Campus de São Carlos

A PRESENÇA DO NIÓBIO EM UM FERRO FUNDIDO
BRANCO DE CROMO-MOLIBDÊNIO - TRAÇADO DA
CURVA TRANSFORMAÇÃO-TEMPO-TEMPERATURA

ALBERTO IBAÑEZ RUIZ

ORIENTADOR: PROF. ASSOC. JOÃO M. D. A. ROLLO

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

A PRESENÇA DO NIÓBIO EM UM FERRO FUNDIDO
BRANCO DE CROMO-MOLIBDÊNIO - TRAÇADO DA
CURVA TRANSFORMAÇÃO-TEMPO-TEMPERATURA.

ALBERTO IBAÑEZ RUIZ

Tese apresentada à Escola de
Engenharia de São Carlos,
Universidade de São Paulo, como
parte dos requisitos para a
obtenção do título de Doutor em
Engenharia Metalúrgica.

ORIENTADOR: Prof. Dr. JOÃO MANUEL
DOMINGOS DE ALMEIDA
ROLLO

DEDALUS - Acervo - EESC

31100017303

São Carlos - SP
1996

Metallurgia

Class.	TESE-EESC
Cuti.	2750
Tombo	105196

at 0744648

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca - EESC-USP

I12p Ibañez Ruiz, Alberto
A presença do nióbio em ferro fundido branco de
cromo-molibdênio : traçado da curva transformação-
tempo-temperatura / Alberto Ibañez Ruiz. -- São Carlos,
1996.
218p.

Tese (Doutorado) -- Escola de Engenharia de
São Carlos-Universidade de São Paulo, 1996.
Orientador: Prof. Dr. João Manuel Domingos de
Almeida Rollo

1. Nióbio. 2. Ferro fundido branco de alto cromo.
3. Curva TTT. 4. Temperabilidade. I. Título

FOLHA DE APROVAÇÃO

Tese defendida e aprovada em 03-4-1996
pela Comissão Julgadora:

Prof. Doutor **JOÃO MANUEL DOMINGOS A. ROLLO** - Orientador
(Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo)

Prof. Doutor **CARLOS ROBERTO SOBREIRA BEATRICE**
(Universidade Estadual Paulista-UNESP - Campus de Araraquara)

Prof. Doutor **JOSÉ ANGELO RODRIGUES GREGOLIN**
(Universidade Federal de São Carlos - UFSCar)

Prof. Doutor **SAMUEL IRATI NOVAES GOMES**
(Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo)

Prof. Doutora **LAURALICE DE CAMPOS FRANCESCHINI CANALE**
(Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo)

Presidente da Comissão de Pós-Graduação
Prof. Dr. **EDUARDO CLETO PIRES**

Coordenador da Área Engenharia Metalúrgica
Prof.Dr. **OVIDIO RICHARD CRNKOVIC**

A meus pais, irmãos, à
minha esposa Rosa e meus
filhos Sandro e Sara.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. João Manuel Domingos de Almeida Rollo pela assistência, encorajamento e amizade durante a elaboração deste trabalho.

À Profa. Dra. Lauralice de Campos Franceschini Canale, Departamento de Engenharia de Materiais - EESC-USP, pelas valiosas sugestões dadas a este trabalho.

Ao Prof. Dr. Carlos Roberto Sobreira Beatrice, Departamento de Físico-Química, Instituto de Química - Unesp, Campus de Araraquara, pelas valiosas sugestões dadas a este trabalho.

Ao Prof. Dr. Samuel Irati Novaes Gomes, Departamento de Engenharia de Materiais - EESC - USP, pelo auxílio na realização das medidas de fase magnética.

À Profa. Dra. Regina Helena Porto Francisco, Departamento de Química Estrutural - EESC - USP, pelo auxílio nas análises de difração de raios-X.

Aos professores, componentes da banca examinadora pelo prestígio concedido.

Ao técnico Pedro Luiz Di Lorenzo pelo auxílio na realização dos ensaios e pela amizade.

A todos os colegas, professores e funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais (SMT) da EESC-SP, pela amizade e carinho.

Ao Prof. Edison Augusto Luciano, Departamento de Física - IGCE - Unesp, Campus de Rio Claro, pelo auxílio na montagem final deste trabalho.

À srta. Maristela Carlos Rebustini, eficiente secretária do Departamento de Física - IGCE - Unesp, Rio Claro pelo trabalho de digitação e amizade.

Ao desenhista Gilberto Girello pelos serviços prestados.

Aos professores e funcionários do Departamento de Física do Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Unesp, Rio Claro, pela amizade e carinho.

Ao Departamento de Física do Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Campus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista - Unesp, pelo apoio durante o desenvolvimento deste trabalho.

Enfim a todos que quer direta ou indiretamente colaboraram na execução deste trabalho, os meus sinceros agradecimentos.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS	x
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xiv
OBJETIVOS	xv
 1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
1.1 Ferros fundidos brancos	1
1.2 Desenvolvimento dos ferros fundidos brancos	7
1.3 Composição dos ferros fundidos brancos	15
1.4 Ferros fundidos brancos ligados ao cromo	17
1.5 Características básicas dos ferros fundidos brancos de alto cromo	22
1.6 Seleção de ferros fundidos brancos de alto cromo de acordo com as solicitações	25
1.7 Aplicações dos ferros fundidos brancos de alto cromo	30
1.7.1 Componentes de bombas	32
1.7.2 Bolas de moinhos	33
1.7.3 Revestimentos de moinhos	36
1.7.4 Calhas transportadoras	38
1.8 Microestrutura dos ferros fundidos brancos de alto cromo	39
1.9 Efeitos dos elementos de liga na microestrutura e propriedades dos ferros fundidos brancos	52
1.9.1 Cromo e carbono	52
1.9.2 Molibdênio	64
1.9.3 Vanádio e nióbio	74
1.9.4 Manganês, cobre e níquel	87
 2 - MATERIAIS E MÉTODOS	90
2.1 Ligas utilizadas	90
2.2 Elaboração da liga experimental A	90
2.2.1 Materiais de carga	91
2.2.2 Fusão da liga experimental A	92
2.3 Caracterização das ligas A e B	93
2.4 Tratamentos térmicos realizados nas ligas	95
2.5 Produção dos corpos de prova	98
2.5.1 Ensaios de desgaste abrasivo	98
2.5.2 Ensaios dilatométricos	98
2.6 Ensaios de desgaste abrasivo	99

2.7	Ensaaios dilatométricos	101
2.7.1	Introdução	101
2.7.2	Equipamento utilizado	102
2.7.3	Ciclo térmico padrão	105
2.8	Ensaaios de dureza e microdureza	111
2.9	Análise por difração de raios-X	112
2.10	Análise de fase magnética	115
2.11	Análise por microsonda eletrônica	116
2.12	Observações estruturais	118
2.12.1	Microscopia ótica	118
3	- RESULTADOS E DISCUSSÕES	119
3.1	Estados iniciais das ligas estudadas	119
3.2	Ensaaios de desgaste abrasivo	121
3.3	Ensaaios dilatométricos	123
3.3.1	Transformações para a fase γ	127
3.3.2	Coefficientes térmicos de expansão	129
3.3.3	Ensaaios dilatométricos isotérmicos	132
3.4	Ensaaios de dureza e microdureza	142
3.5	Análise por difração de raios-X	145
3.6	Análise de fase magnética	150
3.7	Análise por microsonda eletrônica	154
3.8	Observações estruturais	162
3.8.1	Microscopia ótica	162
4	- DISCUSSÕES COMPLEMENTARES	180
5	- CONCLUSÕES	191
ANEXO I		
SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS		193
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		195

LISTA DE FIGURAS

Figura 01: Diagramas de equilíbrio estável (ferro-grafita) e metaestável (ferro-cementita) do sistema ferro-carbono. ROTHERY (1968).	02
Figura 02: Diagrama de solidificação dos eutéticos Fe-C e Fe-Fe ₃ C. AMERICAN FOUNDRYMAN'S ASSOCIATION.	03
Figura 03: Projeção da superfície "líquidus" do sistema metaestável ternário Fe-Cr-C, proposto por JACKSON (1970).	10
Figura 04: Projeção da superfície "líquidus" do sistema ternário Fe-Cr-C em equilíbrio, adaptado por RIVLIN (1984).	11
Figura 05: Projeção da superfície "líquidus" do diagrama Fe-Cr-C proposto por JACKSON (1970), onde se delimita a região das ligas comerciais. MARATRAY	14
Figura 06: Relação entre o teor em cromo nos carbonetos eutéticos M ₇ C ₃ e a razão entre os teores em cromo e carbono. MARATRAY & USSEGLIO-NANOT (1970).	20
Figura 07: Representação esquemática da reação eutética em ligas Fe-Cr-C, segundo DURMAN (1973).	24
Figura 08: Parte esquemática da superfície "liquidus" do sistema Fe-Cr-C mostrando as reações eutéticas, segundo DURMAN (1973).	24
Figura 09: Isotermas parciais (1000 °C) do sistema Fe-Cr-C proposto por RIVLIN (1984). POWELL & LAIRD II (1992).	51
Figura 10: Influência da composição química na matriz de ferros fundidos brancos de alto cromo e cromo-molibdênio, no estado bruto de fundição. MARATRAY (1971).	54
Figura 11: Variação entre a razão %Fe/%C nos carbonetos eutéticos do tipo M ₇ C ₃ e a razão %Cr/%C. MARATRAY & USSEGLIO-NANOT (1970).	56
Figura 12: Superfície "líquidus" do sistema Fe-Cr-C mostrando esquematicamente o caminho de solidificação das ligas contendo 15% de cromo e 2,2%C(1), 2,9%C(2), 3,5%C(3). SINÁTORA et al. (1987).	63

Figura 13: Relação entre o diâmetro máximo para têmpera ao ar, a razão %Cr/%C e o conteúdo de molibdênio. MARATRAY (1971).	65
Figura 14: Relação entre a porcentagem de molibdênio nos carbonetos eutéticos M_7C_3 e o teor de molibdênio em peso na liga. Maratray & USSEGLIO-NANOT (1970).	66
Figura 15: Efeito de teores crescentes de molibdênio no início da decomposição da austenita por difusão (perlita e bainita), em ferro fundido com 17,5%Cr e 2,9%C. CIAS (1974).	67
Figura 16: Situação das ligas estudadas em relação à razão %Cr/%C, frente aos diagramas Fe-Cr-C de JACKSON (1970) (a) e RIVLING (1984) (b).	94
Figura 17: Fluxograma referente aos tratamentos térmicos realizados na liga experimental A	96
Figura 18: Fluxograma referente aos tratamentos térmicos realizados na liga comparativa B.	97
Figura 19: Corpo de prova dilatométrico.	99
Figura 20: Corpo principal do dilatômetro de têmpera rápida. Catálogo Adamel Lhomargy-Dilatômetro DT 1000.	103
Figura 21: Esquema de transmissão de sinais do dilatômetro. Catálogo Adamel Lhomargy - Dilatômetro DT 1000.	104
Figura 22: Ciclo térmico padrão.	106
Figura 23: Isotérmica de transformação e sua derivada, exemplificada para a liga experimental A a 725 °C.	107
Figura 24: Curva de dilatação contra temperatura da liga experimental A.	109
Figura 25: Curva de dilatação dL/Lo contra temperatura da liga experimental A.	109
Figura 26: Variação dL/Lo contra o tempo da liga experimental A em isotérmica a 725° C.	110

Figura 27: Difratômetro de raios-X esquemático. PADILHA & AMBRÓSIO FILHO (1985).	113
Figura 28: Ciclo térmico de expansão dilatométrica da liga experimental A - Isotérmica a 725 °C.	125
Figura 29: Ciclo térmico de expansão dilatométrica da liga comparativa B - Isotérmica a 700 °C.	126
Figura 30: Curva de expansão $f(t)$ superposta à sua derivada $f'(t)$ para a liga experimental A na isotérmica a 725 °C.	133
Figura 31: Curva de expansão $f(t)$ superposta à sua derivada $f'(t)$ para a liga comparativa B na isotérmica a 700 °C.	133
Figura 32: Curva TTT de início de transformação para a liga experimental A, homogeneizada a 900 °C por 4 horas.	137
Figura 33: Curva TTT de início e fim de transformação para a liga comparativa B, homogeneizada a 900 °C por 18 horas.	138
Figura 34: Curva TTT da liga de composição 2,60%C, 15,20%Cr, 1,95% Mo, 0,7%Mn, 1,0%Si, 0,04%S e 0,06%P em peso, desestabilizada a 1000 °C durante 1200 s com razão %Cr/%C = 5,85. MARATRAY & USSEGLIO-NANOT (1971).	139
Figura 35: Curva TTT da liga de composição 2,67%C, 14,95%Cr, 0,7%Mn, 1,0%Si, 0,04%S e 0,06%P em peso, desestabilizada a 1000 °C durante 1200 s com razão %Cr/%C = 5,59. MARATRAY & USSEGLIO-NANOT (1971).	140
Figura 36: Curva TTT da liga de composição 2,95%C, 25,82%Cr, 0,02%Mo, 0,7%Mn, 1,0%Si, 0,04%S e 0,06%P em peso, desestabilizada a 1000 °C durante 1200 s com razão %Cr/%C = 8,75. MARATRAY & USSEGLIO-NANOT (1971).	141
Figura 37 : Difratograma da liga experimental A no estado bruto de fundição cilíndrico. Estrutura austenítica com alguma ferrita.	145
Figura 38: Difratograma da liga experimental A, após o ciclo dilatométrico isotérmico a 675 °C. Estrutura ferrítica ainda com austenita.	146

Figura 39: Difratoograma da liga experimental A após austenitização a 1000 °C durante 1 hora e posterior têmpera a óleo. Estrutura austenítica no material cilíndrico, com possível presença de estrutura martensítica não resolvida..	146
Figura 40: Difratoograma da liga experimental A após austenitização a 1000 °C durante 1 hora e isotérmica a 700 °C durante 6 horas, com resfriamento no forno. Estrutura ferrítica com alguma austenita.	147
Figura 41: Difratoograma da liga experimental A após austenitização a 1000 °C durante 1 hora e isotérmica a 700 °C durante 6 horas, com resfriamento em água. Estrutura ferrítica com pequena variação em relação ao difratograma anterior.	147
Figura 42: Difratoograma na liga comparativa B após o ciclo dilatométrico isotérmico a 710 °C. Estrutura ferrítica mas ainda com estruturas austeníticas.	148
Figura 43: Difratoograma da liga comparativa B após têmpera à taxa de 50 °C/s. Estrutura austenítica, existência de carbonetos M_7C_3 , e picos não resolvidos de estrutura martensítica.	148
Figura 44: Liga experimental A homogeneizada, com matriz clara na forma de dendritas primárias e carbonetos nos contornos da mesma. Nital 5%.	153
Figura 45: Liga experimental A tratada isotermicamente a 700 °C durante 3 horas, com matriz mais dispersão de carbonetos eutéticos e carbonetos de nióbio compactos e esqueléticos. Nital 5%.	155
Figura 46: Liga experimental A temperada à taxa de 6 °C/s após austenitização a 1000 °C durante 1200 s, com matriz mais dispersão de carbonetos eutéticos e carbonetos de nióbio compactos e esqueléticos ou petalares. Nital 5%.	157
Figura 47: Liga comparativa B tratada isotermicamente a 710 °C, com matriz mais dispersão de carbonetos eutéticos de dimensões da ordem de 1 μ m. Nital 5%.	159

Figura 48: Liga comparativa B temperada à taxa de 50 °C/s, após austenitização a 1000 °C durante 1200 s, com matriz mais dispersão de carbonetos eutéticos espalhados apresentando dimensões da ordem de 1 µm. Nital 5%.	160
Figura 49: Liga A bruta de fundição com presença de carbonetos massivos de nióbio (NbC) dispersos na matriz.	163
Figura 50: Liga A homogeneizada a 900 °C durante 4 horas com resfriamento no forno. Estrutura predominante de dendritas primárias de austenita e carbonetos entre as mesmas.	164
Figura 51: Liga A solubilizada a 1000 °C durante 1 hora com presença de matriz mais dispersão de carbonetos eutéticos e fase clara de carbonetos de nióbio lamelares.	164
Figura 52: Liga A normalizada a 1000 °C durante 1 hora onde se mantém as duas fases anteriores e aparecem os carbonetos massivos de nióbio (NbC).	165
Figura 53: Liga A temperada em óleo - 1000 °C por 1 hora. Carbonetos de nióbio lamelares, carbonetos massivos de nióbio bem distribuídos e matriz com dispersão de carbonetos eutéticos.	165
Figura 54: Liga A temperada no dilatômetro a 0,3 °C/s. Matriz com dispersão de carbonetos eutéticos, carbonetos massivos e lamelares de nióbio.	166
Figura 55: Liga A temperada no dilatômetro à taxa de 6 °C/s. Carbonetos massivos e petalares ou esqueléticos de nióbio. Regiões escuras ao redor dos carbonetos onde deve haver estruturas transformadas.	166
Figura 56: Liga A após a isotérmica a 750 °C. Matriz mais dispersão de carbonetos eutéticos, carbonetos massivos e petalares de nióbio.	167
Figura 57: Liga A após a isotérmica a 725 °C. Matriz mais dispersão de carbonetos eutéticos e carbonetos massivos de nióbio.	168
Figura 58: Liga A após a isotérmica a 700 °C. Matriz mais dispersão de carbonetos eutéticos, carbonetos massivos e esqueléticos de nióbio. Região escura ao redor dos carbonetos de nióbio.	168

Figura 59: Liga A após a isotérmica a 675 °C. Matriz mais dispersão de carbonetos eutéticos, carbonetos massivos e esqueléticos de nióbio.	169
Figura 60: Liga A após isotérmica a 650 °C. Matriz mais dispersão de carbonetos eutéticos, carbonetos massivos e esqueléticos de nióbio.	169
Figura 61: Liga A após a isotérmica a 600 °C. Matriz mais dispersão de carbonetos eutéticos, carbonetos massivos e esqueléticos de nióbio.	170
Figura 62: Liga A após a isotérmica a 550 °C. Matriz mais dispersão de carbonetos eutéticos e carbonetos esqueléticos de nióbio.	170
Figura 63: Liga experimental A após tratamento isotérmico a 700 °C durante 6 horas com resfriamento lento no forno. Matriz com dispersão de carbonetos M_7C_3 , carbonetos massivos e esqueléticos de nióbio (NbC).	171
Figura 64: Liga experimental A após tratamento isotérmico a 700 °C durante 6 horas com resfriamento rápido em água. Matriz com dispersão de carbonetos M_7C_3 , carbonetos massivos de nióbio fragmentados e mais distribuídos de nióbio esqueléticos.	172
Figura 65: Liga B homogeneizada com dendritas primárias de austenita, eutético ($\gamma + M_7C_3$) mais produtos de transformação não resolvidos.	173
Figura 66: Liga B após a isotérmica a 800 °C. Matriz mais dispersão de carbonetos eutéticos M_7C_3	174
Figura 67: Liga B após a isotérmica a 765 °C. Matriz mais dispersão de carbonetos M_7C_3 com aparecimento de regiões mais claras e carbonetos menores.	175
Figura 68: Liga B após a isotérmica a 750 °C. Matriz mais dispersão de carbonetos M_7C_3 com áreas mais claras e carbonetos menores.	175
Figura 69: Liga B após a isotérmica a 710 °C. Matriz mais dispersão de carbonetos M_7C_3 com formação tipo escama.	176
Figura 70: Liga B após a isotérmica a 700 °C. Matriz mais dispersão de carbonetos M_7C_3 com regiões claras de carbonetos menores.	176

Figura 71: Liga B após a isotérmica a 650 °C. Matriz mais dispersão de carbonetos eutéticos M_7C_3	177
Figura 72: Liga B após a isotérmica a 610 °C. Matriz mais dispersão de carbonetos eutéticos M_7C_3 e áreas claras de carbonetos menores.	177
Figura 73: Liga B após a isotérmica a 600 °C. Matriz mais dispersão de carbonetos eutéticos M_7C_3	178
Figura 74: Liga B austenitizada a 1000 °C durante 1200 s e temperada à taxa de 8 °C/s. Matriz mais dispersão de carbonetos eutéticos M_7C_3 em forma de escamas.	178
Figura 75: Liga B austenitizada a 1000 °C durante 1200 s e temperada a 50 °C/s. Matriz mais dispersão de carbonetos eutéticos M_7C_3 maiores que os encontrados no material temperado a 8 °C, figura 74.	179

LISTA DE TABELAS

Tabela I: Composição química, em peso, de ferros fundidos brancos segundo a norma ASTM A 532 (1975).	13
Tabela II: Composição química de bolas fundidas de 75 mm de diâmetro. BERALDO (1987).	35
Tabela III: Materiais empregados em revestimentos de moinhos. BERALDO (1987).	38
Tabela IV: Porcentagem de carbonetos na estrutura de solidificação dos ferros fundidos brancos de alto cromo. Norma ASTM A 532 (1975).	41
Tabela V: Composição química da carga básica, em porcentagem em peso e ferro balanceado	90
Tabela VI: Cargas metálicas, em gramas, para a elaboração da liga experimental A.	91
Tabela VII: Composição química nominal da liga experimental A em porcentagem em peso e com o restante em ferro.	91
Tabela VIII: Rendimento das adições de liga, obtido após fusão ao ar em forno elétrico de indução.	92
Tabela IX: Composição química do ferro fundido branco de cromo-molibdênio e nióbio, liga experimental A, em porcentagem em peso e ferro balanceado.	93
Tabela X: Composição química do ferro fundido branco de alto cromo, liga comparativa B, em porcentagem em peso e ferro balanceado.	93
Tabela XI: Composição química da liga experimental A em porcentagem em peso e ferro balanceado.	119
Tabela XII: Composição química da liga comparativa B em porcentagem em peso e ferro balanceado.	120
Tabela XIII: Especificação das condições e dos tratamentos térmicos realizados com a liga experimental A, juntamente com as respectivas durezas VICKERS (HV 2,5 kg).	122

Tabela XIV: Valores médios da taxa de desgaste e do coeficiente de correlação para os diferentes tratamentos térmicos realizados na liga experimental A	122
Tabela XV: Temperaturas de transformação para o ferro γ na liga experimental A, extraídas da curva de aquecimento a 0,2 °C/s.	127
Tabela XVI: Temperaturas de transformação para o ferro γ na liga comercial B extraídas da curva de aquecimento a 0,2 °C/s.	128
Tabela XVII: Coeficientes térmicos de expansão médios para a liga experimental A e liga comparativa B.	131
Tabela XVIII: Tempos iniciais e finais de transformação isotérmica na liga experimental A.	134
Tabela XIX: Tempos iniciais e finais de transformação isotérmica na liga comparativa B.	135
Tabela XX: Valores de dureza VICKERS (HV 2,5 Kg) médios, obtidos na liga experimental A após os tratamentos térmicos indicados.	142
Tabela XXI: Valores de dureza VICKERS (HV 2,5 Kg) médios obtidos na liga experimental A após os ciclos isotérmicos de 1 hora e 3 horas indicados.	143
Tabela XXII: Valores de microdureza VICKERS (HV 50g) médios, em diversas fases da liga experimental A, para vários tratamentos térmicos.	143
Tabela XXIII: Valores de dureza VICKERS (HV 2,5 Kg) médios obtidos na liga comparativa B no estado homogeneizado, temperado e após os ciclos isotérmicos indicados.	144
Tabela XXIV: Quantidade de fase magnética em porcentagem em volume (V%) após vários tratamentos térmicos realizados na liga experimental A.	150
Tabela XXV: Quantidade de fase magnética em porcentagem em volume (V%) após vários tratamentos térmicos realizados na liga comparativa B.	152
Tabela XXVI: Composição química em porcentagem em peso na matriz e carboneto da liga experimental A, homogeneizada.	154

Tabela XXVII: Composição química em porcentagem em peso na matriz e carbonetos da liga experimental A tratada isotermicamente a 700 °C.	156
Tabela XXVIII: Composição química em porcentagem em peso na matriz e carbonetos da liga experimental A temperada à taxa de 6 °C/s.	157
Tabela XXIX: Composição química em porcentagem em peso na matriz e carboneto da liga comparativa B após tratamento isotérmico a 710 °C.	159
Tabela XXX: Composição química em porcentagem em peso na matriz e carboneto da liga comparativa B temperada à taxa de 50 °C/s.	161

RESUMO

Avaliou-se experimentalmente o ferro fundido branco de alto-cromo-molibdênio ao qual foi adicionado nióbio, a respeito de sua temperabilidade. Dilatometricamente traçou-se a curva TTT desse material, bem como a de um ferro fundido branco de alto cromo para efeito comparativo. Constatou-se por essa comparação e pelos resultados da literatura a alta temperabilidade obtida pela liga experimental. A partir da temperatura de austenitização utilizada, podem-se usar taxas de resfriamento de até $0,12\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ sem transformação de fase, enquanto que na liga comparativa essa taxa aumenta para $5,8\text{ }^{\circ}\text{C/s}$. Foram realizadas análises de desgaste abrasivo, de dureza e microdureza, de difração por raios-X, de fase magnética e de microanálise como forma de caracterizar as transformações de fase observadas por dilatometria. As variações estruturais decorrentes dos tratamentos térmicos realizados nas duas ligas foram acompanhados por microscopia ótica. É indicativo pelo presente trabalho que tal material além de suas características inerentes de resistência à abrasão e à corrosão oferece maior flexibilidade nos projetos que envolvam paredes espessas.

Palavras-chave: nióbio, ferro fundido branco de alto cromo, dilatometria, curvas TTT, transformações de fase, temperabilidade

ABSTRACT

In this work we studied the hardenability of high chromium-molibdenum white cast iron with niobium. By dilatometry we obtained the TTT curve of this material as well as the high chromium white cast iron for comparison. This comparison and available results in literature confirm the high temperability of experimental material. We can use slow rate cooling 0,12 °C/s or higher without phase transformation, while in the comparative alloy this rate is around 5,8 °C/s or higher from specific used austenitic temperature. We also realized analysis of abrasive wear, hardness and microhardness, raio-X diffraction, magnetic phase and microanalyse for verifying the phase transformation as observed by dilatometry. The structure variation as function of termic treatment in both alloys is monitored by optical microscope. The present work indicate that the material under study can offer more flexibility for projects with thick materials apart from intrinsic characteristics of abrasive wear and corrosion.

Keywords: niobium, high chromium white cast iron, dilatometry, TTT curves, phase transformation, hardenability.

OBJETIVOS

A proposta de desenvolvimento desta pesquisa partiu da análise da literatura dos ferros fundidos brancos com elementos de liga no que tange à influência dos mesmos em relação à temperabilidade do material. Segundo COSTA et al. (1987) não existem informações na literatura com relação aos efeitos do nióbio sobre a temperabilidade dos ferros fundidos resistentes ao desgaste.

Estes materiais tem as suas propriedades modificadas em relação à dureza e estrutura pela adição de elementos de liga que agem variando a composição química da matriz e ou dos carbonetos.

O efeito de um elemento formador de carbonetos como o nióbio, cuja grande maioria das reservas mundiais encontram-se no Brasil, é conhecido segundo alguns pesquisadores como o de aumentar a resistência ao desgaste por abrasão, sendo que nestes materiais a porcentagem ótima por tal finalidade situou-se sempre em torno de 3% em peso.

A idéia da pesquisa passou a ser concretizada pela produção de um ferro fundido branco, devidamente escolhido entre aqueles resistentes à abrasão, ao qual além de seus elementos característicos como cromo e molibdênio foi adicionado aproximadamente 3% em peso do elemento nióbio e que denominamos de liga experimental A.

A escolha de tal adição numa liga já complexa por conter outros elementos químicos em altas proporções resultou num ferro fundido branco de alta dureza como demonstram em parceria os ensaios de desgaste e de dureza, exibindo ainda alta temperabilidade, revelada pelo traçado dilatométrico de curva TTT.

Comparativamente, também por dilatometria, estudaram-se aspectos da curva TTT, variações microestruturais e de dureza para um ferro fundido branco de alto cromo, material este também resistente à abrasão, que denominamos de liga comparativa B, e cuja curva TTT, foi traçada obedecendo às mesmas condições experimentais.

Análises metalográficas das estruturas desses dois materiais foram realizadas após cada ciclo térmico e após os tratamentos térmicos de interesse realizados para a confirmação dos produtos das transformações que ocorrem através de reações no estado sólido.

De forma mais específica nos propusemos a realizar as seguintes etapas:

- . Partindo de uma carga básica de aço extra doce e da adição de outros elementos de liga na sua forma metálica, bem como de nióbio na sua forma eutética com ferro, obter um ferro fundido branco de cromo-molibdênio com 3% em peso de nióbio.
- . Obter dilatometricamente a curva TTT de início de transformação da liga fundida para verificar a influência do elemento nióbio na sua temperabilidade, acompanhando esse resultado com os achados metalográficos das estruturas transformadas.
- . Obter os valores da taxa de desgaste do ferro fundido branco de cromo-molibdênio com nióbio, bem como os valores de dureza, provenientes de estruturas que se originaram de tratamentos térmicos pré determinados pelo início das transformações.
- . Verificar, a partir da temperatura de austenitização utilizada, qual a taxa mínima de resfriamento a ser imposta nessa liga para se obter a estrutura observada nas micrografias e que apresenta a menor taxa de desgaste e a maior dureza.

- . Obter a curva TTT de um ferro fundido branco de alto cromo, também utilizado para resistência a abrasão, NORMA ASTM A 532/75, classe III A com razão %Cr/%C igual a 9,15 e 34% de carbonetos segundo MARATRAY & USSEGLIO-NANOT (1970). Este material será utilizado para comparação.
- . Verificar, a partir da temperatura de austenitização utilizada, qual a taxa mínima de resfriamento a ser imposta também nessa liga, para se obter a estrutura observada na micrografia, cuja estrutura apresenta a maior dureza.
- . Estudar as transformações de fase que ocorrem nas duas ligas, analisando as suas estruturas em parceria com as determinações dos coeficientes de dilatação nos intervalos de 30°C até a temperatura de transformação e da temperatura final de transformação até a temperatura de 1000°C, escolhida para a desestabilização da austenita.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 FERROS FUNDIDOS BRANCOS

Segundo CHIAVERINI (1977), nestes materiais praticamente todo o carbono se apresenta na forma combinada de carboneto de ferro Fe_3C ou outros carbonetos metálicos, exibindo uma superfície de fratura clara. Suas propriedades fundamentais, devido justamente à alta quantidade de cementita, são sua elevada dureza e resistência ao desgaste. Em consequência, sua usinabilidade fica prejudicada, mesmo com os melhores materiais de corte.

A formação de ferro fundido branco, segundo ROTHERY (1968), é favorecida pela presença de H, B, N, S, Te, Mn, Cr, Mo e V, embora também o superaquecimento do banho e o coquilhamento favoreçam a sua formação. O ferro fundido branco pode ser obtido pela adição destes elementos, mas a prática comum é manter o teor dos elementos grafitizantes, como por exemplo, silício, níquel e cobre num nível suficientemente baixo. Em geral, nos ferros fundidos brancos, o teor de silício é da ordem de 0,4% a 1,3% em peso. A interpretação das estruturas em condições de resfriamento lento, ocasionadas pelas transformações ocorridas, pode se dar tanto segundo o diagrama de fases Fe- Fe_3C e/ou Fe-C. No caso de transformação segundo o diagrama de fases metaestável Fe- Fe_3C forma-se cementita e/ou ledeburita. No caso de reação segundo o diagrama de fases estável Fe-C forma-se grafita. A figura 01 ilustra os diagramas ferro-cementita e ferro-carbono superpostos. Nessa representação estão assinalados apenas os microconstituintes metaestáveis.

Figura 01: Diagramas de equilíbrio estável (ferro-grafita) e metaestável (ferro-cementita) do sistema ferro-carbono. ROTHERY (1968).

Segundo ROTHERY (1968), é impossível prever a partir de princípios básicos se um dado elemento favorece ou não a formação de ferro fundido branco, mas pode-se fazer algumas interpretações de seus efeitos. Pelo diagrama da figura 01, observa-se que a temperatura do eutético do sistema estável γ + líquido + grafita (1153°C) é 6°C maior que a do eutético metaestável γ + líquido + cementita (1147°C). Segundo MORROGH (1962), estas duas temperaturas podem ser indicadas num diagrama como o da figura 02.

Figura 02: Diagrama de solidificação dos eutéticos Fe-C e Fe-Fe₃C. AMERICAN FOUNDRYMAN'S ASSOCIATION.

Quando uma liga é resfriada, a solidificação de sua composição eutética não se inicia na temperatura de equilíbrio mas sim com super-resfriamento, sendo que o grau deste aumenta com a velocidade de resfriamento. As linhas XY para a grafita e WZ para a cementita na figura 02 representam este fato. Segundo o autor as experiências mostram que o gradiente da linha WZ é muito menor que o da XY. Estas linhas não tem posição definida para um ferro fundido, porque não dependem somente da composição, mas também de fatores como as velocidades de nucleação e crescimento que podem ser obviamente alteradas pelo histórico térmico do líquido. Se, por exemplo, o líquido for submetido a um superaquecimento prolongado antes do vazamento, o número de núcleos de grafita diminui, a linha XY torna-se mais vertical e o campo de solidificação de ferro fundido branco é atingido mais rapidamente. Em geral, qualquer fator que aumente o número de embriões dos quais a nucleação pode-se iniciar, tende a favorecer a formação de outro tipo de ferro fundido.

Uma vez iniciada a formação de eutético com grafita, a velocidade de crescimento desta é importante para a possível formação posterior de eutético de ferro fundido branco. Quanto menor a velocidade de crescimento da grafita, tanto maior a possibilidade da liga atingir a temperatura de formação de ferro fundido branco. Esta é a razão porque os ferros fundidos nodulares podem apresentar nódulos de grafita envolvidos por eutético de ferro fundido branco.

O efeito do superaquecimento na linha WZ é mais complexo. Como o super-resfriamento tende a destruir núcleos, pode-se esperar o mesmo efeito para a linha WZ que para a XY. Considerando-se que a fusão da liga ferro-carbono envolve o equilíbrio $\text{Fe}_3\text{C} \leftrightarrow 3\text{Fe} + \text{C}$ e sendo a cementita um composto endotérmico, temperaturas

crescentes deslocam o equilíbrio no sentido de aumentar a concentração de Fe_3C .

Com resfriamento rápido, pode não haver tempo suficiente para estabelecer-se o equilíbrio e neste caso a concentração de Fe_3C permanece elevada.

Verifica-se que a diferença de temperatura entre os eutéticos com grafita e com cementita aumenta com a adição de silício. Isto significa, portanto, que se necessita maior grau de super-resfriamento antes da liga entrar no campo de solidificação do eutético do sistema metaestável, assim pode-se compreender a tendência do silício em produzir ferro fundido cinzento. Por outro lado, o efeito do cromo de diminuir a temperatura entre os dois eutéticos favorece a obtenção de ferros fundidos brancos.

Os ferros fundidos brancos são denominados eutéticos se tiverem 4,3% de carbono, entre 2,0% e 4,3% hipoeutéticos e aqueles com mais de 4,3% de carbono hipereutéticos. A composição do eutético pode ser eventualmente modificada pela presença de outros elementos de liga.

Na solidificação de um ferro fundido branco hipoeutético em condições industriais, sempre existe super-resfriamento, e desde que este não seja demasiado, o processo de solidificação pode ser relacionado ao diagrama de equilíbrio ajustado.

Segundo ROTHARY (1968), ao resfriar lentamente um ferro fundido branco hipoeutético ocorre inicialmente a formação de dendritas primárias de austenita, de composição variável, com até 2%C, seguida da solidificação de células eutéticas de cementita e austenita (ledeburita com 4% de carbono).

Em peças grandes onde a solidificação é lenta, há uma certa equalização do teor de carbono, devido à difusão na austenita a altas temperaturas. Esse processo

raramente ou quase nunca prossegue até homogeneizar as dendritas primárias.

Continuando o resfriamento abaixo da temperatura do eutético, a austenita do eutético começa a precipitar cementita proeutetoide.

A variação da composição das dendritas primárias resulta que diferentes partes das dendritas começam a precipitar cementita proeutetóide em temperaturas distintas. Esta precipitação continua até começar a reação eutetóide, formando-se perlita, o que também só ocorre com certo super-resfriamento.

