Isaac Jamil Sayeg

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DA DECOMPOSIÇÃO DE CARBONETOS EUTÉTICOS M_2C EM FERRO FUNDIDO MULTICOMPONENTE DO TIPO Fe-2C-5V-5Cr-5Mo-5W TRATADOS ISOTERMICAMENTE A 950 °C E 1.050 °C.

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica Isaac Jamil Sayeg

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DA DECOMPOSIÇÃO DE CARBONETOS EUTÉTICOS M_2C EM FERRO FUNDIDO MULTICOMPONENTE DO TIPO Fe-2C-5V-5Cr-5Mo-5W TRATADOS ISOTERMICAMENTE A 950 °C E 1.050 °C.

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica

Área de Concentração: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Hélio Goldenstein Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 4 de novembro de 2010.

Assinatura do autor

Assinatura do orientador

FICHA CATALOGRÁFICA

Sayeg, Isaac Jamil Caracterização microestrutural da decomposição do carbo neto eutético M2C em ferro fundido multicomponente do tipo Fe-2C-5V-5Cr-5Mo-5W tratado isotermicamente a 950 °C e a 1.050 °C / I.J. Sayeg. -- ed.rev. -- São Paulo, 2010. 261 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1. Aço rápido 2. Tratamento térmico 3. Metalografia 4. Micros-

copia eletrônica 5. Espectrometria I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

DEDICATÓRIA

Dedico esta tese de doutoramento, como forma de agradecimento e reconhecimento do amor e sacrifício a que meus pais, Jamil Sayeg e Janete Cattan Sayeg, e as minhas queridas Valquiria de Campos e Paulina Faride Sayeg, vêm dedicando irrestritamente.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi incentivado pelo meu orientador, o Prof. Dr. Hélio Goldenstein da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, que sugeriu inúmeras soluções para os vários problemas tecnológicos e pessoais. A sua calma e forma de abordagem dos problemas foram inspiradoras, uma verdadeira lição de vida.

A Fundação de Amparo e Pesquisa do estado de São Paulo – FAPESP – que concedeu os recursos financeiros através do projeto nº 03/12175-8. O reconhecimento ao revisor *"ad-hoc"* pelas valiosas críticas e sugestões durante a execução do projeto.

A realização desta tese de doutorado se deve também a liberação por parte dos dirigentes do LabMev e do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo – IGc-USP. Além de amigos, foram atenciosos quanto ao desenvolvimento humano que este trabalho proporcionou. Agradeço imensamente aos amigos Prof. Dr. Cláudio Riccomini, Prof. Dr. Armando Marcio Coimbra (*"in memorian"*), Prof. Dr. Wilson Teixeira, Prof. Dr. Jorge Kazuo e ao Prof. Dr. Colombo Celso Gaeta Tassinari.

A sugestão do tema inicial deste trabalho juntamente com parte da elaboração da liga MCWCI-Co_{free} foram feitas pelo Dr. Mario Boccalini Junior do Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT. O cálculo da carga do forno para produzir a liga foi feito pela Eng. Cláudia Serantoni. A fabricação da liga e os ataques metalográficos foram feitos pela técnica Alzira Correa – IPT.

Os tratamentos térmicos em forno de banho de sal foram realizados na Temperjato Indústria e Comércio Ltda, em Mauá – São Paulo. Eles cederam dois dias para alterar as temperaturas dos fornos, estabilizar e fazer o trabalho. Meus queridos irmãos Berta Jamil Sayeg e Salim Jamil Sayeg, meus cunhados Francisco Gonçalez e Tânia Sayeg, minhas sobrinhas Carol Sayeg, Amanda Sayeg e Raquel Sayeg que vivenciaram comigo as experiências de alegria e de dor e que são fiéis em qualquer situação e em qualquer tempo.

Para agüentar trabalhar tanto precisei da alegria e o carinho da família, são eles: Luiz Alberto de Campos, Lurdes Lossurdo de Campos, Luiza de Campos, Dra. Magali de Campos Wagner, Dr. Matthias Wagner, Amelie Yukie de Campos Wagner, Nestor de Campos, Vanilda Ferreira de Campos, Catarine Santos de Campos, Felipe Santos de Campos, Matheus Abreu de Campos e Gabriela Ferreira de Campos.

Os bolsistas de capacitação técnica da FAPESP, ligados ao projeto nº 03/12175-8, Silvano dos Santos e Viviam Serra Marques Pereira que trabalharam muito na execução dos ensaios. Não menos importante, o amigo Vitor Ângelo de Aguiar que se dedicou a produzir vários resultados de simulação de Monte Carlo e ainda ajudou com a revisão.

O estudo de difratometria de raios X da liga MCWCI-Co_{free} foi feito pelo Dr. Flávio M. S. Carvalho que além de ser um bom pesquisador de sua área é um grande amigo.

As simulações de diagramas de equilíbrio, usando o protocolo CALPHAD, foram feitas pelo engenheiro e amigo Alexandre Bellegard Farina que também revisou o respectivo texto.

A interpretação da difração de elétrons por área selecionada (SAED) foi feita pelo Dr. Rafael Agnelli de Mesquita, que gentilmente usou seu programa nos cálculos de identificação dos carbonetos.

Declaro que me considero uma pessoa com muita sorte porque tenho muitos amigos em vários lugares, sempre estão dispostos a me ouvir, a dar risadas, conselhos ou ajudar realmente. Aqui eu estou apresentando por instituição.

Da EPUSP: Prof. Dr. André Tschiptschin, Prof. Dr. Cyro Takano e a Engenheira Paula Fernandes da Silva Farina.

Do IGC-USP: Profa. Dra. Lucy Sant'Anna, Prof. Dr. Paulo Cesar Fonseca Giannini, Prof. Dr. Daniel Atencio, Prof. Dr. Thomas Rich Fairchild, Prof. Dr. Paulo Boggiani, Dra. Ana Lucia Desenzi Gesicki, Profa. Dra. Ana Maria Góes, Prof. Dr. André Sawakuchi, Profa. Dra. Wânia Duleba, Andréia Cristiane Teodoro, Luciana Saraiva Filippos e o Geól. André Zular e Elaine Sinfronio..

Do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN: Dr. Gehard Ett e o técnico Olandir Versino Correa, pelos aconselhamentos e pela amizade, e Nildemar Aparecido Messias Ferreira com a obtenção de resultados através da Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).

Do Instituto de Física da Universidade de São Paulo – IF-USP: Prof. Dr. Pedro Kyiohara e a técnica Simone Perche de Toledo com a obtenção de resultados através da Microscopia Eletrônica de Transmissão e Varredura (STEM).

Do Laboratório de Nanociências e Nanotecnologia "Cesar Lattes" do LNLS: o técnico Paulo da Silva, com a preparação de lâminas finas para microscopia eletrônica de transmissão, e Conrado Ramos Moreira Alonso, pelo mapeamento de elementos químicos através da Espectrometria por Energia Dispersiva de Raios X (EDS).

O amigo e engenheiro Paulo Ogata que fez uma revisão quase que total do trabalho, apontando alguns erros e sugerindo melhorias.

O engenheiro Mario Gonzalez Ramirez que me acompanhou na elaboração das lâminas finas e posteriormente no manual de preparação de lâminas finas das ligas MCWCI-Co_{free}, que se encontra no ANEXO deste trabalho.

Os meus colegas da secretaria da EPUSP, que sempre são prestativos, meu reconhecimento pelo trabalho eficiente e pela amizade, são eles: Maria Cristina Biasoli, leda Aparecida Vieira Gasques, Ivo Macedo Gomes, Vera Lucia dos Santos e Marcel Renan Reys.

Os meus colegas, técnicos de laboratórios da EPUSP, que me ajudaram com os ensaios são: Antônio Livio da Silva, José Rubens B. de Carvalho, Danilo Augusto de Almeida Filho e Rafael Rocha Maia.

Os colegas da biblioteca do DMM da EPUSP que atendem e indicam como achar as fontes bibliográficas: Clélia Merguedithian e Gilberto Martins.

Para realização de trabalho de tese foram necessárias muitas viagens ao LNLS, em Campinas, o setor de transportes da EPUSP atendeu-me com qualidade. Alguns nomes dos motoristas são: Ailton e Aparecido.

Aos amigos que sempre me ajudam com a manutenção, qualidade e avaliação de resultados do MEV: Alasdair Hugh Morrisson e Luiz Carlos Jacinto.

Os ex-bolsistas de capacitação tecnológica da FAPESP, que hoje já estão graduados ou em fase de conclusão de suas graduações, e ainda continuam amigos, insentivadores e freqüentadores dos laboratórios do GSA do IGc-USP: Gabriela Reis Carrer, Bruna Calza, Cecília Cristina Blanco, Rodolfo Marinho, Jaqueline Sanchez, Adriano José de Sousa e Thaís Rossi de Alencar.

SUMÁRIO

Índice

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

Lista de Símbolos

Resumo

Abstract

Índice

1	INTI	RODUÇÃO	1
2	REV	ISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
	2.1	EFEITO DOS ELEMENTOS DE LIGA	
	2.1.1	Influência do teor de Cromo	
	2.1.2	Influência de teores de Molibdênio e de Tungstênio (Weg)	
	2.1.3	Influência do teor de Vanádio	7
	2.1.4	Influência do teor de Cobalto	10
	2.1.5	Influência do teor de Carbono	11
	2.2	MICROCONSTITUÍNTES DA ESTRUTURA DE SOLIDIFICAÇÃO	
	2.2.1	Matriz	14
	2.2.2	Carboneto MC	14
	2.2.3	Carboneto M ₂ C	17
	2.2.4	Carboneto M ₆ C	21
	2.2.5	Carboneto M_7C_3	
	2.3	SOLIDIFICAÇÃO	24
	2.4	TRATAMENTOS TÉRMICOS	
	2.5	Decomposição dos carbonetos M_2C	
	2.6	METAESTABILIDADE DO CARBONETO EUTÉTICO M_2C	
	2.7	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV), DE TRANSMISSÃO (MET) E ESPECTROMET	RIA
	POR ENH	RGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDS)	38
	2.7.1	Interação do Feixe de Elétrons com o Material da Amostra	39
	2.7.2	Penetração do Feixe de Elétrons	43
	2.7.3	Simulação de Monte Carlo	44
3	OBJ	ETIVOS DO TRABALHO	47
4	MAT	TERIAIS E MÉTODOS	48
	4.1	FUNDIÇÃO DA LIGA MCWCI-CO _{free}	48
	4.2	CORTE E IDENTIFICAÇÃO	52
	4.3	CÁLCULOS DE DIAGRAMAS DE FASE (CALPHAD) PARA O MCWCI-COFREE	52
	4.4	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) PARA OS MCWCI-CO _{FREE}	54
	4.5	TRATAMENTO TÉRMICO DOS MCWCI-COFREE	55
	4.6	PREPARAÇÃO METALOGRÁFICA DOS CORPOS DE PROVA	58
	4.7	ATAQUES METALOGRÁFICOS	58
	4.7.1	Ataques Metalográficos para Revelação de Carbonetos através de Diferentes Cores	58
	4.7.2	Ataques Metalográficos Profundos	59
	4.8	MICROSCOPIA ÓPTICA (MO)	61
	4.9	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROMETRIA DE ENERGIA DISPERSI	VA DE
	RAIOS X	(EDS)	62
	4.10	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO, DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS POR ÁREA SELECIONAL	DA E
	ESPECTI	ROMETRIA POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X	73
	4.11	PROCESSAMENTO E ANÁLISE DE IMAGENS	74
5	RES	ULTADOS E DISCUSSÕES	76
	5.1	DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO PARA O MCWCI-COFREE	77
	5.2	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X PARA OS MCWCI-CO _{FREE}	93
	5.3	MICROSCOPIAS, EDS E SAED PARA MCWCI-CO _{FREE}	94
	5.3.1	MCWCI-Co _{free} no Estado Bruto de Fundição	94
	5.3.2	MCWCI-Co _{free} tratado Isotermicamente a 950°C por 10s	116
	5.3.3	MCWCI-Co _{free} Tratado Isotermicamente a 950°C por 100s	122
	5.3.4	MCWCI-Co _{free} Tratado Isotermicamente a 950°C por 300s	126
	5.3.5	MCWCI-Co _{free} Tratado Isotermicamente a 950°C por 600s	132
	5.3.6	MCWCI-Co _{free} Tratado Isotermicamente a 950°C por 1.800s	138

5.3.7	MCWCI-Cofree Tratado Isotermicamente a 950°C por 3.600s	143
5.3.8	MCWCI-Co _{free} Tratado Isotermicamente a 950°C por 7.200s	. 153
5.3.9	MCWCI-Co _{free} Tratado Isotermicamente a 950°C por 54.000s	. 160
5.3.10	MCWCI-Co _{free} Tratado Isotermicamente a 1.050°C por 10s	. 168
5.3.11	MCWCI-Co _{free} Tratado Isotermicamente a 1.050°C por 100s	. 172
5.3.12	MCWCI-Co _{free} Tratado Isotermicamente a 1.050°C por 300s	. 177
5.3.13	MCWCI-Co _{free} Tratado Isotermicamente a 1.050°C por 600s	. 183
5.3.14	MCWCI-Co _{free} Tratado Isotermicamente a 1.050°C por 1.800s	. 188
5.3.15	MCWCI-Co _{free} Tratado Isotermicamente a 1.050°C por 3.600s	195
5.3.16	MCWCI-Co _{free} Tratado Isotermicamente a 1.050°C por 7.200s	200
5.3.17	MCWCI-Co _{free} Tratado Isotermicamente a 1.050°C por 54.000s	212
5.3.18	Estudo da Penetração do Feixe de Elétrons aplicado em MCWCI-Co _{free}	232
5.3.19	Simulação de Monte Carlo Aplicada ao MCWCI-Co _{free}	233
5.4 E	SQUEMA DE DECOMPOSIÇÃO DO M_2C em ligas $MCWCI\text{-}CO_{\text{FREE}}$	243
CONC	LUSÕES	251
SUGES	JTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	253
ANEX	O 1	1
8.1 M	Ietodologia de Preparação de Lâmina Fina para Microscopia Eletrônica de	1
	δΑU	1
8.2 N Eletrônio	LE TODOLOGIA DE PREPARAÇÃO DE SEÇÃO TRANSVERSAL EM LAMINA FINA PARA MICROSCOPIA CA DE TRANSMISSÃO	10
8.2 N Eletrônic ANEX	D 2	10 18
8.2 W ELETRÔNIC ANEX 9.1 P SELECIONA	CA DE TRANSMISSÃO	10 18 18
	5.3.8 5.3.9 5.3.10 5.3.11 5.3.12 5.3.13 5.3.14 5.3.15 5.3.16 5.3.17 5.3.18 5.3.19 5.4 E: CONCI SUGES ANEX(8.1 M	 5.3.8 MCWCI-Co_{free} Tratado Isotermicamente a 950°C por 7.200s

Lista de Figuras

Figura 1 – Relação entre W _{eq} e teor de carbono no tipo e morfologia dos carbonetos precipitados (composição básica Fe-5%Cr-5%V-5%Co-Mo-W-C) ^{vi} . A linha tracejada em vermelho indica a posição no gráfico do teor de 2 wt% de carbono e W _{eq} de 15 wt%, da liga MCWCI-Co
Figura 2 – Relação entre teores de vanádio e carbono no tipo e morfologia do carboneto precipitado (Composição básica: Fe-5%Cr-2%Mo-2%W-5%Co-V-C) ^{vi} A linha tracejada em vermelho indica a
posição no gratico do teor de 2 wt% de carbono e v de 5 wt%, da liga MCVVCI-Co8
Figura 3 – Relação entre teores de cobalto, carbono e o tipo de carboneto precipitado (composição básica: Fe-5%Cr-2%Mo-2%W-5%V-Co-C) ^{vi} . A linha tracejada em vermelho indica a posição no
grafico do teor de 2 wt% de carbono da liga MCWCI-Co
FIGURA 4 - DIAGRAMA PSEUDODINARIO FE-4%CT-6%VV-5%IVIO-2%IVIO-2%V-C CAICUIADO PEIO METODO
CALPHAD (adaptado da referencia)
Figura 5 – Produto de decomposição do carboneto M_2 C apos tratamento a 1.100 °C . Obs Os
Eigura 6 – Decomposição parcial de carbonato M.C de uma aco M2 tratado a 1.100 $\%$ por 30 minutos
^{xxvii} . Os espectrogramas das microanálises por energia dispersiva de raios X mostram coexistência entre os carbonetos M.C.e.M.C.
Entre 05 carbonetos $M_6C \in M_2C$
solidificação convencional ^{XXVII}
Figura 8 – Representação esquemática da decomposição do carboneto M.C. em depósito obtido pelo
nrocesso Osprev ^{xxxiii} 36
Figura 9 – Efeito do nitrogênio na variação da energia livre para decomposição do carboneto eutético
M ₂ C
retroesnalhados e de raios X devido ao feixe de elétrons primário que interade com o volume da
amostra. Este volume foi obtido através de simulação de Monte Carlo com o software CASINO ^{xxxvii} 40
Figura 11 – Representação de perfis de interação do feixe de elétrons com amostra composta por
dois tipos de carbonetos: $M_{e}C$ e $M_{e}C_{o}$. Em azul é a representado o volume de interação de raios X e
em vermelho dos elétrons retroespalhados. A interface entre $M_{e}C$ (acima) e o $M_{7}C_{2}$ (abaixo) está em
posições diferentes com relação a superfície: (a) 2 µm. (b) 0.8 µm. (c) 0.3 µm. e (d) 0.1 µm. Em (e) é
representado dois carbonetos com interface vertical. O da esquerda é o M_6C e o da direita é o M_7C_3 .
Éstas simulações foram obtidas com o software CASINO xxxvii
Figura 12 – Pode se ver em (a) a árvore em cera, em (b) e (c) vistas tridimensional e frontal do molde
de fundição
Figura 13 - Vista do forno inducto 50
Figura 14 – Fluxograma das elapas de caraclenzação microestrutural.
função do forro)
Turição do remoj
Figura 10 – Mapa de Jases do aço MCWCI-Co _{free} , calculado com o programa inermoCalco allado do banco de dados TCEE2 Nas ordenadas, a escala é linear (fração mássica das fases).
Eigura 17 – Mana de fases do aco MCWCLCo. – calculado com o programa ThermoCalc [®] aliado ao banco de
dados TCFF? Nas ordenadas a escala é lovarítmica (fração mássica das fases) 80
Figura 18 – Mapa de fases do aco MCWCI-Cofree, calculado com o programa ThermoCalc [®] aliado ao
banco de dados TCEE2 Nas ordenadas, a escala é linear (fração mássica das fases)
Figura 19 - Mapa de fases do aco MCWCI-Cofree, calculado com o programa ThermoCalc [®] aliado ao
banco de dados TCFE2. Nas ordenadas, a escala é logarítmica (fração mássica das fases)
Figura 20 - Simulação de resfriamento da liga MCWCI-Co _{tree} obtido por Thermocalc. levando em
conta que haja as seguintes etapas: (1) líquido, (2) líquido + austenita, (3) líquido + austenita + MC,
(4) líquido + austenita + MC + M_6C , (5) líquido + austenita + MC + M_6C + M_7C_3 , (6) líquido + austenita
+ MC + M_2C + M_6C , (7) líquido + austenita + MC + M_2C + M_7C_3 nas abscissas tem-se fração molar e
nas ordenadas temperatura em ($^{\circ}$ C)89
Figura 21 - Simulação de resfriamento da liga MCWCI-Co _{free} obtido por Thermocalc, utilizando-se o
modelo de Scheil-Gulliver, levando em conta que haja as seguintes etapas: (1) líquido, (2) austenita,
(3) MC, (4) M_6C , (5) M_7C_3 , (6) M_2C , nas abscissas tem-se temperatura em (∞) e nas ordenadas
fração mássica de fases
Figura 22 - Evolução da composição química da austenita até 1.040 °C calculada com modelo de
Scheil-Gulliver. Nas abscissas temos a variação da temperatura em ($^{\circ}\!$
porcentagem em peso dos elementos químicos que compoem a austenita $_{\dots}$

Figura 23 – Evolução da composição química da austenita até 1.050 ℃ calculada com modelo de Scheil-Gulliver. Nas abscissas temos a variação da temperatura em (℃) e nas ordenadas, a porcentagem em peso dos elementos químicos que compõem a austenita
Figura 24 – Evolução da composição química do carboneto M $_2$ C da fase líquida até 1.050 $^{\circ}$ C
calculada com modelo de Scheil-Gulliver. Nas abscissas temos a variação da temperatura em ($^{\circ}$ C) e
nas ordenadas, a porcentagem em peso dos elementos químicos que compõem o carboneto $\dot{M}_2 C$. 91
Figura 25 - Evolução da composição guímica do carboneto M₅C da fase líguida até 1.050 ℃ calculada
com modelo de Scheil-Gulliver. Nas abscissas temos a variação da temperatura em (\mathfrak{C}) e nas
ordenadas, a porcentagem em neso dos elementos químicos que comportada com (0) o hab
Figura 26 - Evolução da composição química do carboneto $M_{-}C_{+}$ Nas abscissas temos a variação da
tomporatura om (\mathcal{C}) o pas ordonadas, a porcontagom om poso dos elementos guímicos que
emperatura em (°C) e has ordenadas, a porcentagem em peso dos elementos químicos que
compoem o carboneto $M_7 C_3$
Figura 27 - Evolução da composição química do carboneto MC. Nas abscissas temos a variação da
temperatura em (°C) e nas ordenadas, a porcentagem em peso dos elementos químicos que
92
Figura 28 - Difratograma de raio X do pó obtido da amostra de MCWCI-Co _{free} , no estado de bruto de
fundição, através do ataque com reagente de ácido fluorídrico mais água oxigenada (HF + H_2O_2).
Pode-se constatar a presença de carbonetos MC e M ₂ C93
Figura 29 – Micrografia de MCWCI-Co _{free} no estado bruto de fundição atacado com reagente
Murakami. Aumento de 500X
Figura 30 - Micrografia de MCWCI-Co _{free} no estado bruto de fundição atacado com picrato de sódio
alcalino. Aumento de 500x
Figura 31 – Micrografia de MCWCI-Core no estado bruto de fundição atacado com ácido crômico
eletrolítico. Aumento de 500x
Figura 32 - Amostra de MCWCI-Course bruto de fundição com ataque semiprofundo. Podem-se ver as
plaquetas de M ₂ C irregular e entre elas o M ₂ C _{intro} Estudado no aumento de 15 000X 98
Figura 33 - Amostra de MCWCI-Com, bruto de fundição com ataque semiprofundo. Podem-se ver os
carboneto MC_{e} $M_{e}C_{regular}$ complexo e irregular. Estudado no aumento de 3.500X
Figura 34 – Carbonatos extraídos com ácido fluorídrico e água oxidenada da amostra de MCWCL
Co, no estado bruto de fundição. Pode-se ver o carboneto MC o M Course. Estudado no aumento de
Figura 35 - Carbonelos extraidos com acido nuoridrico e agua oxigenada da amostra de MCWCI-
Co _{free} no estado druto de fundição. Pode-se ver o cardoneto M ₂ C _{rich Cr} . Estudado no aumento de
3.500X
Figura 36 - Eletromicrografia de MET, obtida em STEM, de carbonetos MC, M ₂ C e M ₂ C _{rich Cr} extraídos
por reagente Berzellius de amostras bruto de fundição105
Figura 37 - Eletromicrografia de MET (à esquerda), obtida em STEM, de carbonetos MC extraídos por
reagente Berzellius de amostras bruto de fundição. Figura de difração de elétrons por área
selecionada (à direita) de um carboneto MC à esquerda107
Figura 38 - Eletromicrografia de MET, obtida em STEM, de carbonetos extraídos por reagente
Berzellius de amostras bruto de fundição108
Figura 39 - Eletromicrografia de MET (à esquerda), obtida em STEM, de carboneto M_7C_3 extraído por
reagente Berzellius de amostras bruto de fundição. Figura de difração de elétrons por área
selecionada (à direita) do carboneto M_7C_3 à esquerda
Figura 40 - Eletromicrografia de MET (à esquerda), obtida em STEM, de carboneto M ₂ C de disco de
lâmina fina através de emblocamento, lixamento, polimento, produção de calota em dimpler e furo
através de PIPS de amostras bruto de fundição. Figura de difração de elétrons nor área selecionada
(à direita) de carbonato M.C à esquerda
(a urcha) do carboneto m20 a coquerda
n igula 41 - Microanalise por EDS em STEM oblida do carbonelo M20 da liga MOWOI-Odfree no ostado bruto do fundição da figura 40
Esiduo biuto de lundição da ligura 40
rigura 42 – Microanalise por EDS em MEV de carbonelo M ₂ C da liga MCVVCI-CO _{free} no estado bruto
Circure 40. L'inha de terme de tratemente térmice mestrende comissectut tures encontrados no.
rigura 45 - Linna do tempo de tratamento termico mostrando as microestruturas encontradas no
IVIOVVOI-OU _{free} no estado proto de influição
Figura 44 - Iviicrografia de IVICIVCI-Co _{free} tratada isotermicamente a 950 °C por 10s atacado reagente
iviurakarrii. Observa-se os carbonetos M_2C do tipo irregular e $M_2C_{rich Cr}$ atacados (coloração cinza
escura a preio) e ao iunuo, de coloração cinza clara, ve-se os carbonetos do tipo MC. Aumento de
1.0007

Figura 45 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 950 °C por 10s atacado com picrato de sódio alcalino. Os carbonetos de coloração cinza clara, não atacados, são do tipo MC. Figura 46 – Eletromicrografia em detector de elétrons secundários da amostra de MCWCI-Corree, tratada isotermicamente a 950 °C por 10s com ataque semiprofundo. Podem-se ver os carbonetos MC, M_2C irregular e regular-complexo e, entre eles, o $M_2C_{rich Cr}$. Ao fundo percebe-se agulhas de martensita com hábito característico. Estudado no aumento de 1.300X...... 117 Figura 47 - Eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados da amostra de MCWCI-Cofree, tratada isotermicamente a 950 °C por 10s com ataque semiprofundo. Podem-se ver os carbonetos Figura 48 - Eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados da amostra de MCWCI-Cofree, tratada isotermicamente a 950 °C por 10s. Podem-se ver os carbonetos M_2C do tipo irregular e, entre Figura 49 - Eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados da amostra de MCWCI-Cofree, tratada isotermicamente a 950 °C por 10s com ataque semiprofundo. Podem-se ver os carbonetos MC e M₂C regular-complexo. Estudado no aumento de 5.000X.....121 Figura 51 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 950 °C por 100s atacado com picrato de sódio alcalino. Aumento de 1.000X......123 Figura 52 - Eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados da amostra de MCWCI-Cofree, tratada isotermicamente a 950 °C por 100s. Entre os carbonetos MC e M_2 C irregular e rico em cromo. Estudado no aumento de 2.500X...... 123 Figura 53 - Linha do tempo de tratamento térmico mostrando as microestruturas encontradas no Figura 54 - Micrografia de MCWCI-Cotroe tratada isotermicamente a 950 °C por 300s atacado com Figura 55 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 950 °C por 300s atacado com picrato de sódio alcalino. Aumento de 1.000X......127 Figura 56 - Eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados da amostra de MCWCI-Cotree, tratada isotermicamente a 950 °C por 300s. Podem-se ver os carbonetos M₂C e M₂C_{rich Cr} fazendo interface. Nas interfaces dos carbonetos M₂C_{rich Cr} com a matriz observa-se um início de decomposição para o carboneto $M_{\theta}C$. Sobre a matriz, aparecem carbonetos globulares com níveis de cinza maiores. Estudado no aumento de 10.000X......128 Figura 57 - Eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados da amostra de MCWCI-Cotree, tratada isotermicamente a 950 °C por 300s. Podem-se ver os carbonetos M₂C e M₂C_{rich Cr} fazendo interface. Nas interfaces dos carbonetos $M_2C_{rich Cr}$ com a matriz observa-se um início de decomposição para o carboneto $M_{\rm f}C$. Sobre a matriz, aparecem carbonetos globulares com níveis de cinza maiores. Estudado no aumento de 10.000X......130 Figura 58 - Linha do tempo de tratamento térmico mostrando as microestruturas encontradas no Figura 59 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 950 °C por 600s atacado com Figura 60 - Micrografia de MCWCI-Cotree tratada isotermicamente a 956 °C por 600s atacado com picrato de sódio alcalino. Observa-se sobre a matriz, que não é apresentado nenhum carboneto Figura 61 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 950 °C por 600s atacado com ácido crômico eletrolítico. Aumento de 1.000X......134 Figura 62 - Micrografia de MCWCI-Co_{tree} tratada isotermicamente a 956 $^{\circ}$ C por 600s atacado com ácido crômico eletrolítico. Observa-se sobre a matriz, que fora das regiões circundadas ocorre um adensamento de carbonetos globulares que dão um indicativo de serem do tipo MC. Aumento de Figura 63 - Eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados da amostra de MCWCI-Cotree, tratada isotermicamente a 950 °C por 600s com ataque semiprofundo. Podem-se ver os carbonetos $M_2C \in M_2C_{rich Cr}$ fazendo interface. Nas interfaces dos carbonetos $M_2C_{rich Cr}$ com a matriz observa-se um início de decomposição para o carboneto M₆C. Sobre a matriz, aparecem carbonetos globulares com níveis de cinza maiores. Estudado no aumento de 15.000X......135 Figura 64 - Linha do tempo de tratamento térmico mostrando as microestruturas encontradas no

Figura 65 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 950 °C por 1.800s atacado com reagente Murakami. Observa-se sobre a matriz que houve um engrossamento dos carbonetos Figura 66 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 950 °C por 1.800s atacado com picrato de sódio alcalino. Observa-se sobre a matriz, como exemplo, na região circundada a presença de carbonetos globulares do tipo M₆C Aumento de 1.000X......139 Figura 67 - Eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados da amostra de MCWCI-Cofree. tratada isotermicamente a 950 °C por 1.800s. Podem-se ver os carbonetos M₂C e M₂C_{rich Cr} fazendo interface. Nas interfaces dos carbonetos M₂C_{rich Cr} com a matriz observa-se um início de decomposição para o carboneto M₆C. Observa-se também carbonetos M₂C fazendo interface com M_6C e ainda MC com M_6C . Sobre a matriz, aparecem carbonetos globulares com níveis de cinza maiores que podem ser do tipo M_2C ou M_6C . Estudado no aumento de 10.000X......140 Figura 68 - Linha do tempo de tratamento térmico mostrando as microestruturas encontradas no Figura 69 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 950 °C por 3.600s atacado com Figura 70 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 950 °C por 3.600s atacado com picrato de sódio alcalino. Aumento de 1.000X......144 Figura 71 - Eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados da amostra de MCWCI-Cofree, tratada isotermicamente a 950 °C por 3.600s. Podem-se ver os carbonetos M_2C e $M_2C_{rich Cr}$ fazendo interface. Nas interfaces dos carbonetos M₂C_{rich Cr} aparece os carbonetos M₆C filamentares e crescendo radialmente, entre eles aparece uma região mais escura que faz interface com a matriz que é identificada como carboneto M7C3. Sobre a matriz, aparecem carbonetos globulares com vários níveis de cinza. Estudado no aumento de 15.000X......144 Figura 72 - Eletromicrografia de MET, obtida em STEM, de carbonetos MC, M₂C e M₂C_{rich Cr} de disco Figura 73 - Figura de difração de elétrons (à esquerda) e espectrograma por EDS (à direita) do carboneto M_2C da amostra de MCWCI-Co_{free}, tratada isotermicamente a 950 °C por 3.600s.....146 Figura 74 - Figura de difração de elétrons (à esquerda) e espectrograma por EDS (à direita) do Figura 75 - Eletromicrografia de MET, obtida em STEM, de carbonetos MC, M₂C e M₂C_{rich Cr} de disco Figura 76 - Figura de difração de elétrons (à esquerda) e espectrograma por EDS (à direita) do carboneto M_6C da amostra de MCWCI-Co_{free}, tratada isotermicamente a 950 °C por 3.600s......149 Figura 77 - Figura de difração de elétrons (à esquerda) e espectrograma por EDS (à direita) do Figura 78 - Figura de difração de elétrons (à esquerda) e espectrograma por EDS (à direita) do carboneto M₂C da amostra de MCWCI-Co_{free}, tratada isotermicamente a 950 °C por 3.600s...... 151 Figura 79 - Espectrograma por EDS do carboneto M_7C_3 da amostra de MCWCI-Co_{free}, tratada Figura 80 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 950 °C por 7.200s atacado com Figura 81 - Micrografia de MCWCI-Cofree tratada isotermicamente a 950 °C por 7.200s atacado com picrato de sódio alcalino. Aumento de 1.000X......154 Figura 82 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 950 $^{\circ}$ por 7.200s atacado com ácido crômico eletrolítico. Aumento de 1.000X......155 Figura 83 - Eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados da amostra de MCWCI-Cofree, tratada isotermicamente a 950 °C por 7.200s. Podem-se ver os carbonetos M₂C e M₂C_{rich Cr} fazendo interface. Nas interfaces dos carbonetos M₂C_{rich Cr} com a matriz observa-se um início de decomposição para o carboneto M₆C. Sobre a matriz, aparecem carbonetos globulares com níveis de cinza maiores. Estudado no aumento de 5.000X......156 Figura 84 - Eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados da amostra de MCWCI-Cotree, tratada isotermicamente a 950 °C por 7.200s. Podem-se ver os carbonetos M₂C e M₂C_{rich Cr} fazendo interface. Nas interfaces dos carbonetos M₂C_{rich Cr} com a matriz observa-se um início de decomposição para o carboneto $M_{\rm f}C$. Sobre a matriz, aparecem carbonetos globulares com níveis de cinza maiores. Estudado no aumento de 5.000X.....157 Figura 85 - Linha do tempo de tratamento térmico mostrando as microestruturas encontradas no Figura 86 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 950 °C por 54.000s atacado com reagente Murakami. Aumento de 1.000X......160

Figura 87 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 950 °C por 54.000s atacado com picrato de sódio alcalino. Aumento de 1.000X......161 Figura 88 - Micrografia de MCWCI-Cofree tratada isotermicamente a 950 °C por 54.000s atacado com ácido crômico eletrolítico. Aumento de 1.000X......162 Figura 89 - Eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados da amostra de MCWCI-Cofree, tratada isotermicamente a 950 °C por 54.000s. Pode-se ver o carboneto MC primário (identificado como ponto 1) fazendo interface com a matriz e o carboneto $M_{e}C$ (ponto 2), que é produto de decomposição do carboneto M₂C. Na superfície dos carbonetos M₆C percebe-se pontos enfileirados apresentando coloração cinza clara, suspeita-se que estes sejam carbonetos MC secundários. O carboneto M₂C_{rich Cr} apresenta na interface com a matriz uma borda escura (ponto 4) que é identificada como sendo M7C3. A microanálise da matriz (ponto 3) apresenta uma microanálise característica com um teor muito elevado de ferro e um baixo teor de silício. Entre os carbonetos $M_{\theta}C$ aparece um carboneto do tipo MC (ponto 5) que não se sabe se é primário ou secundário. Sobre a matriz pode se ver carbonetos com colorações brancas, cinzas claras e pretas, indicando diferentes números atômicos um os mesmos estão em profundidades diferentes dentro matriz gerando estas diferenças de coloração. Estudado no aumento de 5.000X......163 Figura 90 - Eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados da amostra de MCWCI-Cofree, tratada isotermicamente a 950 °C por 54.000s. Podem-se ver os carbonetos M_2C e $M_2C_{rich Cr}$ fazendo interface. Nas interfaces dos carbonetos M₂C_{rich Cr} com a matriz observa-se um início de decomposição para o carboneto M₆C. Sobre a matriz, aparecem carbonetos globulares com níveis de cinza maiores. Estudado no aumento de 5.000X......166 Figura 91 - Linha do tempo de tratamento térmico mostrando as microestruturas encontradas no Figura 92 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 1.050 °C por 10s atacado Figura 93 - Micrografia de MCWCI-Cotree tratada isotermicamente a 1050 °C por 10s atacado com Figura 94 - Micrografia de MCWCI-Cotree tratada isotermicamente a 1050 °C por 10s atacado com ácido crômico eletrolítico. Aumento de 1.000X......169 Figura 95 - Eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados da amostra de MCWCI-Cofree, Figura 96 - Linha do tempo de tratamento térmico mostrando as microestruturas encontradas no Figura 97 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 1.050 °C por 100s atacado reagente Murakami. Aumento de 1.000X......172 Figura 98 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 1050 °C por 100s atacado com picrato de sódio alcalino. Aumento de 1.000X......173 Figura 99 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 1050 °C por 100s atacado com ácido crômico eletrolítico. Aumento de 1.000X.....174 Figura 100 - Eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados da amostra de MCWCI-Cofree, Figura 101 - Linha do tempo de tratamento térmico mostrando as microestruturas encontradas no Figura 102 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 1.050 °C por 300s atacado reagente Murakami. Aumento de 1.000X......177 Figura 103 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 1050 °C por 300s atacado com Figura 104 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 1050 $^{\circ}$ por 300s atacado com ácido crômico eletrolítico. Aumento de 1.000X......179 Figura 105 - Eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados da amostra de MCWCI-Cotree, Figura 106 - Linha do tempo de tratamento térmico mostrando as microestruturas encontradas no Figura 107 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 1.050 °C por 600s atacado Figura 108 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 1050 $^{\circ}$ C por 600s atacado com picrato de sódio alcalino. Aumento de 1.000X......184 Figura 109 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 1050 °C por 600s atacado com ácido crômico eletrolítico. Aumento de 1.000X......184

Figura 110 - Eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados da amostra de MCWCI-Cofree, Figura 111 - Eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados da amostra de MCWCI-Cofree, tratada isotermicamente a 1.050 °C por 600s com ataque semiprofundo. Estudado no aumento de Figura 112 - Linha do tempo de tratamento térmico mostrando as microestruturas encontradas no Figura 113 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 1.050 $^{\circ}$ C por 1.800s atacado Figura 114 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 1050 °C por 1.800s atacado com Figura 115 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 1050 °C por 1.800s atacado com ácido crômico eletrolítico. Aumento de 1.000X......189 Figura 116 - Eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados da amostra de MCWCI-Cofree, Figura 117 - Eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados da amostra de MCWCI-Cotree, tratada isotermicamente a 1.050 $^{\circ}$ C por 1.800s. Estudado no aumento de 10.000X......192 Figura 118 - Eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados da amostra de MCWCI-Cofree, tratada isotermicamente a 1.050 $^{\circ}$ C por 1.800s. Estudado no aumento de 10.000X......192 Figura 119 - Linha do tempo de tratamento térmico mostrando as microestruturas encontradas no Figura 120 - Eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados da amostra de MCWCI-Cofree, tratada isotermicamente a 1050 °C por 3.600s. Podem-se ver os carbonetos M₂C do tipo irregular e, Figura 121 - Eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados da amostra de MCWCI-Cofree. Figura 122 - Eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados da amostra de MCWCI-Cotree, Figura 123 - Eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados da amostra de MCWCI-Cofree, Figura 124 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 1.050 °C por 7.200s atacado Figura 125 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 1050 °C por 7.200s atacado com Figura 126 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 1050 °C por 7.200s atacado com Figura 127 - Eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados da amostra de MCWCI-Cofree, tratada isotermicamente a 1050 $^{\circ}$ por 7.200s. Estudado no aumento de 10.000X.......202 Figura 128 - Eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados da amostra de MCWCI-Cofree, Figura 129 - Eletromicrografia em campo claro obtida em MET do carboneto globular do tipo MC da amostra de MCWCI-Co_{free}, tratada isotermicamente a 1050 °C por 7.200s (à esquerda). Microanálise Figura 130 - Eletromicrografia em campo claro obtida em MET do carboneto M₆C da amostra de MCWCI-Cotree, tratada isotermicamente a 1050 °C por 7.200s (à esquerda). Microanálise dos Figura 132 - Eletromicrografia em campo claro obtida em MET dos carbonetos M_2C e M_6C da amostra Figura 133 - Microanálise dos elementos químicos obtida por EDS dos carbonetos mostrados na Figura 134 - Eletromicrografia em campo claro obtida em MET do carboneto M₆C da amostra de MCWCI-Co_{tree}, tratada isotermicamente a 1050 °C por 7.200s (à esquerda). Microanálise dos Figura 135 - Eletromicrografia em campo claro obtida em MET dos carbonetos M_2C e M_6C da amostra Figura 136 - Microanálise dos elementos químicos obtida por EDS dos carbonetos M_7C_3 (lado

Figura 137 - Eletromicrografia em campo claro (à esquerda) e o correspondente mapeamento elementar do carbono (à direita) obtida em MET dos carbonetos da amostra de MCWCI-Co_{free}, tratada Figura 138 - Mapeamento elementar dos elementos químicos: silício, vanádio, cromo, ferro, molibdênio e tungstênio (da esquerda para direita e de cima para baixo) com o EDS obtidos em MET Figura 139 – Resumo do mapeamento dos carbonetos baseado nos mapeamentos elementares da Figura 140 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 1.050 °C por 54.000s atacado Figura 141 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 1050 °C por 54.000s atacado Figura 142 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 1050 °C por 54.000s atacado Figura 143 - Eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados da amostra de MCWCI-Cotree, Figura 144 - Eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados da amostra de MCWCI-Cotree, Figura 145 - Eletromicrografia em campo claro obtida em MET dos carbonetos da amostra de Figura 146 – Figura de difração de elétrons (à esquerda) e espectrograma por EDS (à direita) do carboneto M₆C da amostra de MCWCI-Co_{free}, tratada isotermicamente a 1050 °C por 54.000s...... 218 Figura 147 - Figura de difração de elétrons (à esquerda) e espectrograma por EDS (à direita) do carboneto M₆C da amostra de MCWCI-Co_{free}, tratada isotermicamente a 1050 °C por 54.000s. 219 Figura 148 - Figura de difração de elétrons (à esquerda) e espectrograma por EDS (à direita) do carboneto M₇C₃ da amostra de MCWCI-Co_{free}, tratada isotermicamente a 1050 °C por 54.000s...... 221 Figura 149 - Figura de difração de elétrons (à esquerda) e espectrograma por EDS (à direita) do carboneto M₆C da amostra de MCWCI-Co_{free}, tratada isotermicamente a 1050 °C por 54.000s. 222 Figura 150 - Figura de difração de elétrons (à esquerda) e espectrograma por EDS (à direita) do carboneto M₆C da amostra de MCWCI-Co_{free}, tratada isotermicamente a 1050 °C por 54.000s....... 223 Figura 151 - Espectrograma por EDS do carboneto M_7C_3 da amostra de MCWCI-Co_{free}, tratada Figura 152 - Linha do tempo de tratamento térmico mostrando as microestruturas encontradas no Figura 153 – Gráfico mostrando os teores médios, mínimos e máximos de cada elemento de liga para cada tipo de carboneto. O Gráfico da última linha do lado direito apresenta a soma dos teores de Figura 154 – Gráficos da penetração usando a fórmula de Kanaya-Okayama (em vermelho), o sugerido da Oxford Instruments Ltd (em preto) e pontos calculados por simulação de Monte Carlo. 232 Figura 155 – Imagem de representação da interação do feixe de elétrons com o carboneto MC obtida através de simulação de Monte Carlo para MEV. Do lado esquerdo, pode-se ver o volume de interação do feixe de elétrons. Em vermelho, os elétrons retroespalhados. Do lado direito, o gráfico em azul representa a energia produzida e Figura 156 – Imagem de representação da interação do feixe de elétrons com o carboneto M_2C obtida através de simulação de Monte Carlo para MEV. Do lado esquerdo, pode-se ver o volume de interação do feixe de elétrons. Em vermelho, os elétrons retroespalhados. Do lado direito, o gráfico em azul representa a energia Figura 157 - Imagem de representação da interação do feixe de elétrons com o carboneto M₆C obtida através de simulação de Monte Carlo para MEV. Do lado esquerdo, pode-se ver o volume de interação do feixe de elétrons. Em vermelho, os elétrons retroespalhados. Do lado direito, o gráfico em azul representa a energia Figura 158 - Imagem de representação da interação do feixe de elétrons com o carboneto M_7C_3 obtida através de simulação de Monte Carlo para MEV. Do lado esquerdo, pode-se ver o volume de interação do feixe de elétrons. Em vermelho, os elétrons retroespalhados. Do lado direito, o gráfico em azul representa a energia Figura 159 - Imagem de representação da interação do feixe de elétrons com o carboneto martensita obtida através de simulação de Monte Carlo para MEV. Do lado esquerdo, pode-se ver o volume de interação do feixe de elétrons. Em vermelho, os elétrons retroespalhados. Do lado direito, o gráfico

