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

GALTIERE CORRÊA RÊGO

**Produção e caracterização microestrutural, mecânica e tribológica
de ferros fundidos brancos hipoeutéticos, com teores variados de
cromo e ligados com nióbio**

São Carlos

2021

GALTIERE CORRÊA RÊGO

**Produção e caracterização microestrutural, mecânica e tribológica
de ferros fundidos brancos hipoeutéticos, com teores variados de
cromo e ligados com nióbio**

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: Prof. Dr. Luiz Carlos Casteletti

Versão Corrigida
Original na unidade

SÃO CARLOS

2021

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE 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).

R343p Rêgo, Galtiere Corrêa
Produção e caracterização microestrutural,
mecânica e tribológica de ferros fundidos brancos
hipoeutéticos, com teores variados de cromo e ligados
com nióbio / Galtiere Corrêa Rêgo; 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 branco. 2. Desgaste abrasivo. 3.
Tratamento térmico. 4. Propriedades mecânicas. 5.
Carbonetos eutéticos. I. Título.

Eduardo Graziosi Silva - CRB - 8/8907

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Químico **GALTIERE CORRÊA RÊGO**.

Título da tese: " Produção e caracterização microestrutural, mecânica e tribológica de ferros fundidos brancos hipoeutéticos, com teores variados de cromo e ligados com nióbio".

Data da defesa: 24/05/2021.

Comissão Julgadora

Resultado

Prof. Titular **Luiz Carlos Casteletti**

Aprovado

(Orientador)

(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC-USP)

Prof. Dr. **Claudemiro Bolfarini**

Aprovado

(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Prof. Dr. **José Eduardo Spinelli**

Aprovado

(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Prof. Dr. **Tomaz Toshimi Ishikawa**

Aprovado

(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Prof. Associado **Haroldo Cavalcanti Pinto**

Aprovado

(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC-USP)

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**

Aos meus pais, por
todo amor e carinho

AGRADECIMENTOS

À DEUS pela vida, aos meus pais, Zico e Maria José, aos meus irmãos Waurison, Waldo e Walison e irmãs Janete e Galtiane e a todos da família, pelo apoio, carinho e incentivo.

A Daiany Carolina pelo amor, compreensão e companheirismo.

Ao professor titular Luiz Carlos Casteletti pela orientação e ensinamentos.

Aos amigos do Laboratório de Engenharia de Superfície, Gustavo Takeya, Fábio Mariani, Ricardo Aureliano, Rafael Triani, Pedro Bonella, Lucas Fuscaldi, Douglas da Silva e ao técnico Denilson Vila e a todos do departamento de Ciência e Engenharia de Materiais pela amizade e convívio.

A José Benedito Tosoni; Baldan Implementos Agrícolas S/A.

A Rodrigo Reyes; Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM.

A Douglas Don; Laboratório de ensaios mecânicos do SMM da EESC/USP.

A José Marcelino; Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Departamento de Engenharia de Materiais.

A Pedro Di Lorenzo e a Antonio Netto; Laboratório de transformações de fases do SMM da EESC/USP.

A Profa. Lauralice de Campos Franceschini Canale; Escola de Engenharia de São Carlos no Depto de Eng. de Materiais, Universidade de São Paulo - Brasil.

Ao Prof. Bozidar Matijevic; Faculdade de Engenharia Mecânica e Arquitetura Naval, Universidade de Zagreb - UniZG, Zagreb, Croácia.

A Profa. Sanja Martinez; Faculdade de Engenharia Química e Tecnologia, Departamento de Eletroquímica, Universidade de Zagreb - UniZG, Zagreb, Croácia.

Ao programa da União Europeia Erasmus+ pela bolsa concedida e oportunidade de aperfeiçoamento acadêmico e pessoal na Europa.

O presente trabalho foi desenvolvido com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) – Brasil. Código de financiamento 001.

A todos, meus sinceros agradecimentos.

“Há uma força motriz mais poderosa que o vapor,
a eletricidade e a energia atômica: a vontade”.

Albert Einstein

RESUMO

RÊGO, G. C. **Produção e caracterização microestrutural, mecânica e tribológica de ferros fundidos brancos hipoeutéticos, com teores variados de cromo e ligados com nióbio.** 2021. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2021.

No presente trabalho realizou-se o processamento de Ferros Fundidos Brancos (FFB's) hipoeutéticos com percentuais de 14,0% Cr e 23,0% Cr com adições de 3,0% Nb, 3,0% Mo e da combinação de 1,0%Mo-2,0%Nb, resultando em seis composições químicas. As composições nominais das ligas foram especificadas, realizando-se posteriormente a fundição dos lingotes em moldes de areia e resina fenólica. As amostras foram extraídas dos lingotes e preparadas para a realização das caracterizações e as imagens obtidas por microscopias óptica (MO) e eletrônica de varredura (MEV) foram processadas e obtiveram-se para cada liga as frações de carbonetos eutéticos e o número de carbonetos eutéticos por área. Os carbonetos NbC e Mo₂C foram identificados nas ligas com 3,0% Nb e 3,0% Mo, enquanto a combinação 1,0%Mo-2,0%Nb produziu carbonetos mistos, (Nb, Mo)C. Os carbonetos mistos (Nb, Mo)C influenciaram negativamente na tenacidade ao impacto, devido as suas durezas superiores. Os resultados de dilatometria indicaram que as ligas com 23,0% Cr apresentaram temperaturas Ms (*martensite start*) superiores comparadas as ligas com 14,0% Cr. Os tratamentos térmicos de desestabilização aplicados melhoraram as durezas das ligas e o melhor desempenho foi obtido no tratamento realizado a 950 °C. A liga 14Cr-3Mo no estado bruto de fundição apresentou um desempenho inferior ao desgaste microabrasivo, comparada as demais, enquanto a liga 14Cr-3Nb apresentou os melhores desempenhos. O tratamento térmico realizado a 950 °C seguido de revenimento a 600 °C permitiu os melhores desempenhos ao desgaste microabrasivo. A superfície das calotas mostrou que o mecanismo de desgaste microabrasivo predominante foi a abrasão a dois corpos. O tratamento Termorreativo de Difusão (TRD) produziu camadas com boa adesão e resistências ao desgaste e a corrosão muito superiores, comparados aos seus respectivos substratos.

Palavras chave: Ferro fundido branco. Desgaste abrasivo. Tratamento térmico. Propriedades mecânicas. Carbonetos eutéticos.

ABSTRACT

RÊGO, G. C. **Production and microstructural, mechanical and tribological characterization of hypoeutectic white cast irons, varying the content of chromium and alloyed with niobium.** 2021. Thesis (Doctorate) - São Carlos School of Engineering, University of São Paulo, São Carlos, 2021.

In the present work, hypoeutectic White Cast Iron (WCI) alloys were produced with 14 wt%Cr and 23 wt%Cr, with additions of 3 wt%Nb, 3 wt%Mo and the combination of 1wtMo-2wtNb. It has been produced six chemical compositions. The nominal compositions of the alloys were specified previously and later of the blocks were cast in molds made of sand and phenolic resin. The samples were machined from the blocks and they have been prepared for characterization, and the images obtained by optical microscopy and scanning electronics were processed, getting the fractions of eutectic carbides and the number of eutectic carbides per area for each alloy. The carbides NbC and Mo₂C were identified in the alloys with 3 wt%Nb and 3 wt%Mo, while the combination of 1wt%Mo-2wt%Nb produced associate carbides of the type (Nb, Mo)C. Carbide types (Nb, Mo)C had a negative effect on impact toughness, due to their higher hardness. Dilatometry results indicated that 23Cr-containing alloys had higher Ms (martensite start) temperatures compared to alloys with 14 wt%Cr. The heat treatments applied to improve the hardness of the alloys, and better performance has been obtained in the treatment carried out at 950 °C. The alloy 14Cr-3Mo in the as-cast conditions showed a lower performance to the microabrasive wear compared to the other alloys, and the alloy 14Cr-3Nb had the better performance. The heat treatment carried out at 950 °C followed by tempering at 600 °C allowed better performances to microabrasive wear. The wear craters showed that the predominant microabrasive wear mechanism was the two bodies abrasion. The Thermo-Reactive Diffusion (TRD) treatment produced layers with good adhesion to the substrates, and better wear and corrosion resistance, compared to their substrates.

Key words: White cast iron. Abrasive wear. Heat treatment. Mechanical properties. Eutectic carbides

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-Projeção planar do diagrama de fases Fe-Cr-C dos ferros fundidos brancos de alto cromo.....	30
Figura 2-Microestruturas de FFB's com diferentes percentuais de Cr e percentuais de C. (a) hipoeutético (17,01Cr-2,64C); (b) eutética (15,2Cr-3,54C) (c) hipereutético (31,0Cr-2,8C).	32
Figura 3-Perda de peso em desgaste abrasivo (cargas de 20N e 40N) com o aumento da razão Cr/C.	33
Figura 4 - Representação das formas de desgaste abrasivo: (a) a 2 corpos e (b) a 3 corpos.	36
Figura 5 - Interações entre partículas abrasivas e superfície de um material.	37
Figura 6 - Representação esquemática do teste de desgaste abrasivo.....	38
Figura 7 - Relação entre energias livres de formação de elementos adicionados a um banho de bórax e o tipo de camada formada em aço de alto carbono a 1000 °C.....	41
Figura 8 - Microdureza superficial de camadas obtidas pelo processo TRD em relação a outros processos de endurecimento superficial.	42
Figura 9 - Fluxograma do procedimento experimental.	43
Figura 10 - (a) Processo de vazamento em moldes de areia e resina fenólica; (b) Solidificação do material fundido; (c) Blocos fundidos no formato de “Y”, com as dimensões de 17,5x3x14 cm.....	45
Figura 11 - Esquema do lingote fundido em formato de “Y”, com dimensões de 17,5 x 3 x 14 cm.....	46
Figura 12 - Demonstração do processamento de imagem para a obtenção das frações de carbonetos. (a) Micrografia (23Cr-3Mo) da liga atacada com metabissulfito de sódio 10%; (b) após processamento com o software Fiji ImageJ.	48
Figura 13 - (a) Micrografia (14Cr-3Nb) sem processamento atacada com reagente químico; (b) ampliação de parte da imagem após a segmentação para a obtenção da contagem de carbonetos.	49
Figura 14 - Diâmetro de Feret.	49
Figura 15 - Representação esquemática do teste de impacto Charpy.....	51
Figura 16 - Gráficos dos ciclos dilatométricos obtidos no teste de dilatometria. Ciclos realizados a: (a) 950 °C e (b) 1050 °C.	52

Figura 17 - Gráficos esquemáticos dos tratamentos térmicos realizados nos FFB's a: (a) 950 °C e (b) 1050 °C por 5 horas e revenimento a 600 °C por 2 horas para cada caso.	52
Figura 18 - Representação esquemática do teste de desgaste micro-abrasivo.	53
Figura 19 - (a) esquema do teste de desgaste abrasivo por roda de borracha.	54
Figura 20 - Padrões definidos pela norma VDI-3198 que caracterizam a adesão de camadas a substratos.	57
Figura 21 - Micrografias ópticas dos FFB's. Ataque químico com metabissulfito de sódio 10%.	60
Figura 22 - Percentuais de carbonetos eutéticos dos FFB's.	61
Figura 23 - Imagens obtidas por MEV dos FFB's. (a) 14Cr-3Nb; (b) 23Cr-3Nb.	63
Figura 24 - (a) Micrografia da liga 14Cr-3Mo e mapeamento por EDS de Fe, Cr, C e Mo; (b) ampliação da região dos carbonetos M_2C ; (c) percentuais dos principais elementos químicos na matriz, M_7C_3 e M_2C	64
Figura 25 - (a) Micrografia da liga 23Cr-3Mo e mapeamento por EDS de Fe, Cr, C e Mo; (b) percentuais dos principais elementos químicos da matriz, M_7C_3 e M_2C	65
Figura 26 - (a) Micrografia da liga 14Cr-1Mo-2Nb e mapeamento por EDS de Fe, Cr, Nb, Mo e C; (b) ampliação da região dos carbonetos mistos (Nb,Mo)C; (c) percentuais dos principais elementos químicos da matriz, M_7C_3 e NbC.	65
Figura 27 - (a) Micrografia da liga 23Cr-1Mo-2Nb e mapeamento por EDS de Fe, Cr, Nb, Mo e C; (b) percentuais dos principais elementos químicos da matriz, M_7C_3 e NbC.	66
Figura 28 - Micrografia da liga 14Cr-3Nb e mapeamento por EDS de Fe, Cr, C e Nb; (b) percentuais dos principais elementos químicos da matriz, M_7C_3 e NbC.	66
Figura 29 - Micrografia da liga 23Cr-3Nb e mapeamento por EDS de Fe, Cr, C e Nb; (b) percentuais dos principais elementos químicos da matriz, M_7C_3 e NbC.	67
Figura 30 - Superfícies de fraturas dos FFB's nos estados brutos de fundição.	69
Figura 31 - Resultados dos ensaios de impacto dos FFB's brutos de fundição.	70
Figura 32 - Simulação do processo para a determinação da fração de fases usando Thermo-calc® para FFB's com 14Cr.	71
Figura 33 - Simulação do processo para a determinação da fração de fases usando Thermo-calc® para FFB's com 23Cr.	72

Figura 34 - Curvas de dilatométrica a 950 °C de aquecimento (a, c, e) e resfriamento (b, d, f) (dL/Lo) e suas derivadas ($dL/(Lo.dT)$) dos FFB's 14Cr. Curvas: (a) e (b) 14Cr-3Mo, (c) e (d) 14Cr-3Nb, (e) e (f) 14Cr-1Mo-2Nb.	74
Figura 35 - Curvas de dilatométrica a 950 °C de aquecimento (a, c, e) e resfriamento (b, d, f) (dL/Lo) e suas derivadas ($dL/(Lo.dT)$) dos FFB's 23Cr. Curvas: (a) e (b) 23Cr-3Mo, (c) e (d) 23Cr-3Nb, (e) e (f) 23Cr-1Mo-2Nb.	75
Figura 36 - Curvas de dilatométrica a 1050 °C de aquecimento (a, c, e) e resfriamento (b, d, f) (dL/Lo) e suas derivadas ($dL/(Lo.dT)$) dos FFB's 14Cr. Curvas: (a) e (b) 14Cr-3Mo, (c) e (d) 14Cr-3Nb, (e) e (f) 14Cr-1Mo-2Nb.	76
Figura 37 - Curvas de dilatométrica a 1050 °C de aquecimento (a, c, e) e resfriamento (b, d, f) (dL/Lo) e suas derivadas ($dL/(Lo.dT)$) dos FFB's 23Cr. Curvas: (a) e (b) 23Cr-3Mo, (c) e (d) 23Cr-3Nb, (e) e (f) 23Cr-1Mo-2Nb.	77
Figura 38 - Dureza Rockwell C dos FFB's.	80
Figura 39 - Microdurezas das matrizes e dos carbonetos eutéticos.	81
Figura 40 - Durezas das ligas submetidas a tratamentos térmicos de desestabilização ou desestabilização-revenimento: (a) 950 °C, (b) 950 °C - 600 °C, (c) 1050 °C, (d) 1050 °C - 600 °C.	82
Figura 41 - Microdurezas das matrizes das ligas submetidas a tratamentos térmicos de desestabilização ou desestabilização-revenimento: (a) 950 °C, (b) 950 °C- 600 °C, (c) 1050 °C, (d) 1050 °C – 600 °C.	83
Figura 42 - Desgaste microabrasivo dos FFB's brutos de fundição 14Cr (a). Comparações com as ligas tratadas a 950 °C e 1050 °C por 5 h e revenidos a 600 °C 2h: (b) 14Cr-3Mo, (c) 14Cr-3Nb, (d) 14Cr-1Mo-2Nb.	84
Figura 43 - Desgaste microabrasivo dos FFB's brutos de fundição 23Cr (a). Comparações com as ligas tratadas a 950 °C e 1050 °C por 5 h e revenidos a 600 °C 2h: (b) 23Cr-3Mo, (c) 23Cr-3Nb, (d) 23Cr-1Mo-2Nb.	85
Figura 44 - Desgaste microabrasivo dos FFB's nos estados brutos de fundição para a distância máxima de 250 m de ensaio.	85
Figura 45 - Micrografias dos FFB's após tratamentos térmicos a 950 °C :14Cr-3Mo (a) e (b); 23Cr-3Mo (c) e (d).	87
Figura 46 - Micrografias dos FFB's após tratamentos térmicos a 1050 °C: (a) e (b) 14Cr-3Mo, (c) e (d) 23Cr-3Mo.	88

Figura 47 - Microscopias ópticas das superfícies das calotas de desgaste para a distância máxima de deslizamento de 250 m das ligas representativas: (a) e (b) 14Cr-3Mo, (c) e (d) 23Cr-3Mo, (e) e (f) 14Cr-3Nb.	90
Figura 48. MEV dos interiores das calotas de desgaste para a distância máxima de deslizamento de 250 m das ligas tratadas termicamente: (a) 14Cr-3Mo, (b) 23Cr-3Mo, (c), 14Cr-3Nb.	91
Figura 49 - Microscopias ópticas dos interiores das calotas de desgaste para a distância mínima de deslizamento de 62 m: (a) e (b) 14Cr-3Mo, (c) e (d) 23Cr-3Mo.	92
Figura 50 - Desgaste abrasivo em roda de borracha dos FFB's nos estados brutos de fundição.	94
Figura 51 - Microscopia óptica das seções transversais das camadas obtidas por TRD com a adição de ferro-nióbio ao banho: (a) 14Cr-3Mo, (b) 14Cr-1Mo-2Nb, (c) 23Cr-3Mo, (d) 23Cr-1Mo-2Nb.....	95
Figura 52 - Desgaste microabrasivo: (a) camadas TRD, (b) Ferros fundidos brancos (FFB's) brutos de fundição, (c) desgaste dos FFB's brutos de fundição e das camadas de TRD após 250 m de distância de percorrida.....	96
Figura 53 - Curvas de polarização potenciodinâmicas das camadas obtidas por TRD com adição de ferro-nióbio ao banho e de seus respectivos substratos.	98
Figura 54 - Resultados do teste VDI 3198 realizado nas camadas de TRD por meio indentações na escala Rockwell-C.	100

