**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS**

RICARDO TADEU AURELIANO JUNIOR

**Produção e caracterização de ferros fundidos nodulares ligados com nióbio submetidos
a tratamentos termoquímicos de boretação e termorreativos.**

**São Carlos
2021**

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS**

RICARDO TADEU AURELIANO JUNIOR

Produção e caracterização de ferros fundidos nodulares ligados com nióbio submetidos a tratamentos termoquímicos de boretação e termorreativos.

Versão Corrigida

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Luiz Carlos Casteletti

**São Carlos
2021**

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTA TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da
EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

A927p Aureliano Junior , Ricardo Tadeu
Produção e caracterização de ferros fundidos
nodulares ligados com nióbio submetidos a tratamentos
termoquímicos de boretção e termorreativos. / Ricardo
Tadeu Aureliano Junior ; orientador Luiz Carlos
Casteletti. São Carlos, 2021.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais e Área de
Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e
Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São
Carlos da Universidade de São Paulo, 2021.

1. ferro fundido. 2. nodular. 3. nióbio. 4.
austêmpera. 5. boretção. 6. difusão termorreativa.. I.
Título.

Eduardo Graziosi Silva - CRB - 8/8907

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Tecnólogo **RICARDO TADEU AURELIANO JUNIOR**.

Título da tese: "Produção e caracterização de ferros fundidos nodulares ligados com nióbio submetidos a tratamentos termoquímicos de boretção e termorreativos".

Data da defesa: 27/01/2021.

Comissão Julgadora

Resultado

Prof. Titular **Luiz Carlos Casteletti**
(Orientador)

(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

APROVADO

Prof. Dr. **Tomaz Toshimi Ishikawa**

(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

APROVADO

Prof. Dr. **José Eduardo Spinelli**

(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

APROVADO

Prof. Dr. **Amadeu Lombardi Neto**

(Universidade Tecnológica Federal do Paraná/UTFPR)

APROVADO

Prof. Dr. **Francisco Gil Coury**

(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

APROVADO

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais:

Prof. Associado **Marcelo Falcão de Oliveira**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Titular **Murilo Araujo Romero**

Dedico essa tese aos meus pais (Ricardo e Dalva) e a
a minha irmã (Laís) pelo apoio incondicional
durante toda a vida.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, minha irmã e todos os meus familiares pelo carinho e incentivo no desenvolvimento deste trabalho.

À Escola de Engenharia de São Carlos/USP, pela oportunidade de realização do curso de doutorado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) pela concessão parcial da bolsa de estudos.

Ao Prof. Dr. Luiz Carlos Casteletti, pela atenção e apoio durante o processo de definição e orientação, que contribuiu para minha formação acadêmica.

À empresa Baldan Implmentos Agrícolas por disponibilizar o espaço físico e a matéria prima para a fundição das ligas utilizadas no presente estudo.

À Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração pelo fornecimento do ferro-nióbio utilizado na adição das ligas fundidas.

Aos meus colegas de laboratório, Rafael Triani, Lucas BH, Pedro Lirou, Fabio, Gustavo Takeya, Galtiere, José Benedito e Douglas pelos anos de convivência e no auxílio nas atividades de laboratório.

À todos os integrantes e agregados da república Nossa Rep pelos momentos de diversão e descontração ao longo de todos esses anos de estudo.

À todos os funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais (SMM), sem exceção a nenhum, que de forma direta ou indireta me ajudaram na realização desta pesquisa.

Enfim, a todos que de uma forma ou outra estiveram envolvidos na realização desde trabalho e na participação desta etapa da minha vida, os meus sinceros agradecimentos.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Muito obrigado a todos!

RESUMO

Aureliano Junior, R. T. **Produção e caracterização de ferros fundidos nodulares ligados com nióbio submetidos a tratamentos termoquímicos de boretação e termorreativos.** 118p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2021.

Os ferros fundidos nodulares austemperados, mais conhecido como ADI's, (**Austempered Ductile Iron**), constituem-se em importantes materiais de engenharia, apresentando boas combinações de propriedades mecânicas, baixo custo de produção, boa usinabilidade e boa fluidez. São considerados materiais de alto potencial para substituir os aços em peças fundidas, peças forjadas de aço e até mesmo ligas de alumínio, em muitas aplicações mecânicas. Suas resistências a tração e ao desgaste podem ser melhoradas com a adição de nióbio. Os desempenhos dos ADI's podem ser melhorados ainda mais pela produção de camadas superficiais com características tribológicas muito superiores as dos substratos. Dentre os processos disponíveis para obtenção de camadas de elevadas durezas, e o consequente desempenho tribológico superior, destacam-se os tratamentos termoquímicos realizados em banhos de sal, tais como, o tratamento termorreativo de difusão (TRD) e a boretação. O objetivo deste trabalho consistiu na produção de ferros fundidos nodulares austemperados, com teores variáveis de nióbio e a produção de camadas de elevados desempenhos tribológicos e de corrosão, por meio de tratamentos termoquímicos de boretação e difusão termorreativa (TRD) sobre os mesmos, visando a obtenção de um composto com características especiais proporcionadas pelos desempenhos conjuntos otimizados do substrato/material. No presente trabalho foram utilizadas quatro composições químicas de ferros fundidos nodulares, sendo três ligadas com nióbio, com teores de 0.5 ;1 e 2% e uma liga referência sem adição do mesmo, com a finalidade de analisar a influência da adição desse elemento nas características microestruturais, propriedades mecânicas e tribológicas dos ferros fundidos nodulares nas condições bruta de fundição e austemperada. Teores de nióbio crescentes resultaram no melhoramento das características mecânicas e tribológicas do substrato. Sobre as ligas foram produzidas camadas de boretos ou carbonetos por meio de tratamentos termoquímicos em banhos de sais, sendo obtidas camadas uniformes com durezas e resistências ao desgaste e à corrosão muito superiores as dos substratos correspondentes. A produção de camadas de elevadas durezas, resistentes ao desgaste e a corrosão, associada a ferros fundidos nodulares austemperados com adição de nióbio, se mostra bastante indicada para manufatura de componentes mecânicos sujeito a condições e ambientes severos de trabalho.

Palavras chaves: ferro fundido, nodular, nióbio, austêmpera, boretação e difusão termorreativa.

ABSTRACT

Aureliano Junior, R. T. **Production and characterization of nodular cast irons alloyed with niobium subjected to boronizing and thermoreactive thermochemical treatments.** 119p.Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2021.

The austempered ductile cast irons, better known as ADI, are important engineering materials with an interesting combination of mechanical and fabrication properties such as low production cost, good machinability and good fluidity, high wear resistance and strength. They are considered a potential substitute for cast and forged steel and even aluminum alloys in many mechanical applications. Although its tensile and wear resistances can be readily improved by the addition of niobium further improvements are achieved by the production of surface layers with tribological characteristics far superior to those of substrates. Among the processes available for the production of high hardness layers and the consequent superior tribological performance are the thermochemical treatments carried out in salt baths, such as the diffusion thermoreactive treatment (TRD) and boriding. The objective of this work consisted in the production of austempered nodular cast irons, with variable levels of niobium and the production of layers with high tribological and corrosion performances by means of boronizing and thermoreactive diffusion thermochemical treatments (TRD), aiming to obtain a product with special characteristics provided by the optimised performances of the substrate / layer material. In the present work, four chemical compositions of nodular cast irons were used, three of which are alloyed with niobium, with contents of 0.5, 1 and 2% and a reference alloy without niobium addition. These samples were evaluated to comprehend the influence of this alloying element in the microstructural characteristics, mechanical and tribological properties of nodular cast irons in the as-cast and austempered conditions. Increasing niobium contents improved the mechanical and tribological characteristics of the substrate while the hard carbide and boride formed layers improved the wear and corrosion resistance its surface. Borides and carbides produced by means of thermochemical treatments in salt baths resulted in uniform coatings with hardness, wear and corrosion resistances much higher than those of the corresponding substrates. The obtained materials show a high potential for the manufacture of mechanical components subject to severe working conditions.

Keywords: Cast iron, ductile, niobium, austempering, boronizing and thermoreactive diffusion thermochemical.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Gráfico da resistência a tração em função do alongamento para diferentes estruturas de matriz de ferro fundido nodular.....	24
Figura 2 - Esquema indicando as etapas do tratamento de austêmpera. (1) austenitização, (2) resfriamento em banho de sal, (3-I) estágio I e (3-II) estágio 2.....	25
Figura 3 - Estágios de formação durante a etapa de austêmpera. (a) ausferrita produzida em baixas temperaturas e (b) bainita produzida em altas temperaturas.....	26
Figura 4 - Esquema de transformação durante o tratamento de austêmpera. CG: Contorno de grão, α Ferrita, γ : austenita e γ Alt C: Austenita com alta concentração de carbono.....	27
Figura 5 - Microestrutura ausferrítica, resfriamento realizado em banho de sal a 300°C.....	27
Figura 6 - Janela de processamento para três ADI's com diferentes composições químicas.....	28
Figura 7 - Diagrama ferro-carbono-silício com representação esquemática do diagrama de energia livre do tratamento e austêmpera.....	30
Figura 8 - Microdureza Vickers de diversos processos de endurecimento superficial.....	38
Figura 9 - Relação entre as energias livres de formação de carbonetos e óxidos dos elementos adicionados ao banho de borax e o tipo de camadas formada em aço de alto teor de carbono.....	39
Figura 10 - Curva de polarização hipotética para um material que apresenta regiões com passivação anódica e catódica.....	41
Figura 11 - Fluxograma dos procedimentos experimentais.....	43
Figura 12 - Detalhes da sequência de produção. (a) Moldes de areia dos blocos em “Y”; (b) Vazamento do metal; (c) Solidificação do metal; (d) Ferro fundido solidificado no formato dos blocos em “Y”.....	45
Figura 13 - Esquema de extração dos corpos de prova para análise da morfologia da grafita do fofo nodular.....	45
Figura 14 - Geometria do desenho dos cp's utilizados nos ensaios de tração, usinados conforme a Norma ASTM E8.....	52
Figura 15 - Modelo das indentações produzidas após o ensaio de VDI 3198.....	56
Figura 16 - Micrografias ópticas obtidas na região da extremidade e no centro da parte útil do bloco em “Y” para as quatro composições químicas. (a-b) liga referência; (c-d) liga 1; (e-f) liga 2 e (g-h) liga 3.....	58
Figura 17 - Imagem processada usada na quantificação dos nódulos de grafita, micrografia representativa da seção transversal da extremidade da parte útil do bloco em “Y da Liga 2.....	59
Figura 18 - Micrografia do material na condição bruta de fusão;(a) liga referência; (b) liga 1; (c) liga 2 e em (d) liga 3. Ataque Nital 2%.....	61
Figura 19 - Micrografias ópticas das seções transversais dos ADI's. Temperatura de austêmpera 240°C, durante 1 hora. (a) liga referência; (b) liga 1; (c) liga 2 e em (d) liga 3. Ataque químico, Nital 2%.....	63
Figura 20 - Micrografias ópticas das seções transversais dos ADI's. Temperatura de austêmpera 300°C, durante 1 hora. (a) liga referência; (b) liga 1; (c) liga 2 e em (d) liga 3. Ataque químico, Nital 2%.....	64
Figura 21 - Micrografias ópticas das seções transversais dos ADI's. Temperatura de austêmpera 360°C, durante 1 hora. (a) liga referência; (b) liga 1; (c) liga 2 e em (d) liga 3. Ataque químico, Nital 2%.....	65
Figura 22 - Aglomerado de partículas de NbC presentes na liga 3 utilizadas para as análises de EDS pontual.....	67

Figura 23 - Mapeamento químico de área das partículas de NbC aglomeradas da liga 3.....	67
Figura 24 - Padrão de difração de raios-X da liga 2 em diferentes condições austêmpera para quantificação de fases por meio do método de Rietveld. (a) Austêmpera realizada a 240°C; (b) Austêmpera realizada a 300°C; (c) Austêmpera realizada a 360°C.....	69
Figura 25 - Dureza HB na condição bruta de fundição para todas as ligas.....	71
Figura 26 - Dureza Brinell para todas as ligas nas condições austemperadas e brutas de fundição.....	72
Figura 27 - Energia absorvida ao impacto das ligas para a condição bruta de fundição.....	73
Figura 28 - Energia absorvida ao impacto das ligas nas condições austemperadas e bruta de fundição.....	74
Figura 29 - Micrografias das fraturas dos ensaios de impacto da liga 2. (a) Condição: bruta de fundição; (b) Condição: austemperada a 360°C.....	75
Figura 30 - Micrografias das fraturas produzidas no ensaio de impacto da liga 3 na condição bruta de fundição.....	76
Figura 31 - Gráfico da relação entre a dureza HB e a energia de impacto (J) em função da adição de nióbio.....	77
Figura 32 - Resultados dos ensaios de tração das ligas na condição bruta de fundição.....	77
Figura 33 - Gráficos dos ensaios de tração das ligas nas condições austemperadas e bruta de fundição.....	79
Figura 34 - Gráficos dos ensaios de desgaste microabrasivo das ligas em estudo. (a) Condição bruta de fundição; (b) Liga 2 para as diferentes condições de austêmpera e bruta de fundição.....	80
Figura 35 - Curvas de polarização potenciodinâmica em NaCl 3,5% para todas as ligas no estado bruto de fundição.....	81
Figura 36 - Micrografias ópticas das seções transversais das ligas após o tratamento de boretação realizado por 2 horas.....	82
Figura 37 - Micrografias ópticas das seções transversais das ligas após o tratamento de boretação realizado por 4 horas.....	82
Figura 38 - Micrografias ópticas das seções transversais das ligas após o tratamento de TRD - FeCr realizado por 4 horas.....	83
Figura 39 - Micrografias ópticas das seções transversais das ligas após o tratamento de TRD - FeCr realizado por 6 horas.....	83
Figura 40 - Micrografias ópticas das seções transversais das ligas após o tratamento de TRD - FeNb realizado por 4 horas.....	84
Figura 41 - Micrografias ópticas das seções transversais das ligas após o tratamento de TRD - FeNb realizado por 6 horas.....	84
Figura 42 - Micrografias ópticas das seções transversais das ligas após o tratamento de TRD - FeCrNb realizado por 4 horas.....	84
Figura 43 - Micrografias ópticas das seções transversais das ligas após o tratamento de TRD - FeCrNb realizado por 6 horas.....	85
Figura 44 - Difratogramas das camadas produzidas por meio dos tratamentos termoquímicos de boretação por 2 e 4 horas.....	86

Figura 45 - Difractogramas das camadas produzidas por meio dos tratamentos termoquímicos de TRD-FeCr por 4 e 6 horas.....	87
Figura 46 - Difractogramas das camadas produzidas por meio dos tratamentos termoquímicos de TRD FeNb 4 e 6 horas.....	88
Figura 47 - Difractogramas das camadas produzidas por meio dos tratamentos termoquímicos de TRD FeCrNb 4 e 6 horas.....	89
Figura 48 - Perfis de microdureza Vickers obtidos para as camadas de boretação produzidas nas ligas. a) boretação por 2 horas e b) boretação por 4 horas.....	91
Figura 49 - Perfis de microdureza Vickers obtidos para as camadas de TRD produzidas na liga 1. a) TRD por 4 horas e b) TRD por 6 horas.....	92
Figura 50 - Perfis de microdureza Vickers obtidos para as camadas de TRD produzidas na liga 2. a) TRD por 4 horas e b) TRD por 6 horas.....	92
Figura 51 - Perfis de microdureza Vickers obtidos para as camadas de TRD produzidas na liga 3. a) TRD por 4 horas e b) TRD por 6 horas.....	93
Figura 52 - Indentações Rockwell C realizadas nas superfícies das camadas produzidas por meio dos tratamentos de boretação. Tratamento realizado por 2 horas (a),(b) e (c) para as ligas 1, 2 e 3 e tratamento realizado por 4 horas (d), (e) e (f), para as ligas 1,2 e 3, respectivamente.....	94
Figura 53 - Indentações Rockwell C feitas nas superfícies das camadas produzidas por meio do tratamento TRD FeCr. Tratamento realizado por 4 horas (a),(b) e (c) para as ligas 1, 2 e 3 e tratamento realizado por 6 horas (d), (e) e (f), para as ligas 1,2 e 3, respectivamente.....	94
Figura 54 - Indentações Rockwell C feitas nas superfícies das camadas produzidas por meio do tratamento TRD FeNb. Tratamento realizado por 4 horas (a), (b) e (c) para as ligas 1, 2 e 3 e tratamento realizado por 6 horas (d), (e) e (f), para as ligas 1, 2 e 3, respectivamente.....	95
Figura 55 - Indentações Rockwell C feitas nas superfícies das camadas produzidas por meio do tratamento TRD FeCrNb. Tratamento realizado por 4 horas (a), (b) e (c) para as ligas 1, 2 e 3 e tratamento realizado por 6 horas (d), (e) e (f), para as ligas 1,2 e 3, respectivamente.....	95
Figura 56 - Curvas de polarização potenciodinâmica em NaCl 3,5% para o tratamento de boretação 2 e 4 horas e substrato da liga 2.....	96
Figura 57 - Curvas de polarização potenciodinâmica em NaCl 3,5% para os tratamentos de TRD FeCr, FeCrNb e FeNb 4 e 6 horas e substrato da liga 2.....	97
Figura 58 - Curvas de polarização potenciodinâmica em NaCl 3,5% para as amostras tratadas por boretação 2 horas, TRD FeCrNb 6 horas e substrato da liga 2.....	98
Figura 59 - Gráficos dos ensaios de desgaste microabrasivo das camadas produzidas pelos tratamentos termoquímicos de boretação, TRD e substrato para a liga 1.....	99
Figura 60 - Gráficos dos ensaios de desgaste microabrasivo das camadas produzidas pelos tratamentos termoquímicos de boretação, TRD e substrato para a liga 2.....	100
Figura 61 - Gráficos dos ensaios de desgaste microabrasivo das camadas produzidas pelos tratamentos termoquímicos de boretação, TRD e substrato para a liga 3.....	100
Figura 62 - Micrografias ópticas dos interiores das calotas de desgaste obtidas nos ensaios de desgaste realizados nas camadas produzidas na liga 2. (a) Tratamento de boretação por 2 horas; (b) Tratamento de TRD FeCr por 4 horas; (c) Tratamento de TRD FeNb por 4 horas e em (d) Tratamento de TRD FeCrNb 4 horas.....	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composições químicas para os três ADI's apresentados na Figura 5.....	28
Tabela 2 - Tabela dos elementos de liga sugeridos pela norma ASTM A897/16.....	34
Tabela 3 - Diferentes fases e suas respectivas microdurezas formadas após o tratamento de boretação.....	37
Tabela 4 - Carga utilizada para fundição das ligas do presente estudo.....	44
Tabela 5 - Descrição das simbologias e a dimensão das mesmas presentes no desenho da Figura 14.....	52
Tabela 6 - Composição química dos ferros fundidos nodulares (% peso).....	57
Tabela 7 - Caracterização da morfologia da grafita para as amostras extraídas da extremidade da parte útil dos blocos em "Y".....	59
Tabela 8 - Caracterização da morfologia da grafita para as amostras extraídas do centro da parte útil dos blocos em "Y".....	59
Tabela 9 - Análise química para detectar o teor de antimônio presente nas ligas.....	62
Tabela 10 - Percentuais de ferrita e perlita calculados para as ligas na condição bruta de fundição.....	62
Tabela 11 - Composição química das partículas de NbC.....	67
Tabela 12 - Composição química da austenita a 900°C das ligas em estudo, estimadas pelo Thermocalc (em % peso).....	68
Tabela 13 - Temperatura Ms de todas as ligas (em % peso).....	68
Tabela 14 - Tabela de quantificação do teor de carbono presente na austenita após o tratamento de austêmpera.....	70
Tabela 15 - Resultados das análises de FRX dos elementos presentes nos banhos utilizados nos tratamentos termoquímicos (% peso).....	82
Tabela 16 - Espessuras médias e seus respectivos desvios padrões para as camadas boretadas produzidas nas ligas por meio dos tratamentos de boretação.....	85
Tabela 17 - Espessuras médias e seus respectivos desvios padrões para as camadas produzidas nas ligas por meio dos tratamentos TRD-FeCr.....	85
Tabela 18 - Espessuras médias e seus respectivos desvios padrões para as camadas produzidas nas ligas por meio dos tratamentos TRD-FeNb.....	86
Tabela 19 - Espessuras médias e seus respectivos desvios padrões para as camadas boretadas produzidas nas ligas por meio dos tratamentos TRD-FeCrNb.....	86
Tabela 20 - Resultados de microdureza Vickers (HV) para as camadas produzidas por meio do tratamento termoquímico de boretação para as ligas 1, 2 e 3. Carga 0,5 N.....	89
Tabela 21 - Resultados de microdureza Vickers (HV) para as camadas produzidas por meio do tratamento termoquímico de TRD-FeCr para as ligas 1, 2 e 3. Carga 0,5 N.....	90
Tabela 22 - Resultados de microdureza Vickers (HV) para as camadas produzidas por meio do tratamento termoquímico de TRD-FeNb para as ligas 1, 2 e 3. Carga 0,5 N.....	90
Tabela 23 - Resultados de microdureza Vickers (HV) para as camadas produzidas por meio do tratamento termoquímico de TRD-FeCrNb para as ligas 1, 2 e 3. Carga 0,5 N.....	91

Sumário

1- Introdução.....	19
2- Objetivo.....	20
3- Metas	20
4 - Revisão Bibliográfica.....	21
4.1-Ferro Fundido.....	21
4.2– Ferro fundido austêmperado.....	23
4.2.1- Tratamento térmico de austêmpera	24
4.2.2 - Influência da temperatura e do tempo de austenitização nas propriedades mecânicas dos ADI's.....	28
4.2.3 - Influência da temperatura e do tempo de austêmpera nas propriedades mecânicas dos ADI's.....	31
4.2.4– Influência dos elementos de liga na microestrutura dos ADI's	31
4.2.5 - Adição de nióbio em ferros fundidos nodulares.....	34
4.3 - Difração de raios X.....	35
4.3.1 - Método de refinamento por Rietveld.....	35
4.4 - Tratamentos termoquímicos.....	36
4.4.1 - Boretação.....	36
4.4.2 - Tratamento termorreativo de difusão (TRD).....	38
4.5 - Corrosão.....	40
5 - Materiais e métodos	43
5.1 - Fundição dos ferros fundidos nodulares	444
5.2 - Tratamento térmico de austêmpera.....	466
5.3 - Análises químicas	466
5.3.1 - Análise química para detectar teor de antimônio (Sb).....	47
5.4 - Fluorescência de raios-X por dispersão de energia.....	477
5.5 - Preparação metalográfica.....	477
5.6 - Microscopia óptica e eletrônica de varredura	477
5.7 - Análises da caracterização da morfologia da grafita	488
5.8 - Análises para quantificação do percentual de ferrita e perlita	488
5.9 - Difração de raios-X.....	488
5.10 - Ensaio de corrosão por polarização potenciodinâmica	51

5.11 - Ensaios mecânicos.....	51
5.11.1 – Dureza.....	51
5.11.2 – Tração	522
5.11.3 – Impacto	533
5.12 - Tratamentos termoquímicos	533
5.12.1 – Boretação	533
5.12.2 – Tratamento termorreativo de difusão.....	54
5.13 - Desgaste microabrasivo.....	54
5.14 - Ensaios de adesividade das camadas – VDI 3198.....	55
6 - Resultados e discussão.....	577
6.1 - Caracterização das ligas.....	57
6.1.1 – Composição química	577
6.1.2 – Caracterização microestrutural	577
6.1.3– Microscopia óptica do ferro fundido nodular no estado bruto de fundição após ataque.....	600
6.1.4 – Microscopia óptica dos ferros fundido austemperados (ADI's).....	62
6.1.5 – Quantificação das fases via difração de Raios-X	69
6.2 - Caracterização mecânica das ligas	71
6.2.1 - Ensaio de Dureza Brinell (HB).....	71
6.2.2 - Ensaio de impacto Charpy.....	72
6.2.3 - Ensaio de tração.....	77
6.3 - Ensaios de desgaste microabrasivo.....	80
6.4 - Ensaios de corrosão por polarização potenciodinâmica.....	81
6.5 - Tratamentos termoquímicos.....	81
6.5.1 - Fluorescência de raios-X por dispersão de energia.....	82
6.5.2 - Caracterização das seções transversais das camadas produzidas.....	82
6.5.3 - Difração de raios-X.....	86
6.5.4 - Ensaios de microdureza Vickers.....	89
6.5.5 - Ensaios de adesividade das camadas - VDI 3198.....	93
6.5.6 - Ensaios de corrosão por polarização potenciodinâmica.....	96
6.5.7 - Ensaios de desgaste microabrasivos.....	99
7 - Conclusões.....	105
Referências.....	107

1- INTRODUÇÃO

Os ferros fundidos nodulares austemperados, mais conhecidos como ADI's, (**Austempered Ductile Iron**), constituem-se em importantes materiais de engenharia, apresentando boas combinações de propriedades mecânicas, baixo custo de produção, boa usinabilidade e boa fluidez em comparação, sendo utilizados em diversos setores industriais, como o automotivo, agrícola e ferroviário [1].