Figura 160 - Imagem de representação da interação do feixe de elétrons com uma camada de 300 nm	n
carboneto M ₆ C sobre um substrato de carboneto MC obtida através de simulação de Monte Carlo	
para MEV. Do lado esquerdo, pode-se ver o volume de interação do feixe de elétrons. Em vermelho,	
os elétrons retroespalhados. Do lado direito, o gráfico em azul representa a energia produzida e em	
vermelho a energia emitida	9
Figura 161 – Espectrograma simulado sem o Bremmsstralung. Pode-se ver a influência na análise	
$guímica do carboneto M_{\theta}C$ puro quando está cobrindo um carboneto MC)
Figura 162 – Distribuição das intensidades de raios X gerados e emitidos, e número de elétrons	
retroespalhados variando com a distância do ponto de impacto do feixe de elétrons primário	1
Figura 163 - Espectrograma simulado sem o Bremmsstralung. Pode-se ver a influência na análise	
química do carboneto M2C fazendo interface com um carboneto MC	2
Figura 164 – Esquema mostrando os microconstituíntes presentes no MCWCI-Co _{tree} e que serão	
descritos	4
Figura 165 – Esquema mostrando os microconstituíntes formados após tratamento térmico de longo	
período	5
Figura 166 – Esquema dos microconstituíntes formados após tratamento mostrando detalhes em	
maior aumento	8
Figura 167 – Esquema do mecanismo de decomposição do carboneto M ₂ C metaestável no MCWCI-	
Co _{free} . A evolução da decomposição segue a seta da esquerda para direita, que representa tempos	
mais longos de tratamento térmico	9
Figura 168 - À esquerda vê se a amostra em forma de paralelepípedo e à direita o grampo de latão2	2
Figura 169 - À esquerda vê-se o tubinho de latão e à direita o grampo	3
Figura 170 - Placa aquecedora com suporte de teflon	4
Figura 171 - Posicionamento do conjunto suporte e tubinho no braço da cortadeira de disco de	
diamante	5
Figura 172 - Stub para posicionamento do disco	5
Figura 173 - Stub com disco colado	7
Figura 174 - (a) Botão de ajuste de altura do Disc Grinder. (b) Orifício do Disc Grinder para	
posicionamento do conjunto Stub, cola e disco	7
Figura 175 - Polimento manual do disco em pano embebido com dispersão de alumina)
Figura 176 - (a) Equipamento Dimpler usado para desbaste do disco até formar uma calota com uma	
espessura aproximada de 12 μ m. (b) Posicionamento do conjunto stub, cola e disco de amostra no	
dimpler	2
Figura 177 - Sistema para retirar o disco do stub14	4

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Classificação morfológica dos carbonetos M_2C , segundo Boccalini et al. ^{xiv}
Tabela 3 – Composição guímica do MCWCI-Co _{free}
Tabela 4 – Reagentes seletivos utilizados
Tabela 5 - Reagentes e técnicas de ataque metalográficos profundos ou semi-profundos empregados para caracterização metalográfica.
Tabela 6 – Microanálise quantitativa obtida por EDS com distância de trabalho igual a 25 mm e corrente de sonda de 1 nA. O teor de carbono é o medido
Tabela 7 - Microanálise quantitativa obtida por EDS com distância de trabalho igual a 25 mm e
corrente de sonda de 1 nA. O teor de carbono é foi fixado de forma iterativa até se obter 33,33 at%. 66 Tabela 8 - Microanálise quantitativa obtida por EDS com distância de trabalho igual a 18 mm e corrente de sonda de 500 pA. O teor de carbono é o medido
Tabela 9 - Microanálise quantitativa obtida por EDS com distância de trabalho igual a 18 mm e
corrente de sonda de 500 pA. O teor de carbono é foi fixado de forma iterativa até se obter 33,33 at%.
Tabela 10 – Teste de compatibilidade entre os resultados obtidos nas análises por EDS para carbono
fixo na condição de I _{probe} = 500 pA e WD = 18 00 e na condição de I _{probe} = 1 nA e WD = 25 mm 70
Tabela 11 – Condições de operação do MEV e EDS para as amostras71
Tabela 12 – Fração das fases na microestrutura a 950 °C calculada com o programa ThermoCalc
aliado ao banco de dados TCFE2
Tabela 13 – Composição mássica das fases a 950°C (fração mássica dos componentes)
Tabela 14 – Composição atômica das fases a 950°C calculada a partir da Tabela 13 (composição molar das fases)
Tabela 15 - Composição química dos carbonetos normalizada para os elementos V Cr Mn Fe Mo e
W calculada pelo método CALPHAD para 950 °C.
Tabela 16 – Fração das fases na microestrutura para o MCWCI-Co _{tree} , a 1.050 $^{\circ}$ C calculada a partir
das simulações de solidificação Scheil-Gulliver das figuras 18 e 19
Tabela 17 – Composição mássica das fases a 1.050°C (fração mássica dos componentes)
Tabela 18 – Composição atômica das fases a 1.050°C (composição molar das fases)
Tabela 19 - Composição química dos carbonetos normalizada para os elementos V, Cr, Mn, Fe, Mo e
W calculada pelo método CALPHAD para 1.050 °C
Tabela 20 – Microanálise por EDS em MEV e cálculo do número atômico médio dos carbonetos da figura 32
Tabela 21 – Microanálise por EDS em MEV e cálculo do número atômico médio dos carbonetos MC,
$M_2C e M_2C_{regular-complexo} da figura 33101$
Tabela 22 - Microanálise por EDS em MEV e cálculo do número atômico médio dos carbonetos MC e
$M_2C_{rich\ Cr}$ da figura 34
Tabela 23 - Microanálise por EDS em MEV e cálculo do número atômico médio do carboneto M ₂ C _{rich}
_{Cr} da figura 35
Tabela 24 – Microanálise por EDS em MET de alguns carbonetos indicado na figura 36106
Tabela 25 - Microanálise por EDS em MET de carboneto MC indicado na figura 37
Tabela 26 - Microanálise por EDS em MET dos carbonetos $M_2C_{rich Cr}$ e M_7C_3 indicados na figura 38. 109
Tabela 27 - Microanálise por EDS em MET de carboneto M_7C_3 indicado na figura 39 111
Tabela 28 - Técnica de caracterização utilizada e os tipos de carbonetos encontrados para o MCWCI-
Co _{free} no estado bruto de fundição
Tabela 29 - Microanálise por EDS em MEV e cálculo do número atômico médio dos carbonetos MC,
M_2C irregular, $M_2C_{rich Cr}$ da figura 47
Tabela 30 - Microanálise por EDS em MEV e cálculo do número atômico médio do carboneto M ₂ C
regular-complexo da figura 49
I abela 31 - Microanálise por EDS em MEV e cálculo do número atômico médio dos carbonetos M_2C
<i>irregular,</i> $M_2 C_{rich Cr} da figura 56$
Tabela 32 - IVICIOANAIISE por EDS em IVIEV e calculo do número atomico medio dos carbonetos
133 Tabela 33 - Microanálica por EDS em MEV a cálcula da número atômico módio dos corbonetos MC
M_2C irregular, $M_2C_{rich Cr}$ e mistura de M_2C e M_6C da figura 67

Tabela 34 - Microanálise por EDS em MEV e cálculo do número atômico médio dos carbonetos MC	С,
M_2C irregular, da figura 83	156
Tabela 35 - Microanálise por EDS em MEV e cálculo do número atômico médio dos carbonetos MC	С,
M_2C irregular, da figura 84	158
Tabela 36 - Microanálise por EDS em MEV e cálculo do número atômico médio dos carbonetos da	
figura 89	165
Tabela 37 - Microanálise por EDS em MEV e cálculo do número atômico médio dos carbonetos da	
figura 100	175
Tabela 38 - Microanálise por EDS em MEV e cálculo do número atômico médio dos carbonetos da	
figura 105	180
Tabela 39 - Microanálise por EDS em MEV e cálculo do número atômico médio dos carbonetos da	
figura 116	191
Tabela 40 - Microanálise por EDS em MEV e cálculo do número atômico médio dos carbonetos da	
figura 122	197
Tabela 41 - Microanálise por EDS em MEV e cálculo do número atômico médio dos carbonetos da	
figura 123	199
Tabela 42 - Microanálise por EDS em MEV e cálculo do número atômico médio dos carbonetos da	
figura 128	203
Tabela 43 – Microanálise quantitativa, por EDS, da amostra tratada a 1050 °C por 7200 s, pode-se	ver
que a análise química do ponto (1) corresponde ao carboneto MC	205
Tabela 44 - Microanálise por EDS em MEV e cálculo do número atômico médio dos carbonetos da	
figura 143	216
Tabela 45 – Comparação das composições químicas dos carbonetos do MCWCI-Co _{free} calculadas	por
Thermocalc [°] , e obtida por SEM, TEM e EDS nas condições de tratamentos termicos de 950 °C e	
1.050 °C por 54.000s.	227
Tabela 46 - Analise química composicional em at% da matriz	228
Tabela 47 - Analise química composicional em at% do M_2C	228
Tabela 48 - Analise química composicional em at% do M ₂ C _{rich Cr}	229
Tabela 49 - Analise química composicional em at% do MC	229
Tabela 50 - Analise química composicional em at% do M_6C	230
Tabela 51 - Analise química composicional em at% do $M_7 C_3$	230
Tabela 52 – Controle de procedimento de Preparação de Lamina Fina feito no LME do Laboratório	
ivacional de Luz Sincroton	1
I abela 53 – Lista de familia de planos característicos de amostra padrao ouro	. 19

Lista de Símbolos

- at% = porcentagem atômica
- B.C. = Elétrons retroespalhados composicionais
- BCC_A2 = Ferrita
- BSC = Backscatter Compositional = retroespalhado composicional
- CALPHAD = "Calculation Phase Diagram" ou cálculo do diagrama de fase
- C_{stoich} = Quantidade de carbono estequiométrico
- DRX = "Diffraction of X Ray" = Difração de Raios X
- EDS = X Ray Energy Dispersive Spectrometry = Espectrometria por Energia Dispersiva de Raios X
- EHT = Electron High Tension = Tensão de aceleração (keV)
- FCC_A1 = Austenita
- FCC_A1#2 = carboneto MC
- F.E.P. = Feixe de elétrons primários

HCP_A3#2 = Carboneto M₂C

- Iprobe = Corrente de sonda do feixe de elétrons primário
- LIQUID = Líquido
- $M_2C_{irreg.}$ = carboneto M_2C irregular
- $M_2C_{regular-complexo}$ = carboneto M_2C regular complexo
- $M_2C_{rich Cr}$ = carboneto M_2C rico em Cr
- $M6C = Carboneto M_6C$
- $M7C3 = Carboneto M_7C_3$
- MET = microscópio eletrônico de transmissão
- MEV = microscópio eletrônico de varredura
- QBSD = Quadrant Backscatter Detector = Detector de Elétrons Retroespalhados
- SAED = "Selected Area Electron Diffraction" = Difração de Elétrons em Área Selecionada
- SE1 = Secondary Electron 1 = Elétrons Secundários 1.
- SEM Scanning Electron Microscope = Microscópio Eletrônico de Varredura
- STEM = *Scanning and Transmission Electron Microscope* = Microscópio Eletrônico de Transmissão e Varredura
- t = tempo de tratamento térmico (s)
- TEM = Transmission Electron Microscope = Microscópio Eletrônico de Transmissão
- WD = working distance = distância de trabalho do MEV (mm)
- W_{eq.} = tungstênio equivalente
- wt% = porcentagem em massa = porcentagem em peso
- X = fração de área transformada (%)
- Ż = número atômico médio
- ZAF = correção de cálculo do EDS (número atômico, absorção e fluorescência)
- γ = austenita
- τ = tempo de relaxamento (s)

RESUMO

As ligas de ferro fundido branco multicomponente são aços rápidos resistentes ao desgaste em temperaturas elevadas. Estes aços apresentam carbonetos eutéticos do tipo MC e M₂C quando no estado bruto de fundição.

Neste trabalho foi caracterizada a microestrutura dos produtos de decomposição após tratamentos térmicos do carboneto eutético metaestável M₂C de uma liga de ferro fundido multicomponente com composição (em % peso): 2 wt% de C e 5 wt% de cada um dos elementos V, Cr, Mo e W, o restante é Fe.

A liga de ferro fundido multicomponente foi tratada isotermicamente a $950 \,^{\circ}$ C e a $1.050 \,^{\circ}$ C por tempos crescentes em forno poço com sal fundido e em forno mufla inseridas em ampolas de sílica sob vácuo. Os tempos de tratamento foram: 10s, 100s, 600s, 1.800s, 1 hora, 2 horas e 15 horas.

As técnicas de caracterização envolvidas foram: difração de raios X de carbonetos extraídos, metalografia através de ataques seletivos, microscopia eletrônicas de varredura (SEM), microscopia eletrônica de transmissão e varredura (STEM), espectrometria por energia dispersiva de raios X (EDS) e difração de elétrons por área selecionada (SAED).

Os resultados sugerem que além dos carbonetos MC, M₂C irregular e regularcomplexo e M₇C₃ descritos na literatura, observa-se a presença de um novo tipo de carboneto M₂C metaestável rico em cromo na liga no estado bruto de fundição. Os carbonetos metaestáveis M₂C se decompõem em carbonetos M₆C, em carbonetos M₇C₃ e finalmente MC globular com o aumento da temperatura e/ou com tempos crescentes de tratamento térmico. O carboneto M₇C₃ após tratamento térmico de longa duração passa por um processo de esferoidização e depois engrossamento.

ABSTRACT

Multicomponent White Cast Iron are high temperature wear resistant ferrous alloys, presenting eutectic MC and M₂C carbides in their as cast structure.

In the present work the decomposition microstructures of the metastable M_2C carbide after heat treatments was characterized in a model multicomponent white cast iron with composition (in weight): 2 wt% C and 5 wt% of each of the carbide forming alloying elements V, Cr, Mo and W, and with the balance Fe.

The model multicomponent alloy was isothermally treated at 950° and 1.050° for increasing time periods using a salt bath pit furnace and a muffle furnace using samples encapsulated in silica glass ampoules under vacuum. Treatment times were: 10s, 100s, 600s, 1.800s, 1 hour, 2 hours and 15 hours.

Characterization techniques used were: X Ray diffraction of extracted carbides, optical microscopy metallography with selective etching techniques, scanning electron microscopy (SEM), X ray energy dispersive spectroscopy (EDS), transmission and scanning electron microscopy (STEM) and selected area electrons diffraction (SAED).

Besides the MC, irregular and regular-complex M_2C and M_7C_3 described in the literature, it was found in the as cast alloy also a hitherto unknown chromium rich M_2C carbide. The metastable M_2C carbides decompose into M_6C carbides, then M_7C_3 and finally globular MC with increasing temperatures and/or increasing times at heat treatment temperatures. After long times heat treatments the M_7C_3 carbides, spheroidize and coarsen.

1 Introdução

Ferros fundidos brancos multicomponentes (Multicomponent White Cast Iron, aqui abreviado como MCWCI) são ligas resistentes ao desgaste em temperaturas desde temperaturas ambientes a elevadas, que apresentam alto teor de carbono e elevados teores de vanádio, cromo, cobalto, molibdênio e tungstênio. Estas ligas vêm sendo desenvolvidas desde 1988 por sugestão inicial do Prof. Y. Matsubara e em uma década se tornaram o material de referência para a fabricação de cilindros de laminação a quente, devido a sua alta resistência em serviço. O Brasil tem produzido cilindros de laminação, através da Villares, e vem se mantendo competitivo graças, em parte, aos estudos sobre estas ligas realizadas por grupos de pesquisas tanto do Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT quanto da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – EPUSP.

Os MCWCI (multi-ligados) apresentam a dupla vantagem de ter em sua microestrutura carbonetos extremamente duros tais como o MC, o M_2C , o M_7C_3 e o M_3C e com menor dureza o M_6C e $M_{23}C_6^{i, ii}$. Diversos estudos têm sido publicados sobre a influência dos elementos de liga no processo de solidificação, sobre as isopletas nos diagrama de transformação de fases, nas microestruturas e nos tratamentos térmicos característicos.

O descobrimento de novas rotas de caracterização morfológica e obtenção da composição química dos carbonetos eutéticos por MEV, MET, EDS e DRX é importante, no estudo dos mecanismos e da cinética da decomposição no estado sólido do carboneto eutético metaestável M₂C, que se forma na solidificação destes MCWCI's (assim como na solidificação dos aços rápidos convencionais), sendo

desejável a aplicação destas técnicas para o entendimento e posterior aprimoramento dos cilindros de laminação.

Neste trabalho investigaram-se as morfologias e composições químicas dos carbonetos solidificados de uma liga básica de MCWCI submetido a diferentes tratamentos isotérmicos. A liga, a qual está sendo estudada, apresenta uma composição química, em peso atômico wt%, do tipo 2%C e 5% de cada elemento de liga como V, Cr, Mo e W, e o restante de Fe, sem a presença do elemento químico Co. Para facilitação da leitura no texto, nomeou-se esta liga como sendo MCWCI-Co_{free}. Escolheram-se as condições de tratamento térmico - de 950 °C e 1050 °C por tempos crescentes e posterior resfriamento ao ar - que contribuem significativamente com o processo de decomposição do carboneto metaestável M₂C. O estudo dos MCWCI-Co_{free} pode contribuir de forma única para o desenvolvimento da tecnologia de fabricação de materiais resistentes a altas temperaturas.

2 Revisão Bibliográfica

Na revisão bibliográfica serão abordados temas essências para o entendimento da decomposição dos carbonetos metaestáveis M₂C. Estes serão: efeito dos elementos de liga, microconstituíntes da estrutura de solidificação, solidificação, tratamentos térmicos, decomposição dos carbonetos M₂C, metaestabilidade dos carbonetos M₂C, microscopia eletrônica de varredura (MEV), de transmissão (MET) e espectrometria por energia dispersiva de raios X (EDS), interação do feixe de elétrons com o material da amostra, penetração do feixe de elétrons e simulação de Monte Carlo.

2.1 Efeito dos Elementos de Liga

No projeto das composições químicas dos MCWCI considera-se não somente a estrutura de solidificação, mas também o comportamento da matriz pelo tratamento térmico. Entende-se aqui como estrutura de solidificação a morfologia e o tipo de carboneto que precipita durante a solidificação. O objetivo principal na fabricação de materiais para a casca de cilindros de laminação ou pulverização de minerais é o aumento da resistência ao desgaste por abrasão, desde temperaturas ambientes até temperaturas elevadas, devido aos carbonetos eutéticos e pelo endurecimento da matriz por precipitaçãoⁱⁱⁱ. Abaixo se descreve o efeito de cada elemento de liga principal que atua nos aços rápidos.

2.1.1 Influência do teor de Cromo

O cromo é um elemento de liga básico para todos os aços rápidos e na maior parte das vezes aparece em quantidades de 3 a 5 wt% ^{iv}. A adição de cerca de 4

wt% de cromo à maioria dos aços rápidos tem base no compromisso de se obter uma boa dureza e tenacidade. Sua função é aumentar a dureza através da diminuição da velocidade das reações controladas por difusão na matriz, atrasando as transformações perlíticas e bainiticas e ainda promovendo a formação do carboneto eutético M₇C₃, rico em cromo, que contribui significativamente para a resistência ao desgaste à abrasão. Sabe-se que, para aços-rápidos com porcentagem de cromo acima de 5 wt%, há um aumento na quantidade de austenita retida para um valor indesejável.

Ao se projetar as ligas, leva-se em consideração o conhecimento de que, por exemplo, o aço AISI M2 tem carbono suficiente para satisfazer todos os formadores de carbonetos, exceto o cromo, e uma quantidade de 0,2 wt% a mais de carbono é necessária para suprir a formação do M₂₃C₆ ou de 0,4 wt% para formar o Cr₇C₃. Contudo, o teor de Cr deve ser limitado para dar prioridade à precipitação de outros tipos de carbonetos com durezas muito maiores.

Numa liga como MCWCI a adição de altos teores de cromo causam a formação de carbonetos eutéticos M_7C_3 , principalmente nos contornos de grão, aumentando a dureza e reduzindo o efeito da oxidação ^v e a escamação dos aços rápidos durante o tratamento térmico.

2.1.2 Influência de teores de Molibdênio e de Tungstênio (W_{eq})

Estes dois metais possuem funções similares, são fortes formadores de carbonetos e podem ser mais ou menos intercambiáveis se considerarmos suas quantidades atômicas, ou seja, porcentagens atômicas. O molibdênio tem aproximadamente a metade do peso atômico do tungstênio e, quando adicionado em porcentagens iguais em peso, fornece aproximadamente o dobro de átomos para o MCWCI. Aproximadamente 1,0 wt% de tungstênio é usualmente tomado como o equivalente a uma faixa de 1,6 a 2 wt% de molibdênio. Isto ocorre devido aos átomos de molibdênio e de tungstênio terem raios atômicos muito parecidos e formarem carbonetos similares nos aços rápido ^{iv, vi}. Em caso de substituição de tungstênio por molibdênio, não ocorrerá distorção dimensional significativa na nova célula cristalina.

O Mo e o W promovem um aumento na resistência ao revenido; é de comum conhecimento que a eficiência no corte aumenta conforme a elevação do teor de W, ou o seu equivalente em Mo. Uma desvantagem é que presença do Mo diminui o valor da temperatura *solidus* (mais do que o W) e a temperatura máxima de tratamento térmico permissível é reduzida, no caso dos aços-molibdênio.

Nos aços rápidos ao molibdênio, o carboneto que prevalece é o M₂C. O Mo e o W fazem com que as reações de transformação dos carbonetos ocorram em velocidades menores, fator que contribui para a resistência ao revenido, ou a dureza ao rubro, razão pela qual os aços-rápidos se destacam ^{vii}. Foi descoberto que taxas de 1:1 de W:Mo, em bases atômicas, ou 1,6:1 (wt%), produzem resultados mais satisfatórios, incluindo a melhoria da resistência à descarbonetação.

Quando o Mo e o W são adicionados à liga de ferro base contendo carbono, carbonetos complexos de (Mo, W e Fe)₂C ou M₂C, (Mo, W e Fe)₆C ou M₆C são capazes de se formar. Mesmo em pequenas quantidades, Mo e W, quando dissolvidos na matriz, melhoram o endurecimento nos aços rápidos. Nos MCWCI, o Mo e o W também promovem o endurecimento por precipitação secundária na matriz quando revenidoⁱⁱⁱ. O valor do tungstênio equivalente W_{eq} é introduzido para

5

se trabalhar com um teor total (wt%) destes dois elementos e pode ser expresso pela seguinte equação:

Eq. 1
$$W_{eq} = \% W + 2\% Mo$$

O tipo e a morfologia dos carbonetos podem variar com o valor do W_{eq} e o teor de carbono segundo o gráfico 1, mostrado abaixo, obtido por Wu, H. Q. et al ^{vi} através de experimento com solidificação direcional em seis tipos de ligas de MCWCI-Co.



(composição básica Fe-5%Cr-5%V-5%Co-Mo-W-C)^{vi}. A linha tracejada em vermelho indica a posição no gráfico do teor de 2 wt% de carbono e W_{eq} de 15 wt%, da liga MCWCI-Co.

Maiores detalhes sobre este gráfico serão abordados mais a frente. Atualmente o molibdênio tem sido reconhecido por suas qualidades já mencionadas – e por apresentar várias outras – e é de grande interesse para a aplicação em açosrápidos.

2.1.3 Influência do teor de Vanádio

A primeira vez em que se adicionou vanádio ao aço rápido foi em 1903 ^{iv}. O vanádio forma o carboneto do tipo (V, Fe)C ou (V, Fe)₄C₃ ou ainda o (V, Fe)₈C₇ (todos denominados de forma simplificada com sendo MC) na liga à base de ferro com o C⁴. Este carboneto atua expressivamente sobre o endurecimento por precipitação secundária através da reação do carboneto nos últimos estágios do revenimento. O carboneto de vanádio, ou seja, o MC, apresenta dureza maior que os carbonetos M₂C e M₆C.

Do ponto de vista da dureza e da morfologia, espera-se que o V seja o elemento de liga que mais beneficia o MCWCI. A forma das partículas angulares duras de carboneto MC é importante na promoção da resistência à abrasão.

Para cada incremento de 1 wt% de vanádio é necessário 0,176 wt% de carbono para formar o carboneto V₄C₃. Para uma dada adição de V, os diagramas de fase (em um pseudo-binário Fe-C) são deslocados para a direita, ou seja, para um dado teor de carbono, um vanádio alto dará o mesmo efeito que o carbono reduzido. Um efeito interessante desta adição é que se pode diminuir ou até suprimir a formação de outro eutéticos. Conseqüentemente, parte das partículas de M₆C que são importantes na operação de tratamento térmico podem ser suprimidas por adições de vanádio.

O V age como um refinador de grão podendo contribuir para a resistência a quente. Os carbonetos MC, particularmente os carbonetos eutéticos primários que permanecem fora da solução, agem como bloqueadores de grãos durante o tratamento térmico; além disso, contribuem para a resistência à abrasão do aço aumentando a resistência ao desgaste.

O V e o C influenciam no tipo e estrutura dos carbonetos segundo o gráfico 2, abaixo, obtido por Wu, H. Q. et al. ^{vi} para MCWCI-Co com W_{eq} no valor de seis.



carbono no tipo e morfologia do carboneto precipitado (Composição básica: Fe-5%Cr-2%Mo-2%W-5%Co-V-C)^{vi} A linha tracejada em vermelho indica a posição no gráfico do teor de 2 wt% de carbono e V de 5 wt%, da liga MCWCI-Co.

No gráfico têm-se duas retas delimitando três regiões a, b e c. As equações destas retas são:

Eq. 2	%C = 0,13 . %V + 1,42	entre as regiões a e b.
Ea. 3	%C = 0,14 . %V + 0.41	entre as regiões b e c.

Em todas as regiões (a), (b) e (c) aparecem carbonetos MC. Na região(a) têm-se carbonetos MC nodulares e M_7C_3 , na região (b) aparecem carbonetos MC em flocos e em forma de coral, muito pouco dos carbonetos nodulares e carbonetos M_2C lamelares (irregular) e, por fim, na região (c) tem-se carboneto do tipo MC nodular e em flocos.

Embora o gráfico acima esteja plotado para W_{eq} igual a 6 wt%, mesmo assim serve de exemplo para entender o efeito do vanádio nos MCWCI-Co.

2.1.4 Influência do teor de Cobalto

Apesar de não agir como um formador de carboneto, o cobalto, quando presente, encontra-se na matriz. É responsável pelo aumento: do ponto de fusão, da temperatura *solidus*, da temperatura do eutético, da temperatura de endurecimento, pela retenção de dureza, pela dureza secundária e pela dureza em rubro. Com o aumento do teor de cobalto pode-se tratar termicamente em temperaturas mais altas sem um crescimento significante de grão ^{iv}. O cobalto na matriz, juntamente com tungstênio, cromo, vanádio e carbono na austenita, faz com que a solubilidade do carbono se eleve e, assim, com que aumente a quantidade de retenção da austenita no tratamento térmico. O efeito é compensado em parte pelo fato de que o cobalto aumenta a temperatura Ms.

A condutividade térmica, particularmente em altas temperaturas, é aumentada com a elevação do teor de cobalto. As considerações acima dão suporte ao desempenho superior dos aços-rápidos com adição de cobalto em operações a altas temperaturas, ou usinagem rápida, permitindo que ela seja ininterrupta.

O cobalto aumenta a fragilização dos aços rápidos, quando temperados ou revenidos, e, juntamente com o molibdênio, aumenta a tendência à descarbonetação durante o ciclo térmico.

Num experimento feito por Wu, H. Q. et al. ^{vi}, mostrou-se que em ligas com Fe-5%Cr-2%Mo-2%W-V-Co-C existe uma independência entre teores de cobalto e carbono e o tipo de morfologia dos carbonetos no gráfico 3, abaixo:



No gráfico, acima de 2 wt% de carbono aparecem os carbonetos MC nodular e M_7C_3 , logo abaixo aparecem o M_2C e o MC em flocos.

2.1.5 Influência do teor de Carbono

De forma igual aos outros aços, o carbono é o elemento constituinte mais importante, com relação à operação de endurecimento. Em várias etapas do ciclo de produção ele é distribuído em proporções variáveis entre a matriz e a fase de carboneto. Na condição recozida, a maior parte do carbono está presente como carboneto, enquanto que durante o processo de austenitização muitos destes carbonetos estão dissolvidos. Na etapa onde o carbono entra na matriz, ele é responsável pelo endurecimento martensítico ^{viii} e, na precipitação do carboneto no revenimento, está associado com o endurecimento secundário.

Como ocorre com outros aços, quando se eleva o teor de carbono, a temperatura *solidus* diminui ^{ix}. Isto significa que quanto mais alto for o teor de

carbono, mais próximo da temperatura *solidus* estará o limite superior da faixa de tratamento térmico, sendo, então, maior o risco de fusão incipiente para o processo de endurecimento.

O aumento do teor de carbono origina um aumento significativo na quantidade de austenita retida na têmpera e, com isso, a dureza do temperado é reduzida.

O aumento de carbono nas ligas multicomponentes faz com que as dilatações e contrações volumétricas fiquem mais significativas durante a transformação de fase.

Durante o aquecimento os carbonetos M_6C e MC não dissolvem na matriz, não colaborando para o endurecimento martensítico. Os carbonetos M_6C são os remanescentes das transformações eutéticas e eutetóides.

Durante a solidificação dos aços rápidos a primeira etapa é na qual o carbono contido no ferro fundido passa pela combinação com fortes formadores de carbonetos e o restante dissolve-se na matriz do ferro. No ferro fundido multicomponente, o qual contém muitos formadores de carbonetos, espera-se a precipitação de vários tipos de carbonetos. Um termo chamado de carbono remanescente (C_{bal}), o qual é definido pela equação 4, a seguir, é usado como um parâmetro para expressar o comportamento do carbono dissolvido na matriz de ferro ^x:

Eq. 4
$$C_{bal} = \%C - C_{stoich}$$

onde:

%C = é o teor de C do ferro fundido;
C_{stoich} = quantidade de carbono estequiométrico (isto é, o teor de carbono que combina estequiometricamente com todos os elementos formadores de carbonetos no ferro fundido) em peso.

Em um ferro fundido multicomponente, o C_{stoich} pode ser expresso pela equação 5:

Eq. 5
$$C_{\text{stoich}} = 0,066\%\text{Cr} + 0,063\%\text{Mo} + 0,033\%\text{W} + 0,235\%\text{V}^{\times 1}$$

Para aços rápidos do tipo MCWCI supõe-se que o carbono se combine formando os seguintes carbonetos: Cr₇C₃, Fe₄W₂C (W₂C) ou Fe₄Mo₂C (Mo₂C) e VC, respectivamente. No último estágio do tratamento térmico, o C_{bal} é um fator muito importante para a transformação da matriz no ferro fundido. Ele determina se no estado de equilíbrio se dissolverá mais ou menos carbono na matriz e como afeta suas propriedades. Um valor positivo de C_{bal} significa que o carbono ajuda a formar os carbonetos com os elementos de liga e ainda permanece na matriz de ferro na condição de equilíbrio, e um valor negativo significa que o carbono está em falta para formação de carbonetos, pois está abaixo do estado de equilíbrio, ou seja, que está deficiente na matriz. O carbono remanescente deve ser próximo de zero para se obter uma estrutura satisfatória de carbonetos eutéticos, uma matriz dura com alta dureza obtida pelo tratamento térmico e uma resistência ao desgaste superior^{xi}. Como uma composição da liga básica, aproximadamente 5 wt% de Cr, Mo, W, V e 2 wt% de C, o C_{stoich} é 1,981 wt%, se considerarmos a equação 5, o carbono remanescente é 0,015%. Portanto sobra uma guantidade ínfima de carbono na matriz.

2.2 Microconstituíntes da Estrutura de Solidificação

2.2.1 Matriz

A matriz dos MCWCI no estado fundido consiste de bainita, martensita e alguma austenita retida (γ_r). A fração volumétrica de austenita retida (V_r) varia amplamente de 5 a 50%, dependendo do teor de carbono no ferro. Contudo, supõese que a austenita retida γ_r se transforme em fases mais úteis através do tratamento térmico^{III}.

2.2.2 Carboneto MC

Nos aços rápidos, com composições entre o AISI M2 e o M7, o carboneto MC se solidifica a partir da decomposição eutética do líquido interdendrítico. Entretanto, a adição de elementos de liga que são fortes formadores de carbonetos MC, tais como o nióbio ^{xii}, e grandes quantidades de vanádio e carbono, e a presença de inoculantes deslocam a temperatura de solidificação para níveis acima da temperatura da ferrita primária ^{xiii}. Este deslocamento causa a formação de carbonetos MC diretamente do volume da fase líquida e ainda pode suprimir completamente a formação dos eutéticos de MC ^{xiv}.

O primeiro trabalho que propôs uma classificação formal para todos os sistemas eutéticos foi o de Crocker et al. ^{xv}. Os trabalhos de Boccalini, M., Matsubara, Y. e Goldenstein, H., em 2001, propuseram uma nova terminologia para classificação morfológica dos carbonetos em aços rápidos AISI M2 ^{xvi}, baseada na classificação de Crocker para sistemas eutéticos. Então, o carboneto MC pode se apresentar em três morfologias distintas: divorciado, irregular e regular-complexo

No MC eutético divorciado, as dendritas de austenita peritética apresentam-se como se tivessem a função de núcleos heterogêneos para a formação da austenita eutética, impossibilitando a distinção metalográfica entre elas.

O MC eutético irregular aparenta se desenvolver com algum grau de cooperação entre a austenita e o carboneto, apesar do carboneto de alguma forma estar à frente; em algum momento a austenita é capaz de sobrepô-lo e fechar um halo ao seu redor, possivelmente devido a sua maior quantidade de fração volumétrica no eutético.

A formação do MC eutético regular-complexo pode ser entendida da mesma maneira, mas sem a formação do halo da austenita (com o aumento da fração volumétrica do carboneto MC no eutético, a austenita é quase capaz de sobrepô-la).

A diferença entre a temperatura peritética e a temperatura de formação do eutético determina qual tipo de MC eutético prevalecerá: uma diferença grande gera uma maior tendência de formação do eutético divorciado e, conseqüentemente, aumenta a taxa de resfriamento e aumenta a tendência da formação de MC eutético menos acoplado.

Os aços rápidos convencionais dissolvem preferencialmente o vanádio e em menor quantidade outros formadores de carbonetos mais fracos; mas quando na presença de nióbio ocorrem substituições em suas posições no retículo cristalino devido a sua alta de afinidade com o carbono.

O carboneto MC divorciado (nodular) se forma em ferros fundidos de alto teor de carbono. O MC irregular (ou no formato de pétala) precipita nos ferros fundidos de baixo teor de carbono, onde a solidificação da dendrita de austenita ocorre antes da formação do eutético (γ + MC). O carboneto MC regular-complexo (ou em forma de coral) apresentam MC primários com forma facetada no seu centro e carbonetos MC eutéticos crescendo nas direções radiais. Este último tipo cristaliza no ferro que contém alto teor de vanádio e pode coexistir com o carboneto M₇C₃, ou com pequenas quantidades de carboneto metaestável M₂C, dependendo do teor de carbono no ferro.

As estruturas cristalinas dos carbonetos MC podem ser do tipo CFC (cúbico de face centrada) e/ou hexagonal ^{xvii}. A sua dureza, quando do tipo VC, é aproximadamente 2.800 HV. Este carboneto pode ser muito efetivo nas propriedades mecânicas, principalmente para a resistência ao desgaste de cilindros de laminação de tiras a quente; quando se apresenta com morfologia nodular pode também melhorar a tenacidade, entretanto, se a composição química do ferro fundido mudar, a nodularidade do carboneto MC pode deteriorar para morfologia do tipo grossa ou escamosa.

No gráfico da figura 1, proposto por Wu, H. Q. et al ^{vi}, o carboneto MC nodular (ou divorciado) precipita na região com W_{eq} abaixo de 11 wt% e acima de 2 wt% de carbono. Fora desta região têm-se carbonetos do tipo MC em flocos (ou irregular). A precipitação do carboneto MC primário (chunky) esta restrita no campo acima de 2 wt% de carbono e de 12 wt% de W_{eq} .

O carboneto MC divorciado cristaliza na região composicional, onde o W_{eq} é aproximadamente menor ou igual a 11 wt% e o teor de carbono é maior ou igual a 2 wt%. O carboneto MC irregular co-existe com o carboneto MC pró-eutético grosso na região composicional, onde o teor de carbono é aproximadamente maior ou igual 2 wt% e o W_{eq} é, aproximadamente, maior ou igual 15 wt%.

Hashimoto, M. et al. ^{xviii}, em MCWCI-Co, encontrou carbonetos MC com composição química variando, em porcentagem atômica (at%), de 61% a 68% de

vanádio, aproximadamente 13,0%, 10,0%, 7,0%, e 5,0% de ferro, molibdênio, cromo e tungstênio, respectivamente. Recentemente, em 2009, Serna, M. M. e Rossi, J. L. ^{xix} publicaram um artigo interessante do ponto de vista de caracterização sobre um aço rápido AISI M2, obtido através de *spray-forming*, que foi recozido a 880 °C por 9 minutos, austenitizado a 1210 °C por 3 minutos em banho de sal, resfriado a 520 °C e triplamente revenido a 560 °C por 1 hora. Neste trabalho a composição do carboneto MC é: 36,7 at% de vanádio, e 2,7 at%, 32,3 at%, 19,7 at% e 8,6 at% de ferro, molibdênio, cromo e tungstênio, respectivamente. Este carboneto MC rico em vanádio e molibdênio é uma novidade, e ainda pode influenciar na obtenção de propriedades mecânicas superiores ao encontrado nos MCWCI-Co.

2.2.3 Carboneto M₂C

A morfologia do carboneto eutético M₂C é influenciada por diversos fatores como: composição química, velocidade de resfriamento e por pequenas adições de elementos químicos tais como o alumínio e o nitrogênio.Estes carbonetos apresentam uma alta taxa de Mo /W ^v. Apresenta duas morfologias distintas que também seguem a terminologia baseada na classificação proposta por Boccalini, M. et al. ^{xiv}: irregular e regular-complexa que pode ser vista na Tabela 1, abaixo. Não foi proposta nenhuma estrutura morfológica do tipo divorciada.

М.О.	MEV	Terminologia literatura	Classificação
		tipo pena tipo leque lamelar tipo placa	eutético irregular
		lamelar tipo bastonete	eutético regular-complexo

Tabela 1 – Classificação morfológica dos carbonetos M2C, segundoBoccalini et al. xiv.

O eutético irregular é caracterizado por um contorno de grão serrilhado que não define claramente a interface entre a matriz e a poça eutética, sugerindo um acoplamento limitado entre as fases eutéticas. Neste eutético, o carboneto M₂C tem uma tendência a reunir agrupamentos radiados (do tipo *fanlike* ou emplumado, cheio de penas). Ele também apresenta uma ramificação extensa, a qual é responsável por evitar o sobre-crescimento pela austenita e, conseqüentemente, pela manutenção do carboneto M₂C como uma fase predominante.

O eutético M₂C regular-complexo é caracterizado por um contorno suave que define claramente a interface entre a matriz e a poça eutética. Este apresenta uma distribuição regular de carboneto eutético M₂C sobre pequenas áreas, formando células eutéticas com macro-facetas. Foi mostrado que o eutético regular-complexo cresce como uma espiral ^{xx}, apesar de ser rara a observação de espirais perfeitamente desenvolvidas na microestrutura de aço rápido fundido. Em vez disso, vêem-se espirais degeneradas ou interrompidas que caracterizam o eutético M₂C

regular-complexo, principalmente devido à baixa fração volumétrica de eutéticos, bem como à estrutura dendrítica altamente ramificada nos aços rápidos.

Vários pesquisadores afirmam que o eutético M₂C irregular é altamente influenciado pela baixa velocidade de resfriamento ou pelo alto teor de vanádio, enquanto que o eutético M₂C regular-complexo, pela alta velocidade de resfriamento e pelo baixo teor de vanádio. O efeito do alto teor de vanádio é diminuir a fração volumétrica de carboneto M₂C no eutético M₂C, aumentando, então, a dificuldade de manter carboneto M₂C como uma fase predominante no eutético, para que uma estrutura irregular aconteça. Por outro lado, com o aumento da velocidade de resfriamento, a diferença entre a taxa de crescimento do carboneto M₂C (fase facetada) e a austenita (não facetada) também aumenta e a morfologia do eutético começa a ficar estritamente controlada (cristais hexagonais tipo funil), garantindo a formação de uma estrutura regular-complexa.

Um terceiro tipo de morfologia associada com velocidade de resfriamento muito grande e caracterizada pela presença de carbonetos M₂C em forma de bastões foi identificada por Fredriksson, Nica ^{xxi} e Lichtenegger et al ^{xxii}. Fredriksson e Nica verificaram que esta morfologia predominou em regiões da amostra na qual a solidificação direcional foi concluída pela têmpera. Acredita-se que este tipo de morfologia tem estrita correspondência com a morfologia regular-complexa quebrada que provém de freqüentes interrupções do crescimento da espiral do carboneto M₂C causado pelo sobre-crescimento localizado da austenita, conduzindo para uma aparência de bastões.

Os carbonetos do tipo M_2C dissolvem todos os elementos químicos principais dos aços rápidos. Além disso, a composição do M_2C apresenta uma grande variabilidade e é influenciada pela velocidade de resfriamento. O carboneto M_2C apresenta estruturas cristalinas dos tipos: cúbica, hexagonal, ortorrômbica e monoclínica. A sua dureza é próxima a 2000 HV.

No aço AISI M2, o carboneto M₂C, sendo metaestável, se decompõe em carbonetos MC e M₆C, quando aquecido entre 900 °C e 1150 °C, e tem sido mostrado que a cinética da decomposição e distribuição de produtos de carbonetos é influenciada pela morfologia do M₂C.

O carboneto M₂C eutético regular-complexo pode se apresentar somente com o MC em flocos (ou irregular), segundo o gráfico da figura 1, quando o teor de carbono está próximo a 1,5 wt% e o teor de W_{eq} próximo a 6 wt%, fato que indica que sua cristalização ocorre na última etapa da solidificação. O conjunto carboneto M₂C regular-complexo e carboneto MC podem aparecer com o W_{eq} entre 6 e 15 wt% e pode ser visto também com o M₇C₃, seguindo a condição da inequação 2, e com o MC nodular (ou idiomórfico).

Em MCWCI com altos valores de $W_{eq.}$, acima de 15 wt%, o carboneto M₂C irregular é formado por placas largas e espessas,podendo, usualmente, ser visto com carbonetos MC primários e/ou em flocos (ou irregular). Já em MCWCI com teor de carbono acima de 2,8 wt% e W_{eq} acima de 15 wt%, o carboneto M₂C irregular pode aparecer junto com o carboneto M₇C₃ e o MC primário.

H. J. Goldschmidt ^{xxiii} propôs que os carbonetos M₂C são formados por tungstênio e molibdênio, mas Hashimoto et al. ^{xviii} relataram a presença destes carbonetos mesmo quando teores de vanádio, cromo e ferro são dissolvidos em adição ao molibdênio e tungstênio já contidos.

Hashimoto et al. ^{xviii} publicaram trabalho sobre tratamento térmico em MCWCI-Co onde caracterizaram um M₂C com a seguinte composição química em at%: aproximadamente 25% de vanádio e molibdênio, 20% de cromo e ferro e 12% de tungstênio. Estes carbonetos após recozimento a 880 ℃ por 15 horas não apresentam decomposição significativa.

2.2.4 Carboneto M₆C

Segundo Boccalini et al. ^{xiv, xx, xxvii e xxix}. A morfologia deste eutético é caracterizada por se parecer com uma "espinha de peixe", composta de uma placa central da qual partem plaquetas secundárias, separadas umas das outras por austenita. No final destas plaquetas secundárias ocorre usualmente um aumento brusco de espessura, interrompendo a continuidade da austenita e formando uma parede de carboneto ao redor da colônia eutética ^{xiv}.

A sessão transversal das plaquetas, vista em microscopia óptica, é do tipo lamelar. A morfologia do eutético de M₆C não é significativamente influenciada pela composição química nem pela velocidade de resfriamento (dentro de velocidades próximas a 10⁶ Ks⁻¹), exceto em velocidades de resfriamento muito rápidas, onde a distância entre as plaquetas diminui.

Na fórmula química do carboneto M_6C , a letra M corresponde aos elementos W, Mo, V, Cr, e, principalmente Fe. Para aços rápidos, como o M2 e M7, os elementos W e Mo são dissolvidos na mesma proporção em que eles estão presentes na composição global, porém o mesmo não acontece no caso do vanádio, no qual o baixo nível de dissolução é uma característica do carboneto M_6C . O carboneto M_6C apresenta uma estrutura cristalina cúbica de face centrada e sua dureza é próxima de 1500 HV ^{xiv}.

É interessante notar que no trabalho de Wu, H. Q. et al ^{vi} não foi caracterizada a presença de carboneto M₆C, mesmo sendo estudado com ataques metalográficos, difração de raios X e MEV com ataque profundo. Os carbonetos observados foram o MC, M₂C e o M₇C₃. Os autores justificam, através de outros trabalhos ^{xxiv}, que o M₂C, sendo metaestável, somente se decompõe em temperaturas elevadas em carbonetos MC e M₆C. Ainda, o carboneto M₆C costuma ser caracterizado nos MCWCI com alto teor de molibdênio e baixo teor de tungstênio, ou seja, com taxa alta de Mo / W ^{xxv}.

Em ligas MCWCI-Co, os carbonetos M₆C podem apresentar-se de duas formas: quando o espécime é recozido, o produto de decomposição na interface entre a matriz martensítica e o carboneto M₂C forma uma circunvizinhança de M₆C de espessura muito fina, quase insignificante, e quando os espécimes são submetidos ao endurecimento por revenimento, o produto de decomposição se apresenta na forma de agregados de carbonetos enfileirados. Ambas as morfologias contém uma grande quantidade de ferro, aproximadamente 54 at%, 23 at% de molibdênio, 12 at% de tungstênio, 8 at% de cromo e 4 at% de vanádio, em sua composição química ^{xviii}. A soma dos teores acima é 101 at% porque os teores individuais de cada elemento químico foram arredondados.

