JOSE JIMMY PENAGOS

EFEITO DO REFINAMENTO DA MICROESTRUTURA E DA ADIÇÃO DE NIÓBIO NA RESISTÊNCIA AO DESGASTE ABRASIVO DE FERROS FUNDIDOS DE ALTO CROMO

São Paulo

2016

JOSE JIMMY PENAGOS

EFEITO DO REFINAMENTO DA MICROESTRUTURA E DA ADIÇÃO DE NIÓBIO NA RESISTÊNCIA AO DESGASTE ABRASIVO DE FERROS FUNDIDOS DE ALTO CROMO

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

Orientador: Prof. Dr. Amilton Sinatora

São Paulo

2016

JOSE JIMMY PENAGOS

EFEITO DO REFINAMENTO DA MICROESTRUTURA E DA ADIÇÃO DE NIÓBIO NA RESISTÊNCIA AO DESGASTE ABRASIVO DE FERROS FUNDIDOS DE ALTO CROMO

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

Área de concentração:
Engenharia Mecânica de Projeto e Fabricação

Orientador: Prof. Dr. Amilton Sinatora

São Paulo

2016

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 18 de Julho de 2016

Assinatura do autor: Jimmy Penagos

Assinatura do orientador: [illegible]

Catalogação-na-publicação

Penagos, Jimmy
Efeito do refinamento da microestrutura e da adição de nióbio na resistência ao desgaste abrasivo de ferros fundidos de alto cromo / J. Penagos -- versão corr. -- São Paulo, 2016.
120 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Mecânica.

1.Desgaste abrasivo 2.Ferro Fundido de Alto Cromo 3.Adição de nióbio 4.Adição de molibdênio 5.Refinamento da microestrutura I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Mecânica II.t.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Amilton Sinatora, pela oportunidade, pelas orientações e pela confiança permanente durante estes mais de quatro anos de aprendizagem. Me ajudou muito quando eu mais precisei!

Ao professor Eduardo Albertin pela orientação e disposição para compartilhar os seus conhecimentos, fazendo com que este e outros trabalhos se concretizassem.

Aos professores do LFS, Roberto Martins de Souza, Izabel Machado e Deniol Tanaka pela disposição e ajuda.

À Silene Carneiro e ao Sidney Carneiro pela grande ajuda.

À CBMM, especialmente à Mariana Perez de Oliveira e ao Marcos Stuart, pelo apoio e suporte financeiro à realização deste trabalho, à participação nos congressos, e ao financiamento dos vários outros projetos entre CBMM-LFS-IPT.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de doutorado.

Aos meus amigos Gustavo Tressia e Raphael Oliveira Ferreira, pelas discussões sobre o trabalho, pela assistência na caraterização dos materiais via MEV e, sobretudo, pela amizade.

Aos amigos Fabio do Nascimento, Enio Yamamotu, pelo acolhimento na minha chegada ao LFS. Aos amigos Sebastian Ruiz, Iramar e Ana Julia Tertuliano, Fernando Satoshi, Paulo Machado, Juan Ignacio Pereira, Vanessa Seriacopi, Alexander Zuleta, Luiz Alberto Franco e a todos os demais amigos e integrantes do LFS pelos momentos de aprendizado e companheirismo.

Aos meus amigos na Colômbia, Roger, Javier e David, pela nossa amizade.

Ao John Jairo Coronado pela orientação que resultou na melhor escolha.

À minha família, pelo apoio incondicional.

RESUMO

Os Ferros Fundidos de Alto Cromo (FFAC), por apresentarem excelentes propriedades tribológicas, têm sido amplamente utilizados em aplicações específicas envolvendo elevadas perdas de material por abrasão, especialmente no setor da mineração. Entretanto, a demanda por materiais com maior resistência ao desgaste aumenta continuamente, sendo necessárias novas pesquisas nesta área. Portanto, o presente trabalho objetiva avaliar a utilização do nióbio para aumentar, ainda mais, a resistência à abrasão dos FFAC's. Por outro lado, quando o FFAC é utilizado na fabricação de peças com geometrias irregulares (por exemplo, rotores de bombas), o componente pode apresentar diferentes níveis de refinamento da microestrutura, entre as regiões finas e espessas, devido às variações na taxa de resfriamento. No presente trabalho foi avaliado, o efeito do grau de refinamento da microestrutura, e a interação do refinamento com a adição de nióbio, na resistência ao desgaste abrasivo dos FFAC's. Para tanto, foram desenvolvidos quatro estudos principais: no primeiro estudo foram fabricados blocos de FFAC variando o grau de refinamento da microestrutura e foi mostrado que: grandes incrementos no grau de refinamento resultam em maiores perdas de massa por abrasão. Nas microestruturas menos refinadas, os carbonetos de cromo M_7C_3, de maior tamanho, são menos susceptíveis ao micro trincamento e podem, ocasionalmente, atuar como barreiras ante os eventos abrasivos. Em uma segunda série de experimentos, foi avaliada a interação do efeito do grau de refinamento da microestrutura com a adição de nióbio em teores baixos (1 %); mostrando que, para microestruturas com alto grau de refinamento, adições de nióbio reduzem as perdas de massa por abrasão em até 50 %. Em uma terceira série de experimentos foi avaliada a interação dos efeitos da adição de nióbio e de molibdênio. Quando comparado com a liga isenta de molibdênio, adições simultâneas de nióbio e molibdênio resultaram em microestruturas mais refinadas, com maior microdureza da matriz, e com carbonetos de nióbio (NbC) de maior dureza. Para condições de desgaste abrasivo por baixos esforços, onde o desgaste foi mais acentuado na matriz, adições simultâneas de nióbio e molibdênio resultaram em aumentos da resistência á abrasão dos FFAC estudados. Na última etapa do trabalho foi adicionado 3 % de nióbio em um liga de

FFAC com composição química inicial hipereutética (25%Cr/3%C), a qual apresentaria carbonetos primários de cromo M_7C_3 de grande tamanho que induziriam comportamento frágil do material quando exposto ao desgaste. Porém, a adição de nióbio resultou em um FFAC com microestrutura mais refinada (eutética), contendo NbC's compactos e por conseguinte, mais resistente ao desgaste abrasivo.

Palavras-Chave: Desgaste abrasivo. Ferro Fundido de Alto Cromo. Adição de nióbio. Adição de molibdênio. Refinamento da microestrutura.

ABSTRACT

High Chromium Cast Irons (HCCI's), because of their excellent tribological properties, have been widely used for specific applications involving high wear rates by abrasion, especially in the mining sector. However, the demand for materials with higher wear resistance is continuously growing and thus further research is needed in this area. For that reason, the current work purposes to assess the use of niobium to further increase the wear resistance of HCCI's. On the other hand, when HCCI is used for manufacturing components with irregular geometries (e.g. pump impellers), the components thin and thick regions can contain different levels of structure refinement due to variation in their cooling rates. In this work, the effect of structure refinement and the interaction between structure refinement and niobium addition on the abrasion resistance of HCCI's were evaluated. For that purpose, four systematic main studies were developed: in the first study, blocks of HCCI were manufactured varying the structure refinement and it was shown that large increases in the degree of structure refinement result in higher wear mass losses by abrasion. In less refined microstructures, the larger M_7C_3 chromium carbides are less susceptible to microcracking and can occasionally act as a barrier to abrasive particles. In the second series of experiments, the interaction between structure refinement and niobium addition in low concentrations (1 %) was evaluated; showing that for more refined microstructures, niobium additions reduce the mass losses by abrasion up to 50 %. In the third series of experiments, the interaction between niobium and molybdenum additions was evaluated. Compared to molybdenum-free alloy, simultaneous additions of niobium and molybdenum resulted in a more refined microstructure, higher hardness of the matrix and harder niobium carbides (NbC). For Low Stress Sliding Abrasion (LSSA) wear configuration, where wear was more pronounced in the matrix, simultaneous addition of niobium and molybdenum resulted in increase of abrasion resistance in the studied HCCI. In the last stage of this work, 3 % of niobium were added in an HCCI alloy with hypereutectic initial chemical composition (25%Cr/3%C), which presents primary large sized chromium carbides that induce a brittle behavior of the HCCI when subjected to wear. However, the niobium addition resulted in a more refined

microstructure (eutectic) HCCI containing compact-shaped NbC carbides, and consequently in more resistance to abrasive wear.

Keywords: abrasive Wear. High Chromium Cast Irons. Niobium addition. Molybdenum addition and Microstructure refinement.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. "*Iceberg*" dos custos devidos ao desgaste. Atkinson et al. (1988) apud (Gates e Eaton 1993). 1

Figura 1.2. Categorias do desgaste e a sua proporção (Eyre 1976). 2

Figura 2.1. Exemplo genérico de tribossistema. Adaptado de: Zum Gahr (1987) e Leal (1981). 5

Figura 2.2. Desgaste acumulado em função do tempo de deslizamento. No momento em que é atingido o nível critico de desgaste, o componente precisa ser substituído. (Holmberg 2001, Albertin e Sinatora 2015). 6

Figura 2.3 Modos de desgaste (a) com abrasivo fixo e (b) abrasivo solto (Stachowiak et al. 1994). 8

Figura 2.4 Classificação do desgaste abrasivo segundo o nível de esforços. Exemplos no campo da mineração: (a) Transporte, LSSA, (b) Moagem, HSA e (c) Britagem, *Gouging abrasion* (METSO 2011). 10

Figura 2.5. (a) Modelo típico do desgaste causado por uma partícula abrasiva cônica (adaptado de Rabinowicz et al. (1961), Kato e Adachi (2001)) e (b) riscamento sobre aço Hadfield (Machado 2016). 11

Figura 2.6. (a) esquema da remoção de material em um material frágil pela propagação de trincas desde a base da região deformada plasticamente, (b) fratura frágil de um vidro de relógio (Evans 1979, ASM Handbook 1992, Hutchings 1992). 13

Figura 2.7. Esquema da relação entre o desgaste abrasivo e a dureza relativa H_A/H. Khruschov (1974) apud Zum Gahr (1987). 15

Figura 2.8. Representação esquemática do desgaste abrasivo em função da dureza relativa para materiais homogêneos e heterogêneos (Zum Gahr 1998). 16

Figura 2.9. Relação entre a tenacidade e a dureza de materiais tipicamente utilizados na mineração. Adaptado de METSO (2011). 17

Figura 2.10. Moagem de cimento. (a) Vertical Roller Mill (www.flsmidth.com), (b) detalhe do contato mesa-rolo, (c) imagem estereoscópica da superfície de desgaste do rolo mostrando marcas de desgaste por abrasão (Jensen et al. 2011). 18

Figura 2.11. Aplicação do FFAC na fabricação de peças para moagem de minério. (a) VERTIMILL. (www.metso.com), (b) Moinho e bolas. 19

Figura 2.12. Uso de chapas de desgaste (chutes) nos revestimento de carregador de vagões. Abrasão por baixos esforços devido ao deslizamento do mineral. Adaptado de WTIA. (2006) e ASM Handbook (1992). 19

Figura 2.13. Aspecto de rotor de bomba propulsora de minério (a) antes, e (b) depois da operação em campo (Tanaka 2012). 20

Figura 2.14. (a) região de desgaste moderado e textura porosa, (b) região de desgaste severo por abrasão ocorrendo remoção de grande quantidade de material com formação de depressão profunda (Tanaka 2012). 21

Figura 2.15. Perda volumétrica por abrasão de FFAC's austeníticos e martensíticos em função da fração volumétrica de carbonetos M_7C_3. Configuração de desgaste

(a) com abrasivo solto (configuração: roda de borracha a úmido; abrasivo: areia sílica, 150 Mesh) (b) abrasivo fixo (configuração: pino sobre lixa; abrasivo: granada) (Zum Gahr 1987). 23

Figura 2.16. Efeito da fração volumétrica de carbonetos no desgaste abrasivo de FFAC's com matriz martensítica para diferentes abrasivos. (a) Ensaio pino sobre lixa (o eixo da direita mostra a dureza Vickers do material) (Zum Gahr 1987) e (b) ensaio de moinho de bolas (Albertin e Sinatora 2001). 24

Figura 2.17. Representação esquemática do efeito do refinamento da segunda fase dura. a) material com comportamento homogêneo, b) material com comportamento heterogêneo (Hutchings 1992). 25

Figura 2.18. Representação esquemática da sucessão dos eventos que resultam no microtrincamento de carbonetos M_7C_3 em um FFAC (Albertin e Sinatora 2001, Pintaude et al. 2009). 25

Figura 2.19. Riscamento produzido por partícula de quartzo em superfície polida de FFAC. Notar trincamento do carboneto (Albertin e Sinatora 2001). 26

Figura 2.20. Tenacidade à fratura de carbonetos M7C3 em função da dureza da matriz (Franco e Sinatora 1994). 27

Figura 2.21. Efeito do tamanho do carboneto no desgaste por abrasão de FFAC's com matriz austenítica. Configuração de ensaio: pino sobre lixa. Os tamanhos dos carbonetos foram determinados pelas distâncias das intercepções entre eles. O tamanho dos carbonetos diminuíram na sequencia da região I para a região IV (Zum Gahr 1987). 28

Figura 2.22. Resultados de desgaste dos martelos de moinho com dois tipos de abrasivo. O índice de desgaste é 100 para o caso da liga de referência. Adaptado de (Guesser et al. 1989). 31

Figura 2.23. Resultados de desgaste de (a) palhetas de jato de granalha, (b) bolas de moinho. Adaptado de (Guesser et al. 1989). 32

Figura 2.24. (a) resistência ao desgaste em função do teor de nióbio para diferentes temperaturas de tratamento térmico (b) configuração de ensaio (Abrasivo: areia com granulometria entre 420-840 μm). AC = *air cooling*. Material de referência Aço 0,3 % C. (He-Xing et al. 1993). 33

Figura 2.25. (a) taxa de desgaste em função do teor de nióbio, (b) configuração de ensaio: pino sobre lixa de quartzo (Máscia 2002). 34

Figura 2.26. (a) perda de massa em função do teor de nióbio, (b) configuração de ensaio: moinho de bolas. Abrasivo: areia de quartzo (Bouhamla et al. 2011). 35

Figura 2.27. (a) Resistência à abrasão e (b) tenacidade à fratura em função do teor de nióbio. Notar a falta das barras de erro nos resultados. Configuração de ensaio: Roda de borracha a seco (ASTM G65) com areia de quartzo como abrasivo. Adaptado de (Filipovic et al. 2013). 36

Figura 3.1. Configuração do molde de areia com chapa resfriadora na base e dos cortes das amostras. 37

Figura 3.2. Fundição realizada no IPT/SP. 38

Figura 3.3. (a) Molde de areia aglomerada com resina de cura a frio, (b) peça obtida em um único vazamento (arvore dos três corpos de prova com os canais e massalote). 38

Figura 3.4. Disposição das amostras para ensaios de (a) abrasão a três corpos e (b) abrasão a dois corpos. 39

Figura 3.5. (a) Configuração do molde de areia sem chapa resfriadora e (b) amostras retiradas mediante eletro-erosão. 41

Figura 3.6. Fases formadas durante a solidificação da liga base (sem adição de nióbio) 25%Cr/2,65%C/1%Mn/0,75%Si/0,8%Cu/0,8%Mo. Previsão de liga eutética, com inicio da formação de austenita e carboneto do tipo M_7C_3 a partir do líquido pouco acima de 1300 °C. 43

Figura 3.7. Fases formadas durante a solidificação da liga com 25%Cr/3,0%C/ 1%Mn/0,75%Si/0,8%Cu/0,8%Mo. Previsão de liga hipereutética, com formação de cerca de 8% de carbonetos primários M_7C_3 a partir de 1340 °C (Albertin 2015). 43

Figura 3.8. Resultados do calculo de fases formadas na solidificação da liga com 25%Cr/3,0%C/3,0%Nb/1%Mn/0,75%Si/0,8%Cu/0,8%Mo. Formação de NbC a partir de 1340 °C. Redução da formação de M_7C_3 primário para cerca de 4% (Albertin 2015). 44

Figura 3.9. Previsão da distribuição de porosidades ao final da solidificação do bloco de FFAC. As porosidades estão contidas no sistema de enchimento e alimentação (Albertin 2015). 45

Figura 3.10. Modelo de fundição empregado para a produção das placas de FFAC no IPT/SP (Albertin 2015). 46

Figura 3.11. Fabricação das placas de FFAC 500 x 450 x 150 mm^3 no IPT/SP. 46

Figura 3.12. Bloco de FFAC de 500 x 450 x 150 mm^3 (a) peça com o massalote, (b) peça sem o massalote. 47

Figura 3.13. Cortes iniciais realizados mediante jato d'água (dimensões em mm). 47

Figura 3.14. Cortes finais realizados mediante eletro-erosão (dimensões em mm). 48

Figura 3.15. Gráfico esquemático do tratamento térmico empregado nos FFAC's. 49

Figura 3.16. (a) Microestrutura atacada com Nital 3 % durante 4 minutos, e (b) Análise com software Leica Q-Win™ para obtenção da fração volumétrica de carbonetos. 50

Figura 3.17. Procedimento para cálculo do espaçamento entre carbonetos. 51

Figura 3.18. Montagem utilizada para medição de densidade mediante método de Arquimedes. 52

Figura 3.19. (a) Tribômetro roda de borracha do LFS/USP, (b) diagrama esquemático do ensaio. 54

Figura 3.20. Diagrama esquemático do procedimento do ensaio de desgaste com abrasivo solto. 55

Figura 3.21. (a) Embalagem da Areia Normal Brasileira # 50 e # 100 fornecida pelo IPT/SP, (b) Imagens obtidas mediante MEV dos grãos abrasivos. Ambas as imagens com aumentos de 30X. 56

Figura 3.22. (a) Equipamento Camsizer® XT para análise das partículas, (b) distribuição do tamanho dos grãos de areia. O diâmetro da partícula corresponde ao menor valor entre os diâmetros máximos medidos para distintas orientações do grão (equiparável ao peneiramento), e a frequência de partículas é por intervalo granulométrico (%). 56

Figura 3.23. (a) Tribômetro pino sobre lixa PLIN TE79 do LFS/USP, (b) diagrama esquemático do ensaio. 58

Figura 3.24. Imagem obtida por MEV da lixa de granada. 59

Figura 4.1. Micrografias MEV dos quatro níveis de refinamento testados. 62

Figura 4.2. Espaçamento entre as áreas eutéticas com carbonetos M_7C_3 e fração volumétrica. 63

Figura 4.3. Resultados de dureza macro e micro da matriz. 64

Figura 4.4. Imagens MEV das superfícies típicas de desgaste com abrasivo (a) fixo e (b) solto. 66

Figura 4.5. Coeficiente de desgaste dos ensaios com abrasivo fixo e solto em função do espaçamento entre as áreas eutéticas de carbonetos M_7C_3. Procedimento B e areia # 50. 66

Figura 4.6. Microestrutura da sub-superfície após ensaios de desgaste com abrasivo solto (a) superfície I e (b) superfície IV. 68

Figura 4.7. Microestrutura da sub-superfície após ensaios de desgaste com abrasivo fixo (a) superfície I e (b) superfície IV. Microtrincamento dos carbonetos. 69

Figura 4.8. MEV do *Taper section* da superfície I desgastada com abrasivo (a) solto, e (b) fixo. 70

Figura 4.9. Imagem SEM da superfície de desgaste IV. 71

Figura 4.10. Micrografias MEV dos quatro níveis de refinamento testados da liga contendo nióbio. Notar as regiões brancas que corresponde aos NbC. 74

Figura 4.11. Macrodureza Vickers dos materiais com e sem nióbio. 75

Figura 4.12. Microdureza da matriz das ligas com e sem nióbio. 76

Figura 4.13. Coeficiente de desgaste em função do refinamento da microestrutura para os FFAC´s com e sem nióbio. Configuração de ensaio: ASTM G65, areia: # 50, Carga: 130N, tempo de ensaio: 10 minutos. 77

Figura 4.14. Microestrutura das quatro ligas estudadas. 79

Figura 4.15. (a) Fração volumétrica, e (b) espaçamento entre carbonetos M_7C_3. 80

Figura 4.16. Microestrutura do material base –0Nb/0Mo– (a) 200X e (b) 1000X com detalhe de 5000X mostrando os carbonetos secundários. 81

Figura 4.17. Mapa de composição química do material base. 82

Figura 4.18. Microestrutura do FFAC contendo molibdênio –0Nb/1Mo– (a) 200X e (b) 1000X com detalhe de 5000X mostrando a presença de carbonetos secundários. 83

Figura 4.19. Mapa de composição química da liga contendo molibdênio. 84

Figura 4.20. Microestrutura do FFAC contendo nióbio –1Nb/0Mo– (a) 200X e (b) 1000X com detalhe de 5000X mostrando presença dos carbonetos de nióbio (em branco) e de cromo (cinza). 85

Figura 4.21. Mapa de composição química da liga contendo nióbio. 86

Figura 4.22. Microestrutura do FFAC contendo nióbio e molibdênio –1Nb/1Mo– (a) 200X e (b) 1000X com detalhe de 5000X mostrando os carbonetos de nióbio e de cromo. 87

Figura 4.23. Mapa de composição química da liga contendo nióbio e molibdênio. 88

Figura 4.24. Resultados de (a) macrodureza usando carga de 30 kgf e (b) microdureza da matriz usando carga de 0,1 kgf. 89

Figura 4.25. (a) Foto do equipamento Hysitron TI 950, (b) exemplo dos resultados de carga vs profundidade para três diferentes carbonetos, (c) imagem SPM apresentando indentações nos carbonetos M_7C_3 e NbC. 90

Figura 4.26. Nano dureza dos carbonetos de Cr (M_7C_3) e de nióbio (NbC) das quatro ligas estudadas. 91

Figura 4.27. Coeficiente de desgaste dos ensaios utilizando a condição de maior severidade. Procedimento B e areia # 50 conforme descrito nas Tabelas 3.4 e 3.5. 92

Figura 4.28. Superfície de desgaste na configuração de maior severidade (liga contendo Nb e Mo). 93

Figura 4.29. Mapa de direções preferenciais na superfície desgastada com o maior nível de severidade (carga de 130N e areia # 50). 94

Figura 4.30. Coeficiente de desgaste dos ensaios utilizando a segunda condição de severidade. Valores médios de cinco medições. Procedimento LFS-1 e areia # 100 (Tabelas 3.4 e 3.5). 94

Figura 4.31. Resultados do teste de hipótese entre os valores médios de perda de massa dos materiais 0Nb/0Mo e 1Nb/1Mo após ensaios empregando o segundo nível de severidade. 95

Figura 4.32. Superfície de desgaste na configuração do segundo nível de severidade (liga contendo Nb e Mo). Amostra inclinada 30° com respeito ao plano horizontal. 96

Figura 4.33. Mapa de direções preferenciais na superfície desgastada com o maior nível de severidade (carga de 130N e areia # 50). 97

Figura 4.34. Coeficiente de desgaste dos ensaios utilizando a condição de menor severidade. Procedimento LFS-2 e areia # 100 (Tabelas 3.4 e 3.5). 97

Figura 4.35. Resultados do teste de hipótese entre os valores de perda de massa dos materiais 0Nb/0Mo e 1Nb/1Mo após ensaios empregando o menor nível de severidade. 98

Figura 4.36. Superfície de desgaste na configuração menor severidade (liga contendo Nb e Mo). Amostra inclinada 30° com respeito ao plano horizontal. 98

Figura 4.37. Microestrutura do FFAC (a) hipereutético sem adição de Nb, e (b) com adição de Nb. Amostras fundidas em copos de análise térmica. 100

Figura 4.38. Microestrutura da liga base tratada termicamente. Martensita revenida e carbonetos de cromo M_7C_3. Composição próxima da eutética. 101

Figura 4.39. Microestrutura da liga contendo Nb e tratada termicamente. Martensita revenida, carbonetos de cromo M_7C_3 e carbonetos de nióbio NbC. Composição próxima da eutética. 102

Figura 4.40. Microestrutura da liga contendo nióbio sem o tratamento térmico (recozida). 102

Figura 4.41. Medidas de dureza Vickers nos diferentes microconstituintes da liga contendo Nb e tratada termicamente. 103

Figura 4.42. Resultados de dureza Vickers dos diferentes microconstituintes das ligas estudadas. 104

Figura 4.43. Coeficiente de desgaste dos materiais estudados. Configuração de ensaio: ASTM G65, areia: # 50, carga: 130N, tempo: 10 minutos. 105

Figura 4.44. Superfícies de desgaste da liga base e da liga contendo 2,3 % Nb, tratadas termicamente. 108

Figura 4.45. Superfície de desgaste da liga com 2,3 % Nb sem tratamento térmico. Notar o microtrincamento dos carbonetos de nióbio. 110

Figura 6.1. Esquema apresentando as três direções de análise nas amostras a serem obtidas mediante solidificação direcional. 113

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1. Classificação do desgaste abrasivo segundo o nível de esforços (Gates 1998). 14

Tabela 3.1. Composição química dos materiais usados para o estudo do refinamento da microestrutura. 39

Tabela 3.2. Composição química dos materiais fabricados para o estudo sistemático acerca dos efeitos do nióbio e do molibdênio. 40

Tabela 3.3. Composição química dos materiais das placas de FFAC. 44

Tabela 3.4. Parâmetros dos ensaios de desgaste com abrasivo solto. 53

Tabela 3.5. Parâmetros médios de tamanho e forma dos grãos abrasivos. 57

Tabela 4.1. Parâmetros de metalografia quantitativa. 62

Tabela 4.2. Dureza Vickers do material (bulk), da matriz e dos carbonetos M_7C_3. 64

Tabela 4.3. Resultados de desgaste com abrasivo fixo e solto. 65

Tabela 4.4. Densidade dos materiais com e sem nióbio. 76

Tabela 4.5. Resultados de desgaste com abrasivo solto. 76

Tabela 4.6. Resultados de nano dureza dos diferentes carbonetos. 91

Tabela 4.7. Sequência de ensaios diminuindo o nível de severidade. 92

Tabela 4.8. Dureza Vickers dos diferentes microconstituintes das ligas estudadas. 103

NOMENCLATURA

Lista de abreviaturas

AISI:	*American Iron and Steel Institute*
ASTM	*American Society for Testing Materials*
AWWA	*American Water Works Association*
AWWARF	*American Water Works Association Research Foundation*
CBN	*Cubic Boron Nitride*
CP:	Corpo de Prova
EDS	*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*
FFAC:	Ferro Fundido de Alto Cromo
IPT/SP:	Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo - Brasil
LFS:	Laboratório de Fenômenos de Superfície
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
SPM	*Scanning Probe Microscopy*
SPHT	Fator de forma
ToTo	Tratamento Térmico

Lista de siglas

M_7C_3:	Carboneto de Cromo
NbC:	Carboneto de Nióbio
F:	Carga normal aplicada
K:	Coeficiente adimensional de desgaste
k:	Coeficiente dimensional de desgaste
H_A	Dureza do abrasivo
H	Dureza do material
HV:	Dureza Vickers
λ	Distância livre média entre carbonetos
V_V	Fração volumétrica da fase dos carbonetos
N_L	Número de carbonetos por unidade de comprimento da linha de teste
b/l	Razão de aspecto do abrasivo

Sumário

RESUMO ii
ABSTRACT iv
ÍNDICE DE FIGURAS vi
ÍNDICE DE TABELAS xii
NOMENCLATURA xiii

1. INTRODUÇÃO 1
1.1. Objetivos 3
1.2. Estrutura da tese 4
2. REVISÃO DA LITERATURA 5
2.1. Generalidades 5
2.2. Desgaste abrasivo 7
2.2.1. Abrasão a dois e três corpos 7
2.2.2. Abrasão por altos e baixos esforços 9
2.2.3. Mecanismos de desgaste abrasivo 10
2.2.3.1. Deformação plástica 11
2.2.3.2. Fratura frágil 12
2.2.4. Variáveis que afetam o desgaste abrasivo 13
2.3. Ferros Fundidos de Alto Cromo (FFAC's) 16
2.3.1. Aplicações 17
2.3.2. Fatores que afetam a resistência à abrasão dos FFAC's 21
2.3.2.1. Efeito da fração volumétrica de carbonetos 22
2.3.2.2. Efeito do refinamento da microestrutura 24
2.3.2.3. Efeito da adição de Nióbio 29
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 37
3.1. Materiais 37
3.1.1. Blocos de FFAC fabricados com diferentes taxas de solidificação 37
3.1.2. Blocos de FFAC fabricados com diferentes taxas de solidificação e contendo 0,6 % de nióbio. 38

Corte das amostras 39
3.1.3. Estudo sistemático acerca dos efeitos do nióbio e do molibdênio. 40
3.1.4. Placas de FFAC, com aprox. 25%Cr, com microestrutura eutética e fabricadas em condições de solidificação similares às da escala industrial. O efeito da adição de 3 % de nióbio 41
3.1.4.1. Definição das ligas 42
3.1.4.2. Fundição 44
3.1.4.3. Corte das amostras 47
3.2. Tratamento térmico 48
3.3. Preparação metalográfica 49
3.4. Metalografia quantitativa 50
3.4.1. Fração Volumétrica de Carbonetos 50
3.4.2. Espaçamento entre as regiões eutéticas de carbonetos. 51
3.5. Medida de densidade 52
3.6. Ensaios de dureza 53
3.7. Ensaios de desgaste 53
3.7.1. Ensaios de desgaste com abrasivo solto 53
3.7.2. Ensaios de desgaste com abrasivo fixo 57
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES 60
4.1. Estudo sistemático sobre o efeito do refinamento da microestrutura 60
4.1.1. Microestrutura 60
4.1.2. Resultados de desgaste 65
4.1.3. Conclusões parciais 71
4.2. Interação do efeito da adição de nióbio com o refinamento da microestrutura na resistência à abrasão do FFAC 73
4.2.1. Conclusão parcial 78
4.3. Efeito da adição de nióbio em teores baixos (1 %). Interação entre nióbio e molibdênio 79
4.3.1. Microestrutura 79
4.3.2. Dureza 89
4.3.3. Resultados de desgaste 92

4.3.3.1. Condição de maior severidade 92

4.3.3.2. Ensaios com carga normal de 65 N e areia # 100. 94

4.3.3.3. Ensaios com carga de 32,5 N e areia # 100. 97

4.3.4. Conclusões parciais 99

4.4. O efeito da adição de 3 % de nióbio. Placas com microestrutura eutética e fabricadas em tamanho similar à escala industrial 100

4.4.1. Microestrutura 100

4.4.2. Durezas 103

4.4.3. Resultados de desgaste 104

4.4.4. Conclusões parciais 110

5. CONCLUSÕES PRINCIPAIS DA TESE 111

SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS 113

TRABALHOS PUBLICADOS 114

PARTICIPAÇÃO EM PROJETOS 115

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 116

1. INTRODUÇÃO

O estudo do desgaste é fundamental para o crescimento econômico, uma vez que representa um dos problemas mais comuns da indústria, que acaba gerando altos custos devido à falha de equipamentos, reposição de peças desgastadas e perdas de tempo de produção como consequência das paradas para reparação (Eyre 1976). De acordo com Czichos e Habig (1992), o desgaste é responsável pelo desperdício de 1% a 6% do Produto Interno Bruto de países desenvolvidos; sendo que, embora existam algumas lacunas no conhecimento acerca dos fatores controlando o desgaste dos materiais, se aplicássemos as informações disponíveis aproximadamente 20 % dessas perdas seriam evitadas.

No setor da mineração, as perdas estimadas por desgaste frequentemente subestimam os verdadeiros custos das operações, uma vez que os mesmos consideram somente os custos diretos. Atkinson et al. (1988) ilustrou esses custos, diretos e indiretos, na forma de um *iceberg*, conforme apresentado na Figura 1.1. Os custos diretos, facilmente identificados, são apresentados acima da linha de água; enquanto que os custos indiretos, frequentemente não reconhecidos, são apresentados de forma oculta abaixo da superfície (Atkinson et al. (1988) apud (Gates e Eaton 1993)). Os custos relacionados às perdas de produção através da redução da eficiência dos equipamentos, que afeta a qualidade e quantidade dos produtos envolvidos, é um dos itens mais significativos entre os custos indiretos.

Figura 1.1. "*Iceberg*" dos custos devidos ao desgaste. Atkinson et al. (1988) apud (Gates e Eaton 1993).

Entre os diferentes tipos de desgaste, a abrasão é o mais encontrado nos diferentes campos de aplicação, tais como: mineração, agricultura, siderurgia e petroquímica, entre outros. Segundo estimativas realizadas por Eyre (1976), o desgaste abrasivo representa 50 % dos problemas de desgaste apresentados na indústria. A Figura 1.2 mostra estes resultados.

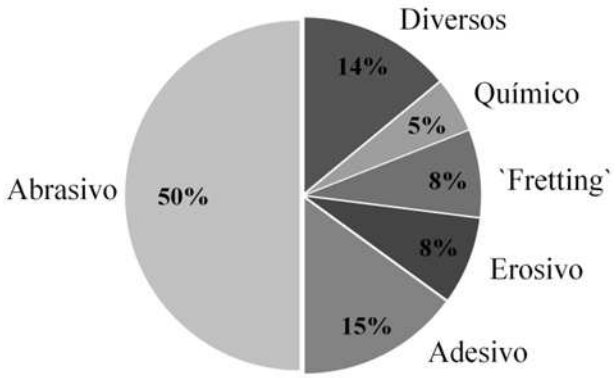


Figura 1.2. Categorias do desgaste e a sua proporção (Eyre 1976).

Devido a esta grande importância, muitos trabalhos têm sido desenvolvidos na área do desgaste abrasivo, com objetivo de reduzir custos e aumentar o rendimento e a qualidade dos processos. Para isso, é necessário melhorar a resistência ao desgaste dos materiais, em combinação com outras propriedades e características do material como tenacidade e resistência a corrosão, dependendo da aplicação.

No caso dos Ferros Fundidos de Alto Cromo (FFAC), material estudado nesta tese, a propriedade principal é a elevada resistência à abrasão. Portanto, os FFAC's têm sido amplamente utilizados, especialmente no setor da mineração, na fabricação de componentes envolvendo grandes solicitações de resistência ao desgaste abrasivo. Entretanto, para aplicações envolvendo grandes energias de impacto, o seu uso é restrito devido à sua relativamente baixa resistência ao impacto.

Devido a sua ampla aplicação, os FFAC's têm sido muito estudados e melhorados, otimizando a microdureza da matriz, e ajustando a quantidade e distribuição dos carbonetos de acordo com a aplicação. Adicionalmente, existem alguns trabalhos da literatura demonstrando a possibilidade de incrementar, ainda mais, a resistência à abrasão dos FFAC's mediante adição de outros elementos formadores de carboneto, como é o caso do nióbio, tópico principal da tese.

Entretanto, apesar de ter sido alvo de várias pesquisas, a adição de nióbio para melhorar a resistência à abrasão dos FFAC's não é, ainda, uma regra estabelecida. Várias das pesquisas que atribuem efeitos benéficos à presença do nióbio, em termos de incrementos da resistência à abrasão, não apresentam estudos sistemáticos suficientes, de forma a garantir a abrangência dos resultados.

Nesse contexto, este trabalho pretende colaborar no preenchimento desta lacuna, apresentando estudos sistemáticos acerca da adição de nióbio em duas vertentes principais:

i. Adição de nióbio em teores baixos (em torno de 1 %) em ligas de FFAB. Ganhos de resistência à abrasão com teores baixos de nióbio representam uma relação custo-benefício muito vantajosa.

ii. Adição de nióbio em teores mais altos (3 %), com o objetivo aumentar a resistência à abrasão pela presença de carbonetos NbC (de dureza maior do que a maioria dos minerais encontrados na mineração) e pela alteração na forma (refinamento) dos carbonetos próprios da liga (M_7C_3).

1.1. Objetivos

De forma geral, este trabalho busca avaliar os efeitos do grau de refinamento da microestrutura e da adição de nióbio na resistência ao desgaste abrasivo dos FFAC's por meio da determinação das taxas de desgaste e dos micromecanismos de desgaste.

De forma específica, este trabalho busca:

i. Verificar a existência de um efeito sinérgico entre a adição de nióbio e o refinamento da microestrutura na resistência ao desgaste abrasivo do FFAC.

ii. Verificar a existência de um efeito sinérgico entre as adições de nióbio e de molibdênio na resistência ao desgaste abrasivo do FFAC.

iii. Reproduzir, através da fabricação de pecas com tamanho similar à escala industrial, as taxas de solidificação de peças típicas encontradas em campo e verificar o efeito da adição de nióbio, nessas condições.

1.2. Estrutura da tese

No próximo capítulo apresenta-se uma revisão detalhada da literatura acerca dos tópicos principais da tese. Assim, foram abordados os temas: desgaste abrasivo, ferros fundidos de alto cromo e variáveis que afetam a resistência à abrasão do mesmo.

No capítulo 3 "procedimento experimental" apresentam-se os materiais utilizados para cada etapa do trabalho (amostras de campo e amostras de laboratório), os cortes e preparação das amostras, e a metodologia dos ensaios de abrasão.

No capítulo 4 são apresentados os resultados e discussões divididos da seguinte forma:

i. Estudo sistemático sobre o efeito do refinamento da microestrutura;
ii. Interação dos efeitos da adição de nióbio e do refinamento da microestrutura na resistência à abrasão do FFAC;
iii. Interação dos efeitos das adições de nióbio e molibdênio em teores baixos (1 % de cada elemento).
iv. O efeito da adição de 3 % de nióbio. Placas com microestrutura eutética e fabricadas em tamanho similar à escala industrial.

Nos capítulos posteriores são apresentadas as principais conclusões da tese, as sugestões para futuras pesquisas, os trabalhos publicados até o momento e as atividades realizadas no LFS durante o doutorado envolvendo participação com indústrias.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Este capítulo apresenta uma revisão da literatura acerca dos tópicos principais da tese. Assim, o capítulo foi dividido em três partes principais. A primeira parte mostra algumas generalidades sobre desgaste. A segunda parte descreve o fenômeno de abrasão, as suas classificações, os mecanismos e as variáveis que afetam o mesmo. Finalmente, a última parte introduz o material estudado (FFAC), as suas aplicações, os fatores que afetam as suas propriedades tribológicas; aprofundando principalmente nos efeitos do refinamento da microestrutura e da adição de nióbio; sendo esses os principais tópicos da tese.

2.1. Generalidades

O desgaste que pode ser definido como a perda progressiva de material (ou de funcionalidade) de uma superfície sólida por causa da ação mecânica do contato de um sólido, um líquido ou de um gás (Hutchings 1992, Stachowiak et al. 1994). É amplamente reconhecido, dentro do estudo da tribologia, que a resposta de um componente quando submetido a situações de atrito e desgaste não depende apenas das propriedades do material, mas também de cada um dos elementos que compõem o tribossistema (ou sistema tribológico). A Figura 2.1 apresenta a estrutura simplificada de um tribossistema, o qual é determinado pelos seus elementos (corpo, contracorpo, meio ambiente e o meio interfacial), as suas propriedades e a interação entre eles. A estrutura do tribossistema, de forma geral, muda ao longo do tempo pela ação das entradas, como cargas, velocidades, calor, etc. e das saídas úteis como movimento ou gerando perdas como produtos de desgaste, calor, vibrações e ruídos, dentre outros (Leal 1981).

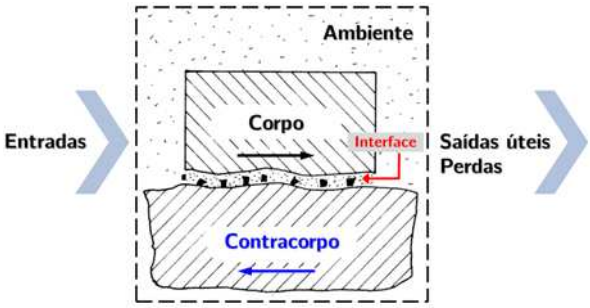


Figura 2.1. Exemplo genérico de tribossistema. Adaptado de: Zum Gahr (1987) e Leal (1981).

Conforme mencionado no capítulo anterior, o entendimento do desgaste abrasivo dos materiais é de extrema importância na indústria. Portanto, os engenheiros têm procurado por modelos matemáticos para prever o desgaste abrasivo. Um primeiro modelo, amplamente conhecido, relaciona o desgaste volumétrico (ΔV) com a carga aplicada (F), com a dureza do material mais mole (H) e com a distância do deslizamento, isto é, $\frac{\Delta V}{\Delta l} = k_i \frac{F}{H}$; onde, k_i é conhecido como o coeficiente de desgaste (dependente da forma do abrasivo). A relação entre este modelo e a vida útil das peças é apresentada graficamente na Figura 2.2. Considerando um tribossistema com corpo e contracorpo deslizando a velocidade constante e carga aplicada constante, o desgaste acontecerá de forma linear. Numa primeira situação, ocorrendo desgaste severo (K_2), o componente atingira o nível crítico de desgaste de forma prematura. Portanto, é necessário aumentar a resistência ao desgaste do material para promover o degaste moderado (K_1<K_2) de forma a garantir um tempo maior de operação.

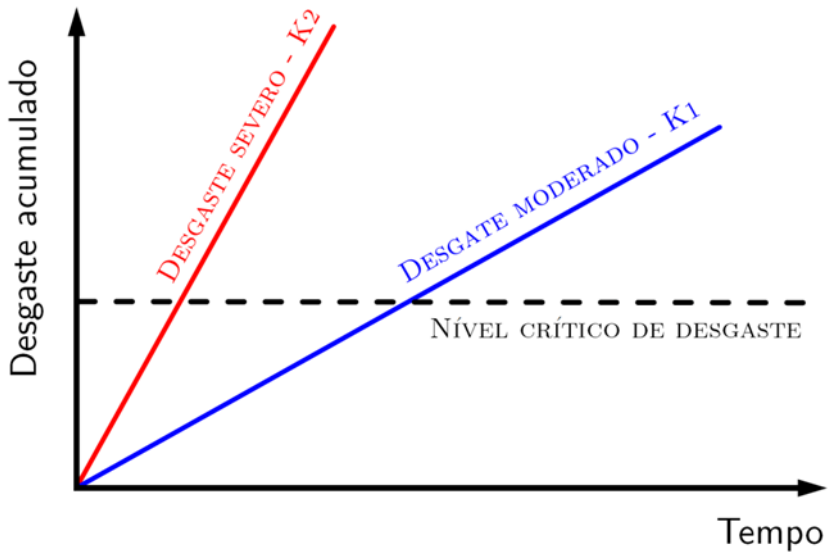


Figura 2.2. Desgaste acumulado em função do tempo de deslizamento. No momento em que é atingido o nível critico de desgaste, o componente precisa ser substituído. (Holmberg 2001, Albertin e Sinatora 2015).

De acordo com o modelo anterior, uma forma imediata de incrementar a vida útil dos componentes, é aumentando a dureza do material, mas isso requer cuidados uma vez que isto não representa uma regra geral.

2.2. Desgaste abrasivo

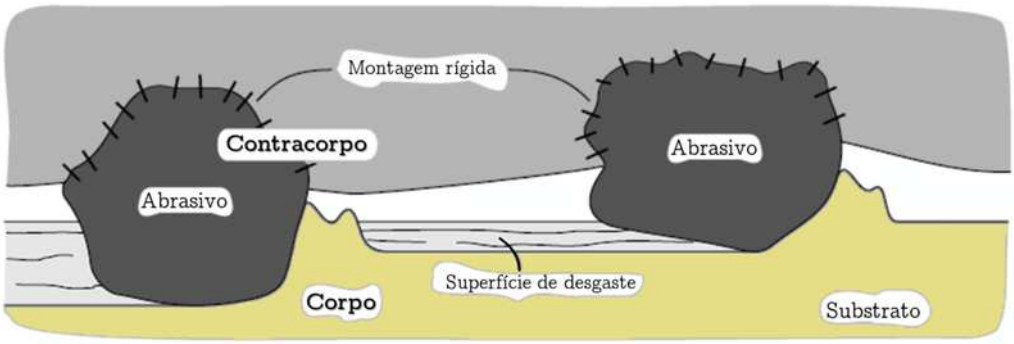
A norma ASTM-G40-15 (2015), que apresenta termos e definições relativos à tribologia, define abrasão como "desgaste resultante da interação entre partículas ou asperezas duras forçadas contra uma superfície sólida e com movimento ao longo da mesma". Existem várias classificações do desgaste abrasivo com objetivo de: (a) associar testes padronizados com situações práticas, e (b) orientar a seleção e o desenvolvimento de materiais resistentes ao desgaste. Frequentemente, o fenômeno é classificado de duas maneiras, conforme descrito a seguir:

i. O número de corpos envolvidos no contato tribológico: abrasão a dois e a três corpos.

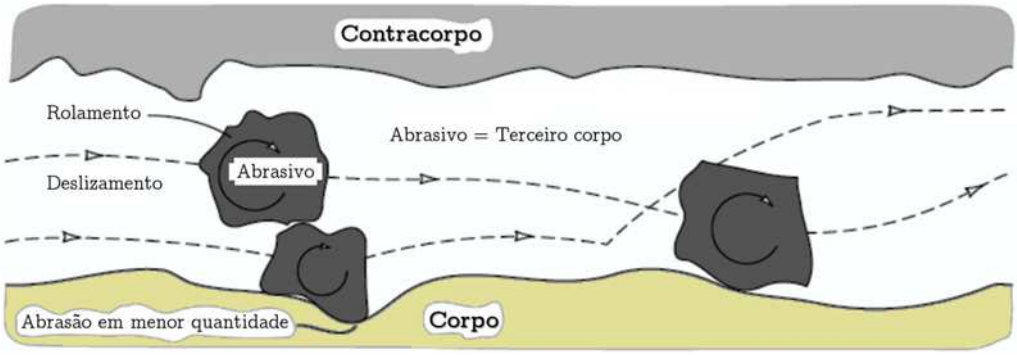
ii. O nível de esforços: abrasão sob altos esforços, abrasão sob baixos esforços e "*gouging abrasion*".

2.2.1. Abrasão a dois e três corpos

Nesta classificação, proposta inicialmente por Burwell (1957), o modo de desgaste é determinado pela forma em que as partículas atravessam a superfície do contato tribológico. O desgaste abrasivo a dois corpos (Figura 2.3a) está relacionado com a remoção de material por partículas fixas no contracorpo (situação similar ao processo de lixamento). No desgaste abrasivo a três corpos as partículas estão livres sobre a superfície sólida podendo rolar e/ou deslizar, conforme apresentado esquematicamente na Figura 2.3b (um exemplo de terceiro corpo é a presença de impurezas em um óleo lubrificante).



(a) desgaste com abrasivo fixo (abrasão a dois corpos)



(b) desgaste com abrasivo solto (abrasão a três corpos)

Figura 2.3 Modos de desgaste (a) com abrasivo fixo e (b) abrasivo solto (Stachowiak et al. 1994).

Autores como Gates (1998) e Trezona et al. (1999) têm discutido o uso desta classificação encontrando várias inconsistências. Trezona et al. (1999) esclareceu que a cinemática da partícula é que determina a classificação, sendo que o desgaste abrasivo ocorre por deslizamento quando o abrasivo risca continuamente o corpo ou por rolamento quando a cinemática da partícula abrasiva é essencialmente rolamento. Como consequência, os ensaios de desgaste a dois corpos produzem taxas de desgaste entre uma e três ordens de grandeza maiores do que os ensaios de desgaste abrasivo a três corpos nas mesmas condições de carregamento (Rabinowicz et al. 1961).

Na medida em que se dispõe de metodologias para identificar os mecanismos atuantes nos casos práticos, parece pouco produtiva a insistência na classificação de dois e três corpos. Como exemplo, no caso da configuração do ensaio roda de borracha (amplamente aceitado na literatura como desgaste abrasivo a três corpos), em determinado momento os abrasivos podem ficar fixos no contracorpo de borracha, podendo assim coexistir desgaste pelo deslizamento da partícula (provavelmente gerando microcorte) e pelo rolamento da partícula (provavelmente gerando impressões).

Por outro lado, em muitos casos práticos, especialmente na área de mineração, a classificação de dois e três corpos não se enquadra, por exemplo:

- Bolas de moinhos, $\rightarrow$ configuração de abrasão a três corpos, porém se observam riscamentos, "típicos" de dois corpos (Albertin e de Moraes 2007).
- Britador, mecanismos diferentes em cada mandíbula (Pintaúde 1998).

2.2.2. Abrasão por altos e baixos esforços

Esta segunda classificação do desgaste abrasivo, proposta inicialmente por Avery (1977), vem diretamente da indústria de mineração e foi apresentada enfatizando a tensão no contato tribológico necessária para fraturar o abrasivo (mineral). Entretanto, assim como a classificação anterior, também apresenta inconsistências e requer cuidados na interpretação, como descrito a seguir.

Considerações

A classificação inicial propõe que a linha divisora entre abrasão por altos e baixos esforços é determinada pelo fato de fraturar ou não fraturar o abrasivo. Entretanto, se a fratura do abrasivo fosse parâmetro suficiente para definir abrasão por altos esforços, então o processo de moagem de um abrasivo mole (por exemplo, talco) seria considerado como abrasão por altos esforços. Gates et al. (2007) mostraram que, mais do que a "fratura", é a resistência (quase ao contrário) do mineral que determina a condição de abrasão por altos esforços. Para que aconteça abrasão por altos esforços é necessário satisfazer as seguintes duas condições:

i. Deve existir um contracorpo rígido que direcione as partículas abrasivas para a superfície de desgaste com força significativa, e
ii. A partícula abrasiva de mineral tem que possuir resistência suficiente para transmitir as forças do contracorpo para as superfícies de desgaste e os seus microconstituintes.

Pelas razões acima mencionadas, Gates et al. (2015) apresenta a classificação da seguinte maneira:

i. Abrasão por baixos esforços no deslizamento ("*Low stress sliding abrasion*", LSSA): enfatiza o predomínio da forca tangencial do deslizamento. Um exemplo prático seria o transporte de mineral através de calhas (chutes) (Figura 2.4b);
ii. Abrasão por altos esforços ("High stress abrasion", HSA): enfatiza o predomínio das forças normais de contato. Um exemplo prático seria a moagem de mineral (Figura 2.4b).

iii. "*Gouging abrasion*" é a abrasão sobre tensões muito mais elevadas como no caso dos britadores de mandíbulas (abrasivos de grande tamanho, por exemplo, rochas) (Figura 2.4c) (Avery 1974).

