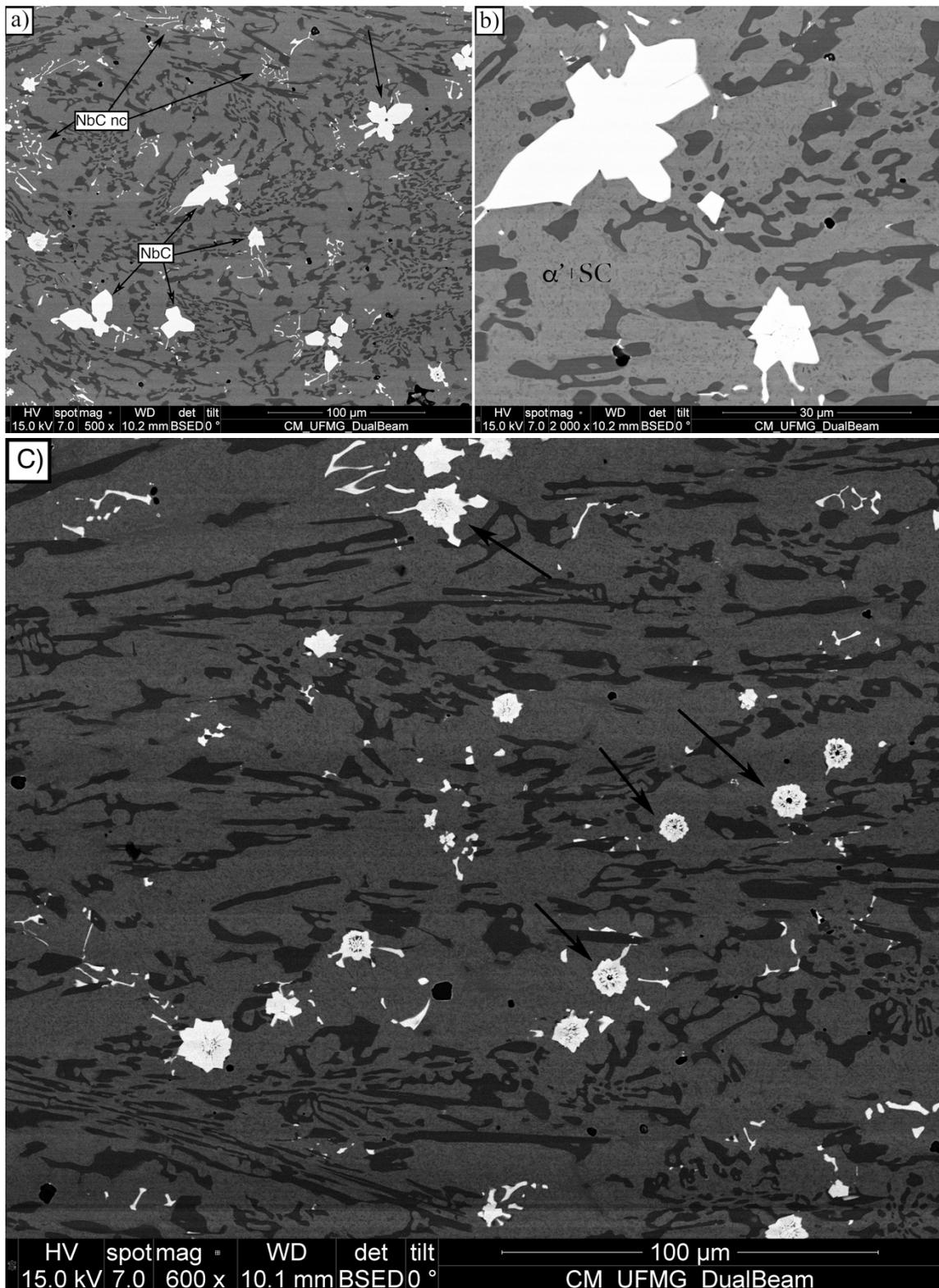


Figura 55 – Imagem MEV por elétrons retroespalhados da seção polida do FFCrMo Nb tratado termicamente em diferentes magnificações (α' + SC – martensita e carbonetos secundários, NbC – carbonetos de nióbio compactos e NbC nc – carbonetos de nióbio não compactos)

Na Figura 56 são apresentadas as imagens obtidas por elétrons secundários do FFCrMo Nb tratado termicamente após ataque com glicerirrégia. A matriz é predominantemente martensítica. Observa-se presença de carbonetos secundários espalhados homogeneamente por toda a matriz.

Os mapas de raios X característicos dos elementos do FFCrMo Nb tratado termicamente são apresentados na Figura 57 e Figura 58. Realizado nas mesmas condições do FFCrMo (Figura 51), pode-se observar a mesma distribuição de ferro e cromo, o primeiro mais concentrado na matriz e o segundo nos carbonetos M_7C_3 . Não é observado cromo ou ferro nos carbonetos de nióbio, compactos ou não. O nióbio se encontra exclusivamente nos NbC. O carbono é encontrado em maior concentração nos carbonetos (M_7C_3 e MC). Quando realizado utilizando a série L para o mapeamento, tem-se uma superposição de energia para os elementos nióbio e molibdênio, obtendo o falso resultado de que o molibdênio se encontra concentrado nos carbonetos de nióbio.

Procurando resolver essa sobreposição foi utilizada uma maior tensão de aceleração (30kV), conseguindo assim observar a série K desses elementos e distingui-los para o mapeamento. Como pode ser observado na Figura 58, o mapeamento perdeu em resolução para o nióbio e molibdênio, visto que a intensidade de sinal proveniente dessa série mais energética desses elementos é menor. O mapeamento nos permitiu observar que o molibdênio está distribuído por toda a amostra e não concentrado nos carbonetos de nióbio.

Os espectros EDS das fases presentes são apresentados na Figura 59. O comportamento de distribuição do ferro e cromo é o mesmo das demais amostras. A matriz possui traços de níquel, silício e molibdênio, enquanto os carbonetos M_7C_3 apresentam somente molibdênio. Os carbonetos de nióbio além da presença de nióbio e carbono possuem traços de titânio. Os traços de cromo e ferro nos NbC pode ser decorrente de uma resposta mais profunda.

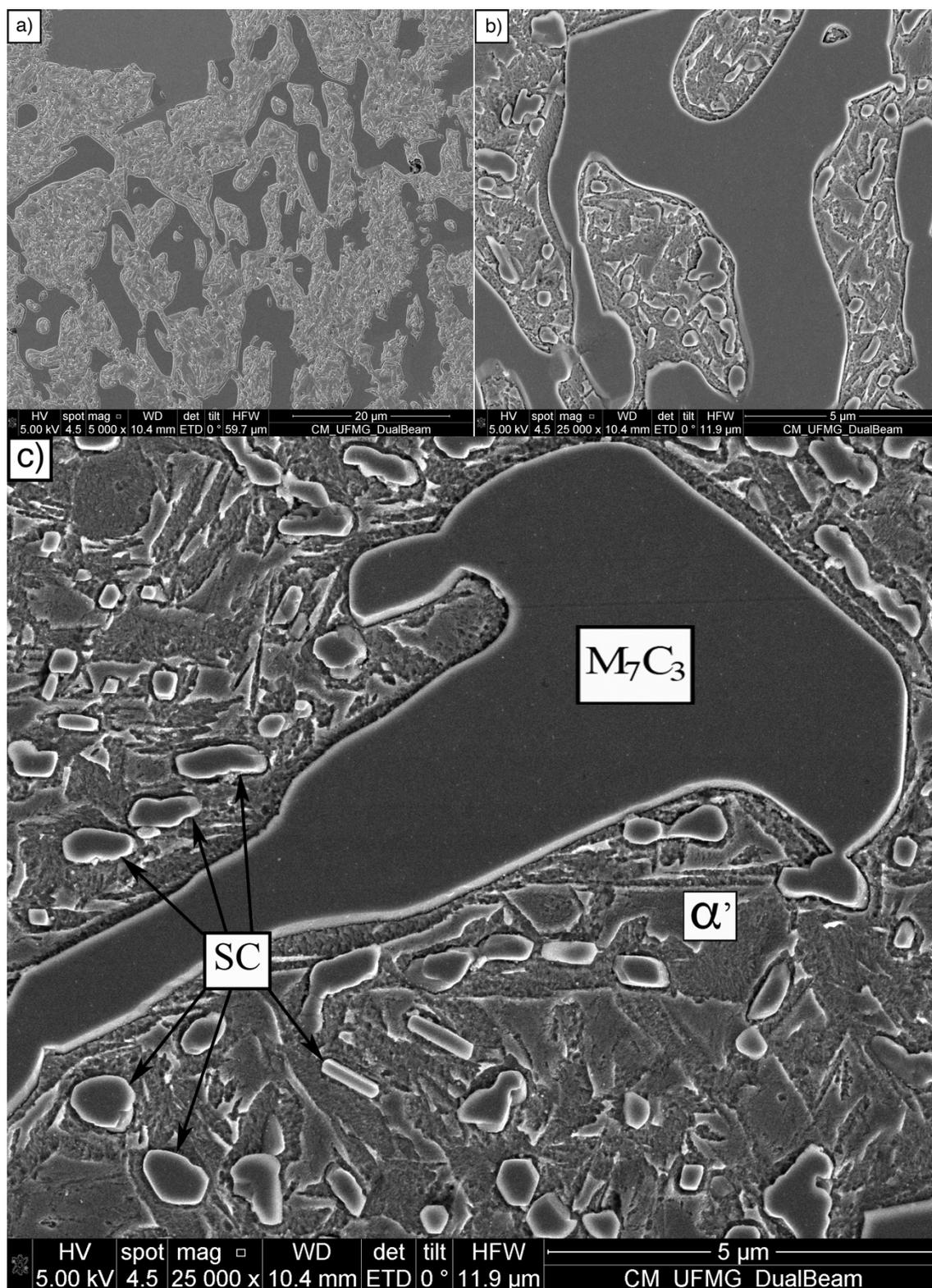


Figura 56 – Imagem MEV por elétrons secundários do FFCrMo Nb tratado termicamente atacado com glicerirrégia em diferentes magnificações (SC – carbonetos secundários)

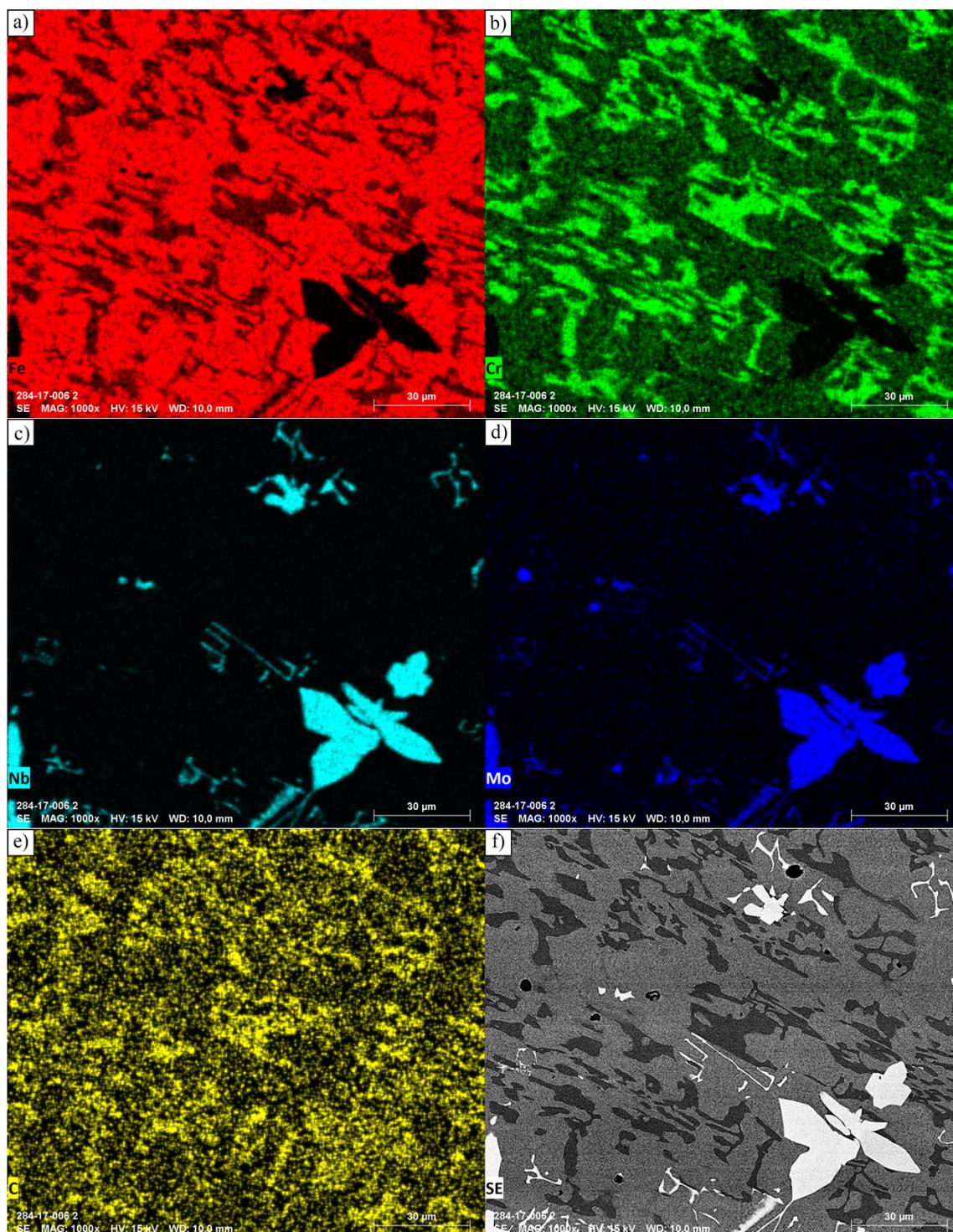


Figura 57 – Mapeamento composicional por raios X do FFCrMo Nb tratado termicamente: a) Fe, b) Cr, c) Nb, d) Mo, e) C e f) imagem por eletrons retroespalhados

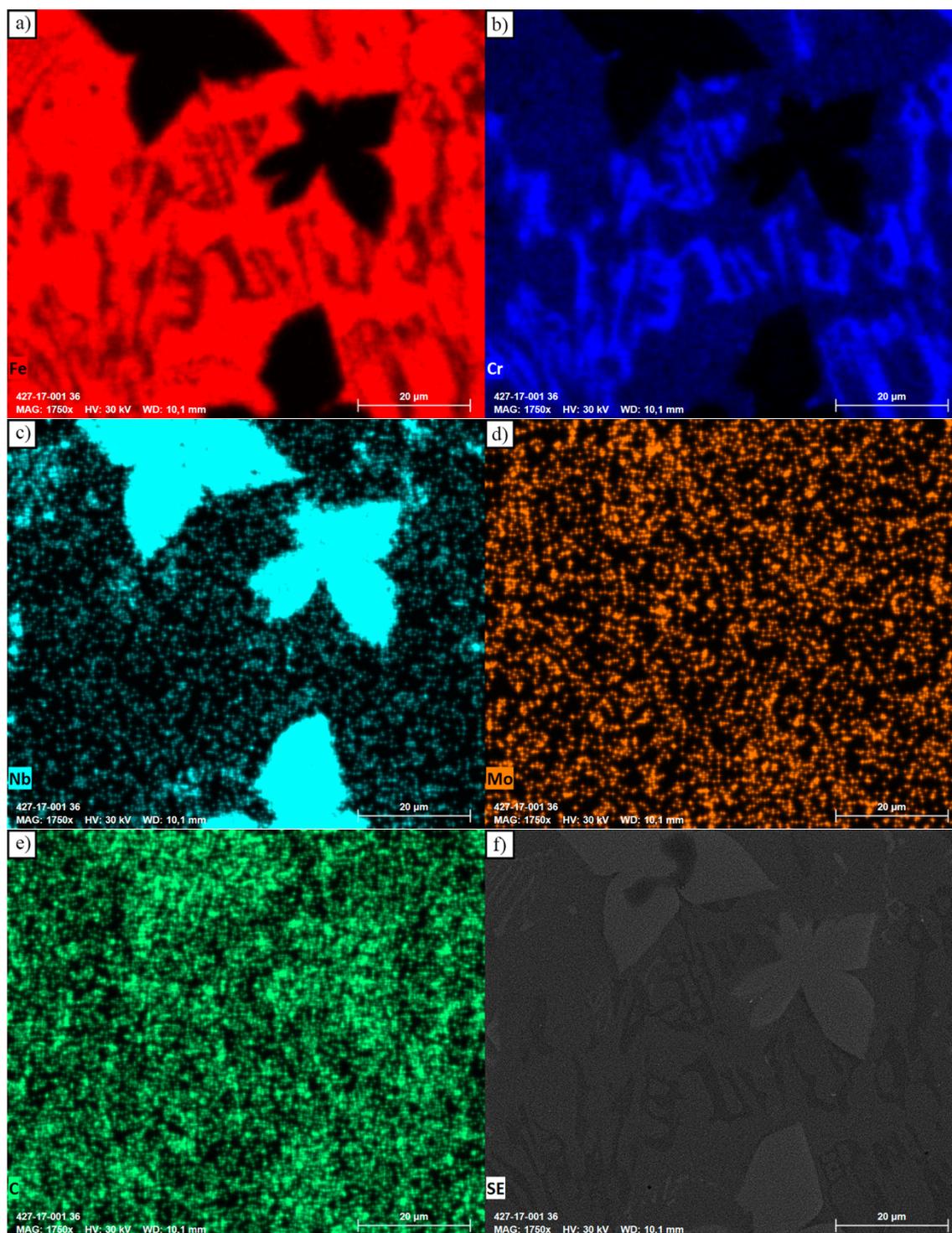


Figura 58 – Mapeamento composicional por raios X com tensão de aceleração de 30kV do FFCrMo Nb tratado termicamente: a) Fe, b) Cr, c) Nb, d) Mo, e) C e f) imagem por eletrons secundários

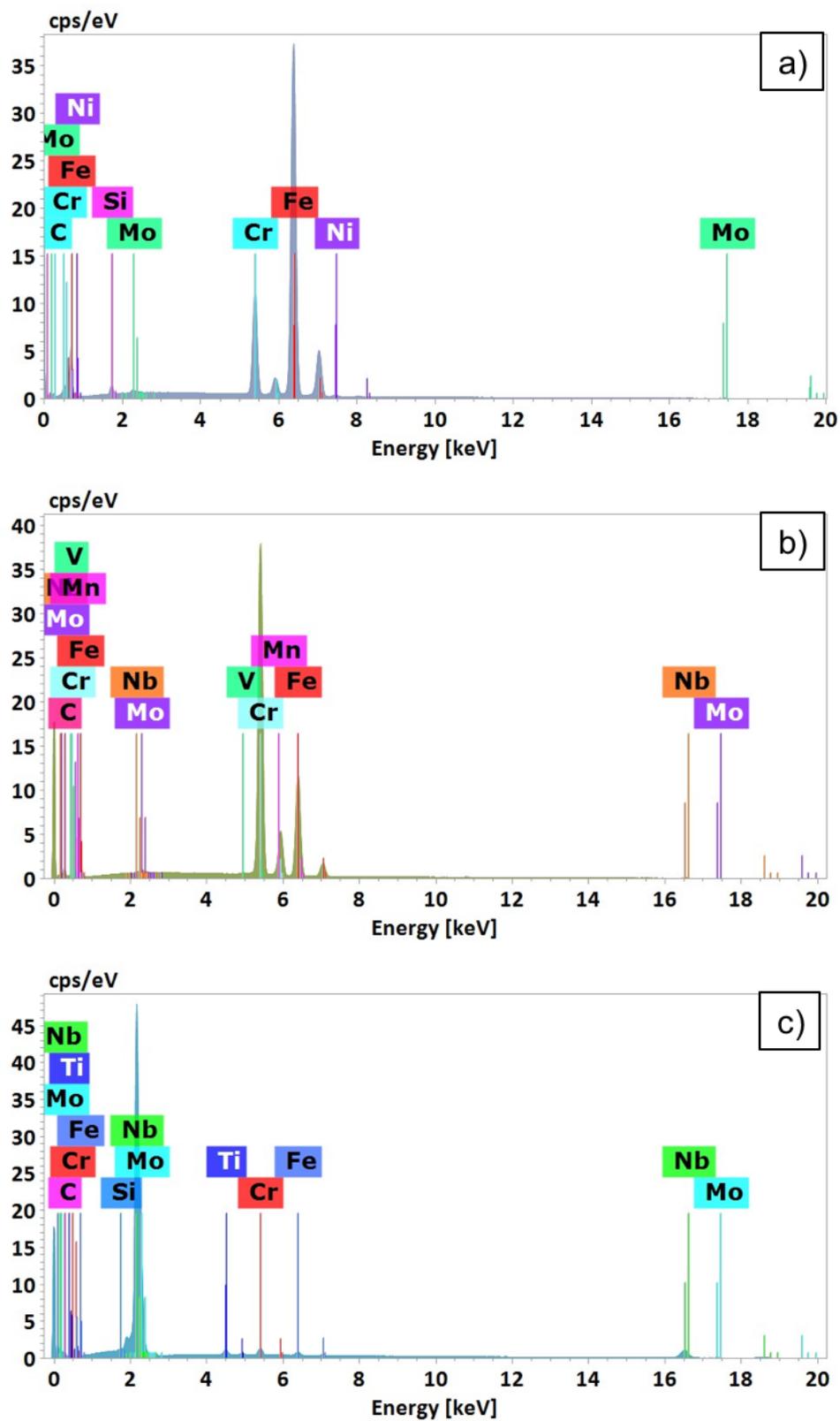


Figura 59 – Espectros EDS das fases do FFCrMo Nb tratado termicamente: a) matriz, b) carbonetos M_7C_3 e c) carbonetos de nióbio

O resumo da análise semiquantitativa dos espectros EDS são apresentados na Tabela 5. Há evidências de que a adição de nióbio leva a um maior teor de cromo na matriz. A precipitação dos carbonetos de nióbio diminui a disponibilidade de carbono para a formação de carbonetos eutéticos de ferro e cromo, dessa forma a matriz obtida será mais rica em cromo. Este comportamento também foi observado por Filipovic *et al.* (2013a). Ademais, é sugerido, a partir dos dados, que os carbonetos presentes são do tipo $(\text{Fe,Cr})_7\text{C}_3$ e NbC verificado pela proporção atômica. Entretanto, o método aplicado possui um erro significativo para elementos leves (e.g. carbono), sendo necessário uma investigação aprofundada utilizando técnica mais precisa.

Tabela 5 – Resultado da análise semiquantitativa dos elementos químicos por EDS dos FFCrMo e FFCrMo Nb, antes e após tratamento térmico.

Constituinte	Relação										
	Fe	Cr	C	At% Nb	Mo	Mn	Si	Fe/Cr	(Fe,Cr)/C	Cr/C	Nb/C
FFCrMo (bf)											
Carbonetos	26,50 ± 2,48	46,63 ± 1,44	23,60 ± 1,8	-	0,97 ± 0,33	1,02 ± 0,20	1,29 ± 0,21	0,57 ± 0,07	3,11 ± 0,28	1,98 ± 0,09	-
Carboneto	24,74	47,64	24,87	-	0,73	0,88	1,14	0,52	2,91	1,92	-
Carboneto Refinado	28,25	45,61	22,33	-	1,20	1,16	1,44	0,62	3,31	2,04	-
Matriz	73,27 ± 0,44	13,99 ± 1,61	8,10 ± 2,59	-	0,22 ± 0,30	1,31 ± 0,09	3,12 ± 0,13	5,27 ± 0,58	11,39 ± 3,89	1,85 ± 0,79	-
Matriz	73,58	15,13	6,27	-	0,43	1,37	3,21	4,86	14,15	2,41	-
Matriz Refinado	72,96	12,85	9,93	-	0,00	1,24	3,03	5,68	8,64	1,29	-
FFCrMo (tt)											
Carbonetos	24,95 ± 1,54	45,47 ± 3,52	26,87 ± 3,34	-	0,95 ± 0,56	1,35 ± 0,79	0,83 ± 0,45	0,55 ± 0,07	2,66 ± 0,44	1,73 ± 0,34	-
Carboneto	24,43	42,64	28,46	-	1,89	1,46	1,13	0,57	2,36	1,50	-
Carboneto Alongado	26,05	46,73	22,87	-	0,92	2,41	1,02	0,56	3,18	2,04	-
Carboneto Refinado	23,00	50,62	23,67	-	0,76	0,96	1,00	0,45	3,11	2,14	-
Carboneto 1*	26,90	41,81	29,98	-	0,43	0,58	0,15	0,64	2,29	1,39	-
Carboneto 2*	24,35	45,54	29,36	-	0,74	-	-	0,53	2,38	1,55	-
Matriz	73,66 ± 4,09	10,97 ± 1,58	14,10 ± 7,14	-	0,58 ± 0,42	1,26 ± 0,30	2,94 ± 0,35	6,80 ± 0,78	7,82 ± 4,73	1,03 ± 0,69	-
Matriz	69,85	10,33	14,77	-	1,27	0,94	2,84	6,76	5,43	0,70	-
Matriz Alongado	75,38	11,93	22,87	-	0,42	1,54	3,44	6,32	3,82	0,52	-
Matriz Refinado	75,60	13,02	6,33	-	0,66	1,31	3,07	5,81	14,00	2,06	-
Matriz 1*	68,95	8,87	18,97	-	0,19	-	2,50	7,77	4,10	0,47	-
Matriz 2*	78,50	10,71	7,58	-	0,38	-	2,83	7,33	11,77	1,41	-
FFCrMo Nb (bf)											
Carboneto	22,73	52,33	22,91	-	0,76	0,49	0,78	0,43	3,28	2,28	-
Matriz	70,62	17,73	6,52	-	0,81	1,60	2,71	3,98	13,55	2,72	-
NbC	3,78	4,75	31,33	53,29	2,59	1,44	0,94	0,80	0,27	0,15	1,70
FFCrMo Nb (tt)											
Carbonetos	24,25 ± 1,92	47,13 ± 1,09	25,75 ± 3,99	0,64 ± 0,17	0,72 ± 0,28	1,21 ± 0,63	1,44 ± 0,17	0,51 ± 0,04	2,83 ± 0,51	1,86 ± 0,30	0,03 ± 0,01
Carboneto	26,80	46,72	21,90	0,73	1,00	1,30	1,56	0,57	3,36	2,13	0,03
Carboneto 1	24,63	47,76	22,84	0,75	0,92	1,78	1,32	0,52	3,17	2,09	0,03
Carboneto 2*	22,55	45,79	30,05	0,45	0,44	0,54	-	0,49	2,27	1,52	0,01
Carboneto 3*	23,03	48,24	28,21	-	0,52	-	-	0,48	2,53	1,71	-
Matriz	69,47 ± 1,74	15,47 ± 2,61	10,04 ± 5,76	0,53 ± 0,08	0,78 ± 0,39	1,52 ± 0,42	2,74 ± 0,58	4,58 ± 0,75	10,27 ± 4,75	1,94 ± 1,05	0,08 ± 0,02
Matriz	71,31	16,12	7,01	0,47	0,86	1,22	3,02	4,42	12,47	2,30	0,07
Matriz 2	69,25	17,69	6,43	0,58	1,12	1,82	3,12	3,91	13,52	2,75	0,09
Matriz 3*	67,85	12,59	16,68	-	0,36	-	2,07	5,39	4,82	0,75	-
NbC	2,70 ± 2,30	3,04 ± 1,83	40,39 ± 8,44	50,23 ± 2,71	2,18 ± 1,23	1,50 ± 0,95	0,67 ± 0,40	0,76 ± 0,29	0,16 ± 0,14	0,09 ± 0,06	1,30 ± 0,34
NbC	4,12	4,34	34,44	52,17	2,99	0,82	1,13	0,95	0,25	0,13	1,51
NbC 2	5,19	4,87	31,85	52,65	2,79	2,17	0,48	1,07	0,32	0,15	1,65
NbC 3*	0,82	1,64	48,06	46,84	0,76	-	0,40	0,50	0,05	0,03	0,97
NbC 4*	0,66	1,29	47,22	49,25	-	-	-	0,51	0,04	0,03	1,04

* Análises realizadas no MEV FIB – Quanta FEG 3D FEI

8.1.4. Análise das inclusões

Uma análise mais detalhada das inclusões observadas foi realizada por meio de MEV e EDS. A imagem por elétrons retroespalhados e os espectros EDS da inclusão e da fase branca ao redor dessa são apresentados na Figura 60 na Figura 61 (a) e (b), respectivamente.