As propriedades dos ADI's estão relacionadas com a microestrutura resultante do tratamento térmico de austêmpera, sendo normalmente constituída de austenita estável com alta concentração de carbono mais ferrita acicular como matriz (microestrutura denominada de ausferrita), ao invés de ferrita + cementita (bainita), como ocorre no caso dos aços [2]. Com essa microestrutura típica, os ADI's oferecem uma boa relação resistência / peso e uma boa combinação de resistência à tração, a fadiga e ao desgaste, com ductilidade e tenacidade adequadas [3]. Os ADI's são considerados materiais de alto potencial para substituir os aços em peças fundidas, peças forjadas de aço e até mesmo ligas de alumínio, em muitas aplicações mecânicas [4]. A tenacidade a fratura desses materiais é comparável a dos aços de baixo e médio teores de liga temperados e revenidos. É possível obter ferros fundidos nodulares convencionais, sem austêmpera, com resistência a tração de 420 MPa com alongamento de até 12%. Para valores de resistência na ordem de 800MPa, o alongamento cai para 1 a 2%. Nos ADI's é possível obter valores de resistência a tração de 850 a 1600 MPa, com alongamento na faixa de 10%. As temperaturas de austenitização, austêmpera e os elementos de liga adicionados aos ADI's durante o processo de fundição interferem diretamente na formação da microestrutura e consequentemente nas propriedades mecânicas dos mesmos [5].

Em peças de ADI's produzidas com espessuras muito finas, o teor de silício requerem ser mais elevado do que em peças mais espessas, para evitar o coquilhamento. Peças mais espessas são manufaturadas requerem a adição de elementos de liga, para aumentar a austemperabilidade da mesma, ao evitar a formação de perlita durante o resfriamento da temperatura de austenitização até a etapa de austêmpera. Os elementos comumente adicionados são: cobre, níquel e molibdênio [6]. Trabalhos recentes [8-10] indicaram melhoramento significativo nas resistências a tração e ao desgaste de ferros fundidos nodulares com adição de nióbio, sendo verificadas também a influência da adição de nióbio nas microestruturas dos ADI's e a relação entre as microestruturas obtidas, os precipitados de NbC (carboneto de nióbio) e as propriedades mecânicas decorrentes.

Os desempenhos dos ADI's podem ser melhorados ainda mais pela produção de camadas superficiais com características tribológicas muito superiores às dos substratos. Dentre os processos disponíveis para obtenção de camadas de elevadas durezas, e o consequente desempenho tribológico superior, destacam-se os tratamentos termoquímicos realizados em banhos de sal, tais como, o tratamento termorreativo de difusão (TRD) e a boretação, por utilizarem equipamentos simples e de baixo custo, que permitem a produção de camadas espessas, e com níveis de dureza superiores aos da maioria dos outros tipos de tratamentos utilizados para tal fim. Não existem trabalhos publicados na literatura, referentes a produção de camadas de elevados desempenhos tribológicos, produzidas por meio de tratamentos termoquímicos de TRD e existem poucos utilizando apenas a boretação por pó, em substratos de ADI's convencionais. Já no caso dos mesmos com adição nióbio, nada consta. Decorre daí o motivo do tema do presente trabalho.

2- OBJETIVO

O objetivo deste trabalho consistiu na produção de ferros fundidos nodulares austemperados, com teores variáveis de nióbio e a produção de camadas de elevados desempenhos tribológicos e de corrosão, por meio de tratamentos termoquímicos de boretação e difusão termorreativa (TRD) sobre os mesmos, visando a obtenção de propriedades superiores proporcionadas pelos desempenhos conjuntos otimizados do substrato/material.

3- METAS

- Produção e caracterização de ferros fundidos nodulares com adição de nióbio.
- Avaliação das propriedades mecânicas dos ferros fundidos nodulares austemperados.
- Produção de camadas resistentes ao desgaste por meio de tratamentos termoquímicos de boretação e difusão termorreativa (Thermo Reactive Difusion -TRD).
- Avaliação dos desempenhos tribológicos dos substratos e das camadas produzidas.

4- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 -Ferros Fundidos

Os ferros fundidos são ligas de ferro, carbono e silício (Fe-C-Si) com teores de carbono variando entre 2,2 a 4 % (em peso), e silício na faixa de 1 a 3%, podendo também conter elementos de liga para o melhoramento de suas propriedades [8]. No início da solidificação, essas ligas geralmente apresentam uma fase de carbonetos + líquidos, fase pró-eutética (austenita + grafita) e ao final uma microestrutura eutética (austenita + grafita ou austenita + carbonetos). A microestrutura da matriz é semelhante a dos aços, porém com a presença da grafita. A grafita exibe resistência mecânica muito baixa, de modo que sob o efeito de um esforço mecânico, sua presença pode ser interpretada como uma descontinuidade da matriz, podendo atuar como concentrador de tensão [9]. A forma geométrica da grafita tem um efeito significativo nas propriedades mecânicas do material. A morfologia lamelar resulta numa alta concentração de tensão, o que pode ser minimizada pela morfologia esférica. Outras propriedades podem ser influenciadas positivamente pelo formato da grafita em veios, tais como: boa condutividade térmica, amortecimento de vibrações e usinabilidade. Os ferros fundidos são bastante utilizados na manufatura de peças da indústria automotiva, como na fabricação de virabrequins, bielas, sistema de freios, engrenagens, bloco de motor, bem como na indústria de óleo e gás e em peças de maquinários agrícolas. Apresentam várias vantagens de fundição em relação aos aços, tais como facilidade de produção, baixa temperatura de fusão e excelente fluidez no molde [10], [11].

Os ferros fundidos podem ser classificados em diversos grupos de acordo com a microestrutura da matriz, geometria da grafita, aspecto de fratura ou alguma propriedade mecânica relevante, sendo normalmente classificados em;

- Ferro fundido cinzento
- Ferro fundido branco
- Ferro fundido maleável
- Ferro fundido vermicular
- Ferro fundido nodular.

Ferro fundido cinzento: Sua estrutura depende principalmente da composição química e da taxa de resfriamento, sendo que em condições de resfriamento lento, a grafita tende a apresentar o formato de veios, resultando em baixa ductilidade e tendência à fratura frágil. Eles podem exibir matriz ferrítica ou perlítica, sendo mais comum a perlítica. A grafita em forma de veios resulta em bons valores de condutividade térmica e boa capacidade de amortecimento de

vibrações. Devido a essas características esses materiais são normalmente empregados em componentes sujeitos a fadiga térmica, blocos de motor, carcaças e discos de freio [12].

Ferro fundido branco: Os ferros fundidos brancos apresentam o carbono na forma combinada de carbonetos, não se transformando em grafita na etapa de solidificação. Os ferros fundidos brancos sem adição de elementos de liga são muito duros e frágeis, tendo uma aplicação restrita. Elementos de liga como o cromo e molibdênio melhoram as propriedades mecânicas e ampliam a faixa de utilização desses materiais. Sua eficiente resistência ao desgaste, torna-os excelentes candidatos para aplicações em ambientes agressivos, onde a resistência ao desgaste e a corrosão sejam requeridos. Esta alta resistência ao desgaste provém do alto volume de fração de carbonetos duros e eutéticos (M_7C_3) + cementita em formatos de agulhas formadas durante a solidificação [8],[13].

Ferro fundido maleável: São produzidos por meio de tratamento térmico de grafitização (ferro maleável preto) ou descarbonetização (ferro maleável branco), sendo sua microestrutura constituída de carbonetos metaestáveis em uma matriz que pode ser ferrítica, perlítica ou martensítica revenida. O fundido deve ser recozido para transformar a estrutura dos carbonetos frágeis em uma estrutura com grafita em formatos aproximadamente esféricos, podendo ser usados na fabricação de componentes agrícolas, automotivos, acessórios para tubulações e válvulas [9].

Ferro fundido vermicular: Exibe excelentes propriedades de fundição, boa condutividade térmica e bom desempenho mecânico. Os ferros fundidos vermiculares podem ser aplicados em diversos campos, como no setor automotivo, principalmente na fabricação de cabeçotes de motores a diesel, devido a suas excelentes propriedades mecânicas, físicas e de condutividade térmica, quando comparadas as dos ferros fundidos cinzentos e as ligas de alumínio [14]. As propriedades desses materiais situam-se normalmente entre as dos ferros fundidos cinzentos e dos nodulares.

Ferro fundido nodular: O termo nodular refere-se ao formato da grafita presente na microestrutura do material, o qual é conseguido pela adição de elementos de liga, tais como o magnésio e/ou cério com adição de 0,5% (em peso) ainda no processo de fundição, pouco antes do vazamento. A fundição de ferros fundidos nodulares permite uma alta flexibilidade de projeto nas peças fundidas, por exibir uma boa fluidez. Esses materiais são amplamente utilizados na manufatura de caixas de engrenagens, virabrequins, carcaças de bombas e válvulas, bem como na fabricação de moldes para estampagem automotiva, devido ao seu baixo custo, boa fluidez e boas propriedades mecânicas [15].

Os ferros fundidos nodulares podem ter suas propriedades melhoradas pelo tratamento térmico de austêmpera, realizado na faixa de 230°C a 400°C. Entre todas as classes dos ferros fundidos nodulares (nodular ferrítico, nodular ferrítico-perlítico, nodular perlítico, nodular martensítico, nodular austenítico e nodular austemperado) os nodulares austemperados são os que exibem as melhores combinações de resistência mecânica, tenacidade, resistência a fadiga e resistência ao desgaste [15], [16].

4.2 – Ferro fundido austemperado

Os ADI's tornaram-se importantes materiais de engenharia nos últimos anos devido as suas excelentes propriedades mecânicas, tais como: alta resistência a tração, boa ductilidade, boa resistência a fadiga, ao desgaste e tenacidade a fratura. Apresentam custos inferiores aos dos aços, decorrente de suas boas características de fundição e de usinabilidade. Os ADI's são utilizados em diversas aplicações industriais, do ramo automobilística, agrícola e ferroviárias [17]. No sistema ferroviário, com o aumento da velocidade e do peso dos vagões, a otimização das propriedades do material utilizado na manufatura das rodas dos mesmos é de grande importância, resultando na minimização do custo, do peso e ruído, bem como maior resistência ao desgaste. Comparados com os aços ao carbono, os ADI's exibem alta resistência, tenacidade e três vezes maior amortecimento de vibrações, o que pode reduzir substancialmente o ruído de viagem [18]. As propriedades mecânicas dos ADI's estão inteiramente relacionadas com o volume e a distribuição das fases presentes na microestrutura do material, que é constituída por nódulos de grafita, incorporada em uma matriz constituída de ferrita acicular e austenita retida com alta concentração de carbono. Na Figura 1 é apresentado um comparativo do limite de resistência a tração e alongamento dos ADI's em relação aos ferros fundidos nodulares em outras condições

Figura 1 – Gráfico da resistência a tração em função do alongamento para diferentes estruturas de matriz de ferro fundido nodular. Adaptado [19]

4.2.1 - Tratamento térmico de austêmpera

Os ADI's são obtidos a partir do tratamento de austêmpera. Inicialmente o material é aquecido até a temperatura de austenitização, na faixa de 850°C a 950°C, na qual é mantido até a homogeneização estrutural. Posteriormente é resfriado em banho de sal, na faixa de temperatura de 230°C a 400°C, sendo em seguida resfriado até a temperatura ambiente, conforme ilustra a Figura 2.

Figura 2 - Esquema indicando as etapas do tratamento de austêmpera. (1) austenitização, (2) resfriamento em banho de sal, (3-I) estágio I e (3-II) estágio 2. Adaptado [20].

Devido à alta concentração de carbono e silício nos ferros fundidos, a transformação da austenita ao longo do tratamento de austêmpera difere do que ocorre com os aços carbono nesse mesmo tipo de tratamento. Enquanto que nos aços a transformação ocorre em um único estágio, ou seja, a austenita (γ) se transforma diretamente em ferrita (α) + carbonetos (Fe_3C), nos ferros fundidos, essa transformação ocorre em dois estágios, conforme indicado pelos pontos 3-I e 3-II da Figura 2. Estágio I: austenita (γ) : α (ferrita) + γ de alto teor carbono (ausferrita), Estágio II: γ alto teor de carbono: α + carbonetos (bainita) [21].

No estágio I, as placas de ferrita nucleiam e crescem a partir dos contornos de grãos austeníticos, sendo separadas por finas camadas de austenita com alta concentração de carbono ($\gamma_{alto\ C}$). Para o crescimento da ferrita, a mesma tende a expulsar o carbono que está em sua frente de crescimento e que se difunde na austenita. À medida que a austenita vai sendo enriquecida de carbono, o crescimento das agulhas de ferrita vai se tornando cada vez mais difícil, até que o crescimento seja cessado, quando a austenita fica totalmente saturada de carbono. A Figura 3 exhibe um esquema que descreve essa transformação. Como a quantidade de carbono presente na austenita é relativamente alta, a mesma se torna estável, podendo ser resfriada até a temperatura ambiente, sem a formação de martensita. A microestrutura resultante desse processo é constituída de ferrita acicular e austenita retida com alto teor de carbono, denominada ausferrita. Porém, se mantidos em tempos mais longos durante a etapa de austêmpera, o carbono presente na austenita retida de alta concentração, tende a se decompor em carbonetos do tipo ϵ , formando uma microestrutura bainítica, constituída de ferrita e

carbonetos do tipo ϵ , que é prejudicial para as propriedades mecânicas dos ADI's, sendo essa etapa classificada como estágio II e deve ser sempre evitada. Os melhores resultados de austêmpera são alcançados com o tratamento no estágio I (estabilização do enriquecimento do carbono na austenita) e antes do estágio II (início de precipitação de carbonetos), sendo o intervalo entre esses dois estágios denominado de janela de processos, conforme é ilustrado na Figura 3 [20].

Figura 3 - Estágios de formação durante a etapa de austêmpera. (a) ausferrita produzida em baixas temperaturas e (b) bainita produzida em altas temperaturas. Adaptado [22].

Na Figura 4 é apresentado o esquema de transformação que ocorre durante o tratamento de austêmpera.

Figura 4 - Esquema de transformação durante o tratamento de austêmpera. CG: Contorno de grão, α Ferrita, γ : austenita e $\gamma_{Alt C}$: Austenita com alta concentração de carbono. Adaptado [23]

A microestrutura final formada após o tratamento de austêmpera é composta pela presença de nódulos de grafita inseridos em uma matriz ausferrítica, conforme ilustra a Figura 5. O equilíbrio entre a ductilidade e a resistência dos ADI's estão fortemente correlacionados com a composição química e os parâmetros do tratamento de térmico de austêmpera [5],[20].

Figura 5 – Microestrutura ausferrítica, resfriamento realizado em banho de sal a 300°C. Fonte: próprio autor.

Na Tabela 1 são apresentadas as composições químicas de 3 ADI's usados para ilustrar as janelas de processamento.

Tabela 1 - Composições químicas para os três ADI's apresentados na Figura 5.

ADI	Elementos químicos (% em peso)						
	C	Si	Mn	Mo	Cu	Mg	Fe
1	3,55	2,72	0,25	0,25	0,25	0,04	Bal.
2	3,59	2,56	0,37	0,25	0,29	0,04	Bal.
3	3,52	2,64	0,67	0,25	0,25	0,04	Bal.

Na Figura 6 são apresentadas as três janelas de processamento, para três ADI's (Tabela 1), com diferentes composições químicas. É possível observar a influência da composição química nas temperaturas e tempos a serem utilizados no tratamento de austêmpera, sendo que alguns elementos favorecem a ampliação da faixa de utilização das janelas de processo, conforme será abordado no item 4.2.4 - Influência dos elementos de liga nos ADI's.

Figura 6 - Janela de processamento para três ADI's com diferentes composições químicas. Adaptado [24]

4.2.2 - Influência da temperatura e do tempo de austenitização nos ADI's.

Os parâmetros do tratamento térmico necessitam serem bem definidos, já que interferem diretamente na formação da microestrutura do material, que está estreitamente ligado às suas propriedades mecânicas. A temperatura de austenitização é definida a partir da composição química dos materiais, visto que os elementos químicos, tais como o silício, manganês e o molibdênio influenciam na mesma, sendo que a austenitização deve ocorrer de maneira

completa. O objetivo de manter a peça em temperaturas de austenitização é enriquecer a austenita com carbono, sendo que o tempo de manutenção nessas temperaturas é dependente de duas condições:

- Tipo de matriz da peça bruta
- Mobilidade do carbono entre os nódulos de grafita e a matriz

Se a matriz predominante da peça bruta for constituída por ferrita, o tempo de saturação do carbono será maior do que uma peça com matriz predominantemente perlítica, a qual já possui 0,8% (em peso) de carbono. Outro fator que tem que ser levado em consideração, em relação ao tempo de duração da austenitização, está correlacionado com a facilidade do carbono migrar dos nódulos de grafita para a matriz, devido ao fato dos mesmos servirem como fonte de carbono para enriquecer a matriz. Alguns elementos químicos, tais como o antimônio, estanho e cobre segregam na interface matriz-grafita, formando finos “invólucros” que atuam como barreiras para a difusão do carbono, elevando o tempo de saturação do carbono, e consequentemente o tempo de austenitização [25].

O carbono tem grande influência na força motriz termodinâmica para início do primeiro estágio de transformação, sendo que, baixos teores de carbono resultam em elevada força motriz para a nucleação e crescimento da ferrita acicular. Por outro lado elevados teores de carbono resultam em baixa força motriz para iniciar a reação, permitindo a formação de outras fases e microconstituintes, tais como perlita e ferrita [17], [25]. Esta influência pode ser explicada usando o diagrama de composição de energia livre presente na Figura 7.

4.2.3 - Influência da temperatura e do tempo de austêmpera nas propriedades mecânicas dos ADI's.

Após a etapa de austenização, a peça é diretamente resfriada nas temperaturas de austêmpera, permanecendo por um determinado tempo para permitir a saturação do carbono na austenita. As temperaturas comumente utilizadas no tratamento de austêmpera, variam de 230°C até 400°C, e o tempo de permanência varia de 30 minutos a 4 horas. Quando a austêmpera é realizada nas temperaturas entre 350°C e 400°C, ocorre a formação de ausferrita superior, com uma microestrutura mais grosseira e com a presença de agulhas largas, sendo o espessamento das mesmas proporcional ao aumento da temperatura de austêmpera. Com o aumento da temperatura de austêmpera diminui-se a resistência a tração e a dureza e aumenta-se a ductilidade e a tenacidade dos ADI's [26],[27]. ADI's austemperados em temperaturas inferiores, exibem uma microestrutura refinada, com a presença de finas agulhas de ferrita, com lamelas de austenita fina entre elas, resultando em uma alta resistência a tração, alta dureza, baixa ductilidade e tenacidade, sendo essa microestrutura classificada como ausferrita inferior.

Nos ADI's, quanto maior a quantidade de ferrita acicular na estrutura, maior a resistência mecânica e menor a ductilidade. As microestruturas das amostras austemperadas em temperaturas mais elevadas exibem uma maior fração de austenita retida e menor quantidade de ferrita acicular. Em austêmperas realizadas em temperaturas mais baixas, a microestrutura exibe uma menor quantidade de austenita retida e maior quantidade de ferrita acicular, dependendo da temperatura de austêmpera utilizada [28].

A manutenção do tempo de austêmpera também é um importante parâmetro que contribuirá para determinar as reações que vão ocorrer durante o tratamento, bem como na formação dos microconstituintes que irão compor a microestrutura do material, e consequentemente influenciar nas propriedades mecânicas. Tempos de manutenção muito curtos são insuficientes para saturar a austenita com carbono. No resfriamento parte da austenita não estabilizada se transforma em martensita, aumentando a dureza, mas diminuindo a ductilidade e tenacidade [3], [29].

Determinados elementos de liga adicionados aos ADI's podem ampliar este intervalo de tempo, retardando o início do estágio II, permitindo a obtenção de peças de ADI's com maiores espessuras [22], [30].