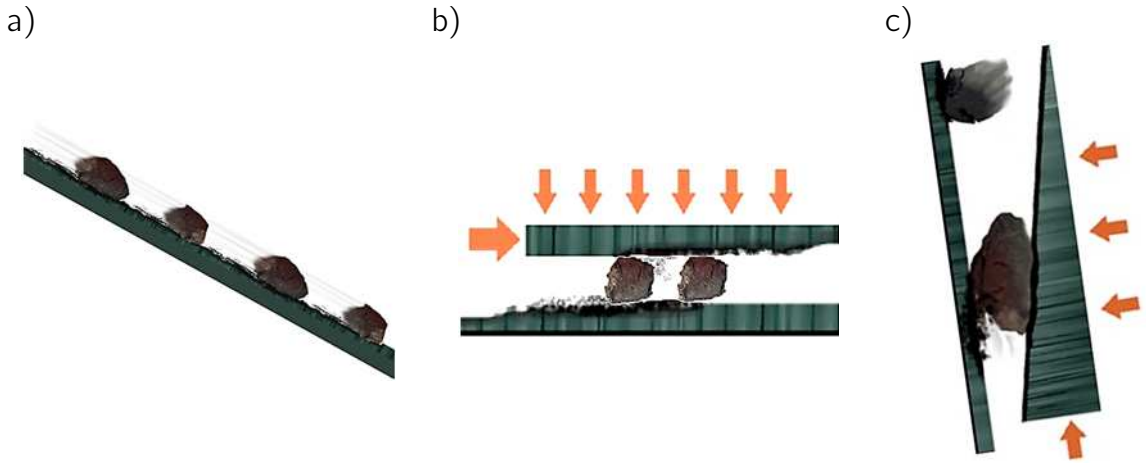


Figura 2.4 Classificação do desgaste abrasivo segundo o nível de esforços. Exemplos no campo da mineração: (a) Transporte, LSSA, (b) Moagem, HSA e (c) Britagem, *Gouging abrasion* (METSO 2011).

Um erro comum na hora de usar esta classificação (altos esforços vs. baixos esforços) é pensar que no HSA as taxas de desgaste sejam maiores do que no caso de LSSA (a mesma nomenclatura sugere tal interpretação). Pelo contrário, as maiores taxas de desgaste encontradas nas aplicações industriais correspondem a situações classificadas como abrasão por baixos esforços, especialmente em chutes de alimentação de minério (Gates et al. 2015); demonstrando que a velocidade (no deslizamento) é de importância similar à força de contato. Portanto, é claro que, independente da nomenclatura, pesquisas nesta linha (materiais para aplicações de LSA) podem representar ganhos econômicos significativos.

2.2.3. Mecanismos de desgaste abrasivo

Vários mecanismos têm sido propostos para explicar a remoção de material de uma superfície submetida a desgaste abrasivo (deformação plástica, fratura, fadiga, corrosão, arrancamento de grãos "*grain pull-out*"). Entretanto, numa visão geral, é possível abordar o fenômeno de forma simples, considerando-se (Rabinowicz et al. 1961, Hutchings 1992, Stachowiak et al. 1994):

i. Desgaste abrasivo por deformação plástica; e

ii. Desgaste abrasivo por fratura frágil.

Em abrasão, raramente ocorre um mecanismo isoladamente, porém, a deformação plástica está ligada aos materiais dúcteis e o desgaste por fratura frágil aos materiais frágeis.

2.2.3.1. Deformação plástica

Quando uma partícula abrasiva entra em contato com uma superfície relativamente dúctil ocorrem os processos de:

i. Formação de sulcos. Não necessariamente envolvendo remoção de material; e
ii. Deslocamento de material na forma de cavacos (*debris*).

Rabinowicz e colaboradores (1961) sugeriram um modelo simples para o processo de deformação plástica conforme apresentado na Figura 2.5a. A Figura 2.5b apresenta um exemplo do desgaste em um material dúctil, no qual, um aço Hadfield foi riscado por um indentador de diamante do tipo Berkovich.

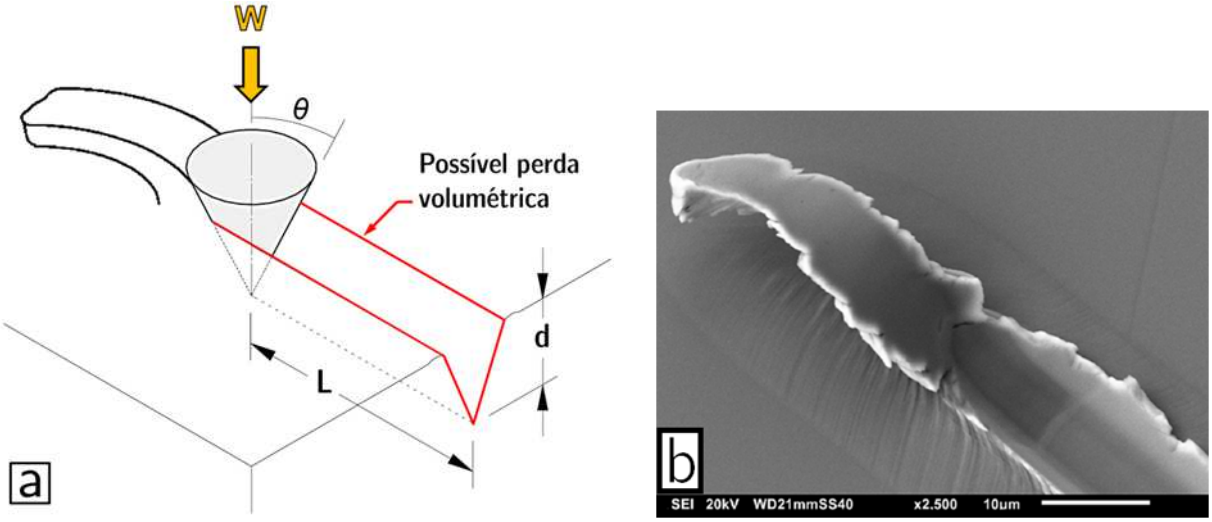


Figura 2.5. (a) Modelo típico do desgaste causado por uma partícula abrasiva cônica (adaptado de Rabinowicz et al. (1961), Kato e Adachi (2001)) e (b) riscamento sobre aço Hadfield (Machado 2016).

O modelo é baseado em uma partícula abrasiva, com geometria idealmente cônica, de ângulo θ deslizando sobre uma superfície de material dúctil com dureza H que se deforma plasticamente mediante a aplicação da carga normal F. Quando a partícula se desloca uma distância L, e considerando que η é a fração de material removido pelo riscamento, então o volume de material deslocado V é dado pela Equação 1.

$$\frac{V}{L}=\frac{2\eta}{\pi\ \tan\theta}\frac{F}{H}$$ Equação 1

Portanto, a taxa de desgaste $Q=V/L$, é definida por:

$$Q=K\frac{F}{H}$$ Equação 2

Onde,

$$K=\frac{2\eta}{\pi\ \tan\theta}$$ Equação 3

Portanto, este modelo sugere que a taxa volumétrica de desgaste (por distância de deslizamento) é diretamente proporcional à carga normal F, à constante de proporcionalidade K (comumente denominada como coeficiente de desgaste adimensional), e inversamente proporcional à dureza da superfície do material H. Em engenharia, é mais útil o uso do "coeficiente dimensional de desgaste", k, conforme apresentado na Equação 4, onde Δm é a perda de massa e ρ é a densidade do material sendo desgastado.

$$k=\frac{K}{H}=\frac{\Delta m}{\rho\cdot L\cdot F}$$ Equação 4

2.2.3.2. Fratura frágil

Caso o material seja frágil, a remoção de material é controlada pela nucleação e propagação de trincas. A Figura 2.6a apresenta um modelo típico de desgaste abrasivo por fratura frágil. O modelo é baseado na remoção de material por trincas laterais que crescem em direção à superfície desde a base de uma pequena região subsuperficial, deformada plasticamente por causa do contato com a ponta do indentador. A Figura 2.6b apresenta a fratura frágil de um vidro de relógio riscado por partículas duras (ASM Handbook 1992).

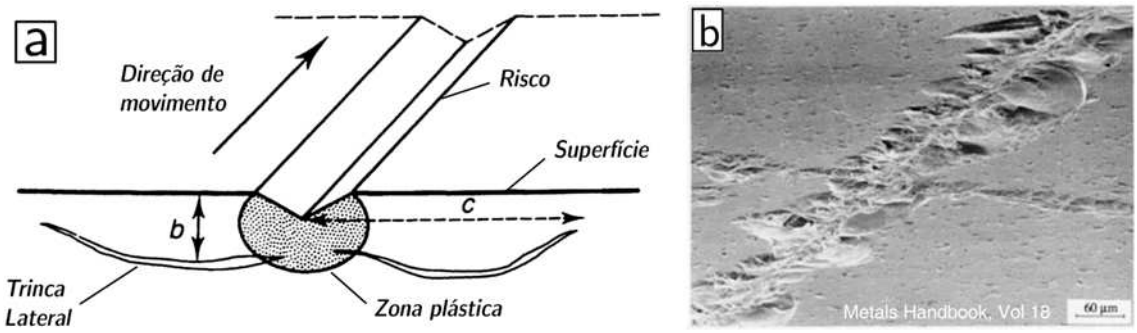


Figura 2.6. (a) esquema da remoção de material em um material frágil pela propagação de trincas desde a base da região deformada plasticamente, (b) fratura frágil de um vidro de relógio (Evans 1979, ASM Handbook 1992, Hutchings 1992).

O modelo apresentado na equação 2.3 desenvolvido por Evans (1979) apud Hutchings (1992), empregando mecânica de fratura, descreve a remoção de material por trincas laterais.

$$Q = \alpha \frac{F^{5/4}\, d^{1/2}}{A^{1/4}\, K_C^{3/4}\, H^{1/2}} \qquad \text{Equação 5}$$

Onde: F é a carga, d é o diâmetro da partícula abrasiva, A é a área de contato, K_C é a tenacidade à fratura, H a dureza do material e α corresponde a uma constante adimensional.

2.2.4. Variáveis que afetam o desgaste abrasivo

Os fatores que influenciam o desgaste do material por abrasão podem ser organizados nos seguintes três grupos principais: *i*- propriedades da partícula abrasiva (como dureza, forma e tamanho); *ii*- propriedades do material sendo desgastado (como dureza e microestrutura); e *iii*- as características do sistema (como carga aplicada, temperatura, umidade, entre outras).

A Tabela 2.1 mostra a classificação proposta por Gates (1998) em termos de severidade do desgaste, mostrando que incrementos no tamanho do abrasivo, na angulosidade do abrasivo e na carga do contato tribológico induzem o microcorte com micromecanismo de desgaste, portanto incrementado o desgaste.

Tabela 2.1. Classificação do desgaste abrasivo segundo o nível de esforços (Gates 1998).

Situação típica	Modo de desgaste abrasivo		
	Moderado	Severo	Extremo
Tamanho do abrasivo	Pequeno	Médio	Grande
Restrição	Sem restrição	Parcialmente restrito pelo contracorpo	Restrição forte
Forma do abrasivo	Arredondada	Aguda	Aguda
Nível de tensão no contato	Baixo. Insuficiente para fraturar a partícula	Moderado. Suficiente para fraturar a partícula	Muito elevada–pode causar deformações macroscópicas ou fratura frágil do material sendo desgastado
Mecanismos predominantes	Microssulcamento	Microcorte	Microcorte e/ou microfratura
Termos equivalentes	❖ Abrasão por baixos esforços no deslizamento ❖ Riscamento ❖ A três corpos por baixos esforços	❖ Abrasão por altos esforços ❖ Moagem (*grinding abrasion*) ❖ A três corpos por altos esforços ❖ A dois corpos por baixos esforços	❖ Britagem (*gouging abrasion*) ❖ A dois corpos por altos esforços

Adicionalmente, a importância da dureza do abrasivo é evidente e tem sido foco de estudo para entender o desgaste dos materiais. Richardson (1968) e Khruschov (1974) propuseram a utilização da relação de dureza H_A/H (razão entre a dureza do abrasivo e a dureza do material desgastado); mostrando experimentalmente que, para que ocorra abrasão de um material de dureza H, pela ação de um abrasivo com dureza H_A, é necessário que se cumpra o critério: $H_A>1{,}25H$. O esquema apresentado na Figura 2.7 mostra o efeito da dureza relativa no desgaste abrasivo de materiais homogêneos (sem segunda fase dura de carbonetos). Os parâmetros K_1 e K_2 definem os limites da região de transição dos regimes de desgaste moderado e severo. Segundo Khruschov (1974) estes valores são de 0,7 a 1,1 para K_1 e de 1,3 a 1,7 para K_2.

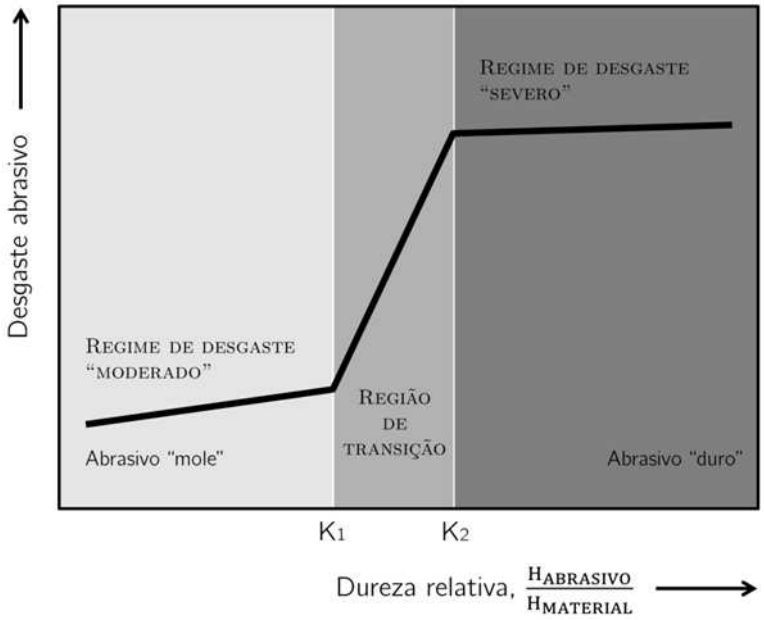


Figura 2.7. Esquema da relação entre o desgaste abrasivo e a dureza relativa H_A/H. Khruschov (1974) apud Zum Gahr (1987).

A relação de dureza tem sido amplamente utilizada pela comunidade cientifica da área de tribologia, projetando os materiais para a fabricação dos equipamentos ou componentes para aplicações de desgaste abrasivo, sempre pensando em direcionar a operação para a região de desgaste moderado. Para isso, a dureza das ligas empregadas tem aumentado progressivamente, chegando ao uso de materiais com segunda fase dura.

O esquema da Figura 2.8, apresentado por Zum Gahr (1998), amplamente utilizado para explicar os mecanismos de desgaste dos FFAC, compara o comportamento de materiais sem e com segunda fase dura. Para materiais contendo segunda fase dura, a transição de regímenes desgaste de moderado para severo é mais suave comparada com materiais homogêneos. Os materiais heterogêneos apresentam maior resistência ao desgaste no regime de desgaste moderado, reforçando a ideia mencionada anteriormente da importância do desenvolvimento de materiais para aplicações de LSA (abrasão por baixos esforços).

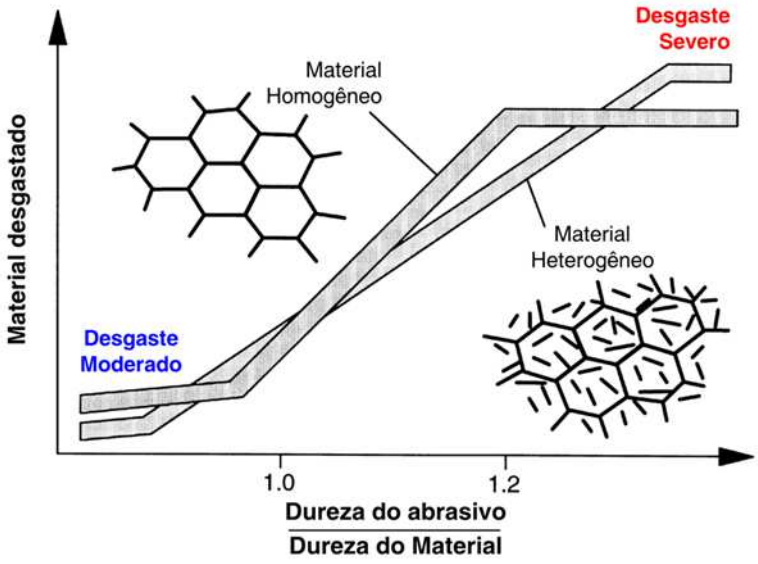


Figura 2.8. Representação esquemática do desgaste abrasivo em função da dureza relativa para materiais homogêneos e heterogêneos (Zum Gahr 1998).

Entretanto, o material contendo segunda fase dura quando testado com abrasivos de dureza elevada (condição de desgaste severo) pode resultar em perdas de material maiores do que um material homogêneo de dureza similar. A razão para isto está relacionada com o comportamento frágil da segunda fase dura.

2.3. Ferros Fundidos de Alto Cromo (FFAC's)

Os FFAC's possuem elevada resistência à abrasão, portanto, são amplamente utilizados na indústria, especialmente no campo da mineração. Essas elevadas propriedades de resistência ao desgaste são dadas pela combinação de uma fase dura (eutético de carbonetos) dentro de uma matriz ferrosa. Comumente a matriz é martensítica, obtida por tratamento térmico, que proporciona resistência à abrasão e suporte aos carbonetos. Em compensação à sua elevada dureza, os FFAC's apresentam baixa resistência ao impacto. Portanto, somente são usados em componentes para aplicações que não demandam elevadas energias de impacto. A dureza e a tenacidade são propriedades que, geralmente, variam em direções opostas. A Figura 2.9 mostra o posicionamento dos FFAC's frente aos outros materiais típicos utilizados na mineração.

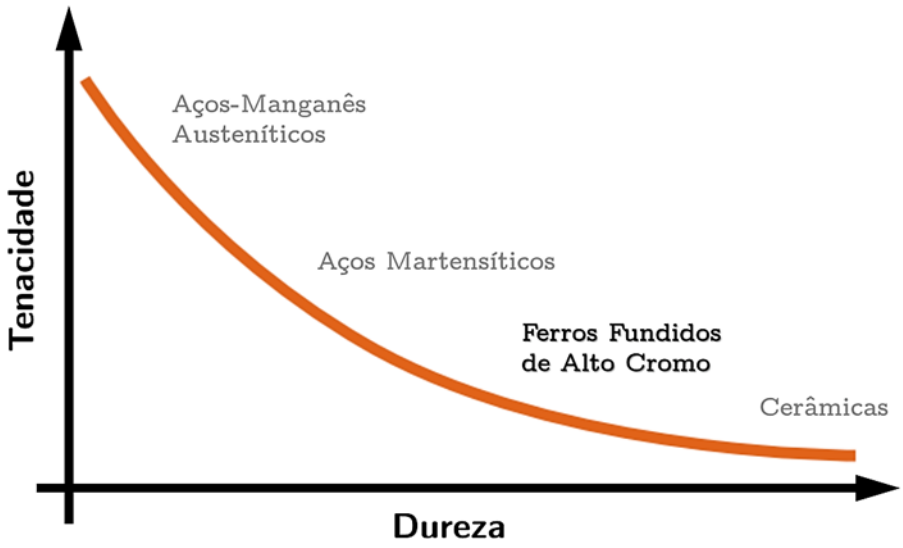


Figura 2.9. Relação entre a tenacidade e a dureza de materiais tipicamente utilizados na mineração. Adaptado de METSO (2011).

2.3.1. Aplicações

A seguir são apresentadas algumas aplicações típicas dos FFAC's em moagem e transporte de minério com o intuito de realçar a importância das variáveis estudadas.

i. Moagem de cimento (*Vertical Roller Mills,* Figura 2.10): A moagem é realizada na interface entre a mesa e os rolos do moinho. A mesa, cujo diâmetro pode variar entre 2 e 6 metros, gira mediante um motor elétrico; e os rolos, cujo diâmetro pode variar entre 1,4 e 2,7 metros, giram devido ao atrito com a camada de mineral. A maioria dos estudos encontrados na literatura, relacionados à busca do melhoramento da resistência à abrasão dos FFAC's, são provenientes de amostras produzidas em escala de laboratório, portanto, com tamanhos significativamente inferiores à escala industrial. A parte final da presente pesquisa mostra estudo sistemático acerca do efeito da adição de nióbio na resistência à abrasão de uma liga de FFAC com composição eutética, comumente utilizada neste tipo de aplicações, empregando corpos de prova de tamanho similar à escala industrial. O objetivo final é obter resultados que sejam aplicáveis às condições reais de solidificação.

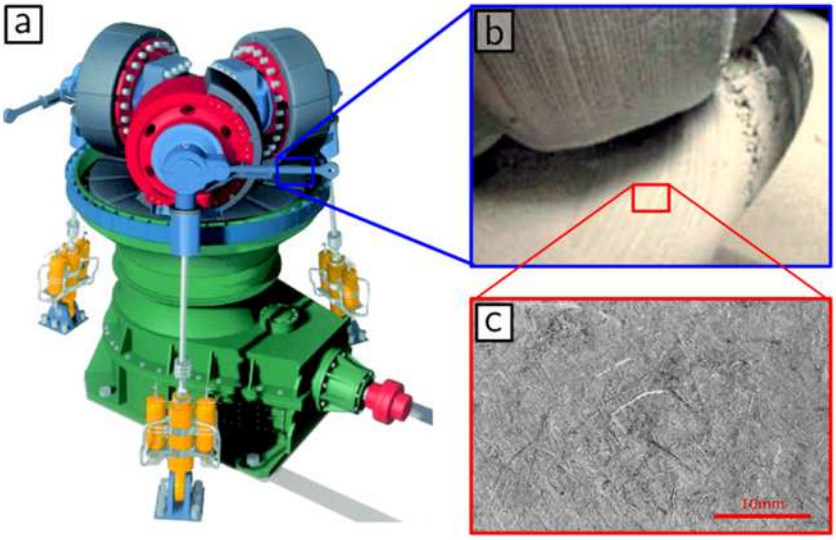


Figura 2.10. Moagem de cimento. (a) Vertical Roller Mill (www.flsmidth.com), (b) detalhe do contato mesa-rolo, (c) imagem estereoscópica da superfície de desgaste do rolo mostrando marcas de desgaste por abrasão (Jensen et al. 2011).

ii. Moagem de minério (Figura 2.11): A escolha da composição do FFAC para a fabricação de corpos moedores (bolas) depende da solicitação. Dois casos extremos nesta aplicação são: *i*- moinho vertical de bolas (Figura 2.11a), onde a componente de impacto do processo é insignificativa e *ii*- moinhos de bolas onde podem existir cargas de impacto significativas (Figura 2.11b). Portanto, para uma solicitação como a segunda descrita acima, é pré-requisito que a liga de FFAC possua tenacidade suficiente para não romper por impacto o corpo moedor e para retardar a nucleação e propagação de trincas diante de solicitações de fadiga (Sinatora e Albertin 1991). Uma forma simples de aumentar a tenacidade do material é diminuindo a porcentagem de carbonetos. A tenacidade do material tem importância tanto no comportamento macro do corpo moedor (para não fraturar), como no comportamento micro dos microconstituintes (para evitar microtrincamento).

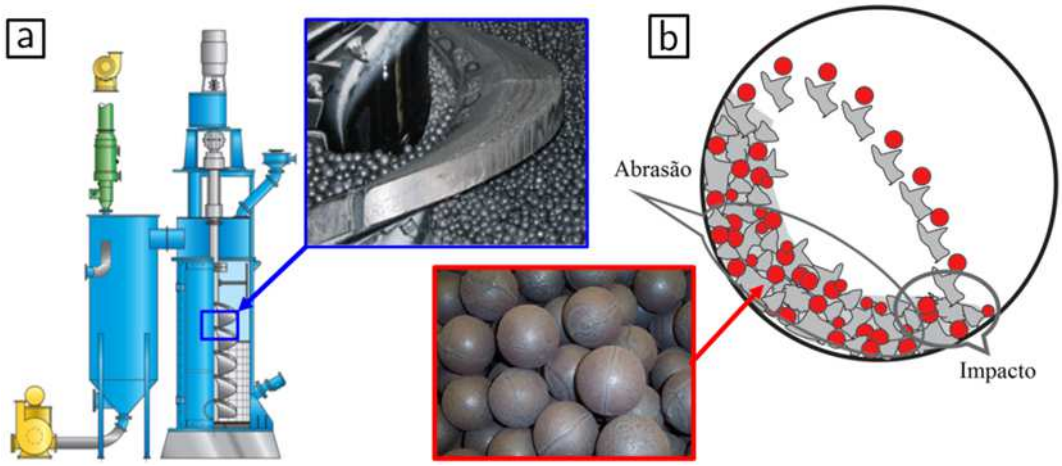


Figura 2.11. Aplicação do FFAC na fabricação de peças para moagem de minério. (a) VERTIMILL. (www.metso.com), (b) Moinho e bolas.

iii. Transporte de minério. Os chutes ou chapas de desgaste, comumente usados no transporte de minério, apresentam tempos relativamente curtos de vida útil, resultantes principalmente do elevado fluxo de minério passando sobre a superfície. A Figura 2.12 mostra um exemplo do uso de chapas de desgaste que pode ser considerado como abrasão por baixos esforços no deslizamento ("*Low stress sliding abrasion*", LSSA) do minério sobre a chapa de desgaste. Pequenos ganhos de resistência à abrasão do material podem significar grandes economias no campo tecnológico.

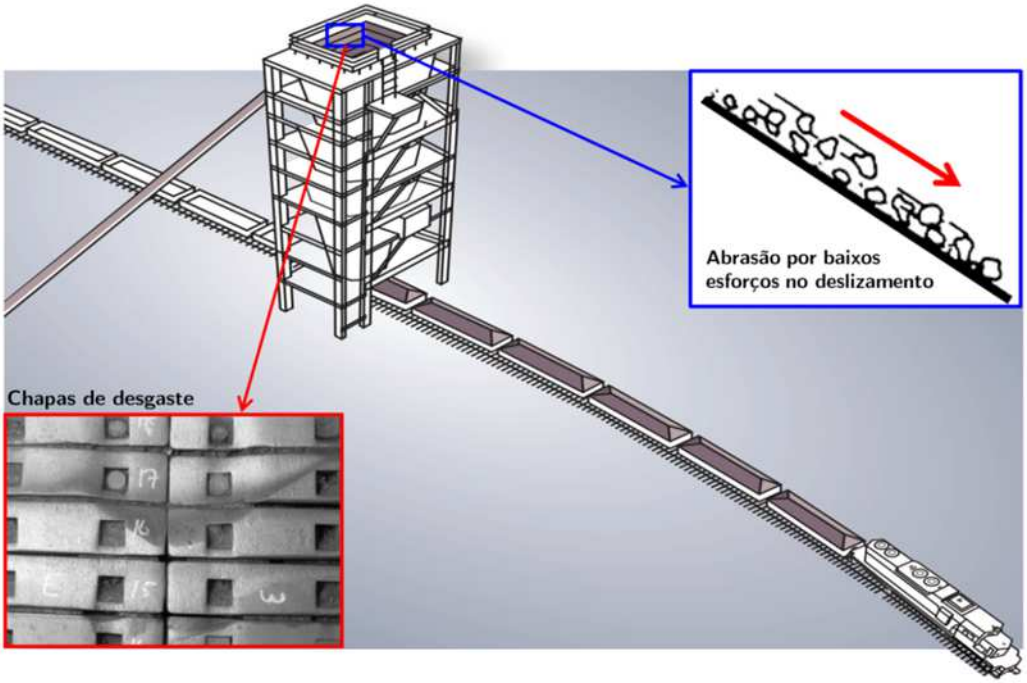


Figura 2.12. Uso de chapas de desgaste (chutes) nos revestimento de carregador de vagões. Abrasão por baixos esforços devido ao deslizamento do mineral. Adaptado de WTIA. (2006) e ASM Handbook (1992).

iv. Bombeamento de polpas de minério. Outra aplicação dos FFAC's é a fabricação de rotores das bombas propulsoras de minério. No trabalho realizado por Tanaka (2012) no LFS, foram analisadas as superfícies de desgaste de um rotor previamente operado em campo por cerca de dois meses no bombeamento de polpa de minério. A Figura 2.13 apresenta o aspecto do rotor antes e depois da operação em campo.

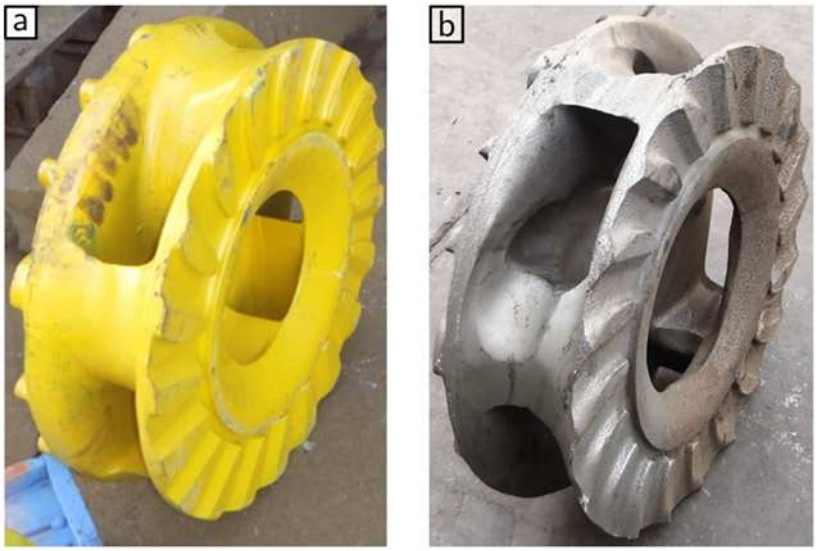


Figura 2.13. Aspecto de rotor de bomba propulsora de minério (a) antes, e (b) depois da operação em campo (Tanaka 2012).

O rotor foi seccionado com eletrodo de corte, sendo possível observar as seguintes regiões de desgaste:

- **Desgaste moderado** nas capas frontal e traseira, com textura superficial porosa (região assinalada como A na Figura 2.14a), por corrosão e erosão por colisão, com porosidades na forma de ferradura, e alinhado na direção do escoamento.
- **Desgaste severo** nas capas frontal e traseira com textura superficial lisa, formando cavidades profundas, assinalado como B. Esse degaste severo ocorre, principalmente, por abrasão conforme mostrado na Figura 2.14b. Como consequência do desgaste da borda de ataque, acontece escoamento turbulento e posterior impacto das partículas com elevada energia cinética levando à condição de desgaste severo.

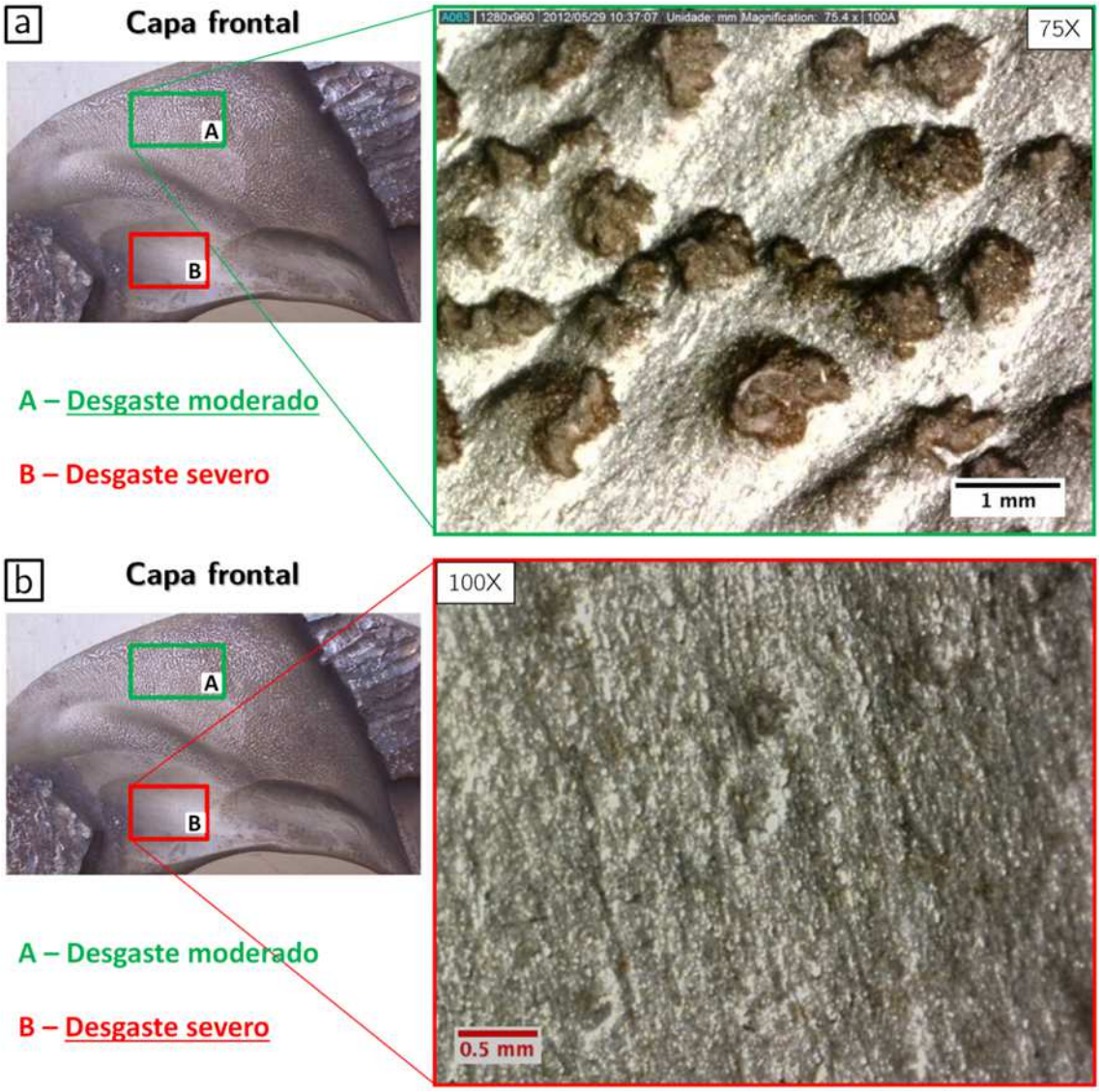


Figura 2.14. (a) região de desgaste moderado e textura porosa, (b) região de desgaste severo por abrasão ocorrendo remoção de grande quantidade de material com formação de depressão profunda (Tanaka 2012).

Portanto, os resultados mencionando anteriormente indicam que o conhecimento acerca do comportamento frente ao desgaste com abrasivo solto (roda de borracha a úmido) representa uma informação importante para a escolha do FFAC a ser utilizado na fabricação de rotores de bombas.

2.3.2. Fatores que afetam a resistência à abrasão dos FFAC's

Fatores como tamanho, forma e distribuição de carbonetos, tratamentos térmicos, presença de elementos de liga e quantidade de austenita retida têm

influência nas propriedades de desgaste do material (Eyre 1976, Zum Gahr 1987). Na sequência serão discutidos os fatores mais relacionados com esta pesquisa.

2.3.2.1. Efeito da fração volumétrica de carbonetos

Na pesquisa de Zum Gahr e Eldis (1980), foi realizado um estudo sistemático acerca dos efeitos da fração volumétrica de carbonetos M_7C_3, V_V (variando entre 7 e 45 %) e da dureza da matriz (austenítica e martensítica, para uma V_V de 28 %).

Resultados de desgaste com abrasivo solto (Figura 2.15a) indicaram que: a dureza aumenta de forma linear com a V_V; entretanto, no que respeita a resistência à abrasão, esta melhora com incrementos da V_V até um valor aproximado de 30 % de V_V. Para ligas com V_V acima de 30 %, a resistência começa a diminuir, devido ao comportamento frágil dos carbonetos de maior tamanho. Há uma mudança no mecanismo de desgaste indo de microsulcamento e microcorte para microtrincamento.

Na configuração de desgaste com abrasivo fixo (Figura 2.15b) o efeito da V_V foi similar, com a diferença que, incrementos acima de 30 % da V_V não representam diferenças significativas na perda volumétrica de material. No caso do efeito da matriz, para valores baixos de V_V, o FFAC com matriz austenítica apresenta maior resistência ao desgaste do que o FFAC com matriz martensítica; entretanto para valores elevados de V_V, a matriz martensítica favorece a resistência à abrasão. A matriz martensítica suporta os carbonetos de grande tamanho, reduzindo o microtrincamento. A matriz austenítica é favorável somente em condições de desgaste que induzem encruamento do material, ou seja, para valores baixos de V_V em condições de desgaste severo (pino sobre lixa, neste caso) (Zum Gahr e Eldis 1980, Zum Gahr 1987, Albertin e Sinatora 2001).

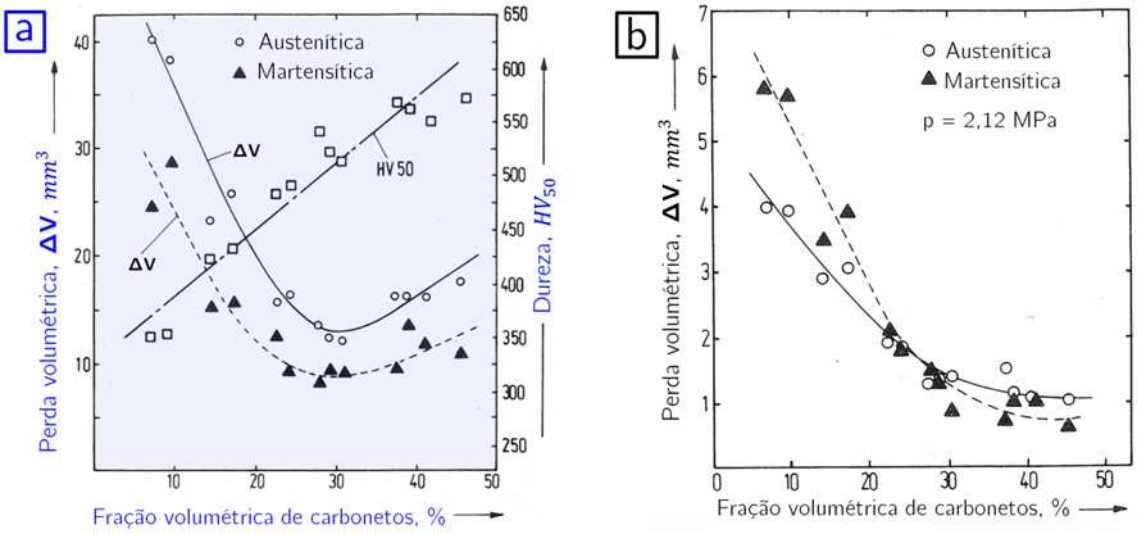


Figura 2.15. Perda volumétrica por abrasão de FFAC's austeníticos e martensíticos em função da fração volumétrica de carbonetos M_7C_3. Configuração de desgaste (a) com abrasivo solto (configuração: roda de borracha a úmido; abrasivo: areia sílica, 150 Mesh) (b) abrasivo fixo (configuração: pino sobre lixa; abrasivo: granada) (Zum Gahr 1987).

De forma geral, a literatura indica que há uma condição ótima de resistência à abrasão do FFAC, correspondente à liga de composição eutética com matriz martensítica. O valor de V_V na liga eutética é suficiente para proteger a matriz sem induzir um comportamento frágil, e a matriz martensítica (de dureza maior do que a austenita) proporciona sustentação mecânica aos carbonetos.

Entretanto, o efeito da V_V na resistência à abrasão dos FFAC's descrito acima, não representa uma regra geral. Conforme mostrado na Figura 2.16a, o efeito benéfico obtido mediante o incremento da V_V diminui na medida em que são utilizados abrasivos de maior dureza. O motivo para tal comportamento é, novamente, a mudança de micromecanismo, de microsulcamento e microcorte para microtrincamento. Dita transição acontece entre os abrasivos de alumina (Al_2O_3) e carbeto de silício (SiC). Os abrasivos Flint e granada possuem durezas entre 900 e 1000 HV, maiores que a dureza da matriz martensítica, porém, menores que a dureza dos carbonetos; já a alumina (~1800 HV) e o carbeto de silício (~2600 HV) possuem durezas similares ou maiores que as dos carbonetos tipicamente presentes nos FFAC's.

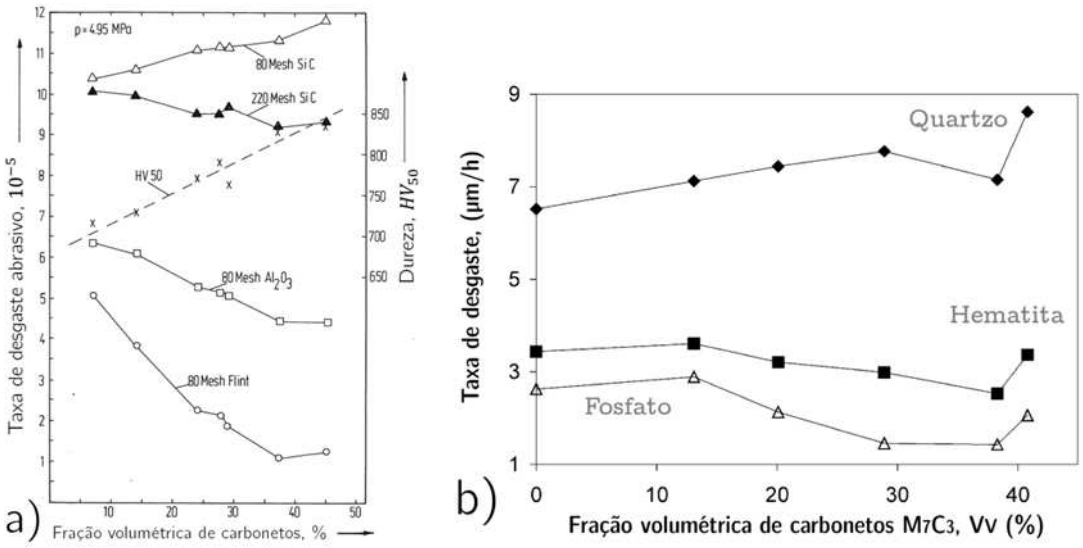


Figura 2.16. Efeito da fração volumétrica de carbonetos no desgaste abrasivo de FFAC's com matriz martensítica para diferentes abrasivos. (a) Ensaio pino sobre lixa (o eixo da direita mostra a dureza Vickers do material) (Zum Gahr 1987) e (b) ensaio de moinho de bolas (Albertin e Sinatora 2001).

Albertin e Sinatora (2001) avaliaram o efeito da V_V para uma aplicação prática, bolas de moinhos (Figura 2.16b). No estudo foi incluído um material martensítico (Vv=0) com propriedades similares à matriz do FFAC estudado, corroborando assim o mecanismo de desgaste por fratura frágil da segunda fase dura.

Foi mostrado que para a aplicação prática, moagem de minério, o quartzo possui dureza suficiente para promover o micromecanismo de desgaste por fratura frágil do material frágil. Embora os carbonetos possuam dureza maior que o quartzo, as interações são severas suficientes para promover um comportamento frágil dos carbonetos durante a moagem. Já para abrasivos mais moles, fosfato e hematita, o comportamento geral foi de incremento da resistência com aumento da V_V. Mesmo para a maior condição de severidade, quartzo, a tendência de maior resistência ao desgaste para o caso da liga eutética se manteve.

2.3.2.2. Efeito do refinamento da microestrutura

O efeito da V_V, descrito acima, depende de outros fatores como: tamanho e morfologia dos carbonetos. Assim, do mesmo modo que a V_V, o refinamento dos carbonetos também tem efeito significativo na resistência à abrasão dos FFAC's. De forma geral, para um material bifásico com um elevado grau de refinamento da segunda fase dura, o dano causado pela partícula abrasiva será significativamente

maior que o tamanho dos carbonetos (situação apresentada no esquema da Figura 2.17a); portanto o material irá apresentar um comportamento similar ao de um material homogêneo. Já para materiais com segunda fase dura menos refinada (Figura 2.17b), os carbonetos são maiores (ou similares) que o tamanho do dano causado pela partícula abrasiva, servindo como barreira ante os eventos abrasivos, portanto, aumentando a resistência à abrasão do material (Hutchings 1992).

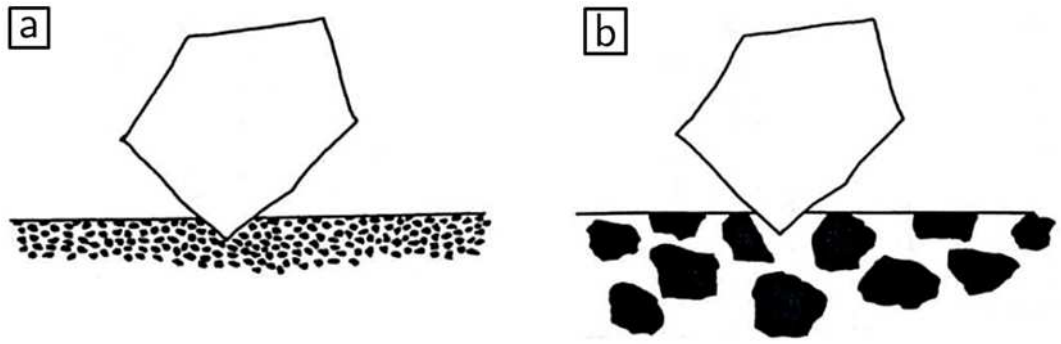


Figura 2.17. Representação esquemática do efeito do refinamento da segunda fase dura. a) material com comportamento homogêneo, b) material com comportamento heterogêneo (Hutchings 1992).

A respeito dos FFAC's, o efeito da segunda fase dura de carbonetos depende da relação de durezas entre matriz e carboneto e da capacidade de deformação plástica da matriz. A Figura 2.18 apresenta esquema do mecanismo de desgaste dos FFAC's martensíticos sugerido por Albertin e Sinatora (2001), (Pintaude et al. 2009). O modelo sugere que, devido ao desgaste preferencial da matriz, de dureza H_M, pela ação sucessiva de partículas abrasivas, de dureza $H_A > H_M$, posteriormente ocorre microtrincamento dos carbonetos devido à falta de sustentação mecânica.

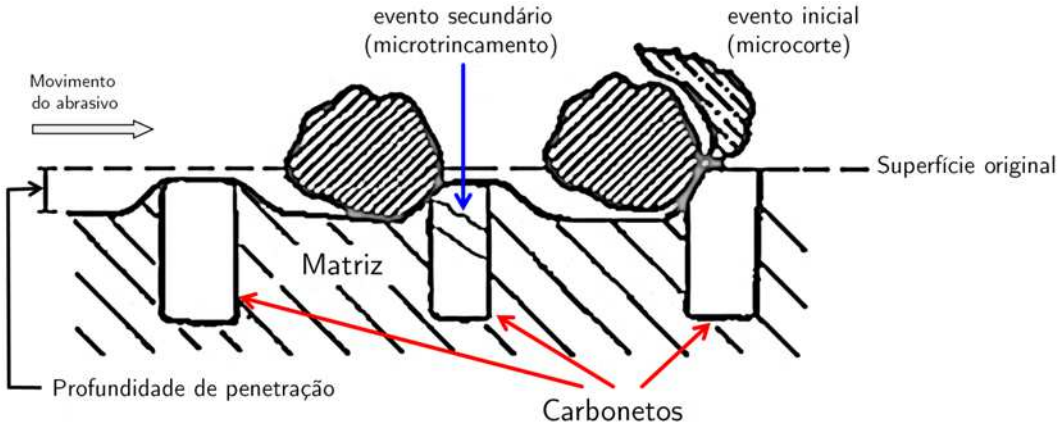


Figura 2.18. Representação esquemática da sucessão dos eventos que resultam no microtrincamento de carbonetos M_7C_3 em um FFAC (Albertin e Sinatora 2001, Pintaude et al. 2009).

Portanto, numa visão geral, o papel dos carbonetos pode ser resumido em dois eventos principais (Figura 2.19):

- Ação de barreira de proteção contra o evento abrasivo → diminuindo o desgaste;
- Microtrincamento após interação com o abrasivo → aumentando o desgaste.

Na Figura 2.19 é apresentado um risco unitário por um grão de quartzo sobre a superfície de um FFAC preparada metalograficamente. É possível observar que o abrasivo risca a matriz, porém, não consegue desgastar, de forma significativa, o carboneto (efeito positivo). Por outro lado, detalhando a imagem é possível observar o microtrincamento do carboneto (efeito negativo). A soma destes efeitos determina a resistência global da liga. Portanto, estudos relacionados às condições que diminuam o microtrincamento dos carbonetos são fundamentais no intuito de melhorar a resistência ao desgaste dos FFAC.