Lista de Tabelas

Tabela 1. Composições químicas (% em peso) de ferros fundidos brancos de acordo com a norma ASTM A532/A532M-14.....	28
Tabela 2. Abrasivos, constituintes microestruturais e suas durezas.	40
Tabela 3. Matéria prima utilizada na fundição das ligas de ferros fundidos brancos.	44
Tabela 4. Composição química de ferros fundidos brancos utilizados no tratamento de TRD com a adição de Fe-Nb ao banho (% em peso).....	56
Tabela 5. Composições químicas dos FFB's (% peso).	59
Tabela 6. Resultados das análises quantitativas.....	61
Tabela 7. Análises quantitativas referentes ao NbC nas ligas com 3Nb	63
Tabela 8. Temperaturas de transformações martensíticas dos FFB's referentes ao ensaio de dilatométrica com isothermas em 950 °C e 1050 °C.	78
Tabela 9. Microdurezas das matrizes das amostras referentes ao ensaio de dilatométrica com isothermas em 950 °C e 1050 °C.....	78
Tabela 10. Dados obtidos das ligas nos estados brutos de fundição.....	94
Tabela 11. Espessuras médias das camadas obtidas pelo tratamento TRD com a adição de ferro-nióbio ao banho.....	95
Tabela 12- Profundidade das calotas de desgaste microabrasivo nas camadas de TRD para as distâncias de ensaio de 62, 125, 187 e 250 metros (m).....	96
Tabela 13. Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir do teste de polarização potenciodinâmica.	98

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	23
2	OBJETIVO.....	25
2.1	Metas	25
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
3.1	Ferros Fundidos Brancos	27
3.2	Elementos de Liga.....	30
3.3	Relação Cromo Carbono.....	31
3.4	Matriz e os Carbonetos Eutéticos	33
3.5	Tenacidade à Fratura	33
3.6	Microestrutura e Tenacidade à Fratura	34
3.7	Desgaste	35
3.7.1	Desgaste Adesivo	35
3.7.2	Desgaste Abrasivo.....	35
3.7.3	Mecanismos de Desgaste Microabrasivo	36
3.7.4	Fatores que Afetam o Desgaste Microabrasivo	37
3.8	Resistência ao Desgaste dos FFB's.....	38
3.9	Endurecimento Superficial por TRD	40
4	MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1	Técnicas de Caracterizações	46
4.1.1	Composições das Ligas.....	46
4.1.2	Preparação Metalográfica.....	46
4.1.3	Microscopias Óptica e Eletrônica de Varredura.....	47
4.1.4	Metalografia Quantitativa	47
4.1.4.1	Frações de Carbonetos Eutéticos	48
4.1.4.2	Carbonetos por unidade de área.....	48
4.1.4.3	Diâmetro de Feret	49

4.1.5	Ensaio de Durezas	49
4.1.6	Ensaio de Impacto Charpy	50
4.1.7	Cálculos Termodinâmicos em Thermo-Calc®	51
4.1.8	Ensaio de Dilatometria	51
4.1.9	Tratamentos Térmicos	52
4.1.10	Desgaste Microabrasivo	53
4.1.11	Desgaste Roda de Borracha.....	54
4.1.12	Medida de Densidade	55
4.1.13	Tratamento Termorreativo de Difusão (TRD)	55
4.1.13.1	Teste de Adesão de Camadas Daimler-Benz	56
4.1.14	Polarização Potenciodinâmica	57
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
5.1	Composições Químicas.....	59
5.2	Caracterização Microestrutural.....	59
5.3	Teste de Impacto Charpy	68
5.4	Análise Termodinâmica para Previsão de Fases.....	70
5.5	Dilatometria	73
5.5.1	Ciclos Dilatométricos a 950 °C e 1050 °C.....	73
5.6	Dureza, Desgaste e o Efeito dos Tratamentos Térmicos	80
5.6.1	Durezas dos FFB's.....	80
5.6.2	Desgaste Microabrasivo.....	84
5.7	Desgaste em Roda de Borracha.....	93
5.8	Tratamento Termorreativo de Difusão (TRD)	94
5.9	Teste de Adesão das Camadas TRD	99
6	CONCLUSÕES	101
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103

1 INTRODUÇÃO

Os materiais metálicos são extensivamente aplicados em uma grande variedade de indústrias e segmentos de alta tecnologia essenciais para a produção de bens e desenvolvimento tecnológico, e devido a isso existe uma constante busca por materiais de alto desempenho, visando satisfazer as exigências dos diferentes setores industriais, tais como, construção civil, transporte, aviação e agricultura. Em condições de serviço esses materiais são submetidos a condições extremas, exigindo resistência mecânica e resistências ao desgaste e à corrosão.

Os ferros fundidos brancos (FFB's) representam uma classe de materiais que contém de 11,0% a 30,0%Cr, sendo utilizados principalmente na confecção de peças fundidas de alta dureza [1–4], proporcionando aplicações em ambientes que exigem alto desempenho em termos de resistência ao desgaste abrasivo, corrosivo-abrasivo, erosivo e, moderadas resistências ao impacto [4]. A alta resistência ao desgaste desse material é resultante da morfologia, orientação, distribuição, quantidade e tipos de carbonetos produzidos e também da matriz que dá suporte aos carbonetos [1,4,5].

A microestrutura típica dos FFB's é composta de carbonetos eutéticos e/ou primários dispersos em uma matriz de austenita [2,6]. Quanto a composição, os FFB's podem ser hipoeutéticos, eutéticos e hipereutéticos. Os FFB's hipereutéticos apresentam maior fração volumétrica e tipos de carbonetos duros e resistentes ao desgaste, quando comparados aos FFB's hipoeutéticos [5,7]. Em termos de aplicações os FFB's hipoeutéticos são mais versáteis, apresentando uma melhor combinação de dureza e tenacidade. Os carbonetos eutéticos elevam a dureza e resistência ao desgaste dos FFB's. Entretanto esses carbonetos, que apresentam elevadas durezas, podem promover a formação de trincas, restringindo o campo de aplicação do material, particularmente, em condições envolvendo impacto [1,8–10].

As aplicações típicas dos FFB's são nas indústrias de mineração, moagem, cimento, siderúrgica na fabricação de rolos de laminação a quente, usinas de energia térmica e componentes de máquinas agrícolas [1,4,11,12].

O alto desempenho dos FFB's pode ser alcançado por meio de tratamentos térmicos, induzindo a mudanças de microestruturas resultantes de transformações de fases, obtendo uma proporção ótima entre carbonetos e matriz [3,4,10]. Os tratamentos térmicos de desestabilização e revenimento são os principais tratamentos

a que esses materiais são submetidos [3,13,14]. Tais tratamentos produzem a precipitação de carbonetos e desestabilização ou diminuição da austenita primária ou retida [3]. Os parâmetros ideais (temperatura e tempo) de tratamento são fortemente dependentes da composição da liga e tamanho da peça [4,10].

Estudos têm buscado métodos alternativos, objetivando uma combinação ótima de dureza e tenacidade à fratura dos FFB's, por meio da modificação da morfologia, tamanho e distribuição de carbonetos [9,15–17]. Mudanças na composição associadas a tratamentos térmicos adequados podem ser uma alternativa viável para a melhoria das propriedades.

2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho consistiu na produção e caracterização microestrutural, mecânica e tribológica de ferros fundidos brancos hipoeutéticos, com teores variados de cromo, e ligados com nióbio, visando a influência destes elementos no desempenho das ligas.

2.1 Metas

- Determinação das composições químicas dos FFB's e obtenção dos materiais por fundição, quantificação das principais fases constituintes e Caracterização microestrutural;
- Verificação do efeito dos elementos de liga e da relação entre microestrutura e propriedades;
- Identificar as temperaturas ou intervalos de temperaturas onde ocorrem as principais transformações de fases.
- Endurecimento superficial por meio do tratamento Termorreativo de Difusão (TRD) e caracterizações.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Ferros Fundidos Brancos

Os ferros fundidos brancos (FFB's) ligados são ligas ferrosas baseadas no sistema ternário Fe-Cr-C (2,0% a 3,3% de C e 11,0% a 30,0% de Cr), podendo conter adicionalmente molibdênio (Mo), níquel (Ni), cobre (Cu) e manganês (Mn), como seus principais elementos de liga [18]. Esses materiais recebem a denominação de brancos devido as aparências esbranquiçadas de suas superfícies de fratura, decorrente do carbono (C) estar praticamente totalmente na forma de carbonetos e não na forma de grafita [19].

Na Tabela 1 são apresentadas as especificações de acordo com a norma ASTM A532, exibindo a classe e o tipo de cada ferro fundido branco. Os materiais de classe I são ligados ao níquel-cromo (Ni-Cr), designados comercialmente de Ni-hard, devido ao fato de o Ni ser o principal elemento utilizado para promover a temperabilidade. Esses materiais são em grande parte martensíticos na condição fundida. Alguns tipos deles são normalmente especificados para fabricação de bombas e outros equipamento utilizados no manuseio de lamas abrasivas [19,20].

As composições pertencentes a classe II (Tab. 1) são de maior importância para este trabalho, recebendo, portanto, maior destaque nas discussões seguintes.

Tabela 1. Composições químicas (% em peso) de ferros fundidos brancos de acordo com a norma ASTM A532/A532M-14.

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

Fonte: Adaptação de [18,21].

Na Figura 1 é apresentada a projeção da superfície *liquidus* do diagrama de fases ternário do sistema Fe-Cr-C, apresentando as regiões de formações da ferrita delta ($\alpha\delta$) e das fases de maior interesse como a austenita (γ) e carbonetos dos tipos M_3C e M_7C_3 que podem se formar no processo de solidificação [22–24].

As ligas de FFB's de classe II, majoritariamente, solidificam dentro do campo da austenita primária (γ). Nota-se na Fig.1 que na região incluída pelo retângulo uma longa faixa de composição de Cr (11,0%-30,0%) e uma faixa de C de 2,0% a 3,3% compreende os FFB's de classe II, sendo que os mesmos solidificam via reação eutética (eutética U_1-U_2) [21]. A relação Cr/C tem grande influência no tipo de material produzido, resultando em ligas com composições eutética, hipoeutética e hipereutética [24]. Por meio da Fig. 1 torna-se possível identificar os campos de formação desses materiais. Se a liga de acordo com a sua composição, situa-se a esquerda da linha eutética (U_1-U_2), na região limitada pela superfície γ ($p_1-U_1-e_1$), a solidificação começa com a formação de austenita primária (γ), ocorrendo posteriormente a reação eutética (Reação 1), formando uma microestrutura constituída por dendritas de γ primária e colônias eutéticas ($\gamma + M_7C_3$), tendo-se nesse caso uma liga hipoeutética [1,2,18,24,25].

reação 1

Onde, M representa um elemento metálico, comumente Fe (ferro) ou Cr. Embora os FFB's majoritariamente solidifiquem na região eutética pode ocorrer uma reação peritética, formando carbonetos do tipo M_3C (Reação 2).

Quanto as ligas hipereutéticas, o processo de solidificação ocorre com a formação de carbonetos primários grandes (M_7C_3), rodeados por colônias eutéticas ($\gamma + M_7C_3$) [3]. Estas características microestruturais são devidas ao maior teor de C [3].

A taxa de solidificação dos FFB's é controlada por fatores tais como, fluidez, difusividade térmica, material do molde e o tamanho da peça. Quanto maior o tamanho da peça, menor será a taxa de resfriamento, resultando em fases primárias e eutéticas mais grosseiras. Os carbonetos formados durante o processo de solidificação são maiores que os formados no material no estado sólido, que são carbonetos finos e denominados de carbonetos secundários [26].

Figura 1-Projeção planar do diagrama de fases Fe-Cr-C dos ferros fundidos brancos de alto cromo.

Fonte: Adaptação de [4].

3.2 Elementos de Liga

O cromo adicionado aos FFB's é utilizado para a formação de carbonetos e parte fica dissolvido na matriz, conferindo resistência a corrosão e a oxidação em temperaturas elevadas. A adição de outros elementos de liga como Ni, Cu e Mn é comumente realizada para melhorar a temperabilidade e inibir a formação de perlita [4,7,12,13,27,28]. A quantidade adequada desses elementos é essencial, uma vez que em quantidades muito baixas a temperabilidade apropriada pode não ser obtida, entretanto, em quantidades muito elevadas a austenita pode tornar-se altamente estável, resultando na perda de dureza do material [4]. Quanto ao silício, do ponto de vista da fundição, a principal razão para a sua adição aos FFB's é controlar o processo oxidativo e aumentar a fluidez do material fundido. Em termos microestruturais,

quando adicionado em percentuais elevados o Si pode reduzir a temperabilidade dos FFB's, promovendo a formação de perlita [29,30].

3.3 Relação Cromo Carbono

A relação Cr e C é um fator decisivo na obtenção da microestrutura dos FFB's, influenciando no tipo de matriz e no tipo, forma, quantidade e distribuição dos carbonetos produzidos, e consequentemente nas propriedades como dureza, resistência ao desgaste e tenacidade. A fração volumétrica de carbonetos aumenta com o aumento dos percentuais de Cr e C, exercendo o carbono um efeito muito mais pronunciado no aumento da fração de carbonetos, enquanto o cromo é mais decisivo na determinação do tipo de carboneto [24,31].

Na Figura 2 são apresentadas microestruturas de FFB's hipoeutético (a), eutético (b) e hipereutético (c). A composição hipoeutética apresenta uma microestrutura formada de dendritas de austenita (γ) e colônias eutéticas que são formadas por M_7C_3 e austenita. Nas composições eutéticas a reação que ocorre forma colônias eutéticas, constituídas de $M_7C_3 + \gamma$ e as composições que se aproximam da eutética tem poucas ou nenhuma região dendrítica. O aumento dos percentuais de Cr ou C torna a liga mais próxima da composição hipereutética, apresentando uma microestrutura formada por carbonetos primários (M_7C_3) de forma hexagonal alongada, circundados por uma mistura de austenita (γ) e carbonetos eutéticos (M_7C_3) [3,18,24,31,32].

Figura 2-Microestruturas de FFB's com diferentes percentuais de Cr e percentuais de C. (a) hipoeutético (17,01Cr-2,64C); (b) eutética (15,2Cr-3,54C) (c) hipereutético (31,0Cr-2,8C).

Fonte: Adaptação de [32].

Na Figura 3 é apresentado um gráfico da perda de peso em desgaste abrasivo em função da relação Cr/C. Essa relação, para esse caso, estudada por Kh. Abd El-Aziz et al. [31] mostrou que a resistência ao desgaste abrasivo aumentou com o aumento do teor de carbono, devido a maior fração de carbonetos. Outros estudos [24,33,34] também relacionaram a maior resistência ao desgaste, resultante do aumento da fração volumétrica de carbonetos, decorrente do aumento do percentual de C.

Figura 3-Perda de peso em desgaste abrasivo (cargas de 20N e 40N) com o aumento da razão Cr/C.

Fonte: Adaptação de [31].

3.4 Matriz e os Carbonetos Eutéticos

As propriedades mecânicas dos FFB's dependem das características dos carbonetos e da natureza estrutural da matriz, que depende da composição química da liga e da taxa de resfriamento [4,35]. Comumente, na condição de fundição, os FFB's apresentam matriz predominantemente austenítica, podendo formar-se pequenas frações de martensita, localizadas em regiões adjacentes aos carbonetos eutéticos [13,36,37]. A formação de perlita em FFB's ligados não ocorre comumente, uma vez que o Cr e outros elementos de liga como o Ni, Mn, Mo e o Cu aumentam a temperabilidade, elevando também a estabilidade da austenita e, suprimindo a sua formação [12,36,38], entretanto, por meio de tratamento térmico adequado pode-se obter matrizes martensítica, perlítica ou ferrítica [3,6,13].

As composições químicas e as taxas de resfriamentos são os fatores determinantes na formação da morfologia da microestrutura dos FFB's nos estados brutos de fundição. Os teores de carbono controlam a quantidade de carbonetos de alta dureza, enquanto a adição de elementos como Cr, V e Nb influenciam na microestrutura e dureza [26].

3.5 Tenacidade à Fratura

A tenacidade à fratura consiste na resistência de um material a propagação de trincas. A matriz de suporte aos carbonetos exerce grande importância na tenacidade

à fratura dos FFB's, reduzindo a propagação de trinca, que podem surgir devido a presença dos carbonetos eutéticos de alta dureza, uma vez que, mesmo tendo grande importância na resistência ao desgaste, esses carbonetos podem funcionar como concentradores de tensão. Estudos indicam que ligas com matrizes austeníticas possuem melhores desempenhos quanto a tenacidade à fratura, aumentando a eficácia à medida que a fração volumétrica de austenita aumenta, comparadas com as ligas de matrizes martensíticas. O melhoramento na tenacidade, com o aumento de austenita é resultante de fatores tais como, redução da taxa de propagação de trincas, encruamento ou ainda em razão da dissipação de energia, resultante da transformação da austenita em martensita, por um processo denominado transformação martensítica induzida por tensão, podendo o melhoramento na tenacidade decorrer da combinação desses mecanismos [10,37,39,40]. O processo de transformação induzido por tensão é dependente da estabilidade da austenita. No caso de austenita de elevada estabilidade o processo de transformação é restrito e, portanto, não contribui no aumento da tenacidade à fratura [10].