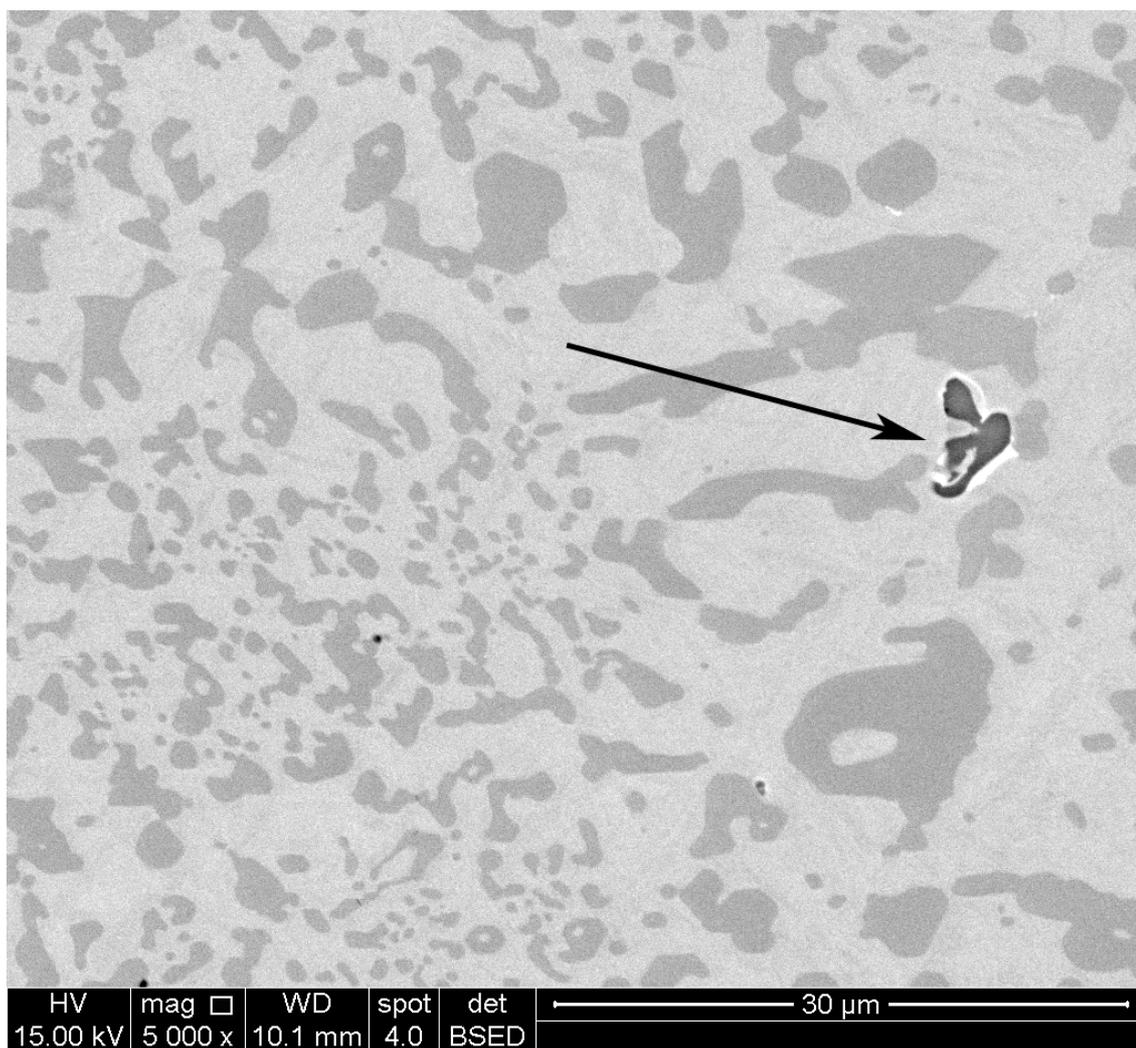


Figura 60 – Caracterização de inclusão observada no FFCrMo tratado termicamente: imagem por elétrons retro espalhados

Como pode ser observado na Figura 61 (a) a inclusão, indicada pela seta na na Figura 60, é formada por enxofre e manganês, sendo essa um sulfeto de manganês. A fase no entorno da inclusão em tom mais claro que a matriz apresenta presença de nióbio,

molibdênio, carbono, ferro e cromo. A presença de ferro e cromo pode estar ligada ao volume de interação dos raios X, sendo estes da matriz e carbonetos próximos, considerando a pequena dimensão da fase. Traços de titânio também são observados. Assim como observado na Figura 51, as inclusões de sulfeto de manganês estão normalmente associadas a uma fase rica em nióbio e molibdênio, indicando que o nióbio proveniente de contaminações das matérias primas ou do forno durante a fusão do FFCrMo estará concentrado junto às inclusões na forma de carbonetos.

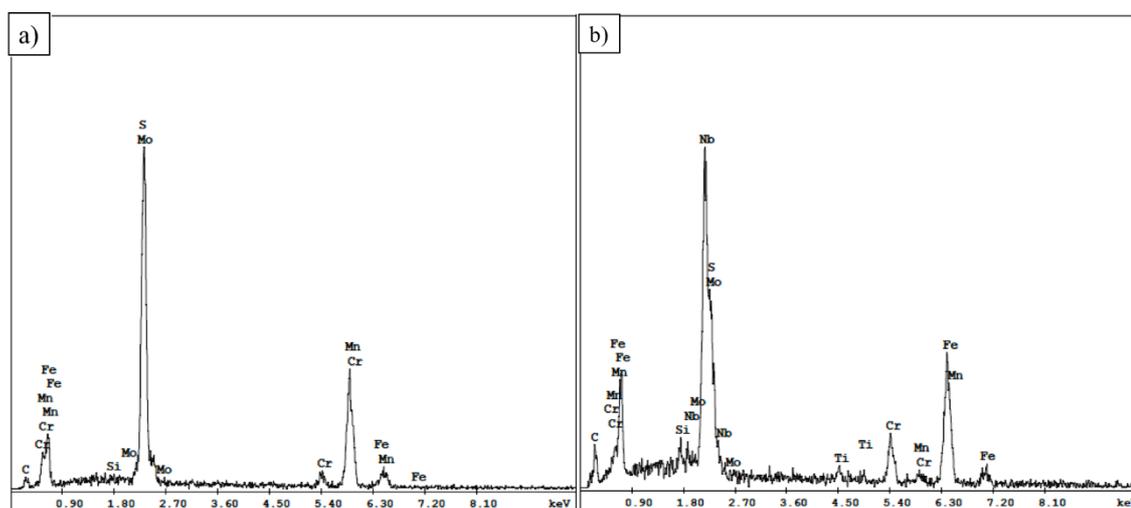


Figura 61 – Caracterização de inclusão observada no FFCrMo tratado termicamente: a) espectro EDS da inclusão; b) espectro EDS da fase branca ao redor da inclusão

Na Figura 62 são encontradas a imagem por retroespalhados de uma inclusão encontrada no FFCrMo Nb, assinalada na Figura 62 (a), e o espectro EDS do centro dessa inclusão. É observada a presença silício, oxigênio, cromo, ferro, carbono, alumínio e manganês, sendo essa inclusão diferente da analisada na Figura 61. Inclusões de sulfeto de manganês também foram observadas.

A partícula ao centro dos carbonetos de nióbio também foi analisada. Na Figura 63 são encontradas a imagem de microscopia eletrônica de varredura e o espectro EDS das duas regiões diferentes no interior do NbC. A região mais escura no centro do carboneto é formada principalmente por nióbio, silício, oxigênio e carbono. O nióbio provavelmente é uma resposta do entorno. Traços de alumínio, cromo, titânio, manganês e ferro. O espectro EDS Figura 63 (b) indica que a inclusão ao centro é um

óxido de silício e alumínio, podendo esse ser proveniente do refratário de revestimento do forno. A precipitação do NbC observado provavelmente se deu de maneira heterogênea em uma inclusão semelhante a analisada na Figura 62.

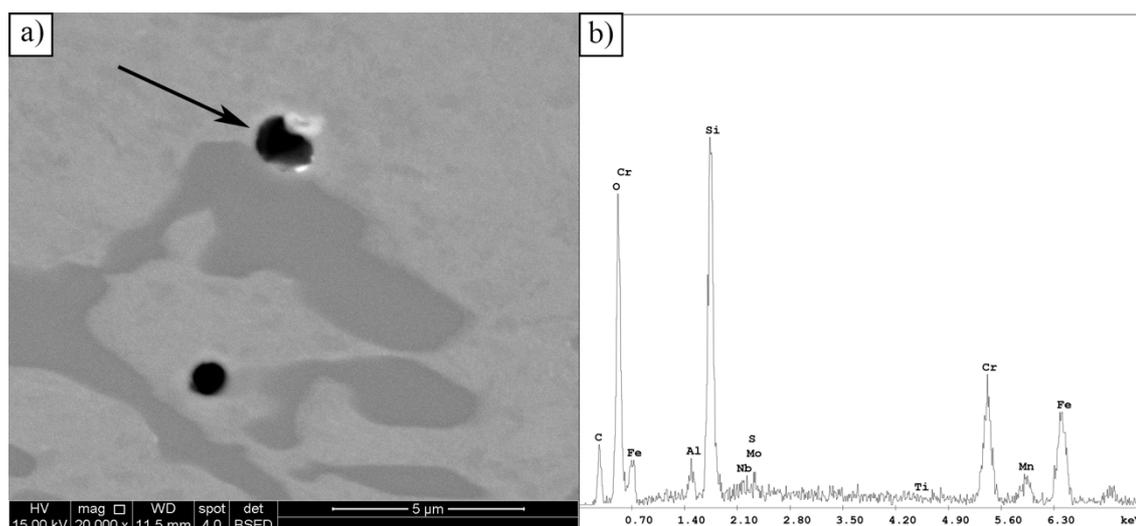


Figura 62 – Caracterização de inclusão observada no FFCrMo Nb tratado termicamente: a) imagem por elétrons retro espalhados; b) espectro EDS da inclusão

A fase cinza menos centralizada nos carbonetos de nióbio, Figura 62 (c), apresenta cromo e ferro, além do nióbio e carbono. Essa interfase rica em cromo observada não foi apresentada ou investigada na literatura consultada, podendo ser objeto de um trabalho posterior mais aprofundado.

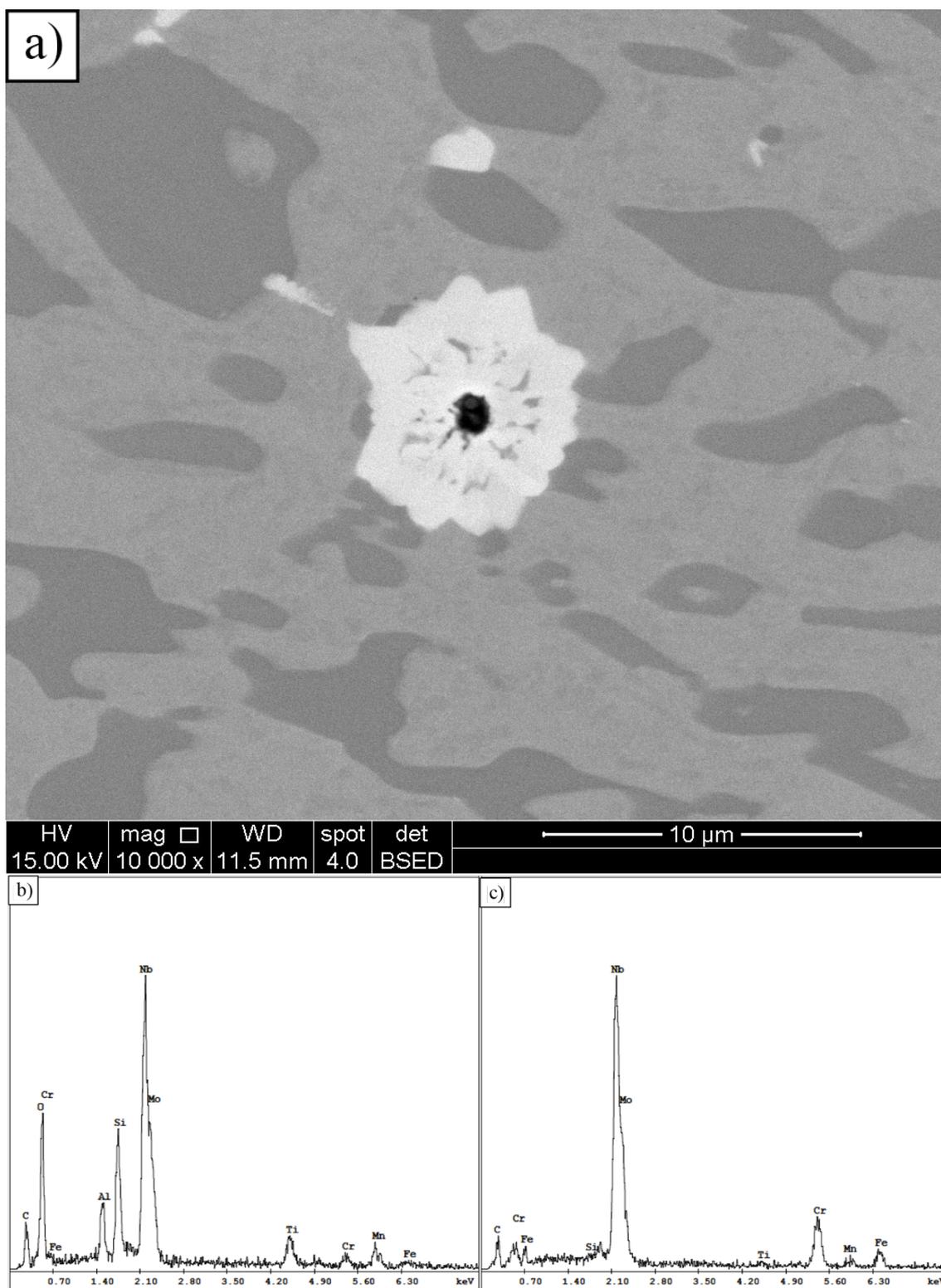


Figura 63 – Caracterização fases no interior do carboneto de nióbio observada no FFCrMo Nb tratado termicamente: a) imagem por elétrons retro espalhados; b) espectro EDS região escura no centro; c) espectro EDS da região cinza

8.1.5. Metalografia quantitativa

A fração volumétrica de carbonetos tem grande influência no comportamento frente ao desgaste (ZUM GAHR; ELDIS, 1980; FULCHER; KOSEL; FIORE, 1983) e será estudado nessa secção. As frações volumétricas (%V) dos carbonetos M_7C_3 e de NbC (compacto e total), determinadas pelo software ImageJ, são apresentadas na Tabela 6. O FFCrMo bruto de fusão apresenta uma fração volumétrica de carbonetos M_7C_3 de 28,5%V, muito próxima do FFCrMo tratado termicamente que é de 32,7%V. A fração volumétrica do FFCrMo é próxima da fração de carbonetos do eutético, aproximadamente 30%V segundo Fulcher, Kosel e Fiore (1983). Isso está de acordo com a microestrutura observada para a liga estudada (Figura 37 e Figura 38). A fração volumétrica de M_7C_3 para o FFCrMo Nb bruto de fusão foi de 24,2%V e após o tratamento térmico de 22,1%V. Essa fração volumétrica observada condiz com a microestrutura hipoeutética observada para a liga com adição de nióbio (Figura 39 e Figura 40).

Como observado pela microscopia eletrônica de varredura os carbonetos de nióbio são encontrados na forma compacta e não compacta (Figura 53 e Figura 55). Os carbonetos compactos representam aproximadamente 60% dos carbonetos de nióbio observados. Uma fração volumétrica total de 3,7%V de NbC foi observada para o FFCrMo Nb bruto de fusão. Esse valor foi de 4,0%V após o tratamento térmico.

Tabela 6 – Fração volumétrica dos carbonetos M_7C_3 e NbC e seus respectivos desvios padrão

	%V M_7C_3	%V NbC _{total}	%V NbC _{compacto}	Fração compacto
FFCrMo (bf)	28,5 ± 2,4	-	-	-
FFCrMo (tt)	32,7 ± 0,5	-	-	-
FFCrMo Nb (bf)	24,2 ± 2,4	3,7 ± 0,9	2,2 ± 0,9	0,58
FFCrMo Nb (tt)	22,1 ± 1,4	4,0 ± 0,9	2,5 ± 0,7	0,63

Na Figura 64 pode-se observar o intervalo de confiança da fração volumétrica de M_7C_3 . Estatisticamente, a fração volumétrica do FFCrMo antes e depois do tratamento térmico pode ser considerada diferente (valor P = 0,001 para o teste T da diferença, rejeita-se a hipótese nula de que as médias são iguais), observando um aumento de 14,7% (4,2%V)

na fração volumétrica de carbonetos M_7C_3 após o tratamento térmico. No FFCrMo bruto de fusão as regiões que continham muito do constituinte eutético mais grosseiro apresentaram uma fração volumétrica menor de carbonetos M_7C_3 , o que pode ter levado à média observada. No entanto, esse aumento da fração volumétrica de M_7C_3 não era esperado após tratamento térmico, mostrando a necessidade de um maior número de análises a fim de investigar a diferença observada.

No caso FFCrMo Nb pode-se dizer que a liga não apresenta diferença significativa para fração de carbonetos eutéticos no seu estado bruto de fusão e tratado termicamente (valor $P = 0,136$ para o teste T da diferença). Também é possível afirmar que o FFCrMo Nb possui uma fração volumétrica de carbonetos eutéticos menor que o FFCrMo (valor $P = 0,000$). A adição de nióbio promove a formação de carbonetos de nióbio que reduz a quantidade de carbono disponível no líquido para a formação de carbonetos eutéticos, levando a diminuição da fração volumétrica de M_7C_3 .

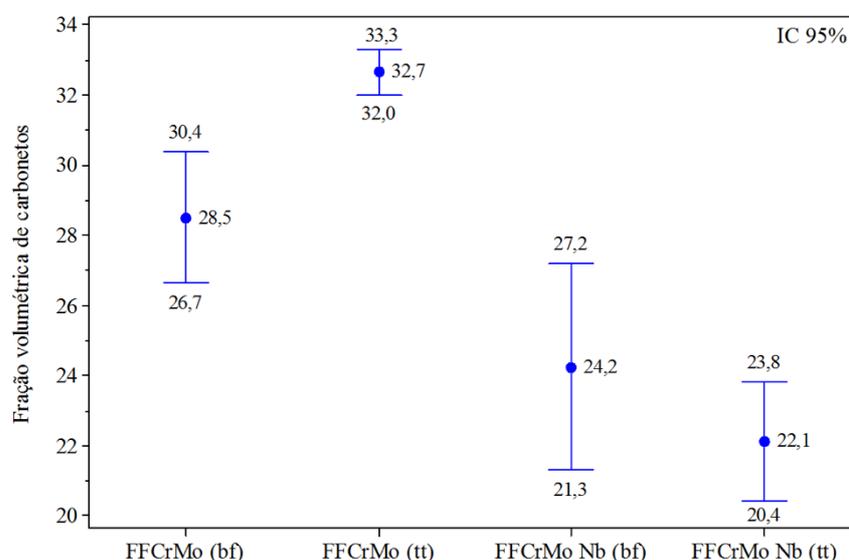


Figura 64 – Intervalo de confiança 95% da fração volumétrica de carbonetos M_7C_3

O intervalo de confiança 95% para a fração volumétrica de carbonetos de nióbio é apresentado na Figura 65. A fração volumétrica total de carbonetos de nióbio é considerada estatisticamente igual antes e depois do tratamento térmico (valor $P = 0,642$

para o teste T da diferença), assim como a fração volumétrica de carbonetos de nióbio compactos (valor $P = 0,494$).

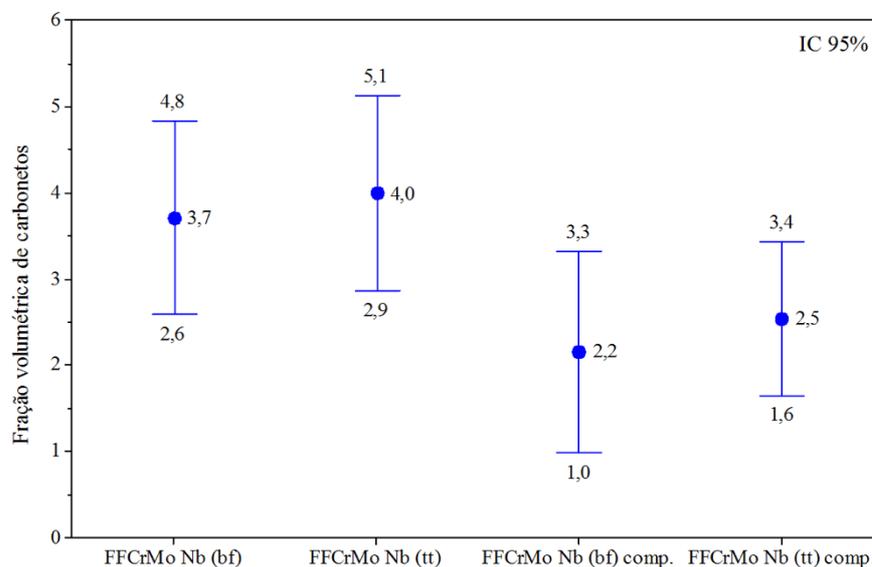


Figura 65 – Intervalo de confiança 95% da fração volumétrica de carbonetos de nióbio

O tamanho dos carbonetos compactos de nióbio também foi analisado utilizando o ImageJ (SCHINDELIN *et al.*, 2015). O tamanho médio dos carbonetos e o intervalo de confiança 95% para o FFCrMo Nb bruto de fusão e tratado termicamente são apresentados na Figura 66. Estes são de, respectivamente, $97,0\mu\text{m}^2$ e $91,4\mu\text{m}^2$. O teste T da diferença nos aponta que as duas amostras possuem médias iguais (valor $P = 0,699$), não havendo diferença entre o tamanho médio dos carbonetos NbC compactos antes e após tratamento térmico. Se considerados os carbonetos de nióbio não compactos para o cálculo do tamanho médio, o valor apresentado é inferior ao da Figura 66, sendo de $8,56\mu\text{m}^2$ para o FFCrMo Nb bruto de fusão e $7,05\mu\text{m}^2$ para o tratado termicamente.

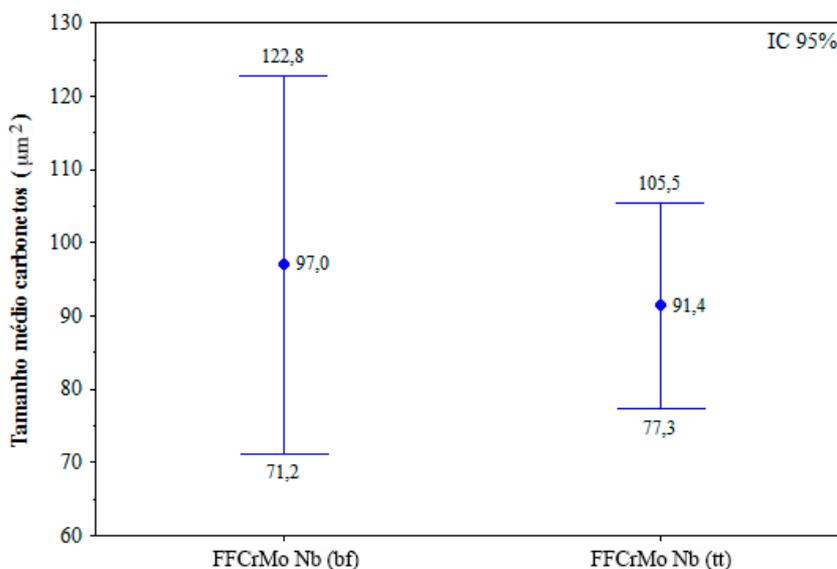


Figura 66 – Tamanho médio dos carbonetos de nióbio compactos e seu intervalo de confiança 95%

Na Figura 67 é apresentado o gráfico do tipo *dotplot* mostrando a distribuição de tamanho dos carbonetos M_7C_3 para a liga FFCrMo e carbonetos M_7C_3 e NbC para a FFCrMo Nb tratadas termicamente. Pode-se observar que os carbonetos eutéticos e de nióbio seguem uma distribuição logarítmica com elevada concentração de carbonetos pequenos, tamanho inferior a $2\mu m^2$. Os carbonetos eutéticos do FFCrMo apresentam uma maior concentração nesses valores, enquanto os M_7C_3 eutéticos e NbC do FFCrMo Nb possuem maior dispersão de tamanho. Essa distribuição vai de acordo com o observado por microscopia. O FFCrMo apresenta muitos carbonetos de menor dimensão nas regiões de constituinte eutético refinado e alguns poucos de maior tamanho nas regiões mais grosseiras, apresentando um tamanho médio de $4,61\mu m^2$. Após a adição de nióbio, observa-se uma diminuição na concentração de M_7C_3 de menores dimensões. São detectados carbonetos M_7C_3 de maiores dimensões, levando a um aumento do tamanho médio para $19,88\mu m^2$. A distribuição apresentada na Figura 67 engloba o tamanho dos carbonetos de nióbio na forma compacta e não compacta. Durante a análise observou-se que os carbonetos de nióbio não compactos estão concentrados em tamanhos inferiores a $20\mu m^2$, enquanto os compactos têm dimensão equivalente aos M_7C_3 de maior tamanho das duas ligas, na faixa de 20 a $300\mu m^2$.