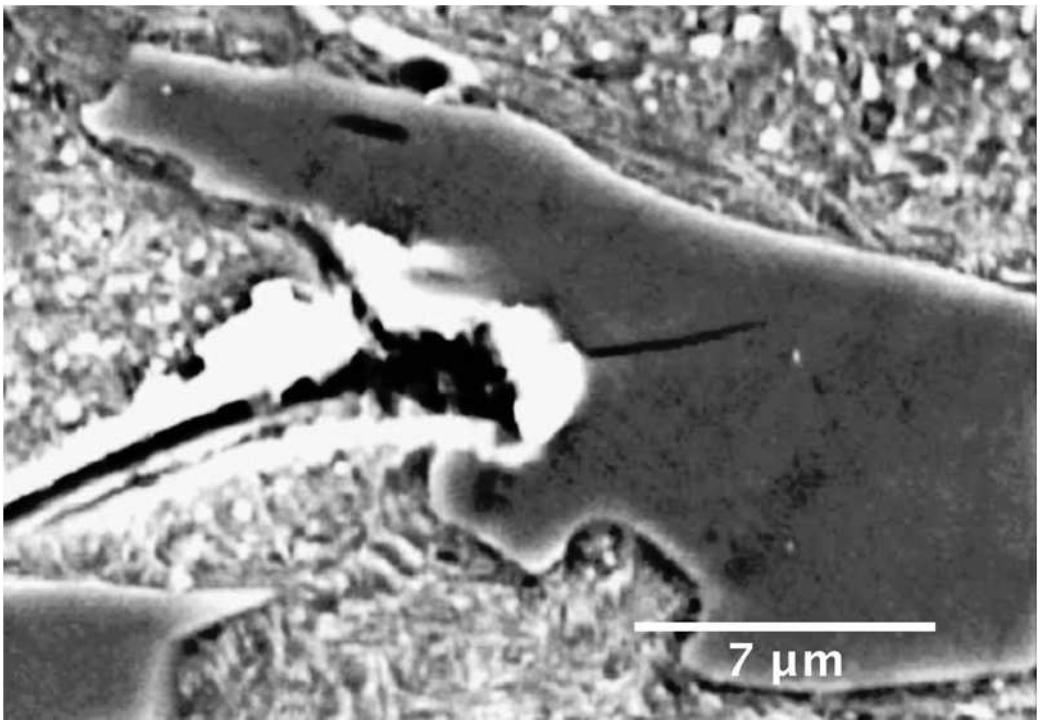


Figura 2.19. Riscamento produzido por partícula de quartzo em superfície polida de FFAC. Notar trincamento do carboneto (Albertin e Sinatora 2001).

Sinésio e Sinatora (1994) avaliaram a tenacidade dos carbonetos de cromo M_7C_3, envoltos por diferentes tipos de matriz, empregando o método da indentação.

A Figura 2.20 apresenta os resultados de tenacidade dos M_7C_3 em função da dureza da matriz, sendo possível observar que:

- Carbonetos envoltos por uma matriz mole (austenítica) apresentaram baixa tenacidade. Em torno de 2,3 MPa$\sqrt{m}$;
- Carbonetos envoltos por uma matriz dura (martensítica) apresentaram maior tenacidade. Em torno de 4,0 MPa$\sqrt{m}$;
- Carbonetos envoltos por um halo de carbonetos M_3C ao redor apresentaram similar ao caso da matriz martensítica. Em torno de 4,0 MPa$\sqrt{m}$.

Portanto, incrementos na dureza da matriz incrementam a sustentação mecânica dos carbonetos de cromo M_7C_3 diminuem o trincamento.

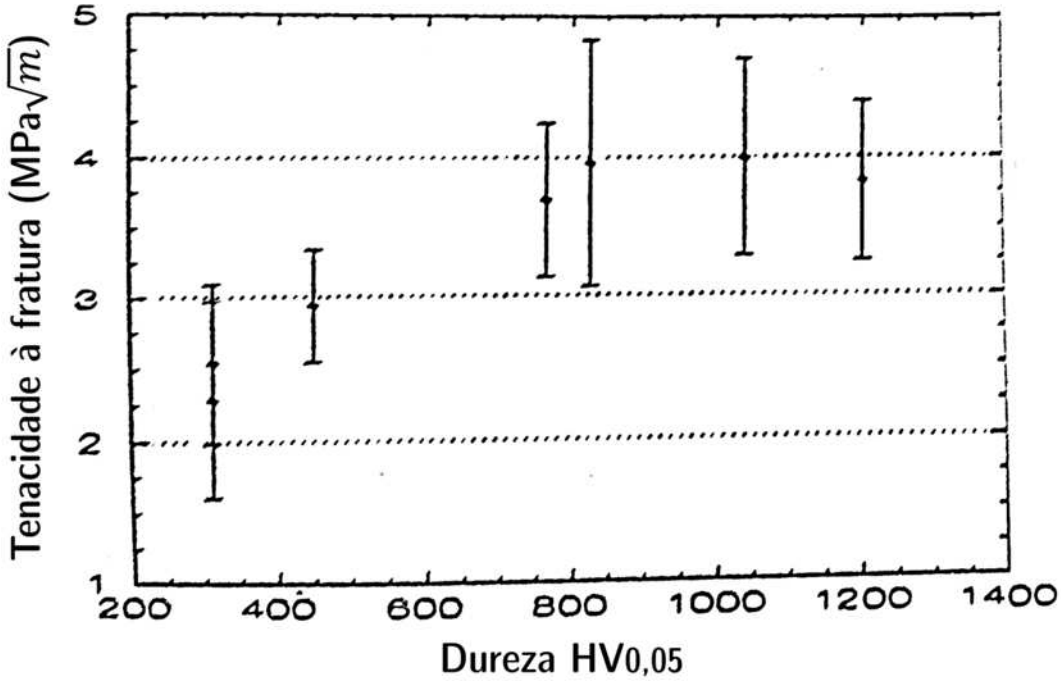


Figura 2.20. Tenacidade à fratura de carbonetos M7C3 em função da dureza da matriz (Franco e Sinatora 1994).

Zum Gahr (1987) mostrou que, para um FFAC contendo aprox. 30 % de carbonetos, com matriz predominantemente austenítica e empregando a configuração de ensaio de pino sobre lixa de granada; o desgaste diminui com o incremento do tamanho dos carbonetos (Figura 2.21). Indicando novamente a liga eutética como a ótima para resistir desgaste abrasivo. Adicionalmente, esse trabalho

indica que, mais do que o tamanho dos carbonetos, o mais importante é a distância livre entre eles uma vez que o desgaste ocorre preferencialmente na matriz.

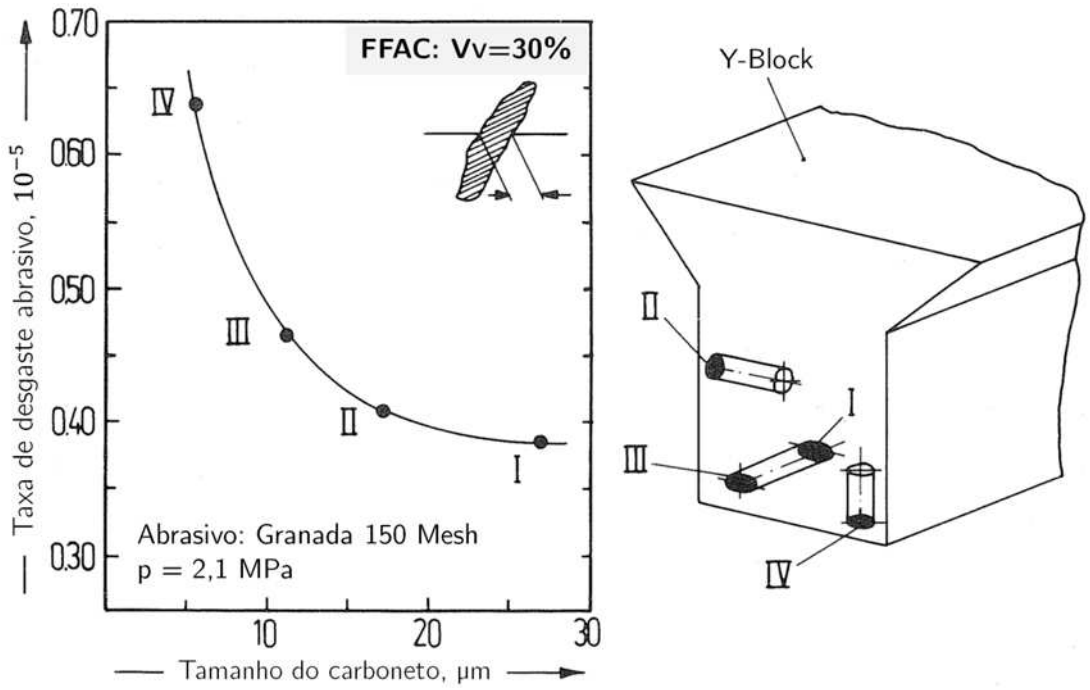


Figura 2.21. Efeito do tamanho do carboneto no desgaste por abrasão de FFAC's com matriz austenítica. Configuração de ensaio: pino sobre lixa. Os tamanhos dos carbonetos foram determinados pelas distâncias das intercepções entre eles. O tamanho dos carbonetos diminuíram na sequencia da região I para a região IV (Zum Gahr 1987).

Xing et al. (1983) apresentaram resultados na mesma linha de raciocínio (aumento da resistência à abrasão do FFAC com aumento do tamanho dos carbonetos), onde foram testados, na configuração de desgaste com abrasivo fixo, dois tipos de amostras de FFAC *i*- com microestrutura refinada, provenientes de peças fabricadas em pequenas amostras de tubos de quartzo (*vacuum drawing*); *ii*- com microestrutura mais grosseira, provenientes de amostras fabricadas em molde de areia na forma de *keel-block* (de 25 mm de espessura).

Portanto, de forma geral o refinamento dos carbonetos diminui a resistência ao desgaste, exceto para materiais com maior quantidade da segunda fase dura, como carbonetos cimentados (comumente usado em ferramentas de corte) ou até o mesmo FFAC com composição hipereutética (Sare 1979), microestruturas mais grosseiras podem apresentar menor resistência ao desgaste comparada com as mais refinadas por causa do mecanismo de desgaste, i.e. fratura frágil dos carbonetos mais grosseiros (Larsen-Basse 1983).

Embora o desgaste com abrasivo solto seja comum na mineração, não foram encontradas referências na literatura acerca do efeito do refinamento da microestrutura na resistência abrasão dos FFAC's, nesta configuração de desgaste. Portanto, a presente pesquisa apresenta um estudo sistemático acerca do efeito da distância livre entre carbonetos em uma liga de composição hipoeutética. Nesta liga, o desgaste ocorre preferencialmente na matriz.

Este conhecimento é de suma importância tecnológica, devido à existência de peças de FFAC em uma ampla faixa de tamanhos, desde mesas de 6 metros de diâmetro para moinho de cimento até bolas de 15 mm de diâmetro para moinhos verticais. Adicionalmente, outras peças possuem geometrias complexas (p.ex. os rotores de bombas propulsoras de minério (Figura 2.13)); nas quais existem regiões mais finas do que outras e, por conseguinte, solidificadas com velocidades de resfriamento diferentes, resultando em diferentes níveis de refinamento dos carbonetos na mesma peça. Portanto, este conhecimento pode ser dirigido a possíveis modificações nos processos de fabricação a fim de obter a microestrutura mais apropriada para cada aplicação.

2.3.2.3. Efeito da adição de Nióbio

Outra forma de aumentar a resistência à abrasão dos FFAC's é mediante a adição de elementos como níquel, titânio, vanádio, manganês, tungstênio, molibdênio, nióbio entre outros. Alguns formam carbonetos com dureza que pode ser ainda maior do que os carbonetos M_7C_3 e geralmente com morfologia diferente, e outros elementos podem modificar as propriedades da matriz e dos carbonetos M_7C_3. Existem vários trabalhos na literatura mostrando, com sucesso, o uso do nióbio para incrementar as propriedades tribológicas dos FFAC's (Savitskii et al. 1967, Savitskii et al. 1968, Shadrov et al. 1983, Guesser et al. 1989, Fiset et al. 1993, He-Xing et al. 1993, Máscia 2002, Zhi et al. 2008, Bouhamla et al. 2011, Chung et al. 2013, Filipovic et al. 2013, Filipovic et al. 2013, Correa et al. 2015). Esses trabalhos apresentam adições do nióbio em teores de até 12 %, entretanto, algumas dessas pesquisas mostram ganhos muito importantes de resistência à abrasão com adições de nióbio em teores baixos (entre 0,5 e 1 % Nb); o que

representa uma relação custo x benefício muito vantajosa. O fato de o Brasil possuir a maior jazida e produção deste elemento (da Silva (1988) apud Preti et al. (2010)), também representa uma motivação adicional para a realização de pesquisas acerca do uso deste elemento.

São vários os fatores que podem influenciar o efeito do nióbio na resistência à abrasão, isto é, microestrutura, tratamento térmico e composição química, entre outros. Em resumo, as seguintes hipóteses, acerca do mecanismo do efeito do nióbio na resistência a abrasão de FFAC's, tem sido mencionadas na literatura:

i. O nióbio é um elemento fortemente formador de carbonetos NbC de elevada dureza (entre 2400 e 2850 HV) (Hutchings 1992, He-Xing et al. 1993);

ii. O carbonetos NbC possuem morfologia favorável (compacta) que ajuda na fixação dos mesmos na matriz (He-Xing et al. 1993);

iii. O nióbio pode dissolver na matriz incrementando a microdureza da mesma (He-Xing et al. 1993, Filipovic et al. 2013);

iv. O nióbio pode ficar dissolvido nos carbonetos de cromo (M_7C_3) aumentando a sua microdureza (He-Xing et al. 1993);

v. Para FFAC's com microestrutura hipereutética, adições de Nb tornam os carbonetos de cromo M_7C_3 mais refinados e com morfologia aparente mais isotrópica (Zhi et al. 2008).

A seguir são apresentadas, de forma sucinta e cronológica, as referências mais relevantes encontradas na literatura técnica acerca do uso do nióbio para o melhoramento da resistência à abrasão dos FFAC's.

Guesser, W. L. et al. (1989)

Na década de 1980, a equipe da Fundição Tupy em Santa Catarina realizou vários estudos, com apoio da Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração - CBMM (maior produtor de nióbio do mundo), visando estabelecer o efeito do nióbio em várias aplicações. O trabalho apresentado por Guesser e colaboradores (1989) apresenta, de forma resumida, ditos trabalhos. Foram estudas ligas com composições químicas: 15-18 %Cr/2-4 %C/1-2 %Mo para aplicações de martelos de

moinhos, palhetas de jato de granalha e bolas de moinhos. Os resultados mais expressivos do estudo foram verificados nas aplicações em martelos e em palhetas. No caso de martelos, resultados apresentados na Figura 2.22, foram empregados dois tipos de abrasivos, quartzo (com dureza entre 900 e 1280 HV) e coríndon (com dureza aproximada de 1800 HV). O efeito benéfico do nióbio foi mais evidente nos ensaios realizados utilizando quartzo, onde, mediante a adição de 0,74 % de nióbio o desgaste diminuiu 40 % em relação ao material base. Já nos ensaios empregando abrasivo de maior dureza (coríndon), o maior ganho em resistência ao desgaste foi obtido na liga contendo 1,06 % de nióbio, que apresentou perda de massa 16 % menor em relação ao material base.

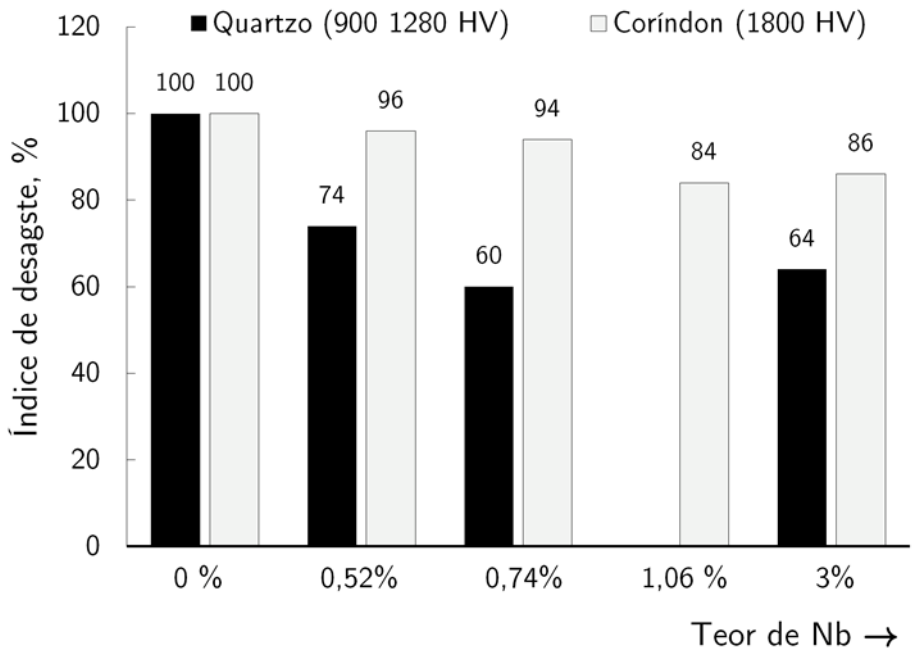


Figura 2.22. Resultados de desgaste dos martelos de moinho com dois tipos de abrasivo. O índice de desgaste é 100 para o caso da liga de referência. Adaptado de (Guesser et al. 1989).

A mesma pesquisa apresenta resultados de desgaste em mais duas configurações de ensaio:

i. Palhetas de jato de granalha, onde segundo os autores prepondera o mecanismo de nucleação e propagação de trincas. Nesta configuração foram obtidos resultados similares aos dos martelos de moinho, i.e. aumentos na resistência à abrasão na ordem de 30 % com adições de nióbio entre 0,5 % e 0,7 % (Figura 2.23a).

ii. Bolas de moinhos, onde segundo os autores, há associação dos dois mecanismos (microcorte e microtrincamento). Neste caso, não foram observados ganhos significativos na resistência à abrasão para os teores de nióbio estudados (Figura 2.23b).

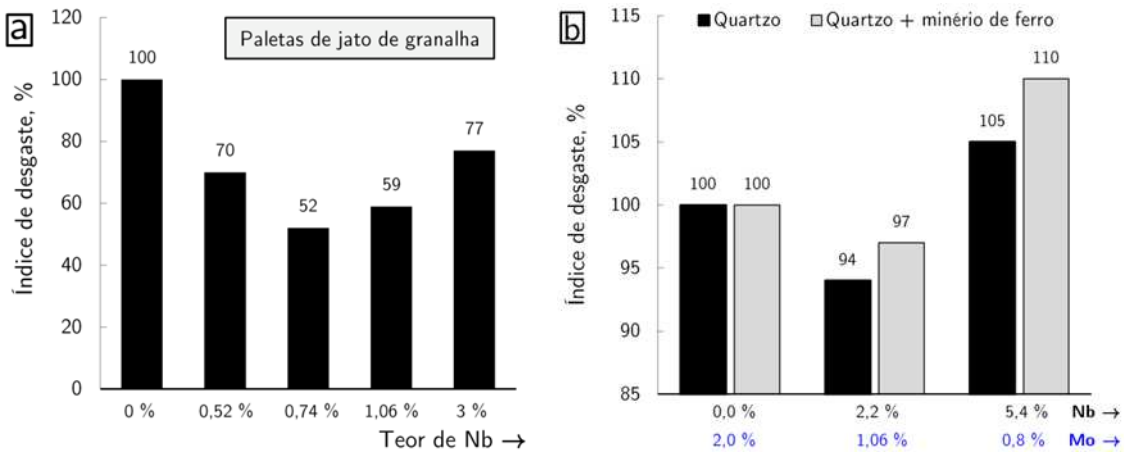


Figura 2.23. Resultados de desgaste de (a) palhetas de jato de granalha, (b) bolas de moinho. Adaptado de (Guesser et al. 1989).

Xing-He et al. (1993)

Estes pesquisadores avaliaram o efeito da adição de nióbio em uma liga de FFAC com composição química 15Cr/3,5C/3Mo, variando a temperatura de tratamento térmico (têmpera) (Figura 2.24a), e utilizando um tribômetro do tipo roda de borracha conforme esquema apresentado na Figura 2.24b. De forma geral, foi possível observar uma tendência de aumento na resistência ao desgaste com adições de nióbio, entretanto, o efeito do nióbio varia significativamente com a temperatura do tratamento térmico. Para uma temperatura de 970 °C (comumente utilizado para atingir a máxima dureza da matriz), a adição de 0,56 % de nióbio incrementou a resistência ao desgaste em aproximadamente 20 %. No caso da têmpera a 1000 °C, o maior ganho em resistência ao desgaste aconteceu com 3,47 % Nb (maior teor avaliado), onde a resistência ao desgaste aumentou aproximadamente 60 % em relação ao material base.

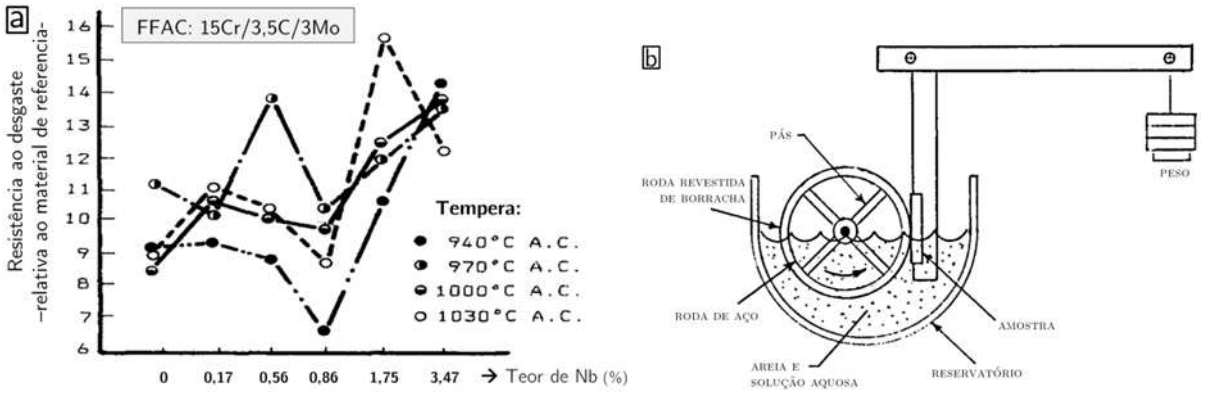


Figura 2.24. (a) resistência ao desgaste em função do teor de nióbio para diferentes temperaturas de tratamento térmico (b) configuração de ensaio (Abrasivo: areia com granulometria entre 420-840 µm). AC = *air cooling*. Material de referência Aço 0,3 % C. (He-Xing et al. 1993).

Mascia, R. (2002)

Na dissertação de mestrado realizada por Mascia (2012) foi avaliado o efeito do nióbio em um FFAC de composição química 15Cr/2,6C/2Mo. Foi empregado o tribômetro do tipo pino sobre lixa de quartzo (abrasivo fixo) apresentado na Figura 2.25b. Foram estudadas várias condições de tratamento térmico, variando-se a temperatura de austenitização e temperaturas de revenido. Considerando a prática das aplicações em mineração, os resultados tecnologicamente mais relevantes são aqueles correspondentes às condições em que foram obtidas as máximas durezas. Neste estudo, esses resultados foram obtidos com tratamento térmico de têmpera do material a 950 °C. Com esse tratamento, verificou-se que a dureza manteve-se numa faixa elevada, em torno de 800 HV_{30kgf}, com variação entre 770 e 860 HV_{30kgf}, para os ferros fundidos com adições de nióbio até 1,5 %, nas condições "bruto de têmpera" e com tratamento térmico de revenido a 200 °C ou a 500 °C. No caso do revenimento a 500 °C, a manutenção de dureza elevada deveu-se ao efeito de dureza secundária, decorrente do alto teor de molibdênio das ligas estudadas. A Figura 2.25a sintetiza os resultados de desgaste. Esses resultados sugerem fortemente o teor de 0,5 % Nb como o ideal para melhorar a resistência ao desgaste abrasivo desses ferros fundidos, observando-se uma redução da taxa de desgaste entre 30 e 50 % em relação ao material isento de nióbio. No estudo, não se apresentam evidências de mecanismos que expliquem esse resultado, nem para a perda desse efeito para teores mais elevados de nióbio. Entretanto estes resultados,

em conjunto com os resultados citados anteriormente, apontam para o potencial tecnológico de ligas com teores de nióbio entre 0,5 e 1 %.

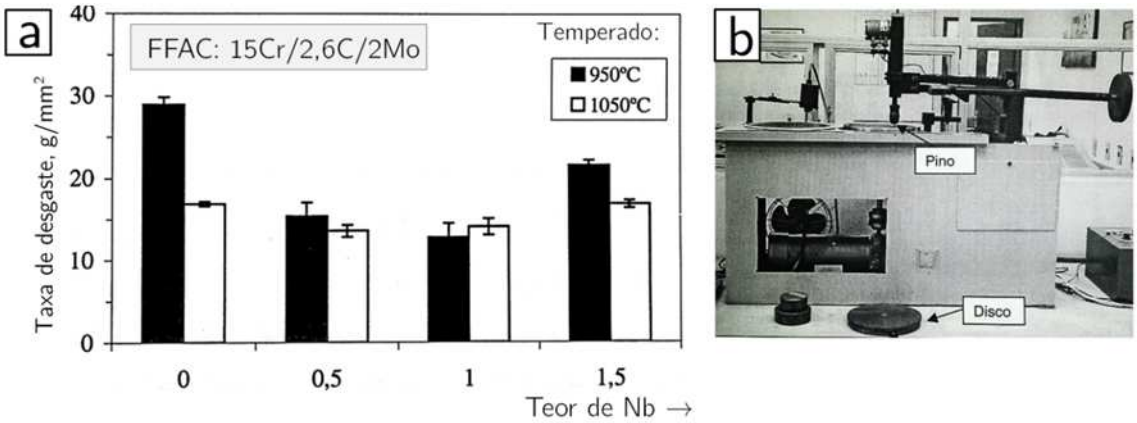


Figura 2.25. (a) taxa de desgaste em função do teor de nióbio, (b) configuração de ensaio: pino sobre lixa de quartzo (Máscia 2002).

Bouhamla, K. et al. (2011)

Em estudo realizado por Bouhamla et al. (2011) foi avaliado o efeito da adição de nióbio numa liga de FFAC com composição química: 15Cr/2,3C/0,02Mo (praticamente sem Mo). Foi empregando o tribômetro apresentado, de forma esquemática, na Figura 2.26b. A descrição do equipamento, dos parâmetros de ensaio e da metodologia utilizada na fabricação das amostras é pobre. Não são indicados detalhes do tratamento térmico realizado, sendo que as micrografias mostram a presença de austenita retida, que constitui, quase sempre, um ruído importante nos resultados de ensaios de desgaste. A Figura 2.26a mostra os resultados do ensaio de resistência ao desgaste abrasivo. O resultado para a liga com 0,5 % Nb mostra uma redução da ordem de 70 % na perda de peso em relação à liga base. O aumento do teor de Nb acima de 1,0 % não resulta em melhoria adicional significativa. Para aplicações tecnológicas, especialmente no caso de bolas de moinho, o resultado mais relevante é aquele relativo às adições entre 0,5 e 1,0 %, visto que nessa condição aumenta a possibilidade de haver uma relação custo/benefício muito vantajosa. Como nos demais trabalhos citados, não há apresentação de evidências ou mecanismos capazes de explicar o efeito quantitativo medido. Entretanto, esse resultado sugere a importância de explorar mais detalhadamente o potencial desse tipo de melhoria das ligas de FFAC.

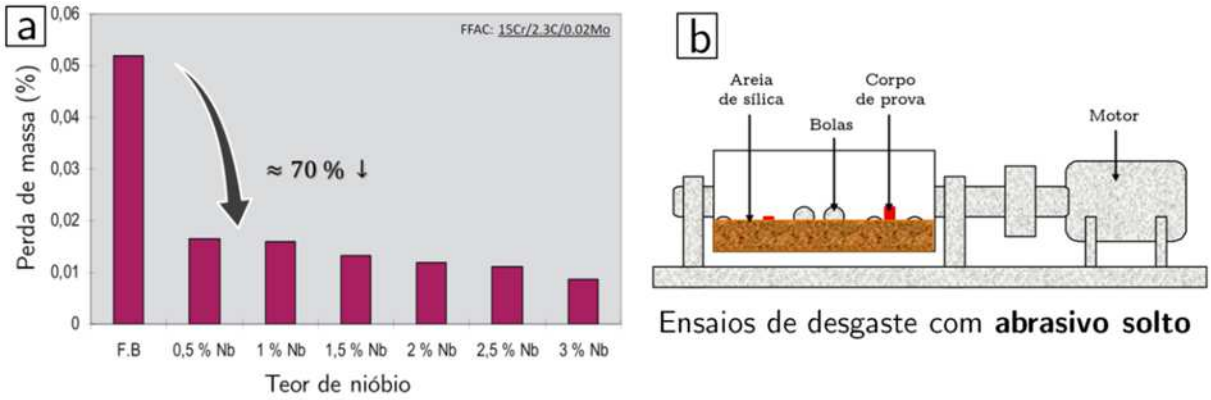


Figura 2.26. (a) perda de massa em função do teor de nióbio, (b) configuração de ensaio: moinho de bolas. Abrasivo: areia de quartzo (Bouhamla et al. 2011).

Filipovic, M. et al. (2013)

Em trabalho recente realizado por Filipovic et al. (2013) foi mostrado que adições de nióbio em um FFAC com composição química: 17Cr/2,9C/1Mo, incrementa tanto a resistência à abrasão, como a tenacidade à fratura da liga da seguinte maneira:

- No caso da resistência à abrasão (Figura 2.27a), o incremento foi linear com a adição de nióbio em ambas as condições, bruto de fusão e tratado termicamente. A liga tratada termicamente e contendo 3 % de nióbio apresentou incremento de aproximadamente 30 % com relação à liga base, isenta de nióbio.

- No caso da tenacidade à fratura (Figura 2.27b), o incremento foi linear com a adição de nióbio para o caso da liga no estado bruto de fusão; o ganho foi, novamente, em torno dos 30 %. No caso da liga tratada termicamente, a tenacidade não apresentou variação significativa com o incremento na adição de nióbio.

Os pesquisadores atribuem estes incrementos à presença dos carbonetos NbC, mais especificamente à sua morfologia, distribuição e tenacidade à fratura, porém, não são apresentadas medições da tenacidade dos NbC. Adicionalmente, como nos trabalhos citados anteriores, não são apresentadas de evidências ou mecanismos suportando ditas conclusões.

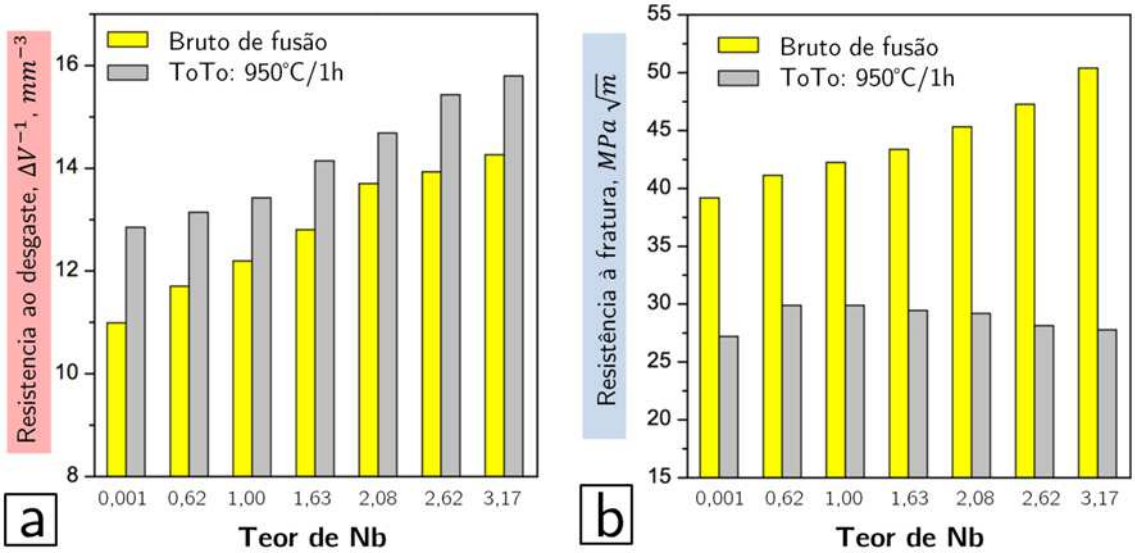


Figura 2.27. (a) Resistência à abrasão e (b) tenacidade à fratura em função do teor de nióbio. Notar a falta das barras de erro nos resultados. Configuração de ensaio: Roda de borracha a seco (ASTM G65) com areia de quartzo como abrasivo. Adaptado de (Filipovic et al. 2013).

Portanto, são várias as pesquisas apresentando resultados satisfatórios acerca do uso do nióbio para aumentar a resistência à abrasão dos FFAC's. Entretanto, a interpretação destes resultados requer cuidados especiais, uma vez que os mesmos podem resultar da interação da adição de nióbio com outros fatores como: presença de outros elementos na microestrutura (p.ex. molibdênio), refinamento da microestrutura, presença de austenita retida em diferentes teores, presença de perlita, entre outros fatores que tendem a introduzir "ruídos" na análise dos resultados causando variações da resistência ao desgaste do FFAC que se sobrepõem ao eventual efeito do nióbio. Assim, novos estudos sistemáticos, com um elevado grau de controle da metalurgia básica, são necessários para quantificar tanto o efeito da adição de nióbio, isoladamente, como da interação com estes outros fatores mencionados.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Este capítulo apresenta e descreve os materiais e métodos utilizados. Inicialmente, descreve-se o procedimento de obtenção das amostras derivadas dos estudos sistemáticos acerca do efeito do refinamento da microestrutura e da adição de nióbio (em diferentes teores). Posteriormente, são apresentados os métodos empregados para caracterizar os materiais. Finalmente são apresentadas as configurações de ensaio utilizadas, junto com os parâmetros adotados nos diferentes estudos.

3.1. Materiais

3.1.1. Blocos de FFAC fabricados com diferentes taxas de solidificação.

Para quantificar o efeito do refinamento da microestrutura, foram fabricados blocos com dimensões de 80 x 60 x 40 mm^3 posicionando uma chapa metálica (aço estrutural) na base do molde para se obter diferentes taxas de solidificação, e consequentemente diferentes níveis de refinamento da microestrutura do FFAC, conforme apresentado de forma esquemática na Figura 3.1.

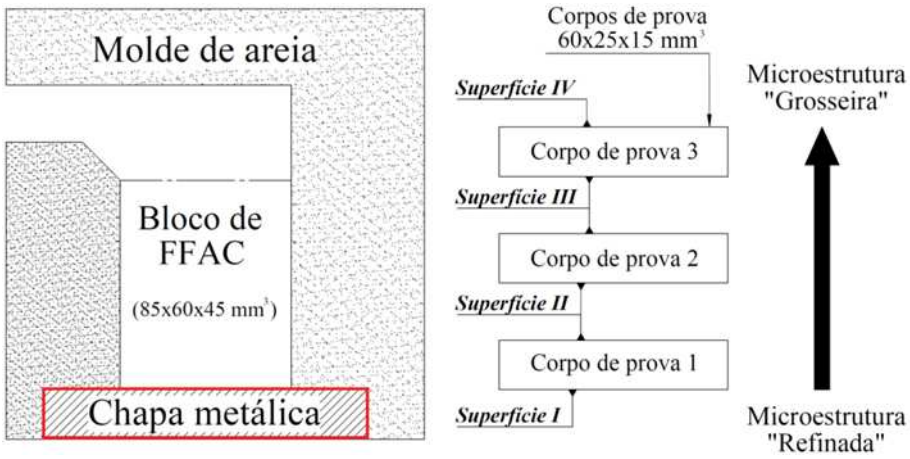


Figura 3.1. Configuração do molde de areia com chapa resfriadora na base e dos cortes das amostras.

A fundição foi realizada no Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo - Brasil (IPT/SP) empregando um forno de indução - INDUTO 50 – conforme mostrado na foto da Figura 3.2. Foram fabricadas três amostras em um

único vazamento do metal líquido, em molde de areia (Figura 3.3a), obtendo uma árvore para cada liga como o apresentado na Figura 3.3b.

Figura 3.2. Fundição realizada no IPT/SP.

(a) (b)

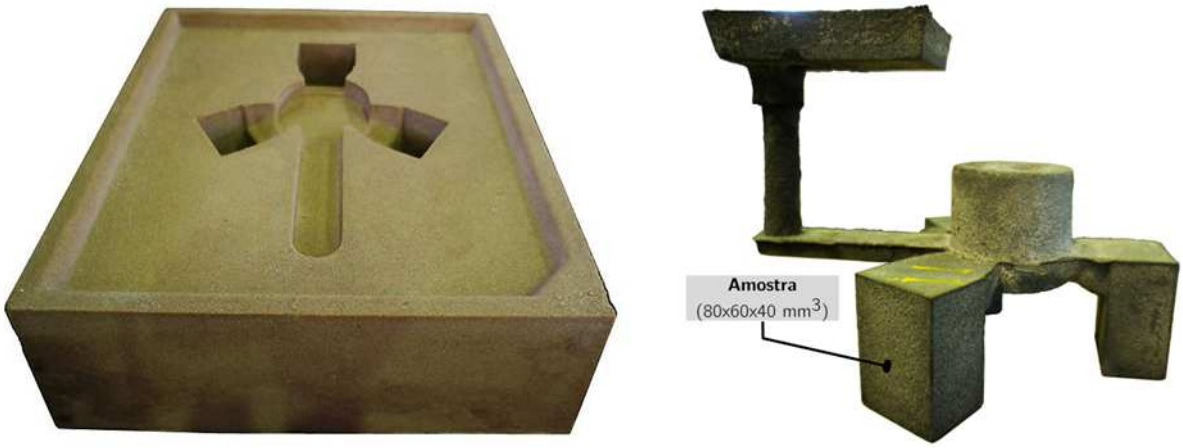


Figura 3.3. (a) Molde de areia aglomerada com resina de cura a frio, (b) peça obtida em um único vazamento (arvore dos três corpos de prova com os canais e massalote).

3.1.2. Blocos de FFAC fabricados com diferentes taxas de solidificação e contendo 0,6 % de nióbio.

Nesta etapa do projeto, também foi avaliado se o efeito do refinamento da microestrutura ocorre em FFAC's ligados ao nióbio (em teores baixos) e o possível efeito sinérgico entre o refinamento da microestrutura e a adição de nióbio. Para isso foram fabricadas duas ligas, uma liga base (isenta de nióbio) e outra contendo 0,6 % de nióbio.

A Tabela 3.1 apresenta a composição química das duas ligas fabricadas conforme procedimento apresentado na Figura 3.1.

Tabela 3.1. Composição química dos materiais usados para o estudo do refinamento da microestrutura.

Liga	Cr	C	Si	Mn	S	P	Nb
Liga Base	18,7	2,7	0,63	1,4	0,0070	0,023	-
Liga 0,6 % Nb	18,8	2,8	0,71	1,4	0,0011	0,026	0,6

Corte das amostras

Posteriormente, foram retirados corpos de prova na forma de blocos de 60 x 25,4 x 12,7 mm^3 para os ensaios no equipamento roda de borracha e pinos de 3 mm de diâmetro e 15 mm de comprimento para ensaios de pino contra lixa. Os cortes foram realizados por eletro-erosão a fio utilizando um equipamento marca Sodick, modelo: A530D. No total foram cortados três corpos de prova para ensaios no equipamento roda de borracha (Figura 3.4a) e três pinos, de cada posição, para ensaios no equipamento pino sobre lixa (Figura 3.4b).

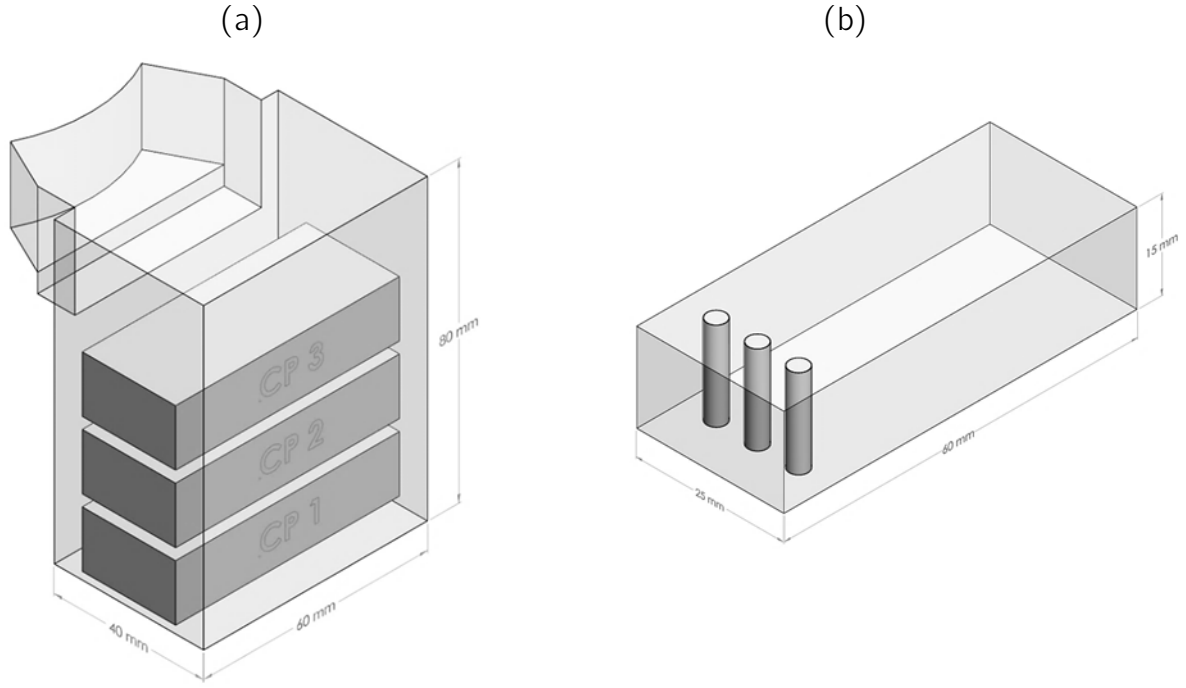


Figura 3.4. Disposição das amostras para ensaios de (a) abrasão a três corpos e (b) abrasão a dois corpos.

Para garantir homogeneidade de paralelismo e acabamento superficial entre os corpos de prova, todas as amostras foram submetidas ao mesmo processo de retífica empregando rebolo de óxido de alumínio branco com gramatura 60 Mesh.

3.1.3. Estudo sistemático acerca dos efeitos do nióbio e do molibdênio.

Conforme discutido acima (no item 2.3.2.3), são várias as referências apresentando ganhos significativos na resistência à abrasão de FFAC's mediante adições de nióbio. Entretanto, várias dessas pesquisas utilizaram ligas contendo molibdênio em diferentes teores, não permitindo concluir se o efeito é resultado da adição de nióbio, isoladamente, ou da interação com o molibdênio. O estudo sistemático, a seguir, pretende suprir essa lacuna.

Para este estudo foram fundidas quatro ligas com as composições químicas apresentadas na Tabela 3.2. A principal diferença entre as ligas está nas adições de nióbio e molibdênio.

Tabela 3.2. Composição química dos materiais fabricados para o estudo sistemático acerca dos efeitos do nióbio e do molibdênio.

Designação	Cr	C	Si	Mn	S	P	Nb	Mo
0Nb/0Mo (Material Base)	18,7	2,7	0,63	1,4	0,007	0,023	-	-
0Nb/1Mo							-	**1,0**
1Nb/0Mo							**1,0**	-
1Nb/1Mo							**1,0**	**1,0**

As amostras foram fabricadas empregando o mesmo molde do estudo anterior (Figura 3.1), porém, sem a presença da chapa resfriadora. A Figura 3.5a apresenta o esquema do molde. Corpos de prova para ensaios de desgaste com abrasivo solto foram cortados mediante eletro-erosão, conforme mostrado na Figura 3.5b.

(a) (b)

Figura 3.5. (a) Configuração do molde de areia sem chapa resfriadora e (b) amostras retiradas mediante eletro-erosão.

3.1.4. Placas de FFAC, com aprox. 25%Cr, com microestrutura eutética e fabricadas em condições de solidificação similares às da escala industrial. O efeito da adição de 3 % de nióbio.

Como mencionado anteriormente (Figura 2.10), várias das aplicações típicas dos FFAC's consistem na fabricação de peças de tamanho considerável (comparado com as amostras típicas de laboratório); por esse motivo, nesta etapa da pesquisa foram fabricadas placas com espessura similar às encontradas em aplicações industriais, buscando:

- Avaliar o possível efeito benéfico da adição de nióbio (em torno de 3 %) na resistência à abrasão de uma liga de FFAC com composição química próxima da eutética (ligeiramente hipereutética), tendo em vista indicações da literatura técnica de que microestruturas eutéticas proporcionam a máxima resistência ao desgaste.
- Verificar esse possível efeito benéfico da adição de nióbio, mencionado no item anterior, em microestruturas obtidas em condições de solidificação que sejam comparáveis às encontradas na produção de peças industriais.
- Avaliar o efeito do tratamento térmico de tempera e revenido na liga contendo nióbio.

Os corpos de prova para este estudo, fundidos no IPT/SP, consistiram em placas com dimensões de 500 x 450 x 150 mm^3, resultando em peças de aprox. 250 kg.

3.1.4.1. Definição das ligas

As ligas a serem fundidas foram definidas estrategicamente, partindo da seguinte premissa:

- *Os ferros fundidos devem apresentar composição química próxima da eutética na liga de partida, tendo em vista indicações da literatura de que microestruturas eutéticas proporcionam a máxima resistência ao desgaste (Zum Gahr 1987, Albertin 1994).*

Para isso, foram definidas duas composições químicas mediante análises preliminares empregando o software Thermo-Calc, realizadas no IPT/SP, como segue (Albertin 2015):

Liga de composição eutética

Composição isenta de nióbio com 25 %Cr e 2,65 %C, contendo Mo, Cu e Mn entre 0,8 e 1 %, na qual a solidificação ocorrerá totalmente por reação eutética com formação simultânea de austenita e carbonetos M_7C_3 a partir do líquido, iniciando-se pouco acima de 1300 °C conforme apresentado na Figura 3.6.

Liga de composição hipereutética com adição de nióbio

Composição similar à liga anterior, com as seguintes diferenças:

i. Aumento do teor de carbono (de 2,65 % para 3 % C), deslocando o início da solidificação, para cerca de 1340 °C, com a formação de carbonetos M_7C_3 como apresentado na Figura 3.7. Isso irá propiciar a formação de carbonetos primários, de grande tamanho, suficientes para induzir um comportamento frágil ao material.

ii. Adição de 3 % de nióbio, com objetivo de promover a formação de NbC's, iniciando-se pouco abaixo de 1500 °C, conforme mostrado na Figura 3.8, reduzindo a formação de carbonetos primários de cromo (hipereutéticos) de grande tamanho.

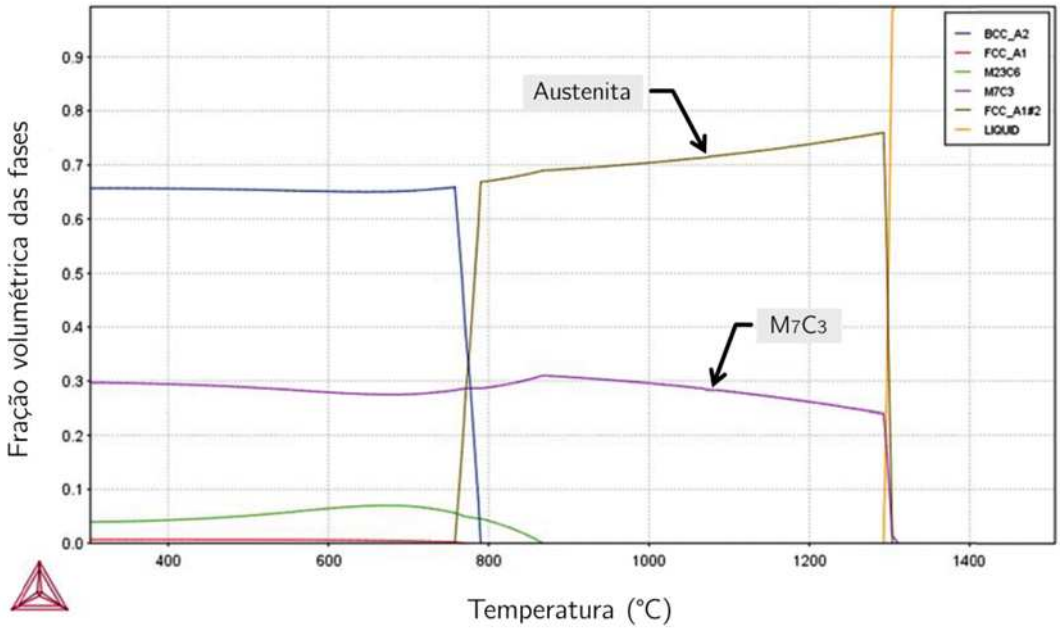


Figura 3.6. Fases formadas durante a solidificação da liga base (sem adição de nióbio) 25%Cr/2,65%C/1%Mn/0,75%Si/0,8%Cu/0,8%Mo. Previsão de liga eutética, com inicio da formação de austenita e carboneto do tipo M_7C_3 a partir do líquido pouco acima de 1300 °C. (Albertin 2015).

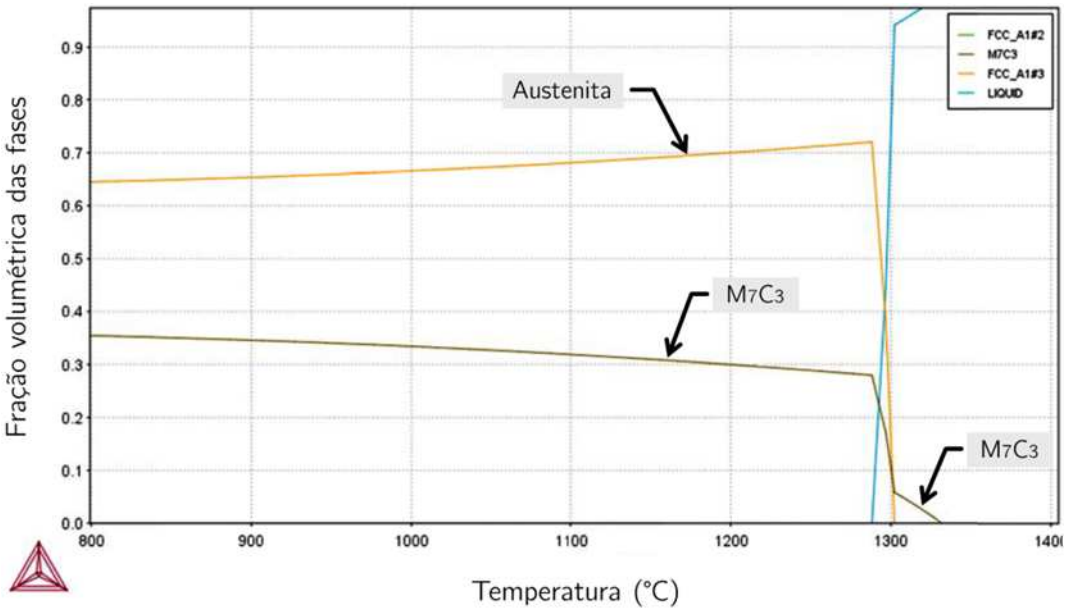


Figura 3.7. Fases formadas durante a solidificação da liga com 25%Cr/3,0%C/ 1%Mn/0,75%Si/0,8%Cu/0,8%Mo. Previsão de liga hipereutética, com formação de cerca de 8% de carbonetos primários M_7C_3 a partir de 1340 °C (Albertin 2015).