3.6 Microestrutura e Tenacidade à Fratura

Estudos têm buscado o melhoramento na tenacidade dos FFB's por meio de alterações na composição química, modificação da matriz, morfologia, tamanho e distribuição de carbonetos, via adição de elementos formadores de carbonetos como Nb, Ti, V, W e Mo [4,10,13,41–43]. Esses elementos, durante o processo de tratamento entram em solução sólida na austenita. Excedendo o limite de solubilidade, formam-se os carbonetos gradualmente [43].

O nióbio exibe um alto potencial de formação de carbonetos, apresentando baixa solubilidade na austenita, contribuindo para refinar o seu tamanho de grão, levando ao melhoramento, distribuição e morfologia dos demais carbonetos eutéticos presentes. O processo de refinamento, decorre da formação de pequenas partículas de NbC no processo de fundição, que atuam como núcleos para a formação de dendritas de austenita proeutética, resultando em um significativo refinamento de grãos [41–46].

Quanto a adição de molibdênio aos FFB's, o mesmo retarda a cinética de transformação da perlita e, alguns estudos indicam que a sua principal função é

aumentar a temperabilidade do material [2,13,16,47]. O molibdênio apresenta um moderado potencial de produção de carbonetos [45,48,49] do tipo Mo_2C que apresentam-se finamente dispersos na matriz [50,51].

3.7 Desgaste

Desgaste é definido como a perda progressiva de massa de uma superfície que se encontra em movimento relativo a outra superfície sob uma carga, caracterizando-se não apenas como uma propriedade do material, mas uma resposta do sistema [52,53]. A taxa de desgaste pode variar de 10^{-3} a 10^{-10} mm^3/Nm , dependendo de condições tais como material da contraparte, pressão de contato, velocidade de deslizamento, forma de contato, ambiente e lubrificação [54,55].

O entendimento do comportamento dos materiais sob diferentes condições de desgaste é uma maneira eficaz para o desenvolvimento de novas tecnologias e redução de prejuízos. As diferentes formas de desgastes acabam exigindo diferentes formas de combate. As formas de desgaste adesivo e abrasivo são as mais importantes por ocorrerem mais frequentemente, existindo também o desgaste triboquímico, por fadiga, erosivo e por cavitação [56].

3.7.1 Desgaste Adesivo

O desgaste adesivo se caracteriza pelo deslizamento de superfícies entre si, ocorrendo aderência entre as protuberâncias topográficas das mesmas. As altas pressões localizadas resultam em deformações plásticas, adesões e consequentes formações de junções e soldas localizadas, podendo ocorrer a ruptura dessas junções, resultando na transferência de material de uma superfície para outra ou na formação de partículas de detritos [57,58].

3.7.2 Desgaste Abrasivo

Existem diferentes formas de avaliar a resistência a abrasão de um material, tais como utilizando testes como roda de borracha (norma ASTM G65), pino sobre lixa (norma ASTM G132), teste de Taber (amostra plana montada sobre um disco abrasivo

que gira a uma velocidade controlável) e o teste abrasivo em microescala ou desgaste microabrasivo.

A norma ASTM G40-17 [59] define o desgaste abrasivo como o “desgaste devido a ação de partículas duras ou protuberâncias duras forçadas, movendo-se ao longo de uma superfície sólida”. O desgaste abrasivo é caracterizado a dois ou a três corpos, dependendo do número de componentes envolvidos no sistema. A abrasão a dois corpos ocorre quando uma contraface de dureza superior desliza sobre uma face menos dura, ocorrendo também quando partículas abrasivas aderem num dos materiais como esquematizado na Figura 4 (a). Na abrasão a três corpos as partículas abrasivas atuam como elementos de interface e deslizam livremente entre a face e a contraface, causando danos, como esquematizado na Figura 4 (b) [57,60,61].

Figura 4 - Representação das formas de desgaste abrasivo: (a) a 2 corpos e (b) a 3 corpos.

Fonte: Zum Gahr, Karl-Heinz [62].

3.7.3 Mecanismos de Desgaste Microabrasivo

Vários mecanismos são propostos para explicar a remoção de material de uma superfície submetida a abrasão, e devido à complexidade raramente um mecanismo é isoladamente responsável pela danificação da superfície de um material [58]. No processo de desgaste abrasivo, devido à pressão de contato, as partículas abrasivas cortam a superfície do material como num processo de usinagem, causando ou não perdas por micromecanismos, tais como micro sulcamento, micro corte, micro fadiga e micro trinca [62]. Como resultado a superfície apresenta sulcos e riscos que são característicos do processo de desgaste abrasivo. Na Figura 5 é apresentado um esquema de cada micromecanismo abordado.

Os mecanismos de micro sulcamento e microcorte são dominantes em materiais dúcteis e acontecem por deformação plástica. No processo de microcorte o volume de material removido é igual ao volume do risco, enquanto no micro sulcamento a passagem do abrasivo não resulta em remoção, apenas em deslocamento frontal e lateral do material. A micro fadiga é resultante da ação repetida do processo de sulcamento, enquanto o mecanismo de micro trinca resulta de altas tensões impostas pelas partículas abrasivas, ocorrendo pelo processo de fratura frágil [62,63].

Figura 5 - Interações entre partículas abrasivas e superfície de um material.

Fonte: Zum Gahr, Karl-Heinz [62].

3.7.4 Fatores que Afetam o Desgaste Microabrasivo

O teste de desgaste microabrasivo é realizado de tal maneira que uma esfera gira contra o material analisado (amostra) na presença controlada de uma suspensão abrasiva. O resultado do contato esfera-amostra é uma cratera bem definida, onde o seu volume pode ser calculado geometricamente, resultando na obtenção de dados relativos a resistência ao desgaste do material [64,65]. Nesse teste a esfera permanece livre entre o eixo rotativo e a amostra, enquanto o seu movimento de rotação é acionado pelo atrito com o eixo [66]. A carga sobre a amostra é dada pelo próprio peso da esfera e depende do ângulo de abertura entre o eixo e a amostra. Na Figura 6 é apresentado um esquema do teste de desgaste microabrasivo.

Figura 6 - Representação esquemática do teste de desgaste abrasivo.

Fonte: Adaptação de [67].

Fatores tais como as propriedades do abrasivo (tamanho, forma, dureza), propriedades do material analisado (dureza e microestrutura), carga aplicada e rotação de realização do teste influenciam intensamente no resultado de desgaste microabrasivo [68]. Existe um limite superior de tamanho do abrasivo que pode ser arrastados para a interface amostra-esfera, sendo que a ausência de abrasivo na interface amostra-esfera muda radicalmente o mecanismo de desgaste [64,68]. Para o tamanho de esfera (25 mm de diâmetro) que normalmente é utilizada no desgaste microabrasivo, o limite superior de tamanhos de abrasivos varia de 10 a 20 μm . Normalmente, abrasivos menores que 5 μm são utilizados. A forma do abrasivo também tem a sua importância, sendo que abrasivos mais angulares impõem maiores tensões quando são pressionados ou movidos contra a superfície, causando maiores danos. A dureza do abrasivo utilizado é um fator determinante em termos de desgaste, e em geral, quanto maior a sua dureza maior a taxa de desgaste. A razão de dureza relativa entre o abrasivo e o material de estudo é de grande importância [68].

3.8 Resistência ao Desgaste dos FFB's

Vários fatores influenciam no comportamento tribológico dos materiais, e de acordo com Archard [69], a resistência ao desgaste aumenta com o aumento da dureza do material, devido a isso, espera-se que a resistência ao desgaste cresça com o aumento da fração de carbonetos duros, entretanto o comportamento real é também dependente de uma série de fatores microestruturais, como a orientação,

distribuição e morfologia de carbonetos, tipos e tamanhos de abrasivos, sistemas e mecanismos de desgastes utilizados [4,70–74].

Os FFB's hipoeutéticos apresentam entre 20 e 35% de sua microestrutura constituída por carbonetos eutéticos. Esses materiais apresentam boas resistências à abrasão devido à alta fração de carbonetos, desde que as matrizes austeníticas, martensíticas ou uma mistura de ambas fornecem suportes apropriados aos carbonetos. A matriz austenítica pode apresentar melhor desempenho comparado a matriz martensítica em termos de desgaste abrasivo em situações específicas, devido ao seu encruamento. Quanto as matrizes perlíticas e ferríticas, o suporte mecânico dado aos carbonetos é ineficiente, resultando na diminuição da resistência ao desgaste abrasivo [10,24,38,70,75,76].

O processo de encruamento da austenita é dependente da sua estabilidade, tipo, tamanho e dureza do abrasivo utilizado. Abrasivos de altas durezas como o SiC (carboneto de silício) e a Al_2O_3 (alumina) causam maiores deformações, resultando em encruamento, comparados a abrasivos de menores durezas como a granada e a SiO_2 (sílica). A alta estabilidade da austenita dificulta o processo de endurecimento, resultante da aplicação de uma tensão externa, e nesse caso não contribuirá para a resistência ao desgaste abrasivo [4,10,36,77,78].

Na Tabela 2 são apresentadas as durezas de diferentes materiais abrasivos e constituintes microestruturais dos FFB's. Verifica-se que o carboneto de nióbio apresenta uma dureza superior a dureza dos principais tipos de abrasivos, indicando a possibilidade de melhoramento no desempenho ao desgaste quanto esse carboneto encontra-se presente. As durezas dos carbonetos de cromo são apresentadas na sequência crescente de $Cr_{23}C_6 < Cr_7C_3 < Cr_3C$ [79].

Tabela 2. Abrasivos, constituintes microestruturais e suas durezas.

		Microdureza Vickers (HV)
Abrasivos	SiC	2500 – 2600
	Al ₂ O ₃	1800 – 2000
	SiO ₂	900 – 1280
	Granada	800 – 1000
Microconstituintes ou fases	NbC	2400 – 2850
	Mo ₂ C	1500
	(Fe,Cr) ₇ C ₃	1200 – 1600
	Cr ₇ C ₃	1600
	Cr ₃ C ₂	1300
	Cr ₂₃ C ₆	1000
	Fe ₃ C	840 - 1100
	M ₆ C	1200 – 1800
	M ₃ C	1060 – 1240
	Martensita	500 – 1000
	Perlita	300 – 460
	Austenita de alto Cr (γ)	300 – 600

Fontes: [4,16,44,47,57,80].

3.9 Endurecimento Superficial por TRD

Em termos de solicitação, as superfícies dos materiais são as regiões de maior requisição, exigindo em muitos casos alto desempenho em termos de dureza e resistências ao desgaste e à corrosão. Essas propriedades podem ser obtidas por meio de tratamentos termoquímicos, visando a produção de camadas com propriedades superiores às do substrato.

O Tratamento Termorreativo de Difusão (Thermo-Reactive Deposition - TRD) é um método baseado no tratamento termoquímico para a produção de camadas de carbonetos, nitretos ou carbonitretos de altas durezas, por meio da difusão de elementos na superfície de um substrato, podendo ser aços ou ferros fundidos [81]. Outros tratamentos como Deposição Química a Vapor (*Chemical Vapor Deposition*-CVD) e o Deposição Física a Vapor (*Physical Vapor Deposition* - PVD) também podem ser usados para esse fim. Comparado aos tratamentos de CVD e PVD, o tratamento de TRD permite a obtenção de camadas com maiores espessuras e melhor adesão aos substratos e custos muito inferiores. Os meios mais comuns para a obtenção de camadas por meio desses tratamentos são o meio líquido, por banho de sal fundido e meio sólido [81].

O primeiro processo para a obtenção de camadas de carbonetos foi desenvolvido pela *Toyota Motor Corporation* em 1969 nas indústrias Japonesas, usando o método de imersão em banho de borato de sódio ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) (borax) fundido [81]. Nesse método pode ser adicionado elementos formadores de carbonetos (EFC) como o titânio, zircônio, háfnio, vanádio, nióbio, tântalo, cromo, tungstênio, molibdênio e magnésio na constituição de ligas ferrosas ou óxidos na forma de pó [82]. A formação das camadas se deve a forte afinidade entre os EFC e os átomos de carbono do substrato, sendo necessário um percentual mínimo de 0,3 % em peso de carbono no substrato [81]. O processo de formação das camadas acontece por meio de difusão, requerendo temperaturas de 800 °C a 1250 °C e tempos de imersão que dependem da espessura da camada requerida, variando de 10 min a 10 horas de tratamento, obtendo camadas com espessuras de 5 a 15 μm [82,83].

Na Figura 7 é apresentada uma relação entre as energias livres dos elementos formadores de carbonetos e o tipo de camada formada em aço de alto carbono. Além dos EFC's é adicionado de maneira controlada um elemento ou composto denominado de agente redutor, tal como o alumínio ou o carbeto de boro (B_4C). A adição abundante do agente redutor pode levar a formação de uma camada de boreto ao invés de carboneto, devido ao excesso de boro no banho [83,84].

Figura 7 - Relação entre energias livres de formação de elementos adicionados a um banho de bórax e o tipo de camada formada em aço de alto carbono a 1000 °C.

Fonte: Adaptação de [84].

Na Figura 8 são apresentadas as microdurezas de camadas de carbonetos de vanádio, de nióbio e de cromo produzidas pelo processo de TRD comparadas às microdurezas de outros métodos de produção de camadas, como o CVD, PVD e boretação. Observou-se que as camadas produzidas por TRD apresentam altas microdurezas, assemelhando-se as microdurezas de camadas obtidas em métodos como o PVD e CVD e superiores as microdurezas das camadas produzidas por boretação. Nota-se que os carbonetos de nióbio (NbC) apresentaram valores de microdurezas que estão entre os carbonetos de cromo (Cr-C) e de vanádio (VC), podendo chegar a 3000 HV. O Nb é considerado um excelente EFC, apresentando baixa energia livre e maior energia livre para a formação de óxidos comparado ao boro [85].

Figura 8 - Microdureza superficial de camadas obtidas pelo processo TRD em relação a outros processos de endurecimento superficial.

Fonte: Adaptação de [82].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Na Figura 9 é apresentado o fluxograma das atividades realizadas para o desenvolvimento da tese.

Figura 9 - Fluxograma do procedimento experimental.

Fonte: Autoria própria

No projeto das ligas produzidas neste trabalho, baseou-se na norma ASTM A532/A532M-14 [21] e na literatura, realizando uma ampla revisão a fim de entender a influência dos elementos constituintes [18,19,29,41–44,47]. Posteriormente, o processo de fundição foi realizado pela empresa Baldan Implementos Agrícolas S/A. Utilizou-se um forno à indução com panela de vazamento de capacidade de 300 kg. A carga do forno foi composta por sucata de aço baixo carbono com adição de elementos de liga, como apresentado na Tabela 3. O processamento se deu a 1500 °C e o vazamento foi realizado 1350 °C. Na Figura 10 está ilustrada a fase de vazamento dos lingotes dos FFB's em moldes confeccionados com areia e resina fenólica.

Tabela 3. Matéria prima utilizada na fundição das ligas de ferros fundidos brancos.

Matéria prima e insumos (Kg)	Identificação das ligas baseada nas composições químicas					
	14Cr-3Mo	14Cr-3Nb	14Cr-1Mo-2Nb	23Cr-3Mo	23Cr-3Nb	23Cr-1Mo-2Nb
SUCATA	1000,0	1000,0	1000,0	1000	1000	1000,0
Cromo B/C	250,0	250,0	250,0	205,5	205,5	205,5
Cromo A/C	20,0	20,0	20,0	200	200,0	200,0
Mo	49,6	-	16,6	49,6	-	16,6
Ni	11,7	11,7	11,7	11,7	11,7	11,7
Cu	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9
Mn	12,8	12,8	12,8	12,8	12,8	12,8
Grafite	9,2	9,2	9,2	10,4	10,4	10,4
Nb	-	48,4	32,25	-	48,4	32,3
Total carga	1361,2	1358,0	1358,45	1496,9	1494,7	1495,2

Fonte: Autoria própria, B/C: baixo carbono; A/C: Alto carbono.

Figura 10 - (a) Processo de vazamento em moldes de areia e resina fenólica; (b) Solidificação do material fundido; (c) Blocos fundidos no formato de “Y”, com as dimensões de 17,5x3x14 cm.

Fonte: Autoria própria

Na Figura 11 é apresentado um esquema do lingote fundido, exibindo a região útil de onde foram retiradas as amostras para as análises e a região superior do lingote que foi descartada. As extremidades foram definidas como uma distância de 4 cm em direção ao centro do bloco. Foram fundidas ligas com composições hipoeutéticas, três delas com 14,0% Cr (3% Mo, 1%Mo-2% Nb, 3% Nb) e três com 23,0%Cr (3,0% Mo, 1%Mo-2% Nb, 3% Nb), usando Mo e Nb como os elementos adicionais. Os demais elementos de liga tiveram as suas composições constantes. O percentual de Nb de 3,0% teve o intuito de se igualar ao percentual de Mo de 3,0% estabelecido pela norma ASTM A532/A532M-14 [21]. Os percentuais de 14 e 23% Cr foram utilizados para efeito comparativo em termos de propriedades.

Figura 11 - Esquema do lingote fundido em formato de “Y”, com dimensões de 17,5 x 3 x 14 cm.

Fonte: Autoria própria

4.1 Técnicas de Caracterizações

4.1.1 Composições das Ligas

As composições das ligas foram determinadas utilizando-se um espectrômetro de raios-X de energia dispersiva Shimadzu EDX 720 no Laboratório de Engenharia Mecânica da EESC/USP.