4.2.4 - Influência dos elementos de liga na microestrutura dos ADI's

A principal função dos elementos de liga é oferecer a austemperabilidade adequada, evitando a precipitação de carbonetos. Os elementos químicos devem retardar a faixa de

estabilização da austenita, ampliando a janela de processos, para se evitar a transformação da austenita em perlita em peças de grande espessura. Os elementos químicos comumente utilizados nos ADI's são classificados em dois grupos. O primeiro grupo é constituído pelos elementos formadores de carbonetos e o segundo grupo é constituído pelos elementos não formadores de carbonetos. Esses elementos exibem características típicas e são importantes no processo de obtenção dos ADI's. Os elementos formadores de carbonetos durante a solidificação segregam nos contornos de grãos, longe dos nódulos de grafita, e os elementos não formadores de carbonetos segregam próximo a interface matriz-grafita [31].

A segregação em ferro fundido está associada a maneira de como o material é solidificado. Durante a solidificação, a austenita se forma em torno dos nódulos de grafita. Com o avanço da interface sólido-líquido, os elementos formadores de carbonetos são rejeitados pela austenita para o líquido remanescente. Quando este líquido começa a solidificar, formam-se áreas enriquecidas com os elementos formadores de carbonetos, propiciando a formação dos mesmos em regiões próximas aos contornos de grão. Já os elementos não formadores de carbonetos, se encontram em alta concentração nas regiões onde começa-se a formar a austenita, isto é, estes elementos segregam nas interfaces grafita-matriz. Em virtude dessa segregação, uma barreira é formada para a difusão do carbono durante a etapa de austenitização, e consequentemente devido a isso, o tempo de austenitização pode aumentar de maneira significativa [32]. Abaixo são descritos os principais elementos de liga adicionados aos ferros fundidos nodulares, de acordo com a norma ASTM A897/16 [33] e as suas principais funções na microestrutura e propriedades dos ADI's.

Os elementos de liga presentes aos ferros fundidos são principalmente o silício e o carbono, os quais devem ser adicionados e controlados de acordo com as propriedades desejadas, sendo que os demais elementos de liga são adicionados para ampliar ainda mais a faixa de utilização desses materiais, sendo cada um responsável por cada função ou atuando em conjunto.

- Silício : É um dos elementos mais importantes adicionados aos ferros fundidos nodulares, e facilita a formação da grafita, controla a solubilidade do carbono na austenita na etapa de austenização, aumenta a temperatura eutetóide e inibe a formação de carbonetos bainíticos [34].

- Magnésio: É adicionado para promover a formação dos nódulos de grafita. Adicionado em níveis excessivos pode provocar a formação de carbonetos, enquanto que em baixas porcentagens tem a tendência de formar grafita não esferoidal [33].

-Manganês: É conhecido como o segundo elemento mais efetivo na austemperabilidade dos ADI's, sendo inferior somente ao molibdênio. Este elemento também é capaz de retardar a

formação do estágio I, e se for adicionado em teores acima de 1% (em peso), tende a diminuir a temperatura eutetóide do material. Quando utilizado em conjunto com o cobre, causa um aumento na temperatura M_s (temperatura de início da transformação martensítica), facilitando a formação da martensita e provocando o endurecimento do material [28],[36],[41].

- Cobre: Quando adicionado tende a aumentar a resistência a tração, tenacidade ao impacto e a austemperabilidade dos ADI's. A norma ASTM A897/16 recomenda utilizar esse elemento em teores de no máximo 0,8% (em peso), e quando excedida essa porcentagem, o cobre tende a segregar em torno da grafita e forma uma barreira que dificulta a difusão do carbono presente nos nódulos para a matriz [33],[35].

- Níquel: É adicionado para retardar a formação da bainita que ocorre no estágio II, não afetando o início da nucleação e crescimento da ferrita acicular, e ampliando a janela de processos, a ductilidade e a tenacidade quando adicionado com teores de até 1% (em peso), para temperaturas de austêmpera de até 380°C. Quando adicionados com teores acima de 2% (em peso), regiões com segregação de níquel podem ser formadas na microestrutura, e essas regiões tendem a ser transformadas em martensita durante o resfriamento da austêmpera, prejudicando a ductilidade dos ADI's [39], [41],[44].

- Molibdênio: É conhecido como o elemento mais efetivo na austemperabilidade dos ADI's, quando adicionado em conjunto com o elemento silício, sendo que os mesmos tendem a aumentar a temperatura de austenitização. Uma importante função do molibdênio nos ADI's é retardar a formação do estágio II durante o tratamento de austêmpera, reduzindo a solubilidade do carbono na austenita e proporcionando um aumento na janela de processos. Por oferecer uma boa austemperabilidade e um atraso no estágio II, o molibdênio é muito utilizado na produção de peças com grandes espessuras, porém o limite de resistência a tração diminui com a adição de molibdênio em excesso. Segundo a norma ASTM A897/16, o teor recomendado para adição desse elemento é de 0,3% (em peso). Essa queda nas propriedades mecânicas provavelmente é causada pela segregação do molibidênio nas regiões de contornos de grãos, e a conseqüentemente formação de carbonetos, que são muito difíceis de se dissolver na matriz durante a etapa de austenitização. [36],[33],[37].

Na Tabela 2 são apresentadas as porcentagens em peso recomendadas para a adição desses elementos.

Tabela 2 – Tabela dos elementos de liga sugeridos pela norma ASTM A897/16 para os ferros fundidos nodulares.

Adaptado [33].

Elemento de liga	Média da faixa recomendada (%)
Silício	2,50 (+/- 0,2)
Magnésio	$(\% S \times 0,76) + 0,025$ (+/- 0,005)
Manganês	0,35 (+/- 0,05)
Cobre	0,8 (+/- 0,05)
Níquel	2,0 (+/- 0,1)
Molibdênio	0,3 (+/- 0,03)

De acordo com vários trabalhos publicados na literatura, outros elementos químicos também podem ser adicionado aos ADI's, sendo abaixo descritos alguns deles.

- Alumínio: O alumínio nos ADI's atua de maneira semelhante ao silício; facilitando a formação de grafita durante a solidificação e estabilizando a formação da perlita, produzindo boa tenacidade ao impacto e uma superfície de fratura dúctil. O alumínio tem um efeito maior do que o silício na redução da precipitação de carbonetos, quando os ADI's permanecem em períodos muito longos em banho de sal [38]

- Cromo: A adição de cromo nos ADI's aumenta a resistência a tração e a tenacidade a fratura, quando adicionados em teores mínimos de até 0,3 % (em peso). O cromo é um forte estabilizador da ferrita, e acelerando a formação do estágio I, resultando numa boa austemperabilidade. Porém quando adicionado em excesso fragiliza o material, formando segregações nos contornos de grãos e danificando a nodularidade da grafita [2].

4.2.5 - Adição de Nióbio em ferros fundidos nodulares

A adição de nióbio melhora as propriedades mecânica dos ADI's, aumentando a dureza por meio do endurecimento por solução sólida e formação de carbonetos de nióbio (NbC) na forma poligonal, bem como a resistência a tração e o limite de escoamento, mas reduz o alongamento e a tenacidade ao impacto. A adição de nióbio também tende a aumentar a proporção de nódulos de grafita com pequenos diâmetros [8],[39], [40].

Em aplicações para ferros fundidos nodulares, Vatavuk e Villar [41] estudaram o desenvolvimento de anéis de pistão de motores de combustão interna produzidos com ferro fundido nodular com adição de nióbio, para aumento da resistência ao desgaste. O nióbio possibilitou a precipitação de carbonetos a partir do estado líquido, o que tornou possível o aumento da resistência ao desgaste, sem alterar os parâmetros de tratamento térmico em relação a liga sem nióbio. O custo relativamente baixo dos anéis produzidos com ferro fundido nodular,

principalmente quando suprimida a necessidade da realização do tratamento térmico de cromação, foi a principal motivação para o desenvolvimento desse estudo.

Um estudo realizado por Nylén [42] descreveu a utilização de ferros fundidos nodulares com adição de nióbio para a manufatura de rolos de laminação a quente, devido à alta resistência ao desgaste desses materiais, segundo o autor esta aplicação foi de grande sucesso.

Em 2010, Abdullha *et al* [39] publicaram um artigo sobre um ferro fundido nodular com adição de nióbio (0,5% em peso), cobre e níquel, associado com o tratamento de austêmpera, com resfriamento em banho de sal a 350°C, variando a permanência no banho em 1 hora, 2 horas e 3 horas, com os resultados mostrando melhorias nas resistências a tração e ao impacto.

4.3 - Difração de raios X

A técnica de difração de raios X é amplamente utilizada para caracterização de materiais, sendo possível por meio desta técnica identificar e quantificar as fases presentes nos materiais, medir tensões residuais e texturas. O método de Rietveld é um dos métodos utilizados para realizar quantificação de fases via difração de raios X.

4.3.1 - Método de refinamento por Rietveld

O método de Rietveld é um método de refinamento de dados de estruturas cristalinas obtidos das análises de difração de raios X. O refinamento é feito visando obter resultados mais próximos da realidade [43], [44]. Por meio da utilização do método de Rietveld pode-se realizar diversas análises, tais como: determinar o tamanho médio do cristalito e a estequiometria do material, identificar microdeformações e quantificar as fases [45]. Essas análises são realizadas por programas de computador específicos para essa função, que realizam o ajuste do padrão de difração, refinando simultaneamente alguns parâmetros: do equipamento (fendas, fator de polarização, radiação de fundo, comprimento de onda), da estrutura do material (parâmetros de rede, posições, deslocamentos atômicos, ocupação atômica) e os relacionados as características físicas dos materiais) [46][47]. Só é possível utilizar este método com estruturas cristalinas conhecidas, sendo para isso necessário ter conhecimento do modelo estrutural (grupo espacial, célula unitária e posições atômicas) de cada fase presente na amostra a ser analisada. Essas informações são encontradas nos arquivos CIF (*Cristallographic Information File*) das fases identificadas [43],[48]. Com os dados dos parâmetros do equipamento, da estrutura do material e os relacionados as características físicas dos materiais a serem analisados, torna-se possível obter um difratograma adequado para cada amostra em

análise e compará-lo com o observado (obtido experimentalmente). A diferença entre o difratograma observado e o calculado é minimizada variando os parâmetros do modelo estabelecido por meio do princípio baseado no método dos mínimos quadrados, até se obter a melhor concordância possível do padrão de difração teórico e o experimental [43],[49],[50].

4.4 - Tratamentos termoquímicos

Vários componentes utilizados na engenharia, tais como: sistema de tubulação, válvulas, rolamentos, engrenagens e pistões, estão expostos a constantes situações de trabalho agressivas, dependendo do meio em que o mesmo está inserido, o que produz desgaste por atrito e corrosão. Devido a essas ocorrências necessita-se a manutenção ou trocas constantes desses componentes, elevando os gastos da indústria. Os desempenhos desses componentes podem ser melhorados pela introdução de camadas superficiais com elevadas durezas, por meio de tratamentos termoquímicos. Dentre os processos disponíveis destaca-se os tratamentos termoquímicos tradicionais: nitretação, cementação, Chemical Vapor Deposition (CVD), Physical Vapor Deposition (PVD), termorreativo de difusão (TRD) e boretação, resultando numa superfície de elevada dureza, resistente ao desgaste e/ou à corrosão. No caso dos tratamentos termorreativo de difusão (TRD) e boretação, pode ser realizado o tratamento de austêmpera direto a partir da temperatura de tratamento, obtendo-se camadas com excelentes propriedades mecânicas e um substrato austemperado, sem a necessidade de um reaquecimento posterior[51].

4.4.1 - Boretação

Boretação é um tratamento termoquímico que modifica quimicamente a superfície do material por meio da formação de camadas contendo compostos do elemento boro (B). A camada é formada pela difusão dos átomos de boro no metal base, o qual é facilitada pelas altas temperaturas utilizadas durante o tratamento [52]. Os átomos de boro combinam com os átomos de ferro presentes no substrato e formam compostos de boretos de ferro (FeB , Fe_2B , Fe_3B). A formação desses compostos está diretamente ligada com a quantidade de boro presente no meio de tratamento, sendo que o tratamento pode ser realizado em meio sólido (pó), líquido (banho de sal) e gasoso (gás), ambos ricos em boro, com temperaturas na faixa de 700°C a 1000°C e com tempos de 1 a 12 horas. As espessuras das camadas são determinadas pela temperatura e tempo utilizados no tratamento, sendo que a taxa de crescimento da camada pode ser calculada em função da equação 1.

$$d = k \sqrt{t}$$

equação 1.

Onde: d é a espessura da camada de boreto em centímetros; k é uma constante dependente da temperatura; e t é o tempo em segundos. A difusividade do boro a 950°C é de $1,82 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ [53].

A formação de camadas com fase simples Fe_2B é preferível por serem mais dúcteis que as camadas de FeB , sendo a última mais rica em boro, podendo ocorrer a formação de trincas na interface $\text{FeB}/\text{Fe}_2\text{B}$ da camada de dupla fase [54]. Outros tipos de boretos podem ser formados dependendo dos elementos químicos presentes nos substratos, com propriedades características para cada um deles, conforme pode ser observado na Tabela 3. Verifica-se que os níveis de durezas alcançados situam-se acima dos apresentados pela maioria dos tratamentos de endurecimento convencionais. Camadas boretadas podem ser utilizados em peças aplicadas nas indústrias agrícolas e automobilísticas, devido à alta dureza resistência ao desgaste e a corrosão [55].

Tabela 3 – Diferentes fases e suas respectivas microdurezas formadas após o tratamento de boretação. Adaptado [53].

Elementos químicos presentes no substrato	Fases presentes na camada de boreto	Microdureza Vickers (HV)
Cobalto	CoB	1850
	Co_2B	1500-1600
	Co_3B	700-800
Níquel	Ni_4B_3	1600
	Ni_2B	1500
	Ni_3B	900
Molibdênio	Mo_2B	1660
	MoB_2	2330
	Mo_2B_5	2400-2700
Titânio	TiB	2500
	TiB_2	3370
Tungstênio	W_2B_5	2600
Nióbio	NbB_2	2200
Ferro	$\text{FeB}, \text{Fe}_2\text{B}, \text{Fe}_3\text{B}$	1100-1600

4.4.2 - Tratamento termorreativo de difusão (TRD)

Comparando os tratamentos em termos de custos, CVD e PVD exibem desvantagens em relação ao TRD, pois há necessidade da utilização de equipamentos complexos e de alto custo de investimento, e nesses processos ocorre necessidade da utilização de vácuo ou de uma atmosfera controlada. Por outro lado, o tratamento de TRD exhibe resultados semelhantes, conforme pode-se observar na Figura 8, e utiliza um equipamento relativamente simples, de baixo custo e a pressão atmosférica, podendo ser realizado em banho de sais, leito fluidizado ou em meio sólido. Adicionalmente, permite a obtenção de camadas mais espessas [56], [57].

Figura 8 - Microdureza Vickers de diversos processos de endurecimento superficial. Adaptado [58].

O processo de TRD foi inicialmente desenvolvido no Japão pela empresa *Toyota Motor Corporation*, na década de 70, com o objetivo de resolver problemas de desgaste das peças utilizadas em sua linha de produção. O método utilizado foi o de banho sal que utiliza boráx (borato de sódio $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) fundido com adições de elementos na forma de pó para formação de carbonetos ou nitretos. Os elementos a serem utilizados para a formação de nitretos ou carbonetos podem ser: vanádio (V), nióbio, tântalo (Ta) e cromo. Esses elementos são

adicionados ao banho de boráx por meio de ferros-liga ou óxidos, sendo também necessária a adição de um elemento redutor (ativador) como o carboneto de boro (B_4C) ou alumínio.

Os elementos de formação de carboneto combinam de maneira substitucional com o carbono ou o nitrogênio presente no substrato para a formação das camadas de elevadas durezas (substrato deve ter um teor de carbono mínimo de 0,3% (em peso) para a produção de carbonetos). O tratamento é totalmente dependente da difusão do carbono, e portanto temperaturas elevadas são utilizadas, entre 800 e 1250°C, com tempos que variam de 10 minutos a 12 horas. A temperatura é definida com base na temperatura de austenitização da peça, o que permite que a peça seja temperada ou austemperada diretamente após o tratamento termoquímico [51], [56]. Quatro fatores afetam diretamente a taxa de crescimento da camada: tempo, temperatura, potencial do elemento intersticial (por exemplo: nitrogênio, carbono ou boro) e a concentração dos elementos formadores de carboneto presentes no banho. A seleção adequada do material do substrato também é muito importante para uma maior efetividade do tratamento, pois um substrato com muitos elementos de liga afeta a atividade termodinâmica e o potencial do elemento intersticial [59] .

O tipo de camada desejada pode ser previsto com base na energia livre de formação de carbonetos e óxidos dos elementos dissolvidos no banho. Na Figura 9 apresenta-se um gráfico com a relação entre energias livre de formação de carbonetos e óxidos no banho de boráx e os tipos de camadas obtidas em um aço carbono a 1000°C [60].

Figura 9 - Relação entre as energias livres de formação de carbonetos e óxidos dos elementos adicionados ao banho de boráx e o tipo de camadas formada em aço de alto teor de carbono. Adaptado[60].

Dentre os elementos formadores de carbonetos adicionados ao banho de sal, o cromo, o vanádio e o nióbio são considerados bons aditivos para produção de camadas, conforme pode-se observar na Figura 9, uma vez que os mesmos apresentam baixas energias livres de formação de carbonetos e energias livres de formação de óxido superiores as do trióxido de boro (B_2O_3). Já os elementos tântalo, titânio e o manganês apresentam baixas energias livres de formação de carbonetos e de formação óxidos, facilitando a reação de redução do B_2O_3 , com uma natural dissociação dos átomos de boro, permitindo a formação de boretos e carbonetos nas camadas produzidas. Se o elemento formador de carboneto adicionado ao banho de sal exibir altas energias livres de formação de carboneto e de óxido não haverá formação de camada, como é o caso dos elementos molibdênio, tungstênio (W), cobalto (Co) e níquel [60].

4.5 – Corrosão de ADI's

Corrosão é o resultado da resposta do material à reação com o ambiente em que o mesmo está inserido. O processo de corrosão pode ocorrer em condições normais ou extremas de aplicação, deteriorando as propriedades superficiais dos materiais, resultando numa redução de eficiência, elevação dos custos com manutenção e perda ou contaminação do componente. A corrosão pode ser controlada quando se compreende os seus mecanismos, por meio da utilização de materiais resistentes a corrosão e de sistemas de proteção, dispositivos e tratamentos [61].

A corrosão pode ocorrer por meio de processos químicos ou eletroquímicos. Em materiais metálicos, o processo eletroquímico é o mais comum, ocorrendo em meio aquoso, quando reações eletroquímicas acontecem na superfície do material, produzindo perda de elétrons, ocasionando numa oxidação do mesmo. Este tipo de corrosão envolve a transferência de elétrons entre o catodo (ganho de elétrons) e o anodo (perda de elétrons) na presença de um eletrólito [62]. A principal diferença da resistência a corrosão entre os aços ao carbono comuns e os ferros fundidos nodulares e cinzentos está relacionada aos elementos que constituem a microestrutura de cada um desses materiais. A distribuição e a forma geométrica da grafita presente nos ferros fundidos nodulares e cinzentos, faz com que esses materiais sejam mais resistentes a corrosão do que os aços ao carbono comuns [63].

A técnica de polarização potenciodinâmica indica o comportamento corrosivo dos materiais em determinados ambientes. Esta técnica baseia-se na aplicação de um potencial variável em uma amostra que se encontra em contato com um eletrólito, e acompanhando a corrente produzida torna-se possível obter dados como o potencial e a corrente de corrosão. Na Figura 10 é apresentada uma curva ideal típica de polarização potenciodinâmica, no qual verifica-se as diversas regiões utilizadas na interpretação de um ensaio de corrosão eletroquímica [64].

Figura 10 – Curva de polarização hipotética para um material que apresenta regiões com passivação anódica e catódica. Adaptado [64].

Dentre todos os meios corrosivos utilizados nos ensaios, a água do mar é considerada por muitos especialistas como sendo o meio mais importante presente na natureza. Com base nisso, ensaios de corrosão potenciodinâmica têm sido realizados com o uso de uma solução de cloreto de sódio (NaCl) a 3,5% (em peso) como eletrólito, com essa solução simulando o

comportamento de corrosão em ambientes marítimos. Diversos componentes são sujeitos a corrosão proveniente da água do mar, tais como: plataformas de produção de gás e petróleo, navios, instalações costeiras e usinas nucleares [61].

5 - MATERIAIS E MÉTODOS

No presente trabalho foram utilizadas quatro composições químicas de ferros fundidos nodulares, sendo três ligadas com nióbio, com teores de 0,5 ;1 e 2% (em peso), e uma liga referência sem adição de nióbio, com a finalidade de analisar a influência da adição desse elemento nas características microestruturais, propriedades mecânicas e tribológicas dos ferros fundidos nodulares nas condições bruta de fundição e austemperada. Na Figura 11 é apresentado o fluxograma das atividades experimentais. Após as análises dos resultados dos ensaios mecânicos e microscopia óptica para todas as condições de austêmpera, foi selecionada a melhor condição de tratamento, para a adoção dos substratos para a produção de camadas resistentes ao desgaste e a corrosão, por meio dos tratamentos termoquímicos de boretção e TRD.

Figura 11 - Fluxograma dos procedimentos experimentais.

5.1 - Fundição dos ferros fundidos nodulares

As fundições foram realizadas pela empresa Baldan Implementos Agrícolas. As cargas utilizadas para a fundição das ligas são descritas na Tabela 4.

Tabela 4 - Carga utilizada para fundição das ligas do presente estudo.