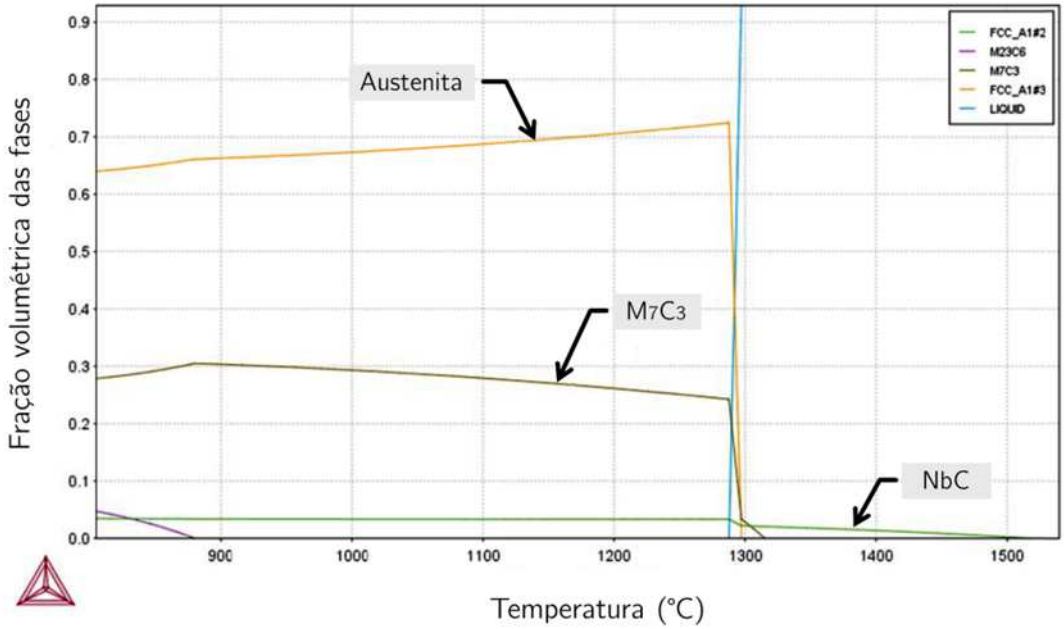


Figura 3.8. Resultados do calculo de fases formadas na solidificação da liga com 25%Cr/3,0%C/3,0%Nb/1%Mn/0,75%Si/0,8%Cu/0,8%Mo. Formação de NbC a partir de 1340 °C. Redução da formação de M_7C_3 primário para cerca de 4% (Albertin 2015).

As composições químicas dos materiais obtidos são apresentadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3. Composição química dos materiais das placas de FFAC.

Material	Cr	C	Si	Mn	Cu	Mo	Nb
Liga eutética (Sem Nb)	25,2	2,75	0,89	1,02	0,86	0,84	-
Liga hipereutética + Nb	25,2	3,15	1,06	0,93	-	0,76	2,3*

* O resultado da análise de Nb ficou um pouco abaixo do teor visado de 3%. Esse resultado pode ter decorrido de um rendimento menor do que o esperado na incorporação do Nb, adicionado por meio de FeNb. Considerou-se o teor de 65%Nb na ferro-liga e rendimento de 95%.

3.1.4.2. Fundição

Com objetivo de obter a peça isenta de defeitos de fundição do tipo rechupe de contração ou decorrentes da reoxidação do metal durante a fundição, foi empregado o software MAGMA para projetar o sistema de enchimento e alimentação das placas fundidas (Albertin 2015). Os conceitos utilizados para o projeto do modelo de fundição foram:

- Minimização de turbulências no fluxo de metal líquido por meio de enchimento por baixo, canal de descida afunilado (seção decrescente a partir do ponto de entrada do metal); canais de distribuição e ataque com a menor espessura possível (utilizou-se 15 mm de espessura).

- Alimentação por meio de massalote dotado de luva isolante, com macho estrangulador (redução da seção no contato massalote/peça), posicionada na superfície superior da peça, com adição de pó exotérmico ao final do enchimento do molde.

A Figura 3.9 mostra a previsão do software MAGMA relativa à ocorrência de porosidades, indicando que com o sistema projetado a peça resultará isenta de porosidades (rechupe). A Figura 3.10 apresenta o modelo de fundição utilizado.

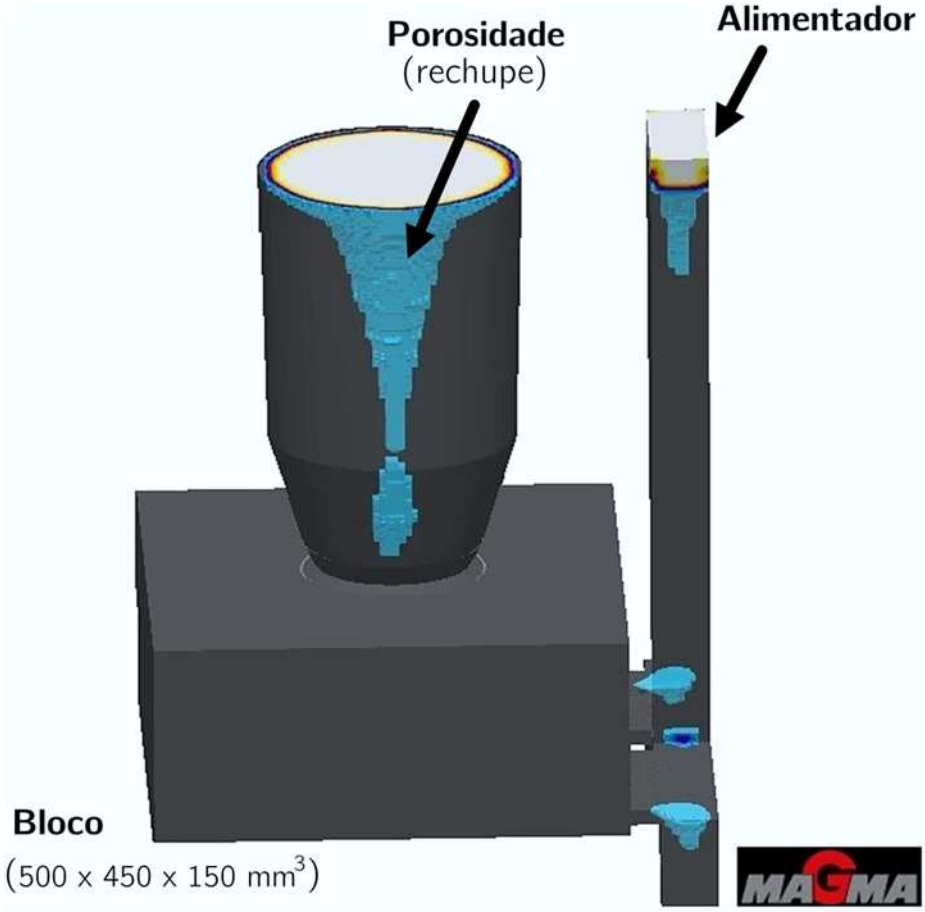


Figura 3.9. Previsão da distribuição de porosidades ao final da solidificação do bloco de FFAC. As porosidades estão contidas no sistema de enchimento e alimentação (Albertin 2015).

Figura 3.10. Modelo de fundição empregado para a produção das placas de FFAC no IPT/SP (Albertin 2015).

Moldagem

A moldagem foi realizada utilizando-se sistema de areia com resina de cura a frio. Os moldes foram constituídos de duas partes: na caixa de cima foi moldada a placa de 500 x 450 x 150 mm^3, o sistema de canais e a luva isolante, constituindo o massalote; a parte de baixo constituiu o fundo, além de conter uma parte do sistema de enchimento. Os moldes foram pintados com tinta à base de zirconita.

Fabricação das peças

As peças foram fundidas no IPT/SP empregando um forno de indução. A Figura 3.11 apresenta o momento do vazamento do material.

Figura 3.11. Fabricação das placas de FFAC 500 x 450 x 150 mm^3 no IPT/SP.

A Figura 3.12a apresenta o bloco fundido após desmoldagem. O massalote foi removido (Figura 3.12b) por meio de impacto; para essa operação foi essencial a utilização da luva dotada de "macho estrangulador" proporcionando um entalhe que facilita a quebra na posição desejada.

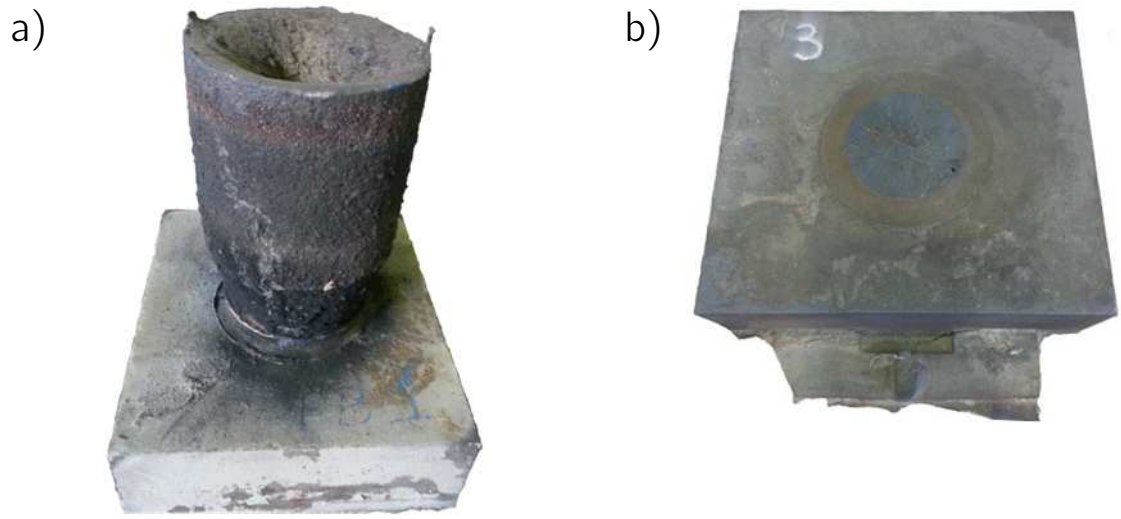


Figura 3.12. Bloco de FFAC de 500 x 450 x 150 mm^3 (a) peça com o massalote, (b) peça sem o massalote.

3.1.4.3. Corte das amostras

Devido à elevada dureza e à presença de um volume elevado de carbonetos, não foi possível cortar as placas utilizando serra. Por esse motivo, a obtenção dos corpos de prova a partir das placas fundidas foi realizada em duas etapas: cortes iniciais utilizando sistema jato d'água com abrasivo e, posteriormente, os cortes finais dos corpos de prova realizados empregando eletro-erosão. A sequência de cortes é mostrada na Figura 3.13 e Figura 3.14.

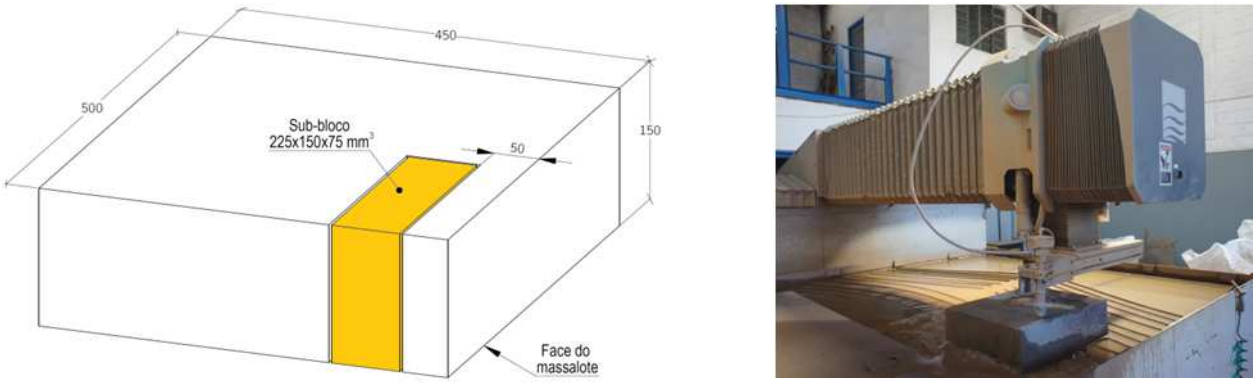


Figura 3.13. Cortes iniciais realizados mediante jato d'água (dimensões em mm).

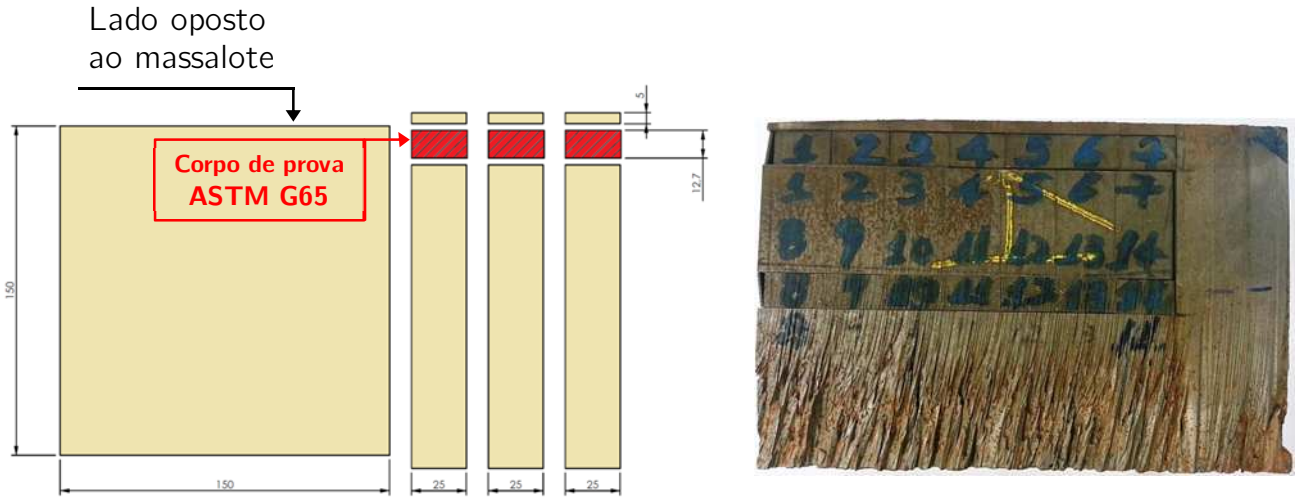


Figura 3.14. Cortes finais realizados mediante eletro-erosão (dimensões em mm).

Novamente todos os corpos de prova foram submetidos ao mesmo processo de retífica (empregando rebolo de óxido de alumínio branco com granulometria 60), nas superfícies a desgastar, com a finalidade de assegurar homogeneidade na topografia inicial das amostras.

3.2. Tratamento térmico

Uma vez fundidos os blocos, foram tratados termicamente com o intuito de obter uma microestrutura isenta de perlita e de regiões com austenita retida. Para este objetivo foi aplicado o tratamento de desestabilização da austenita seguido de têmpera e revenido conforme descrito a seguir e apresentado graficamente na Figura 3.15:

- Aquecimento até 700 °C mantido durante duas horas para obter a decomposição da austenita por meio da transformação em uma mistura de ferrita e carboneto;
- Aquecimento até 1000 °C durante 5 horas para austenitização das amostras. Temperatura suficientemente baixa para minimizar a quantidade de austenita retida e, ao mesmo tempo, permitir microdureza da matriz elevada;
- Têmpera ao ar forçado para obter uma estrutura de matriz martensítica de elevada dureza e baixa porcentagem de austenita retida (não identificável mediante microscopia ótica) e nenhuma perlita como descrito por Albertin et al. (2011).

- Finalmente, após a têmpera foi aplicado o revenido a 200 °C por duas horas para reduzir a fragilidade da matriz sem causar modificação significativa da microestrutura.

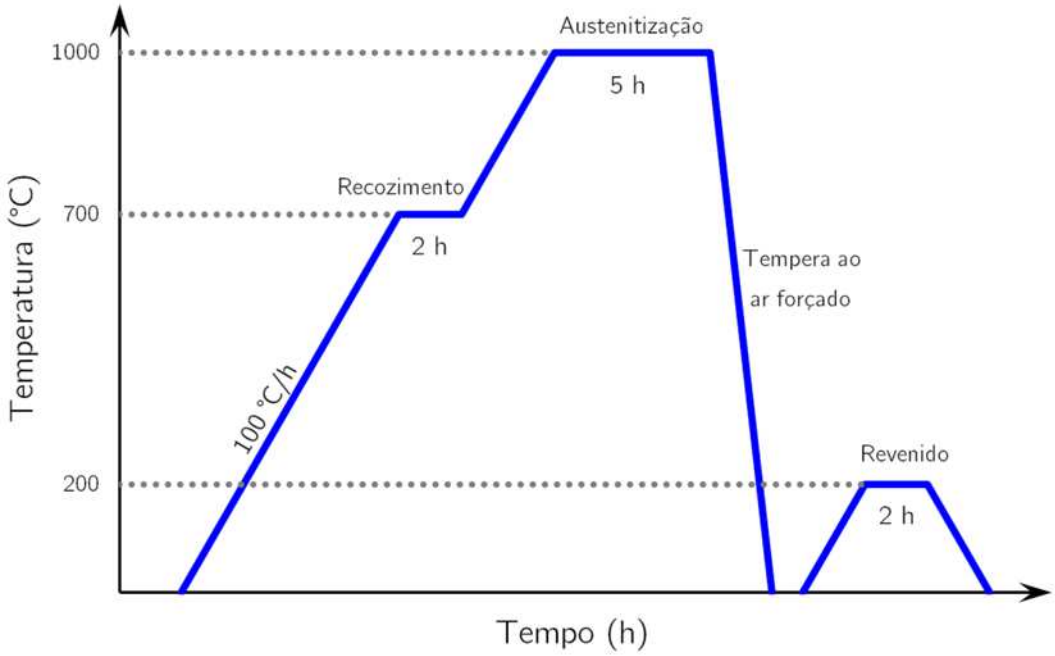


Figura 3.15. Gráfico esquemático do tratamento térmico empregado nos FFAC's.

3.3. Preparação metalográfica

Para a análise das superfícies, foram cortadas amostras representativas de cada liga empregando um disco de corte de CBN (Nitreto Cúbico de Boro) empregando maquina de corte IsoMet 5000.

Posteriormente as amostras foram preparadas empregando um sistema de disco magnético (MD-System) no equipamento TegraPol-25, que consiste em usar:

i. Disco de diamante aglomerado com granulometria 220 Mesh, seguido de;

ii. Etapa para desbaste de 5 µm, e;

iii. Polimento de acabamento de 3 µm, e;

iv. Polimento final com sílica coloidal de 1 µm.

A microestrutura foi revelada com a aplicação de reagente Vilella (1g ácido pícrico, 5 ml HCl, 95 ml álcool etílico PA) por imersão durante 5 segundos. As microestruturas foram registradas empregando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) marca Jeol (referência: JSM–6010LA) e mediante microscopia

ótica empregando um microscópio marca OLYMPUS (referência: BX60M) com câmera marca JVC (referência: TK-1380).

3.4. Metalografia quantitativa

3.4.1. Fração Volumétrica de Carbonetos

Para a obtenção da fração volumétrica de carbonetos das microestruturas analisadas, as amostras foram atacadas, com Nital 3 % durante quatro minutos, com o intuito de obter contraste entre carboneto e matriz. Posteriormente, as superfícies foram fotografadas utilizando microscopia ótica, com aumento de 200 X. Foram capturadas 20 micrografias de diferentes regiões de cada amostra. Finalmente, as fotografias foram analisadas empregando o software Leica Q-Win™ obtendo-se a média das 20 medições da fração volumétrica de carbonetos (M_7C_3).

Na Figura 3.16a mostra-se um exemplo de microestrutura do FFAC após ataque com Nital 3 % onde a matriz ficou com coloração escura e os carbonetos com coloração clara. A fração volumétrica foi obtida medindo-se as regiões claras que correspondem aos carbonetos, como mostrado na Figura 3.16b.

(a) (b)

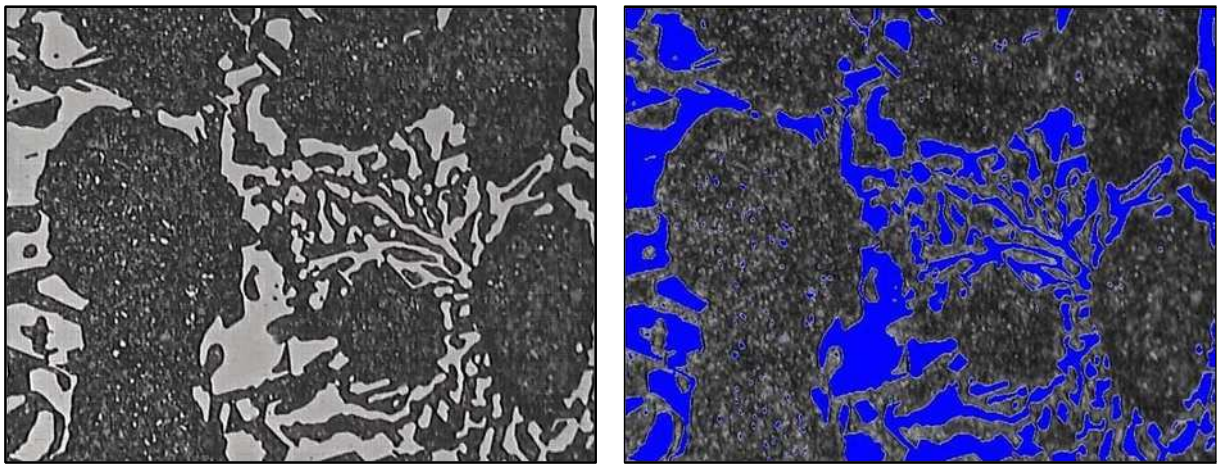


Figura 3.16. (a) Microestrutura atacada com Nital 3 % durante 4 minutos, e (b) Análise com software Leica Q-Win™ para obtenção da fração volumétrica de carbonetos.

3.4.2. Espaçamento entre as regiões eutéticas de carbonetos.

Foram empregadas técnicas básicas de metalografia quantitativa (Underwood 1970). A distância livre média entre carbonetos (λ) foi obtida utilizando o método da intersecção mediante a Equação 6:

$$\lambda = \frac{1-(V_V)_\alpha}{N_L} \qquad \text{Equação 6}$$

Onde:

- $(V_V)_\alpha$ corresponde à fração volumétrica da fase dura de carbonetos M_7C_3;
- N_L corresponde ao número de carbonetos por unidade de comprimento da linha teste empregada.

As micrografias utilizadas foram as mesmas utilizadas no cálculo da fração volumétrica. O N_L foi obtido através da contagem do número de "regiões de carbonetos" que uma linha de teste intercepta; em outras palavras, os carbonetos que seriam encontrados por uma partícula abrasiva deslizando sobre a linha de teste dividido pelo comprimento da mesma linha. A Figura 3.17 traz um exemplo do procedimento mencionado.

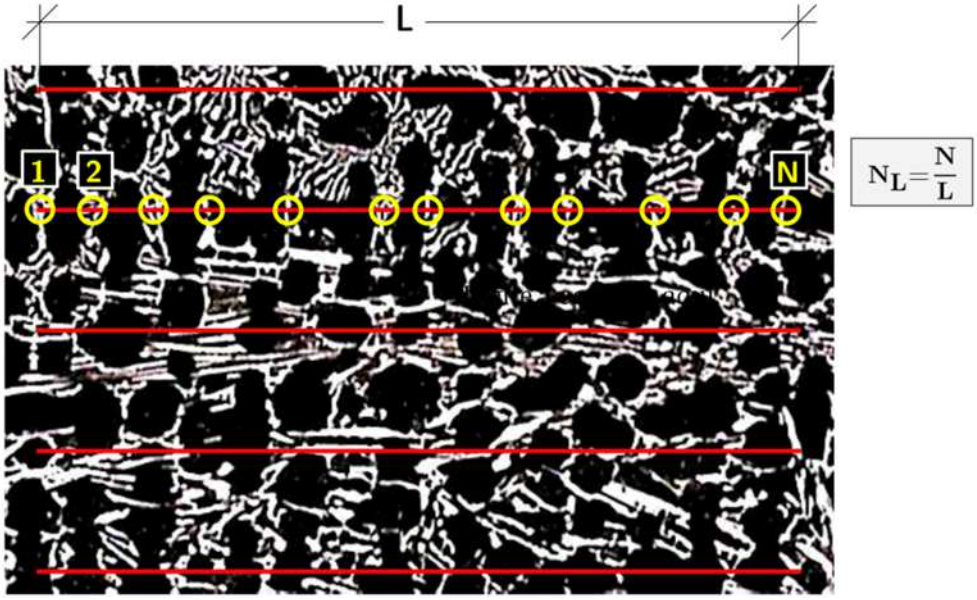


Figura 3.17. Procedimento para cálculo do espaçamento entre carbonetos.

3.5. Medida de densidade

A densidade dos materiais estudados foi obtida com o objetivo de se permitir a conversão das perdas de massa por desgaste em perdas volumétricas, e também foram empregadas para o cálculo dos coeficientes de desgaste. Para facilitar a execução das medidas foram retiradas pequenas amostras de cada material.

A densidade (ρ) foi determinada empregando o método de Arquimedes para materiais não porosos conforme a Equação 7 (Mazali 2010).

$$\rho = \frac{m_{am}}{(m_{am} - m_{ap})} \times \rho_{H_2O} \qquad \text{Equação 7}$$

Onde m_{am} é a massa da amostra, m_{ap} é a massa aparente (isto é, a massa da amostra quando imersa em água destilada a T_{amb} = 25,6 °C, medida com termômetro digital), e ρ_{H_2O} é a densidade da água empregada obtida de valores tabelados por Wagner e Pruß (2002).

As massas foram determinadas empregando balança analítica com precisão até 0,1 mg marca Mettler Toledo e modelo XS105. A Figura 3.18 apresenta a montagem utilizada.

Figura 3.18. Montagem utilizada para medição de densidade mediante método de Arquimedes.

3.6. Ensaios de dureza

Ensaios de dureza, macro e micro, foram realizados utilizando indentador Vickers; aplicando carga de 30 kgf na medida da macrodureza (*bulk*), 0,1 kgf na matriz, e 0,025 kgf nos carbonetos de cromo. No caso dos carbonetos de nióbio, de tamanho menor que os carbonetos de cromo, as durezas foram medidas por nanoindentação em equipamento *TriboIndenter*-TI 950 de fabricação Hysitron e com indentador do tipo Berkovich. Todas as medições foram efetuadas nas mesmas amostras utilizadas para metalografia quantitativa e os valores apresentados correspondem à média de, pelo menos, 10 medições para cada material.

3.7. Ensaios de desgaste

Foram empregadas duas configurações de ensaio: com abrasivo solto e com abrasivo fixo. Ambas as configurações são descritas a seguir.

3.7.1. Ensaios de desgaste com abrasivo solto

Os ensaios de desgaste com abrasivo solto foram realizados empregando um tribômetro do tipo roda de borracha a seco pertencente ao Laboratório de Fenômenos de Superfície da USP (LFS/USP) e apresentado na Figura 3.19a.

Nesta configuração de ensaio, o corpo de prova é pressionado com carga normal constante aplicada por peso morto contra uma roda revestida com borracha, girando com rotação constante de 200 rpm, como esquematizado na Figura 3.19b. A Tabela 3.4 apresenta os parâmetros de ensaio empregados no presente trabalho e descritos na norma ASTM G65 Standard (2008).

Tabela 3.4. Parâmetros dos ensaios de desgaste com abrasivo solto.

Procedimento	Velocidade da roda (rpm)	Tempo de ensaio (min)	Distância Percorrida (m)	Forca normal (N)
B	200	10	1436	130
LFS-1	200	30	4309	65
LFS-2	200	30	4309	32,5

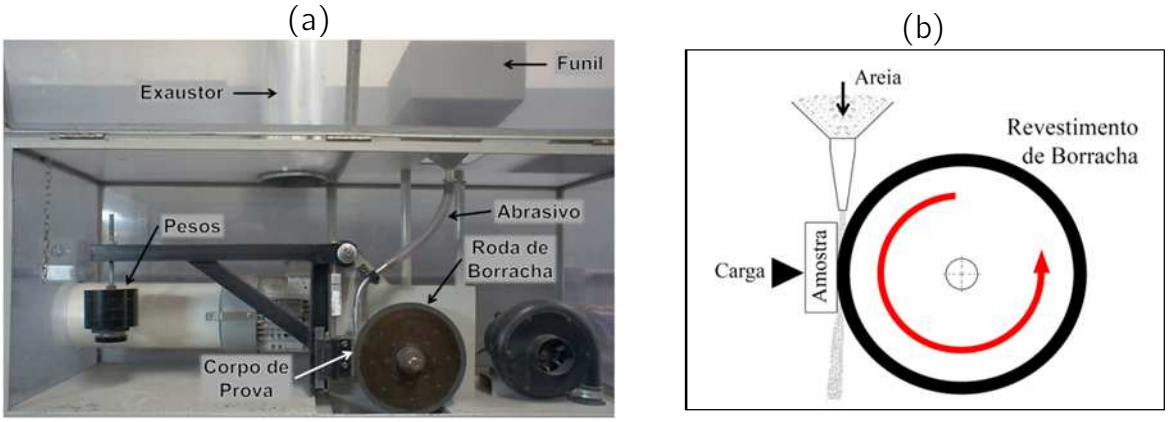


Figura 3.19. (a) Tribômetro roda de borracha do LFS/USP, (b) diagrama esquemático do ensaio.

Para permitir o cálculo da perda de massa, as amostras foram desmagnetizadas, limpas em ultrassom, secas empregando ar comprimido, e pesadas antes e após cada ensaio conforme apresentado na Figura 3.20.

Para o cálculo do coeficiente de desgaste "k" mediante a Equação 4, foi empregada a perda de massa ajustada "$(\Delta m)_{aj}$" calculada levando em conta o desgaste da roda de borracha, conforme a Equação 8:

$$(\Delta m)_{aj} = (\Delta m)_{med} \times \frac{\emptyset_i}{\emptyset_f} \qquad \text{Equação 8}$$

Onde, $(\Delta m)_{med}$ corresponde à média de, pelo menos, cinco medições da perda de massa e $\emptyset_i$ e $\emptyset_f$ são os diâmetros inicial e final da roda de borracha.

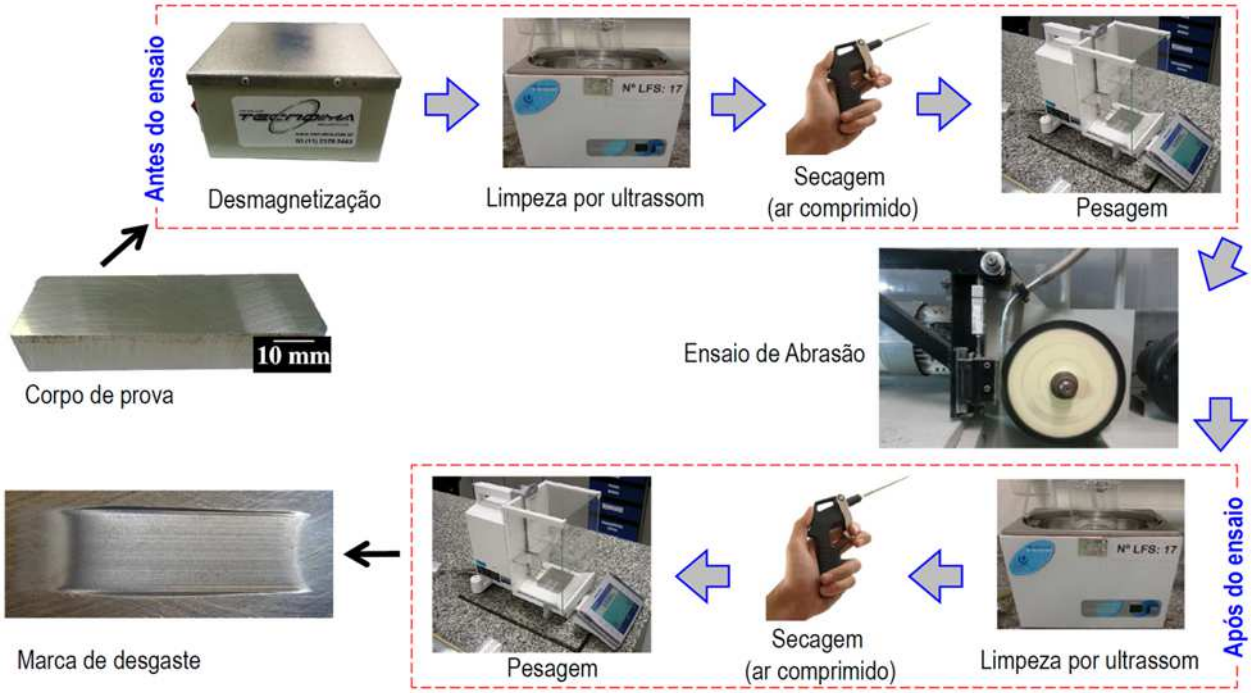
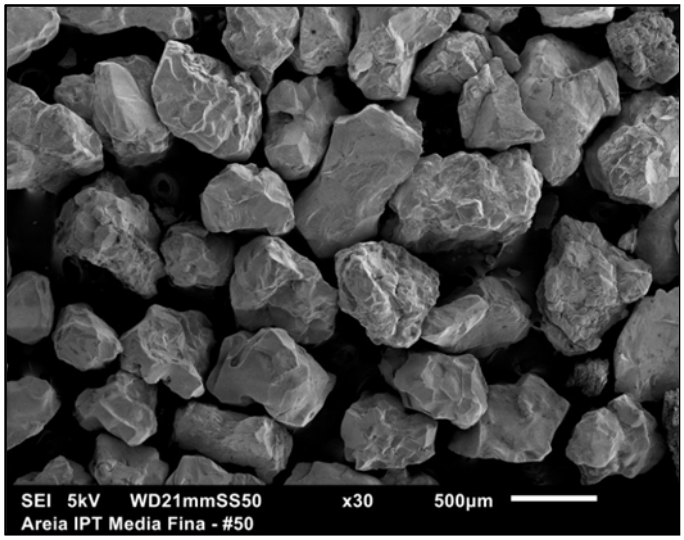


Figura 3.20. Diagrama esquemático do procedimento do ensaio de desgaste com abrasivo solto.

Abrasivo

Os ensaios de desgaste com abrasivo solto foram realizados empregando Areia Normal Brasileira fornecida pelo IPT IPT/SP. Foram empregadas duas granulometrias: média fina # 50 e fina # 100 conforme apresentado na Figura 3.21 a e b correspondentemente.

a)



b)

Figura 3.21. (a) Embalagem da Areia Normal Brasileira # 50 e # 100 fornecida pelo IPT/SP, (b) Imagens obtidas mediante MEV dos grãos abrasivos. Ambas as imagens com aumentos de 30X.

O tamanho e a morfologia das partículas de areia foram analisados empregando o equipamento óptico-eletrônico CAMSIZER® XT (Figura 3.22a). A distribuição granulométrica e os parâmetros médios de tamanho e forma são apresentados na Figura 3.22 e na Tabela 3.5 respectivamente.

a)

b)

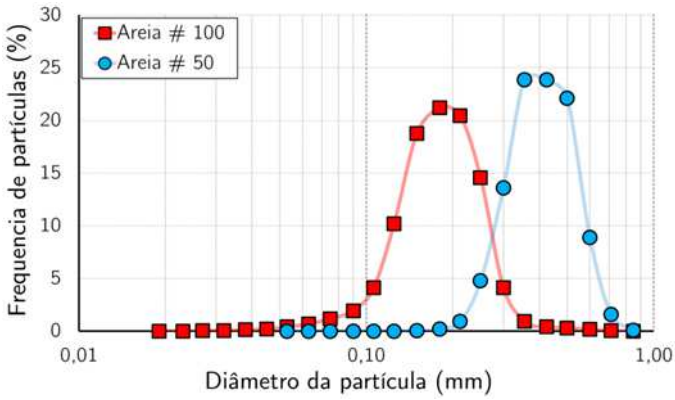


Figura 3.22. (a) Equipamento Camsizer® XT para análise das partículas, (b) distribuição do tamanho dos grãos de areia. O diâmetro da partícula corresponde ao menor valor entre os diâmetros máximos medidos para distintas orientações do grão (equiparável ao peneiramento), e a frequência de partículas é por intervalo granulométrico (%).

Tabela 3.5. Parâmetros médios de tamanho e forma dos grãos abrasivos.

Peneira ABNT		Diâmetro médio	Esfericidade	Relação de aspecto
#	Abertura (mm)	dos grãos (mm)	média (SPHT)	médio (b/l)
50	0,30	0,455 ± 0,111	0,790	0,701
100	0,15	0,204 ± 0,071	0,798	0,702

Notar que, para ambas as granulometrias empregadas, tanto o parâmetro esfericidade (SPHT) quanto a relação de aspecto (b/l) foram muito semelhantes (diferença máxima de 1 %), eliminando a variável da forma do abrasivo que, de acordo com a literatura (Wirojanupatump e Shipway 2000, Coronado Marin 2010), altera o mecanismo desgaste do material.

3.7.2. Ensaios de desgaste com abrasivo fixo

Os ensaios de desgaste abrasivo a dois corpos foram realizados empregando um tribômetro multiaxial marca Plint & Partners, modelo TE 79, apresentado na Figura 3.23a e utilizado para a determinação da resistência ao desgaste de materiais, conforme procedimento descrito na Norma ASTM G132 (1996).

A Figura 3.23b descreve, de forma esquemática, a configuração do ensaio. Neste caso, um disco recoberto com lixa abrasiva gira com velocidade constante de 66 rpm sobre o contato do pino de 3 mm de diâmetro do material avaliado (conforme apresentado na Figura 3.4b). Ao mesmo tempo há um movimento relativo entre o pino e o disco (na direção radial do disco), descrevendo um percurso em espiral que garante uma superposição de apenas 1/3 da pista; com raio inicial de 40 mm e final de 5 mm, resultando numa distância total percorrida de 16,95 metros para cada lixa.

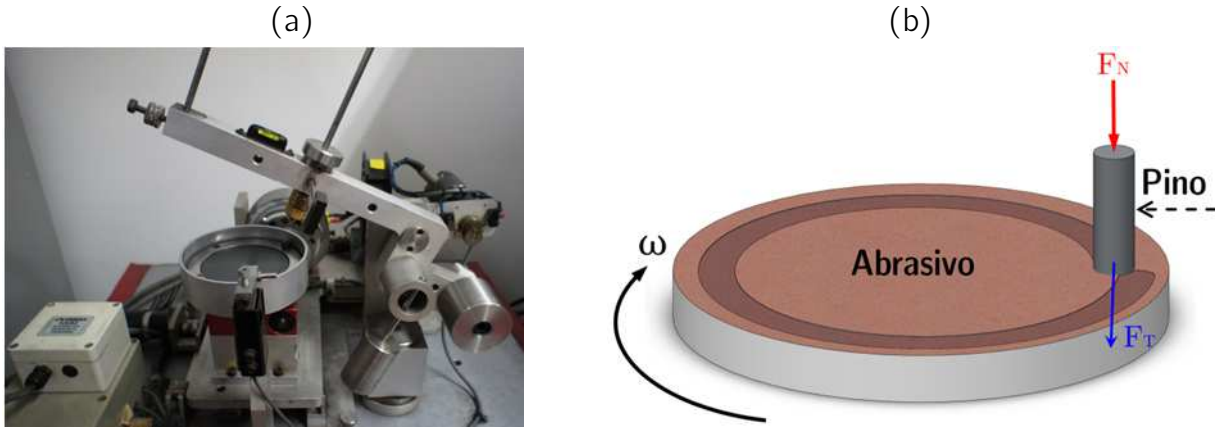


Figura 3.23. (a) Tribômetro pino sobre lixa PLIN TE79 do LFS/USP, (b) diagrama esquemático do ensaio.

Para todos os ensaios utilizou-se uma carga de 4,6 N, aplicada mediante peso morto e na direção do eixo do pino.

Para cada liga foram realizadas pelo menos três repetições e para cada pino, antes do ensaio, foi realizado um assentamento da superfície a desgastar, utilizando-se lixa de alumina # 600, de forma a garantir homogeneidade na topografia inicial da superfície de desgaste. A perda de massa das amostras foi medida em uma balança analítica com precisão de 0,01 mg (Mettler Toledo XS105).

Abrasivo

Para os ensaios de desgaste com abrasivo fixo foi empregada lixa de granada # 220 (abertura da peneira: 66 μm), com dureza de 1450 ± 85 $HV_{0,1kgf}$. A Figura 3.24 apresenta imagem obtida por MEV da lixa empregada, na condição nova.

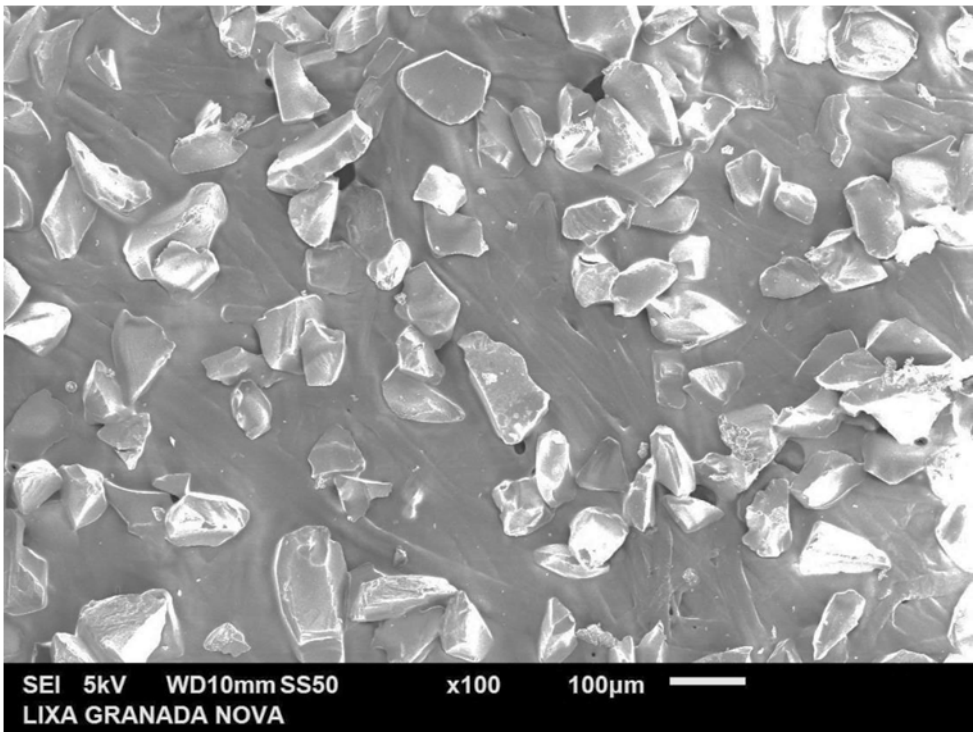


Figura 3.24. Imagem obtida por MEV da lixa de granada.

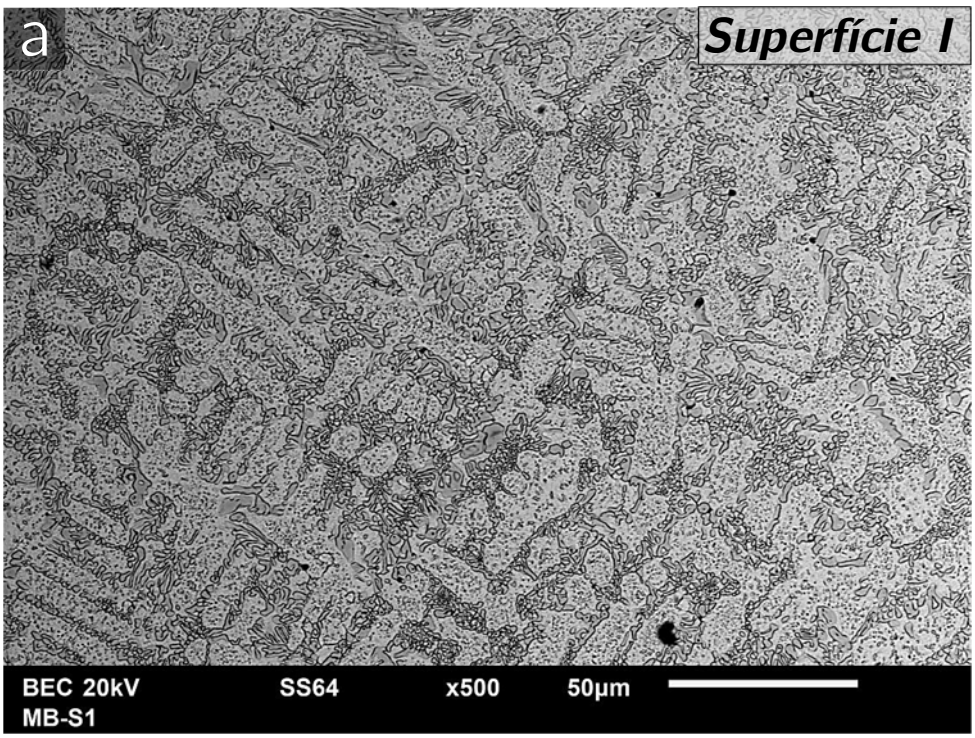
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

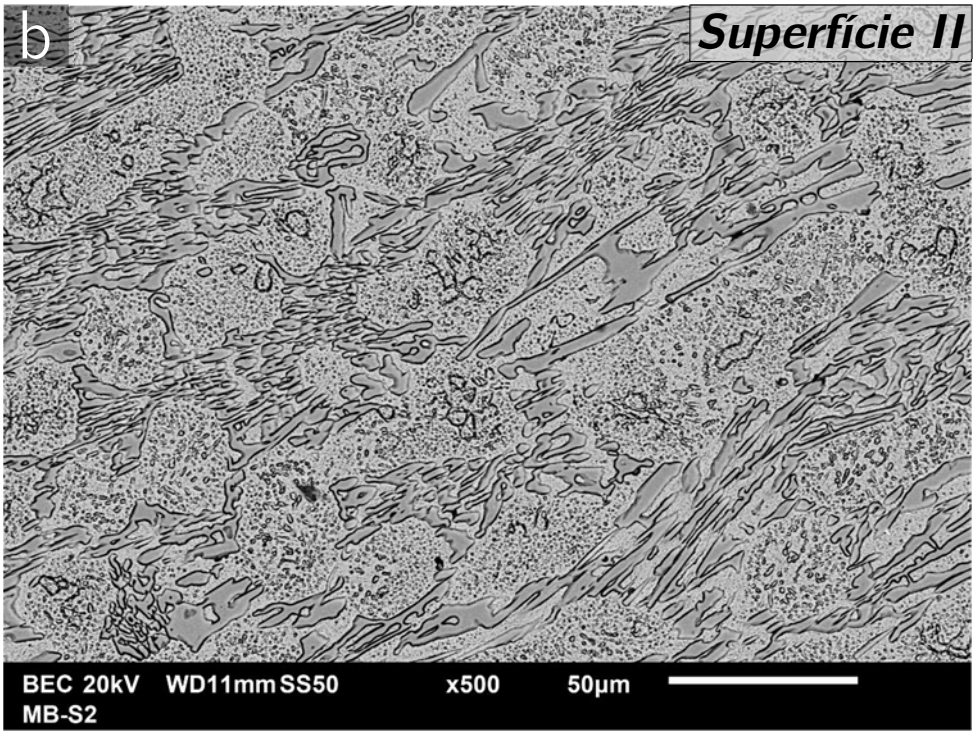
Nos quatro subcapítulos seguintes, os resultados desta pesquisa são apresentados, analisados e discutidos. Nos primeiros dois subcapítulos são apresentados os efeitos do refinamento da microestrutura e da adição de nióbio em baixos teores em uma liga de FFAC hipoeutético. Posteriormente, o terceiro subcapítulo apresenta a interação dos efeitos do nióbio e do molibdênio. O subcapítulo final apresenta os resultados de microestrutura e resistência ao desgaste de ligas fundidas em condições de escala industrial adicionando-se 3 % de nióbio em uma liga de composição inicial hipereutética com objetivo de torná-la eutética.