4.1.2 Preparação Metalográfica

As amostras foram extraídas das extremidades (1 amostra) e do centro do lingote (1 amostra), embutidas em baquelite e preparadas para análise metalográfica nos Laboratórios da Escola de Engenharia de São Carlos/USP, EESC/USP, Departamento de Engenharia de Materiais (SMM). O processo de lixamento foi realizado com lixas de carboneto de silício com granulometria 80, 120, 220, 320, 400, 600 e 1200 mesh. O polimento foi realizado com óxido de cromo, e no processo de limpeza foi usado álcool etílico com o auxílio de um equipamento de ultrassom. O ataque químico foi realizado com metabissulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) 10%, visando obter um alto contraste entre as fases a serem discriminadas, facilitando a obtenção das frações de carbonetos eutéticos.

4.1.3 Microscopias Óptica e Eletrônica de Varredura

As análises por Microscopia Óptica (MO) foram realizadas no Laboratório de análise de microscópica da EESC/USP. Utilizou-se um microscópio de luz refletida da marca Carl Zeiss, modelo Axio Lab.A1 com câmera integrada. A aquisição de imagens foi realizada com o software AxioVision®.

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas, utilizando os microscópios eletrônicos de varreduras: FEI Magellan 400L, Field Emission Gun, FEG (Universidade Federal de São Carlos - UFSCar), o microscópio de alta resolução modelo Quattro S FEG (Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP) e o microscópio - Marca: Leo - Modelo: 440 (Instituto de Química de São Carlos, IQSC). Realizou-se análise quantitativa dos principais elementos de liga e o mapeamento químico foi realizado por Espectroscopia de Energia Dispersiva por raios-X (Energy Dispersion Spectroscopy - EDS), obtendo os mapas de distribuições dos principais elementos de liga.

4.1.4 Metalografia Quantitativa

Por meio da técnica de metalografia quantitativa, obteve-se as frações de carbonetos eutéticos, o número de carbonetos por unidade de área, o tamanho médio (μm^2) e o diâmetro de *Feret* (μm) (média entre os diâmetros máximo e mínimo) dos carbonetos eutéticos. Esses parâmetros foram calculados utilizando 15 imagens de amostras extraídas próximas as extremidades e 15 imagens de amostras extraídas do centro dos lingotes, totalizando 30 imagens analisadas com ampliação de 200X. Os mesmos parâmetros foram utilizados para a caracterização dos NbC presentes nas ligas 14,0%Cr e 23,0%Cr ambas com 3,0%Nb. Nesse caso utilizou-se 10 imagens com ampliação de 500X obtidas por MEV. As análises de imagens foram realizadas utilizando o software ImageJ Fiji. Inicialmente utilizou-se também o método da malha para a determinação do percentual de fases e devido a correspondência entre os resultados dos dois métodos, prosseguiu-se utilizando apenas o software.

4.1.4.1 Frações de Carbonetos Eutéticos

Na Figura 12 é apresentado um exemplo das imagens obtida em MO e processada (matriz-regiões escuras e carbonetos eutéticos-regiões claras), para a determinação das frações de carbonetos eutéticos.

Figura 12 - Demonstração do processamento de imagem para a obtenção das frações de carbonetos. (a) Micrografia (23Cr-3Mo) da liga atacada com metabissulfito de sódio 10%; (b) após processamento com o software Fiji ImageJ.

Fonte: Autoria própria

4.1.4.2 Carbonetos por unidade de área

O número de carbonetos eutéticos por unidade de área foi obtido, realizando-se uma relação entre a área de cada imagem pelo seu número de carbonetos eutéticos. A área de cada imagem e o número de carbonetos foram obtidos utilizando o software de análise de imagem ImageJ Fiji. Na Figura 13 é apresentado uma demonstração de imagens antes (a) e após (b) o processamento para a obtenção do número de carbonetos eutéticos.

Figura 13 - (a) Micrografia (14Cr-3Nb) sem processamento atacada com reagente químico; (b) ampliação de parte da imagem após a segmentação para a obtenção da contagem de carbonetos.

Fonte: Autoria própria

4.1.4.3 Diâmetro de Feret

O diâmetro de *Feret* refere-se a maior distância entre as extremidades de um objeto. Na Figura 14 é apresentado um esquema utilizado na elaboração do cálculo do diâmetro de *Feret*, onde tem-se o diâmetro mínimo (D_x) e o diâmetro máximo de Feret (D_y), obtendo o diâmetro médio por meio da Equação 2.

Figura 14 - Diâmetro de Feret.

Fonte: Autoria própria

$$D_{\text{médio}} = \frac{D_x + D_y}{2} \quad (2)$$

4.1.5 Ensaio de Durezas

As durezas das ligas fundidas foram determinadas utilizando um durômetro do Laboratório de Ensaios Mecânicos do SMM da EESC/USP da marca Buehler na

escala Rockwell C (HRC) equipado com um penetrador cônico de diamante, usando uma carga de 150 kgf (1471 N).

Os valores de dureza correspondem a uma média aritmética de 8 medições aleatórias feitas em um bloco retirado do centro de cada liga. As durezas das matrizes e dos carbonetos eutéticos foram determinadas usando-se um microdurômetro Vickers do Laboratório de Engenharia de Superfícies da EESC/USP da marca Buehler modelo 1600-6300 com indentador piramidal de diamante, aplicando uma carga de 50 gf (0,49 N) e os valores das medidas correspondem a uma média de 12 medições. Ambos os ensaios foram realizados de acordo com as suas respectivas normas E18–17 e E92–17 [86,87].

4.1.6 Ensaio de Impacto Charpy

O ensaio de impacto Charpy foi realizado, utilizando um sistema instrumentado com um equipamento da marca Instron-Wolpert com capacidade de 300 J do Laboratório de Ensaios Mecânicos do SMM da EESC/USP. O ensaio foi realizado de acordo com a norma técnica ASTM-E23/95 [88] e as dimensões dos corpos de prova foram de 10x10x55 mm sem entalhe central. Os corpos de prova foram ensaiados, utilizando-se um martelo pendular em uma escala de 50J.

Na Figura 15 é apresentado uma representação esquemática do ensaio de impacto. O martelo pendular foi suspenso até ficar quase na posição de 180° em relação ao seu eixo, e então fixado nessa posição, em seguida a amostra foi colocada no equipamento, e o martelo pendular foi liberado, rompendo o corpo de instantaneamente e a energia absorvida foi registrada, representando a resistência ao impacto do material.

Figura 15 - Representação esquemática do teste de impacto Charpy.

Fonte: adaptado de [89].

4.1.7 Cálculos Termodinâmicos em Thermo-Calc®

O software Thermo-Calc® foi utilizado para a obtenção de diagramas no equilíbrio termodinâmico dos FFB's, utilizando a base de dados TCFE7. Os cálculos no equilíbrio termodinâmico foram realizados utilizando as composições reais das ligas com o intuito de verificar as principais fases produzidas, definir as temperaturas de tratamentos térmicos de desestabilização e realização de ensaio de dilatométrica.

4.1.8 Ensaio de Dilatometria

O ensaio de dilatométrica foi utilizado para verificar as temperaturas de precipitação de carbonetos secundários e as temperaturas finais e iniciais de produção de martensita. Essa técnica consiste no monitoramento de mudanças ocorridas nas dimensões de um corpo de prova durante o aquecimento, resfriamento ou tratamento isotérmico. Na Figura 16 são apresentados os ciclos dilatométricos da temperatura em função do tempo necessário para a realização de um ciclo completo de dilatométrica. Os ensaios foram realizados, utilizando o gás argônio e uma taxa de aquecimento e resfriamento de 5 °C/min, realizou-se uma isoterma nas temperaturas máximas de 950 °C (Fig. 16a) e 1050 °C (Fig. 16b) por um tempo de 15 min em cada ciclos. Utilizou-se um dilatômetro Netzsch modelo DIL 402C do SMM da EESC/USP e corpos de provas cilíndricos com Ø 6,0 mm e 25,0 mm de comprimento.

Figura 16 - Gráficos dos ciclos dilatométricos obtidos no teste de dilatometria. Ciclos realizados a: (a) 950 °C e (b) 1050 °C.

Fonte: Autoria própria

4.1.9 Tratamentos Térmicos

Na Figura 17 são apresentados os gráficos esquemáticos dos tratamentos térmicos de desestabilização realizado a 950 °C (Fig. 17a) e 1050 °C (Fig. 17b) por 5 horas e revenimento realizado a 600 °C. O tratamento térmico de desestabilização é geralmente aplicado no intervalo de 800-1100 °C [15]. O período de imersão é denominado de desestabilização, uma vez que permite que o carbono e o cromo saiam da matriz, levando a precipitação de carbonetos secundários [90].

Figura 17 - Gráficos esquemáticos dos tratamentos térmicos realizados nos FFB's a: (a) 950 °C e (b) 1050 °C por 5 horas e revenimento a 600 °C por 2 horas para cada caso.

Fonte: Autoria própria

4.1.10 Desgaste Microabrasivo

A resistência ao desgaste foi avaliada utilizando uma máquina de ensaio de desgaste microabrasivo do SMM, Laboratório de Engenharia de Superfícies (EESC/SP). Uma representação esquemática do ensaio é apresentada na Figura 18. Todos os testes foram realizados em triplicata com um nível de confiabilidade de 90% ou superior.

Nesse ensaio uma esfera de aço AISI 52100 com diâmetro 25,4 mm e dureza de 60 HRC permaneceu em movimento de rotação de 156 rpm por meio de um eixo rotacional, gerando uma carga de 0,31 N sobre a amostra que foi determinada utilizando uma célula de carga. O contato esfera-amostra produziu uma calota que teve o seu volume (V) determinado, utilizando a Equação 3, onde d é o diâmetro médio da calota e R é o raio da esfera de aço. Os tempos de ensaios foram de 5, 10, 15 e 20 minutos. Utilizou-se uma suspensão abrasiva de carboneto de silício (SiC) preparada com água destilada em uma concentração de 0,1 g/mL que foi gotejada a cada 15 segundos sobre a esfera, ocorrendo o arraste da suspensão para a interface entre a esfera e a amostra. O abrasivo (SiC) apresentou um tamanho médio de aproximadamente 2 μm . Para o tamanho de esfera de $\varnothing$ 25 mm, geralmente utilizada, o limite superior do diâmetro do abrasivo é de 10–20 μm . Isso devido ao limite superior no tamanho das partículas abrasivas que podem serem arrastadas para a interface entre a esfera e a amostra [68].

$$V = \frac{\pi \cdot d^4}{64 \cdot R} \quad (3)$$

Figura 18 - Representação esquemática do teste de desgaste micro-abrasivo.

Fonte: Adaptação de [91].

4.1.11 Desgaste Roda de Borracha

O ensaio abrasivo em roda de borracha ASTM G65 [92] foi realizado nos FFB's nos estados brutos de fundição usando um tribômetro com uma carga de 130 N e como abrasivo utilizou-se areia (sílica) com tamanho de 0,25 a 0,50 mm com um fluxo de abrasivo constante de 243,6 g/min. A roda de borracha permaneceu a uma velocidade 200 rpm por um tempo de 5 min em cada teste, percorrendo uma distância 691,2 m. Foram utilizados corpos de provas padrões com as dimensões de 6 x 25 x 75 mm. Esse ensaio foi realizado no Laboratório de Tribologia da Faculdade de Engenharia Mecânica e Arquitetura Naval da Universidade Zagreb, UniZG, Zagreb / Croácia.

Na Figura 19 é apresentado um esquema do equipamento de ensaio em roda de borracha. O ensaio consiste em pressionar uma roda revestida com borracha por meio de uma carga normal sobre um corpo prova que se encontrava posicionado no suporte da máquina, enquanto o abrasivo que se encontrava no funil desceu por um canal por ação da gravidade e foi arrastado para a interface roda de borracha-amostra. As amostras tiveram as suas massas determinadas antes e posteriormente as realizações dos ensaios, obtendo a perda de massa total em gramas (g). Utilizou-se a densidade de cada material e obteve-se a perda de massa em perda volumétrica (V) (mm³).

Figura 19 - (a) esquema do teste de desgaste abrasivo por roda de borracha.

Fonte: Adaptação de [92]; Autoria própria

4.1.12 Medida de Densidade

As medidas de densidades (ρ) foram determinadas utilizando o método de Arquimedes em água destilada a uma temperatura de 25 °C. As amostras foram extraídas preparadas e tiveram as suas massas determinadas a seco (M_{am}) e em água denominada de massa aparente (M_{ap}). A densidade da água (ρ_{H_2O}) a temperaturas de 25 °C foi adquirida na literatura [93]. As medidas foram determinadas no SMM da EESC/USP, utilizando a Equação 4 [94].

$$\rho = \left(\frac{M_{am}}{M_{am} - M_{ap}} \right) \times \rho_{H_2O} \quad (4)$$

4.1.13 Tratamento Termorreativo de Difusão (TRD)

Na Tabela 4 são apresentadas as composições das ligas de FFB's utilizadas para a produção das camadas pelo processo TRD, utilizando o nióbio como o elemento formador de carboneto. Utilizou-se amostras com as dimensões de 30 x 25 x 5 mm que foram lixadas com lixas de carbeto de silício com mesh de 80 a 600.

O tratamento de TRD foi realizado utilizando um forno do tipo “poço” com aquecimento por resistência elétrica e o controle de temperatura aconteceu com o auxílio de um controlador e um termopar cromel-alumel tipo “K” e a taxa de aquecimento foi mantida em 20 °C/min.

O tratamento de TRD foi realizado em um banho de sal fundido a 950 ° C por 5 h, usando uma mistura que consistiu em 81% em peso de sal borax $Na_2B_4O_7$, 3% em peso de Al (ativador) e 16% de ferro liga Fe-Nb (45 μ m). O processo de fundição do sal aconteceu em cadinhos de aço inox e após a fundição do sal adicionou-se os demais constituintes do banho.

Após o tratamento as amostras foram retiradas do banho limpas e procedeu-se com o processo de preparação metalográfica para a observação em microscópio óptica. Obteve-se a microdureza das matrizes e das camadas, utilizando um microduromêtro Vickers da marca Buehler modelo 1600-6300. As microdurezas das matrizes e das camadas de espessuras superiores foram determinadas utilizando-se uma carga de 50 gf e as microdurezas das camadas com espessuras inferiores foram obtidas utilizando-se uma carga de 10 gf.

Tabela 4. Composição química de ferros fundidos brancos utilizados no tratamento de TRD com a adição de Fe-Nb ao banho (% em peso).

Ligas		Composições químicas										
		Fe	C	Mn	Si	Ni	Cr	Mo	Nb	Cu	P	S
14Cr	3Mo	77,24	2,54	0,95	1,01	1,61	13,19	2,84	-	0,55	0,034	0,042
	1Mo-2Nb	77,41	2,67	0,82	0,72	1,15	15,76	0,74	1,66	0,57	0,058	0,043
23Cr	3Mo	67,62	2,50	0,73	1,08	1,10	23,73	2,76	-	0,42	0,041	0,032
	1Mo-2Nb	70,87	2,52	0,99	0,76	1,02	22,57	1,03	1,45	0,47	0,053	0,042

Fonte: Autoria própria

4.1.13.1 Teste de Adesão de Camadas Daimler-Benz

As adesões das camadas, obtidas pelo tratamento termoquímico de TRD, foram avaliadas utilizando o teste qualitativo Daimler-Benz Rockwell – C descrito pela norma VDI 3198 [95]. Este teste consiste na realização de indentações do tipo Rockwell-C, aplicando uma carga de 150 Kgf perpendicular à superfície da camada, posteriormente as indentações são analisadas por meio de microscopia óptica, buscando identificar microtrincas ou delaminações nas suas bordas. Na Figura 20 são apresentados os padrões definidos pela norma VDI-3198 que caracterizam os tipos de adesões de camadas a um substrato. No padrão definido como aceitável as bordas das indentações podem apresentar trincas, enquanto uma adesão inaceitável as bordas das indentações apresentam delaminações, representando uma baixa adesão da camada ao substrato.

Esse teste foi realizado utilizando um durômetro Buehler na escala Rockwell-C (HRC) com penetrador cônico de diamante.

Figura 20 - Padrões definidos pela norma VDI-3198 que caracterizam a adesão de camadas a substratos.

Fonte: Adaptação de [95].

4.1.14 Polarização Potenciodinâmica

O ensaio de polarização potenciodinâmica foi realizado na Faculdade de Engenharia Química e Tecnologia da Universidade Zagreb, UniZG, Zagreb / Croácia, utilizando um potenciostato/galvanostato acoplado a um computador, utilizando o software PSTrace. As análises foram realizadas em uma célula de três eletrodos, consistindo de um eletrodo de referência de calomelano saturado, o contra eletrodo de Platina e a amostra como o eletrodo de trabalho. Todos os ensaios foram realizados em meio aquoso, constituído de solução de NaCl 3,5% aerada, com uma velocidade de varredura de 1 mV/s, utilizando 1 cm² do eletrodo de trabalho.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Composições Químicas

Na Tabela 5 são apresentadas as composições químicas dos FFB's produzidos. A maioria das composições químicas obtidas encontram-se de acordo com o esperado, variando em torno das composições nominais, sendo que o FFB 14Cr-3Nb apresentou um percentual de carbono um pouco superior ao especificado teoricamente.

Ao longo do trabalho será utilizado a denominação 14Cr para se referir a 14,0% Cr. Isso se aplica aos demais casos.

Tabela 5. Composições químicas dos FFB's (% peso).