A estrutura final de um ferro fundido branco hipoeutético é constituída de ferrita e cementita, mas esta última está presente em três formas estruturais:

- a) Cementita eutética, formada durante a solidificação do eutético.
- b) Cementita proeutetóide, que se apresenta em geral sob a forma de textura de Widmanstätten ou é invisível devido à deposição sobre a cementita do eutético.
- c) Eutetóide ou cementita da perlita.

1.2 DESENVOLVIMENTO DOS FERROS FUNDIDOS BRANCOS

Segundo PARENT-SIMONIN (1980), as primeiras publicações sobre o efeito da adição de cromo nas ligas do sistema Fe-C foram feitas em 1820 por FARADAY na Inglaterra e BERTHIER na França.

KINZEL & CRAFTS (1937) relatam que em 1892 F.OSMOND verificou em ligas Fe-Cr-C a presença de carbonetos complexos de difícil identificação, mas com marcada presença em relação às propriedades mecânicas, principalmente quanto à sua dureza.

Em termos de comportamento essas ligas só passaram a ser conhecidas com o trabalho de WESTGREN, PHRAGMEN, NEGRESKO (1928). A primeira investigação sistemática foi realizada por TOFAUTE, SPONHEUER, BENNEK (1935) e por TOFAUTE, KÜTTNER, BÜTTINGHAUS (1936) e resultou num diagrama ferro-cromo-carbono que foi utilizado durante muitos anos.

Mais recentemente, encontram-se publicações relevantes sobre diversos aspectos desse mesmo sistema, como o levantamento da linha "líquidus", realizado por GRIFFING (1962), e a determinação das composições das fases feita por DEPT (1967). JACKSON (1970) redeterminou o sistema Fe-Cr-C e RIVLING (1984) o revisou, estendendo o campo da fase $M_{23}C_6$.

Uma família de ligas do campo $\gamma + M_7C_3$ do sistema ferro-cromo-carbono foi rapidamente desenvolvida como materiais resistentes à abrasão para a indústria de mineração e operações de beneficiamento mecânico, bem como para cilindros de laminação.

Essas novas ligas, desta feita com a adição de molibdênio e/ou vanádio, deram resultados superiores aos dos materiais tradicionais, o que também foi conseguido

com o auxílio de tratamentos térmicos para melhorar as propriedades mecânicas.

Em aplicações onde a resistência ao desgaste é uma característica importante, diversos materiais têm sido usados, como os aços, aços ferramenta, aços manganês austeníticos, aços inoxidáveis e ferros fundidos, com ou sem elementos de liga.

Os ferros fundidos com alto teor de elementos de liga, especialmente com altos teores de cromo, foram desenvolvidos a partir da experiência acumulada com os ferros fundidos brancos comuns, utilizados desde o século passado.

Segundo DURMAN (1972), o baixo custo e a possibilidade de ser produzido em forno do tipo cubilô, foram as razões mais importantes para a utilização comercial de ferros fundidos brancos sem elementos de liga em aplicações onde se requeria resistência à abrasão.

O mesmo autor afirma que os ferros fundidos brancos hipoeutéticos, após a solidificação, são constituídos de matriz austenítica e eutético Fe_3C -austenita (ledeburita). No resfriamento posterior a austenita se transforma em perlita. A microestrutura final é de dendritas de perlita e carbonetos, contendo glóbulos ou bastonetes de perlita. A alta dureza do Fe_3C (800 HV - 1100 HV) confere elevada resistência ao desgaste.

A cementita apresenta-se nestas ligas como fase contínua com morfologia de plaquetas, conferindo baixa tenacidade ao material. Mantendo o fósforo abaixo de 0,1% e o carbono abaixo de 3% o mesmo obteve aumento da tenacidade desses ferros fundidos.

JACKSON (1974) explica que adições de cromo com o objetivo de melhorar as propriedades dos ferros fundidos brancos podem ser entendidas segundo duas linhas de

desenvolvimento. A primeira consiste na adição de baixos teores de cromo, visando melhorar propriedades específicas na fabricação ou aplicação. Por exemplo, a adição de até 1,5%Cr, objetivando a formação de perlita e atenuando a formação de grafita na solidificação de peças mais espessas. Em teores mais elevados, até 10%Cr, é usado nos ferros fundidos do tipo "Ni-Hard" para contrabalançar o efeito grafitizante do níquel, aumentar a quantidade e dureza dos carbonetos e a temperabilidade. Estes materiais são considerados de baixo cromo e o carboneto formado na solidificação é o ledeburítico do tipo M_3C onde M pode representar Fe ou Cr.

A segunda linha de desenvolvimento dos ferros fundidos brancos ao cromo, ainda segundo JACKSON (1974) e também DURMAN (1972), consiste na adição de mais de 10% de cromo. Nestes teores os carbonetos formados na solidificação passam a ser do tipo M_7C_3 . Esse carboneto é mais duro (1300 HV - 1800 HV) e mais resistente à abrasão do que o M_3C e sofre uma mudança de morfologia, formando um eutético cujos carbonetos são descontínuos, onde o carboneto é mais compacto do que o Fe_3C da ledeburita, proporcionando maior tenacidade ao material.

O emprego industrial destes materiais com alto cromo, levou a que estudos fundamentais fossem realizados tanto no sentido de caracterizá-los, quanto no sentido de conhecer o sistema ternário Fe-Cr-C segundo TOFAUTE, KUTNER, BUTTINEGHAUSS (1936) e BUNGARDT, KUNZE, HORN (1958). Os resultados sobre o sistema ternário Fe-Cr-C redefinidos por JACKSON (1970), levaram ao diagrama da figura 03, onde está representada a superfície "líquidus" deste sistema.

Figura 03: Projeção da superfície "líquidus" do sistema metaestável ternário Fe-Cr-C, proposto por JACKSON (1970).

Embora estes resultados fossem posteriormente criticados por RIVLIN (1984), que também propôs um diagrama ternário Fe-Cr-C, figura 04, eles permanecem sendo os mais utilizados na literatura técnica e parecem estar de acordo com as estruturas obtidas na solidificação em condições industriais, conforme afirmam MARATRAY & USSEGLIO-NANOT (1970).

Figura 04: Projeção da superfície "líquidus" do sistema ternário Fe-Cr-C em equilíbrio, adaptado por RIVLIN (1984).

DODD & DUNN (1978) afirmam que embora o uso comercial dos ferros fundidos brancos com alto cromo tenha se desenvolvido a partir de 1930, eles já haviam sido patenteados nos Estados Unidos em 1917, para uso em revestimento de moinhos, com composição de 25%Cr a 30%Cr, 1,5%C a 3,0%C e até 3,0%Si numa base de ferro, U.S.PATENT (1917).

A partir de 1930 iniciou-se o uso das ligas Fe-Cr-C-Mo. Estes materiais apresentavam, entretanto, uma variação muito grande na resistência ao desgaste devido à diversidade das matrizes metálicas, uma vez que eram empregados com matriz austenítica ou martensítica indistintamente.

Ainda segundo os mesmos autores a oscilação do desempenho, bem como o emprego de equipamentos cada vez maiores, levou a que fossem desenvolvidas, independentemente, várias linhas de pesquisa. A Abex Corporation (E.U.A.), Climax Molibdenun Corporation (E.U.A.), Magotteaux (Bélgica) e Bradley & Foster (Inglaterra), tentaram otimizar as propriedades dos ferros fundidos brancos de alto cromo em função da composição química e microestrutura.

Os esforços de pesquisa da Abex Co. resultaram na liga 20%Cr, 1%Ni e 1%Mo conhecida como Paraboloy. As pesquisas da Magotteaux resultaram na liga Maxicrom com 18%Cr, 2%C e 0,8%Mo, uma das mais tenazes para bolas de moinho. A Bradley & Foster concentrou-se nas ligas com matriz austenítica. A Climax desenvolveu uma família de ligas contendo cromo entre 14% e 21%, com adições de molibdênio entre 1,4% e 3%, além de níquel e cobre onde se fizesse necessário aumentar a temperabilidade.

Já em 1962 a Climax divulgava uma liga com 15% de cromo, teores de carbono crescentes nas faixas de 2,4% a 2,8%, 2,8% a 3,2% e 3,2% a 3,6%, além de adições de molibdênio entre 1,0% e 3,5%.

Em 1965 a AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) estabeleceu norma para estes materiais, definindo as composições e as durezas recomendadas tendo em vista a experiência dos grandes produtores. Na sua edição de 1975 apresenta as faixas de composição para os ferros fundidos brancos resistentes ao desgaste, descritas na tabela I.

Tabela I: Composição química, em peso, de ferros fundidos brancos segundo a norma ASTM A 532 (1975).

Classe	%C	%Mn	%Si	%Ni	%Cr	%Mo
IA	3,0-3,6	<1,3	<0,8	3,3-5,0	1,4-4,0	<1,0
IB	2,5-3,0	<1,3	<0,8	3,3-5,0	1,4-4,0	<1,0
IC	2,9-3,7	<1,3	<0,8	2,7-4,0	1,1-1,5	<1,0
ID	2,5-3,6	<1,3	1,0-2,2	4,5-7,0	7,0-11,0	<1,0
IIA	2,4-2,8	0,5-1,5	<1,0	<0,5	11,0-14,0	0,5-1,0
IIB	2,4-2,8	0,5-1,5	<1,0	<0,5	14,0-18,0	1,0-3,0
IIC	2,8-3,6	0,5-1,5	<1,0	<0,5	14,0-18,0	2,5-3,5
IID	2,0-2,6	0,5-1,5	<1,0	<1,5	18,0-23,0	<1,5
IIE	2,6-3,2	0,5-1,5	<1,0	<1,5	18,0-23,0	1,0-2,0
IIIA	2,3-3,0	0,5-1,5	<1,0	<1,5	23,0-28,0	<1,5

- A classe I não especifica cobre. Nas demais Cu <1,2%.
- Na classe I P máx. 0,30%. Nas demais P < 0,10%.
- Na classe I S máx. 0,15%. Nas demais S < 0,06%.

Verifica-se que as ligas normatizadas, em sua maioria, correspondem às ligas desenvolvidas pelas grandes empresas. Por exemplo, as ligas com 15% de cromo desenvolvidas pela Climax correspondem às classes IIB e IIC da norma. As ligas da norma ASTM A 532 (1975) encontram-se na região indicada na figura 05, segundo MARATRAY (1971).

Figura 05: Projeção da superfície "líquidus" do diagrama Fe-Cr-C proposto por JACKSON (1970), onde se delimita a região das ligas comerciais. MARATRAY (1971).

1.3 COMPOSIÇÃO DOS FERROS FUNDIDOS BRANCOS

Os ferros fundidos brancos contendo elevados teores de elementos de liga, são bastante utilizados em aplicações em que se necessita elevada resistência à abrasão aliada à tenacidade, exigida em operações de cominuição sob altos esforços.

Vários tipos de ferros fundidos brancos são empregados para esta finalidade, entre eles os que contém como principais elementos de liga o manganês segundo RIGNEY & GLAESER (1978), o cromo AVERY (1974), o níquel ROTONDARO (1983), o cromo e o molibdênio JACKSON (1970), o cromo e o vanádio RIVLIN (1984), o cromo e o níquel MARATRAY & USEGLIO-NANOT (1970), JACKSON (1974), DODD & DUNN (1978) e ROTONDARO (1983), o cromo e o cobre DODD & DUNN (1978) ou ainda o cromo, o manganês e o cobre norma ASTM A 532 (1975).

Entre essas ligas, uma das mais empregadas é a que contém até 3% de carbono, 15% de cromo e 3% de molibdênio, geralmente obtida através de austenitização a temperaturas entre 900 °C e 1050 °C e têmpera ao ar, por assim conter uma mistura de carbonetos M_7C_3 eutéticos e matriz martensítica, segundo autores como JACKSON (1970), (1974), KHRUSCHOV (1974) e GAHR & SCHOLZ (1980).

Na composição dos ferros fundidos brancos, autores como CASTRO et al. (1975), SOUZA et al. (1981), CESCONE & PAPALÉO (1981), AGAPOVA, VETROVA, ZHUKOV (1982), GUESSEER (1983), SHADROV et al. (1983), GUESSEER (1985), COSTA et al. (1987), RUIZ, ROLLO, Di LORENZO (1992) indicam a parceria com o elemento nióbio como promissora. Este metal, por ser um forte formador de carbonetos de elevada dureza, poderia ser utilizado como elemento de liga na composição de ferros fundidos brancos resistentes ao desgaste abrasivo. O fato do BRASIL dispor de grandes

reservas de pirocloro e já fabricar ligas de composição eutética contendo Fe e Ni (Fe-Nb e Ni-Nb) pode contribuir para a produção dessas novas ligas que devem apresentar aspectos de grande interesse tecnológico.

1.4 FERROS FUNDIDOS BRANCOS LIGADOS AO CROMO

Segundo COSTA et al. (1987) a literatura técnica faz menção a três grupos de ferros fundidos brancos resistentes ao desgaste: os de matriz predominantemente perlítica, os que a microestrutura contém elevadas porcentagens de martensita e os ligados ao cromo.

Os *ferros fundidos brancos perlíticos*, por apresentarem uma matriz perlítica de dureza relativamente baixa tem sua resistência ao desgaste dependente da quantidade de carbonetos eutéticos, que por sua vez são função do teor de carbono da liga. Entretanto, o teor máximo de carbono utilizado nessas aplicações é geralmente limitado pela composição eutética, pois ligas hipereutéticas são excessivamente frágeis devido à presença de carbonetos primários, segundo MARATRAY (1971).

Os *ferros fundidos brancos martensíticos* do tipo "Ni-Hard", ligas contendo níquel e cromo, apresentam estrutura de solidificação com formação de ledeburita em uma matriz martensítica, contendo ainda quantidades variadas de austenita retida. Como a matriz dessas ligas possui maior dureza que a dos ferros fundidos brancos perlíticos, a influência da quantidade de carbonetos eutéticos e, portanto, do teor de carbono na dureza é relativamente menor. Os elementos de liga normalmente empregados nessas ligas são o Ni, Mo, Cu, Mn e Cr. O níquel é adicionado na faixa de 3% a 5%, dependendo da espessura da peça, com o objetivo de aumentar a temperabilidade da liga. Normalmente se adiciona cromo para evitar o efeito grafitizante do níquel e aumentar a dureza dos carbonetos, segundo SRINIVASAIV, PATAWARDHN, METHTA (1977).

Os *ferros fundidos brancos ligados ao cromo* apresentam eutético constituído por austenita e carbonetos de ferro, cromo e manganês do tipo M_7C_3 em substituição à ledeburita. Como os carbonetos do tipo M_7C_3 são mais descontínuos que os do tipo M_3C , estes materiais são menos frágeis que os anteriormente citados, em que, o eutético apresenta os carbonetos como fase contínua, segundo COSTA et al. (1987).

Segundo ALBERTIN et al. (1985), os carbonetos do tipo M_3C e M_7C_3 formam unidades de solidificação contínuas, porém a diferença é que o M_3C se forma em plaquetas enquanto o M_7C_3 cresce na forma de bastonetes ramificados com simetria hexagonal.

O conhecimento referente às fases do sistema ternário Fe-Cr-C, engloba uma série de estudos desenvolvidos desde a metade do século. Na prática, as aplicações desse diagrama de fases são limitadas porque as condições de equilíbrio não são alcançadas na produção de peças e também porque a adição de outros elementos altera as fases observadas em ligas Fe-Cr-C puras, segundo MARATRAY (1979).

Em condições industriais de fabricação de peças, vazadas geralmente em moldes de areia ou coquilhas, não se verificam intervalos de tempo suficientemente longos durante a solidificação, para se atingir o equilíbrio. Devido a isso, a maioria dos autores baseia-se no diagrama proposto por JACKSON (1970), figura 03, para a determinação das fases presentes no estado bruto de fundição.

A morfologia do eutético M_7C_3 foi estudada por MARATRAY & USSEGLIO-NANOT (1970), que afirmam que a quantidade de austenita formada durante a solidificação determinaria a sua morfologia.

Quando a primeira fase a se formar na solidificação são os carbonetos, estes se apresentam na

forma de grandes cristais hexagonais, caracterizando-os assim como carbonetos primários. A quantidade total de carbonetos (%k) na estrutura é função dos teores de cromo e carbono, segundo MARATRAY & USSEGLIO-NANOT (1970), que formularam a seguinte equação para se obter a porcentagem de carbonetos eutéticos e/ou primários na liga:

$$\%k = 12,33(\%C) + 0,55(\%Cr) - 15,2 \quad (1)$$

Os carbonetos foram contados pelo método de interceptação linear e a equação possui um desvio padrão de 2,13% de carbonetos.

O teor de cromo nos carbonetos eutéticos M_7C_3 varia com a relação %Cr/%C entre os equivalentes às fórmulas $(Cr_5Fe_2)C_3$ para relações maiores que 8, que possuem 60% de cromo e $(Cr_2Fe_5)C_3$ para valores dessa relação menores que 3, que possuem 20% de cromo.

A figura 06 ilustra as porcentagens de cromo nos carbonetos eutéticos dos ferros fundidos brancos de alto cromo e cromo-molibdênio.

Segundo os autores, a medida da dureza dos carbonetos M_7C_3 é dificultada pela sua anisotropia. Exames de raios-X nos carbonetos determinaram os eixos cristalográficos e assim foi possível medir a microdureza Vickers (HV 0,05) de 950 HV perpendicular ao eixo c e de 1444 HV perpendicular ao eixo a.

O cálculo da densidade de quatro ligas como função do conteúdo de seus carbonetos indica que a densidade dos carbonetos M_7C_3 contendo 50%Cr é aproximadamente 7,05 g/cm³ sendo que WESTGREN, PHRAGMÉN, NEGRESCO (1928), mediram a densidade dos carbonetos eutéticos M_7C_3 com 50%Cr obtendo o valor de 7,23 g/cm³.

Figura 06: Relação entre o teor em cromo nos carbonetos eutéticos M_7C_3 e a razão entre os teores em cromo e carbono. MARATRAY & USSEGLIO-NANOT (1970).

Nas ligas situadas no campo de domínio M_7C_3 durante o resfriamento, em condições próximas à de equilíbrio, a 700 °C a austenita se transforma por reação peritetóide. Dessa forma à temperatura ambiente, dependendo da composição química, as fases presentes seriam ferrita e carbonetos do tipo $M_{23}C_6$, M_7C_3 ou M_3C , segundo JACKSON (1970).

Entretanto, em condições de resfriamento verificados na fabricação de peças fundidas, a matriz observada no estado bruto de fundição é austenítica, podendo, nas regiões de interface dos carbonetos, apresentar pequenas quantidades de produtos de transformação conforme afirmam JACKSON (1970) (1974), MARATRAY & USSEGLIO-NANOT (1970), MARATRAY (1971), DODD &

GOUIN (1974), DODD & PARKS (1980) e DUPIN, SAVERNA, SCHISLER (1985).

O cromo, apesar de ser estabilizador da ferrita, diminui a velocidade de decomposição da austenita, segundo PEARCE (1984), tornando-a também supersaturada em carbonetos. Isso resulta em matriz austenítica à temperatura ambiente em equilíbrio metaestável, quando o resfriamento ocorre com velocidades moderadas, como por exemplo em moldes de areia, segundo JAKSON (1974).

Outros elementos de liga também influenciam a obtenção de matrizes austeníticas no estado bruto de fundição, tais como Ni, Cu, Mo e Mn, segundo CIAS (1974).

Entretanto, como discutido por vários autores, a matriz obtida é bastante heterogênea apresentando em determinadas regiões presença de produtos de transformação como perlita ou martensita.

Essa verificação foi feita também por RUIZ, ROLLO, DI LORENZO (1995) estudando ferros fundidos brancos de alto cromo resistentes ao desgaste abrasivo, onde a matriz predominantemente austenítica apresentava regiões escuras de produtos de transformação, principalmente ferrita.

1.5 CARACTERÍSTICAS BÁSICAS DOS FERROS FUNDIDOS BRANCOS DE ALTO CROMO

Segundo ALBERTIN et al. (1985), ferros fundidos brancos de alto cromo são basicamente ligas Fe-Cr-C, com carbono variando de 1,5% a 4% e cromo entre 11% e 30%, contendo ainda elementos que provém da matéria prima como silício, manganês, fósforo e enxofre. Sendo o manganês, molibdênio, cobre e níquel, adicionados para atender principalmente à temperabilidade do material.

Nas composições descritas, pela tabela I o material é composto por duas fases distintas e predominantes, uma metálica que apresenta composição e microestrutura do aço denominada matriz e outra não metálica constituída de fase cerâmica, denominada carboneto.

Os ferros fundidos brancos de alto cromo são usados com matriz austenítica metaestável no estado como fundido ou após diferentes tratamentos térmicos.

Os carbonetos são do tipo M_7C_3 , ou seja, formados por metal (Fe, Cr, Mn, Mo, etc.) e carbono na proporção de sete para três.

A matriz metálica tem dureza de 300 HV e 1800 HV, enquanto nos carbonetos M_7C_3 a dureza se situa entre 1300 HV e 1800 HV.

Há dois tipos de carbonetos, um que se origina a partir da solidificação eutética, denominado carboneto primário ou eutético e outro que se origina a partir de tratamentos térmicos e que é considerado constitutivo da matriz, denominado carboneto secundário.

Numa escala crescente de dureza, pode-se ter matriz de ferrita mais carbonetos esferoidizados, perlita, martensita revenida e martensita não revenida.

Além disso, pode-se ter de 10% a 30% de austenita residual em matrizes martensíticas até matrizes totalmente austeníticas. Todas essas matrizes podem ainda ser encruadas resultando em aumento de dureza.

Os dois constituintes fundamentais, matriz e carbonetos, podem apresentar frações volumétricas bastante variadas, essencialmente em decorrência da variação da composição química.

Segundo MARATRAY e USSEGLIO-NANOT (1970) quando o conteúdo de carbonetos está entre 35% e 40% os carbonetos primários são encontrados na forma de grandes cristais hexagonais

Segundo DURMAN (1973), a figura 07 representa a seção da superfície "líquidus" do sistema Fe-Cr-C, onde qualquer liga dentro dessa faixa de composições começa a solidificar.

A composição eutética varia ao longo da linha indicada, mas para todas as composições, dentro dessa família de ligas, os produtos iniciais da reação eutética são austenita primária ou carbonetos primários do tipo M_7C_3 .

A seção vertical pode ser contruída para representar o processo de solidificação com qualquer conteúdo de cromo. Por exemplo, para 10% em cromo na liga, ela será completamente eutética com 3,8% de carbono, para 30%Cr a liga tem seu ponto eutético com 2,7% de carbono.

As ligas assim solidificadas correspondem basicamente a razões %Cr/%C entre 3,5 e 15. A reação eutética é mostrada esquematicamente na figura 08.

Figura 07: Representação esquemática da reação eutética em ligas Fe-Cr-C, segundo DURMAN (1973).

Figura 08: Parte esquemática da superfície "liquidus" do sistema Fe-Cr-C mostrando as reações eutéticas, segundo DURMAN (1973).

BUNGARDT, KUNZE, HORN (1958), JACKSON (1970) e JELLINEHAUS (1972), delimitam quatro espécies de carbonetos que precipitam em ferros fundidos brancos de alto cromo, de acordo com o conteúdo de carbono e cromo, M_7C_3 , $M_{23}C_6$, M_3C_2 e M_3C .

1.6 SELEÇÃO DE FERROS FUNDIDOS BRANCOS DE ALTO CROMO DE ACORDO COM AS SOLICITAÇÕES

Segundo CZICCHOS (1978) a resistência à abrasão não é uma propriedade intrínseca dos materiais, mas sim dependente de um conjunto de condições que definem o sistema.

De maneira geral a resistência ao desgaste dos ferros fundidos brancos depende muito do tipo de solicitação.

É bastante difícil comparar os resultados de diferentes autores, já que os ensaios utilizados variam de trabalho para trabalho. O mesmo sucede em relação à determinação da tenacidade destes materiais. Entretanto, é unânime na literatura segundo MARATRAY & USSEGLIO-NANOT (1970), CIAS (1974) e GUNDLACH (1974) a conclusão que a presença de perlita diminui acentuadamente a resistência ao desgaste dos ferros fundidos brancos. Em outras palavras, enquanto a comparação do desempenho de materiais com matrizes austeníticas ou martensíticas depende muito do tipo de ensaio ou da solicitação real, os resultados referentes a matrizes com porcentagens altas de perlita são sistematicamente inferiores. Do acima exposto, resulta que grande parte dos trabalhos publicados, referem-se ao estudo do efeito da composição química na temperabilidade;

Segundo EYRE (1991) a particularidade da seleção de materiais para corpos moedores por exemplo, decorre do fato de que, ao contrário dos revestimentos de moinhos, corpos de bombas, calhas, etc, a sua reposição é contínua, não exigindo a parada dos equipamentos com a consequente perda de tempo e desorganização da produção.

Os critérios de seleção de materiais para bolas de moinho devem considerar, de um lado, a facilidade de

fabricação e de outro, os mecanismos de falhas como corrosão, impacto, fadiga e desgaste.

O desenvolvimento de materiais para corpos moedores deve, sem dúvida, contar com resultados de ensaios em laboratório para avaliar suas propriedades, como por exemplo, o desempenho em ensaios de desgaste. Entretanto, os esforços encontrados em moinhos não podem, facilmente, ser reproduzidos em laboratório, justificando-se portanto, os ensaios de campo para se ter uma última avaliação dos corpos moedores antes de sua entrada em serviço.

Durante o funcionamento de um moinho, os corpos moedores são submetidos a solicitações de impacto repetido, bola contra bola e bola contra revestimento, e de fadiga, causada pelos sucessivos ciclos de carregamento variável sobre cada bola, à medida em que a carga é movimentada.

Portanto, o pré-requisito para que os ferros fundidos brancos ligados ao cromo possam ser empregados como materiais resistentes ao desgaste, é que eles tenham tenacidade para não se romper por impacto, bem como, para retardar a nucleação e a propagação de trincas diante de solicitações de fadiga.

BASAK, PENNING, DILEWIJNS (1988) mostraram que ocorre a diminuição da resistência ao impacto com o aumento do teor de carbono. Lembrando que o aumento do teor de carbono implica diretamente no aumento da porcentagem de carbonetos, explica-se este comportamento, pela crescente facilidade em nucleação e propagação de trincas propiciada por este constituinte frágil.

A tenacidade nos ferros fundidos brancos tem dupla importância nos corpos moedores. Uma, para evitar que os corpos moedores falhem catastroficamente em serviço, devido por exemplo à quebra ou ao lascamento de uma bola, o que conduz a uma quebra de bolas em sequencia

e isto acarreta alteração nos custos e na eficiência do equipamento. A outra, é a sua importância no comportamento ao desgaste, quando o microtrincamento ocorre por um mecanismo atuante em conjunto com o microcorte e microssulco.

A nucleação de trincas pode dar-se também a partir de defeitos decorrentes do processo de fabricação, como microrrechupes, trincas de tratamento térmico, defeitos superficiais que representem entalhes, etc.

Alguns autores como DIXON (1961), MARATRAY (1979) e FAN (1990) sugerem que a austenita retida é um forte fator de diminuição da vida de componentes de ferro fundido branco de alto cromo em condições de impacto repetido, como é o caso de bolas de moinho.

A dureza da matriz em relação à dureza do minério, em particular em relação à sílica, constituinte mais abrasivo de um grande número de minérios, é importante para o desempenho em solicitações de desgaste. A maior dureza que se pode obter na matriz é inferior à dureza do quartzo, 900 HV - 1200 HV, uma das formas da sílica. Tipicamente, o abrasivo penetra e risca a matriz devido ao movimento relativo entre abrasivo e material de desgaste, removendo massa.

Segundo MOROZ (1982), matrizes martensíticas revenidas propiciam maior resistência ao desgaste abrasivo que matrizes revenidas de menores durezas.

Por sua vez, os carbonetos sendo mais duros que a sílica, dificultam a movimentação da partícula abrasiva entranhada na matriz. Quando o abrasivo atinge o carboneto a profundidade do sulco diminui, com consequente redução da massa removida por desgaste. Este comportamento explica então o melhor desempenho em desgaste de ferros fundidos brancos com alto cromo em relação a aços, uma vez que estes últimos não tem carbonetos eutéticos do tipo M_7C_3 .

Uma vez que esteja assegurado que os corpos moedores não irão se romper em serviço, a elevação da porcentagem de carbonetos eutéticos, até cerca de 30%, propicia maior resistência ao desgaste, como puderam verificar GAHR & ELDIS (1980), ensaiando pinos de ferros fundidos brancos contra lixas.

SAILORS & OWENS (1982) em experiências efetuadas com bolas de moinho em condições industriais, mostraram que a elevação do teor de carbonetos também levou à redução da taxa de desgaste.

Segundo GAHR & ELDIS (1980), há diferentes mecanismos envolvendo a abrasão entre dois ou três corpos, levando a diferentes comportamentos os ferros fundidos brancos de alto cromo.

Também o mecanismo de abrasão ocorrendo para carbonetos eutéticos e para a matriz é diferente e fortemente ligado às condições experimentais.

Estudos como os de GUNDLACH & PARKS (1978), GAHR & ELDIS (1980) e o de WATSON, MUTTON, SARE (1980) mostram que a matriz martensítica tem melhor resistência à abrasão em lixas de granalha que a matriz austenítica sobre alumina ou carbetos de silício.

Os testes abrasivos relacionam a tenacidade das partículas abrasivas e a qualidade das lixas abrasivas, o que reforça a idéia de um sistema abrasivo.

Como visto, em relação à importância da microestrutura e da quantidade de carbonetos presentes nos ferros fundidos brancos de alto cromo, é possível avaliar a importância dos elementos de liga adicionados nesses materiais.

GUESSER, COSTA, PIESKE (1989) revelam que em aplicações de abrasão sob alta tensão, como nos ensaios com bolas de moinho, adições de nióbio podem produzir diminuições no desgaste.

O teor ótimo de nióbio deveria ser estabelecido a partir da intensidade relativa dos mecanismos de desgaste envolvidos. Quando o mecanismo de nucleação e propagação de trincas for o mais importante, a adição ótima de nióbio seria da ordem de 1%. Em aplicações onde o mecanismo de corte seja preponderante, sugerem adições de até 3% em peso de nióbio. Em solicitações onde atuam os dois mecanismos, o teor de nióbio deveria situar-se entre os valores de 1% e 3% em peso.

Com esta adição de nióbio selecionada, aumenta a temperabilidade da liga, de modo que os teores dos elementos empregados com esta finalidade (Cu, Ni, Mo) podem ser reduzidos, otimizando-se assim o projeto da liga.

1.7 APLICAÇÕES DOS FERROS FUNDIDOS BRANCOS DE ALTO CROMO

Segundo De MELLO, DURAND-CHARRE, HAMAR-THIBAUT (1983), os ferros fundidos brancos de alto cromo tem sido extensivamente usados desde 1930 em aplicações industriais de fundidos maciços.

A otimização das composições dessas ligas com elementos adicionais, em particular o molibdênio e tratamentos térmicos para melhorar as propriedades mecânicas são até hoje explorados.

O interesse por essas ligas levou a que em 1973 todo um simpósio fosse voltado para discutir esse assunto e provavelmente, por razões econômicas considerável experiência tem sido acumulada nos últimos anos.

A utilização natural desses materiais se dá em condições que requerem alta resistência ao desgaste aliada à tenacidade exigida em operações de cominuição sob altos esforços. Essas são as características exigidas em componentes empregados nas indústrias mineradoras, químicas, cerâmicas, siderúrgicas e de cimento por exemplo, segundo DIESBURG & BORIK (1974), DODD (1981) e COX (1983).

Dentro dessas indústrias, algumas das aplicações típicas dos ferros fundidos brancos de alto cromo são em corpos de bombas para processamento de pasta de cimento, revestimento de moinhos de bolas ou barras, bolas ou barras de moinho (cylpebs)¹, revestimento de peneiras, de calhas transportadoras, de rolos e martelos pulverizadores, alguns tipos de mandíbulas de britadores, equipamentos de moldagem por arremesso de areia

¹ CYLPEBS são corpos moedores com formato tronco-cônico empregados em moagem fina de minério no lugar de bolas de moinhos.

(sandslingers)², palhetas de jateadores de areia ou granalha de aço, cilindros de laminação, ferramentas para trabalho a frio, rotores, rodas para vagões, matrizes e guias em geral.

As atividades de mineração, beneficiamento e transporte de minerais se destacam pela severidade das aplicações e pelo volume de material resistente à abrasão utilizado. Na indústria de mineração por exemplo, os insumos de desgaste são principalmente os corpos moedores e revestimentos de britadores e de moinhos.

Segundo NORMAN (1980), 90% do custo na indústria de mineração é devido ao desgaste na moagem e os 10% restantes são divididos entre britagem, transporte e armazenamento.

Atualmente são aplicados materiais cerâmicos em componentes onde a solicitação mecânica é menos intensa e o desgaste ocorre sob baixas tensões, sendo nitidamente erosivo. Um exemplo desta aplicação é o emprego de alumina ou basalto fundido em calhas de escoamento de minério e revestimento de ciclones.

Os materiais poliméricos, por sua vez, tem sido empregados em hidrociclones e revestimentos de moinhos.

A predominância dos metais, onde as solicitações são dinâmicas, se deve à sua maior tenacidade e custo relativamente baixo.

SAWAMOTO, ÖGI, MATSUDA (1986) afirmam que os ferros fundidos brancos de alto cromo tem alta resistência à abrasão, em particular, em condições oxidizantes e corrosivas.

Em virtude da importância do desgaste destacam-se a seguir alguns equipamentos de importância na indústria de mineração, juntamente com um levantamento dos metais e estruturas tradicionalmente empregadas.

² SANDSLINGERS são máquinas de moldagem por projeção centrífuga de areia

1.7.1 COMPONENTES DE BOMBAS

Componentes de bombas de dragagem e transporte de minérios em polpa ou lama, tais como rotores, carcaças e tampas são feitos tradicionalmente em ferros fundidos brancos segundo FAIRHUST & ROHRIG (1974), norma ASTM A 532 (1975) e DODD & PARKS (1980).

A natureza do processo de desgaste que ocorre nesses componentes é predominantemente de erosão, sendo portanto a alta dureza o requisito principal. Por outro lado, esses componentes têm geometria complexa, estando sujeitos a trincas durante o tratamento térmico. Dessa forma, recomenda-se o uso de materiais com alta dureza no estado bruto de fundição e/ou tratados termicamente a baixas temperaturas, tais como as ligas da série "Ni-Hard" (ASTM A 532 classe IA e IB) (1975).

Quando as partículas abrasivas envolvidas são grandes, os requisitos de tenacidade aumentam, recomendando-se o uso de "Ni-Hard" de alto cromo (ASTM A 532 classe ID) (1975).

Os ferros fundidos brancos de alto cromo, ASTM A 532 classes II e III (1975) são mais utilizados em aplicações onde há requisitos de desgaste e corrosão, além de necessidade de alta resistência ao impacto e à erosão, como em dragagens e minerações marítimas.

Essas ligas, geralmente sofrem tratamentos térmicos a altas temperaturas. Contudo, devido à sua alta temperabilidade, matrizes totalmente martensíticas podem ser obtidas com baixas velocidades de resfriamento. Isso ocorre, mesmo em peças de geometria complexa, reduzindo os riscos de trincas e de tensões residuais após o recozimento, segundo DURMAN (1972), DODD & DUNN (1978) e RIGNEY & GLAESER (1978).

Os componentes de bombas produzidos em ferros fundidos brancos de alto cromo têm vantagens sobre os

ferros fundidos "Ni-Hard" não somente na resistência ao desgaste, tenacidade e resistência à corrosão, mas também na usinabilidade após o recozimento, segundo FAIRHUST & ROHRIG (1974).

1.7.2 BOLAS DE MOINHOS

Na seleção de materiais para bolas de moinhos, a relação entre o custo por unidade de massa e a taxa de desgaste, bem como a disponibilidade do produto, são os fatores determinantes, uma vez que a adição de bolas nos moinhos é feita sem parada do equipamento, diferentemente da troca dos revestimentos.