A característica composicional do carboneto M_6C que aparece nos MCWCI-Co, que se considera ter sido transformado do carboneto M_2C pelo tratamento térmico, é que o teor de ferro se apresenta notavelmente alto 54 at% e os teores de vanádio e cromo são relativamente baixos. O teor total de ferro, cromo e vanádio (que pertencem ao primeiro período longo da Tabela Periódica), é 66 at% e o de molibdênio e tungstênio (segundo e terceiro período) somam 34 (at%). Sabe-se que existem dois tipos de carbonetos M_6C : η_1 (M1₃M2₃C) e η_2 (M1₄M2₂C). Acredita-se que a formação do carboneto do tipo η_2 ocorre quando o molibdênio e tungstênio preenchem o espaço equivalente a trinta e dois dos noventa e seis átomos metálicos que constitui o cristal 33 at%, ou seja, o restante, 64 átomos, seriam dos elementos: V, Cr e Fe. Estes últimos formam o restante da fórmula do carboneto η_2 seguido do carbono.

2.2.5 Carboneto M₇C₃

O carboneto de cromo M_7C_3 , similar ao encontrado no ferro fundido de alto cromo, apresenta dois tipos de morfologia: em ripa ou ledeburítica, se localiza no gráfico da figura 1, com um valor baixo de W_{eq} e alto teor de carbono. Às vezes coexiste com os carbonetos MC, M_6C e M_2C .

A faixa de carbono na qual o carboneto M_7C_3 cristaliza muda conforme o valor de W_{eq} , e é fornecida através das seguintes inequações:

Ineq. 1-	%C > 1,9%	(W _{eq} ≤ 8%)	
Ineq. 2-	%C ≥ 0,11 x %W _{eq} + 1,01	$(8\% \le W_{eq} \le 17\%)$	
Ineq. 3-	%C ≥ 2,9%	(W _{eq} ≥ 17%)	

Segundo Hashimoto et al ^{xviii}, o M_7C_3 , produto de decomposição do M_2C devido a tratamento térmico, tem uma composição, em at%, de aproximadamente 47% de ferro, 41% de cromo, 8% de vanádio, 3% de molibdênio e menor ou igual a 1% de tungstênio. Sua estrutura cristalina pode ser do tipo hexagonal ou ortorrômbica e dureza 1635 HV10.

Ao utilizarem-se as condições acima, usando na liga MCWCI-Co_{free} com as composições do trabalho, Fe-2%C-5%V-5%Cr-5%Mo-5%W, o $W_{eq.}$ é 15 wt%; e ao substituir esse valor na inequação 2, esta condição se torna inválida para este caso, mostrando que nesta liga não aparece o M_7C_3 , ou seja, na liga MCWCI-Co_{free} tem-se a presença de M_7C_3 .

2.3 Solidificação

Os carbonetos já mencionados podem cristalizar-se como carbonetos próeutéticos e eutéticos durante a solidificação.

Nos ferros fundidos multicomponentes com alto teor de carbono, os carbonetos MC em nódulos (ou idiomórficos) e M₂C irregulares cristalizam durante a solidificação. Através do ThermoCalc[®] pode-se concluir que os carbonetos MC e M₆C cristalizam como eutéticos ^{xiv}. Entretanto, através de um diagrama de fases obtido na prática por Hashimoto et al. ^{xviii}, o MCWCI-Co começa a se solidificar pela cristalização da austenita primária, seguido pelo carboneto MC, como primeiro eutético e então pelo carboneto M₂C como eutético secundário ou final.

Os carbonetos de comprimento ou diâmetro maiores que 2 µm, segundo Hashimoto et al. ^{xviii}, provem da solidificação como primários e eutéticos e são chamados por Hashimoto et al. de "cristalizados", ao passo que os menores que 1,5 µm são precipitados no estado sólido. No entanto muitos pesquisadores discordam radicalmente desta nomenclatura e critério, sendo necessário um maior cuidado ao se usar estes termos. A seqüência de solidificação para o MCWCI-Co com composição do tipo Fe-2C-5V-5Cr-5Co-5Mo-5W, na qual os carbonetos MC e M₂C do tipo irregular coexistem, ocorre da seguinte forma:

1) - a dendrita de austenita primária se forma a 1317 ℃

2) - é seguida pela solidificação do eutético (γ + MC) a 1285 °C.

No caso do teor de carbono do ferro fundido aumenta para 3 wt%, a seqüência de solidificação é expressa da maneira abaixo:



De forma geral a seqüência de solidificação dos MCWCI para cilindros de laminação de tiras a quente e pulverização de minerais pode ser descrita pelas seguintes reações:

i) solidificação da austenita primária;

ii) decomposição eutética do líquido interdendrítico residual: L $\rightarrow \gamma$ + carbonetos; a composição do líquido residual é continuamente alterada à medida que diminui a temperatura ("calha" eutética), provocando a formação de até 3 tipos de eutéticos:



O eutético γ +MC sempre é o primeiro a solidificar, devido aos elevados teores de vanádio destas ligas. A seqüência de solidificação dos demais eutéticos depende principalmente da composição química: o eutético γ +M₂C é favorecido por W, Mo e V, enquanto o eutético M₇C₃ é favorecido por Cr e C. A fração volumétrica de carbonetos eutéticos pode variar entre 8% e 15%.

A microestrutura do material em seu estado bruto de fundição possui matriz com produtos de decomposição da austenita (normalmente martensita ou bainita) e alguma austenita retida, carbonetos secundários globulares precipitados na matriz e carbonetos eutéticos, que constituem células eutéticas ou que estão distribuídos em regiões interdendríticas.

2.4 Tratamentos Térmicos

Segundo Hashimoto, M. et al. ^{xviii}, os cilindros de laminação compostos por ligas do tipo MCWCI-Co, atualmente, passam por um recozimento a 880 °C por 54 ks e, em seguida, são resfriados lentamente dentro do forno, até que atinjam a temperatura ambiente. Além do recozimento, pode-se tratar termicamente os cilindros através de têmpera ou revenimento de modo a se ter a matriz alterada convenientemente. O endurecimento do material pode ser atingido através da formação de numerosos carbonetos globulares secundários e pela transformação da matriz de austenita em martensita.

Após o MCWCI-Co ser duplamente revenido, pode-se perceber quais são os carbonetos globulares secundários, devido a seu tamanho ser de aproximadamente 1 μm, e desta maneira, são classificados como carbonetos transformados, sendo este atributo uma diferença significante em relação aos primários.

Convém mencionar que no MCWCI-Co, após recozimento e/ou dupla têmpera, seguida de revenimento, o carboneto MC primário permanece quase inalterado.

Após o MCWCI-Co ser duplamente temperado e revenido, não se detecta nenhum carboneto M₂C, mesmo em imagens obtidas por detector de elétrons retroespalhados em MEV; no seu lugar, e dentro de um perfil que lembra o carboneto M_2C , vê-se um agregado de carbonetos M_6C em conjunto com os carbonetos M_7C_3 e MC.

Se forem utilizados baixos aumentos, estes agregados de carbonetos podem ser confundidos com o M₂C (da liga bruta de fundição).

2.5 Decomposição dos carbonetos M₂C

Hashimoto et al. ^{xviii}, após recozimento dos MCWCI-Co, avaliaram a quantidade de carbonetos através de difratogramas de raios X e verificaram uma maior quantidade de M_6C e M_7C_3 e quantidade média de MC e M_2C , evidenciando a decomposição do M_2C em M_7C_3 , M_6C e MC, e propuseram a seguinte reação de decomposição:

$$\label{eq:rescaled} \mbox{Reação 4} \qquad \qquad \mbox{M}_2 \mbox{C} + 0.39 \ \gamma_{\mbox{Fe}} \rightarrow 0.86 \ \mbox{M}_6 \mbox{C} + 0.23 \ \mbox{M}_7 \mbox{C}_3 + 0.31 \ \mbox{MC}$$

A reação acima foi estudada e comparada à reação 5, através de balanço de átomos, usando uma tabela de estimativa publicada em dois artigos de 2004 e 2005

de Hashimoto, M et al. ^{xviii, xxvi}. Foram encontrados erros nos cálculos de estimativa, porém as conclusões são consistentes.

Em seguida, as amostras de MCWCI foram submetidas ao revenimento apresentando uma grande quantidade de carboneto M_6C , seguido pelo MC, em quantidade média, e o M_7C_3 , em quantidade baixa. Este último resultado indica a decomposição parcial do carboneto M_6C em carboneto M_7C_3 e a decomposição total do M_2C em M_6C e/ou MC.

Estes resultados publicados por estes pesquisadores sugeriram a interpretação acima e podem ser vistos, de forma simplificada, na Tabela 2, abaixo.

Fonésimo	Tipo de carboneto				
Especime	Maior quantidade	Quantidade média	Menor quantidade	Traço	
Bruto de fundição	M ₂ C	MC	-	M_7C_3	
Recozido	M_6C, M_7C_3	MC, M ₂ C	-	-	
Temperado e revenido	M ₆ C	MC	M_7C_3	-	

Tabela 2 – Tipos de carbonetos identificados por Difração de Raios X, obtido por Hashimoto et al ^{xviii}.

Fredriksson ^{xxx} e Boccalini ^{xxvii} sugeriram que num o aço rápido M2, tratado termicamente entre 950 $^{\circ}$ C e 1150 $^{\circ}$ C por longos tempos, o carboneto metaestável M₂C é transformado no carboneto M₆C pela reação:

Reação 5
$$M_2C + 0.30 \gamma_{Fe} \rightarrow 0.86 M_6C + 0.35 MC$$

No MCWCI-Co estudado por Matsubara, o tratamento térmico e o aquecimento a temperaturas elevadas induzem a formação de M_6C e M_7C_3 - ambos posicionados no contorno entre o carboneto M_2C e a matriz, um quase adjacente ao

outro, produzindo um agregado de três tipos diferentes de carbonetos. Na publicação de Hashimoto et al. ^{xviii, xxvi}, os autores verificam a consistência da concentração dos elementos de liga nos carbonetos antes e depois do tratamento térmico, utilizando o cálculo da estimativa da composição química na reação de formação. Devido à grande diferença no teor de cromo entre o carboneto M₂C e os carbonetos transformados, é difícil estabelecer que a reação 5 aconteça.

Na reação 4, o carboneto M_2C , enriquecido com o ferro proveniente da matriz (Fe_{γ}) , se transforma no carboneto M_6C e o cromo presente no carboneto M_2C , junto com o Fe_{γ}, dá origem ao M_7C_3 . Primeiro, deve-se especular se o enriquecimento de vanádio no carboneto restante é devido à formação de dois carbonetos trabalhando para formar o carboneto MC. Considera-se que esta transformação, ou seja, o deslocamento do carboneto metaestável M_2C para os carbonetos M_6C , M_7C_3 e MC (mais estáveis) seja promovida pelo aumento de temperatura, que, por sua vez, deve ser alta o suficiente para permitir o movimento dos átomos.

A relação entre a taxa de transformação e o tempo de tratamento térmico, para amostras tratadas a 1000 °C por tempos crescentes, foi estimado por Hashimoto et al. ^{xviii} através da fração de área das micrografias. Foi comprovado, através destes dados, que as ligas do tipo MCWCI-Co são quase completamente transformadas após 52 ks e proposta uma equação cinética para o crescimento da fase controlado pela difusão.

O gráfico da taxa de transformação do carboneto M₂C versus tempo de tratamento térmico a uma temperatura de 1.000 °C, apresentado no artigo de Hashimoto et al. ^{xviii}, percebe-se que além de uma quantidade insuficiente de pontos, estes são muito dispersos. Este gráfico foi gerado através de morfometria pela

técnica de processamento e análise de imagens da decomposição dos carbonetos M₂C e vê-se que esta correlação não está bem fundamentada.

No carboneto MC primário, com teor de 60 at% de vanádio ou mais, a concentração restante dos elementos de liga diminui na seguinte ordem: ferro, molibdênio, cromo e tungstênio. J. H. Goldschmidt ^{xxiii} propõe que somente o vanádio, entre todos os outros elementos de liga presentes, é o responsável pela formação do carboneto MC o que explicaria o seu alto teor encontrado.

O carboneto M_7C_3 , que aparece como um produto da reação entre o M_2C e o Fe_y, e que segundo os autores, não se forma durante a solidificação, é apresenta o teor de ferro mais cromo num total de 85 a 95 (at%) e o restante é composto por pequenas quantidades de vanádio, molibdênio e tungstênio. Mesmo se a concentração do carboneto variar de alguma maneira durante sua formação, a estrutura cristalina do M_7C_3 continuará ortorrômbica.

De acordo com imagens de elétrons retroespalhados obtidas em MEV, de uma amostra recozida, publicadas em artigo por Hashimoto et al.^{xviii, xxvi}, os carbonetos representados pelas regiões claras e escuras ao redor das plaquetas de M₂C, similares aos observados no bruto de fundição, são considerados provenientes da transformação. Nos mesmos artigos, os autores observaram em MET, utilizando a técnica de difração de elétrons por área selecionada (SAED), que as fases transformadas são do tipo M₆C (CFC), MC (CFC) e M₇C₃ (ortorrômbico). É interessante observar que estas três fases, MC, M₇C₃ e M₆C, estão posicionadas ao redor da fase M₂C (hexagonal) de forma adjacente, e a fase M₆C, mais externa às outras, está também ligada à matriz e ainda ao carboneto M₂C remanescente.

Ao se tratarem alguns dos dados da publicados na literatura e usando os cálculos de números atômicos médios, sobre os dados composicionais apresentados

nestes artigos, pode-se verificar que o carboneto M_6C tem número atômico médio levemente maior que o M_2C . Nota-se, também, que o M_7C_3 é o carboneto que possui o menor número atômico médio de todos os carbonetos mencionados acima (M_6C , o M_2C e o MC).

Os valores das médias dos números atômicos médios calculados usando as análises composicionais são:

$$\dot{Z}_{M6C} \approx 42$$
 $\dot{Z}_{M2C} \approx 41$ $\dot{Z}_{MC} \approx 30$ $\dot{Z}_{M7C3} \approx 25$

A seqüência decrescente destes valores segue a seguinte ordem:

$$\dot{Z}_{M6C} > \dot{Z}_{M2C} > \dot{Z}_{MC} > \dot{Z}_{M7C3}$$

As médias das diferenças dos números atômicos entre os carbonetos M_6C - M_2C , M_2C -MC e MC- M_7C_3 são:

$$\dot{Z}_{M6C} - \dot{Z}_{M2C} \approx 1$$
 $\dot{Z}_{M2C} - \dot{Z}_{MC} \approx 11$ $\dot{Z}_{MC} - \dot{Z}_{M7C3} \approx 5$

Baseado nestes cálculos pode estimar que ao se examinar uma eletromicrografia obtida em detector de retroespalhado não será possível observar um bom contraste entre os carbonetos M_6C e M_2C . Entre os carbonetos M_2C e MC, o contraste será muito bom, enquanto que entre os carbonetos MC e M_7C_3 , o contraste será menor que o conjunto de carbonetos M_2C e MC.

2.6 Metaestabilidade do carboneto eutético M₂C

Na solidificação do aço M2, a formação do eutético M₂C compete com a do eutético M₆C. A prevalência de um ou outro eutético, sob diferentes condições de solidificação, está relacionada com a metaestabilidade do eutético M₂C em relação

ao eutético M_6C (o diagrama pseudobinário Fe-4%Cr-6%W-5%Mo-2%V-C da figura 4, logo abaixo, mostra somente o carboneto estável M_6C). Conseqüentemente, a formação do eutético M_2C é favorecida pelo aumento da velocidade de resfriamento ou pelo aumento do teor de elementos que causam aumento da temperatura de início de formação do eutético M_2C e diminuição da temperatura de início de formação do eutético M_6C , como é o caso do vanádio ^{xxviii}, ^{xxix}.



O carboneto M₂C, sendo metaestável, decompõe-se nos carbonetos MC e M_6 C durante aquecimento para conformação mecânica ou tratamento térmico (temperaturas entre 900 °C e 1200 °C). Fredriksson e colaboradores ^{xxx}, em trabalho clássico sobre o tema, propuseram que a decomposição do carboneto M₂C decorre de uma reação quasi-peritetóide envolvendo a austenita da matriz (uma vez que o teor de Fe do carboneto M₆C é maior que o do carboneto M₂C), na qual os

carbonetos M_6C e MC crescem cooperativamente como um agregado eutetóide, mostrada abaixo:

Reação 6
$$M_2C + Fe(\gamma) \rightarrow M_6C + MC$$

Conseqüentemente, a cinética de decomposição é controlada pela difusão dos elementos de liga entre os carbonetos e a matriz. Embora os autores tenham apresentado uma abordagem termodinâmica semiquantitativa que demonstra a possibilidade de ocorrência do mecanismo proposto, as micrografias apresentadas no trabalho não oferecem suporte a ele (figura 5).





Figura 5 – Produto de decomposição do carboneto M₂C após tratamento a 1.100 °C ^{xxx}. Obs.: os autores não apresentaram os aumentos nas quais as micrografias foram obtidas.

Boccalini e co-autores ^{xxvii, xxxi} xxxii propuseram um mecanismo distinto do anterior, baseados em observações de amostras tratadas por tempos curtos, em que a decomposição do carboneto eutético M₂C foi parcial (figura 6). O mecanismo proposto possui 3 etapas:

i) A reação inicia na interface M_2C / matriz com a formação *in situ* do carboneto M_6C , que passa a crescer em função do consumo do carboneto M_2C (o potencial termodinâmico para esta etapa é dado pela diminuição da energia livre decorrente da substituição de uma fase metaestável por uma estável).



Figura 6 – Decomposição parcial do carboneto M₂C de uma aço M2 tratado a 1.100 °C por 30 minutos ^{xxvii} . Os espectrogramas das microanálises por energia dispersiva de raios X mostram coexistência entre os carbonetos M₆C e M₂C.

ii) O crescimento do M₆C à custa do M₂C requer o transporte de Fe desde a matriz austenítica até a interface M₆C / M₂C, assim como o transporte de V para o interior do M₂C (a partir da interface M₆C / M₂C), dada a diferença de composição química entre estes dois carbonetos. Assim, há um acúmulo de V no M₂C remanescente que é grande o suficiente para induzir a precipitação do MC sob a forma de filme na interface M₆C / M₂C que pode ser visto na figura 6 (acima) e logo abaixo, esquematicamente figura 7.

iii) As duas etapas anteriores repetem-se até que todo M₂C seja consumido,
do que resulta um arranjo de "bandas" de precipitados de carboneto MC.
Paralelamente, a morfologia deste carboneto passa de filme para esferoidal (novamente como forma de diminuição da energia livre do sistema).

A ilustração da figura 7, abaixo, mostra a representação esquemática do mecanismo proposto.



Figura 7 – Representação esquemática da decomposição do carboneto M₂C em aço M2 submetido a solidificação convencional ^{xxvii}.

Lee e co-autores xxxiii investigaram a decomposição do carboneto eutético M₂C em depósito da liga ASP30 - liga para processamento por metalurgia do pó similar ao aço M2, porém com 1,3 wt% de C e 3 wt% de V - conformado pelo processo Osprey. Neste caso, eles observaram que a decomposição ocorre em dois estágios: primeiramente a formação do carboneto M₆C, nucleando na interface M₂C / interface e crescendo na direção do M₂C, consumindo-o completamente; no segundo estágio houve a precipitação de pequenas partículas esferoidais do carboneto MC sobre o carboneto M₆C. A ilustração da figura 8 mostra, esquematicamente, o mecanismo de decomposição descrito pelos autores.



A cinética da decomposição e a distribuição dos carbonetos-produto sofrem influência da morfologia do carboneto M2C no estado bruto de fundição xxx,xxxiv, xxxv. Verifica-se que o carboneto M₂C com morfologia regular-complexa decompõe-se mais rapidamente que o carboneto M_2C com morfologia irregular, sendo esta diferença atribuída a duas causas ^{xxxiv}:

 i) A distância entre o carboneto e a matriz austenítica é menor no primeiro deles, favorecendo a difusão que controla o processo;

ii) O carboneto com morfologia regular-complexa, em virtude de se formar sob velocidades de solidificação mais elevadas, é mais rico em ferro do que o carboneto com morfologia irregular, diminuindo a sua estabilidade termodinâmica.

Adicionalmente, a cinética de decomposição é diminuída com a presença de elementos estabilizadores do carboneto M₂C, como o nitrogênio ^{xxvii}, ou da austenita, como o cobalto ^{xxii}. Em ambos os casos, a diminuição da cinética é atribuída à diminuição do potencial termodinâmico ^{xviii} para a decomposição resultante da estabilização do carboneto M₂C ou da austenita, ver figura 9.



Figura 9 – Efeito do nitrogênio na variação da energia livre para decomposição do carboneto eutético M₂C ^{xxvii}

2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), de Transmissão (MET) e Espectrometria por Energia Dispersiva de Raios X (EDS)

A microscopia eletrônica e a espectrometria por energia dispersiva de raios X são técnicas muito utilizadas para caracterização microestrutural. Os microscópios eletrônicos se dividem basicamente em três tipos: o de varredura (MEV), o de transmissão (MET) e o de varredura e transmissão (STEM). Nestes três tipos de microscópios é possível adicionar vários acessórios. O mais comum é o espectrômetro de energia dispersiva de raios X (EDS).

Nos MEV, é comum encontrar os detectores de elétrons secundários e o de elétrons retroespalhados. O primeiro fornece uma eletromicrografia representativa da topografia da superfície da amostra, enquanto que o segundo, a distribuição das diferentes fases na superfície.

Nos MET e STEM é comum encontrar sistema de aquisição de imagem por fotografia através de filme ou por câmera digital. Nestes equipamentos pode-se utilizar as seguintes técnicas: campo claro, campo escuro, difração de elétrons por área selecionada, microanálise através de EDS da composição qualitativa e quantitativa dos elementos químicos, mapeamento através do EDS dos elementos químicos, microanálise através da espectrometria por perda de energia dos elétrons (EELS) e mapeamento por EELS.

O espectrômetro por Energia Dispersiva de Raios X (EDS) é composto pelos seguintes itens: colimador, sistema de aprisionamento de elétrons, janela de berílio, cristal de Si(Li) montado sobre uma vareta de cobre resfriada através de um reservatório de nitrogênio líquido, transistor de efeito de campo (FET), préamplificador de sinal e processador de pulso analisador multicanal. O programa para obter o espectrograma, fazer a identificação dos elementos químicos e calcular a composição química quantitativa é o ISIS 300 da Oxford Instruments para o MEV da marca LEO 440.

A análise quantitativa padrão (standardless quantitative analisys), usa como condições otimizadas um valor variável da corrente de sonda (I_{probe}) de forma a ser o suficiente para se obter um espectrograma com 250.000 contagens de sinal de energia dispersiva de raios X. Além disto, a distância de trabalho (que é a distância entre a ponta da coluna de elétrons do MEV e o cruzamento, *crossover*, do feixe de elétrons fora da coluna) deve ser de 25 mm.

O espectrômetro de energia dispersiva de raios X trabalhando em conjunto com microscópios eletrônicos forma uma ferramenta de caracterização microestrutural muito poderosa e indispensável.

2.7.1 Interação do Feixe de Elétrons com o Material da Amostra

Na figura 10 é apresentada a representação gráfica do volume de interação do feixe de elétrons primário com uma carboneto do tipo M_2C (3 µm de largura por 2 µ de profundidade) em um microscópio eletrônico de varredura. Os elétrons secundários não estão representados aqui por serem ejetados de profundidades muito pequenas. Os elétrons retroespalhados (em vermelho) são produzidos em um microvolume de aproximadamente 1,6 µm de largura por 0,3 µm de profundidade e raios X (em azul) são produzidos em um microvolume de aproximadamente 1,8 µm de largura por 0,95 µm de profundidade. Comumente esta representação é chamada

de modelo em forma de cebola, e pode-se ver de forma esquemática as regiões de proveniência dos sinais elétrons retroespalhados e de raios X.



eletrons retroespalhados e de raios X devido ao feixe de eletrons primario que interage com o volume da amostra. Este volume foi obtido através de simulação de Monte Carlo com o software CASINO ^{xxxvii}.

As influências dos diâmetros máximos e profundidades máximas das regiões de proveniência de cada sinal são fortemente percebidas nas resoluções espaciais das eletromicrografias e de suas microanálises composicionais por EDS. Por exemplo: quando se obtém uma eletromicrografia em detector de elétrons secundários – mantendo uma determinada tensão (kV), distância de trabalho e num aumento de 25.000X - de boa qualidade e resolução, ao se mudar para detector de elétrons retroespalhados ocorre uma perda de qualidade e resolução. Ao se fazer uma coleta de sinal de raios X, mantendo-se as condições de trabalho mencionadas, obtém-se uma microanálise química composicional de um microvolume maior. Podese observar uma região na eletromicrografia obtida em detector de retroespalhados

e a respectiva microanálise ser de um microvolume maior envolvendo a presença de outra fase. Desta forma obriga ao operador de MEV fazer simulações com fórmulas ou com um algoritmo de Monte Carlo para prever estas interações e controlá-las no sentido de se aproximar ao máximo do objeto a ser estudado.

O detector de elétrons secundários mostra o relevo da superfície e o detector de elétrons retroespalhados mistura um baixo sinal de relevo com o de número atômico médio de cada fase presente na região logo abaixo da superfície.

Na figura 11 observa-se uma representação da interação produzida pelo feixe de elétrons com uma amostra composta de um carboneto do tipo M₆C em cima de um M₇C₃. A interface entre a camada e o substrato é alterada de posição de baixo para cima à medida que se observa o caso (a) até o (d). No caso (e), a interface está vertical e o feixe de elétrons primários incide sobre a interface. Do caso (b) ao (e) observa-se a distorção dos microvolumes de interação. No caso (e) a distorção é lateral e muito alta ocorrendo do lado direito da interface onde a densidade é mais baixa em relação a do lado esquerdo.



Figura 11 – Representação de perfis de interação do feixe de elétrons com amostra composta por dois tipos de carbonetos: M₆C e M₇C₃. Em azul é a representado o volume de interação de raios X e em vermelho dos elétrons retroespalhados. A interface entre M₆C (acima) e o M₇C₃ (abaixo) está em posições diferentes com relação a superfície: (a) 2 μm, (b) 0,8 μm, (c) 0,3 μm, e (d) 0,1 μm. Em (e) é representado dois carbonetos com interface vertical. O da esquerda é o M₆C e o da direita é o M₇C₃. Estas simulações foram obtidas com o *software* CASINO ^{xxxvii}.

Este exemplo mostrado acima alerta para obtenção de microanálises por feixe de elétrons em camadas de carbonetos diferentes que variam de espessura. Os valores das espessuras, próximas ao valor da profundidade de penetração do feixe, pode tornar a microanálise falsa com relação ao que se vê no detector de elétrons retroespalhados. No caso de carbonetos diferentes apresentando uma interface vertical, se a diferença de densidade entre eles for muito grande pode-se observar uma distorção na forma do volume de interação de raios X e de elétrons

retroespalhados. O carboneto com menor densidade apresentam maiores volumes de interações.

2.7.2 Penetração do Feixe de Elétrons

O feixe de elétrons primário incidente sobre a amostra perde sua energia ao longo de diversas interações com os átomos da amostra, de modo que sua penetração é limitada a uma pequena profundidade dentro da amostra, profundidade esta que depende da energia do feixe e do material a ele submetido. Todavia, as interações entre os elétrons do feixe primário, originário da coluna do MEV, e os átomos da amostra, geram diversos sinais (elétrons secundários, raios X, etc). que, por sua vez, estendem a região de interação além do alcance do feixe primário.

Segundo Reimer, L. ^{xxxvi}, existem várias fórmulas propostas para estimar a profundidade de interação, sendo que as mais usadas na prática são aquelas da forma:

$$R = a.E^n$$

Onde:

R é a profundidade de penetração do feixe de elétrons primário [µm];

 $n \in a$ dependem do material estudado.

Um exemplo desta forma funcional, segundo Goldstein et al., é o chamado Alcance de Kanaya-Okayama, dada por:

$$R_{KO} = \frac{0,0276.A.E^{1,67}}{Z^{0,89}}.\rho$$

Onde :

 R_{KO} é a penetração do feixe de elétrons, segundo Kanaya-Okayama, em [µm];

A é o peso atômico;

Z é o número atômico;

E é a energia do feixe primário [keV];

 ρ é a densidade [g/cm³].

Uma forma semelhante é a recomendada pelo fabricante do espectrômetro de energia dispersiva de raios X, Oxford Instruments Ltd:

$$R = \frac{4120}{\rho} \cdot E^{(1,265-0,954\ln E)}$$

Onde:

R é a penetração [µm];

ρ é a densidade de absorção [g/cm³];

E é a energia do feixe primário [MeV];

Esta fórmula acima é válida de 10 keV até 3 MeV.

No entanto, estas fórmulas descrevem apenas de forma aproximada a região de interação, uma vez que não levam em conta o caráter estocástico do fenômeno, e devem ser utilizadas com certa cautela quando simulações de Monte Carlo não estão disponíveis.

2.7.3 Simulação de Monte Carlo

As simulações de Monte Carlo são algoritmos para estudo de fenômenos estocásticos, isto é, fenômenos aleatórios que ocorrem com baixa probabilidade. Uma de suas aplicações é para o caso de um feixe de elétrons impactando um material de uma amostra estudada em microscópio eletrônica de varredura. Uma quantidade enorme de elétrons com alta energia interage com as nuvens de elétrons dos átomos das primeiras camadas da amostra produzindo diferentes níveis de

perturbações. Estas simulações estão baseadas na geração de números aleatórios para simular o processo de colisão que ocorre quando o elétron penetra através da superfície da amostra ^{xxxvii}.

Existem vários programas de simulação de Monte Carlo para computador disponível no mercado, alguns deles acadêmicos e outros de utilização comercial. Neste trabalho foram utilizados dois programas: CASINO versão 2.42, que é gratuito, e o ELECTRON FLIGHT SIMULATOR (versão para demonstração) que é comercial. O programa CASINO foi escolhido como a ferramenta de simulação principal para este trabalho porque além de ser gratuito ainda permite maior inserção de dados. Deve-se salientar que o ELECTRON FLIGHT SIMULATOR fornece um espectrograma de EDS através da apresentação das intensidades das raias somado ao ruído de fundo (bremsstrahlung) enquanto que o CASINO versão 2.42 apenas gera as intensidades das raias.

O CASINO é um programa escrito em linguagem C++ que utiliza funções geradoras de números aleatórios utilizados para situar a posição de impacto de cada elétron do feixe e fórmulas específicas para cálculo da distância entre duas colisões e seção de choque total ^{xxxvii}. O programa usa o modelo de Mott e Massey como padrão para o cálculo da seção de choque baseado em valores tabulados. Como as seções de choque não estavam disponíveis para o material em estudo deste trabalho, o programa migra automaticamente para a seção de choque do modelo clássico de Rutherford. Embora a forma de cálculo seja bem diferente para os intervalos de energias e números atômicos considerados, esta diferença pode ser tida como desprezível, conforme descrito por Reimer ^{xxxvi}. Outro parâmetro importante do programa é a densidade de cada material: como esta é uma grandeza que depende do tipo de célula, pode haver uma grande variação para uma mesma

composição química. Quando não estão disponíveis as densidades experimentais, o programa calcula uma densidade média, baseada nas densidades e porcentagens de cada elemento químico presente. O CASINO gera diversos gráficos para apresentação dos resultados, entre eles: distribuição dos elétrons retroespalhados, profundidade de interação do feixe de elétrons com a matéria, distribuição de raios X, entre outras.

3 Objetivos do Trabalho

A proposta deste trabalho é fazer a caracterização microestrutural dos carbonetos MC, M_7C_3 , M_6C e principalmente da decomposição do carboneto M_2C dos MCWCI-Co_{free} quando tratados a 950 °C e 1.050 °C por tempos crescentes de 10s, 100s, 300s, 600s, 1.800s, 3.600s e 54.000s e comparar com o bruto de fundição. Propor uma nova rota de caracterização para o MCWCI-Co_{free}.

4 Materiais e Métodos

Nesta seção descreve-se a metodologia usada para as seguintes atividades: fundição da liga; corte e identificação de corpos de prova; cálculos de diagramas de fase, tratamentos térmicos; preparação e ataques metalográficos; extração de carbonetos; microscopias ótica, eletrônica de varredura e de transmissão; espectrometria por energia dispersiva de raios X; difração de elétrons e de raios X, processamento e análise de imagens.

4.1 Fundição da Liga MCWCI-Co_{free}

A liga selecionada para o estudo é um aço rápido, do tipo ferro fundido branco multicomponente hipoeutético sem adição de Co (MCWCI-Co_{free}). A composição química alvo era Fe-2%C-5%V-5%Cr-5%Mo-5%W (em peso).

Primeiramente foi preparada uma árvore em cera, na qual depositaram-se camadas refratárias através de sucessivas imersões em soluções com areias finas, de diferentes granulações, e um cimento. O objetivo desta casca refratária era formar o molde de fundição com bom controle dimensional, baixa produção de gás e taxa de resfriamento em torno de 1,5 °C/s. Após derretimento da cera que está no interior do canal, formou-se um sistema de canais de vazamento que pode ser percebido pela ausência de coloração verde, devido ao derretimento da mesma dando lugar ao metal a ser fundido. As fotografias da árvore em cera e em refratário podem ser vistas abaixo na figura 12:


Figura 12 – Pode se ver em (a) a árvore em cera, em (b) e (c) vistas tridimensional e frontal do molde de fundição.

Foi utilizado um forno Inducto 50 da marca Inductoterm, conforme a figura 13, para fundir a liga. O cálculo de carga, baseado na composição dos elementos químicos da liga, previu o seguinte carregamento:

1) 64% de carga de sucata de aço de composição:

0,06% de C,

0,01% de Si,

0,35% de Mn

0,03% de S,

2) 9,50% de FeCrAC - Vil,

3) 0,38% de FeSi 75%,

4) 0,59% de FeMn AC,

5) 6,33% de FeW,

6) 8,06% de Fe-Mo,

7) 9,11% de Fe-V baixo Al,

8) 1,36% de grafite.



Figura 13 - Vista do forno Inducto 50.

O forno trabalhou com tensões de 320 a 400 V, correntes de 52 a 140 A, potências de 20 KW a 45 KW, e fator de potência de 0,98.

Quando a temperatura do banho metálico aproximou-se de 1620 ℃, retirou-se a escória sobrenadante da superfície e iniciou-se o vazamento lento no molde que já estava aquecido a 700 ℃. Este procedimento foi realizado desta forma de modo a não formar defeitos de fundição como: formação de bolhas, vazios de contração e de "junta fria".

As amostras cilíndricas eram as ramificações da árvore e foram separadas facilmente do canal de vazamento através de marteladas. Uma bolacha de tamanho representativo da amostra de MCWCI-Co_{free} foi enviada para um espectrômetro por fluorescência de raios X com o objetivo de se obter análise química composicional dos elementos: silício, fósforo, enxofre, vanádio, cromo, ferro, molibdênio e tungstênio. O carbono foi analisado pela metodologia de combustão através do LECO. A composição normalizada está apresentada na Tabela 3 abaixo:

Unidade		Composição dos elementos químicos da liga fundida								
Elem. Quím.	С	Si	Ρ	S	v	Cr	Mn	Fe	Мо	w
(% wt)	2,12	0,71	0,06	0,02	4,46	4,41	0,68	77,57	4,76	5,21
(% at)	9,49	1,36	0,10	0,03	4,71	4,56	0,67	74,88	2,67	1,52

Tabala O

Pode-se ver que a análise química da liga está próxima aos valores nominais inicialmente propostos. O carbono 2,12 wt% obtido é muito próximo de 2,0 wt%. Os teores de vanádio, cromo, molibdênio e tungstênio são 4,46 wt%, 4,41 wt%, 4,76 wt% e 5,21 wt%, respectivamente. Estes estão muito próximos do valor nominal que é 5,0 wt%.

Nota-se que para os elementos químicos vanádio, cromo e ferro apresentam teores em porcentagem em peso muito próximos dos teores em porcentagem atômica. Os elementos químicos muito leves como o carbono, silício, fósforo e enxofre apresentam composições em peso muito menores que as atômicas. Os elementos pesados, como o molibdênio e o tungstênio apresentam composições em peso muito maiores que as correspondentes composições em porcentagem atômica. Na análise química global, em porcentagem atômica, o elemento químico predominante é o ferro, seguido de carbono, vanádio, cromo, molibdênio, tungstênio e silício, o restante está abaixo de um por cento.

4.2 Corte e Identificação

A etapa de corte e identificação dos corpos-de-prova teve como objetivo adequá-los às exigências das etapas posteriores do estudo, a saber, tratamentos térmicos e metalografia, entre outros.

Cada ramo do molde de fundição gerou um corpo de prova de, aproximadamente, 15 cm de comprimento por 5 cm de diâmetro. Optou-se por cortar estes cilindros no formato de pequenos paralelepípedos com dimensões de 14 mm x 8 mm x 6 mm. Estas dimensões foram escolhidas baseadas em três necessidades: inserção dos corpos de prova em tubos de sílica, de meia polegada de diâmetro, para encapsulamento a vácuo e posterior tratamento térmico em forno mufla em tempos longos; empacotamento em tela de aço doce com um fio que pendurava os corpos de prova na mesma profundidade, mantendo as mesmas condições de troca de calor, dentro do forno poço com banho de sal em tempos curtos e aumentar a transferência de calor do núcleo para periferia e vice-versa do corpo de prova na fase de aquecimento e posterior resfriamento.

4.3 Cálculos de Diagramas de Fase (CALPHAD) para o MCWCI-Co_{free}

A avaliação do estado de equilíbrio de um sistema multicomponente pode ser feita com relativa facilidade através do emprego de programas de termodinâmica computacional como o ThermoCalc[®]. Nestes programas, os cálculos do equilíbrio termodinâmico são baseados na descrição analítica da energia livre de Gibbs das fases, contidas em bancos de dados termodinâmicos como os bancos de dados SSOL e TCFE. Os bancos de dados SSOL e TCFE foram compilados pelo SGTE (Scientific Group Thermodynamic European) e apresentam grande quantidade de parâmetros termodinâmicos que foram obtidos através da otimização de dados experimentais. O banco de dados TCFE apresenta a descrição termodinâmica mais apropriada para avaliação dos equilíbrios em aços. Pode-se considerar que estes bancos de dados termodinâmicos estão incompletos, ou ainda que os modelos termodinâmicos que geram os resultados não são perfeitos, mas mesmo assim oferecem uma previsão razoavelmente confiável dentro de certos intervalos de composição das relações entre as fases em equilíbrio em um dado sistema.

A legenda para a interpretação dos diagramas está relacionada abaixo:

LIQUID = Líquido	FCC_A1 = Austenita
BCC_A2 = Ferrita	FCC_A1#2 = Carboneto MC
HCP_A3#2 = Carboneto M_2C	M7C3 = Carboneto M_7C_3
M6C = Carboneto M ₆ C	

4.4 Difração de Raios X (DRX) para os MCWCI-Co_{free}

Uma amostra de carbonetos extraído da matriz fez-se difração de raios X. O difratograma foi obtido através de um difratômetro do tipo D5000 da marca Siemens-Brucker, com radiação proveniente de tubo do tipo CuK_{α} , tensão de 40 KV e corrente de 40 μ A.

O início da varredura começou com 15,15° e foi até 100,11°, o passo de movimentação foi de 0,05% na temperatura de 25°C.

A extração de carbonetos com o reagente Berzellius da amostra bruto de fundição produziu óxidos e alguma matriz remanescente. Estes produtos de extração geravam picos em posições de sobreposição impedindo a identificação de carbonetos. Enquanto que, a extração com a solução de ácido fluorídrico e água oxigenada da amostra no estado de bruto de fundição gerou carbonetos do tipo MC e M₂C que será mostrado em resultados e discussões.

A melhor forma de se fazer difração de raios X, segundo a literatura, é usar radiação de Mo K_a com um filtro de Zr e difratar em ângulo 20 de 27° a 44° e, para minimizar ou cancelar o efeito de textura, obter o padrão de difração pela utilização de um estágio simultâneo de rotação e de *swinging*.

4.5 Tratamento Térmico dos MCWCI-Co_{free}

Os tratamentos isotérmicos, a 950 °C e 1050 °C, em tempos crescentes de 10 s a 54.000 s, foram realizados em banho de sal e em forno mufla, sendo que, para utilização do segundo, os corpos de prova foram encapsulados a vácuo.

Uma indústria especializada em tratamentos térmicos em aço ferramenta, Temperjato Indústria e Comércio Ltda., da cidade Ribeirão Pires – S.P. dispôs seus sistemas de fornos poços com banho de sal equipados com um lavador de gases, para vapores de BaCl₂ emitidos, controlando melhor a contaminação ambiental. Os corpos de prova foram tratados isotermicamente com tempos de até duas horas em dois fornos poço com controle de convecção e de temperatura.

Um dos fornos, sem sal fundido, foi usado somente para o pré-aquecimento das amostras. Este pré-aquecimento é necessário porque minimiza os choques térmicos, responsáveis por trincas e distorções dimensionais nas amostras. O outro forno poço com banho de sal fundido foi regulado e controlado para temperaturas de 950 °C e 1050 °C. As etapas de tratamento térmico ocorreram da seguinte forma:

a) pré-aquecimento a 285 ℃ e a 385 ℃, para os respectivos tratamentos térmicos de 950 ℃ e 1050 ℃, durante 300 s para cada conjunto de corpos-deprova. Com este pré-aquecimento evitam-se distorções dimensionais;

b) Imersão em banho de sal a 950 ℃ e 1050 ℃ durante 10 s, 100 s, 300 s,
600 s, 1800 s, 3600 s e 7200 s.

c) resfriamento térmico ao ar num ambiente a temperatura de 30 °C.

d) retirada do sal fundido da superfície da amostra com jato de água.

e) limpeza com desengraxantes.

Alguns corpos de prova, encapsulados em ampola de vidro de sílica submetida a vácuo, foram tratados isotermicamente em forno mufla a 950 °C e 1050 °C, nos tempos de 7200 e 54.000 s. Pretendia-se com esta última condição, 1050 °C por 54.000 s, estudar a total decomposição dos carbonetos M₂C em M₆C, M₇C₃ e MC. A condição em tempos de 7200 s foi escolhida para servir de parâmetro entre os dois tipos de tratamentos isotérmicos: forno de sal e mufla.

Após o tratamento térmico os corpos de prova seguiram as etapas apresentadas no fluxograma que está apresentado na figura 14.



Figura 14 – Fluxograma das etapas de caracterização microestrutural.

Estas etapas serão descritas nos itens a seguir.

4.6 Preparação Metalográfica dos Corpos de Prova

Os corpos de prova foram cortados em fatias de 4 mm de altura, embutidos em baquelite ou em resina epoxi e submetidos à operação de lixamento polimento em pasta de diamante e solução de sílica coloidal em uma face. Nesta etapa podiase fazer o estudo em microscópio óptico. Os corpos de prova que foram estudados em MEV foram desembutidos de seu emblocamento original, e em cada corpo de prova foi cortada uma fatia paralela de aproximadamente 4 mm de altura com a face polida se possível intacta, submetida a limpeza com acetona P. A. em banho de ultrassom.

A isenção de superfícies riscadas e com bom paralelismo aumenta significativamente a qualidade na produção das imagens tanto em microscópio óptico e em microscópio eletrônico de varredura, quanto em microanálises por espectrometria de energia dispersiva de raios X.

4.7 Ataques Metalográficos

Os detalhes da preparação metalográfica do MCWCI seguiram a prática comum descrita nos manuais de metalografia como nos ASM Metals Handbook Vol. 9 ^{xxxviii}. que versa sobre metalografia.

4.7.1 Ataques Metalográficos para Revelação de Carbonetos através de Diferentes Cores

Alguns reagentes e técnicas de ataques metalográficos foram empregados nestes corpos-de-prova com a finalidade de revelar suas microestruturas e

microconstituintes. A Tabela 4 abaixo resume os tipos de ataques, condições, composições e quais microconstituintes foram evidenciados.

Tabela 4 – Reagentes seletivos utilizados.								
ATAQUE E CONDIÇÕES	COMPOSIÇÂO	FASE ATACADA						
Murakami a frio 10s	100 mL de água 10g de Ferricianeto de Potássio - K₃Fe(CN) ₆ 10 g de Hidróxido de Potássio – KOH, ou de Hidróxido de Sódio - NaOH	M2C M7C3 M6C						
Picrato de Sódio alcalino 3 a 15 min 50 a 60 ℃	100 mL de água 25 g de hidróxido de sódio - NaOH 2 g de ácido pícrico - C ₆ H ₃ (OH)(NO ₂) ₃	M ₃ C M ₆ C						
Ácido Crômico eletrolítico 5V por 5s	300 mL de água 30 g de Trióxido de Cromo	MC (contorno) M ₂ C (às vezes) M ₇ C ₃						

4.7.2 Ataques Metalográficos Profundos

Os ataques profundos são realizados com o objetivo de dissolver a matriz da amostra, que neste caso é rica em ferro. Pode-se atacar a matriz total ou parcialmente.

O ataque parcial ocorre de modo que permaneça ainda um substrato de matriz que serve de suporte para os carbonetos. Este tipo de ataque tem como objetivo ressaltar relevos formados por microconstituintes, como os carbonetos, todavia, se alguns destes microconstituintes forem ricos em ferro poderão também ser dissolvidos. Outros microconstituintes, resistentes à dissolução, podem ser desprendidos da matriz, fazendo com que se percam informações valiosas.

Os reagentes, a técnica de ataque e o resultado esperado estão resumidos na Tabela 5 abaixo:

Nome do reagente	reagente	técnica de ataque	resultado
-	100g H₂O₂ 5ml HF	Imersão em ultra-som (10 e 13s) lavagem em água corrente lavagem em álcool em ultra-som por (10s) e secagem em ar quente	ataque profundo
Villela	1g de ácido pícrico (NO ₂) ₃ C ₆ .H ₂ OH e 5 ml de HCl	Imersão em ultra-som (5s) Lavagem em água corrente Lavagem em álcool e ultra-som (10s) Secagem em ar quente	ataque semiprofundo

 Tabela 5 - Reagentes e técnicas de ataque metalográficos profundos ou semiprofundos empregados para caracterização metalográfica.