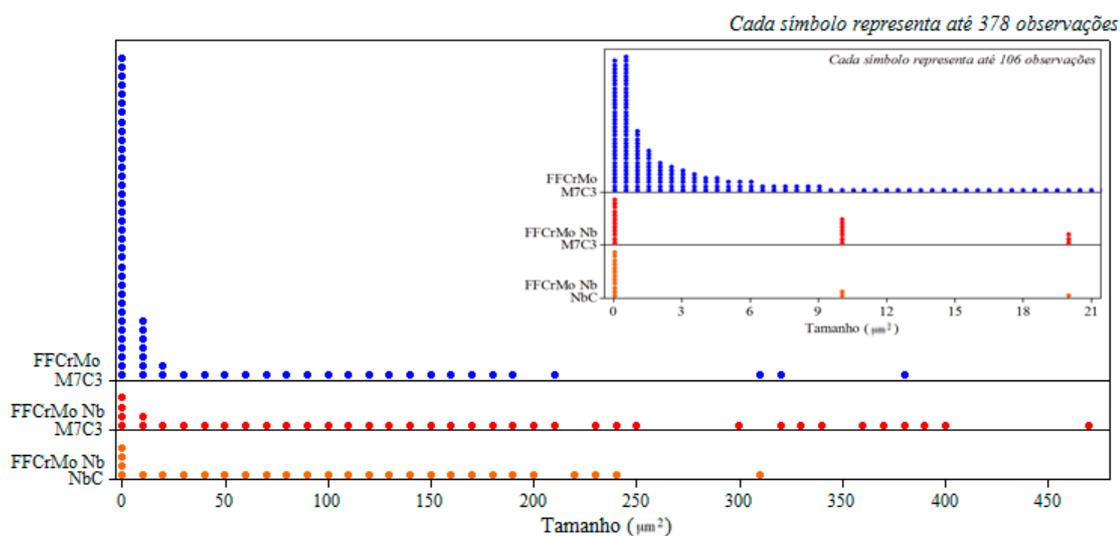


Figura 67 – Dotplot do tamanho em μm^2 dos carbonetos com *insert* até $21\mu\text{m}^2$: azul – M_7C_3 FFCrMo (tt), vermelho – M_7C_3 FFCrMo Nb (tt) e laranja – NbC FFCrMo Nb (tt)

8.1.6. Caracterização Mecânica

Os resultados obtidos por dureza Vickers (HV_{50}) são apresentados na Figura 68, assim como o intervalo de confiança 95%. O FFCrMo apresentou dureza de $655,3\text{HV}_{50}$, para o estado bruto de fusão, e de $843,7\text{HV}_{50}$, após o tratamento térmico. O tratamento térmico levou a um aumento de 29% da dureza do material, podendo estas serem consideradas diferentes (valor $P = 0,000$ para o teste T da diferença). Para o FFCrMo Nb pode se considerar que o tratamento também levou a um aumento de dureza, sendo este de 18%. Antes do tratamento a dureza da liga era de $675,3\text{HV}_{50}$, passando para $796,3\text{HV}_{50}$. O teste T da diferença leva a rejeitar a hipótese nula ($H_0: \mu_1 = \mu_2$) para um nível de significância de 5% (valor $P = 0,000$). O aumento de dureza observado para as duas ligas está associado a transformação da austenita em martensita, de maior dureza, promovida pelo tratamento térmico.

Antes do tratamento térmico a dureza do FFCrMo e do FFCrMo Nb podem ser consideradas equivalentes (valor $P = 0,396$ para o teste T da diferença), mesmo possuindo diferentes frações volumétricas de M_7C_3 eutéticos. Apesar da diminuição da fração de carbonetos eutéticos em 15% (4,3%V), a perda de dureza devido a essa redução foi compensada pela precipitação de 3,7%V de carbonetos de nióbio, de maior dureza que os carbonetos M_7C_3 . Globalmente, as duas ligas em seu estado bruto de

fusão possuem fração volumétrica de matriz e de carbonetos (considerando M_7C_3 e NbC) equivalentes.

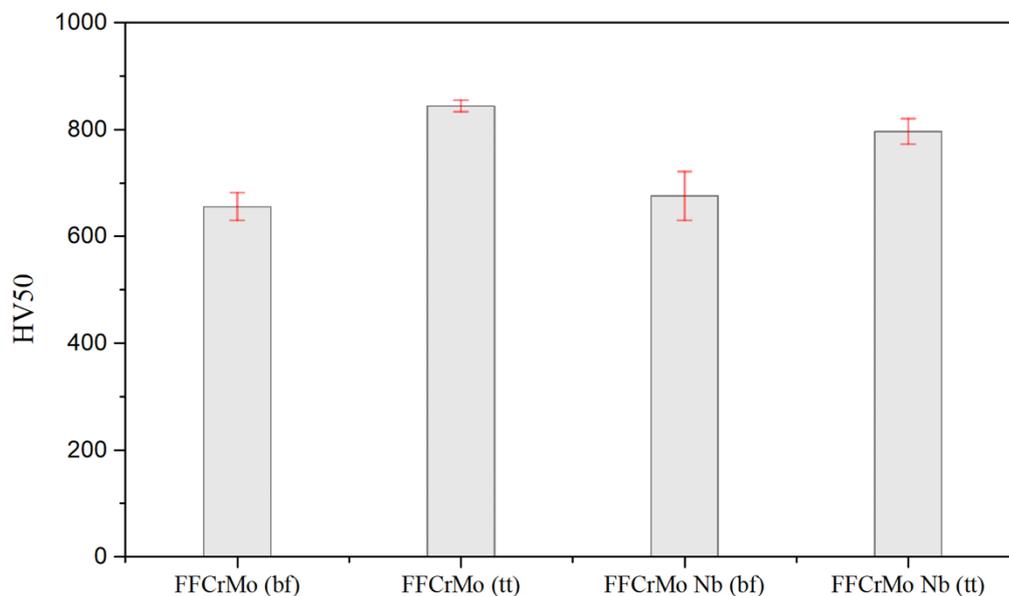


Figura 68 – Dureza Vickers HV₅₀ dos FFCrMo e FFCrMo Nb nos estados bruto de fusão e tratado termicamente

Após o tratamento térmico o FFCrMo Nb apresenta uma dureza 5,6% menor que o FFCrMo (valor $P = 0,001$ para o teste T da diferença). A dureza dos FFCr é determinada pela dureza do carboneto presente, fração volumétrica dos carbonetos e matriz da liga. Os dois primeiros fatores são determinados pela concentração de cromo e carbono e pela relação Cr/C, enquanto o último é determinado pelo tratamento térmico realizado. Maratray e Poulalion (1982) e Tabrett e Sare (1997) mostram que certa quantidade de austenita retida é observada na microestrutura das ligas as quais o tratamento térmico proporcionou uma dureza máxima. As condições do tratamento de desestabilização escolhidas (1020°C e 2,5h) levaram a microestruturas diferentes. Para o FFCrMo uma grande fração de austenita retida foi observada, enquanto para o FFCrMo Nb uma matriz essencialmente martensítica foi obtida com intensa precipitação de carbonetos secundários, consequentemente um menor teor de carbono na matriz e possivelmente uma martensita de baixo carbono e menor dureza relativa. Dessa forma,

o aumento da temperatura de desestabilização da austenita no FFCrMo Nb pode promover um aumento da dureza da liga. Para melhor compreender as questões macroscópicas observadas pelos ensaios de dureza Vickers, a microdureza dos constituintes foi avaliada.

A dureza por penetração instrumentada (H_{IT}) utilizando uma carga de 80mN dos microconstituintes dos FFCrMo e FFCrMo Nb é apresentada na Tabela 7. Para o FFCrMo Nb a H_{IT} nos carbonetos de nióbio foi realizada apenas em sua forma compacta e a medida realizada na matriz martensítica também traz informação dos carbonetos secundários finamente distribuídos. Além disso, a carga utilizada induz a realização das medidas em regiões mais grosseiras, visando não haver interferência de outras fases na medida.

Tabela 7 – Dureza por penetração instrumentada H_{IT} dos microconstituintes das duas ligas em GPa com o desvio padrão

	H_{IT} (GPa) Matriz	H_{IT} (GPa) M_7C_3	H_{IT} (GPa) NbC
FFCrMo (bf)	5,320 ± 0,684	14,885 ± 2,885	-
FFCrMo (tt)	8,388 ± 1,718	25,152 ± 5,477	-
FFCrMo Nb (bf)	5,064 ± 0,717	18,920 ± 5,630	40,128 ± 14,236
FFCrMo Nb (tt)	9,877 ± 0,153	20,223 ± 5,376	37,621 ± 14,605

Para avaliar se os valores encontrados podem ser considerados diferentes foram analisados primeiramente se os microconstituintes de uma mesma amostra possuem médias diferentes e, posteriormente, se o tratamento térmico provocou a alteração dessa média. Na Figura 69 são apresentados as médias e os intervalos de confiança 95% para os constituintes do FFCrMo. Ao analisar os microconstituintes do FFCrMo bruto de fusão pode-se afirmar que a amostra é formada por dois constituintes (matriz e carbonetos) com durezas diferentes (valor $P = 0,000$ para o teste T da diferença), o mesmo pode ser afirmado para o FFCrMo tratado termicamente (valor $P = 0,000$).

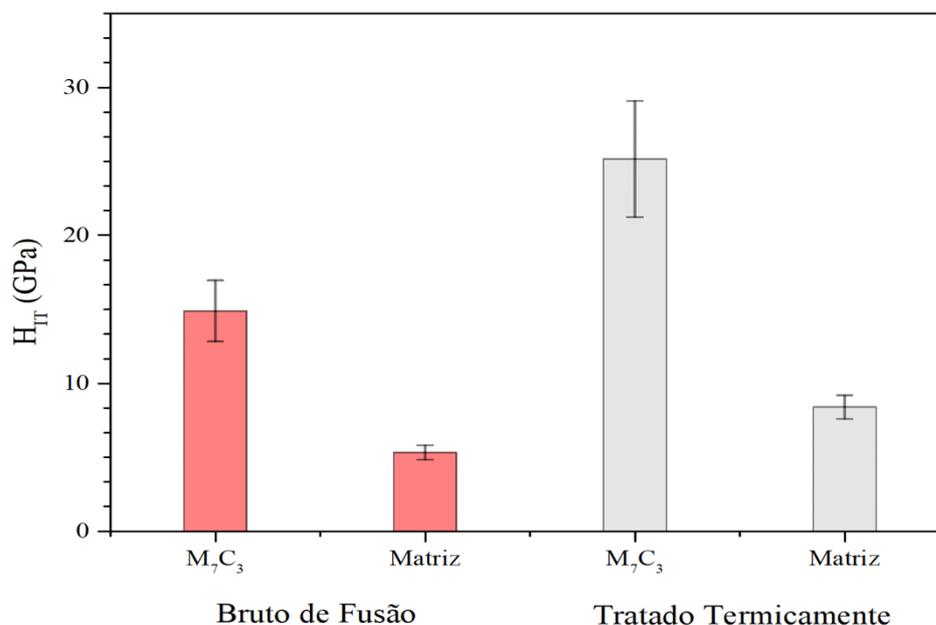


Figura 69 – H_{IT} dos microconstituintes do FFCrMo e intervalo de confiança 95%

O teste T da diferença apontou que as médias observadas para a matriz antes e depois do tratamento térmico são diferentes (valor $P = 0,000$). Pode-se então afirmar que o tratamento térmico promoveu um aumento da dureza da matriz pela transformação da austenita em martensita. O mesmo teste quando realizado para os M₇C₃ apontou que o tratamento térmico levou a um aumento da dureza destes carbonetos (valor $P = 0,000$).

Os intervalos de confiança 95% para H_{IT} do FFCrMo Nb são apresentados na Figura 70. A diferença das médias dos microconstituintes foi avaliada por ANOVA e, quando necessário, um teste de múltiplas comparações (Fisher). O teste da diferença mínima significativa de Fisher compara todos os pares de médias dois a dois, sem considerar a taxa de erro do experimento, sendo o resultado desse muito semelhante ao do teste T da diferença de duas médias.

A ANOVA para o FFCrMo Nb bruto de fusão leva a rejeição da hipótese nula de que as médias das H_{IT} dos constituintes são iguais (valor $P = 0,000$) para $\alpha = 0,05$, ou seja, pelo menos uma das médias é diferente. O teste de Fisher indica que as H_{IT} médias dos constituintes (austenita, M₇C₃ eutéticos e NbC compactos) são significativamente diferentes entre si, para um nível de confiança individual de 95%. No caso do FFCrMo

Nb tratado termicamente, a análise de variância também indica que pelo menos uma média de dureza por penetração instrumentada de um dos microconstituintes é diferente (valor $P = 0,000$). Resultado semelhante ao estado bruto de fusão foi encontrado para o teste da diferença mínima significante, sendo possível afirmar que as durezas por penetração instrumentada da matriz martensítica, dos carbonetos M_7C_3 eutéticos e dos carbonetos compactos de nióbio são diferentes.

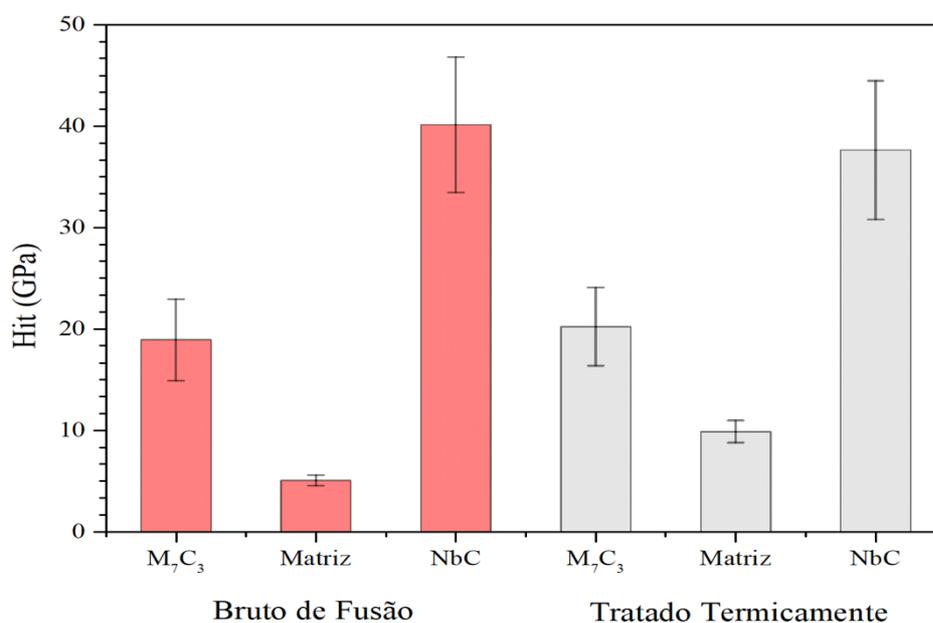


Figura 70 – H_{IT} dos microconstituintes do FFCrMo Nb e intervalo de confiança 95%

O teste T da diferença para matriz antes e após o tratamento leva a rejeição da hipótese nula (valor $P = 0,000$), podendo afirmar que o tratamento térmico promoveu um aumento da dureza da matriz por meio da transformação da austenita em martensita. Diferente do observado para o FFCrMo o tratamento térmico não levou a uma alteração significativa da dureza dos carbonetos M_7C_3 podendo dizer que estes são estatisticamente iguais (valor $P = 0,603$). O tratamento térmico também não altera significativamente a dureza dos carbonetos de nióbio compactos (valor $P = 0,586$).

A partir das H_{IT} das matrizes, apresentadas na Figura 71, observa-se um maior valor de dureza para a matriz do FFCrMo Nb. O teste T da diferença leva a conclusão que estas são diferentes, para $\mu_{FFCrMo} < \mu_{FFCrMo Nb}$ e $\alpha = 0,05$ (valor $P = 0,026$). Esta diferença está

relacionada a austenita retida presente no FFCrMo que possui uma dureza inferior a martensita formada. No caso do FFCrMo Nb, tem-se uma precipitação intensa de carbonetos secundários que levam a matriz essencialmente martensítica.

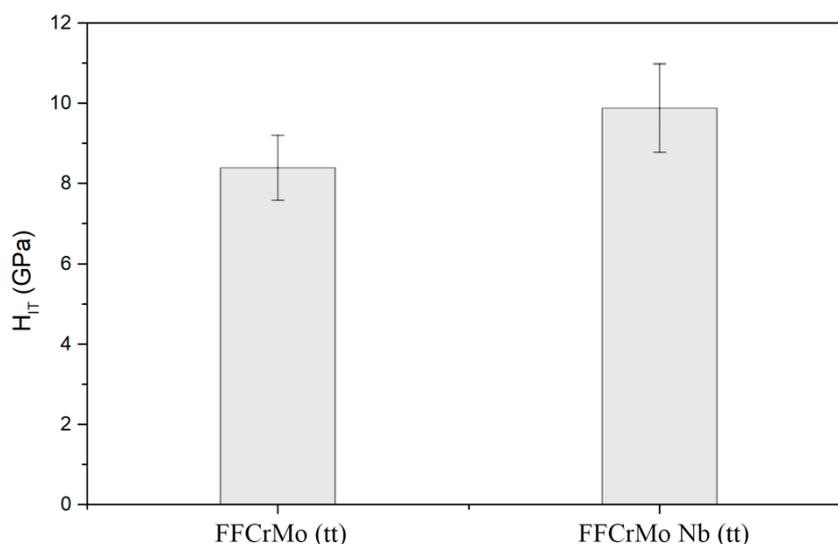


Figura 71 – H_{IT} da matriz dos FFCrMo e FFCrMo Nb com intervalo de confiança 95%

Na Figura 72 é apresentada a distribuição de H_{IT} da matriz dos FFCrMo e FFCrMo Nb tratados termicamente. Para o FFCrMo pode-se observar alguns pontos em valores próximos a média observada para a matriz austenítica (Tabela 7), comprovando a presença de austenita retida na matriz observada por microscopia. A média observada para a matriz do FFCrMo pode ter sido influenciada pela região em que foi realizada a indentação. As medidas de dureza instrumentada foram realizadas nas regiões mais grosseiras da liga e a austenita retida é observada principalmente nessas regiões, o que pode levar a uma dureza menor. Para minimizar este possível efeito, é indicado a análise da matriz por nanodureza principalmente nas regiões refinadas da liga. Para o FFCrMo Nb os valores estão concentrados numa menor faixa, entre 8 e 12 GPa, mostrando uma maior homogeneidade da matriz.

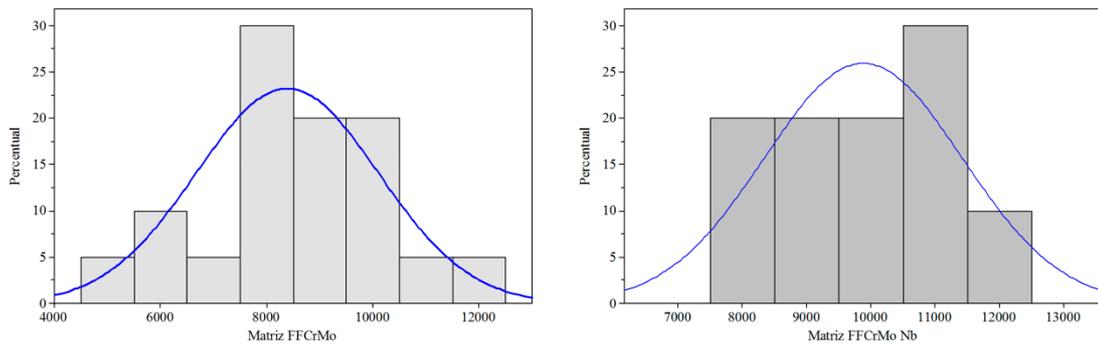


Figura 72 – Histogramas da distribuição dos dados de H_{IT} para a matriz dos FFCrMo e FFCrMo Nb tratado termicamente

Na Figura 73 é apresentada o H_{IT} do M_7C_3 das duas ligas. Apesar da diferença observada nas médias, os desvios não permitem afirmar que estas são diferentes. A H_{IT} dos carbonetos não apresenta diferença significativa para o teste T da diferença num nível de significância de 5% (valor $P = 0,058$). Os carbonetos de nióbio por outro lado apresentam uma dureza quase duas vezes maior que os carbonetos M_7C_3 .

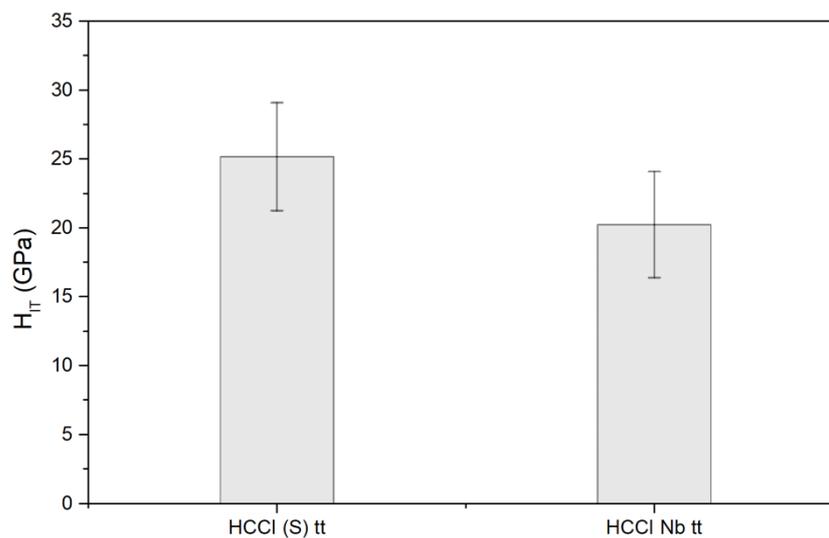


Figura 73 – H_{IT} do M_7C_3 dos FFCrMo e FFCrMo Nb com intervalo de confiança 95%

8.2. Efeito do tratamento térmico

O FFCrMo é um ferro fundido branco alto cromo com 24,6% de cromo, 2,92% de carbono e 1,0% de molibdênio, além de outros elementos minoritários (Tabela 4). Para essa composição a simulação da solidificação em equilíbrio indicava que este teria uma microestrutura hipereutética formada por carboneto primário M_7C_3 (aproximadamente 5%) e constituinte eutético (austenita mais carbonetos eutéticos M_7C_3), ocorrendo uma reação eutetóide a baixas temperaturas, com a austenita se transformando em ferrita e carbonetos. Uma microestrutura eutética foi observada após a solidificação, sendo formada principalmente por austenita e carbonetos M_7C_3 , de diferentes dimensões. Apesar da simulação não prever uma austenita estável a temperatura ambiente, diversos autores descrevem a ocorrência dessa fase até mesmo para baixas taxas de resfriamento (DURMAN, 1973; THORPE; CHICCO, 1985; GREGOLIN; ALCANTARA, 1991; TABRETT; SARE; GHOMASHCHI, 1996). As diferenças observadas entre a simulação termodinâmica e o resultado da solidificação podem ser explicadas por questões cinéticas (COELHO; GOLCZEWSKI; FISHMEISTER, 2003), principalmente quando consideradas as dimensões da barra fundida e a introdução de elementos químicos que retardam a cinética da reação eutetóide (EFREMENKO; SHIMIZU; CHABAK, 2013).

Na Figura 74 são retomadas imagens por microscopia da liga FFCrMo bruta de fusão e tratada termicamente para avaliação comparativa. Na Figura 74 (a) é reapresentada a imagem MEV obtida por elétrons retroespalhados do FFCrMo (tt) (previamente apresentada na Figura 49 (a)). Na Figura 74 (b) e (c) são retomadas as imagens por microscopia óptica dos FFCrMo (bf) (Figura 37 (b)) e FFCrMo (tt) (Figura 38 (c)) atacados com Vilella, respectivamente.

Doğan, Hawk e Laird (1997) explicam que os carbonetos eutéticos de diferentes dimensões observados (Figura 74 (a)) estão ligados ao calor latente de solidificação e que as regiões mais grosseiras são formadas com um menor superresfriamento. O ataque químico Vilella do FFCrMo (bf) (Figura 74 (b)) mostra nas regiões mais refinadas a transformação da austenita em martensita, continuando a austenita estável a temperatura ambiente nas outras áreas. As regiões da matriz mais próximas da interface

possuem um menor teor de elementos de liga e são mais susceptíveis a transformações, concordando com Bedolla-Jacuinde, Arias e Hernández (2003).

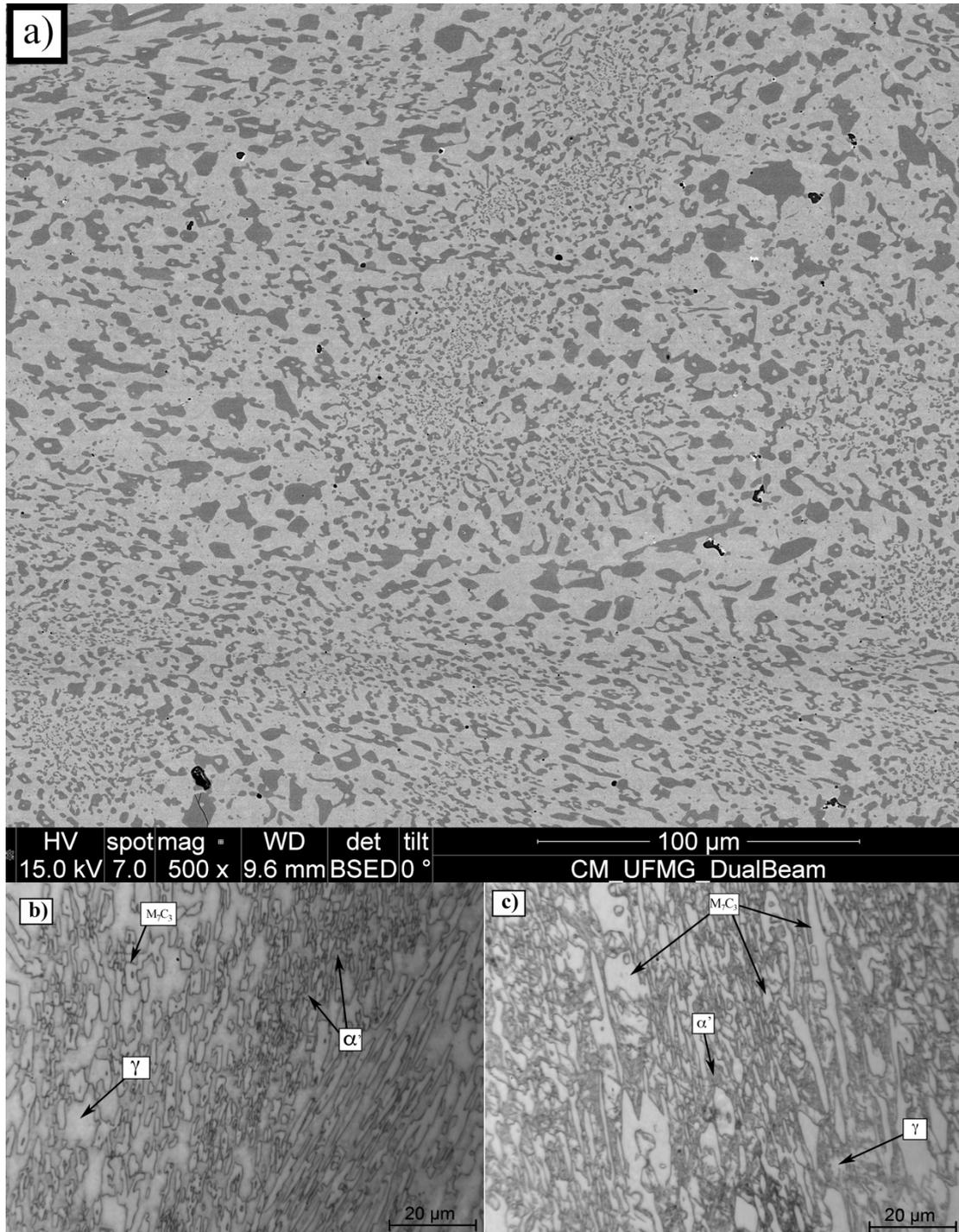


Figura 74 – Micrografias do FFCrMo bruto de fusão e tratado termicamente: a) MEV por retroespalhados no estado tratado termicamente, b) MO do bruto de fusão atacado com Vilella e c) MO do tratado termicamente atacado com Vilella

Os resultados observados por microscopia óptica e MEV vão ao encontro da análise das fases cristalinas por DRX, em que as principais fases encontradas são Fe_{CF} e M_7C_3 , com uma presença menos intensa de Fe_{CC} da transformação parcial da austenita, para o FFCrMo bruto de fusão.