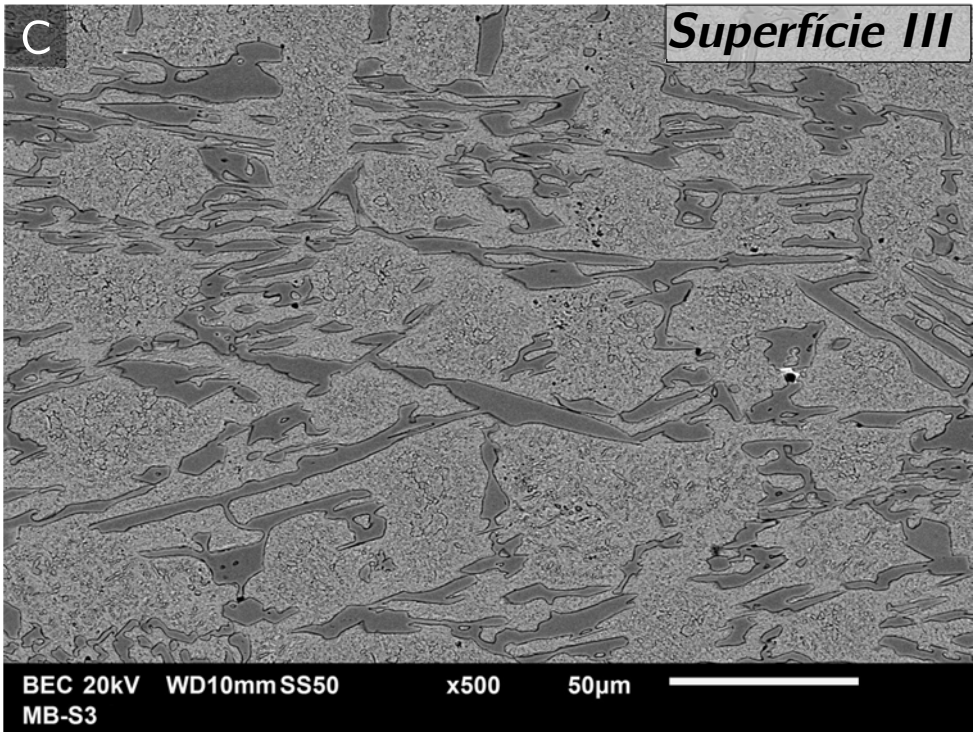
4.1. Estudo sistemático sobre o efeito do refinamento da microestrutura

4.1.1. Microestrutura

A Figura 4.1 apresenta as micrografias típicas das quatro superfícies conforme ilustrado esquematicamente na Figura 3.1.




b
Superfície II
BEC 20kV WD11mm SS50 x500 50µm
MB-S2


c
Superfície III
BEC 20kV WD10mm SS50 x500 50µm
MB-S3

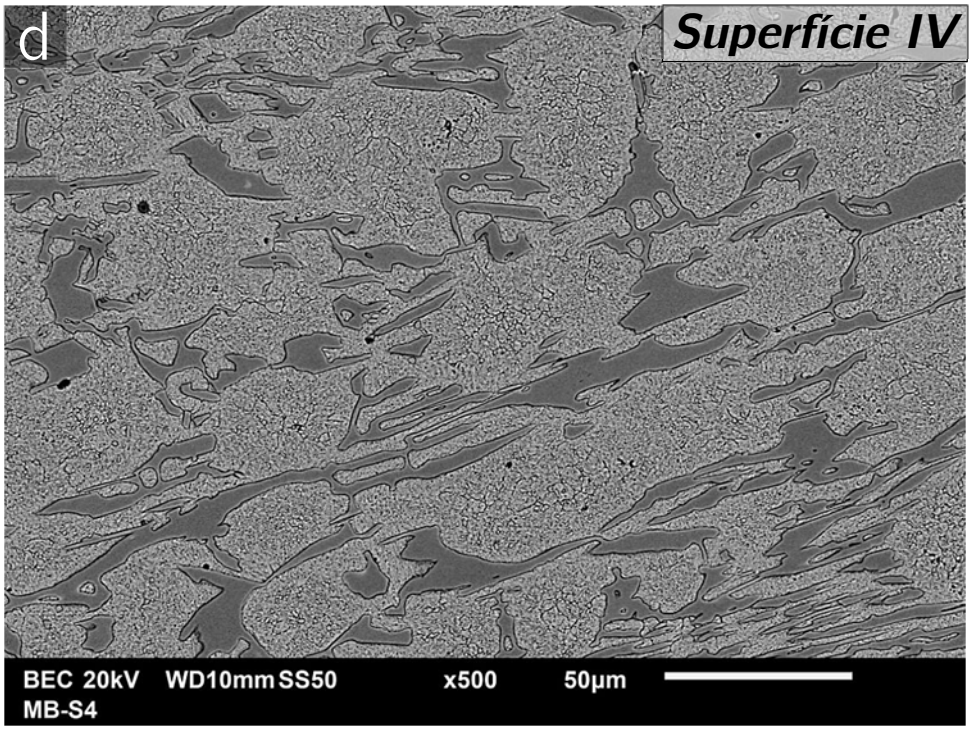


Figura 4.1. Micrografias MEV dos quatro níveis de refinamento testados.

A microestrutura indica que a liga é hipoeutética caraterizada por um eutético de carbonetos M_7C_3 embebidos em uma matriz martensítica, sem presença de austenita nem perlita.

A superfície mais próxima da base do molde (Superfície I) apresentou a microestrutura mais refinada. A variação da microestrutura quanto ao refino foi mais pronunciada entre as superfícies I e II do que nas superfícies III e IV, menos refinadas e visualmente similares.

A Tabela 4.1 apresenta os valores médios de 20 medições da fração volumétrica de carbonetos M_7C_3 $(V_V)_\alpha$, e do espaçamento entre carbonetos (λ) calculados conforme descrito anteriormente (item 3.4.2).

Tabela 4.1. Parâmetros de metalografia quantitativa.

Superfície	$(V_V)_\alpha(\%)$	N_L (1/µm)	λ (µm)
I	21,8 ± 1,4	0,119 ± 0,022	6,60 ± 1,1
II	20,5 ± 1,8	0,052 ± 0,006	15,2 ± 1,7
III	23,6 ± 1,9	0,033 ± 0,005	22,9 ± 3,4
IV	21,0 ± 1,1	0,031 ± 0,003	25,5 ± 2,8

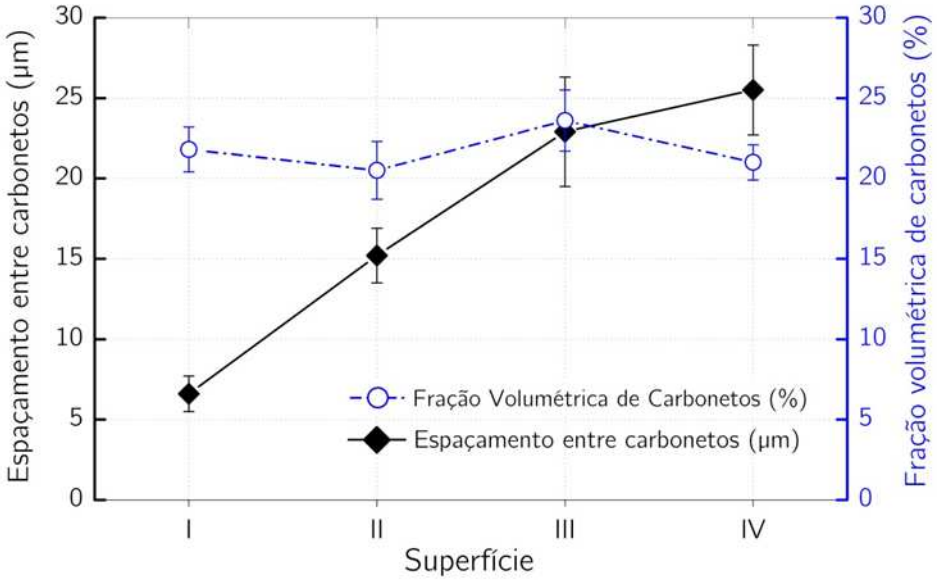


Figura 4.2. Espaçamento entre as áreas eutéticas com carbonetos M_7C_3 e fração volumétrica.

A fração volumétrica apresentou pouca variação (estatisticamente constante aproximadamente 22%) ao longo da altura do bloco. A respeito do refinamento da microestrutura, da Figura 4.2 é possível observar que:

- $\lambda_{\text{superfície II}} \approx 2{,}3\ \lambda_{\text{superfície I}}$ (incremento de aprox. 130%)
- $\lambda_{\text{superfície III}} \approx 1{,}5\ \lambda_{\text{superfície II}}$ (incremento de aprox. 50%)
- $\lambda_{\text{superfície IV}} \approx 1{,}1\ \lambda_{\text{superfície III}}$ (incremento de aprox. 10%)

O espaçamento entre carbonetos aumenta de forma linear até a superfície III. Apesar da diferença numérica de 10 % no espaçamento entre carbonetos das microestruturas das superfícies III e IV, os valores são estatisticamente iguais considerando um intervalo de confiança de 95 %. As micrografias confirmam visualmente este resultado: as superfícies III (Figura 4.1c) e IV (Figura 4.1d) parecem ter distâncias similares entre áreas eutéticas.

A

Tabela 4.2 apresenta os valores médios de: macrodureza (*bulk*), microdureza da matriz, e micro dureza dos carbonetos M_7C_3.

Tabela 4.2. Dureza Vickers do material (bulk), da matriz e dos carbonetos M_7C_3.

Superfície	Macrodureza (*bulk*) $HV_{30\ kgf}$	Microdureza da matriz $HV_{0.1\ kgf}$	Microdureza dos M_7C_3 $HV_{0.025\ kgf}$ *
I	804 ± 8	-	-
II	792 ± 6	-	-
III	787 ± 11	663 ± 37	1473 ± 253
IV	785 ± 12	634 ± 38	1437 ± 300

* Nas superfícies I e II, o elevado grão de refinamento impossibilitou a realização das medidas de micro dureza Vickers da matriz e dos carbonetos.

A Figura 4.3 apresenta os resultados de macro e micro dureza Vickers.

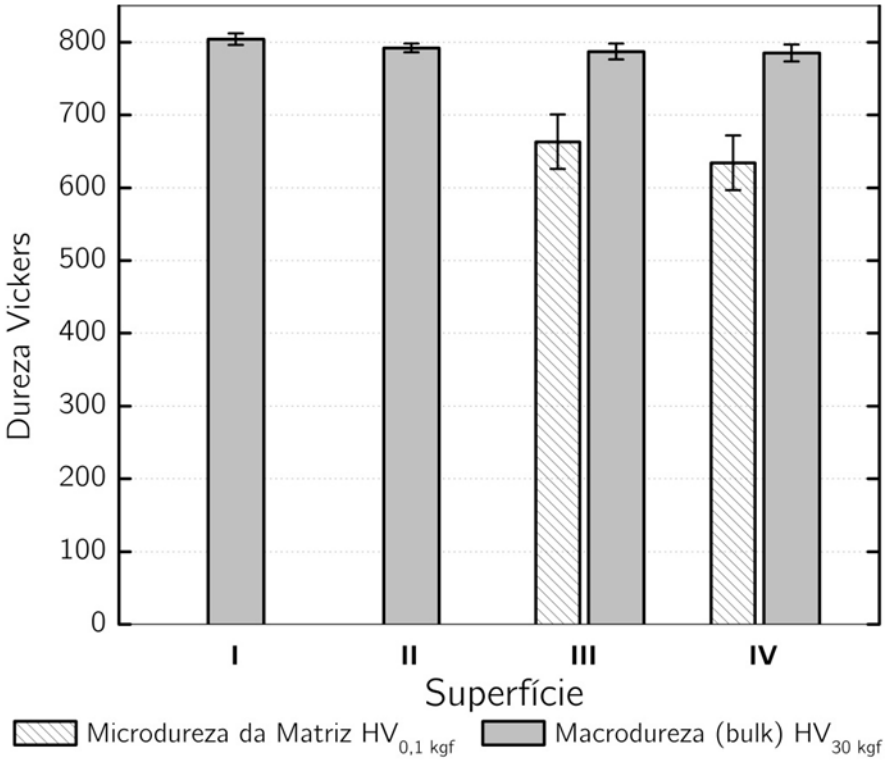


Figura 4.3. Resultados de dureza macro e micro da matriz.

Os resultados não mostraram diferenças significativas entre os valores de macrodureza dos quatro níveis de refinamento (a maior diferença encontrada foi de 2 %). No caso da microdureza da matriz, a diferença foi ligeiramente maior; o valor médio da microdureza da matriz na superfície IV foi 5 % maior do que na superfície III.

4.1.2. Resultados de desgaste

Foram realizados ensaios de desgaste nas duas configurações: abrasivo fixo e abrasivo solto. A Tabela 4.3 apresenta os valores de perda de massa e de coeficiente de desgaste para as configurações com abrasivo fixo e com abrasivo solto (utilizando procedimento B e areia # 50 conforme descrito nas Tabelas 3.4 e 3.5).

Tabela 4.3. Resultados de desgaste com abrasivo fixo e solto.

Superfície	Configuração de desgaste	Perda de massa (mg)	Coeficiente de desgaste k (mm^3/Nm) x 10^{-4}
I	Pino sobre lixa	12,3 ± 1,6	8,4 ± 1,0
	ASTM G65	583 ± 131	6,0 ± 0,5
II	Pino sobre lixa	7,0 ± 0,3	4,7 ± 0,3
	ASTM G65	205 ± 15	2,8 ± 0,4
III	Pino sobre lixa	5,7 ± 0,2	3,8 ± 1,5
	ASTM G65	226 ± 38	2,1 ± 0,3
IV	Pino sobre lixa	4,5 ± 0,1	3,1 ± 6,3
	ASTM G65	235 ± 10	1,5 ± 0,1

As taxas de desgaste dos ensaios com abrasivo solto foram menores do que as obtidas com abrasivo fixo. Estes resultados, quanto à ordem de severidade e valores de coeficiente de desgaste, são similares aos valores típicos apresentados na literatura (Zum Gahr 1987, Hutchings 1992). A Figura 4.4 apresenta as superfícies típicas de desgaste para cada uma das configurações. No caso do desgaste com abrasivo fixo, o mecanismo predominante foi micro corte (Figura 4.4a), resultando em um maior nível de severidade de desgaste do que na configuração com abrasivo solto, onde foi observada uma combinação de deformação plástica da superfície por causa de múltiplas micro indentações e uma componente menor de micro corte (Figura 4.4b).

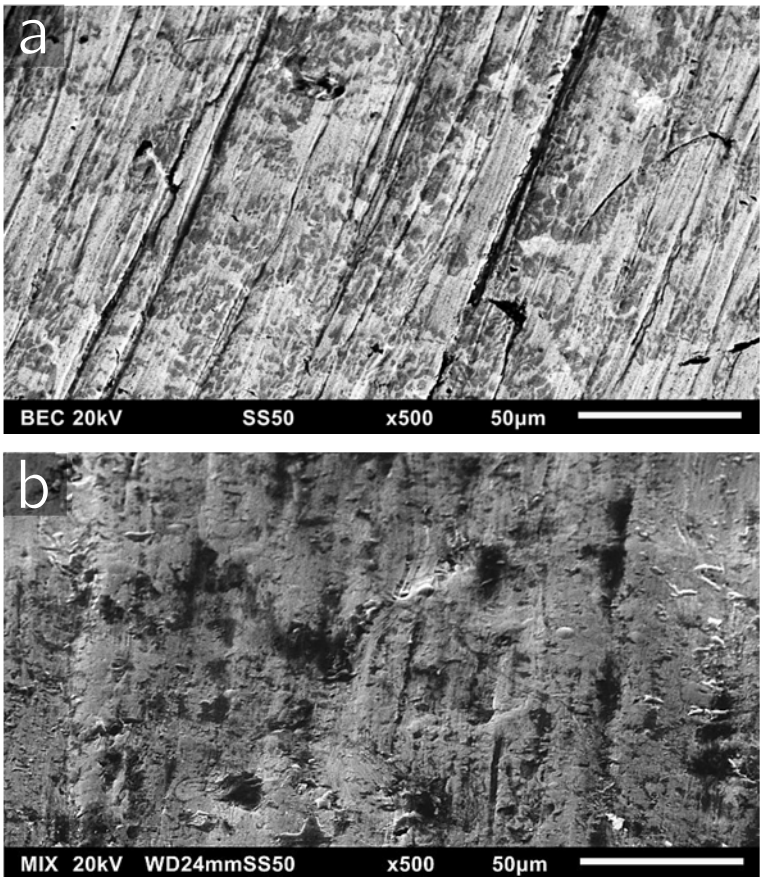


Figura 4.4. Imagens MEV das superfícies típicas de desgaste com abrasivo (a) fixo e (b) solto.

A Figura 4.5 apresenta graficamente os resultados de desgaste da Tabela 4.3.

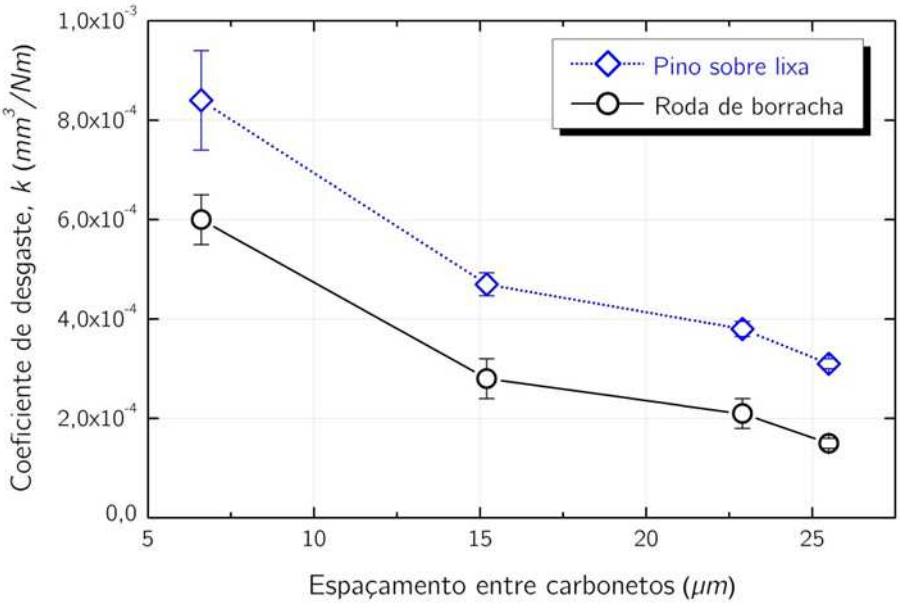


Figura 4.5. Coeficiente de desgaste dos ensaios com abrasivo fixo e solto em função do espaçamento entre as áreas eutéticas de carbonetos M_7C_3. Procedimento B e areia # 50.

Os resultados apresentados na Figura 4.5 permitem constatar que:

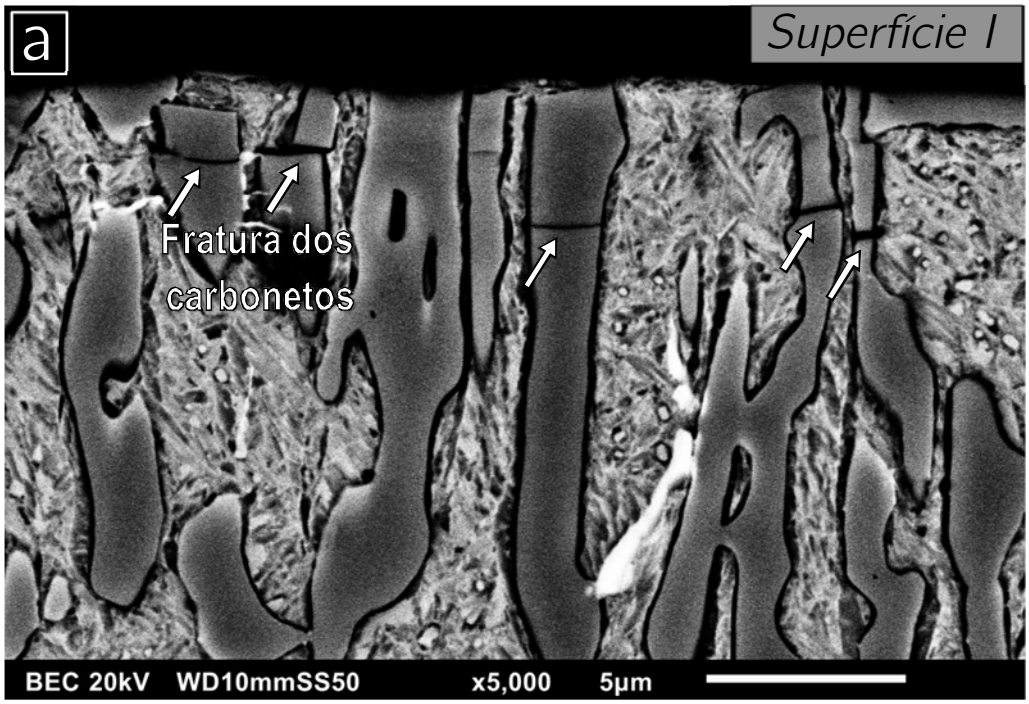
i. Para as duas ligas, a superfície I, mais refinada, apresentou a menor resistência ao desgaste entre as quatro superfícies testadas.

ii. A resistência ao desgaste aumentou drasticamente da superfície I para a superfície II, o que corresponde a um aumento do espaçamento entre carbonetos de 7 para 15 μm. A resistência ao desgaste aumentou em torno de 60 %.

iii. Para níveis de refinamento acima de 15 μm e para ambas as configurações de desgaste, abrasivo fixo e solto, a resistência ao desgaste continuou aumentando; porém, com intensidade menor. Para configurações de ensaio e materiais similares, Zum Gahr (1987) e Xing et al. (1983) apresentam resultados mostrando comportamento semelhante.

iv. Ambas as configurações de desgaste, o comportamento da resistência ao desgaste em função do nível de refinamento da microestrutura foi similar. Portanto, para as series posteriores de ensaios, foi adotada a configuração de desgaste com abrasivo solto (ASTM G65).

Foram obtidas várias imagens de MEV com o intuito de observar os mecanismos de desgaste atuantes. A Figura 4.6 apresenta o comportamento típico das microestruturas na sub-superfície de desgaste das superfícies I (mais refinada) e IV (mais grosseira), respetivamente, após ensaios com abrasivo solto.



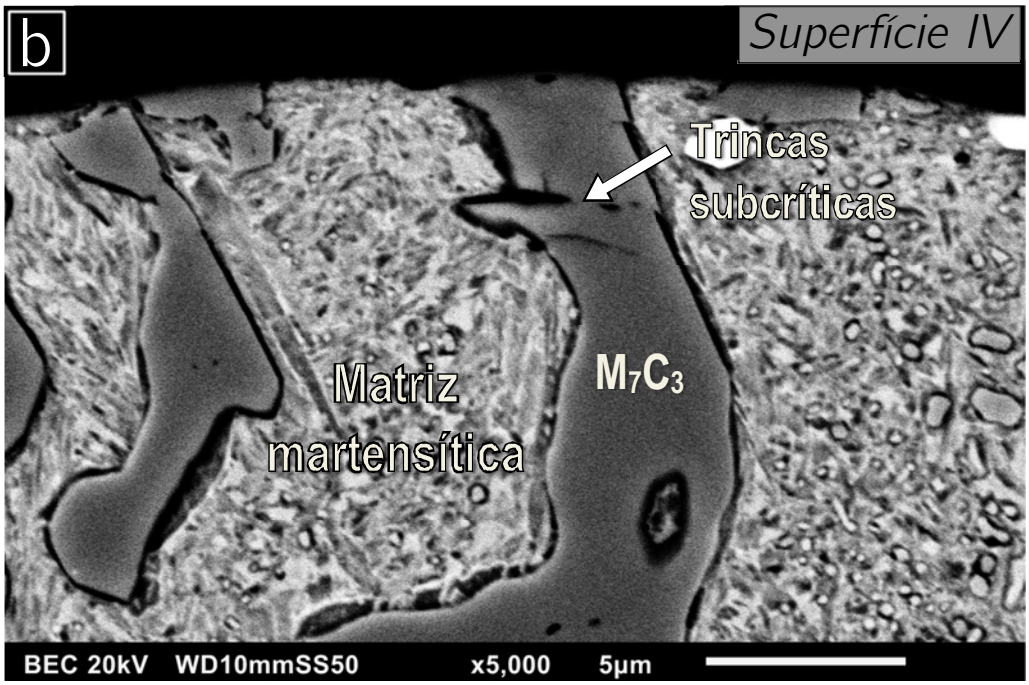


Figura 4.6. Microestrutura da sub-superfície após ensaios de desgaste com abrasivo solto (a) superfície I e (b) superfície IV.

Para ambos os níveis de refinamento foi observado trincamento dos carbonetos M_7C_3, no entanto, no caso da superfície I, os carbonetos foram fraturados totalmente; e já no caso da superfície IV (carbonetos de maior tamanho), foram apresentadas trincas subcríticas, sugerindo que a microestrutura mais grosseira é menos susceptível à micro fratura dos carbonetos.

Adicionalmente, a quantidade de matriz entre os carbonetos M_7C_3 na microestrutura mais grosseira (Figura 4.6b) é maior do que na microestrutura mais refinada (Figura 4.6a). As propriedades da matriz martensítica, que proporcionam suporte mecânico aos carbonetos (Tabrett et al. 1996), adicionadas ao maior tamanho dos carbonetos, podem atrasar o mecanismo de micro trincamento dos carbonetos. Estes resultados tem correlação com a maior resistência ao desgaste apresentada pela microestrutura mais grosseira comparada com a mais refinada para esta liga hipoeutética estudada.

O mesmo procedimento foi realizado nas amostras dos ensaios com abrasivo fixo, tendo sido observado o mesmo fenômeno. A Figura 4.7 apresenta uma imagem para as superfícies I e IV.

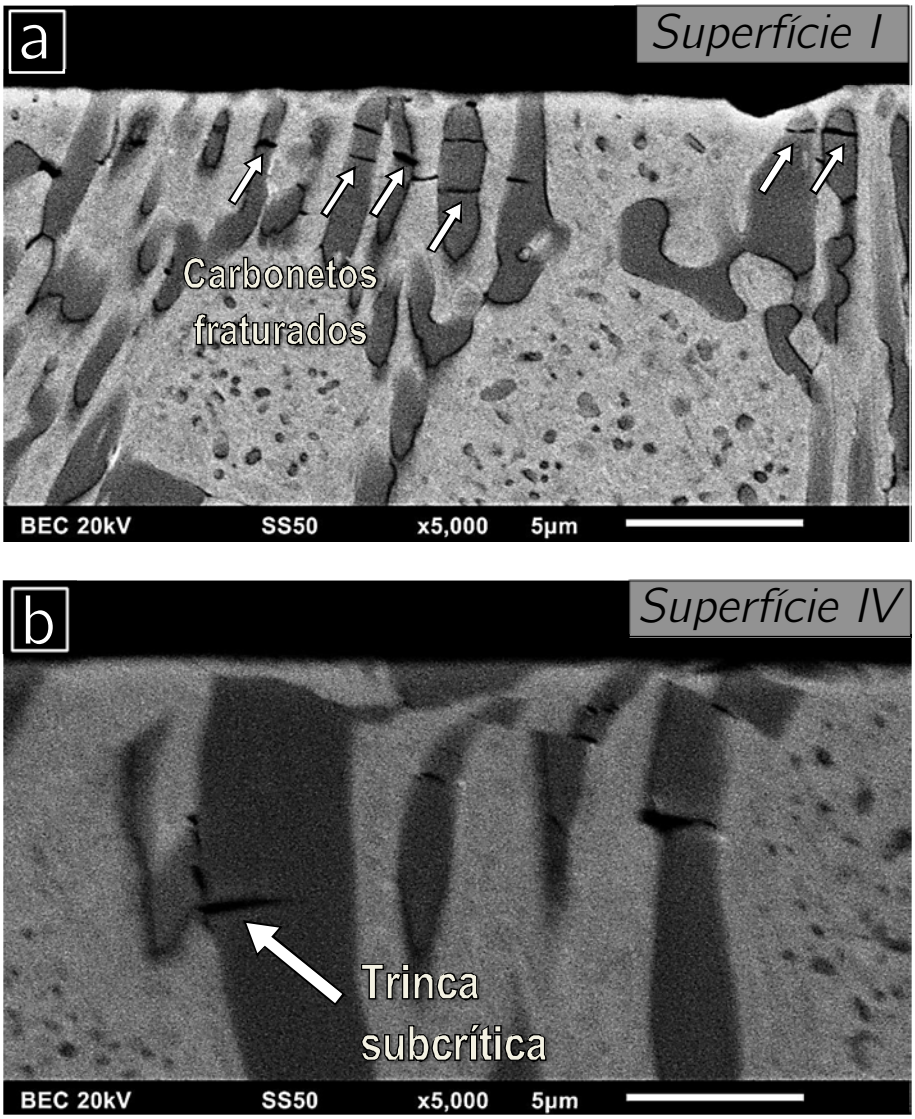


Figura 4.7. Microestrutura da sub-superfície após ensaios de desgaste com abrasivo fixo (a) superfície I e (b) superfície IV. Microtrincamento dos carbonetos.

Para as análises da microestrutura na sub-superfície foi empregado o método de *taper section* (secções inclinadas), no qual superfícies inclinadas com respeito ao plano da superfície de desgaste são preparadas metalograficamente (aproximadamente 45° no caso do pino e 90° para o corpo de prova ASTM G65) mediante método convencional (item 3.3). O método possibilitou observar o material na sub-superfície e na superfície de desgaste simultaneamente. A Figura 4.8 apresenta *taper sections (secção inclinada)* de corpos de prova da superfície I nas duas configurações de desgaste estudadas.

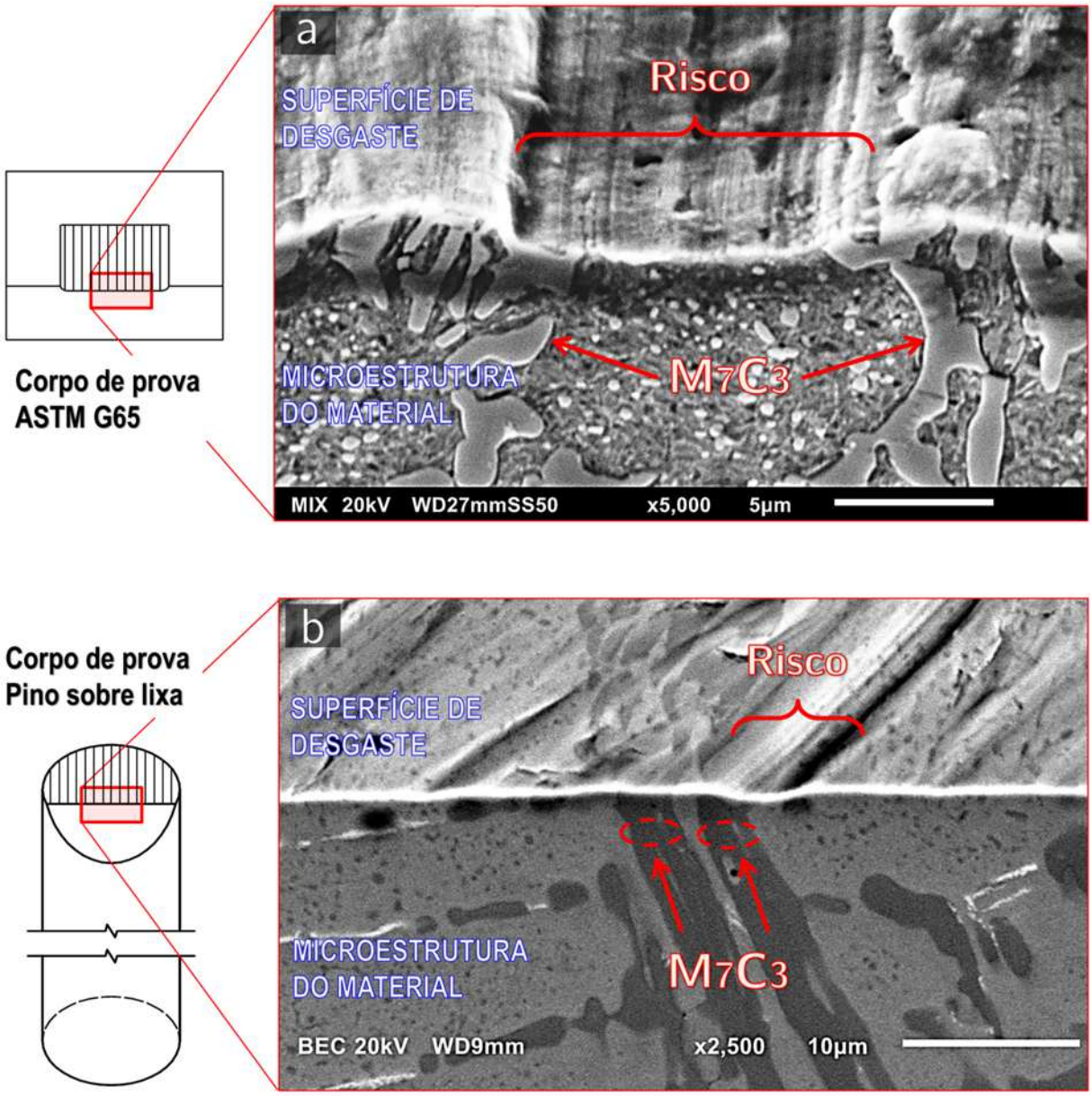


Figura 4.8. MEV do *Taper section* da superfície I desgastada com abrasivo (a) solto, e (b) fixo.

As imagens MEV da Figura 4.8 indicam que, no caso da microestrutura mais refinada (superfície I), a largura dos riscos foi maior que o tamanho dos carbonetos M_7C_3, situação na qual os mesmos não conseguem opor resistência ao evento abrasivo, resultando em menor resistência ao desgaste. Este resultado tem correlação com os achados por Xing et al. (1983).

A respeito da superfície mais grosseira (superfície IV) os carbonetos M_7C_3 de maior tamanho ocasionalmente podem atuar como barreira ante o evento abrasivo, como apresentado na Figura 4.9.

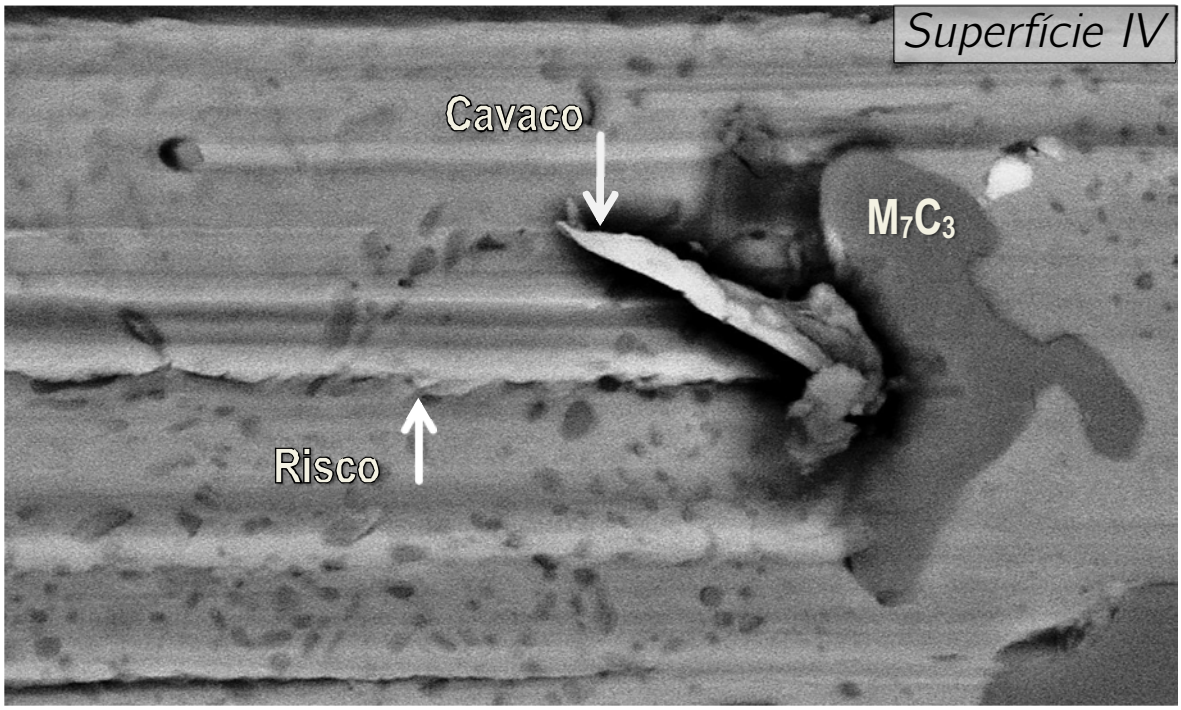


Figura 4.9. Imagem SEM da superfície de desgaste IV.

Segundo o trabalho apresentado por Coronado et al. (2013), para este tipo de material com segunda fase dura, a transição de desgaste severo-moderado acontece para valores de dureza relativa H_A/H (relação entre dureza do abrasivo e dureza do material) na faixa entre 0,8 e 1,9. Para o caso particular da liga em estudo, a relação com respeito à dureza da matriz encontra-se na região de desgaste severo ($H_{Granada}/H_{Matriz} \approx 2$); isso significa que o abrasivo pode riscar facilmente a matriz. Por outro lado, para os carbonetos de cromo M_7C_3 a relação de dureza encontra-se próximo da região de desgaste moderado ($H_{Granada}/H_{M7C3} \approx 1$) o que significa que, ocasionalmente, os carbonetos M_7C_3 podem atuar como barreira proporcionando maior resistência ao desgaste como apresentado na Figura 4.9. Entretanto este efeito encontra-se associado com o mecanismo de micro trincamento dos carbonetos na sub-superfície conforme apresentado na Figura 4.6 e na Figura 4.7.

4.1.3. Conclusões parciais

Os resultados do presente subcapítulo permitem concluir:

i. Grandes aumentos no refinamento da microestrutura dos FFAC's hipoeutéticos levam à diminuição da resistência ao desgaste nas duas configurações de ensaio,

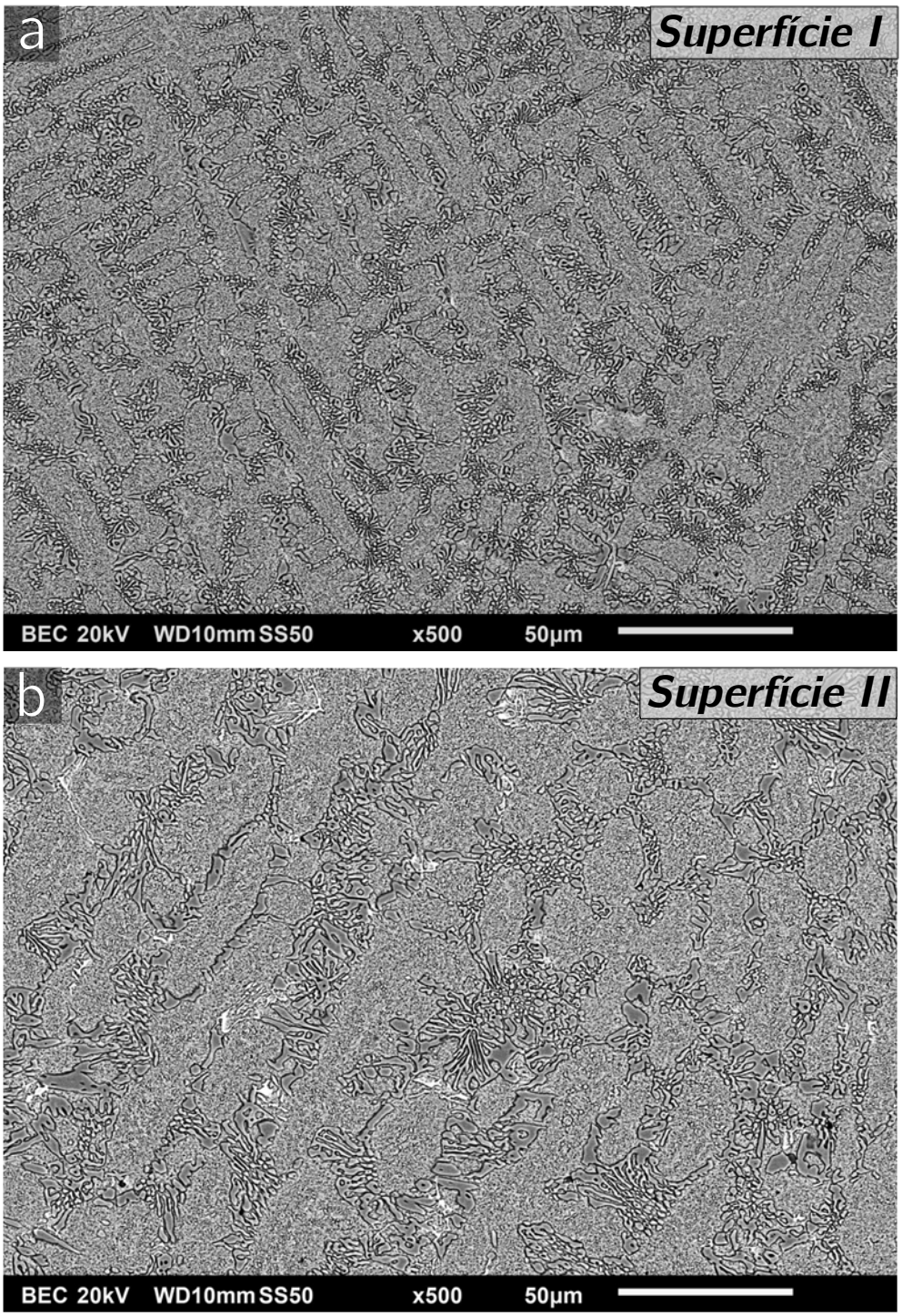
abrasivo fixo e abrasivo solto. Este efeito foi mais pronunciado para valores de espaçamento entre carbonetos (λ) entre 6,6 e 15,2 μm. Para valores de espaçamento entre carbonetos acima deste valor, a variação na resistência ao desgaste foi menos significativa.

ii. Para microestruturas mais grosseiras, os carbonetos de cromo M_7C_3 de maior tamanho e mais espaçados (maiores regiões de martensita) são menos susceptíveis ao micro trincamento e fratura, e por causa do tamanho podem, ocasionalmente, atuar como barreiras ante o evento abrasivo, aumentando a resistência ao desgaste abrasivo.

iii. Para microestruturas mais refinadas, os carbonetos de cromo na sub-superfície de desgaste são mais susceptíveis ao micro trincamento. Ao mesmo tempo, de forma geral, a largura dos riscos é maior do que o tamanho dos carbonetos, tornando impossível que estes resistam aos eventos abrasivos, diminuindo a resistência ao desgaste da liga estudada

4.2. Interação do efeito da adição de nióbio com o refinamento da microestrutura na resistência à abrasão do FFAC

Foram fundidas amostras, com procedimento e composição similar ao estudo anterior; porém, neste caso com adição de 0,6 % de nióbio, conforme apresentado na Tabela 3.1. A Figura 4.10 apresenta as microestruturas obtidas.



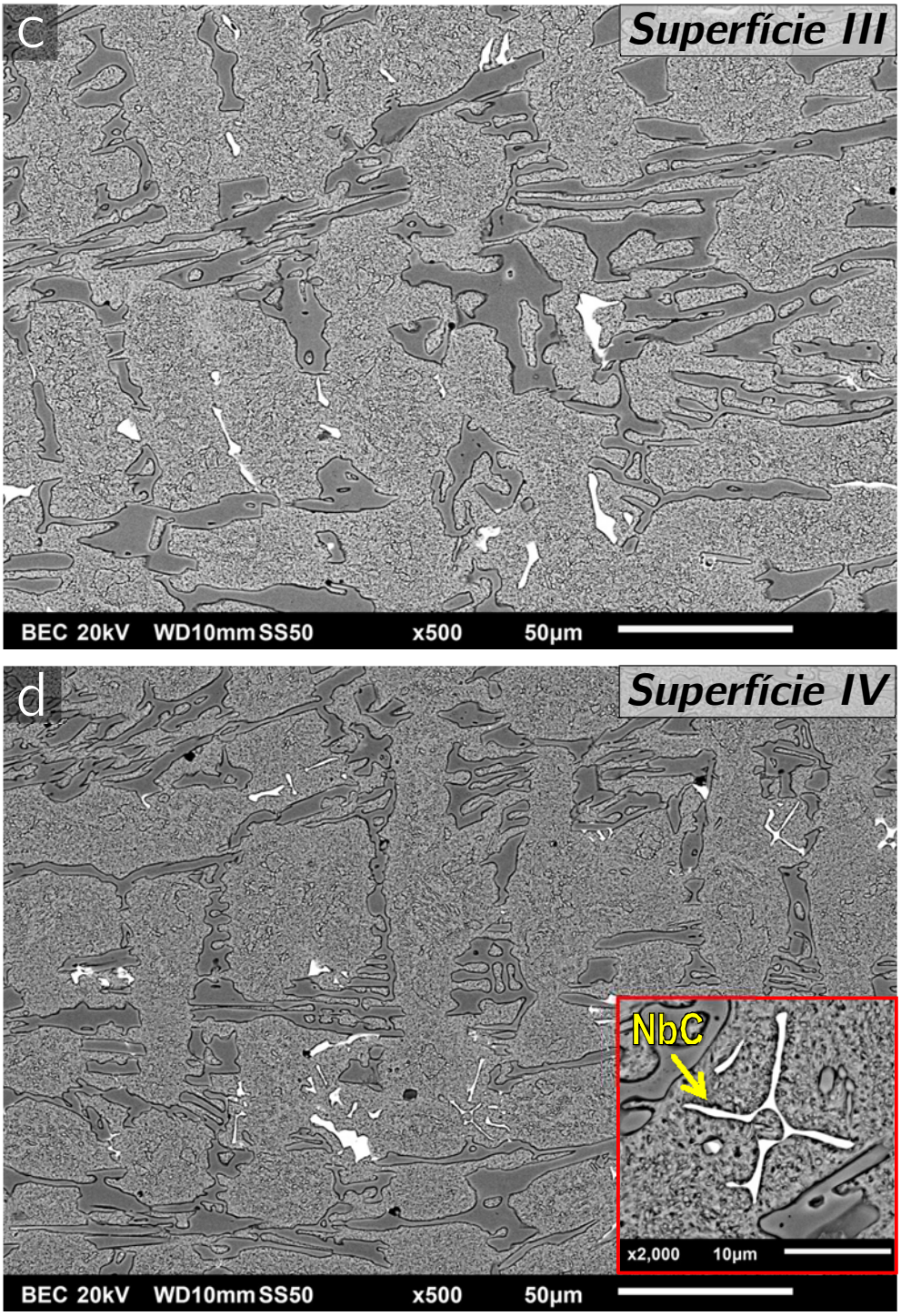


Figura 4.10. Micrografias MEV dos quatro níveis de refinamento testados da liga contendo nióbio. Notar as regiões brancas que corresponde aos NbC.

As microestruturas nos quatro níveis de refinamento mostram novamente uma liga hipoeutética caraterizada pela presença de dendritas e áreas eutéticas de carbonetos M_7C_3. Entretanto, neste caso a liga apresentou pequenas quantidades de carbonetos de nióbio NbC na forma de pétalas (ver detalhe na Figura 4.10d). Análises de metalografia quantitativa mostraram que não há diferenças significativas

na fração volumétrica e espaçamento entre carbonetos M_7C_3 entre as ligas com e sem nióbio.

A respeito da macro dureza do material, as quatro superfícies não apresentaram diferenças significativas (entre 784 e 806 $HV_{30\ kgf}$) como apresentado na Figura 4.11.

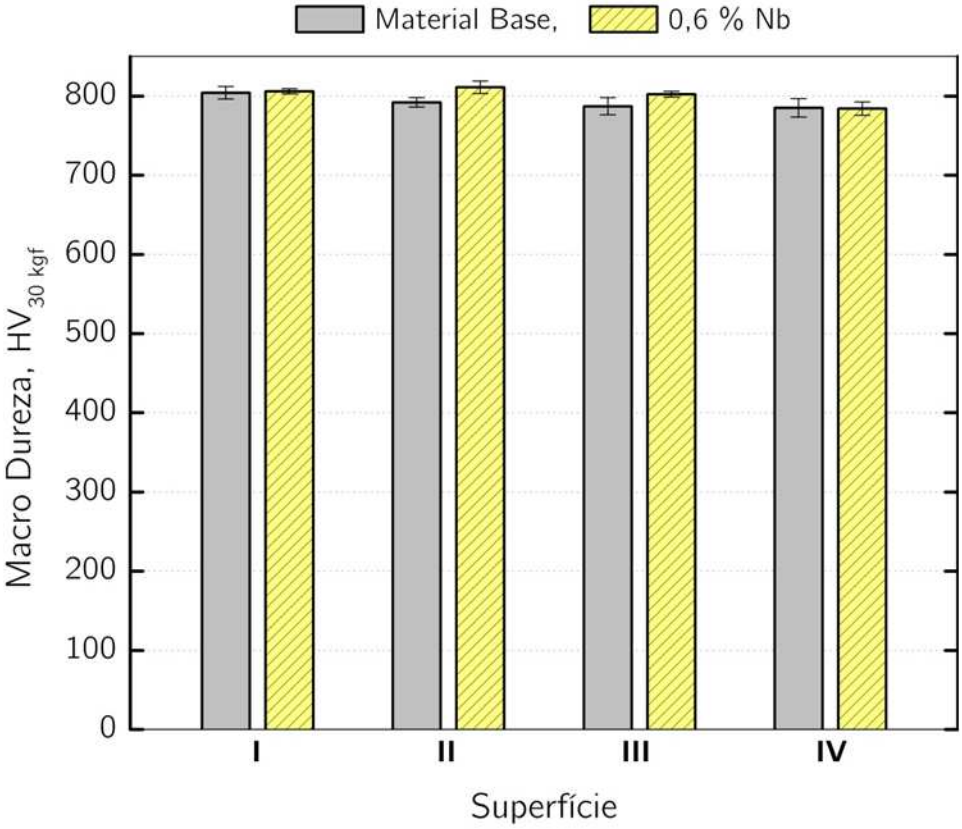


Figura 4.11. Macrodureza Vickers dos materiais com e sem nióbio.

No caso da microdureza da matriz, a diferença foi maior entre os materiais com e sem nióbio (Figura 4.12). Na superfície III a liga contendo 0,6 % de nióbio apresentou microdureza da matriz 15 % maior do que o material sem nióbio, e na superfície IV, a diferença foi de aprox. 7 %. Como mencionado anteriormente (

Tabela 4.2), nas superfícies I e II, o elevado grau de refinamento impossibilitou a realização das medidas de micro dureza da matriz, uma vez que o tamanho da marca da indentação foi maior do que as regiões de matriz e maior do que o tamanho dos carbonetos M_7C_3.