Segundo VERMEULEN & HOWAT (1983), o consumo de bolas de moinhos é o item de maior custo na moagem fina de minérios.

O diâmetro das bolas varia de 12 mm a 120 mm, utilizando-se bolas tanto maiores quanto maior a partícula e a dureza do minério a ser moído.

Segundo DURMAN (1972), os procedimentos normais de moagem são:

- a) Uso de dois moinhos.
- b) Um moinho de duas câmaras.
- c) Um moinho simples com uma mistura de diâmetros de bolas.

Segundo o autor, as bolas de moinhos têm sua vida limitada por solicitações de desgaste, corrosão, fadiga e impacto. O desgaste abrasivo a que estão sujeitas as bolas de moinhos parece ser uma mistura de deformações plásticas localizadas, riscamentos superficiais e impactos sucessivos.

Portanto os fatores técnicos que irão influir na seleção do material das bolas são: abrasividade do minério, corrosividade do meio, diâmetro do moinho,

diâmetro das bolas, velocidade de operação, tipo de revestimento, entre outros.

Segundo FARGE & BARCLAY (1974), ferros fundidos brancos não ligados, de matriz perlítica, são usados em bolas para moinhos pequenos, moendo minérios de metais ferrosos e não ferrosos. Também, em alguns casos de moagem a úmido, onde o desgaste é excessivo, não se justifica economicamente o emprego de ferros fundidos ligados, utilizando-se ferros fundidos brancos sem elementos de liga.

Ferros fundidos brancos ligados de níquel-cromo, "Ni-Hard", são recomendados para bolas de moinhos de até 50 mm de diâmetro devido à sua reduzida tenacidade, segundo DURMAN (1972).

Segundo DURMAN (1972) e FAIRHUST & ROHRIG (1974), bolas fabricadas em ferros fundidos de alto cromo são normalmente usadas em moinhos de grande diâmetro, onde as solicitações de impacto repetido são máximas. Em condições extremas, utilizam-se composições químicas com limitação de teor de carbono, 2,0% a 2,4% e tratamentos térmicos especiais visando a eliminação de regiões de austenita retida na microestrutura.

Para moinhos secundários onde as bolas tem menor diâmetro e as condições de impacto não são tão críticas, utiliza-se ferro fundido de alto cromo com porcentagem de carbono em torno de 3,0%.

Os ferros fundidos brancos de alto cromo tem-se destacado entre os materiais empregados na indústria de mineração para a fabricação de corpos moedores. O desempenho destes componentes pode ser otimizado adequando-se suas propriedades às solicitações impostas durante o uso. Estas propriedades decorrem da microestrutura que está intimamente relacionada com a composição química e com os processos de fundição e tratamento térmico.

A tabela II apresenta as composições químicas de bolas fundidas de aço e de ferro fundido.

Tabela II: Composição química de bolas fundidas de 75 mm de diâmetro. BERALDO (1987).

MATERIAL	C	Mn	Cr	Mo	Si	Ni	DUREZA VICKERS
Aço Fundido	0,85	0,48	5,88	0,47	0,70	----	640
	0,78	0,93	1,63	0,48	0,87	----	650
Ni-Hard	3,27	0,50	1,50	----	0,50	4,50	680
	3,23	0,64	1,89	----	0,62	4,26	640
F.F.Branco	3,10	0,70	12,0	0,35	0,40	----	800
F.F.B.Alto Cromo	2,20	0,52	17,0	0,64	0,76	----	770

É sabido que os carbonetos eutéticos tem um papel importante nos ferros fundidos brancos de alto cromo.

Segundo GAHR & ELDIS (1980), a dureza VICKERS dos carbonetos eutéticos situa-se entre 1300 HV e 1800 HV e esses valores são intermediários entre a dureza da lixa de granalha e a de alumina. Esse fato deve ser considerado na escolha do material empregado em bolas para moinhos.

Entretanto, PEARCE (1984) observou que mesmo esses carbonetos eutéticos sofrem deformação plástica. O contato com lixa de granalha, ainda que menos dura que os carbonetos eutéticos M_7C_3 provoca sulcos que indicam que a angularidade das partículas abrasivas é uma parte do sistema de desgaste e que portanto deve ser levada em consideração.

1.7.3 REVESTIMENTOS DE MOINHOS

Segundo DODD & DUNN (1978), a seleção dos materiais para revestimentos de moinhos deve levar em consideração, além dos custos do material e seu tratamento térmico, os custos de parada para reposição. Neste caso além da taxa de desgaste, a resistência à quebra é muito importante, pois a falha em serviço significa diminuição dos intervalos entre trocas.

O revestimento interno dos moinhos é responsável por suportar o impacto dos corpos moedores, resistir à abrasividade dos minérios e dos corpos moedores, bem como movimentar (elevar) a carga e os corpos moedores através de desníveis em sua superfície.

Em moinhos de bolas ou barras, as condições de impacto são mais severas. Em moinhos autógenos, onde o próprio minério funciona como corpo moedor, as condições de impacto são menos críticas, contudo, pela sua concepção, o revestimento deve ser responsável pela elevação do minério mais grosso, função essa auxiliada por barras elevadoras. Nessas aplicações, as condições de desgaste abrasivo são críticas, tanto nos revestimentos quanto nas barras elevadoras.

Segundo ALBERTIN et al. (1985), embora as borrachas estejam tendo sua aplicação expandida nos revestimentos, empregam-se usualmente materiais metálicos, destacando-se os ferros fundidos brancos com alto cromo (classes IIA em diante na tabela I), os ferros fundidos brancos com níquel "Ni-Hard" (classe I na tabela I), aços Cr-Mo de médio teor de carbono e os aços Hadfield. Os dois primeiros materiais destinam-se a aplicações mais severas de desgaste e os dois últimos a solicitações mais brandas.

Os aços Hadfield podem também ser utilizados em solicitações onde as energias de impacto sejam muito

elevadas. No caso de minérios extremamente abrasivos pode ser interessante, por razões econômicas, empregar-se materiais de menor resistência ao desgaste, porém de custo menos elevado.

Os ferros fundidos brancos do tipo "Ni-Hard" são usados em revestimentos de moinhos pequenos sendo limitados pela sua baixa tenacidade, segundo TSCHIPISCHIN & GOLDENSTEIN (1983), que asseguram ainda que os ferros fundidos brancos de alto cromo são mais usados em revestimentos de grandes moinhos. Para moinhos de bola, com condições severas de impacto, recomenda-se o uso de ligas com menor teor de carbono ($<2,2\%$) e tratadas termicamente para a eliminação de austenita retida na microestrutura. Em moinhos autógenos, em condições não tão severas de impacto, recomenda-se o uso de ligas com maior carbono ($\sim 3\%$), com maior resistência ao desgaste, segundo os mesmos autores.

A vida dos revestimentos de moinhos, depende do tamanho das partículas segundo TOFAUTE KÜTTNER, BUTTINGHAUS (1936), da dureza do mineral segundo CIAS (1974), das condições de operação segundo CIAS (1974) e DUNN (1976) e do perfil do revestimento DUNN (1976) e KORPI & DOPSONG (1981). Dentro das condições de operação, deve ser dado destaque ao nível de carga, uma vez que para níveis elevados o próprio minério reduz a severidade dos impactos, segundo CIAS (1974).

A tabela III mostra alguns dos materiais empregados em revestimentos de moinhos de barras e de bolas, bem como sua taxa de desgaste relativo. Nota-se o desempenho superior dos ferros fundidos brancos ao Cr-Mo ou alto cromo em relação aos demais.

Tabela III: Materiais empregados em revestimentos de moinhos. BERALDO (1987).

Material	Dureza VICKERS HV	Taxa relativa de desgaste
Ferro fundido Cr-Mo	640-840	100-105
Ferro fundido alto Cromo	590-695	110-115
"Ni-Hard"	550-695	120-130
Aço Cr-Mo martensítico	475-591	135-145
Aço austenítico 6Mn-1Mo	199-242	150-175
Aço perlítico alto Carbono	262-440	155-200
Aço austenítico 12Mn	188-230	200-300

Segundo o autor, os critérios para a escolha do material dependem, além dos fatores considerados, da abrasividade do minério, do meio de moagem, das características de operação do moinho, do tipo de moinho, da posição do revestimento no moinho, em resumo, do tribosistema.

1.7.4 CALHAS TRANSPORTADORAS

Segundo BERALDO (1987), nas calhas, ciclones e outras aplicações onde a tensão normal à movimentação do minério é pequena, ou seja, quando o desgaste abrasivo se dá sob baixos esforços, tipicamente erosivo, empregam-se materiais com a maior dureza possível. Além das cerâmicas, encontram larga aplicação os ferros fundidos brancos, notadamente as classes IIC, IIE, e IIIA, com maior teor de carbono, conforme indicadas na tabela I.

1.8 MICROESTRUTURA DOS FERROS FUNDIDOS BRANCOS DE ALTO CROMO

Em relação à microestrutura o problema foi estudado por MARATRAY, POULATON, RABBE (1973), MARATRAY & POULATON (1977), De MELLO, DURAND-CHARRE, HAMARTHIBAUT (1983), SINÁTORA et al. (1987), De MELLO & REZENDE (1987), SINÁTORA & POHL (1993) e por ALBERTIN & AMBRÓZIO FILHO (1995) entre outros, que se ativeram à natureza e distribuição das fases, bem como aos caminhos de solidificação.

No que concerne à correlação entre microestrutura e propriedades mecânicas, pode-se citar os trabalhos desenvolvidos por CIAS (1974), GUNDLACH (1974), PARKS (1978) e GHAR & DOANE (1980), entre outros.

Segundo ALBERTIN et al. (1985), os ferros fundidos brancos com alto cromo apresentam uma grande diversidade de microestruturas dependendo da composição química, das condições de resfriamento na solidificação e dos tratamentos térmicos.

Em geral, as ligas fundidas situam-se à esquerda da linha B-C, do diagrama de JACKSON (1970), figura 05. Elas são chamadas ligas hipoeutéticas por apresentarem microestruturas semelhantes às daquelas das ligas hipoeutéticas binárias, constituindo-se, após a solidificação de dendritas de austenita e eutético formado de austenita e carbonetos M_7C_3 .

A austenita nessas ligas é frequentemente estável à temperatura ambiente porque contém grande quantidade de carbono e elementos de liga em solução sólida. Assim sendo, a transformação da austenita no resfriamento dependerá de tempos de difusão suficientemente longos que permitam a precipitação de carbonetos secundários. Nestas condições a matriz poderá conter produtos de

transformação como perlita ou martensita ou ainda austenita retida.

Durante a solidificação de ligas hipereutéticas formam-se inicialmente carbonetos primários completando-se a solidificação através da formação de eutético. A estrutura resultante é de carbonetos primários envolvidos por eutético austenita - M_7C_3 .

Segundo JACKSON (1970) e DURMAN (1972), os carbonetos M_7C_3 são mais descontínuos que os do tipo M_3C , mas eles mesmo observaram que os dois tipos formam unidades de solidificação contínuas, ou seja, cada plaqueta de M_3C é contínua da mesma forma que cada carboneto M_7C_3 é contínuo dentro de cada fase eutética. A diferença essencial entre eles é que o carboneto M_3C se forma como plaquetas enquanto o M_7C_3 cresce na forma de bastonetes ramificados com simetria hexagonal.

A quantidade de carbonetos presente na liga é de capital importância para a sua resistência à abrasão.

Estudos efetuados por GAHR & SCHOLZ (1980), mostram que a resistência ao desgaste abrasivo medido em teste utilizando lama de areia de sílica, atinge um máximo para aproximadamente cerca de 30% em volume de carbonetos na microestrutura.

Usando a equação (1), desenvolvida por MARATRAY & USSEGLIO-NANOT (1970) para o cálculo da porcentagem de carbonetos, verifica-se que as ligas comerciais tem porcentagens de carbonetos próximas deste valor. Estes valores, calculados através da composição média de cromo e carbono de cada uma das ligas de alto cromo da norma ASTM A 532 (1975), encontram-se representados na tabela IV.

Tabela IV: Porcentagem de carbonetos na estrutura de solidificação dos ferros fundidos brancos de alto cromo. Norma ASTM A 532 (1975).

CLASSE	% C	% Cr	% Carbonetos
II-A	2,60	12,5	23,7
II-B	2,60	16,0	25,7
II-C	3,20	16,0	33,0
II-D	2,30	20,5	24,4
II-E	2,90	20,5	31,8
III-A	2,65	25,5	31,5

MARATRAY & USSEGLIO-NANOT (1970) formalizaram um guia para a seleção das composições adequadas dos ferros fundidos brancos de alto cromo e de cromo molibdênio. Tal trabalho está baseado em razões %Cr/%C entre 3,5 e 10,2 tendo as 42 ligas estudadas porcentagens de 2%C a 4,3%C, 11%Cr a 26%Cr e até 4%Mo, com composições idênticas da matriz.

Como fundida, a matriz nas ligas investigadas é substancialmente austenítica ou contém quantidades significativas de produtos de transformação.

Sendo a composição da matriz dependente da razão %Cr/%C e da porcentagem de molibdênio, as características das ligas incluindo sua temperabilidade são relatadas pelos autores sob esses dois fatores.

ALBERTIN et al. (1985) afirmam que dependendo do tipo de solidificação a matriz mais adequada poderá ser austenítica ou martensítica e que matrizes predominantemente austeníticas são obtidas no estado bruto de fundição, através do controle da composição química.

Para a obtenção de matrizes martensíticas é imprescindível a precipitação de carbonetos secundários para desestabilizar a austenita. Os tratamentos térmicos com este objetivo são realizados usualmente com

temperaturas de encharque entre 950 °C e 1060 °C, com posterior resfriamento ao ar. Dependendo da composição química e da velocidade de resfriamento a microestrutura resultante constitui-se de perlita, bainita, martensita ou mistura desses constituintes, podendo conter ainda alguma austenita retida.

Segundo GOOSENS, COSTA, SANTOS (1979), a solidificação de ligas hipoeutéticas dar-se-ia com a nucleação e posterior crescimento de dendritas de austenita. Uma vez atingida a temperatura do eutético ocorreria a precipitação concomitante da austenita e de carbonetos, estando estes dispostos em contornos de grão, para materiais com pequenas porcentagens de carbonetos na microestrutura.

Para ligas hipoeutéticas, mas de composições mais próximas à do eutético, o produto da reação eutética apresentaria lamelas situadas nos espaçamentos interdendríticos.

Segundo GUESSER, COSTA, PIESKE (1989), a microestrutura de um ferro fundido branco com 12%Cr a 18%Cr e 1%Nb a 3%Nb consiste, após a solidificação, em dendritas de austenita e de eutético austenita-carbonetos M_7C_3 . Esses carbonetos, diferenciadamente dos M_3C presentes no eutético ledeburítico de ferros fundidos brancos com baixos teores de cromo, que formam plaquetas, apresentam-se na forma de bastonetes ramificados de simetria hexagonal, o que confere alta tenacidade a esse conjunto de ligas.

O carboneto de nióbio, NbC, pode apresentar-se sob a forma poligonal (compacta) ou ainda alongada (bastonetes). À medida que aumenta o teor de nióbio a sua forma tende a se modificar de alongada para compacta. A morfologia do NbC depende ainda do teor residual de titânio, verificando-se que, com a elevação no teor desse elemento, os carbonetos de nióbio tendem a tornar-se

compactos, conforme constatado também por AGAPOVA, VETROVA, ZHUKOV (1982), e por SAWAMOTO, ÖGI, MATSUDA (1986).

Ainda segundo GUESSER, COSTA, PIESKE (1989), a microestrutura típica de um ferro fundido branco ligado ao cromo com cerca de 2% de molibdênio é constituída de carbonetos eutéticos M_7C_3 , austenita, perlita e martensita. A quantidade de perlita na estrutura bruta de solidificação é influenciada pelos teores de nióbio e molibdênio, diminuindo com a presença destes elementos particularmente com o molibdênio.

A microestrutura de ferros fundidos brancos hipoeutéticos de alto cromo e de cromo-níquel foi descrita como um eutético anômalo por ELLIOTT (1983).

Segundo POWELL (1980), DURMAN & ELWELL (1985) e LAIRD II, NEILSEN, MACMILLAN (1991), a matriz de austenita (Fe- γ) nessas ligas, usadas em indústrias como a de mineração visando resistência a impactos e à abrasão, rodeia uma rede de frágeis carbonetos eutéticos facetados $(Cr, Fe)_7C_3$ ou $(Fe, Cr)_7C_3$.

Para se obter melhoria na dureza contra impactos repetitivos e resistência à abrasão, esses ferros são normalmente tratados termicamente a temperaturas acima de A_{c3} e a seguir resfriados no forno como descrito por MARATRAY & USSEGLIO-NANOT (1970) e por LAIRD II (1988). O propósito desses tratamentos térmicos é transformar a matriz metaestável austenítica em uma dura e mais estável matriz martensítica, segundo MARATRAY & USSEGLIO-NANOT (1970) e DIESBURG & BORIK (1974).

Um dos aspectos menos analisados e sub produto dos tratamentos térmicos é a formação de numerosos carbonetos ferro-cromo através da reação de estado sólido $Fe(\gamma) \rightarrow M_3C/M_7C_3/M_{23}C_6 + Fe(\gamma)$, conforme observado por JACKSON (1970) e por RIVLIN (1984). Os carbonetos formados através dessa reação de estado sólido, são normalmente

chamados de carbonetos secundários. A sua formação e o acompanhamento da composição de cromo e carbono da matriz é essencial para a transformação de austenita em martensita sob resfriamento, segundo DIESBURG & BORIK (1974).

Além disso, os autores relatam que os carbonetos secundários tem um papel importante na determinação da dureza e resistência à abrasão de ferros fundidos brancos de alta liga.

Portanto esses ferros podem ser vistos como tendo três componentes majoritários que influenciam suas propriedades abrasivas, uma matriz martensítica com alguma austenita, carbonetos eutéticos M_7C_3 e carbonetos secundários.

TURENNE, LAVALLÉE, MASOUNAVE (1988) estudaram os efeitos da microestrutura da matriz sobre a resistência à abrasão em ferros fundidos brancos de alto cromo.

Solidificaram ligas com matrizes austeníticas, martensíticas e ferríticas, contendo 30% de carbonetos eutéticos M_7C_3 , segundo a equação (1). JACKSON (1970) e THORPE & CHICCO (1985) já haviam mostrado respectivamente para ligas de baixa e alta razão $\%Cr/\%C$ que esses carbonetos são formados pela reação eutética monovariante $L \rightarrow Fe-\gamma + M_7C_3$ durante a solidificação metaestável. As ligas com estrutura martensítica e ferrítica possuíam carbonetos secundários.

A matriz austenítica foi obtida pela austenitização a 1175 °C durante duas horas de um corpo de prova com estrutura bruta de fusão martensítica e posterior resfriamento rápido. Esse tratamento térmico resultou na dissolução de carbonetos secundários, aumentando o conteúdo de carbono na matriz e fazendo com que o início da transformação martensítica (M_s) se desse abaixo da temperatura ambiente.

Verificaram que a matriz austenítica possui a melhor resistência à abrasão, devido ao forte trabalho de endurecimento da mesma, que excede o das outras estruturas.

Observaram também que a deterioração dos carbonetos eutéticos sob a superfície gasta nos ensaios de abrasão é mais pronunciada para a estrutura ferrítica, que possui perlita, do que para as outras estruturas.

Os autores notaram ainda que a resistência ao desgaste abrasivo dos ferros fundidos brancos é fortemente influenciada não somente pela matriz e carbonetos, mas também pelo comportamento da interface comum às duas fases.

As diferentes razões entre a dureza da matriz e a dureza dos carbonetos eutéticos para os diferentes ferros fundidos testados resultam em concentração de tensões em certas regiões ao redor dos carbonetos.

As razões menores para os ferros fundidos ferríticos ocasionam uma deformação da estrutura entre a matriz ferrítica e os carbonetos eutéticos. A estrutura dos carbonetos eutéticos é então quebrada sob a superfície resultando subsequente removimento de material.

Para os ferros fundidos martensíticos a dureza da matriz é suficientemente alta para não sofrer grande deformação plástica, podendo então segurar os carbonetos e limitar assim a sua fratura.

O fato de não aparecer descoesão ao redor dos carbonetos eutéticos sugere que a deformação da orientação entre a matriz martensítica e os carbonetos eutéticos é pequena, resultando em deformação homogênea de ambas as fases na superfície.

Nesse aspecto o comportamento dos ferros fundidos austeníticos situa-se entre os martensíticos e os ferros fundidos ferríticos. A deformação plástica (remoção) na

superfície, causada pela endurecimento por trabalho a frio (encruamento) limita a quebra do carboneto devido à pequena profundidade de penetração do abrasivo. Entretanto, devido à dureza da matriz ser alta não há descoesão na interface carboneto-matriz.

As microdurezas VICKERS (HV 50 g) das fases medidas foram as seguintes:

Matriz austenítica	1083 HV
Matriz martensítica + carbonetos eutéticos + carbonetos secundários	920 HV a 982 HV
Matriz ferrítica + perlita + carbonetos secundários	469 HV

Os carbonetos eutéticos possuíam dimensões entre 5 μm e 20 μm e dureza entre 1300 HV e 1800 HV, o que é confirmado pelos resultados de GAHR & ELDIS (1980).

PEARCE & ELWELL (1986) trabalhando em microscopia eletrônica de transmissão analisaram uma liga de ferro fundido branco com 28% de cromo em peso, tratada isotermicamente e demonstraram serem do tipo M_{23}C_6 os carbonetos secundários obtidos. Este resultado pode ser considerado similar ao obtido por POWELL & LAIRD II (1992) para a liga de razão %Cr/%C igual a 11,7 o que é ainda confirmado por BENZ, ELLIOTT, CHIPMAN (1974), WALDMENSTROM (1977), WOODYATT & KRAUSS (1977), RIVLIN (1984) e LAIRD II, NEILSEN, MACMILLAN (1991).

Os carbonetos secundários M_7C_3 e M_{23}C_6 dessas ligas iniciam a precipitação a 1000 °C com tempo de 0,25 horas. A morfologia dos mesmos é de três tipos, podendo crescer como aglomerados, na forma de cilindros e como lâminas. Sua estrutura cristalina é hexagonal segundo RIVLIN (1984) e com taxas lentas de solidificação cresce como barras de seção reta hexagonal segundo POWELL (1980).

Para tempos de encharque de 4 horas os carbonetos secundários M_7C_3 crescem de forma aleatória entre si e até em relação à orientação cristalográfica da matriz

austenítica. Após esse tempo a estrutura da liga de menor razão $\%Cr/\%C$ é composta de carbonetos secundários $M_{23}C_6$ alongados em matriz substancialmente martensítica.

Na liga de maior razão $\%Cr/\%C$ a 1000 °C e tempo de encharque de 0,25 horas carbonetos secundários do tipo $M_{23}C_6$ são nucleados e crescem como fibras que parecem se interligar.

Após 4 horas de encharque, aparece uma estrutura fina e fibrosa que não nucleou dos carbonetos eutéticos.

PEARCE & ELWELL (1986) mostraram que durante o tratamento os carbonetos $M_{23}C_6$ se formaram ao redor dos carbonetos eutéticos $M-C_3$, sendo portanto constitutivos da matriz conforme também atestam PEARCE (1984) e POWELL & LAIRD II (1992).

A matriz nessa liga também pode ser considerada como sendo predominantemente composta de martensita e carbonetos secundários $M_{23}C_6$ alongados.

A presença de carbonetos secundários em ferros fundidos brancos de alto cromo, tende segundo DIESBURG & BORIK (1974) a diminuir a sua resistência à fratura. Os mecanismos de resistência ocorrendo para carbonetos eutéticos e para a matriz são diferentes e fortemente ligados às condições experimentais.

Por exemplo, estudos de GUNDLACH & PARKS (1978), GAHR & ELDIS (1980) e de WATSON, MUTTON, SARE (1980) mostram que sobre lixa abrasiva de granalha, os ferros fundidos brancos com matriz martensítica tem melhor resistência à abrasão que os de estrutura austenítica, sendo o inverso no caso de lixas abrasivas de carboneto de alumina ou de silício.

PEARCE (1984) menciona que as condições de serviço ou experimentais podem ser tais que o trabalho de endurecimento de uma matriz austenítica não seja suficiente para resistir à abrasão no ferro fundido. Assim, nesses casos, ferros fundidos martensíticos tem

melhor resistência à abrasão. Esta afirmativa foi contrariada por TURENNE, LAVALLÉE, MASOUNAVE (1988), que obtiveram melhor desempenho em matrizes austeníticas.

COSTA et al. (1987) estudaram o efeito do nióbio sobre a microestrutura e resistência ao desgaste de ferros fundidos brancos contendo entre 2,35% e 2,53% de carbono, 16,32% e 17,74% de cromo, 0,5% e 2,0% de molibdênio e até 2,30% de nióbio em peso.

Para a obtenção de matriz martensítica em bolas de 40 mm e 75 mm de diâmetro o tratamento se constituiu em aquecimento à temperatura de 960 °C durante 3 horas seguido de resfriamento ao ar forçado. Efetuou-se um revenimento a 250 °C por três horas com resfriamento ao ar.

As bolas de 75 mm de diâmetro apresentaram resultados de dureza superiores, tendo ocorrido formação de martensita, devido à menor velocidade de resfriamento, nas regiões próximas aos carbonetos. A presença de martensita neste caso é decorrente da redução do teor de carbono próximo aos carbonetos que ocorre por difusão, elevando-se nesses locais a temperatura de início de transformação da estrutura martensítica (M_s).

Constatou-se a presença de outros produtos de transformação da austenita em quantidades muito menores que as de martensita, o que poderia se dever aos ainda elevados teores de elementos de liga presentes na austenita, à semelhança do tratamento térmico de têmpera ao ar.

Com a realização do tratamento térmico ocorreu intensa precipitação de carbonetos secundários, pela desestabilização da austenita, promovendo uma quase total dissolução dos produtos de transformação presentes nos materiais no estado bruto de fundição.

Os ensaios de microdureza VICKERS após o tratamento térmico de têmpera ao ar apresentaram valores

médios de 680 HV a 818 HV para a matriz, de 928 HV a 1152 HV para os carbonetos M_7C_3 e de 1568 HV a 1857 HV para os carbonetos NbC.

Os ensaios de desgaste realizados, demonstraram que não houve diminuição na resistência ao desgaste com a substituição do molibdênio por nióbio e que o mecanismo de desgaste operante nas bolas de moinho foi predominantemente por corte. Nesses ensaios obteve-se um comportamento relativamente semelhante tanto para as ligas contendo molibdênio como para as que esse elemento foi substituído por nióbio.

A substituição do molibdênio pelo nióbio, numa avaliação preliminar dos aspectos econômicos envolvidos, na fabricação de bolas de moinho, poderia proporcionar uma economia de cerca de 30% no custo desses materiais no que se refere somente à adição desses elementos de liga.

No estado bruto de fundição a microestrutura mostrou ser constituída por dendritas de austenita e eutético $\gamma-M_7C_3$ contendo as ligas com nióbio também carbonetos de nióbio NbC, de forma poligonal e ou alongada tipo escrita chinesa evidenciando tratar-se de ligas hipoeutéticas.

Os carbonetos de nióbio localizaram-se indistintamente no centro das dendritas, na interface carbonetos eutéticos-dendritas e no centro de carbonetos eutéticos. Isso demonstra que é uma fase formada antes do início da solidificação dendrítica, e portanto do eutético.

POWER & LAIRD II (1992) estudaram a estrutura, nucleação, crescimento e morfologia de carbonetos secundários em ferros fundidos brancos de alto cromo.

Ligas de razão $\%Cr/\%C$ igual a 5,7 e 11,7 foram solidificadas com taxas de resfriamento de 0,15 °C/s e 0,30 °C/s respectivamente. A análise por microsonda eletrônica revelou, em todas as ligas, carbonetos

eutéticos estequiométricos do tipo M_7C_3 . JACKSON (1970) e THORPE & CHICCO (1985) já haviam mostrado respectivamente, para ligas de baixa e alta razão $\%Cr/\%C$, que esses carbonetos eram formados pela reação eutética monovariante $L \rightarrow Fe-\gamma + M_7C_3$ durante a solidificação metaestável.

A desestabilização da austenita foi realizada segundo a prática comercial para essas ligas, conforme PROVIAS (1965) e PEARCE (1984), mantendo-se a temperatura a 1000 °C durante tempos de encharque de até 4 horas, com resfriamento ao ar.

Através de análise com microsonda eletrônica dos carbonetos secundários precipitados na liga de menor razão $\%Cr/\%C$ obtiveram resultados semelhantes aos que BASAK, PENNING, DILEWIJNS (1988) obtiveram quimicamente pela extração de carbonetos.

Os autores inseriram as composições de cromo e carbono, das matrizes de dendritas de austenita, no estado bruto de fundição na seção parcial a 1000 °C do diagrama de equilíbrio ternário Fe-Cr-C revisto por RIVLIN (1984).

A figura 09 apresenta essas composições para as ligas B e C, de razão $\%Cr/\%C$ igual a 5,7 e 11,7 que POWEL & LAIRD II (1992) definem como tendo estados de equilíbrio respectivamente de $Fe-\gamma + M_7C_3$ e $Fe-\gamma + M_{23}C_6$.

Figura 09: Isotermas parciais (1000 °C) do sistema Fe-Cr-C proposto por RIVLIN (1984). POWELL & LAIRD II (1992).

1.9 EFEITOS DOS ELEMENTOS DE LIGA NA MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES DOS FERROS FUNDIDOS BRANCOS

Segundo ALBERTIN et al. (1985) o balanceamento da composição química visando a obtenção de elevada temperabilidade é particularmente importante devido aos seguintes fatos:

- a) Salvo raras exceções, as têmperas mais severas provocam trincas nas peças.
- b) Normalmente as peças apresentam grandes espessuras, resfriando-se lentamente.
- c) A formação de perlita deve ser evitada mesmo nas peças resfriadas nos moldes. Peças que apresentam perlita no estado bruto de fundição, precisam ser submetidas a temperaturas de tratamento térmico muito elevadas, para a redissolução deste microconstituente, aproximando-se da linha "solidus", segundo ainda MARATRAY & USSEGLIO-NANOT (1970) e norma ASTM A 532 (1975).
- d) Alguns dos elementos mais frequentemente utilizados para evitar a formação de perlita, são fortes estabilizadores de austenita, podendo levar à obtenção de matrizes com porcentagens elevadas de austenita retida, mesmo após o tratamento de têmpera severa.

1.9.1 CROMO E CARBONO

O cromo e o carbono, são os principais elementos químicos constituintes dos ferros fundidos brancos de alto cromo, pois determinam o tipo de carboneto formado, bem como as quantidades de fases presentes na solidificação, segundo MARATRAY & USSEGLIO-NANOT (1970).

Em primeiro lugar, para porcentagens de cromo maiores que 10%, tem-se a formação do carboneto M_7C_3 na solidificação. Em segundo lugar, em função das porcentagens de cromo e de carbono, fica determinada a posição da liga em relação ao eutético.

À medida em que aumenta a porcentagem de carbono ou de cromo, aumenta a porcentagem de carbonetos na estrutura, o que pode ser avaliado pela equação (1), sendo que estes carbonetos são pouco afetados pelos tratamentos térmicos posteriores. Tem-se ainda que, quanto mais alta a relação $\%Cr/\%C$, maior será a concentração de cromo nos carbonetos.

Também MARATRAY (1971), afirma que a composição química influencia fundamentalmente no tipo de matriz e que para se obter matriz com estrutura totalmente austenítica, em ligas que contém somente cromo, é preciso ter-se uma razão $\%Cr/\%C$ maior que 7,2, figura 10. Com a adição de molibdênio obtém-se essa mesma estrutura para razões $\%Cr/\%C$ próximas a 4. A relação em questão foi obtida em tarugos de 25 mm de diâmetro, no estado bruto de fundição, vazados em areia.

Figura 10: Influência da composição química na matriz de ferros fundidos brancos de alto cromo e cromo-molibdênio, no estado bruto de fundição. MARATRAY (1971).

Os efeitos dos teores de carbono, cromo e manganês na microestrutura e propriedades desses ferros fundidos brancos, tanto no estado bruto de fusão quanto após tratamentos térmicos foram discutidos em trabalhos como o de HARRISON & DIXON (1962) e mais recentemente por FOOSSENS et al. (1979) e também por COSTA et al. (1979).

O efeito do aumento da porcentagem de carbono na resistência ao impacto de ferros fundidos brancos com 15% de cromo foi estudado por BEREZA (1981).

Seus resultados mostram a diminuição da resistência ao impacto com o aumento do teor de carbono, o que pode ser atribuído ao aumento da quantidade de

carbonetos na microestrutura. As observações de GAHR & SCHOLZ (1980) das superfícies de fratura de corpos de prova rompidos por impacto, efetuadas em microscópio eletrônico de varredura, mostraram maior quantidade de carbonetos nessa superfície de fratura do que em outras regiões do material, o que pode justificar tal comportamento.

Segundo MARATRAY & BECHET (1978) o carbono tem ainda um efeito muito importante que é o de diminuir a temperatura de solidificação da liga. Por exemplo, observando a projeção da superfície "líquidus" do diagrama de JACKSON (1970), figura 03, nota-se que para 15% de cromo, a temperatura de início de solidificação da austenita cai de 1400 °C para 1250 °C à medida que o teor de carbono é elevado de 1,5% para 3,5%. O mesmo efeito pode ser observado, embora com menor intensidade, ao se manter fixa a porcentagem de carbono e elevar-se o teor de cromo. Segundo os autores, o cromo é utilizado em baixos teores, para corrigir pequenos erros de composição do ferro fundido. Em teores de 1% a 4%, aumenta a dureza e a resistência ao desgaste, porque estabiliza a cementita e impede a formação de grafita. Em teores de 10% a 35% confere resistência à corrosão e à oxidação a altas temperaturas, além de aumentar a resistência à abrasão.

GOOSSENS, COSTA, SANTOS (1978) estudaram a influência do teor de carbono em ferros fundidos brancos com 15% Cr e 3% Mo e afirmam em consonância com KINZEL & CRAFTS (1937), que adições de cromo diminuem a porcentagem de carbono correspondente ao ponto eutético. Assim, por exemplo, o teor de carbono correspondente ao eutético para uma liga com 12%Cr, estaria situado entre 3,5% e 3,7%, enquanto que para 30%Cr seria de 2,4% a 2,8%. Nos materiais em que o cromo é o único elemento de liga, os carbonetos presentes na microestrutura, quer

sejam eutéticos ou primários, são do tipo M_7C_3 . Nos carbonetos M_7C_3 tem-se sempre cromo, manganês, ferro e eventualmente molibdênio, em proporções que dependem da relação entre as porcentagens de cromo e carbono.

Assim, segundo MARATRAY & USSEGLIO-NANOT (1970), quanto mais alta for essa relação, maior será a concentração de cromo no carboneto. A figura 11 mostra a relação da razão $\%Fe/\%Cr$ nos carbonetos eutéticos em função da razão $\%Cr/\%C$.

Figura 11: Variação entre a razão $\%Fe/\%C$ nos carbonetos eutéticos do tipo M_7C_3 e a razão $\%Cr/\%C$. MARATRAY & USSEGLIO-NANOT (1970).

GOOSSENS, COSTA, SANTOS (1978) relatam que com o aumento da porcentagem de carbono, ocorre sensível acréscimo na quantidade de carbonetos do tipo M_7C_3 , em decorrência das composições dessas ligas em relação ao eutético. Esse aumento de 2,4%C para 2,8%C causa um refino das dendritas de austenita, decorrente da diminuição do intervalo de solidificação. Com 3,5%C a liga é ainda hipoeutética, por se observar presença de pequena quantidade de dendritas de austenita e grande quantidade de eutético, apenas com microestrutura mais refinada, quer quanto aos carbonetos, quer quanto às dendritas de austenita.

Mantidos constantes os teores de cromo e molibdênio, quanto maior o teor de carbono e portanto, menor a relação $\%Cr/\%C$, maior é a tendência para que ocorra a formação de produtos de transformação da austenita na estrutura do material no estado bruto de fusão. Isso também foi confirmado por MARATRAY & USSEGLIO-NANOT (1970) e por MARATRAY (1971).