A temperatura e tempo selecionados mostraram uma certa ineficiência no tratamento de desestabilização da austenita para o FFCrMo. Uma grande concentração de austenita retida foi observada, sendo observadas na amostra regiões em que a matriz é majoritariamente austenítica (Figura 38). Tabrett, Sare e Ghomashchi (1996) afirmam que a quantidade de austenita retida depende fortemente do teor de carbono na matriz, sendo usual observar até 35% de austenita retida na microestrutura dos FFCr após tratamento térmico. Não foi observada a precipitação de carbonetos secundários nas condições de tratamento térmico realizadas, que diminuiriam o teor de carbono na austenita, aumentariam M_s e facilitariam a formação de martensita no resfriamento a ar. Provavelmente, para a temperatura e tempo de desestabilização utilizados, os teores de carbono e cromo dissolvidos na austenita eram estáveis, não ocorrendo a precipitação de carbonetos secundários. Uma menor temperatura de desestabilização poderia ser utilizada para esta liga caso se pretenda obter uma matriz com menor teor de austenita retida, buscando aumento da dureza da liga. A austenita retida é observada principalmente nas regiões de carboneto eutético grosseiro, sendo interessante investigar posteriormente a segregação dos elementos de liga nessas regiões.

Foi observado pelo DRX para o FFCrMo (tt) que o pico de maior intensidade presente foi o Fe_{CF} , indicando uma grande fração de austenita retida. Isso vai está de acordo com o observado por microscopia óptica (Figura 74 (b)). A dureza por penetração instrumentada para a matriz da liga tratada termicamente apresenta valores de dureza na faixa observada para a matriz austenítica, indicando a presença de austenita retida, o que corrobora com as outras técnicas utilizadas.

O tratamento térmico levou a um aumento de 29% da macrodureza do material. Este está relacionado a um aparente aumento da microdureza tanto da matriz quanto dos carbonetos. A matriz, que representa aproximadamente 70% do volume, teve um aumento de dureza de quase 60% ligada a transformação martensítica.

Na Figura 75 são retomadas as imagens por microscopia óptica do FFCrMo Nb bruto de fusão e tratado termicamente para efeito de comparação das estruturas presentes. Na Figura 75 (a) é representada a Figura 39 (a) e na Figura 75 (b) a Figura 40 (a).

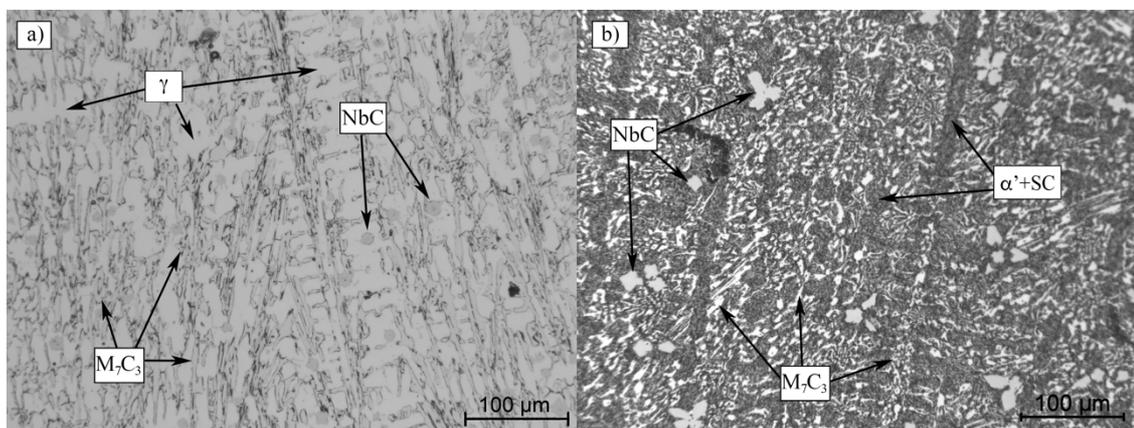


Figura 75 – Micrografias do FFCrMo Nb atacado com Vilella: a) bruto de fusão e b) tratado termicamente ($\alpha'+SC$ – martensita e carbonetos secundários)

O FFCrMo Nb, com composição na Tabela 4, difere do FFCrMo principalmente pela adição de 2,35% de nióbio. No estado bruto de fusão a liga com nióbio é formada por dendritas de austenita, regiões de constituinte eutético e carbonetos de nióbio em uma microestrutura hipoeutética (Figura 75 (a)). Além destas fases, foi identificada por DRX a presença de Fe_{ccc} . Esta provavelmente está na forma de martensita na interface matriz carbonetos, como observada por Bedolla-Jacuinde, Arias e Hernández (2003), porém não foi possível observá-la pelas técnicas utilizadas neste trabalho. A microestrutura final da liga com adição de nióbio bruta de fusão foi diferente da prevista pela simulação em equilíbrio, podendo estar relacionada a uma diferença cinética ou o efeito de algum dos elementos de liga não previstos pelo banco de dados utilizado.

O tamanho dos carbonetos eutéticos no FFCrMo Nb também é bem variado, observando-se regiões refinadas a grosseiras. Os carbonetos de nióbio compactos formados possuem uma dimensão plana semelhante aos carbonetos eutéticos mais grosseiros. Enquanto os carbonetos de nióbio não compactos têm dimensão próxima a dos carbonetos M_7C_3 presentes nas regiões mais refinadas.

O tratamento térmico para o FFCrMo Nb levou a uma estrutura livre de austenita retida. A microscopia e DRX não foram capazes de identificar a presença dessa após o tratamento térmico. Uma grande quantidade de carbonetos secundários (M_7C_3) foi precipitada durante o tratamento térmico. Estes carbonetos são arredondados e estão distribuídos homogeneamente pela matriz. De acordo com o DRX, os precipitados secundários também são M_7C_3 e está de acordo com a literatura (PEARCE, 1984; POWELL; LAIRD, 1992). Os carbonetos secundários empobrecem a matriz em elementos de liga, desestabilizando a austenita e promovendo sua transformação em martensita durante o resfriamento forçado (PEARCE, 1984).

O tratamento térmico promoveu um aumento de 18% da macrodureza desta liga quando comparado com o estado bruto de fusão. Este aumento de dureza está ligado à transformação martensítica promovida pelo tratamento térmico e a precipitação de carbonetos secundários responsável por um aumento de 95% na H_{IT} da matriz (Tabela 7).

É importante salientar que para o uso comercial dessas ligas seria fundamental uma investigação profunda do tratamento térmico ideal para a aplicação. Não necessariamente uma microestrutura livre de austenita retida terá o melhor desempenho em aplicações com a presença de desgaste abrasivo por deformação plástica. Além disso, a maior dureza normalmente é alcançada para um teor de 20% de austenita retida (MARATRAY; POULALION, 1992; TABRETT; SARE, 1997). Ademais, o uso de uma temperatura baixa de desestabilização leva a precipitação mais intensa de carbonetos, reduzindo drasticamente o teor de carbono na matriz e pode formar uma martensita de baixo carbono e menor dureza relativa. Entretanto, não se pode associar uma maior dureza a um melhor desempenho ao desgaste. O comportamento em desgaste depende muito do sistema tribológico e não somente da matriz ou da fração de carboneto. Em um sistema que envolve altos impactos, por exemplo, uma matriz martensítica não apresentaria um bom desempenho (ZUM GAHR; ELDIS, 1980; ZUM GAHR; DOANE, 1980).

8.3. Efeito da adição de nióbio

O efeito da adição de nióbio discutido neste capítulo terá como fonte somente as ligas tratadas termicamente, uma vez que o comportamento frente ao desgaste abrasivo será analisado somente nas ligas após tratamento térmico. Esta restrição foi baseada em possíveis aplicações dessas ligas, mais especificamente, o uso em regiões onde a resistência ao impacto não é necessária. Nessas aplicações, as ligas tratadas termicamente, com uma matriz martensítica de alta dureza, apresentariam melhor resistência ao desgaste abrasivo (ZUM GAHR; ELDIS, 1980; ZUM GAHR; DOANE, 1980).

Os resultados experimentais indicam que a adição de nióbio altera o processo de solidificação dos FFCr. Nióbio é um forte formador de carbonetos e possui baixa solubilidade tanto na matriz quanto nos carbonetos eutéticos, dessa forma quase toda adição leva a formação de novos carbonetos acima da temperatura de solidificação dos carbonetos M_7C_3 ou da austenita (KESRI; DURAND-CHARRE, 1987; COELHO; GOLCZEWSKI; FISHMEISTER, 2003). A formação desses carbonetos de nióbio leva a redução de carbono disponível no líquido e altera a microestrutura. O efeito da adição de nióbio na microestrutura das ligas tratadas termicamente é mostrado na Figura 76.

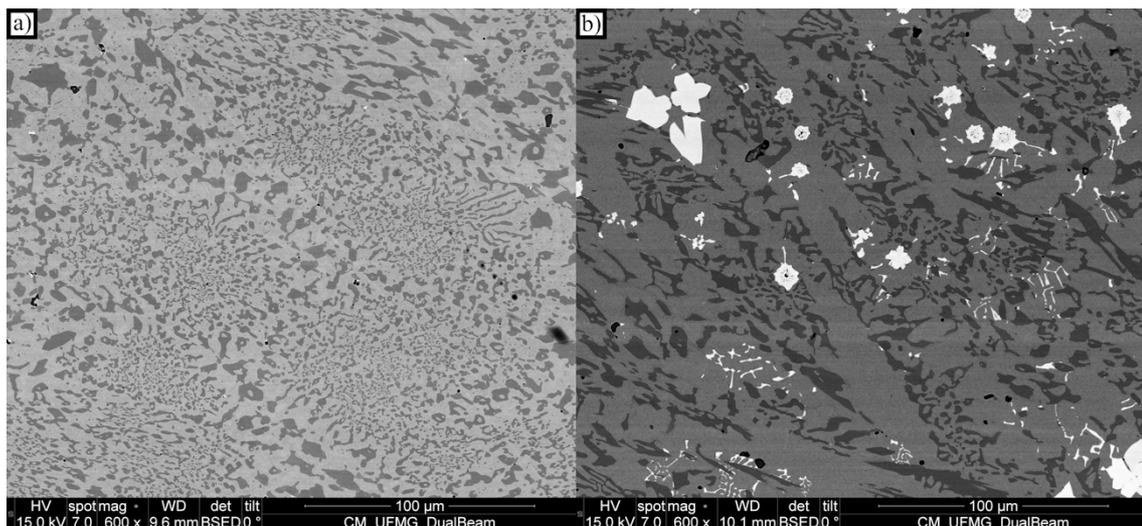


Figura 76 – Efeito da adição de nióbio na microestrutura eutética: a) FFCrMo e b) FFCrMo Nb (imagens de elétrons retroespalhados por MEV)

O FFCrMo inicialmente eutético passa a ter uma microestrutura hipoeutética com a adição de 2,35% de nióbio. Chung *et al.* (2013) descrevem a mudança da microestrutura com a adição de nióbio, saindo de uma liga inicialmente hipereutética até uma liga hipoeutética, passando por eutética com menores adições. A mudança observada era esperada, devido à diminuição do carbono disponível no líquido durante o resfriamento, resultando em uma composição com carbono menor que o eutético.

A partir da Tabela 6 pode-se avaliar o efeito da adição de nióbio na fração volumétrica dos carbonetos eutéticos do tipo M_7C_3 . O FFCrMo Nb possui uma fração 32% menor que o FFCrMo. O teste T da diferença das médias leva a rejeição da hipótese nula ($\mu_{\text{FFCrMo}} > \mu_{\text{FFCrMo Nb}}$) para $\alpha = 0,05$ (valor P = 0,000), podendo afirmar que a fração de M_7C_3 é maior no FFCrMo. Globalmente este resultado representa uma redução de 10% na fração volumétrica de carbonetos M_7C_3 eutéticos. Em contrapartida, há a formação de 4%V de carbonetos de nióbio, sendo 63% (2,5%V) desses na forma compacta. Os carbonetos de nióbio compactos formados têm maior dureza que os carbonetos M_7C_3 .

Na microscopia óptica com ataque Beraha-Martensita, apresentada na Figura 77, pode-se observar claramente que o tratamento térmico foi mais efetivo na transformação da austenita em martensita para FFCrMo Nb, quando considerado a concentração de austenita retida nas ligas.

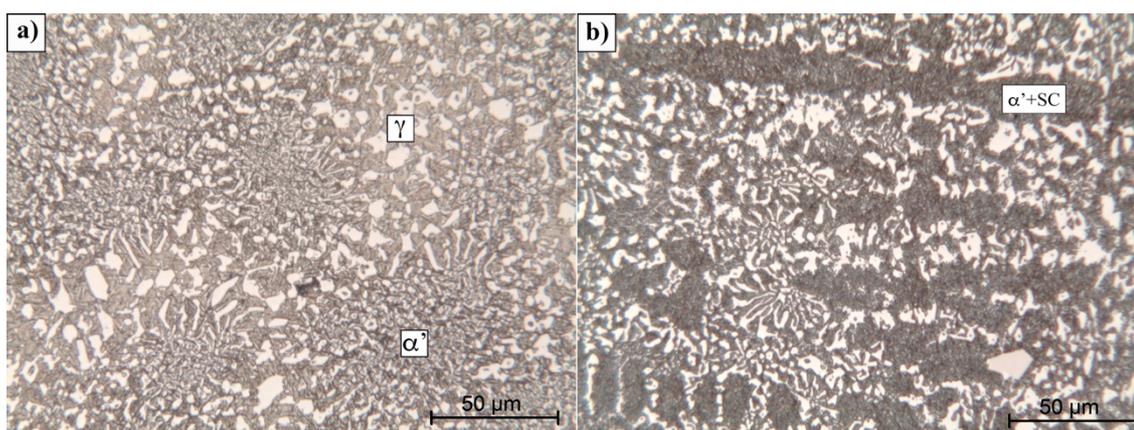


Figura 77 – Efeito da adição de nióbio no tratamento térmico: a) FFCrMo e b) FFCrMo Nb (imagens obtidas por microscopia óptica após ataque com Beraha-Martensita)

Na Figura 78, DRX dos FFCrMo e FFCrMo Nb, observa-se que a austenita inicialmente observada (Fe_{CFC}) deixa de existir após a adição de nióbio, indicando que o tratamento térmico proporcionou uma transformação total da austenita em martensita para o FFCrMo Nb.

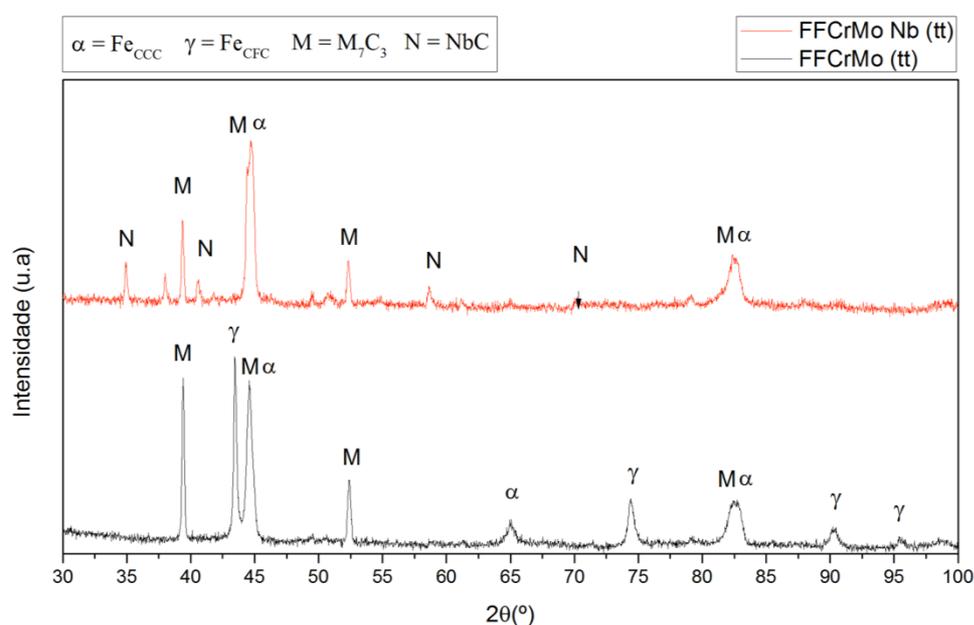


Figura 78 – Gráfico normalizado da difração de raios X das ligas FFCrMo e FFCrMo Nb tratadas termicamente

O teor de austenita retida após a têmpera a ar forçado é muito dependente do teor de carbono na austenita que origina a martensita, da temperatura e tempo do tratamento térmico de desestabilização e da seção da peça. A eficiência do tratamento térmico para o FFCrMo, buscando uma matriz martensítica, pode ser melhorada diminuindo a temperatura de tratamento. Uma menor temperatura de desestabilização levaria a um menor teor de carbono na austenita devido a precipitação de carbonetos secundários e, conseqüentemente, uma temperatura M_s maior, o que facilitaria a transformação martensítica em têmpera a ar (TABRETT; SARE; GHOMASHCHI, 1996). Maratray e Poulalion (1982) destacam que a microestrutura final pode variar significativamente para ligas diferentes com o mesmo tratamento térmico, como o observado no trabalho. Eles também destacam que o efeito da temperatura de desestabilização no teor da

austenita retida é menos perceptível em peças de maior seção devido à precipitação adicional de carbonetos secundários durante o lento resfriamento.

A adição de nióbio levou a uma diminuição da macrodureza da liga, sendo a dureza FFCrMo Nb tratado termicamente 5,6% menor que a do FFCrMo tratado termicamente. O comportamento encontrado foi semelhante ao observado por Chung *et al.* (2013) quando a adição promoveu a mudança da microestrutura de eutética para hipoeutética. Apesar de antes do tratamento térmico as ligas com e sem nióbio apresentarem durezas equivalentes, o tratamento térmico promoveu um maior aumento de dureza para o FFCrMo. Esta maior dureza está provavelmente ligada ao maior volume de carbonetos desta liga aliada a matriz martensítica que oferece suporte a estes. A adição de nióbio precipita carbonetos NbC de maior dureza, porém diminui o teor de carbono disponível na liga, levando a uma menor fração de carbonetos eutéticos M_7C_3 , mais cromo na matriz e uma precipitação mais intensa de carbonetos secundários durante o tratamento térmico.

O teor de cromo na matriz do FFCrMo é menor que para o FFCrMo Nb (Tabela 5). O maior teor de cromo no FFCrMo Nb está ligado a adição de nióbio que promove a diminuição do carbono no líquido, dessa forma menos carbono estará disponível para formar carbonetos eutéticos, restando mais cromo dissolvido na matriz. Este teor de cromo também interfere na quantidade de carbonetos secundários precipitados no tratamento térmico. Pode-se então afirmar que a adição de nióbio altera todo o equilíbrio da liga durante a solidificação e tratamento térmico. Para os carbonetos não é observada mudança nos teores de elementos como ferro e cromo.

8.4. Caracterização tribológica

Os testes de desgaste foram realizados somente nas amostras tratadas termicamente com objetivo de avaliar comparativamente a resistência ao desgaste abrasivo da liga com e sem adição de nióbio. Em aplicações dominadas por mecanismos de deformação plástica aponta para utilização de uma matriz martensítica. Foram realizados testes utilizando abrasômetro do tipo roda de borracha com duas condições de severidade, carga de 130 e 45N, conforme descrito na metodologia. Os resultados de perda de massa média e perda volumétrica, com respectivos desvios padrão, são apresentados na

Tabela 8. A perda volumétrica foi calculada utilizando a densidade calculada pelo método de Arquimedes com valor $7,428\text{g/cm}^3$ para o FFCrMo e $7,421\text{g/cm}^3$ para o FFCrMo Nb.

Tabela 8 – Resultados de abrasão roda de borracha para ensaio 30 minutos e 130N

	Perda mássica (g)	Perda Volumétrica (mm^3)
FFCrMo	$0,1471 \pm 0,0429$	$19,80 \pm 5,77$
FFCrMo Nb	$0,1947 \pm 0,0412$	$26,23 \pm 5,55$

O teste T da diferença aponta para aceitação da hipótese nula (valor $P = 0,258$), não podendo afirmar que as médias de perda de massa para as amostras analisadas dos FFCrMo e FFCrMo Nb são estatisticamente diferentes.

Desconsiderando o *running-in*, levando em conta que o teste teve duração de 30 minutos ou 4309 metros e tomando como base a Equação 3, que calcula a taxa de desgaste em função da distância percorrida, tem-se uma taxa de desgaste para o FFCrMo de $0,6600\text{mm}^3/\text{minuto}$ ($4,843 \cdot 10^{-3}\text{mm}^3/\text{m}$). Para o FFCrMo Nb esta foi de $0,8744\text{mm}^3/\text{minuto}$ ($6,417 \cdot 10^{-3}\text{mm}^3/\text{m}$). A taxa de desgaste para as duas ligas é apresentada na Figura 79.

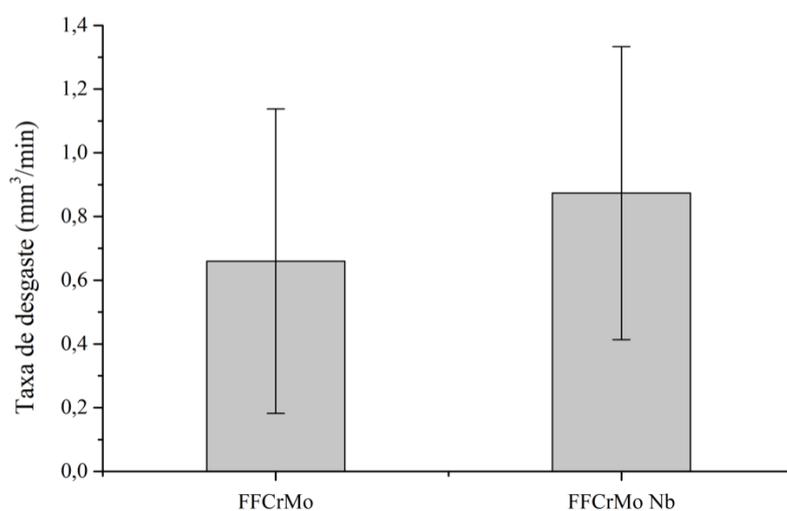


Figura 79 – Taxa de desgaste abrasivo dos FFCrMo (tt) e FFCrMo Nb (tt) para ensaio de 30 minutos e carga de 130N com intervalo de confiança 95%

Para a condição ensaiada (30 minutos, 130 N e areia de 50 mesh) o FFCrMo e o FFCrMo Nb não apresentaram diferenças estatisticamente significantes de resistência à abrasão por baixos esforços ou branda, segundo a classificação de Gates (1998).

A adição de nióbio em uma liga eutética não levou a uma melhoria da resistência ao desgaste abrasivo para condições de 130N e areia de fração 50mesh. Nessas condições uma maior fração volumétrica de carbonetos e uma maior dureza do material são fatores que determinaram um melhor desempenho. Outro fator que pode ter sido determinante é o refinamento da estrutura, ou grau de exposição da matriz. Para o FFCrMo, tem-se um menor tamanho médio dos carbonetos, enquanto o FFCrMo Nb apresentou um maior tamanho médio dos carbonetos. Além disso, a microestrutura hipoeutética do FFCrMo Nb apresenta extensas regiões de austenita proeutética que, em caso de um desgaste preferencial da matriz, pode levar a uma maior taxa de desgaste, uma vez que nessas regiões não há presença de carbonetos que podem atuar como barreira a ação da partícula abrasiva.

Procurando melhor entender os resultados, o estudo do micromecanismo é de grande importância. Para isso a superfície de desgaste foi estudada por MEV e perfilometria 3D procurando associar o mecanismo presente no desgaste e o desempenho das ligas frente a abrasão. A imagem tridimensional por perfilometria de contato da superfície de desgaste do FFCrMo, referente ao Ensaio 1, é apresentada na Figura 80. A imagem possui uma amplificação de picos e vales de 10% para melhor visualização. Como pode ser observado o desgaste da amostra não é uniforme, possuindo uma região em uma das extremidades com um desgaste mais profundo, em tons de azul e verde. Visualiza-se principalmente na região de desgaste mais superficial, tons de amarelo e laranja, um certo direcionamento do desgaste ao longo da amostra no sentido do escorregamento do abrasivo. Nas pontas da barra, região em vermelho, ainda é observado as marcas da usinagem por fresamento anterior ao desgaste.