CARGA UTILIZADA PARA FUNDIÇÃO DAS LIGAS							
Liga referência		Liga 1		Liga 2		Liga 3	
MATÉRIA PRIMA	PESO (Kg)	MATÉRIA PRIMA	PESO (Kg)	MATÉRIA PRIMA	PESO (Kg)	MATÉRIA PRIMA	PESO (Kg)
SUCATA 1010/20	31,9	SUCATA 1010/20	32	SUCATA 1010/20	31	SUCATA 1010/20	31
FERRO GUSA NODULAR	21,2	FERRO GUSA NODULAR	21,1	FERRO GUSA NODULAR	21	FERRO GUSA NODULAR	20,7
CANAL DE RETORNO	42,4	CANAL DE RETORNO	42	CANAL DE RETORNO	42	CANAL DE RETORNO	41,2
GRAFITE GR 110	1,7	GRAFITE GR 110	1,5	GRAFITE GR 110	1,5	GRAFITE GR 110	1,4
FERRO SILICIO 75/80% GR 3A10mm	0,3	FERRO SILICIO 75/80% GR 3A10mm	0,4	FERRO SILICIO 75/80% GR 3A10mm	0,5	FERRO SILICIO 75/80% GR 3A10mm	0,4
LIGA NODULAR N.04	1,3	LIGA NODULAR N.04	1	LIGA NODULAR N.04	1,3	LIGA NODULAR N.04	1,2
INOCULANTE PARA FERRO NODULAR	0,5	INOCULANTE PARA FERRO NODULAR	0,5	INOCULANTE PARA FERRO NODULAR	0,4	INOCULANTE PARA FERRO NODULAR	0,4
COBRE	0,7	COBRE	0,8	COBRE	0,8	COBRE	0,8
FERRO-liga (FeNb)	-	FERRO-liga (FeNb)	0,7	FERRO-liga (FeNb)	1,5	FERRO-liga (FeNb)	2,9
PESO TOTAL CARGA (kg)	100	PESO TOTAL CARGA (kg)	100	PESO TOTAL CARGA (kg)	100	PESO TOTAL CARGA (kg)	100

Foram produzidos 100 Kg de material para cada composição química. Esses materiais foram fundidos a 1500°C no forno e vazados a 1350°C em blocos com formatos de “Y”, conforme especificado pela norma ASTM A897 [65], e feitos de areia aglomerada com resina fenólica uretânica, obtendo-se 11 blocos para cada composição. Foram produzidas amostras coquilhadas para a avaliação das composições químicas das ligas. A Figura 11 ilustra as etapas da produção das ligas.

Figura 12 - Detalhes da sequência de produção. (a) Moldes de areia dos blocos em “Y”; (b) Vazamento do metal; (c) Solidificação do metal; (d) Ferro fundido solidificado no formato dos blocos em “Y”.

Foram realizadas análises por microscopia óptica em seções transversais das extremidades e do centro de um dos blocos de cada composição, de acordo com a Figura 13, com o objetivo de se analisar a morfologia da grafita em diferentes regiões do bloco. A região superior do bloco em “Y”, indicada pela seta em azul foi descartada. Como essa região foi a última a se solidificar, a mesma pode segregar impurezas e apresentar poros e vazios.

Figura 13 — Esquema de extração dos corpos de prova para análise da morfologia da grafita do fofa nodular.

5.2 - Tratamento térmico de austêmpera

O tratamento térmico de austêmpera foi realizado em todas as ligas, com o material colocado em uma caixa com carvão vegetal para evitar descarbonetação. As amostras austemperadas tinham dimensões de 30x20x5mm e foram extraídas do centro do bloco em “Y”. A temperatura de austenitização utilizada foi de 900°C durante 2 horas, seguida de resfriamento em banho de sal, nas seguintes temperaturas: 240°C, 300°C e 360°C, com a manutenção no banho por 1 hora; após esta etapa o resfriamento foi feito ao ar.

O sal utilizado no tratamento de austêmpera TEC-140 (mistura de nitratos e nitritos de metais alcalinos) foi fornecido pela empresa TECFAR. As temperaturas do banho foram controladas por meio de um pirômetro a laser. Antes da realização dos tratamentos, as amostras foram cortadas em um *cut-off* e lixadas em lixas de carboneto de silício (SiC) até a grana de 320 mesh para que ficassem planas.

Foram calculadas as temperaturas de início da transformação martensítica (M_s), para evitar a formação da mesma no decorrer dos tratamentos de austêmpera. Esses cálculos serviram de referência para a escolha das temperaturas dos banhos de sal utilizados para o resfriamento da austêmpera. Tais temperaturas foram estimadas com base na equação de Andrew's (equação 2), com o uso da composição química do material na temperatura de austenitização. Utilizou-se o software de termodinâmica Thermocalc para determinar as composições químicas da austenita das ligas, sendo que dados coletados nas análises foram aplicados na equação de Andrew's [66].

$$M_s(^{\circ}\text{C}) = 539 - 423(\text{C}) - 30.4(\text{Mn}) - 12.1(\text{Cr}) - 7.5(\text{Mo}) - 7.5(\text{Si}) \quad \text{equação 2}$$

5.3 - Análises químicas

A composição química dos ferros fundidos nodulares foram determinadas pelo método de espectroscopia de emissão óptica. Essas análises foram realizadas na empresa Baldan Implementos Agrícolas. As ligas foram analisadas em dois momentos distintos, sendo uma análise preliminar e outra para a composição final da liga. A análise preliminar foi realizada para verificar se a composição estaria de acordo com a planejada inicialmente, caso necessitasse de algum ajuste esse seria o momento. Essa análise foi realizada retirando uma amostra do material ainda no forno e resfriada em coquilha, devido ao rápido resfriamento. Para a análise da composição química final do material, o mesmo procedimento foi repetido, mas nesse caso, a amostra foi extraída durante o vazamento nos moldes de areia (composição química descrita nos resultados, Tabela 6). Importante salientar que ambas as análises foram realizadas com uma

microestrutura isenta de grafita, pois a grafita tende a interferir na interpretação dos resultados da análise durante o processo de “queima”.

5.3.1 - Análise química para detectar o teor de antimônio (Sb).

Análises química de espectroscopia de emissão óptica foram realizadas para detectar o teor do elemento antimônio em todas as ligas. As análises foram feitas no equipamento da marca ARL, modelo 3460, no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Santa Catarina. A curva de calibração do antimônio no espectrômetro varia de 0,003% a 0,3%, valores superiores aos da curva são meramente orientativos.

5.4 - Fluorescência de raios-X por dispersão de energia

Análises de fluorescência de raios-X (FRX) foram feitas para os ferros-liga (ferro-nióbio e ferro-cromo) e para o alumínio, elementos utilizados para produção do banho do tratamento de TRD. As análises foram realizadas no equipamento da marca Bruker, modelo EDX-720, no Laboratório de Tribologia e Compósitos, do Departamento de Engenharia Mecânica da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC). Foram realizadas três análises para obtenção da média de cada elemento químico.

5.5 - Preparação metalográfica

A preparação metalográfica foi realizada no Laboratório de Análises e Preparação Metalográfica, do Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de São Carlos, seguindo os procedimentos convencionais, tais como: corte, embutimento, lixamento, polimento e ataque químico. O corte foi realizado na seção transversal das amostras a serem analisadas, utilizando-se um *cut-off* com disco abrasivo, seguido do embutimento em baquelite, lixamento em lixas de carboneto de silício até 2000 mesh e polimento com óxido de cromo. Após o polimento, as amostras foram limpadas com álcool, secadas com secador metalográfico e inseridas em um banho de álcool etílico em equipamento ultrassônico para remover possíveis impurezas provenientes da etapa de polimento. Posteriormente as amostras foram atacadas quimicamente com o reagente Nital 2% (solução de 98% de álcool etílico e 2% ácido nítrico).

5.6 - Microscopia óptica e eletrônica de varredura

Após as etapas do processo metalográfico, as seções transversais das amostras nas condições: bruto de fusão, austemperadas e camadas produzidas via tratamentos termoquímicos

de boretação e TRD foram analisadas por meio de microscopia óptica. As superfícies de fratura dos corpos de prova ensaiados por impacto foram analisadas por meio de microscopia eletrônica de varredura.

As análises de microscopia óptica (MO) foram realizadas no Laboratório de Engenharia de Superfícies, do Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de São Carlos. Foi utilizado um microscópio óptico de luz refletida da marca Carls Zeiss, modelo Axiotech com câmera integrada.

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em dois diferentes laboratórios, no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE), da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), utilizando-se um equipamento da marca Philips, modelo XL-30 FEG (Field Emission Gun), com um sistema de EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) da marca Bruker, utilizou-se uma tensão de 20 kV, e no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME), do Departamento de Engenharia de Materiais, da Escola de Engenharia de São Carlos, utilizando-se um equipamento da marca FEI, modelo INSPECT F50, com detector de espectroscopia de energia dispersiva por raios-X, utilizou-se uma tensão de 15 Kv.

5.7 - Análises da caracterização da morfologia da grafita

As análises para caracterizar a morfologia da grafita em termos de tipo, tamanho, nódulos por mm² e nodularização foram realizadas com o uso do software Image J. Foram utilizadas 10 imagens para cada condição, seguindo a norma ASTM A247 [67].

5.8 - Análises para quantificação do percentual de ferrita e perlita

As análises para quantificar o percentual de perlita e ferrita nas ligas na condição bruta de fundição foram realizadas por meio da utilização do método das malhas. Este método consiste em sobrepor uma malha sobre a superfície da imagem a ser analisada, quantificando os pontos de intersecção, seguindo a norma ASTM E562 [68]. As análises foram realizadas em 10 imagens para cada condição.

5.9 - Difração de raios-X

Foram realizadas análises por difração de raios-X (DRX) para identificação e quantificação de fases. As análises de identificação de fases presentes foram realizadas nas camadas produzidas pelos tratamentos termoquímicos de boretação e TRD das amostras da Liga 2 (1% Nb). As análises foram feitas no Laboratório de Cristalografia de Pequenas Moléculas, do

Instituto de Física de São Carlos (IFSC). Utilizou-se um difratômetro Rigaku, modelo ROTAFLEX RU-200B, com um tubo de radiação de cobre ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$). As técnicas de varredura foram: 2θ (θ) / θ (θ), varredura incidência rasante normal de 10° a 100° , passo de $0,02^\circ$ e velocidade de $2^\circ/\text{min}$.

Análises de quantificação de fases (austenita retida e ferrita) foram realizadas em amostras da liga 2, com a composição intermediária, austemperadas em diferentes temperaturas (240°C , 300°C e 360°C), para correlacioná-las com os resultados dos ensaios mecânicos. As análises foram feitas no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura, do Departamento de Engenharia de Materiais, da Escola de Engenharia de São Carlos. Utilizou-se o difratômetro Panalytical, modelo: MRD-XL, com um tubo de radiação de molibidênio ($\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$). As técnicas de varredura foram: 2θ (θ) / θ (θ) de 10° a 50° , com uma velocidade de varredura contínua, passo de $0,05^\circ$, velocidade $0,05^\circ/\text{min}$. A partir dos difratogramas obtidos, as fases foram identificadas por meio do programa X'Pert High Score Plus e comparadas com os padrões de difração presentes no banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). A quantificação das fases foi realizada por meio do refinamento dos dados do difratograma pelo método de Rietveld, utilizando-se o programa MAUD.

Os refinamentos feitos pelo método de Rietveld são realizados pelo método dos mínimos quadrados, cuja função de minimização, S_y , é descrita pela equação 3.

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ic})^2 \quad \text{equação 3}$$

Onde: o peso w_i é igual ao inverso da variância da intensidade no ponto a ser medido, ou seja, $w_i = 1/y_i$;

y_i é a intensidade observada no passo i° e

y_{ic} é a intensidade calculada no passo i° .

Os dados utilizados no cálculo da intensidade de cada ponto são extraídos das intensidades medidas no processo de varredura passo a passo, com incremento em 2θ e tempo de medida constante.

Existem maneiras para avaliar a qualidade do refinamento, visto que existe diferenças entre as intensidades observadas e as calculadas. Um dos parâmetros de grande importância é o Rwp, classificado como R-perfil ponderado, sendo definido pela equação 4. Quando esse parâmetro convergir para valores menores, significa que o refinamento está sendo bem sucedido e quanto menor for o valor, melhor será o refinamento, e após vários ciclos de refinamento esse valor atingirá um valor constante, demonstrando o que o mínimo foi atingido e que o resultado não pode ser mais refinado [43],[69].

$$R_{wp} = \frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ic})^2}{\sum_i w_i^2 y_i^2} \quad \text{equação 4}$$

O numerador do R_{wp} é a própria equação de minimização (S_y), sendo, portanto a que melhor indica a condição de qualidade do refinamento. Outro parâmetro importante para a qualidade do refinamento é o R_e que é o valor estaticamente esperado para o R_{wp} , e a equação 5 descreve a função deste parâmetro.

$$R_e = \left[\frac{(N-P)}{\sum w_i (y_{i(obs)})^2} \right]^{1/2} \quad \text{equação 5}$$

Onde P é a quantidade de parâmetros refinados e N é o número de observações.

Outro parâmetro de confiabilidade é o X^2 , também conhecido como “goodness of fit” (G.O.F), este parâmetro avalia a qualidade do refinamento por meio da comparação do R_{wp} (ponderado) com o R_e (esperado), conforme descreve a equação 6.

$$X^2 = R_{wp} / R_e \quad \text{equação 6}$$

Um índice de X^2 em torno de 1 indica que o refinamento está quase perfeito; estatisticamente falando, pois se o valor do R – perfil ponderado (R_{wp}) for igual ao R esperado (R_e), o valor de X^2 será 1, portanto o R -perfil ponderado atingiu o valor esperado [70].

Por meio do refinamento pelo método de Rietveld conseguiu-se obter o parâmetro de rede da austenita para cada temperatura de tratamento de austêmpera. Com esse dado foi possível calcular o teor de carbono presente na austenita retida, utilizando o método de extrapolação do parâmetro de rede, juntamente com a seguinte expressão empírica, descrita pela equação 7 [71].

$$a_\gamma = 3,578 + 0,44\%C \quad \text{equação 7}$$

As análises de quantificação de fases para amostras metálicas, devem ser feitas em difratômetros com tubos que não sejam de cobre, para evitar ruídos e interferências nas análises. Em nosso estudo, as análises de difração de raios-x para identificação de fases foram realizadas em um equipamento com tubo de cobre e as análises para quantificação de fases foram realizadas em um equipamento com tubo de molibdênio.

5.10 - Ensaios de corrosão por polarização potenciodinâmica

As análises de polarização potenciodinâmica foram realizadas utilizando um potenciostato radiometer analytical, modelo PGZ 402, uma célula eletroquímica e um computador portador do software Voltamaster 4, ambos localizados no Departamento de Engenharia Mecânica, da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, da Universidade Estadual Paulista (Unesp), essas análises foram realizadas seguindo a norma ASTM G59 [72]. A célula eletroquímica era composta por um recipiente de vidro que comporta o eletrólito e três eletrodos: o eletrodo de trabalho (amostra de ensaio), o eletrodo de referência (calomelano saturado) e o eletrodo auxiliar (platina). Os ensaios foram realizados em todas as ligas na condição bruto de fundição, para avaliar a influência da adição de nióbio na resistência a corrosão das ligas, e nas camadas produzidas pelos tratamentos termoquímicos de boretção e TRD das amostras da Liga 2. Os ensaios foram realizados em meio aquoso, composto de solução de cloreto de sódio (NaCl) 3,5%, PH= 6,4, aplicando-se uma velocidade de varredura de 1 mVs^{-1} , utilizando 1 cm^2 do eletrodo de trabalho.

Antes da realização dos ensaios de corrosão, as peças foram preparadas, lixadas, polidas e limpas em banho ultrassônico com álcool etílico.

5.11 - Ensaios mecânicos

5.11.1 – Dureza

Foram realizados dois diferentes tipos de ensaios de dureza: Brinell para as amostras na condição brutas de fundição e austemperadas para todas as ligas, e microdureza Vickers nas camadas boretadas e de carbonetos. As análises de dureza Brinell seguiram os parâmetros descritos na norma ASTM E10 [73], sendo realizadas cinco indentações em cada amostra, sendo obtidas as médias e os desvios padrões. Para obtenção das médias e desvios padrões das camadas boretadas e de carbonetos foram feitas 20 medições em cada camada, seguindo os parâmetros da norma ASTM E92 [74].

O ensaio Brinell foi realizado em um durômetro do Laboratório de Materiais Metálicos, do Departamento de Engenharia de Materiais, da Universidade Federal de São Carlos, da marca VEB, modelo 308/33. Foi usado um penetrador de esfera de carbeto de tungstênio, com diâmetro de 2,5 mm e uma carga de 187,5 Kgf. As medidas do ensaio de microdureza Vickers foram realizadas no Laboratório de engenharia de superfícies, do Departamento de Engenharia de Materiais, da Escola de Engenharia de São Carlos, em um microdurômetro da marca

Buehler, modelo 1600-6300, utilizando uma carga de 0,5 N (50gf), obtendo-se as durezas médias das camadas, bem como seus perfis de microdureza.

5.11.2 – Tração

Os ensaios de tração foram realizados nas amostras na condição brutas de fundição e austemperadas para todas as ligas. Todos os corpos de prova (cp's) utilizados neste ensaio foram do tipo small-size, para que durante o resfriamento não ocorresse um super aquecimento do banho de sal. Os corpos de prova foram usinados de acordo com a norma ASTM E8 [75] e extraídos do centro do bloco em “Y” para cada composição química. Na Figura 14 são apresentadas a geometria e a simbologia dos corpos de prova utilizados. Foram ensaiados 3 cp's de cada condição térmica, sendo repetidos os que exibiram resultados divergentes. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Ensaios Mecânicos, do Departamento de Engenharia de Materiais, da Escola de Engenharia de São Carlos, utilizando um máquina universal de ensaios da marca EMIC, modelo: DL 10.000 – 100 KN. A velocidade do ensaio foi de 2mm/min. Utilizou-se o extensômetro para medir o alongamento das amostras ensaiadas.

Na Tabela 5 estão descritas as dimensões dos corpos de prova.

Figura 14 – Geometria do desenho dos cp's utilizados nos ensaios de tração, usinados conforme a Norma ASTM E8.

Tabela 5 – Descrição das simbologias e a dimensão das mesmas presentes no desenho da Figura 14.

Simbologia	Descrição	Dimensão (mm)
A	Área útil do corpo de prova	52
D	Diâmetro da área útil	5
R	Raio	1
G	L0 do extensômetro	25

5.11.3 – Impacto

Os ensaios de impacto foram realizados nas amostras na condição bruta de fundição e austemperadas para todas as ligas. Os corpos de provas foram usinados de acordo com a norma ASTM E 23 [76], tipo Charpy, sem entalhe, e com dimensões de 10x10x55 mm. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente, no Laboratório de Ensaios Mecânicos, do Departamento de Engenharia de Materiais, da Escola de Engenharia de São Carlos, utilizando um equipamento da marca Instron Wolpert, modelo PW 30, com velocidade do martelo de 5,52m/s e capacidade de 300 joules (J). Foram ensaiados 3 corpos de prova de cada condição de tratamento.

5.12 - Tratamentos termoquímicos

5.12.1 – Boretação

Os tratamentos de boretação foram realizados somente nas amostras com adição de nióbio, com dimensões de 30x25x10mm. As amostras foram previamente lixadas em lixas de carboneto de silício até a granulometria de 600 mesh e limpadas em banho ultrassônico com álcool etílico. Os tratamentos foram realizados no Laboratório de Engenharia de Superfícies, do Departamento de Engenharia de Materiais, da Escola de Engenharia de São Carlos, em um forno de “poço” com aquecimento por resistência elétrica. Um controlador de temperatura da marca Flyever, modelo FE50RP, calibrado com uma taxa de aquecimento de 5°C/min e um termopar do tipo “K” (cromel/alumel) foram utilizados no tratamento. Os componentes usados na produção do banho foram: bórax (borato de sódio P.A. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) e alumínio (10% em peso). O bórax foi fundido em um cadinho de aço inoxidável 316 (dimensões: 60 mm de diâmetro e 140 mm de comprimento), na temperatura de 900°C, sendo o bórax adicionado gradualmente.

Foram inseridas 6 amostras no banho, distribuídas de maneira equidistante, duas amostras de cada composição química, sendo agrupadas em dois grupos de 3: um grupo foi retirado após 2 horas de tratamento e o outro após 4 horas. O resfriamento para a austêmpera foi realizado diretamente em banho de sal, na temperatura de 300°C (temperatura que resultou nas melhores propriedades mecânicas), com permanência de 1 hora. Posteriormente, a peça foi retirada do banho de sal e resfriada ao ar.

5.12.2 – Tratamento termorreativo de difusão

Os tratamentos de TRD também foram realizados nas amostras com adição de nióbio, com as dimensões de 30x25x10 mm. Assim como no tratamento de boretação, as amostras foram lixadas e limpadas em banho ultrassônico com álcool etílico. Os ensaios de TRD foram realizados no mesmo forno de “poço” utilizado no tratamento de boretação e com os mesmos aparatos de aquecimento, bem como o cadinho. Os componentes usados na produção do banho foram: bórax, ferro-liga (ferro-nióbio, ferro-cromo) e alumínio. Esses ferros liga foram escolhidos por serem considerados bons aditivos para produção de camadas, de acordo com as informações presentes na Figura 9. Cada banho utilizado para o tratamento de TRD foi composto por bórax (81% em peso), ferro-liga (16% em peso) e alumínio (3% em peso). Os ferros-liga foram adicionados aos banhos em forma de pó, com o tamanho das partículas de aproximadamente 40 μm .

O tratamento foi realizado a 900°C com tempo de permanência de 4 e 6 horas. Primeiramente foi adicionado o bórax, e após a sua fusão adicionou-se os ferros-liga, e posteriormente o alumínio. Uma haste de aço carbono foi utilizada para uma constante agitação e melhor dissolução dos aditivos. Foram inseridas 6 amostras no banho, distribuídas de maneira equidistantes, duas amostras de cada composição química, sendo agrupadas em dois grupos de 3: um grupo foi retirado após 4 horas de tratamento e o outro após 6 horas. O resfriamento foi realizado, diretamente no banho de sal, na temperatura de 300°C, com permanência de 1 hora, e posteriormente a peça retirada do banho de sal e resfriada ao ar.

5.13 - Desgaste microabrasivo

A resistência ao desgaste das amostras do presente estudo, tanto na condição de BF, austemperadas, quanto nas camadas produzidas e substratos foram avaliadas por meio do ensaio de desgaste microabrasivo. O ensaio foi realizado em um equipamento construído e instalado no Laboratório de Engenharia de Superfícies, do Departamento de Engenharia de Materiais, da Escola de Engenharia de São Carlos. Foram utilizadas esferas de aço de aço AISI 52100, temperado, com diâmetro de 25,4 mm e dureza de 60 HRC, girando a uma rotação de 200 rpm contra a amostra. Utilizou-se como meio abrasivo uma solução de SiC com água destilada, com uma proporção de 0,1g de SiC adicionada a cada 1 ml de água destilada. O abrasivo era inserido na amostra a cada 15 segundos, a solução era constantemente agitada para evitar a decantação das partículas de SiC para o fundo do recipiente. As partículas de SiC foram adicionadas em pós com uma granulometria de aproximadamente 30 μm .