FFB's		Elementos químicos										
		Fe	C	Mn	Si	Ni	Cr	Mo	Nb	Cu	P	S
14Cr	3Mo	77,24	2,54	0,95	1,01	1,61	13,19	2,84	-	0,55	0,034	0,042
	3Nb	79,13	2,79	0,90	0,72	1,00	14,63	-	2,75	0,57	0,06	0,04
	1Mo-2Nb	77,41	2,67	0,82	0,72	1,15	15,76	0,74	1,66	0,57	0,058	0,043
23Cr	3Mo	67,62	2,50	0,73	1,08	1,10	23,73	2,76	-	0,42	0,041	0,032
	3Nb	71,83	2,57	0,88	0,84	1,25	21,97	-	2,58	0,52	0,06	0,043
	1Mo-2Nb	70,87	2,52	0,99	0,76	1,02	22,57	1,03	1,45	0,47	0,053	0,042

Fonte: Autoria própria

5.2 Caracterização Microestrutural

Nas Figura 21 e 22 são apresentadas, respectivamente as microestruturas após ataque químico e, as frações de carbonetos eutéticos e na Tabela 6 são apresentados os resultados das análises quantitativas.

Figura 21 - Micrografias ópticas dos FFB's. Ataque químico com metabissulfito de sódio 10%.

Fonte: Autoria própria

Fonte: Autoria própria

Tabela 6. Resultados das análises quantitativas.

FFB's		*M ₇ C ₃ /mm ²	Diâmetro de <i>Feret</i> M ₇ C ₃ (μm)
14Cr	3Mo	914	25,1 ± 2,3
	1Mo-3Nb	1964	18,4 ± 2,7
	3Nb	2411	18,1 ± 2,7
23Cr	3Mo	2376	20,1 ± 3,5
	1Mo-2Nb	1759	20,1 ± 2,3
	3Nb	2246	19,0 ± 2,3

Fonte: Autoria própria

* Número de carbonetos eutéticos por área (mm²).

As microestruturas dos FFB's (Fig. 21) foram compostas por dendritas de austenita (γ), colônias eutéticas ($M_7C_3 + \gamma$), caracterizando uma microestrutura típica dos FFB's hipoeutéticos [5,14]. O maior percentual de carbonetos do FFB 14Cr-3Nb (Fig. 22) deve-se provavelmente ao seu levemente maior teor de carbono. Chen, Ling et al. [28] também observaram em seus estudos com FFB's que o teor de carbono levemente superior de uma liga comparada a outra resultou em uma maior fração volumétrica de carbonetos. O FFB 14Cr-3Mo apresentou um menor número de carbonetos por unidade de área, devido ao tamanho maior de seus carbonetos, comparados aos demais casos (Tab. 6). O tamanho e a distribuição dos carbonetos são influenciados pela taxa de nucleação e crescimento das colônias eutéticas que são influenciadas pela temperatura e percentuais de elementos de liga, resultando

que a taxa de crescimento dessas colônias diminui com a diminuição da temperatura de solidificação. Uma alta taxa de nucleação resulta em colônias pequenas e com pequenos espaços entre os carbonetos [26].

Na Figura 23 são apresentadas as micrografias de MEV dos FFB's com 3Nb, (a) 14Cr-3Nb e (b) 23Cr-3Nb e na Tabela 7 são apresentados os dados das análises quantitativas realizadas nesses mesmos materiais.

Figura 23 - Imagens obtidas por MEV dos FFB's. (a) 14Cr-3Nb; (b) 23Cr-3Nb

Fonte: Autoria própria

Tabela 7. Análises quantitativas referentes ao NbC nas ligas com 3Nb

FFB's	NbC (%área)	*NbC/mm ²	Diâmetro de <i>Feret</i> (μm)
14Cr-3Nb	2,2 ± 0,5	1879	4,5 ± 0,2
23Cr-3Nb	1,8 ± 0,2	1218	5,3 ± 0,4

Fonte: Autoria própria * Número de carbonetos de nióbio por área (mm²).

Em ambos os casos os NbC apresentaram-se de forma distribuída na matriz, exibindo morfologias nodulares (Fig. 23). Os resultados indicaram que os núcleos de NbC foram as primeiras partículas sólidas a se formarem no processo de solidificação,

como confirmado pelos dados de Thermo-calc[®] (Figs. 32b e 33b), e por isso servem como agentes de nucleação para as dendritas de austenita, influenciando em suas morfologias [17]. Observou-se (Tab. 7) que o FFB 14Cr-3Nb apresentou uma fração de NbC superior, comparado ao FFB 23Cr-3Nb, exibindo também um maior número de carbonetos de NbC por área (NbC/mm²). Isso se deve provavelmente ao percentual de carbono superior (Tab. 5) no FFB 14Cr-3Nb, levando a formação de um maior número de núcleos de NbC.

Nas Figuras de 24 a 29 são apresentadas as micrografias dos FFB's nos estados brutos de fundição obtidas por MEV e, em cada figura foram apresentados os mapas de distribuições dos principais elementos de liga e os seus percentuais presentes nas matrizes e nos carbonetos. Os percentuais dos principais elementos de liga foram obtidos por análises pontuais em cada fase.

Figura 24 - (a) Micrografia da liga 14Cr-3Mo e mapeamento por EDS de Fe, Cr, C e Mo; (b) ampliação da região dos carbonetos M_2C ; (c) percentuais dos principais elementos químicos na matriz, M_7C_3 e M_2C .

Fonte: Autoria própria

Figura 25 - (a) Micrografia da liga 23Cr-3Mo e mapeamento por EDS de Fe, Cr, C e Mo; (b) percentuais dos principais elementos químicos da matriz, M_7C_3 e M_2C .

Fonte: Autoria própria

Figura 26 - (a) Micrografia da liga 14Cr-1Mo-2Nb e mapeamento por EDS de Fe, Cr, Nb, Mo e C; (b) ampliação da região dos carbonetos mistos (Nb,Mo)C; (c) percentuais dos principais elementos químicos da matriz, M_7C_3 e NbC.

Fonte: Autoria própria

Figura 27 - (a) Micrografia da liga 23Cr-1Mo-2Nb e mapeamento por EDS de Fe, Cr, Nb, Mo e C; (b) percentuais dos principais elementos químicos da matriz, M_7C_3 e NbC.

Fonte: Autoria própria

Figura 28 - Micrografia da liga 14Cr-3Nb e mapeamento por EDS de Fe, Cr, C e Nb; (b) percentuais dos principais elementos químicos da matriz, M_7C_3 e NbC.

Fonte: Autoria própria

Figura 29 - Micrografia da liga 23Cr-3Nb e mapeamento por EDS de Fe, Cr, C e Nb; (b) percentuais dos principais elementos químicos da matriz, M_7C_3 e NbC.

Fonte: Autoria própria

Observou-se que em todos os casos a matriz é composta majoritariamente por Fe, como observado por meio das imagens de mapeamento químico e confirmado por meio dos percentuais de Fe na matriz. Nas ligas 14Cr (Figs. 24c, 26c e 28b) os percentuais de Fe e Cr presentes nos carbonetos eutéticos (M_7C_3) são próximos, enquanto nas ligas 23Cr o Cr é o principal elemento constituinte dos carbonetos eutéticos, apresentando percentuais muito superiores aos de Fe (Figs. 25b, 27b e 29b). Isso indica que os carbonetos eutéticos formados são dos tipos $(Fe, Cr)_7C_3$ e com predominância dos carbonetos Cr_7C_3 nas ligas 23Cr.

A liga 14Cr (Fig. 24) e 23Cr (Fig. 25), ambos com 3Mo, produziram precipitados com percentuais de Mo acima de 70,0% peso, apresentando também Cr e Fe em suas composições. Existe também um efeito relacionado a dimensão da fase analisada, sendo que quanto menor o seu tamanho, maior será a influência da matriz, que é rica em Fe e Cr, no resultado. No caso em discussão os carbonetos analisados são pequenos em relação a matriz, sendo possível que parte dos percentuais de Fe e Cr quantificados sejam relacionados a matriz e não aos carbonetos. A literatura indica que a adição de Mo em percentuais de 1,0% ou superior nos FFB's pode levar a formação de carbonetos dos tipos M_2C , M_6C e MC , onde M pode ser Mo, podendo ser outros elementos como Fe, Cr e W (tungstênio) quando encontram-se presentes [47,50,96,97]. Li Youngcun, et al. [96] verificaram em FFB's, nos estados brutos de

fundição, carbonetos do tipo M_2C , sendo que o carboneto M_6C só foi observado após a realização de tratamento térmico. Li Ping, et al. (2020) [98] encontraram o carboneto M_2C , rico em Mo, em um FFB's no estado bruto de fundição. Portanto, existem fortes indícios de que os precipitados observados nos FFB's com 3Mo (Figs. 24 e 25) sejam majoritariamente carbonetos do tipo M_2C , onde M é principalmente Mo.

Observou-se que as ligas 1Mo-2Nb (Figs. 26 e 27) apresentaram precipitados identificados como NbC. A identificação foi realizada por mapeamento químico e análise quantitativa pontual sobre os carbonetos, cujos resultados são apresentados nas Figs. 26c e 27b. O mapeamento químico demonstrou que o Mo encontra-se associado ao Nb, indicando a presença de carbonetos mistos (Nb, Mo)C no formato de pétalas. Essa morfologia ocorreu, uma vez que quanto menor o percentual de Nb menor será a capacidade dos núcleos de NbC servirem como pontos de nucleação para as dendritas de austenitas, durante o processo de solidificação. E então o crescimento das dendritas causou a expulsão do Nb para o líquido remanescente, formando carbonetos aglomerados na forma de pétalas, ao invés de carbonetos com morfologias nodularizadas e bem distribuídos na matriz [17,42,99,100] (Ver Fig. 26b).

As adições de 3Nb aos FFB's com 14Cr (Fig. 28) e 23Cr (Fig. 29) produziram precipitados distribuídos na matriz que foram identificados como carbonetos NbC, apresentando percentuais em torno de 97,0% de Nb (Figs. 28b e 29b). O aumento do percentual de Nb de 2,0% para 3,0%, resultou em uma mudança na morfologia dos NbC de pétala para nodular. Isso possivelmente porque os núcleos de NbC foram os primeiros sólidos a se formarem no processo de solidificação no caso da liga com percentual de Nb superior, servindo como agentes de nucleação para outras fases como as dendritas de austenitas [17,42]. Os NbC exercem grandes importâncias em propriedades como a dureza e principalmente desgaste, uma vez que protegem a matriz do ataque direto de partículas abrasivas.

5.3 Teste de Impacto Charpy

Nas Figura 30 e 31 são apresentados, respectivamente as superfícies de fraturas e os resultados dos ensaios de impacto dos FFB's nos estados brutos de fundição.

Figura 30 - Superfícies de fraturas dos FFB's nos estados brutos de fundição.

Fonte: Autoria própria

Figura 31 - Resultados dos ensaios de impacto dos FFB's brutos de fundição.

Fonte: Autoria própria

As regiões com características de clivagem (Fig. 30 (a-f)), podem conter maiores concentrações de carbonetos eutéticos [9,96]. Observou-se que as regiões compostas pelos carbonetos Mo_2C (Fig. 30a, b) não exibiram esse tipo de fratura.

As ligas 14Cr apresentaram resistências ao impacto similares (Fig. 31). No caso das ligas 23Cr as composições 23Cr-3Mo e 23Cr-3Nb apresentaram os melhores desempenhos. O desempenho ao impacto inferior da liga 23Cr-1Mo-2Nb, comparada as demais do mesmo grupo, se deve provavelmente aos carbonetos mistos (Nb, Mo)C (Fig. 30f), uma vez que as regiões com esses carbonetos exibiram fratura por clivagem, resultando em trincas (Fig. 30g). O Mo associado ao Nb eleva a dureza dos carbonetos produzidos [16], podendo influenciar negativamente na tenacidade.

De uma forma geral os resultados obtidos assemelham-se a outros estudos para materiais nas condições de brutos de fundições [9,96,101].

5.4 Análise Termodinâmica para Previsão de Fases

Nas Figura 32 e 33 são apresentadas as frações de fases prováveis nos FFB's obtidas por meio de cálculos e simulações realizados no equilíbrio termodinâmico, utilizando o software de análise termodinâmica Thermo-calc® (base de dados TCFE7). Os dados obtidos neste ensaio foram usados para a determinação das temperaturas de tratamentos térmicos realizados neste trabalho.

Figura 32 - Simulação do processo para a determinação da fração de fases usando Thermo-calc® para FFB's com 14Cr.

Fonte: Autoria própria

Figura 33 - Simulação do processo para a determinação da fração de fases usando Thermo-calc® para FFB's com 23Cr.

Fonte: Autoria própria

Em todos os casos no aquecimento é prevista a transformação alotrópica do Fe (CCC) para o Fe (CFC).

As temperaturas das transformações CCC para CFC ocorreram em valores superiores no caso das ligas com as maiores frações volumétricas dos carbonetos M₂₃C₆ (Figs. 32a e 33a). Observou-se que o aumento dos percentuais de Nb nas ligas diminuiu a fração desses carbonetos e no caso das ligas com 3Nb (Figs. 32b e 33b) esses carbonetos não foram observados, resultando em temperaturas inferiores da transformação CCC para CFC. O aumento do percentual de cromo aumentou o intervalo de temperatura em que os carbonetos M₂₃C₆ são observados, aumentando a estabilidade desses carbonetos, resultando em temperaturas superiores na transformação CCC para CFC [79].

Os diagramas (Fig. 32 e 33) indicaram a presença dos carbonetos M₇C₃, M₂₃C₆, M₂C₃ e NbC. Os carbonetos M₇C₃ foram previstos para todas as composições, apresentando maiores frações comparadas aos demais carbonetos, consistindo nos

principais tipos de carbonetos produzidos nos materiais estudados, estando de acordo com outros estudos [4,102].

Os núcleos dos carbonetos NbC foram os primeiros sólidos a precipitarem durante o processo de solidificação das ligas (Figs. 32 (b, c) e 33 (b, c)). Estudos indicam que esses núcleos formados no líquido servem como base para a nucleação das dendritas de austenita, podendo resultar em refinamento de tamanhos de grãos [17,42]. Os resultados demonstraram que o início da precipitação desses núcleos ocorreu em temperaturas superiores no caso das ligas com 14Cr e, em ambos os casos (14Cr e 23Cr) as ligas com 3Nb (Figs. 32b e 33b) apresentaram temperaturas de nucleação dos NbC's superiores, comparados aos demais casos.

5.5 Dilatometria

Os ensaios dilatométricos tiveram o objetivo de determinar os picos críticos de temperaturas onde ocorreriam as principais transformações de fases. No item 5.5.1 são apresentados os resultados dos ensaios dilatométricos realizados a partir da temperatura ambiente até as temperaturas de 950 °C e 1050 °C, que se referem as temperaturas das isotérmicas e a partir das quais iniciou-se o resfriamento, fechando o ciclo dilatométrico. Essas temperaturas foram determinadas a partir dos diagramas obtidos pelo software Thermo-calc® (item 5.4).

5.5.1 Ciclos Dilatométricos a 950 °C e 1050 °C

Nas Figura 34 e 35 são apresentados, respectivamente, os gráficos dos ensaios de dilatometria com isoterma na temperatura de 950 °C e nas Figura 36 e 37 são apresentados os gráficos referentes a isoterma realizada em 1050 °C. As curvas de aquecimento referem-se aos gráficos (a), (c) e (e) de cada Figura e suas respectivas curvas de resfriamento são apresentadas nos gráficos (b), (d) e (f)). A derivada ($dL/(L_0.dT)$) de cada curva foi apresentada em cada caso com o objetivo de ampliar as regiões ou picos onde ocorreram as transformações de fases ou a formação de microconstituintes, facilitando a identificação.

Figura 34 - Curvas de dilatomia a 950 °C de aquecimento (a, c, e) e resfriamento (b, d, f) (dL/L_0) e suas derivadas ($dL/(L_0 \cdot dT)$) dos FFB's 14Cr. Curvas: (a) e (b) 14Cr-3Mo, (c) e (d) 14Cr-3Nb, (e) e (f) 14Cr-1Mo-2Nb.

Fonte: Autoria própria

Figura 35 - Curvas de dilatomia a 950 °C de aquecimento (a, c, e) e resfriamento (b, d, f) (dL/L_0) e suas derivadas ($dL/(L_0 \cdot dT)$) dos FFB's 23Cr. Curvas: (a) e (b) 23Cr-3Mo, (c) e (d) 23Cr-3Nb, (e) e (f) 23Cr-1Mo-2Nb.

Fonte: Autoria própria

Figura 36 - Curvas de dilatomia a 1050 °C de aquecimento (a, c, e) e resfriamento (b, d, f) (dL/L_0) e suas derivadas ($dL/(L_0 \cdot dT)$) dos FFB's 14Cr. Curvas: (a) e (b) 14Cr-3Mo, (c) e (d) 14Cr-3Nb, (e) e (f) 14Cr-1Mo-2Nb.

Figura 37 - Curvas de dilatomia a 1050 °C de aquecimento (a, c, e) e resfriamento (b, d, f) (dL/Lo) e suas derivadas ($dL/(Lo \cdot dT)$) dos FFB's 23Cr. Curvas: (a) e (b) 23Cr-3Mo, (c) e (d) 23Cr-3Nb, (e) e (f) 23Cr-1Mo-2Nb.

Fonte: Autoria própria

Na Tabela 8 são apresentadas as temperaturas de transformações martensíticas e as temperaturas iniciais da precipitação de carbonetos secundários e na Tabela 9 são apresentadas as microdurezas das matrizes das amostras nas quais foi realizado o ensaio de dilatomia.