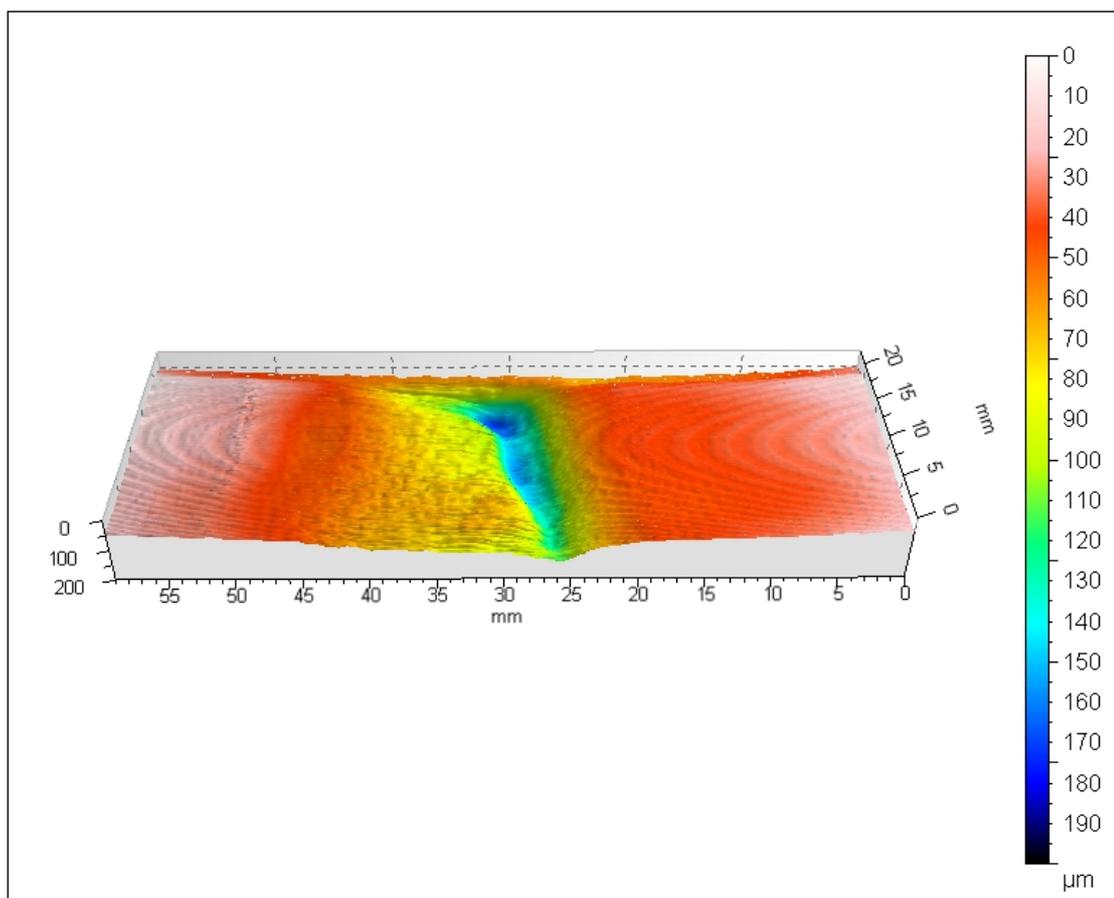


Figura 80 – Imagem por perfilometria tridimensional da superfície de desgaste do FFCrMo 30 minutos e 130N

As imagens da superfície de desgaste por MEV para o FFCrMo são apresentadas na Figura 81. As duas regiões diferentes observadas por perfilometria tridimensional são apresentadas: na Figura 81 (a) e (c) a região mais profunda e na Figura 81 (b) e (d) a região mais superficial. A região mais superficial apresenta características de um desgaste mais severo com riscos contínuos (*scars*), indicados por setas na Figura 81 (b), alinhados com a direção de escorregamento do abrasivo. Percebe-se o desgaste preferencial de algumas regiões mais escuras na imagem. Na Figura 81 (d), indicada pela elipse branca, é observada uma área de desgaste mais intenso, podendo estar ligado ao desgaste preferencial da matriz ou um carboneto que sofreu arrancamento (*grain pull-out*). Na região assinalada em verde é possível observar a presença de microtrincas, embora apresentem baixa recorrência. Essa região com uma maior magnificação é apresentada na Figura 82, em que algumas das microtrincas estão indicadas por setas. O

espectro EDS do ponto de desgaste mais intenso, apresentado na Figura 83, indica a presença de alumínio, silício e oxigênio, resíduos do abrasivo que se acumularam durante o desgaste. O mecanismo de desgaste presente é por deformação plástica preferencial da matriz, sendo formado por sulcamento com pouca presença de microcorte, percebidos pelos riscos orientados na direção do desgaste.

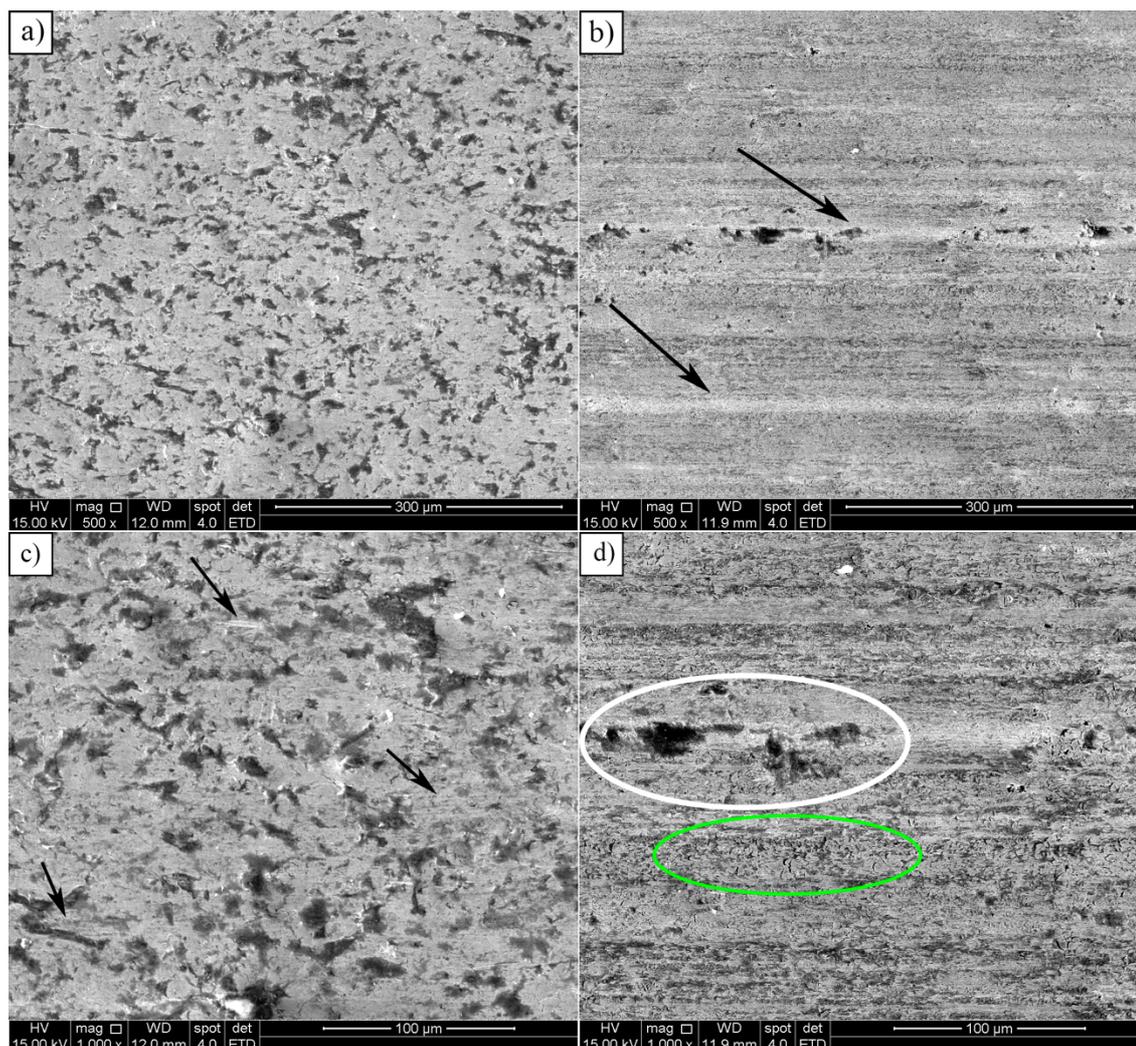


Figura 81 – Imagem MEV por elétrons secundários da superfície de desgaste do FFCrMo 30 minutos e 130N: a) e c) correspondem as regiões mais profunda de desgaste e b) e d) as regiões desgastadas mais superficiais (setas assinalam riscos contínuos na região mais superficial e arranhões na região mais profunda)

A região mais profunda apresenta características de um desgaste mais brando, com um desgaste preferencial da matriz, regiões mais escuras. Não são observados riscos

contínuos como na região mais superficial. Alguns arranhões (*scratches*) são observados, indicados por setas na Figura 81 (c), mas não são contínuos e são de menor dimensão que os riscos da região mais superficial. O mecanismo de desgaste presente é por deformação plástica, ocorrendo preferencialmente na matriz por sulcamento.

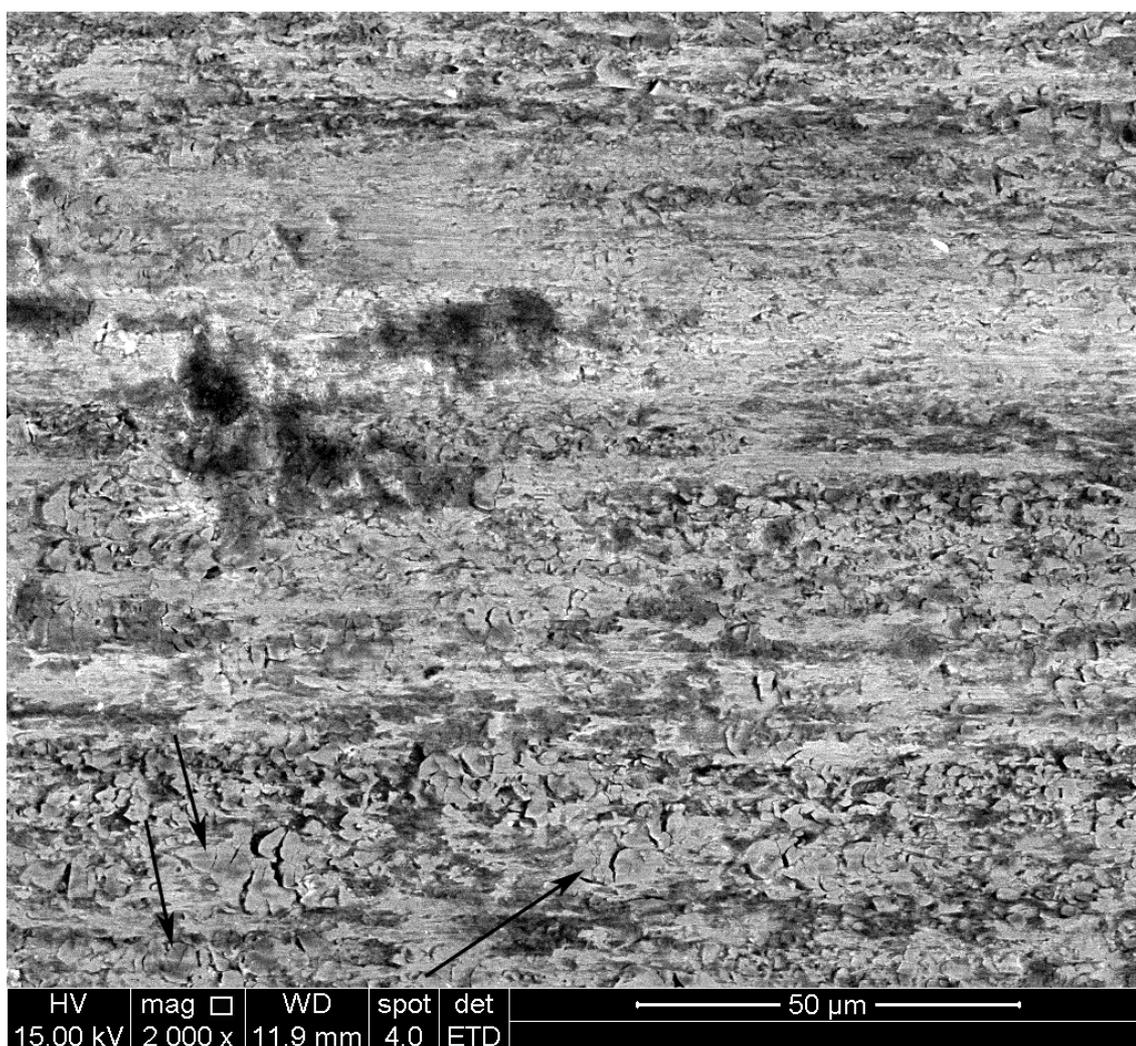


Figura 82 – Micrografia MEV da presença de microtrincas para FFCrMo 30 minutos e 130N (microtrincas indicadas por setas)

A região mais profunda (tons de azul e verde) representa o primeiro ponto de contato da roda com o corpo de prova. Dito isso, pode-se concluir que inicialmente ocorre um desgaste um pouco mais acentuado (região mais superficial em tons de amarelo e laranja), como na Figura 81 (b) e (d), e com o passar do tempo este se torna mais brando (região mais profunda), Figura 81 (a) e (c). No entanto ao observar a perfilometria,

Figura 80, percebe-se que a maior parte da impressão do desgaste se encontra fora região de mecanismo mais brando.

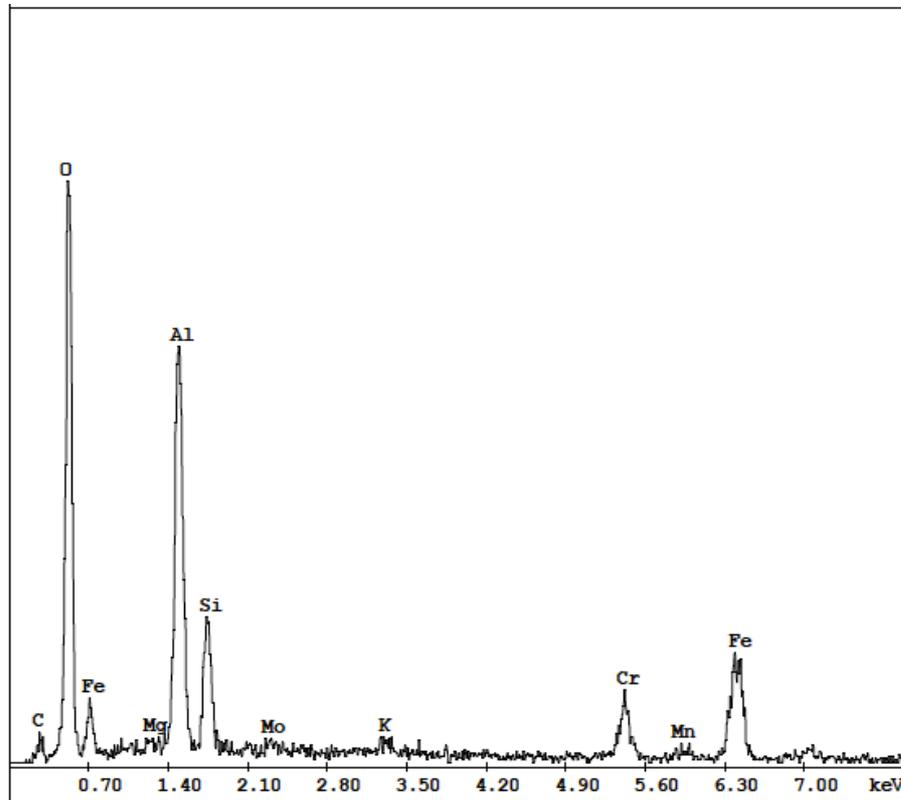


Figura 83 – Espectro EDS da região de desgaste preferencial observado no FFCrMo 30 minutos e 130N

Xu, Vose e Stjohn (1993) observou a uniformidade observada (regiões com mecanismos diferentes de desgaste) no ensaio de desgaste de roda de borracha e areia a seco (DSRW), indicando que os sulcos de desgaste por abrasão são observados somente nas extremidades das regiões de desgaste. Em seu estudo, testes realizados em condições similares ao do presente trabalho, ele observou um desgaste abrasivo por baixas tensões, na qual a matriz era desgastada preferencialmente, expondo os carbonetos eutéticos que por fim eram arrancados ou fraturados, mecanismo proposto por Albertin e Sinatora (2001) para materiais heterogêneos. Neste caso a taxa de desgaste é controlada por mecanismos independentes, desgaste da matriz e retirada ou fratura dos carbonetos.

Na Figura 84 é apresentada a vista tridimensional por perfilometria da superfície do FFCrMo Nb Ensaio 1 após o desgaste. Observa-se um comportamento parecido ao do FFCrMo, na Figura 80, em que se tem duas regiões diferentes de desgaste, uma mais profunda (tons de azul e verde) e uma mais superficial e orientada na direção de escorregamento do abrasivo (tons de amarelo e laranja). A região de desgaste mais acentuado, no entanto, apresenta uma maior profundidade, o que pode indicar um desgaste mais severo, quando comparado com o FFCrMo nas mesmas condições.

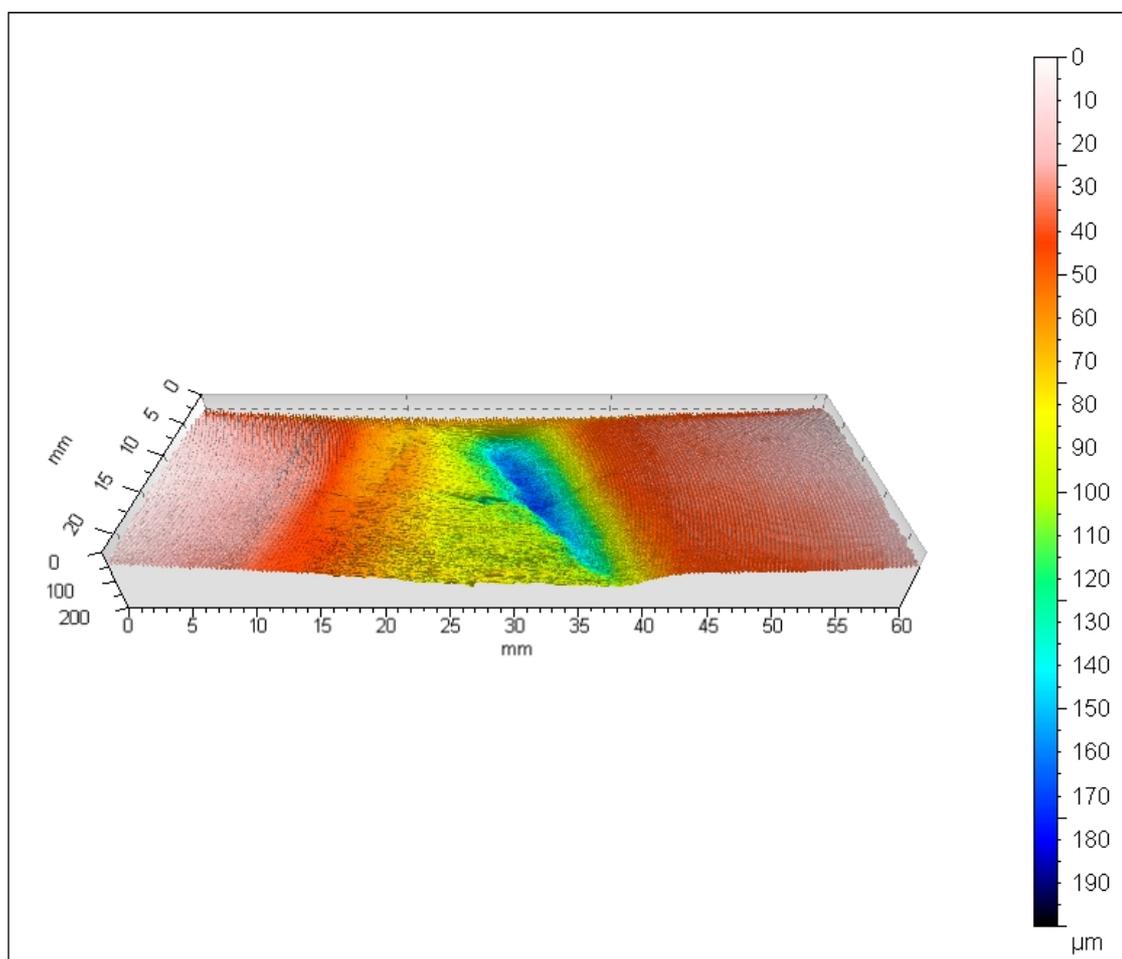


Figura 84 – Imagem por perfilometria tridimensional da superfície de desgaste do FFCrMo Nb 30 minutos e 130N

Na Figura 85, são apresentadas as imagens por MEV da superfície de desgaste da região mais profunda do FFCrMo Nb para 30 minutos e 130N. É possível observar que mesmo nessa região se tem a presença de riscos contínuos na direção de escorregamento.

Observa-se também uma partícula que foi arrancada completamente, Figura 85 (b), podendo ser uma inclusão de sulfeto de manganês ou um carboneto.

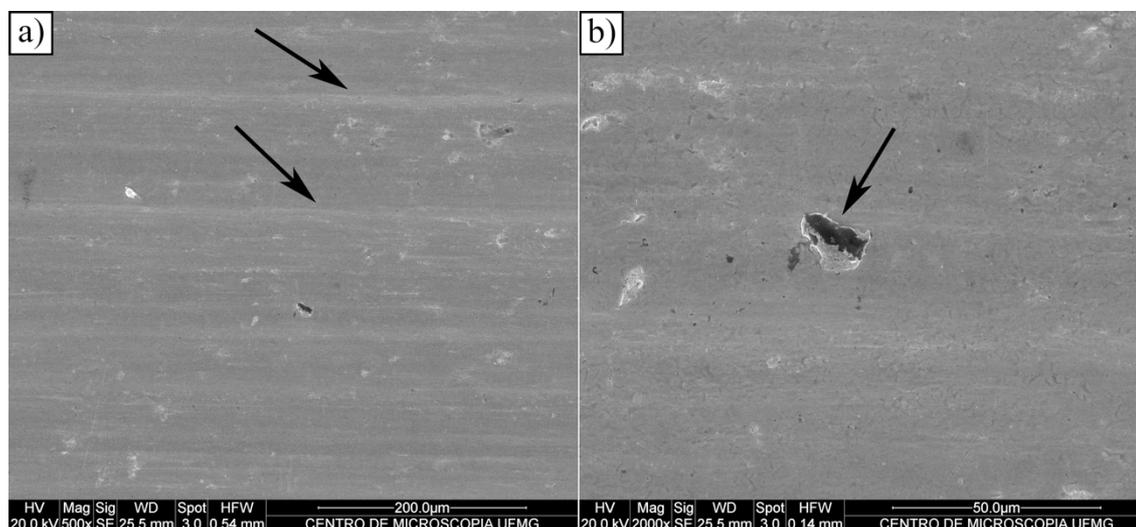


Figura 85 – Imagem MEV por elétrons secundários da superfície de desgaste do FFCrMo Nb 30 minutos e 130N (setas assinalam arranhões a esquerda e uma partícula removida a direita)

Em uma comparação lado a lado, FFCrMo e FFCrMo Nb, na região mais superficial de desgaste mais severo, apresentado na Figura 86, observa-se que a presença de microcorte para o FFCrMo Nb é mais intensa que para o FFCrMo. O FFCrMo Nb possui um desgaste mais severo que o FFCrMo. O mecanismo de desgaste observado é por deformação plástica, na forma de sulcamento com a presença de microcorte.

Os resultados da análise da superfície para a condição de 30 minutos, 130N e areia de fração 50 estão de acordo com os resultados de perda de massa para as duas amostras, Tabela 8. Nos dois casos um desgaste brando acontece, se comparados os aspectos superficiais de amostras submetidas ao abrasômetro de pino sobre lixa, desgaste dominado por microcorte (XU, VOSE e STJOHN, 1993; PENAGOS *et al.*, 2015). Entretanto, dentro de um desgaste brando, pode-se considerar o mecanismo de desgaste ao qual o FFCrMo Nb foi submetido mais severo que o FFCrMo. Apesar da maior taxa de desgaste observada para o FFCrMo Nb, não é possível afirmar que há diferença entre os regimes de desgaste das ligas com e sem nióbio.

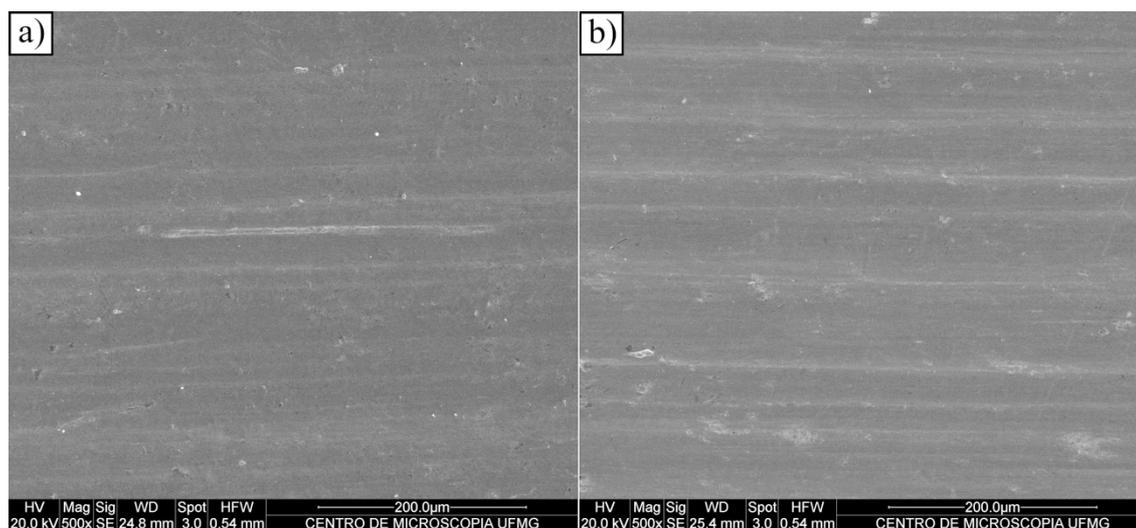


Figura 86 – Comparação por MEV das superfícies de desgaste para 30 minutos e 130N: a) FFCrMo e b) FFCrMo Nb

Um segundo ensaio em uma condição mais branda foi realizado, 45N e mesma fração de abrasivo. Após o primeiro ensaio de abrasão identificou-se a necessidade de se realizar pontos para diferentes tempos, ou distâncias percorridas, afim de se realizar uma estimativa mais precisa para a taxa de desgaste. Por esse motivo o teste foi realizado em intervalos de 15 minutos e um tempo total de 90min. Os resultados de perda de massa para os FFCeMo e FFCrMo Nb são apresentados na Tabela 9. Os testes com o abrasômetro também foram realizados em triplicata.

Tabela 9 – Resultados de perda de massa para abrasão roda de borracha para ensaio com tempo total de 90 minutos e 45N

Tempo (min)	Perda mássica acumulada (g)					
	15	30	45	60	75	90
FFCrMo	0,0754	0,1535	0,2337	0,3147	0,3821	0,4565
	0,0871	0,1772	0,2497	0,3317	0,4125	0,4923
	0,1093	0,2003	0,2792	0,3646	0,4541	0,5283
FFCrMo Nb	0,0843	0,1481	0,1590	0,2508	0,3053	0,3677
	0,0886	0,1620	0,2236	0,3001	0,3672	0,4365
	0,1047	0,1932	0,2727	0,3484	0,4194	0,4930

A regressão linear simples do tipo $Y = a + b X$ do volume de desgaste em mm^3 pelo tempo em minutos para o FFCrMo é apresentada na Figura 87. A linha vermelha representa o intervalo de confiança 95%, intervalo de valores prováveis para a resposta média, e a linha verde o intervalo de predição 95%, intervalo de valores prováveis para uma única resposta. A equação do modelo ajustado é dada pela Equação 2.

$$V (\text{mm}^3) = 1,836 + 0,7204 t (\text{min}) \quad \text{Equação 2}$$

A análise de variância indica que para um nível de confiança de 95% existe uma relação estatisticamente significativa entre volume e tempo (valor $P = 0,000$). Além disso, o R_{quadrado} de 0,97 para o modelo ajustado indica uma boa relação entre a equação e os pontos observados. A taxa de desgaste foi de $0,7204 \text{mm}^3/\text{min}$ e o valor do intercepto de $1,836 \text{mm}^3$ indica a presença de um *running-in* no início do teste. A taxa de desgaste em mm^3/m calculado a partir na inclinação do modelo ajustado foi de $5,287 \cdot 10^{-3}$.