As amostras foram ensaiadas com tempos de 5, 10, 15 e 20 minutos (equivalentes a 80, 160, 240 e 320 metros de distâncias percorridas) para a construção das curvas de volume removido em função da distância percorrida. Os ensaios de desgaste foram realizados a temperatura ambiente e umidade relativa de aproximadamente 60%.

O ensaio produz uma região desgastada em forma de calota, sendo o diâmetro médio utilizado no cálculo do volume desgastado segundo a Equação 8, onde V: volume removido; d: diâmetro médio da calota formada e R: é o raio da esfera utilizada, 12,7 mm [77].

$$V = \frac{\pi d^4}{64.R} \quad \text{para } d \ll R \quad \text{equação 8}$$

Para a realização do ensaio, as amostras foram lixadas em lixas de SiC até a granulometria de 2000 mesh, polidas em solução aquosa de alumina 1µm e limpadas em banho ultrassônico com álcool etílico. Esse procedimento foi realizado para que todas as amostras ensaiadas tivessem o mesmo acabamento superficial, além de permitir uma melhor visualização dos resultados. Após a realização dos ensaios, as amostras foram limpadas em banhos ultrassônico para remoção de resíduos decorrentes do desgaste, em seguida as calotas foram analisadas em microscópio óptico para medição de seus diâmetros. Após a medição dos diâmetros médios, foram calculados os volumes removidos de todos os tempos de ensaio. As curvas de desgaste foram obtidas, plotando-se em gráficos de volume removido (mm³), em função das distâncias percorridas (m). Os mecanismos de desgaste das camadas produzidas por meio dos tratamentos termoquímicos foram analisados por microscopia óptica.

5.14 - Ensaios de adesividade das camadas – VDI 3198

Foram realizados ensaios de adesividade nas camadas produzidas pelos tratamentos termoquímicos de boretação e TRD. O ensaio de adesividade de camada Daimler-Bens Rockwell C, descrito na norma VDI 3198 (Verein Deutscher Ingenieur Normen) de modo qualitativo [78], consiste na realização de uma indentação Rockwell C (150 Kgf) perpendicular à camada produzida, em seguida a impressão é visualizada por meio de microscopia óptica, para analisar as microtrincas ou delaminações resultantes. Os padrões obtidos com as indentações constantes na norma são apresentados na Figura 15. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Ensaios Mecânicos, do Departamento de Engenharia de Materiais, da Escola de Engenharia de São Carlos, utilizando um durômetro da marca Leco, modelo RT-240 com penetrador cônico de diamante. Foram realizadas cinco indentações em cada camada produzida,

sendo registrada uma imagem no microscópio óptico da impressão mais representativa. O microscópio utilizado foi o mesmo utilizado na caracterização microestrutural das amostras na condição bruta de fusão e austemperadas.

Figura 15 – Modelo das indentações produzidas após o ensaio de VDI 3198. Adaptado [87].

6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 - Caracterização das ligas

6.1.1 – Composição química

As composições químicas dos ferros fundidos nodulares analisadas por meio da técnica de espectroscopia de emissão óptica, são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Composição química dos ferros fundidos nodulares (% peso).

Ligas	Elementos químicos								
	C	Si	Cu	Nb	Mn	S	P	Mg	Fe
Referência	3,42	2,84	0,71	-	0,45	0,006	0,05	0,02	Bal.
Liga 1	3,45	2,62	0,76	0,64	0,41	0,017	0,04	0,03	Bal.
Liga 2	3,54	2,59	0,92	1,03	0,43	0,016	0,04	0,03	Bal.
Liga 3	3,50	2,54	0,83	1,94	0,42	0,012	0,04	0,03	Bal.

6.1.2 – Caracterização microestrutural

Caracterização da morfologia da grafita na condição bruta de fundição (sem ataque).

Apresenta-se na Figura 16 as micrografias das seções transversais extraídas dos blocos em “Y”, das regiões da extremidade e do centro da parte útil, conforme citadas na Figura 14, para as quatro composições químicas descritas na Tabela 6.

Figura 16 - Micrografias ópticas obtidas na região da extremidade e no centro da parte útil do bloco em “Y” para as quatro composições químicas. (a-b) liga referência; (c-d) liga 1; (e-f) liga 2 e (g-h) liga 3.

Por meio das análises das micrografias foi possível caracterizar a morfologia da grafita dos ferros fundido nodulares, de acordo com a norma ASTM A247 [79], em termos de tipo, tamanho dos nódulos, nódulos por mm^2 e nodularização (%) desses materiais. Na Figura 17 é apresentado um exemplo de uma imagem processada e utilizada na análise de proporção dos nódulos de grafita. São apresentados nas Tabelas 7 e 8 os resultados relacionados as caracterizações morfológicas das grafitas, para os quatros ferros fundidos em estudo.

Figura 17 - Imagem processada usada na quantificação dos nódulos de grafita, micrografia representativa da seção transversal da extremidade da parte útil do bloco em “Y da Liga 2.

Tabela 7 - Caracterização da morfologia da grafita para as amostras extraídas da extremidade da parte útil dos blocos em “Y”.

Fofo Nodular	Referência	Liga 1	Liga 2	Liga 3
Tipo	I	I	I e II	I
Tamanho	6	5	7	7
Nódulos/ mm^2	127	174	177	222
Nodularização	85%	90%	80%	90%

Tabela 8 - Caracterização da morfologia da grafita para as amostras extraídas do centro da parte útil dos blocos em “Y”.

Fofo Nodular	Referência	Liga 1	Liga 2	Liga 3
Tipo	I	I	I e II	I
Tamanho	6	5	7	7
Nódulos/ mm^2	152	189	198	245
Nodularização	90%	90%	80%	90%

Na norma ASTM A247 são especificados os formatos dos nódulos de grafita, que são utilizados como referência padrão para a classificação dos tipos de ferros fundidos nodulares, sendo o tipo I o de maior aceitação, devido aos nódulos serem mais homogêneos, embora os do tipo II não apresentem efeito adverso nas propriedades mecânicas e nas características do

material. A forma da grafita de tipo III é totalmente indesejável, pois compromete as propriedades mecânicas do material [79].

De acordo com os resultados das tabelas 7 e 8, os tipos dos ferros fundidos utilizados no presente estudo se concentraram nos tipos I e II. O tamanho dos nódulos variou de 5 a 7, sendo encontrados para liga referência tamanho 6, liga 1 tamanho 5 e para as ligas 2 e 3 os tamanhos 7. Nota-se que com a adição de nióbio há um aumento no número de nódulos por mm^2 , sendo a liga 3 que exibe o maior número, o número de nódulos por mm^2 tem um efeito importante nas propriedades mecânicas dos ADI's. Estudos relacionados com a grafita apontam que quanto maior a quantidade dos nódulos, maior é o limite de resistência a tração e o escoamento. Além disso, uma melhor distribuição dos nódulos favorece o processo de difusão do carbono na austenita ao longo do processo de austenitização, já que existe uma menor distância entre os nódulos de grafita que funcionam como fonte de carbono [36], [80]. A nodularização das ligas analisadas variaram de 80 a 90%.

6.1.3– Microscopia óptica do ferro fundido nodular no estado bruto de fundição após ataque

Na Figura 18 são apresentadas as micrografias ópticas dos ferros fundidos nodulares na condição bruta de fundição, extraídas das seções transversais das regiões do centro da parte útil dos blocos em “Y”.

Figura 18 - Micrografia do material na condição bruta de fusão;(a) liga referência; (b) liga 1; (c) liga 2 e em (d) liga 3. Ataque Nital 2%.

As micrografias apresentam morfologias típicas de ferro fundido nodular, exibindo uma matriz ferrítica-perlítica para a liga referência e predominantemente perlítica para as ligas com adição de nióbio, verificando-se também a presença de nódulos de grafita envolvidos por regiões ferríticas, caracterizando uma estrutura “olho de boi”[81]. Comparando-se a micrografia da liga referência (Fig. 18-a) com as demais ligas com adição de nióbio, liga 1 (Fig. 18-b), liga 2 (Fig. 18-c) e liga 3 (Fig. 18-d), verifica-se que a proporção de ferrita (regiões claras nos envoltórios dos nódulos) diminui com o aumento da adição de ferro nióbio, indicando que a adição do mesmo facilita a formação de uma microestrutura perlítica (regiões indicadas pelas setas em amarelo). Estudos publicados por Pimentel [82] e Larragaña *et al*, [83] relataram que a perlitização das ligas pode estar relacionada não diretamente ao nióbio, mas sim com a presença de antimônio que pode estar incorporado ao ferro liga, pois quando este elemento está presente, o mesmo pode ter função perlitizante.

Na Tabela 9 são apresentados os resultados das análises do teor de antimônio para as ligas.

Tabela 9 – Análise química para detectar o teor de antimônio presente nas ligas.

Ligas	Teor de Sb (% em peso)
Referência	0,000
Liga 1	0,042
Liga 2	0,083
Liga 3	0,204

Nota –se que na liga referência, sem adição de nióbio, não foi detectado a presença de antimônio. Conforme aumenta-se o teor de adição de nióbio, aumenta-se também o teor de antimônio. Na Tabela 10 apresenta-se os percentuais de perlita e ferrita para as ligas na condição bruta de fundição.

Tabela 10 - Percentuais de ferrita e perlita calculados para as ligas na condição bruta de fundição.

Ligas	Percentual de ferrita (%)	Percentual de perlita (%)
Referência	48,8	51,2
1	14,7	85,3
2	13,5	86,5
3	11,3	88,7

Nota-se que a liga referência exibiu percentuais proporcionais de ferrita e perlita, sendo classificada como ferrítica-perlítica. Nas ligas com adição de nióbio, classificadas como predominantemente perlíticas, conforme aumentou-se o teor de adição, aumentou-se também o percentual de perlita.

6.1.4 – Microscopia óptica dos ferros fundido austemperados (ADI's)

Nas Figuras 19 a 21 são apresentadas as micrografias ópticas dos ferros fundidos nodulares, após o tratamento térmico de austêmpera, realizados nas temperaturas de 240°C, 300°C e 360°C.

Figura 19 - Micrografias ópticas das seções transversais dos ADI's. Temperatura de austêmpera 240°C, durante 1 hora. (a) liga referência; (b) liga 1; (c) liga 2 e em (d) liga 3. Ataque químico, Nital 2%.

Figura 20 - Micrografias ópticas das seções transversais dos ADI's. Temperatura de austêmpera 300°C, durante 1 hora. (a) liga referência; (b) liga 1; (c) liga 2 e em (d) liga 3. Ataque químico, Nital 2%.

Figura 21 - Micrografias ópticas das seções transversais dos ADI's. Temperatura de austêmpera 360°C, durante 1 hora. (a) liga referência; (b) liga 1; (c) liga 2 e em (d) liga 3. Ataque químico, Nital 2%.

As micrografias das Figuras 19 a 21 exibem microestruturas ausferríticas, compostas de ferrita acicular e pequenas áreas de austenita retida, juntamente com os nódulos de grafita [84], produzidas por meio dos tratamentos de austêmpera. Conforme descrito no item 4.3.1, a formação da ausferrita ocorre durante a manutenção na temperatura de austêmpera, com a austenita se transformando em ferrita acicular mais austenita saturada de carbono. As placas de ferrita nucleiam e crescem a partir dos contornos de grãos austeníticos, sendo separadas por finas camadas de austenita com alta concentração de carbono ($\gamma_{\text{alto C}}$). Para o crescimento da ferrita, a mesma tende a expulsar o carbono que está em sua frente de crescimento e que se difunde na austenita. À medida que a austenita vai sendo enriquecida de carbono, o crescimento das agulhas de ferrita vai se tornando cada vez mais difícil, até que o crescimento é cessado, quando a austenita fica totalmente saturada de carbono [9], [20].

As amostras austemperadas a 240°C (Figura 19) exibiram microestruturas mais refinadas comparadas com as obtidas a 300°C (Figura 20) e 360°C (Figura 21). Isto acontece porque em baixas temperaturas de austêmpera, o resfriamento da austenita ocorre de uma maneira mais

rápida e a taxa de difusão do carbono é menor, favorecendo a nucleação da ferrita ao invés de seu crescimento, produzindo uma estrutura mais refinada, constituída de austenita e ferrita acicular (ausferrita inferior) com maior resistência mecânica, porém com menor ductilidade [1]. Em baixas temperaturas de austêmpera, a força motriz de transformação da austenita para ferrita é alta e a taxa de difusão do carbono é baixa, resultando numa maior quantidade de carbono na ferrita, quando comparado com temperaturas superiores. Se essa temperatura de austêmpera for baixa o suficiente para restringir a difusão do carbono e dificultar a sua transição para a austenita, provavelmente carbonetos de transição finamente dispersos precipitarão na ferrita, produzindo uma microestrutura composta por ferrita, carbonetos e baixo teor de austenita retida, sendo prejudiciais para as propriedades mecânicas do material.

As amostras austemperadas a 300°C também exibiram uma microestrutura refinada quando comparadas com as amostras austemperadas a 360°C, porém, diferentemente do que ocorreu com as amostras austemperadas a 240°C, foi possível observar uma maior quantidade de placas de austenita retida, conforme indicado pela Figura 20 c) e d).

Quando a temperatura de austêmpera é maior, maior também é a taxa de difusão do carbono, o que favorece o crescimento das placas de ferrita, originando uma estrutura mais grosseira com agulhas de ferrita separadas uma das outras (ausferrita superior), conforme observado nas amostras austemperadas a 360 °C (Figura 21). Em temperaturas de austêmpera realizadas entre 350-400°C, a cinética de reação ocorre de uma maneira inversa à anterior (baixa temperatura de austêmpera). Isto é, a força motriz de transformação da austenita para ferrita é menor, e a taxa de difusão do carbono e a solubilidade são maiores, favorecendo o crescimento das agulhas de ferrita ao mesmo tempo que a difusão dos átomos de carbono, torna a austenita estável [85], [86].

Verifica-se a presença de pequenas partículas de NbC dispersas na matriz das microestruturas austemperadas (indicadas pelas setas em amarelo). Nas Figuras 22, 23 e na Tabela 11 são apresentados os resultados das análises de EDS pontual e de área realizadas nessas partículas, a fim de determinar a composição química dessas partículas.

Figura 22 - Aglomerado de partículas de NbC presentes na liga 3 utilizadas para as análises de EDS pontual.

Tabela 11 - Composição química das partículas de NbC.

Espectros	Elementos químicos (% em peso)		
	C	Fe	Nb
1	21,88	2,58	75,54
2	21,78	2,01	76,21
3	15,45	2,92	81,63

Figura 23 - Mapeamento químico de área das partículas de NbC aglomeradas da liga 3.

O nióbio tem uma baixa solubilidade na matriz de ferro e exibe uma forte afinidade com o carbono, a interação desses dois elementos tende a formar carbonetos de nióbio. Isso provavelmente ocorreu durante o resfriamento do material já nos moldes de areia, uma vez que a solidificação inicia-se pela formação das partículas de NbC eutético. Como nessa etapa ainda não se deu a nucleação da grafita ou da austenita, há uma tendência à formação de aglomerados de NbC. Uma vez formados, os mesmos são de estabilidade muito alta, resultando numa difícil homogeneidade da distribuição na matriz. As partículas de NbC são de elevada dureza (2400 HV) e alto ponto de fusão (3240°C), e devido a essas características esses materiais são altamente recomendados para aplicações que envolvam desgaste abrasivo[40], [82].

Nas Tabelas 12 e 13 são apresentadas as composições químicas da austenita das ligas a 900°C analisadas por meio do software Thermocalc e suas respectivas temperaturas Ms, calculadas de acordo com a equação de Andrew's (equação 2), apresentada no item 5.2 do capítulo de Materiais e Métodos.

Tabela 12 – Composição química da austenita a 900°C das ligas em estudo, estimadas pelo Thermocalc (em % peso).

Ligas	Elementos químicos					
	C	Si	Cu	Mn	P	Fe
Referência	0,76	2,84	0,71	0,45	0,05	95,19
Liga 1	0,78	2,71	0,78	0,39	0,04	95,29
Liga 2	0,76	2,69	0,95	0,41	0,04	95,14
Liga 3	0,76	2,65	0,87	0,42	0,03	95,26

Tabela 13 – Temperatura Ms de todas as ligas (em % peso).

Liga	Temperatura Ms (°C)
Referência	180
1	181
2	184
3	180

Essas análises foram realizadas para que fosse evitada a formação de martensita durante o resfriamento no tratamento de austêmpera, pois sabendo-se os valores das temperaturas Ms de cada liga foi possível determinar as temperaturas de austêmpera a serem utilizadas no presente estudo, evitando resfriamentos em temperaturas muito baixas. Com base nessas temperaturas Ms, definiu-se os parâmetros dos tratamentos de austêmpera, escolhendo-se as temperaturas de 240°C, 300°C, 360°C e a permanência de 1 hora no banho de sal. Análises preliminares com a

permanência de 3 horas no banho, foram realizadas para todas as temperaturas de austêmpera e para todas ligas, porém não foram notadas diferenças significativas entre as microestruturas de 1 e 3 horas.

6.1.5 – Quantificação das fases via difração de Raios-X

Na Figura 24 são apresentados os resultados das análises de difração de raios-X. As análises foram realizadas para quantificação das fases presentes para cada condição de austêmpera, por meio do método de Rietveld.

Figura 24 - Padrão de difração de raios-X da liga 2 em diferentes condições austêmpera para quantificação de fases por meio do método de Rietveld. (a) Austêmpera realizada a 240°C; (b) Austêmpera realizada a 300°C; (c) Austêmpera realizada a 360°C.

Nota-se que o difratograma da amostra indica a presença de duas fases, Fe α (ferrita) e Fe γ (austenita), indicando que o tempo utilizado no tratamento de austêmpera não foi suficiente para ultrapassar a janela de processos, uma vez se isso tivesse ocorrido, a fase de carbonetos tipo ϵ também estaria presente no difratograma, decorrente da decomposição da austenita, conforme mencionado e explicado nas Figuras 3 e 4, do item 4.2.1.

A quantificação foi realizada com base nos picos dessas duas fases, sendo os picos característicos da fase $Fe\alpha$ identificados nos planos cristalográficos (110), (200), (211), (220), (400) e os picos característicos da fase $Fe\gamma$ identificados nos planos (111), (020), (220), (311), (222), ambos confirmados de acordo com as fichas cristalográficas ID 180969 e ID 44862, respectivamente. É possível observar que as intensidades dos picos da fase $Fe\gamma$ aumentam com o aumento da temperatura de austêmpera, e consequentemente, uma maior proporção desta fase está presente nas ligas com a variação da temperatura, conforme é mostrado nos difratogramas, sendo: 18,70% para a liga austemperada a 240°C; 27,10% para a liga austemperada a 300°C e 35,50 % para a liga austemperada a 360°C. Conforme aumenta-se a temperatura de austêmpera, aumenta-se também o teor de austenita estável no material, melhorando a ductilidade e a tenacidade [6],[87].

Por meio da quantificação de fases realizadas utilizando o método de Ritveld, também foi possível calcular o teor de carbono presente na austenita nas temperaturas de austêmpera analisadas, de acordo com a equação 7, apresentada no item 5.7. Na Tabela 14 são apresentados os teores de carbono presentes na austenita retida para cada temperatura de austêmpera.

Tabela 14 - Tabela de quantificação do teor de carbono presente na austenita após o tratamento de austêmpera.

Temperatura de austêmpera (°C)	Teor de carbono na austenita (%)
240°C	0,91
300°C	1,04
360°C	1,27

Nota-se que o teor de carbono aumenta com o aumento da temperatura de austêmpera. Estudos realizados utilizando a técnica de difração de raios-X mostram que o teor de carbono presente na austenita estável, obtido em baixas temperaturas de austêmpera é menor do que os obtidos em altas temperaturas, concordando com o dados obtidos na Tabela 14. Portanto, para baixas temperaturas de austêmpera, parte do carbono que não está dissolvido na austenita estável, se encontra na forma de carbonetos. Após a transformação isotérmica, a austenita pode se apresentar de duas formas diferentes: austenita com alta concentração de carbono, com estabilidade térmica e mecânica ou como austenita de baixa concentração de carbono, que é instável [86]. Essa austenita instável, pode ser encontrada em condições que o tratamento de austêmpera se encerra antes de entrar na janela de processos, antes do tempo (t_1), conforme mostrado na Figura 3 [9].

6.2 – Caracterização mecânica das ligas

6.2.1 – Ensaio de Dureza Brinell (HB)

Na Figura 25 são apresentadas as durezas HB para todas as ligas na condição bruta de fundição, a fim de avaliar a influência da adição de nióbio nessa propriedade.

Figura 25 - Dureza HB na condição bruta de fundição para todas as ligas.

Verifica-se que a adição de nióbio elevou a dureza das ligas em relação a condição bruta de fundição, ocorrendo também um aumento progressivo nas durezas com o aumento da adição de nióbio, que pode ser associado ao mecanismo de endurecimento por solução sólida e pela presença dos NbC [82].

Na Figura 26 são apresentados os resultados dos ensaios de dureza Brinell realizados para todas as ligas nas condições austemperadas e brutas de fundição, para fins de comparação.

Figura 26 - Dureza Brinell para todas as ligas nas condições austemperadas e brutas de fundição.

Todas as amostras austemperadas apresentaram valores de dureza superiores em relação ao estado bruto de fundição, com a amostra tratada a 240°C apresentando o dobro de dureza, sendo que esses resultados estão relacionados as microestruturas produzidas (Figuras 19 a 21). Com o aumento da temperatura de austêmpera, a tendência é que a resistência do material diminua e a ductilidade e o alongamento aumentem simultaneamente, devido ao aumento na proporção de austenita retida na microestrutura do material [88].

6.2.2 – Ensaio de impacto Charpy

Na Figura 27 são apresentados os resultados de absorção de energia ao impacto para as ligas na condição bruta de fundição.

Figura 27 - Energia absorvida ao impacto das ligas para a condição bruta de fundição

Analisando os resultados de absorção de energia ao impacto para as ligas no estado bruto de fundição, observa-se que a liga 1 foi a que exibiu o melhor resultado. O teor de nióbio crescente acarretou um decréscimo na energia de absorção ao impacto devido ao aumento de dureza decorrente. A resistência ao impacto é a propriedade mais sensível a presença de elementos de fragilização, tais como: martensita, precipitação de carbonetos, teor e a adição de elementos de liga, forma e tamanho da grafita, tipo de matriz (ferrítica, perlítica ou ambas), que entre outros componentes, podem interferir na tenacidade a fratura dos ferros fundidos nodulares [9].