Tabela 8. Temperaturas de transformações martensíticas dos FFB's referentes ao ensaio de dilatométrica com isotermas em 950 °C e 1050 °C.

FFB's	Temperaturas de transformações					
	Isoterma 950 °C			Isoterma 1050 °C		
	Ms (°C)	Mf (°C)	*Temp. (°C)	Ms (°C)	Mf (°C)	*Temp. (°C)
14Cr-3Mo	214	97	500	203	134	422
14Cr-3Nb	-	-	-	-	-	-
14Cr-1Mo-2Nb	268	95	500	265	120	500
23Cr-3Mo	306	170	650	280	148	570
23Cr-3Nb	310	140	543	300	116	549
23Cr-1Mo-2Nb	300	122	600	290	145	592

Fonte: Autoria própria; * Temperaturas de início da precipitação de carbonetos secundários.

Tabela 9. Microdurezas das matrizes das amostras referentes ao ensaio de dilatométrica com isotermas em 950 °C e 1050 °C.

FFB's	Microdureza (HV) da matriz	
	Isoterma 950 °C	Isoterma 1050 °C
14Cr-3Mo	571,0 ± 20,6	626,7 ± 25,6
14Cr-3Nb	343,3 ± 19,4	382,4 ± 23,4
14Cr-1Mo-2Nb	690,2 ± 26,7	585,8 ± 20,7
23Cr-3Mo	573,6 ± 19,1	601,0 ± 24,2
23Cr-3Nb	613,2 ± 16,3	613,9 ± 20,7
23Cr-1Mo-2Nb	522,2 ± 27,2	624,7 ± 12,1

Fonte: Autoria própria

Notou-se que não houve uma diferença significativa, comparando os perfis das curvas obtidas nas isotermas 950 °C (Fig. 34 e 35) e 1050 °C (Fig. 36 e 37), uma vez que as faixas de temperaturas onde ocorreram as transformações de fases assemelham-se, ocorrendo apenas pequenas diferenças nas temperaturas de início e final de cada transformação.

Nas curvas de aquecimento (Figs. 34 (a, e); 35 (a, c, e), 36 (a, e) e 37 (a, c, e)) a primeira temperatura indicada em cada curva (exceção das Figs. 34c e 36c) refere-se ao primeiro estágio da precipitação de carbonetos secundários e em cada gráfico foi indicado, por meio de uma linha vertical pontilhada, o intervalo de temperatura onde ocorreu essa precipitação. Notou-se que em ambas as isotermas (950 °C e 1050 °C) as ligas 14Cr (Figs. 34 e 36, Tab. 8) apresentaram temperaturas de início da precipitação de carbonetos secundários inferiores (entre 400 °C e 500 °C), comparadas as temperaturas de início da mesma transformação ocorrida nas ligas 23Cr (na faixa de 540 °C a 650 °C), Figs. 35 e 37 e apresentado na Tab. 8, indicando

que o percentual de Cr superior deslocou para temperaturas superiores o estágio da precipitação de carbonetos secundários. Estudos indicam temperaturas diferentes do primeiro estágio da precipitação de carbonetos secundários, indicando que as composições dos materiais têm grande influências nas transformações ocorridas. Alguns deles indicaram que a precipitação de carbonetos secundários ocorreu em torno de 400 °C, enquanto outros indicaram que essa precipitação ocorreu próxima a 500 °C [10,103]. No estudo realizado por Wieczerzak, K. et al. [79] observou-se que a formação de carbonetos secundários ocorreu entre 500 °C e 600 °C. Notou-se que após o primeiro estágio da precipitação de carbonetos secundários, ocorreu um segundo estágio de transformações (a partir da segunda linha pontilhada nos diagramas) que foram identificadas como transformações conjuntas da continuidade da precipitação de carbonetos secundários e o início da transformação da estrutura cristalina CCC para CFC. A transformação CCC para CFC foi identificada também por meio da análise termodinâmica, usando o Software Thermo-calc®, situando-se pouco abaixo de 800 °C (Figs. 32 e 33, item 5.4). Changqing, G. et al. [103] em seus estudos identificaram que essa transformação iniciou-se em 780 °C, enquanto Wieczerzak, K. et al. [79] encontraram que a transformação CCC para CFC ocorreu entre 850 °C e 900 °C.

Por meio das curvas de resfriamentos apresentadas nos gráficos (b), (d) e (f) de cada figura, com exceção do FFB 14Cr-3Nb (Figs. 34d e 36d), observou-se um processo de expansão que ocorreu na maioria dos casos abaixo de 300 °C. Essas transformações foram identificadas como a formação da fase martensítica e as temperaturas superiores e inferiores de cada caso foram identificadas, respectivamente como as temperaturas iniciais e finais da transformação martensítica, denominadas de *Ms (Martensite Start)* e *Mf (Martensite Final)*. Observou-se (Tab. 8) que as ligas 23Cr (Figs. 35 e 37) apresentaram valores de *Ms* superiores, comparadas as ligas 14Cr (Figs. 34 e 36), indicando que o percentual de Cr superior causou o deslocamento da *Ms* para temperaturas superiores.

As curvas obtidas para a liga 14Cr-3Nb em ambas isotermas de 950 °C (Fig. 34 (c, d)) e 1050 °C (Fig. 36 (c, d)) apresentaram perfis diferentes das demais ligas, exibindo uma transformação bem definida tanto no aquecimento (Figs. 34 (c) 36 (c)) quanto no resfriamento (Figs. 34 (d) 36 (d)). As temperaturas de início e de término dessas transformações foram indicadas em cada gráfico e, identificou-se que no aquecimento a mudança de perfil do gráfico refere-se à transformação da estrutura

cristalina CCC para CFC e no resfriamento refere-se à produção de perlita. Os resultados de microdureza foram compatíveis a microdureza da perlita que é muito inferior a microdureza da matriz das demais ligas (Tabela 9). A microdureza da perlita encontra-se na faixa de 300 a 460 HV [57].

5.6 Dureza, Desgaste e o Efeito dos Tratamentos Térmicos

Neste item são apresentados os resultados de dureza e de desgaste dos FFB's nos estados brutos de fundição e após a realização dos tratamentos térmicos. Os tratamentos térmicos de desestabilização foram realizados seguido do tratamento térmico de revenimento. As temperaturas de tratamentos foram baseadas nos dados de análise termodinâmica (item 5.4).

5.6.1 Durezas dos FFB's

Nas Figuras 38 e 39 são apresentados os resultados de durezas dos FFB's nos estados brutos de fundição e as microdurezas das matrizes e carbonetos eutéticos.

Figura 39 - Microdurezas das matrizes e dos carbonetos eutéticos.

Fonte: Autoria própria

A maioria dos FFB's apresentaram valores de durezas semelhantes, entretanto a liga 14Cr-3Nb apresentou uma dureza superior à das demais (Fig. 38), devido ao seu maior percentual de carbonetos eutéticos (Fig. 22, item 5.2), decorrente do maior teor de C. Os valores gerais de durezas encontrados correspondem as durezas dos FFB's hipoeutéticos nos estados bruto fundição [13,14,39].

O aumento no percentual de Cr de 14,0% para 23,0% influenciou pouco no aumento da dureza, devido a pequena influência do Cr no aumento do percentual de carbonetos (Fig. 22, item 5.2), comparado ao C que apresenta um efeito muito mais forte [104]. Notou-se também que as adições de Nb, Mo e Nb-Mo não resultaram em diferenças de dureza significativas, indicando que os carbonetos NbC, M₂C (onde M é principalmente Mo), tiveram pouco influência no aumento da mesma.

Os carbonetos apresentaram uma variação de microdureza de 1400 HV a 1645 HV (Fig. 39). Esses valores corresponderam as microdurezas dos diferentes tipos de carbonetos encontrados nos FFB's [47,57]. Os resultados de análise termodinâmica (item 5.4) indicaram que os carbonetos produzidos foram dos tipos M₇C₃, M₂₃C₆ e M₂C₃. Os carbonetos majoritários foram do tipo M₇C₃, que de acordo com a literatura apresentam microdureza entre 1000 HV a 1800 HV [2,10,14,47,105].

A matriz da liga 14Cr-3Nb no estado bruto de fundição apresentou uma microdureza (480 HV) superior as das matrizes das demais ligas, devido ao maior número de carbonetos por área dessa liga (Tab.6, Item 5.2), enquanto que as durezas

das matrizes das demais ligas apresentaram-se na faixa de 360 HV a 400 HV. A literatura indica que a austenita de alto Cr apresenta uma microdureza de 300 HV a 600 HV [57].

Na Figura 40 são apresentadas as durezas das ligas submetidas aos tratamentos térmicos de desestabilização (950 °C e 1050 °C) ou desestabilização-revenimento a 600 °C e na Figura 41 as microdurezas de suas matrizes após os tratamentos térmicos. As medidas de microdurezas foram realizadas em regiões da matriz sem a presença de carbonetos eutéticos, para se determinar especificamente a influência dos carbonetos secundários conjuntamente com a martensita nas durezas alcançadas.

Figura 40 - Durezas das ligas submetidas a tratamentos térmicos de desestabilização ou desestabilização-revenimento: (a) 950 °C, (b) 950 °C - 600 °C, (c) 1050 °C, (d) 1050 °C - 600 °C.

Fonte: Autoria própria

Figura 41 - Microdurezas das matrizes das ligas submetidas a tratamentos térmicos de desestabilização ou desestabilização-revenimento: (a) 950 °C, (b) 950 °C- 600 °C, (c) 1050 °C, (d) 1050 °C – 600 °C.

Fonte: Autoria própria

A dureza das ligas teve um aumento geral significativo decorrente dos tratamentos realizados, principalmente no caso do tratamento a 950 °C (Fig. 40). As microdurezas das matrizes apresentaram comportamentos semelhantes (Fig. 41).

O revenimento a 600 °C das ligas desestabilizadas a 950 °C resultou numa diminuição na dureza da maioria das ligas (Fig. 40b), o que está relacionado a perda do carbono da martensita [96].

Os tratamentos realizados a 1050 °C (Fig. 40 c, d) provocaram uma diminuição da dureza, comparado ao tratamento 950 °C. Isso possivelmente porque, na temperatura superior de tratamento, a matriz apresenta maior capacidade de manter solubilizados os elementos de liga, desfavorecendo a precipitação de carbonetos secundários e favorecendo a manutenção da austenita retida, resultando na redução da dureza [2,5,9,10]. Para tempos mais longos de tratamento, pode-se iniciar a dissolução dos carbonetos secundários, favorecendo também a retenção de austenita [2,6,14,15]. Ao contrário, na temperatura de tratamento inferior (950 °C) a matriz apresenta menor capacidade de reter elementos como o carbono e o cromo, favorecendo a precipitação de carbonetos secundários, bem como também a temperabilidade do material, devido ao esgotamento de elementos de liga na matriz [2].

5.6.2 Desgaste Microabrasivo

Nas Figura 42 (a-d) e 43 (a-d) são apresentados os resultados dos ensaios de desgaste microabrasivos das ligas 14Cr e 23Cr, nos estados brutos de fundição e tratados termicamente.

Figura 42 - Desgaste microabrasivo dos FFB's brutos de fundição 14Cr (a). Comparações com as ligas tratadas a 950 °C e 1050 °C por 5 h e revenidos a 600 °C 2h: (b) 14Cr-3Mo, (c) 14Cr-3Nb, (d) 14Cr-1Mo-2Nb.

Fonte: Autoria própria

Figura 43 - Desgaste microabrasivo dos FFB's brutos de fundição 23Cr (a). Comparações com as ligas tratadas a 950 °C e 1050 °C por 5 h e revenidos a 600 °C 2h: (b) 23Cr-3Mo, (c) 23Cr-3Nb, (d) 23Cr-1Mo-2Nb.

Na Figura 44 são apresentados, para uma melhor visualização, os resultados de desgaste microabrasivos para a maior distância de deslizamento no teste, para os FFB's apenas nos estados brutos de fundição.

Figura 44 - Desgaste microabrasivo dos FFB's nos estados brutos de fundição para a distância máxima de 250 m de ensaio.

A liga 14Cr-3Mo no estado bruto de fundição apresentou resistência ao desgaste microabrasivo inferior, comparada as demais nas mesmas condições (Fig. 42a, 43a). Isso é confirmado por meio dos dados apresentados na Fig. 44 e se deve, provavelmente aos seus carbonetos eutéticos maiores e menores números por área, comparada as demais ligas (Tab. 6, Item 5.2). Os carbonetos maiores podem fraturar mais facilmente, funcionando como abrasivos [106–108]. Ao contrário, a liga 14Cr-3Nb (Fig. 44) apresentou o melhor desempenho ao desgaste microabrasivo o que pode ser atribuído a sua microestrutura composta de 2,2% de NbC (2400-2850 HV) [57], associado a um maior percentual de carbonetos eutéticos (Fig. 22 e Tab. 7, Item 5.2).

Os resultados superiores de dureza dos FFB's após tratamentos térmicos não resultaram, em todos os casos, em melhores desempenhos ao desgaste microabrasivo, comparados aos FFB's nos estados brutos de fundição (Figs. 42 e 43). As microestruturas das ligas nos estados brutos de fundição são compostas principalmente de austenita (65 a 80%) e carbonetos eutéticos, enquanto que as microestruturas resultantes dos tratamentos térmicos são constituídas de austenita retida, martensita, carbonetos eutéticos e carbonetos secundários. Portanto, o melhor desempenho ao desgaste microabrasivo dos FFB's nos estados brutos de fundição, comparados a alguns de seus correspondentes que receberam tratamento térmico, pode estar associado ao encruamento da matriz austenítica bem como a sua tenacidade. A austenita pode apresentar melhor desempenho ao desgaste comparada com a martensita no caso da utilização de abrasivos de alta dureza como o SiC (2100-2600 HV), mesmo sob baixa tensão [4,10,57]. O desempenho ao desgaste da matriz austenita pode ser melhorado em caso de encruamento e devido a sua tenacidade, uma vez que as propriedades de desgaste dos FFB's dependem de uma combinação de dureza e tenacidade [5,108,109].

A resistência ao desgaste superior das ligas nos estados brutos de fundição comparadas as suas correspondentes que receberam tratamentos térmicos foi observada na maioria dos casos, com exceção do tratamento realizado a 950 °C seguido de revenimento a 600 °C que resultou no melhor desempenho ao desgaste microabrasivo (Figs. 42d e 43 (b, c, d)), provavelmente devido a precipitação de um maior percentual de carbonetos secundários no revenimento para esse caso, devido ao favorecimento da produção de martensita na temperatura de tratamento de 950 °C, uma vez que a perda de carbono da mesma, resulta na precipitação de um maior

percentual de carbonetos secundários. Esse favorecimento explica a dureza superior obtida a 950 °C (Fig. 40a), entretanto após revenimento a 600 °C houve uma diminuição na dureza (Fig. 40b).

Nas Figura 45 e 46 são apresentadas as micrografias das ligas 14Cr-3Mo e 23Cr-3Mo, obtidas por MEV, submetidas a tratamentos térmicos de desestabilização ou desestabilização-revenimento: (a) 950 °C, (b) 950 °C- 600 °C, (c) 1050 °C, (d) 1050 °C - 600 °C.

Figura 45 - Micrografias dos FFB's após tratamentos térmicos a 950 °C :14Cr-3Mo (a) e (b); 23Cr-3Mo (c) e (d).

Fonte: Autoria própria

Figura 46 - Micrografias dos FFB's após tratamentos térmicos a 1050 °C: (a) e (b) 14Cr-3Mo, (c) e (d) 23Cr-3Mo.

Fonte: Autoria própria

Os carbonetos secundários produzidos nos tratamentos de desestabilização são dos tipos $M_{23}C_6$ e M_7C_3 [8,15,28], apresentando morfologias granulares e muito finas, comparadas aos carbonetos eutéticos [26]. As micrografias indicaram que os tratamentos 1050 °C levaram a produção de carbonetos secundários com morfologias mais grosseiras para o caso da liga 14Cr-3Mo, comparados aos demais casos apresentados. A precipitação de carbonetos secundários é influenciada pela temperatura, tempo de tratamento e ainda pela cinética de precipitação de carbonetos de cada liga. Temperaturas superiores associadas a altas taxas de precipitação podem levar a produção de carbonetos com morfologias mais grosseiras, influenciando negativamente na resistência ao desgaste. Os tratamentos realizados a 950 °C seguidos de revenimento a 600 °C mostraram-se os mais eficientes para o desempenho ao desgaste microabrasivo, com exceção da liga 14Cr-3Mo (Fig. 42b), cujos tratamentos não apresentaram melhoramento ao desgaste, uma vez que apresentou carbonetos mais espessos (Tab. 6, Item 5.2).

Na Figura 47 são apresentadas imagens ópticas dos interiores das calotas resultantes dos desgastes microabrasivos para as ligas representativas 14Cr-3Mo, 14Cr-3Nb e 23Cr-3Mo nas condições brutas de fundição e após o tratamento a 950 °C

seguido de revenimento a 600 °C, cujo tratamento resultou na melhor resistência ao desgaste. E na Figura 49 são apresentadas imagens obtidas por MEV dos interiores das calotas das mesmas amostras tratadas termicamente e apresentados na Fig. 47 (b, c, d). A aquisição das imagens por MEV teve o intuito de melhor mostrar a agressividade do abrasivo sobre as ligas apresentadas.

Na Figura 49 são apresentados os interiores das calotas das amostras 14Cr-3Mo e 23Cr-3Mo para a distância mínima de deslizamento de 62 m.

Figura 47 - Microscopias ópticas das superfícies das calotas de desgaste para a distância máxima de deslizamento de 250 m das ligas representativas: (a) e (b) 14Cr-3Mo, (c) e (d) 23Cr-3Mo, (e) e (f) 14Cr-3Nb.