O ataque total da matriz, comumente denominado de extração de carbonetos, objetiva desprenderem totalmente os microconstituintes da matriz, através da atuação individual e/ou em conjunto de várias substâncias químicas. Esta prática tem como finalidade estudar os microconstituintes remanescentes individualmente, em estado íntegro e desagregado. Como no ataque parcial, pode também ocorrer dissolução de microconstituintes ricos em ferro e que são importantes para avaliação metalográfica. Um caso típico pôde ser constatado com MCWCI-Co_{free} tratados isotermicamente em temperatura de 1050 °C por 7200 s. Sabe-se que, nessa condição, pode-se encontrar o carboneto M₆C, rico em ferro, contudo, este mesmo carboneto não foi detectado após a dissolução.

O ataque com ácido fluorídrico foi feito em béquer de polipropileno dentro de um banho de ultra-som em capela. A composição deste ataque era de 4 mL de HF para 96 mL de H₂O₂ e, para ocorrer, era necessário estar sob constante agitação. O tempo de dissolução total para um corpo de prova com massa de 2 g a 3 g, mesmo fatiado para aumentar a área superficial, foi superior a 2 meses.

4.8 Microscopia Óptica (MO)

A análise por microscopia óptica das amostras atacadas metalograficamente tem como objetivo identificar os carbonetos presentes enfatizando os carbonetos produtos de decomposição do M₂C e, posteriormente, através da técnica de análise de imagens, quantificá-los através da fração volumétrica. Os ataques metalográficos escolhidos já foram mencionados anteriormente.

A técnica de microscopia óptica complementa a identificação obtida pelas outras técnicas, mas com relação às medições de atributos pelo analisador de imagens se mostrou muito limitada. Esta limitação se dá devido ao aumento necessário para se fazer a medida de fração volumétrica. O objeto de medida deve no mínimo ter uma área correspondente a cinco por cento da imagem total, segundo Leica Instruments Co.. Os ataques metalográficos, apresentando uma variação muito grande de cores, dificultam a detecção de faixas no espectro colorido. O trabalho para cada imagem, seguindo padrões rigorosos de definição, dura em torno de cinco horas, mesmo com rotinas semi-automáticas.

4.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de Energia Dispersiva de raios X (EDS)

As eletromicrografias e as microanálises dos elementos químicos foram obtidas em um Microscópio Eletrônico de Varredura do modelo LEO440i, da marca LEO Electron Microscopy Ltd, e com um espectrômetro de energia dispersiva de raios X, com cristal de Si(Li), da marca Oxford Instruments Ltd.

Para uma análise adequada ao MEV usando o espectrômetro por energia dispersiva de raios X (EDS), os corpos de prova devem apresentar superfícies limpas, planas e com bom paralelismo. Eles foram fixados em *pin stubs* de ¹/₄ de polegada através de fita condutora de dupla face de carbono, e em seguida pintado um referencial com caneta, de fácil visualização.

Para amostras do tipo MCWCI-Co_{free} é necessário que se aumente a corrente de sonda para próximo de 2,5 nA, para se obter uma distribuição de Poisson com 250.000 contagens. Dado que os carbonetos que se decompõem, objetos de estudo deste trabalho, apresentam diâmetros muito baixos, próximos a 2 µm, optou-se por diminuir para uma corrente de 1 nA, para diminuição do diâmetro do feixe de elétrons primário e assim se obter uma imagem de elétrons retroespalhados com melhor resolução. O abaixamento da corrente de sonda gera uma diminuição drástica na contagem total do espectrograma caindo para aproximadamente 100.000 contagens, porém aumenta a resolução da imagem em aumentos em torno de 5.000X.

Com a condição de distância de trabalho de 25 mm e I_{probe} de 1,0 nA não se podia trabalhar com os aumentos necessários para o estudo da decomposição dos carbonetos. Foi necessário aproximar a amostra da ponta da coluna de elétrons do MEV, ou seja, diminuir a distância de trabalho para 18 mm, no caso do MEV LEO 440. Com esta distância além de melhorar a resolução da imagem permitindo se trabalhar com aumentos de até 15.000X, pôde-se trabalhar com detector de elétrons secundários, com detector de elétrons retroespalhados e espectrometria por energia dispersiva de raios X, simultaneamente. A desvantagem é que no processo de obtenção dos espectrogramas são necessários maiores ajustes devido à diminuição do ângulo sólido com que os raios X chegam ao colimador.

Observou-se que os produtos de decomposição dos carbonetos M₂C das ligas MCWCI-Co_{free} apresentavam dimensões muito pequenas, da ordem de 2 µm ou menos, e neste caso foi necessário uma alteração mais significativa da corrente de sonda (I_{probe}) para 500nA. Este valor é um limite mínimo para se obter contagem de raios-X, se fazer uma quantificação com erros controláveis e ainda se obter uma melhora expressiva na qualidade da imagem, embora o total de sinal que chega ao detector de elétrons retroespalhados é baixo, sendo necessário trabalhar com taxas de ganho do detector no valor máximo. Esta condição é a melhor possível mantendo o compromisso entre resolução a médios aumentos, imagem de retroespalhados e espectrometria por energia dispersiva de raios-X, permitindo obter todos estes sinais com qualidade suficiente.

Com uma amostra no estado bruto de fundição lixada, polida e paralela ao plano do estágio de movimentação de amostras do MEV, procedeu-se a um estudo das influências de condições de trabalho, descritas acima, sobre um carboneto M₂C, porém fazendo-se uma quantificação comum, ou seja, comparando-se com os profiles de todos os elementos químicos detectados previamente. Estes resultados são trabalhados com normalizações e aproximações.

O EDS dispõe de uma ferramenta onde é possível se fixar o teor em porcentagem em peso (wt%) para um dado elemento químico. É sabido que o valor teórico do teor em porcentagem atômica do carbono no M₂C é 33,33 at%. Com estas informações optou-se por fazer aproximações iterativas convergentes dos teores em peso do carbono. A cada iteração se quantificava e se verificava se o teor em porcentagem atômica chegava a 33,33 at%. Ao final de aproximadamente nove iterações (no máximo), o resultado convergia e tomava-se a análise como sendo a final. Escolheu-se fixar o teor de carbono por três razões: sua concentração em porcentagem atômica é conhecida, sua detecção pelo espectrômetro apresenta erros (por ser elemento leve) que não controlados e para que na obtenção dos teores dos elementos de liga sejam levadas em conta as influências mútuas entre os elementos químicos.

Nas tabelas de 6 a 9 são apresentadas as microanálises composicionais resumidas em diferentes condições. Nas colunas observa-se a identificação dos elementos químicos com a raia de identificação (Elmt), as correções de intensidades (Inten. Corrn.), as correções padrões (Std. Corrn), os teores em massa (Element %), os desvios padrões (Sigma), os teores atômicos (Atomic %) e os índices de ajustes (Fit Índices). Na última linha são apresentados os totais para os teores em massa e atômico.

As correções de intensidades são aplicadas nas concentrações aparentes de acordo com o procedimento de correção selecionado.

O índice de ajuste (fit index) é uma ferramenta de avaliação por mérito que descreve o ajuste do profile de um elemento para aquela região do espectrograma da amostra. O índice de ajuste deve ser interpretado em conjunto com outros fatores

tais como o número total de contagens no espectrograma, dados do pico *strobe zero*, e as mensagens de picos omitidos.

Na Tabela 6 é apresentada a microanálise por EDS usando a distância de trabalho de 25 mm e corrente de sonda (I_{probe}) de 1 nA, com o teor de carbono medido.

Elmt	Inten. Corrn.	Std. Corrn	Element %	Sigma %	Atomic %	Fit Indices
СК	0,415	1,25	13,13	0,69	46,33	
VК	0,932	1,00	11,97	0,30	9,96	0,0
Cr K	0,983	1,00	19,03	0,39	15,52	0,5
Fe K	0,975	1,00	7,92	0,34	6,02	0,2
Mo K	0,730	0,99	37,02	0,67	16,36	1,0
WL	0,787	1,00	25,21	1,50	5,81	0,5
Total			114,27		100,00	

Tabela 6 – Microanálise quantitativa obtida por EDS com distância de trabalho igual a 25 mm e corrente de sonda de 1 nA. O teor de carbono é o medido.

Pode-se observar que a correção de intensidade para o carbono é 0,415. Este valor é muito abaixo de 1, que seria o valor recomendado, desta maneira o teor de carbono da microanálise está comprometido. Com relação aos teores de vanádio, cromo e ferro, como as correções de intensidades estão próximas de 1, e são satisfatórias. Para o molibdênio e tungstênio com seus respectivos coeficientes nos valores de 0,730 e 0,780, a influência pode afetar a exatidão devendo-se então tomar cuidado com relação a estes dois últimos elementos. Na coluna de correção padrão, o único elemento químico que se apresenta insatisfatório é o elemento

carbono. Os índices de ajustes estão todos abaixo de 1 indicando que a identificação dos elementos químicos é positiva, ou seja, garantem a identificação. É muito difícil avaliar em uma planilha de microanálise quais índices são mais indicativos da exatidão e da precisão dos teores de elementos químicos. O valor do desvio padrão para o tungstênio, 1,5 wt%, está muito alto enquanto que para o carbono e molibdênio os valores são 0,69 wt% e 0,67 wt%, respectivamente. O vanádio, cromo e ferro apresentam desvios padrões baixos de 0,30 wt%, 0,39 wt% e 0,34 wt%, respectivamente. O teor em peso total da microanálise é 114,27 wt%, indica que algum elemento químico está muito alto, comprometendo a qualidade da microanálise. Este problema aparece quando se tem carbono na microanálise por EDS.

Na Tabela 7 é apresentada a microanálise por EDS usando a distância de trabalho de 25 mm e corrente de sonda (I_{probe}) de 1 nA, com o teor atômico de carbono fixado para 33,33 at%.

Elmit	Inten.	Std.	Element	Sigma	Atomic	Fit
Eimt	Corrn.	Corrn	%	%	%	Indices
СК			7,54	0,00	33,33	
VK	0,938	1,00	11,88	0,30	12,40	0,0
Cr K	0,990	1,00	18,88	0,38	19,30	0,5
Fe K	0,983	1,00	7,86	0,33	7,48	0,2
Мо К	0,729	0,99	36,70	0,67	20,33	1,0
WL	0,796	1,00	24,81	1,48	7,17	0,5
Total			107,68		100,00	

Tabela 7 - Microanálise quantitativa obtida por EDS com distância de trabalho igual a 25 mm e corrente de sonda de 1 nA. O teor de carbono é foi fixado de forma iterativa até se obter 33,33 at%.

Pode-se observar que o total dos teores em peso soma 107,68%, se comparado com o total observado na Tabela 6, conclui-se que houve uma melhoria significativa, embora não esteja na faixa de 98 wt% a 102 wt%. As correções de intensidades para os elementos químicos vanádio, cromo e ferro foram alteradas na terceira casa na direção mais próxima de 1,000. O molibdênio e tungstênio apresentam correções de intensidade de 0,729 e 0,796, respectivamente. Estas duas últimas correções de intensidade estão muito afastadas de 1,000, e a alteração da corrente do feixe de elétrons para 1 nA não gerou grandes alterações nestas correções de intensidade.

As incertezas dos teores em peso e os índices de ajustes (Fit índices) para a condição de distância de trabalho de 25 mm e corrente do feixe de 1nA não foram alterados significativamente com relação à condição anterior.

Na Tabela 8 é apresentada a microanálise por EDS usando a distância de trabalho de 18 mm e corrente de sonda (I_{probe}) de 500 pA, com o teor de carbono medido.

Elmit	Inten.	Std.	Element	Sigma	Atomic	Fit
Eimt	Corrn.	Corrn	%	%	%	Indices
СК	0,426	1,25	12,28	1,01	45,85	
VК	0,935	1,00	11,50	0,45	10,13	0,1
Cr K	0,986	1,00	18,95	0,57	16,35	0,5
Fe K	0,974	1,00	8,19	0,50	6,58	0,2
Mo K	0,720	0,99	32,02	0,95	14,97	0,8
WL	0,786	1,00	25,10	2,26	6,12	0,4
Total			108,04		100,00	

Tabela 8 - Microanálise quantitativa obtida por EDS com distância detrabalho igual a 18 mm e corrente de sonda de 500 pA. O teor de carbonoé o medido.

Se comparar-se com a Tabela 6, observa-se que as correções de intensidade variam na segunda ou terceira casa depois da vírgula, a correção padrão se mantém, as incertezas (Sigma) aumentaram em torno de 30% a mais e os índices de ajustes (Fit índices) praticamente são os mesmos.

Na Tabela 9 é apresentada a microanálise por EDS usando a distância de trabalho de 18 mm e corrente de sonda (I_{probe}) de 500 pA, com o teor atômico de carbono fixado para 33,33 at%.

Elmat	Inten.	Std.	Element	Sigma	Atomic	Fit
Eimt	Corrn.	Corrn	%	%	%	Indices
СК			7,18	0,00	33,33	
VК	0,942	1,00	11,41	0,44	12,50	0,1
Cr K	0,994	1,00	18,78	0,57	20,15	0,5
Fe K	0,983	1,00	8,11	0,49	8,10	0,2
Mo K	0,720	0,99	31,71	0,94	18,44	0,8
WL	0,796	1,00	24,68	2,22	7,49	0,4
Total			101,87		100,00	

Tabela 9 - Microanálise quantitativa obtida por EDS com distância detrabalho igual a 18 mm e corrente de sonda de 500 pA. O teor de carbonoé foi fixado de forma iterativa até se obter 33,33 at%.

Comparando as tabelas 9 com a 8 observa-se uma melhoria pouco significativa das correções de intensidade, das correções padrões, das incertezas e dos índices de ajuste.

Na Tabela 10 é mostrada a compatibilidade entre as análises químicas quantitativas por EDS para carbono fixo e normalizada para 100 wt% realizadas na condição de trabalho de WD 25 mm e I_{probe} de 1 nA e na condição de WD 18 mm e I_{probe} 500 pA usando o teste de compatibilidade z. A fórmula para este teste é:

$$z = \frac{|X_1 - X_2|}{\sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}}$$

Onde:

z é o indicador de compatibilidade;

 X_1 é o teor do elemento químico na condição 1;

 X_2 é o teor do elemento químico na condição 2;

 σ_1^2 é a variância do teor do elemento químico na condição 1;

 σ_2^2 é a variância do teor do elemento químico na condição 2

Se z ≤3 os valores são compatíveis, ou seja, ambos são medidas válidas da grandeza estudada.

	500 pA,	18 mm	1.0 nA, :		
Elmt	Element Sigma % %		Element %	Sigma %	Teste Z
VК	11.20	0.43	11.03	0.28	0.33
Cr K	18.44	0.56	17.53	0.35	1.36
Fe K	7.96	0.48	7.30	0.31	1.16
Mo K	31.13	0.92	34.08	0.62	2.65
WL	24.23	2.18	23.04	1.37	0.46

Tabela 10 – Teste de compatibilidade entre os resultados obtidos nasanálises por EDS para carbono fixo na condição de $I_{probe} = 500 \text{ pA e WD} =$ 18 00 e na condição de $I_{probe} = 1 \text{ nA e WD} = 25 \text{ mm}.$

Observa-se que os valores de z estão entre 0,33 e 2,65, sendo que para os elementos químicos vanádio e tungstênio os valores estão abaixo de 0,5, enquanto que para o molibdênio o z é o maior de todos, no valor 2,65.

Com estes resultados conclui-se que a condição WD 18 mm e I_{probe} 500 pA com carbono fixo no valor de 33,33 at%, pode ser usada sem prejuízo para a microanálise.

Os espectrogramas foram adquiridos pontualmente (em sua maioria) em aumentos de 125.000X para evitar o deslocamento do feixe de elétrons para fases vizinhas.

A avaliação da qualidade da análise e as identificações das fases foram feitas durante e imediatamente após a aquisição do espectrograma, evitando ter de refazer a mesma análise, caso não houvesse um bom fechamento devido a ajustes e alinhamento do feixe de elétrons e/ou má calibração do espectrômetro. Em muitos testes anteriores com a condição recomendada pela fábrica, as micrografias e os espectrogramas não caracterizavam bem os carbonetos.

A estabilidade da emissão de energia dispersiva de Raios X, devido ao sistema eletrônico do MEV e EDS, é avaliada constantemente pelo *software* ISIS 300, que alerta da necessidade de calibração no Co puro. A avaliação pelo *software* ISIS mostrou-se insuficiente para manter a qualidade da análise, sendo adotada uma alteração para recalibração a cada trinta minutos, no mínimo, obtendo-se melhores resultados.

As condições de trabalho do MEV seguiram as indicações da Tabela 11 abaixo, já otimizada após um grande número de testes:

	Condições do MEV										
Aumento (kX)	Tipo de imagem (detectores)	Resolução de imagem	Sinal para EDS	EHT (kV)	I _{probe} (nA)	WD (mm)					
<5,0	S.E. e BSC	baixa	Muito bom	20	2,5 a 4,5	25					
1,0 a 25,0	S.E. e BSC	boa	Bom	20	0,5	18					
> 25,0	S.E.	boa	Ruim a nenhum	≥20	0,025 a 0,5	<18					

Tabela 11 – Condições de operação do MEV e EDS para as amostras.

Para as microanálises em MEV usou-se a correção ZAF (número atômico, absorção e fluorescência) indicada para composições de elementos químicos com número atômico acima do cálcio.

Observou-se que muitas análises químicas mostravam teores muito diferentes do que se esperava. Estas diferenças poderiam advir dos limites de solubilidade de cada elemento químico nos seus carbonetos, do zoneamento devido à solidificação passando pela calha eutética, ou então devido a se ter já um processo de transformação de fase onde, ao se incidir o feixe de elétrons no micro-volume de interação, tinha-se a resposta de fases misturadas.

4.10 Microscopia Eletrônica de Transmissão, Difração de Elétrons por Área Selecionada e Espectrometria por Energia Dispersiva de Raios X

As técnicas de microscopia eletrônica de transmissão, difração de elétrons por área selecionada (SAED) e espectrometria por energia dispersiva de raios X foram desenvolvidas em quatro laboratórios: no IF-USP, no IPEN, no LNNCL (LNLS) e na COPPE. Os Microscópios foram um STEM 200 (Scanning Transmission Electron Microscope) 200 kV da Phillips, com EDS da marca EDAX e outros três MET da marca Jeol 2100 de 200 kV com EDS da marca Noran e Thermo.

A preparação de amostras para MET, que precede os estudos, foi muito trabalhosa e em sua maioria foi desenvolvida no Laboratório de Nanotecnologia e Nanociências "Cesar Lattes" do Laboratório Nacional de Luz Síncroton, em Campinas. O aprendizado experimental para produção e o desenvolvimento das lâminas finas, ou mesmo seção transversal com placa de silício, demorou quatro meses.

Para padronizar e aprimorar a produção de lâminas finas das amostras de MCWCI para MET, foi redigido um procedimento que se encontra no ANEXO 1 mostrando as etapas e os cuidados na preparação.

O trabalho no MET seguiu o seguinte procedimento: após alinhamento do canhão, lentes eletromagnéticas e aberturas, procurava-se navegar na borda do furo, onde a espessura era menor que 10 µm. A navegação foi feita em aumentos baixos, compatíveis com os feitos em MEV, a fim de encontrar ripas semelhantes às vistas anteriormente. Quando se desconfiava que uma determinada morfologia correspondesse ao que já havia sido estudado, fazia-se o EDS para confirmação.

Uma vez confirmada a morfologia e a análise composicional dos elementos químicos, adquiria-se a eletromicrografia dos microconstituintes e, então, procurava-se colocar o MET em modo de SAED. Inclinava-se a amostra com o duplo estágio goniométrico, navegando-se nas linhas de Kikuchi até achar o eixo de zona. Procedia-se com a aquisição da eletromicrografia de difração de elétrons por área selecionada.

A difração de elétrons por área selecionada, quando obtida no STEM 200, ficava limitada. O motivo é que o espaço entre o porta-amostras e a peça polar era pequeno, o que impedia que se fizesse dupla inclinação em grandes ângulos, dificultando a localização do eixo de zona para se ter um bom difratograma. Por este motivo a indexação , quando possível , foi realizada através de uma metodologia e um novo *software* para indexação de carbonetos. Segundo Mesquita, R. ^{xxxix}, este sistema permite identificar carbonetos mesmo quando há impossibilidade de realizar inclinações para achar o eixo de zona.

O fator de correção do EDS da EDAX que se encontrava no STEM teve que ser comparado e testado porque os teores de Mo e W não apresentavam valores coerentes com o que se conhecia antecipadamente das análises químicas composicionais obtidas em MEV.

4.11 Processamento e Análise de Imagens

O processamento de micrografias obtidas em microscopia óptica foi feito parte utilizando o *software QWIN Q550i* e parte diretamente no Adobe Photoshop. Para realizar uma melhoria da definição das bordas dos carbonetos utilizou-se a ferramenta Sharpen do Photoshop com ciclo de sete vezes. Esta ferramenta consiste nos seguintes passos:

- 1. Toma-se uma imagem A que é a imagem original;
- Faz-se uma operação de Close que é Dilate + Erode e chama-se esta nova imagem de B;
- 3. Faz-se a operação matricial de A-B;
- 4. Faz-se uma nova operação de soma produzindo a imagem A+(A-B);
- 5. Repete-se este ciclo até completar sete vezes.

Foi necessário mudar o brilho e contraste de muitas micrografias coloridas, transformá-las em preto e branco e redimensioná-las de maneira que mantivessem a resolução. Este processamento foi necessário porque as imagens gravadas não se apresentavam com boa qualidade. Foi ainda necessário colocar escalas dimensionais nas micrografias de acordo com o aumento de captura.

As análises de micrografias e eletromicrografias foram trabalhadas intensivamente por dois meses no QWIN2. Os resultados não foram satisfatórios porque, na detecção da grande quantidade de níveis de cores (limiarização), ocorria uma mistura de características onde não se desejava medir. A macro acabava sendo muito interativa tomando um tempo de quatro horas para cada micrografia com erros grandes e, portanto tornava-se muito dispendiosa sua aplicação.

5 Resultados e discussões

Os resultados e discussões serão apresentados na seguinte seqüência: cálculos termodinâmicos e diagramas obtidos por Thermocalc (CALPHAD), espectrometria por difração de raios X (XRD), avaliação de micrografias de amostras metalográficas que sofreram ataque seletivo, eletromicrografias obtidas em microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET), espectrometria por energia dispersiva de raios X (EDS) e difração de elétrons por área selecionada (SAED) para cada condição de tratamento isotérmico, obedecendo a ordem crescente de tempos de permanência na temperatura e, simulação de Monte Carlo.

A caracterização dos microconstituintes, suas morfologias, composições químicas, possíveis reações de decomposição e mais detalhes são abordados em conjunto com as técnicas mencionadas acima.

5.1 Diagramas de Equilíbrio para o MCWCI-Co_{free}

Neste trabalho foi calculado o diagrama de equilíbrio das fases e a da seqüência de solidificação (modelo de Scheil-Gulliver) para o MCWCI-Co_{free} nas temperaturas de 950 °C e 1.050 °C. A composição química inicial, mencionada em materiais e métodos no item fundição da liga, é utilizada como dado para o ThermoCalc.

O objetivo de se fazer previamente esta simulação era:

- a) Estimar quais tipos de carbonetos estariam presentes no estado de equilíbrio termodinâmico, suas frações em peso e suas respectivas composições químicas;
- b) Comparar estes resultados com os obtidos em outras técnicas experimentais aqui utilizadas e com as publicadas em artigo que trata com os MCWCI.

O diagrama de equilíbrio é concebido partindo-se da hipótese que a liga tem tempo infinito para atingir as condições de equilíbrio termodinâmico. Desta maneira ocorreria a total difusão dos elementos químicos entre os estados líquido/sólido e sólido/sólido, respeitadas as características termodinâmicas de cada fase. Segundo Silva, P. F. et al ^{xl, xli}, uma aproximação do estado de "equilíbrio" real de um aço rápido do tipo AISI M2 no estado bruto de fundição, pode ser obtida através da comparação entre o diagrama de equilíbrio da liga e uma simulação utilizando-se o modelo de Scheil-Guilliver.

Na figura 15, abaixo, é mostrada uma isopleta de equilíbrio pseudobinária para o MCWCI-Co_{free}, onde nas abscissas tem se a variação de 0 a 5 % em peso de

carbono e nas ordenadas tem-se a temperatura em (°C) variando de 400 °C a 1500 °C. Esta isopleta pressupõe que a composição de todos os elementos do MCWCI-Co_{free} esteja fixada e que o teor de carbono varie linearmente com o teor de ferro. Observa-se que as fases de equilíbrio para o teor de 2 % em peso e temperatura de 950 °C são: γ + MC + M₇C₃; e que esta coordenada está situada muito próxima da linha limítrofe que suprime o eutético M₇C₃. Com o mesmo teor de carbono, porém à temperatura de 1.050 °C, as fases de equilíbrio são: γ + MC + M₆C.



Com base nesta simulação, espera-se que ao se tratar isotermicamente a liga por longos tempos nas temperaturas de 950 °C e 1050 °C seja possível observar estes carbonetos descritos acima. Nas duas condições obteremos o carboneto MC, sendo que a 950 °C a simulação prevê ainda o aparecimento do carboneto M_7C_3 e a 1.050 °C o carboneto M_6C .

O diagrama de solidificação Scheil-Gulliver parte da hipótese que ocorre uma difusão infinita na fase líquida, sendo que cada fase (ou porção de fase) solidificada mantém sua composição, não havendo nenhuma difusão no estado sólido. Este modelo é um caso extremo da solidificação, no qual se tem camadas das fases solidificadas sem que haja a homogeneização da composição destas pela difusão em estado sólido.

Unindo-se as informações dos dois tipos de simulações (Equilíbrio e Scheil-Gulliver), assim como feito por Silva, P. F. et al. ^{xI}, pode-se estimar a seqüência de solidificação bem como a metaestabilidade de algumas fases que embora não estejam presentes no diagrama de equilíbrio podem advir de uma solidificação fora do equilíbrio, e mesmo após longos tratamentos térmicos persistir na microestrutura final.

Nas figuras 16 e 17, são mostrados os diagramas de equilíbrio para MCWCI-Co_{free} calculados para a temperatura de 950 °C com o programa ThermoCalc[®] aliado ao banco de dados TCFE2, levando-se em conta a presença de líquido, austenita, ferrita e os carbonetos MC (FCC_A1#2), M₂C (HCP_A3#2), M₆C (M6C) e M₇C₃ (M7C3). No eixo das abscissas dos dois diagramas está representada a temperatura em (°C) e nas ordenadas é representada a fração de fases em peso. No diagrama da figura 17, a ordenada está representada em uma escala logarítmica para facilitar a leitura das frações mássicas com valores abaixo de 0,1%.



Figura 16 – Mapa de fases do aço MCWCI-Co_{free}, calculado com o programa ThermoCalc[®] aliado ao banco de dados TCFE2. Nas ordenadas, a escala é linear (fração mássica das fases).¹.



Figura 17 – Mapa de fases do aço MCWCI-Co_{free}, calculado com o programa ThermoCalc[®] aliado ao banco de dados TCFE2. Nas ordenadas, a escala é logarítmica (fração mássica das fases).

Na Tabela 12 é apresentada a composição de equilíbrio das fases a 950 °C onde é mostrada a leitura das porcentagens mássica das fases obtidas nos gráficos das figuras 16 e 17, e em seguida, transformada em porcentagens molares.

¹ Liquid (liquida), FCC_A1 (Austenita), BCC_A2 (Ferrita), FCC_A1#2 (MC), HCP_A3#2 (M₂C), M6C (M₆C) e M7C3 (M₇C₃).

Fase	% molar das fases	% mássica das fases
Líquido	0,0496	0,0456
Austenita	80,4361	81,5438
МС	13,6120	11,1079
M ₆ C	3,7093	5,5391
M ₇ C ₃	2,1929	1,7637

Tabela 12 – Fração das fases na microestrutura a 950 °C calculada com o programa ThermoCalc aliado ao banco de dados TCFE2.

A porcentagem molar das fases MC. M_6C e M_7C_3 são respectivamente: 13,6120 %, 3,7093 % e 2,1929%. A soma das porcentagens molares dos carbonetos é 19,4152 %.

A Tabela 13 apresenta a composição química de equilíbrio das fases presentes a 950 °C, calculadas pelo ThermoCalc[®] aliado ao banco de dados TCFE2.

Fase	С	Si	Р	S	v	Cr	Mn	Fe	Мо	W
Líquido	0,81	0,07	1,16	13,73	0,10	5,62	0,50	74,54	2,30	1,17
Austenita	0,55	0,87	0,07	0,02	0,09	3,56	0,81	92,27	0,86	0,90
МС	12,64	-	-	-	38,47	5,33	0,02	0,56	24,10	18,87
M ₆ C	2,13	-	-	-	1,00	3,07	-	28,90	23,31	41,59
M ₇ C ₃	8,32	-	-	-	3,46	42,02	1,07	36,07	4,97	4,09

Tabela 13 – Composição mássica das fases a 950 ℃ (fração mássica dos componentes).

Na Tabela 14, usou-se os dados da tabela anterior e a fração molar foi recalculada.

Fase	С	Si	Ρ	S	v	Cr	Mn	Fe	Мо	w
Líquido	3,34	0,12	1,85	21,20	0,10	5,35	0,45	66,08	1,19	0,32
Austenita	2,50	1,69	0,12	0,03	0,10	3,74	0,81	90,25	0,49	0,27
МС	46,27	-	-	-	33,20	4,51	0,02	0,44	11,05	4,51
M ₆ C	14,27	-	-	-	1,58	4,75	-	41,64	19,55	18,20
M ₇ C ₃	30,01	-	-	-	2,94	35,01	0,84	27,98	2,24	0,96

Tabela 14 – Composição atômica das fases a 950 °C calculada a partir da Tabela 13 (composição molar das fases).

Nota-se na composição calculada para o carboneto MC, da Tabela 14, que o teor de carbono é 46,27 at% está 3,73 at% abaixo do suposto teor de carbono teórico do carboneto MC (que seria 50 at%). Procurando-se os possíveis tipos de carbonetos MC no banco de dados das fichas JCPDS, têm-se os seguintes carbonetos: V₄C₃, V₆C₅ e V₈C₇ com seus respectivos teores de carbono 42,85 at%, 45,45 at% e 46,67 at%. Com estes resultados conclui-se que o cálculo pelo método CALPHAD usando o programa ThermoCalc[®] através do banco de dados TCFE2 calcula para o MC o valor do carbono próximo ao V₈C₇.

Na Tabela 15, através da Tabela 14, está mostrado um novo cálculo normalizado da composição química para os carbonetos MC, M_6C e M_7C_3 considerando-se os elementos de liga: vanádio, cromo, manganês, ferro, molibdênio e tungstênio. Este cálculo facilita a comparação com outras análises químicas já publicadas e também com as obtidas através de microanálises por EDS neste trabalho.

Composição química (%at) dos elementos de liga dos carbonetos a 950 ℃ (CALPHAD)											
	v	Cr	Mn	Fe	Мо	w					
МС	61,80	8,39	0,03	0,82	20,56	8,40					
M ₆ C	1,84	5,54	-	48,57	22,81	21,23					
M ₇ C ₃	4,20	50,03	1,21	39,98	3,21	1,38					

Tabela 15 - Composição química dos carbonetos normalizada para os elementos V, Cr, Mn, Fe, Mo e W calculada pelo método CALPHAD para 950 ℃.

Nas figuras 18 e 19, são mostrados os diagramas de equilíbrio para a temperatura de 1.050 °C calculados com o programa ThermoCalc[®] aliado ao banco de dados TCFE2 para o aço MCWCI-Co_{free}, levando-se em conta a presença de líquido, austenita, ferrita e os carbonetos MC, M₂C e M₆C. No eixo das abscissas dos dois diagramas está representada a temperatura em (°C) e nas ordenadas é representada a fração em peso. No diagrama da figura 19, a ordenada está representada em uma escala logarítmica que facilita a leitura de fases com menor fração em peso.



TCFE2. Nas ordenadas, a escala é linear (fração mássica das fases)².

² Liquid (liquida), FCC_A1 (Austenita), BCC_A2 (Ferrita), FCC_A1#2 (MC), HCP_A3#2 (M₂C) e M6C (M₆C).



Na Tabela 16 é apresentada a composição das fases a 1.050 ℃ onde pode ser visto a leitura das porcentagens mássicas das fases obtidas nos gráficos das figuras 18 e 19, e em seguida, transformadas em porcentagens molares.
Tabela 16 – Fração das fases na microestrutura para
o MCWCI-Co_{free}, a 1.050 °C calculada a partir das
simulações de solidificação Scheil-Gulliver das
figuras 18 e 19.Fase% molar das
fases% mássica das
fasesLíquido0,30720,2916Austenita82,872683,8674

МС	13,5049	10,9918
M ₆ C	3,3153	4,8492

A porcentagem molar das fases MC e M₆C são respectivamente: 13,5049 % e,

3,3153 %. A soma das porcentagens molar dos carbonetos é 16,8202 %.

A Tabela 17 apresenta a composição química das fases presentes a 1.050 °C, calculadas pelo ThermoCalc[®].

Tabela 17 – Composição mássica das fases a 1.050 ℃ (fração mássica dos componentes).

Fase	С	Si	Ρ	S	v	Cr	Mn	Fe	Мо	w
Líquido	1,78	0,18	2,01	4,73	0,36	8,31	0,58	75,62	4,33	2,10
Austenita	0,75	0,85	0,06	0,01	0,19	4,20	0,81	90,37	1,37	1,40
МС	12,57	-	-	-	38,56	6,32	0,02	0,98	22,35	19,20
M ₆ C	2,18	-	-	-	1,22	3,49	-	29,90	23,56	39,66

Na Tabela 18, usou-se os dados da tabela anterior e se recalculou para fração molar.

Tabela 18 – Composição atômica das fases a 1.050 ℃ (composição molar das fases).

Fase	С	Si	Ρ	S	v	Cr	Mn	Fe	Мо	W
Líquido	7,58	0,33	3,32	7,54	0,36	8,17	0,54	69,26	2,31	0,58
Austenita	3,40	1,65	0,11	0,02	0,20	4,40	0,80	88,22	1,37	0,42
МС	45,89	-	-	-	33,19	5,33	0,02	0,77	10,22	4,58
M ₆ C	14,30	-	-	-	1,89	5,29	-	42,18	19,35	17,00

Nota-se na composição calculada para o carboneto MC, da Tabela 18, que o teor de carbono de 45,89 at% está 4,11 at% abaixo do suposto teor de carbono teórico do carboneto MC (que seria 50 at%). Procurando-se os possíveis tipos de carbonetos MC no banco de dados das fichas JCPDS, tem-se os seguintes carbonetos: V₄C₃, V₆C₅ e V₈C₇ com seus respectivos teores de carbono 42,85 at%, 45,45 at% e 46,67 at%. Com estes resultados conclui-se que o cálculo pelo método CALPHAD usando o programa ThermoCalc[®] através do banco de dados TCFE2 calcula para o MC o valor do carbono próximo ao V₄C₃.

Na Tabela 19, através da Tabela 18, está mostrado um novo cálculo normalizado da composição química para os carbonetos MC e M₆C considerando-se os elementos de liga: vanádio, cromo, manganês, ferro, molibdênio e tungstênio. Este cálculo facilita a comparação com outras análises químicas já publicadas e também com as obtidas através de microanálises por EDS neste trabalho.

alculada pelo método CALPHAD para 1.050 ℃. Composição química (%at) dos elementos de liga dos carbonetos a 1050 ℃ (CALPHAD)						
	v	Cr	Mn	Fe	Мо	W
МС	61,35	9,85	0,03	1,42	18,88	8,46
M ₆ C	2,20	6,17	-	49,22	22,58	19,83

Tabela 19 - Composição química dos carbonetos normalizada para os elementos V, Cr, Mn, Fe, Mo e W calculada pelo método CALPHAD para 1.050 ℃.

Os carbonetos MC segundo as tabelas 15 e 19, para $950 \,^{\circ}$ C e $1050 \,^{\circ}$ C, são ricos em vanádio, com teores de 61,80 at% e 61,35 at%; o segundo elemento químico com maior teor é o molibdênio com 20,56 at% e 18,88 at%, o terceiro é o cromo 8,39 at% e 9,85 at%, o quarto é o tungstênio com 8,40 at% e 8,46 at%, o quinto é o ferro com 0,82 at% e 1,42 at% e por último aparece o manganês com 0,03

at% para os dois casos. Deve-se notar que para o carboneto MC, a soma dos teores de molibdênio e tungstênio são: 28,96 at% e 27,30 at%.

Ao comparar-se os dados das composições dos carbonetos MC das tabelas 15 e 19, que calculam as composições químicas para temperaturas de 950°C e 1.050°C, nota-se que os teores de vanádio e molibdênio, para a temperatura de 950°C, são levemente acima nos valores de 0,45 at% e 1,68 at%, respectivamente. Os teores de cromo, ferro e tungstênio, para a temperatura de 950°C, são levemente abaixo nos valores de 1,46 at%, 0,6 at% e 0,06 at%, respectivamente. As maiores variações estão nos teores de molibdênio e de cromo enquanto que os teores de manganês e o tungstênio não apresentam variações.

No caso do carboneto M₆C segundo as tabelas 15 e 19, para $950 \,^{\circ}$ C e $1050 \,^{\circ}$ C, o elemento químico que tem maior teor é o ferro, seguido de molibdênio, tungstênio, cromo e por último vanádio. Os teores a $950 \,^{\circ}$ C e $1050 \,^{\circ}$ C são: 48,57 at% e 49,22 at% de ferro, 22,81 at% e 22,58 at% molibdênio, 21,23 at% e 19,83 at% de tungstênio, 5,54 at% e 6,17 at% cromo, 1,84 at% e 2,20 at% vanádio. Não apresentam teores de manganês. A soma dos teores de molibdênio e tungstênio para o carboneto M₆C são respectivamente: 44,04 at% e 42,41 at%.

Os dados das composições químicas dos carbonetos M_6C , quando comparados usando as tabelas 15 e 19, mostram que os teores dos elementos químicos vanádio, cromo e ferro são levemente maiores: 0,36 at%, 0,63 at% e 0,65 at%, respectivamente. Os teores de molibdênio e tungstênio são: 0,23 at% e 1,4 at%, respectivamente maiores. Não aparece teor de manganês para o carboneto M_6C a 950 °C e nem a 1.050 °C.

O carboneto M_7C_3 aparece somente no MCWCI-Co_{free} tratado a 1050 °C sendo rico em cromo e ferro, nesta ordem: 50,03 at% e 39,98 at%,

respectivamente. Os teores de vanádio, molibdênio, tungstênio e manganês são muito baixos no valor de 1,20 at%, 3,21 at%, 1,38 at% e 1,21 at%. Estes últimos somam aproximadamente 10 at%. A soma dos teores de molibdênio e tungstênio no carboneto M_7C_3 é bem baixa 5,59 at%.

Na figura 20 é apresentada a simulação com modelo de Scheil-Guilliver feita com o programa ThermoCalc[®] aliado ao banco de dados TCFE2 da liga MCWCI-Co_{free} onde observa-se seis etapas de solidificação. A primeira etapa (2), fase líquida mais austenita, inicia-se a aproximadamente 1.280 °C vai até a temperatura de 1.250 °C com uma fração molar de 17 % A segunda etapa (3), fase líquida mais austenita mais carboneto MC, inicia-se onde a primeira finalizou, e termina na temperatura de aproximadamente 1.225 °C e fração molar de 55%. A terceira etapa (4), fase líquida mais austenita mais carboneto MC mais carboneto M₆C, termina à 1.140 °C e fração molar de 84 %. A quarta etapa (5), fase líquida mais austenita mais carboneto MC mais carboneto M₆C mais carboneto M₇C₃, termina a 1.080 °C e fração molar de 96%. Com a fração molar de 96% temperatura de 1.080 °C ocorre uma dissolução do carboneto M₇C₃ e a primeira formação do carboneto M₂C metaestável. Abaixo de 1.080 °C até 1.040 °C e da fração molar de 96% a 100% ocorre a neoformação do carboneto M₇C₃ e decomposição do carboneto M₂C.



Thermocalc, levando em conta que haja as seguintes etapas: (1) líquido, (2) líquido + austenita, (3) líquido + austenita + MC, (4) líquido + austenita + MC + M_6C , (5) líquido + austenita + MC + M_6C + M_7C_3 , (6) líquido + austenita + MC + M_2C + M_6C , (7) líquido + austenita + MC + M_2C + M_7C_3 nas abscissas tem-se fração molar e nas ordenadas temperatura em (°C)³.

Na figura 21 é apresentada a evolução das frações das fases ao longo da

solidificação calculada com o programa ThermoCalc[®] utilizando-se o modelo de Scheil-Gulliver.



Figura 21 - Simulação de resfriamento da liga MCWCI-Co_{free} obtido por Thermocalc, utilizando-se o modelo de Scheil-Gulliver, levando em conta que haja as seguintes etapas: (1) líquido, (2) austenita, (3) MC, (4) M₆C, (5) M_7C_3 , (6) M_2C , nas abscissas tem-se temperatura em (°C) e nas ordenadas fração mássica de fases.

Na figura 22 é apresentado um gráfico da evolução da composição, fração em peso da austenita em função da faixa de temperatura que vai de 1.300 °C a 1.040 °C.

 $^{^{3}}$ Liquid (liquida), FCC_A1 (Austenita), BCC_A2 (Ferrita), FCC_A1#2 (MC), HCP_A3#2 (M₂C), M7C3 (M₇C₃) e M6C (M₆C).





Na figura 23 é apresentado um gráfico da evolução da composição química,

fração em peso da austenita em função da faixa de temperatura que vai de 1.300 °C

a 1.040 °C. Este gráfico apresenta maiores detalhes na faixa de composição de 0 a 6 wt%.





Na figura 24 é apresentado um gráfico da evolução da composição química, fração em peso do carboneto M₂C em função da faixa de temperatura que vai de 1.300 °C a 1.040 °C.

⁴ Liquid (liquida), FCC_A1 (Austenita), BCC_A2 (Ferrita), FCC_A1#2 (MC), HCP_A3#2 (M₂C), M7C3 (M₇C₃) e M6C (M₆C).



Figura 24 – Evolução da composição química do carboneto M₂C da fase líquida até 1.050 ℃ calculada com modelo de Scheil-Gulliver. Nas abscissas temos a variação da temperatura em (℃) e nas ordenadas, a porcentagem em peso dos elementos químicos que compõem o carboneto M₂C.

Na figura 25 é apresentado um gráfico da evolução da composição química,

fração em peso do carboneto M_6C em função da faixa de temperatura que vai de 1.300 °C a 1.040 °C.



Figura 25 - Evolução da composição química do carboneto M₆C da fase líquida até 1.050 ℃ calculada com modelo de Scheil-Gulliver. Nas abscissas temos a variação da temperatura em (℃) e nas ordenadas, a porcentagem em peso dos elementos químicos que compõem o carboneto M₆C.⁵.

Na figura 26 é apresentado um gráfico da evolução da composição química,

fração em peso do carboneto M7C3 em função da faixa de temperatura que vai de

1.300 °C a 1.040 °C.

⁵ Liquid (liquida), FCC_A1 (Austenita), BCC_A2 (Ferrita), FCC_A1#2 (MC), HCP_A3#2 (M₂C), M7C3 (M₇C₃) e M6C (M₆C).



abscissas temos a variação da temperatura em (°C) e nas ordenadas, a porcentagem em peso dos elementos químicos que compõem o carboneto M_7C_3 .

Na figura 27 é apresentado um gráfico da evolução da composição química, porcentagem em peso do carboneto MC em função da faixa de temperatura que vai de $1.300 \,^{\circ}$ C a $1.040 \,^{\circ}$ C.



Figura 27 - Evolução da composição química do carboneto MC. Nas abscissas temos a variação da temperatura em (°C) e nas ordenadas, a porcentagem em peso dos elementos químicos que compõem o carboneto MC.

A utilização do protocolo CALPHAD através do programa Thermocalc[®] é importante para se ter uma avaliação inicial do que se pode encontrar ao se estudar a microestrutura do MCWCI-Co_{free}. É também importante ao final da obtenção dos resultados se fazer uma comparação entre o obtido pelo Thermocalc[®] e os outros métodos aqui aplicados.

5.2 Difratometria de Raios X para os MCWCI-Co_{free}

Com o pó constituído de carbonetos extraídos da amostra no estado bruto de fundição através de uma solução de ácido fluorídrico mais água oxigenada, descrito no item (extração de carbonetos), fez-se difração de raios X. Os resultados são apresentados no espectrograma da figura 28, abaixo.



Figura 28 - Difratograma de raio X do pó obtido da amostra de MCWCI-Co_{free}, no estado de bruto de fundição, através do ataque com reagente de ácido fluorídrico mais água oxigenada (HF + H₂O₂). Pode-se constatar a presença de carbonetos MC e M₂C.

No difratograma de raios X da figura 28 vêem-se os picos que identificam os carbonetos MC e M₂C. A indexação com o sistema JCPDS mostrou que as melhores correlações são com as fichas 35-0786 do V₈C₇ e a 19-1393 do V₂C. As respectivas celas cristalinas são: cúbica e ortorrômbica, respectivamente. No caso da cúbica tem-se o parâmetro no valor de a = 8,33409 Å e no da ortorrômbica: a = 4,577 Å, b = 5,742 Å e c = 5,037 Å.

Resumindo, na amostra bruto de fundição foi verificada a presença somente dos carbonetos MC em grande quantidade e M₂C.