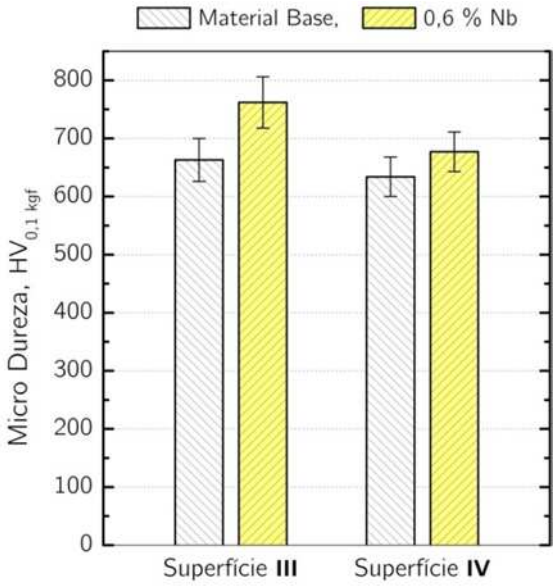


Figura 4.12. Microdureza da matriz das ligas com e sem nióbio.

As duas ligas não apresentaram diferenças significativas nos valores de densidade medidos. Os valores oscilaram entre 7,47 e 7,55 g/cm^3 como apresentado na Tabela 4.4.

Tabela 4.4. Densidade dos materiais com e sem nióbio.

Material	Densidade [g/cm^3]			
	Superfície I	Superfície II	Superfície III	Superfície IV
Liga Base	7,47 ± 0,02	7,50 ± 0,03	7,54 ± 0,04	7,47 ± 0,03
0,6 % Nb	7,55 ± 0,01	7,51 ± 0,03	7,55 ± 0,04	7,54 ± 0,01

A Tabela 4.5 e a Figura 4.13 apresentam os resultados dos ensaios de desgaste com abrasivo solto para as duas ligas estudadas (foi utilizado o procedimento B e areia # 50 conforme descrito nas Tabelas 3.4 e 3.5).

Tabela 4.5. Resultados de desgaste com abrasivo solto.

Superfície	Material	Perda de massa (mg)	Coeficiente de desgaste k (mm^3/N·m) x 10^{-4}
I	Material base	838 ± 074	6,0 ± 0,5
	0,6 % Nb	583 ± 131	4,2 ± 0,9
II	Material base	392 ± 051	2,8 ± 0,4
	0,6 % Nb	196 ± 008	1,4 ± 0,1
III	Material base	296 ± 044	2,1 ± 0,3
	0,6 % Nb	226 ± 038	1,6 ± 0,3
IV	Material base	210 ± 012	1,5 ± 0,1
	0,6 % Nb	235 ± 010	1,7 ± 0,1

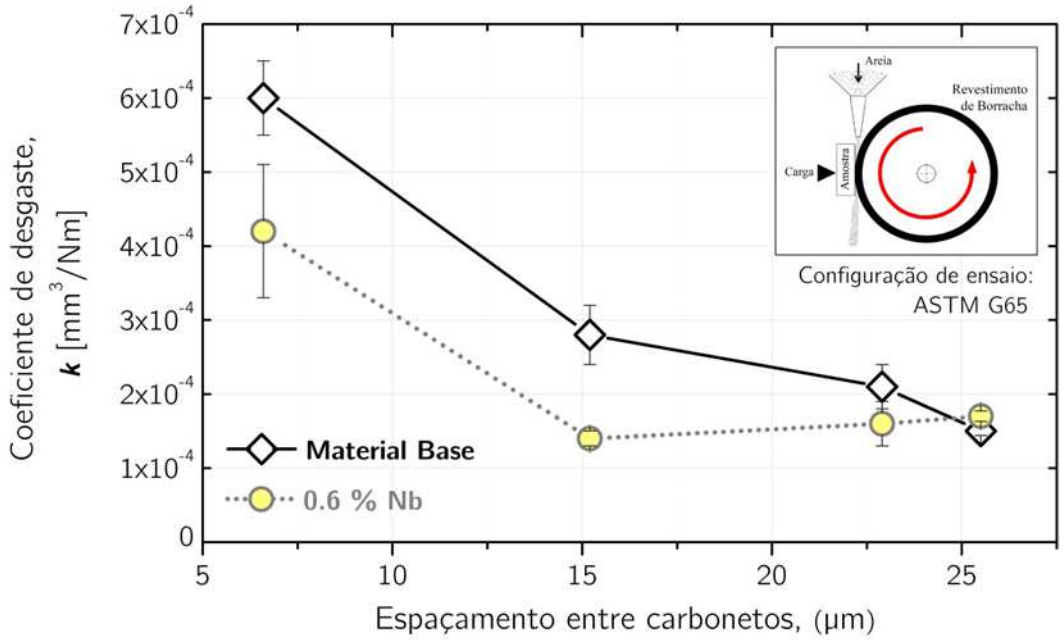


Figura 4.13. Coeficiente de desgaste em função do refinamento da microestrutura para os FFAC´s com e sem nióbio. Configuração de ensaio: ASTM G65, areia: # 50, Carga: 130N, tempo de ensaio: 10 minutos.

Os resultados de desgaste revelaram que:

i. Nas superfícies I e II, a liga contendo 0,6 % de Nb apresentou maior resistência ao desgaste (menor perda de massa) do que o liga base. Na superfície II a diferença foi de aproximadamente 100 %.

ii. Novamente, para as duas ligas, a superfície I, com espaçamento entre carbonetos 57 % menor em relação à superfície II, apresentou menor resistência ao desgaste; a qual aumentou drasticamente na superfície II. Para valores de espaçamento entre carbonetos maiores do que 15 μm, a liga base continua incrementando a resistência ao desgaste, porém com intensidade menor, e a liga contendo nióbio não apresenta variação da resistência ao degaste com o nível de refinamento da microestrutura.

iii. Não houve diferencias significativas na resistência ao desgaste entre as ligas com e sem nióbio para microestruturas com espaçamento entre carbonetos acima de 23 μm.

4.2.1. Conclusão parcial

Adições de nióbio, em baixos teores, incrementam significativamente a resistência ao desgaste de ligas de FFAC's; entretanto, este efeito é detectado somente para microestruturas com alto grau de refinamento ($\lambda \leq 15$ μm), ou seja, para regiões próximas à chapa metálica posicionada na base do molde. O incremento da resistência à abrasão nas superfícies I e II foi de 30 e 50 % respetivamente. Portanto, na fabricação de peças de desgaste envolvendo altas taxas de solidificação, como bolas para moinhos verticais (com diâmetro entre 15 e 20 mm), o nióbio pode ajudar a compensar o efeito negativo do refinamento dos carbonetos.

4.3. Efeito da adição de nióbio em teores baixos (1 %). Interação entre nióbio e molibdênio

Conforme descrito no procedimento experimental, foram fundidas, no IPT/SP, quatro ligas variando as adições de nióbio e molibdênio (ver Tabela 3.2).

4.3.1. Microestrutura

A Figura 4.14 apresenta imagens obtidas mediante MEV, com aumento de 100X, das microestruturas correspondentes às quatro ligas fabricadas. É possível apreciar que, de modo semelhante às ligas do estudo anterior, no que diz respeito ao refinamento da microestrutura (Figura 4.1 e Figura 4.10), as quatro ligas também apresentaram microestrutura hipoeutética composta por uma matriz martensítica contendo o eutético de carbonetos de cromo M_7C_3.

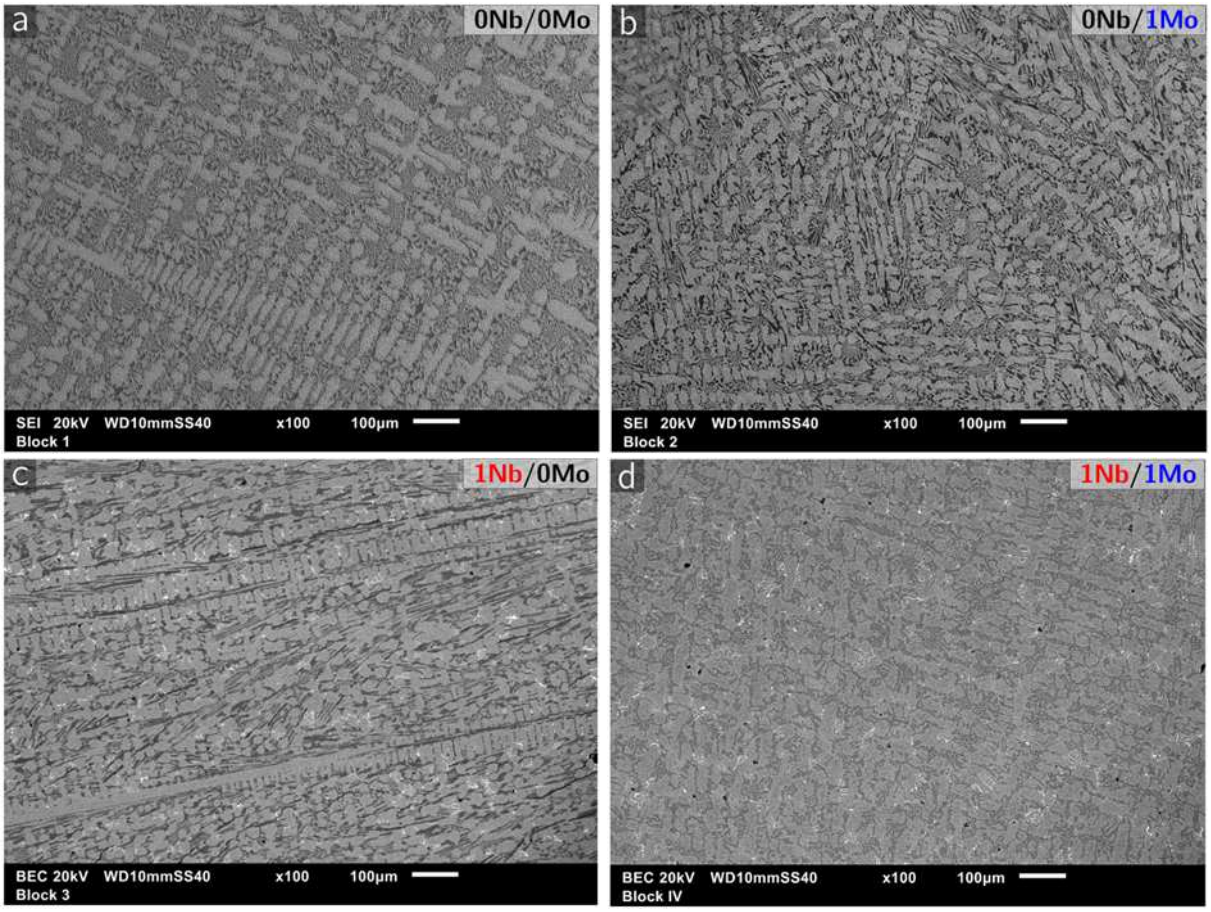


Figura 4.14. Microestrutura das quatro ligas estudadas.

Metalografia quantitativa

A Figura 4.15 apresenta os resultados de fração volumétrica (Vv) e espaçamento entre carbonetos M_7C_3 (λ), determinados conforme procedimento descrito no item 3.4. As quatro ligas não apresentaram diferenças significativas na fração volumétrica de carbonetos M_7C_3 (Figura 4.15a). O valor médio da Vv ficou em torno de 25 %, sendo consistente com a seguinte relação empírica (Equação 9) proposta por Doğan et al. (1997), segundo a qual, para os teores de cromo e carbono empregados, a fração volumétrica de carbonetos é 24,8 %.

$$Vv = 14{,}05 \times wt.\ \%C + 0{,}43 \times wt.\ \%Cr - 22 \qquad \text{Equação 9}$$

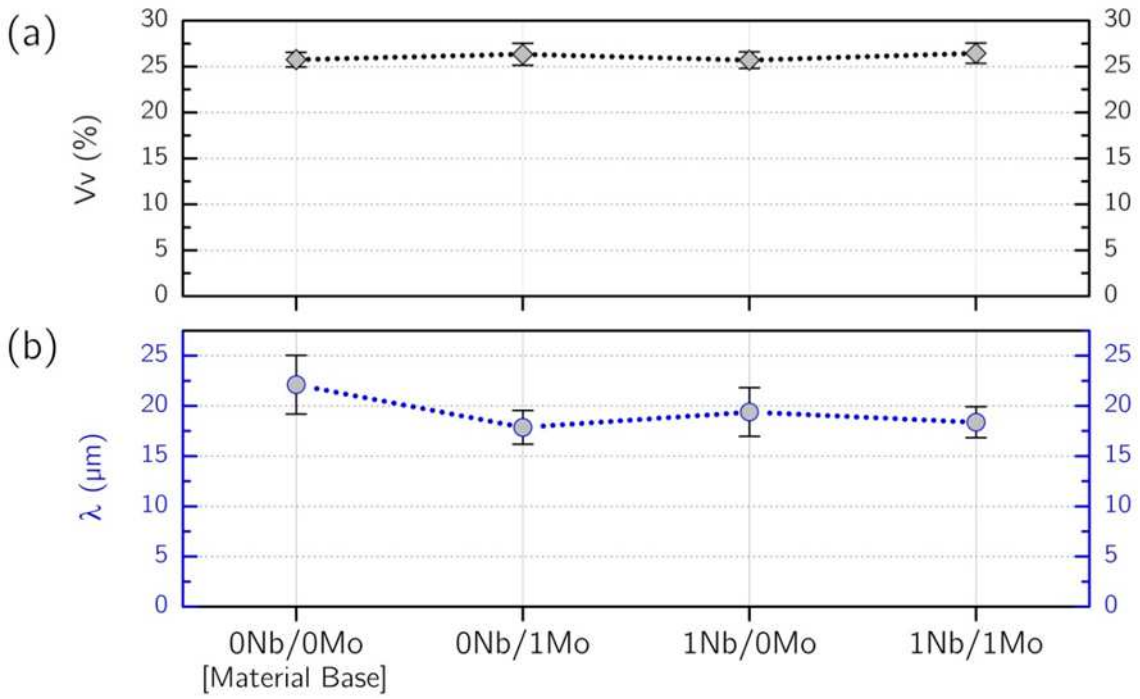


Figura 4.15. (a) Fração volumétrica, e (b) espaçamento entre carbonetos M_7C_3.

No que se refere ao espaçamento entre carbonetos (λ), na Figura 4.15b é possível observar que a liga base apresentou valor médio de λ aproximadamente 20 % maior do que as ligas contendo Nb e/ou Mo; ou seja, houve uma tendência de refinamento da microestrutura mediante adições destes elementos de liga.

Da Figura 4.16 à Figura 4.23 são apresentadas novamente as microestruturas, porém, com aumentos maiores detalhando os microconstituintes de cada liga. São também apresentados os mapas de composição química obtidos mediante EDS.

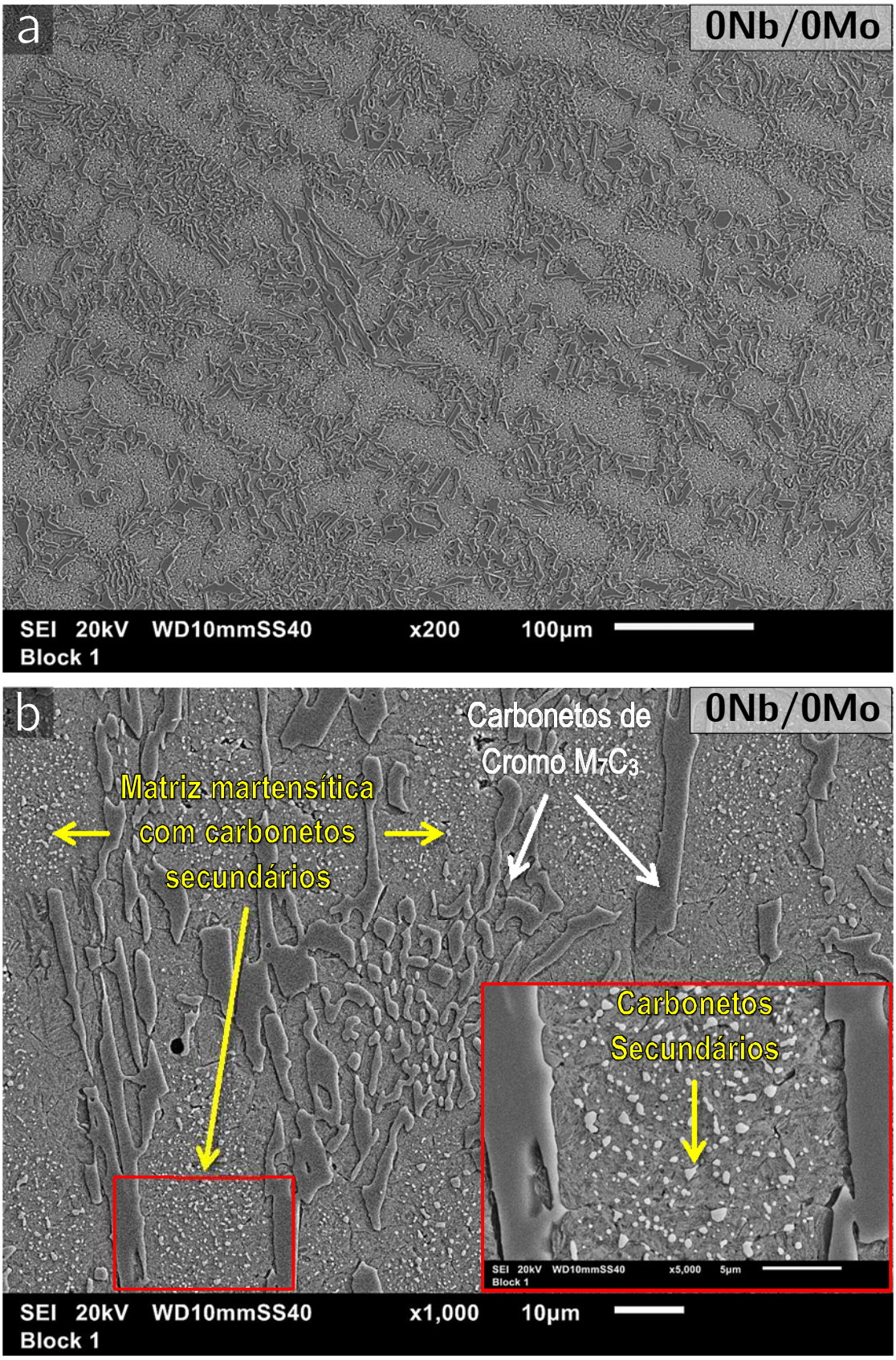


Figura 4.16. Microestrutura do material base –0Nb/0Mo– (a) 200X e (b) 1000X com detalhe de 5000X mostrando os carbonetos secundários.

A Figura 4.16 apresenta a microestrutura da liga base. É possível observar que a microestrutura é constituída por carbonetos primários embebidos em uma matriz de martensita e carbonetos secundários. A Figura 4.17 apresenta o mapa de composição mostrando a concentração de Fe principalmente na matriz, Cr nos carbonetos primários e secundários, e de C na matriz e em maior quantidade nos carbonetos primários.

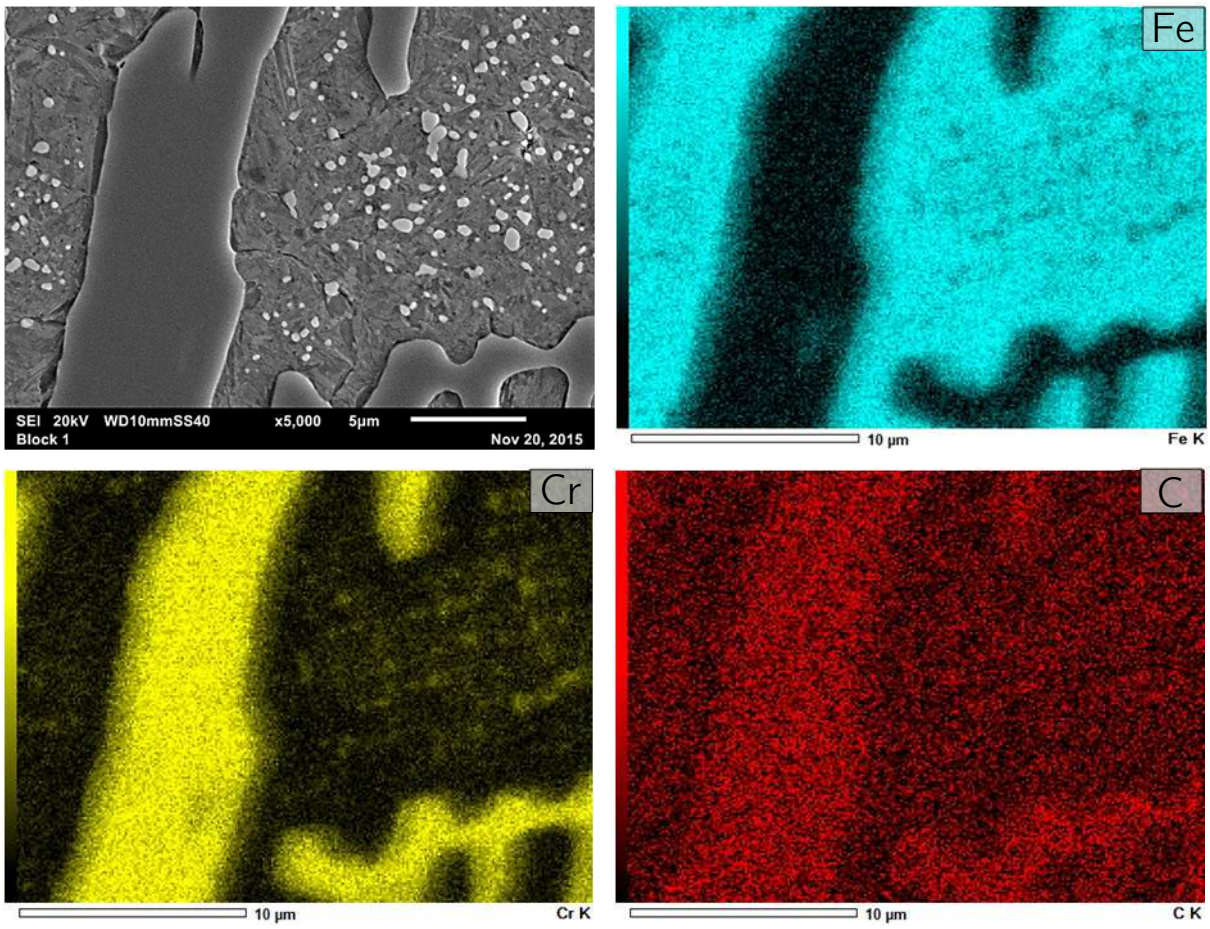


Figura 4.17. Mapa de composição química do material base.

Na Figura 4.18 é apresentada a microestrutura liga contendo Mo. Os microconstituintes são similares aos da liga base, entretanto, é possível observar um refinamento da microestrutura. A Figura 4.19 mostra que o molibdênio apresentou distribuição homogênea na microestrutura, repartindo-se equitativamente entre matriz e carboneto.

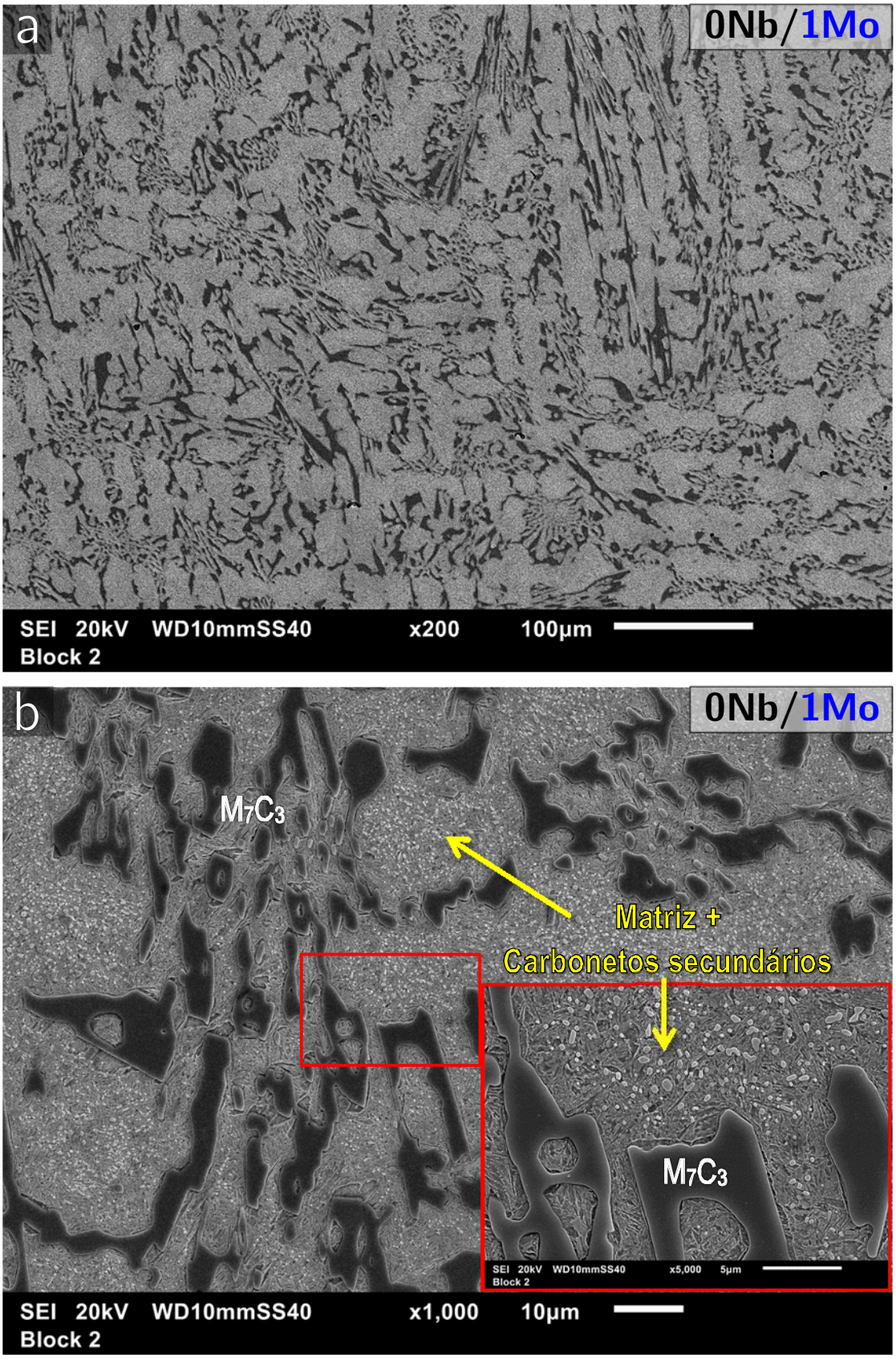


Figura 4.18. Microestrutura do FFAC contendo molibdênio –0Nb/1Mo– (a) 200X e (b) 1000X com detalhe de 5000X mostrando a presença de carbonetos secundários.

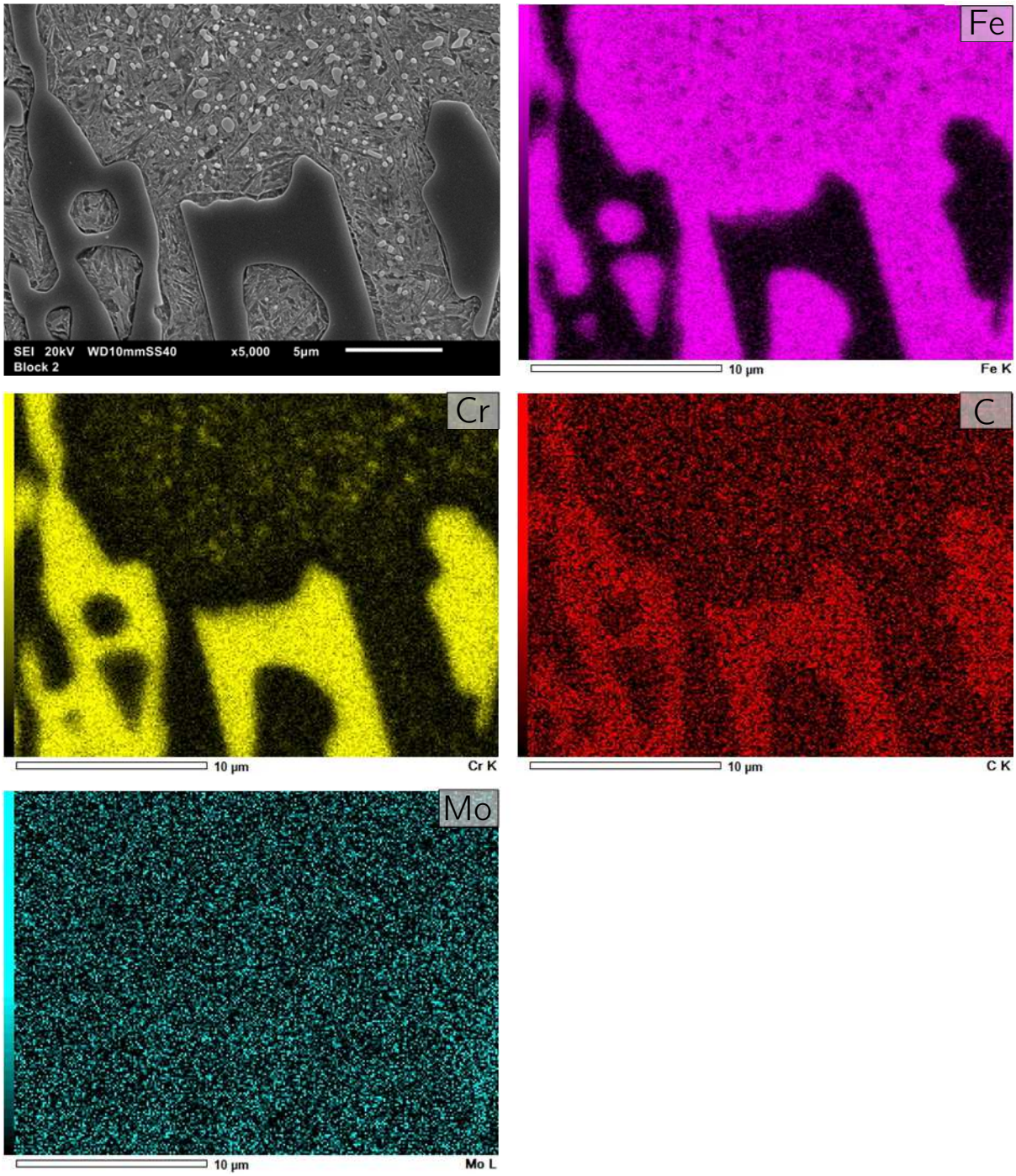


Figura 4.19. Mapa de composição química da liga contendo molibdênio.

A Figura 4.20 mostra a microestrutura da liga contendo Nb (sem Mo). Neste caso é possível observar a presença de NbC's (em branco), não compactos e distribuídos aleatoriamente. Por outro lado, foram observadas trincas orientadas preferencialmente ao longo dos carbonetos de cromo M_7C_3. As trincas podem ter sido geradas durante o corte das amostras, entretanto foi utilizado o mesmo processo de corte nas quatro ligas.

A distribuição dos elementos químicos (Figura 4.21) mostra que o nióbio basicamente forma NbC, e a concentração do C é maior nos NbC do que nos M_7C_3.

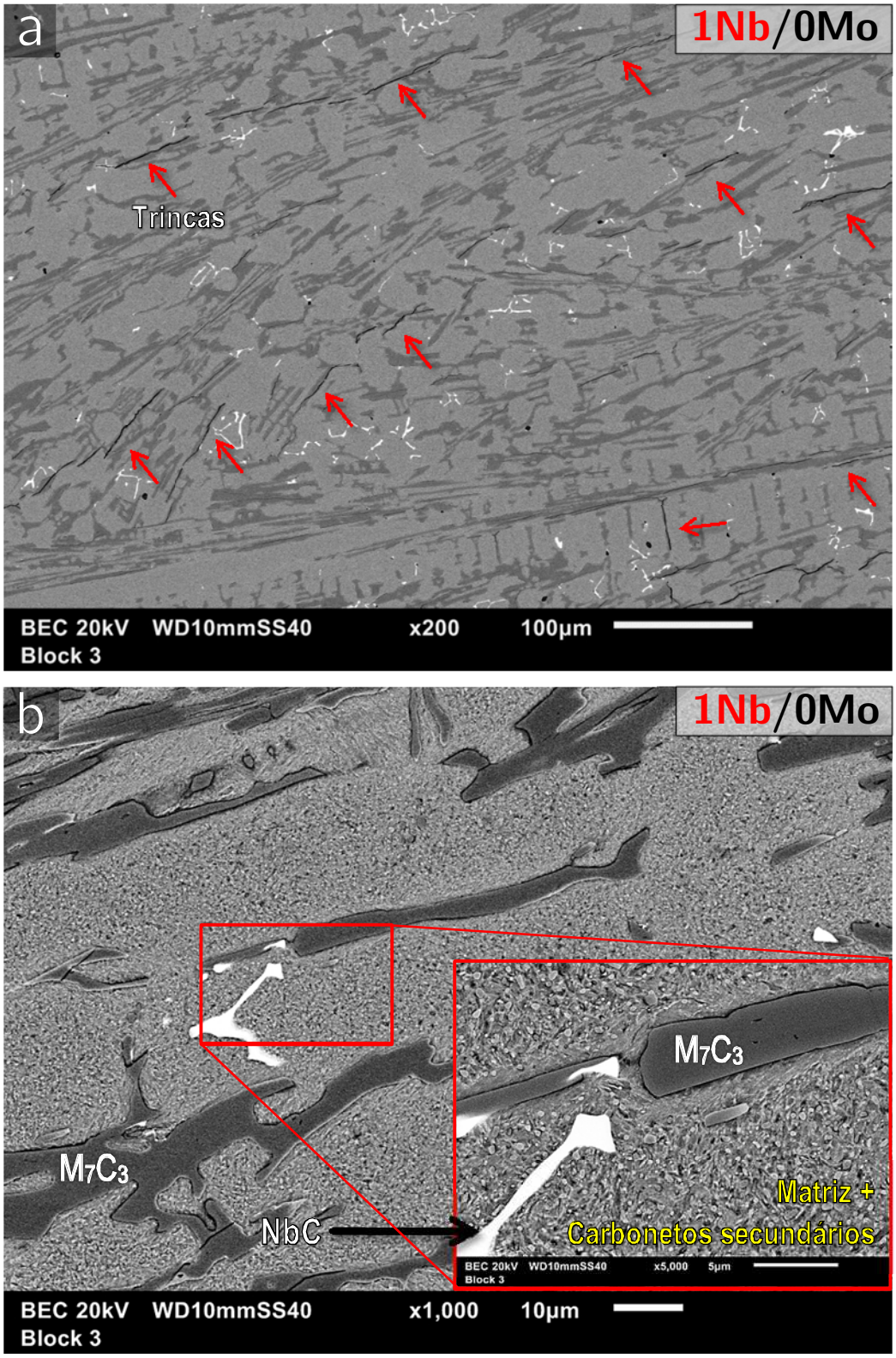


Figura 4.20. Microestrutura do FFAC contendo nióbio –1Nb/0Mo– (a) 200X e (b) 1000X com detalhe de 5000X mostrando presença dos carbonetos de nióbio (em branco) e de cromo (cinza).

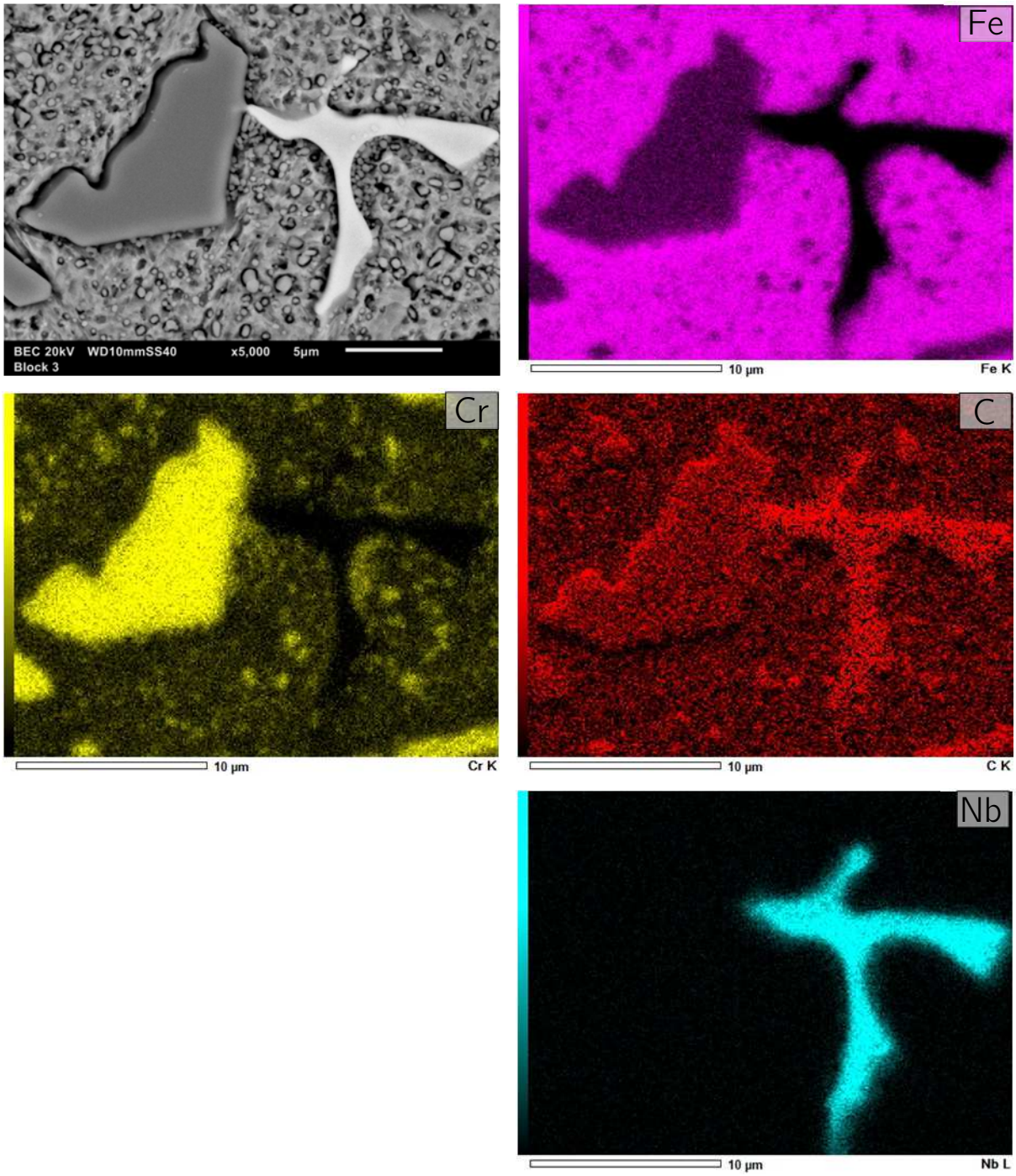


Figura 4.21. Mapa de composição química da liga contendo nióbio.

Finalmente, a liga contendo Nb e Mo apresentou NbC's similares em morfologia, tamanho e distribuição aos da liga anterior. Entretanto nesta liga não foi observado microtrincamento (Figura 4.22). Adicionalmente, o Mo encontra-se concentrado principalmente dentro dos NbC, como pode ser observado na Figura 4.23. A respeito do carbono, o mapa mostrou maior concentração dentro dos carbonetos (NbC e M_7C_3) do que na matriz.

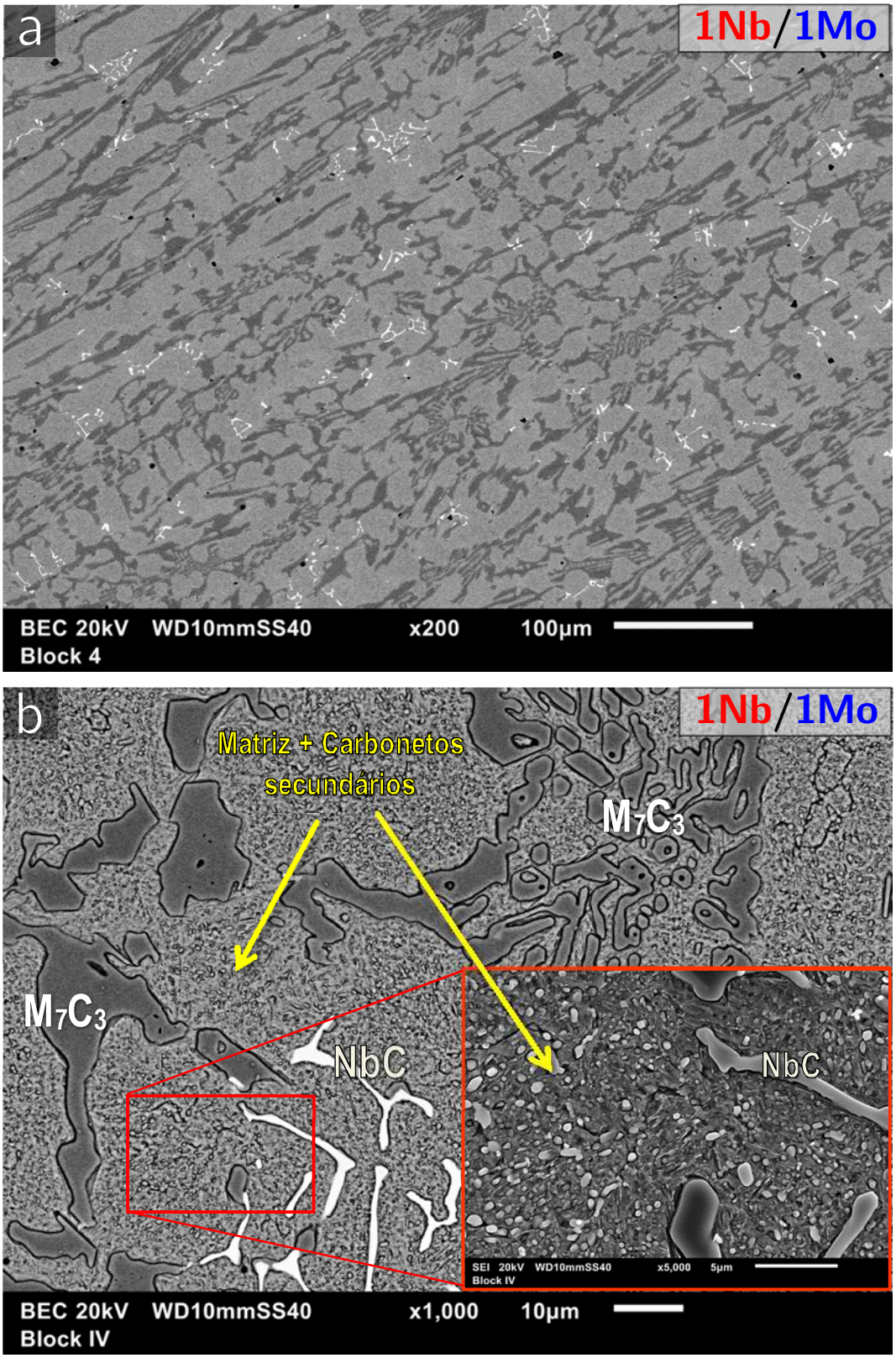


Figura 4.22. Microestrutura do FFAC contendo nióbio e molibdênio –1Nb/1Mo– (a) 200X e (b) 1000X com detalhe de 5000X mostrando os carbonetos de nióbio e de cromo.

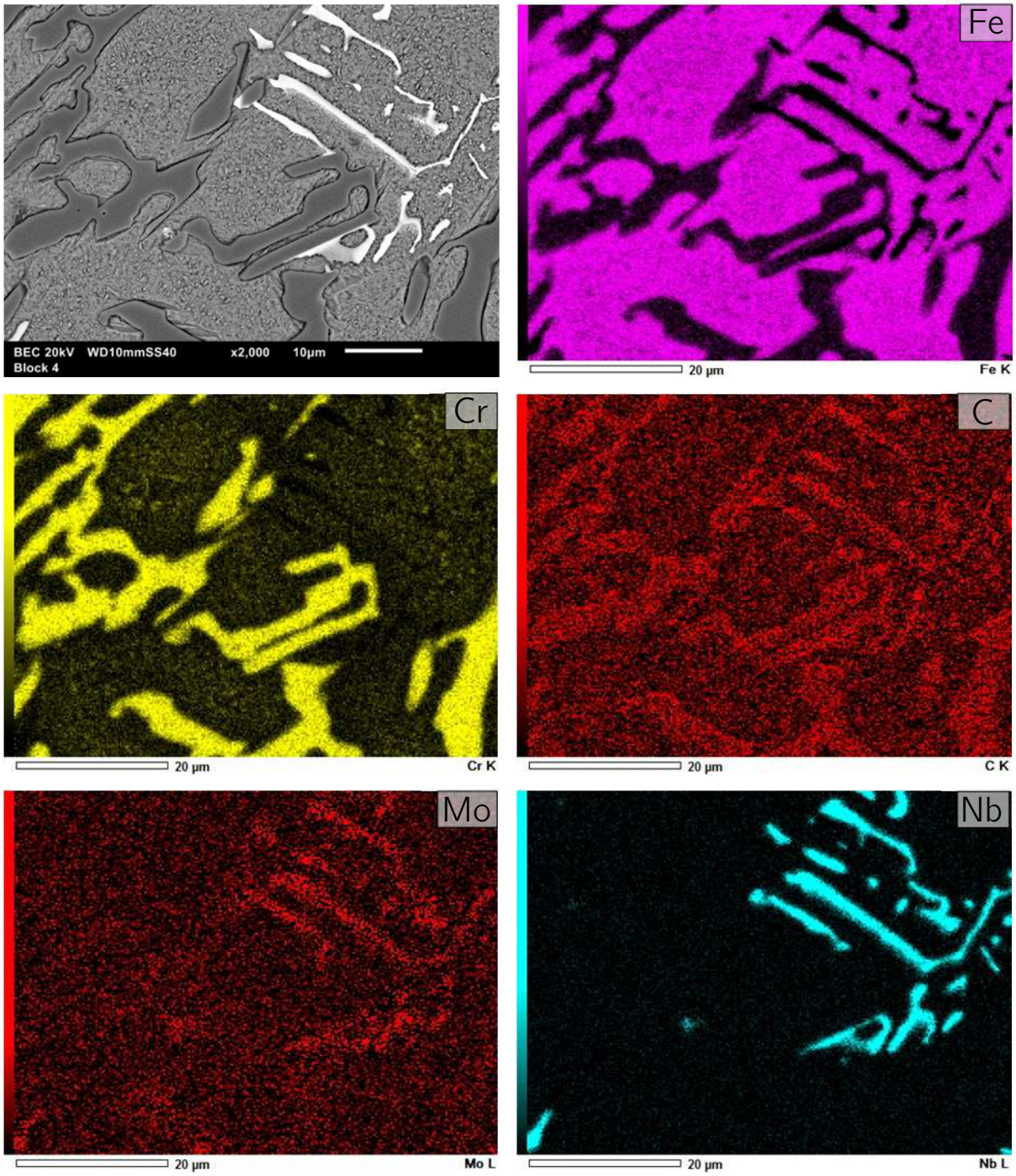


Figura 4.23. Mapa de composição química da liga contendo nióbio e molibdênio.

Os resultados indicam que adições de Nb e Mo em ligas de FFAC hipereutéticos resultam em microestruturas mais refinadas e com presença de NbC's homogeneamente distribuídos.

4.3.2. Dureza

A Figura 4.24, apresenta os resultados de macrodureza e microdureza da matriz, obtidos empregando indentador Vickers.

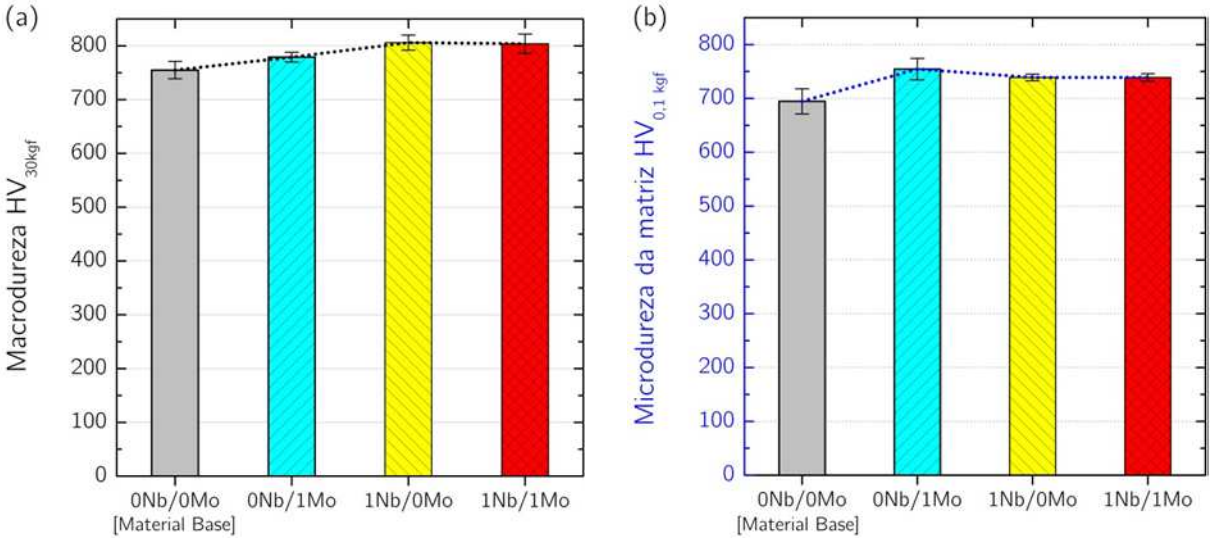


Figura 4.24. Resultados de (a) macrodureza usando carga de 30 kgf e (b) microdureza da matriz usando carga de 0,1 kgf.