Fonte: Autoria própria

Figura 48. MEV dos interiores das calotas de desgaste para a distância máxima de deslizamento de 250 m das ligas tratadas termicamente: (a) 14Cr-3Mo, (b) 23Cr-3Mo, (c), 14Cr-3Nb.

Fonte: Autoria própria

Figura 49 - Microscopias ópticas dos interiores das calotas de desgaste para a distância mínima de deslizamento de 62 m: (a) e (b) 14Cr-3Mo, (c) e (d) 23Cr-3Mo.

Fonte: Autoria própria

As superfícies de desgaste apresentaram microcortes devido a ação do abrasivo SiC, resultando na remoção de material e consequente desgaste. A liga 14Cr-3Mo bruta de fundição (Fig. 47a) e tratada termicamente (Fig. 47b) apresentaram superfícies de desgaste semelhantes, tendo apresentado também resistências ao desgaste semelhantes (Fig. 42b). No caso da liga 23Cr-3Mo (Fig. 47c, d) observou-se uma superfície de desgaste com menos microcortes e mais rugosa após o tratamento térmico 950 °C-600 °C (Fig. 47d), devido a sua resistência ao desgaste superior após esse tratamento (Fig. 43b), uma vez que os carbonetos secundários protegem a matriz do ataque direto das partículas do abrasivo, melhorando o suporte mecânico aos demais carbonetos, diminuindo a possibilidade de fratura dos mesmos [9,17].

A liga 14Cr-3Nb apresentou superfícies de desgaste similares antes (Fig. 47e) e após (47f) o tratamento 950 °C-600 °C, assim como a sua resistência ao desgaste (Fig. 42c). Em ambos os casos (Fig. 47e, f) os NbC apresentaram superfícies

características de polimento ao invés de microcortes (Fig. 47e), possivelmente devido a dureza superior do NbC (2400-2850 HV) comparado ao abrasivo SiC (2100-2600 HV) [57]. Notou-se que os interiores das calotas das amostras sem NbC (Fig. 48a, b) apresentaram microcortes profundos e contínuos, especialmente a amostra 14Cr-3Mo (Fig. 48a) que apresentou resistência ao desgaste inferior, comparado a amostra com NbC (Fig. 48c) em que os NbC's bloquearam a continuidade dos microcortes, resultando em menos microcortes.

As superfícies de desgaste microabrasivo apresentaram microcortes característicos da abrasão a dois corpos, como apresentado para as amostras representativas (Fig. 47 e 48), os demais casos apresentaram características semelhantes. Isso foi observado também nos interiores das calotas correspondentes a distância mínima de deslizamento (62 m) (Fig. 49), indicando que houve uma mudança de mecanismo de abrasão a três corpos para a abrasão a dois corpos, logo nos tempos iniciais de ensaio. Isso pode ocorrer quando as partículas do abrasivo aderem na superfície da esfera de desgaste, cortando a superfície do material de contato de forma contínua, tornando o desgaste muito mais agressivo. Zum Gahr [62] indica que o desgaste na abrasão a dois corpos apresenta uma magnitude de uma a duas vezes maior, comparada a abrasão a três corpos. Na abrasão a três corpos ocorre o rolamento das partículas, variando os ângulos de ataque.

5.7 Desgaste em Roda de Borracha

O desgaste em roda de borracha foi realizado nas ligas nas condições brutas de fundição para avaliar o efeito, principalmente dos carbonetos de NbC na resistência ao desgaste em escala macroscópica.

As densidades obtidas para os vários materiais, e usadas para o cálculo dos volumes de desgaste, bem como as perdas de massa ocorridas, são apresentadas na Tab. 10, sendo que tais valores encontram-se de acordo os presentes na literatura [16]. Na Figura 50 são apresentados os resultados das perdas volumétricas nos ensaios de desgaste abrasivos em roda de borracha das ligas. As ligas 3Nb apresentaram um pequeno melhoramento nas resistências ao desgaste. As menores diferenças obtidas neste caso, em comparação com as maiores variações ocorridas nos ensaios de desgaste microabrasivos, deve-se provavelmente a maior

granulometria do abrasivo usado na roda de borracha, impedindo o contato mais direto com a estrutura da matriz. No caso do desgaste microabrasivo, devido a pequena granulometria do abrasivo, o mesmo atua significativamente no desgaste preferencial da matriz.

Tabela 10. Dados obtidos das ligas nos estados brutos de fundição.

FFB's		Densidades (g/cm ³)	Perda de massa (mg)
14Cr-	3Mo	7,71 ± 0,3	87,0 ± 3,0
	3Nb	7,67 ± 0,2	76,0 ± 10,0
	1Mo-2Nb	7,72 ± 0,1	95,0 ± 14,0
23Cr-	3Mo	7,69 ± 0,4	78,0 ± 12,0
	3Nb	7,64 ± 0,2	77,0 ± 13,0
	1Mo-2Nb	7,64 ± 0,3	88,0 ± 5,0

Fonte: Autoria própria

Figura 50 - Desgaste abrasivo em roda de borracha dos FFB's nos estados brutos de fundição.

Fonte: Autoria própria

5.8 Tratamento Termorreativo de Difusão (TRD)

Na Figura 51 e Tabela 11 são apresentadas as micrografias ópticas das seções transversais das camadas produzidas no tratamento TRD e as espessuras médias das mesmas, bem como as microdurezas das matrizes.

Figura 51 - Microscopia óptica das seções transversais das camadas obtidas por TRD com a adição de ferro-nióbio ao banho: (a) 14Cr-3Mo, (b) 14Cr-1Mo-2Nb, (c) 23Cr-3Mo, (d) 23Cr-1Mo-2Nb.

Fonte: Autoria própria

Tabela 11. Espessuras médias das camadas obtidas pelo tratamento TRD com a adição de ferro-nióbio ao banho.

FFB's	Espessuras das camadas (µm)	Microdurezas Vickers (HV)	
		Camadas	Matrizes
14Cr-3Mo	16,2 ± 1,1	1704,6 ± 184,7	406,3 ± 30,2
14Cr-1Mo-2Nb	14,1 ± 1,6	1390,9 ± 66,2	613,9 ± 19,8
23Cr-3Mo	4,3 ± 0,5	1049,7 ± 99,8	517,1 ± 23,2
23Cr-1Mo-2Nb	7,8 ± 1,3	989,6 ± 52,3	538,1 ± 21,1

Fonte: Autoria própria

As camadas produzidas nas ligas de FFB's apresentaram espessuras médias de 4 a 16 µm, sendo os substratos compostos pelas matrizes e pelos carbonetos eutéticos. As ligas com menores percentuais de Cr (14Cr), produziram camadas com espessuras superiores, uma vez que o maior percentual de cromo dissolvido na matriz das ligas com 23Cr (Figs. 25b e 27b), dificulta o processo de difusão, resultando em espessuras menores.

Na Figura 52 são apresentados os resultados de desgastes microabrasivos das camadas dos FFB's (a), bem como dos FFB's nos estados brutos de fundição (b) (repetidos aqui para facilidades de visualização). Com a mesma finalidade, os

resultados de ambos após a distância de deslizamento máxima de 250 m são apresentados na Fig. 52c. Na Tabela 12 são apresentadas as profundidades das calotas para cada distância de ensaio.

Figura 52 - Desgaste microabrasivo: (a) camadas TRD, (b) Ferros fundidos brancos (FFB's) brutos de fundição, (c) desgaste dos FFB's brutos de fundição e das camadas de TRD após 250 m de distância de percorrida.

Fonte: Autoria própria

Tabela 12- Profundidade das calotas de desgaste microabrasivo nas camadas de TRD para as distâncias de ensaio de 62, 125, 187 e 250 metros (m).

FFB's - TRD	Profundidade de calota de desgaste microabrasivo, h (μm)			
	62 m	125 m	187 m	250 m
14Cr-3Mo	4,51 ± 0,15	5,89 ± 0,22	6,74 ± 0,19	7,46 ± 0,43
14Cr-1Mo-2Nb	4,45 ± 0,18	5,50 ± 0,18	6,50 ± 0,10	7,07 ± 0,10
23Cr-3Mo	4,16 ± 0,26	6,55 ± 0,34	7,18 ± 0,52	8,70 ± 0,26
23Cr-1Mo-2Nb	3,74 ± 0,30	5,48 ± 0,27	6,57 ± 0,31	7,87 ± 0,08

Fonte: Autoria própria

Os FFB's nos estados brutos de fundição apresentaram resistências ao desgaste muito inferiores aos das camadas produzidas, o que pode ser melhor

observado por meio dos dados de desgaste na distância máxima de ensaio (Fig. 52c). A superioridade das camadas ao desgaste se deve as suas altas durezas e homogeneidade, protegendo os substratos da ação direta do abrasivo SiC.

A camada 23Cr-3Mo apresentou uma menor resistência ao desgaste microabrasivo (Fig. 52a), devido provavelmente a sua espessura inferior, comparada as demais. Observou-se que a sua espessura (Tab. 11) é inferior a profundidade da calota correspondente a distância de deslizamento de 62 m (Tab. 12), resultando em menor resistência ao desgaste. No caso da camada 23Cr-1Mo-2Nb o seu rompimento ocorreu a partir de 250 m de deslizamento, uma vez que a sua espessura (Tab. 11) é inferior a profundidade da calota (Tab. 12) para essa distância de deslizamento.

Na Figura 53 e Tabela 13 são apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmicas e os parâmetros eletroquímicos obtidos dos ensaios de corrosão.

Figura 53 - Curvas de polarização potenciodinâmicas das camadas obtidas por TRD com adição de ferro-nióbio ao banho e de seus respectivos substratos.

Fonte: Autoria própria

Tabela 13. Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir do teste de polarização potenciodinâmica.

Substrato (FFB's) e camadas	E_{corr} / V	$j_{corr} / (A \cdot cm^{-2})$
14Cr-3Mo – TRD	-0,34	$3,4 \times 10^{-3}$
14Cr-3Mo	-0,43	$8,1 \times 10^{-3}$
14Cr-1Mo-2Nb – TRD	-0,34	$0,2 \times 10^{-3}$
14Cr-1Mo-2Nb	-0,47	$10,6 \times 10^{-3}$
23Cr-3Mo – TRD	-0,38	$0,4 \times 10^{-3}$
23Cr-3Mo	-0,38	$2,9 \times 10^{-3}$
23Cr-1Mo-2Nb – TRD	-0,25	$0,2 \times 10^{-3}$
23Cr-1Mo-2Nb	-0,41	$5,6 \times 10^{-3}$

Fonte: Autoria própria

As camadas apresentaram maiores resistências, e menor tendência a corrosão comparadas aos seus substratos, resultando em passivação na maioria dos casos (Fig. 53). Isso é confirmado por meio dos dados apresentados na Tabela 13, uma vez que as camadas apresentaram correntes de corrosão (j_{corr}) menores e potenciais de corrosão (E_{corr}) mais positivos, comparadas a seus substratos. A resistência a

corrosão é caracterizada pela menor densidade de corrente e potenciais de corrosão mais positivos [110,111]. A camada 23Cr-3Mo (Fig. 53c) não apresentou passividade, devido possivelmente a sua menor espessura, resultando em menor proteção ao substrato, comparada aos demais casos. Isso por que o mecanismo de proteção ao substrato é dado pela resistência à corrosão da camada e também pelo efeito de barreira física, retardando a penetração do eletrólito [112], resultando que camadas menos espessas apresentam um efeito de barreira menos eficientes.

5.9 Teste de Adesão das Camadas TRD

Na Figura 54 são apresentados os resultados do teste de adesividade das camadas obtidas por TRD. As camadas produzidas nos substratos com carbonetos mistos (Nb,Mo)C em suas composições apresentaram trincas (indicadas por setas) em torno das indentações (Fig. 54b, d). Isso pode estar relacionado a maior dureza desses carbonetos [16], tornando a camada mais quebradiça. Realizou-se comparações com os dados da norma VDI 3198 (Fig. 20), afim de estabelecer o nível de aceitabilidade de adesão das camadas e constatou-se que todas as camadas apresentaram um nível de adesão aceitável. No geral, as camadas produzidas pelo método TRD apresentam boa adesão ao substrato [85,113].

Figura 54 - Resultados do teste VDI 3198 realizado nas camadas de TRD por meio indentações na escala Rockwell-C.

Fonte: Autoria própria

6 CONCLUSÕES

Os Ferros Fundidos Brancos hipoeutéticos produzidos apresentaram composições químicas semelhantes com as composições nominais especificadas.

Verificou-se a presença de grandes teores de carbonetos de cromo em matrizes austeníticas, que foram principalmente dos tipos Cr_7C_3 e Fe_7C_3 , com maior destaque aos carbonetos Cr_7C_3 . A adição de Nb e o Mo resultou na produção adicional de carbonetos específicos dos mesmos e com morfologias variáveis, de acordo com os teores adicionados.

As ligas com 14,0%Cr apresentaram tenacidades ao impacto semelhantes, sendo que as ligas com 23 %Cr tiveram desempenhos superiores. A liga 23Cr-1Mo-2Nb apresentou tenacidade ao impacto inferior, comparada as demais, devido a presença dos carbonetos mistos (Nb,Mo)C, que influenciaram negativamente na tenacidade ao impacto.

No caso dos tratamentos térmicos, as transformações de fases foram semelhantes às previstas nos ensaios dilatométricos. Os tratamentos térmicos de desestabilização produziram um aumento acentuado nas durezas das ligas, devido a formação de martensita e carbonetos secundários. O revenimento causou uma redução nas durezas, sendo que o maior teor de Cr deslocou para temperaturas superiores a formação desses carbonetos.

As transformações de fases foram as mesmas independente da temperatura de desestabilização. As ligas 23Cr apresentaram temperaturas M_s superiores comparadas as ligas com 14Cr. A precipitação de carbonetos secundários ocorreu entre as temperaturas de 400 °C a 600 °C. O percentual de Cr superior deslocou para temperaturas superiores a precipitação desses carbonetos.

A desestabilização realizada a 950 °C seguido de revenimento a 600 °C resultou no melhor desempenho ao desgaste microabrasivo.

Os carbonetos NbC melhoraram a resistência ao desgaste microabrasivo das ligas, e não tiveram influência significativa nos valores de durezas.

A liga 14Cr-3Nb, de forma geral, apresentou os melhores desempenhos entre todas as analisadas.

As ligas apresentaram resistências ao desgaste em roda de borracha semelhantes.

O endurecimento superficial por meio de TRD produziu camadas com boa adesão aos substratos e resistências ao desgaste e a corrosão muito superiores aos seus respectivos substratos.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. S. Inthidech, P. Sricharoenchai, and Y. Matsubara, Effect of Alloying Elements on Heat Treatment Behavior of Hypoeutectic High Chromium Cast Iron, *Mater. Trans.* 47 (1) (2006) 72–81.
2. A. Bedolla-Jacuinde, L. Arias, and B. Hernández, Kinetics of secondary carbides precipitation in a high-chromium white iron, *J. Mater. Eng. Perform.* 12 (4) (2003) 371–382.
3. V. Efremenko, K. Shimizu, and Y. Chabak, Effect of destabilizing heat treatment on solid-state phase transformation in high-chromium cast irons, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 44 (12) (2013) 5434–5446.
4. C.P. Tabrett, I.R. Sare, and M.R. Ghomashchi, Microstructure-property relationships in high chromium white iron alloys, *Int. Mater. Rev.* 41 (2) (1996) 59–82.
5. H. Gasan and F. Erturk, Effects of a Destabilization Heat Treatment on the Microstructure and Abrasive Wear Behavior of High-Chromium White Cast Iron Investigated Using Different Characterization Techniques, *Metall. Mater. Trans. A* 44 (11) (2013) 4993–5005.
6. A.E. Karantzalis, A. Lekatou, and E. Diavati, Effect of destabilization heat treatments on the microstructure of high-chromium cast iron: A microscopy examination approach, *J. Mater. Eng. Perform.* 18 (8) (2009) 1078–1085.
7. A. Wiengmoon et al., Microstructural and crystallographical study of carbides in 30wt%Cr cast irons, *Acta Mater.* 53 (15) (2005) 4143–4154.
8. X. Zhi et al., Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of a Ti-bearing hypereutectic high chromium white cast iron, *Mater. Sci. Eng. A* 487 (1–2) (2008) 171–179.
9. J.P. Lai et al., Effects of Destabilization Temperature on the Microstructure and Mechanical Properties of High Chromium Cast Iron, *J. Mater. Eng. Perform.* 26 (10) (2017) 4667–4675.
10. M.X. Zhang, P.M. Kelly, and J.D. Gates, The effect of heat treatment on the toughness, hardness and microstructure of low carbon white cast irons, *J. Mater.*

Sci. 36 (16) (2001) 3865–3875.