5.3 Microscopias, EDS e SAED para MCWCI-Co_{free}

Neste item serão mostradas as micrografias tanto ópticas como eletrônicas e, às vezes, suas microanálises químicas por EDS e figura de difração de elétrons por área selecionada, e suas considerações. Este tópico está dividido em subitens conforme o tratamento isotérmico aplicado na liga MCWCI-Co_{free} no estado bruto de fundição. Inicialmente tenta-se interpretar os resultados de forma gradual. Aparecerão algumas afirmações que serão justificadas durante o texto.

5.3.1 MCWCI-Co_{free} no Estado Bruto de Fundição

Os corpos de prova no estado bruto de fundição, ou seja, sem nenhum tratamento térmico, foram atacados com três tipos de reagentes: Murakami à frio, picrato de sódio alcalino e ácido crômico eletrolítico. As micrografias obtidas em microscópio óptico estão mostradas nas figuras 29, 30 e 31 abaixo. Usando a Tabela 4 de reagentes seletivos utilizados, apresentada em materiais e métodos, verifica-se quais tipos de carbonetos são atacados (revelados) para cada tipo de reagente utilizado nesta pesquisa.

Na figura 29, o reagente Murakami a frio revela os carbonetos M_2C , M_7C_3 , M_6C e ainda os conjuntos de carbonetos: M_2C com M_7C_3 , M_2C com M_6C , M_7C_3 com M_6C e M_2C com M_7C_3 com M_6C . O significado é que pode ocorrer um carboneto de cada vez, ou combinações de dois a dois, ou ainda, os três ao mesmo tempo. E que poderiam identificar as seguintes possibilidades: carbonetos M_2C , M_7C_3 e M_6C , ou as misturas dois a dois de M_2C mais M_7C_3 , M_2C , M_6C , M_7C_3 mais M_6C , ou a mais dos três carbonetos M_2C mais M_7C_3 mais M_6C .



Figura 29 – Micrografia de MCWCI-Co_{free} no estado bruto de fundição atacado com reagente Murakami. Aumento de 500X.

O espectrograma de difração de raios X do pó da liga MCWCI-Co_{free}, no estado bruto de fundição e atacada com ácido fluorídrico com água oxigenada, (da figura 28) apontou para a presença de carboneto MC e M₂C. Diante disto, esperavase que os carbonetos MC, já detectados, estariam quase invisíveis e o M₂C, muito atacado com reagente Murakami, apresentando-se fortemente contrastado. Na micrografia da figura 29 observam-se carbonetos de coloração cinza e outros de coloração preta, o último indicando que houve um forte ataque do reagente. Há ainda alguns carbonetos que apresentam um ligeiro ataque em sua borda. Não se consegue através deste ataque identificar onde está um determinado conjunto de carbonetos, mencionados acima, ficando à disposição uma informação com sete possibilidades.

Na micrografia da figura 30, obtida da amostra no estado bruto de fundição atacada com picrato de sódio alcalino, que segundo a Tabela 5 evidenciaria a presença de carbonetos M₃C e M₆C, não se observou ataque nas regiões onde estão presentes os carbonetos. Ao fundo, sobre a matriz (coloração cinza clara) e próximo aos carbonetos (coloração cinza escura), algumas regiões estão com

pontos de coloração preta o que indicaria serem carbonetos globulares M₆C na matriz. Desta forma, a amostra bruto de fundição apresentaria carbonetos globulares do tipo M₆C. Esta indicação visual pode ser artefato de polimento - muitos deles aparentam serem sujeiras do polimento no meio das poças e outros se situam no contorno de grão de carbonetos MC. Desta forma se conclui que na amostra de MCWCI-Co_{free} no estado bruto de fundição não apresenta o carboneto M₆C.



Figura 30 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} no estado bruto de fundição atacado com picrato de sódio alcalino. Aumento de 500x.

Na micrografia da figura 31 a amostra no estado bruto de fundição foi atacada com ácido crômico eletrolítico que revela principalmente carbonetos do tipo: MC, contornos de M_2C e às vezes M_7C_3 .



Figura 31 – Micrografia de MCWCI-Co_{free} no estado bruto de fundição atacado com ácido crômico eletrolítico. Aumento de 500x.

Fica evidente onde estão e como são os carbonetos MC de coloração preta, os M₂C com contornos pintados de preto e não se sabe se os carbonetos do tipo M_7C_3 estão presentes e, se estiverem, em quais regiões. De acordo com a classificação morfológica proposta por Boccalini et al. ^{xiv}, alguns destes carbonetos MC são semelhantes aos idiomórficos e outros, em sua maioria, aos irregulares. Os carbonetos M₂C irregulares e regular-complexos também são atacados em seus contornos.

Na eletromicrografia da figura 32 obtida em MEV com detector de elétrons retroespalhados, da amostra no estado bruto de fundição submetida a ataque semiprofundo com ácido fluorídrico mais água oxigenada, pode-se verificar diferentes morfologias com seus níveis de coloração cinza indicando maior ou menor número atômico médio.



Figura 32 - Amostra de MCWCI-Co_{free}, bruto de fundição com ataque semiprofundo. Podem-se ver as plaquetas de M₂C irregular e, entre elas, o M₂C_{rich Cr}. Estudado no aumento de 15.000X

O relevo acentuado, neste caso, gera também um efeito de menor influência na coloração mais clara ou escura, que não impede a diferenciação dos carbonetos. Embora, no caso desta eletromicrografia, não fosse feita a microanálise por EDS do carboneto MC mostrado na eletromicrografia acima, inúmeras microanálises por EDS de carbonetos MC foram obtidas durante a produção experimental que embasam a identificação. Observa-se, lado esquerdo e acima, a presença de aglomerado de carbonetos globulares do tipo MC com nível de cinza menor e rico em vanádio, portanto mais escuro devido ao seu Z_{médio} mais baixo, porém somente mais à frente no texto pode se confirmar esta afirmação através de MET com microanálise por EDS. Esta última afirmação tem ainda como reforço os resultados da micrografia da figura 31, amostra de bruto de fundição atacada com ácido crômico eletrolítico, que enfatiza a presença de carboneto MC, onde se vê sobre a matriz pontos atacados.

As microanálises químicas normalizadas dos elementos de liga por EDS e seus respectivos cálculos de Z_{médio} dos carbonetos estão apresentadas abaixo.

Pode-se ver na segunda linha da Tabela 20 as identificações dos carbonetos referentes à figura 32: tipo $M_2C_{rich \ Cr}$ e M_2C . Aqui está sendo apresentado um carboneto que com sua morfologia e microanálise química não foram ainda referenciadas na literatura. A morfologia é do tipo idiomórfica e sua microanálise apresenta um teor de cromo muito acima do encontrado nos carbonetos do tipo M_2C . O seu número atômico médio é levemente abaixo do M_2C . Devido ao difratograma de raios X da figura 28 apresentar somente dois tipos de carbonetos, o MC e o M_2C , e por exclusão, devido ao alto teor de vanádio, o carboneto MC não ser uma possibilidade, chamou-se o carboneto rico em cromo, molibdênio e vanádio de M_2C rico em cromo, que aqui está abreviado como $M_2C_{rich \ Cr}$.

Tabela 20 – Microanálise por EDS em MEV e cálculo do número atômico médio dos carbonetos da figura 32.

Elemento	B.F.				
	$M_2C_{rich Cr}$	M ₂ C	M ₂ C		
v	14,4	19,3	18,4		
Cr	38,1	27,9	23,5		
Fe	13,9	12,8	11,7		
Мо	23,1	25,5	31,7		
w	10,4	14,5	14,6		
Z _{médio}	39,6	43,2	44,3		

Os carbonetos do tipo $M_2C_{rich Cr}$ apresentam-se com uma coloração cinza mais clara, com relação à coloração do MC, formando um menisco entre duas plaquetas de M_2C do tipo irregular, com teores de 14,4 at% de vanádio, 38,0 at% de cromo, 13,9 at% ferro, 23,1 at% de molibdênio e 10,4 at% de tungstênio.

As microanálises dos elementos químicos por EDS, apresentadas na Tabela 20, dos dois carbonetos M₂C apresentam uma diferença substancial nos teores cromo e molibdênio. O carboneto que apresenta maior teor de molibdênio é o que tem coloração mais clara do que o que tem teor maior de cromo. Estes apresentam uma interface em comum que facilita a difusão dos elementos de liga. O cromo, devido ao seu diâmetro atômico menor em relação ao molibdênio, se move mais rápido levando-se a hipótese de que o carboneto M₂C mais rico em cromo além de ser proveniente do carboneto M₂C é um intermediário na formação do M₆C. O carboneto M₂C rich _{Cr} apresenta um número atômico levemente mais baixo em relação ao M₂C irregular e regular-complexo devido ao aumento do teor de Cr e a diminuição do teor de molibdênio.

Os carbonetos dos tipos M₂C regular-complexo, M₂C irregular e MC são apresentados abaixo na eletromicrografia da figura 33 da amostra no estado bruto de fundição.



Figura 33 - Amostra de MCWCI-Co_{free}, bruto de fundição com ataque semiprofundo. Podem-se ver os carboneto MC, e M₂C regular-complexo e irregular. Estudado no aumento de 3.500X.

As microanálises químicas destes carbonetos e seus respectivos números atômicos médios estão apresentados na Tabela 21.

Tabela 21 – Microanálise por EDS em

médio dos carbonetos MC, M ₂ C e M ₂ C _{regular-complexo} da figura 33.							
Elemento		B.F.					
Liemento	МС	M ₂ C _{regular} -complexo	M ₂ C				
v	62,5	19,3	19,6				
Cr	8,2	22,0	25,8				
Fe	4,2	10,4	10,6				
Мо	13,4	30,2	30,5				
W	11,7	18,1	13,3				
Z _{médio}	36,6	45,8	42,4				

O carboneto MC apresenta teor de vanádio alto característico e tamanho de aproximadamente 15 µm. Os teores dos elementos químicos obtidos no Thermocalc[®], embora calculados para o estado de equilíbrio em determinada temperatura, servem de guias para a identificação dos carbonetos. Pode-se comparar os resultados obtidos pelo EDS e pelo Thermocalc[®]. Para o carboneto MC, acima identificado, os teores de vanádio e cromo são muito parecidos: 62,5 at% e 61,80 at% para o vanádio e 8,2 at% e 8,39 at% para o cromo. Os teores de ferro obtido por EDS e por Thermocalc[®] se diferenciam muito: 4,2 at% e 0,82at%. Os teores de molibdênio são; 13,4 at% e 20,56 at%. Os teores de tungstênio são 11,7 at% e 8,40 at%.

Pode-se ver ainda o carboneto do tipo M_2C irregular, que está indicado na figura 33 somente com o nome $M_2C_{irreg.}$, de aproximadamente 20 µm de comprimento em forma de plaqueta. O M_2C regular-complexo, 35 µm de

comprimento, é visto com os vários buracos indicativos de que havia várias poças eutéticas em meio a seu volume e ainda apresenta um teor de cromo levemente mais baixo que o M₂C irregular.

Os carbonetos extraídos através de ácido fluorídrico com água oxigenada da amostra no estado bruto de fundição estão representados nas eletromicrografias das figuras 34 e 35, obtidas em MEV em detector de elétrons secundários.



Figura 34 – Carbonetos extraídos com ácido fluorídrico e água oxigenada da amostra de MCWCI-Co_{free} no estado bruto de fundição. Pode-se ver o carboneto MC e M₂C_{rich Cr}. Estudado no aumento de 5.000X.

Pode-se ver na figura 34 superfícies encurvadas que são carbonetos do tipo MC, de aproximadamente 25 μ m de comprimento, enquanto que os carbonetos M₂C_{rich Cr} formam corais menores de aproximadamente 15 μ m de comprimento. Nesta micrografia está enfatizada a morfologia tridimensional dos carbonetos.

Nas tabelas 22 e 23 têm-se as microanálises químicas por EDS normalizadas dos elementos de liga em porcentagem atômica onde se vê que o carboneto MC é rico em vanádio e o M₂C_{rich Cr} é rico em cromo e molibdênio. Os resultados foram obtidos procurando-se locais que apresentavam o máximo possível de paralelismo

com o stub. Desta forma, fica evidente que os carbonetos ricos em Cr e Mo são do tipo $M_2C_{rich Cr}$.

Pode-se comparar os resultados obtidos pelo EDS e pelo Thermocalc[®]. Para o carboneto MC, da Tabela 22, os teores de vanádio e cromo obtido por EDS e por Thermocalc[®] são: 76,2 at% e 61,80 at% para o vanádio e 5,2 at% e 8,39 at% para o cromo. Os teores de ferro são muito próximos: 1,0 at% e 0,82at%. Os teores de molibdênio são; 10,7 at% e 20,56 at%. Os teores de tungstênio são 6,8 at% e 8,40 at%.

io dos carbonetos MC e M ₂ C _{rich} (figura 34.					
Elemento	B.F.				
Elemento	МС	M_2C rich Cr			
V	76,2	21,3			
Cr	5,2	39,5			
Fe	1,0	9,6			
Мо	10,7	19,6			
w	6,8	10,0			
Z _{médio}	25,6	40,2			

Tabela 22 - Microanálise por EDS em MEV e cálculo do número atômico mé _{Cr} da

Na figura 35 é apresentado um carboneto $M_2C_{rich\ Cr}$ na forma de coral de aproximadamente 40 µm de comprimento.



Figura 35 - Carbonetos extraídos com ácido fluorídrico e água oxigenada da amostra de MCWCI-Co_{free} no estado bruto de fundição. Pode-se ver o carboneto $M_2C_{rich Cr}$. Estudado no aumento de 3.500X.

Na Tabela 23 é apresentada uma microanálise por EDS do carboneto em forma de coral da figura 35.

35.	
Elemento	B.F.
Liemento	(3) M ₂ C _{rich Cr}
v	18,0
Cr	35,9
Mn	1,0
Fe	10,7
Мо	24,2
w	10,2
Z _{médio}	40,9

Tabela 23 - Microanálise por EDS em
MEV e cálculo do número atômico
médio do carboneto M2Crich Cr da figura

A microanálise mostra que o teor de cromo é levemente mais baixo e o de molibdênio um pouco mais alto quando comparada com as microanálises dos carbonetos M₂C_{rich Cr} mostradas acima. Isto se deve ao fato de não se ter certeza do paralelismo da amostra e da rugosidade superficial que o coral apresenta.

Os carbonetos provenientes da amostra no estado bruto de fundição foram extraídos por reagente Berzellius e estudados em microscópio eletrônico de transmissão e varredura (STEM) com EDS.

Nas eletromicrografias da figura 36 juntamente com as microanálises por EDS da Tabela 24, pode-se identificar de quais tipos são os carbonetos globulares e seus respectivos tamanhos que vão de 100 a 300 nm.



Figura 36 - Eletromicrografia de MET, obtida em STEM, de carbonetos MC, M₂C e M₂C_{rich Cr} extraídos por reagente Berzellius de amostras bruto de fundição.

Um carboneto $M_2C_{rich Cr}$ (na eletromicrografia à esquerda) está quase que totalmente solto, sem nenhum carboneto vizinho, enquanto que os M_2C irregulares e MC fazem parte de um aglomerado de carbonetos. Aparece também um carboneto

MC globular do tipo idiomórfico massivo. Na eletromicrografia da direita observam-se três carbonetos do tipo $M_2C_{rich Cr}$ quase que ligados.

Flemento	B.F.				
	МС	M ₂ C	$M_2C_{rich Cr}$		
v	41,4	29,8	19,4		
Cr	8,6	29,8	42,7		
Fe	8,9	11,0	9,9		
Мо	24,4	11,7	14,3		
w	16,7	17,7	13,7		

Suas microanálises por EDS estão apresentadas na Tabela 24 abaixo.

Tabela 24 – Microanálise por EDS em

Pode-se confirmar a presença do MC pelo alto teor de vanádio, enquanto que o M_2C apresenta teores de 29,8 at% de vanádio e cromo, 11 at% de ferro e molibdênio e 16,7 at% de tungstênio. O $M_2C_{rich Cr}$ apresenta um teor bem alto de cromo de 42,7 at%, em detrimento do vanádio e do tungstênio, 19,4 at% e 13,7 at% respectivamente.

Pode-se comparar os resultados obtidos pelo EDS e pelo Thermocalc[®]. Para o carboneto MC, da Tabela 24, os teores de vanádio e cromo obtido por EDS e por Thermocalc[®] são: 41,4 at% e 61,80 at% para o vanádio e 8,6 at% e 8,39 at% para o cromo. Os teores de ferro se diferenciam muito: 8,9 at% e 0,82at%. Os teores de molibdênio são; 24,4 at% e 20,56 at%. Os teores de tungstênio são 16,7 at% e 8,40 at%.

Na eletromicrografia da figura 37 (à esquerda) observam-se dois carbonetos MC globulares de tamanhos de aproximadamente de 100 e 150 nm. Na mesma figura tem-se a difração de elétrons por área selecionada (à direita) característica do carboneto MC.



Figura 37 - Eletromicrografia de MET (à esquerda), obtida em STEM, de carbonetos MC extraídos por reagente Berzellius de amostras bruto de fundição. Figura de difração de elétrons por área selecionada (à direita) de um carboneto MC à esquerda.

Com a microanálise mostrada na Tabela 25, nota o alto teor de vanádio de 61 at% que caracteriza o carboneto MC.

Pode-se comparar os resultados obtidos pelo EDS e pelo Thermocalc[®]. Para o carboneto MC, da Tabela 25, os teores de vanádio e tungstênio são muito parecidos: 61,0 at% e 61,80 at% para o vanádio e 8,7 at% e 8,40 at% para o tungstênio. Os teores de cromo são: 7,2 at% e 8,39 at%. Os teores de ferro obtido por EDS e por Thermocalc[®] se diferenciam muito: 7,7 at% e 0,82at%. Os teores de molibdênio são; 15,3 at% e 20,56 at%.

MET de	carboneto figura (ado na	
	B.F		
	Liemento	МС	
	V	61,0	
	Cr	7,2	
	Fe	7,7	
	Мо	15,3	
	W	8,7	

Tabela 25 - Microanálise por EDS em

Na figura 38 é apresentada uma eletromicrografia onde aparece um carboneto $M_2C_{rich\ Cr}$ com dois carbonetos vizinhos do tipo M_7C_3 .



Figura 38 - Eletromicrografia de MET, obtida em STEM, de carbonetos extraídos por reagente Berzellius de amostras bruto de fundição.

Na Tabela 26 fica notável o altíssimo teor de cromo, 51,4 at%, do carboneto $M_2C_{rich Cr}$ frente ao teor de 32,1 at% do M_7C_3 . No carboneto M_7C_3 fica evidente o teor de ferro alto de 53,7 at% frente ao teor de ferro do M_2C_{rich} Cr e baixos teores de molibdênio e tungstênio, 5,4 at% e 2,7 at%.

Pode-se comparar os resultados obtidos pelo EDS (Tabela 26) e pelo Thermocalc[®] (Tabela 15). Para o carboneto M_7C_3 , os teores de vanádio são: 6,0 at% e 4,20 at%. Os teores de cromo são: 32,1 at% e 50,03 at%. Os teores de ferro são: 53,7 at% e 39,98 at%. Os teores de molibdênio são; 5,4 at% e 3,21 at%. Os teores de tungstênio são 2,7 at% e 1,38 at%. O que se nota é que as diferenças são maiores nos teores de cromo e ferro e que aparentam estarem invertidos. A soma dos teores dos elementos químicos cromo e ferro obtidos por EDS e por Thermocalc[®] são 85,8 at% e 90,01 at%.

Flomento	B.F.				
Liemento	M_2C rich Cr	M_7C_3			
v	8,3	6			
Cr	51,4	32,1			
Fe	17,2	53,7			
Мо	15,6	5,4			
w	7,5	2,7			

 $\begin{array}{l} \textbf{Tabela 26 -} Microanálise por EDS em \\ MET dos carbonetos M_2C_{\text{rich Cr}} e M_7C_3 \\ indicados na figura 38. \end{array}$

Na figura 39 é apresentada uma eletromicrografia de carboneto M₇C₃ com sua difração de elétrons por área selecionada (à direita) mostrado os streaks

característicos deste tipo de carboneto ^{xlii}. O streak (linha que liga os spots) é causado pela interação do feixe de elétrons com materiais que apresentam celas onde uma de suas dimensões é muito menor do que outra, ^{xliii} gerando uma queda menos abrupta no padrão de intensidade da figura de difração. Segundo Andrews, K.W. et al. ^{xliii} e Edington, J. W. ^{xliv}, precipitados e átomos que não fazem parte da rede podem causar streaks.



Figura 39 - Eletromicrografia de MET (à esquerda), obtida em STEM, de carboneto M_7C_3 extraído por reagente Berzellius de amostras bruto de fundição. Figura de difração de elétrons por área selecionada (à direita) do carboneto M_7C_3 à esquerda.

Na Tabela 27, a microanálise confirma os resultados acima onde se vêem os teores de 37,9 at% e 56,2 at% para os elementos cromo e ferro respectivamente.

Pode-se comparar os resultados obtidos pelo EDS (Tabela 27) e pelo Thermocalc[®] (Tabela 15). Para o carboneto M_7C_3 , os teores de vanádio são: 3,2 at% e 4,20 at%. Os teores de cromo são: 37,9 at% e 50,03 at%. Os teores de ferro são: 56,2 at% e 39,98 at%. Os teores de molibdênio são; 2,3 at% e 3,21 at%. Os teores de tungstênio são 0,4 at% e 1,38 at%. O que se nota é que as diferenças são

maiores nos teores de cromo e ferro e que aparentam estarem invertidos. A soma dos teores dos elementos químicos cromo e ferro obtidos por EDS e por Thermocalc[®] são 94,1 at% e 90,01 at%.

figura 39.			
Flomonto	B.F.		
Elemento	M ₇ C ₃		
v	3,2		
Cr	37,9		
Fe	56,2		
Мо	2,3		
w	0,4		

Tabela 27 - Microanálise por EDS emMET de carboneto M_7C_3 indicado na
figura 39.

Na figura 40 observa-se uma plaqueta de carboneto M₂C irregular ligada a uma porção de matriz obtida em um disco de lâmina fina da liga MCWCI-Co_{free} no estado bruto de fundição. Sua figura de difração de elétrons por área selecionada e seu espectrograma de microanálise por EDS, na figura 41, confirmam a identificação.



Figura 40 - Eletromicrografia de MET (à esquerda), obtida em STEM, de carboneto M₂C de disco de lâmina fina através de emblocamento, lixamento, polimento, produção de calota em dimpler e furo através de PIPS de amostras bruto de fundição. Figura de difração de elétrons por área selecionada (à direita) do carboneto M₂C à esquerda.

No caso da figura 41 abaixo, não foi feito o cálculo da microanálise quantitativa e então está se comparando um espectrograma com outro obtido em MEV, na figura 42, que com certeza é de um carboneto M₂C irregular da liga MCWCI-Co_{free} no estado bruto de fundição.



40.



Figura 42 – Microanálise por EDS em MEV de carboneto M₂C da liga MCWCI-Co_{free} no estado bruto de fundição.

Resumindo, na Tabela 28 vê-se na primeira coluna os tipos de técnicas até aqui aplicadas na caracterização da liga MCWCI-Co_{free} no estado bruto de fundição e na primeira linha os tipos de carbonetos que foram identificados.

encontrados para o MCWCI-Co _{free} no estado bruto de fundição.								
Técnica / Carb.	МС	M ₂ C _{irreg} .	M ₂ Cregular-complexo	M_2C_{rich} Cr	M7C3	M ₆ C		
Extr. Carb. (HF + H ₂ O ₂) DRX	Х		Х		-	-		
МО	Х	Х	Х	х	-	-		
Extr. Carb. (HF + H ₂ O ₂) MEV	Х		-	х	-	-		
MEV	Х	Х	Х	х	-	-		
Extr. Carb. (Berzellius) STEM	Х		-	x	Х	-		
STEM	Х		Х	-	-	-		

Tabela 28 – Técnica de caracterização utilizada e os tipos de carbonetos encontrados para o MCWCI-Co_{free} no estado bruto de fundição.

Na figura 43 é mostrada uma linha de tempo de tratamento térmico para a temperatura de 950 °C onde pode-se ver quais microconstituíntes principais se apresentam. O MCWCI-Co_{free} no estado bruto de fundição, representado pelo ponto B.F., apresenta os seguintes microconstituintes: γ + MC, γ + M₂C, γ + M₂C_{rich Cr} e M₇C₃.



Figura 43 - Linha do tempo de tratamento térmico mostrando as microestruturas encontradas no MCWCI-Co_{free} no estado bruto de fundição.

A difração de raios X (DRX) de carbonetos extraídos com ácido fluorídrico e água oxigenada detectou grandes quantidades de carboneto MC e uma quantia mínima de carboneto M₂C. Esta técnica não classifica qual é o tipo de carboneto M₂C - irregular, regular-complexo ou rico em cromo.

Com a microscopia ótica identificou-se os carbonetos MC primários (aproximadamente de tamanho 30 μ m) e os globulares (de aproximadamente 1 μ m) e os três tipos de carbonetos M₂C.

Os carbonetos extraídos por ácido fluorídrico e água oxigenada foram estudados por MEV e puderam-se identificar os carbonetos MC maiores e somente o M₂C_{rich Cr}, indicando que os carbonetos do tipo M₂C irregular e regular-complexo foram atacados pelo reagente. Isto talvez se deva ao alto teor de Cr que diminuiu a taxa de dissolução dos mesmos. Esta afirmação ainda é reforçada pela análise em MEV dos corpos de prova de MCWCI-Co_{free} no estado bruto de fundição, onde se observou a presença dos carbonetos do tipo MC e todos os tipos de carbonetos M₂C. Os picos menores observados na figura 29, nas posições: 35,66°, 39,98° e 41,12°, no estudo em difração de raios X, citado logo acima, se devem a presença de carbonetos do tipo M₂Crich Cr.

Nos subitens abaixo são apresentados os resultados das técnicas mencionadas acima para cada tratamento isotérmico realizado. Abaixo serão vistos, em primeiro lugar, os tratamentos a 950 °C por 10s, 100s, 300s, 600s, 1.800s, 3.600s, 7.200s e 54.000s. Em segundo lugar, serão apresentados os tratamentos isotérmicos a 1.050 °C utilizando os mesmos tempos mencionados nos tratamentos a 950 °C. Em alguns casos não serão apresentados os resultados de uma determinada técnica ou então ela será apresentada, porém incompleta.

5.3.2 MCWCI-Co_{free} tratado Isotermicamente a 950 °C por 10s

Ao se comparar o MCWCI-Co_{free}, no estado bruto de fundição, com o mesmo tratado isotermicamente a 950 °C por tempo de 10s, não se observa mudanças significativas. Na figura 44, abaixo, pode-se observar um início de formação de aglomerado de carbonetos do tipo globular ao redor dos carbonetos M₂C do tipo irregular.



Figura 44 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 950 °C por 10s atacado reagente Murakami. Observa-se os carbonetos M₂C do tipo irregular e M₂C_{rich Cr} atacados (coloração cinza escura à preto) e ao fundo, de coloração cinza clara, vê-se os carbonetos do tipo MC. Aumento de 1.000X.

Na figura 45, amostra atacada com picrato de sódio alcalino, ao fundo vêemse os carbonetos do tipo MC, superfícies lisas com coloração cinza clara, e não há indícios de decomposição de carbonetos M₂C. A constatação de que na amostra atacada com picrato de sódio alcalino os carbonetos do tipo MC apresentam-se com coloração cinza clara é devida às eletromicrografias em detector de elétrons retroespalhados onde a coloração é cinza escuro (devido ao número atômico baixo) e microanálises por EDS que detectam maiores teores de vanádio.



Figura 45 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 950 °C por 10s atacado com picrato de sódio alcalino. Os carbonetos de coloração cinza clara, não atacados, são do tipo MC. Aumento de 1.000X.

Na figura 46 é mostrada uma eletromicrografia em detector de elétrons secundários onde a amostra foi submetida a ataque semiprofundo, podendo-se ver ao fundo as agulhas de martensita que também compõe a matriz.



Figura 46 – Eletromicrografia em detector de elétrons secundários da amostra de MCWCI-Co_{free}, tratada isotermicamente a 950 ℃ por 10s com ataque semiprofundo. Podem-se ver os carbonetos MC, M₂C irregular e regular-complexo e, entre eles, o M₂C_{rich Cr}. Ao fundo percebe-se agulhas de martensita com hábito característico. Estudado no aumento de 1.300X.

Na figura 47, eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados onde a amostra foi submetida a ataque semiprofundo, pode-se observar a presença de carbonetos MC, plaquetas de carbonetos M₂C irregulares e em seus arredores carbonetos do tipo M₂C_{rich Cr}, não apresentando indícios de decomposição. Na Tabela 29 são apresentadas as microanálises dos carbonetos indicados na figura 47, notando-se que, para o carboneto do tipo MC, o teor de vanádio, com relação aos elementos de liga, é de 54,3 at%. Os carbonetos M₂C e M₂C_{rich Cr} se diferenciam mutuamente significativamente nos teores de vanádio, cromo e tungstênio. No caso, o M₂C_{rich Cr} apresenta teor de cromo 10,6 at% maior que o M₂C irregular. E para os teores de vanádio e tungstênio, o M₂C_{rich Cr} apresenta teores de 4,7 at% e 6,3 at%, respectivamente, menores que o M₂C irregular. Isto faz com que o número atômico médio do M₂C_{rich Cr} seja significativamente menor que o M₂C irregular e regularcomplexo, possibilitando sua rápida identificação em detector de elétrons retroespalhado através do contraste da imagem.



Figura 47 - Eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados da amostra de MCWCI-Co_{free}, tratada isotermicamente a 950 ℃ por 10s com ataque semiprofundo. Podemse ver os carbonetos M₂C irregular e parcialmente ao seu redor o M₂C_{rich Cr}. Estudado no aumento de 5.000X.

	figura 47.				
Elomonto	950℃ 10s				
	МС	$M_2C_{rich Cr}$	M ₂ C		
V	54,3	14,5	19,2		
Cr	9,1	36,2	25,6		
Fe	7,6	12,2	10,0		
Мо	16,5	27,6	29,3		
w	12,4	9,5	15,8		
Z _{médio}	37,6	39,4	44,2		

Tabela 29 - Microanálise por EDS em MEV e cálculo do número atômico médio dos carbonetos MC, M₂C irregular, M₂C_{rich Cr} da

Na figura 48, eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados de amostra polida, pode-se ver também que além do M₂C_{rich Cr} ficar ao redor de carbonetos M₂C irregular, eles também apresentam uma forma de menisco entre duas plaquetas de carbonetos M₂C irregulares e ainda apresentam-se isolados com morfologia idiomórfica.



Figura 48 - Eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados da amostra de MCWCI-Co_{free}, tratada isotermicamente a 950 °C por 10s. Podem-se ver os carbonetos M₂C do tipo irregular e, entre eles, o M₂C_{rich Cr}. Estudado no aumento de 2.500X.

Na figura 49 e tabela 30, eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados onde a amostra foi submetida a ataque semiprofundo, pode-se observar a morfologia e respectiva microanálise por EDS de um carboneto do tipo M₂C regular-complexo. Neste carboneto a composição química dos elementos químicos normalizada, levando em conta a ausência do carbono, apresenta um teor de Mn de 1,4 at%, enquanto que nos carbonetos M₂C irregulares e M₂C_{ricch Cr} não é detectada a presença deste elemento químico.


Figura 49 - Eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados da amostra de MCWCI-Co_{free}, tratada isotermicamente a 950 °C por 10s com ataque semiprofundo. Podemse ver os carbonetos MC e M_2 C regular-complexo. Estudado no aumento de 5.000X.

Tabela 30 - Microanálise por EDS em MEV
e cálculo do número atômico médio do
carboneto M ₂ C regular-complexo da figura
49.

Elemento	950 <i>°</i> C 10s
Liemento	M ₂ C _{regular-complexo}
v	17,9
Cr	19,3
Mn	1,4
Fe	12,5
Мо	31,1
w	17,8
Z _{médio}	45,7

5.3.3 MCWCI-Co_{free} Tratado Isotermicamente a 950 °C por 100s

Na figura 50 observa-se um aumento da densidade do número de carbonetos globulares, estes são atacados pelo reagente Murakami sobre a matriz, não sendo possível a sua identificação precisa. A única afirmação sobre estes aglomerados que se pode fazer é que podem ser do tipo M₂C, M₆C, M₇C₃, ou ainda misturas de: M₂C + M₆C, M₂C + M₇C₃, M₆C + M₇C₃ e M₂C + M₆C + M₇C₃.



Figura 50 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 950 ℃ por 100s atacado com reagente Murakami. Aumento de 1.000X.

Na figura 51 pode-se ver uma região de coloração cinza escuro nas bordas de alguns carbonetos do tipo $M_2C_{rich Cr}$. Como o ataque com picrato de sódio alcalino revela a presença do carboneto M_6C , fica evidente a decomposição destes carbonetos do tipo $M_2C_{rich Cr}$ em M_6C nesta etapa de tratamento isotérmico. Ao fundo da micrografia, vê-se os carbonetos M_2C irregulares e MC sem sofrerem ataque.



Figura 51 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 950 ℃ por 100s atacado com picrato de sódio alcalino. Aumento de 1.000X.

Na figura 52, estranhamente, não se percebe a decomposição de M2Crich Cr

em M_6C . O ataque metalográfico se mostrou mais eficiente na detecção do início da

decomposição que o detector de elétrons retroespalhados no MEV.



Figura 52 - Eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados da amostra de MCWCI-Co_{free}, tratada isotermicamente a 950 ℃ por 100s. Entre os carbonetos MC e M₂C irregular e rico em cromo. Estudado no aumento de 2.500X.

Na figura 53 é mostrada uma linha de tempo de tratamento térmico para a temperatura de 950 °C onde pode-se ver quais microconstituíntes principais se apresentam. O MCWCI-Co_{free} tratado a 950 °C por 100s apresenta os seguintes microconstituintes: γ + MC, γ + M₂C, γ + M₂C_{rich Cr}, M₇C₃ e M₆C. Nesta etapa

observa-se o aumento da densidade de carbonetos globulares sobre a matriz e o início de decomposição do carboneto $M_2C_{rich\,Cr}$ em M_6C .



Figura 53 - Linha do tempo de tratamento térmico mostrando as microestruturas encontradas no MCWCI-Co_{free} tratado a 950 °C por 100s.

5.3.4 MCWCI-Co_{free} Tratado Isotermicamente a 950 °C por 300s

Se compararmos as figuras 29, 44, 50 com a 54 observa-se um aumento gradual de densidade do número de carbonetos globulares na matriz e que alguns destes carbonetos globulares apresentam maior tamanho evidenciando um processo de engrossamento.



Figura 54 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 950 ℃ por 300s atacado com reagente Murakami. Aumento de 1.000X.

A decomposição de carboneto M₂C em M₆C aumenta com o tempo de permanência na temperatura de 950 °C. Nas figuras 30 e 45 onde podem-se ver as micrografias das amostras atacadas com picrato de sódio alcalino, relativas ao estado de bruto de fundição (sem tratamento isotérmico) e tratado por 10s, como já foi descrito, não apresenta indício de decomposição para o M₆C. Na hipótese de se fazer vários experimentos de tratamentos isotérmicos a 950 °C entre 10s e 100s se poderia observar o início da decomposição do carboneto M₂C_{rich Cr} em M₆C. De 100s a 300s além do M₂C_{rich Cr} se decompor em M₆C, o M₂C irregular e regular complexo começam também suas decomposições para o M₆C. Em 950 °C por 300s, como

mostra a micrografia da figura 55 obtida com a amostra atacada com picrato de sódio alcalino, a decomposição se torna expressiva ocorrendo na borda dos carbonetos M₂C.



Figura 55 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 950 ℃ por 300s atacado com picrato de sódio alcalino. Aumento de 1.000X.

Somente na condição de tratamento térmico a 950 °C por 300s é que se começou a perceber uma estrutura sarapintada e com número atômico médio maior que os dos carbonetos $M_2C_{rich Cr}$ situada na borda dos carbonetos $M_2C_{rich Cr}$, na interface com a matriz (ver figura 56). Percebe-se ainda que os carbonetos globulares, na região delimitada da figura 56, apresentam uma coloração cinza claro indicando terem número atômico médio maior que a matriz e que muito próximo à região dos carbonetos M_2C a densidade destes carbonetos diminui quase formando um halo escuro.



 Figura 56 - Eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados da amostra de MCWCI-Co_{free}, tratada isotermicamente a 950 °C por 300s. Podem-se ver os carbonetos M₂C e M₂C_{rich Cr} fazendo interface. Nas interfaces dos carbonetos M₂C_{rich Cr} com a matriz observa-se um início de decomposição para o carboneto M₆C. Sobre a matriz, aparecem carbonetos globulares com níveis de cinza maiores. Estudado no aumento de 10.000X.

A Tabela 31 apresenta as microanálises químicas obtidas por EDS dos carbonetos M_2C irregular, $M_2C_{rich Cr}$, da mistura dos carbonetos $M_2C_{rich Cr}$ com M_6C e com a matriz e somente da matriz. A microanálise da matriz apresenta o teor de silício de 1,3 at%, o teor de ferro muito alto no valor de 88,3 at% e o resto são os elementos de liga com exceção ao tungstênio. Na mistura mencionada acima a análise fica falha no sentido de se obter o valor próximo dos teores dos elementos de liga dos carbonetos M_6C . Isto se deve ao volume de interação do feixe de elétrons com a mistura ser maior que o diâmetro do carboneto M_6C .

Elemento			950 ℃ 300s		
Liemento	$M_2C_{rich Cr}$	M ₂ C	Mistura de M ₆ C	Matriz	M ₂ C
Si	-	-	-	1,3	-
v	15,6	19,3	12,9	0,8	20,4
Cr	36,9	26,4	25,7	7,5	21,3
Mn	0,7	-	1,0	1,1	0,8
Fe	15,9	12,2	34,9	88,3	12,1
Мо	23,0	28,6	18,5	0,9	27,7
W	7,9	13,6	7,0	-	17,7
Z _{médio}	35,7	40,3	35,6	25,3	44,1

 Tabela 31 - Microanálise por EDS em MEV e cálculo do número atômico médio dos carbonetos M₂C irregular, M₂C_{rich Cr} da figura 56.

Na eletromicrografia obtida em detector de elétrons retroespalhados da amostra polida, da figura 57, reforça os resultados da eletromicrografia da figura 56.



Figura 57 - Eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados da amostra de MCWCI-Co_{free}, tratada isotermicamente a 950 ℃ por 300s. Podem-se ver os carbonetos M₂C e M₂C_{rich Cr} fazendo interface. Nas interfaces dos carbonetos M₂C_{rich Cr} com a matriz observa-se um início de decomposição para o carboneto M₆C. Sobre a matriz, aparecem carbonetos globulares com níveis de cinza maiores. Estudado no aumento de 10.000X.



Figura 58 - Linha do tempo de tratamento térmico mostrando as microestruturas encontradas no MCWCI-Co_{free} tratado a 950 °C por 300s.

5.3.5 MCWCI-Co_{free} Tratado Isotermicamente a 950 °C por 600s

Na micrografia da amostra tratada isotermicamente a 950 ℃ por 600s, atacada com reagente Murakami, da figura 59 não se distingue a região de decomposição do carboneto M₂C, porém observa-se sobre a matriz que os carbonetos globulares começam a se enfileirar no interior da região demarcada e no seu exterior forma-se um halo cinza claro.



Figura 59 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 950 ℃ por 600s atacado com reagente Murakami. A região circundada mostra carbonetos globulares. Aumento de 1.000X.

Na figura 60, micrografia da amostra atacada com picrato de sódio alcalino, observa-se que na borda de todos os carbonetos M₂C ocorre decomposição para o carboneto M₆C. É interessante notar que não se vê nenhum aglomerado de carbonetos globulares do tipo M₆C sobre a matriz. Então, o aglomerado de carbonetos globulares vistos nas micrografias das figuras 29, 44, 50, 54 e 59 onde as amostras foram atacadas com Murakami só pode ser composto por carbonetos do tipo: M₂C, M₇C₃, ou ainda, uma mistura de M₂C com M₇C₃.



Figura 60 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 956 ℃ por 600s atacado com picrato de sódio alcalino. Observa-se sobre a matriz, que não é apresentado nenhum carboneto globular do tipo M₆C. Aumento de 1.000X.

Na micrografia da figura 61 onde a amostra foi atacada com ácido crômico eletrolítico fica evidente o ataque massivo sobre os carbonetos do tipo MC. Os carbonetos do tipo M₂C irregular, regular-complexo e M₂C_{rich Cr} são atacados somente em suas bordas. Não se percebe a decomposição dos carbonetos para o M₆C, nem pelo fato de que com este ataque não haveria realce do M₆C, mas poderia se ver algum tipo de serrilhamento, o que não ocorreu. Sobre a matriz vêem-se vários aglomerados de carbonetos globulares muito finos e que se supõe ser também do tipo MC. A literatura afirma que às vezes este ataque ressalta a presença de carboneto do tipo M₇C₃. Nas micrografias com ataque Murakami vê-se um halo claro que se interpreta como havendo ausência de carbonetos do tipo M₂C e M₇C₃. Diferente das micrografias atacadas por reagente Murakami, se observa que onde seria o halo claro na micrografia da figura 59, nas micrografias das figuras 61 e 62 há uma maior predominância de carbonetos globulares do tipo MC. Os aglomerados de carbonetos globulares do tipo MC. Os



Figura 61 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 950 °C por 600s atacado com ácido crômico eletrolítico. Aumento de 1.000X.



Figura 62 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 956 °C por 600s atacado com ácido crômico eletrolítico. Observa-se sobre a matriz, que fora das regiões circundadas ocorre um adensamento de carbonetos globulares que dão um indicativo de serem do tipo MC. Aumento de 1.000X.

Na eletromicrografia da figura 63, em detector de elétrons retroespalhados da amostra tratada a 950 °C por 600s e que sofreu ataque semiprofundo, vê-se um carboneto M₂C irregular fazendo interface com um M₂C_{rich Cr}. Observa-se a presença de carbonetos de decomposição tanto na interface entre M₂C_{rich Cr}, como visto anteriormente, assim como na interface entre o M₂C irregular e o M₂C_{rich Cr}. Sobre a matriz observa-se a presença de carbonetos globulares. Os que estão um pouco

mais afastados do M₂C_{rich Cr} apresentam coloração cinza clara enquanto que os que estão mais próximos, cinza escura.



Figura 63 - Eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados da amostra de MCWCI-Co_{free}, tratada isotermicamente a 950 ℃ por 600s com ataque semiprofundo.
 Podem-se ver os carbonetos M₂C e M₂C_{rich Cr} fazendo interface. Nas interfaces dos carbonetos M₂C rich Cr com a matriz observa-se um início de decomposição para o carboneto M₆C. Sobre a matriz, aparecem carbonetos globulares com níveis de cinza maiores. Estudado no aumento de 15.000X.

A Tabela 32 apresenta as microanálises por EDS dos pontos da figura 63 que

confirma a identificação utilizada acima.

Flomonto	950 <i>°</i> C 600s		
Elemento	$M_2C_{rich Cr}$	M₂C	
V	10,1	17,1	
Cr	30,9	23,5	
Fe	28,2	12,3	
Мо	23,5	31,1	
W	7,3	15,9	
Z _{médio}	38,2	37,9	

Tabela 32 - Microanálise por EDS em MEV e cálculo do número atômico médio dos carbonetos M₂C_{rich Cr} e M₂C irregular da figura 63. Na figura 64 é mostrada uma linha de tempo de tratamento térmico para a temperatura de 950 °C. No MCWCI-Co_{free} tratado a 950 °C por 600s além dos microconstituintes já observados nos tratamentos anteriores nota-se que os carbonetos MC globulares formam um halo e os carbonetos M₇C₃ e/ou M₆C formam agregados no centro das poças eutéticas.



Figura 64 - Linha do tempo de tratamento térmico mostrando as microestruturas encontradas no MCWCI-Co_{free} tratado a 950 °C por 600s.

5.3.6 MCWCI-Co_{free} Tratado Isotermicamente a 950 °C por 1.800s

Na figura 65, micrografia da amostra tratada isotermicamente a 950 °C por 1.800s e atacada com reagente Murakami, observa-se um serrilhado na borda dos carbonetos M₂C do tipo irregular. Nas regiões onde seriam os carbonetos M₂C_{rich Cr} vê-se que já houve quase total decomposição dos mesmos. Baseado somente na micrografia da figura 65 não se pode afirmar se a região revelada é composta somente por carbonetos M₂C, ou M₆C, ou M₇C₃, ou ainda pelos conjuntos M₂C mais M₆C, M₂C mais M₇C₃, M₆C mais M₇C₃ ou M₂C mais M₆C mais M₇C₃. Os carbonetos produtos de decomposição herdam a posição dos carbonetos reagentes, que no caso são os carbonetos M₂C. Observa-se que houve um engrossamento dos carbonetos globulares situados nos aglomerados, diminuindo a quantidade de carbonetos globulares.



Figura 65 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 950 °C por 1.800s atacado com reagente Murakami. Observa-se sobre a matriz que houve um engrossamento dos carbonetos globulares. Aumento de 1.000X.

Na micrografia da figura 66, amostra tratada isotermicamente a 950 ℃ por 1800s e atacada com picrato de sódio alcalino, observa-se uma forte decomposição dos carbonetos M₂C para M₆C. Começam aparecer aglomerados de carbonetos globulares do tipo M₆C sobre a matriz (região interna da demarcação na figura) e um halo de coloração clara indicando ausência de carboneto M₆C (região externa da demarcação da figura). Acredita-se que se fossem feitos outros experimentos de tratamentos isotérmicos a 950 ℃ entre 600s e 1800s seria possível perceber o início da formação destes aglomerados de carbonetos globulares M₆C.