Na Figura 28 são apresentados os resultados de absorção de energia ao impacto para as ligas na condição bruta de fundição e austemperadas.

Figura 28 - Energia absorvida ao impacto das ligas nas condições austemperadas e bruta de fundição.

Verifica-se que o tratamento de austêmpera elevou a energia de absorção ao impacto das ligas, sendo que amostras austemperadas a 360°C apresentaram os melhores resultados, até 5 vezes maiores que o da condição de bruto de fundição. A liga 1 austemperada a 360°C exibiu o melhor resultado de absorção de energia. Com o aumento da temperatura de austêmpera, aumenta-se a energia de absorção ao impacto, devido ao aumento da quantidade de austenita retida, melhorando a ductilidade e a tenacidade a fratura do material [89]. Verifica-se que para as ligas austemperadas a 240°C, os valores de absorção de energia ao impacto não exibiram muita variação, independente da liga analisada. Como o tratamento foi realizado em temperaturas mais baixas, as microestruturas das ligas apresentaram baixos teores de austenita retida, responsável pela tenacidade e ductilidade dos materiais.

Na Figura 29 são apresentadas as micrografias das fraturas da liga 2, para as condições bruta de fundição e austemperada a 360°C, que resultaram nas condições em que se absorveu a menor e a maior energia ao impacto, respectivamente.

Figura 29 – Micrografias das fraturas dos ensaios de impacto da liga 2. (a) Condição: bruta de fundição; (b) Condição: austemperada a 360°C.

Observa-se diferentes modos de fratura para as duas condições analisadas. Nas Figuras 29 a.1) e 29 a.2) são apresentadas as micrografias da superfície de fratura da condição bruta de fundição, com diferentes aumentos. Para essa condição, observa-se uma fratura do modo frágil, com características típicas desse modo de fratura, aspecto pouco rugoso, presença de planos de clivagem (setas em amarelo) associada com uma região de fratura intergranular (setas em alaranjado). A presença de partículas de NbC é indicada pelas setas brancas. Os modos de fraturas frágeis estão associados a grande velocidade de propagação da trinca, e normalmente exibem essa morfologia, pois durante o processo de fratura tiveram baixa ou nenhuma deformação plástica. A sequência de eventos dessa fratura, se resume a: nucleação da trinca e propagação da trinca de clivagem [9].

Nas Figuras 29 b.1) e 29 b.2) são apresentadas as micrografias da superfície de fratura da amostra austemperada a 360°C. Para essa condição de austêmpera, verifica-se uma característica de fratura mista, sendo constituída por um componente de fratura frágil (setas em alaranjado) e dúctil (região tracejada em amarelo, que ocorre por meio da formação e crescimento de microcavidades (alvéolos)). A superfície de fratura apresenta um aspecto rugoso

e com a presença de alvéolos [90]. Essas características da superfície de fratura são típicas de amostras com uma maior absorção de energia ao impacto, que nesse caso ocorreu devido a maior quantidade de austenita retida presente. A fratura mista em ferros fundidos nodulares ocorre seguindo uma certa sequência: fratura na interface grafita/matriz, deformação plástica na matriz, formação de microtrincas junto a grafita e propagação da trinca principal [9].

Na Figura 30 são apresentadas duas superfícies de fratura produzidas no ensaio de impacto da liga 3, mostrando as partículas de NbC presente na microestrutura da liga.

Figura 30 – Micrografias das fraturas produzidas no ensaio de impacto da liga 3 na condição bruta de fundição.

Devido à baixa solubilidade do nióbio em matrizes de ferro, o nióbio adicionado nas ligas tende a formar partículas de NbC. Na Figura 30 a) verifica-se uma boa adesão da partícula de NbC (tracejado em vermelho) com a microestrutura da liga 3. Mesmo após a fratura, a mesma permanece fixada na matriz, notando-se apenas uma pequena região lascada na parte superior da partícula, provavelmente devido à alta solicitação mecânica durante o ensaio, observando-se também que no envoltório da partícula ocorre a formação de pequenos alvéolos, que é característica típica de uma fratura dúctil. Na Figura 30 b) verifica-se uma trinca que provavelmente nucleou e propagou ao longo da aplicação da carga mecânica, nota-se que a mesma desvia da partícula de NbC, ou seja, as partículas de NbC presentes na liga também podem atuar como barreiras a propagação de trincas.

Na Figura 31 é apresentado um gráfico correlacionando a dureza HB com a energia absorvida ao impacto para todas as ligas na condição bruta de fundição.

Figura 31 – Gráfico da relação entre a dureza HB e a energia de impacto (J) em função da adição de nióbio na condição bruta de fundição.

Verifica-se que a adição de nióbio elevou a dureza das ligas e diminuiu a energia absorvida no impacto, exceto para a liga 1 que exibiu um aumento na dureza e na energia absorvida. Comparando com a liga sem adição de nióbio, isso provavelmente pode estar relacionado com a microestrutura predominantemente perlítica, menor quantidade e distribuição mais uniforme das partículas de NbC da liga 1 [7].

6.2.3 – Ensaio de tração

Na Figura 32 são apresentados os resultados dos ensaios de tração das ligas na condição bruta de fundição, realizados com o objetivo de avaliar a influência da adição de nióbio nas mesmas.

Figura 32 - Resultados dos ensaios de tração das ligas na condição bruta de fundição

Verifica-se que a adição de nióbio melhorou as propriedades mecânicas de tração das ligas em estudo, sendo que a liga 1 apresentou o maior limite de resistência a tração, seguida de uma ligeira queda para as ligas 2 e 3, respectivamente. O limite de escoamento seguiu uma tendência linear de aumento nos valores de tensão, com o aumento do teor de nióbio, esses resultados estão de acordo com dados encontrados na literatura. O alongamento exibiu uma leve aumento com a adição de nióbio, mantendo-se constante para as ligas 1 e 2 e para a liga 3 apresentando uma queda, provavelmente devido a maior presença das partículas de NbC presentes na liga.

Na Figura 33 são apresentados os gráficos dos ensaios de tração para todas as ligas nas condições austemperadas em várias temperaturas e bruta de fundição (para comparação).

Figura 33 - Gráficos dos ensaios de tração das ligas nas condições austemperadas e bruta de fundição. (a) Liga referência; (b) Liga 1; (c) Liga 2; (d) Liga 3.

Os tratamentos de austêmpera realizados nas ligas aumentaram as resistências mecânicas do material em comparação com a condição bruta de fundição. O limite de resistência a tração e o limite de escoamento diminuíram conforme aumentou-se as temperaturas de austêmpera. Na temperatura de austêmpera a 240°C a resistência a tração foi em média 45 % superior a da condição bruta de fundição. Na temperatura de austêmpera de 300°C foram em média 32% superiores, e na temperatura de 360°C em média 20%.

As propriedades mecânicas de tração apresentadas na Figura 33 estão estreitamente relacionadas com as microestruturas produzidas e apresentadas nas Figuras 19 a 21. As amostras austemperadas a 240°C foram as que exibiram os menores resultados de alongamento comparando todas as condições de ensaio, isso possivelmente ocorreu devido as microestruturas produzidas serem constituídas em grande parte de ferrita acicular fina e baixa quantidade de austenita retida, características típicas para alta resistência a tração, porém baixa ductilidade e tenacidade.

As amostras austemperadas a 360°C foram as que exibiram os maiores valores de alongamento, pois apresentaram uma queda na resistência a tração e no limite de escoamento,

em comparação com as demais condições de austêmpera. As amostras austemperadas a altas temperaturas (350-400°C) contêm uma maior quantidade de austenita retida estável e uma microestrutura com agulhas grossas (ausferrita superior), o que resulta numa alta tenacidade e ductilidade, mas com uma baixa resistência a tração e dureza [36],[91].

6.3 – Ensaios de desgaste microabrasivo

Na Figura 34 são apresentados os resultados dos ensaios de desgaste microabrasivo das ligas nas condições bruta de fundição e austemperadas. O ensaio foi realizado para avaliar a influência da adição de nióbio nas ligas, e os efeitos das diferentes temperaturas de austêmpera na resistência ao desgaste. Para avaliação dos efeitos do tratamento de austêmpera, o ensaio foi realizado somente na liga 2 (intermediária).

Figura 34 - Gráficos dos ensaios de desgaste microabrasivo das ligas em estudo. (a) Condição bruta de fundição; (b) Liga 2 para as diferentes condições de austêmpera e bruta de fundição.

No caso das ligas na condição bruta de fundição (Figura 36 a), nota-se que a adição de nióbio aumentou a resistência ao desgaste das ligas, o que pode ser atribuído as durezas crescentes dos mesmos [92],[93].

Na Figura 34 b) observa-se os resultados de resistência ao desgaste para a liga 2, para as diferentes temperaturas de austêmpera e na condição bruta de fundição. A menor temperatura de austêmpera (240°C) foi a que resultou no melhor desempenho ao desgaste, com menores valores de volume removido. Baixas temperaturas de austêmpera (235-250°C) produzem ADI's com os mais altos níveis de dureza e boa resistência ao desgaste devido as microestruturas resultantes [27],[94].

6.4 – Ensaios de corrosão por polarização potenciodinâmica

Na Figura 35 são apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para todas as ligas do presente estudo, na condição bruta de fundição.

Figura 35 - Curvas de polarização potenciodinâmica em NaCl 3,5% para todas as ligas no estado bruto de fundição.

Verifica-se que as ligas exibiram valores semelhantes de potenciais de circuito aberto (E_{corr}). As ligas com adição de nióbio apresentaram as menores densidades de corrente de corrosão (I_{corr}), conforme pode ser observado na ampliação da Figura 35 a.2). Segundo um estudo realizado por Abdullah [39], a adição de nióbio em ferros fundidos nodulares com o teor de 0,5% (em peso) exibiu menores taxas de corrosão, o que concorda com o presente estudo.

6.5 - Tratamentos termoquímicos

O objetivo dos tratamentos termoquímicos foi a produção de camadas resistentes ao desgaste e a corrosão em um substrato de boa resistência a tração e tenacidade.

Os tratamentos termoquímicos de boretção e TRD foram realizados somente nas amostras com adição de nióbio. As amostras foram resfriadas diretamente da temperatura de tratamento (900°C) em banho de sal a 300°C, permanecendo por 1 hora, sendo posteriormente resfriadas ao ar. A condição de resfriamento foi a mesma para todos os casos, e foi escolhida por resultar na melhor combinação de propriedades mecânicas.

6.5.1 – Fluorescência de raios-X por dispersão de energia.

Na Tabela 15 são apresentados os resultados das análises realizadas por meio da técnica de fluorescência de raios-X, para determinar a composição química dos elementos utilizados na preparação dos banhos dos tratamentos termoquímicos de boretação e TRD.

Tabela 15 – Resultados das análises de FRX dos elementos presentes nos banhos utilizados nos tratamentos termoquímicos (% peso).

Material	Elementos químicos (% em peso)				
	Al	Nb	Cr	Fe	Si
Alumínio	97,9				2,1
Ferro-cromo	7,4		71,2	18,3	3,1
Ferro-nióbio	1,5	71,8	-	23,9	2,8

No caso dos ferros-liga, os elementos formadores de carbonetos apresentaram-se em maior percentual em relação aos demais elementos presentes na composição.

6.5.2 – Caracterização das seções transversais das camadas produzidas

Nas Figuras 36 e 37 são apresentadas as micrografias das seções transversais das camadas produzidas por meio dos tratamentos termoquímicos de boretação durante 2 e 4 horas.

Figura 36 – Micrografias ópticas das seções transversais das ligas após o tratamento de boretação realizado por 2 horas.

Figura 37 - Micrografias ópticas das seções transversais das ligas após o tratamento de boretação realizado por 4 horas.

Verifica-se a presença de uma camada composta por duas regiões conforme indicado na Figura 38 c), sendo a mais externa constituída de FeB (I) e a mais interna de Fe₂B e Fe₃B(II). Abaixo da mesma, nota-se também a formação intergranular de boretos no substrato ausferrítico (III). Tais morfologias são típicas desse tratamento em ferros fundidos nodulares [95].

Nas Figuras 38 a 43 são apresentadas as micrografias ópticas das seções transversais das camadas de carbonetos de cromo, de nióbio ou de cromo-nióbio, produzidas por meio dos tratamentos de TRD durante 4 e 6 horas.

Figura 38 - Micrografias ópticas das seções transversais das ligas após o tratamento de TRD - FeCr realizado por 4 horas.

Figura 39 - Micrografias ópticas das seções transversais das ligas após o tratamento de TRD - FeCr realizado por 6 horas.

Verifica-se que os tempos de tratamento usados não produziram variações significativas nas espessuras das camadas, sendo que o tempo maior resultou numa melhor homogeneidade na espessura. O teor de nióbio presente no substrato não influenciou significativamente nas características das camadas formadas.

Figura 40 - Micrografias ópticas das seções transversais das ligas após o tratamento de TRD - FeNb realizado por 4 horas.

Figura 41 - Micrografias ópticas das seções transversais das ligas após o tratamento de TRD - FeNb realizado por 6 horas.

Os tempos de tratamento maiores (6h) produziram um pequeno aumento nas espessuras das camadas. O teor de nióbio não influenciou significativamente nas características das camadas formadas.

Figura 42 - Micrografias ópticas das seções transversais das ligas após o tratamento de TRD - FeCrNb realizado por 4 horas.

Figura 43 - Micrografias ópticas das seções transversais das ligas após o tratamento de TRD - FeCrNb realizado por 6 horas.

Verifica-se que os tempos de tratamento maiores resultaram numa melhor homogeneidade nas espessuras das camadas. O teor de nióbio das ligas não influenciou significativamente nas características das camadas formadas. Camadas semelhantes as deste trabalho foram obtidas no caso de aços [63],[96],[97], porém para ferros fundidos nodulares, por este autor, ainda não foram encontrados resultados de trabalhos publicados.

Na Tabela 16 são apresentados os valores das espessuras médias das camadas produzidas nas ligas por meio dos tratamentos termoquímicos de boretação.

Tabela 16 – Espessuras médias e seus respectivos desvios padrões para as camadas boretadas produzidas nas ligas por meio dos tratamentos de boretação.

Liga	Boretação 2h	Boretação 4h
1	101,2 $\mu\text{m} \pm (15,6)$	127,9 $\mu\text{m} \pm (10,6)$
2	111,2 $\mu\text{m} \pm (8,6)$	144,2 $\mu\text{m} \pm (9,6)$
3	105,7 $\mu\text{m} \pm (4,2)$	164,8 $\mu\text{m} \pm (18,9)$

Nota-se que as camadas produzidas por 4 horas foram as que exibiram as maiores espessuras para todas as ligas. A formação e o crescimento das camadas de boretos são altamente dependentes da temperatura e do tempo utilizado nos tratamentos, pois o principal mecanismo de formação da camada é por meio de difusão atômica [98].

Nas Tabelas 17-19 são apresentados os valores das espessuras médias das camadas produzidas nas ligas por meio dos tratamentos termoquímicos de TRD.

Tabela 17 - Espessuras médias e seus respectivos desvios padrões para as camadas produzidas nas ligas por meio dos tratamentos TRD-FeCr.

Liga	TRD FeCr 4h	TRD FeCr 6h
1	32,9 $\mu\text{m} \pm (4,6)$	42,6 $\mu\text{m} \pm (4,0)$
2	34,7 $\mu\text{m} \pm (8,8)$	43,8 $\mu\text{m} \pm (2,4)$
3	35,5 $\mu\text{m} \pm (4,2)$	44,5 $\mu\text{m} \pm (6,8)$

Tabela 18 - Espessuras médias e seus respectivos desvios padrões para as camadas produzidas nas ligas por meio dos tratamentos TRD-FeNb.

Liga	TRD FeNb 4h	TRD FeNb 6h
1	39,7 $\mu\text{m} \pm (3,7)$	48,6 $\mu\text{m} \pm (3,4)$
2	41,4 $\mu\text{m} \pm (1,7)$	50,5 $\mu\text{m} \pm (3,8)$
3	37,1 $\mu\text{m} \pm (3,9)$	35,0 $\mu\text{m} \pm (5,4)$

Tabela 19 - Espessuras médias e seus respectivos desvios padrões para as camadas produzidas nas ligas por meio dos tratamentos TRD-FeCrNb.

Liga	TRD FeCrNb 4h	TRD FeCrNb 6h
1	33,4 $\mu\text{m} \pm (7,0)$	56,9 $\mu\text{m} \pm (4,1)$
2	39,8 $\mu\text{m} \pm (6,4)$	42,2 $\mu\text{m} \pm (5,6)$
3	38,0 $\mu\text{m} \pm (3,4)$	53,4 $\mu\text{m} \pm (2,0)$

Verifica-se para todos os tratamentos de TRD que os maiores tempos de tratamento (4 horas) exibiram um pequeno aumento na espessura das camadas de todas as ligas. O teor de nióbio presente nas ligas não influenciou na espessura das camadas.

6.5.3 – Difração de raios-X

Na Figura 44 são apresentados os difratogramas das camadas produzidas pelos tratamentos de boretção 2 e 4 horas.

Figura 44 – Difratogramas das camadas produzidas por meio dos tratamentos termoquímicos de boretção por 2 e 4 horas.

Verifica-se nos difratogramas a presença dos boretos de ferro: FeB, Fe₂B e Fe₃B, característicos desses tipos de tratamentos e confirmados de acordo com as fichas cristalográficas: ID 391331, ID 391330 e ID 613903, respectivamente. A formação das camadas ocorre por meio de difusão atômica, e portanto, os átomos de boro presentes no banho tendem a difundir na amostra durante o tratamento e a se ligar com os átomos de ferro presente nos substratos, dando origem a formação dos boretos de ferro, sendo o alumínio utilizado como ativador (acelerador) para que facilite a ligação entre esses dois elementos. Na formação das camadas, inicialmente ocorrem boretos de ferro (Fe₂B) que nucleiam e crescem primeiro, ao longo do tratamento vão começando a aparecer os boretos de ferro (FeB). Os boretos de ferro FeB exibem maiores durezas e resistência quando comparados aos Fe₂B e Fe₃B, devido a proporção de Fe presente no composto, porém não são desejáveis camadas com a presença somente desse composto, pois a mesma será frágil e quebradiça, sendo desejável também em camadas boretadas, a presença do composto Fe₂B, que exibe boa ductilidade e tenacidade [98].

Na Figura 45 são apresentados os difratogramas das camadas produzidas pelos tratamentos de TRD FeCr por 4 e 6 horas.

Figura 45 - Difratogramas das camadas produzidas por meio dos tratamentos termoquímicos de TRD-FeCr por 4 e 6 horas.

Verifica-se nos difratogramas das camadas produzidas por meio dos tratamentos termoquímicos de TRD FeCr, a presença dos carbonetos de cromo Cr_2C_3 e Cr_7C_3 , decorrentes das composições químicas dos banhos utilizados e confirmados de acordo com as fichas

cristalográficas ID 151477 e 658152, respectivamente. Assim como os tratamentos termoquímicos de boretção, os tratamentos de TRD também ocorrem por meio de difusão atômica, com os elementos formadores de carboneto presentes no banho tendendo a se difundir na amostra ao longo do tratamento e a se ligar com os átomos de carbono para a formação das camadas de carbonetos. Quando o substrato tem baixo teor de carbono, tratamentos de cementação são necessários para enriquecer a superfície do mesmo com carbono e possibilitar a formação das camadas de carbonetos [99]. Os carbonetos de cromo exibem durezas e resistência ao desgaste inferiores aos dos carbonetos de nióbio e vanádio, sendo resistentes a oxidação e corrosão [56].

Na Figura 46 são apresentados os difratogramas das camadas produzidas pelos tratamentos de TRD-FeNb por 4 e 6 horas.

Figura 46- Difratogramas das camadas produzidas por meio dos tratamentos termoquímicos de TRD FeNb 4 e 6 horas.

Verifica-se nos difratogramas nas camadas a presença dos carbonetos de nióbio NbC e Nb_2C , decorrentes das composições químicas dos banhos utilizados nos tratamentos e confirmados de acordo com as fichas cristalográficas ID 163744 e 163747, respectivamente. Os carbonetos de nióbio apresentam características adequadas para aplicações onde se requer alta resistência ao desgaste e em ambientes de elevadas temperaturas, devido a: elevada dureza, tenacidade e alta temperatura de fusão (3873°C) [97].

Na Figura 47 são apresentados os difratogramas das camadas produzidas pelos tratamentos de TRD-FeCrNb por 4 e 6 horas.

Figura 47 - Difratogramas das camadas produzidas por meio dos tratamentos termoquímicos de TRD FeCrNb 4 e 6 horas.

Verifica-se nos difratogramas para as camadas produzidas pelos tratamentos termoquímicos de TRD FeCrNb, a presença de carbonetos complexos de cromo-nióbio CrNbC e $\text{Cr}_3\text{Nb}_3\text{C}$, devido a composição química dos banhos utilizados nos tratamentos e confirmados de acordo com as fichas cristalográficas ID 76804 e 76131, respectivamente.

6.5.4 – Ensaios de microdureza Vickers

Na Tabela 20 são apresentados os valores de microdureza Vickers das camadas produzidas por meio do tratamento de boretação.

Tabela 20 - Resultados de microdureza Vickers (HV) para as camadas produzidas por meio do tratamento termoquímico de boretação para as ligas 1, 2 e 3. Carga 0,5 N.

Ligas	Boretação 2h	Boretação 4h
1	1437,5 ± (58,6)	1579, 4 ± (41,9)
2	1574,3 ± (40,9)	1556,0 ± (52,7)
3	1517,0 ± (43,6)	1583,5 ± (48,8)

Verifica-se que as camadas boretadas exibiram microdurezas entre 1435 e 1585 HV. Essas durezas são características dos compostos detectados via difração de raios-X (FeB, Fe₂B e Fe₃B), conforme apresentado na literatura [100]. O tempo de tratamento não influenciou significativamente na microdureza das ligas.

Na Tabela 21 são apresentados os valores de microdureza Vickers das camadas produzidas por meio dos tratamentos de TRD-FeCr para as ligas.

Tabela 21 - Resultados de microdureza Vickers (HV) para as camadas produzidas por meio do tratamento termoquímico de TRD-FeCr para as ligas 1, 2 e 3. Carga 0,5 N.