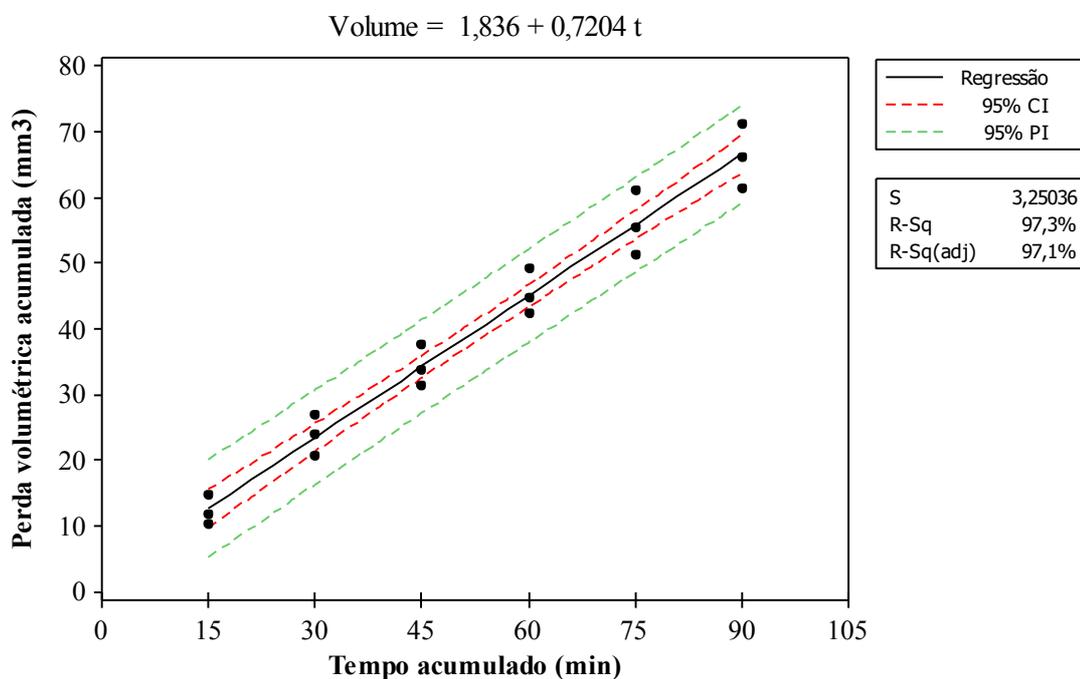


Figura 87 – Gráfico do modelo ajustado do volume de desgaste pelo tempo para o FFCrMo 45N

A regressão linear do volume de desgaste pelo tempo para o FFCrMo Nb é apresentada na Figura 88. A equação do modelo ajustado é dada pela Equação 3.

$$V (\text{mm}^3) = 3,443 + 0,6081 t (\text{min}) \quad \text{Equação 3}$$

A relação entre volume e tempo é estatisticamente significativa (valor $P = 0,000$). O modelo também possui um bom ajuste para a curva tendo R_{quadrado} de 0,90. A taxa de desgaste para o FFCrMo Nb foi de $0,6081 \text{mm}^3/\text{min}$ e o valor do intercepto de $3,443 \text{mm}^3$. Esse maior valor de intercepto indica um desgaste mais significativo durante o *running-in* para o FFCrMo Nb. O valor calculado da taxa de desgaste considerando a distância percorrida é $4,463 \cdot 10^{-3} \text{mm}^3/\text{m}$.

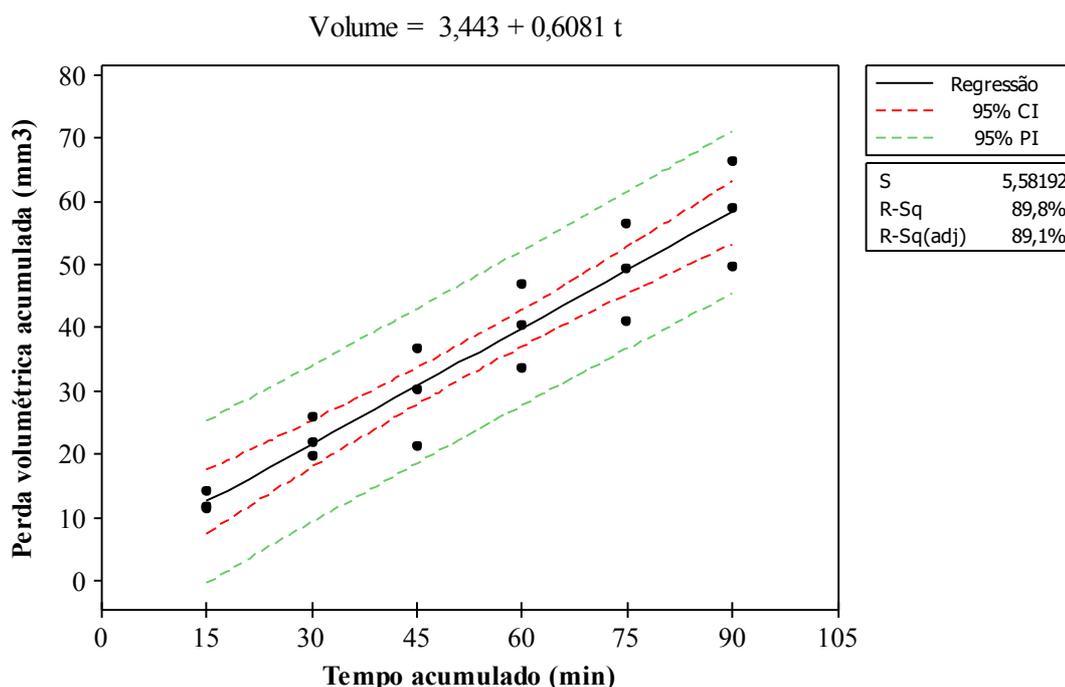


Figura 88 – Gráfico do modelo ajustado do volume de desgaste pelo tempo para o FFCrMo Nb 45N

Apesar dos valores absolutos da taxa de desgaste indicarem que o FFCrMo Nb possui uma maior resistência ao desgaste nessas condições (45N e 50 mesh), a comparação dos coeficientes da regressão pela interação tempo*amostra (*continuous*

*predictor*categorical predictor*) leva a aceitação a hipótese nula, de que a diferença entre os dois coeficientes é zero, para um nível de confiança de 95% (valor $P = 0,068$) e não se pode afirmar que a taxa de desgaste do FFCrMo Nb é estatisticamente diferente ao FFCrMo. Para um nível de confiança de 90% pode-se, no entanto, considerar que as taxas de desgaste são estatisticamente diferentes para as duas ligas analisadas. Ou seja, em condições menos severas (carga de 45N) a liga com adição de nióbio apresentou uma ligeira melhoria da resistência ao desgaste abrasivo, sendo observado uma taxa de desgaste 15,6% menor. Na Figura 89 são apresentados os pontos e ajustes lineares para as duas amostras.

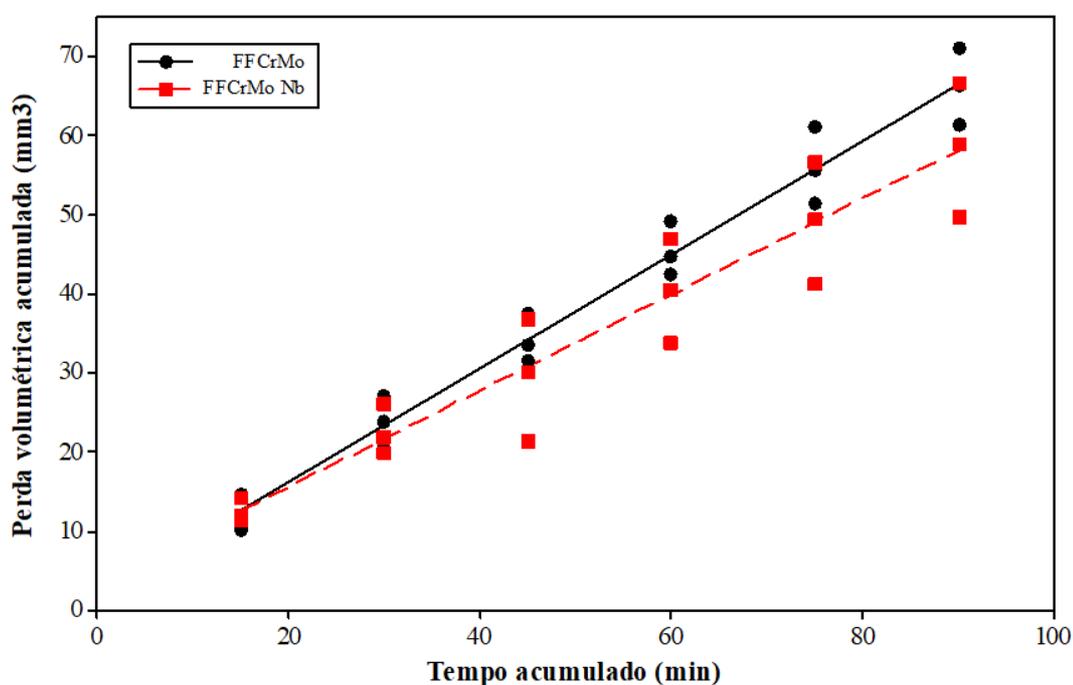


Figura 89 – Gráfico dos modelos ajustados do volume de desgaste pelo tempo para FFCrMo e FFCrMo Nb com carga de 45N

A adição de nióbio promoveu uma ligeira melhora da resistência ao desgaste da liga para uma condição mais branda (45N e 50 mesh). Apesar de apresentar uma macrodureza menor (HV_{50}), a liga FFCrMo Nb apresenta uma matriz com maior microdureza (H_{IT}) e uma estrutura livre de austenita retida. Essa maior dureza da matriz pode ter sido um fator determinante para o desgaste nessas condições.

A imagem da superfície por perfilometria para o FFCrMo para o ensaio com a carga de 45N e tempo total de 90 minutos é apresentada na Figura 90. A diferença entre a região mais profunda e as bordas é menos pronunciada quando comparado com o teste a 130N. Entretanto ainda é possível notar uma pequena diferença aparente entre as bordas e o centro da marca de desgaste. Na região azul clara lisa aconteceu por uma impossibilidade mecânica da ponta de contato atingir o fundo da depressão devido à sua geometria.

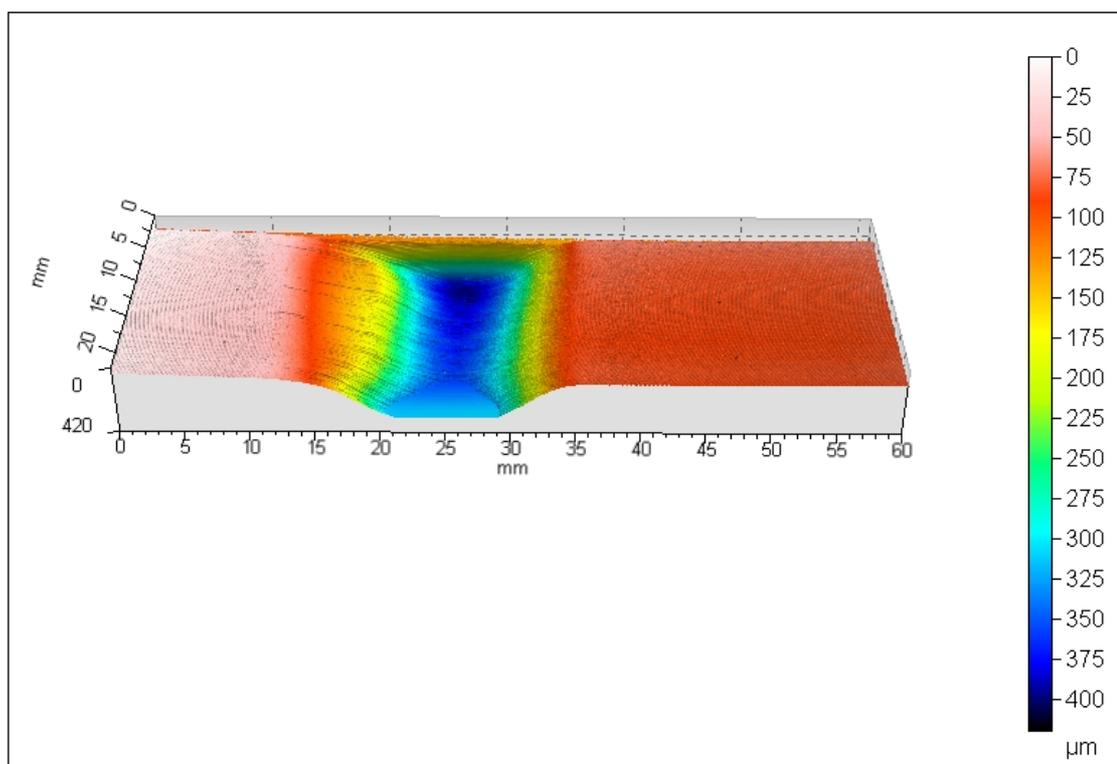


Figura 90 – Imagem por perfilometria tridimensional de contato da superfície de desgaste do FFCrMo 90 minutos e 45N

As imagens da superfície de desgaste por MEV para o FFCrMo são apresentadas na Figura 91. A maior parte da superfície Figura 91 (a) e (c) apresenta características de um desgaste mais brando com um desgaste preferencial da matriz, região mais escura assinaladas por setas pretas. Alguns arranhões são observados, mas estes são menos pronunciados e não são contínuos, indicado pela seta verde. O mecanismo nessa região é por deformação plástica, sulcamento, ocorrendo um desgaste preferencial da matriz. Regiões de um mecanismo mais severo, mais presença de microcorte, também são

observadas, Figura 91 (b) e (d). Estas, no entanto, só são observadas bem na extremidade da impressão de desgaste e não facilmente encontradas como para o ensaio a 130N, indicando uma mudança no mecanismo de desgaste. Num primeiro momento o mecanismo de desgaste é mais severo e se torna mais brando com o tempo.

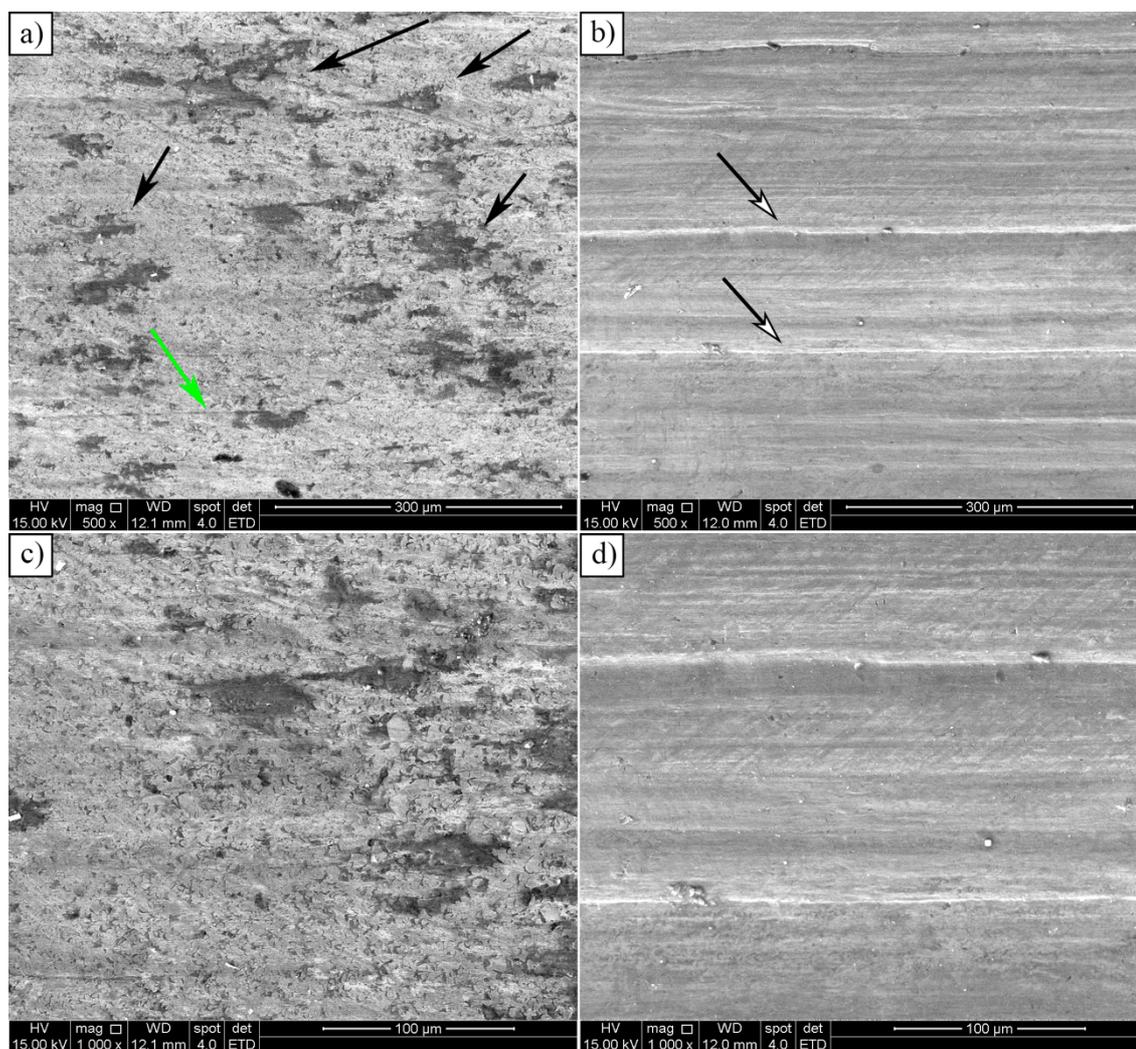


Figura 91 – Imagem MEV por elétrons secundários da superfície de desgaste do FFCrMo 90 minutos e 45N: a) e c) região central da impressão de desgaste e b) e d) região periférica (setas pretas assinalam desgaste preferencial, verde arranhão e preta com interior branco riscos contínuos)

Na Figura 92 é apresentada uma imagem com maior ampliação da superfície de desgaste dos FFCrMo 45N. Trincas nos carbonetos são facilmente observadas, assinaladas por setas, indicando que o mecanismo de desgaste presente envolve duas

etapas, um desgaste preferencial da matriz e uma fratura posterior dos carbonetos, uma vez que essa já não oferece suporte.

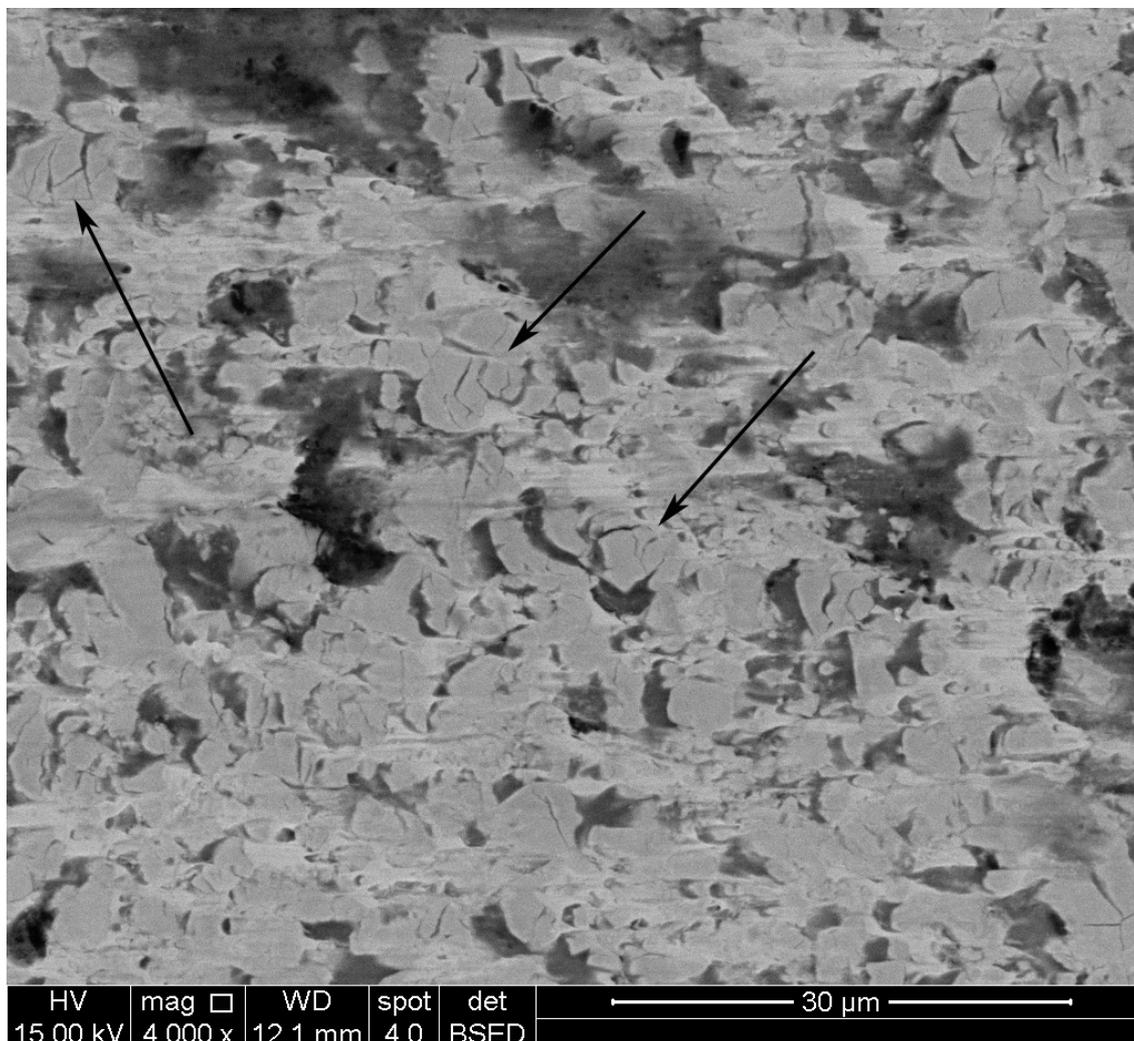


Figura 92 – Destaque MEV por elétrons retroespalhados da superfície de desgaste do FFCrMo 90 minutos e 45N(microtrincas indicadas por setas)

Na Figura 93 é apresentada a vista tridimensional por perfilometria da superfície do FFCrMo Nb após 90 minutos de desgaste com carga de 45N. A profundidade máxima observada para a liga com adição de nióbio é menor que para o FFCrMo (Figura 90). É possível observar um aspecto diferente da impressão de desgaste, do centro para as extremidades, semelhante ao observado para o ensaio de desgaste a 45N do FFCrMo.

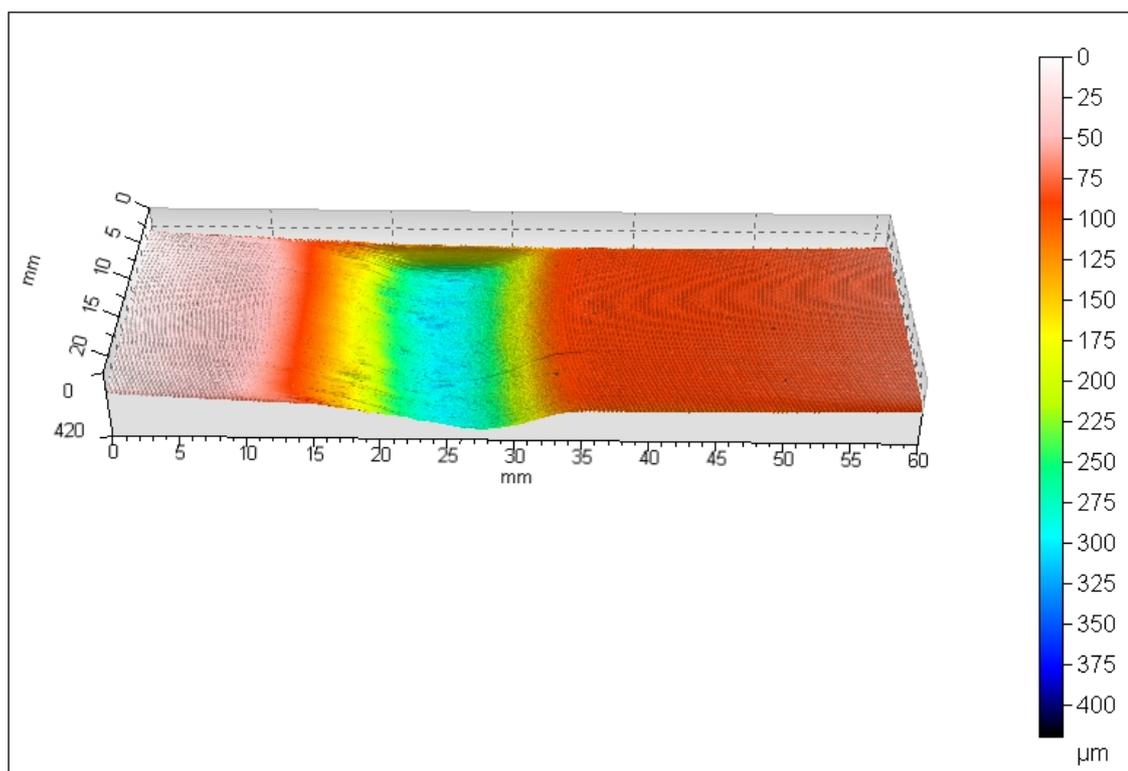


Figura 93 – Imagem por perfilometria tridimensional de contato da superfície de desgaste do FFCrMo Nb 90 minutos e 45N

A imagem da superfície de desgaste do FFCrMo Nb 45N, apresentada na Figura 94, mostra um desgaste muito próximo as da Figura 91 (a) e (c), indicando que a liga com adição de nióbio sofre um desgaste brando para o ensaio de abrasão roda de borracha quando este é realizado com menor severidade. As regiões mais escuras na Figura 94 (b) estão relacionadas a um desgaste preferencial da matriz com possível arrancamento de carbonetos. O mecanismo presente é principalmente de deformação plástica por sulcamento, acontecendo preferencialmente na matriz. Na Figura 94 (c) é possível observar em detalhe uma região com presença de microcorte. A partícula abrasiva percorre uma grande extensão da amostra removendo efetivamente o material até encontrar uma barreira, podendo ser um carboneto M_7C_3 ou de nióbio. A presença de microcorte é observada principalmente nas extremidades da impressão de desgaste, assim como observado para o FFCrMo 45N.