Figura 66 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 950 °C por 1.800s atacado com picrato de sódio alcalino. Observa-se sobre a matriz, como exemplo, na região circundada a presença de carbonetos globulares do tipo M₆C Aumento de 1.000X.

Na eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados da amostra tratada isotermicamente a 950 °C por 1.800s, mostrada na figura 67, pode-se ver um carboneto $M_2C_{rich Cr}$ que se decompôs em carbonetos filamentares do tipo M_6C . Na borda destes últimos, fazendo interface com a matriz, aparece uma região escura indicando ser o carboneto M_7C_3 ; neste caso, esta afirmação será confirmada mais

adiante, porque não foi feito a microanálise por EDS desta região. Observa-se ainda um serrilhado com uma coloração cinza mais clara que a do interior indicando ser do tipo M₆C. Pode-se ver que na interface entre dois carbonetos M₆C, um pouco mais adentro do M₂C remanescente, há carbonetos globulares sobre a borda de M₆C, apresentando número atômico médio menor. A literatura sugere que sejam carbonetos globulares produtos da decomposição, e os mesmos são identificados como sendo MC. Em volta dos carbonetos MC primários vêem-se carbonetos globulares com coloração cinza clara, indicando alto número atômico médio, sendo identificados como M₆C ^{xlv xlvi}, M₂C ou ambos.



 Figura 67 - Eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados da amostra de MCWCI-Co_{free}, tratada isotermicamente a 950 °C por 1.800s. Podem-se ver os carbonetos M₂C e M₂C_{rich Cr} fazendo interface. Nas interfaces dos carbonetos M₂C_{rich Cr} com a matriz observa-se um início de decomposição para o carboneto M₆C. Observa-se também carbonetos M₂C fazendo interface com M₆C e ainda MC com M₆C. Sobre a matriz, aparecem carbonetos globulares com níveis de cinza maiores que podem ser do tipo M₂C ou M₆C. Estudado no aumento de 10.000X.

A Tabela 33 apresenta as microanálises por EDS de alguns carbonetos da figura 67. Estes resultados confirmam as identificações da formação dos carbonetos.

Flomento	950 ℃ 1800s			
Liemento	МС	M ₂ C	Mistura de M ₆ C	M_2C_{rich} Cr
V	58,7	15,8	12,0	13,5
Cr	8,3	19,9	11,9	34,6
Mn	-	0,7	1,0	1,1
Fe	4,2	23,8	38,7	15,1
Мо	16,5	25,1	22,2	25,9
W	12,3	14,7	14,1	9,8
Z _{médio}	38,0	41,9	42,5	38,1

Tabela 33 - Microanálise por EDS em MEV e cálculo do número atômico médio dos carbonetos MC, M₂C irregular, M₂C_{rich Cr} e mistura de M₂C e M₆C da figura 67.

Na figura 68 é mostrada uma linha de tempo de tratamento térmico para a temperatura de 950 °C do MCWCI-Co_{free} tratado a 950 °C por 1.800s. Observa-se para esta condição que além das etapas já descritas ocorre o enfileiramento de carbonetos M_6C na matriz, a formação de bandas de carbonetos MC e M_7C_3 secundários e MC secundário esferoidizado dentro do carboneto M_6C .



Figura 68 - Linha do tempo de tratamento térmico mostrando as microestruturas encontradas no MCWCI-Co_{free} tratado a 950 °C por 1.800s.

5.3.7 MCWCI-Co_{free} Tratado Isotermicamente a 950 °C por 3.600s

Na micrografia da figura 69, da amostra tratada a 950 °C por 3.600s e atacada com reagente Murakami. Ao comparar-se as micrografias das figura 59 e 65 com a 69 pode-se perceber um aumento do serrilhamento relativo à decomposição do M₂C. Com relação aos aglomerados de carbonetos globulares, houve aumento da densidade do número de carbonetos próximos aos M₂C.



Figura 69 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 950 ℃ por 3.600s atacado com reagente Murakami. Aumento de 1.000X.

Na figura 70, micrografia da amostra tratada isotermicamente a 950 $^{\circ}$ por 3.600s e atacada com picrato de sódio alcalino, não se percebe grandes alterações com relação à micrografia da amostra tratada isotermicamente a 950 $^{\circ}$ por 1.800s atacada com picrato de sódio alcalino. A diferença é que a quantidade dos carbonetos M₂C remanescentes é menor.



Figura 70 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 950 ℃ por 3.600s atacado com picrato de sódio alcalino. Aumento de 1.000X.

A eletromicrografia da figura 71 confirma a tendência da decomposição do

carboneto M₂C em M₆C e na borda com a matriz a formação de carboneto M₇C₃.



Figura 71 - Eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados da amostra de MCWCI-Co_{free}, tratada isotermicamente a 950 °C por 3.600s. Podem-se ver os carbonetos M₂C e M₂C_{rich Cr} fazendo interface. Nas interfaces dos carbonetos M₂Cr_{ich Cr} aparece os carbonetos M₆C filamentares e crescendo radialmente, entre eles aparece uma região mais escura que faz interface com a matriz que é identificada como carboneto M₇C₃.
 Sobre a matriz, aparecem carbonetos globulares com vários níveis de cinza. Estudado no aumento de 15.000X.

Observa-se na eletromicrografia da figura 71, obtida com distância de trabalho

de 15 mm, que a imagem está satisfatória, porém nesta condição não se consegue

obter a microanálise devido ao obstáculo que o próprio detector de retroespalhado faz com o colimador do detector de energia dispersiva de raios X.

Na figura 72 é mostrada uma eletromicrografia em campo claro da lâmina fina de uma amostra tratada a 950 °C por 3.600s obtida em microscópio eletrônico de transmissão e varredura (STEM). Podem ser vistos carbonetos globulares do tipo M₂C e M₆C fazendo interfaces entre eles. Suas figuras de difração de elétrons e seus respectivos espectrogramas por energia dispersiva de raios X (EDS) estão apresentados abaixo.



Figura 72 - Eletromicrografia de MET, obtida em STEM, de carbonetos MC, M₂C e M₂C_{rich Cr} de disco de lâmina fina de MCWCI-Co_{free} tratado isotermicamente à 950 ℃ por 3.600s.

Na figura 73 é apresentado o difratograma de elétrons (lado esquerdo), e seu respectivo espectrograma por EDS (lado direito) de um carboneto M₂C.



Figura 73 - Figura de difração de elétrons (à esquerda) e espectrograma por EDS (à direita) do carboneto M₂C da amostra de MCWCI-Co_{free}, tratada isotermicamente a 950 °C por 3.600s.

Fazendo-se a indexação pela metodologia proposta por Mesquita, R. A. ^{xxxix}, pode-se afirmar com certeza que o plano recíproco é o (-2-2-1). Comparando-se os valores dos ângulos e suas respectivas distâncias interplanares medidas com os valores teóricos encontrou-se uma boa correlação de indexação confirmando a identidade do carboneto como sendo M₂C.

Resumo:

	Medido	Teórico
Ângulo	109º	107,6º
d1	2,36 Å*	2,28Å (I _{DRX=} 100%)
d2	2,08 Å	2,12Å (I _{DRX=} 20%)
d1/d2	3,44	3,30

*muito forte



Na figura 74 é apresentado o difratograma de elétrons (lado esquerdo), e seu respectivo espectrograma por EDS (lado direito) de um carboneto M_6C . Neste caso, não foi feita a indexação porque o MET apresentava problemas com o estágio duplo goniométrico, porém o espectrograma mostrando altos teores de ferro, molibdênio e tungstênio indicam que o mesmo é M_6C .



Figura 74 - Figura de difração de elétrons (à esquerda) e espectrograma por EDS (à direita) do carboneto M₆C da amostra de MCWCI-Co_{free}, tratada isotermicamente a 950 °C por 3.600s.

Na figura 75, pode-se ver uma eletromicrografia em campo claro de uma lâmina fina da amostra tratada a 950 °C por 3.600s. Observa-se um carboneto M₂C fazendo interface com um M₆C e este último com o M₇C₃. No interior do carboneto M₆C, próximo ao carboneto M₇C₃, observaram-se dois carbonetos globulares MC.



Figura 75 - Eletromicrografia de MET, obtida em STEM, de carbonetos MC, M₂C e M₂C_{rich Cr} de disco de lâmina fina de MCWCI-Co_{free} tratado isotermicamente a 950 ℃ por 3.600s.

Na figura 76 é apresentado o difratograma de elétrons (lado esquerdo), e seu respectivo espectrograma por EDS (lado direito) de um carboneto M_6C . A indexação identificou o plano recíproco (3,7,8) relativo ao carboneto M_6C .



Figura 76 - Figura de difração de elétrons (à esquerda) e espectrograma por EDS (à direita) do carboneto M₆C da amostra de MCWCI-Co_{free}, tratada isotermicamente a 950 °C por 3.600s.



S = 0,001



S = 0,04

Comparando-se os valores dos ângulos e suas respectivas distâncias interplanares medidas com os valores teóricos encontrou-se uma boa correlação de indexação confirmando a identidade do carboneto como sendo M₆C.

Resumo:

	Medido	Teórico
Ângulo	102º	102,8º
d1	2,45 Å	2,55 Å (I _{DRX=} 20%)
d2	2,05 Å	2,14 Å (I _{DRX=} 100%)
d1/d2	1,19	1,19

OBS: a razão d1/d2 isola possíveis efeitos (erros) da constante de câmara (deve ser corrigida para 2,97 Å.cm.

Nas figuras 77 e 78 são apresentados os difratogramas de elétrons (lado esquerdo), e seus respectivos espectrogramas por EDS (lado direito) dos carbonetos MC e M₂C, respectivamente. O cálculo de indexação não está sendo mostrado.



Figura 77 - Figura de difração de elétrons (à esquerda) e espectrograma por EDS (à direita) do carboneto MC da amostra de MCWCI-Co_{free}, tratada isotermicamente a 950 °C por 3.600s.



Figura 78 - Figura de difração de elétrons (à esquerda) e espectrograma por EDS (à direita) do carboneto M₂C da amostra de MCWCI-Co_{free}, tratada isotermicamente a 950 °C por 3.600s.

Na figura 79 é mostrado o espectrograma por EDS do carboneto M_7C_3 da figura 75. Pode-se ver que este apresenta teores de cromo e de ferro bem altos enquanto que vanádio, molibdênio e tungstênio são bem baixos.





5.3.8 MCWCI-Co_{free} Tratado Isotermicamente a 950 °C por 7.200s

Na micrografia da amostra tratada isotermicamente a 950 ℃ por 7.200s, atacada com reagente Murakami, da figura 80 fica evidente o serrilhamento relativo à decomposição do carboneto M₂C original quando estava no estado bruto de fundição. Os carbonetos globulares observados sobre a matriz aumentaram em sua densidade numérica, podendo ser vistos no interior da região demarcada, cujo exterior é formado por um halo cinza claro.



Figura 80 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 950 °C por 7.200s atacado com reagente Murakami. Aumento de 1.000X.

Na micrografia da figura 81, da amostra tratada isotermicamente a 950 °C por 7.200s e atacada com picrato de sódio alcalino, observa-se uma borda, relativa ao carboneto M_6C , mais engrossada. Em volta dos carbonetos MC podem-se ver vários pontos atacados indicando serem do tipo M_6C . Do lado de fora da região demarcada na figura é observado o halo de coloração cinza clara.



Figura 81 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 950 °C por 7.200s atacado com picrato de sódio alcalino. Aumento de 1.000X.

Na micrografia da figura 82, onde a amostra tratada isotermicamente a 950 °C por 7.200s foi atacada com ácido crômico eletrolítico, fica evidente o ataque massivo sobre os carbonetos do tipo MC. Os carbonetos do tipo M₂C irregular e M₂C_{rich Cr} são atacados somente em suas bordas. Sobre a matriz vêem-se vários aglomerados de carbonetos globulares que se supõe serem também do tipo MC apesar da literatura mencionar que às vezes o ataque eletrolítico revela também M₇C₃. Nas micrografias com ataque Murakami vê-se um halo claro que se interpreta como havendo ausência de carbonetos do tipo M₂C e M₇C₃. Diferente das micrografias atacadas por reagente Murakami, observa-se que onde seria o halo claro na micrografia da figura 81 (atacada com picrato de sódio alcalino), na micrografia da figura 82 tem-se uma maior predominância de carbonetos globulares do tipo MC estão mais próximos dos carbonetos do tipo M₆C produtos de decomposição do M₂C.



Figura 82 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 950 °C por 7.200s atacado com ácido crômico eletrolítico. Aumento de 1.000X.

Nas eletromicrografias das figuras 83 e 84, em detector de elétrons retroespalhados da amostra tratada isotermicamente a 950 °C por 7.200s, vêem-se os carbonetos MC, M₂C remanescente e o carboneto M₆C, produto de decomposição do M₂C, na borda dos carbonetos MC primários e sobre a matriz. Podem-se ver também círculos bem escuros, indicando número atômico médio muito baixo, nas posições próximas aos carbonetos M₆C produtos de decomposição dos M₂C_{rich Cr} e dos carbonetos M₇C₃ que estão fazendo interface com a matriz. Estes círculos escuros são identificados como M₇C₃ que se esferoidizaram, como uma forma de abaixamento de energia livre. A identificação será confirmada mais a frente no texto.



Figura 83 - Eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados da amostra de MCWCI-Co_{free}, tratada isotermicamente a 950 °C por 7.200s. Podem-se ver os carbonetos M₂C e M₂C_{rich Cr} fazendo interface. Nas interfaces dos carbonetos M₂C_{rich Cr} com a matriz observa-se um início de decomposição para o carboneto M₆C. Sobre a matriz, aparecem carbonetos globulares com níveis de cinza maiores. Estudado no aumento de 5.000X.

Na Tabela 34 são apresentadas as microanálises por EDS de alguns carbonetos da figura 83.

Elementos	950 <i>°</i> C 7200s		
Elementos ·	МС	Mistura M ₆ C	M ₂ C
v	63,5	7,7	16,3
Cr	7,7	20,8	17,4
Fe	3,4	51,8	26,8
Мо	13,4	13,7	23,7
W	11,9	6,0	15,8
Z _{médio}	36,8	35,0	44,9

Tabela 34 - Microanálise por EDS em MEV e cálculo do
número atômico médio dos carbonetos MC, M ₂ C irregular, da
figura 83.
A microanálise do carboneto MC primário apresenta teor de vanádio bem alto, no valor de 63,5 at%. Esta microanálise, intitulada mistura M₆C, foi feita na interface do carboneto MC primário com a matriz. Esta região, apresentando formação de carboneto M₆C e muito pouco de M₇C₃, faz com que a microanálise por EDS fique um pouco modificada. A influência da matriz e do carboneto M₇C₃ é pouco significativa, podendo-se afirmar que os carbonetos que estão na borda dos MC primários são do tipo M₆C. A microanálise do M₂C remanescente foi feita no meio da seção transversal da plaqueta que pôde ser vista com o aumento de contraste e diminuição do brilho do MEV, no momento da obtenção da microanálise por EDS.



Figura 84 - Eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados da amostra de MCWCI-Co_{free}, tratada isotermicamente a 950 °C por 7.200s. Podem-se ver os carbonetos M₂C e M₂C_{rich Cr} fazendo interface. Nas interfaces dos carbonetos M₂C_{rich Cr} com a matriz observa-se um início de decomposição para o carboneto M₆C. Sobre a matriz, aparecem carbonetos globulares com níveis de cinza maiores. Estudado no aumento de 5.000X.

A Tabela 35 contém as microanálises dos carbonetos M_2C remanescentes, dos $M_2C_{rich Cr}$, dos M_6C , da matriz γ_{Fe} , e dos carbonetos M_7C_3 esferoidizados. Em algumas microanálises aparecem alterações nos teores de elementos químicos quando comparadas com as microanálises anteriores. Isto é devido à interação do feixe de elétrons com carbonetos que se situam na interface e ainda apresentam volume pequeno em relação ao volume de interação do feixe de elétrons. No caso do M₇C₃ globular, ou esferoidizado, a quantidade de ferro é muito grande quando comparada à de cromo, no entanto, os teores de molibdênio e tungstênio são muito baixos, gerando um número atômico médio baixo.

	950 ℃ 7200s						
Elementos	M ₂ C	$M_2C_{rich Cr}$	M ₆ C	Ŷ	M ₇ C ₃		
Si	-	-	-	1,0	-		
V	19,3	12,0	10,5	0,6	4,1		
Cr	22,6	38,2	13,4	4,8	21,0		
Mn	-	1,1	-	0,8	1,4		
Fe	13,3	14,0	44,7	92,3	67,7		
Мо	27,2	25,4	20,6	0,6	4,2		
W	17,5	9,3	10,8	-	1,6		
Z _{médio}	43,8	30,5	39,0	25,2	27,3		

Tabela 35 - Microanálise por EDS em MEV e cálculo do número atômico médio dos carbonetos MC, M₂C irregular, da figura 84.

Na figura 85 é mostrada uma linha de tempo de tratamento térmico do MCWCI-Co_{free} tratado a 950 °C por 7.200s. Observa-se para esta condição que além das etapas já descritas identifica-se carbonetos M_7C_3 esferoidizados.



Figura 85 - Linha do tempo de tratamento térmico mostrando as microestruturas encontradas no MCWCI-Co_{free} tratado a 950 °C por 7.200s.

5.3.9 MCWCI-Co_{free} Tratado Isotermicamente a 950 °C por 54.000s

Na figura 86, micrografia da amostra tratada isotermicamente a 950 °C por 54.000s e atacada com reagente Murakami, a decomposição do carboneto M₂C está quase finalizada. Observa-se que toda região onde existia o carboneto M₂C está com coloração preta. Nota-se também glóbulos de coloração cinza clara sobre os carbonetos decompostos. Os carbonetos globulares sobre a matriz engrossaram ainda mais e formam novamente alguns enfileiramentos.



Figura 86 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 950 °C por 54.000s atacado com reagente Murakami. Aumento de 1.000X.

Na figura 87, micrografia da amostra tratada isotermicamente a 950°C por 54.000s e atacada com picrato de sódio alcalino, a decomposição do carboneto M₂C está quase finalizada. Observa-se que toda região onde existia o carboneto M₂C está com coloração preta. Nota-se também glóbulos de coloração cinza clara sobre os carbonetos decompostos. Ainda existe o halo de coloração cinza clara próximo aos carbonetos de decomposição.



Figura 87 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 950 °C por 54.000s atacado com picrato de sódio alcalino. Aumento de 1.000X.

Na figura 88, micrografia da amostra tratada isotermicamente a 950°C por 54.000s e atacada com ácido crômico eletrolítico, observa-se no interior dos carbonetos produtos de decomposição de pontos atacados indicando serem do tipo MC secundários. A matriz apresenta os aglomerados de carbonetos MC globulares.



Figura 88 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 950 ℃ por 54.000s atacado com ácido crômico eletrolítico. Aumento de 1.000X.

Na eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados da amostra tratada isotermicamente a 950 °C por 54.000s, figura 89, observa-se carbonetos MC primários rodeados de carbonetos globulares M₆C. Os carbonetos M₆C provenientes da decomposição dos carbonetos M₂C, situados na região original dos M₂C, herança de posição, estão circundados por carbonetos do tipo M₇C₃. Dentro dos carbonetos M₆C, produtos de decomposição do M₂C, podem se ver carbonetos globulares secundários do tipo MC. Sobre a matriz observam-se carbonetos com número atômico médio bem alto e outros bem baixo. Com estas morfologias e estes números atômicos médios a hipótese dos mesmos serem M₆C e M₇C₃ é bem razoável.



brancas, cinzas claras e pretas, indicando diferentes números atômicos um os mesmos estão em profundidades diferentes dentro matriz gerando estas diferenças de coloração. Estudado no aumento de 5.000X.

As microanálises por EDS dos pontos da figura 89 são mostradas na Tabela 36. Pode-se ver no ponto 1, devido à microanálise apresentar alto teor de vanádio, um carboneto do tipo MC primário rodeado de carbonetos globulares, de coloração branca, indicando serem do tipo M₆C. Este carboneto MC primário faz interface com uma plaqueta de um carboneto do tipo M₆C (ponto 2). Este é produto inicial da decomposição do carboneto M₂C. Sobre estas plaquetas de carboneto M₆C podemse ver pequenos pontos enfileirados, de coloração cinza escuro, indicando serem do tipo MC globular secundário. Na interface entre as plaquetas de carbonetos M₆C e a matriz observa-se uma região de coloração preta que é identificada como sendo do tipo M_7C_3 . Nesta etapa de tratamento térmico, 950 °C por 54.000s, na região com coloração escura em volta dos carbonetos M_6C , produtos de decomposição dos carbonetos M_2C , observam-se círculos escuros indicando um início do processo de esferoidização do carboneto M_7C_3 .

No ponto 3 foi feita uma microanálise por EDS da matriz que apresentou teor de ferro e um teor baixo de silício, típico de resultados anteriores com relação a matriz.

No ponto 4 observa-se uma outra região em coloração preta que está próxima a um carboneto M_6C produto de decomposição do carboneto M_2C . Este carboneto M_6C está próximo a um carboneto M_6C em forma de filamentos formando uma pétala que é proveniente de um carboneto $M_2C_{rich Cr}$.

No ponto 5 observa-se um carboneto do tipo MC entre duas plaquetas de M_6C . Não se pode afirmar se este é do tipo primário ou secundário.

Sobre a matriz observam-se muitos carbonetos globulares de diferentes colorações. Estas colorações podem ser indicativas de diferentes tipos de carbonetos com as seguintes identificações: M_6C ou M_2C (cor branca), MC (cor cinza) e M_7C_3 (cor preta). Existe outra possibilidade para os carbonetos globulares de coloração branca e cinza: estes carbonetos estariam em diferentes níveis de profundidade e com isto de acordo com a quantidade de matriz sobre o carboneto observar-se-iam diferentes colorações, sendo, no entanto, uma possibilidade mais remota. Os carbonetos globulares de coloração preta que estão sobre a matriz dão indícios de poderem ser do tipo M_7C_3 .

Flomente	950 ℃ 54.000s						
Elemento	(1) MC	(2) M ₆ C	(3) matriz	(4) M ₇ C ₃	(5) MC		
Si			1,1				
V	64,9	14,3	0,7	7,3	57,5		
Cr	7,8	7,5	4,4	33,5	8,9		
Mn			1,2	1,6			
Fe	3,2	41,2	91,1	52,1	4,5		
Мо	12,8	23,1	0,8	4,2	16,1		
W	11,3	13,8	0,7	1,2	13,0		
Z _{médio}	36,2	40,3	25,9	25,5	37,8		

 Tabela 36 - Microanálise por EDS em MEV e cálculo do número atômico médio dos carbonetos da figura 89.

Pode-se comparar os resultados obtidos pelo EDS (Tabela 36) e pelo Thermocalc[®] (Tabela 15). Para o carboneto MC, acima identificado, os teores de vanádio e cromo são: 64,9 at% e 61,80 at% para o vanádio e 7,8 at% e 8,39 at% para o cromo. Os teores de ferro obtido por EDS e por Thermocalc[®] se diferenciam muito: 3,2 at% e 0,82at%. Os teores de molibdênio são: 12,8 at% e 20,56 at%. Os teores de tungstênio são 11,3 at% e 8,40 at%. Para o carboneto M₇C₃, os teores de vanádio são: 7,3 at% e 4,20 at%. Os teores de cromo são: 33,5 at% e 50,03 at%. Os teores de ferro são: 52,1 at% e 39,98 at%. Os teores de molibdênio são; 4,2 at% e 3,21 at%. Os teores de tungstênio são 1,2 at% e 1,38 at%. O que se nota é que as diferenças são maiores nos teores de cromo e ferro e que aparentam estarem invertidos. A soma dos teores dos elementos químicos cromo e ferro obtidos por EDS e por Thermocalc[®] são 85,6 at% e 90,01 at%.

Na eletromicrografia da figura 90, obtida em detector de elétrons retroespalhados da amostra tratada isotermicamente a 950 °C por 54.000s, observase além do que foi descrito sobre a figura 89, carbonetos M_6C enfileirados. Estas fileiras são mais extensas que as mencionadas em tratamentos a 950 °C por tempos menores.



 Figura 90 - Eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados da amostra de MCWCI-Co_{free}, tratada
 isotermicamente a 950 °C por 54.000s. Podem-se ver os carbonetos M₂C e M₂C_{rich Cr} fazendo interface. Nas interfaces dos carbonetos M₂C_{rich Cr} com a matriz observa-se um início de decomposição para o carboneto M₆C. Sobre a matriz, aparecem carbonetos globulares com níveis de cinza maiores. Estudado no aumento de 5.000X.

Na figura 91 é mostrada uma linha de tempo de tratamento térmico do MCWCI-Co_{free} no estado bruto de fundição e tratado a 950 °C por tempos crescentes até 54.000s. Observa-se a descrição da microestrutura através dos vários tratamentos térmicos. Mesmo após tratamento térmico a 950 °C por 54.000s ainda se observou a presença de carboneto M₂C metaestável remanescente.





5.3.10 MCWCI-Co_{free} Tratado Isotermicamente a 1.050 °C por 10s

Na micrografia da figura 92, da amostra tratada a 1.050 ℃ por 10s e atacada com reagente Murakami, vê-se que ao se comparar com as figuras 44, 50 e 54, relativas aos tratamentos isotérmicos a 950 ℃ por 10s, 100s e 300s, respectivamente, os carbonetos atacados se assemelham mais com uma condição intermediária a 950 ℃ entre 100s e 300s de tratamento isotérmico. O aglomerado de carbonetos globulares, que se encontra sobre a matriz, apresenta muita semelhança com o da amostra tratada a 950 ℃ por 300s. As considerações mencionadas anteriormente, com relação à identificação dos carbonetos, são as mesmas.



Figura 92 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 1.050 °C por 10s atacado reagente Murakami. Aumento de 1.000X.

Na micrografia da figura 93, da amostra tratada a $1.050 \,^{\circ}$ C por 10s e atacada com picrato de sódio alcalino, os carbonetos M₆C atacados se assemelham à condição de tratamento isotérmico próximo a 950 $^{\circ}$ C por 300s. As considerações mencionadas anteriormente, com relação à identificação dos carbonetos M₆C, são as mesmas.



Figura 93 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 1050 ℃ por 10s atacado com picrato de sódio alcalino. Aumento de 1.000X.

Como não foram feitas micrografias das amostras tratadas isotermicamente a $950 \,^{\circ}$ C por 10s, 100s e 300s e atacadas com ácido crômico eletrolítico, compara-se a figura 94, amostra tratada a $1.050 \,^{\circ}$ C por 10s, com as figuras 61 e 62, $950 \,^{\circ}$ C por 600s. Nota-se que os carbonetos globulares do aglomerado sobre a matriz da amostra tratada a $1.050 \,^{\circ}$ C por 10s estão mais engrossados.



Figura 94 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 1050 °C por 10s atacado com ácido crômico eletrolítico. Aumento de 1.000X.

Na eletromicrografia obtida em detector de elétrons retroespalhados da figura 95 não se observa a decomposição do carboneto M₂C em carboneto M₆C que foi constatada na micrografia da figura 93, amostra atacada com picrato de sódio alcalino. Esperava-se eletromicrografias parecidas com as das figuras 56 e 57, amostras tratadas a 950 °C por 300s, onde os carbonetos M_6C situados na interface entre o $M_2C_{rich Cr}$ e a matriz ficassem evidentes. Este fato se deve a falta de experiência do pesquisador no momento no qual os estudos foram feitos. O que se percebe na eletromicrografia abaixo é que começam aparecer carbonetos M_6C na interface entre os carbonetos MC primários e a matriz.



retroespalhados da amostra de MCWCI-Co_{free}, tratada isotermicamente a 1.050 ℃ por 10s. Estudado no aumento de 2.500X.

Na figura 96 é mostrada uma linha de tempo de tratamento térmico do MCWCI-Co_{free} tratado a 1.050 °C por 10s. Observa-se para esta condição que além das etapas já descritas identificam-se carbonetos M₆C produtos de decomposição dos carbonetos M₂C e ainda M₆C globulares situados na interface entre carbonetos MC primário e a matriz martensítica.



Figura 96 - Linha do tempo de tratamento térmico mostrando as microestruturas encontradas no MCWCI-Co_{free} tratado a 1.050 °C por 10s.

5.3.11 MCWCI-Co_{free} Tratado Isotermicamente a 1.050 °C por 100s

Na micrografia da figura 97, da amostra tratada a 1.050 °C por 100s e atacada com reagente Murakami, pode-se ver que ao se comparar com a micrografia da figura 92, relativa ao tratamento isotérmico a 1.050 °C por 10s, os carbonetos estão mais atacados. Os carbonetos globulares do aglomerado, situado sobre a matriz, estão mais engrossados com relação aos carbonetos globulares da micrografia da figura 92.



Figura 97 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 1.050 °C por 100s atacado reagente Murakami. Aumento de 1.000X.

Na figura 98, micrografia da amostra tratada isotermicamente a $1.050 \,^{\circ}$ C por 100s e atacada com picrato de sódio alcalino, se comparada com a figura 93 ($1.050 \,^{\circ}$ C por 10s), não se percebe evolução de decomposição do carboneto M₂C para o M₆C. Este fato pode ter ocorrido devido à escolha do campo de estudo na amostra. Nos campos da amostra pode ocorrer diferentes velocidade de decomposição local, embora fosse realizado um esforço no sentido de minimizar este efeito através do tamanho do corpo-de-prova e do tipo de processo de tratamento térmico. A amostra foi submetida ao tratamento em banho de sal e

dependendo da escolha do campo de estudo na amostra pode-se induzir a conclusões errôneas sobre a evolução da decomposição.



Figura 98 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 1050 °C por 100s atacado com picrato de sódio alcalino. Aumento de 1.000X.

Ao se comparar a micrografia da figura 99 com a da figura 94, das amostras tratadas a $1.050 \,^{\circ}$ C por 100s e 10s, respectivamente, as duas atacadas com ácido crômico eletrolítico, percebem-se diferenças significativas. As bordas dos carbonetos estão mais atacadas indicando maior presença de carboneto MC produto de decomposição do carboneto M₂C. Na matriz, os carbonetos globulares MC estão mais engrossados.



Figura 99 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 1050 ℃ por 100s atacado com ácido crômico eletrolítico. Aumento de 1.000X.

Na eletromicrografia da figura 100, obtida em elétrons retroespalhados da amostra tratada a 1.050 °C por 100s, percebe-se a decomposição dos carbonetos M₂C_{rich Cr} e M₂C irregular que está acontecendo na interface com a matriz formando o carboneto M₆C. Ao compararmos as figuras 56 e 57 (amostra tratada a 950 ℃ por 300s) com a figura 105, fica notável que a amostra tratada a 1.050°C por 100s apresenta uma maior decomposição para o carboneto M₆C. Na figura 100 observase sobre a matriz que alguns carbonetos globulares apresentam-se em fileiras curtas, da ordem de 3µm a 5µm. Ao lado direito do carboneto M₂C_{rich Cr}, na interface com a matriz, observa-se o carboneto M₆C e um círculo escuro, carboneto M₇C₃ esferoidizado. A Tabela 37 apresenta algumas microanálises guímicas por EDS e o cálculo dos seus respectivos números atômicos médios que auxilia na identificação de alguns pontos. A microanálise do ponto relativo ao carboneto M₆C esta prejudicada devido ao tamanho do feixe de elétrons frente ao tamanho do carboneto. O tamanho do volume de interação do feixe de elétrons sendo maior que o do carboneto, interfere na microanálise e fica difícil avaliar quantitativamente esta influência.



Figura 100 - Eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados da amostra de MCWCI-Co_{free}, tratada isotermicamente a 1.050 °C por 100s. Estudado no aumento de 7.500X.

Tabela 37 - Microanálise	e por EDS e	em MEV e	e cálculo	dc
número atômico médio	dos carbon	ietos da f	igura 10	0.

Elemento	1050 °C 100s					
Liemento	MC M ₂ C _{rich Cr}		M ₆ C	M ₂ C		
V	63,0	14,4	7,7	19,5		
Cr	7,8	35,0	22,3	25,5		
Mn	-	1,9	1,0	1,1		
Fe	5,7	19,8	48,8	11,9		
Мо	12,6	22,0	15,4	28,2		
W	10,8	7,0	4,7	13,7		
Zmédio	36,4	35,8	32,6	41,9		

Na figura 101 é mostrada uma linha de tempo de tratamento térmico do MCWCI-Co_{free} tratado a 1.050 °C por 100s. Observa-se para esta condição que além das etapas já descritas, identificam-se agregados de carbonetos (possivelmente MC, M_6C , M_7C_3 e/ou M_6C) situados numa posição central da poça eutética.



Figura 101 - Linha do tempo de tratamento térmico mostrando as microestruturas encontradas no MCWCI-Co_{free} tratado a 1.050 °C por 100s.

5.3.12 MCWCI-Co_{free} Tratado Isotermicamente a 1.050 °C por 300s

Na micrografia da figura 102, da amostra tratada a 1.050 °C por 300s e atacada com reagente Murakami, pode-se ver os carbonetos M₂C já apresentam em suas bordas um serrilhamento indicando forte decomposição. Os carbonetos globulares, que com este ataque indicam serem dos tipos M₂C ou M₇C₃, estão situados sobre a matriz, aparentemente mais engrossados, e outros na borda dos carbonetos primários MC.



Figura 102 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 1.050 ℃ por 300s atacado reagente Murakami. Aumento de 1.000X.

Na figura 103, micrografia da amostra tratada a $1.050 \,^{\circ}$ C por 300s e atacada com picrato de sódio alcalino, podem-se ver os carbonetos M₆C na borda dos M₂C remanescentes e dos MC primários, no primeiro caso como sendo produto de decomposição, isto devido à ocupação de posição que o carboneto M₆C toma, e no segundo caso ocorrendo uma formação do carboneto M₆C na borda do MC primário.Os carbonetos M_6C globulares sobre a matriz estão agora em menor número que os possíveis M_2C e M_7C_3 , porém mais engrossados.



Figura 103 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 1050 °C por 300s atacado com picrato de sódio alcalino. Aumento de 1.000X.

Na micrografia da figura 104, da amostra tratada a 1.050 °C por 300s e atacada com ácido crômico eletrolítico, observa-se que aparecem carbonetos globulares na interface entre os carbonetos M₂C e a matriz. A aparência de serrilhamento dos carbonetos M₂C pode ser devida ao ataque no contorno do M₂C ou serrilhamento complementar com relação ao M₆C, podendo os carbonetos M₆C e MC formarem uma bainha em torno do M₂C de forma que estes fiquem em posições alternantes. Observam-se ainda alguns pontos atacados em regiões mais internas dos carbonetos M₆C, indicando serem carbonetos globulares do tipo MC. A densidade do número de carbonetos globulares MC sobre a matriz é muito grande. Observa-se também aumento da fila de carbonetos globulares MC sobre a matriz.



Figura 104 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 1050 ℃ por 300s atacado com ácido crômico eletrolítico. Aumento de 1.000X.

Na eletromicrografia da figura 105 obtida em detector de elétrons retroespalhados da amostra tratada a 1.050 °C por 300s se observa que a decomposição dos carbonetos $M_2C_{rich Cr}$ já está bem adiantada em relação à decomposição que os M_2C irregulares. Na interface entre os carbonetos M_6C , produtos de decomposição do $M_2C_{rich Cr}$, e a matriz observa-se uma região escura que indica ser do tipo M_7C_3 . Não foi feita a microanálise por EDS, mas ao se comparar com as figuras 83 e 84, da amostra tratada a 950 °C por 7.200s, fica mais clara sua identificação visual. Os carbonetos M_6C , produtos de decomposição dos carbonetos M_2C , assumem uma morfologia do tipo filamentar nas bordas. Percebese ainda um semicírculo de coloração preta próximo a interface do M_6C com a matriz. Este já foi identificado como sendo carboneto M_7C_3 que está esferoidizado. O carboneto M_7C_3 se forma na interface entre os carbonetos M_6C , produto de decomposição do M_2C , e a matriz. Inicialmente ele assume a forma da borda do M_6C com a matriz e em seguida assume a forma de esfera.



Figura 105 - Eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados da amostra de MCWCI-Co_{free}, tratada isotermicamente a 1.050 °C por 300s. Estudado no aumento de 10.000X.

A Tabela 38 mostra a microanálise por EDS e os $Z_{médio}$ dos carbonetos da eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados da figura 105. Os resultados reforçam algumas identificações, embora a microanálise do carboneto M_6C fique ainda prejudicada por motivos já expostos anteriormente e com isso influencia no cálculo do respectivo número atômico médio.

Elomonto	1050 <i>°</i> C 300s				
Liemento	M ₆ C M ₂ C _{rich Cr}		M ₂ C		
v	11,2	14,5	17,9		
Cr	14,3	31,1	25,7		
Mn	1,2	-	0,8		
Fe	41,5	19,2	13,9		
Мо	22,9	25,2	27,3		
W	8,9	10,0	14,4		
Z _{médio}	37,6	38,6	41,7		

Tabela 38 - Microanálise por EDS em MEV e cálculo do número atômico médio dos carbonetos da figura 105.

Na figura 106 é mostrada uma linha de tempo de tratamento térmico do MCWCI-Co_{free} tratado a 1.050 °C por 300s. Observa-se para esta condição que além das etapas já descritas, identificam-se agregados de carbonetos (possivelmente MC, M_6C , M_7C_3 e/ou M_6C) enfileirados situados numa posição central da poça eutética e ainda carbonetos M_7C_3 secundários em bandas e alguns carbonetos M_7C_3 esferoidizados.



Figura 106 - Linha do tempo de tratamento térmico mostrando as microestruturas encontradas no MCWCI-Co_{free} tratado a 1.050 °C por 300s.

5.3.13 MCWCI-Co_{free} Tratado Isotermicamente a 1.050 °C por 600s

Na micrografia da figura 107, da amostra tratada a 1.050 ℃ por 600s e atacada com reagente Murakami, pode-se ver que a decomposição dos M₂C continua evoluindo. Os carbonetos globulares, que com este ataque indicam serem dos tipos M₂C e/ou M₇C₃, estão situados sobre a matriz, aparentemente em menor densidade numérica e mais engrossados que na condição da amostra tratada a 1.050 ℃ por 300s. Observa-se também um aumento no número de carbonetos situados na borda dos carbonetos primários MC.



Figura 107 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 1.050 ℃ por 600s atacado reagente Murakami. Aumento de 1.000X.

Na figura 108, micrografia da amostra tratada a 1.050 °C por 600s e atacada com picrato de sódio alcalino, pode-se ver que quase não sobrou carboneto M_2C , indicando que aparentemente houve total decomposição. Os carbonetos M_6C globulares sobre a matriz vêm diminuindo em número e engrossando.



Figura 108 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 1050 °C por 600s atacado com picrato de sódio alcalino. Aumento de 1.000X.

Na micrografia da figura 109, da amostra tratada $1.050 \,^{\circ}$ C por 600s e atacada com ácido crômico eletrolítico, ao se comparar com a micrografia da figura 104 (1050 $^{\circ}$ C por 300s) percebe-se que diminuiu o número de carbonetos sobre a matriz. Percebe-se ainda que houve um engrossamento dos carbonetos globulares situados nas regiões próximas aos carbonetos M₆C e MC primário, formando um halo com maior densidade numérica de carbonetos.



Figura 109 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 1050 ℃ por 600s atacado com ácido crômico eletrolítico. Aumento de 1.000X.

Na eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados da figura 110,

da amostra tratada a 1.050 °C por 600s, observam-se os carbonetos M_6C rodeados

pelo carboneto M_7C_3 . Neste caso fica clara a morfologia do carboneto M_6C em forma de pétala. Pode-se ver um carboneto M_7C_3 esferoidizado.



retroespalhados da amostra de MCWCI-Co_{free}, tratada isotermicamente a 1.050 °C por 600s. Estudado no aumento de 15.000X.

Na eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados da figura 111, amostra tratada a $1.050 \,^{\circ}$ C por 600s e que sofreu ataque semiprofundo, fica visível o serrilhamento do carboneto M₇C₃. Observa-se também que ainda existem carbonetos M₂C irregular remanescente.



Figura 111 - Eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados da amostra de MCWCI-Co_{free}, tratada isotermicamente a 1.050 °C por 600s com ataque semiprofundo. Estudado no aumento de 10.000X.

Na figura 112 é mostrada uma linha de tempo de tratamento térmico do MCWCI-Co_{free} tratado a 1.050 °C por 600s. Observa-se para esta condição que além das etapas já descritas, identificam-se agregados de carbonetos MC globulares formando um halo e que os carbonetos M_7C_3 e/ou M_6C situados na matriz estão mais engrossados.



Figura 112 - Linha do tempo de tratamento térmico mostrando as microestruturas encontradas no MCWCI-Co_{free} tratado a 1.050 °C por 600s.

5.3.14 MCWCI-Co_{free} Tratado Isotermicamente a 1.050 °C por 1.800s

A micrografia da figura 113, amostra tratada a $1.050 \,^{\circ}$ C por 1.800s, se comparada com a micrografia da figura 107 ($1.050 \,^{\circ}$ C por 600s), não se percebe muita diferença com relação ao M₆C e nem com relação aos carbonetos M₂C e M₇C₃ globulares sobre a matriz.



Figura 113 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 1.050 ℃ por 1.800s atacado reagente Murakami. Aumento de 1.000X.

Na micrografia da figura 114, da amostra tratada a 1.050 °C por 1.800s, observa-se claramente que aumentam as regiões não atacadas com picrato de sódio alcalino dentro do que seriam as posições herdadas dos carbonetos M₂C. Estas regiões podem estar compostas com carbonetos dos tipos M₂C M₇C₃ e MC. A densidade numérica de carbonetos globulares que estão situados sobre a matriz aumentou.



Figura 114 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 1050 °C por 1.800s atacado com picrato de sódio alcalino. Aumento de 1.000X.

Na micrografia da figura 115, da amostra tratada a 1.050 °C por 1.800s, quando comparada com relação à micrografia da figura 109 (amostra tratada a 1.050 °C por 600s), percebe-se que aumentou muito a quantidade de carbonetos MC globulares sobre a matriz, tanto na borda como internamente aos carbonetos produtos de decomposição do M_2C .



Figura 115 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 1050 °C por 1.800s atacado com ácido crômico eletrolítico. Aumento de 1.000X.

Na eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados da figura 116, amostra tratada a 1.050 °C por 1.800s, são identificados visualmente os carbonetos MC primários fazendo interface com carbonetos M₆C situados em sua borda. Estes carbonetos apresentam coloração cinza clara indicando terem número atômico médio alto. Ainda restam carbonetos M₂C_{rich Cr} sem se decompor totalmente, e na sua borda podem-se ver filamentos de carbonetos M_6C rodeados de carbonetos M_7C_3 .



Figura 116 - Eletromicrografia em detector de eletrons retroespalhados da amostra de MCWCI-Co_{free}, tratada isotermicamente a 1.050 ℃ por 1.800s. Estudado no aumento de 7.500X.

A Tabela 39 mostra as microanálises e os números atômicos médios de alguns carbonetos. Com relação às microanálises dos carbonetos M₆C, a de número 4 é relativa a um carboneto M₆C que está fazendo interface com carboneto M₂C_{rich Cr} e devido a este fato tem-se um teor de cromo um pouco mais alto. A de número 5 é relativa a interface do carboneto M₆C com carboneto MC e por esta razão o teor de vanádio está mais alto. A de número 6 está relacionada com a interface do carboneto M₆C com carboneto de silício e ferro altos, causando uma composição final alterada nestes teores.

Elomonto	1050 °C 1800s						
Elemento	matriz	МС	M ₂ C	(4) M ₆ C	(5) M ₆ C	(6) M ₆ C	
Si	1,0	-	-	-	-	1,2	
V	7,8	58,2	18,2	5,2	21,7	1,8	
Cr	1,0	8,3	19,9	11,4	7,4	6,9	
Mn	-	-	1,2	1,0	0,62	1,4	
Fe	88,0	4,1	14,5	49,3	43,0	72,4	
Мо	1,5	17,0	29,5	22,3	14,8	9,0	
W	0,7	12,4	16,8	10,9	12,4	7,4	
Z _{médio}	25,8	36,9	41,9	38,1	39,6	34,4	

Tabela 39 - Microanálise por EDS em MEV e cálculo do número atômico médio dos carbonetos da figura 116.

Na eletromicrografia obtida em detector de retroespalhados da figura 117, da amostra tratada a 1.050 °C por 1.800s, observa-se um carboneto M₂C remanescente, e em sua interface com a matriz o carboneto M₆C. A decomposição aconteceu inclusive próximo à borda de um carboneto MC primário, sendo que o carboneto M₆C ficou sendo um elo de união entre o M₂C e o MC. Na superfície do carboneto M₆C observam-se minúsculos círculos pretos indicando serem carbonetos globulares MC secundários. Na interface entre os carbonetos M₆C e a matriz aparece uma região escura indicando ser carboneto do tipo M₇C₃. Sobre a matriz, vêem-se carbonetos globulares com número atômico alto, próximo ao número atômico médio do M₆C, que estão engrossados, e ao fundo outros carbonetos globulares de menor tamanho.



Figura 117 - Eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados da amostra de MCWCI-Co_{free}, tratada isotermicamente a 1.050 ℃ por 1.800s. Estudado no aumento de 10.000X.

Na eletromicrografia obtida em detector de elétrons retroespalhados da figura 118, pode-se confirmar o que se vê na figura 117: carbonetos M_2C remanescentes circundados por carbonetos M_6C e sobre eles carbonetos globulares secundários, minúsculos, indicando serem do tipo MC.