Liga	TRD FeCr 4h	TRD FeCr 6h
1	1861,5 ± (47,5)	1845,6 ± (50,9)
2	1828,6 ± (24,1)	1904,0 ± (52,7)
3	1841,6 ± (48,5)	1891,5 ± (68,8)

Para os tratamentos de TRD FeCr, verifica-se que os valores de microdureza variaram entre 1800-1900 HV. Os valores de microdureza são característico dos carbonetos formados (Cr₂C₃, Cr₇C₃) e identificados nas camadas via DRX. Esses carbonetos exibem dureza e resistência ao desgaste inferior aos carbonetos de nióbio [56].

Na Tabela 22 são apresentados os valores de microdureza Vickers das camadas produzidas por meio dos tratamentos de TRD-FeNb para as ligas.

Tabela 22 - Resultados de microdureza Vickers (HV) para as camadas produzidas por meio do tratamento termoquímico de TRD-FeNb para as ligas 1, 2 e 3. Carga 0,5 N.

Liga	TRD FeNb 4h	TRD FeNb 6h
1	2289,9 ± (59,6)	2320,2 ± (63,5)
2	2310,4 ± (81,4)	2318,7 ± (52,7)
3	2324,3 ± (67,4)	2292,0 ± (50,7)

Observa-se que os tratamentos de TRD-FeNb exibiram microdurezas na faixa de 2280-2325 HV. Esses valores são característicos dos compostos formados (NbC e Nb₂C) e identificados nas camadas via DRX. Devido à elevada dureza, esses compostos são muito utilizados em aplicações que requer alta resistência ao desgaste [97].

Na Tabela 23 são apresentados os valores de microdureza Vickers das camadas produzidas por meio dos tratamentos TRD-FeCr para as ligas.

Tabela 23 - Resultados de microdureza Vickers (HV) para as camadas produzidas por meio do tratamento termoquímico de TRD-FeCrNb para as ligas 1, 2 e 3. Carga 0,5 N.

Liga	TRD FeCrNb 4h	TRD FeCrNb 6h
1	2153,9 ± (64,8)	2125,2 ± (55,7)
2	2172,4 ± (55,4)	2141,2 ± (61,4)
3	2165,8 ± (80,1)	2120,0 ± (59,4)

Verifica-se que os tratamentos de TRD-FeCrNb exibiram valores de microdureza na faixa de 2120-2180HV. Esses valores são característicos dos compostos formados (CrNbC, Cr₃Nb₃C) e identificados nas camadas via DRX. Os valores de microdureza foram intermediários aos valores analisados para os tratamentos de TRD-FeCr, FeNb. Os tratamentos de TRD-FeNb foram aqueles que produziram as camadas com os maiores valores de durezas, seguido dos tratamentos de TRD-FeCrNb, TRD- FeCr e boretação.

Na Figura 48 são apresentados os perfis de microdureza Vickers para as camadas produzidas por boretação, 2 e 4 horas.

Figura 48 – Perfis de microdureza Vickers obtidos para as camadas de boretação produzidas nas ligas. a) boretação por 2 horas e b) boretação por 4 horas.

Nota-se que as camadas produzidas pelo tratamento termoquímico de boretação, exibiram microdurezas máximas na superfície, na faixa de 1500-1600 HV. Esses valores de durezas são característicos do composto FeB formado nos tratamentos de boretação [100] [101] [102] [103]. Conforme aumenta-se a distância a partir da superfície, a dureza tende a diminuir, devido à presença progressiva de Fe₂B (1200HV). A estabilização da dureza ocorre ao se atingir o substrato.

Nas Figuras 49-a) e 49-b) são apresentados os perfis de microdureza Vickers para as camadas produzidas na liga 1 pelos tratamentos termoquímicos de TRD FeCr, FeNb e FeCrNb.

Figura 49 - Perfis de microdureza Vickers obtidos para as camadas de TRD produzidas na liga 1. a) TRD por 4 horas e b) TRD por 6 horas.

Verifica-se que os perfis de microdurezas realizados nas secções transversais camada/substrato da liga 1 exibiram valores de microdureza característico para cada tratamento, exibindo valores superiores nas camadas e diminuindo abruptamente nas regiões do substrato. As microdurezas dos substratos permaneceram constantes para todos os pontos analisados.

Nas Figuras 50-a) e 50-b) são apresentados os perfis de microdureza Vickers para as camadas produzidas na liga 2 pelos tratamentos termoquímicos de TRD-FeCr, FeNb e FeCrNb.

Figura 50 - Perfis de microdureza Vickers obtidos para as camadas de TRD produzidas na liga 2. a) TRD por 4 horas e b) TRD por 6 horas.

Nota-se nos perfis de microdurezas realizados nas secções transversais da camada/ substrato da liga 2 que as durezas exibiram valores superiores ao do substrato. O tempo de tratamento não influenciou de maneira considerável os valores de microdurezas.

Nas Figuras 51-a) e 51-b) são apresentados os perfis de microdureza Vickers para as camadas produzidas na liga 3 pelos tratamentos termoquímicos de TRD-FeCr, FeNb, FeCrNb

Figura 51 - Perfis de microdureza Vickers obtidos para as camadas de TRD produzidas na liga 3. a) TRD por 4 horas e b) TRD por 6 horas.

Verifica-se que os perfis de microdurezas realizados nas secções transversais camada/substrato da liga 3 também exibiram valores de microdureza característico para cada tratamento, devido a formação de diferentes compostos após o térmico do tratamento. O tempo de tratamento não influenciou de maneira considerável nos valores de microdureza. Nota-se que o teor de nióbio presente nas ligas 1, 2 e 3 não influenciou na espessura das camadas, bem como nas microdurezas. As durezas dos substratos para todas as ligas se mostraram constantes próximo as regiões das interfaces, indicando que não ocorreu descarbonetação pelo fornecimento de carbono do substrato para a formação das camadas. Em estudos publicados na literatura [104] foi observado que aços com teores de 0,3% (em peso) de carbono podem sofrer descarbonetação próximo a interface camada/substrato, devido a difusão de carbono em direção a superfície para a formação das camadas de carbonetos, esse comportamento não foi observado para as camadas produzidas no presente estudo.

6.5.5 – Ensaios de adesividades das camadas – VDI 3198

Nas Figuras 52 a 55 são apresentadas as micrografias ópticas das indentações Rockwell C realizadas nas camadas produzidas.

Figura 52 - Indentações Rockwell C realizadas nas superfícies das camadas produzidas por meio dos tratamentos de boretação. Tratamento realizado por 2 horas (a),(b) e (c) para as ligas 1, 2 e 3 e tratamento realizado por 4 horas (d), (e) e (f), para as ligas 1,2 e 3, respectivamente.

Figura 53 – Indentações Rockwell C feitas nas superfícies das camadas produzidas por meio do tratamento TRD FeCr. Tratamento realizado por 4 horas (a),(b) e (c) para as ligas 1, 2 e 3 e tratamento realizado por 6 horas (d), (e) e (f), para as ligas 1,2 e 3, respectivamente.

Figura 54 - Indentações Rockwell C feitas nas superfícies das camadas produzidas por meio do tratamento TRD FeNb. Tratamento realizado por 4 horas (a), (b) e (c) para as ligas 1, 2 e 3 e tratamento realizado por 6 horas (d), (e) e (f), para as ligas 1, 2 e 3, respectivamente.

Figura 55 - Indentações Rockwell C feitas nas superfícies das camadas produzidas por meio do tratamento TRD FeCrNb. Tratamento realizado por 4 horas (a), (b) e (c) para as ligas 1, 2 e 3 e tratamento realizado por 6 horas (d), (e) e (f), para as ligas 1, 2 e 3, respectivamente.

Em todas as micrografias analisadas observam-se microtrincas (indicadas pelas setas em vermelho), aceitáveis conforme os padrões estabelecidos pela norma do ensaio de VDI 3198, sendo esse padrão de aceitação apresentado na Figura 15. Por meio destas análises concluiu-se que os tratamentos termoquímicos de boretação e TRD resultaram em camadas com boas aderências ao substrato, fato este decorrente das ligações metalúrgicas proporcionadas pelos mesmos. As setas em azul indicam delaminações em pequena escala decorrentes da realização do ensaio, sendo aceitáveis pelos padrões estabelecidos pela norma.

6.5.6 – Ensaios de corrosão por polarização potenciodinâmica

Na Figura 56 são apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmicas obtidas para as camadas produzidas por meio dos tratamentos de boretação, juntamente com a do substrato, para fins de comparação.

Figura 56 – Curvas de polarização potenciodinâmica em NaCl 3,5% para o tratamento de boretação 2 e 4 horas e substrato da liga 2.

As amostras boretadas apresentaram valores de potenciais de corrosão (E_{corr}) mais positivos em comparação com o do substrato, sendo que a amostra boretada por 2 horas apresentou o melhor comportamento, com uma menor tendência a corrosão. Todas as amostras apresentaram densidades de corrente (I_{corr}) semelhantes. Não ocorreu passivação em qualquer caso. Foram encontrados na literatura camadas boretadas com comportamentos semelhantes,

sendo produzidas em um substrato de baixo teor de carbono e em aço ferramenta AISI H13 [105].

Na Figura 57 são apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmicas obtidas para as camadas produzidas por meio dos tratamentos de TRD, juntamente com a do substrato, para fins de comparação.

Figura 57 - Curvas de polarização potenciodinâmica em NaCl 3,5% para os tratamentos de TRD FeCr, FeCrNb e FeNb 4 e 6 horas e substrato da liga 2.

Verifica-se que todas as condições exibiram melhores resultados a corrosão em comparação ao substrato, sendo a amostra FeCrNb tratada por 6 horas a que apresentou o melhor desempenho, com o maior valor do potencial de corrosão, e a amostra FeNb tratada por 4 horas a que exibiu o menor densidade de corrente. Nota-se que as camadas produzidas proporcionaram acentuada melhora na resistência a corrosão, quando comparadas ao substrato, uma vez que as mesmas exibiram potenciais de corrosão deslocados para potenciais mais positivos. Foram obtidas regiões de passivação nas curvas de polarização das camadas produzidas via TRD e substrato, o que não ocorreu com as camadas boretadas.

Na Figura 58 são apresentadas as curvas com os melhores resultados das amostras tratadas por meio dos tratamentos de boretção e TRD e do substrato da liga 2, a fim de poder se comparar a efetividade desses dois tratamentos em relação ao ensaio de corrosão potenciodinâmica.

Figura 58 - Curvas de polarização potenciodinâmica em NaCl 3,5% para as amostras tratadas por boretação 2 horas, TRD FeCrNb 6 horas e substrato da liga 2.

Nota-se que ambas as amostras tratadas exibiram valores de potenciais de corrosão mais positivos do que o do substrato, com a amostra TRD apresentando um valor mais positivo. A amostra TRD também apresentou uma menor densidade de corrente em comparação com a amostra boretada e o substrato. Isso pode ser devido a formação de óxidos na superfície revestida, possivelmente ao longo do ensaio de corrosão, sendo que óxidos de cromo (Cr_2O_3) e de nióbio (Nb_2O_5) podem ter sido formados. Esses óxidos presentes no revestimento desempenham um papel fundamental na proteção dos mesmos, visto que os óxidos de cromo são altamente estáveis e podem diminuir acentuadamente a taxa de corrosão, por meio da formação de um filme passivo na superfície do material. O óxido de nióbio exibe um alto grau de estabilidade química e boa resistência a corrosão [106].

Com base nas análises das curvas potenciodinâmicas (Figuras 56 e 57), é possível notar que as camadas produzidas via tratamentos de boretação e TRD exibiram valores de potenciais de corrosão mais positivo e menores valores de densidade de corrente, sendo as amostras tratadas por TRD as que exibiram os melhores comportamentos. Resultados similares do comportamento da resistência a corrosão exibidos pelas camadas de TRD do presente estudo, foram observados em trabalhos publicados por outros pesquisadores, onde os tratamentos foram realizados em substratos de AISI 1045, AISI 52100 e em um ferro fundido vermicular, em meio salino e com condições semelhantes. Os autores concluíram que as camadas produzidas via TRD exibiram melhor resistência a corrosão, quando comparadas ao substrato sem tratamento, e os mecanismos de corrosão nas camadas ocorreram de maneira localizada, onde a solução

salina penetra no substrato por meio da camada, levando a uma corrosão uniforme [96],[77],[107].

6.5.7 – Ensaios de desgaste microabrasivos

Nas Figuras 59 a 61 são apresentados graficamente os resultados dos ensaios de desgaste microabrasivo para as camadas produzidas pelos tratamentos termoquímicos de boretação e TRD e para os substratos de cada uma das ligas tratadas.

Figura 59 – Gráficos dos ensaios de desgaste microabrasivo das camadas produzidas pelos tratamentos termoquímicos de boretação, TRD e substrato para a liga 1.

Figura 60 - Gráficos dos ensaios de desgaste microabrasivo das camadas produzidas pelos tratamentos termoquímicos de boretção, TRD e substrato para a liga 2.

Figura 61 - Gráficos dos ensaios de desgaste microabrasivo das camadas produzidas pelos tratamentos termoquímicos de boretção, TRD e substrato para a liga 3.

Comparando-se os substratos, verifica-se que a adição de diferentes teores (0.5, 1 e 2% (em peso)) de nióbio resultou num aumento da resistência ao desgaste dos mesmos, devido as suas durezas crescentes com o aumento do teor desse elemento, pelo efeito de endurecimento por solução sólida.

Todas as camadas produzidas pelos tratamentos termoquímicos de boretção e TRD apresentaram resistências ao desgaste abrasivo superiores aos dos substratos, decorrente do grande aumento nas durezas com as camadas produzidas.

As camadas obtidas nos tratamentos TRD-FeNb apresentaram excelentes resistências ao desgaste, com o melhor desempenho em todos os casos, o que está associado ao seu elevado nível de dureza, uma vez que o desgaste normalmente está associado a dureza do material, de acordo com a equação de Archard (equação 9). Trabalhos presentes na literatura indicam o uso desta equação na avaliação da resistência ao desgaste de camadas produzidas por tratamentos termoquímicos. A equação de Archard indica a correlação empírica entre o volume removido no desgaste e a dureza do material [108].

$$V = K \left(\frac{L.D}{H} \right) \quad \text{equação 9}$$

Onde, V: volume removido; K: é o coeficiente de desgaste; L: é a carga aplicada; D: é a distância de deslizamento e H: é a dureza do material.

As camadas obtidas nos tratamentos TRD-FeCr (menores durezas) apresentaram o menor desempenho neste tipo de tratamento e as camadas dos tratamentos TRD-FeCrNb (durezas intermediárias) tiveram comportamento próximo ao do TRD-FeNb.

Na Figura 62 são apresentadas as micrografias dos interiores das calotas obtidas para a maior distância de deslizamento (tempo de 20 min – 321 m de distância de deslizamento) para as camadas produzidas pelos tratamentos de boretação e TRD para a liga 2.

Figura 62 – Micrografias ópticas dos interiores das calotas de desgaste obtidas nos ensaios de desgaste realizados nas camadas produzidas na liga 2. (a) Tratamento de boretação por 2 horas; (b) Tratamento de TRD FeCr por 4 horas; (c) Tratamento de TRD FeNb por 4 horas e em (d) Tratamento de TRD FeCrNb 4 horas.

Verifica-se nas micrografias dos interiores das calotas de desgaste que o mecanismo de desgaste atuante foi o de abrasão por dois corpos. O mecanismo por abrasão a dois corpos é característico por exibir riscos direcionais e pode ser observado em todas as camadas [109]. O mecanismo abrasivo dessas camadas, bem como a formação dos sulcos/riscos direcionais é resultado da utilização da solução de SiC como abrasivo durante o ensaio de desgaste.

Nota-se uma morfologia diferente nas micrografias das Figuras 62 a) e b) em relação as micrografias das Figuras 62 c) e d). Nas Figuras 62 a) e b) observa-se um aspecto um pouco mais áspero e com a presença de muito mais sulcos/riscos direcionais, isso pode estar relacionado com a dureza e a resistência ao desgaste dos compostos formados nessas camadas após a realização dos tratamentos termoquímicos. Nessas camadas houve a formação de boretos de ferro (FeB e Fe_2B) e carbonetos de cromo (Cr_2C_3 , Cr_3C_7) que exibiram os menores valores de dureza Vickers e consequentemente a menor resistência ao desgaste, ou seja, as camadas produzidas exibiram micrografias com aspectos mais desgastado, tornando-se menos resistente a ação das partículas do abrasivo. Nas micrografias das Figuras 62 c) e d) nota-se uma

morfologia com aspecto mais liso, com poucos sulcos/riscos direcionais, os tratamentos termoquímicos realizados nessas micrografias produziram os melhores resultados de dureza e desgaste, ou seja, os compostos formados nessas camadas (NbC e CrNbC) exibiram boa resistência ao desgaste com a aplicação do abrasivo utilizado.

7 CONCLUSÕES

Foram obtidas quatro composições de ferros fundidos nodulares sem e com adição variável de nióbio. Todas as composições apresentaram boas características de homogeneidade química e microestrutural.

Comparando-se os substratos, verificou-se que a adição crescente nos teores de nióbio resultou num aumento das durezas e resistências a tração e ao desgaste dos mesmos.

Amostras dos substratos submetidas a tratamentos térmicos de austêmpera exibiram morfologias típicas do tratamento, com a presença de ausferrita (ferrita acicular com austenita retida de alta concentração de carbono). As amostras austemperadas em temperaturas mais baixas exibiram uma microestrutura mais refinada (ausferrita inferior), já as amostras austemperadas em temperatura mais elevada exibiram uma microestrutura mais grosseira (ausferrita superior).

Tratamentos termoquímicos foram altamente eficientes para a produção de camadas de boretos e carbonetos. As camadas apresentaram espessuras uniformes, com boas aderências aos substratos, elevadas durezas. As camadas boretadas exibiram microdureza máxima de 1583 HV, que são características dos compostos detectados via difração de raios-X. Os tratamentos de TRD-FeNb produziram camadas com os maiores níveis de durezas(2320HV), seguido dos tratamentos de TRD-FeCrNb(2170HV) e TRD- FeCr(1890HV).

As camadas produzidas via tratamentos de boretação e TRD exibiram valores de potenciais de corrosão mais positivos e menores valores de densidade de corrente em relação ao substrato, indicando aumento na resistência a corrosão, sendo que as amostras tratadas por TRD exibiram os melhores comportamentos.

Todas as camadas produzidas pelos tratamentos termoquímicos de boretação e TRD apresentaram resistências ao desgaste abrasivo superiores aos dos substratos, decorrente do grande aumento nas durezas das camadas produzidas.

As camadas obtidas nos tratamentos TRD-FeNb apresentaram o melhor desempenho em todos os casos, o que está associado ao seu nível de dureza mais elevado.

A produção de camadas de elevadas durezas, resistentes ao desgaste e a corrosão, associada a ferros fundidos nodulares austemperados com adição de nióbio, se mostra bastante indicada para manufatura de componentes mecânicos sujeito a condições e ambientes severos de trabalho.

Referências

- [1] S. Panneerselvam, S. K. Putatunda, R. Gundlach, and J. Boileau, “Influence of intercritical austempering on the microstructure and mechanical properties of austempered ductile cast iron (ADI),” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 694, pp. 72–80, May 2017, doi: 10.1016/j.msea.2017.03.096.
- [2] P. P. Rao and S. K. Putatunda, “Investigations on the fracture toughness of austempered ductile iron alloyed with chromium,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 346, no. 1–2, pp. 254–265, Apr. 2003, doi: 10.1016/S0921-5093(02)00541-5.
- [3] S. Samaddar, T. Das, A. K. Chowdhury, and M. Singh, “Manufacturing of Engineering components with Austempered Ductile Iron - A Review,” *Mater. Today Proc.*, vol. 5, no. 11, pp. 25615–25624, 2018, doi: 10.1016/j.matpr.2018.11.001.
- [4] B. Wang *et al.*, “Microstructure , wear behavior and surface hardening of austempered ductile iron,” *Integr. Med. Res.*, vol. 9, no. 5, pp. 9838–9855, 2020, doi: 10.1016/j.jmrt.2020.06.076.
- [5] Y. Sahin, M. Erdogan, and V. Kilicli, “Wear behavior of austempered ductile irons with dual matrix structures,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 444, no. 1–2, pp. 31–38, Jan. 2007, doi: 10.1016/j.msea.2006.06.071.
- [6] E. Konca, K. Tur, and E. Koç, “Effects of alloying elements (Mo, Ni, and Cu) on the austemperability of GGG-60 ductile cast Iron,” *Metals (Basel)*, vol. 7, no. 8, pp. 1–9, 2017, doi: 10.3390/met7080320.
- [7] X. Chen *et al.*, “Effects of niobium addition on microstructure and tensile behavior of as-cast ductile iron,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 688, pp. 416–428, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.msea.2017.01.032.
- [8] R. Singh, “Cast iron and cast steel,” *Appl. Weld. Eng.*, pp. 61–76, 2020, doi: 10.1016/b978-0-12-821348-3.00020-3.
- [9] G. W.L., *Propriedades Mecânicas dos Ferros Fundidos*. Blucher, 2009.
- [10] “Malleable cast iron,” in *Foseco Ferrous Foundryman’s Handbook*, 2000, pp. 90–94.
- [11] G. Vértesy, T. Uchimoto, T. Takagi, I. Tomáš, and H. Kage, “Nondestructive characterization of flake graphite cast iron by magnetic adaptive testing,” *NDT E Int.*, vol. 74, pp. 8–14, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.ndteint.2015.04.004.
- [12] E. S. En, E. Committee, C. Republic, and U. Kingdom, “Grey cast iron,” *Foseco Ferr. Foundryman’s Handb.*, pp. 30–39, 2000, doi: 10.1016/b978-075064284-2/50004-1.
- [13] O. Gutnichenko, V. Bushlya, J. M. Zhou, and J.-E. Stahl, “Tool Wear and Vibrations Generated When Turning High-chromium White Cast Iron with pCBN Tools,” *Procedia CIRP*, vol. 46, pp. 285–289, 2016, doi: 10.1016/j.procir.2016.04.005.
- [14] D. Li, D. Shi, and L. Wang, “Monitoring of quality of vermicular cast iron from the front of the furnace,” *Tsinghua Sci. Technol.*, vol. 13, no. 2, pp. 137–141, Apr. 2008, doi: 10.1016/S1007-0214(08)70024-5.
- [15] G. Hütter, L. Zybelle, and M. Kuna, “Micromechanisms of fracture in nodular cast iron: From experimental findings towards modeling strategies – A review,” *Eng. Fract. Mech.*, vol. 144, pp. 118–141, Aug. 2015, doi: 10.1016/j.engfracmech.2015.06.042.
- [16] G. Hütter, L. Zybelle, and M. Kuna, “Micromechanical modeling of crack propagation in nodular cast iron with competing ductile and cleavage failure,” *Eng. Fract. Mech.*,