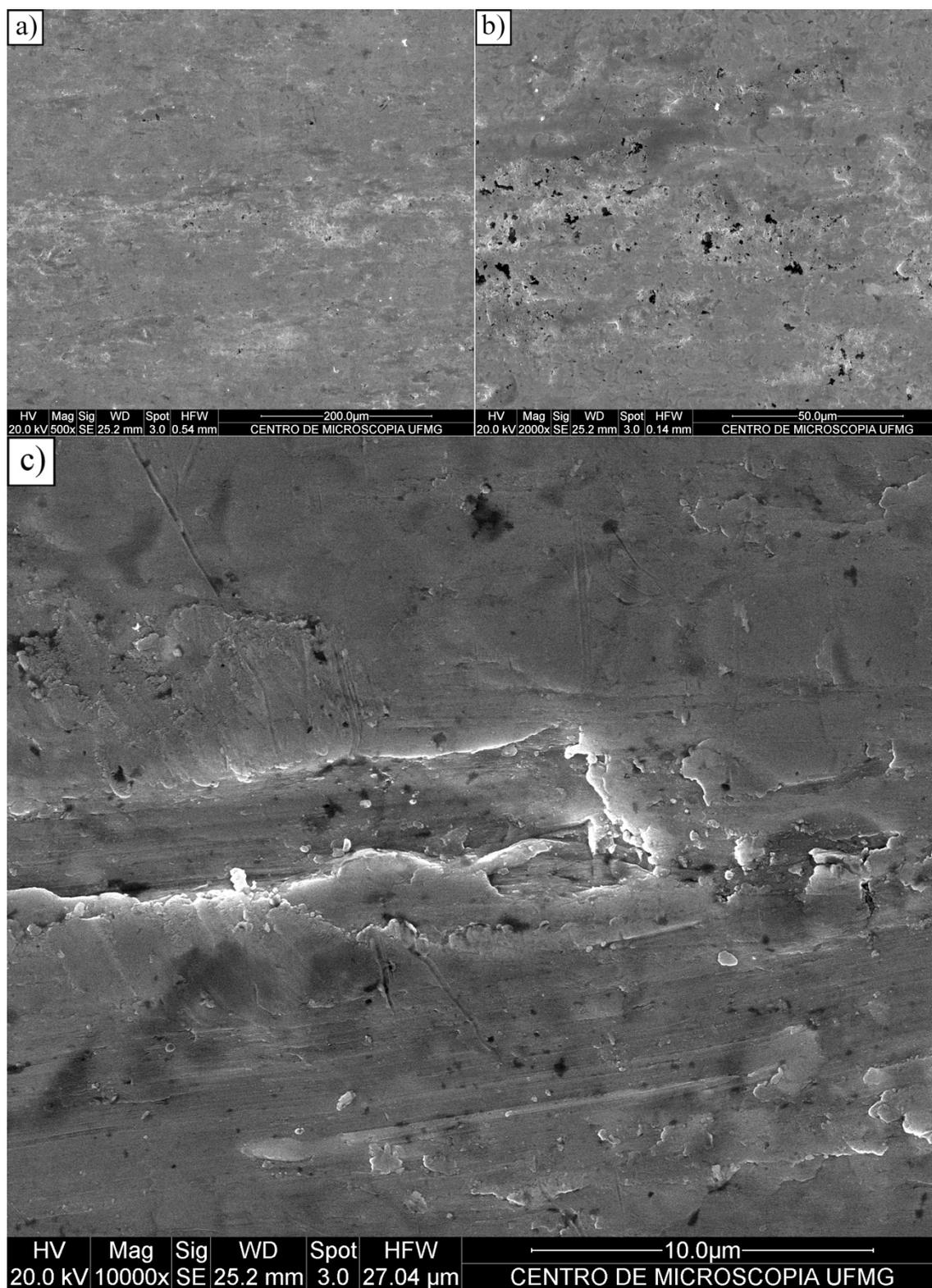


Figura 94 – Imagem MEV por elétrons secundários da superfície de desgaste do FFCrMo Nb 90 minutos e 45N

Na Tabela 10 são apresentados os parâmetros de rugosidade antes do desgaste das duas ligas e da superfície desgastada da região central e periférica para as duas condições de desgaste. Estas foram realizadas nas amostras ao final do desgaste, ou seja, após 30 minutos para os ensaios com carga de 130N e 90 minutos para os ensaios a 45N. É indicado que há uma diferença entre a rugosidade do centro da impressão de desgaste e das extremidades, confirmando o observado por MEV de que se tem regiões com mecanismos de desgaste diferentes. Além disso, há evidências de que a rugosidade é diferente para os testes com diferentes severidades, quando comparados para um mesmo material. Observa-se pelos parâmetros S_a e S_q uma certa similaridade entre as superfícies do FFCrMo a 45N e 90 minutos e do FFCrMo Nb a 130N e 30 minutos.

Tabela 10 – Parâmetros de rugosidade da superfície antes e após o desgaste abrasivo DSRW

		S_a	S_q	S_z	S_{sk}	S_{ku}	S_t	
FFCrMo	45N	Usinado	1,47 ± 0,27	1,76 ± 0,38	12,56 ± 5,38	-0,37 ± 0,81	9,79 ± 18,24	19,67 ± 19,74
		Centro desgaste	2,52 ± 0,77	3,39 ± 1,09	20,62 ± 6,74	0,89 ± 0,36	4,75 ± 1,71	27,93 ± 12,06
		Extremidade desgaste	1,59 ± 0,63	2,15 ± 0,85	15,6 ± 4,6	-0,18 ± 0,32	4,34 ± 1,2	19,08 ± 6,5
	130N	Usinado	1,23 ± 0,1	1,53 ± 0,16	13,61 ± 4,71	-0,82 ± 0,79	15,15 ± 15,33	29,08 ± 17,25
		Centro desgaste	3,13 ± 0,33	4,06 ± 0,42	20,02 ± 3,68	0,69 ± 0,5	3,93 ± 1,42	30,28 ± 4,47
		Extremidade desgaste	1,43 ± 0,2	1,83 ± 0,29	13,4 ± 2,55	-0,41 ± 0,21	3,68 ± 0,88	15,63 ± 3,65
FFCrMo Nb	45N	Usinado	2,57 ± 1,13	3,09 ± 1,33	18,35 ± 4,36	-0,31 ± 0,52	7,3 ± 7,01	34,05 ± 14,83
		Centro desgaste	2,2 ± 0,43	2,85 ± 0,55	18,67 ± 4,56	0,37 ± 0,37	3,82 ± 0,49	25,38 ± 4,85
		Extremidade desgaste	1,6 ± 0,43	2,33 ± 0,68	17,52 ± 4,18	-0,08 ± 0,76	6,98 ± 2,1	23,33 ± 5,36
	130N	Usinado	2,7 ± 1,02	3,09 ± 1,02	18,28 ± 1,63	-0,01 ± 0,15	2,19 ± 0,66	23,27 ± 1,89
		Centro desgaste	2,59 ± 0,36	3,39 ± 0,51	19,28 ± 3,25	0,56 ± 0,42	4,03 ± 0,71	28,13 ± 5,27
		Extremidade desgaste	1,23 ± 0,3	1,64 ± 0,44	11,88 ± 3,79	-0,76 ± 0,56	4,92 ± 1,97	14,11 ± 4,34

O teste da diferença mínima significativa de Fisher permite afirmar que S_a das medidas no centro para a carga de 130N pertencem ao mesmo grupo de médias, ou seja, as características da superfície na região de maior desgaste nessa condição são semelhantes para as duas amostras, um indicativo de que o mecanismo atuante nas duas amostras nessa região é igual. O teste também aponta equivalência para os valores medidos no centro para 45N e das extremidades nas duas condições, indo ao encontro do observado por MEV das superfícies após o desgaste. Além disso, permite dizer que o S_a do centro do FFCrMo a 45N é estatisticamente igual ao do centro do FFCrMo Nb a 130N. Resultado semelhante foi obtido para análise do S_q . Os grupos determinados pelo método da diferença mínima significativa de Fisher para S_a e S_q são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Grupamento pela diferença mínima significativa de Fisher para S_a e S_q

			S_a	S_q
FFCrMo	45N	Centro	B	A, B
		Extremidade	C	C, D
	130N	Centro	A	A
		Extremidade	C	D
FFCrMo Nb	45N	Centro	B	B, C
		Extremidade	C	C, D
	130N	Centro	A, B	A, B
		Extremidade	C	D

Na Figura 95 são retomadas as taxas de desgaste para as ligas nas duas condições. Apesar de não ser possível fazer uma comparação direta entre as taxas de desgaste, considerando que uma diminuição na carga levaria a uma diminuição da taxa de desgaste (Equação 2), e estatisticamente não se possa afirmar que há diferença para as taxas de desgaste para 45N, é possível observar que houve uma mudança do comportamento frente ao desgaste com a redução da severidade do teste, principalmente para o FFCrMo Nb. Este passa de um mecanismo de deformação plástica por sulcamento com presença de microcorte para um mais brando sem microcorte.

A adição de nióbio promoveu uma diminuição da fração de carbonetos eutéticos M_7C_3 de 32% devido a precipitação de 4%V de carbonetos de nióbio. Além disso, alterou a microestrutura final da liga após tratamento térmico. O FFCrMo (tt) apresentou uma microestrutura eutética com grande quantidade de austenita retida na matriz martensítica com menor dureza, enquanto uma microestrutura hipoeutética foi observada para o FFCrMo Nb (tt), em uma estrutura livre de austenita retida e maior dureza relativa da matriz. Apesar da maior dureza medida para a matriz do FFCrMo Nb (tt), a liga com nióbio apresentou uma macrodureza (HV_{50}) menor que a liga sem nióbio, ligada a menor fração volumétrica de carbonetos eutéticos M_7C_3 . A adição de nióbio também alterou o grau de exposição da matriz. Além de um maior tamanho médio de carbonetos, a liga com nióbio apresenta extensas regiões de austenita

proeutética, não observadas no FFCrMo, que podem ser prejudiciais quando um desgaste preferencial da matriz ocorre.

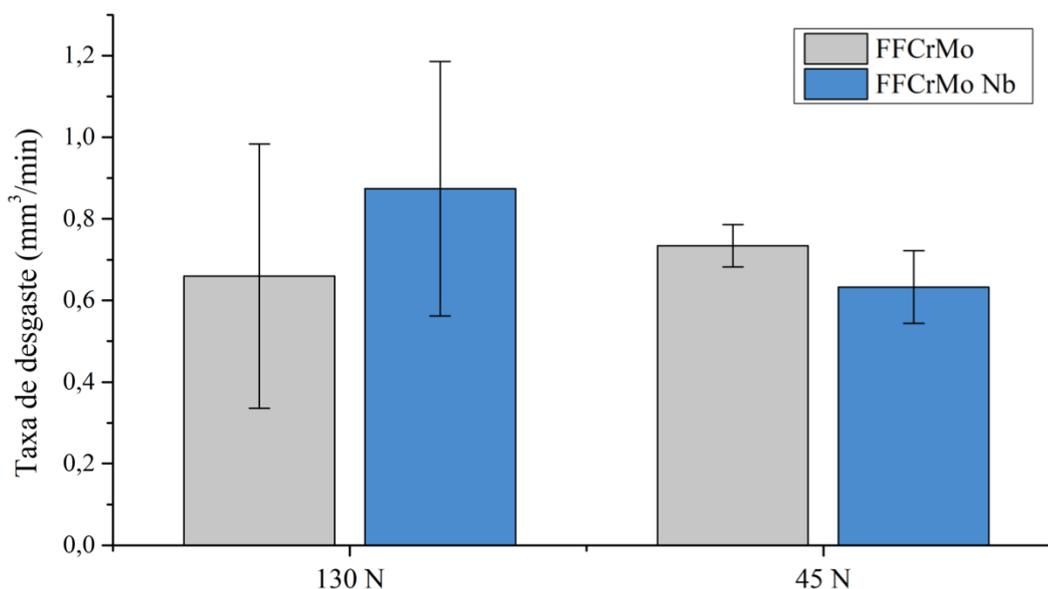


Figura 95 – Taxas de desgaste em mm^3/min para 130N e 45N para as ligas com e sem adição de nióbio com intervalo de confiança 90%

Para o ensaio de abrasão por roda de borracha com carga na faixa de 130N, vários autores apontam que ligas com microestrutura próxima à eutética (30%V de carbonetos M_7C_3) apresentam maior resistência ao desgaste (SARE, 1979; ZUM GAHR; ELDIS, 1980; FULCHER; KOSEL; FIORE, 1983; PRASAD; KOSEL, 1983). Entretanto, os ensaios realizados nesse estudo indicam que a resistência a abrasão para os FFCr com adição de elementos de liga não depende somente da fração volumétrica, principalmente para um ensaio com severidade menor, carga aplicada de 45N.

Para o ensaio em condições mais severas os carbonetos no FFCrMo Nb não oferecem proteção suficiente para a matriz que é desgastada preferencialmente em maior intensidade que para o FFCrMo. Uma vez expostos, os carbonetos eutéticos são arrancados ou trincam, acontecendo mais rapidamente para uma menor fração volumétrica de carbonetos (após a adição de nióbio). Fulcher, Kosel e Fiore (1983) destacam esse complexo papel da matriz sugerindo que a influência da matriz também

está relacionada com o grau de proteção oferecido pelos carbonetos, além do suporte mecânico a estes.

Para condições mais brandas o processo de desgaste é controlado principalmente pelo desgaste preferencial da matriz, não sendo fundamental a proteção exercida pelos carbonetos. Nesta condição, a matriz de maior dureza (FFCrMo Nb) resiste melhor ao desgaste preferencial, demorando mais para a exposição dos carbonetos que serão eventualmente arrancados ou fraturarão.

9. CONCLUSÕES

O presente trabalho nos permite concluir que:

- A adição de 2,35% em peso de nióbio em um ferro fundido brando alto cromo eutético leva a uma microestrutura hipoeutética e uma redução de 32% da fração de carboneto eutético. Essa redução deve-se a precipitação de uma fração volumétrica de 4% de carboneto de nióbio, sendo 62,5% na forma compacta.
- A adição de nióbio levou a uma diminuição de 5,6% da dureza da liga tratada termicamente. A mesma adição não modifica a dureza da liga em seu estado bruto de fusão.
- O tratamento térmico realizado não promoveu a transformação completa da austenita em martensita para a liga sem nióbio. Nas mesmas condições, o tratamento levou a uma estrutura livre de austenita retida para a liga com 2,35% de Nb.
- A liga com 2,35% de nióbio apresentou uma taxa de desgaste 15,6% menor que a liga sem nióbio quando submetido a uma condição de desgaste mais brando (carga de 45N). As ligas não apresentam diferença estatisticamente significativa para carga de 130N.
- A diminuição da severidade do ensaio levou a uma mudança do comportamento da liga com nióbio frente ao desgaste.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Nos estudos dessa pesquisa foram utilizados corpos de prova de pequenas dimensões que têm taxas de resfriamento durante a solidificação e tratamento térmico diferentes de peças de grandes dimensões. Portanto, pode-se realizar um estudo para avaliar o efeito do tratamento térmico e da adição de nióbio em peças de escala industrial;
- Avaliar diferentes ciclos de tratamento térmico nas ligas estudadas, afim de procurar o melhor comprometimento entre estrutura, dureza e resistência ao desgaste;
- A adição de nióbio reduz a fração volumétrica de carbonetos da liga, que têm grande relação com o comportamento frente ao desgaste pelo abrasômetro roda de borracha. Um estudo comparando ligas com a mesma fração volumétrica de carbonetos M_7C_3 , com e sem adição de nióbio, seria interessante para diminuir o efeito dessa variação microestrutural;
- Estudar o efeito da adição de nióbio na tenacidade à fratura dos ferros fundidos branco alto cromo. Este estudo deve utilizar técnicas que permitam avaliar a tenacidade à fratura de materiais frágeis como flexão de três pontos ou penetração instrumentada;
- Um estudo sobre a importância da tenacidade à fratura no desgaste abrasivo severo dos ferros fundidos branco alto cromo pode ser realizado com o intuito de aumentar a gama de aplicação desse material.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBERTIN, E., SINATORA, A. Effect of carbide fraction and matrix microstructure on the wear of cast iron balls tested in a laboratory ball mill. *Wear*, v.250, n.1, p. 492-501, 2001.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, ASTM International. *ASTM A532-14*: Standard specification for abrasion-resistant cast irons standard. West Conshohocken, 2014. 4p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM International G40-15*: Standard terminology relating to wear and erosion. West Conshohocken, 2015. 9p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, ASTM International. *ASTM G65-10*: Standard test method for measuring abrasion using the dry sand/rubber wheel apparatus. West Conshohocken, 2010. 13p.

AVERY, H. S. Classification and precision of abrasion tests. In: WEAR OF MATERIALS 1977. ASME, New York, N. Y. 1977. 148-157.

BEDOLLA-JACUINDE, A.; ARIAS, L.; HERNÁNDEZ, B. Kinetics of secondary carbides precipitation in a high-chromium white iron. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 12, n. 4, p. 371-382, 2003.

BEDOLLA-JACUINDE, A. *et al.* Abrasive wear of V–Nb–Ti alloyed high-chromium white irons. *Wear*, v. 332, p. 1006-1011, 2015.

BOUHAMLIA, K. *et al.* Effet du niobium sur la résistance à l'usure d'une fonte au chrome traitée thermiquement. *Revue de Métallurgie*, v.108, p. 83-88, 2011.

CHEN, H. X. *et al.* Effect of niobium on wear resistance of 15%Cr white cast iron. *Wear*, v.166, p.197-201, 1993.

CHUNG, R. J. *et al.* Microstructure refinement of hypereutectic high Cr cast irons using hard carbide-forming elements for improved wear resistance. *Wear*, v.301, p.695-706, 2013.

CHUTE TECHNOLOGY – Chute Design. Disponível em:
<<http://www.chutetechnology.com.au/gallery/>>. Acesso em 02 de jan. de 2018.

COELHO, G. C.; GOLCZEWSKI, J. A.; FISCHMEISTER, H. F. Thermodynamic calculations for Nb-containing high-speed steels and white-cast-iron alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 34, n. 9, p. 1749-1758, 2003.

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. *DIN 50320*: Análise sistemática dos processos de desgaste. Classificação dos fenômenos de desgaste. 1997. v.53, p.619-622.

DOĞAN, Ö. N.; HAWK, J. A.; LAIRD, George. Solidification structure and abrasion resistance of high chromium white irons. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 28, n. 6, p. 1315-1328, 1997.

DOWSON, D. *History of tribology*. London: Longman, 1979. 677p.

DUARTE, M. C. S. *Transições no regime de desgaste por deslizamento do aço inoxidável austenítico aisi 316l processado a plasma*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia, UFMG, 2014. (Tese, Doutorado em Ciência dos Materiais)

DURMAN, R. W. Basic metallurgical concepts and the mechanical testing of some abrasion-resistant alloys. *Foundry Trade J.*, v.134, p.645-651, 1973.

DURMAN, R. W. The application of alloyed white cast irons in crushing, grinding, and material handling processes. *The British Foundryman*, v.69, n.6, p.141-149, 1976.

EFREMENKO, V.; SHIMIZU, K.; CHABAK, Y. Effect of destabilizing heat treatment on solid-state phase transformation in high-chromium cast irons. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 44, n. 12, p. 5434-5446, 2013.

EL-AZIZ, K. A. *et al.* Wear and corrosion behavior of high-Cr white cast iron alloys in different corrosive media. *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*, v. 1, n. 4, p. 25, 2015.

EVANS, A. *The science of ceramic machining and surface finishing II*. US Government Printing Office. Washington: p. 1-14, 1979.

EYRE, T. Wear characteristics of metals. *Tribology International*, v.9, n.5, p.203-212, 1976.

FAIRHURST, W.; ROHRIG, K. Abrasion-resistant high-chromium white cast irons. *Foundry Trade J.*, v.136, p.685-698, 1974.

FANG, L.; RAO, Q.; ZHOU, Q. In.: PROC. CONF. WEAR OF MATERIALS, 1987, Houston. *Proceedings...* Houston: American Society for Mechanical Engineers, 1987. p.733-741.

FILIPOVIC, M.; KAMBEROVIC, Z.; KORAC, M. Solidification of high chromium white cast iron alloyed with vanadium. *Materials Transactions*, v.52, n.3, p. 386-390, 2011.

FILIPOVIC, M. *et al.* Microstructure and mechanical properties of Fe–Cr–C–Nb white cast irons. *Materials and Design*, v.47, p. 41-48, 2013a.

FILIPOVIC, M. *et al.* Effect of niobium and vanadium additions on the as-cast microstructure and properties of hypoeutectic Fe–Cr–C alloy. *ISIJ International*, v.53, n.12, p.2160-2166, 2013b.

FILIPOVIC, M. *et al.* Wear resistance and dynamic fracture toughness of hypoeutectic high-chromium white cast iron alloyed with niobium and vanadium. *Materials and Technology*, v.48, n.3, p.343-348, 2014.

FISSET, M.; PEEV, K.; RADULOVI, M. The influence of niobium on fracture toughness and abrasion resistance in high-chromium white cast irons. *Journal of Materials Science Letters*, v.12, p. 615-617, 1993.

FRANCO, S.; SINATORA, A. Determinação da tenacidade à fratura de carbonetos M_7C_3 usando o método da indentação. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 11, 1994, Águas de São Pedro. *Anais... Águas de São Pedro*, 1994. p. 247-250.

FULCHER, J. K.; KOSEL, T. H.; FIORE, N. F. The effect of carbide volume fraction on the low abrasion resistance of high Cr-Mo white cast irons. *Wear*, v.84, n.3, p.313-325, 1983.

GATES, J.D. Two-body and three-body abrasion: a critical discussion. *Wear*, v.214, p. 139-146, 1998.

GATES, J.D., BENNET, P.J., MCINNES, L.J., TUNSTALL, B.R. The challenge of accurate prediction of industrial wear performance from laboratory tests. International SYMPOSIUM ON WEAR RESISTANT ALLOYS FOR THE MINING AND PROCESSING INDUSTRY, 2015, Campinas, Brazil. *Anais... Campinas*, 2015.

GREGOLIN, J. A. R.; ALCANTARA, N. G. Solidification and phase equilibria in the Fe-C-Cr-NbC system. *Metallurgical Transactions A*, v. 22, n. 10, p. 2181-2186, 1991.

GUESSER, W. L.; COSTA, P. H. C.; PIESKE, A. Nióbio em ferros fundidos brancos ligados ao cromo para aplicações em desgaste abrasivo. *Metalurgia ABM*, v.45, n.381, p.768-776, 1989.

GUNDLACH, R. B.; PARKS, J. L. Influence of abrasive hardness on the wear resistance of high chromium irons. *Wear*, v. 46, n. 1, p. 97-108, 1978.

HUTCHINGS, I. M.; SHIPWAY, P. *Tribology: friction and wear of Engineering Materials*. 2.ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2017. 388p.

IMURAI, S. *et al.* Effects of Mo on microstructure of as-cast 28wt.% Cr-2.6 wt.% C-(0-10) wt.% Mo irons. *Materials Characterization*, v. 90, p. 99-112, 2014.

JACKSON, R. S. The austenite liquidus surface and constitutional diagram for the Fe-Cr-C metastable system. *Journal Iron and Steel Institute*, v.208, p.163-167, 1970.

JOST, H. P. Tribology – origin and future. *Wear*, v. 136, p. 1-17, 1990.

KATO, K., ADACHI, K. Wear mechanisms. In: BHUSHAN, B. *Modern tribology handbook 1*. CRC Press LLC, 2001. v. I, Cap. 7, p. 273-300.

KESRI, R.; DURAND-CHARRE, M. Phase equilibria, solidification and solid-state transformations of white cast irons containing niobium. *Journal of Materials Science*, v. 22, n. 8, p. 2959-2964, 1987.

LIN, H.; QINGDE, Z. In.: PROC. CONF. WEAR OF MATERIALS, 1987, Houston. *Anais...* Houston: American Society for Mechanical Engineers, 1987. p. 653-659.

MA, Y. *et al.* Microstructure and properties of Ti–Nb–V–Mo-alloyed high chromium cast iron. *Bulletin of Materials Science*, v.36, n.5, p.839-844, Oct. 2013.

METSO. Wear and material: wear parts application guide. Metso's Mining and Construction Technology. Finland: 2011. Disponível em: <http://www.metso.com/>.

MARATRAY, F.; POULALION, A. Austenite retention in high-chromium white irons. (Retroactive Coverage). *Transactions of the American Foundrymen's Society*, v. 90, p. 795-804, 1982.

MUTTON, P. J. *Abrasion resistant materials for the Australian Minerals Industry*. Melbourne: Australian Minerals Industry Research Association, 1988. Vol. 1, 61p.

OHIDE, T.; OHIRA, G. Solidification of high chromium alloyed cast iron, *Br. Foundryman*, v.76, p.7-14, 1983.

OLIVEIRA, C. G. de. *Desenvolvimento e caracterização de liga de ferro fundido branco alto cromo com adição de nióbio para uso em mineração*. Belo Horizonte: CEFET-MG, 2015. 173p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia de Materiais).

OLIVEIRA JR, R. B. *Avaliação do efeito de modificações superficiais a plasma no desempenho do aço AISI 316 frente ao desgaste e corrosão*. Belo Horizonte: UFMG, 2011. 260p. (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

PEARCE, J. T. H. Structure and wear performance of abrasion resistant chromium white cast irons. *AFS Transactions*, v.92, p. 599-622, 1984.

PENAGOS, J. J. *et al.* Structure refinement effect on two and three-body abrasion resistance of high chromium cast irons. *Wear*, v. 340, p. 19-24, 2015.

PENAGOS, J. J. *Efeito do refinamento da microestrutura e da adição de nióbio na resistência ao desgaste abrasivo de ferros fundidos de alto cromo*. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2016. 120p. (Tese, Doutorado em Ciências).

PENAGOS, J. J. *et al.* Synergetic effect of niobium and molybdenum on abrasion resistance of high chromium cast irons. *Wear*, v. 376, p. 983-992, 2017.

POWELL, G. L. F.; LAIRD, G. Structure, nucleation, growth and morphology of secondary carbides in high chromium and Cr-Ni white cast irons. *Journal of Materials Science*, v. 27, n. 1, p. 29-35, 1992.