Figura 118 - Eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados da amostra de MCWCI-Co_{free}, tratada isotermicamente a 1.050 ℃ por 1.800s. Estudado no aumento de 10.000X.

Na figura 119 é mostrada uma linha de tempo de tratamento térmico do MCWCI-Co_{free} tratado a 1.050 °C por 1.800s. Observa-se para esta condição que
além das etapas já descritas, identificam-se carbonetos em MC secundários em bandas e globulares. Os globulares são produtos da decomposição de carbonetos M_2C mais M_6C e M_7C_3 . Estes se situam nas regiões onde existem conjuntos dos carbonetos M_6C e M_7C_3 .



Figura 119 - Linha do tempo de tratamento térmico mostrando as microestruturas encontradas no MCWCI-Co_{free} tratado a 1.050 °C por 1.800s.

5.3.15 MCWCI-Co_{free} Tratado Isotermicamente a 1.050 °C por 3.600s

Nas amostras tratadas a 1.050 ℃ por 3.600s não houve estudo com microscopia ótica dos carbonetos através de ataques metalográficos.

Na figura 120, a eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados da amostra tratada a 1.050 °C por 3.600s, pode-se observar um carboneto M₂C remanescente fazendo interface com uma bainha de carboneto M₆C. Na interface entre a bainha de carboneto M₆C e a matriz vê-se uma região bem escura que se identifica como carboneto M₇C₃. Do tratamento a 1.050 °C por 1.800s para 3.600s houve um aumento significativo de carboneto M₆C e de carbonetos globulares MC secundários situados em seu interior. Usando um pouco mais de brilho na imagem observa-se na matriz regiões mais escuras que indicam serem carbonetos do tipo M₇C₃.



Figura 120 - Eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados da amostra de MCWCI-Co_{free}, tratada isotermicamente a 1050 ℃ por 3.600s. Podem-se ver os carbonetos M₂C do tipo irregular e, entre eles, o M₂C_{rich Cr}. Estudado no aumento de 7.500X.

Na figura 121, eletromicrografia obtida em detector de elétrons retroespalhados da amostra tratada a 1.050 °C por 3.600s e que sofreu ataque semiprofundo, vê-se carbonetos globulares com números atômicos médios altos. Nota-se que estes carbonetos apresentam hábitos cristalográficos bem definidos. As projeções destes carbonetos indicam serem losangos. Estes carbonetos estão sendo identificados como M₆C.



Figura 121 - Eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados da amostra de MCWCI-Co_{free}, tratada isotermicamente a 1050 °C por 3.600s. Estudado no aumento de 15.000X.

Na eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados da figura 122, da amostra tratada a 1.050 °C por 3.600s e que sofreu ataque semiprofundo, vê-se que estes carbonetos são do tipo M₆C e M₇C₃, não sobrando nenhum M₂C e nem mesmo algum carboneto globular secundário do tipo MC. A Tabela 40 reforça a afirmação com suas microanálises e seus cálculos de número atômico médio. A possível explicação de os carbonetos M₇C₃ apresentarem uma coloração cinza um pouco mais clara se deve ao fato de que somente quando se procede ao ataque semiprofundo a taxa de contraste do detector de elétrons retroespalhados ressalta os microconstituintes. A microanálise por EDS das regiões compostas por carboneto M₆C continuam prejudicadas devido ao seu tamanho ser muito próximo do diâmetro do feixe de elétrons.



Figura 122 - Eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados da amostra de MCWCI-Co_{free}, tratada isotermicamente a 1050 °C por 3.600s. Estudado no aumento de 10.000X.

Elemento	1050 <i>°</i> C 3600s			
Liemento	M ₇ C ₃	M ₆ C		
v	9,4	5,0		
Cr	34,0	15,2		
Mn	1,9	-		
Fe	49,1	47,8		
Мо	4,2	22,8		
w	1,5	9,2		
Z _{médio}	17,2	38,8		

Tabela 40 - Microanálise por EDS em MEV ecálculo do número atômico médio dos carbonetosda figura 122.

Na figura 123, a eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados da amostra tratada a 1.050 °C por 3.600s, observa-se um carboneto M₂C remanescente fazendo interface com uma bainha de carboneto M₆C. Na interface entre a bainha de carboneto M₆C e a matriz vê-se uma região de coloração cinza escura identificada como carboneto M₇C₃. Esta eletromicrografia reforça que ainda existem carbonetos M₂C remanescentes.



Figura 123 - Eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados da amostra de MCWCI-Co_{free}, tratada isotermicamente a 1050 °C por 3.600s. Estudado no aumento de 10.000X.

A Tabela 41 apresenta as microanálises por EDS e cálculos dos números

atômicos médios das regiões onde aparecem carbonetos M₂C e M₆C da figura 123.

A microanálise por EDS do carboneto identificado como M7C3 não se faz necessária

já que na figura 122 fez-se esta caracterização.

Flomonto	1050℃ 3600s			
Liemento	M ₂ C	M ₆ C		
V	19,9	9,1		
Cr	23,7	12,0		
Fe	11,0	40,6		
Мо	29,2	24,7		
W	16,1	13,5		
Z _{médio}	43,9	42,0		

Tabela 41 - Microanálise por EDS em MEV ecálculo do número atômico médio dos carbonetosda figura 123.

5.3.16 MCWCI-Co_{free} Tratado Isotermicamente a 1.050 °C por 7.200s

Na micrografia da figura 124, da amostra tratada a 1.050 °C por 7.200s e atacada com reagente Murakami, pode-se ver que ao se comparar com as figuras 102, 107 e 113, relativas aos tratamentos isotérmicos a 1.050 °C por 300s, 600s e 1.800s, respectivamente, fica evidente a evolução da decomposição dos carbonetos M_2C em M_6C , M_7C_3 e MC. Observam-se regiões não atacadas formando alvéolos desde a borda até o interior do carboneto M_6C Os carbonetos globulares do aglomerado, situado sobre a matriz, não apresentam modificações significativas.



Figura 124 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 1.050 °C por 7.200s atacado reagente Murakami. Aumento de 1.000X.

Na figura 125, micrografia da amostra tratada isotermicamente a $1.050 \,^{\circ}$ C por 7.200s e atacada com picrato de sódio alcalino, apresentam também alvéolos não atacados no interior dos carbonetos M₆C. Este fato reforça a afirmação de que estes alvéolos são compostos por carbonetos do tipo M₂C ou M₇C₃ ou ainda MC secundário. Podem-se ver os carbonetos M₆C globulares engrossados sobre a matriz.



Figura 125 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 1050 °C por 7.200s atacado com picrato de sódio alcalino. Aumento de 1.000X.

Na micrografia da figura 126, amostra tratada a 1.050 °C por 7.200s e atacada com ácido crômico eletrolítico, pode-se ver pontos minúsculos no interior dos carbonetos que já estão decompostos em M₆C. Estes são identificados através deste ataque como sendo carbonetos MC secundários, ou seja, produto de decomposição do carboneto M₆C. Podem-se ver os carbonetos globulares MC com tamanho muito menor que os M₆C que se situam sobre a matriz.



Figura 126 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 1050 ℃ por 7.200s atacado com ácido crômico eletrolítico. Aumento de 1.000X.

A eletromicrografia obtida em detector de elétrons retroespalhados da figura 127, da amostra tratada a 1.050 °C por 7.200s, reforça a afirmação de que o carboneto M₂C se decompõe em M₆C, ocupando o espaço original do mesmo. Forma-se, em seguida uma bainha de carboneto M₇C₃ na interface do carboneto M₆C com a matriz. Dentro do carboneto M₆C, inicia-se uma nova decomposição formando carbonetos secundários do tipo M₇C₃ e MC. Nesta condição de tratamento térmico ainda se observam carbonetos M₂C remanescentes.



Figura 127 - Eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados da amostra de MCWCI-Co_{free}, tratada isotermicamente a 1050 ℃ por 7.200s. Estudado no aumento de 10.000X.

A eletromicrografia obtida em elétrons retroespalhados da figura 128, da amostra tratada a $1.050 \,^{\circ}$ C por 7.200s, além de mostrar o que foi visto na figura 127, ressalta a presença de carbonetos M₆C na borda de carbonetos MC primários.



Figura 128 - Eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados da amostra de MCWCI-Co_{free}, tratada isotermicamente a 1050 °C por 7.200s. Estudado no aumento de 5.000X.

A microanálise por EDS e o cálculo do número atômico médio do carboneto M₆C, mostrados na Tabela 42, relativos a uma região mais massiva de carboneto M₆C e que tem tamanho de aproximadamente 2 µm, serviu para caracterização otimizada. Esta microanálise pode ser usada como referência para o carboneto M₆C

produto de decomposição do M2C em ligas MCWCI-Cofree.

Flomontos	1050 ℃ 7200s	
Liementos	M ₆ C	
V	8,2	
Cr	8,6	
Fe	48,0	
Мо	20,7	
W	14,5	
Z _{médio}	44,0	

Tabela 42 - Microanálise por EDS em MEV e
cálculo do número atômico médio dos carbonetos
da figura 128.

Na figura 129, eletromicrografia em campo claro obtida em TEM (do lado esquerdo) e espectrograma obtido por EDS (lado direito) em lâmina fina de amostra tratada a 1.050 °C por 7.200s, pode-se ver um carboneto globular rico em vanádio que desta forma é caracterizado como sendo MC. Na Tabela 43 é apresentada a microanálise composicional do carboneto MC. Deve-se tomar cuidado com a interpretação dos teores obtidos em EDS por TEM devido apresentar menor exatidão. Como o estudo em TEM é custoso, houve uma seleção das amostras tratadas termicamente baseada nos estudos prévios em MEV. Sabia-se que nesta condição havia carbonetos produtos de decomposição que interessava ser estudados.



Figura 129 - Eletromicrografia em campo claro obtida em MET do carboneto globular do tipo MC da amostra de MCWCI-Co_{free}, tratada isotermicamente a 1050 °C por 7.200s (à esquerda). Microanálise dos elementos químicos obtida por EDS do carboneto (à direita).

Elemento Linha	Atômico %	Atômico % Erro
VK	58,1	+/- 0,7
Cr K	6,9	+/- 0,3
Fe K	9,6	+/- 0,4
Mo L	15,9	+/- 0,6
WL	9,5	+/- 0,5
Total	100,0	

Tabela 43 – Microanálise quantitativa, por EDS, da amostra tratada a 1050 °C por 7200 s, pode-se ver que a análise química do ponto (1) corresponde ao carboneto MC.

Na figura 130, eletromicrografia em campo claro obtida em TEM (do lado esquerdo) de lâmina fina de amostra tratada a $1.050 \,^{\circ}$ C por 7.200s, vê-se um carboneto globular com hábito cristalino bem evidenciado. O espectrograma obtido por EDS (lado direito) indica que o carboneto é rico em ferro, molibdênio e tungstênio, e assim é caracterizado como sendo M₆C.



Figura 130 - Eletromicrografia em campo claro obtida em MET do carboneto M₆C da amostra de MCWCI-Co_{free}, tratada isotermicamente a 1050 °C por 7.200s (à esquerda). Microanálise dos elementos químicos obtida por EDS do carboneto (à direita).

Na figura 131 é apresentado o difratograma de elétrons do carboneto M_6C caracterizado na figura 130.



Figura 131 – Figura de difração de elétrons do carboneto M₆C da eletromicrografia acima.

Na figura 132, eletromicrografia em campo claro obtida em TEM de lâmina fina de amostra tratada a 1.050 °C por 7.200s, vêem-se dois carbonetos globulares M_2C e M_6C fazendo interface. No carboneto M_6C vêem-se as linhas paralelas que são representantes da falha de empilhamento. O espectrograma obtido por EDS, apresentado na figura 133, do lado esquerdo, indica ser o carboneto do tipo M_2C . Confirma-se esta afirmação comparando com os espectrogramas da liga bruto de fundição das figuras 41 e 42. O espectrograma do lado direito da figura 133, que apresentam teores de vanádio, molibdênio e tungstênio altos caracteriza o carboneto M_6C .



Figura 132 - Eletromicrografia em campo claro obtida em MET dos carbonetos M₂C e M₆C da amostra de MCWCI-Co_{free}, tratada isotermicamente a 1050 °C por 7.200s.



Figura 133 - Microanálise dos elementos químicos obtida por EDS dos carbonetos mostrados na eletromicrografia acima.

A figura 134, eletromicrografia em campo claro obtida em TEM de lâmina fina de amostra tratada a 1.050 °C por 7.200s, mostra do lado esquerdo um carboneto M_6C com hábito cristalino e ainda maclado. Sua microanálise, do lado direito da figura, apresenta um pico muito alto de Fe K_a, que é característico do carboneto M_6C .



Figura 134 - Eletromicrografia em campo claro obtida em MET do carboneto M₆C da amostra de MCWCI-Co_{free}, tratada isotermicamente a 1050 °C por 7.200s (à esquerda). Microanálise dos elementos químicos obtida por EDS do carboneto (à direita).

Na figura 135, eletromicrografia em campo claro obtida em TEM de lâmina fina de amostra tratada a 1.050 °C por 7.200s, é apresentada a identificação dos carbonetos obtida através de microanálise por EDS de alguns carbonetos, mostrada na figura 136.



Figura 135 - Eletromicrografia em campo claro obtida em MET dos carbonetos $M_2C e M_6C$ da amostra de MCWCI-Co_{free}, tratada isotermicamente a 1050 °C por 7.200s.



Figura 136 - Microanálise dos elementos químicos obtida por EDS dos carbonetos M₇C₃ (lado esquerdo) e do MC (lado direito) mostrados na eletromicrografia da figura 123.

Para confirmar e complementar a identificação obtida através de espectrogramas por EDS, foi feito um mapeamento elementar, mostrado nas figuras 137 e 138, utilizando uma grade desenhada posteriormente. As linhas selecionadas foram:

Mo
$$L_{\alpha}$$
= 2,293 keV
W L_{α} = 8,396 keV

O W M_a apresenta uma raia no igual a 1,774 keV que pode se confundir com a do Si L_a que é 1,739 keV. A resolução do detector de EDS é entre 0,133 kev e 0,138 kev. A diferença entre elas é 0,045 keV, ocorrendo sobreposição. Portanto ao selecionar o elemento tungstênio, mesmo sendo a raia L_a, tem-se uma forte influência sobre a raia do Si K_a, invalidando o mapeamento do elemento silício.

Neste mapeamento de sete elementos químicos, feito com aumento de 120.000 X e EHT de 200 kV, observa-se que no caso do carbono fica tênue a diferença entre matriz e carboneto. Pode-se ver rapidamente no mapeamento de vanádio os carbonetos MC globulares no meio ou na borda dos carbonetos M_6C . Os carbonetos M_7C_3 são facilmente identificáveis por serem ricos em cromo e ferro e muito pobres em molibdênio e tungstênio. As regiões ricas em molibdênio e tungstênio estão representando o carboneto M_6C .



dos carbonetos da amostra de MCWCI-Co_{free}, tratada isotermicamente a 1050 ℃ por 7.200s.



vanádio, cromo, ferro, molibdênio e tungstênio (da esquerda para direita e de cima para baixo) com o EDS obtidos em MET dos carbonetos da amostra de MCWCI-Co_{free}, tratada isotermicamente a 1050 ℃ por 7.200s.

Na figura 139 é mostrada um resumo do mapeamento da figura 138 onde na coloração em verde tem-se os carbonetos M_6C , em vermelha observa-se os carbonetos MC e em amarela são os carbonetos M_7C_3 . O carboneto M_7C_3 faz interface com o M_6C . Neste caso, não se percebe que carboneto MC tenha feito interface com o M_7C_3 . Um carboneto MC globular se situa rodeado de carboneto M_6C .



Figura 139 – Resumo do mapeamento dos carbonetos baseado nos mapeamentos elementares da figura 138.

5.3.17 MCWCI-Co_{free} Tratado Isotermicamente a 1.050 °C por 54.000s

Na micrografia da figura 140, da amostra tratada a 1.050 °C por 54.000s e atacada com reagente Murakami, pode-se ver que ao se comparar com as figuras 102, 107, 113 e 124, relativas aos tratamentos isotérmicos a 1.050 °C por 300s, 600s, 1.800s e 7.200s, respectivamente, fica evidente a evolução da decomposição dos carbonetos M₂C em M₆C, M₇C₃ e MC. Houve diminuição das regiões não atacadas em forma de alvéolos no interior do carboneto M₆C O serrilhamento nas bordas dos carbonetos M₆C, produto de decomposição do M₂C, estão mais proeminentes. Os carbonetos globulares do aglomerado, situado sobre a matriz, não apresentam modificações significativas.



Figura 140 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 1.050 °C por 54.000s atacado reagente Murakami. Aumento de 1.000X.

Na figura 141, micrografia da amostra tratada isotermicamente a $1.050 \,^{\circ}$ C por 54.000s e atacada com picrato de sódio alcalino, apresentam-se regiões internas ao M₆C não atacadas. Este fato reforça a afirmação de que estes alvéolos são compostos por carbonetos M₇C₃ ou MC secundário. Podem-se ver os carbonetos M₆C globulares engrossados sobre a matriz.



Figura 141 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 1050 °C por 54.000s atacado com picrato de sódio alcalino. Aumento de 1.000X.

Na micrografia da figura 142, amostra tratada a $1.050 \,^{\circ}$ C por 54.000s e atacada com ácido crômico eletrolítico, é possível notar pontos minúsculos no interior dos carbonetos que já estão decompostos em M₆C. Estes são identificados através deste ataque como sendo carbonetos MC secundários, ou seja, produto de decomposição do carboneto M₆C. Podem-se ver os carbonetos globulares MC com tamanho muito menor que os M₆C que se situam sobre a matriz.



Figura 142 - Micrografia de MCWCI-Co_{free} tratada isotermicamente a 1050 °C por 54.000s atacado com ácido crômico eletrolítico. Aumento de 1.000X.

A eletromicrografia obtida em detector de elétrons retroespalhados da figura 143, da amostra tratada a 1.050 °C por 54.000s, pode-se ver a evolução da decomposição ao se comparar com as condições de tratamentos isotérmicos anteriores. Esta eletromicrografia ajuda a reforçar a afirmação de que o carboneto M_2C se decompõe em M_6C , ocupando o espaço original do mesmo. Forma-se, em seguida uma bainha de carboneto M_7C_3 na interface do carboneto M_6C com a matriz. Dentro do carboneto M₆C, inicia-se uma nova decomposição formando carbonetos secundários do tipo M7C3 e MC. Nesta condição de tratamento térmico não se observam carbonetos M₂C remanescentes. A quantidade de carbonetos secundários globulares MC situados no interior do carboneto M₆C está menor que na condição a qual a amostra foi tratada a 1.050 °C por 7.200s. Os comprimentos das fileiras de carbonetos globulares M₆C sobre a matriz estão maiores e quase paralelas. Os carbonetos M₆C globulares situados na interface entre os carbonetos MC primários e a matriz estão mais engrossados e alguns coalesceram. Podem-se ver onze círculos de coloração preta situados na interface entre os carbonetos M₆C e a matriz. Estes carbonetos M₇C₃, que foram vistos em condições de tratamentos térmicos em menor tempo, agora aparentam terem maior diâmetro.



Figura 143 - Eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados da amostra de MCWCI-Co_{free}, tratada isotermicamente a 1050 ℃ por 54.000s. Estudado no aumento de 10.000X.

As microanálises por EDS da Tabela 44 de alguns pontos reforçam as caracterizações obtidas na eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados da figura 143.

Flomontos	1050 <i>°</i> C 54000s			
Liementos	M ₇ C ₃	МС		
V	9,1	63,9		
Cr	32,9	7,3		
Mn	1,0	-		
Fe	49,0	3,9		
Мо	5,8	13,8		
W	2,1	11,1		
Z _{médio}	28,1	36,1		

Tabela 44 - Microanálise por EDS em MEV e cálculo do númeroatômico médio dos carbonetos da figura 143.

A eletromicrografia obtida em detector de elétrons retroespalhados da figura 144, da amostra tratada a 1.050 °C por 54.000s, reforça as afirmações acima.



Figura 144 - Eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados da amostra de MCWCI-Co_{free}, tratada isotermicamente a 1050 °C por 54.000s. Estudado no aumento de 5.000X.

Na figura 145 é mostrada uma eletromicrografia em campo claro da lâmina fina de uma amostra tratada a 950 ℃ por 54.000s obtida em microscópio eletrônico de transmissão e varredura (STEM). Podem ser vistos carbonetos globulares do tipo M₆C e M₇C₃ fazendo interfaces entre eles. Suas figuras de difração de elétrons e seus respectivos espectrogramas por energia dispersiva de raios X (EDS) estão apresentados abaixo.



Figura 145 - Eletromicrografia em campo claro obtida em MET dos carbonetos da amostra de MCWCI-Co_{free}, tratada isotermicamente a 1050 ℃ por 54.000s.

Na figura 146 é apresentado o difratograma de elétrons (lado esquerdo), e seu respectivo espectrograma por EDS (lado direito) de um carboneto M_6C . O que diferencia o $M_{23}C_6$ do M_6C é sua composição apresentando grandes picos de ferro, molibdênio e tungstênio e, também, porque a reflexão (-313) mostrada na seta é forte (20% de intensidade) no M_6C e muito fraca (1% de intensidade) no $M_{23}C_6$.



Figura 146 – Figura de difração de elétrons (à esquerda) e espectrograma por EDS (à direita) do carboneto M₆C da amostra de MCWCI-Co_{free}, tratada isotermicamente a 1050 °C por 54.000s.



Fazendo-se a indexação pela metodologia proposta por Mesquita, R. et al. ^{xxxix} afirma-se com certeza que o plano recíproco é o (310). Comparando-se os valores dos ângulos e suas respectivas distâncias interplanares medidas com os valores teóricos encontrou-se uma boa correlação de indexação confirmando a identidade do carboneto como sendo M_6C .

Resumo:

	Medido	Teórico
Ângulo	108º	107,6º
d1	5,47 Å	5,33 Å
d2	3,35 Å	3,21 Å
d1/d2	1,63	1,66

Na figura 147 é apresentado o difratograma de elétrons (lado esquerdo), e seu respectivo espectrograma por EDS (lado direito) de um carboneto M_6C . O que diferencia a identificação como sendo a do plano recíproco (130) do $M_{23}C_6$ ou o plano (-8,1,6) do M_7C_3 , é baixo teor de Cr.



Figura 147 - Figura de difração de elétrons (à esquerda) e espectrograma por EDS (à direita) do carboneto M₆C da amostra de MCWCI-Co_{free}, tratada isotermicamente a 1050 ℃ por 54.000s.

Fazendo-se a indexação pode-se afirmar com certeza que o plano recíproco é o (475). Comparando-se os valores dos ângulos e suas respectivas distâncias interplanares medidas com os valores teóricos encontrou-se uma boa correlação de indexação confirmando a identidade do carboneto como sendo M₆C.



Resumo:

	Medido	Teórico
Ângulo	109º	107,6º
d1	1,89 Å	1,86 Å
d2	3,24 Å	3,36 Å
d1/d2	0,56	0,55

Na figura 148 é apresentado o difratograma de elétrons (lado esquerdo), e seu respectivo espectrograma por EDS (lado direito) de um carboneto M_7C_3 . O que o identifica como tal é que os *spots* são fortes no difratograma e coincidem com as reflexões de alta intensidade do M_7C_3 .



Figura 148 - Figura de difração de elétrons (à esquerda) e espectrograma por EDS (à direita) do carboneto M₇C₃ da amostra de MCWCI-Co_{free}, tratada isotermicamente a 1050 °C por 54.000s.

Fazendo-se a indexação pode-se afirmar com certeza que o plano recíproco é o (-111). Comparando-se os valores dos ângulos e suas respectivas distâncias interplanares medidas com os valores teóricos encontrou-se uma boa correlação de indexação confirmando a identidade do carboneto como sendo M₇C₃. Esta medida é difícil devido ao *streaking*.

Resumo:

	Medido	Teórico
Ângulo	109º	107,6º
d1	7,16 Å*	6,99Å
d2	2,08 Å	2,12Å
d1/d2	3,44	3,30

Na figura 149 é apresentado o difratograma de elétrons (lado esquerdo), e seu respectivo espectrograma por EDS (lado direito) de um carboneto M_6C .



Figura 149 - Figura de difração de eletrons (a esquerda) e espectrograma por EDS (à direita) do carboneto M₆C da amostra de MCWCI-Co_{free}, tratada isotermicamente a 1050 ℃ por 54.000s.

Na figura 150 é apresentado o difratograma de elétrons (lado esquerdo), e seu respectivo espectrograma por EDS (lado direito) de um carboneto M_6C .



espectrograma por EDS (à direita) do carboneto M₆C da amostra de MCWCI-Co_{free}, tratada isotermicamente a 1050 °C por 54.000s.

Na figura 151 é apresentado o difratograma de elétrons (lado esquerdo), e

seu respectivo espectrograma por EDS (lado direito) de um carboneto M₇C₃.



No espectrograma da figura 151 pode ser ver que é característico de carboneto do tipo M_7C_3 apresentando altos teores de cromo e ferro, e muito baixos de vanádio, molibdênio e tungstênio.

Na figura 152 é mostrada uma linha de tempo de tratamento térmico do MCWCI-Co_{free} tratado a 1.050 °C por 54.000s. Observa-se para esta condição que além das etapas já descritas, carbonetos M_7C_3 , M_6C e MC globulares enfileirados.



Figura 152 - Linha do tempo de tratamento térmico mostrando as microestruturas encontradas no MCWCI-Co_{free} tratado a 1.050 °C por 54.000s.

A Tabela 45 mostra os resultados das composições químicas para os carbonetos MC e M_6C e M_7C_3 do MCWCI-Co_{free} calculados pelo Thermocalc[®] para 950 °C (Tabela 15) e 1.050 °C (Tabela 19) no estado de equilíbrio. Para a condição de 1.050 °C, calculado pelo Thermocalc[®], não existe o carboneto M_7C_3 . Ela também apresenta os resultados obtidos por EDS: no estado bruto de fundição (tabelas 21 e 26) com exceção do carboneto M_6C que é produto de decomposição do carboneto M_2C metaestável. Os resultados das composições químicas dos carbonetos MC, M_6C e M_7C_3 do MCWCI-Co_{free} tratado a 950 °C por 54.000s (Tabela 36) são também apresentados. As composições químicas dos carbonetos MC provenientes do MCWCI-Co_{free} tratados a 1.050 °C por 54.000s (Tabela 44) podem também serem comparados. A composição química do carboneto M_6C apresentado na tabela 45 é proveniente do tratamento a 1.050 °C por 7.200s (Tabela 42).

Os resultados obtidos através de SEM, TEM e EDS indicam que o carboneto MC apresenta maior teor de ferro e tungstênio e menor teor de molibdênio que o obtido através do Thermocalc[®].

As composições químicas dos carbonetos M₆C (obtidos através de SEM, TEM e EDS) indicam maior teor de vanádio e menor teor de tungstênio que o obtido através do Thermocalc[®].

As composições químicas dos carbonetos M₇C₃ (obtidos através de SEM, TEM e EDS) indicam um valor muito menor do teor de cromo e muito maior do teor de ferro que o obtido através do Thermocalc[®], indicando claramente uma inversão de dos teores nestes elementos químicos. A solubilidade do ferro no carboneto M₇C₃ do MCWCI-Co_{free} é maior que o obtido pelo cálculo obtido pelo Thermocalc[®]. O fenômeno inverso ocorre para o teor de cromo. A somatória do teor de ferro e cromo

obtido pelo SEM. TEM e EDS, é menor que a calculada pelo Thermocalc[®]. A Tabela 45 permite tecer muitas outras considerações que não estão abordadas no texto.

O teor traço de manganês que aparece no cálculo do Thermocalc[®] dos carbonetos MC e M_7C_3 não foi detectado por SEM, TEM e EDS para o carboneto MC e para o M_7C_3 só se apresentou para as condições de 950 °C e 1.050 °C por 54.000s.

	i	94.0005.	. ~	<i>.</i>	<i>/</i>		
Tabala	Carboneto	Composição química (%at) dos elementos de liga dos carbonetos					
		v	Cr	Mn	Fe	Мо	W
Tabela 15	MC(Thermocalc 950 ℃)	61,80	8,39	0,03	0,82	20,56	8,40
Tabela 19	MC(Thermocalc 1.050°C)	61,35	9,85	0,03	1,42	18,88	8,46
Tabela 21	MC(EDS, bruto de fundição)	62,5	8,2	-	4,2	13,4	11,7
Tabela 36	MC(EDS, 950 ℃ por 54.000s)	64,9	7,8	-	3,2	12,8	11,3
Tabela 44	MC _(EDS, 1.050 °C por 54.000s)	63,9	7,3	-	3,9	13,8	11,1
Tabela 15	M ₆ C(Thermocalc 950 ℃)	1,84	5,54	-	48,57	22,81	21,23
Tabela 19	$M_6C_{(Thermocalc \ 1.050\ ^{\circ}C)}$	2,20	6,17	-	49,22	22,58	19,83
Tabela 36	M ₆ C _(EDS, 950 °C por 54.000s)	14,3	7,5	-	41,2	23,1	13,8
Tabela 42	M ₆ C(EDS, 1.050 ℃ por 7.200s)	8,2	8,6	-	48,0	20,7	14,5
Tabela 15	M_7C_3 (Thermocalc 950 °C)	4,20	50,03	1,21	39,98	3,21	1,38
Tabela 26	M7C3 (EDS, bruto de fundição)	6,0	32,1	-	53,7	5,4	2,7
Tabela 36	M ₇ C _{3 (EDS, 950 ℃ por 54.000s)}	7,3	33,5	1,6	52,1	4,2	1,2
Tabela 44	M ₇ C ₃ (EDS, 1.050 ℃ por 54.000s)	9,1	32,9	1,0	49,0	5,8	2,1

Tabela 45 – Comparação das composições químicas dos carbonetos do MCWCI-Co_{free} calculadas por Thermocalc[®], e obtida por SEM, TEM e EDS nas condições de tratamentos térmicos de 950 °C e 1.050 °C por 54.000s

Através de uma extensa avaliação estatística foram levantados as médias e os desvios padrões das microanálises por EDS somente dos elementos de liga do MCWCI-Co_{free} e em seguida os teores foram normalizados para 100 at%. Neste trabalho está apresentada somente as médias, que já dão bom indícios na identificação dos carbonetos. De forma geral, é possível identificar os microconstituintes usando os seguintes critérios:

Matriz – os teores dos elementos químicos seguem a Tabela 46. O Z médio é em torno de 27. A característica principal da análise química composicional da matriz, quando obtida por SEM, TEM e EDS, é um teor de ferro muito alto, 88,0 at%, e a presença de silício, 1,5 at%. A soma de molibdênio e tungstênio é 2,2 at%.

Tabela 46 - Análise química composicionalem at% da matriz.					
Si	V	Cr	Fe	Мо	W
1,5	2,5	4,0	88,0	1,4	0,8

 M_2C – os teores dos elementos químicos seguem a Tabela 47. O Z médio é em torno de 44. O M_2C irregular e regular-complexo apresentam como características composicionais principais teores de molibdênio e tungstênio alto, 28,3 at% e 15,8 at%, respectivamente. O teor de cromo de 21,7 at% ajuda a diferenciar do $M_2C_{rich Cr}$. A soma dos teores de molibdênio e tungstênio é 44,1 at%. O tungstênio equivalente é 72,4 at%.

Tabela 47 - Análise química composicional em at% do M ₂ C.					
V Cr Fe Mo W					
18,9	21,7	15,0	28,3	15,8	
$M_2C_{rich Cr}$ – os teores dos elementos químicos seguem a Tabela 48.

O Z médio é em torno de 41. O M₂C_{rich Cr} além de apresentar o teor de cromo muito alto se comparado ao M₂C, de 35,9 at%, ainda tem teores de molibdênio e tungstênio de 24,4 at% e 9,2 at%. A soma dos teores de molibdênio e tungstênio é 33,6 at%. O tungstênio equivalente é 58,0 at%.

Tabela 48 - Análise química composicional em at% do M₂C_{rich Cr}. V Fe Мо W Cr 15,2 **35,9** 14,6 **24,4 9,2**

MC – os teores dos elementos químicos seguem a Tabela 49.

O Z médio é em torno de 35. O teor muito alto de vanádio, 64,1 at%, caracteriza este carboneto. O molibdênio e o tungstênio apresentam teores de 13,4 at % e 10,8 at%, respectivamente. A soma dos teores de molibdênio e tungstênio é 24,2 at%. O tungstênio equivalente é 37,6 at%.

Tabela 49 - Análise química composicional em at% do MC.							
	V	Cr	Fe	Мо	W		
	64,1	7,4	4,4	13,4	10,8		

 M_6C – os teores dos elementos químicos seguem a Tabela 50. O teor muito alto de ferro, 51,3 at%, caracteriza este carboneto. O molibdênio e o tungstênio apresentam teores de 17,6 at% e 11,6 at%, respectivamente. A soma dos teores de molibdênio e tungstênio é 29,2 at%. O tungstênio equivalente é 46,8 at%.

O Z médio é em torno de 44.

 V
 Cr
 Fe
 Mo
 W

 11,2
 8,3
 51,3
 17,6
 11,6

 M_7C_3 – os teores dos elementos químicos seguem a Tabela 51. Os teores de cromo e ferro são: 30,1 at% e 51,0 at%, respectivamente. Este carboneto se caracteriza por apresentar a soma dos teores de cromo com ferro muito alta, neste caso: 81,1 at%. O molibdênio e o tungstênio apresentam teores muito baixos com relação aos outros carbonetos, 6,9 at% e 2,5 at%. A soma dos teores de molibdênio e tungstênio é 9,4 at%. O tungstênio equivalente é 9,4 at%.

O Z médio é em torno de 25.

 V
 Cr
 Fe
 Mo
 W
 8,36
 30,1
 51,0
 6,9
 2,5
 2,5

Na figura 153 são apresentados os gráficos dos teores em at% dos elementos químicos para cada tipo de carboneto presente no MCWCI-Co_{free}. Pode-se ver os teores médios, mínimos e máximos de cada elemento químico. No último gráfico, à

direita e em baixo, é apresentado a soma dos teores de molibdênio com tungstênio em at% para cada tipo de carboneto.





Nota-se que o teor em at% de vanádio é bem mais alto que os outros elementos de liga no carboneto do tipo MC. Os teores de cromo são mais baixos para o carboneto do tipo M₆C. Os teores de ferro são mais altos para os carbonetos

M₆C e M₇C₃. Os teores de molibdênio e o tungstênio são maiores para os carbonetos do tipo M₂C, no entanto não apresentam diferenças significativas frente aos outros carbonetos. A soma dos teores de molibdênio e tungstênio apresenta as mesmas tendências que as mostradas para seus elementos químicos quando avaliados isoladamente. Estes gráficos ajudam a avaliar rapidamente na identificação dos carbonetos quando se tem uma microanálise por EDS.

5.3.18 Estudo da Penetração do Feixe de Elétrons aplicado em MCWCI-Co_{free}

Na figura 154 é mostrada a curva (em coloração preta) da profundidade de interação obtida por simulações de Monte Carlo para microconstituintes estudados com suas respectivas densidades; e as profundidades de interação segundo as fórmulas de Kanaya-Okayama para uma tensão de aceleração de 20 keV fixa e densidade variável. A profundidade de penetração do feixe de elétrons primários, calculada pela fórmula recomendada pela Oxford Instruments Ltd (fabricante do espectrômetro), esta representada pela curva em vermelho.



Figura 154 – Gráficos da penetração usando a fórmula de Kanaya-Okayama (em vermelho), o sugerido da Oxford Instruments Ltd (em preto) e pontos calculados por simulação de Monte Carlo.

A fórmula de Kanaya-Okayama sub-dimensiona a profundidade de interação com relação às simulações de Monte Carlo. Comparando-se as curvas e os pontos observa-se que a fórmula que calcula a profundidade de penetração é uma estimativa que não deve ser usada para casos onde as exigências são maiores, nem mesmo a fórmula de Kanaya-Okayama. As simulações de Monte Carlo por fazerem uma estimativa com valores maiores é a melhor estimativa.

5.3.19 Simulação de Monte Carlo Aplicada ao MCWCI-Co_{free}

Neste trabalho, como as densidades dos carbonetos não estavam disponíveis, foi utilizado a densidade calculada pelo CASINO. Os outros parâmetros inseridos foram: diâmetro do feixe de elétrons no valor de 148 nm, tensão de aceleração de 20kV e número de elétrons simulados igual a 5.000. Neste último caso, as variações dos resultados quando se modificava o número de elétrons simulados não era expressiva. Foram feitas simulações da interação do feixe do tipo: no microconstituinte puro, na interface entre dois microconstituintes, em camada (espessura de 300 nm)/substrato composta de diferentes microconstituintes. Foram coletados os dados relativos à profundidade de interação, raios X gerados e elétrons retroespalhados gerados.

Na figura 155 (lado esquerdo) pode-se ver o volume de energia devido às interações do feixe de elétrons com um carboneto do tipo MC. Na coloração vermelha aparece a região onde são produzidos os elétrons retroespalhados. Pode-se observar que a maior parte dos elétrons retroespalhados está situada numa região que vai até 300 nm de profundidade. Na região de 300 nm a 600 nm observa-se uma quantidade muito menor de elétrons retroespalhados, sendo quase desprezível.



Figura 155 – Imagem de representação da interação do feixe de elétrons com o carboneto MC obtida através de simulação de Monte Carlo para MEV. Do lado esquerdo, pode-se ver o volume de interação do feixe de elétrons. Em vermelho, os elétrons retroespalhados. Do lado direito, o gráfico em azul representa a energia produzida e em vermelho a energia emitida.

Do lado direito, pode-se observar dois gráficos de intensidade de raios-X que variam com a profundidade da amostra. Em azul, vê-se a distribuição da intensidade de energia gerada, e em vermelho, a emitida. Notar que os raios X emitidos vão até a profundidade de cerca de 1 µm, e que da superfície até 900 nm a integral da curva é significativa. O que se observa na eletromicrografia obtida em detector de elétrons retroespalhados é um microvolume projetado de espessura menor do que o detectado na microanálise por energia dispersiva de raios X. O espectrômetro de energia dispersiva de raios X, sendo com um único detector de estado sólido de Si(Li), devido ao ângulo sólido, só detecta uma parcela ainda menor que a integral da curva de distribuição de intensidade de raios X emitidos. O alargamento máximo do volume devido às interações do feixe de elétrons vai até aproximadamente 3,2 µm.

Na figura 156 (lado esquerdo) pode-se ver o volume de energia devido às interações do feixe de elétrons com um carboneto do tipo M₂C. Pode-se observar que a maior parte dos elétrons retroespalhados está situada numa região que vai até

300 nm de profundidade. Na região de 300 nm a 600 nm observa-se uma quantidade muito menor de elétrons retroespalhados, guase desprezível.



Figura 156 – Imagem de representação da interação do feixe de elétrons com o carboneto M₂C obtida através de simulação de Monte Carlo para MEV. Do lado esquerdo, pode-se ver o volume de interação do feixe de elétrons. Em vermelho, os elétrons retroespalhados. Do lado direito, o gráfico em azul representa a energia produzida e em vermelho a energia emitida.

A distribuição da intensidade de energia gerada (em azul) e a emitida (em vermelho) variando com a profundidade estão representadas do lado direito da . Notar que os raios X emitidos vão até a profundidade de 900 nm, e que da superfície até 600 nm a integral da curva é significativa. A parcela da integral da curva de energia emitida que vai de 600 nm a 900 nm pode ser desprezada. O alargamento máximo do volume devido às interações do feixe de elétrons vai até aproximadamente 2,8 µm.

Na figura 157 (lado esquerdo) pode-se ver o volume de energia devido às interações do feixe de elétrons com um carboneto do tipo M₆C. Pode-se observar que a maior parte dos elétrons retroespalhados está situada numa região que vai até 300 nm de profundidade. Na região de 300 nm a 600 nm observa-se uma quantidade muito menor, quase desprezível, de elétrons retroespalhados.



Figura 157 - Imagem de representação da interação do feixe de elétrons com o carboneto M₆C obtida através de simulação de Monte Carlo para MEV. Do lado esquerdo, pode-se ver o volume de interação do feixe de elétrons. Em vermelho, os elétrons retroespalhados. Do lado direito, o gráfico em azul representa a energia produzida e em vermelho a energia emitida.

Nota-se que os raios X emitidos vão até a profundidade de 900 nm, e que da superfície até 600 nm a integral da curva é significativa. A parcela da integral da curva de energia emitida que vai de 600 nm a 900 nm pode ser desprezada. O alargamento máximo do volume devido às interações do feixe de elétrons vai até aproximadamente 2,8 µm.

Na figura 158 (lado esquerdo) pode-se ver o volume de energia devido às interações do feixe de elétrons com um carboneto do tipo M₇C₃. Pode-se observar que a maior parte dos elétrons retroespalhados está situada numa região que vai até 300 nm de profundidade. Na região de 300 nm a 600 nm observa-se uma quantidade muito baixa de elétrons retroespalhados.



Figura 158 - Imagem de representação da interação do feixe de elétrons com o carboneto M₇C₃ obtida através de simulação de Monte Carlo para MEV. Do lado esquerdo, pode-se ver o volume de interação do feixe de elétrons. Em vermelho, os elétrons retroespalhados. Do lado direito, o gráfico em azul representa a energia produzida e em vermelho a energia emitida.

Nota-se que os raios X emitidos vão até a profundidade de 900 nm, e que da superfície até 700 nm a integral da curva é significativa. A parcela da integral da curva de energia emitida que vai de 600 nm a 900 nm pode ser desprezada. O alargamento máximo do volume devido às interações do feixe de elétrons vai até aproximadamente 2,8 µm.

Na figura 159 (lado esquerdo) pode-se ver o volume de energia devido às interações do feixe de elétrons com a matriz do tipo martensita. Pode-se observar que a maior parte dos elétrons retroespalhados está situada numa região que vai até 200 nm de profundidade. Na região de 200 nm a 400 nm observa-se uma quantidade muito menor de elétrons retroespalhados, não significativa.



Figura 159 - Imagem de representação da interação do feixe de elétrons com o carboneto martensita obtida através de simulação de Monte Carlo para MEV. Do lado esquerdo, pode-se ver o volume de interação do feixe de elétrons. Em vermelho, os elétrons retroespalhados. Do lado direito, o gráfico em azul representa a energia produzida e em vermelho a energia emitida.

Nota-se que os raios X emitidos vão até a profundidade de 900 nm, e que da superfície até 600 nm a integral da curva é significativa. A parcela da integral da curva de energia emitida que vai de 700 nm a 900 nm pode ser desprezada. O alargamento máximo do volume devido às interações do feixe de elétrons vai até aproximadamente 3,0 µm.

Como pode ser observada, a profundidade de interação diminui com o aumento da densidade do material penetrado (cujas densidades foram calculadas pelo CASINO), o que gera também uma diminuição na profundidade de geração de raios X. Também é conveniente notar que a maior parte dos raios X característicos gerados no processo de interação é absorvida na amostra, sendo emitidos (deixam a superfície da amostra) apenas uma fração destes; e ainda, uma parcela pequena desta fração é coletada pelo espectrômetro.

Na figura 160 (lado esquerdo) pode-se ver o volume de energia devido às interações do feixe de elétrons com uma camada de 300 nm de carboneto M_6C sobre um substrato de carboneto do tipo MC. Pode-se observar que a maior parte

dos elétrons retroespalhados está situada numa região que vai até 300 nm de profundidade, ou seja, pode-se ver numa eletromicrografia em detector de retroespalhado a coloração relativa ao carboneto M₆C sem haver mistura significativa do substrato de carboneto MC. Na região de 300 nm a 600 nm observa-se uma quantidade quase desprezível de elétrons retroespalhados.



Figura 160 - Imagem de representação da interação do feixe de elétrons com uma camada de 300 nm carboneto M₆C sobre um substrato de carboneto MC obtida através de simulação de Monte Carlo para MEV. Do lado esquerdo, pode-se ver o volume de interação do feixe de elétrons. Em vermelho, os elétrons retroespalhados. Do lado direito, o gráfico em azul representa a energia produzida e em vermelho a energia emitida.

Conforme pode ser notado, a maior parte dos elétrons retroespalhados provém da camada superior. Todavia, os raios X característicos provêm da camada de carboneto M6C e do substrato de carboneto MC, já que ele vem de uma profundidade de até 900 nm. Desta maneira quando se obtém uma eletromicrografia em detector de elétrons retroespalhados a imagem é formada quase que exclusivamente pela região superior, embora uma análise química deva mostrar uma interferência da fase inferior, como mostrado na figura 161 (dependendo, evidentemente, das espessuras envolvidas).



Figura 161 – Espectrograma simulado sem o Bremmsstralung. Pode-se ver a influência na análise química do carboneto M₆C puro quando está cobrindo um carboneto MC.

Pode-se observar que os teores em peso de carbono e de vanádio sofrem um aumento expressivo enquanto que o teor de ferro diminui significativamente. O teor em peso de molibdênio diminui e os teores de cromo e de tungstênio praticamente não sofrem influência.

Uma vez que a região de interação tem um diâmetro muito maior do que o diâmetro do feixe de elétrons, como mostrado acima, também existe a possibilidade de interferência entre fases vizinhas, com região de incidência do feixe na interface. Na figura 162 é mostrada a emissão radial dos raios-X e elétrons retroespalhados.



Figura 162 – Distribuição das intensidades de raios X gerados e emitidos, e número de elétrons retroespalhados variando com a distância do ponto de impacto do feixe de elétrons primário.