Este fato se deve à diminuição dos teores de elementos de liga na austenita, motivada pelo aumento da quantidade de carbonetos, que traz a curva CCT de resfriamento contínuo para a esquerda, e facilita assim a transformação da austenita. Por esse motivo deve ocorrer a transformação preferencial da austenita junto aos carbonetos, região mais pobre em elementos, evidentemente se apenas parte da austenita sofrer transformação.

Nestes últimos trabalhos, ocorreu um aumento da dureza com o aumento de carbono, o que se deve ao acréscimo da quantidade de carbonetos. À medida em que o teor de carbono se eleva, deve variar a concentração de cromo na austenita, provocando, conseqüentemente, alterações na dureza desse microconstituente. Essas modificações devem, quando comparadas ao efeito da

quantidade de carbonetos, desempenhar papel muito menos importante na dureza dessas ligas.

Corpos de prova após serem submetidos ao tratamento térmico de têmpera ao ar apresentam precipitação de carbonetos secundários do tipo $M-C_3$. Nota-se ainda que os carbonetos eutéticos, assim como os primários, não são afetados pela têmpera, em matriz constituída por austenita e martensita, segundo MARATRAY & USSEGLIO-NANOT (1970).

O acréscimo do teor de carbono aumenta a quantidade de carbonetos secundários que são precipitados durante o tratamento de têmpera ao ar. Essa precipitação inicia-se na interface carboneto-austenita e progride em direção ao centro das dendritas.

O cromo e o carbono também influem decisivamente nos tratamentos térmicos dos ferros fundidos brancos com alto cromo. Elevando-se a relação $\%Cr/\%C$ aumenta a quantidade de cromo dissolvida na matriz, ($\%Cr_m$) que pode ser estimada pela expressão de MARATRAY & USSEGLIO-NANOT (1970), com 2,11% de desvio como sendo:

$$\%Cr_m = 1,95(\%Cr/\%C) - 2,47 \quad (2)$$

Tal aumento resulta em mais cromo dissolvido na austenita e propicia maior temperabilidade à liga.

Nos tratamentos de desestabilização da austenita ocorre precipitação de carbonetos secundários que retiram carbono e cromo em solução na austenita. Esta precipitação é tanto mais intensa quanto maior a relação $\%Cr/\%C$. A identificação destes carbonetos secundários como $M_{23}C_6$ ou M_7C_3 permanece controversa, pois segundo Jackson (1970) seriam do tipo M_7C_3 porém segundo MARATRAY & USSEGLIO-NANOT (1970) o carboneto que precipita é o do tipo $M_{23}C_6$, embora os autores admitam limitações na

identificação desta fase devido à presença de grandes quantidades de M_7C_3 na solidificação.

BASAK, PENNING, DILEWIJNS (1988) em seu estudo de transformações de fase em ferros fundidos brancos de cromo-molibdênio mostraram que ocorre diminuição da resistência ao impacto com o aumento do teor de carbono. Sabendo que o aumento do teor de carbono implica diretamente no aumento da porcentagem de carbonetos, explica-se tal comportamento pela crescente facilidade para nucleação e propagação de trincas, propiciada por este constituinte frágil.

Essas conclusões contrariam os resultados obtidos por GAHR & ELDIS (1980), que afirmam que assegurado que os corpos moedores não irão se romper em serviço, a elevação da porcentagem de carbonetos eutéticos até cerca de 30% propicia maior resistência ao desgaste, como verificaram ensaiando pinos de ferros fundidos brancos contra lixas.

Também contrariam os resultados obtidos por SAILORS & OWENS (1982), em condições industriais, que ensaiando ferros fundidos brancos de alto e médio cromo em bolas de moinho, obtiveram uma redução na taxa de desgaste, com o aumento do teor de carbonetos e com a elevação da dureza.

Também contrariam os resultados de SAVERNA, MASOUNAVE, COUTURE (1987) que mostraram em ligas de ferro fundido branco de alto cromo com 15%Cr e 2%Mo, que a máxima resistência à abrasão sob baixa tensão, teste ASTM-G 65, é obtida na composição eutética, o que também foi confirmado por ROYER et al. (1985) e por PEARCE (1985).

Segundo TURENNE, LAVALLÉE, MASOUNAVE (1988) que estudaram os efeitos da microestrutura da matriz na resistência à abrasão de ferros fundidos brancos de alto cromo, a adição de cromo conduz à formação do carboneto

eutético M_7C_3 . Esse carboneto dá boa resistência à abrasão devido à sua alta dureza e também a presença de cromo na matriz, mesmo em pequenas quantidades, dá boa resistência à corrosão.

A austenitização realizada a 1175 °C por duas horas resultou na dissolução de carbonetos secundários da matriz austenítica. O efeito dessa dissolução fez com que aumentasse o conteúdo de carbono na matriz, diminuindo a temperatura de início da transformação martensítica (M_s) abaixo da temperatura ambiente.

MARATRAY & USSEGLIO-NANOT (1970) determinaram que o conteúdo de carbono e cromo, correspondente ao aparecimento dos carbonetos primários, tem boa aproximação em relação ao vale eutético do diagrama de JACKSON (1970). Quanto à composição química desses carbonetos, dizem os autores que o conteúdo de cromo dos carbonetos M_7C_3 aumenta regularmente com o aumento da razão $\%Cr/\%C$ e tende a um valor limite.

Para uma razão constante de $\%Cr/\%C$ as variações nas porcentagens de cromo e carbono afetam somente a quantidade de carbonetos primários e eutéticos, sendo que a temperabilidade aumenta com a razão $\%Cr/\%C$ e com a porcentagem de molibdênio.

A porcentagem em cromo do carboneto pode variar entre 30% para uma razão $\%Cr/\%C$ igual a 3,5 até o máximo de 60% quando a razão $\%Cr/\%C$ for maior que 8, como apresentado na figura 06. Na matriz, o conteúdo de cromo aumenta linearmente com a razão $\%Cr/\%C$.

Segundo os autores, quando uma matriz austenítica for ser usada, a composição deverá ser selecionada para dar a devida porcentagem de carbonetos eutéticos, numa matriz completamente livre de perlita e com o mais alto conteúdo possível de carbono. Notaram que uma baixa razão $\%Cr/\%C$ é tanto mais efetiva, quer para se obter melhor resistência à abrasão, quer para se obter máxima dureza.

Tratamentos térmicos para obtenção de estruturas martensíticas na matriz, aumentaram a resistência à abrasão. Carbonetos secundários M_7C_3 são precipitados a temperaturas normais de tratamentos térmicos, abaixando o conteúdo de carbono na austenita e assim aumentando a temperatura de início de transformação martensítica (M_s).

Segundo FAIRHURST & ROHRIG (1978), os melhores resultados são obtidos com matriz martensítica e alto conteúdo de carbono, que regula a quantidade de carbonetos duros na estrutura. Dependendo do teor de carbono pode-se passar do ponto eutético, o que favorece o aparecimento de carbonetos primários grosseiros fragilizando a resistência à abrasão.

O teor de carbono eutético situa-se em 3,6% para 15% em cromo em 3,2% para 20% em cromo e em 3% para 25% em cromo, podendo a introdução de outros elementos modificar estas proporções.

Segundo OHIDE & ORIRA (1983), o cromo é um forte estabilizador de carbonetos e tem o efeito particular sobre as propriedades dos ferros fundidos, de melhorar a resistência ao calor, desgaste e corrosão. Afirmam que a transição da solidificação através do sistema ferro-grafita para o sistema metaestável ferro-carboneto com o aumento de cromo, é um fenômeno interessante para o conhecimento dos mecanismos de solidificação.

Segundo PEARCE (1984) e COSTA et al. (1987), o cromo apesar de ser estabilizador da ferrita, diminui a velocidade de decomposição da austenita, tornando-a também supersaturada em carboneto. Isso resulta em matriz austenítica à temperatura ambiente em equilíbrio metaestável, quando o resfriamento ocorre com velocidades moderadas, como por exemplo em moldes de areia, conforme verificaram também JACKSON (1974) e DODD & PARKS (1980).

DUPIN, SAVERNA, SCHISSLER (1982) estudaram a distribuição dos elementos Cr, C, Si e Mn na austenita

eutética, pró-eutética e nos carbonetos, tendo observado menos cromo e carbono em regiões próximas à interface γ -carboneto. Isso pode ser explicado pelos elevados teores desses elementos nos carbonetos M_7C_3 , resultando em empobrecimento nos teores desses elementos junto à interface.

Dessa maneira, pode-se explicar a existência de produtos de transformação da austenita, mesmo em ligas que apresentam matriz predominantemente austenítica.

A austenita em resfriamento ao ar pode se transformar em perlita ou martensita após tratamento térmico de precipitação de carbonetos secundários, que MARATRAY & USSEGLIO-NANOT (1970) chamaram de tratamento de desestabilização da austenita. Com a precipitação dos carbonetos secundários, a austenita metaestável tem sua composição alterada, com a diminuição dos teores de carbono e cromo.

Dependendo da composição química inicial, após a desestabilização em resfriamento ao ar, obtém-se estruturas martensíticas, com maior ou menor quantidade de austenita retida ou estruturas bainíticas, conforme observaram MARATRAY & USSEGLIO-NANOT (1970) e De MELLO, DURAND-CHARRE, HAMAR-THIBAUT (1983).

Esses autores afirmam ainda que a reação martensítica pode ocorrer com resfriamento ao ar, porque essa austenita desestabilizada passa a ter um teor de carbono menor que antes da precipitação, o que causa elevação da temperatura de início da transformação da estrutura martensítica (M_s) que se torna superior à temperatura ambiente.

O teor de cromo, apesar de ter sido reduzido na austenita, ainda é suficientemente elevado para que a transformação perlítica seja suprimida.

A porcentagem de austenita retida será, portanto, proporcional à precipitação de carbonetos secundários,

que serão os controladores do teor de carbono na austenita desestabilizada. Quanto maior a temperatura do tratamento de desestabilização, maior será o teor final de carbono da austenita, o que determinará também a quantidade de martensita formada, bem como sua dureza.

SINÁTORA et al. (1987) estudaram a microestrutura de ferros fundidos brancos com 15% de cromo resultante da estrutura de solidificação. Verificaram que a elevação do teor de carbono entre 2,3% e 3,6% e a adição de 1,5% de molibdênio, provocaram a diminuição da temperatura do patamar de formação do eutético. Essa temperatura diminuiu de 1246 °C para 1224 °C conforme pode ser observado pelas linhas pontilhadas da figura 12, além de haver causado um engrossamento das partículas de carbonetos.

Figura 12: Superfície "líquidus" do sistema Fe-Cr-C mostrando esquematicamente o caminho de solidificação das ligas contendo 15% de cromo e 2,2%C(1), 2,9%C(2), 3,5%C(3). SINÁTORA et al. (1987).

O decréscimo na temperatura da reação eutética com o aumento do teor de carbono se deve aos diferentes caminhos de solidificação, pois a calha eutética é atingida em temperaturas cada vez menores devido à maior inclinação da superfície "líquidus" à medida que a composição da liga se aproxima do eutético.

1.9.2 MOLIBDÊNIO

O molibdênio é um dos elementos mais utilizados para elevar a temperabilidade dos ferros fundidos brancos, sendo utilizado em teores de até 4%.

A grande vantagem deste elemento é que, ao contrário do níquel, cobre e manganês, não provoca estabilização excessiva da austenita, facilitando, portanto, a obtenção de estruturas martensíticas.

A maior restrição ao seu uso reside no elevado custo, razão pela qual encontram-se diversos estudos como os de CIAS (1974), GUNDLACH (1974) e o de SANTOS, COSTA, GOOSSENS (1979) que procuraram a sua substituição.

A figura 13, referente ao trabalho de MARATRAY (1971), quantifica o efeito de adições de até 3% de molibdênio na temperabilidade ao ar de ferros fundidos brancos de alto teor de cromo. Verifica-se, por exemplo, que para um ferro fundido com relação $\%Cr/\%C$ igual a 5, como é o caso dos ferros fundidos com 15%Cr e 3%C, o diâmetro crítico para a têmpera ao ar é menor do que 20 mm sem adição de molibdênio, chega a 80 mm com 2%Mo e a quase 200 mm com 3% Mo. Para valores maiores da razão $\%Cr/\%C$ a temperabilidade obtida com adições de até 3%Mo é suficiente para evitar a formação de perlita em peças de grande espessura, correspondentes a diâmetros críticos da ordem de 1000 mm.

Os valores de temperabilidade citados acima e indicados na figura 13 foram obtidos para têmpera ao ar após 1200 s de encharque a 1000 °C, através de:

$$\phi_{\text{máx.}} = \log [0,32 + 0,158 (\% \text{Cr}/\% \text{C}) + 0,385 (\% \text{Mo})] \quad (3)$$

Esta relação indica que a razão %Cr/%C e o conteúdo de molibdênio tem um certo grau de equivalência na influência da temperabilidade.

O efeito benéfico do molibdênio estaria relacionado principalmente à distribuição mais fina dos carbonetos secundários tendo a vantagem sobre os elementos formadores de austenita por não estabilizá-la.

Figura 13: Relação entre o diâmetro máximo para têmpera ao ar, a razão %Cr/%C e o conteúdo de molibdênio. MARATRAY (1971).

Um aspecto importante a se considerar na análise do efeito do molibdênio é que este elemento se reparte entre a matriz, os carbonetos M_7C_3 e o carboneto Mo_2C , sendo que apenas aquela parte dissolvida na matriz atua diretamente no sentido de aumentar a temperabilidade.

Segundo MARATRAY & USSEGLIO-NANOT (1970), cerca de um quarto do teor total dissolve-se na matriz e igual quantidade dissolve-se nos carbonetos M_7C_3 , que possuem até 7% de molibidênio quando a porcentagem do mesmo, em peso na liga, se situa em 4%, conforme mostra a figura 14. A metade restante constitui os carbonetos Mo_2C . Os mesmos autores observaram, entretanto, que a quantidade de Mo_2C formada varia muito, ocorrendo grande dispersão nos valores medidos.

Figura 14: Relação entre a porcentagem de molibdênio nos carbonetos eutéticos M_7C_3 e o teor de molibdênio em peso na liga. Maratray & USSEGLIO-NANOT (1970).

Em outro trabalho, MARATRAY & BECHET (1979) informam que a parcela de molibdênio fixada na forma de Mo_2C é de 50% quando este composto constitui um eutético, mas apenas 15% do molibdênio adicionado forma Mo_2C quando este ocorre na forma de partículas isoladas. A ocorrência de uma distribuição ou outra dependeria da prática de elaboração do ferro fundido.

CIAS (1974) estudou o efeito de molibdênio isolado ou em combinação com outros elementos, em ferros fundidos com 17,5%Cr e 2,9%C. Verificou que o efeito de adições de até 0,5%Mo era muito pequeno, mas que o aumento do teor adicionado entre 0,5% e 1,6% promovia uma grande elevação da temperabilidade, conforme atesta a figura 15.

Figura 15: Efeito de teores crescentes de molibdênio no início da decomposição da austenita por difusão (perlita e bainita), em ferro fundido com 17,5%Cr e 2,9%C. CIAS (1974).

Seus resultados indicam que não se obtém melhorias significativas aumentando ainda mais o teor de molibdênio, sendo preferível utilizarem-se combinações de 0,5%Mo ou 1,5%Mo com cobre, níquel ou manganês, sendo este o mais efetivo, mas com o inconveniente de reter a austenita.

De qualquer forma é notada a alta temperabilidade provocada por 2,9% de molibdênio, fazendo com que o início das transformações bainítica e perlítica, entre a temperatura de austenitização determinada a 955 °C e a temperatura de 490 °C seja respectivamente acima de 30 minutos e 2 horas.

GUNDLACH (1974) apresenta resultados que confirmam as conclusões de CIAS (1974). Em blocos em "Y" de 100 mm de espessura resfriados em moldes de areia, a adição de 1,5% Mo não impediu a formação de matriz constituída essencialmente de perlita e bainita. Para eliminar estes constituintes e obter matriz austenítica, a combinação de 1,5% Mo com 1,0% Cr foi mais eficiente que a elevação do teor de molibdênio para 2,0%, tendo estas adições resultado em matrizes com, respectivamente, 7% e 35% de perlita mais bainita.

Segundo COSTA et al. (1987), em aplicações em que se necessite maior resistência ao desgaste por abrasão e tenacidade mais elevada, utilizam-se geralmente ferros fundidos brancos contendo elevados teores de cromo, ou cromo e outros elementos de liga, entre os quais molibdênio, vanádio, manganês, cobre e níquel.

Entre essas ligas, uma das mais empregadas é a que contém 3%C, 15%Cr e 3%Mo, geralmente utilizada após tratamento térmico de têmpera ao ar e que, no estado bruto de fusão, apresenta em sua microestrutura carbonetos complexos do tipo M_7C_3 , carbonetos de molibdênio (Mo_2C) e matriz constituída por austenita e/ou seus produtos de transformação, o que é confirmado por

uma série de autores como MARATRAY (1970) (1971) (1973) (1979), PARENT-SIMONIN & MARGERIE (1972), DURMAN (1973), JACKSON (1973) (1974) e DODD & GOUIN (1974).

Segundo MARATRAY (1979), o molibdênio nessas ligas promove a formação de carbonetos na solidificação. Para teores superiores a 4% esse elemento está presente em carbonetos do tipo M_6C , enquanto que até 3% os carbonetos são M_7C_3 e Mo_2C , apresentando-se este último, geralmente sob a forma de partículas isoladas.

MARATRAY (1971) afirma que o molibdênio dissolvido na matriz possibilita a obtenção de austenita na estrutura bruta de fusão para baixas relações %Cr/%C. Desta forma basta ter-se uma relação %Cr/%C maior ou igual a 4,5 com um teor de 3% de molibdênio em peso, para espessuras de até 25 mm, conforme atesta a figura 10.

O efeito mencionado do molibdênio é de grande importância prática, uma vez que permite o emprego de ligas com teores mais elevados de carbono para um dado teor de cromo. Essas ligas além de possuírem mais resistência ao desgaste por abrasão, em virtude da maior quantidade de carbonetos eutéticos formados na microestrutura, requerem menores relações entre canais mais massalotes/peça e possibilitam o uso de menores temperaturas de vazamento.

Para MARATRAY (1979) o mecanismo pelo qual o molibdênio favorece a obtenção de matriz austenítica no estado bruto de fusão, difere do mecanismo de atuação dos elementos gamagênicos, tais como manganês e níquel.

Sua influência na diminuição da temperatura de início de transformação da estrutura martensítica (M_s) é muito menor que a causada por elementos austenitizantes. Todavia, o molibdênio retarda de maneira bastante efetiva a cinética de precipitação de carbonetos secundários que é verificada, em maior ou menor intensidade, durante o

resfriamento no estado sólido junto aos carbonetos eutéticos e contornos de grão, fragilizando o material.

No tratamento térmico de têmpera, o molibdênio dissolvido na austenita após a desestabilização, atua principalmente no sentido de evitar a formação de produtos de transformação da austenita por difusão e de diminuir pouco a temperatura M_s , promovendo assim a obtenção de martensita no resfriamento.

Sob esse aspecto, a influência do molibdênio é muito importante, sendo esta uma das principais razões para a sua utilização nessas ligas, uma vez que outros elementos como manganês e níquel causam sensível decréscimo na temperatura M_s e podem promover a formação de quantidades apreciáveis de austenita retida na estrutura.

Para COSTA et al. (1980), que estudaram os efeitos do molibdênio em ferros fundidos brancos com 15% em cromo, mantidas as velocidades de resfriamento, teores crescentes de molibdênio de até 3% apresentam refino da estrutura bruta de fusão, o que é confirmado por HARRISON & DIXON (1962).

Para uma mesma velocidade de resfriamento, não observaram variações nos valores de dureza com o teor de molibdênio. Isso indica que o efeito da diminuição do teor de molibdênio de 3% para 2% no valor de dureza torna-se menos acentuado após tratamento térmico quando comparado à sua influência no estado bruto de fusão.

No caso das ligas com menor teor de molibdênio que 1% e que apresentavam presença de perlita na estrutura bruta de fusão, observa-se que, para uma dada composição, as variações de dureza após tratamento térmico foram ainda menores que as constatadas nos materiais com 2% e 3% de molibdênio.

Esse resultado poderia ser atribuído à menor diferença entre os teores de carbono em solução na matriz

no estado bruto de fusão para as velocidades de resfriamento estudadas.

Nas ligas com matriz constituída quase que exclusivamente por austenita no estado bruto de fusão, nota-se a presença de quantidades crescentes de produtos de transformação junto aos carbonetos eutéticos com o aumento de diâmetro, o que é um indicio de que se tem diferenças de teor de carbono dissolvido pelo menos nessas regiões.

No caso das ligas que apresentam perlita no estado bruto de fusão, foi possível obter-se a dissolução dos carbonetos presentes nesse microconstituente com o tratamento efetuado. No tratamento de têmpera ao ar são formados carbonetos secundários. Obteve-se, portanto, dissolução da perlita no tratamento térmico efetuado a 950 °C durante 4 horas, o que contraria MARATRAY & USSEGLIO-NANOT (1970), MARATRAY (1971) e DODD & GOUIN (1974) de que seriam necessárias temperaturas mais elevadas para que isso ocorresse (em ligas com cerca de 1%Si a temperatura seria da ordem de 1100 °C).

Para MARATRAY (1971) a decomposição da austenita pode ser evitada pela adição de molibedênio, por exemplo, para obter uma estrutura austenítica, como fundida, em ligas com 20%Cr o carbono pode ser menor que 2,8% mas, se essa composição contém 3%Mo o carbono deve estar acima de 4,5%.

Com 3% de molibdênio, obtém-se estruturas austeníticas livres de perlita para razões de %Cr/%C, menores que 3,5.

Esse efeito do molibdênio é de grande interesse prático devido à influência benéfica da alta porcentagem de carbono na resistência à abrasão.

GUESSER, COSTA, PIESKE (1989), com relação ao efeito de adições de molibdênio em ferros fundidos brancos ligados ao cromo, afirmam que teores superiores a

1% aumentam a quantidade de austenita retida, resultando em maior desgaste em moinhos de martelos com quartzo e coríndon.

Os resultados referentes a ensaios com palhetas de jato de granalha demonstraram que adições de nióbio e molibdênio diminuem o desgaste. Numa liga sem adição desses elementos a matriz apresentou cerca de 5% de perlita, enquanto adições crescentes de nióbio diminuem a quantidade desse microconstituente.

Teores de molibdênio variando entre 1% e 2% foram suficientes para suprimir completamente a formação de perlita no estado bruto de solidificação.

A influência do molibdênio só foi marcante entre 0,8% a 1,4% sendo que a liga sem nióbio e molibdênio possuía 48% de perlita na matriz. O efeito benéfico do molibdênio estaria relacionado principalmente à supressão da perlita na estrutura bruta de solidificação e após os tratamentos térmicos, bem como à distribuição mais fina dos carbonetos secundários.

Para a interpretação desses resultados é necessário considerar o mecanismo de desgaste e sua relação com a microestrutura.

A rigidez da matriz e o seu limite de escoamento são de extrema importância, de modo a evitar deformações e, em particular, concentração de deformações que podem induzir a nucleação de trincas nos carbonetos.

MARATRAY & USSEGLIO-NANOT (1970) dizem em relação à composição química dos carbonetos que algum molibdênio é encontrado nos carbonetos M_7C_3 e a sua quantidade aumenta com o conteúdo de molibdênio da liga e com o conteúdo decrescente de carbonetos.

A análise da relação entre a quantidade de molibdênio presumidamente combinada na forma de $Mo_2C(\Delta Mo)$ e o conteúdo total de molibdênio na liga (%Mo) levaram à equação:

$$\% \Delta Mo = 0,53 (\% Mo) - 0,05 \quad (4)$$

Sendo que o conteúdo de molibdênio não tem um efeito significativo sobre a quantidade de carbonetos.

A razão $\%Cr/\%C$ assumindo uma estrutura austenítica diminui rapidamente quando o molibdênio está presente e aumenta a valores acima de 4,5 para 3,0%Mo, conforme a figura 10.

Dessa forma, para um dado conteúdo de cromo, perlita ou outro produto de transformação, pode ser ocultado para altos conteúdos de carbono, se o molibdênio estiver presente.

Por exemplo, com 2%Cr e sem molibdênio, o conteúdo de carbono pode estar acima de 2,8% para conseguir uma estrutura austenítica na liga como fundida. Com o mesmo conteúdo de cromo e 3%Mo entretanto, não se esperam produtos de transformação com 4,5% de carbono.

Esse efeito da adição de molibdênio é de considerável interesse para produtos fundidos, particularmente em vista do efeito benéfico do alto conteúdo de carbono sobre a resistência à abrasão.

O conteúdo de molibdênio da matriz ($\%Mo_m$) é aproximadamente um quarto do conteúdo de molibdênio da liga. A seguinte equação dá a relação com desvio padrão de 0,2%Mo:

$$\%Mo_m = 0,23 (\% Mo) - 0,029 \quad (5)$$

SAVERNA, SCHISSLER, MASOUNAVE (1992) estudaram a influência do tratamento térmico sobre a estrutura e a resistência à abrasão de um ferro fundido eutético contendo 3,62%C, 15,70%Cr e 2,35%Mo.

A microestrutura continha fibras de carbonetos $(Fe,Cr)_7C_3$ orientadas perpendicularmente às superfícies de resfriamento, em uma matriz metálica que variou com o

tratamento térmico. Foram estudados seis diferentes estados estruturais.

No estado bruto de fundição a matriz era austenítica mas parcialmente transformada em perlita ou martensita nas interfaces matriz-carbonetos, em zonas intercelulares, possuindo dureza de 50 HRC.

A maior dureza, 68 HRC, foi a obtida no material com estrutura "totalmente" martensítica, através de aquecimento a 1000 °C durante uma hora, têmpera em óleo e após em nitrogênio líquido.

As medidas de microdureza da matriz, 950 HV (0,05), sob as faces usadas nos testes de desgaste abrasivo, revelaram valores semelhantes para as amostras total ou parcialmente martensíticas, revenidas ou não.

O teste de resistência ao desgaste abrasivo também apresentou o material "totalmente" martensítico como o mais efetivo, com grande diferença entre os outros.

O tratamento de austenitização seguido de têmperas sucessivas, manteve na matriz traços de austenita retida, conforme os resultados de raio-X.

1.9.3 VANÁDIO E NIÓBIO

Elementos formadores de carbonetos, como o vanádio e o nióbio são propostos em diversos trabalhos, como STEFANESCU & CRACTUM (1977), para elevar o desempenho de ferros fundidos brancos de alto cromo.

O efeito desses elementos deve-se fundamentalmente à formação de carbonetos mais duros que os carbonetos M_7C_3 , refino da estrutura fundida e aumento direto ou indireto da temperabilidade. Este último efeito ocorre em virtude de se combinarem preferencialmente com

o carbono, liberando cromo e molibdênio para se dissolver na matriz.

A forma, distribuição e tamanho dos carbonetos pode ser alterado pelo teor de nióbio na liga e pela presença de outros elementos.

Especificamente, em relação ao nióbio, pode-se dizer que o seu emprego iniciou-se na década de trinta, sendo utilizado como estabilizador em aços inoxidáveis AISI 347 segundo MALINOCHA et al. (1982). Mais recentemente, tem sido estudado em ligas Fe-C por pesquisadores como SOUZA et al. (1981) e MALINOCHA et al. (1982) em aços rápidos, MALINOCHA et al. (1982) em aços carbono e baixa liga e por AGAPOVA, VETROVA, ZHUKOV (1982) em ferros fundidos.

CESCON & PAPALÉO (1981) estudaram o efeito da substituição parcial e total do tungstênio por nióbio na estrutura bruta de fundição de aços do tipo M-2 modificado (0,85%C, 0% a 3%W, 5%Mo, 1%V, 4%Cr e 2% a 6%Nb). Constataram que os carbonetos de nióbio apresentavam-se na forma de eutéticos lamelares para teores de nióbio menores que 3%, eutéticos grosseiros para teores entre 3%Nb e 4%Nb, ou ainda carbonetos primários idiomórficos para nióbio acima de 4%.

SOUZA et al. (1981) estudaram os efeitos da substituição do vanádio por nióbio em aços rápidos com composição nominal de 1,3%C, 4,25%Cr, 4,5%Mo, 8%W, 10%Co e 2,7%V, tendo observado que a adição de nióbio alterava a composição e a morfologia dos carbonetos M_2C no aço com vanádio para M_6C nos aços com nióbio. Nesses aços, os carbonetos de nióbio aparecem como carbonetos idiomórficos ou eutéticos.

Em ferros fundidos cinzentos, CASTRO et al. (1975) observaram carbonetos de nióbio de forma poligonal com adição de 0,1% desse elemento.

AGAPOVA, VETROVA, ZHUKOV (1982) verificaram para ferros fundidos brancos perlíticos com 2,5%Ni,1%Cr e nióbio até 3% um aumento de 15% a 20% na resistência ao desgaste por abrasão, quando eram obtidos carbonetos de nióbio na forma compacta e não na forma ramificada. Observaram ainda que, a forma ramificada muda para a compacta quando se eleva o teor de nióbio na liga, verificando-se, entretanto, mesmo para adições de 2,8%Nb, a presença de carbonetos ramificados.

Também estudaram o efeito de pequenas adições de titânio sobre a morfologia dos carbonetos de nióbio, verificando que, para adições de até 0,07%Ti a forma ramificada tende a tornar-se compacta, conforme também observaram SAVAMOTO, ÖGI, MATSUDA (1986). Estes autores identificaram, através de microsonda eletrônica, carbonetos NbC primários cristalizados em dendritas e carbonetos NbC cristalizados na forma de pétalas ou espirais com lados planares. Em ligas com 15% em cromo, segundo os mesmos, ocorrem os sistemas primários de fases δ , γ , NbC, e M_7C_3 e reações eutéticas de $L \rightarrow (\gamma + NbC)$, $L \rightarrow (\gamma + M_7C_3)$ e $L \rightarrow (\gamma + NbC + M_7C_3)$ com temperatura eutética ternária a 1225 °C.

ZAMPIERI, NAZAR, BRESCIANI FILHO (1989) estudaram o desgaste abrasivo em ligas para revestimento duro à base de ferro, contendo nióbio e cromo. Essas ligas são consideradas ferro fundido branco com alto teor de cromo, segundo AVERY & CHAPIN (1952) e indicadas para aplicações severas e sob temperaturas relativamente elevadas.

A microestrutura da liga que contém nióbio foi identificada como sendo uma dispersão de carbonetos complexos M_7C_3 em matriz ferrítico-austenítica mais carbonetos de nióbio.

A resistência à abrasão dessas ligas contendo elementos como o cromo e o nióbio tem sido associada à presença de carbonetos metálicos que, devido à sua

relativa dureza resistem à penetração do abrasivo. Estes carbonetos devem possuir dimensões relativamente grandes e estarem uniformemente distribuídos na matriz, segundo KOSEL & FIORE (1981), características identificadas nos carbonetos de nióbio em questão.

O fato dos mesmos ficarem em destaque na superfície desgastada demonstra, de fato, que eles resistem mais à penetração do que a combinação da matriz fenítico-austenítica mais carbonetos M_7C_3 . Esta constatação também está de acordo com o fato da dureza do abrasivo empregado situar-se entre a dos carbonetos M_7C_3 e NbC.

As ligas apresentaram respectivamente dureza média de 58 HRC e 65 HRC, sendo que os microconstituintes tiveram dureza média de 600 HV a 1000 HV para a dispersão de carbonetos M_7C_3 na matriz, pois devido às pequenas dimensões dos mesmos não foi possível determinar sua microdureza isoladamente. Os carbonetos maiores hexagonais ou aciculares $(Cr,Fe)_7C_3$ apresentaram dureza média de 1100 HV a 1500 HV e os carbonetos de nióbio NbC de 2300 HV a 2500 HV.

POPOV & NAGORNYI (1969) igualmente verificaram a influência favorável do NbC na resistência à abrasão de ligas que os possuem.

Segundo BEREZA (1981) o vanádio, quando adicionado em pequenos teores promove refino da estrutura bruta de fusão, quando adicionado entre 3% e 5% promove a formação de carbonetos do tipo MC de maior dureza (2800 HV) que o M_7C_3 (1300 HV-1800 HV), o que favorece a resistência à abrasão.

MINYAILOUSKII, PIKULINA, MARTYNOVA (1975) observaram que a adição de vanádio em ferros fundidos brancos de baixo cromo, entre 3,5% e 8%, melhora bastante a resistência ao desgaste, principalmente quando a matriz

é austenítica e contém carbonetos de vanádio precipitados.

PARENT-SIMONIN (1980) encontrou comportamento bastante superior em ferros fundidos brancos ao Cr-V totalmente austeníticos, contendo manganês e vanádio entre 3% e 9%, com relação à resistência ao desgaste. Isto se deve, segundo a autora, à formação do eutético austenita-VC cuja morfologia tende a globular e à precipitação de carbonetos secundários esferoidizados de vanádio na austenita. Esse material com dureza de 450 HV apresentava desgaste duas vezes menor que o mesmo material com microestrutura martensítica e dureza de 850 HV.

Outros resultados obtidos indicam que uma liga com 3,6%C, 24%Mn e 3%Nb com matriz austenítica, apresentaria uma resistência ao desgaste sensivelmente menor que a liga com 3,6%C, 15%Cr e 3%Mo com matriz martensítica. Isso tanto para aplicações em palheta de jato de granalha como em bolas de moinho submetidas a ensaio de desgaste sob alta tensão, ou seja, em moagem de abrasivos. Esses resultados, no entanto, não podem ser comparados, pois as matrizes apresentam comportamento ao desgaste acentuadamente diferente, podendo, em cada caso, ter atuado distintos mecanismos.

TSCHIPTSCHIN & SINÁTORA (1990) estudaram o comportamento em desgaste de um ferro fundido branco de alto cromo, contendo 12%Cr e 6,5%V.

A austenitização foi realizada a temperaturas de 950 °C, 1050 °C e 1150 °C por três horas, seguida de têmpera em óleo, sendo outras amostras após este procedimento revenidas a 450 °C, 550 °C e 650 °C por duas horas.

A liga apresentou uma rede de carbonetos eutéticos M_7C_3 e carbonetos compactos MC.

As amostras solubilizadas em temperaturas mais baixas, apresentaram matriz martensítica contendo carbonetos secundários dispersos, enquanto que as amostras solubilizadas a 1150 °C apresentaram martensita e austenita retida sem carbonetos secundários precipitados.

Observaram um máximo de dureza a 1150 °C, 793 HV (50 Kg), para o material revenido a 550 °C contendo 15% de austenita retida. A menor dureza foi obtida para a austenitização a 950 °C, 354 HV (50 kg), no material revenido a 650 °C, devido à não solubilização dos carbonetos e ao baixo teor de carbono na austenita.

À medida que aumenta a temperatura de austenitização, aumenta a porcentagem de austenita retida, pela dissolução de carbonetos e maior teor de carbono na martensita.

Na austenitização a 1150 °C a austenita retida apresentou valores de 36% no revenimento a 450 °C, diminuindo com o aumento da temperatura desse tratamento, até apresentar 1% com 650 °C. Nas outras temperaturas de austenitização manteve o mesmo comportamento, variando entre zero e 9%.

Estes resultados sugerem a ocorrência de endurecimento secundário, devido à precipitação de carbonetos de vanádio coerentes, na matriz martensítica, mas comparados com os resultados da literatura sobre ligas Fe-Cr-C mostram que o efeito da presença de austenita retida é mais importante que a presença desses carbonetos.

Para teores de austenita retida semelhantes, a liga com vanádio teve desempenho muito próximo ao de ligas sem vanádio. Esse resultado pode ser devido ao fato dos carbonetos VC, apesar de serem mais duros, apresentarem morfologia compacta e poderem ser arrancados

da matriz mais facilmente que a rede contínua de carbonetos eutéticos M_7C_3 .

GUESSER (1985) estudando a influência do nióbio em ferros fundidos de alto cromo diz que esse elemento foi considerado, em virtude de sua já bem conhecida tendência em formar um carboneto extremamente duro (2000 HV), do tipo MC que aumenta a resistência à abrasão dos materiais.