11. P. Ortega-Cubillos et al., Wear resistance of high chromium white cast iron for coal grinding rolls, *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia* (76) (2015) 134–142.
12. Y. Matsubara, Research and Development of Abrasion Wear Resistant Cast Alloys for Rolls of Rolling and Pulverizing Mills, *Natl. Coll. Technol.* (2002) 30–39.
13. E. Karantzalis, A. Lekatou, and H. Mavros, Microstructure and properties of high chromium cast irons: effect of heat treatments and alloying additions, *Int. J. Cast Met. Res.* 22 (6) (2009) 448–456.
14. A.E. Karantzalis, A. Lekatou, and H. Mavros, Microstructural Modifications of As-Cast High-Chromium White Iron by Heat Treatment, *J. Mater. Eng. Perform.* 18 (2) (2009) 174–181.
15. V.G. Efremenko, Y.G. Chabak, and M.N. Brykov, Kinetic parameters of secondary carbide precipitation in High-Cr white iron alloyed by Mn-Ni-Mo-V Complex, *J. Mater. Eng. Perform.* 22 (5) (2013) 1378–1385.
16. J.J. Penagos et al., Synergetic effect of niobium and molybdenum on abrasion resistance of high chromium cast irons, *Wear* 376–377 (2017) 983–992.
17. M. Filipovic et al., Microstructure and mechanical properties of Fe-Cr-C-Nb white cast irons, *Mater. Des.* 47 (2013) 41–48.
18. C.P. Tabrett, Microstructure-property relationships in high chromium white iron alloys, *Int. Mater. Rev. Tesis, Sch* (Doctor of Philosophy,) (1997) 366p.
19. C.M. Allen and B. Boardman, ASM Handbook, Volume 1, Properties and Selection : Irons , Steels , and High Performance Alloys Section : Publication Information and Contributors Publication Information and Contributors, *Fonderie* 1 (2005) 1618.
20. M.M. Mourad, S. El-Hadad, and M.M. Ibrahim, Effects of Molybdenum Addition on the Microstructure and Mechanical Properties of Ni-Hard White Cast Iron, *Trans. Indian Inst. Met.* 68 (5) (2015) 715–722.
21. ASTM, ASTM A532/A532M – 10 (Reapproved 2014) Standard Specification for Abrasion-Resistant Cast Irons, *ASTM Copyr.* 10 (Reapproved 2014) (2014) 1–4.

22. J. Asensio, J.A. Pero-Sanz, and J.I. Verdeja, Microstructure selection criteria for cast irons with more than 10 wt% chromium for wear applications, *Mater. Charact.* 49 (2) (2002) 83–93.
23. Warren R. Thorpe and Bruno Chicco, On the Formation of Duplex Eutectic Carbides in Commercially Important White Irons, *Mater. Sci. Eng.* 51 (1981) 11–19.
24. Ö.N. Doğan, J. a. Hawk, and G. Laird, Solidification structure and abrasion resistance of high chromium white irons, *Metall. Mater. Trans. A* 28 (6) (1997) 1315–1328.
25. C.M. Chang et al., Effect of carbon content on microstructure and corrosion behavior of hypereutectic Fe-Cr-C claddings, *Mater. Chem. Phys.* 123 (1) (2010) 241–246.
26. H. Berns, Comparison of wear resistant MMC and white cast iron, *Wear* 254 (1–2) (2003) 47–54.
27. I. Fernández and F.J. Belzunce, Wear and oxidation behaviour of high-chromium white cast irons, *Mater. Charact.* 59 (6) (2008) 669–674.
28. L. Chen et al., Characterization of Microstructure and Mechanical Properties of High Chromium Cast Irons Using SEM and Nanoindentation, *J. Mater. Eng. Perform.* 24 (1) (2015) 98–105.
29. A. Wiengmoon et al., Effects of Si on microstructure and phase transformation at elevated temperatures in ferritic white cast irons, *Mater. Charact.* 120 (2016) 159–167.
30. A. Bedolla-Jacuinde, M.W. Rainforth, and I. Mejía, The role of silicon in the solidification of high-Cr cast irons, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 44 (2) (2013) 856–872.
31. K. Abd El-Aziz et al., Wear and Corrosion Behavior of High-Cr White Cast Iron Alloys in Different Corrosive Media, *J. Bio- Tribo-Corrosion* 1 (4) (2015) 25.
32. C.K. Kim, S. Lee, and J.-Y. Jung, Effects of heat treatment on wear resistance and fracture toughness of duo-cast materials composed of high-chromium white cast iron and low-chromium steel, *Metall. Mater. Trans. A* 37 (March) (2006) 633–643.

33. M. Filipovic et al., Correlation of microstructure with the wear resistance and fracture toughness of white cast iron alloys, *Met. Mater. Int.* 19 (3) (2013) 473–481.
34. E. Zumelzu et al., Wear and corrosion behaviour of high-chromium (14-30% Cr) cast iron alloys, *J. Mater. Process. Technol.* 128 (1–3) (2002) 250–255.
35. C.P. Tabrett and I.R. Sare, Fracture toughness of high-chromium white irons: Influence of cast structure, *J. Mater. Sci.* 35 (8) (2000) 2069–2077.
36. G. Laird and G.L.F. Powell, Solidification and solid-state transformation mechanisms in Si alloyed high-chromium white cast irons, *Metall. Trans. A* 24 (4) (1993) 981–988.
37. I.R. Sare and B.K. Arnold, The Effect of Heat-Treatment on the Gouging Abrasion Resistance of Alloy White Cast Irons, *Metall. Mater. Trans. a-Physical Metall. Mater. Sci.* 26 (2) (1995) 357–370.
38. X. Jia et al., High hardness and toughness of white cast iron: The proposal of a novel process, *Mater. Sci. Eng. A* 618 (2014) 96–103.
39. A. Kootsookos, J.D. Gates, and R.A. Eaton, Development of a white cast iron of fracture toughness 40 MPa $\sqrt{\text{m}}$, *Cast Met.* 7 (4) (1995) 239–246.
40. M. Filipović et al., Wear resistance and dynamic fracture toughness of hypoeutectic high-chromium white cast iron alloyed with niobium and vanadium, *Mater. Tehnol.* 48 (3) (2014) 343–348.
41. A. Bedolla-Jacuinde, E. Solis, and B. Hernandez, Effect of niobium in medium alloyed ductile cast irons, *Int. J. Cast Met. Res.* 16 (5) (2003) 481–486.
42. M. Filipovic et al., Effect of Niobium and Vanadium Additions on the As-Cast Microstructure and Properties of Hypoeutectic Fe–Cr–C Alloy, *ISIJ Int.* 53 (12) (2013) 2160–2166.
43. M. Youping et al., Effect of Ti-V-Nb-Mo addition on microstructure of high chromium cast iron, *China Foundry* 9 (2) (2012) 148–153.
44. C. He-Xing et al., Effect of niobium on wear resistance of 15%Cr white cast iron, *Wear* 166 (2) (1993) 197–201.
45. G.E. Totten, ed., *Steel Heat Treatment: Metallurgy and Technologies*, second

- edi, Portland State University Portland, Oregon, (2006).
46. M.E. Maja et al., Effect of niobium on the solidification structure and properties of hypoeutectic high-chromium white cast irons, *J. South. African Inst. Min. Metall.* 116 (10) (2016) 981–986.
 47. S. Imurai et al., Effects of Mo on microstructure of as-cast 28 wt% Cr-26 wt% C-(0-10) wt% Mo irons, *Mater. Charact.* 90 (2014) 99–112.
 48. G.E.T. Bozidar Liscic, Hans M. Tensi, Lauralice C. F. Canale, ed., *Quenching Theory and Technology, Second Edition*, Second Edi, (2010).
 49. Harry Bhadeshia; Sir Robert Honeycombe, *Steels Microstructure and Properties*, Third edit, (2017).
 50. M. Ikeda et al., Effect of Molybdenum Addition on Solidification Structure, Mechanical Properties and Wear Resistivity of High Chromium Cast Irons, *ISIJ Int.* 32 (11) (1992) 1157–1162.
 51. M.J. Kadhim, The Role of Manganese on Microstructure of High Chromium White Cast Iron, *Mod. Appl. Sci.* 5 (1) (2011) 179–185.
 52. R.G. Bayer, *Mechanical wear prediction and prevention*, (1994).
 53. K. Kato, *Wear Mechanisms, in New Direction in Tribology (ed I Hutchings)*, (1997).
 54. W.O. (ed) Winner, *Wear Control Handbook ASME, New York*, (1980).
 55. E. Stachowiak, Gwidon W., *Wear: materials, mechanisms and practice*, (2006).
 56. E. Rabinowicz, The least wear, *Wear* 100 (1–3) (1984) 533–541.
 57. I. Hutchings, *Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials*, (2017).
 58. E. Davis, Joseph R., *Surface engineering for corrosion and wear resistance*, (2001).
 59. ASTM G40-17, Standard Terminology Relating to Wear and Erosion, *Annu. B. ASTM Stand.* (2017) 1–9.
 60. H. DONG, *Surface engineering of light alloys: aluminium, magnesium and titanium alloys*, (2010).
 61. W.G. and Z. Li, *Developments in high-temperature corrosion and protection of*

materials, (2008).

62. K.-H. Zum Gahr, *Microstructure and Wear of Materials*, (1987).
63. W.L. Guessser, *Propriedades mecânicas dos ferros fundidos*, (n.d.).
64. D.N. Allsopp, Coatings, Abrasive wear of bulk materials and hard, PhD Thesis, University of Cambridge, (1999).
65. Y. Kusano and I.M. Hutchings, Sources of variability in the free-ball micro-scale abrasion test, 258 (February 2004) (2005) 313–317.
66. A.J. Gant and M.G. Gee, A review of micro-scale abrasion testing, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 44 (7) (2011).
67. W.M. Silva et al., Effect of laser surface modification on the micro-abrasive wear resistance of coated cemented carbide tools, *Wear* 302 (1–2) (2013) 1230–1240.
68. M.G. Gee et al., Progress towards standardisation of ball cratering, *Wear* 255 (1–6) (2003) 1–13.
69. J.F. Archard, Contact and rubbing of flat surfaces, *J. Appl. Phys.* 24 (8) (1953) 981–988.
70. J.J. Coronado and A. Sinatora, Abrasive wear study of white cast iron with different solidification rates, *Wear* 267 (11) (2009) 2116–2121.
71. J.A. O.N. Dogan, Hawk, Effect of carbide orientation on abrasion of high Cr white cast iron, *Wear* 189 (1–2) (1995) 136–142.
72. J.J. Coronado, Effect of (Fe,Cr)₇C₃ carbide orientation on abrasion wear resistance and fracture toughness, *Wear* 270 (3–4) (2011) 287–293.
73. J.J. Coronado, Effect of load and carbide orientation on abrasive wear resistance of white cast iron, *Wear* 270 (11–12) (2011) 823–827.
74. S. Liu et al., Growth characteristics of primary M₇C₃ carbide in hypereutectic Fe-Cr-C alloy, *Sci. Rep.* 6 (2016) 1–8.
75. A. Wiengmoon, J.T.H. Pearce, and T. Chairuangsi, Relationship between microstructure, hardness and corrosion resistance in 20 wt%Cr, 27 wt%Cr and 36 wt%Cr high chromium cast irons, *Mater. Chem. Phys.* 125 (3) (2011) 739–748.

76. J.T.H. Pearce, the Use of Transmission the Effects of Abrasive Electron Microscopy To Study Wear on the Matrix Structure of a High Chromium Cast Iron, *Wear* 89 (1983) 333–344.
77. Ting Sun; Re-Bo Song; Xu Wang; Peng Deng; Chun-Jing Wu, Abrasive Wear Behavior and Mechanism of High Chromium Cast Iron, *J. Iron Steel Res. Int.* 22 (1) (2015) 84–90.
78. H.A. Mehdi Mazar Atabaki, Sajjad Jafari, Abrasive Wear Behavior of High Chromium Cast Iron and, 19 (4) (2012) 43–50.
79. L. Wiecezrak, K., Bala, P., Dziurka, R., Tokarski, T., Cios, G., Koziel, T., Gondek, The effect of temperature on the evolution of eutectic carbides and $M7C3 \rightarrow M23C6$ carbides reaction in the rapidly solidified Fe-Cr-C alloy, *J. Alloys Compd.* 698 (2017) 673–684.
80. T.C. S. IMURAI, CH. THANACHAYANONT, J.T.H. PEARCE, Microstructure and erosion-corrosion behaviour of as-cast high chromium white irons containing molybdenum in aqueous sulfuric-acid slurry, *Arch. Metall. Mater.* 60 (2) (2015) 919–923.
81. T.T. Arai, Thermoreactive Deposition/Diffusion Process for Surface Hardening of Steels, *Steel Heat Treat. Fundam. Process.* 4 (1991) 448–453.
82. ASM Handbook Committee, and American Society for Metals Heat Treating Division Heat treating, *ASM Int.* 10 (4) (1991).
83. T. Arai, Carbide coating process by use of molten borax bath in Japan, *J. Heat Treat.* 1 (2) (1979) 15–22.
84. T. Arai et al., Diffusion carbide coatings formed in molten borax systems, *J. Mater. Eng.* 9 (2) (1987) 183–189.
85. 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.* 259 (PC) (2014) 667–675.
86. ASTM E92-16., Standard Test Methods for Vickers Hardness and Knoop Hardness of Metallic Materials, *ASTM B. Stand.* 82 (July 2010) (2017) 1–27.
87. ASTM Int., ASTM E18-17e1 Standard Test Methods for Rockwell Hardness of

Metallic Materials, (2017) 1–38.

88. ASTM, Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials, *ASTM B. Stand.* i (2016) 1–26.
89. J.. D.G.R. William D. Callister, *Materials Science and Engineering an Introduction*, (2018).
90. K. Wang and D. Li, Formation of core (M7C3)-shell (M23C6) structured carbides in white cast irons: A thermo-kinetic analysis, *Comput. Mater. Sci.* 154 (July) (2018) 111–121.
91. F.E. Mariani et al., Wear Resistance of Niobium Carbide Layers Produced on Gray Cast Iron by Thermoreactive Treatments, *J. Mater. Eng. Perform.* 29 (6) (2020) 3516–3522.
92. ASTM International, G65-16: Standard Test Method for Measuring Abrasion Using the Dry Sand / Rubber Wheel, *ASTM Stand.* 04 (Reapproved 2010) (2013) 1–12.
93. R. Koech, Water density formulations and their effect on gravimetric water meter calibration and measurement uncertainties, *Flow Meas. Instrum.* 45 (2015) 188–197.
94. I.O. Mazali, Determinação da densidade de sólidos pelo método de Arquimedes, *LQES - Laboratório Química Do Estado Sólido - Inst. Química – Unicamp* (2010).
95. 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.* 143–144 (1) (2003) 481–485.
96. Y. Li et al., Microstructure and mechanical properties of a Mo alloyed high chromium cast iron after different heat treatment, *Vacuum* 156 (July) (2018) 59–67.
97. J.I. Riki Hendra Purba, Kazumichi Shimizu, Kenta Kusumoto, Takayuki Todaka, Masato Shirai, Hiroya Hara, Erosive wear characteristics of high-chromium based multi-component white cast irons, *Tribol. Int.* (2021) 106982.
98. W. Ping Li, Yuhao Yang, Depeng Shen, Mengying Gong, Chen Tian, Mechanical behavior and microstructure of hypereutectic high chromium cast iron: The

- combined effects of tungsten, manganese and molybdenum additions, *J. Mater. Res. Technol.* 9 (3) (2020) 5735–5748.
99. M. Radulovic et al., The influence of vanadium on fracture toughness and abrasion resistance in high chromium white cast irons, *J. Mater. Sci.* 29 (19) (1994) 5085–5094.
 100. R. Kesri and M. Durand-Charre, Phase equilibria, solidification and solid-state transformations of white cast irons containing niobium, *J. Mater. Sci.* 22 (8) (1987) 2959–2964.
 101. P.S.M. Jena, R.K. Rai, and J.K. Sahu, Improvement of toughness of high chromium white cast iron: duplex ferritic-austenitic matrix, *Mater. Sci. Technol. (United Kingdom)* 34 (3) (2018) 299–304.
 102. A. Sánchez-Cruz et al., Microstructural modification of a static and dynamically solidified high chromium white cast iron alloyed with vanadium, *Results Mater.* 7 (2020) 100114.
 103. G. Changqing et al., Effect of variable heat treatment modes on microstructures of Fe-Cr-B cast iron alloy, *China Foundry* 5 (1) (2008) 28–31.
 104. G.C. Coelho, J.A. Golczewski, and H.F. Fischmeister, Thermodynamic calculations for Nb-containing high-speed steels and white-cast-iron alloys, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 34 A (9) (2003) 1749–1758.
 105. A. Bedolla-Jacuinde, Microstructure of vanadium-, niobium- and titanium-alloyed high-chromium white cast irons, *Int. J. Cast Met. Res.* 13 (6) (2001) 343–361.
 106. C. Scandian et al., Effect of molybdenum and chromium contents in sliding wear of high-chromium white cast iron: The relationship between microstructure and wear, *Wear* 267 (1–4) (2009) 401–408.
 107. W.M.R. A. Bedolla Jacuinde, The wear behaviour of high-chromium white cast irons as a function of silicon and Mischmetal content, *Wear* 250 (1–12) (2001) 449–641.
 108. P.S.M. Jena et al., Influence of duplex ferritic-austenitic matrix on two body abrasive wear behaviour of high chromium white cast iron, *Wear* 406–407 (2018) 140–148.

109. C. Çetinkaya, An investigation of the wear behaviours of white cast irons under different compositions, *Mater. Des.* 27 (6) (2006) 437–445.
110. Z. Yang, X. Liu, and Y. Tian, A contrastive investigation on anticorrosive performance of laser-induced super-hydrophobic and oil-infused slippery coatings, *Prog. Org. Coatings* 138 (2020).
111. Q. Ma, W. Wang, and G. Dong, Facile fabrication of biomimetic liquid-infused slippery surface on carbon steel and its self-cleaning, anti-corrosion, anti-frosting and tribological properties, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 577 (2019) 17–26.
112. D. Zhu and W.J. van Ooij, Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in sodium chloride solution, *Corros. Sci.* 45 (10) (2003) 2177–2197.
113. X.S. Fan et al., Evaluation of vanadium carbide coatings on AISI H13 obtained by thermo-reactive deposition/diffusion technique, *Surf. Coatings Technol.* 205 (2) (2010) 641–646.