Observa-se que o perfil da curva de distribuição do número de elétrons retroespalhados se assemelha a uma Gaussiana, o ponto de maior intensidade está próximo a 500 nm de distância do ponto de impacto do feixe de elétrons primário. A intensidade de elétrons retroespalhados começa a ser insignificante com a distância de 1 µm. Com esta curva pode-se pensar que a borda do carboneto fica mais grossa na eletromicrografia, um valor aproximado de 250 nm.

A curva de raios X emitidos termina a uma distância – aproximadamente 1 μm
 menor que a distância de elétrons retroespalhados.

Na figura 163 é mostrada a influência entre fases vizinhas na análise química. Fizeram-se simulações de Monte Carlo em dois carbonetos M_2C e M_6C vizinhos, lado a lado, com as seguintes distâncias: 1 µm da interface (dentro do carboneto M_2C), na interface dos carbonetos M_2C e M_6C , e a 1 µm de distância da interface (dentro do carboneto M_6C).



Figura 163 - Espectrograma simulado sem o Bremmsstralung. Pode-se ver a influência na análise química do carboneto M₂C fazendo interface com um carboneto MC.

Observa-se que o carbono, molibdênio, vanádio e cromo vão diminuindo à medida que se faz simulação desde o carboneto M₂C até o M₆C. O ferro aumenta significativamente com a variação da posição de impacto do feixe de elétrons primário. O tungstênio sofre pequena diminuição no seu teor em peso. Na interface, como os teores de cromo e de ferro são altos, induziria o usuário a identificar como sendo carboneto do tipo M₇C₃, porém com os teores de molibdênio e tungstênio altos, imediatamente perceber-se-ia que a identificação estaria enganada.

A interferência entre fases vizinhas ou entre fases sobrepostas pode alterar significativamente as análises. Este fato alerta para manter maiores cuidados na interpretação das microanálises químicas quantitativas e nas imagens de elétrons retroespalhados. Entretanto, como mostrado na figura 162, a maior parte dos sinais é gerado na região de interação do feixe, sendo que a contribuição das fases vizinhas só é significante se a fase possuir menor densidade, permitindo maior penetração do feixe nela. Temos que considerar que foi simulado um feixe de 1,5 µm, enquanto que o feixe utilizado no estudo de MEV era cerca de 150 nm, diminuindo, portanto, o espalhamento lateral.

5.4 Esquema de Decomposição do M₂C em ligas MCWCI-Co_{free}

Na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** pode-se ver do lado esquerdo e acima uma eletromicrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de um carboneto M₂C metaestável irregular de uma liga de MCWCI-Co_{free}. No centro da figura estão representados através de um esquema os carbonetos MC primário, M₂C irregular e M₂C_{rich Cr} numa matriz martensítica de um MCWCI-Co_{free} no estado bruto de fundição. Pode-se ver que o M₂C_{rich Cr} apresenta-se em forma de menisco entre duas ripas de M₂C, ou idiomórfico ao longo da interface do M₂C ou ainda isolado.





Figura 164 – Esquema mostrando os microconstituíntes presentes no MCWCI-Co_{free} e que serão descritos

Na figura 165 do lado esquerdo e acima está a representação dos microconstituíntes mostrados na figura 164. No centro da figura 165 pode-se ver o esquema dos mesmos microconstituíntes após tratamento isotérmico por longo tempo. Em coloração verde está representado o carboneto M₆C.

O carboneto M₂C_{rich Cr} é o primeiro a se decompor em M₆C e por isso está representado com maior volume de decomposição. Em seguida o carboneto M₂C irregular também começa a se decompor em M₆C. Os carbonetos M₆C globulares que estão sobre a matriz começam a engrossar e se alinhar formando fileiras compridas. Alguns carbonetos globulares ficam na interface dos carbonetos MC primários.

Após forma-se o carboneto M_7C_3 na interface entre o carboneto M_6C (produto de decomposição do M_2C irregular e do $M_2C_{rich Cr}$) e a matriz. Em seguida ocorre a esferoidização dos carbonetos M_7C_3 .



Figura 165 – Esquema mostrando os microconstituíntes formados após tratamento térmico de longo período.

Na figura 166 do lado esquerdo e acima pode se ver o esquema dos microconstituíntes do MCWCI-Co_{free} no estado bruto de fundição; a esquerda e abaixo o mesmo esquema, porém tratado isotermicamente; a direita e abaixo a eletromicrografia do M_2C . No centro da figura 166 é apresentado um esquema expandido que mostra a formação de carbonetos MC secundários globulares e enfileirados sobre o carboneto M_6C . Os carbonetos MC secundários globulares antes de se formarem possuem uma forma de banda e após longos tempos de tratamento térmico se esferoidizam.



Figura 166 – Esquema dos microconstituíntes formados após tratamento mostrando detalhes em maior aumento.

Na figura 167 é apresentada uma ilustração similar a da proposta por Boccalini e co-autores ^{xxvii, xxxi}, porém com uma versão para o MCWCI-Co_{free}.



Figura 167 – Esquema do mecanismo de decomposição do carboneto M₂C metaestável no MCWCI-Co_{free}. A evolução da decomposição segue a seta da esquerda para direita, que representa tempos mais longos de tratamento térmico.

A decomposição do M₂C metaestável ocorre em 3 etapas:

- A reação inicia na interface M₂C / matriz austenítica com a formação *in situ* do carboneto M₆C, que passa a crescer em função do consumo do carboneto M₂C. A força motriz para esta etapa é o potencial termodinâmico causado pela diminuição da energia livre decorrente da substituição de uma fase metaestável por uma estável.
- ii. O crescimento do M₆C à custa do M₂C requer o transporte de ferro desde a matriz até a interface M₆C / M₂C, assim como o transporte de vanádio para o interior do M₂C (a partir da interface M₆C / M₂C) e o transporte de cromo para fora do M₂C (a partir da interface M₆C / M₆C / matriz), dada a diferença de composição química entre estes dois carbonetos. Assim, há um acúmulo de vanádio no M₂C remanescente que é grande o suficiente para induzir a formação do carboneto MC

sob a forma de filme na interface M_6C / M_2C . O cromo é acumulado na interface do M_6C com a matriz formando filme de M_7C_3 .

iii. As duas etapas anteriores repetem-se até que todo o M₂C seja consumido, do que resulta um arranjo de bandas de precipitados de carbonetos MC e M₇C₃. Paralelamente, a morfologia destes carbonetos passam de filme para esferoidal (novamente como forma de diminuição da energia livre do sistema).

6 Conclusões

O estudo da evolução da morfologia e da composição dos microconstituintes de uma liga MCWCI-Co_{free} com composição Fe-2%C-5%V-5%Cr-5%Mo-5%W (em peso), no estado bruto de fundição e após tratamentos isotérmicos a 950°C e 1050°C por 10 s, 100 s, 300 s, 600 s, 1800 s, 3600 s, 7200 s e 54.000 s, permitiu as seguintes conclusões:

1) Após a solidificação do MCWCI-Co_{free}, foram encontrados os seguintes microconstituíntes na matriz: γ + MC, M₇C₃, γ + M₂C irregular, γ + M₂C regular-complexo, de acordo com o descrito na literatura, e além destes, o eutético γ + M₂C_{rich Cr}, não descrito anteriormente.Este carboneto com teor de Mo e W característicos do M2C irregular, apresenta um teor mais elevado de Cr;

Notou-se a presença de carbonetos globulares dispersos na matriz,
 do tipo MC, logo no estado bruto de fundição;

 Os carbonetos MC permanecem inalterados mesmo após tratamentos a 950 °C e 1050 °C por 54.000 s.

4) Os carbonetos metaestáveis M_2C_{rich} , M_2C irregular e regularcomplexo, após tratamentos térmicos a 950 °C por 100 s ou a 1050 °C por 10 s, reagem com a matriz austenítica produzindo primeiramente o carboneto M_6C , depois o M_7C_3 que em etapa posterior esferoidiza e finalmente ocorre a formação do carboneto MC globular no interior do carboneto M_6C . Estas decomposições formamse sobre o sítio onde os carbonetos M_2C ficavam originalmente. Ao se aproximar da decomposição total do M_2C , o agregado de carbonetos apresenta uma forma geral que lembra os M_2C , indicando uma herança de forma. Esta decomposição é tanto mais completa quanto maior o tempo de tratamento e com o aumento da temperatura.

5) Segundo a literatura os carbonetos MC precipitados apresentam reticulados do tipo CFC, porém foram encontrados alguns MC esferoidizados que tem retículo hexagonal;

O M₂C_{rich Cr} apresentou-se de forma cristalizada e não precipitada como já encontrada por outros autores;

7) Se considerarmos na análise composicional somente os elementos de liga, ou seja, sem o elemento carbono, os carbonetos M_6C , encontrados até agora, apresentam a soma de Mo e W de 36,87 (% at), indicando ser do tipo η_2 ;

8) Se considerarmos na análise composicional somente os elementos de liga, ou seja, sem o elemento carbono, os carbonetos M_7C_3 são constituídos principalmente de Cr e Fe, perfazendo um total aproximado de 81 at% e o restante é V, Mo e W.

9) A decomposição dos carbonetos eutéticos metaestáveis de tipo M_2C na liga MCWCI-Co_{free} é parecida com a decomposição do mesmo carboneto nos aços rápidos M2, tal como descrita por Fredriksson ^{xxi} e por Boccalini et al. ^{xiv}, com a diferença de que, nos MCWCI-Co_{free} além dos carbonetos M_6C participam também carbonetos M_7C_3 , na forma de produtos da decomposição do M_2C .

10) As reações de precipitação durante a decomposição dos carbonetos eutéticos metaestáveis M₂C na liga MCWCI-Co_{free} é muito semelhante à descrição feita por Hashimoto e Matsubara ^{iii, vi, xi e xviii} para uma liga MCWCI-Co contendo 5% de Co, com a diferença que na liga de Hashimoto aparentemente não existe a fase carboneto do tipo M₂C_{rich Cr}, contendo alto teor de Cr. Este carboneto,

identificado por sua morfologia e composição característica, rica em Cr, é o primeiro a se decompor; já o M₂C irregular e regular complexo aparecem tanto na estrutura bruta de solidificação como na transformada, e mesmo após tratamentos isotérmicos a 950 °C e 1050 °C por tempos até 54.000s, pode-se verificar que ainda estão presentes.

7 Sugestões para trabalhos futuros

Os resultados que se obteve neste trabalho inspiram a realização de novas pesquisas com a finalidade de explorar e completar os estudos da decomposição e formação de carbonetos na liga MCWCI-Co_{free}.

Deve-se estudar mais a fundo o carboneto $M_2C_{rich Cr}$ com STEM, EDS e SAED e se possível usar a espectrometria EELS.

Ainda se faz necessário realizar experimentos em que se variam as temperaturas intermediárias de tratamento térmico entre 950° e 1.050° e ainda os tempos de imersão em banho de sal. É importante usar forno com banho de sal para tempos longos, o que não foi possível anteriormente.

Um outro tema que deve ser explorado é o processamento e análise de imagens para obter a fração volumétrica aparente do carboneto M₂C e seus produtos de decomposição. Isto seria de grande valia para se trabalhar com a cinética de decomposição do M₂C.

A identificação por difração de luz síncroton pode ser utilizada para melhorar a identificação de microconstituinte. Deve-se trabalhar com a difração na borda de absorção de cada elemento químico presente na liga de MCWCI-Co_{free}. Pode-se tentar desenvolver novos ataques seletivos de extração de carbonetos. Embora foram tentados alguns procedimentos de ataque por imersão em ácidos, em misturas com substâncias e até potenciométricos. Ficou uma grande lacuna que é tema para estudos futuros.

Os reagentes metalográficos estão publicados na literatura em um grande número, porém não foi possível identificar diretamente o carboneto M₇C₃ por esta via. Pode-se tentar outros tipos de substância que ajudariam a resolver este problema de forma mais simples.

8 Anexo 1

8.1 Metodologia de Preparação de Lâmina Fina para Microscopia Eletrônica de Transmissão

As amostras listadas na Tabela 52 foram submetidas ao procedimento de Preparação de Amostras Metálicas (Lâminas Finas) para Microscopia Eletrônica de Transmissão.

Tabela 52 – Controle de					
procedimento de Preparação de					
Lâmina Fina feito no LME do					
Laboratório Nacional de Luz					
Síncroton.					

Código	T(℃)	t (s)
7-111	950	600
13	950	3600
15-l	950	7200
41	B.F.	
42-I	1050	7200
49-II	1050	54000

Na tabela acima temos uma descrição de forma resumida do estágio em que se encontra o trabalho. O item Código se refere ao código de controle da amostra, T (°C) é a temperatura em graus Celsius a qual as amostras foram submetidas no tratamento isotérmico, t (s) é o tempo de permanência no interior do forno.

As etapas do procedimento, mencionada acima, são:

1. Corte das amostras em forma de paralelepípedo de dimensões 4mm x 2mm x 0,9mm. Para aproximar melhor das dimensões especificadas e ainda manterse um bom paralelismo das faces do paralelepípedo, deve-se lixar as superfícies com lixa 400, 600 e até 1200 mesh;

2. Ajustar a amostra em um grampo de latão como apresenta a figura 168. A forma do grampo é um cilindro maciço de 2,3 mm de diâmetro com um chanfro de largura de 0,90 mm e comprimento de 5,0 mm. O comprimento total do grampo é de 8,0 mm;



Figura 168 - À esquerda vê se a amostra em forma de paralelepípedo e à direita o grampo de latão.

3. Limpar a amostra e o grampo de latão com acetona P.A.. Procura-se manipular o conjunto sem deixar qualquer contaminação. Usa-se um filtro de papel dentro de uma placa de petri de vidro para movimentar a amostra e o grampo;

4. Limpar o tubinho de latão onde o grampo e a amostra serão encaixados com acetona P.A. (fig. 6). As dimensões do tubinho de latão são: diâmetro externo de 3,0 mm e comprimento de 35,0 mm. Numa das pontas tem-se um furo de 2,30 mm de diâmetro e comprimento de 25,0 mm. No outro extremo do furo tem-se um diâmetro ligeiramente menor que 2,30 mm. Com esta forma o tubo servirá de suporte externo para o conjunto amostra e grampo.



Figura 169 - À esquerda vê-se o tubinho de latão e à direita o grampo.

5. Usa-se uma resina semicondutora já misturada com seu catalisador, guardada em geladeira, para fazer o emblocamento do conjunto. Aquece-se colocando a mão embaixo do recipiente de teflon onde a resina foi preparada e com um palito de madeira molha-se a superfície da amostra, na parte interna do grampo e no furo do tubinho de latão na posição onde haverá o encaixe. Todo este procedimento deve ser feito com cuidado e sobre observação no microscópio estereoscópico;

6. Ainda sobre o microscópio estereoscópico deve-se encaixar o conjunto amostra e grampo no tubinho.

7. Com a placa aquecedora ligada na temperatura de 150 ℃, coloca-se o conjunto montado num suporte de teflon que encaixe com uma pequena folga o tubinho com o grampo, amostra e resina virados para cima (fig. 7).



Figura 170 - Placa aquecedora com suporte de teflon.

8. Este conjunto ficará sobre a placa aquecedora de maneira que o conjunto do tubinho fique com a face do grampo mais próxima do calor. Coloca-se na superfície do suporte de teflon um pingo de resina semicondutora para acompanhar a polimerização que se dará com a apresentação de coloração marrom escura (fig. 7). Após a finalização da polimerização da resina semicondutora no interior do conjunto tem-se um tubinho com um grampo e amostra rígido, pronto para fase de corte em discos diamantados;

9. Usa-se um suporte de alumínio, que possui um chanfro com ângulo de 60° e comprimento acompanhando as dimensões externas do mesmo que são de aproximadamente 50 mm x 20 mm x 10 mm, detalhe mostrado na figura 171. Este é aquecido na placa aquecedora a 150°C o que após molha-se o chanfro com uma mistura de cera. Coloca-se o tubinho sobre o chanfro do suporte e aperta-se com palito de madeira. Retira-se com cuidado este conjunto da placa aquecedora

usando-se uma pinça e colocando-se sobre um bloco metálico para melhor de calor até atingir a temperatura ambiente;



Figura 171 - Posicionamento do conjunto suporte e tubinho no braço da cortadeira de disco de diamante.

10. Posiciona-se o conjunto suporte e tubinho na cortadeira (fig. 8) e procede-se a cortes de discos de espessura de 300 µm. Deve-se descarta o primeiro disco porque geralmente apresenta muitas imperfeições. Consegue-se cortar em cada tubinho aproximadamente oito discos;

11. Os discos já cortados são levados numa placa de petri com papel de filtro ao microscópio estereoscópico para avaliação e conserto. Retira-se rebarbas de latão com palitos de madeira. Faz-se uma seleção dos melhores discos para a fase de lixamento;

12. Coloca-se um stub cilíndrico (fig. 9), que seja padrão de encaixe no disk grinder da marca Gatan, sobre um suporte para os mesmos de teflon (fig. 7) que permanece sempre posicionado na placa aquecedora.



Figura 172 - Stub para posicionamento do disco.

13. Aquece-se o stub por dois minutos e pinga-se no centro da superfície exposta uma gota de cola. Após 30 s, posiciona-se o disco sobre esta gota pressionando-se contra a superfície do stub.

14. O objetivo é colar o disco no stub sem deixar excessos de cola que prejudiquem a avaliação dimensional de espessura do disco que se faz posteriormente. Retira-se o conjunto stub, cola e disco da placa aquecedora com uma pinça especial para estes stubs e coloca-se sobre o bloco metálico para aumentar a taxa de resfriamento até a temperatura ambiente. Durante este período de resfriamento deve-se apertar levemente o disco contra a superfície do stub ainda com o objetivo de diminuir a quantidade de cola entre os dois. O excesso de cola deverá ser retirado com cotonete molhado com acetona P.A.. Este deve ser usado em uma metade da borda da circunferência do disco, com muito cuidado para não soltar o disco do stub (fig. 10).



Figura 173 - Stub com disco colado.

15. Com o stub já frio posiciona-se no orifício do disk grinder (figs. 11a e 11b). Ajusta-se a altura do stub de forma que se tenha o plano do disco coincidente com o do disk grinder usando-se uma lâmina de vidro para microscópio. Este procedimento deve ser feito com cuidado girando-se o botão do disk grinder até a coincidência;



Figura 174 - (a) Botão de ajuste de altura do Disc Grinder. (b) Orifício do Disc Grinder para posicionamento do conjunto Stub, cola e disco.

16. Toma-se uma placa espessa de vidro onde posiciona-se a lixa de grana 600. Molha-se com água e começa-se o lixamento perfazendo uma trajetória na forma de oito. Lixa-se a face exposta, chamada aqui de face A, acrescendo-se 5 μm no botão do disk grinder (fig. 11a) em cada etapa de lixamento. Deve-se manter a lixa molhada e limpa durante esta etapa lavando-se constantemente com água. Faz-se diversos controles dimensionais com o microscópio óptico que tem acoplado um relógio micrométrico apalpador comparador. Este lixamento deve ser feito até atingir a espessura de 230 μm;

17. Troca-se a lixa anterior por uma de grana 1200 e se procede da mesma forma que a etapa anterior até a espessura atingir 200 μm;

18. Toma-se uma outra placa de vidro limpa e coloca-se sobre a mesma pasta de diamante de grana 3 µm molhada com isopropanol P.A.. Lava-se o conjunto disk grinder com detergente e seca-se com nitrogênio gasoso. É importante fazer uma boa secagem já que gotas de água poderão atrapalhar a movimentação do conjunto disk grinder-disco sobre a placa de vidro com pasta de diamante. Procede-se o desbaste fazendo uma trajetória inicialmente elíptica de forma periférica em relação ao centro onde foi colocado as primeiras porções de pasta de diamante. Quando a pasta apresentar um bom espalhamento pode-se mudar a trajetória para a forma de oito e mantê-la até atingir 180 µm de espessura. Esta etapa se faz necessária devido a diferença de resistência da amostra entre a matriz e os carbonetos. Geralmente a amostra tende a abaular o que compromete significativamente a preparação da mesma pondo em risco de perda total do disco;

19. Lava-se com água e detergente o conjunto disk grinder e disco e secase com nitrogênio gasosos em alta pressão; 20. Através de uma placa de vidro com um pano de polimento fartamente embebido de dispersão de alumina faz-se o polimento inicialmente com movimentação em trajetórias aproximadamente elípticas para espalhar a solução e depois em forma de círculos em volta do centro do pano até atingir 160 µm (fig. 10).



Figura 175 - Polimento manual do disco em pano embebido com dispersão de alumina.

21. Este procedimento deve também ser acompanhado através do microscópio óptico com o relógio micrométrico apalpador comparador para que não ultrapasse medidas que comprometam o procedimento;

22. Lava-se e seca-se o conjunto disk grinder, stub, cola e disco da mesma forma descrita anteriormente. O conjunto stub, cola e disco com face A exposta levase para a placa aquecedora e coloca-se no suporte de teflon até a cola amolecer. Depois retira-se o disco do stub com cuidado usando um palito de madeira que o movimenta até um filtro de papel. O disco deve ser limpo colocando o conjunto papel de filtro e disco numa placa de petri com acetona P.A.. Com cuidado vira-se o disco de forma aparecer a face B, e procede-se ao colamento do mesmo na placa aquecedora como descrito anteriormente; 23. Após retirada do conjunto stub, cola disco com face B exposta da placa aquecedora e posterior resfriamento no bloco começa-se a fase de lixamento com lixa grana 1200 até a espessura atingir 110 µm. Durante esta fase deve-se controlar freqüentemente a espessura com o microscópio óptico e relógio micrométrico apalpador comparador. A amostra nesta fase já não é muito resistente a esforços e estes cuidados são imprescindíveis;

24. Lava-se o conjunto disk grinder stub com água e detergente e seca-se com nitrogênio gasoso. Desbasta-se com pasta de diamante seguindo este procedimento e seu cuidados já mencionados anteriormente até atingir a espessura de 80 μm. Lava-se o conjunto com água e detergente. Seca-se com nitrogênio gasoso. Este conjunto stub, cola e disco com face B exposta está pronto para ser feito uma calota no dimpler;

8.2 Metodologia de Preparação de Seção Transversal em Lâmina Fina para Microscopia Eletrônica de Transmissão

Este procedimento de preparação de lâminas finas foi desenvolvido com a orientação de Paulo Silva do Laboratório Nacional de Luz Síncroton. Foi também sugerido que se fizesse uma preparação similar a de amostras de interface ("Cross-Section") devido a amostra apresentar campo magnético. Com este novo procedimento, o estudo em MET seria feito no orifício da interface entre a amostra e a placa de silício minimizando o efeito do campo eletromagnético, mas diminuindo pela metade o comprimento da borda a ser estudado. Este procedimento ocorre da seguinte maneira:
1. Selecionar, usando um micrômetro, uma placa de silício de aproximadamente 0,4 mm de espessura, e que seja ligeiramente maior que 4 mm de comprimento por 2 mm de largura;

2. Limpar a placa de silício com acetona P.A. e esperar a mesma secar ao ar;

3. Molhar uma das faces de maior área da amostra e da placa de silício com resina EPO-TEC 353ND e pressioná-las uma contra a outra para que haja uma boa adesão. Retirar o excesso de resina com papel filtro;

4. Com o conjunto amostra, resina semicondutora e placa de silício colocar sobre uma prensa de mola especial de maneira a aumentar a força para unir a amostra à placa de silício. Este conjunto prensa, amostra, resina semicondutora e placa de silício vai para a placa aquecedora a 150 °C. Deve-se colocar uma gota numa placa de teflon que está posicionada no plano de prensagem para controlar a polimerização;

 Uma vez finalizada a polimerização resfria-se o conjunto no bloco metálico e retira-se a amostra, resina semicondutora polimerizada e placa de silício da prensa.
 Este procedimento deve ser feito com muito cuidado para não fraturar o conjunto;

 Com uma haste com ponta de diamante faz-se o corte da rebarba da placa de silício. O acabamento deve ser feito com lixa 600. Nesta fase o conjunto deverá somar 0,9 mm de espessura;

7. Lava-se com acetona P.A. e segue-se as etapas descritas no procedimento de preparação de lâminas finas acima descrito. Deve-se tomar mais cuidado no lixamento, desbaste e polimento porque o conjunto é mais frágil;

Quando o disco atinge 80 µm de espessura, e visualmente está integro iniciase a produção de um desbaste para formar uma calota onde a espessura entre o ponto mais baixo e o fundo é de aproximadamente 12 µm. As etapas são as seguintes:

1. Posicionar o conjunto stub, cola e disco de amostra no dimpler, alinhando o centro da amostra com o eixo de rotação do suporte (fig. 13);



Figura 176 - (a) Equipamento Dimpler usado para desbaste do disco até formar uma calota com uma espessura aproximada de 12 μm. (b) Posicionamento do conjunto stub, cola e disco de amostra no dimpler.

2. Colocar com um palito de madeira sobre o centro da amostra uma gota de pasta de diamante de 3 μ m;

3. Usar para o desbaste o disco de desbaste de cobre;

4. Baixar a mesa do dimpler com cuidado em seguida ligar os motores de rotação do suporte e do disco de desbaste de cobre;

5. Após 30 s, parar o desbaste, subir a mesa e observar na lupa do equipamento se o centro da calota está coincidindo com o centro da amostra. Devese evitar retirar o conjunto stub, cola e disco de amostra do dimpler. Se estiver alinhado, continuar o desbaste até a espessura de 22 µm molhando com gotas de água destilada a superfície de desbaste; 6. Quando o desbaste atingir os 22 μm de espessura, levantar a mesa, limpar a superfície do disco de amostra com água destilada usando cotonetes com algodão na ponta, sem desalinhar os eixos de rotação;

7. Trocar o disco de desbaste de cobre pelo de feltro,

 Colocar sobre o disco da amostra uma gota de solução de alumina em suspensão;

 Baixar a mesa do dimpler com cuidado e começar de novo o desbaste durante 2 minutos. Deve-se controlar o tempo de desbate com um cronômetro com alarme;

10. Uma vez finalizado a produção da calota, o disco da amostra é muito frágil. Deve-se retirar o disco de amostra do conjunto stub, cola e disco de amostra com muito cuidado. Usa-se uma placa de petri com papel de filtro no fundo e um suporte de arame para stub (fig. 14). Coloca-se o conjunto stub, cola e disco de amostra de cabeça para baixo no suporte que deve estar dentro da placa de petri sobre o papel de feltro. Enche-se com acetona P.A. a placa de petri, de maneira a ultrapassar o nível onde se encontra o disco de amostra;



Figura 177 - Sistema para retirar o disco do stub.

11. Após duas ou mais horas o disco de amostra se desprenderá do conjunto stub, cola e disco de amostra. Isto se deve a ação de dissolução da cola através da acetona P.A..

12. Retira-se o papel de filtro com o disco de amostra da placa de petri com cuidado. Aguarda-se a secagem ao ar do papel de feltro;

13. Leva-se ao microscópio estereoscópico o papel de feltro com disco de amostra para avaliação;

14. Movimenta-se a amostra com um sugador que é uma agulha ligada à uma mangueira flexível que através de vácuo feito por sucção com a boca gruda o disco devido a diferença de pressão. A ponta da agulha deve encostar-se na borda do disco e nunca na amostra. Este sugador geralmente pode ser comprado em farmácias pedindo-se um acesso de veias, corta-se a ponta sem amassar a agulha e tem-se este conjunto para movimentar as amostras frágeis;

15. Guarda-se o disco em uma caixa especial que possui no seu interior uma membrana de plástico com ar pressurizado. Esta caixa tem a função de não deixar o disco de amostra se mover e ainda absorver choques mecânicos devido a movimentos que poderiam afetar o disco podendo fragilizá-lo.

O próximo processo consiste em fazer um furo no fundo da calota do disco de amostra. O furo deve expor o máximo de área fina, espessura menor ou igual a 12 µm, para estudo em MET. Este disco de amostra com um furo deve ter resistência para não fragilizar quando exposto ao feixe de elétrons. O procedimento é feito num equipamento chamado Precision Ion Polishing System, PIPS, da Gatan. Um feixe de íons bombardeia o ponto mais fundo da calota até fazer um furo. Espera-se que a amostra não aqueça demais, quando exposta ao feixe de alta energia e ainda focado numa região muito pequena, de forma a comprometer os resultados. As etapas são as seguintes:

1. Alinhar o feixe de íons do PIPS;

Colocar o disco de amostra na pinça do PIPS utilizando o sugador.
 Alinhar o disco de amostra usando um palito de madeira. Todo este procedimento deve ser feito sobre a objetiva do microscópio estereoscópico;

3. Colocar o conjunto pinça e disco de amostra dentro da câmera de vácuo no PIPS. Proceder a evacuação da câmera e fazer as purgas necessárias;

 Ajustar o ângulo do canhão superior para 7° up e o inferior para 7° botton;

5. A tensão deve ser ajustada para 4 kV, a pressão deve estar próxima a 2×10^{-3} Pa. Os canhões superior e inferior devem ser ajustados para o máximo de

corrente elétrica de aproximadamente 15 µA. O tempo de exposição ao feixe deve começar com 15 minutos;

6. O bombardeamento deve ser acompanhado através do microscópio estereoscópico que já é acoplado ao PIPS. Observa-se com luz refletida, transmitida e com os dois sinais concomitantes;

7. Precede-se os quantos bombardeamentos forem necessários. Dependendo da espessura da parte mais fina da calota o início de furo poderá demorar de 15 a 50 minutos. O mais importante é que no momento que começar a furar deve-se interromper o processo para mudança de parâmetros do PIPS;

8. Com o furo, mesmo que muito pequeno, mas visível muda-se a tensão par 2,5 kV, os ângulos de ataque para 4° up e 4° botton, a pressão deve permanecer a mesma de 2 x 10^{-3} Pa. As correntes elétricas caem para próximo de 7 µA. O tempo de bombardeamento nesta nova condição não deve ultrapassar os 5 minutos e mesmo assim deve ser acompanhado com o microscópio estereoscópico para que não haja excesso de retirada de material do furo na amostra;

9. Com o furo já feito e acabado retira-se do PIPS e depois da pinça manipulando-se com o sugador e guardando-se na caixa com membrana;

10. A caixa com a membrana deve ser guardada num local seco e longe de intempéries. Ainda assim não é recomendável que a mesma fique exposta a luz solar devido ao aquecimento;

11. Recomenda-se estudar no MET o mais rápido possível para que não ocorra oxidação.

Fez-se também testes com seção transversal usando duas placas de silício, uma em cada face da amostra para diminuir o tamanho e o campo eletromagnético. Este teste demonstrou-se muito trabalhoso e o número de discos de amostras que deram certo foi muito baixo. Até aqui, fazer um sanduíche com duas placas de silício e uma amostra não apresentou bom resultado. Aparentemente para este material é mais fácil estudar a seção transversal com uma única placa de silício colada em uma face da amostra.

9 Anexo 2

9.1 Procedimento Básico para Indexação da Figura de Difração de Elétrons por Área Selecionada

O procedimento básico para Indexação da figura de Difração de Elétrons por Área Selecionada segue as etapas abaixo descritas:

1. Com a tensão de trabalho fixada (200kV) e um padrão de ouro obtêmse a eletromicrografia de difração de elétrons por área selecionada. Esta apresenta coroas de várias espessuras e concêntricas.

- 2. Traça-se um segmento de reta passando sobre o centro das coroas.
- 3. Mede-se os diâmetros aproximado de cada coroa.
- 4. Calcula-se o valor de 2λL para cada h k l com a fórmula abaixo:

$$2\lambda L = a.2R\sqrt{\left(h^2 + k^2 + l^2\right)} \qquad (\text{mmÅ})$$

onde a é o parâmetro reticular do ouro 4,07786 Å

Os valores de h k l estão apresentados na Tabela 53, abaixo:

10 01 01		
h	k	I
1	1	1
2	0	0
2	2	0
3	3	1
4	2	0
4	2	2
5	1	1
3	3	3
5	3	1

Tabela 53 – Lista de família de
olanos característicos de amostra
nadrão ouro

5. Com os oito valores de $2\lambda L$ calcula-se o $2\lambda L_{médio}$ e o seu desvio padrão que deverá ser em torno de 0,11.

6. Obtém-se a eletromicrografia de difração de elétrons por área selecionada procurando através das linhas de Kikuchi o eixo de zona com o duplo estágio goniométrico.

7. Através da análise química e da morfologia constroem-se hipóteses de quais tipos de carbonetos seriam candidatos a uma melhor indexação.

8. Usa-se o *software "distinct"* para produzir uma tabela de distâncias e ângulos interplanares. Deve-se colocar como maior índice de h k l o valor 5.

9. Dá-se o nome para este arquivo, por exemplo: aMo2C.

10. Coloca-se a opção do tipo de retículo cristalino: cúbico, Hexagonal, monoclínico e etc.

11. Através de uma ficha JCPDS inserem-se os parâmetros reticulares nas linhas de comando: A, B e C.

12. O *software "distinct"* fornecerá um arquivo com a tabela de planos e distâncias interplanares.

13. Monta-se uma tabela com ângulos entre um par de spots equidistantes onde o segmento passa pelo centro do feixe transmitido sendo formado uma referência a que chamamos de 0° e os segmentos que passam por spots que representam família de planos.

14. Medem-se os valores respectivos de 2R para cada par de spots.

15. Calcula-se o valor respectivo de cada d_{hkl(exp)} através da fórmula abaixo:

$$D_{hkl(\exp)} = \frac{2\lambda L}{2R}$$

16. Com a ficha JCPDS toma-se primeiro a família de planos que apresentam distâncias interplanares próximas a do primeiro d_{hkl(exp)} e com maior contagem de raios X.

17. Começa-se comparar os $d_{hkl(exp)}$ com $d_{hkl(teórico)}$ se a diferença estiver na casa centesimal pode-se aceitar como valor de referência, ou seja, o de 0°.

18. Através do arquivo fornecido pelo *"distinct"*, tem-se uma tabela de possíveis famílias de planos e deve-se testar os ângulos teóricos calculados pelo *software "BASICA"*.

19. Realizam-se testes até que distâncias e ângulos próximos dos valores teóricos sejam obtidos.

20. Quando se atinge três indexações boas pode-se afirmar que a eletromicrografia por difração de elétrons por área selecionada está bem indexada com a ficha JCPDS que identifica determinado carboneto.

O procedimento descrito acima foi exaustivamente testado e conseguiu-se alguns resultados satisfatórios. As medições realizadas são de dois tipos: de distância entre os *spots* representantes de famílias de planos e de ângulos entre os segmentos que ligam os *spots*, passando pelo feixe de elétrons transmitidos. Mesmo com o uso do analisador de imagens QWIN550 para fazê-las, responsável pela melhoria do traçado, a obtenção das medições ainda é muito cansativa, o que aumenta a possibilidade de se cometerem erros. Para otimizar o processo, construíram-se planilhas automatizadas no Excel.

10 Referências

^a BOCCALINI, M., SINATORA, A., MASTUBARA, Y. Overview: High Speed Steels for Hot Rolling Mill Rolls. **XXXVII – Seminário de Laminação, Processos e Produtos Laminados e Revestidos**, Associação Brasileira de Metalurgia, setembro 2000, Curitiba, PR.

XAVIER, R. R., CARVALHO, M. A., FILHO, C. S. P., BOCCALINI, M., SINATORA,
 A. Microestrutura, Propriedades Mecânicas e Resistência ao Desgaste de Cilindros
 de Aço Rápido para Laminadores de Tiras a Quente. XXXVII – Seminário de
 Laminação, Processos e Produtos Laminados e Revestidos, Associação
 Brasileira de Metalurgia, setembro 2000, Curitiba, PR.

^{III} MATSUBARA, Y., HASHIMOTO, M. Metallurgical Aspect of Multicomponent White Cast Irons for Hot Rolling Mill Roll. **I&SM**, p. 35-41, 2003.

^{iv} ROBERTS, G. A., CARY, R. A. Tool Steels. ASM. 1980.

^v LECOMTE-BECKERS, J., TCHUINDJAND, J. T., Use of Microscopy for Identification of Complex MC, M₂C, M₇C₃, M₆C and M₂₃C₆ Carbides in High Speed Steels. **G.I.T. Imaging & Microscopy**, v. 2, p.48-49, 2005.

^{vi} WU, H. Q., SASAGURI, N., MATSUBARA, Y., HASHIMOTO, M. Solidification of Multi-Alloyed White Cast Iron: Type and Morphology of Carbides. **AFS Transactions**, v. 104, p. 103-108, 1996. ^{vii} GALDA, E. J., KRAFT, R. W. The Effects of Mo and W on Solidification of High Speed Steels. **Metallurgical Transactions B**, v. 5, n. 8, p. 1727-1733, 1974.

^{viii} MATSUBARA, Y., SASAGURI, N., YOKOMIZO, Y., HASHIMOTO, M. Influence of Carbon Content on Phase Transformation Characteristics of Multi-Component White Cast Iron for Mill Materials. **International Journal of Cast Metals Research**, v. 16, n. 1-3, p. 77-82, 2003.

^{ix} BARKALOW, R. H., KRAFT, R. W., GOLDSTEIN, J. I. Solidification of M2 High Speed Steel. **Metallurgical Transactions**, v. 3, n. 4, 1972.

^x STEVEN, G. et al.. Transactions of ASM. Vol.57, p. 925-948, 1964.

^{xi} MATSUBARA, Y.. Trend of multi-component white cast iron usage in steel rolling and mineral pulverizing mill rolls. **International Conference Abrasion 2005, São Paulo, "Abrasion Wear Resistant Alloyed White Cast Iron for Rolling and Pulverizing Mills**", p. 1-17, 2005.

^{xii} CORREA, E. O., ALCÂNTARA, N. G., TECCO, D. G., KUMAR, R. V. The Relationship between the Microstructure and Abrasive Resistance of a Hardfacing Alloy in the Fe-Cr-C-Nb-V System. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 38A, n. 8, p. 1671-1680, 2007.

xiii FISCHMEISTER, H.F., RIEDL, R., KARAGÖZ, S. Solidification of High-Speed Tool Steels. **Metallurgical Transactions A**, v. 20A, n. 10, p. 2133 – 2148, 1989.

^{xiv} BOCCALINI, M., GOLDENSTEIN, H. Solidification of High Speed Steels. International Materials Reviews, v. 46, n. 2, p. 92-105, 2001.

^{xv} CROCKER, M. N., FIDLER, R. S., SMITH, R. W.. The Characterization of Eutetic Structures. **Proceedings of the Royal Society of London A**, v. 335, p. 15 – 37, 1973.

^{xvi} BOCCALINI, M., MATSUBARA, Y., GOLDENSTEIN, H. Effects of Cooling Rate and C and V Contents DAS and Eutectic Carbide Morphology of As-cast M2 High-Speed Steel. **Transactions AFS**, Des Plaines, v. 104, p. 907-915, 1996.

^{xvii} GODEC, M. BATIC, B. S., MANDRINO, D., NAGODE, A., LESKOVSEK,V., SKAPIN, S. D., JENKO, M.. Characterization of the Carbides and the Martensite Phase in Powder-Metallurgy High Speed Steel. **Materials Characterization**, v. 61, p. 452-58, 2010.

^{xviii} HASHIMOTO, M., KUBO, O., MASTUBARA, Y. Analysis of Carbides in Multicomponent White Cast Iron for Hot Rolling Mill Rolls. **ISIJ International**, v. 44, n. 2, p. 372-380, 2004.

^{xix} SERNA, M. M., ROSSI, J. L. MC Complex Carbide in AISI M2 High-Speed Steel. **Materials Letters**, v. 63, n. 8, p. 691-693, 2009.

^{xx} BOCCALINI, M., CORRÊA, V. O., GOLDENSTEIN, H. **Acta Microscopica**, v. 6A, p. 172 – 173, 1997.

^{xxi} FREDRIKSSON, H., NICA, M. The Influence of Vanadium, Silicon and Carbon on the Eutectic reaction in M2 High Speed Steels. Scandinavian Journal of Metallurgy, v. 8, p. 243-253, 1979.

^{xxii} LICHTENEGGER, G., HACKL, G., JEGLITSCH, F. Ein Beitrag zum Eifluβ von Kobalt auf die Estarrung und den M₂C-Zerfall in Schnellarbeitsstählen. **Prakt. Met. Sonderband**, v. 26, p. 523-533, 1995.

xxiii GOLDSCHMIDT, H. J. Interstitial alloys. London: Butterworth & Co,1967, +632p.

^{xxiv} DING, P., SHI, S., ZHOU, S. A Scanning Electron Microscopy Study of Carbides in
High Speed Steels. Materials Characterization, v. 29, p. 15 – 24, 1992.

^{xxv} WU, H. Q., SASAGURI, N., MATSUBARA, Y. Influence of W/Mo Ratio on Carbide Structure of Multi-Component White Cast Iron. JFS 125th Grand Lecture Meeting, p. 38, 1994.

 ^{xxvi} HASHIMOTO, M. Analysis of Carbides in Multi-component White Cast Iron for Rolling Mill Roll. International Conference Abrasion 2005, São Paulo, "Abrasion
 Wear Resistant Alloyed White Cast Iron for Rolling and Pulverizing Mills", p. 75-91, 2005. ^{xxvii} BOCCALINI JÚNIOR, M., MAZIERO, V. T. Z., CORRÊA, A. V. O. Effects of high temperature heat treatment on the M₂C carbide decomposition in M2 high speed steel. **Proceedings of the International Congress "Abrasion Wear Resistant Alloyed White Cast Iron for Rolling and Pulverizing Mills**", agosto 2002, Fukuoka- Japão, p. 95-106.

^{xxviii} GOLCZEWSKI, J., FISCHMEISTER, H. F. Calculation of phase equilibria for AISI M2 high-speed steel. **Steel Research**, v.63, n.8, p. 354-60, 1992.

^{xxix} BOCCALINI JÚNIOR, M. Um Estudo da Solidificação do Aço Rápido AISI M2:
Efeitos da Composição Química e da Velocidade de Resfriamento sobre a
Microestrutura Bruta de Fundição. 1996. 200p. Tese (Doutorado), Escola
Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996.

xxx FREDRIKSSON, H., HILLERT, M. NICA, M. The decomposition of the M₂C carbide in high speed steel. **Scandinavian Journal of Metallurgy**, v.8, p. 115-122, 1979.

xxxi Relatório Projeto Auxílio à Pesquisa. Processo FAPESP 87/08557-0. 1999.

^{xxxii} BOCCALINI, M., CORRÊA, A. V. O., GOLDENSTEIN, H. Rare Earth Metal Induced Modification of γ -M₂C, γ -M₆C and γ -MC Eutectics in as Cast M2 High Speed Steel. **Materials Science and Technology**, v. 15, n. 6, p. 621-626, 1999. ^{xxxiii} LEE, E., PARK, W., JUNG, J. Y., AHN, S. Solidification Microstructure and M₂C Decomposition in a Spray-formed High-speed Steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, vol. 29 A, p. 1395- 1404, maio 1998.

^{xxxiv} KARAGÖZ, S., RIEDL, R., GREGG, M. R., FISCHMEISTER, H. The role of M₂C carbides in high speed steels. **CBMM Charles Hatchett Award Papers** p. 15-19, 1986.

xxxv GHOMASHCHI, M. R., SELLARS, C. M. Microstructural changes in as-cast M2 grade high speed steel during high temperature treatment. **Metal Science**, v.18, p. 44-8, janeiro 1984.

xxxvi REIMER, L. Scanning Electron Microscopy. New York: Springer, 1998, 531.

^{xxxvii} DROUIN, D., COUTURE, A. R., JOLY, D., TASTET, X., AIMEZ, V. CASINO
V2.42 – A fast and Easy to Use Modeling Tool for Scanning Electron Microscopy and
Microanalysis Users, Scanning, v. 29, p. 92 – 101, 2007.

xxxviii ASM International Committee Metals Handbook, **Metallography and Microstructure**, Vol. 9, USA.

^{xxxix} MESQUITA, R. A. Efeito do Silício nas Propriedades Mecânicas e na
 Precipitação Secundária do Aço Ferramente H11. 2009. 316p. Tese (Doutorado).

Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade de São Carlos, São Carlos, 2009.

^{x1} SILVA, P. F., FARINA, A. B., BOCCALINI JUNIOR, M., Ligas "Aço Matriz + NbC" –
 Caracterização no estado Bruto de Fundição. Tecnologia em Metalurgia e
 Materiais, São Paulo,. V.4, p. 43-49, 2008.

^{xli} SILVA, P. F., FARINA, A. B., BOCCALINI JUNIOR, M., Caracterização de ligas de aço matriz + NbC no estado bruto de fundição. In: 62 Congresso da Associação
 Brasileira de Metalurgia e de Materiais, Vitória – ES.,p. 3415-3425, 2007.

^{xlii} CARPENTER, S. D., CARPENTER, D. Stacking Faults and Superlattice Observations During Transmission Electron Microscopy of a (Fe, Cr)₇C₃ Carbide. **Materials Letters**, v. 57, n. 28, p. 4460-4465, 2003.

^{xiiii} ANDREWS, K. W., DYSON, D. J., KEOWN, S.R. Interpretation of Electron Diffraction Patterns. London: Adam Hilger Ltd, 1971, 239

^{xliv} Edington, J. W.. PRACTICAL ELECTRON MICROSCOPY IN MATERIALS SCIENCE. London and Basingstoke. The Macmillan Pres Ltd. 1974. 120.

^{xlv} YANG, J., ZHENG, Q., SUN, X., GUAN, H., HU, Z. Relative Stability of Carbides and their Effects on the Properties of K465 Superalloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 429, n. 1-2, p. 341-347, 2006.

^{xlvi} YANG, J., ZHENG, Q., SUN, X., GUAN, H., HU, Z. Morphological Evolution of MC Carbide in K465 Superalloy. **Journal of Materials Science**, v. 41, n. 19, p. 6476-6478, 2006.