A base de composição dos ferros estudados foi de 18%Cr e 3%C, com as impurezas usuais e com 2%Mo e 3%Nb e comprovou-se a clara redução da velocidade de desgaste, principalmente quando a adição era de nióbio.

A mínima velocidade de desgaste encontrada foi para 1%Nb e um resultado equivalente com molibdênio, só foi possível considerando-se um conteúdo alto desse elemento. O aumento desses elementos (2% e 3%) não acrescentou nenhuma vantagem. A combinação de adições de molibdênio e nióbio deve ser considerada para otimizar a performance do material através do efeito sinérgico.

À temperatura de 700 °C com 2,0%Mo e 3%Nb, foi encontrado um tempo alto de 30 minutos para a formação de 5% de perlita, sendo este tempo diminuído quando se abaixam as porcentagens desses dois elementos.

Fica claro que a adição de 1%Nb diminui a necessidade de molibdênio com relação à formação de perlita a 700 °C, mas não se sabe como isso acontece. Uma possibilidade é que a combinação mais fácil do nióbio com o carbono aumenta a razão %Cr/%C pela diminuição deste último, aumentando os carbonetos e a temperabilidade, pela maior quantidade de cromo.

COSTA et al. (1987) estudaram o efeito do nióbio sobre a microestrutura e resistência ao desgaste de ferros fundidos brancos, contendo entre 2,35% e 2,53% de carbono, 16,32% e 17,74% de cromo, 0,5% e 2,0% de molibdênio e até 2,30% de nióbio em peso.

Para a obtenção de matriz martensítica em bolas de 40 mm e 70 mm de diâmetro, o tratamento se constituiu em aquecimento à temperatura de 960 °C, durante 3 horas, seguido de resfriamento ao ar forçado. As bolas de 75 mm de diâmetro apresentaram resultados de dureza superiores, tendo ocorrido formação de martensita nas regiões próximas aos carbonetos, devido à menor velocidade de resfriamento. A presença de martensita, neste caso, é decorrente da redução do teor de carbono próximos aos carbonetos, que ocorre por difusão, elevando-se nesses locais a temperatura de início de transformação da estrutura martensítica (M_s).

Constatou-se a presença de outros produtos de transformação da austenita, em quantidades muito menores que as de martensita, o que se deve ao elevado teor de elementos de liga presentes ainda na austenita, à semelhança do tratamento térmico de tempera ao ar. Com a realização do tratamento térmico, ocorreu intensa precipitação de carbonetos secundários, pela desestabilização da austenita, promovendo a quase total dissolução dos produtos de transformação da austenita presentes nos materiais no estado bruto de fundição.

Os ensaios de dureza VICKERS, após o tratamento térmico de tempera ao ar, apresentaram valores médios de 680 HV a 818 HV para a matriz, de 928 HV a 1152 HV para os carbonetos M_7C_3 e de 1568 HV a 1857 HV para os carbonetos NbC.

Os ensaios de desgaste realizados, demonstraram que não houve diminuição na resistência ao desgaste com a substituição do molibdênio por nióbio e que o mecanismo de desgaste operante nas bolas de moinho, foi predominantemente por corte. Nesses ensaios obteve-se um comportamento relativamente semelhante, tanto para as ligas contendo molibdênio como para aquelas em que esse elemento foi substituído por nióbio.

A substituição do molibdênio por nióbio, numa avaliação preliminar dos aspectos econômicos envolvidos na fabricação de bolas de moinho, poderia proporcionar uma economia de cerca de 30% no custo, no que se refere somente à adição desses elementos de liga.

GUESSER, COSTA, PIESKE (1989) estudaram a influência de adições de nióbio em ferros fundidos brancos ligados ao cromo em condições de desgaste sob alta tensão, onde estão envolvidos simultaneamente, os mecanismos de corte, nucleação e propagação de trincas.

Os carbonetos M_7C_3 encontrados na microestrutura de ferros fundidos brancos com 12% a 18% em cromo apresentavam-se na forma de bastonetes ramificados de simetria hexagonal, o que conferiu tenacidade a essas ligas.

O carboneto de nióbio apresentou-se sob a forma poligonal (compacta), sendo que, à medida que aumenta o teor de nióbio, a forma de NbC tende a se modificar de alongada para compacta, conforme já havia sido constatado por AGAPOVA, VETROVA, ZHUKOV (1982) e por SAWAMOTO, ÖGI, MATSUDA (1986).

Em relação à taxa de desgaste, ensaios com moinhos de martelo para moagem de coríndon e de quartzo demonstraram que adições entre 1% e 3% de nióbio tendem a diminuir a taxa de desgaste, inclusive a valores inferiores aos obtidos com adições de molibdênio.

Este comportamento, mais acentuado em moagem de quartzo, também foi observado com coríndon, maior dureza, o que revela, mesmo nessa condição mais severa de moagem, o efeito benéfico de adições de nióbio.

Exames em superfícies de desgaste e cortes transversais, mostraram que, nas condições ensaiadas predomina o mecanismo de corte. A influência do nióbio, verificou-se estar relacionada à presença de carbonetos NbC de alta dureza (2000 HV) e à diminuição da quantidade

de perlita na estrutura bruta de fundição, resultando em melhor distribuição dos carbonetos secundários após o tratamento térmico.

Os resultados referentes a ensaios com palhetas de jato de granalha demonstraram que adições de nióbio e molibdênio diminuem o desgaste.

Numa liga sem adição de nióbio e molibdênio a matriz apresentou cerca de 5% de perlita, enquanto que adições crescentes de nióbio diminuem a quantidade deste microconstituente. Para a interpretação desses resultados é necessário considerar o mecanismo de desgaste e sua relação com a microestrutura.

A rigidez da matriz e o seu limite de escoamento são de extrema importância de modo a evitar deformações e, em particular, concentração de deformações que podem induzir à nucleação de trincas nos carbonetos.

A matriz deveria apresentar-se, então isenta de perlita, com mínima quantidade de austenita retida e fina dispersão de carbonetos secundários, de modo a se evitar a nucleação de trincas profundas.

Também a morfologia, distribuição e tamanho dos carbonetos são parâmetros importantes, sendo alterados pelo teor de nióbio e pela presença de outros elementos.

Em operação industrial é comum verificar-se pequenas porcentagens de areia em mistura com a granalha de aço, nessas condições, a velocidade de desgaste é multiplicada por quatro e o mecanismo de corte também deve então atuar, prevendo-se então, um desempenho ainda superior das ligas contendo nióbio.

Resultados relativos aos ensaios com bolas de moinho, empregando-se como abrasivos quartzo e mistura com minério de ferro também demonstraram que adições de nióbio de até 2,2% promoveram redução na taxa de desgaste, mesmo quando comparado à liga contendo adição de 2%Mo. Entretanto, para o teor de 5,39%Nb verificou-se

uma elevação da velocidade de desgaste, fenômeno esse decorrente da presença de carbonetos de nióbio grosseiros na microestrutura, o que, em solicitações nas quais é importante o mecanismo de desgaste por nucleação e propagação, conduz a um aumento na taxa de desgaste, como citado anteriormente.

Os exames de superfície de desgaste e da seção transversal mostram que para até 2,2%Nb prepondera o mecanismo de desgaste por corte, enquanto para a liga com 5,39%Nb o mecanismo de desgaste por nucleação e crescimento de trincas atuou de forma intensa, evidenciando a menor tenacidade desta liga.

Os resultados das três diferentes solicitações de desgaste indicam que o teor ótimo de nióbio aumenta à medida que se torna mais intenso o mecanismo de corte.

Assim, em palhetas de jato de granalha, nucleação e propagação de trincas, o teor ótimo de nióbio situou-se em torno de 1%, em bolas de moinho, associação dos dois mecanismos com preponderância de corte, a adição de nióbio seria de cerca de 2% e em martelos, desgaste por corte, seriam recomendáveis adições de 3%Nb.

Em condições de riscamento sob baixa tensão, erosão, é de se esperar então, que a liga com 5%Nb apresente uma alta resistência ao desgaste. Desta maneira, conhecendo-se o mecanismo de desgaste de um dado componente, é possível selecionar o teor de nióbio que forneça máxima resistência ao desgaste.

Com relação à temperabilidade, afirmam os autores que o efeito do nióbio estaria ligado à alteração da relação %Cr/%C, pois o consumo de carbono devido à formação do NbC resultaria em maior teor de cromo disponível na matriz, aumentando a temperabilidade.

O nióbio pode ser empregado para maximizar o efeito do cromo. Sabe-se que o cromo aumenta sensivelmente a temperabilidade, porém, em aplicações

onde é importante a resistência ao impacto, o teor de cromo é limitado superiormente, entre outros fatores, pelo aumento da quantidade de carbonetos eutéticos.

Como o nióbio forma carbonetos preferencialmente ao carbono, a adição de nióbio resulta, comparativamente à liga sem nióbio, numa estrutura com quantidade similar de carbonetos, eutéticos e pró-eutéticos, e numa matriz rica em cromo e, portanto, de maior temperabilidade. Assim, pode-se diminuir o teor de molibdênio da liga de modo a ainda obter a temperabilidade necessária.

Com a adição de nióbio selecionada a partir da intensidade relativa dos mecanismos de desgaste envolvidos, e sabendo-se que esta aumenta a temperabilidade da liga, temos, então, que os teores de outros elementos empregados com esta finalidade, como por exemplo, Cu, Ni e Mo, podem ser reduzidos, otimizando-se, assim, o projeto da liga.

Autores como PARENT-SIMONIN & MARGERIE (1973), CASTRO et al. (1975), SOUZA et al. (1981), CESCÓN & PAPALÉO (1981), MALINOGHA et al. (1982) e AGAPOVA, VETROVA, ZHUKOV (1982) sugerem a existência de um eutético $\gamma + \text{NbC}$ localizado no sistema NbC - Fe a 1310°C para um teor de ferro de 90%. Entretanto, a solubilidade do nióbio na austenita mesmo nessa temperatura, parece ser bastante baixa, verificando-se apenas 0,89%Nb dissolvido conforme o trabalho de GUESSE (1983).

Também existem as informações de CESCÓN & PAPALÉO (1981) e de AGAPOVA, VETROVA, ZHUKOV (1982), de que a solubilidade do nióbio na austenita é muito baixa e ainda reduz a solubilidade dos carbonetos na austenita por reduzir a solubilidade do carbono e molibdênio nesta fase, conforme observaram SOUZA et al. (1981). Portanto é de se esperar que a temperatura de início de transformação da estrutura martensítica (M_s) seja maior,

causando a obtenção de menor quantidade de austenita retida após tratamento térmico de desestabilização.

Autores como JACKSON (1970), PARENT-SIMONIN & MARGERIE (1973), CIAS (1974), CASTRO et al. (1975), FREDRIKSSON & REMAEUS (1977), MARATRAY (1979), SANTOS et al. (1979), DODD & PARKS (1980), COSTA et al. (1980), SOUZA et al. (1981), CESCOON & PAPALÉO (1981), AGAPOVA, VETROVA, ZHUKOV (1982), MALINOGHA et al. (1982), DE MELLO, DURAND-CHARRE, HAMAR-THIBAUT (1983), MINKOFF (1983), GUESSER (1983), PEARCE (1984) DUPIN et al. (1985) e SHADROV et al. (1985), atribuem o possível efeito de adições de nióbio sobre a elevação da resistência ao desgaste abrasivo, à formação de carbonetos mais duros do que os carbonetos M_7C_3 , e ao fato de possibilitar, em virtude de se combinar preferencialmente com o carbono, a elevação do teor de cromo e molibdênio na matriz, aumentando assim a temperabilidade da liga.

GREGOLIN (1990) desenvolveu um modelo do sistema Fe-Cr-C-Nb para a análise da solidificação de ligas experimentais contendo Nb.

Verificou que em todas as ligas estudadas há a existência de três fases, γ , M_7C_3 e NbC quando se prevê a possibilidade da existência de até cinco fases no sistema quaternário.

Verificou a baixa solubilidade do Nb nas fases sólidas γ e M_7C_3 bem como de Fe e/ou Cr na fase NbC.

Seus resultados indicam que o desgaste das ligas contendo NbC é bastante sensível aos efeitos de outros parâmetros microestruturais além da fração de carbonetos. Isso evidencia a importância, necessidade de maior atenção e geração de resultados, na caracterização dos efeitos de diferentes tamanhos e morfologias das fases para frações pré-fixadas de carbonetos.

Com relação aos efeitos do nióbio sobre a temperabilidade dos ferros fundidos resistentes ao

desgaste, COSTA et al. (1987), afirmam não existirem informações na literatura.

1.9.4 MANGANÊS, COBRE E NÍQUEL

CIAS(1974) avaliou o efeito de adições de manganês, cobre e níquel em combinação com teores de 0,5%Mo a 1,5%Mo para ferros fundidos com 17,5%Cr e 2,9%C.

Adições de manganês em combinação com 1,5%Mo mostraram-se muito eficazes na supressão da perlita. Os corpos de prova com 1,5%Mo, sem manganês, apresentavam formação de bainita quando seu tempo de resfriamento entre 955 °C e 490 °C era de 30 minutos. A formação de perlita se iniciava quando esse tempo era de 85 minutos. A adição de 1,5%Mn em combinação com 1,5%Mo elevou estes tempos para, respectivamente, 70 minutos e 150 minutos. Com 3,0%Mn, a formação de bainita ou perlita só ocorria em corpos de prova resfriados muito lentamente.

A principal limitação no uso de manganês se relaciona com seu forte efeito de estabilização da austenita, resultando em porcentagens relativamente elevadas de austenita retida após tratamento de têmpera ao ar.

Segundo ROZHKOVA, MIKHAILOVSCAYA, TSYPIN, (1983), em ferros fundidos com cerca de 3%C e 12%Cr a 14%Cr, a temperatura de início de formação de martensita é de 190 °C para 0,22%Mn, caindo para 120 °C com 3,6%Mn. Para estas mesmas ligas, a porcentagem de martensita formada a 25 °C era respectivamente, de 95% e 65%. Estes autores destacam a forte interação do manganês com o carbono da liga, pois para um teor de 4,5%Mn no ferro fundido, seu teor na matriz passou de 2,0% para 5% quando o teor de carbono caiu de 3,0% para 2,0%.

Por outro lado, SANTOS et al. (1979) constataram a distribuição uniforme de manganês entre a matriz e os carbonetos em ferros fundidos com 15%Cr e 3%C, quando o teor de manganês variou entre 0,6% e 1,8%.

Apesar do conhecido efeito de estabilização da austenita pelo manganês, CIAS (1974) observou em materiais resfriados muito lentamente, contendo até 3% deste elemento, a precipitação de carbonetos secundários, com elevação do manganês e consequente diminuição do teor de austenita retida. Em termos práticos isto significa que a adição de manganês seria bastante recomendável em peças espessas, já que aumentaria fortemente a temperabilidade sem causar excessiva estabilização da austenita.

SANTOS et al. (1979) verificaram que ferros fundidos com 15,0%Cr, 3,0%C e 2,0%Mo apresentavam engrossamento das dendritas de austenita com o aumento do teor de manganês de 0,7% para 1,8%, o que provocou uma pequena diminuição da dureza tanto no estado bruto de fundição quanto após têmpera ao ar. O engrossamento da austenita também foi verificado por STEFANESCU & CRACTUM (1977), que ainda constataram a diminuição da temperatura "liquidus", da temperatura eutética e do intervalo de solidificação, com o aumento do teor de manganês.

Adições de cobre ou níquel em combinação com molibdênio mostraram-se efetivas para suprimir a formação de perlita ou bainita, embora menos do que o manganês, segundo CIAS (1974). A comparação da eficiência do cobre e do níquel na supressão de transformações da austenita por difusão dependeu do teor de molibdênio na liga. Para 0,5%Mo, o cobre mostrou-se ligeiramente mais eficiente, 1,0% deste elemento permitiu a obtenção de matrizes isentas de perlita ou bainita em corpos de prova cujos tempos de resfriamento entre 955 °C e 490 °C foram de 45

minutos. O níquel no mesmo teor de 1% só conseguiu evitar o aparecimento destas fases para tempos de 37 minutos.

Com 1,5%Mo, os efeitos de 1,0% de níquel ou de cobre foram comparáveis quanto à supressão da bainita, mas o níquel tem um efeito muito maior em relação à eliminação de perlita.

Ainda segundo CIAS (1974), a adição de teores crescentes de níquel a partir de 1,2% evita a formação de perlita em materiais resfriados lentamente, sem entretanto impedir a formação de perlita entre 955 °C e 490 °C para tempos de resfriamento acima de 40 minutos.

A adição de teores de cobre da ordem de 1,6% em combinação com 0,5%Mo revelou-se mais eficiente do que adições isoladas de molibdênio de até 2,9%, para eliminação da perlita e da bainita. De maneira geral, os resultados de CIAS (1974), em relação aos efeitos de cobre e níquel, são confirmados pelos de GUNDLACH (1974) em estudos realizados em corpos de prova brutos de fundição com até 100 mm de espessura.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 LIGAS UTILIZADAS

Foram utilizadas duas ligas diferentes de ferro fundido branco de alto cromo, sendo uma com molibdênio e nióbio obtida experimentalmente por fusão ao ar e outra de procedência comercial.

Para facilitar a descrição dos nossos achados, denominar-se-á de liga experimental A à liga fundida de cromo-molibdênio à qual foi adicionado nióbio e de liga comparativa B à liga comercial, de alto cromo.

2.2 ELABORAÇÃO DA LIGA EXPERIMENTAL A

Como etapa inicial para a produção da liga A, que objetivamos um ferro fundido branco de cromo-molibdênio com aproximadamente 3% em peso de nióbio, fizemos por via úmida, a análise química da carga básica, constituída por um lingote de aço extra doce com composição dada pela tabela V.

Tabela V: Composição química da carga básica, em porcentagem em peso e ferro balanceado.

C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu
0,011	0,32	0,32	0,025	0,005	10,98	0,02	0,31	0,02

2.2.1 MATERIAIS DE CARGA

A carga básica utilizada foi o aço extra doce de composição dada pela tabela VI, juntamente com carbono na forma de grafita e demais elementos químicos na forma metálica.

O elemento nióbio foi adicionado na forma de seu eutético, com 67% de nióbio e 33% de ferro em peso.

A quantidade dos elementos metálicos utilizados para a corrida está representada na tabela VI.

Tabela VI: Cargas metálicas, em gramas, para a elaboração da liga experimental A.

Carga base	5000
Grafita	165,0
Manganês	23,00
Silício	17,10
Cromo	423,0
Molibdênio	182,3
Ferro-nióbio eutético	228,5

A carga metálica utilizada, objetivava a obtenção de uma liga de alto cromo numa faixa de composições que a situa-se dentro da norma ASTM A 532(1975). A faixa de composições esperada está representada na tabela VII.

Tabela VII: Composição química nominal da liga experimental A em porcentagem em peso e com o restante em ferro.

C	Mn	Si	Cr	Mo	P	S	Nb
2,4-2,8	0,5-1,5	<1,0	14,0-18,0	1,0-3,0	<0,10	<0,06	2,5-3,0

2.2.2 FUSÃO DA LIGA EXPERIMENTAL A

A fusão da liga experimental A, deu-se ao ar em forno elétrico de indução INDUCTOTHERM modelo MARK IV, impondo voltagem de 300 V, potência de 30 KW e frequência de 3 KHz.

Os componentes foram adicionados a partir da fusão da carga base, com a temperatura monitorada por termopar de imersão Pt-PtRh (10%Rh) acoplado a um registrador convencional.

No vazamento, o banho metálico foi sobreaquecido à temperatura de 1500 °C, sendo uma parte vazado em lingoteira com dimensões de 80 x 80 x 200 mm³ e outra parte em lingoteira de formato cilíndrico com dimensões de 6 mm de diâmetro por 300 mm de comprimento, construídas em areia especial "SHELL MOLD".

O rendimento das adições de liga, para a fusão ao ar em forno elétrico de indução da liga experimental A, foi estimado antecipadamente através das avaliações de KURI (1984) e das publicações técnicas do SENAI (1987) e situou-se nos valores expostos na tabela VIII.

Tabela VIII: Rendimento das adições de liga, obtido após fusão ao ar em forno elétrico de indução.

ADIÇÕES DE LIGA	C	Mn	Cr	Mo	Si	Fe-Nb
RENDIMENTOS	0,92	0,90	0,90	0,94	0,95	0,88

Com as consequentes perdas foram obtidas aproximadamente 5,5 Kg de material.

2.3 CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS A E B

A liga experimental A fundida, foi analisada quimicamente por via úmida e apresentou a composição final representada através da tabela IX.

Tabela IX: Composição química do ferro fundido branco de cromo-molibdênio e nióbio, liga experimental A, em porcentagem em peso e ferro balanceado.

C	Mn	Si	Cr	Mo	P	S	Nb
2,70	0,60	0,35	14,7	3,00	0,04	0,004	2,83

A composição química final enquadra a liga experimental A, segundo a norma ASTM A 532 (1975), como um ferro fundido branco de cromo-molibdênio com nióbio, classe II B. Esse material considerado de baixo carbono é utilizado para resistência à abrasão e apresenta uma relação %Cr/%C igual a 5,44.

A liga comparativa B, de procedência comercial, analisada quimicamente por via úmida apresentou a composição representada através da tabela X.

Tabela X: Composição química do ferro fundido branco de alto cromo, liga comparativa B, em porcentagem em peso e ferro balanceado.

C	Mn	Si	Ni	Cr	Mo	P	S
2,83	0,93	0,85	0,35	25,9	0,05	0,056	0,008

A composição química final enquadra a liga comparativa B, segundo a norma ASTM A 532 (1975), como um ferro fundido branco de alto cromo, classe III A. Esse material utilizado para resistência à abrasão, apresenta uma relação %Cr/%C igual a 9,15.

As duas ligas diferem assim em relação à classe, que caracteriza as porcentagens dos elementos de liga, em

relação às diferentes razões $\%Cr/\%C$, e em relação à presença do elemento nióbio.

A figura 16 abaixo apresenta as ligas estudadas através das razões $\%Cr/\%C$ nos diagramas Fe-Cr-C de JACKSON (1970) (a) e RIVLING (1984) (b).

(b)

(a)

Figura 16: Situação das ligas estudadas em relação à razão $\%Cr/\%C$, frente aos diagramas Fe-Cr-C de JACKSON (1970) (a) e RIVLING (1984) (b).

2.4 TRATAMENTOS TÉRMICOS REALIZADOS NAS LIGAS

A liga experimental A e a liga comparativa B sofreram uma série de tratamentos térmicos que foram acompanhados pela análise micrográfica de sua estrutura e pela variação de sua dureza.

Uma parte do material foi tratado em forno elétrico convencional, EDG modelo FI-1, na presença de carvão moído, como forma de evitar a descarbonetação e outra parte sofreu tratamento via dilatômetro sob vácuo.

O material no estado homogeneizado serviu de base para todos os outros tratamentos posteriores.

As figuras 17 e 18 apresentam os fluxogramas referentes aos tratamentos térmicos realizados na liga experimental A e na liga comparativa B, respectivamente.

A liga comparativa B de procedência comercial foi obtida no estado homogeneizado por recozimento a 900 °C durante 18 horas.

Figura 17: Fluxograma referente aos tratamentos térmicos realizados na liga experimental A.

Figura 18: Fluxograma referente aos tratamentos térmicos realizados na liga comparativa B.

2.5 PRODUÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

2.5.1 ENSAIOS DE DESGASTE ABRASIVO

Foram extraídos corpos de prova da liga experimental A para os ensaios de desgaste abrasivo. O material possuía formato cilíndrico com dimensões de 6,0 mm de diâmetro e 12,0 mm de comprimento. Esses corpos de prova foram retificados em ambas as faces basais e sofreram diferentes tratamentos térmicos antes dos ensaios de desgaste.

Foram utilizados corpos de prova no estado homogeneizado, solubilizado, normalizado e temperado, totalizando vinte amostras diferentes.

2.5.2 ENSAIOS DILATOMÉTRICOS

Os materiais envolvidos nos ensaios dilatométricos, liga experimental A e liga comparativa B são ferros fundidos brancos de alto cromo e portanto possuem como propriedade inerente, alta dureza.

A produção dos corpos de prova, de formato cilíndrico com 2,0 mm de diâmetro e 12,0 mm de comprimento, conforme a figura 19, foi facilitada pelo formato cilíndrico em que se fundiu uma parte da liga A e que se obteve a totalidade da liga B.

Para tal finalidade usou-se uma retífica tipo CENTER de rebôlo cerâmico produzindo cerca de 15 corpos de prova de cada liga.

Figura 19: Corpo de prova dilatométrico.

2.6 ENSAIOS DE DESGASTE ABRASIVO

Os ensaios de desgaste abrasivo foram realizados com a utilização de um abrasômetro de fabricação convencional do tipo pino sobre disco, operando a seco, que cria uma situação de baixa tensão evitando a fragmentação de partículas do material abrasivo, segundo CRNKOVIC , CANALE, SANTOS (1991).

Como elemento abrasivo usou-se discos de óxido de alumínio de procedência comercial, ICAPER código A 70TB, com dimensões de 230 x 1,0 x 32 mm.

Os corpos de prova de formato cilíndrico com dimensões de 6,0 mm de diâmetro e 12,0 mm de comprimento e com as faces basais retificadas, foram extraídos da liga experimental A no estado homogeneizado e após tratamentos térmicos de têmpera em óleo, normalização e solubilização.

Usaram-se cinco corpos de prova para cada situação estrutural da liga, extraíndo-se o valor médio de dez determinações para cada condição diferente de tratamento térmico especificado.

Os corpos de prova foram ensaiados sempre em faces novas dos discos abrasivos e cada ensaio teve um tempo total de 1080 s, que corresponde a cinco medidas de perda de massa a cada 216 s e a 200 rotações do disco abrasivo giratório.

As determinações da perda de massa, foram obtidas pelo método gravimétrico em balança analítica METTLER modelo H54AR com precisão de 10^{-5} g. O parâmetro de interesse obtido é a taxa de desgaste (g/s) que matematicamente é representada pela inclinação da reta que melhor se ajusta aos dados de perda de massa contra tempo, refinada por uma regressão linear.

2.7 ENSAIOS DILATOMÉTRICOS

2.7.1 INTRODUÇÃO

A idealização dos diagramas de transformação isotérmica por DAVENPORT & BAIN (1930) e a possibilidade de seu traçado por dilatometria, trouxeram um grande avanço no estudo das transformações de fases.

Esses diagramas tempo-temperatura-transformação conhecidos como diagramas TTT, IT, curva C ou S são de maior interesse acadêmico que os diagramas de transformação contínua CCT ou TCR, pois evitam a possibilidade de ocorrência de transformações simultâneas.

Os ensaios dilatométricos tiveram o objetivo de determinar as temperaturas e tempos em que ocorrem os pontos críticos das transformações de fases, através das variações lineares que acompanham essas transformações.

Os mesmos ensaios também permitiram determinar os coeficientes térmicos de expansão em dados intervalos de temperatura.

2.7.2 EQUIPAMENTO UTILIZADO

Utilizou-se um dilatômetro de têmpera rápida ADAMEL LHOMARGY modelo DT.1000, composto basicamente de um corpo principal, equipamentos periféricos auxiliares e um microcomputador que através de um programa específico permite o controle de todas as funções desenvolvidas pelo sistema.

No corpo principal situa-se o forno de radiação direta, composto por duas lâmpadas tubulares longas de filamento de tungstênio, que auxiliadas por um espelho

metálico côncavo irradiam diretamente o corpo de prova ilustrado pela figura 17.

Em local isolado mas diretamente acima do suporte do corpo de prova situa-se o sistema sensor do equipamento. Ele capta as variações lineares do material através de uma haste de sílica, que se acopla sobre o corpo de prova transmitindo dessa forma os movimentos de dilatação e contração. Essas variações são transmitidas ao núcleo de um transdutor diferencial de variável linear (LVTD), que transforma o deslocamento em sinais elétricos contínuos e proporcionais.

O corpo principal do equipamento está esquematizado na figura 18 enquanto que a figura 19 ilustra o sistema de transmissão de sinais do dilatômetro como um todo.

O equipamento conta ainda com sistemas de estabilização de voltagem, resfriamento por hélio e ar comprimido, sistema primário de vácuo e possibilidade de trabalho a baixas temperaturas através de criostato para nitrogênio líquido.

A monitoração das variações de temperatura é feita através da soldagem ao corpo de prova de um termopar de cromel-alumel de 0,08 mm de diâmetro, com auxílio de um micro-soldador capacitivo.

LEGENDA :

- 01- Micromotor
- 02- Molas de lâmina
- 03- Fixadores dos termopares
- 04- Anel de aperto
- 05- Haste de sílica (Push-rod)
- 06- Lâmpadas de aquecimento
- 07- Termopares
- 08- Tubo de resfriamento
- 09- Tubo laboratório de ensaio
- 10- Suporte do corpo de prova
- 11- Corpo de prova
- 12- Parafuso de fixação da haste
- 13- Sensor LVDT
- 14- Núcleo LVDT
- 15- Micro chaves

Figura 20: Corpo principal do dilatômetro de temperatura rápida. Catálogo Adamel Lhomargy-Dilatômetro DT 1000.

Figura 21: Esquema de transmissão de sinais do dilatômetro. Catálogo Adamel Lhomargy - Dilatômetro DT 1000.

A programação dos ciclos térmicos é feita através do programa DT 1000 instalado no computador, que permite a monitoração de todas as funções associadas ao corpo principal ou aos equipamentos periféricos, possibilitando o uso de até 230 segmentos em cada programação.

A escolha desses segmentos possibilita a montagem do ciclo térmico adequado a cada situação, pois conta por exemplo, com larga faixa de taxas de aquecimento e resfriamento e possibilidade de patamares isotérmicos estáveis de baixas temperaturas até 1250 °C.

2.7.3 CICLO TÉRMICO PADRÃO

Adotou-se como procedimento de trabalho a utilização de um ciclo térmico padrão composto por dez segmentos, o qual está ilustrado na figura 22. exemplificado para uma isotérmica a 700 °C.

Os segmentos que compõem o ciclo são os seguintes:

- 1º **segmento:** Acionamento da bomba primária de vácuo até ser atingida a pressão de 2×10^{-2} mbar, com o intuito de atenuar a oxidação e descarbonetação do material na câmara de aquecimento.
- 2º **segmento:** Início do aquecimento do material à taxa de 0,5 °C/s até a temperatura de 700 °C.
- 3º **segmento:** Aquecimento com taxa de 0,2 °C/s entre as temperaturas de 700 °C e 1000 °C.
- 4º **segmento:** Isotérmica a 1000 °C durante 1200 s para a austenitização.
- 5º **segmento:** Desligamento da bomba de vácuo.
- 6º **segmento:** Resfriamento rápido à taxa de 150 °C/s, com injeção de hélio e ar comprimido na câmara de aquecimento, desde a temperatura de 1000 °C até a temperatura escolhida como patamar isotérmico, situada entre 500 °C e 800 °C.
- 7º **segmento:** Acionamento da bomba de vácuo primária.
- 8º **segmento:** Patamar isotérmico escolhido entre 500 °C e 800 °C para a determinação do tempo de início e fim de transformação da austenita. Duração pré-estabelecida de 10800 s para a liga experimental A e de 3600 s para a liga comparativa B.
- 9º **segmento:** Desligamento da bomba de vácuo primária.
- 10º **segmento:** Resfriamento da temperatura isotérmica, 8º segmento, até a temperatura ambiente à taxa de 5 °C/s.

Figura 22: Ciclo térmico padrão.

O programa DT 1000 instalado no microcomputador permite a obtenção de várias informações, como o tempo de início das transformações de fase extraídas das curvas dL/L_0 contra tempo e sua derivada no segmento, onde dL representa a variação no comprimento e L_0 representa o comprimento inicial.

A figura 23 ilustra essa situação para a liga experimental A onde a isotérmica corresponde a 725 °C, e o tempo necessário para o início das transformações foi de 3600 s.

Figura 23: Isotérmica de transformação e sua derivada, exemplificada para a liga experimental A a 725 °C.

As figuras 24 e 25 ilustram as curvas de dilatação contra temperatura e da razão entre a variação na dilatação e o comprimento inicial (dL/L_o) contra a temperatura respectivamente. Esses diagramas dilatométricos são da liga experimental A, e indicam claramente as transformações α para γ ocorridas às temperaturas 804 °C (Ac_1) e de 844 °C (Ac_3) no aquecimento assim como o início da transformação de fase ocorrida na austenita na isotérmica a 725 °C, segmento ef.

A figura 24 indica que a liga experimental A teve uma expansão linear de 150 μ m até a temperatura de 1000 °C.

Observamos, durante o aquecimento ad, as transformações α e γ ocorridas (pontos b e c) e durante o

patamar isotérmico **ef** o início das transformações ocorridas na austenita a 725 °C.

A figura 26 mostra a razão entre a variação na dilatação e o comprimento inicial (dL/L_0) em função do tempo de ensaio, na isotérmica a 725 °C para a liga experimental A.

As ligas A e B foram submetidas às seguintes isotérmicas:

liga experimental A:

500 °C	550 °C	600 °C	625 °C	650 °C
675 °C	700 °C	725 °C	750 °C	800 °C

liga comparativa B:

550 °C	600 °C	610 °C	630 °C	650 °C	680 °C	700 °C	710 °C
720 °C	725 °C	730 °C	755 °C	760 °C	765 °C	780 °C	800 °C

O tratamento descrito através do ciclo térmico padrão da figura 22 foi portanto repetido 26 vezes.

Figura 24: Curva de dilatação contra temperatura da liga experimental A.

Figura 25: Curva de dilatação dL/L_0 contra temperatura da liga experimental A.

Figura 26: Variação dL/L_0 contra o tempo da liga experimental A em isotérmica a 725° C.

2.8 ENSAIOS DE DUREZA E MICRODUREZA

Da liga experimental A foram extraídos os valores de dureza após os ciclos térmicos executados, tenham eles sido realizados no forno elétrico ou no dilatômetro.

Nas condições, homogeneizado, temperado em óleo e temperado às taxas de 6 °C/s e 0,3 °C/s foram extraídos os valores de microdureza de algumas fases constituintes do material. Também foram extraídos os valores de dureza do material após os tratamentos isotérmicos realizados durante 6 horas a 700 °C.

Na liga comparativa B foram extraídos os valores do material no estado homogeneizado e após os ciclos térmicos executados no dilatômetro.

Os ensaios de dureza foram realizados em durômetro VICKERS LTD. de diamante piramidal, com objetiva 2/3" e carga de 2,5 Kg e os de microdureza em bancada VICKERS LTD modelo M41, dotada de penetrador pneumático de diamante piramidal e carga de 50 g.

Os corpos de prova para estes ensaios foram embutidos em resina acrílica, lixados, polidos e aqueles em que se realizaria ensaio de microdureza das fases, atacados quimicamente, com o reativo de NITAL a 5%.

Todos os ensaios foram realizados com a obtenção da média de dez medidas e manutenção da carga durante 30 s.

2.9 ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Segundo PADILHA & AMBRÓZIO FILHO (1985), os métodos de difração, difração de raios X, difração de neutrons e difração de elétrons, são de grande importância na análise microestrutural. Estes métodos fornecem informações sobre a natureza e os parâmetros do reticulado, assim como detalhes a respeito do tamanho, da perfeição e da orientação dos cristais. A difração de neutrons e a difração de elétrons hoje em dia é realizada quase que exclusivamente em conjunto com a microscopia eletrônica de transmissão.

Os métodos de difração de raios-X utilizados para estudo de monocristais e os utilizados para estudos de policristais diferem basicamente quanto à fixação do ângulo de incidência e quanto à radiação incidente. No primeiro caso, método de Laue, a radiação incidente é branca, espectro contínuo, contendo portanto os diversos comprimentos de onda e sendo fixo o ângulo de incidência.

No segundo caso, denominado também método do pó, a radiação incidente é monocromática e o ângulo θ é variável.

A principal aplicação metalúrgica do método de Laue é na determinação da orientação de monocristais. Por outro lado, o método do pó é extensivamente utilizado no estudo de materiais.