- vol. 147, pp. 388–397, Oct. 2015, doi: 10.1016/j.engfracmech.2015.06.039.
- [17] S. Panneerselvam, S. K. Putatunda, R. Gundlach, and J. Boileau, “Influence of intercritical austempering on the microstructure and mechanical properties of austempered ductile cast iron (ADI),” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 694, pp. 72–80, May 2017, doi: 10.1016/j.msea.2017.03.096.
 - [18] T. Islam and H. M. M. A. Rashed, “Classification and Application of Plain Carbon Steels,” *Mater. Sci. Eng.*, vol. 2, 2019, doi: 10.1016/B978-0-12-803581-8.10268-1.
 - [19] Jon L. Dossett; George E. Totten, “Heat Treatment of Cast Iron,” in *ASM Handbook: heat treating of irons and steels*, 2014, pp. 481–586.
 - [20] L. Meier, M. Hofmann, P. Saal, W. Volk, and H. Hoffmann, “In-situ measurement of phase transformation kinetics in austempered ductile iron,” *Mater. Charact.*, vol. 85, pp. 124–133, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.matchar.2013.09.005.
 - [21] L. Pereira, R. F. do Amaral, R. F. do Amaral, and V. K. de Barcellos, “Microstructural and mechanical properties of Cu-Ni-Mn-Mo austempered ductile iron obtained from two-step hot air austempering,” *Journal of Materials Research and Technology*. 2020, doi: 10.1016/j.jmrt.2020.01.036.
 - [22] A. S. Hamid Ali and R. Elliott, “Austempering of an Mn-Mo-Cu alloyed ductile iron Part 2 - Structure-mechanical property relationships,” *Mater. Sci. Technol.*, vol. 12, no. 9, pp. 780–787, Sep. 1996, doi: 10.1179/mst.1996.12.9.780.
 - [23] A. Trudel and M. Gagne, “Effect of composition and heat treatment parameters on the characteristics of austempered ductile irons,” *Can. Metall. Q.*, vol. 36, no. 5, pp. 289–298, Dec. 1997, doi: 10.1016/S0008-4433(97)00028-1.
 - [24] S. H. Zahiri, E. V. Pereloma, and C. H. J. Davies, “Model for prediction of processing window for austempered ductile iron,” *Mater. Sci. Technol.*, vol. 18, no. 10, pp. 1163–1167, 2002, doi: 10.1179/026708402225007159.
 - [25] R. Elliott, *Cast Iron Technology*. Elsevier Science, 1988.
 - [26] Y. J. Kim, H. Shin, H. Park, and J. D. Lim, “Investigation into mechanical properties of austempered ductile cast iron (ADI) in accordance with austempering temperature,” *Mater. Lett.*, vol. 62, no. 3, pp. 357–360, Feb. 2008, doi: 10.1016/j.matlet.2007.05.028.
 - [27] Y. Du, X. Gao, X. Wang, X. Wang, Y. Ge, and B. Jiang, “Tribological behavior of austempered ductile iron (ADI) obtained at different austempering temperatures,” *Wear*, vol. 456–457, no. June, p. 203396, 2020, doi: 10.1016/j.wear.2020.203396.
 - [28] B. Wang, G. C. Barber, F. Qiu, Q. Zou, and H. Yang, “A review: Phase transformation and wear mechanisms of single-step and dual-step austempered ductile irons,” *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 9, no. 1, pp. 1054–1069, 2020, doi: 10.1016/j.jmrt.2019.10.074.
 - [29] F. Concli, “Austempered Ductile Iron (ADI) for gears : Contact and bending fatigue behavior,” *Procedia Struct. Integr.*, vol. 8, pp. 14–23, 2018, doi: 10.1016/j.prostr.2017.12.003.
 - [30] A. S. Hamid Ali and R. Elliott, “Austempering of an Mn–Mo–Cu alloyed ductile iron Part 1 – Austempering kinetics and processing window,” *Mater. Sci. Technol.*, vol. 12, no. 8, pp. 679–690, Aug. 1996, doi: 10.1179/mst.1996.12.8.679.
 - [31] M. Zhu, L. Zhang, H. Zhao, and D. M. Stefanescu, “Modeling of microstructural

- evolution during divorced eutectic solidification of spheroidal graphite irons,” *Acta Mater.*, vol. 84, pp. 413–425, Feb. 2015, doi: 10.1016/j.actamat.2014.10.057.
- [32] E. Akbarzadeh Chiniforush, N. Iranipour, and S. Yazdani, “Effect of nodule count and austempering heat treatment on segregation behavior of alloying elements in ductile cast iron,” *China Foundry*, vol. 13, no. 3, pp. 217–222, 2016, doi: 10.1007/s41230-016-6034-6.
- [33] A04 Committee, “Specification for Austempered Ductile Iron Castings,” 2016, doi: 10.1520/A0897_A0897M-16.
- [34] P. Weiß, A. Tekavčič, and A. Bührig-Polaczek, “Mechanistic approach to new design concepts for high silicon ductile iron,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 713, no. December 2017, pp. 67–74, 2018, doi: 10.1016/j.msea.2017.12.012.
- [35] P. W. Shelton and A. A. Bonner, “The effect of copper additions to the mechanical properties of austempered ductile iron (ADI),” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 173, no. 3, pp. 269–274, Apr. 2006, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2005.06.090.
- [36] A. R. Mattar Junior, “Influência dos elementos de liga Cu-Ni-Mo nas propriedades mecânicas e na austemperabilidade do ADI,” Biblioteca Digital de Teses e Dissertações da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
- [37] O. Eric, L. Sidjanin, Z. Miskovic, S. Zec, and M. T. Jovanovic, “Microstructure and toughness of CuNiMo austempered ductile iron,” *Mater. Lett.*, vol. 58, no. 22–23, pp. 2707–2711, Sep. 2004, doi: 10.1016/j.matlet.2004.02.041.
- [38] A. R. Kiani-Rashid, “The bainite transformation and the carbide precipitation of 4.88% aluminium austempered ductile iron investigated using electron microscopy,” *J. Alloys Compd.*, vol. 474, no. 1–2, pp. 490–498, 2009, doi: 10.1016/j.jallcom.2008.06.131.
- [39] B. Abdullah, S. K. Alias, A. Jaffar, A. Abd Rashid, and A. Ramli, “Mechanical properties and microstructure analysis of 0.5% Niobium alloyed ductile iron under austempered process in salt bath treatment,” in *2010 International Conference on Mechanical and Electrical Technology*, 2010, pp. 610–614, doi: 10.1109/ICMET.2010.5598431.
- [40] S. K. Alias, B. Abdullah, A. Jaffar, A. H. Abdullah, and N. Jenal, “Development of High Strength Ductile Iron with Niobium Addition,” *Adv. Mater. Res.*, vol. 576, pp. 366–369, Oct. 2012, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.576.366.
- [41] J. Vatauvuk and C. A. Villar, “Ferro fundido nodular com Nióbio para aumento da resistência ao desgaste de anéis de pistão de motores de combustão interna,” pp. 71–85.
- [42] T. Nylén, “Niobium in cast iron,” *Niobium, Sci. Technol.*, pp. 1063–1080, 2001, doi: 10.1504/ijcmsse.2016.10002569.
- [43] H.M. Rietveld, “A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 2, p. 65, 1969.
- [44] R. A. Young and U. Lasers, “members and their addresses , contact Efficient SHG / THG Generation of was celebrated in June 1989 at an Method , hosted by the Netherlands and organized by the Commission on X-ray diffraction at elevated temperatures : a method for in situ process analy,” 1994, doi: 10.1107/S0021889894000439.
- [45] H.M. Rietveld, ““Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement,” *Acta Crystallogr.*, vol. 22, pp. 151–152, 1967.

- [46] S.G. Antônio, ““Aplicação da difração de raios X por policristais e do método de Rietveld de refinamento de estruturas cristalinas no estudo de polimorfos cristalinos de fármacos,” Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, 2010.
- [47] J. H. Reibenspies, *Principles and Applications of powder diffraction*. Chichester, UK, 2009.
- [48] P. Scardi, L. B. Mccusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, and D. Loue, “Rietveld refinement guidelines,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 32, pp. 36–50, 1999.
- [49] R. PUTVINSKIS, “ESTUDO DO COMPOSTO SUPERCONDUTOR Hg , Re-1223 POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X , COM A APLICAÇÃO DO MÉTODO DE RIETVELD .,” p. 75, 2008.
- [50] M. Ladd and R. Palmer, *Structure Determination by X-ray Crystallography*. Springer, 2013.
- [51] F. E. Mariani, “Produção de camadas de carbonetos por tratamentos termorreativos em ferros fundidos nodulares e vermicular e suas caracterizações,” Universidade de São Paulo, 2019.
- [52] U. Sen, S. Sen, and F. Yilmaz, “Structural characterization of boride layer on boronized ductile irons,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 176, no. 2. pp. 222–228, 2004, doi: 10.1016/S0257-8972(03)00731-X.
- [53] Asm International, “Heat Treating,” *ASM Int. Mater. Park. OH*, vol. 4, no. 0-87170-379-3, p. 860, 1991.
- [54] M. Tabur, M. Izciler, F. Gul, and I. Karacan, “Abrasive wear behavior of boronized AISI 8620 steel,” *Wear*, vol. 266, no. 11–12. pp. 1106–1112, 2009, doi: 10.1016/j.wear.2009.03.006.
- [55] C. Meric, S. Sahin, B. Backir, and N. S. Koksall, “Investigation of the boronizing effect on the abrasive wear behavior in cast irons,” *Materials and Design*, vol. 27, no. 9. pp. 751–757, 2006, doi: 10.1016/j.matdes.2005.01.018.
- [56] M. Ariati, W. N. Putra, and A. Aryowiwoko, “Effect of FeCr/FeV Ratio During Thermo-Reactive Deposition(TRD) Process on Mechanical Properties and Characteristics of Carbide Layer of SUJ2 Steel,” *Mater. Today Proc.*, vol. 17, pp. 1736–1742, 2019, doi: 10.1016/j.matpr.2019.06.205.
- [57] X. S. Fan, Z. G. Yang, C. Zhang, Y. D. Zhang, and H. Q. Che, “Evaluation of vanadium carbide coatings on AISI H13 obtained by thermo-reactive deposition/diffusion technique,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 205, no. 2, pp. 641–646, 2010, doi: 10.1016/j.surfcoat.2010.07.065.
- [58] M. J. Schneider, T. T. Company, and M. S. Chatterjee, “Introduction to Surface Hardening of Steels,” *Steel Heat Treat. Fundam. Process.*, vol. 4, pp. 389–398, 2018, doi: 10.31399/asm.hb.v04a.a0005771.
- [59] B. L. Strahin, D. D. Shreeram, and G. L. Doll, “Properties and Tribological Performance of Vanadium Carbide Coatings on AISI 52100 Steel Deposited by Thermoreactive Diffusion,” *Jom*, vol. 69, no. 7, pp. 1160–1164, 2017, doi: 10.1007/s11837-017-2370-2.
- [60] S. Arai, T. Harper, “Thermoreactive deposition/diffusion process.,” *ASM Handbook, Mater. Park. Ohio.*, vol. 4, pp. 448–453, 1991.

- [61] P. R. Roberge, *Handbook of Corrosion Engineering*, McGraw-Hill, New York, USA. 1999.
- [62] M. F. Montemor, “Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 258, pp. 17–37, 2014, doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.06.031.
- [63] A. Reynaud, “3 . 02 Corrosion of Cast Irons,” *Ferr. Met. Alloy.*, 2010.
- [64] ASTM Standards, “Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements,” *ASTM Stand.*, vol. i, no. Reapproved 2010, pp. 1–9, 2012, doi: 10.1520/G0003-89R10.2.
- [65] S. Specification, *Standard Specification for Austempered Ductile Iron Castings (ASTM A 897)*, vol. 03, no. Reapproved. 2002, pp. 1–7.
- [66] M. F. C. A.J.S.T. Silva, H. Goldenstein, W.L. Guesser, “Quenching and partitioning heat treatment in ductile cast irons,” *Mater. Res.*, vol. 17, pp. 1115–1123, 2014.
- [67] “ASTM A247 - 17 Standard Test Method for Evaluating the Microstructure of Graphite in Iron Castings.” [Online]. Available: <https://www.astm.org/Standards/A247.htm>. [Accessed: 14-Nov-2017].
- [68] A. Drews, “Standard Test Method for Determining volume fraction by systematic manual point count,” *Man. Hydrocarb. Anal. 6th Ed.*, pp. 545-545–3, 2008, doi: 10.1520/mnl10913m.
- [69] B. H. Toby, “R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? ,” *Powder Diff.*, vol. 21, no. 1, pp. 67–70, 2006, doi: 10.1154/1.2179804.
- [70] E. Jansen, W. Schaefer, and G. Will, “R values in analysis of powder diffraction data using Rietveld refinement,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 27, no. pt 4, pp. 492–496, 1994, doi: 10.1107/S0021889893012348.
- [71] A. Pedro Gabriel Bonella; Aureliano Junior, Ricardo Tadeu;Filho, Itman Filho and L. C. Neto, Amadeu Lombardi; Totten, George Edward; Casteletti, “Effect of Low-Temperature Austempering and Quenching and Partitioning Treatments on Adhesive Wear Resistance of High-Silicon Multiphase Steels,” *J. Mater. Eng. Perform.*, 2020.
- [72] A. Standard, *G59–97: Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements*. 2009.
- [73] V. Hardness, R. Hardness, S. Hardness, K. Hardness, and S. Hardness, *Standard Test Method for Brinell Hardness of Metallic Materials*. 2010.
- [74] ASTM, “E92 Standard Test Methods for Vickers Hardness and Knoop Hardness of Metallic Materials,” *ASTM B. Stand.*, vol. 82, no. July 2010, pp. 1–27, 2017, doi: 10.1520/E0092-16.Copyright.
- [75] “Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials (ASTM E8/E8M).” 2016.
- [76] “Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials (ASTM E23).” 2016.
- [77] F. A. P. Fernandes, J. Gallego, C. A. Picon, G. Tremiliosi Filho, and L. C. Casteletti, “Wear and corrosion of niobium carbide coated AISI 52100 bearing steel,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 279, pp. 112–117, 2015, doi: 10.1016/j.surfcoat.2015.08.036.

- [78] N. Vidakis, A. Antoniadis, and N. Bilalis, “The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 143–144, no. 1, pp. 481–485, 2003, doi: 10.1016/S0924-0136(03)00300-5.
- [79] “Standard Test Method for Evaluating the Microstructure of Graphite in Iron Castings 1.”
- [80] M. Benedetti, V. Fontanari, and D. Lusuardi, “Effect of graphite morphology on the fatigue and fracture resistance of ferritic ductile cast iron,” *Eng. Fract. Mech.*, vol. 206, no. October 2018, pp. 427–441, 2019, doi: 10.1016/j.engfracmech.2018.12.019.
- [81] Z. L. S. S. Prabhukumar Sellamuthu, D.G Harris Samuel, D. Dinakaran, V.P Premkumar, “Austempered Ductile Iron (ADI): Influence of Austempering Temperature on Microstructure, Mechanical and Wear Properties and Energy Consumption,” 2018, doi: 10.3390/met8010053.
- [82] W. . Pimentel, A.S.O; Guesser, “Tratamento térmico de austêmpera em ferro fundido nodular com adições de nióbio e de cromo,” *Rev. Mater.*, vol. 22, pp. 1–15, 2017.
- [83] P. Larrañaga, I. Asenjo, J. Sertucha, R. Suárez, I. Ferrer, and J. Lacaze, “Effect of antimony on the eutectic reaction of heavy section spheroidal graphite castings,” *Int. J. Cast Met. Res.*, vol. 22, no. 1–4, pp. 192–195, 2009, doi: 10.1179/136404609X367669.
- [84] L. Pereira, M. R. Bellé, L. F. Seibel, W. M. Pasini, R. F. Do Amaral, and V. Karlinski de Barcellos, “Austempering in Zamak Bath: Influence of austempering time and austenitizing temperature on ductile cast iron properties,” *Arch. Metall. Mater.*, vol. 64, no. 1, pp. 371–376, 2019, doi: 10.24425/amm.2019.126262.
- [85] C. F. Han, Y. F. Sun, Y. Wu, and Y. H. Ma, “Effects of Vanadium and Austempering Temperature on Microstructure and Properties of CADI,” *Metallogr. Microstruct. Anal.*, vol. 4, no. 3, pp. 135–145, 2015, doi: 10.1007/s13632-015-0197-1.
- [86] Denilson José do Carmo, “Desenvolvimento do processo tecnológico de fabricação de peças em ferro fundido nodular austemperado (ADI),” Universidade Federal de Minas Gerais, 2003.
- [87] P. Sellamuthu, D. G. Harris Samuel, D. Dinakaran, V. P. Premkumar, Z. Li, and S. Seetharaman, “Effect of nickel content and austempering temperature on microstructure and mechanical properties of austempered ductile iron (ADI),” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 383, no. 1, 2018, doi: 10.1088/1757-899X/383/1/012069.
- [88] “Development of as-cast dual matrix structure (DMS) ductile iron,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 566, pp. 8–15, Mar. 2013, doi: 10.1016/J.MSEA.2012.12.033.
- [89] U. de la Torre, R. González-Martínez, and S. Méndez, “Effect of the section size, holding temperature and time on the kinetics of the ausferritic transformation and mechanical properties of as-cast ausferritic ductile iron,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 788, no. October 2019, 2020, doi: 10.1016/j.msea.2020.139536.
- [90] S. K. Putatunda, “Comparison of the mechanical properties of austempered ductile cast iron (ADI) processed by conventional and step-down austempering process,” *Mater. Manuf. Process.*, vol. 25, no. 8, pp. 749–757, 2010, doi: 10.1080/10426910903367394.
- [91] K. B. Faubert, G.P.; Moore, J.D.; Rundman, “Austempered ductile iron: microstructure and mechanical porperties of high alloy heavy section castings,” in *World Conference on Austempered Ductile Iron*, 1991, pp. 129–175.

- [92] A. S. O. Pimentel, “Desenvolvimento de ADI de alta resistência ao desgaste com adição de nióbio.” p. 461, 2016.
- [93] A. Souza Oliveira Pimentel, W. Luiz Guesser, W. J. Rodrigues Custódio da Silva, P. Dolabella Portella, M. Woydt, and J. Burbank, “Abrasive wear behavior of austempered ductile iron with niobium additions,” *Wear*, vol. 440–441, no. May, 2019, doi: 10.1016/j.wear.2019.203065.
- [94] S. Balos *et al.*, “Abrasive wear behaviour of ADI material with various retained austenite content,” *Int. J. Cast Met. Res.*, vol. 29, no. 4, pp. 187–193, 2016, doi: 10.1080/13640461.2015.1125982.
- [95] F. SEN, U.; SEN, S.; YILMAZ, “Effect of copper on boride layer of boronized ductile cast irons,” *Vacuum*, vol. 72, pp. 199–204, 2004.
- [96] A. OrjuelaG, R. Rincón, and J. J. Olaya, “Corrosion resistance of niobium carbide coatings produced on AISI 1045 steel via thermo-reactive diffusion deposition,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 259, no. PC, pp. 667–675, 2014, doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.10.012.
- [97] U. Sen, “Kinetics of niobium carbide coating produced on AISI 1040 steel by thermo-reactive deposition technique,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 86, no. 1, pp. 189–194, 2004, doi: 10.1016/j.matchemphys.2004.03.002.
- [98] C. Martini, G. Palombarini, and M. Carbucicchio, “Mechanism of thermochemical growth of iron borides on iron,” *J. Mater. Sci.*, vol. 39, no. 3, pp. 933–937, 2004, doi: 10.1023/B:JMSC.0000012924.74578.87.
- [99] J. Zhang *et al.*, “Anti-wear titanium carbide coating on low-carbon steel by thermo-reactive diffusion,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 364, no. February, pp. 265–272, 2019, doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.02.085.
- [100] S. Sen, I. Ozbek, U. Sen, and C. Bindal, “Mechanical behavior of borides formed on borided cold work tool steel,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 135, no. 2–3. pp. 173–177, 2001, doi: 10.1016/S0257-8972(00)01064-1.
- [101] Y. Kayali and Y. Yalçın, “The effects of boro-tempering heat treatment on microstructural properties of ductile iron,” *Materials and Design*, vol. 32, no. 3. pp. 1414–1419, 2011, doi: 10.1016/j.matdes.2010.09.005.
- [102] Y. Kayali, S. Taktak, S. Ulu, and Y. Yalcin, “Investigation of mechanical properties of boro-tempered ductile iron,” *Mater. Des.*, vol. 31, no. 4, pp. 1799–1803, 2010, doi: 10.1016/j.matdes.2009.11.017.
- [103] Y. Kayali, Y. Yalçın, and Ş. Taktak, “Adhesion and wear properties of boro-tempered ductile iron,” *Mater. Des.*, vol. 32, no. 8–9, pp. 4295–4303, 2011, doi: 10.1016/j.matdes.2011.04.014.
- [104] F. Aghaie-Khafri, M; Fazlalipour, “Kinectics of V (N,C) and Nb (N,C) coating produced by V-Nb-RE deposition technique,” *Surf. Coatings Tecnol.*, vol. 206, pp. 4322–4327, 2012.
- [105] G. K. Kariofillis, G. E. Kiourtsidis, and D. N. Tsipas, “Corrosion behavior of borided AISI H13 hot work steel,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 1–2, pp. 19–24, 2006, doi: 10.1016/j.surfcoat.2005.10.025.
- [106] F. E. Castillejo, D. M. Marulanda, J. J. Olaya, and J. E. Alfonso, “Wear and corrosion resistance of niobium–chromium carbide coatings on AISI D2 produced through

TRD,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 254, pp. 104–111, 2014, doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.05.069.

- [107] F. E. Mariani, G. S. Takeya, A. N. Lombardi, C. A. Picone, and L. C. Casteletti, “Wear and corrosion resistance of Nb-V carbide layers produced in vermicular cast iron using TRD treatments,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 397, no. June, p. 126050, 2020, doi: 10.1016/j.surfcoat.2020.126050.
- [108] F. AGHAIE-KHAFRI, M.; FAZLALIPOUR, “Vanadium carbide coatings on die steel deposited by the thermo-reactive diffusion technique,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 69, pp. 2465–2470, 2008.
- [109] S. K. Yang, Jianghuai, Putatunda, “Effect of microstructure on abrasion wear behavior of austempered ductile cast iron (ADI) processed by a novel two step austempering process,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 406, pp. 218–228, 2005.