- PRASAD, V. S.; KOSEL, T. H. A study of carbide removal mechanisms during quartz abrasion I: in situ scratch test studies. *Wear*, v.92, n.2, p.253-268, 1983.
- QU, U. *et al.* Effect of cerium on the as-cast microstructure of a hypereutectic high chromium cast iron. *Materials Letters*, v.62, n.17-18, p.3024–3027, June 2008.
- RADULOVIC, M. *et al.* The influence of vanadium on fracture toughness and abrasion resistance in high chromium white cast irons. *Journal of Materials Science*, v.29, p.5085-5094, 1994.
- RADZIKOWSKA, J. M. Metallography and microstructures of cast iron. In: *ASM handbook: metallography and microstructures*. 2004. p. 565-587.
- RAYNOR, G. V.; RIVLIN, V. G. Phase equilibria in iron ternary alloys - a critical assessment of the experimental literature. *The Institute of Metals, 1 Carlton House Terrace, London SW 1 Y 5 DB, UK*, 1988.
- SARE, I. R. Abrasion resistance and fracture toughness of white cast irons. *Metals Technology*. v.6, p.412-419, Nov. 1979.
- SCHINDELIN, J. *et al.* The ImageJ ecosystem: an open platform for biomedical image analysis. *Molecular Reproduction and Development*, v. 82, n. 7-8, p. 518-529, 2015.
- SINATORA, A. *Tribologia: um resgate histórico e o estado da arte*. São Paulo: Departamento de Engenharia Mecânica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2 jun. 2005. (Erudição apresentada como parte dos requisitos do Concurso para provimento de cargo de Professor Titular)
- STACHOWIAK, G.W.; BATCHELOR, A.W. *Engineering tribology*. 3rd ed. Elsevier, 2006. 801p.
- STANDARDS ASSOCIATION OF AUSTRALIA, North Sydney. *AS2027-84: Iron castings - abrasion-resistant white iron*; North Sydney, 1985.
- STOUT, K. J.; BLUNT, L. *Three-dimensional surface topography*. Elsevier, 2000.
- TABRETT, C.P.; SARE, I.R.; GHOMASHCHI, M.R. Microstructure-property relationships in high chromium white iron alloys. *International Materials Reviews*, v.41, n.2, p.59-82, 1996.
- TABRETT, C. P.; SARE, I. R. The effect of heat treatment on the abrasion resistance of alloy white irons. *Wear*, v. 203, p. 206-219, 1997.
- THORPE, W.R.; CHICCO, B. The Fe-rich corner of the metastable C-Cr-Fe liquidus surface. *Metallurgical Transactions A*, v.16A, p.1541-1549, Sep. de 1985.
- TOZETTI, K. D.; ALBERTIN, E.; SCANDIAN, C. Abrasive size and load effects on the wear of a 19.9% chromium and 2.9% carbon cast iron. *Wear*, v. 376, p. 46-53, 2017.

TREZONA, R.I.; ALLSOPP, D.N.; HUTCHINGS, I.M. Transitions between two-body and three-body abrasive wear: influence of test conditions in the microscale abrasive wear test. *Wear*, v.225-229, p. 205-214, 1999.

UK Department of Education and Science, Lubrication (Tribology): Education and Research, HMSO, 1966.

WATSON, J. D. *et al.* Abrasive wear of white cast iron. *Metals Forum*, v.3, n.1, p.74-88, 1980.

XING, J.; LU, W.; WANG, X. In.: PROC. CONF. 'WEAR OF MATERIALS', 1983, Reston. *Proceedings...* Reston: American Society for Mechanical Engineers, 1983. p.45-61.

XU, L.; VOSE, C.; STJOHN, D. Abrasive wear study of selected white cast irons as liner materials for the mining industry. *Wear*, v. 162, p. 820-832, 1993.

ZHI, X., *et al.* Effect of niobium on the as-cast microstructure of hypereutectic high chromium cast iron. *Materials Letters*, v.62, n.6, p.857-860, 2008.

ZUM GAHR, K. H.; DOANE, D. V. Optimizing fracture toughness and abrasion resistance in white cast irons. *Metallurgical Transactions A*, v. 11, n. 4, p. 613-620, 1980.

ZUM GAHR, K. H.; ELDIS, G. T. Abrasive wear of white cast irons. *Wear*, Lausanne, v.64, p.175-194, 1980.

ZUM GAHR, K. H. Wear by hard particles. *Tribology International*. v.31, n.10, p.587-596, 1998.

ZUMELZU, E. *et al.* Wear and corrosion behaviour of high-chromium (14–30% Cr) cast iron alloys. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 128, n. 1, p. 250-255, 2002.

APÊNDICE A – METALOGRAFIA QUANTITATIVA

O APÊNDICE A pretende descrever dos procedimentos para obtenção da fração volumétrica de fases e do tamanho dos carbonetos utilizando o software ImageJ. O exemplo do passo-a-passo foi realizado para uma imagem MEV por elétrons retroespalhados do FFCrMo Nb. Na Figura 96 é apresentada a imagem inicial antes de qualquer procedimento.

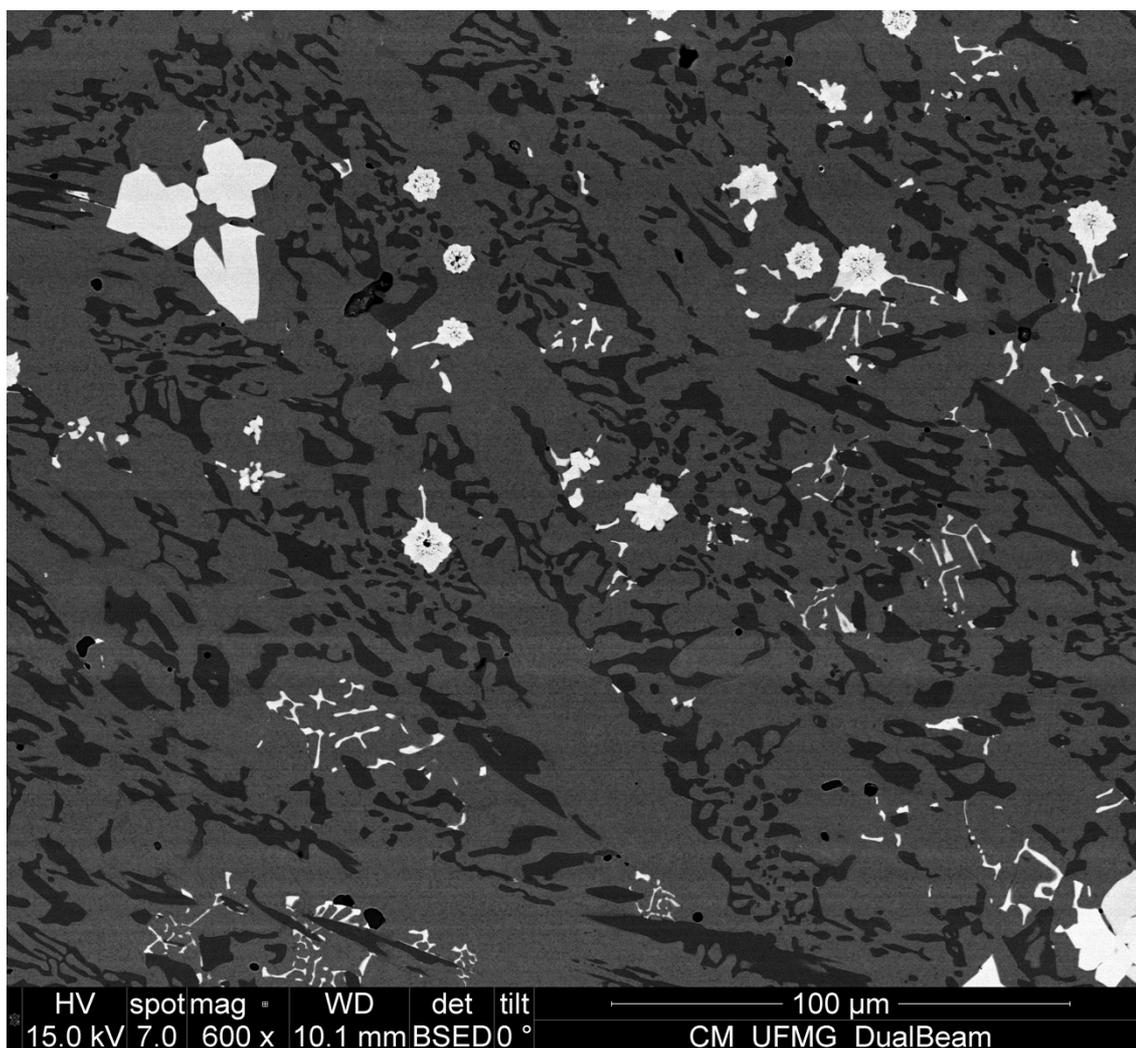


Figura 96 – Imagem MEV por elétrons retroespalhados da seção polida do FFCrMo Nb tratado termicamente

O primeiro passo consiste em definir a escala da imagem para correlação entre os pixels e uma unidade de medida. Utilizando a ferramenta *Magnifying Glass* aproxime da

região onde se encontra a escala e utilizando a ferramenta *Straight* trace uma linha sobre a escala da imagem, como exemplificado na Figura 97. As duas ferramentas se encontram na barra de ferramentas principal do programa.

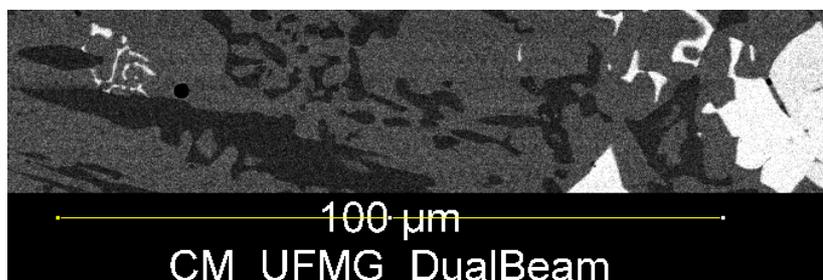


Figura 97 – Linha traçada sobre a escala da imagem para definição da correlação pixels com unidade de medida

Uma vez traçada a linha deve-se acessar menu *Analyze* → *Set Scale...* e preencher os dados na janela que se abrirá. Em *Known distance* preencha a distância conhecida para a escala (no caso 100) e em *Unit of length* a unidade de medida da distância conhecida (um). Confirme o campo *Global* e clique em *OK*. O exemplo dos campos preenchidos é apresentado na Figura 98.

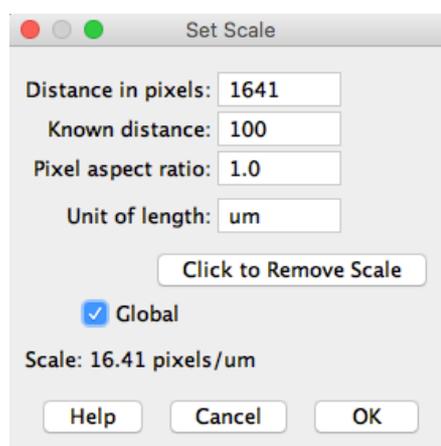


Figura 98 – Exemplo da janela de definição de escala preenchida

A terceira etapa consiste em definir a área que deseja ser analisada. Retire o zoom da imagem utilizando a ferramenta *Magnifying Glass* (botão direito do mouse ou tecla "-"). Utilizando a ferramenta *Rectangle* selecione a área desejada e utilize o comando de

duplicar (menu *Image* → *Duplicate...*). Caso a imagem possua muitos detalhes é aconselhável nessa etapa trabalhar com frações da imagem. O quadrante superior direito, indicado na Figura 99, foi utilizado a título de ilustração.

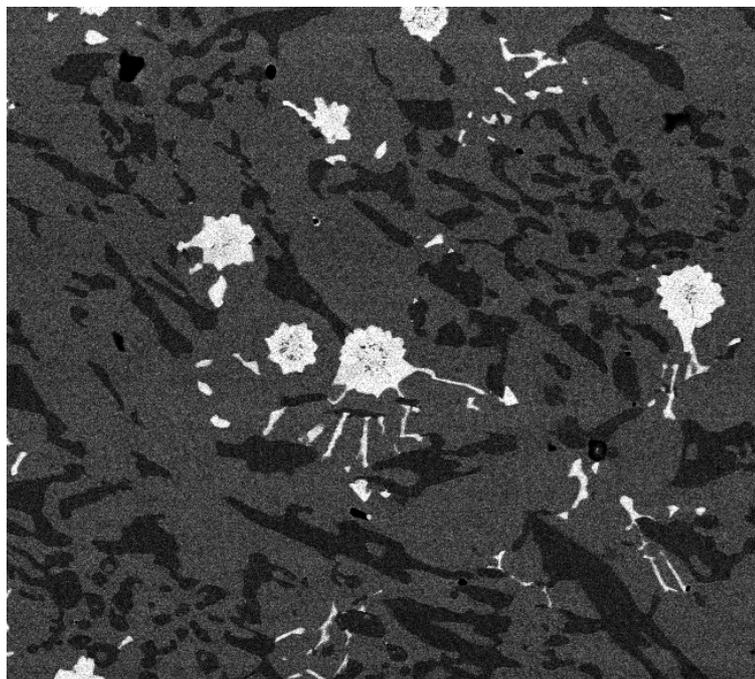


Figura 99 – Área selecionada para análise quantitativa: quadrante superior direito

O próximo passo consiste no processamento da imagem. A ferramenta de suavização (*Process* → *Smooth*) foi a mais utilizada, entretanto o processamento pode variar dependendo da necessidade de cada imagem. Filtro, melhorar contraste e correção de sombra são exemplos de processamentos recorrentes. A ferramenta *Smooth* permite diminuir o ruído do sinal da imagem MEV obtendo tonalidades mais homogêneas nas fases. Resultado semelhante pode ser obtido em: *Process* → *Noise* → *Despeckle*. Caso ainda seja observado ruídos após o processo de suavização este pode ser repetido, ou outro processamento complementar pode ser utilizado. Na Figura 100 é apresentada a Figura 99 após processamento de suavização. Note que a imagem pós processamento possui menos ruído e uma melhor distinção entre as fases a serem analisadas.

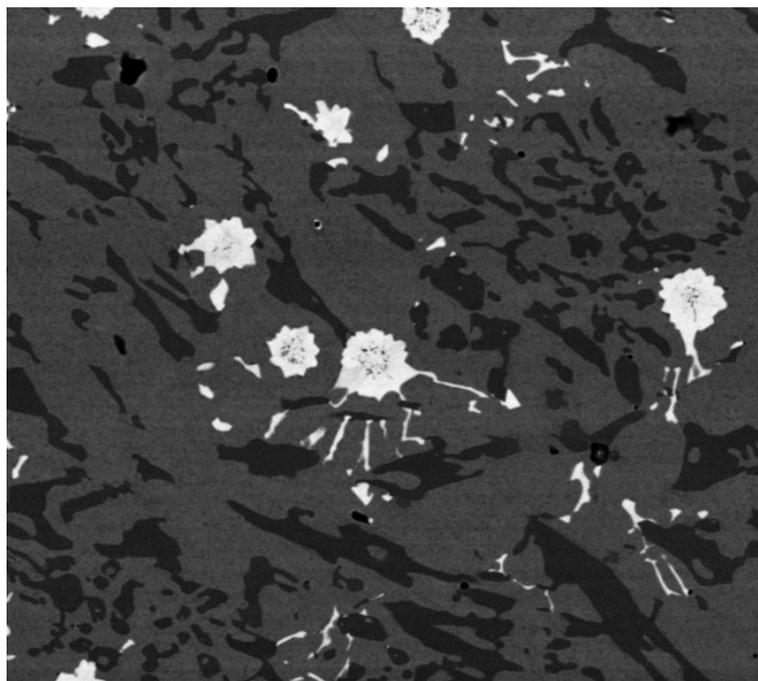


Figura 100 – Imagem após processamento de suavização

Uma vez obtida uma boa distinção das fases, pode ser necessário transformar a imagem em tons de cinza 8-bit (*Image* → *Type* → *8-bit*). Feito isso pode-se realizar o *Thershold* e selecionar pelo histograma a faixa de tonalidade que se pretende analisar (*Image* → *Adjust* → *Thershold*). A escolha da faixa depende da fase a ser analisada. O primeiro pico do histograma corresponde aos carbonetos M_7C_3 , enquanto o segundo a matriz. Os carbonetos de nióbio são apresentados nos tons claros após o segundo pico no histograma. A etapa de *Thershold* para os carbonetos M_7C_3 com a janela de seleção está apresentada na Figura 101. Observa-se que os tons na faixa selecionada são apresentados na cor vermelha. Ajustada a faixa para que compreenda somente a fase selecionada, aplica-se o *Thershold* no botão *Apply* da janela de seleção. A imagem por MEV não é ideal caso a fração de carbonetos M_7C_3 incluindo os carbonetos secundários seja desejada. Neste caso um melhor resultado é obtido utilizando uma amostra após ataque químico com Nital, como descrito por Penagos (2016).

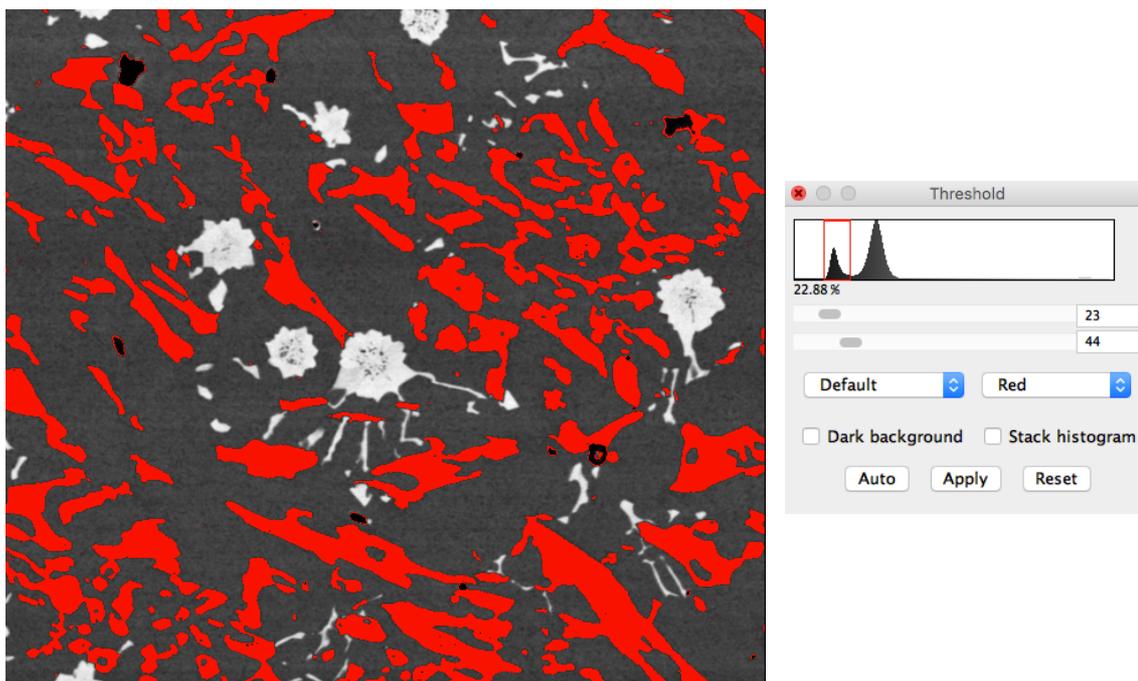


Figura 101 – Etapa de *Thershold* para metalografia quantitativa dos carbonetos M_7C_3

Após o *Threshold* uma imagem com dois tons é obtida, um *background* branco e a fase de interesse em preto. Para o caso da análise dos carbonetos M_7C_3 se faz necessário uma etapa limpar os contornos das inclusões e poros se encontravam na mesma tonalidade dos carbonetos. Para isso é utilizado a ferramenta *Paintbrush*, disponível no FIJI ImageJ. A imagem após essas duas etapas de processamento é apresentada na Figura 102.

O penúltimo passo consiste em definir as medidas que se pretende realizar (*Analyse* → *Set Measurements...*). Considerando tanto a fração volumétrica quanto o tamanho dos carbonetos, foram selecionadas as medidas de área, desvio padrão, descrição de forma e fração da área.

A última etapa depende da análise quantitativa a ser realizada. Para a fração volumétrica, selecionado a medida de fração da área (*Area Fraction*), utiliza-se a função de análise medida (*Analyse* → *Measure*). Uma janela com os resultados se aberta e a fração em área da imagem em preto listada no campo %Area. Considerando que o observado em 2D é reflexo da estrutura tridimensional da amostra, tem-se então uma medida da fração volumétrica dos carbonetos M_7C_3 do material. Para uma análise mais

precisa é necessário um maior número de medidas, preferencialmente em cortes provenientes de regiões diferentes da amostra e em diferentes direções. A fração volumétrica dos carbonetos M_7C_3 do material é dada pela média da amostra.



Figura 102 – Imagem monocromática dos carbonetos M_7C_3 obtida após *Threshold*

O exemplo para o tamanho médio dos carbonetos será dado para o tamanho médio dos carbonetos de nióbio partindo da Figura 96. Buscando não dividir nenhum carboneto de maior dimensão, na terceira etapa foi definida toda área da microscopia. O processamento de imagem realizado foi o mesmo. Para os carbonetos de nióbio os tons de cinza selecionados no *Threshold* são referentes a fase mais clara, como ilustrado na Figura 103.

O tamanho dos carbonetos é calculado utilizando a função análise de partículas (*Analyse* → *Analyse Particles*). Os parâmetros utilizados na análise são apresentados na Figura 104. O primeiro campo define a variação de tamanhos que se deseja analisar, sendo possível excluir carbonetos muito pequenos, por exemplo. No campo *Circularity* pode-se definir a faixa circularidade a ser analisada. A escolha de mostrar os contornos definido no campo *Show*, permite a observação dos carbonetos analisados. Com ele

selecionado uma imagem com os contornos dos carbonetos analisados e o número associado a cada um deles na análise é gerada.

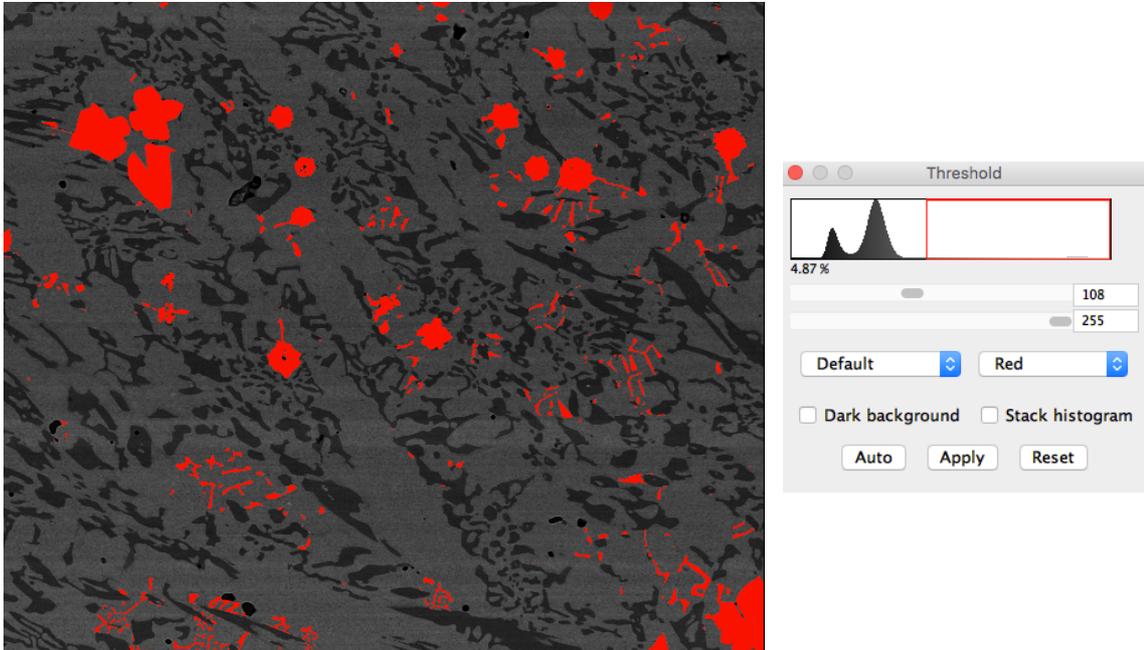


Figura 103 – Etapa de *Thershold* para metalografia quantitativa dos carbonetos de nióbio

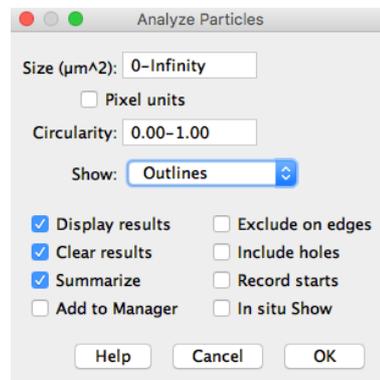


Figura 104 – Janela da função análise de partículas com os parâmetros utilizados para análise do tamanho dos carbonetos de nióbio

Ao clicar em OK três janelas se abrirão. Na janela *Results* são apresentados os resultados individuais obtidos pela análise. Os dados dessa tabela podem ser copiados ou salvados no formato CSV para cálculo do tamanho médio dos carbonetos. Na coluna *Area* é apresentada a área de cada carboneto na unidade de medida definida na etapa de

definição de escala, no caso μm^2 . Em *Summary*, encontra-se o resumo dos resultados por meio da média do que é apresentado na janela *Results*. Na janela *Drawing* é apresentado os contornos dos carbonetos analisados definidos pelo campo *Show*. A imagem após *Thershold* é apresentada na Figura 105 e a imagem dos contornos dos carbonetos de nióbio Figura 106. O tamanho médio dos carbonetos (em μm^2 no exemplo) será a média dos valores de *Area* da janela *Results* para várias regiões.



Figura 105 – Imagem monocromática dos carbonetos de nióbio obtida após *Thershold*

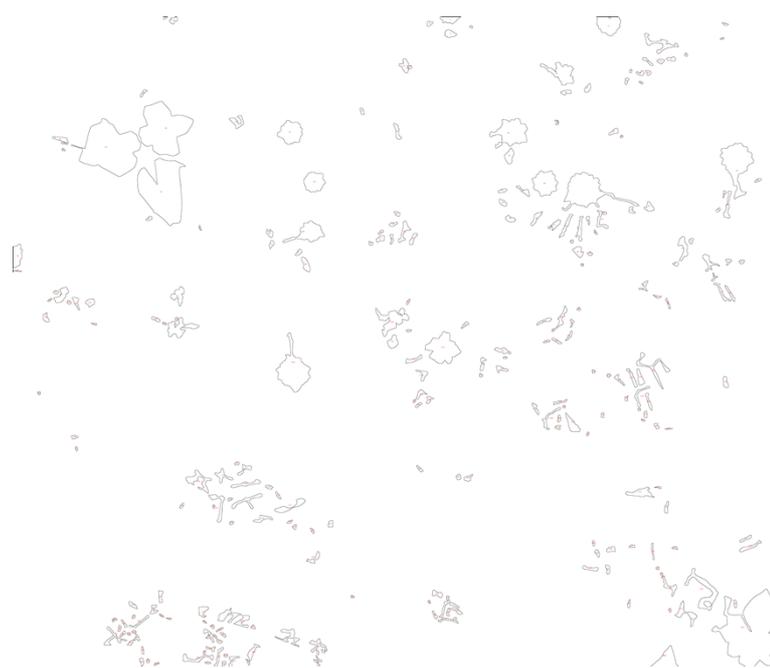


Figura 106 – Imagem dos contornos dos carbonetos analisados pela função *Analyze Particles*