A análise por difração de raios-X realizada em alguns corpos de prova das ligas estudadas, teve o objetivo de identificar os possíveis produtos de transformação surgidos após os tratamentos térmicos ou previamente existentes.

O equipamento utilizado foi um difratômetro de raios-X modelo URD-6 com aplicação de radiação $\lambda(\text{Cu K}\alpha) = 1,5406 \text{ \AA}$, potência de 40 KV e corrente de 20 mA.

A figura 27 mostra de maneira esquemática o funcionamento de um difratômetro. O feixe de raios-X é gerado pela fonte S, passa pelo colimador A e incide na amostra C, a qual está sobre o suporte H. A amostra sofre movimento de rotação em torno do eixo O, perpendicular ao plano da figura. O feixe difratado passa pelos colimadores B e F e incide no detetor G, o qual está sobre o suporte E. Os suportes E e H são acoplados mecanicamente de modo que o movimento de $2x$ graus do detetor é acompanhado pela rotação de x graus da amostra. Este acoplamento assegura que o ângulo de incidência e o de reflexão serão iguais à metade do ângulo de difração. O contador varre toda a faixa de ângulos com velocidade constante. A intensidade do feixe difratado é medida pelo contador, que é, um semicondutor.

Figura 27: Difratômetro de raios-X esquemático. PADILHA & AMBRÓSIO FILHO (1985).

Segundo PADILHA & AMBRÓZIO FILHO (1985), a superfície da amostra deve ser plana e em relação à penetração do feixe o seguinte exemplo ilustra o fato: se examinarmos uma amostra de aço com radiação CuK_α , 95% da intensidade do pico do ângulo mais baixo da ferrita (110), provém dos primeiros 2 μm de profundidade. Este exemplo evidencia que a superfície da amostra deve, tanto quanto possível, estar livre de tensões.

Os resultados dessa análise por raios-X são obtidos em termos de intensidade relativa I/I_1 de cada linha de difração em relação à linha mais intensa I_1 , contra o ângulo de Bragg varrido.

Esses resultados são tratados em programas computacionais como o ORIGIN e assim comparados com o arquivo de dados de difração de pó do Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS (1994).

Essas referências são arquivadas de acordo com o valor do espaçamento inter-planar d (Å) para as linhas mais intensas, juntamente com os planos cristalinos (h , k , l).

A identificação dos constituintes microestruturais através de difratogramas de raios-X foi realizada na liga experimental A, nos estados: bruto de fundição, e após o ciclo dilatométrico isotérmico a 675 °C e de têmpera a óleo.

Na liga comparativa B os difratogramas de raios-X foram obtidos nos seguintes estados do material: após o ciclo dilatométrico isotérmico a 710 °C e de têmpera à taxa de 50 °C/s.

Os corpos de prova utilizados nestas análises são os mesmos que passaram pelos ciclos térmicos dilatométricos, possuindo forma cilíndrica com 12 mm de comprimento e 2 mm de diâmetro e tendo uma superfície plana em função do desbaste e polimento realizados nos mesmos.

2.10 ANÁLISE DE FASE MAGNÉTICA

A análise de fase magnética foi realizada através do uso de um ferritoscópio magnético marca FISCHER modelo FERITSCOPE MP 3B, que fornece a porcentagem em volume de fase magnética (V%) bem como realiza um tratamento estatístico das medidas de cada amostra.

Estas análises obtidas através da média de 6 medidas em cada corpo de prova das duas ligas estudadas, objetivaram a verificação da variação volumétrica (V%) de fase magnética após os vários tratamentos térmicos realizados nas mesmas, assim como a sua quantificação.

Na liga experimental A foram realizados os ensaios com o material após alguns dos tratamentos térmicos identificados no fluxograma da figura 17.

Na liga comparativa B foram realizados os ensaios com o material após alguns dos tratamentos térmicos identificados no fluxograma da figura 18.

2.11 ANÁLISE POR MICROSSONDA ELETRÔNICA

A análise foi realizada com o uso de uma microsonda eletrônica marca ZEISS modelo DSM 960 com aplicação de 20 KW de potência e 0,72 mA de corrente.

O objetivo destas análises é a obtenção de informações quantitativas sobre a composição química em pontos devidamente escolhidos nos materiais estudados. Esses pontos ocupam volumes da ordem de $1 \mu\text{m}^3$ e os resultados são obtidos com 1% a 3% de erro relativo em elementos de número atômico $Z \geq 11$ (Na).

As amostras para tal finalidade estavam planas e bem polidas.

O material foi pintado em suas bordas com tinta à base de prata para otimizar o contato com o suporte metálico e assim escoar a nuvem eletrônica proveniente do bombardeio efetuado pelo feixe de elétrons. Esse feixe de elétrons, previamente colimado e de alta corrente possui resolução espacial da ordem de $0,5 \mu\text{m}$.

A radiação característica dos raios-X assim gerada é analisada pelo sistema de detecção em relação ao comprimento de onda e à intensidade.

O microcomputador associado ao equipamento faz o trabalho de comparação da intensidade da leitura de cada linha K_α , por exemplo, da radiação característica da amostra de composição desconhecida com a intensidade da mesma linha de um padrão com concentração conhecida.

Então numa primeira aproximação pode-se fazer a seguinte relação para as concentrações:

$$C_a = C_p I_a/I_p$$

C = concentração

I = intensidade

a = amostra

p = padrão

sendo esta válida para quando a amostra e o padrão apresentarem similaridade.

Verdadeiramente, segundo RUIZ (1978), as intensidades das linhas desviam-se consideravelmente dos valores reais dada a interação dos elétrons e raios-X com os átomos da amostra.

Torna-se necessário então que o microcomputador faça novo trabalho de correção, agora para fatores como:

- a) Absorção atômica.
- b) Fluorescência secundária.
- c) Diferença de número atômico.
- d) Desvio nas intensidades medidas.
- e) Variação do comprimento de onda.
- f) Tempo morto.
- g) Radiação de fundo, etc.

As análises por microsonda eletrônica foram realizadas em três corpos de prova de liga experimental A, no estado homogeneizado, tratado isotermicamente a 700 °C e temperado à taxa de 6 °C/s.

Na liga comparativa B as análises foram realizadas em dois corpos de prova, no estado após o tratamento isotérmico a 710 °C e após têmpera à taxa de 50 °C/s.

2.12 OBSERVAÇÕES ESTRUTURAIS

2.12.1 MICROSCOPIA ÓTICA

A análise por microscopia ótica das duas ligas estudadas, obedeceu à sequência de embutimento em resina acrílica, desbaste manual desde a lixa 180 até a lixa 600, polimento em óxido de cromo de 10 μm e posterior polimento em alumina de 0,3 μm e 0,05 μm . O reativo utilizado como ataque químico de revelação da estrutura foi Nital a 5%.

A documentação fotográfica foi obtida através de um microscópio LEICA modelo DMRX com luz polarizada e aumento final de 1500X.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 ESTADOS INICIAIS DAS LIGAS ESTUDADAS

A análise química realizada por via úmida do material fundido e que denominamos de liga experimental A está representada na tabela XI em porcentagem em peso e com o elemento ferro balanceado.

Tabela XI: Composição química da liga experimental A em porcentagem em peso e ferro balanceado.

C	Mn	Si	Cr	Mo	P	S	Nb
2,70	0,60	0,35	14,7	3,00	0,04	0,004	2,83

O resultado da análise química realizada na liga experimental A, tabela XI, indica uma relação %Cr/%C igual a 5,44 e situa esta liga em relação à norma ASTM A 532(1975) como um ferro fundido branco de cromo-molibdênio, com 2,83% de nióbio em peso. Esse material, classe II B, é utilizado para resistência à abrasão e segundo as equações (1), (2) e (5) de MARATRAY & USSEGLIO-MANOT (1970) possui 26% de carbonetos eutéticos dispersos na estrutura de solidificação além de 8,14% de cromo e 0,67% de molibdênio na matriz.

As porcentagens de carbonetos, cromo e molibdênio calculadas não levam em consideração o efeito do elemento nióbio adicionado, cuja tendência segundo SINATORA, MEI, TSCHIPSCHIN (1991) é de aumentar esses conteúdos em virtude de se ligar preferencialmente ao carbono, deixando a matriz mais rica em cromo e molibdênio e endurecendo-a por solução sólida segundo ZI-KUI LIU et al. (1991).

A análise química realizada por via úmida do ferro fundido de procedência comercial e que denominamos

de liga comparativa B está representada na tabela XII em porcentagem em peso e com o elemento ferro balanceado.

Tabela XII: Composição química da liga comparativa B em porcentagem em peso e ferro balanceado.

C	Mn	Si	Ni	Cr	Mo	P	S
2,83	0,93	0,85	0,35	25,9	0,05	0,056	0,008

O resultado da análise química realizada na liga comparativa B, tabela XII, indica uma relação %Cr/%C igual a 9,15 e situa esta liga em relação à norma ASTM A 532 (1975) como um ferro fundido branco de alto cromo. Esse material, classe IIIA, é utilizado para resistência à abrasão e segundo as equações (1) e (2) de MARATRAY & USSEGLIO-NANOT (1970) possui 34% de carbonetos eutéticos dispersos na estrutura de solidificação, além 15,37% de cromo na matriz.

3.2 ENSAIOS DE DESGASTE ABRASIVO

É sabido que os ensaios de desgaste abrasivo, por sua natureza empírica, devem ser utilizados de forma comparativa e com mínimas diferenças entre materiais e/ou estruturas para se obter resultados confiáveis.

O ferro fundido branco de alto cromo, liga comparativa B, de origem comercial iria ser ensaiado no teste de desgaste abrasivo para poder-se comparar os resultados entre os dois materiais. Entretanto, boa parte desse ferro fundido foi inutilizado na retífica dos corpos de prova, sobrando material apenas para se realizar os ensaios dilatométricos.

Os ensaios de desgaste abrasivo foram realizados com a liga experimental A no estado homogeneizado e quando submetida a três diferentes tratamentos térmicos posteriores a essa condição. As especificações e as durezas correspondentes, resultantes desses tratamentos, encontram-se indicados na tabela XIII.

Tabela XIII: Especificação das condições e dos tratamentos térmicos realizados com a liga experimental A, juntamente com as respectivas durezas VICKERS (HV 2,5 kg).

HOMOGENEIZADO	SOLUBILIZADO	NORMALIZADO	TEMPERADO
9000 °C - 4 h resfriado no forno 600 HV	1000 °C - 1 h resfriado no forno 680 HV	1000 °C - 1 h resfriado ao ar 800 HV	1000 °C - 1 h resfriado em óleo 890 HV

Os resultados documentados pela tabela XIV, são referentes aos valores obtidos nos ensaios de desgaste de pino sobre disco abrasivo giratório, condição essa

considerada de baixa tensão. Os resultados indicam a taxa média de desgaste e o coeficiente de correlação médio dos dez corpos de prova utilizados em cada condição de tratamento térmico.

Tabela XIV: Valores médios da taxa de desgaste e do coeficiente de correlação para os diferentes tratamentos térmicos realizados na liga experimental A.

TRATAMENTOS TÉRMICOS	TAXA MÉDIA DE DESGASTE (g/s)	COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO MÉDIO
Homogeneização	$5,0 \times 10^{-6}$	0,9424
Solubilização	$4,3 \times 10^{-6}$	0,9589
Normalização	$4,0 \times 10^{-6}$	0,9572
Têmpera	$2,7 \times 10^{-6}$	0,9477

As figuras 50, a 53 representam correspondentemente as microestruturas obtidas após cada tratamento térmico e assim utilizadas nos ensaios de desgaste. A estrutura do material temperado, figura 53, foi a que melhor resultado apresentou quanto à taxa de desgaste e que concomitantemente apresentou o maior valor de dureza VICKERS entre as ensaiadas.

Conforme KRINKOVIC, CANALE, SANTOS (1991), em ferros fundidos brancos, materiais duros, o coeficiente de correlação é relativamente menor de 1, em virtude da variação de durezas entre matriz e carbonetos, fazendo com que haja maior variação nas medidas de desgaste.

Este fato se verifica no resultado obtido das taxas de desgaste, onde há uma flutuação de valores em torno da melhor reta utilizada para tal finalidade, ocasionando um coeficiente de correlação médio em torno de 0,95.

3.3 ENSAIOS DILATOMÉTRICOS

Os ensaios dilatométricos foram realizados utilizando-se o ciclo térmico padrão já descrito e representado pela figura 22 com temperatura de austenitização a 1000 °C e tempo de encharque de 1200 s.

Os corpos de prova, um para cada ensaio, eram a seguir resfriados através de ar comprimido e hélio à taxa de 150 °C/s até as temperaturas isotérmicas determinadas.

Após ensaios prévios, determinou-se o tratamento isotérmico de 3 horas para a liga experimental A e de 1 hora para a liga comercial B, sendo os corpos de prova resfriados a seguir à taxa de 5 °C/s até a temperatura ambiente.

Os ensaios dilatométricos basicamente objetivaram a determinação em tempo real da extensão das reações que ocorrem, devido a mudanças alotrópicas, nas transformações de fase.

Foi dada importância especial à curva de início de transformação na liga experimental A, em virtude da alta temperabilidade obtida e de início e fim de transformação na liga comparativa B.

As figuras 28 e 29 ilustram respectivamente o comportamento da curva de expansão em função da temperatura da liga experimental A e da liga comparativa B em um dos ensaios dilatométricos realizados para cada material.

Nestes dilatogramas entre a razão da variação de comprimento sobre comprimento inicial (dL/L_0) contra temperatura, podem ser observados os vários estágios do ciclo realizado, onde temos:

- segmento ab: expansão do ferro α no aquecimento
- segmento bc: intervalo de temperatura da transformação para a fase γ
- segmento cd: expansão da austenita até a temperatura de austenitização (1000 °C)
- segmento de: têmpera rápida até a temperatura isotérmica
- segmento ef: temperatura de transformação isotérmica estudada
- segmento fg: resfriamento do produto transformado até a temperatura ambiente

Na figura 28, referente à liga experimental A, nota-se no ponto correspondente à temperatura de 335 °C da curva de resfriamento, uma inflexão da variação dL/L_0 . Esse aspecto é devido ao fato da isotérmica a 725 °C mantida durante 3 horas não ter sido suficiente para alcançar o fim da reação de transformação da austenita, fato este que com o resfriamento veio ocorrer da temperatura citada até à temperatura ambiente.

Outro aspecto importante que pode ser avaliado nesses dois dilatogramas é a inexistência de inércia térmica nas duas ligas analisadas. A observação dos segmentos **de** e **ef**, indica este fato, que se ocorresse poderia mascarar os tempos de início de transformação da curva TTT para a liga comercial B, que como a grande maioria dos outros ferros fundidos possui tempo de alguns segundos para o seu início.

No caso em que a inércia térmica provocada pela dissipação de calor do interior para o exterior no corpo de prova houvesse influenciado os resultados, poderia ter sido adotada a produção dos corpos de prova no formato tubular, pois sendo ocos e consequentemente com menos

massa teriam mais facilidade para atingir temperaturas impostas nos ciclos térmicos.

Figura 28: Ciclo térmico de expansão dilatométrica da liga experimental A - Isotérmica a 725 °C.

Figura 29: Ciclo térmico de expansão dilatométrico da liga comparativa B - Isotérmica a 700 °C.

Segundo MARATRAY & USSEGLIO-NANOT (1970), a precipitação de carbonetos secundários e a consequente mudança na composição da matriz depende dos parâmetros tempo e temperatura.

Esta foi a razão que nos levou a adotar a uniformização do tempo e da temperatura de desestabilização para todas as amostras em 1200 s a 1000 °C, pois este tempo, usado por muitos pesquisadores, não permitiu a precipitação de carbonetos secundários em nenhuma das duas ligas.

3.3.1 TRANSFORMAÇÕES PARA A FASE γ

Os ferros fundidos brancos estudados, um de alto cromo e outro de cromo-molibdênio com nióbio, no estado homogeneizado possuem estrutura preferencialmente austenítica, conforme verifica-se nas figuras 49 a 64.

Entretanto, se através de microscopia ótica não foi possível a visualização de outras estruturas que não as dendritas primárias de austenita e os carbonetos, através de dilatometria ficou comprovada a existência de outras fases transformadas junto a essas estruturas. Essas fases transformadas conforme as análises realizadas de raios-X e de fase magnética são principalmente ferrita e alguma martensita.

Nos ferros fundidos, bem como também nos aços, é comum tratar-se a transformação ferrita (α) para austenita (γ) como transformação α para γ . As temperaturas iniciais e finais de transformação para o ferro γ no aquecimento a $0,2^\circ\text{C/s}$ não apresentaram diferenças significativas para nenhum dos dois materiais estudados. Os resultados para a liga experimental A encontram-se na tabela XV e situam-se no intervalo entre os valores médios de 804°C para a temperatura de início de transformação e de 844°C para a temperatura final de transformação.

Tabela XV: Temperaturas de transformação para o ferro γ na liga experimental A, extraídas da curva de aquecimento a $0,2^\circ\text{C/s}$.

Temperaturas isotérmicas ($^\circ\text{C}$)	Temperaturas iniciais de transformação ($^\circ\text{C}$)	Temperaturas finais de transformação ($^\circ\text{C}$)
500	805	845
550	804	844
600	804	844
625	803	844
650	804	843
675	802	843
700	804	844
725	804	844
750	805	845
800	805	844

Na liga comercial B, também não houve muita variação nas temperaturas medidas de início e fim de transformação para o ferro γ no aquecimento.

À taxa de 0,2 °C/s, os valores obtidos encontram-se representados pela tabela XVI e situam-se entre os valores médios de 865 °C para a temperatura inicial de transformação e de 897 °C para a temperatura final de transformação.

Tabela XVI: Temperaturas de transformação para o ferro γ na liga comercial B, extraídas da curva de aquecimento a 0,2 °C/s.

Temperaturas isotérmicas (°C)	Temperaturas iniciais de transformação (°C)	Temperaturas finais de transformação (°C)
550	864	895
600	868	895
610	864	897
630	864	897
650	864	898
680	865	899
700	864	898
710	864	896
720	865	897
725	865	895
730	865	897
755	864	896
760	867	894
765	867	896
780	866	900
800	866	898

Os difratogramas de raios-X apresentam picos de ferrita α no material bruto de fusão, juntamente com outros não identificados, provavelmente de martensita o que justifica as transformações para a fase γ identificadas dilatometricamente.

3.3.2 COEFICIENTES TÉRMICOS DE EXPANSÃO

Os ensaios dilatométricos realizados para a obtenção das curvas TTT das ligas estudadas, também permitiram o cálculo dos coeficientes térmicos de expansão das fases existentes.

O coeficiente térmico de expansão linear médio (α_m) é calculado através de:

$$\alpha_m = (L_2 - L_1) / L_0 (T_2 - T_1) = \Delta L / (L_0 \Delta T) \quad (6)$$

onde L_1 , L_2 representam os comprimentos do material ensaiado nas temperaturas T_1 e T_2 respectivamente, L_0 representa o comprimento inicial desse mesmo material na temperatura de referência T_0 , ΔL representa a variação linear observada e ΔT representa a variação de temperatura aplicada.

Segundo CIZERON (1987), os coeficientes térmicos de expansão de elementos puros, tem valores diferentes dependendo de sua natureza, existindo certas correlações como por exemplo com a estrutura eletrônica.

Os metais que tem oito elétrons em sua última camada completa tem coeficientes de expansão altos como por exemplo $\alpha_{Al} = 22,9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ e $\alpha_{Mg} = 25,2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Os metais de transição, tem frequentemente baixos coeficientes, especialmente quando eles são refratários como $\alpha_{Mo} = 5,35 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $\alpha_W = 4,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $\alpha_{Ta} = 6,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ e $\alpha_{Nb} = 7,1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Os metaloides também tem baixos coeficientes, $\alpha_{Si} = 4,7 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ e $\alpha_{Ge} = 5,3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, sendo que os metais contendo 18 elétrons em sua última camada completa tem valores mais variados como $\alpha_{Cu} = 8,9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ e $\alpha_{Ag} = 18,9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Quando os metais puros são combinados para formar ligas, nota-se que certos solutos alteram o valor do coeficiente térmico de expansão significativamente, tendo maior influência que a sugerida por uma relação linear intuitiva.

Para ligas Fe-Cr de estrutura ferrítica, no intervalo de 0 °C a 100 °C, nota-se a diminuição do coeficiente térmico de expansão com o aumento do conteúdo de cromo.

MATERIAL	α ($10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)
Fe	11,7
Fe-13Cr	10,8
Fe-30Cr	9,8
Cr	6,2

Para o ferro fundido branco, STURLA (1973) apresenta os valores do coeficiente de expansão térmico como sendo $12,00 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ a 20 °C e $12,10 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ a 40 °C sendo que para a grafita é de $7,86 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ a 40 °C.

Segundo TSCHIPTSCHIN (1984), os valores do coeficiente de dilatação médio obtidos em aços para algumas fases no intervalo de 200 °C a 700 °C são:

FASE	α ($10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)
Ferrita	14,50
Cementita	12,50
Perlita	13,70

Também CHENG et al. (1988) obtiveram resultados de algumas fases do aço, sendo:

FASE	α ($10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)
Austenita	23,00
Ferrita	14,50
Cementita	12,50
Martensita	11,50

Os resultados obtidos dilatometricamente neste trabalho indicam um coeficiente de expansão térmico médio para a liga experimental A de $13,63 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ para o intervalo entre $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $670 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e de $24,08 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ para o intervalo de $870 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a $990 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Nos mesmos intervalos de temperatura a tabela XVII a seguir, apresenta os resultados dos dois ferros fundidos brancos analisados.

Tabela XVII: Coeficientes térmicos de expansão médios para a liga experimental A e liga comparativa B.

MATERIAIS	$30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a $670 \text{ }^{\circ}\text{C}$	$910 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a $990 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Liga experimental A	$13,63 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$	$24,08 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$
Liga comparativa B	$12,77 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$	$20,25 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$

O valor do coeficiente térmico de expansão, $24,08 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ obtido para a liga experimental A na faixa de temperatura mais alta, $910 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a $990 \text{ }^{\circ}\text{C}$ é bem próximo do valor obtido por CHENG et al. (1988) para a austenita, $23,00 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$.

Da temperatura ambiente até a temperatura em que ocorre a transformação para a fase austenítica ($30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a $670 \text{ }^{\circ}\text{C}$) o valor obtido de $13,63 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ para o coeficiente térmico de expansão da liga experimental A é um valor próximo à média dos valores das fases ferrítica e martensítica ($13,00 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$), obtido por CHENG et al. (1988).

3.3.3 ENSAIOS DILATOMÉTRICOS ISOTÉRMICOS

Como pode ser observado nas figuras 30 e 31, os materiais ensaiados, liga A e liga B não apresentaram inércia térmica, o que contribui para a retenção da estrutura austenítica, visto que foi utilizada uma alta taxa de resfriamento de 150 °C/s.

A temperatura de austenitização a 1000 °C e o tempo de encharque de 1200 s foram mantidos para todos os ensaios.

Sendo assim conseguimos obter de forma nítida os pontos da curva de início de transformação isotérmica para as duas ligas.

Os pontos finais da curva de transformação isotérmica, foram obtidos para a liga comparativa B como mostra a figura 31, que representa a expansão relativa dL/L_0 em função do tempo com a sua correspondente derivada $d(dL/L_0)/dt = f'(t)$, para a isotérmica a 700 °C.

Este foi o método utilizado para a obtenção dos tempos iniciais e finais de transformação, com os quais se construíram as curvas TTT.

Figura 30: Curva de expansão $f(t)$ superposta à sua derivada $f'(t)$ para a liga experimental A na isotérmica a 725 °C.

Figura 31: Curva de expansão $f(t)$ superposta à sua derivada $f'(t)$ para a liga comparativa B na isotérmica a 700 °C.

O tempo no patamar isotérmico onde a austenita permanece estável sem decompor-se, período de incubação T do volume não transformado, é alto na liga A conforme se observa na figura 30 iniciando-se após 3600 s na isotérmica a 725 °C. Nessa figura pode-se estimar o tempo de 18000 s para o término da transformação, sendo esta uma reação lenta e provocada pela alta temperabilidade alcançada pelo material.

Em relação à liga B, o mesmo não acontece, pois na figura 31 observa-se a acelerada decomposição da austenita, gerada pelo mecanismo de difusão do carbono, iniciando-se no ponto Ti após 60 s na isotérmica a 700 °C e rapidamente cessando após 2650 s.

As tabelas XVIII e XIX mostram os tempos de início e fim de transformação, nas isotérmicas estudadas, partindo da temperatura de 1000 °C de decomposição da austenita, segundo o método exposto.

Tabela XVIII: Tempos iniciais e finais de transformação isotérmica na liga experimental A.

Temperaturas isotérmicas (°C)	Tempos iniciais de transformação (s)	Tempo final de transformação estimado (s)
550	4850	18000
560	3840	
650	2940	
675	2760	
700	2990	
725	3600	
750	5170	

O tempo final de transformação na isotérmica a 725 °C da liga experimental A é de 18000 s aproximadamente, tempo este estimado através do resultado que apresenta a figura 30. Isto ocorre pelo fato dos outros pontos situarem-se a tempos muito longos em virtude da alta temperabilidade alcançada pela liga.

Tabela XIX: Tempos iniciais e finais de transformação isotérmica na liga comparativa B.

Temperaturas isotérmicas (°C)	Tempos iniciais de transformação (s)	Tempos finais de transformação (s)
600	1500	
610	980	
630	790	
650	160	3900
680	85	2970
700	60	2650
710	50	2450
720	80	3100
730	140	3900
750	480	
755	650	
765	780	
780	1700	
800	3360	

A partir dos dados obtidos experimentalmente e sumarizados nas tabelas XVIII e XIX, traçamos as curvas tempo-temperatura-transformação (TTT) para as ligas A e B.

Os diagramas estão ilustrados nas figuras 32 e 33.

Os dois diagramas foram levantados observando-se sempre o fato de que trabalhamos com dois ferros fundidos brancos, diferenciados em virtude de sua composição química.

Esses diagramas foram traçados no sentido de obtermos a melhor curva entre os pontos plotados.

A figura 32 apresenta a curva TTT para a liga experimental A onde estão indicadas as fases iniciais e a fase transformada. A fase transformada, conforme as análises de fase magnética e difração de raios-X, é a austenita em ferrita. Ou seja, a estrutura austenítica predominante antes da transformação dá lugar à predominância da estrutura ferrítica.

Nessa figura, está representada também, uma reação de dissolução de carbonetos que ocorre com tempo variando entre 50 s e 150 s nas isotérmicas estudadas e indicada através de uma linha tracejada. Essa relação de dissolução de carbonetos conforme MARATRAY & USSEGLIO - NANOT (1971) havia sido observada por eles apenas nos materiais no estado bruto de fundição e não após o tratamento térmico de homogeneização.

A outra linha existente nessa figura representa a taxa de resfriamento mínima que deve ser utilizada, a partir da temperatura de 1000 °C escolhida para a austenitização para se manter a estrutura sem transformação de fase (0,12 °C/s).

As durezas VICKERS indicadas no eixo direito das ordenadas demonstram a diminuição dessas propriedades nos produtos transformados ou quando se usar taxas de resfriamento menores que a indicada, passando a curva de resfriamento dentro da curva de transformação.

As temperaturas de início e fim da transformação martensítica, (M_s) e (M_f) respectivamente foram obtidas através dos ensaios de têmpera realizados dilatometricamente nas duas ligas estudadas.

A figura 33 apresenta a curva TTT para a liga comparativa B onde similarmente à liga A a fase transformada é a austenita em ferrita. Essa observação pode ser feita através das análises de porcentagem volumétrica de fase magnética e de raios-X realizadas.

Figura 32: Curva TTT de início de transformação para a liga experimental A, homogeneizada a 900°C por 4 horas.

A linha tracejada nas figuras 32 e 33 (próxima ao bico da curva TTT) indica uma reação de dissolução de carbonetos que aparece com tempo variando entre 50 s e 150 s nas isotérmicas estudadas da liga experimental A. Na liga comparativa B esse tempo variou entre 50 s e 100 s.

Essa reação, identificada por MARATRAY & USSEGLIO-NANOT (1971) apenas nos materiais ensaiados no estado bruto de fundição, foi observada neste trabalho a partir dos materiais no estado homogeneizado.

Figura 33: Curva TTT de início e fim de transformação para a liga comparativa B, homogeneizada a 900 °C por 18 horas.

Figura 34: Curva TTT da liga de composição 2,60%C, 15,20%Cr, 1,95%Mo, 0,7%Mn, 1,0%Si, 0,04%S e 0,06%P em peso, desestabilizada a 1000 °C durante 1200 s com razão %Cr/%C = 5,85. MARATRAY & USSEGLIO-NANOT (1971).

As figuras 34 e 35 apresentam curvas TTT obtidas por MARATRAY & USSEGLIO-NANOT (1971) em ligas de ferro fundido branco de alto cromo com e sem molibdênio respectivamente. Esses materiais tem composição química parecida à da liga experimental A e servem de forma comparativa para avaliar o efeito do molibdênio na temperabilidade das mesmas, bem como avaliar o efeito do nióbio da temperabilidade da liga experimental A.

Figura 35: Curva TTT da liga de composição 2,67%C, 14,95%Cr, 0,7%Mn, 1,0%Si, 0,04%S e 0,06%P em peso, desestabilizada a 1000 °C durante 1200 s com razão %Cr/%C = 5,59. MARATRAY & USSEGLIO-NANOT (1971).

A figura 36 apresenta a curva TTT obtida por MARATRAY & USSEGLIO-NANOT (1971) em um ferro fundido branco de alto cromo com composição química parecida à da liga comparativa B.

Nota-se a maior temperabilidade dessa liga em relação à liga comparativa B, o que pode ser explicado pelos diferentes métodos aplicados na obtenção das mesmas. Ensaio dilatométricos isotérmicos e ensaios isotérmicos em sais.

Figura 36: Curva TTT da liga de composição 2,95%C, 25,82%Cr, 0,02%Mo, 0,7%Mn, 1,0%Si, 0,04%S e 0,06%P em peso, desestabilizada a 1000 °C durante 1200 s com razão %Cr/%C = 8,75. MARATRAY & USSEGLIO-NANOT (1971).

3.4 ENSAIOS DE DUREZA E MICRODUREZA

Foram realizados ensaios de dureza VICKERS nas duas ligas estudadas, nos estados iniciais e após vários tratamentos térmicos, como forma de favorecer o entendimento das modificações microestruturais causadas.

Na liga experimental A se obtiveram os valores representados pela tabela XX após tratamentos térmicos realizados em forno elétrico convencional e tmperas no dilatmetro.

Tabela XX: Valores de dureza VICKERS (HV 2,5 Kg) mdios, obtidos na liga experimental A aps os tratamentos trmicos indicados.

BRUTO DE FUNDIÇÃO	HOMOGE NEIZADO	SOLUBI LIZADO	NORMA LIZADO	TEMPERADO ÓLEO	TEMPERADO 6 �C/s	TEMPERADO 0,3 �C/s
500 HV	600HV	680HV	800HV	890HV	920HV	700HV

Tambm foram obtidas as durezas em outras duas amostras da liga A, as quais passaram por um ciclo com temperatura de austenitizao a 1000 C durante 1 hora e isotrmicas a 700 C durante 6 horas, sendo um corpo de prova resfriado lentamente no forno e outro resfriado rapidamente em gua.

1000 �C - 1 h 700 �C - 6 h RESFRIAMENTO LENTO 427 HV	1000 �C - 1 h 700 �C - 6 h RESFRIAMENTO RÁPIDO 406 HV
---	--

As durezas obtidas em alguns corpos de prova em que foram realizados os ensaios dilatométricos isotérmicos, estão representadas na tabela XXI.

Tabela XXI: Valores de dureza VICKERS (HV 2,5 Kg) médios obtidos na liga experimental A após os ciclos isotérmicos de 1 hora e 3 horas indicados.

TEMPERATURA °C	1 HORA HV	3 HORAS HV
800	724	840
750	634	658
725	613	425
700	588	400
675	462	429
650	530	665
600	581	830
550	747	904
500	976	1040

Em função de sua microestrutura ser constituída de fases bem destacadas umas em relação às outras, puderam ser obtidas as microdurezas VICKERS na liga experimental A após alguns tratamentos térmicos feitos em forno convencional ou no dilatômetro, cujos resultados estão representados pela tabela XXII.

Tabela XXII: Valores de microdureza VICKERS (HV 50g) médios, em diversas fases da liga experimental A, para vários tratamentos térmicos.

FASES	HOMOGENEIZADA	TEMPERADA EM ÓLEO	TEMPERADA 6 °C/s	TEMPERADA 0,3 °C/s
Matriz	800 HV	1.330 HV	1.200 HV	1.325 HV
Matriz + Carbonetos	1000 HV	1.440 HV	1.450 HV	1.415 HV
Carbonetos NbC			2.650 HV	

Segundo LAIRD II, NEILSEN, MACMILLAN (1991), CHEN et al. (1993) e FISET et al. (1993), a adição de

elementos fortemente formadores de carbonetos como o nióbio pode melhorar as propriedades dos ferros fundidos brancos com alto cromo, uma vez que as propriedades mecânicas e tribológicas dependem fundamentalmente do tipo de carboneto presente. Neste trabalho, a alta dureza encontrada nos carbonetos medidos, identifica o carboneto NbC, 2.650 HV, segundo Fiset (1993), e confirmado por CASTELETTI, MARTINS, Da SILVA (1994), já que quase a totalidade do nióbio adicionado se presta à formação de carbonetos, restando apenas traços na matriz.

Os carbonetos NbC identificados, possuem até 10 μm em sua diagonal conforme se observa nas figuras 54 a 64.

Na liga comparativa B foram obtidas as durezas VICKERS no estado homogeneizado e em diversos corpos de prova que foram submetidos aos ensaios dilatométricos impondo tratamento isotérmico conforme ilustra a tabela XXIII.

Tabela XXIII: Valores de dureza VICKERS (HV 2,5 Kg) médios obtidos na liga comparativa B no estado homogeneizado, temperado e após os ciclos isotérmicos indicados.

HOMOGE NEIZADO	NORMALIZA DO	TEMPERADO ÓLEO	TEMPERADO 50 °C/s	TEMPERADO 8 °C/s	600°C	610°C
430HV	630 HV	720 HV	740 HV	650 HV	493 HV	489 HV

650°C	700°C	710°C	750°C	765°C	780°C	800°C
436 HV	410 HV	360 HV	454 HV	516 HV	535 HV	550 HV

Este material por apresentar uma estrutura com matriz e carbonetos pequenos em dispersão na mesma não possibilitou a obtenção da microdureza nas fases individuais.

Os carbonetos nessa liga, conforme se observa nas figuras 47 e 48 e de 65 a 75 tem diâmetro da ordem de 1 μm .

3.5 ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

As análises realizadas por difração de raios-X, serviram para verificar as modificações estruturais ocorridas nos ferros fundidos brancos estudados. Foram realizadas após diferentes tratamentos térmicos e na liga experimental A situaram-se nos estados bruto de fundição, após o ciclo dilatométrico isotérmico a 675 °C, de têmpera a óleo e isotérmicas a 700 °C com resfriamento lento e rápido, estando representados nas figuras 37 a 43 a seguir.

Figura 37 : Difratograma da liga experimental A no estado bruto de fundição cilíndrico. Estrutura austenítica com alguma ferrita.

Figura 38: Difratoograma da liga experimental A, após o ciclo dilatométrico isotérmico a 675 °C. Estrutura ferrítica ainda com austenita.

Figura 39: Difratoograma da liga experimental A após austenitização a 1000 °C durante 1 hora e posterior têmpera a óleo. Estrutura austenítica no material cilíndrico, com possível presença de estrutura martensítica não resolvida.

Figura 40: Difratoograma da liga experimental A após austenitização a 1000 °C durante 1 hora e isotérmica a 700 °C durante 6 horas, com resfriamento no forno. Estrutura ferrítica com alguma austenita.

Figura 41: Difratoograma da liga experimental A após austenitização a 1000 °C durante 1 hora e isotérmica a 700 °C durante 6 horas, com resfriamento em água. Estrutura ferrítica com pequena variação em relação ao difratograma anterior.