A respeito da dureza, é possível notar que:

i. A liga base apresentou o menor valor médio de macrodureza e microdureza da matriz entre as quatro ligas.

ii. No caso da macrodureza, as duas ligas contendo Nb (1Nb/0Mo e 1Nb/1Mo) apresentaram valores médios aprox. 7 % maiores do que a liga base. Para o caso da liga contendo somente Mo (0Nb/1Mo) a diferença foi menor, apenas 3 %.

iii. No caso da microdureza da matriz, as ligas contendo nióbio apresentaram valores médios aprox. 7 % acima do valor correspondente à liga base. Para a liga contendo Mo (sem Nb) a diferença com respeito à liga base foi de aproximadamente 10 %.

As durezas dos carbonetos M_7C_3 e NbC foram medidas empregando o nano tribômetro Hysitron TI 950 mostrado na Figura 4.25a com indentador do tipo Berkovich e aplicando carga normal de 5 mN. A Figura 4.25c mostra exemplos das marcas obtidas do equipamento. São apresentadas indentações nos carbonetos de nióbio (NbC) em alto relevo e de cromo (M_7C_3) em baixo relevo. A Figura 4.25b

apresenta (a maneira de exemplo) os resultados obtidos para os diferentes carbonetos testados. Para a carga de 5 mN, as indentações nos NbC's da liga contendo Mo apresentaram menor profundidade do que nos NbC's da liga isenta de Mo e menor do que nos carbonetos de cromo M_7C_3.

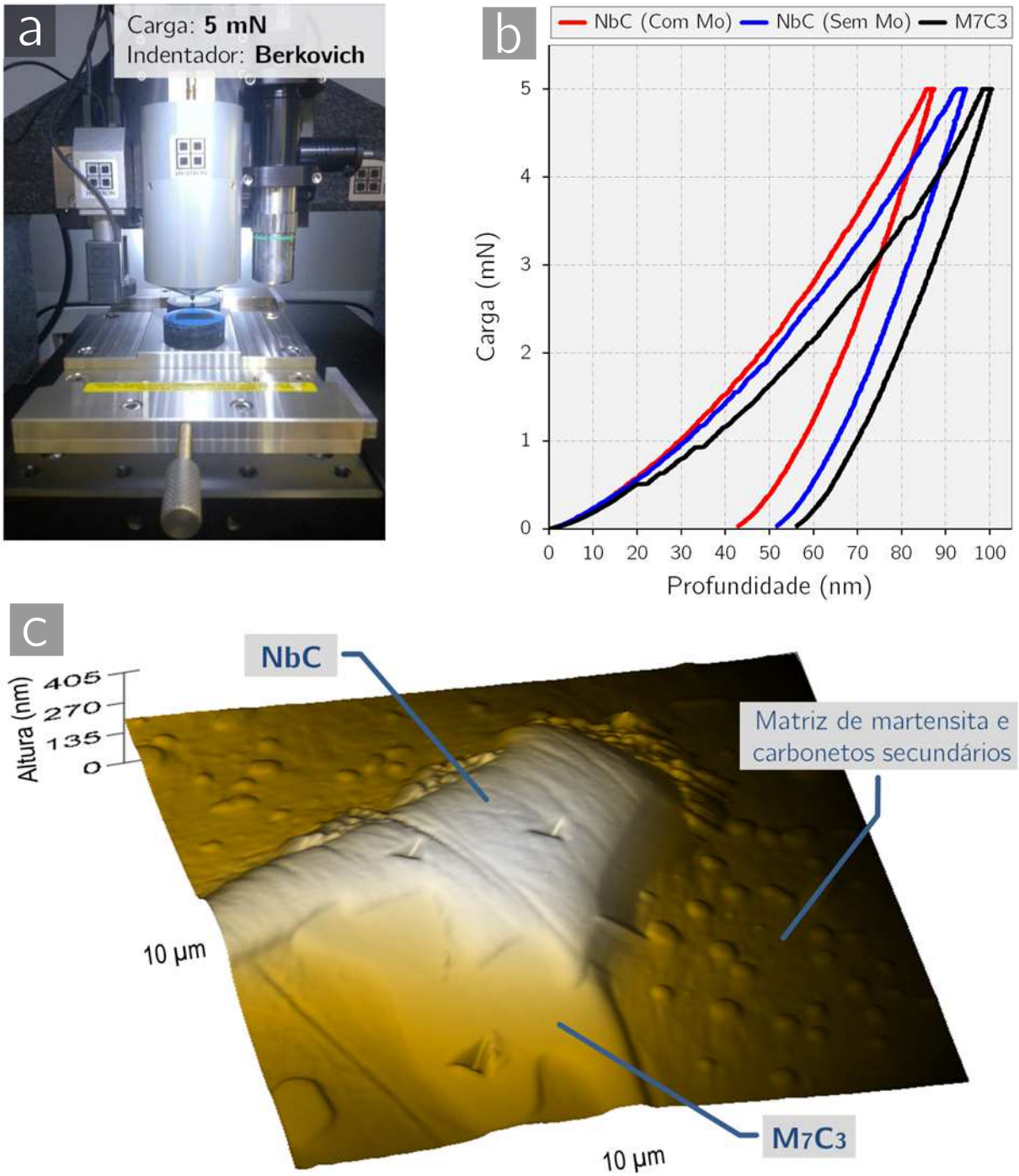


Figura 4.25. (a) Foto do equipamento Hysitron TI 950, (b) exemplo dos resultados de carga vs profundidade para três diferentes carbonetos, (c) imagem SPM apresentando indentações nos carbonetos M_7C_3 e NbC.

Para cada tipo de carboneto foram realizadas pelo menos 10 medições de dureza. A Tabela 4.6 e a Figura 4.26 apresentam os resultados obtidos.

Tabela 4.6. Resultados de nano dureza dos diferentes carbonetos.

Liga	**M_7C_3** (GPa)	**NbC** (GPa)
0Nb/0Mo (Material Base)	19,7 ± 0,9	-
0Nb/1Mo	20,1 ± 0,3	-
1Nb/0Mo	19,8 ± 0,8	22,3 ± 1,3
1Nb/1Mo	19,9 ± 0,4	25,4 ± 1,0

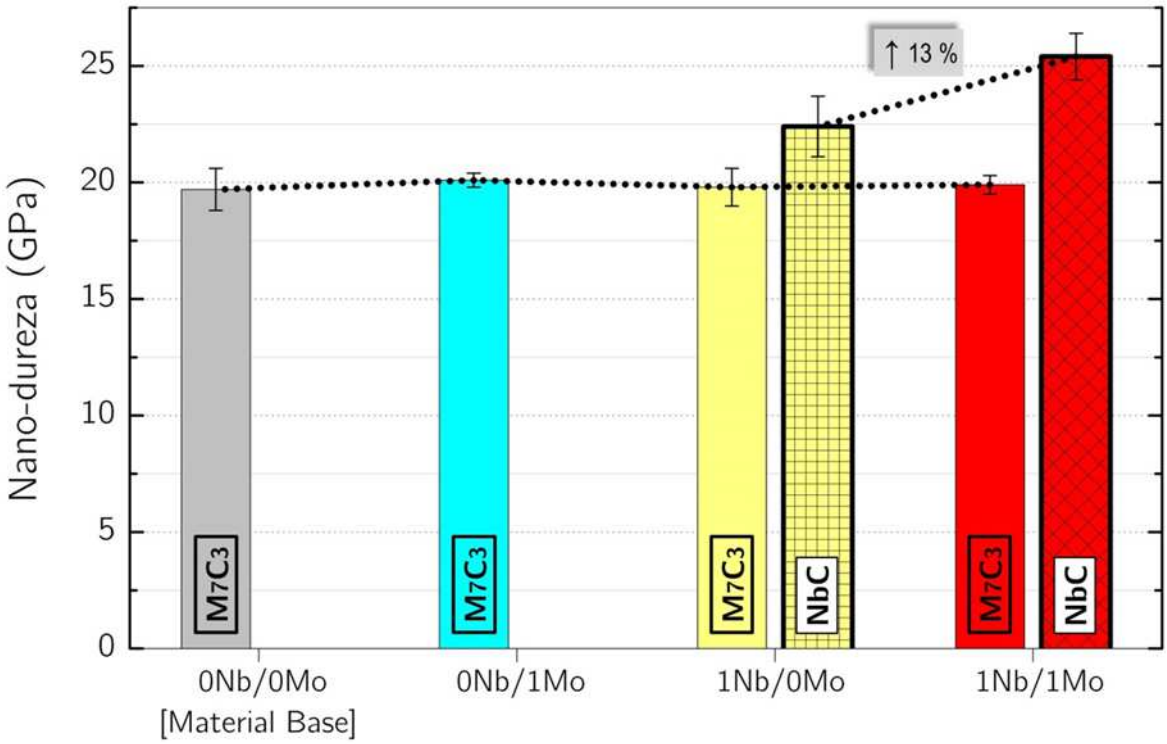


Figura 4.26. Nano dureza dos carbonetos de Cr (M_7C_3) e de nióbio (NbC) das quatro ligas estudadas.

É possível observar que a dureza dos carbonetos de cromo foi similar nas quatro ligas estudadas, ou seja, adições de nióbio e molibdênio não influenciam na dureza dos carbonetos M_7C_3. Já os carbonetos de nióbio, apresentaram dureza maior do que os carbonetos de cromo, e os NbC da liga contendo Mo apresentaram valor médio de nano dureza 13 % maior do que os NbC da liga isenta de nióbio.

Comparando os valores de nano dureza dos NbC's das duas ligas mediante um teste de hipótese, fica provado que, considerando um nível de significância de 5 %, a

dureza dos NbC's da liga contendo Mo é maior do que os NbC's da liga isenta de nióbio.

4.3.3. Resultados de desgaste

Para avaliar a resistência ao desgaste das quatro ligas foram realizados ensaios com abrasivo solto e variando o nível de severidade (variação de carga e de tamanho do abrasivo) conforme apresentado na Tabela 4.7.

Tabela 4.7. Sequência de ensaios diminuindo o nível de severidade.

Nível de severidade		**Carga**	**Abrasivo**	**Procedimento** (Tabela 3.4)
1	Maior ↓	130 N	0,455 ± 0,111 mm	B
2		65 N	0,204 ± 0,071 mm	LFS-1
3	Menor	32,5 N	0,204 ± 0,071 mm	LFS-2

4.3.3.1. Condição de maior severidade

A Figura 4.27 apresenta os resultados de desgaste correspondentes à primeira e maior condição de severidade.

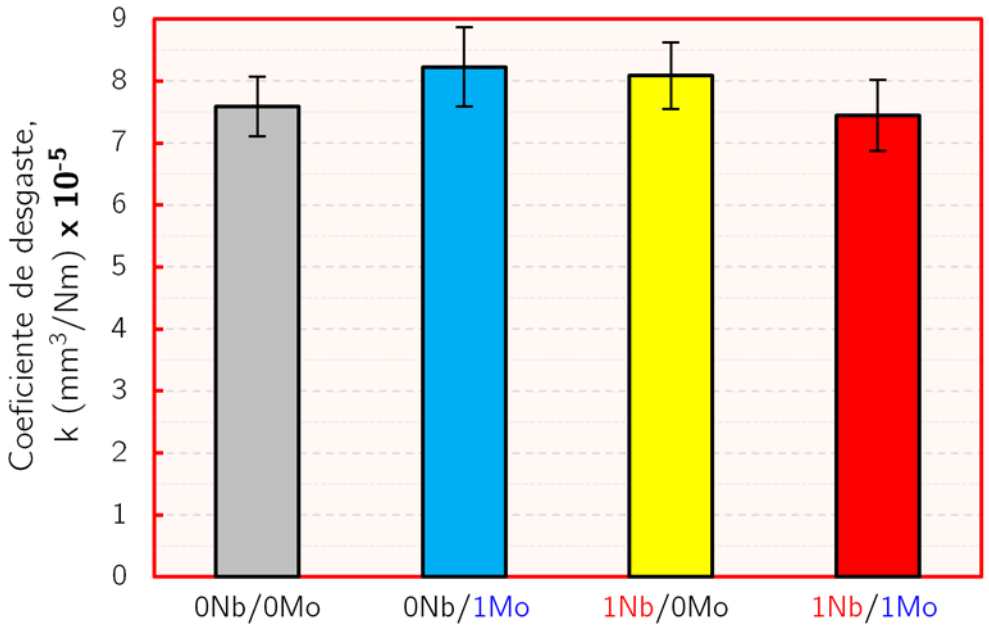


Figura 4.27. Coeficiente de desgaste dos ensaios utilizando a condição de maior severidade. Procedimento B e areia # 50 conforme descrito nas Tabelas 3.4 e 3.5.

Os resultados de desgaste obtidos, não mostraram diferenças estatisticamente significativas no coeficiente de desgaste das quatro ligas testadas. Isso significa que, para esta condição de maior severidade não é possível assegurar que adições de 1 % Nb e 1 % Mo incrementem a resistência ao desgaste do FFAC estudado.

Ao observar a superfície típica de desgaste para esta condição (Figura 4.28), percebe-se a presença de riscos contínuos, alinhados na direção de deslizamento e de tamanho similar, ou maior, aos carbonetos de cromo (Figura 4.22a). Pode-se dizer que, em repetidas ocasiões, os carbonetos não conseguiram exercer a ação de barreira ante os riscos de grande tamanho devido à elevada severidade do ensaio.

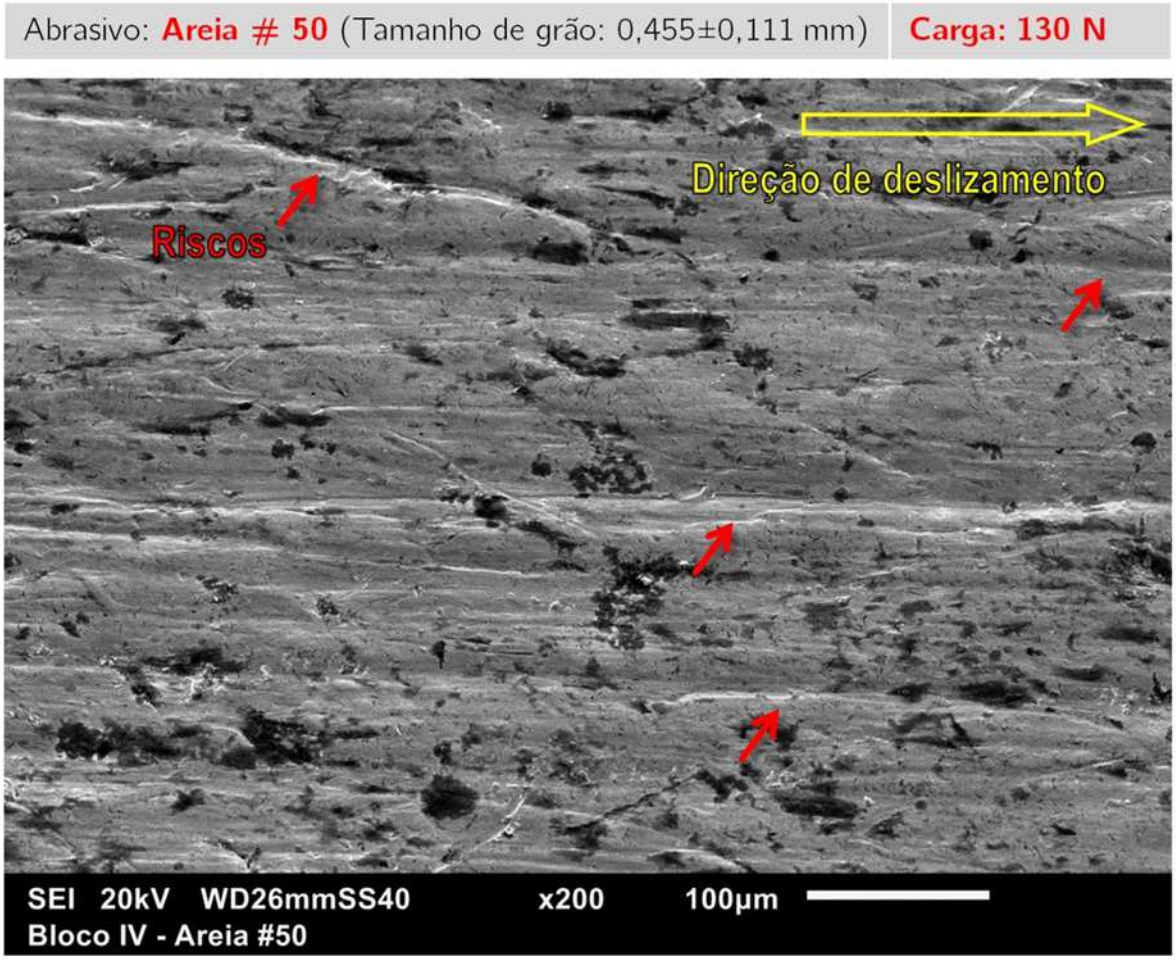


Figura 4.28. Superfície de desgaste na configuração de maior severidade (liga contendo Nb e Mo).

A Figura 4.29 apresenta o mapa de direções preferenciais na superfície de desgaste, obtida mediante um perfilômetro óptico CCI-MP de fabricação Taylor-

Hobson, que mostra, para este nível de severidade, a presença de riscos alinhados preferencialmente na direção de deslizamento (horizontal).

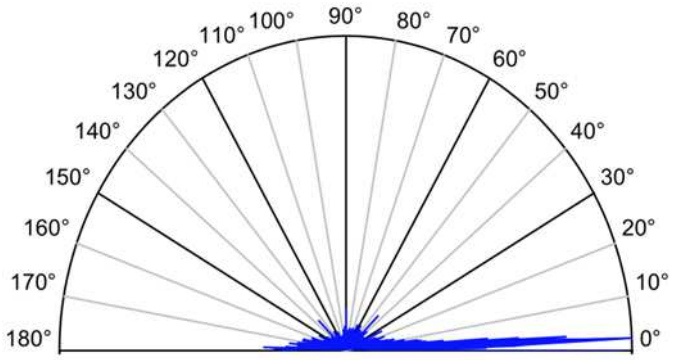


Figura 4.29. Mapa de direções preferenciais na superfície desgastada com o maior nível de severidade (carga de 130N e areia # 50).

4.3.3.2. Ensaios com carga normal de 65 N e areia # 100.

A Figura 4.30 apresenta os resultados de desgaste para o segundo nível de severidade, onde foram diminuídos pela metade a carga e o tamanho do abrasivo.

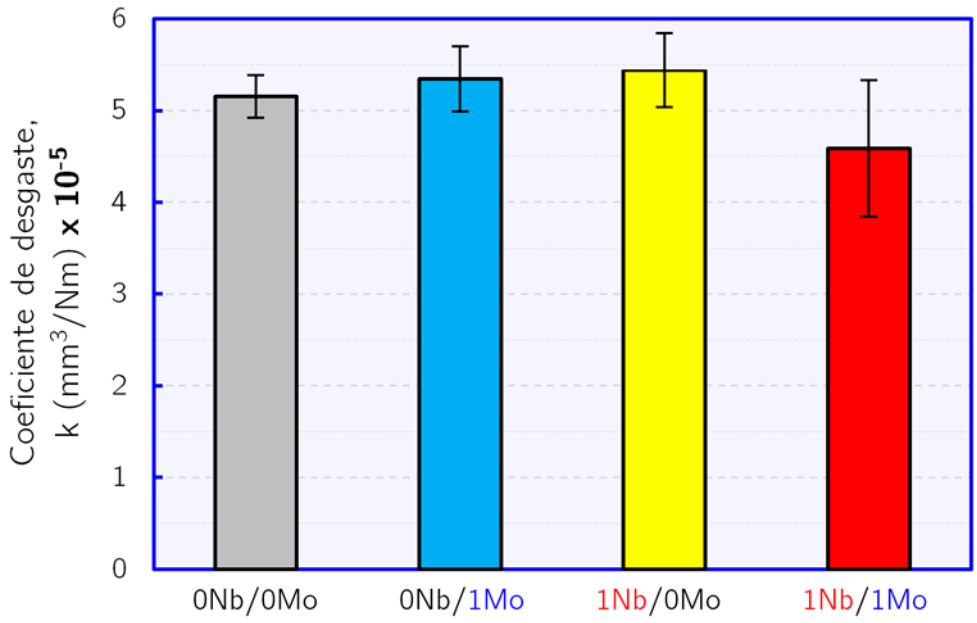


Figura 4.30. Coeficiente de desgaste dos ensaios utilizando a segunda condição de severidade. Valores médios de cinco medições. Procedimento LFS-1 e areia # 100 (Tabelas 3.4 e 3.5).

É possível observar que a diminuição na severidade do ensaio levou a uma maior diferenciação entre os comportamentos dos materiais. A liga contendo Nb e Mo (1Nb/1Mo) apresentou valor médio de coeficiente de desgaste 12 % menor do que

a liga base. Por outro lado, adições de Nb e Mo isoladamente não resultaram em ganhos na resistência ao desgaste da liga, para estas condições de desgaste.

Com a finalidade de verificar se as diferenças obtidas nos valores médios de perda de massa entre estes dois materiais, 0Nb/0Mo e 1Nb/1Mo, são estatisticamente significativas, foi realizado um teste de hipótese. Os resultados principais são:

i. Empregando um nível de significância de 5 %, não há evidências para concluir que a resistência ao desgaste da liga contendo Nb e Mo seja maior do que a resistência ao desgaste da liga base. A estatística de teste ($t_o = 1{,}58$) fica fora da região critica de rejeição (Figura 4.31a), não havendo, portanto, evidência significativa para assegurar que as perdas de massa médias sejam diferentes.

ii. Entretanto, considerando um nível de significância de 10 % é possível assegurar que o coeficiente de desgaste médio da liga contendo Nb e Mo é menor do que o coeficiente de desgaste médio da liga base (Figura 4.31b). É possível, portanto, assegurar com uma confiança de 90 % que adições de 1 % Nb e 1 % Mo aumentam a resistência à abrasão do FFAC estudado, quando submetido neste segundo nível de severidade de desgaste (em torno de 12 % considerando a perda de massa média).

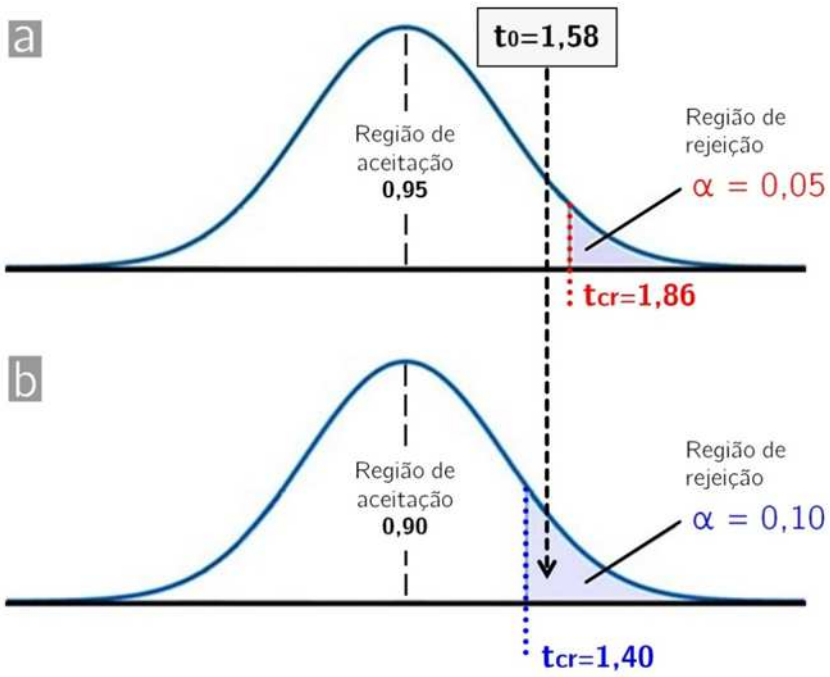


Figura 4.31. Resultados do teste de hipótese entre os valores médios de perda de massa dos materiais 0Nb/0Mo e 1Nb/1Mo após ensaios empregando o segundo nível de severidade.

A Figura 4.32 apresenta a superfície de desgaste para esta segunda condição de desgaste, sendo possível observar maior desgaste nas regiões da matriz (assinalado com ovais), deixando os carbonetos em relevo.

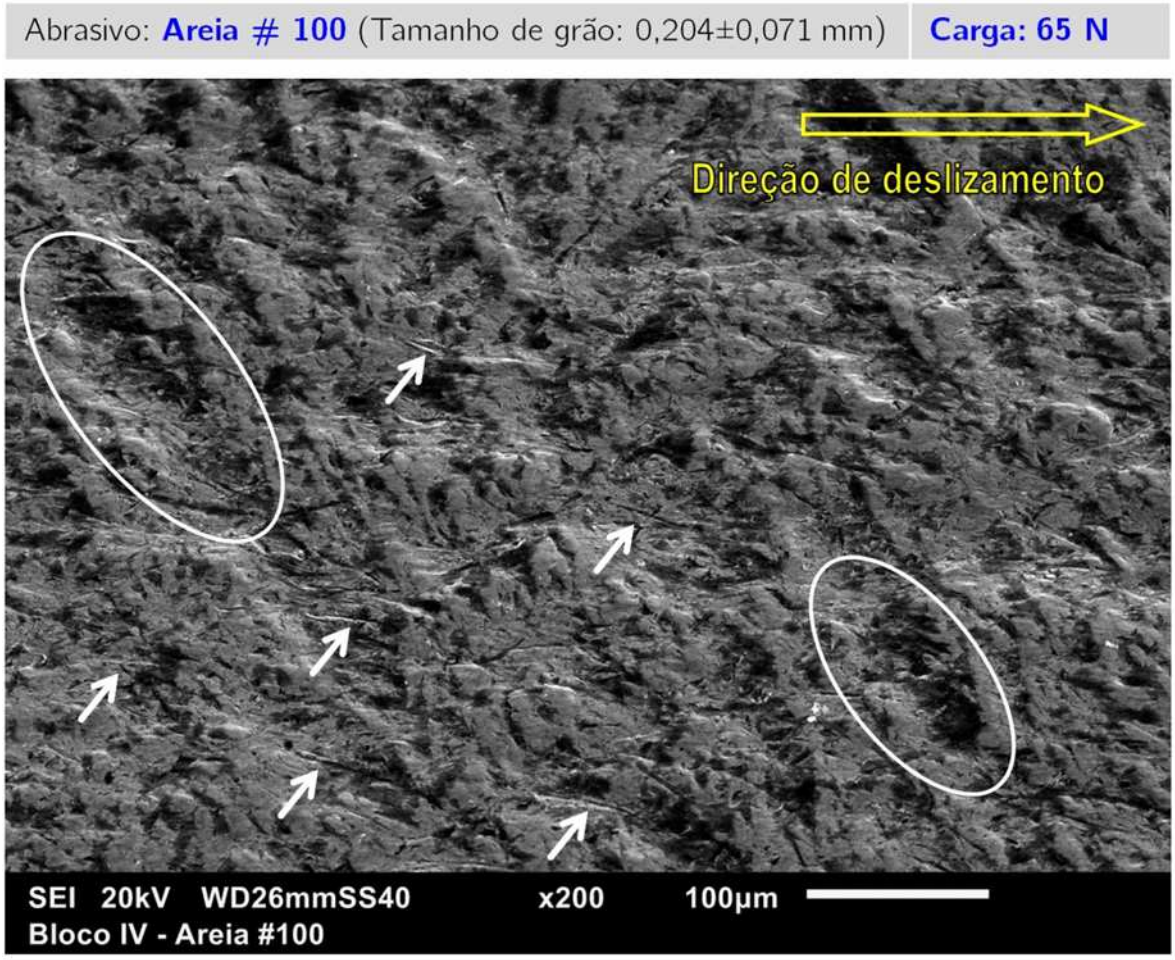


Figura 4.32. Superfície de desgaste na configuração do segundo nível de severidade (liga contendo Nb e Mo). Amostra inclinada 30° com respeito ao plano horizontal.

Ao contrário da condição de maior severidade, nesta condição não foram observados riscos contínuos de tamanho similar ao dos carbonetos de cromo (Figura 4.28). Alguns riscos foram observados (assinalados com setas na Figura 4.32), porém de tamanho menor. A Figura 4.33 mostra que, neste segundo nível de severidade, a topografia da superfície é mais isotrópica, isto é, com riscos orientados de forma mais aleatória.

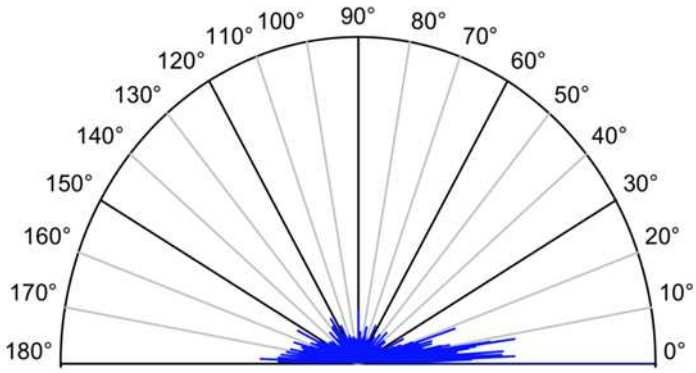


Figura 4.33. Mapa de direções preferenciais na superfície desgastada com o maior nível de severidade (carga de 130N e areia # 50).

Finalmente, foi reduzido o nível de severidade diminuindo a carga normal de 32,5 N (metade da carga anterior) para contrastar o desempenho das duas ligas (0Nb/0Mo e 1Nb/1Mo) e mantendo o mesmo tamanho de grão abrasivo (areia # 100).

4.3.3.3. Ensaios com carga de 32,5 N e areia # 100.

A Figura 4.34 apresenta os resultados de coeficiente de degaste para esta condição de menor severidade.

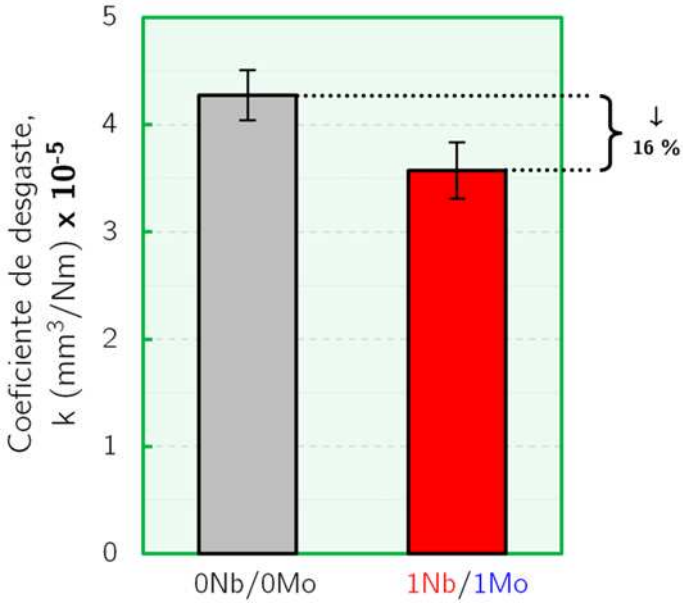


Figura 4.34. Coeficiente de desgaste dos ensaios utilizando a condição de menor severidade. Procedimento LFS-2 e areia # 100 (Tabelas 3.4 e 3.5).

Nesta condição, o coeficiente de desgaste médio da liga contendo Nb e Mo diminuiu 16 % em relação à liga base. Ao realizar um teste de hipótese entre os

valores médios, é possível assegurar que, mesmo para um nível de significância de 5 %, a liga contendo Nb e Mo possui maior resistência ao desgaste do que a liga base (Figura 4.35).

Figura 4.35. Resultados do teste de hipótese entre os valores de perda de massa dos materiais 0Nb/0Mo e 1Nb/1Mo após ensaios empregando o menor nível de severidade.

A Figura 4.36 mostra a superfície típica do desgaste do material contendo Nb e Mo para esta condição de menor severidade, sendo possível notar que, de forma similar à condição anterior, o desgaste ocorreu preferencialmente na matriz. Não obstante, a diferença de relevo entre carboneto e matriz, como no exemplo indicado na Figura 4.36, é mais notória.

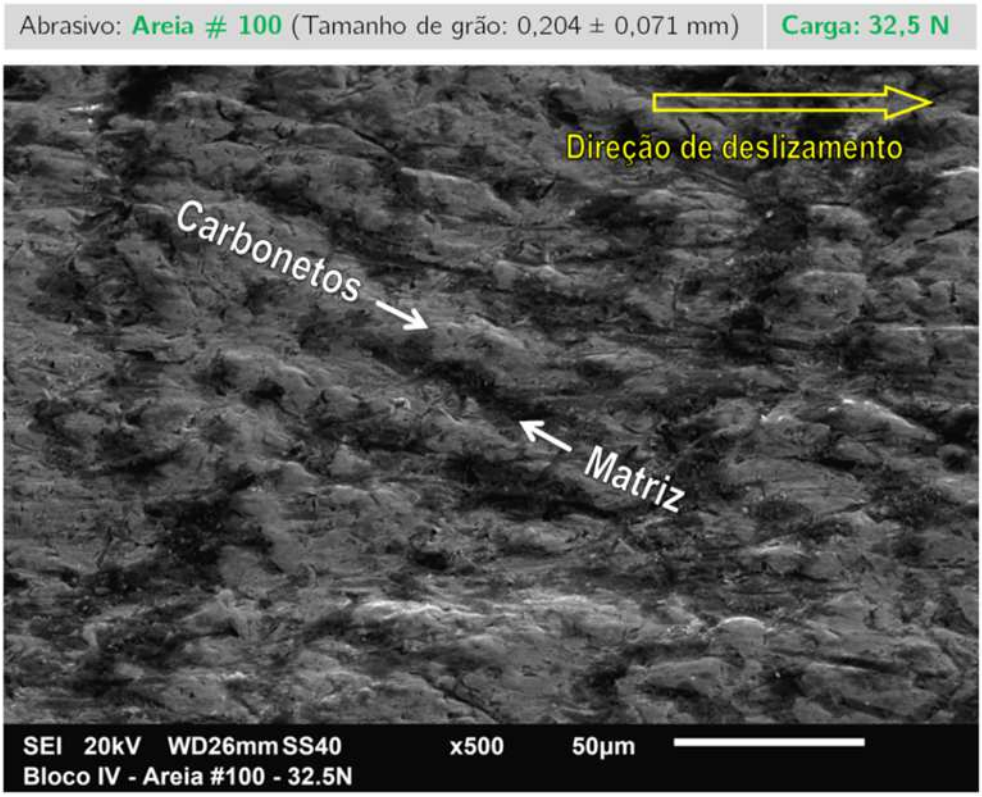


Figura 4.36. Superfície de desgaste na configuração menor severidade (liga contendo Nb e Mo). Amostra inclinada 30° com respeito ao plano horizontal.

4.3.4. Conclusões parciais

É possível concluir que, para a liga de FFAC com composição química hipoeutética – 18,7%Cr/2,7%C estudada:

i. Adições de nióbio e/ou molibdênio, em teores baixos, resultam em microestruturas ligeiramente mais refinadas; isto é, com menor espaçamento entre as áreas eutéticas de carbonetos M_7C_3.

ii. Adições simultâneas de nióbio e molibdênio em teores baixos levaram a uma microestrutura:

- Com dureza macro e micro ligeiramente maior (7 %);
- Com presença de carbonetos de nióbio, não compactos e uniformemente distribuídos na microestrutura.
- Finalmente, resultando em uma liga de maior resistência à abrasão quando submetida a condições de baixa severidade (abrasão por baixos esforços no deslizamento).

iii. Adições de molibdênio aumentam a dureza dos carbonetos NbC.

4.4. O efeito da adição de 3 % de nióbio. Placas com microestrutura eutética e fabricadas em tamanho similar à escala industrial

Finalmente, e conforme mencionado no procedimento experimental, nesta última etapa foi adicionado nióbio a uma liga com composição química inicial hipereutética (25%Cr/3,0%C), com o intuito de eliminar a presença dos carbonetos primários de cromo M_7C_3 de grande tamanho, visando obter uma microestrutura mais refinada, quase eutética, e com presença de NbC's.

4.4.1. Microestrutura

4.4.1.1. Amostras fundidas em laboratório

Inicialmente, o procedimento descrito no procedimento experimental (item 3.1.4.1) foi testado fabricando corpos de prova em escala menor (do tipo amostras para análises térmicas) a partir das composições químicas das ligas descritas na Figura 3.7 e Figura 3.8. Na Figura 4.37 são apresentadas as micrografias obtidas.

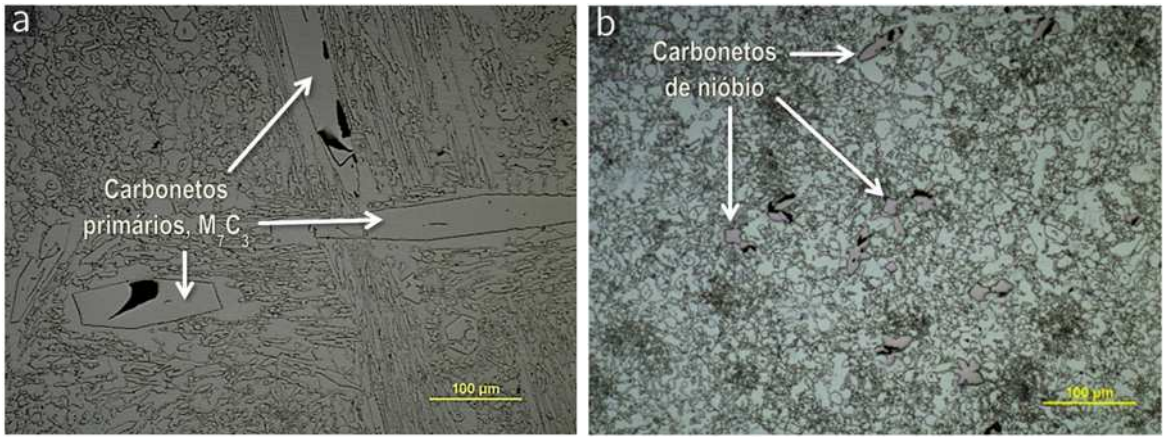


Figura 4.37. Microestrutura do FFAC (a) hipereutético sem adição de Nb, e (b) com adição de Nb. Amostras fundidas em copos de análise térmica.

É possível observar a eliminação quase completa dos carbonetos primários M_7C_3, além do refino dos carbonetos primários remanescentes e a presença de NbC's.

4.4.1.2. Corpos de prova de 250 kg

As amostras empregadas para metalografia foram retiradas dos mesmos corpos de prova de desgaste que foram retirados dos blocos de 250 kg. A Figura 4.38,

Figura 4.39 e a Figura 4.40 apresentam as micrografias correspondentes às ligas estudadas:

i. Liga base, isenta de nióbio, tratada termicamente (Figura 4.38), com microestrutura conforme objetivado, isto é, formada mediante reação eutética (austenita + carbonetos M_7C_3) apresentando pequena região de dendritas. No tratamento térmico a austenita foi transformada em martensita, não sendo observada na microscopia óptica a presença de perlita ou austenita retida.

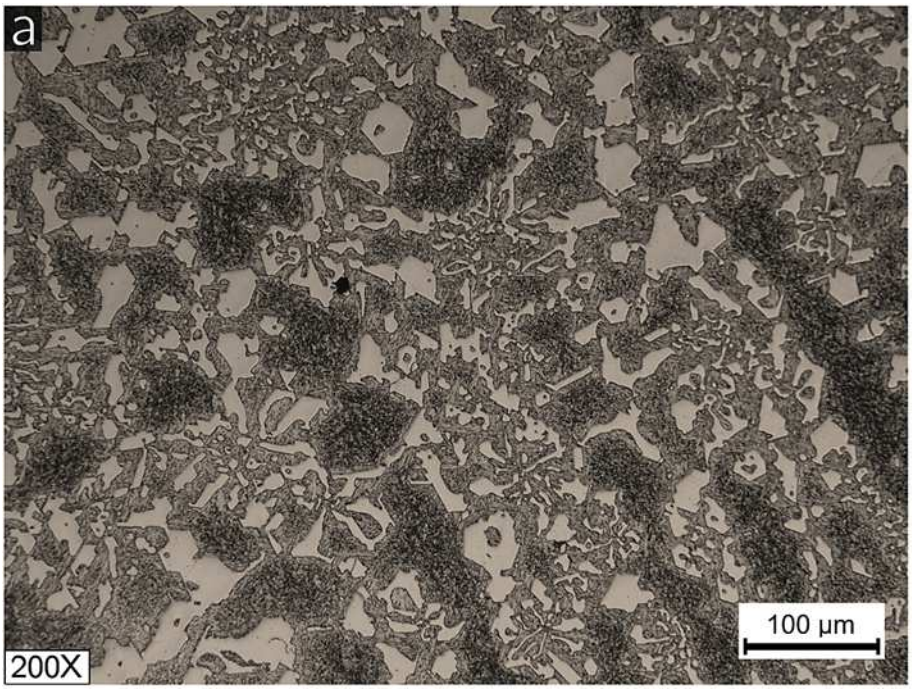


Figura 4.38. Microestrutura da liga base tratada termicamente. Martensita revenida e carbonetos de cromo M_7C_3. Composição próxima da eutética.

ii. Liga contendo 2,3 % nióbio, tratada termicamente para avaliação do efeito da adição de Nb (Figura 4.39). De forma geral, a microestrutura é similar à da liga eutética anterior, com a presença adicional dos carbonetos de nióbio NbC primários de forma compacta. Não há presença de carbonetos primários de cromo de grande tamanho, caraterísticos de uma liga hipereutética, como os presentes na liga isenta de nióbio da Figura 4.37a.

As duas ligas apresentaram fração volumétrica de carbonetos similares. Os valores médios foram 30±1 % e 32±2 %, para a liga base e para a liga com 2,3 %, respetivamente.

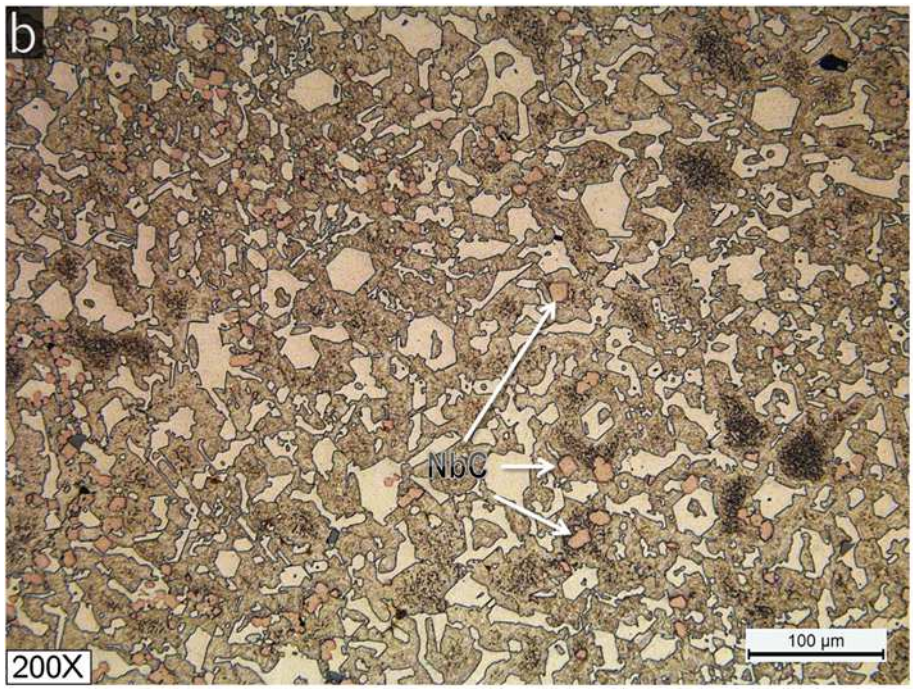


Figura 4.39. Microestrutura da liga contendo Nb e tratada termicamente. Martensita revenida, carbonetos de cromo M_7C_3 e carbonetos de nióbio NbC. Composição próxima da eutética.

iii. Liga contendo 2,3 % Nb, sem tratamento térmico, para avaliação do efeito do tratamento térmico. Matriz com aspecto de recozida, com presença de perlita esferoidizada, regiões claras possivelmente de austenita, carbonetos de cromo M_7C_3 e carbonetos de nióbio NbC.

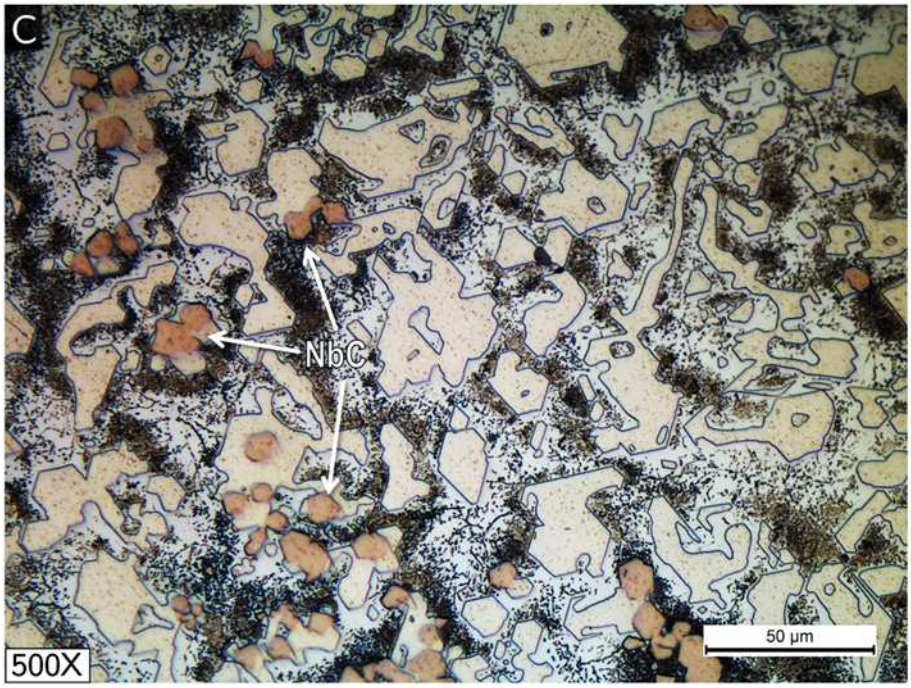


Figura 4.40. Microestrutura da liga contendo nióbio sem o tratamento térmico (recozida).

4.4.2. Durezas

A dureza Vickers foi medida nos diferentes microconstituintes das ligas, conforme exemplificado na Figura 4.41. A Tabela 4.8 e a Figura 4.42 apresentam os resultados de dureza.

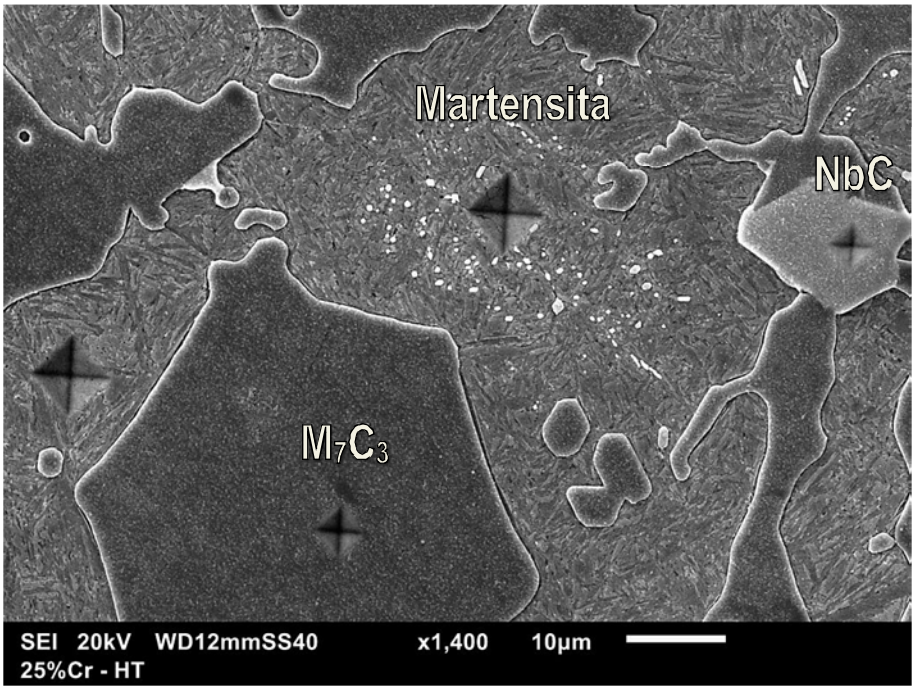


Figura 4.41. Medidas de dureza Vickers nos diferentes microconstituintes da liga contendo Nb e tratada termicamente.

Tabela 4.8. Dureza Vickers dos diferentes microconstituintes das ligas estudadas.

Liga	Macro ($HV_{30\ kgf}$)	Matriz ($HV_{0,1\ kgf}$)	M_7C_3 ($HV_{0,05\ kgf}$)	NbC ($HV_{0,025\ kgf}$)
Material Base	699 ± 16	565 ± 23	1683 ± 88	--
2,3 % Nb com ToTo	820 ± 23	638 ± 36	1725 ± 71	2310 ± 122
2,3 % Nb sem ToTo	410 ± 32	280 ± 18	1627 ± 83	2256 ± 180

É possível observar que:

A respeito do efeito do nióbio (ligas tratadas termicamente):

i. A macrodureza da liga aumentou 17 % mediante a adição de 2,3 % de Nb;

ii. Na matriz, o incremento da microdureza pela adição de Nb foi de 13 %.

iii. A dureza dos carbonetos de cromo não apresentou variação significativa pela adição de Nb.

A respeito do efeito do tratamento térmico (liga com nióbio):

i. O incremento da macrodureza, devido ao tratamento térmico, foi de 100 %;

ii. Na matriz, o incremento da microdureza devido ao tratamento térmico foi de aprox. 130 %.

iii. As durezas dos carbonetos de cromo e de nióbio não apresentaram variação significativa com a aplicação do tratamento térmico.