A liga comparativa B, representada pelos estados obtidos após o ciclo dilatométrico isotérmico a 710 °C e de têmpera à taxa de 50 °C/s tem os resultados dos difratogramas apresentados nas figuras 42 e 43 a seguir.

Figura 42: Difratograma na liga comparativa B após o ciclo dilatométrico isotérmico a 710 °C. Estrutura ferrítica mas ainda com estruturas austeníticas.

Figura 43: Difratograma da liga comparativa B após têmpera à taxa de 50 °C/s. Estrutura austenítica, existência de carbonetos M_7C_3 e picos não resolvidos de estrutura martensítica.

SAVERNA, SCHISSLER, MASOUNAVE (1992) estudaram um ferro fundido branco de alto-cromo-molibdênio com 3,6%C, 15%Cr e 2%Mo e notaram através de difratogramas de raios-X a presença de produtos de decomposição da austenita, como martensita α' , nas interfaces carboneto-matriz em estruturas brutas de fundição essencialmente austeníticas.

CABANILLAS et al. (1995) estudaram as transformações de fase em ligas Fe-C por descarga de corrente em superfícies de Fe(α) de estrutura ccc e notaram surgimento de fase martensítica Fe(α') e fase austenítica Fe(γ) após as mesmas, com outras fases minoritárias com demonstram os picos não resolvidos assinalados em seus difratogramas.

3.6 ANÁLISE DE FASE MAGNÉTICA

Os resultados obtidos na análise de fase magnética da liga experimental A encontram-se representados na tabela XXIV a seguir.

Tabela XXIV: Quantidade de fase magnética em porcentagem em volume (V%) após vários tratamentos térmicos realizados na liga experimental A.

TRATAMENTOS TÉRMICOS	VALOR MÉDIO (V%)	VALOR MÍNIMO (V%)	VALOR MÁXIMO (V%)	DESVIO PADRÃO
Homogeneização	34,2	29,2	36,0	2,7
Solubilização	32,8	31,4	33,9	0,9
Normalização	32,2	28,9	34,4	2,3
CICLOS ISOTÉRMICOS (°C)	3 horas			
800	27,8	25,0	29,9	1,8
750	28,2	24,7	30,2	2,1
725	31,0	29,2	32,1	1,0
700	33,4	32,3	34,2	0,8
675	35,7	20,4	40,6	6,9
650	31,5	24,6	33,9	3,7
625	26,8	16,9	30,0	4,7
600	25,4	23,8	26,2	0,9
550	24,6	22,0	26,3	1,8
500	24,2	23,3	25,0	0,6
700 °C - 6 horas - ÁGUA	60,1	56,4	62,0	2,0
700 °C - 6 horas - FORNO	58,7	56,7	59,7	1,1
CICLOS ISOTÉRMICOS (°C)	1 hora			
800	21,1	18,5	22,6	1,8
750	22,4	16,8	24,7	2,9
725	23,3	19,1	26,7	3,2
700	27,4	24,3	28,9	1,6
675	30,9	28,3	32,6	1,8
650	27,0	24,2	29,1	1,7
625	23,1	18,8	24,8	2,2
600	22,6	20,2	23,8	1,3
550	16,5	14,4	17,5	1,3
500	15,7	14,6	16,7	0,7

As análises de fase magnética foram realizadas no material fundido em forma de cilindros e serviram anteriormente para as análises dilatométricas.

Os resultados obtidos nos ciclos isotérmicos evidenciam que a região central da curva de transformação (bico da curva a 675 °C) favorece a transformação de austenita para ferrita. É nessa região onde se obtém os valores mais altos de fase magnética, 35,7 (V%) na isotérmica de 3 horas a 675 °C. O mesmo fato aconteceu na isotérmica de 1 hora onde o valor mais alto de fase magnética, 30,9 (V%) registrou-se a 675 °C.

As evidências de transformação da fase austenítica para a fase ferrítica são confirmadas pelos corpos de prova que passaram pelos ciclos isotérmicos de 6 horas a 700 °C, nos quais se obteve os resultados de 60,1 (V%) e de 58,7 (V%) de fase magnética para os materiais resfriados respectivamente em água e no forno.

Os difratogramas desses dois materiais, figuras 40 e 41 apresentaram uma leve variação em relação à estrutura dos mesmos, sem contudo deixar de evidenciar a alta porcentagem de ferrita presente.

As figuras 63 e 64 apresentam as microestruturas desses materiais, onde não se distingue a alta porcentagem volumétrica de fase magnética presente, representada principalmente pela ferrita. Os resultados obtidos na análise de fase magnética da liga comparativa B encontram-se representados pela tabela XXV a seguir.

Tabela XXV: Quantidade de fase magnética em porcentagem em volume (V%) após vários tratamentos térmicos realizados na liga comparativa B.

TRATAMENTOS TÉRMICOS	VALOR MÉDIO (V%)	VALOR MÍNIMO (V%)	VALOR MÁXIMO (V%)	DESVIO PADRÃO
Homogeneização	26,8	23,6	28,3	1,6
CICLOS ISOTÉRMICOS (°C)	1 hora			
800	30,2	28,9	31,5	1,2
780	33,8	33,4	34,2	0,4
765	35,3	33,7	37,0	1,4
755	38,6	34,5	40,5	2,2
730	41,1	36,3	43,7	2,8
710	42,3	36,9	45,1	3,2
700	41,7	38,5	44,2	2,6
680	41,5	36,4	45,3	2,9
650	39,8	34,7	42,7	2,4
610	36,2	34,0	37,2	1,4
600	33,5	25,6	36,0	3,9

Os resultados obtidos nos ciclos isotérmicos evidenciam que a região central da curva de transformação (bico da curva a 710 °C) favorece a transformação de austenita para ferrita. É nessa região onde se obteve os valores mais altos de fase magnética, 42,3 (V%) na isotérmica de 1 hora a 710 °C.

3.7 ANÁLISE POR MICROSSONDA ELETRÔNICA

A microanálise na liga experimental A foi realizada em três corpos de prova, com o material no estado homogeneizado, tratado isotermicamente a 700 °C durante 3 horas e temperado à taxa de 6 °C/s.

Os dois últimos tratamentos realizados em dilatômetro, partiram da austenização a 1000 °C durante 1200 s.

No corpo de prova homogeneizado (900 °C - 4 horas), figura 44 que corresponde à figura 50, foi obtida a composição química nas regiões descritas na tabela XXVI.

Figura 44: Liga experimental A homogeneizada, com matriz clara na forma de dendritas primárias e carbonetos nos contornos da mesma. Nital 5%.

Tabela XXVI: Composição química em porcentagem em peso na matriz e carboneto da liga experimental A, homogeneizada.

	Fe	Cr	Mn	P	S	Si	Mo	Nb
MATRIZ	86,32	10,93	0,47	0,06	0,03	0,53	1,75	0,08
CARBONETO	74,41	19,05	0,89	0,28	0,34	0,40	5,21	0,041

Como se observa na tabela XXVI acima as regiões analisadas apresentaram o elemento nióbio em porcentagens baixas.

Através das equações (2) e (5) de MARATRAY & USSEGLIO-NANOT (1970) calcularam-se as porcentagens em peso dos elementos cromo e molibdênio na matriz, dessa liga, obtendo-se os valores de 8,14%Cr e 0,67%Mo.

A microanálise apresentou os valores de 10,93%Cr e 1,75%Mo na matriz, valores estes próximos aos calculados, ainda que mais elevados em função do efeito do elemento nióbio adicionado.

A composição química determinada no carboneto indica um carboneto eutético complexo do tipo M_7C_3 composto por $M_7 = Fe_{5,21}, Cr_{1,33}, Mn_{0,06}, P_{0,02}, S_{0,02}, Si_{0,03}, Mo_{0,36}$ e $Nb_{0,003}$ e por C_3 . O carbono não é medido através de microsonda eletrônica.

Este carboneto se aproxima do carboneto eutético estequiométrico $(Cr_2 Fe_5) C_3$ pois:

$$Cr = \frac{(52,0 \times 2) \times 100}{(52,0 \times 2) + (56,0 \times 5)} = 27,1\%$$

$$Fe = \quad \quad \quad = 72,9\%$$

A composição química do carboneto conforme a tabela XXVI é de 74,41%Fe e 19,05%Cr havendo ainda, a presença de 6,54% de outros elementos químicos, que se somados ao cromo dariam 25,59% em peso, aproximando

bastante a composição do carboneto estequiométrico $(Cr_2 Fe_5)C_3$.

No corpo de prova em que se realizou o tratamento isotérmico a 700 °C durante 3 horas figura 45 que corresponde à figura 58 foi obtida a composição química em algumas das fases presentes conforme está representado na tabela XXVII.

Figura 45: Liga experimental A tratada isotermicamente a 700 °C durante 3 horas, com matriz mais dispersão de carbonetos eutéticos e carbonetos de nióbio compactos e esqueléticos. Nital 5%.

Tabela XXVII: Composição química em porcentagem em peso na matriz e carbonetos da liga experimental A tratada isotermicamente a 700 °C.

	Fe	Cr	Mn	P	S	Si	Mo	Nb
MATRIZ	83,76	13,16	0,68	0,08	0,02	0,26	1,91	0,12
CARBONETO COMPACTO (NbC)	8,05	3,79	0,03	0,10	0,25	0,02	5,86	82,14
CARBONETO EUTÉTICO	45,44	44,99	0,62	0,03	0,01	0,15	8,54	0,24

A matriz neste estado de tratamento térmico, conforme se observa na tabela XXVII acima, apresenta 13,16%Cr e 1,91%Mo, valores estes relativamente próximos aos valores calculados através das equações (2) e (5) que são 8,14%Cr e 0,67%Mo, ainda que mais elevados pelo efeito do nióbio adicionado.

A composição química determinada no carboneto eutético indica um carboneto eutético estequiométrico parecido com o tipo $(Cr_4 Fe_3)C_3$ pois:

$$Cr = \frac{(52,0 \times 4) \times 100}{(52,0 \times 4) + (56,0 \times 3)} = 55,3\%$$

$$Fe = \quad \quad \quad = 44,7\%$$

Neste caso, a composição química calculada para o elemento cromo (55,3%Cr), situa-se relativamente acima do valor determinado pela microanálise, 44,99%Cr, tendo-se equilibrado a porcentagem do elemento ferro.

No corpo de prova em que se realizou a têmpera à taxa de 6 °C/s após a autenitização a 1000 °C durante 1200 s, foi obtida a composição química nas fases presentes da figura 46 que corresponde à figura 54 e que está representada na tabela XXVIII.

Figura 46: Liga experimental A temperada à taxa de 6 °C/s após austenitização a 1000 °C durante 1200 s, com matriz mais dispersão de carbonetos eutéticos e carbonetos de nióbio compactos e esqueléticos ou petalares. Nital 5%.

Tabela XXVIII: Composição química em porcentagem em peso na matriz e carbonetos da liga experimental A temperada à taxa de 6 °C/s.

	Fe	Cr	Mn	P	S	Si	Mo	Nb
MATRIZ	85,68	10,97	0,50	0,01	0,02	0,51	2,27	0,06
CARBONETO (NbC) COMPACTO	1,93	2,77	0,08	0,07	0,35	0,09	7,57	87,48
CARBONETO ESQUELETAL	56,85	9,87	0,43	---	0,08	0,26	4,92	27,66

A matriz neste estado de tratamento térmico, conforme se observa na tabela XXVIII acima, apresenta 10,97%Cr e 2,27%Mo. Os valores calculados através das equações (2) e (5), 8,14%Cr e 0,67%Mo são parecidos para o elemento cromo aumentando a divergência em relação às outras análises realizadas para o elemento molibdênio.

O carboneto compacto analisado, neste corpo de prova apresentou 87,48% em peso de nióbio, caracterizando-o como carboneto NbC.

SAWAMOTO, ÖGI, MATSUDA (1986) em seu trabalho em ferros fundidos brancos com 2,7%C, 15,0%Cr e 3,0%Nb, determinaram austenita primária com 13%Cr e 4%Nb e carbonetos eutéticos do tipo M_7C_3 com 60%Cr.

Determinaram também existência de 21% de carbonetos M_7C_3 e 5% de carbonetos NbC, totalizando 26%.

Através de análises com microscopia eletrônica de varredura afirmam que os carbonetos primários NbC cristalizaram em dendritas e o NbC eutético cristaliza na forma de pétalas ou espirais com lados planares. Determinaram que os carbonetos primários NbC possuem 90% de nióbio em peso, valor este bem próximo ao obtido no carboneto compacto de nióbio.

Nas análises desta liga apenas o corpo de prova tratado isotermicamente a 700 °C apresentou valor semelhante (44,99%Cr) ao calculado por MARATRAY & USSEGLIO-NANOT (1970), figura (06), para a porcentagem de cromo no carboneto (45%) aproximadamente.

A microanálise na liga comparativa B foi realizada em dois corpos de prova, um no estado tratado isotermicamente a 710 °C durante 1 hora e outra temperado à taxa de 50 °C/s.

Os dois tratamentos térmicos, realizados em dilatômetro, partiram da austenitização a 1000 °C durante 1200 s.

No corpo de prova tratado isotermicamente a 710 °C, figura 47 que corresponde à figura 67, foi obtida a composição química nas regiões descritas na tabela XXIX.

Figura 47: Liga comparativa B tratada isotermicamente a 710 °C, com matriz mais dispersão de carbonetos eutéticos de dimensões da ordem de 1 μm. Nital 5%.

Tabela XXIX: Composição química em porcentagem em peso na matriz e carboneto da liga comparativa B após o tratamento isotérmico a 710 °C.

	Fe	Cr	Mn	P	S	Si	Ni	Mo
MATRIZ	80,55	16,55	0,95	0,03	0,03	1,35	0,35	0,22
CARBONETO	66,41	31,11	0,92	0,01	0,03	0,92	0,34	0,30

A matriz neste estado de tratamento térmico conforme se observa na tabela XXIX acima apresenta 16,55%Cr.

O valor calculado através da equação (2) de 15,37% de cromo em peso é bastante semelhante ao valor obtido experimentalmente, diferindo em 76% a mais.

A composição química determinada no carboneto da estrutura tratada isotermicamente a 710 °C indica um carboneto eutético complexo do tipo M-C₃, composto por M = Fe_{4,65}, Cr_{2,14}, Mn_{0,66}, P_{0,001}, S_{0,002}, Si_{0,064}, Ni_{0,024} e Mo_{0,021} e por C₃.

Este carboneto se aproxima do carboneto eutético estequiométrico (Cr₂ Fe₅)C₃, pois:

$$Cr = \frac{(52,0 \times 2) \times 100}{(52,0 \times 2) + (56,0 \times 5)} = 27,1\%$$

$$Fe = \quad \quad \quad = 72,9\%$$

A composição química do carboneto conforme a tabela XXIX é de 66,41%Fe e de 31,11%Cr havendo ainda a presença de 2,48% de outros elementos químicos.

Essa composição química aproxima o carboneto analisado do carboneto eutético estequiométrico $(Cr_2Fe_5)C_3$.

No corpo de prova da liga comparativa B, no estado temperado à taxa de 50 °C/s, figura 48 correspondente à figura 73, foi obtida a composição química nas regiões descritas na tabela XXX.

Figura 48: Liga comparativa B temperada à taxa de 50 °C/s após austenitização a 1000 °C durante 1200 s, com matriz mais dispersão de carbonetos eutéticos mais espalhados e com dimensões da ordem de 1 µm. Nital 5%.

Tabela XXX: Composição química em porcentagem em peso na matriz e carboneto da liga comparativa B temperada à taxa de 50 °C/s.

	Fe	Cr	Mn	P	S	Si	Ni	Mo
MATRIZ	79,13	18,05	1,1	0,1	0,01	1,25	0,27	0,37
CARBONETO	47,34	50,84	1,02	0,63	0,01	0,55	0,18	0,25

A microanálise na matriz apresentou como resultado para o cromo a composição de 18,05% em peso, que é um valor relativamente maior que o calculado pela equação (2) de 15,37%, diferindo em 17,4%.

A composição química determinada no carboneto eutético indica um carboneto eutético complexo do tipo M_7C_3 , composto por $M_7 = Fe_{3,31}, Cr_{3,56}, Mn_{0,07}, P_{0,004}, Si_{0,04}, Ni_{0,02}$ e $Mo_{0,006}$ e por C_3 .

Este carboneto se aproxima do carboneto eutético estequiométrico $(Cr_4 Fe_3)C_3$, pois:

$$Cr = \frac{(52,0 \times 4) \times 100}{(52,0 \times 4) + (56,0 \times 3)} = 55,3\%$$

$$Fe = \quad \quad \quad = 44,7\%$$

A composição química do carboneto conforme a tabela XXX, é de 47,34%Fe e de 50,84%Cr, havendo ainda a presença de 2,82% em peso de outros elementos químicos, que se somados ao cromo dariam 53,66% em peso, aproximando bastante a composição do carboneto eutético estequiométrico $(Cr_4 Fe_3)C_3$.

A porcentagem de cromo obtida nos carbonetos nesta liga, ficou sempre abaixo do valor obtido por MARATRAY & USSEGLIO-NANOT (1970) e indicado na figura (06), de aproximadamente 60%, principalmente no material tratado na isotérmica a 710 °C.

3.8 OBSERVAÇÕES ESTRUTURAIS

3.8.1 MICROSCOPIA ÓTICA

As ligas A e B foram preparadas metalograficamente para as observações estruturais através de microscopia ótica.

As observações por microscopia ótica na liga experimental A foram realizadas no estado bruto de fusão, homogeneizado, normalizado, solubilizado, temperado em óleo e no dilatômetro às taxas de 6 °C/s e 0,3 °C/s.

Ainda nesta liga foram realizadas observações por microscopia ótica nos corpos de prova após os tratamentos isotérmicos de 3 horas a 550 °C, 600 °C, 610 °C, 650 °C, 675 °C, 700 °C, 725 °C e 750 °C e de 6 horas a 700 °C com resfriamente lento no forno e rápido em água.

As observações por microscopia ótica na liga comparativa B foram realizadas no estado homogeneizado e após os tratamentos isotérmicos a 600 °C, 610 °C, 650 °C, 700 °C, 710 °C, 750 °C, 765 °C e 800 °C além de temperado no dilatômetro a 8 °C/s e a 50 °C/s.

As figuras 49 a 64 mostram as micrografias da liga experimental A onde se nota a grande quantidade de carbonetos eutéticos dispersos na matriz bem como carbonetos de nióbio, caracterizados pela sua morfologia e alta dureza.

As figuras 65 a 75 mostram as micrografias referentes à liga comparativa B, onde se observa basicamente a dispersão de carbonetos eutéticos na matriz.

Para a possível observação da matriz metálica e/ou ou dos produtos típicos das transformações da austenita, foi necessário utilizar um grande aumento, 1500X, em virtude da presença de quantidades diminutas de micro constituintes e do emaranhado estrutural.

Análises posteriores a estas observações por microscopia ótica, através de difração de raios-X e de porcentagem volumétrica de fase magnética demonstraram a presença de produtos de transformação da austenita que não foram visíveis nestas micrografias, mesmo tendo se tentado o uso de vários reagentes para o ataque químico de superfície.

- a) Microestruturas da liga experimental A bruta de fundição, homogeneizada, solubilizada, normalizada, temperada em óleo e temperada no dilatômetro às taxas de 0,3 °C/s e 6 °C/s. Ataque químico de NITAL 5%, luz polarizada e ampliação de 1500X são utilizados nas figuras 49 a 55 a seguir.

Figura 49: Liga A bruta de fundição com presença de carbonetos massivos de nióbio (NbC) dispersos na matriz.

Figura 50: Liga A homogeneizada a 900 °C durante 4 horas com resfriamento no forno. Estrutura predominante de dendritas primárias de austenita e carbonetos entre as mesmas.

Figura 51: Liga A solubilizada a 1000 °C durante 1 hora com presença de matriz mais dispersão de carbonetos eutéticos e fase clara de carbonetos de nióbio.

Figura 52: Liga A normalizada a 1000 °C durante 1 hora onde se mantém as duas fases anteriores e aparecem os carbonetos massivos de nióbio (NbC).

Figura 53: Liga A temperada em óleo - 1000 °C - 1 hora. Carbonetos de nióbio lamelares, carbonetos massivos de nióbio bem distribuídos e matriz com dispersão de carbonetos eutéticos.

Figura 54: Liga A temperada no dilatômetro a 0,3 °C/s. Matriz com dispersão de carbonetos eutéticos e carbonetos massivos de nióbio.

Figura 55: Liga A temperada no dilatômetro à taxa de 6 °C/s. Carbonetos massivos e petalares ou esqueletais de nióbio. Regiões escuras ao redor dos carbonetos onde deve haver estruturas transformadas.

b) Microestruturas obtidas após o início da transformação isotérmica da liga experimental A, ensaiada dilatometricamente com austenitização a 1000 °C durante 1200 s e resfriamento à taxa de 150 °C/s. Ataque químico de NITAL 5%, luz polarizada e amplificação de 1500X são utilizados nas figuras 56 a 64 a seguir.

Figura 56: Liga A após a isotérmica a 750 °C. Matriz mais dispersão de carbonetos eutéticos, carbonetos massivos e petalares de nióbio.

Figura 57: Liga A após a isotérmica a 725 °C. Matriz mais dispersão de carbonetos eutéticos e carbonetos massivos de nióbio.

Figura 58: Liga A após a isotérmica a 700 °C. Matriz mais dispersão de carbonetos eutéticos, carbonetos massivos e esqueletais de nióbio. Região escura ao redor dos carbonetos de nióbio.

Figura 59: Liga A após a isotérmica a 675 °C. Matriz mais dispersão de carbonetos eutéticos, carbonetos massivos e esqueletais de nióbio.

Figura 60: Liga A após a isotérmica a 650 °C. Matriz mais dispersão de carbonetos eutéticos, carbonetos massivos e petalares de nióbio.

Figura 61: Liga A após a isotérmica a 600 °C. Matriz mais dispersão de carbonetos eutéticos, carbonetos massivos e esqueletais de nióbio.

Figura 62: Liga A após a isotérmica a 550 °C. Matriz mais dispersão de carbonetos eutéticos e carbonetos esqueletais de nióbio.

- c) Microestrutura da liga experimental A tratada termicamente em forno convencional com austenitização a 1000 °C durante 1 hora e isotermicamente a 700 °C durante 6 horas, com diferentes resfriamentos.

Figura 63: Liga experimental A após tratamento isotérmico a 700 °C durante 6 horas com resfriamento lento no forno. Matriz com dispersão de carbonetos M_7C_3 , carbonetos massivos e esqueletais de nióbio (NbC).

Figura 64: Liga experimental A após tratamento isotérmico a 700 °C durante 6 horas com resfriamento rápido em água. Matriz com dispersão de carbonetos M_7C_3 , carbonetos massivos de nióbio fragmentados e carbonetos de nióbio esqueléticos.

- d) Microestrutura da liga comparativa B a partir do estado homogeneizado, com ataque químico de NITAL 5%, luz polarizada e ampliação de 1500X.

Figura 65: Liga B homogeneizada com dendritas primárias de austenita, eutético ($\gamma + M_7C_3$) mais produtos de transformação não resolvidos.

e) Microestruturas da liga comparativa B obtidas após os ensaios dilatométricos isotérmicos com austenitização a 1000 °C durante 1200 s e resfriamento à taxa 150 °C/s. Ataque químico de NITAL 5%, luz polarizada e ampliação de 1500X são utilizados nas figuras 66 a 75 a seguir:

Figura 66: Liga B após a isotérmica a 800 °C. Matriz mais dispersão de carbonetos eutéticos M_7C_3 .

Figura 67: Liga B após a isotérmica a 765 °C. Matriz mais dispersão de carbonetos M_7C_3 com aparecimento de regiões mais claras e carbonetos menores.

Figura 68: Liga B após a isotérmica a 750 °C. Matriz mais dispersão de carbonetos M_7C_3 com áreas mais claras e carbonetos menores.

Figura 69: Liga B após a isotérmica a 710 °C. Matriz mais dispersão de carbonetos M_7C_3 com formação tipo escama.

Figura 70: Liga B após a isotérmica a 700 °C. Matriz mais dispersão de carbonetos M_7C_3 com regiões claras de carbonetos menores.

Figura 71: Liga B após a isotérmica a 650 °C. Matriz mais dispersão de carbonetos eutéticos M_7C_3 .

Figura 72: Liga B após a isotérmica a 610 °C. Matriz mais dispersão de carbonetos eutéticos M_7C_3 e áreas claras de carbonetos menores.

Figura 73: Liga B após a isotérmica a 600 °C. Matriz mais dispersão de carbonetos eutéticos M_7C_3 .

Figura 74: Liga B austenitizada a 1000 °C durante 1200 s e temperada à taxa de 8 °C/s. Matriz mais dispersão de carbonetos eutéticos M_7C_3 em forma de escamas.

Figura 75: Liga B austenitizada a 1000 °C durante 1200 s e temperada a 50 °C/s. Matriz mais dispersão de carbonetos eutéticos M_7C_3 maiores que os encontrados no material temperado a 8 °C, figura 74.

4 - DISCUSSÕES COMPLEMENTARES

A proposta deste trabalho de estudar a influência do nióbio na temperabilidade dos ferros fundidos brancos de alto cromo, iniciou-se com a fusão de uma liga que objetivamos fosse um ferro fundido branco de alto-cromo-molibdênio com aproximadamente 3% em peso de nióbio.

Na literatura, GOOSENS, COSTA, SANTOS (1979) notaram que para a obtenção de peças de ferros fundidos brancos com 15% de cromo e 3% de molibdênio usadas no estado bruto de fusão é recomendável ter-se elevadas velocidades de resfriamento. Isso tanto durante a solidificação quanto no estado sólido, promovidas por exemplo, pelo emprego de coquilhas e desmoldagem a quente respectivamente.

Para se atingir alta dureza é necessário que o teor de carbono seja o mais elevado possível, sem que se atinjam composições hipereutéticas.

Ainda segundo os autores adições de elementos de liga diminuem a porcentagem de carbono correspondente ao ponto eutético, sendo portanto mais facilmente fundidas.

FAIRHURST & ROHRIG (1978) afirmaram que o teor de carbono correspondente ao ponto eutético para uma liga com 15% de cromo, estaria situado em 3,6%, para 20% de cromo seria de 3,2% e para 25% de cromo seria de 3%.

Na fusão da liga experimental A, adicionou-se o correspondente a 2,70% em peso de carbono, juntamente com outros elementos de liga que aproximam a composição do eutético, facilitando a sua fusão. Elevou-se a temperatura de vazamento para 1500 °C como forma de diminuir o número de núcleos de grafita, facilitando a obtenção de ferro fundido branco.

Com a liga já no estado sólido e vazada em moldes de areia desmoldou-se a quente, auxiliando o resfriamento com jato de ar.

Essas precauções facilitaram a obtenção de um ferro fundido branco de cromo molibdênio com 2,83% em peso de nióbio com estrutura predominantemente austenítica principalmente no material vazado nos moldes cilíndricos de pequeno diâmetro. O material vazado na forma de lingote, apresenta uma estrutura com porcentagem elevada de ferrita. Essas conclusões vem da observação dos resultados da análise de fase magnética bem como dos resultados de difração de raios-X obtidos. As figuras 49 e principalmente a 50 confirmam esse resultado, pela visualização das dendritas de austenita obtidas do material cilíndrico.

A liga apresentou alta dureza, 500 HV no estado bruto de fundição, conforme a tabela XX, 5,44 para a razão %Cr/%C, 26% de carbonetos eutéticos, 8,14 de cromo e 0,67% de molibdênio na matriz, segundo MARATRAY & USSEGLIO-NANOT (1970).

A porcentagem de carbonetos calculados, ignora a adição do elemento nióbio, o que deve aumentar bastante a porcentagem efetiva de carbonetos nessa liga.

A porcentagem de carbonetos de nióbio, deve situar-se em torno de 3%, conforme as previsões estequiométricas de BERNIS & FISCHER (1987). As análises por microsonda eletrônica apresentaram os valores médios de 11,7%Cr, 1,64%Mo e 0,09% NbC na matriz.

Em relação aos ensaios de desgaste em laboratório, segundo SINÁTORA et al. (1991), o desempenho relativo das matrizes austeníticas no ensaio de pino contra lixa não está consistentemente estabelecido e parece depender fortemente do tribosistema, havendo na literatura posições dispares em relação aos efeitos da estrutura.

Os resultados, obtidos com a liga experimental A, para diferentes estados pós tratamentos térmicos, todos com matrizes predominantemente austeníticas conforme figuras 50 a 53 e com diferentes durezas, foram da ordem de 10^{-6} g/s para a taxa média de desgaste, variando de forma direta com a dureza e sendo a estrutura obtida após têmpera em óleo a que melhor resultado apresentou, $2,7 \times 10^{-6}$ g/s com dureza de 890 HV.

Os ensaios de desgaste abrasivo devem ter seus resultados comparados da forma mais precisa possível e a idéia era realizá-los também na liga comparativa B, o que não foi possível em virtude da falta de material.

A concordância entre maior dureza e menor desgaste em matrizes austeníticas com abrasivo de óxido de alumínio está de acordo com ZUM-GAHR & ELDIS (1980), WATSON et al. (1980), XING et al. (1983), GUNDLACH & PARKS (1987) e TURENNE et al. (1989).

Também está de acordo com os estudos de FANG et al. (1988) que propôs que o comportamento relativo das matrizes austeníticas e martensíticas dependesse da relação $\%Cr/\%C$, sendo que as matrizes austeníticas teriam melhor desempenho que as martensíticas quando a relação fosse maior que 5. A relação $\%Cr/\%C$ para a liga experimental A situa-se em 5,44.

Segundo FILIPPOVA & GOL'DSHTEIN (1979) o fato de uma estrutura austenítica ter melhor desempenho em relação ao desgaste que estruturas teoricamente mais duras como a martensita, deve-se a que a austenita oferece uma melhor ancoragem aos carbonetos, diminuindo assim o arrancamento dos mesmos de sua matriz.

AGAPOVA, VETROVA, ZHUKOV (1982) verificaram para ferros fundidos brancos perlíticos que a adição de até 3% em peso de nióbio resultava em aumento de 15% a 20% na resistência ao desgaste por abrasão. Isso ocorria quando eram obtidos carbonetos de nióbio na forma compacta e não

na forma ramificada e que essa mudança morfológica ocorria para adições acima de 2,8% de nióbio. A porcentagem de nióbio na liga experimental A é de 2,83% em peso.

Em relação à morfologia, na liga experimental A apenas se observaram carbonetos de nióbio NbC, na forma compacta, conforme as figuras 49 a 64 por exemplo, provavelmente em virtude do teor de nióbio ter ficado próximo ao valor limite.

Sobre as adições de nióbio em ferros fundidos brancos de alto cromo ou de cromo-molibdênio, CASTRO (1975), CESCONE & PAPALEO (1981), SOUZA et al. (1981), GUESSE (1983), SHADROV et al. (1983) e ALBERTIN et al. (1985) são unânimes ao afirmar que o mesmo eleva a resistência ao desgaste abrasivo provavelmente devido à formação de carbonetos, principalmente NbC, mais duros que os carbonetos M_7C_3 .

MARATRAY & USSEGLIO-NANOT (1970) afirmaram que em função da estrutura da matriz depender da relação %Cr/%C e do teor de molibdênio, em ferros fundidos brancos de cromo-molibdênio, as características da liga, incluindo a sua temperabilidade devem ser diretamente observadas sob esses dois aspectos.

Afirmaram ainda que para uma razão constante de %Cr/%C, as variações nas porcentagens de cromo e carbono afetam somente a quantidade de carbonetos primários e eutéticos.

Apesar de COSTA et al. (1987) discutirem a não existência de informações na literatura com relação aos efeitos do nióbio sobre a temperabilidade dos ferros fundidos resistentes ao desgaste, CASTRO et al. (1975), CESCONE & PAPALEO (1981), SOUZA et al. (1981), AGAPOVA et al. (1982), GUESSE (1983), SHADROV et al. (1983), ALBERTIN et al. (1985) e GUESSE (1985) atribuem o possível efeito de adições de nióbio ao fato de

possibilitar, em virtude de se combinar preferencialmente com o carbono, a elevação do teor de cromo e molibdênio na matriz, aumentando assim a temperabilidade da liga.

A adição de 2,83% em peso de nióbio no ferro fundido branco de cromo-molibdênio, liga experimental A, elevou consideravelmente a sua temperabilidade. Para composição química (menos nióbio), tempo de encharque e temperatura de desestabilização semelhantes, MARATRAY & USSEGLIO-NANOT (1971) determinaram o valor aproximado de 380 s para o tempo de início de transformação isotérmica (bico da curva TTT) a aproximadamente 675 °C, conforme a figura 34.

A liga experimental A também à temperatura de 675 °C apresentou o tempo de 2760 s para o início da transformação isotérmica (bico da curva TTT), conforme a figura 32.

O ferro fundido branco de alto cromo, liga comparativa B, à temperatura de 710 °C apresentou o tempo de 50 s para o início da transformação isotérmica (bico da curva TTT), conforme a figura 33.

Portanto as figuras 32 a 34 da liga experimental A, liga comparativa B e da literatura citada, respectivamente, ilustram a alta temperabilidade alcançada pela liga experimental A, expressa pelo deslocamento de sua curva TTT para a direita.

A figura 36 ilustra a curva TTT traçada por MARATRAY & USSEGLIO-NANOT (1971) para um ferro fundido branco de alto cromo com composição química, tempo de encharque e temperatura de desestabilização semelhantes aos da liga comparativa B.

Aproximadamente à mesma temperatura de 710 °C a literatura citada estabelece um tempo próximo a 300 s para o início da transformação isotérmica (bico de curva TTT) enquanto que para a liga comparativa B obteve-se o

tempo de 50 s para o início da transformação isotérmica (bico da curva TTT).

A diferença entre os resultados deve-se principalmente à diferença de metodologia adotada para a análise, dilatometria e tratamentos isotérmicos em sais.

MARATRAY & USSEGLIO-NANOT (1971) também traçaram a curva TTT de um ferro fundido branco de alto cromo de composição química semelhante à da liga experimental A apenas sem molibdênio e nióbio.

Nas mesmas condições já descritas obtiveram o tempo aproximado de 150 s para o início da transformação isotérmica (bico da curva TTT) conforme a figura 35. Este resultado se comparado com o obtido pelos mesmos autores para a liga de composição semelhante e que possui 1,95% de molibdênio, figura 34, possibilita a verificação do efeito desse teor de molibdênio na temperabilidade dos ferros fundidos brancos de alto cromo.

Temos então que em ferros fundidos brancos de alto cromo de composição próxima à da liga experimental A, classe II B da norma ASTM A 532 (1975), 1,95% em peso de molibdênio teve o efeito sobre a temperabilidade de deslocar o início da curva de transformação isotérmica (bico da curva TTT) de 150 s para 380 s aproximadamente, conforme as figuras 34 e 35.

Portanto, o efeito do molibdênio sobre a temperabilidade nessas ligas, sob o aspecto do deslocamento do início de transformação isotérmica (bico da curva TTT), é bem menor que o efeito do nióbio, haja visto o resultado obtido de 2760 s para o início de transformação isotérmica (bico da curva TTT) da liga experimental A.

Os coeficientes térmicos de expansão obtidos dos ensaios dilatométricos, realizados para a avaliação da temperabilidade das ligas (curvas TTT), possibilitam conclusões a respeito das estruturas das mesmas. Os

valores representados pela tabela XVII no intervalo de temperatura entre 910 °C e 990 °C de $24,08 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ e $20,25 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ respectivamente para a liga experimental A e para a liga comparativa B estão de acordo com os valores de CHENG et al. (1989) para a estrutura austenítica, $23,00 \times 10^{-6}$.

No intervalo de temperatura entre 30 °C e 670 °C obtiveram-se os resultados de $13,63 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ e $12,77 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ para a liga experimental A e para a liga comparativa B respectivamente.

Esses resultados se aproximam do valor obtido por CHENG et al. (1989) para a estrutura ferrítica, $14,50 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ e se aproximam ainda mais do valor de $13,00 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ obtido para a média entre a estrutura ferrítica e martensítica ($11,50 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$).