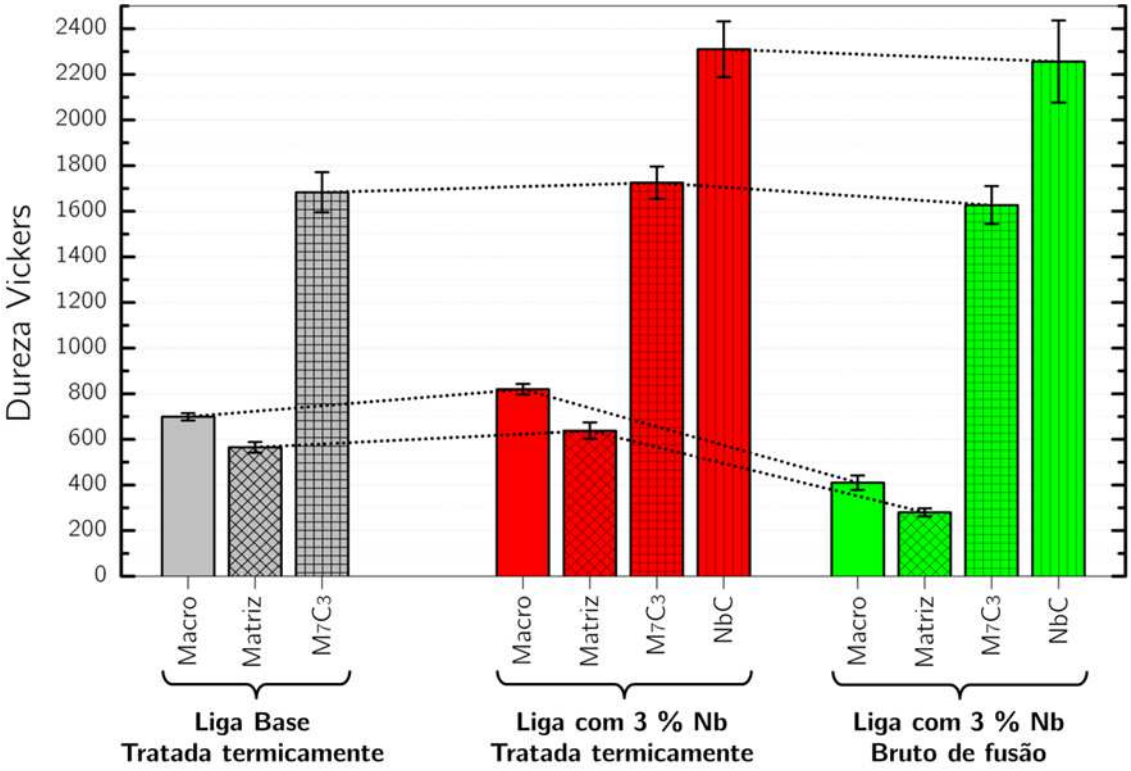


Figura 4.42. Resultados de dureza Vickers dos diferentes microconstituintes das ligas estudadas.

4.4.3. Resultados de desgaste

A Figura 4.43 apresenta os resultados de desgaste com abrasivo solto (foi utilizado o procedimento B e areia # 50 conforme descrito nas Tabelas 3.4 e 3.5), sendo possível observar que:

i. Considerando as ligas tratadas termicamente, os resultados de desgaste mostraram um incremento de 30 % na resistência à abrasão, ao se empregar a liga com nióbio (da Figura 4.39) no lugar da liga de referência.

ii. Comparando a liga com nióbio nas condições com e sem tratamento térmico de têmpera e revenido, a liga bruta de fundição teria uma vida de aproximadamente um terço daquela da liga tratada termicamente.

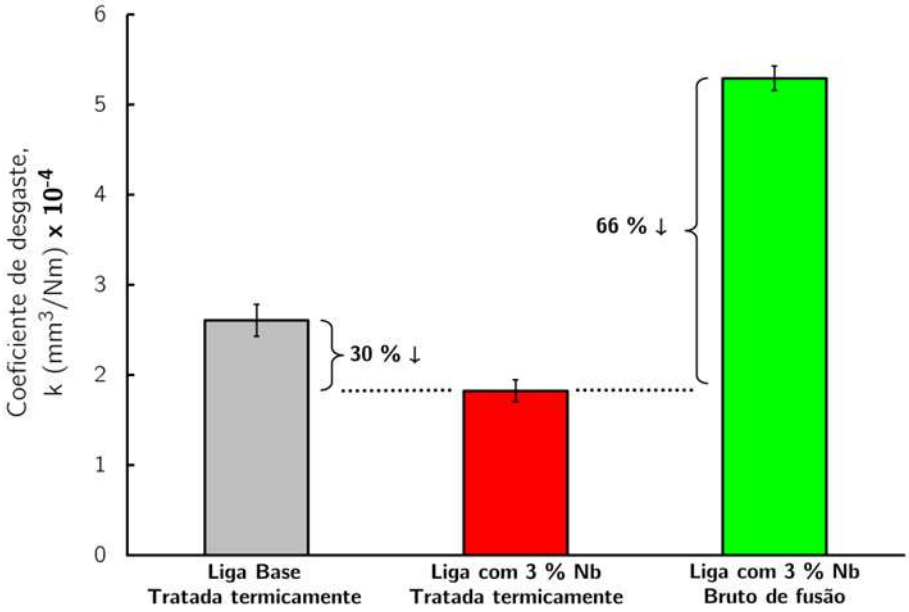


Figura 4.43. Coeficiente de desgaste dos materiais estudados. Configuração de ensaio: ASTM G65, areia: # 50, carga: 130N, tempo: 10 minutos.

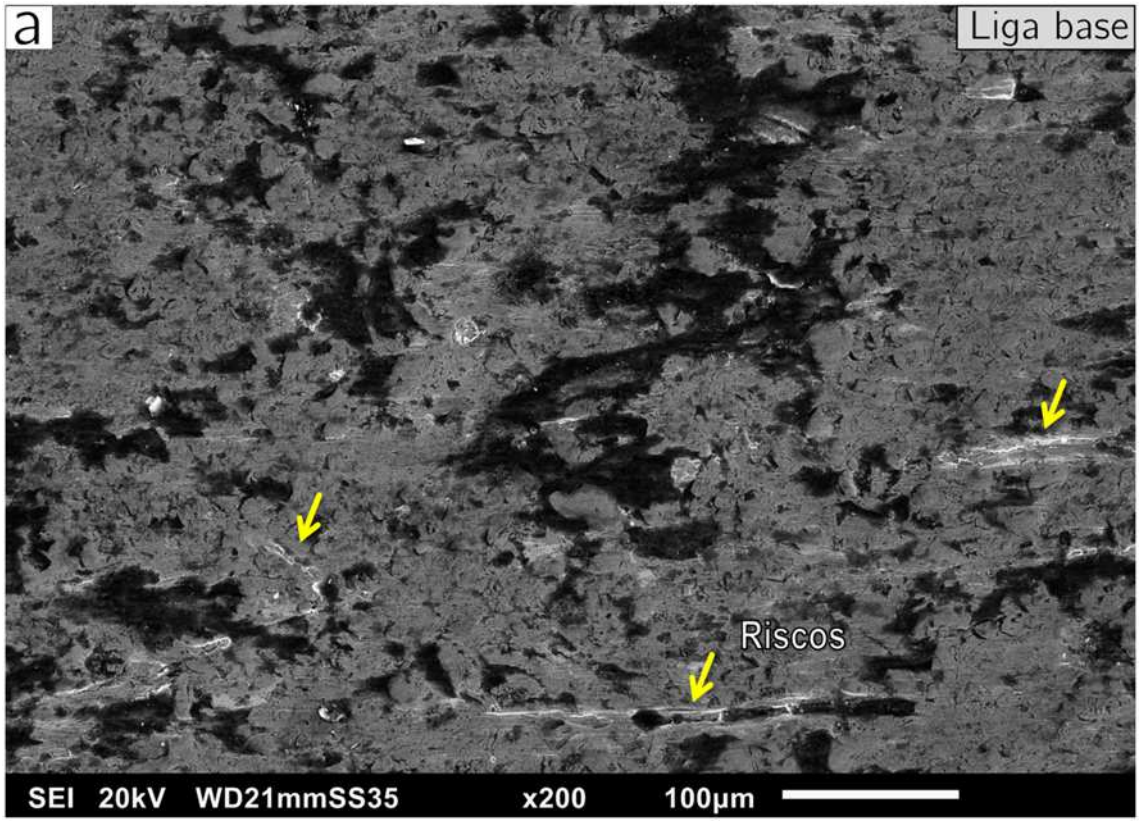
4.4.3.1. Superfícies de desgaste

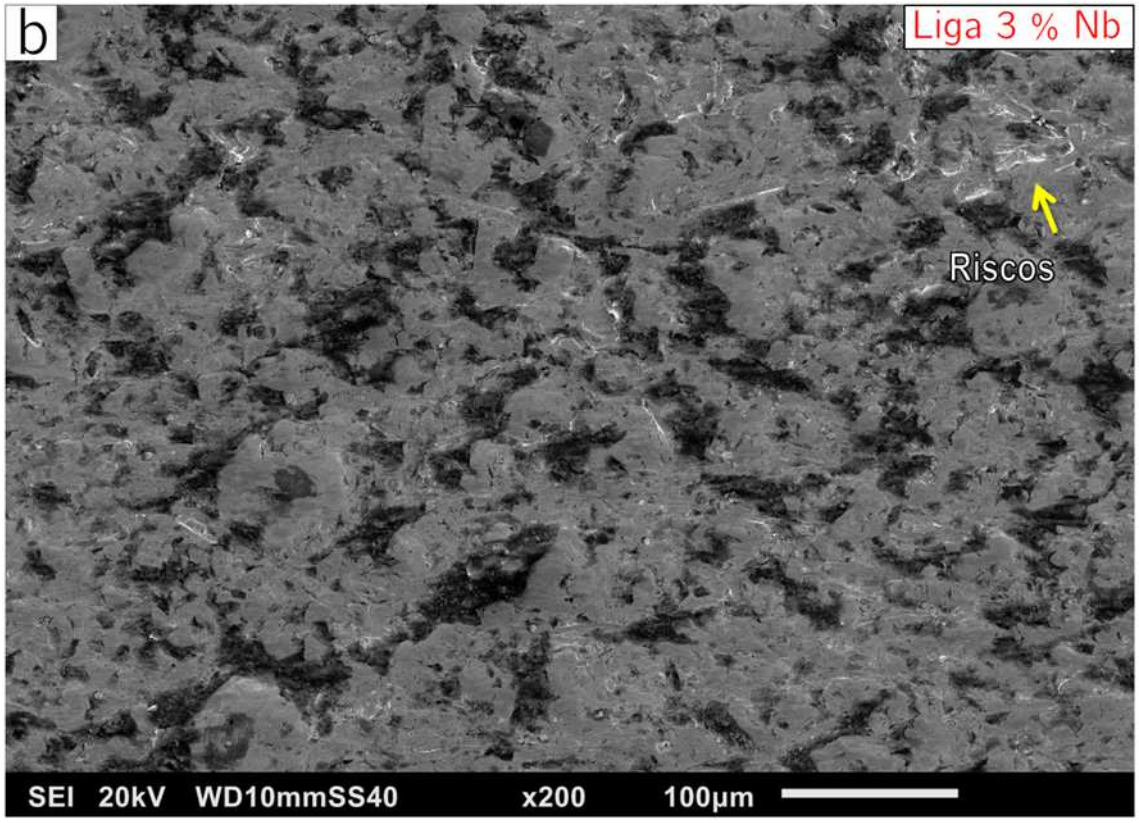
A Figura 4.44 a-f apresenta micrografias, com vários aumentos e obtidas via MEV das superfícies de desgaste para a liga base e a liga contendo nióbio tratadas termicamente.

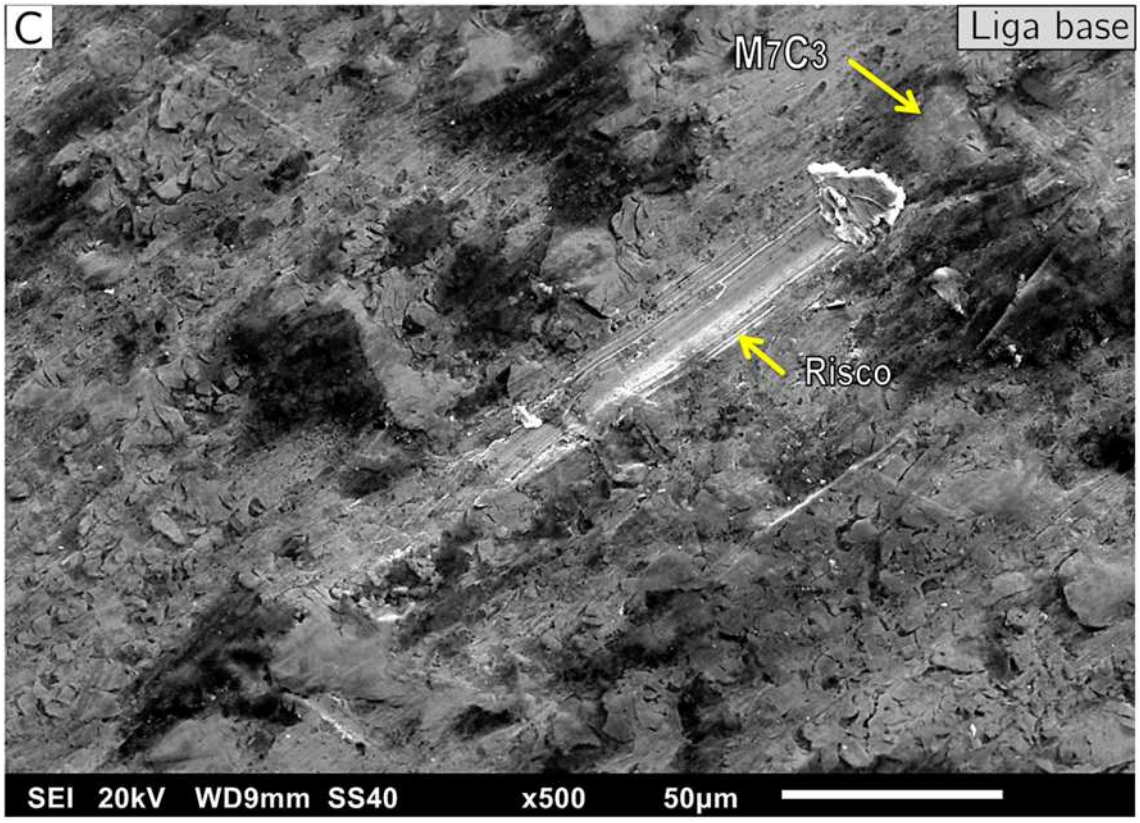
i. As imagens a e b, com aumento de 200X, mostram que de forma geral a superfície de desgaste da liga base apresentou riscamento em maior quantidade. Na liga contendo nióbio (Figura 4.44b) é mais fácil notar que os carbonetos encontram-se em relevo, com desgaste preferencial da matriz; sugerindo que na liga com nióbio os carbonetos conseguiram um melhor desempenho atuando como barreira dos eventos abrasivos.

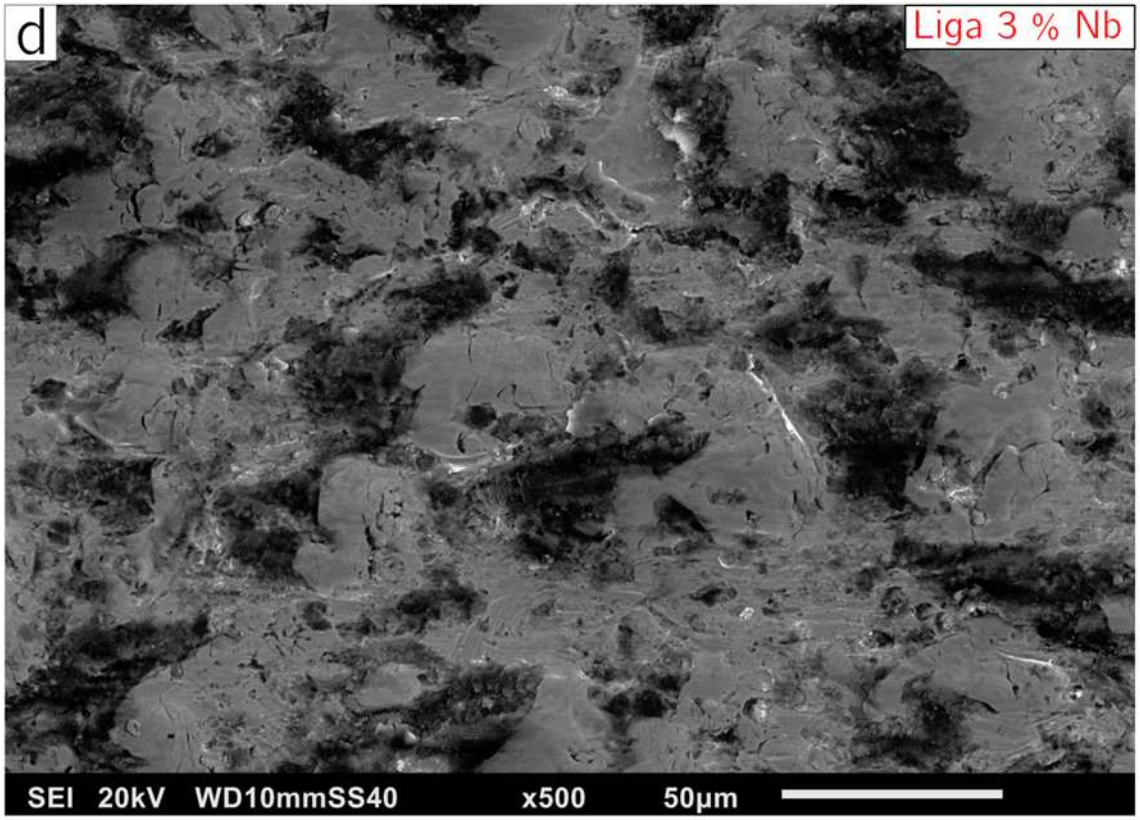
ii. As imagens c e d, com aumentos de 500 X, mostram de maneira mais detalhada o mencionado no paragrafo anterior.

iii. As imagens e e f, com maiores aumentos mostram que ambas as ligas apresentaram microtrincamento dos carbonetos, porém, aparentemente em quantidade menor para o caso da liga contendo nióbio. Ademais, na Figura 4.44f é possível observar a presença dos carbonetos de nióbio (em branco) uniformemente distribuídos, os quais podem ocasionalmente atuar como barreira aos eventos abrasivos como mostrado por da Silva e Boccalini Junior (2010).


a
Liga base
Riscos
SEI 20kV WD21mmSS35 x200 100µm


b
Liga 3 % Nb
Riscos
SEI 20kV WD10mmSS40 x200 100µm


C
Liga base
M7C3
Risco
SEI 20kV WD9mm SS40 x500 50µm


d
Liga 3 % Nb
SEI 20kV WD10mmSS40 x500 50µm

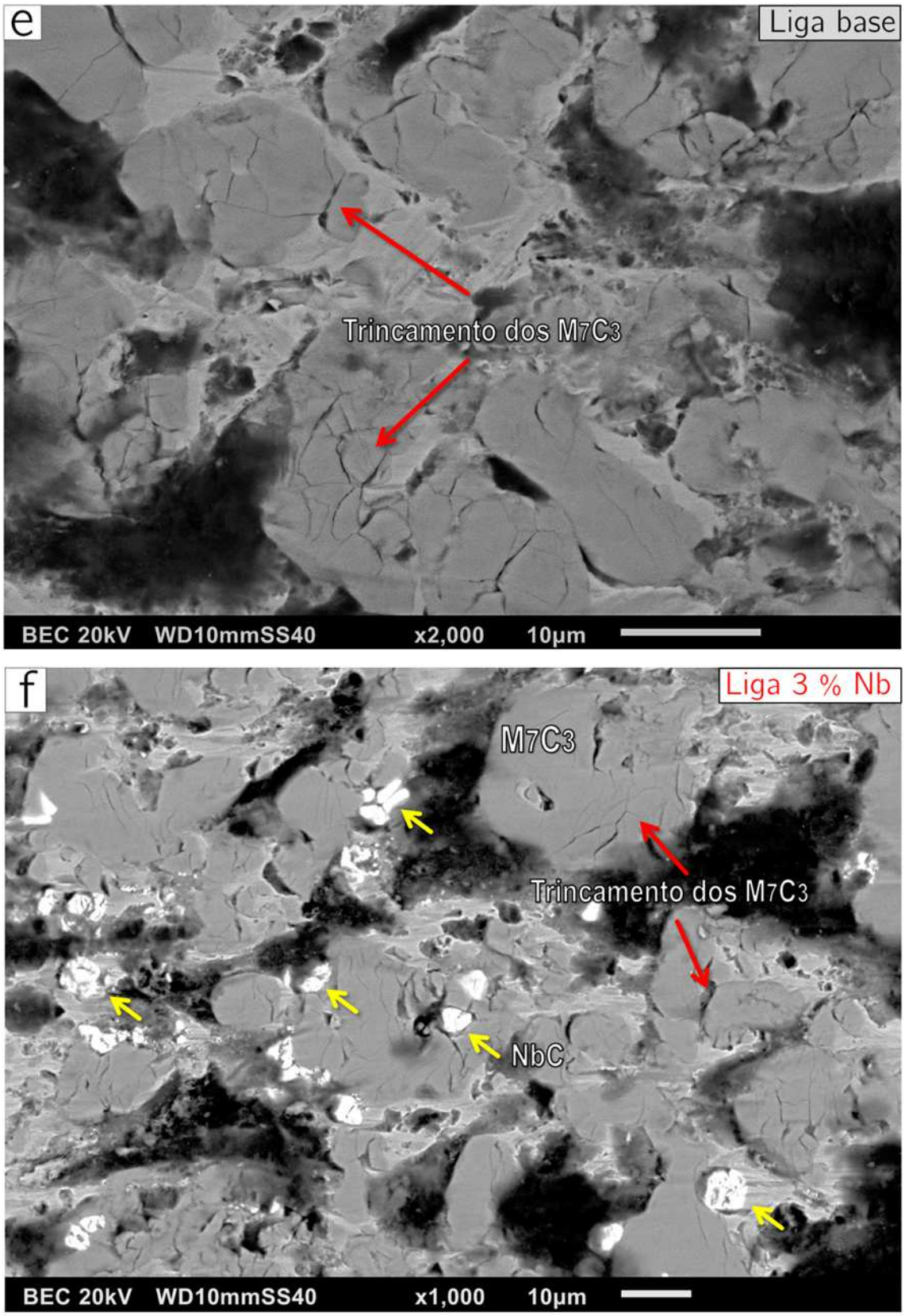
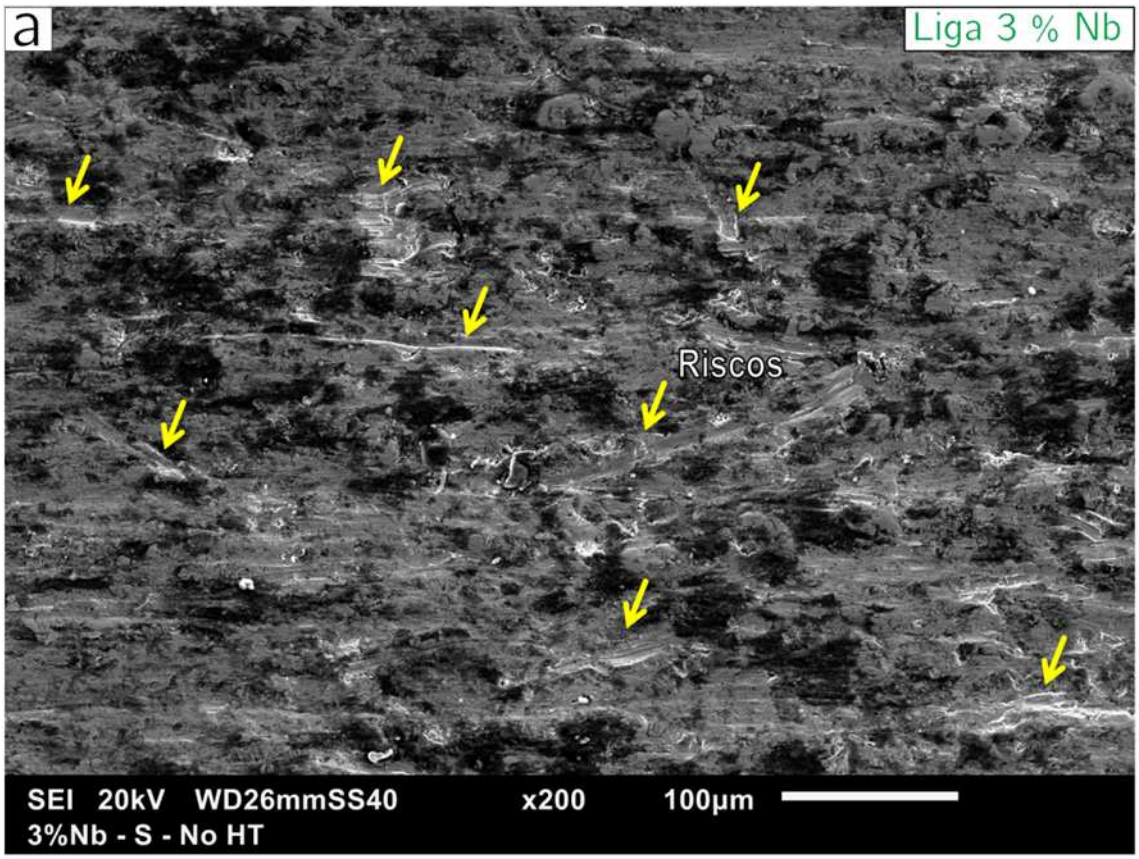


Figura 4.44. Superfícies de desgaste da liga base e da liga contendo 2,3 % Nb, tratadas termicamente.

A Figura 4.45 apresenta a superfície de desgaste da liga 2,3 % Nb sem tratamento térmico. A Figura 4.45a, com aumento de 200 X, mostra a presença de riscamento em maior quantidade do que as ligas tratadas termicamente. A Figura 4.45b, com aumento de 2000 X, mostra que os carbonetos sofreram trincamento em grande quantidade, como ocorreu com as ligas tratadas termicamente, porém em quantidade maior. Isso mostra a importância da dureza da matriz para proporcionar sustentação mecânica, conforme discutido por Franco e Sinatora (1994).



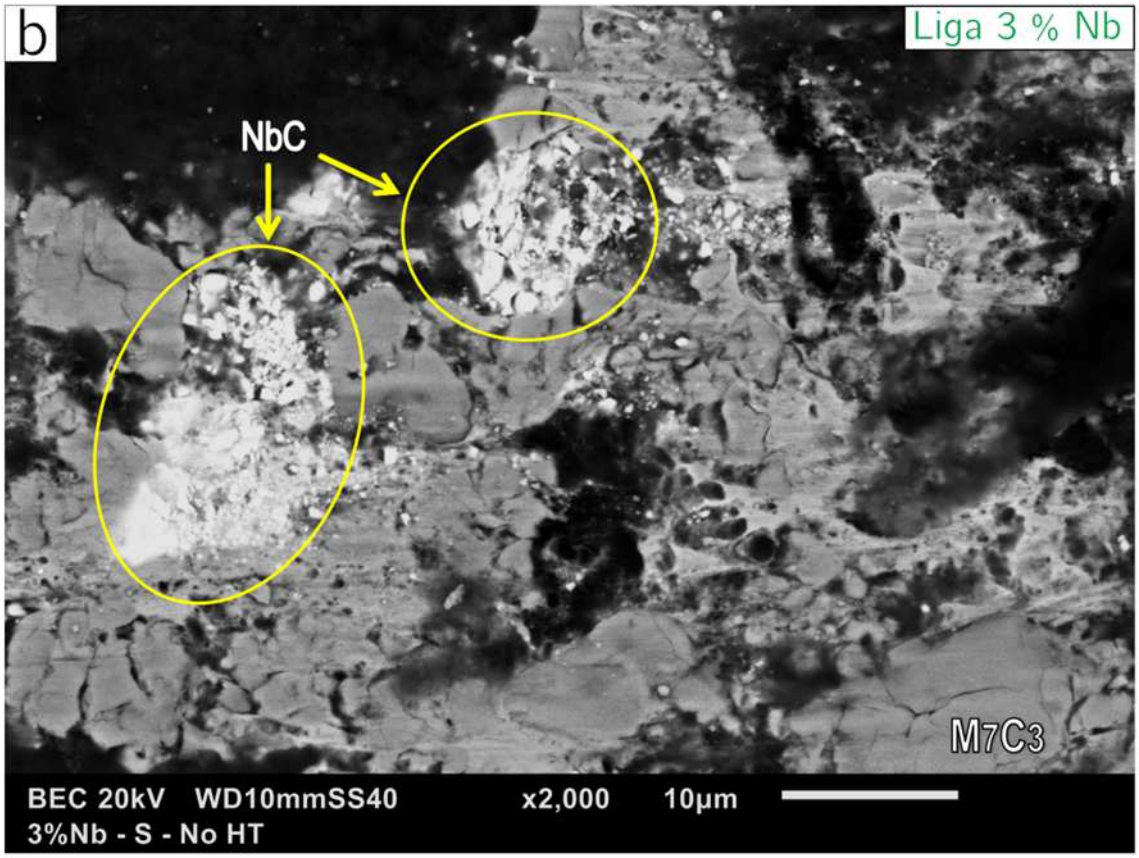


Figura 4.45. Superfície de desgaste da liga com 2,3 % Nb sem tratamento térmico. Notar o microtrincamento dos carbonetos de nióbio.

4.4.4. Conclusões parciais

Em relação ao presente subcapítulo é possível concluir que:

i. A adição de 2,3 % de nióbio numa liga de FFAC de composição química inicial hipereutética –25%Cr/3%C– levou à eliminação quase completa dos carbonetos M_7C_3 primários, refinando a microestrutura (convertendo-a em uma liga quase eutética) e com presença adicional de carbonetos de nióbio, resultando em incrementos da macrodureza (17 %), da microdureza da matriz (13 %) e consequentemente aumentando a resistência à abrasão do material 30 % em relação à liga de referência, de composição eutética e sem adição de nióbio.

ii. A transformação da matriz, para martensita, mediante o tratamento térmico de tempera e revenido, resulta em uma melhor sustentação mecânica dos carbonetos, tanto de cromo (M_7C_3) como de nióbio (NbC) diminuindo o microtrincamento dos mesmos.

5. CONCLUSÕES PRINCIPAIS DA TESE

Efeito do refinamento da microestrutura

- Grandes aumentos no refinamento da microestrutura dos FFAC's resultam em menores valores de resistência ao desgaste nas configurações com abrasivo fixo e com abrasivo solto. Isso acontece principalmente devido aos carbonetos menores serem mais susceptíveis ao microtrincamento e, de forma geral, de menor tamanho à largura dos riscos da superfície de desgaste;
- Em microestruturas menos refinadas os carbonetos de cromo M_7C_3 de maior tamanho são menos susceptíveis à fratura, e podem, ocasionalmente, atuar como barreiras ante o evento abrasivo, aumentando a resistência ao desgaste.

Efeito sinérgico do refinamento com a adição de nióbio

- Para microestruturas com alto grau de refinamento (distância livre media entre carbonetos, $\lambda < 15$ μm), baixos teores de nióbio (em torno de 1 %), incrementam em até 50 % a resistência à abrasão dos FFAC's; já para microestruturas mais grosseiras adições de nióbio não afetam a resistência à abrasão. Isso representa um potencial tecnológico importante considerando aplicações que envolvam taxas elevadas de solidificação, ou seja, fabricação de peças pequenas como, por exemplo, bolas com diâmetro entre 15 e 20 mm utilizadas em moinhos verticais. O nióbio pode contribuir para compensar o efeito do alto grau de refinamento dos carbonetos.

Interação dos efeitos das adições de nióbio e molibdênio

- Adições simultâneas de nióbio e molibdênio, em teores em torno de 1 %, incrementaram a resistência à abrasão de uma liga de FFAC hipoeutética em 16 %, quando submetida a condições de ensaio com baixa severidade;
- Adição de molibdênio (1 %) incrementa a dureza dos carbonetos NbC 13 % em relação aos NbC da liga isenta de molibdênio.

Uso do nióbio em ligas de composição química inicial hipereutética.

- Adições de nióbio de forma controlada em ligas de FFAC com composição química "inicial" hipereutética podem resultar em ligas eutéticas. Essas ligas apresentam NbC e mostraram-se com maior resistência à abrasão quando comparadas com ligas eutéticas equivalentes sem adição de nióbio. Desta forma, evidencia-se a contribuição do Nb em ligas FFAC.

SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

- Para uma correta transferência do conhecimento obtido nesta pesquisa, para o campo tecnológico, será necessário um acompanhamento do processo de fabricação pelas partes envolvidas (laboratórios e empresas interessadas). Isso demandara possíveis mudanças no processo de fabricação usual dos fabricantes.
- Os tratamentos térmicos utilizados nessa pesquisa foram realizados em pequenas amostras (dimensões de amostras de roda de borracha). Portanto, são necessários estudos sobre o tratamento térmico em peças de tamanho em escala industrial para obtenção da máxima dureza da matriz.
- Realizar estudos sobre os efeitos das adições de nióbio e molibdênio na tenacidade a fratura dos FFAC's. Com objetivo de avaliar o comportamento macroscópico do material e dos microconstituintes.
- E recomenda-se o uso do sistema de solidificação unidirecional com controle de taxa de extração de calor capaz de fabricar ligas de FFAC com diferentes níveis de refinamento em função dos teores de nióbio (inclusive acima dos 2,3 % utilizados nessa pesquisa). Isso permitira conhecer as propriedades do material nos três planos: 1) normal 2) perpendicular, e 3) paralelo ao crescimento dos carbonetos e finalmente obter um mapa de resistência ao deasgte. Finalmente, para o estudo do comportamento de resistência à abrasão dos microconstituintes do FFAC sugere-se o uso da técnica de esclerometria linear de único evento abrasivo.

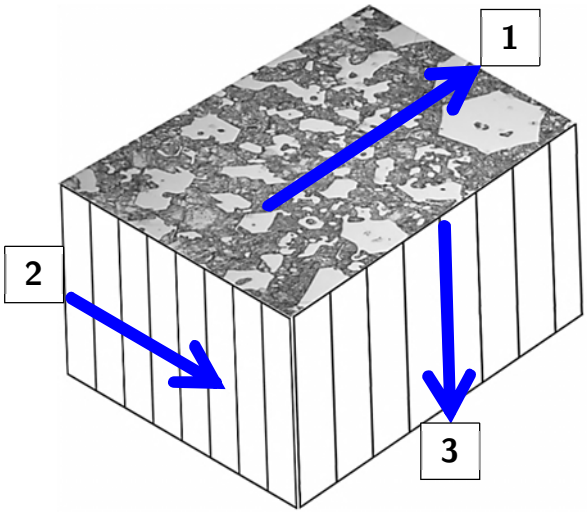


Figura 6.1. Esquema apresentando as três direções de análise nas amostras a serem obtidas mediante solidificação direcional.

TRABALHOS PUBLICADOS

- Penagos, J.J., F. Ono, E. Albertin, and A. Sinatora. "Structure refinement effect on two and three-body abrasion resistance of high chromium cast irons". In: **Wear 340**, 341. Papers from the NORDTRIB 2014 conference, pp. 19–24.

- Penagos, J.J., E. Albertin, and A. Sinatora. "Effect of niobium content and cooling rate on three-body abrasion resistance of high chromium cast irons". In: **International Tribology Conference**, Tokyo. Japanese Society of Tribologists, 2015.

- Penagos, J.J., F. Ono, E. Albertin, and A. Sinatora. "Microstructure refinement effect on two-body abrasion resistance of white cast irons". In: **The 16th Nordic Symposium on Tribology - NORDTRIB**. Aarhus, Denmark, 2014.

- Penagos, J.J., G. Tressia, G. Diniz, and A. Sinatora. "Resistência ao desgaste abrasivo a três corpos de chapas comerciais de desgaste". In: **VIII Congresso Nacional de Engenharia Mecânica - CONEM**. Uberlândia - Minas Gerais - Brasil, 2014.

PARTICIPAÇÃO EM PROJETOS

Durante o período de doutorado, o candidato teve participação em projetos de pesquisa, do LFS, relacionados à transferência de tecnologia para empresas. A seguir são apresentadas as referencias do relatório técnico mais relevante elaborado para cada projeto:

- Penagos, J.J., Sinatora, A. (2011) Validação de parâmetros para ensaios de erosão no R2D2. Relatório Técnico #: VL01-2-015-Rev0 - Cliente: **VALE S.A.**

- Penagos, J.J., Sinatora, A. Resistencia ao desgaste abrasivo de ferros fundidos brancos empregados na fabricação de bombas. Relatório Técnico #: NB01-2-003-Rev0 - Cliente: **CBMM.**

- Penagos, J.J., Sinatora, A. (2013) Ensayos de desgaste abrasivo en materiales de revestimientos y bolas de molinos tipo SAG. Relatório Técnico #: MO01-2-001-Rev0 - Cliente: **Comotech - Chile.**

- Tressia, G., Penagos, J.J. e Sinatora, A. (2013) Resistência à abrasão de aços rápidos e ferros fundidos mesclados. Relatório Técnico #: VR01-1-001-Rev0 - Cliente: **Metalurgica Gerdau S.A.**

- Penagos, J.J., Tressia, G., e Sinatora, A. (2013) Ensaios de desgaste abrasivo em materiais de chapas de desgaste. Relatório Técnico #: TK01-1-001-Rev0 - Cliente: **ThyssenKrupp Fördertechnik Latino Americana**

- Penagos, J.J., Sinatora, A. (2012) Ensaios de desgaste em amostras metálicas e com recobrimentos contendo insertos de cerâmicas. Relatório Técnico - Cliente: **Altona**

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Albertin, E. (1994). Efeito da porcentagem de carbonetos e da microestrutura da matriz metálica sobre a resistência ao desgaste de ferros fundidos brancos de alto cromo-ensaios em moinho de bolas., Universidade de São Paulo, USP, Brasil. Tese de Doutorado em Engenharia Metalúrgica. Orientador: Prof Dr. Francisco Ambrósio Filho.

Albertin, E. (2015). Fundição e tratamento térmico de placas de ferro fundido de alto cromo. IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas, Relatório Técnico No 145 019-205 - i/26 - Cliente: CBMM.

Albertin, E.; F. Beneduce; M. Matsumoto; I. Teixeira (2011). "Optimizing heat treatment and wear resistance of high chromium cast irons using computational thermodynamics." **Wear** 271(9–10): 1813-1818.

Albertin, E.; S. L. de Moraes (2007). "Maximizing wear resistance of balls for grinding of coal." **Wear** 263(1): 43-47.

Albertin, E.; A. Sinatora (2001). "Effect of carbide fraction and matrix microstructure on the wear of cast iron balls tested in a laboratory ball mill." **Wear** 250(1): 492-501.

Albertin, E.; A. Sinatora (2015). Abrasion Resistant Metallic Alloys for the Mining Industry. Intenational Symposium on Wear Resistant Alloys for the Mining and Processing Industry. Campinas, Brazil.

ASM Handbook (1992). ASM Handbook, Volume 18 - Friction, Lubrication, and Wear Technology, ASM International.

ASTM-G40-15 (2015). Standard Terminology Relating to Wear and Erosion. ASTM International. West Conshohocken, PA, www.astm.org.

Atkinson, T.; V. B. Cassapi; R. Morris (1988). The Management of Synergistic Wear in Mineral Exploitation. In proc. "Anti-Wear '88", (Solving wear problems in minerals handling) The RoyalSociety. London, pp. 9.1-9.7, IOM/ I.Mech.E.

Avery, H. S. (1974). Work hardening in relation to abrasion resistance. Paper from" Symposium on Materials for the Mining Industry" Climax Molybdenum Co., Vail, Colo. 1974, 43-77.

Avery, H. S. (1977). "Classification and precision of abrasion tests." **Wear of Materials 1977. ASME, New York, N. Y. 1977, 148, 157**.

Bouhamla, K.; A. Hadji; H. Maouche; H. Merradi (2011). "Effet du niobium sur la résistance à l'usure d'une fonte au chrome traitée thermiquement." **Metallurgical Research & Technology** 108(02): 83-88.

Burwell, J. T. (1957). "Survey of possible wear mechanisms." **Wear** 1(2): 119-141.

Chung, R.; X. Tang; D. Li; B. Hinckley; K. Dolman (2013). "Microstructure refinement of hypereutectic high Cr cast irons using hard carbide-forming elements for improved wear resistance." **Wear** 301(1): 695-706.

Coronado, J.; S. Rodríguez; A. Sinatora (2013). "Effect of particle hardness on mild–severe wear transition of hard second phase materials." **Wear** 301(1): 82-88.

Coronado Marin, J. J. (2010). Efeito do tamanho do abrasivo no desgaste de metais. Doctoral Thesis, Universidade de São Paulo.

Correa, E.; N. Alcântara; L. Valeriano; N. Barbedo; R. Chaves (2015). "The effect of microstructure on abrasive wear of a Fe–Cr–C–Nb hardfacing alloy deposited by the open arc welding process." **Surface and Coatings Technology** 276: 479-484.

Czichos, H.; K.-H. Habig (1992). Tribologie-Handbuch: Reibung und Verschleiß; Systemanalyse, Prüftechnik, Werkstoffe und Konstruktionselemente; mit 130 Tabellen, Vieweg.

da Silva, A. B. (1988). Recursos mundiais de nióbio, Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração.

da Silva, P. F.; M. Boccalini Junior (2010). Abrasive wear of Nb-alloyed high speed steels. 1st International Brazilian Conference on Tribology, TriboBR-2010. Rio de Janeiro-Brazil.

Doğan, Ö.; J. Hawk; G. Laird II (1997). "Solidification structure and abrasion resistance of high chromium white irons." **Metallurgical and Materials Transactions A** 28(6): 1315-1328.

Evans, A. (1979). "The science of ceramic machining and surface finishing II." **Washington (DC). US Government Printing Office**: 1-14.

Eyre, T. (1976). "Wear characteristics of metals." **Tribology International** 9(5): 203-212.

Filipovic, M.; Z. Kamberovic; M. Korac; M. Gavrilovski (2013). "Microstructure and mechanical properties of Fe–Cr–C–Nb white cast irons." **Materials & Design** 47(0): 41-48.

Filipovic, M.; Z. Kamberovic; M. Korac; B. Jordovic (2013). "Effect of Niobium and Vanadium Additions on the As-Cast Microstructure and Properties of Hypoeutectic Fe–Cr–C Alloy." **ISIJ international** 53(12): 2160-2166.

Fiset, M.; K. Peev; M. Radulovic (1993). "The influence of niobium on fracture toughness and abrasion resistance in high-chromium white cast irons." **Journal of Materials Science Letters** 12(9): 615-617.

Franco, S.; A. Sinatora (1994). Determinaç ão da tenacidade à fratura de carbonetos M7C3 usando o método da indentaç ão. XI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Águas de São Pedro.

Gates, J.; R. Eaton (1993). Real life wear processes. Materials forum, Institute of Metals and Materials Australasia.

Gates, J. D. (1998). "Two-body and three-body abrasion: A critical discussion." **Wear** 214(1): 139-146.

Gates, J. D.; P. J. Bennet; L. J. McInnes; B. R. Tunstall (2015). The Challenge of Accurate Prediction of Industrial Wear Performance from Laoboratoy Tests. Intenational Symposium on Wear Resistant Alloys for the Mining and Processing Industry. Campinas, Brazil.

Gates, J. D.; G. J. Gore; M. J. P. Hermand; M. J. P. Guerineau; P. B. Martin; J. Saad (2007). "The meaning of high stress abrasion and its application in white cast irons." **Wear** 263(1–6): 6-35.

Guesser, W. L.; P. H. C. Costa; A. Pieske (1989). "Niobio em ferros fundidos brancos ligados ao cromo para aplicacoes em desgaste abrasivo." **Metalurgia ABM** 45(381): 768-776.

He-Xing, C.; C. Zhe-Chuan; L. Jin-Cai; L. Huai-Tao (1993). "Effect of niobium on wear resistance of 15%Cr white cast iron." **Wear** 166(2): 197-201.

Holmberg, K. (2001). "Reliability aspects of tribology." **Tribology International** 34(12): 801-808.

Hutchings, I. M. (1992). Tribology: friction and wear of engineering materials. London, Edward Arnold.

Jensen, L. R.; E. Fundal; P. Møller; M. Jespersen (2011). "Wear mechanism of abrasion resistant wear parts in raw material vertical roller mills." **Wear** 271(11): 2707-2719.

Kato, K.; K. Adachi (2001). "Wear mechanisms." **Modern tribology handbook** 1: 273-300.

Khruschov, M. (1974). "Principles of abrasive wear." **Wear** 28(1): 69-88.

Larsen-Basse, J. (1983). Resistance of cemented carbides to sliding abrasion: role of binder metal. Science of hard materials, Springer**:** 797-813.

Leal, L. (1981). "Apostila de Tribologia." **Departamento de Engenharia Mecância-UF Santa Catarina**.

Machado, P. C. (2016). Análise multiescala da resistência à abrasão de aços hadfield (aplicados em britadores de minério), Universidade de São Paulo. Qualificação de doutorado. Orientador: Amilton Sinatora. 113p.

Máscia, R. (2002). Desenvolvimento e caracterização tribológica de materiais resistentes ao desgaste abrasivo para a indústria mineradora de cassiterita, Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia. Dissertação de Mestrado. Orientador: Sinésio Domingues Franco. 141p.

Mazali, I. O. (2010). "Determinação da densidade de sólidos pelo método de Arquimedes." **Laboratório de Química do Estado Sólido (LQES)-Instituto de Química da Unicamp**.

METSO (2011). Wear parts application guide. METSO. Mining and Construction Technology. http://www.metso.com/.

Pintaúde, G. (1998). Estudo do regime transiente em desgaste abrasivo: ensaios em britador de mandíbulas.

Pintaude, G.; F. Bernardes; M. Santos; A. Sinatora; E. Albertin (2009). "Mild and severe wear of steels and cast irons in sliding abrasion." **Wear** 267(1): 19-25.

Preti, O.; G. Warmling; M. F. Hupalo; P. A. N. Bernardini (2010). "Influência do Nióbio na microestrutura e resistência ao desgaste abrasivo de ferros fundidos brancos de alto cromo utilizados em equipamentos de moagem." **Revista do Instituto Superior Tupy** v.10: 57-63.

Rabinowicz, E.; L. A. Dunn; P. G. Russell (1961). "A study of abrasive wear under three-body conditions." **Wear** 4(5): 345-355.

Richardson, R. (1968). "The wear of metals by relatively soft abrasives." **Wear** 11(4): 245-275.

Sare, I. (1979). "Abrasion resistance and fracture toughness of white cast irons." **Metals Technology** 6(1): 412-419.

Savitskii, K.; V. Kashcheev; Y. D. Novomeiskii; A. F. Bykonya (1967). "Effects of niobium on the resistance to abrasive wear in manganese-rich austenitic steel." **Russian Physics Journal** 10(1): 87-88.

Savitskii, K.; V. Kashcheev; Y. D. Novomeiskii; V. Samylov; É. Shreder (1968). "Effect of niobium on the abrasive wear resistance of highly alloyed carbide-austenite alloys." **Metal Science and Heat Treatment** 10(2): 153-154.

Shadrov, N. S.; L. Korshunov; V. Cheremnikh (1983). "Influence of molybdenum, vanadium, and niobium on the abrasion resistance of high-chromium cast iron." **Metal Science and Heat Treatment** 25(4): 284-287.

Sinatora, A.; E. Albertin (1991). Considerações técnicas e econômicas sobre a fabricação e utilização de bolas de moinhos fundidas. Anais. 2° Seminário sobre Materiais Resistentes ao Desgaste., Uberlândia, MG, v.1. pp. 85-105.

Stachowiak, G.; A. Batchelor; T. Stolarski (1994). Engineering tribology: Elsevier, 1993, ISBN 0-444-89235-4, 960 pp,£ 156.00, Elsevier.

Standard, A. S. T. M. (1996). "G132" Standard Test Method for Pin Abrasion Testing." **Annual Book of ASTM Standards** Vol. 03.02: 245-256.

Standard, A. S. T. M. (2008). "G65" Standard Test Method for Measuring Abrasion Using the Dry Sand/Rubber Wheel Apparatus." **Annual Book of ASTM Standards** Vol. 3: 245-256.

Tabrett, C.; I. Sare; M. Ghomashchi (1996). "Microstructure-property relationships in high chromium white iron alloys." **International Materials Reviews** 41(2): 59-82.

Tanaka, D. K. (2012). Estudo de desgaste de bomba centrífuga, sem NbC, para polpa de minério. LFS - Laboratório de Fenômenos de Superfície, Relatório Técnico #: NB01-1-005-Rev0 - Cliente: CBMM.

Trezona, R.; D. Allsopp; I. Hutchings (1999). "Transitions between two-body and three-body abrasive wear: influence of test conditions in the microscale abrasive wear test." **Wear** 225: 205-214.

Underwood, E. E. (1970). Quantitative Stereology, Reading, Mass.,Addison-Wesley Pub. Co.

Wagner, W.; A. Pruß (2002). "The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use." **Journal of Physical and Chemical Reference Data** 31(2): 387-535.

Wirojanupatump, S.; P. Shipway (2000). "Abrasion of mild steel in wet and dry conditions with the rubber and steel wheel abrasion apparatus." **Wear** 239(1): 91-101.

WTIA. (2006). The Industry Guide to Hardfacing for the Control of Wear, Welding Technology Institute of Australia. WTIA Technical Note No. 4. Pag. 6.

Xing, J.; W. Lu; X. Wang (1983). "An Investigation on the Wear Resistance of High-Chromium Cast Iron." **Wear of Materials 1983**: 45-61.

Zhi, X.; J. Xing; H. Fu; B. Xiao (2008). "Effect of niobium on the as-cast microstructure of hypereutectic high chromium cast iron." **Materials letters** 62(6): 857-860.

Zum Gahr, K.-H. (1987). Microstructure and wear of materials, Elsevier.

Zum Gahr, K.-H. (1998). "Wear by hard particles." **Tribology International** 31(10): 587-596.

Zum Gahr, K.-H.; G. T. Eldis (1980). "Abrasive wear of white cast irons." **Wear** 64(1): 175-194.