No caso da liga comparativa B, apesar de sua menor temperabilidade, a taxa de resfriamento utilizada de 50 °C/s foi suficiente para manter a predominância da estrutura austenítica à temperatura ambiente, figura 43.

Em relação aos corpos de prova das duas ligas, tratados isotermicamente às temperaturas de 675 °C e 700 °C os da liga experimental A e a 710 °C o da liga comparativa B, cuja estrutura predominante é ferrítica também demonstram a facilidade que encontram essas ligas em tal transformação. As figuras 38 e 40 a 42 apresentam os difratogramas citados.

A estrutura austeno-ferrítica nessas ligas consta também nas identificações das fases existentes nas curvas TTT obtidas por MARATRAY & USSEGLIO-NANOT (1971) e apresentadas nas figuras 34 a 36.

É significativo também neste trabalho com a liga experimental A observar os valores das durezas das diversas estruturas obtidas através de tratamentos térmicos convencionais, tabela XX, ou através dos ensaios dilatométricos realizados isotermicamente, tabela XXI.

Nota-se um valor próximo para as estruturas do centro da curva de transformação, aproximadamente 420 HV, e valores maiores para os extremos da curva, temperaturas menores ou maiores, sendo significativo o aumento da dureza para as estruturas obtidas às isotérmicas de valor mais baixo, aproximadamente 1000 HV.

Estes valores se aproximam dos valores obtidos através dos resfriamentos rápidos de têmpera realizados e apresentados na tabela XX.

Os valores mais baixos obtidos para a dureza VICKERS no centro das curvas TTT, confirmam a transformação de fase para a estrutura ferrítica de grande parte da austenita existente.

Também a comparação entre as durezas obtidas nos corpos de prova ensaiados dilatometricamente com manutenção isotérmica de 1 hora e de 3 horas, confirma os resultados de transformação para uma fase menos dura. Essa fase confirmada pelas análises de raios-X é a fase ferrítica.

Na estrutura obtida após o tratamento de têmpera a 6 °C/s da liga experimental A, foi possível a obtenção da microdureza dos carbonetos, de nióbio, NbC, cujo valor de 2650 HV, tabela XXII, está próximo ao valor de 2000 HV obtido por GUESSER (1985) para os carbonetos de nióbio NbC e também dos valores obtidos por ZAMPIERI NAZAR, BRESCIANI FILHO (1989) de 2300 HV a 2500 HV e por CASTELETTI, MARTINS, Da SILVA (1995), 2400 HV para os mesmos carbonetos.

MARATRAY & USSEGLIO-NANOT (1970) mediram as microdurezas dos carbonetos M_7C_3 nos ferros fundidos brancos de cromo-molibdênio e com raios-X revelam serem eles anisotrópicos tendo na direção do eixo *c* o valor de 950 HV (0,05) e de 1444 HV (0,05) na direção do eixo *a*.

Os resultados de microdureza obtidos na liga experimental A após diversos tratamentos térmicos

apresentam valores entre 800 HV a 1330 HV para a matriz e de 1000 HV a 1450 HV para matriz mais dispersão de carbonetos.

Os resultados obtidos por MARATRAY & USSEGLIO-NANOT (1971) demonstraram a não existência da estrutura perlítica em nenhum estado do material analisado e afirmam que provavelmente isso se deve à alta porcentagem de elementos de liga, como o cromo e o molibdênio, existentes em seu material.

Esse fato é confirmado por GUESSER (1985) que firma que este micro constituinte gera carbonetos esferoidizados grosseiros, que diminuem a resistência ao desgaste, sendo que a sua ausência resulta em uma melhor e mais fina distribuição dos carbonetos secundários após os tratamentos térmicos.

Pela verificação das estruturas das ligas A e B analisadas, no estado bruto de fusão e após os vários tratamentos térmicos realizados nas mesmas, figuras 44 a 75, pode-se afirmar a não existência da estrutura perlítica em nenhum estado dos dois materiais, o que ajuda a explicar o valor baixo da taxa de desgaste da liga experimental A, 10^{-6} g/s, bem como as altas durezas encontradas nas duas ligas.

Segundo LECOMTE-MERTENS et al. (1990) que estudaram uma liga com 2,6%C, 18%Cr, 1,27%Mo e 0,3%V a precipitação de carbonetos secundários provoca a desestabilização da austenita, o que favorece a transformação da martensita.

A quantidade desses precipitados depende do tempo de permanência em altas temperaturas, sendo que em condições anisotérmicas o tempo para conseguir uma total precipitação dos carbonetos secundários é menor que em condições isotérmicas.

Usando a temperatura de reaustenitização de 1150 °C durante 1 hora e têmpera em água segundo os mesmos

autores foi difícil determinar a temperatura M_s pois houve uma contração diferente para cada tipo de estrutura sendo que para tempos baixos de desestabilização, até 40 minutos a temperatura M_s aparece a 217 °C e termina a 200 °C.

Na liga experimental A a temperatura de início da transformação martensítica (M_s) obtida através da austenitização a 1000 °C e têmpera à taxa de 6 °C/s situou-se à temperatura de 206 °C e de 168 °C a temperatura final de transformação martensítica (M_f), conforme a figura 32.

Na liga comparativa B, conforme se observa na figura 33, as temperaturas foram de 208 °C e 90 °C respectivamente para a temperatura inicial de transformação martensítica (M_s) e temperatura final de transformação martensítica (M_f).

Segundo LAIR II et al. (1991), CHEN et al. (1993) e FISET et al. (1993) a adição de nióbio pode melhorar as propriedades dos ferros fundidos brancos com alto cromo uma vez que as propriedades mecânicas e tribológicas dependem fundamentalmente do tipo de carbonetos presentes. Na liga experimental A os carbonetos presentes são basicamente carbonetos eutéticos M_7C_3 e carbonetos de nióbio NbC, este caracterizado pela sua alta dureza, 2650 HV, conforme atestam FISET et al. (1993) e CASTELETTI et al. (1994), sendo que quase a totalidade do nióbio adicionado se presta à formação de carbonetos, restando apenas traços na matriz de acordo com os resultados de análise com microsonda eletrônica.

Os resultados de MARATRAY (1971) indicam que a razão %Cr/%C e o conteúdo de molibdênio tem a mesma influência sobre a temperabilidade. Sendo que o mesmo não acontece para a dureza, pois a razão %Cr/%C pode ser muito baixa para uma dureza máxima. Este fato é verificado entre as duas ligas A e B estudadas, cujas

razões $\%Cr/\%C$ são 5,44 e 9,15 respectivamente, e cujas durezas são inversamente proporcionais a esses valores.

O autor afirma ainda que quando uma matriz austenítica for ser usada, pela impossibilidade de aplicação de tratamentos térmicos, uso de peças grandes, por simplicidade ou por diminuição de custos, sua composição pode ser selecionada para dar a porcentagem desejada de carbonetos eutéticos numa matriz austenítica completamente livre de perlita.

O molibdênio inibe a transformação de perlita e tem a vantagem sobre os outros elementos de liga de não estabilizar a austenita.

A partir da equação (3) e da razão $\%Cr/\%C$ das ligas pesquisadas é possível calcular o diâmetro máximo que pode ser temperado ao ar sem a formação de perlita.

A liga experimental A possui razão $\%Cr/\%C$ igual a 5,44 e 3,0% em peso de molibdênio, obtendo-se com essas condições o valor de 214,4 mm para o diâmetro máximo de tempera ao ar sem a formação de perlita.

Nessas mesmas condições, a liga comparativa B que possui razão $\%Cr/\%C$ igual a 9,15 e 0,05 de molibdênio em peso, apresenta o valor de 60 mm para o diâmetro crítico de têmpera ao ar sem a formação de perlita.

5. CONCLUSÕES

Os resultados deste trabalho permitem estabelecer as seguintes conclusões:

- 1.O ferro fundido branco de alto cromo-molibdênio com nióbio possui temperabilidade e dureza mais elevadas que o ferro fundido branco de alto cromo, ainda que com porcentagens semelhantes de carbonetos, estando esse efeito diretamente ligado à atuação do nióbio e de seus carbonetos.
- 2.Após iniciada a transformação, nos ferros fundidos brancos de alto cromo contendo nióbio, a fração transformada aumenta mais lentamente do que naqueles sem nióbio.
- 3.Após a transformação total a fração ferrítica transformada será maior no material com nióbio do que no material sem nióbio, estando este fato, possivelmente relacionado com a precipitação de NbC na interface austenita-ferrita.
- 4.O molibdênio e o nióbio conferem aos ferros fundidos brancos de alto-cromo uma transformação para a fase austenítica (γ) a temperaturas mais baixas, mas aumentam a diferença entre as temperaturas de início de transformação (Ac_1) e de final de transformação (Ac_3).

5.0 molibdênio e o nióbio também facilitam a transformação final da estrutura martensítica, elevando a temperatura M_F , mas não influenciam a temperatura de início de transformação M_s .

6.0 método dilatométrico evidenciou a reação de dissolução de carbonetos nas duas ligas estudadas para materiais previamente tratados termicamente e não apenas para materiais no estado bruto de fundição.

ANEXO I

SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

1. Verificar a influência da temperatura de austenitização sobre a temperabilidade de ferros fundidos brancos de alto cromo contendo teores variados de nióbio.
2. Verificar a influência do tamanho e morfologia dos carbonetos NbC em relação ao desgaste abrasivo, em ferros fundidos brancos de alto cromo contendo nióbio para frações pré-fixadas de carbonetos.
3. Verificar através do tratamento térmico de revenimento nos ferros fundidos brancos de alto cromo com nióbio, solidificados ou austenitizados em diferentes velocidades a sua tenacidade, em função da quantidade de austenita retida.
4. Adicionar nióbio em ferros fundidos brancos de alto cromo no sentido de variar inversamente a porcentagem da fase NbC em relação à fase M_7C_3 obtendo informações comparativas a respeito do desgaste abrasivo, dureza e temperabilidade.
5. Estudar a temperabilidade, dureza e resistência à abrasão dos ferros fundidos brancos de alto cromo-molibdênio com a substituição total e parcial deste último elemento por nióbio.
6. Estudar a temperabilidade, dureza e resistência ao desgaste de ferros fundidos brancos de alto cromo com a substituição parcial deste elemento por nióbio.

7. Em ferros fundidos brancos de alto cromo com nióbio variar a temperatura de austenitização bem como a taxa de resfriamento para avaliar a porcentagem volumétrica de fase magnética transformada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGAPOVA, L.I., VETROVA, T.S., ZHUKOV, A.A. Structural features and properties of deformed white cast iron alloyed with vanadium, niobium and titanium. Metal Science and Heat Treatemt. v.24, n° 5-6, May-June, 364-367, 1982.

ALBERTIN, E., AMBRÓSIO FILHO, F., FUOCU, R., GOLDENSTEIN, H., SINÁTORA, A., Ferros fundidos brancos resistentes ao desgaste abrasivo. 3° Congresso Brasileiro de fundição-ABIFA, São Paulo, p.18-32, out. 1985.

_____ & _____, Ensaios de desgaste de bolas de ferro fundido de alto cromo em moinho de bolas de laboratório. Metalurgia e Materiais, p. 406-17, maio, 1995.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM, Standard methods for microetching metals and alloys E 407-70, Philadelphia, Section 1, p. 505-22, 1982.

_____, Standard specification for abrasion-resistant cast-iron A 532-75 In: Annual book of standars. Philadelphia, Section 1: Iron and steel products. p.536-39, 1986.

ARNOULD, J., SCHISLER, J.M., PARENT-SIMONIN, S., FOUNDERIE, n° 380, p.209, jul. 1978.

AVERY, M.S. & CHAPIN, H.J., The Welding Journal, p.917-30, out. 1952.

BAIK, H.K. et al., The influence of niobium on the solidification structure of Fe-C-Cr alloys. AFS. Transactions, v.96, p.405, 1988.

BASAK, A., PENNING, J., DILEWIJNS, J., Materials Science Technology, v.4, p.22, 1988.

BENZ, R., ELLIOTT, J.F., CHIPMAN, J., Metalurgical Transactions, v.5, p.2235, 1974.

BERALDO, J.L., Mogen de minérios em moinhos tubulares. Ed. Edgard Blucher Ltda. e Secretaria de Estado da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia, S.P., cap.3, p.20-44, 1987.

BEREZA, J.M., Wear and impact resistant cast irons. The British Foundryman, p. 205, out. 1981.

BERNS, H. & FISCHER, A., Microstructure of Fe-Cr-C hardfacing alloys with additions of Nb, Ti and B. Metallography, v.20, p.401-429, 1987.

BUNGARDT, K., KUNZE, E., HORN, E., Untersuchungen über der Aufbau des Systems Eisen-Chrom Kohlenstoff, Archiv für das Eisenhüttenwesen, v.29, p.193-203, 1958.

CABANILHAS, E.D., DESIMONI, J., PUNTE, G., MERCADER, R.C., Phase transformation caused by spark planing of α -Fe surfaces. J. Appl. Phys. v.78, n° 4, 1995.

ÇAPA, M., On the abrasion resistant cast iron with 2.1% carbon, 12% chromium. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, v. 9, p. 1099-1100, 1990.

CASTELETTI, L.C., MARTINS, M., Da SILVA, M.A.P., Desempenho de ferros fundidos resistentes à abrasão conforme os tipos de carbonetos presentes. Metalurgia & Materiais, p.722-26, agosto, 1995.

CASTRO, C.P. et al., Observações relativas a alguns efeitos do nióbio em ferros fundidos cinzentos. 30º Congresso Anual da ABM, Rio de Janeiro, 1975.

CESCON, T. & PAPALEO, R., Estudo da estrutura bruta de fusão de materiais para aços ferramenta contendo nióbio. 36º Congresso Anual da ABM, Recife, v.1, p.371-81, 1981.

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

CHENG, L., BRAKMAN, C.M., KOREU AAR, B.M, MITTEMEIJER, E.J., The tempering of iron-carbon martensite: dilatometric and calorimetric analysis. Metal.Trans.A., v.19A, n° 10, oct. p.2415-26, 1988.

CHIAVERINI, V. Aços e ferros fundidos. ABM, 4ª Edição, p.504, 1977.

CIAS, W.W. Austenite transformation Kinetics and hardenability of heat-treated 17,5%Cr white cast irons. Transactions of the American Foundrymen's Society, v.82, p.317-28, 1974.

CIZERON, G. High speed dilatometry for analysing the thermal behavior of metals. Adamel Lhomargy Division d'Instruments S.A., 1987.

COLLINS, W.K., & WATSON, J.C., Metallographic Etching for Carbide Volume Fraction of High-Chromium white Cast Irons. Elsevier Science Publishing Co., Inc., p. 379-86, 1990.

COSTA, P.H.C., GOOSSENS, L.J.M., SANTOS, A.B.S., GENTIL JR., F.F., NASCIMENTO, V.M. 'Efeitos do molibdênio em ferros fundidos brancos com 15%Cr. 35º Congresso Anual da ABM, São Paulo, v.3, p.295-310, 1980.

_____, PIESKE, A., BAUMER, I., MOEHLEMANN, G., Efeito do nióbio sobre a microestrutura e resistência ao desgaste de ferros fundidos brancos. 4º Congresso Brasileiro de Fundição, São Paulo, ABIFA, p. 171-184, 1987.

_____, SANTOS, A.B.S., GUEDES, L.C., GENTIL JR., F.F., Tratamento térmico de têmpera de ferro fundido branco com 15%Cr e 3%Mo. 34º Congresso Anual da ABM, São Paulo, p.20, 1979.

COX, G.J., The British Foundryman, v.76, p.129, 1983.

_____, Progress in Abrasion-resistant Alloy White Iron Development. Foundry Trade Journal, V. 6, P.480-86, June, 1985.

CRNKOVIC, O.R., CANALE, L.C.F., SANTOS, H.M., Análise da reprodutibilidade de uma máquina de ensaios de abrasão do tipo pino sobre disco. 46º Congresso Anual da ABM, São Paulo, v. 4, 1991.

CZICCHOS, H., Tribology, a systems approach, Tribology series I. Elsevier, Amsterdam, p.14-23, 1978.

De MELLO, J.D.B., DURAND-CHARRE, M., HAMAR-THIBAUT, S.
Solidification and Solid State Transformations During
Cooling of Chromium-Molybdenum White Cast Irons.
Metallurgical Transactions A, 14A, september, p.1793-
801, 1983.

DEPT., F., Le système fer-carbone-chrome. A.T.B.
Métallurgie 7, p.89-105, 1967.

DESIMONI, J. PUNTE, G., MERCADER, R.C., Phase transformation
caused by spark planing of α -Fe surfaces. J. Appl.
Phys. v.78, n° 4, p.2372-75, 1995.

DIESBURG, D.E., & BORIK, F., Simposium Materials for the
Mining Industry. R.Q.Barr (Climax Molybdenum, Vail),
p.15, 1974.

DODD, J., SME Trans., 270, p. 1923, 1981.

_____ & DUNN, D.J., High chromium-molybdenum alloy
irons for the mining industry. Molybdenum Mosaic, v.3,
n° 2, p.2, 1978.

DUCOIN, A., KLEIN, G., ROLAND, J.M., Modélisation
Mathématique de la cinétique de la transformation $\gamma \rightarrow$
 α mesurée par dilatométrie et analyse thermique. Revue
de Métallurgie, v.82, n° 7-8, p.365-71, 1985.

DUPIN, P., SAVERNA, J., SCHISSLER, J.M., A Structural Study
of Chromium White Cast Irons. AFS Transactions, v.90,
p.711-18, 1982.

_____, _____, _____, Etude structurale de fontes
blanches à 17%Cr. Hommes et Founderie, p.19-28, Janv.
1985.

DURMAN, R.W., The application of alloyed white cast irons in a crushing and materials handling processes. The British Foundryman, p.164, April 1972.

_____ & ELWELL, D.W.J., The British Foundryman, v.78, p. 371, 1985.

ELDIS, E., A Critical Review of Data Sources for Isothermal Transformation and Continuous Cooling Transformation Diagrams. The Metallurgical Society of AIME, Heat Treatment Committee/ASM Activity on Phase Transformation, p. 126-57, 1978.

ELLIOTT, R., Eutectic Solidification Processing. Butterworths, London, p.227, 1983.

EYRE, T.S., Source Book on Wear Control Technology. American Society for Metals, Metals Part, Ohio, EUA, p.1-17, 1978.

_____, Friction and Wear Mechanisms. II Seminário sobre materiais resistentes ao desgaste. Associação Brasileira de Metais - ABM, Uberlândia, MG, p. 263-79, dezembro 1991.

FAIRHUST, W. & ROHRIG, K., Abrasion resistance high - chromium white cast irons. Foundry Trade Journal, p.685, may, 1974.

_____ & _____, Fontes Blanches a Haute Teneur en Chrome Résistant a L'Arasion. Fonderie, v.374, p.27-8, janvier 1978.

FILIPPOVA, L.T. & GOL'DSHTEIN, Ya., E., Effect of composition and structure on the wear resistance of steels during the wear abrasive wear. Metallov., v.2, p.88-91, 1979.

FISET, M. et al., The influence of niobium on fracture toughness and abrasion resistance in high-chromium white cast irons. Wear. v.12, n° 9, p.615, 1993.

GAHR, K.H. How microestructure affects abrasive wear resistance. Metal Progress, v. 116, n° 4, sep. p.45-52, 1979.

_____ & ELDIS, G.T., 'Abrasive wear of white cast irons'. Wear, 64, p.175-94, 1980.

_____ & DOANE, D.V., Metallurgical Transactions, 11A, p. 613-620, april, 1980.

_____, Microstructure and wear of materials, Tribology séries 10, Elsevier, Amsterdam, p.132-350, 1987.

GOOSSENS, L.J.M., COSTA, P.H.C., SANTOS, A.B., Influencias do teor de carbono em ferros fundidos brancos com 15%Cr e 3%Mo. Metalurgia-ABM, v.35 n° 262, p.591-96, set., 1979.

GREGOLIN, J.A.R., Desenvolvimento de ligas Fe-C-Cr(Nb), resistentes ao desgaste. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia, Departamento de Engenharia Mecânica, Unicamp - Campinas, São Paulo, 1990.

GRIFFING, N.R., FORGENG, W.D., HEALY, G.H. - C-Cr-Fe Liquidus Surface. Trans.AIME 224, n° 1, p.148-59, 1962.

GUESSER, W.L., Efeito do nióbio na resistência ao desgaste de ferros fundidos brancos ligados ao cromo. Documento Técnico Interno, DT, Joinville, Fundação Tupy, n° 397/83, dez., 1983.

_____, Using niobium in high-chromium irons, Foundry Management & Technology, v.113, p.50-2, sept. 1985.

_____, 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.768-76, 1989.

GUHA, J.P., KOLAR, D., Systems of Niobium Monocarbide with transition Metals. J.Less Commom. Metals, v.29, p.33-40.

GUNDLACH, R.B., Microstructure, hardness and abrasion resistance of as-cast 17,5 chromium white irons. AFS Transactions, v. 82, p.309-16, 1974.

_____, & PARKS, J.L., Influence of abrasive hardenss on wear resistance of high-chromium irons, Wear, v.46, p. 97-108, 1978.

HARRISON, G.L. & DIXON, R.H.T., Developments in the production and use of martensitic alloy cas iron. The British Foundryman, V.55, n° 4, p. 164-76, april, 1962.

JACKSON, R.S., The austenite liquidus surface and constitutional diagram for the Fe-Cr-C metaestable system. Journal of the Iron and Steel Institute v. 208, n° 2, p.163-67, 1970.

_____, Metallurgical and production aspects of high chromium cast irons for abrasion resisting applications. The British Foundryman, v.67, n° 2, p.34-41, fev., 1974.

JELLINGHAUS, W. ZUR, Kinetiks des Vierstoff Systems Eisen-Chroram-Molyddân-Kohienstoff. Archiv für das Eisenhüttenwesen, v.42, n° , p.133-42, 1972.

JOHANSEN, T.H., CHRISTENSEN, N., AUGLAND, B. The Solubility of Niobium Carbide in Gamma Iron. Trans. Met. Soc. AIME. v. 239, p. 1651-54, 1967.

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

KESTENBACH, H.J., MAKRAY, E.T., RODRIGUES, J.A., Efeito de adições hipo e hiper estequiométricas de nióbio a solidificação de aços com médio teor de carbono. Anais do VI CBECIMAT, PUC, Rio de Janeiro, T-1, p.5, 1984.

KHRUSCHOV, M.M., Principles of abrasive wear, WEAR, 28, p.69-88, 1974.

KINZEL, A.B. & CRAFTS, W., The alloys of iron and chromium. Low-chromium alloys. Mc Graw Hill, v. 1, 1937.

KOSEL, T.H. & FIORE, N.F., Journal of Materials for Energy Systems. p.7-27, setembro, 1981.

KURI, S.E., Efeito da adição de nióbio na formação e estabilidade de filmes de óxidos superficiais de aços inoxidáveis de baixo teor de carbono. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Mecânica-UNICAMP, Campinas, 1983.

LAIRD II, G., Trans.AFS, Ni-Hard 4 Resisited v.96, p.799, 1988.

_____, BROWN, R.R., NIELSEN, R.L., Factors affecting eutectic solidification of Cr-Ni(-Si-Mn) white cast irons. Materials Science Technology, v.7, p.631,-42, 1991.

_____, NEILSEN, R. MACMILLAN, N.H., On the nature of eutectic carbides in Cr-Ni white cast irons. Met.Transactions A, v.22A, p.1709, August, 1991.

_____, RAWERS, J.C., ADAMS, A., Fractal Analysis of Carbide Morphology in Hig-C whit Cast Irons. Metallurgical Transactions A., v.23 A, p.2941-45, 1992.

LECOMTE-MERTENS, Ch., BREYER, J.P., TOTOLIDIS, D., MAGNÉE, A., Mémoires et Études Scientifiques Revue de Métallurgie, Février, p.103-112, 1990.

MALINOCHA, Y.M. et al., Morphology at some eutectic in steels. Metal Science and Heat Treatment, p.3-8, 1982.

MARATRAY, F. & USSEGLIO-NANOT, R., Transformation Characteristics of Chromium and Chromium Molybdenum White Irons. Climax Molybdenum S.A., Paris, France, p. 7, 1970.

_____ & _____, Factors affecting the structure of chromium-molybdenum white irons. Climax Molybdenum S.A., Paris, France, p.3-32, 1970.

_____ & _____, Atlas-Transformation Characteristics of Chromium and Chromium Molybdenum White Irons, Climax Molybdenum S.A., Paris, France, 1971.

_____, Choice of appropriate compositions for chromium-molybdenum white irons. Trans AFS, v.79, p. 121-24, 1971.

_____, POULAHON, A., RABBE, P., International Colloquium on Iron Alloys with High Chromium and Carbon Contents, St., Etienne, France, Bulletin du Cercle d'Etudes des Métaux, November, p. 11-54, 1973.

_____ & _____, 2nd International Colloquium on Iron Alloys with High Chromium and High Carbon Contents for Tools. Wear Parts and Rolling Mill Rolls, St., Etienne, France, November, 1977.

_____, Alloyed abrasion and wear resisting white iron. Foundry Technology for the 80's, BCIRA, Birmingham. University of Warwick, v. 7 n° 1, p. 7-21, april, 1979.

MARJERIE, J.C., Mechanical properties and wear resistance of white cast irons. Transaction of the American Foundrymen's Society, v. 80, p.307-393, 1972.

MINYAILOVSKII, K.N., PIKULINA, L.M., MARTYNOVA, A.I., Wear Resisting Chromium Irons with Complex Alloying. Russian Casting Production, p.142, april, 1975.

MITTEMEIJER, E.J., Review Analysis of the Kinetics of Phase Transformations. Journal of Materials Science, 27, p.3977-87, 1992.

MORROGH, H., Trans.Amer.Found.Soc., v.70, p.1, 1962.

MORTON, P.A., GUNDLACH, R.B., DODD, J. Factors affecting austenite measurements in high-chromium white cast irons, AFS. Transactions, v. 140, p.979, 1985.

MOORE, M.A., The relationship between the abrasive wear resistance, hardness and microstructure of ferritic materials. Wear, v. 28, p.59-68, 1974.

MURRAY, M.J. Abrasive wear mechanism in steels. Journal of Lubrification Technology, v.1, p.9-16, 1979.

ÖGI, K. MASTSUBARA, Y, MATSUDA, K., Trans. AFS, v.89, p.197, 1981.

OHIDE, & OHIRA, G., Solidification of High Chromium Alloyed Cast Iron. The Foundryman, v.76, p.7-14, 1983.

PADILHA, A.F. & AMBRÓZIO FILHO, F., Técnicas de Análise Micro Estrutural, Hemus Editora Ltda., v.1, p.190, 1985.

PARENT, S. & MARGERIE, J.C, Mechanical properties and wear resistance of white cast irons. Transactions of the American Foundrymen's Society, v. 80, p.393-400, may, 1972.

_____ & _____, Tenue de diverses nuances de fontes ou frottement abrasif et à l'usure par impact de granaille. Colloque International sur les alliages ferreux a haute teneurs en chrome et en carbone, Saint-Étienne, p.315-40, nov., 1973.

_____, Influence des facteurs metallurgiques essentiels um la resistance a l'abrasion des fontes blancs. Fonderie, n° 399, p.197, 1980.

PARKS, J.L., AFS Transactions, v. 86, p.93-102, 1978.

PEARCE, J.T.H., Journal of Materials Science Letters, 2, p.428-32, 1983.

_____, AFS Transactions, v.92, p.599-622, 1984.

_____, Abrasive wear behaviour of alloy cast irons. The British Foundryman, v.78, n° 1, p.13, jan., 1985.

_____ & ELWELL, D.W.L., Duplex nature of eutetic carbides in heat treated 30% chromium cast iron. J.Mater.Sci.Lett., v.5, p.1063-64, 1986.

POPOV, V.S. & NAGORNYI, P.L., Russian Casting Production. v.8, p.337, 1969.

POWELL, G.L.F., Metals Forum 3, p.37, 1980.

_____ & LAIRD II., G., Journal of Materials Science Structure, Nucleation, Growth and Morphology of Secondary Carbides in High Chromium and Cr-Ni White Cast Irons. v. 27, p.29-35, p. 1992.

PROVIAS, P.J., Canad. Mining Metall. Bull., v.58, p.923, 1965.

RANDLE, W. & LAIRD II, G., A microtexture of eutectic carbides in white cast irons using electron back scatter diffraction. Journal of Materials Science, v.28, p.4245-49, 1993.

RICHARDSON, R.C.D., Wear, 11, p.245, 1968.

RIGNEY, D.A. & GLAESER, W.A., Wear resistance. Metal Handbook, 19th edition, ASM, p.597, 1978.

RIVLIN, V.G., 14: Critical review of constitution of carbon-chromium-iron and carbon-iron-manganese systems. International Metals Reviews, v.29, n° 4, p.299-27, 1984.

RHINES, F.N., Phase diagrams in metallurgy, their development and application. McGraw-Hill, New York, p. 340, 1956.

ROTHERY, W.H., Estrutura das ligas de ferro. Editora Edgard Blucher Ltda., São Paulo, Brasil, p.214, 1968.

ROYER, A., SCHISSLER, J.M. CAMELIN, R., VASSEUR, S. SAVERNA, J., Relations between microstructure and wear resistance of white cast irons (28%Cr) for the low-speed transport of abrasive materials. Wear of Materials, Vancouver, p.634, 1985.

ROZHKOVA, E.V. MIKHAILOVSCAYA, S.S., TSYPIN, I.I., Features of phase transformations in high-chromium cast irons. Metallovedenie i Fermiches Kaya Obrabotka Metallov. v.4, p.29, april, 1983.

RUIZ, A.I., Difusão no sistema nióbio-titânio entre 900 °C. e 1250 °C. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física - Unicamp - Campinas, São Paulo, 1978.

_____, ROLLO, J.M.D.A., DI LORENZO, P.L., Simulação Térmica do Comportamento do Ferro Fundido Branco de Cromo-Molibdênio com Nióbio. Anais do 10° CBECIMAT, Águas de Lindóia, SP, p.744-46, 1992.

_____, _____, _____, Transformação de fase por dilatométrica: Curva TTT do ferro fundido branco de alto cromo. 50 ° Congresso Anual da ABM, São Paulo, SP., 1995.

SAMUELS, L.E., Metallographic Polishing by Mechanical Methods. ASM, p.87-140, 1982.

SANTOS, A.B.S., COSTA, P.H.C., GOOSENS, L.J.M., NASCIMENTO, V.M., Efeitos da substituição parcial de molibdênio por manganês em ferros fundidos brancos com 15%Cr. 34° Congresso Anual da ABM, Porto Alegre, p.20, jul, 1979.

SAVERNA, J., MASOUNAVE, J., COUTURE, A., Résistance à l'abrasion des fontes blanches au chrome. Mémoires et Etudes Scientifiques Revue de Métallurgie, v. 84, n° 9, 17, september, 1987.

_____, SCHISSELER, J.M., MASOUNAVE, J., Influence du traitement thermique sur la microstructure et la résistance à l'abrasion d'une fonte eutectique de type

- 15Cr-2Mo. Mémoires et Études Scientifiques Revue de Métallurgie, Avril, p.205-16, v. 89 n° 4, 1992.
- SAWAMOTO, A., ÖGI, K., MATSUDA, K., Solidification structures of Fe-C-Cr (V-Nb-W) alloys. AFS Transactions v. 94, p.403-16, 1986.
- SCHISSLER, J.M., ARNOULD, J. PARENT-SIMONIN, J., Influence du traitement thermique sur l'évolution structurale des alliages Fe-C-Cr-V. Fonderie v.33 n° 380, p.209-23, Juillet, 1978.
- SENAI, Solidificação e Resfriamento de Ligas Metálicas. Departamento Regional de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2ª edição, p.63, 1987.
- SHURIN, A.K., DMITRIEVA, G.P., LITVIN, E.G., Phase equilibrium and mechanical property diagrams of alloys in the iron-niobium carbide system. Akad. Nauk. Ukr SSR., Metallofiz, 21, p.23-25, 1978.
- SINÁTORA, A., et al., Sequência de solidificação e metalografia quantitativa de ferros fundidos brancos com 15% de cromo. Anais do seminário sobre processos de fundição e controle de qualidade de produtos fundidos. COFUN-ABM, Joinville, 1987.
- _____, SCHÖN, C.G., TSCHIPTSCHIN, A.P., Estudo do revenido de ferros fundidos brancos em alto cromo. METALURGIA-AMB, v. 46, n° 388, março, p.249-51, 1990.
- _____, MEI, P.R., TSCHIPSCHIN, A.P. Resistência ao desgaste de ferros fundidos brancos com 13% de cromo temperados. Metalurgia-ABM, v. 47, n° 396, p.231-35, 1991.

SOUZA, M.H.C. et al., Uso do nióbio como substituto ao Vanádio em aços rápidos. 36º Congresso Anual da ABM, Recife, v.1, p.353-70, 1981.

SRINIVASSAIV, J., PATAWARDHN, A.K., METHTA, M.L., Effect of manganese and copper additions on microestructure of chromium white cast iron. AFS, International Cast Metals Journal, v.2, n° 1, p.57-60, mar., 1977.

STEFANESCU, D.M. & CRACTUM, S., Fontes a 15%Cr alliés an manganése et au vanadium pour pièces moulees resistant à usure par abrasion. Founderie, v.51, p.364, Février, 1977.

STURLA, A.E., Tratamientos térmicos y termoquímicos de los aceros y de las fundiciones. Ediciones Técnicas Internacionales, Buenos Aires, p.373, 1973.

SUNDARAJAN, G., A new model for two-body abrasive wear based on the localization of plastic deformation. Wear, 117, p.1-35, 1987.

THORPE, W.R. & CHICCO, B., Met.Trans. v.16A, p.1451, 1985.

TOFAUTE, W., SPONHEUER, A., BENNEK, H., Umwandiungs-Härtungs and Aniaßvorgänge in Stählen mit Gehalten bis 1%C und bis 12%Cr. Archiv fur das Eisenhüttenweren, v.8, p.499-506, 1935.

_____, KÜTTNER, C, BÜTTINGHAUS, A., Das System Eisen-Chrom-Chromkarbid Cr_7C_3 -Zementit. Arch. Eisenhuettenw, v.9, p.606, 1936.

TONG, JIAN-MIN, ZHOU, YI-ZHONG, SHEN, TIAN-YI, DENG, HAI-JIN, The influence of retained austenite in high chromium cast iron on impact-abrasive wear. Wear, 135, p.217-26, 1990.

TSCHIPISCHIN, A.P. & SINÁTORA, A., Comportamento em desgaste de ferros fundidos brancos de alto cromo revenidos contendo vanádio. 45º Congresso Anual da ABM, S.Paulo, v.3, p.19-31, 1990.

TURENNE, S., LAVALLÉE, F., MASOUNAVE, J., The effect of matrix microstructure on the abrasion resistance of high-Cr white cast irons. Proceedings/Conference. Metals Part. Ohio, ASM International, KINGSBURY, GEORGER, ed., p.105-13, 1988.

U.S.PATENT N° 1245552, v.6, nov., 1917.

VERMEULEN, L.A., & HOWAT, D.D., Theories of ball wear and the result of a marked-ball test in ball milling. Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy. v., 83, p.189, august, 1983.

WATSON, J.D., MUTTON, P.J., SARE, I.R., Met.Forum, v.3, n° 1, p.74, 1980.

WALDMENSTROM, M., Met.Trans. v.8A, p.1963, 1977.

WESTGREN, A. PHRAEMEN, G., NEGRESCO, T., On the structure of the iron-chromium carbon system. Journal of the Iron and Steel Institute, 177, p. 383-400, 1928.

WOODYATT, L.R. & KRAUSS, G., Met.Trans., v.7A, p.983, 1977.

ZAMPIERI, P.R., NAZAR, A.M.M., BRESCIANI FILHO, E., Ensaio de desgaste abrasivo em liga para revestimento duro

contendo nióbio. 1º Seminário sobre Materiais Resistentes ao Desgaste. ABM. São Paulo, Brasil, 1989.

ZI-KUI LIU, HÖGLUND, L., JONSSÖN, B. and AGREN, J., An experimental and theoretical study of cementite dissolution in an Fe-Cr-C alloy. Metallurgical Transactions A, 22A, p. 1745-52, 1991.