UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

**ANÁLISE MICROESTRUTURAL
EM ALTAS TEMPERATURAS DE
UM FERRO FUNDIDO BRANCO
DE ALTO CROMO COM
MOLIBDÊNIO E NIÓBIO**

Cloir Salatiel da Silva

Dissertação apresentada à Área Interunidades
EESC - IFSC - IQSC da Universidade de São
Paulo, São Carlos, como parte dos requisitos
para obtenção do título de Mestre em Ciência
e Engenharia de Materiais

ORIENTADOR: Prof. Dr. João Manuel Domingos
de Almeida Rollo

São Carlos
1999

Class. TESE-EESC
Cutt. 5372
Tombo T004/00

1/5 1069883

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

S586a

Silva, Cloir Salatíel da

Análise microestrutural em altas temperaturas de um ferro fundido branco de alto cromo com molibdênio e nióbio / Cloir Salatíel da Silva. -- São Carlos, 1999.

Dissertação (Mestrado) -- Escola de Engenharia de São Carlos/Instituto de Física de São Carlos/Instituto de Química de São Carlos-Universidade de São Paulo, 1999.

Área Interunidades: Ciência e Engenharia de Materiais.
Orientador: Prof. Dr. João Manuel Domingos de Almeida Rollo.

1. Ferro fundido branco de alto cromo.
2. Dilatometria. 3. Metalografia em altas temperaturas.
- I. Título.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Ciência e Engenharia de Materiais

Caixa Postal 369 - CEP 13560-970 - São Carlos-SP - Brasil

Tel: (0xx16) 2739589/ Fax: (0xx16) 2739777

E-mail: erica@ifsc.usp.br

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
CLOIR SALATIEL DA SILVA, APRESENTADA A ÁREA INTERUNIDADES EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA EESC-IFSC-IQSC, UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO, EM 15/10/1999.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. *João Manuel D. A. Rollo* (Orientador) (SMM-EESC-USP)

Profa. Dra. *Célia Marina de Alvarenga Freire* (UNICAMP)

Prof. Dr. *Maximiliano Malite* (SET-EESC-USP)

**A minha esposa Marta e
minhas filhas Marília e Márcia**

Agradecimentos

Primeiramente ao meu **DEUS** que propiciou as condições para realização desta tarefa.

Ao Prof. Dr. João Manuel Domingos de Almeida Rollo pela paciência e orientação na elaboração desta dissertação.

Aos professores componentes da banca examinadora pelo prestígio concedido.

Aos professores do Departamento de Materiais Aeronáutica e Automobilística da Escola de Engenharia de São Carlos - EESC - USP, pelas valiosas sugestões.

Aos funcionários do Departamento de Materiais Aeronáutica e Automobilística de São Carlos - EESC - USP, em especial ao técnico Pedro Luiz Di Lorenzo pelo carinho, amizade e ajuda indispensável na realização das experiências.

Aos professores das matérias dos créditos pela dedicação e apoio.

Aos professores e funcionários da INTERUNIDADES IFSC - IQSC - EESC da USP de São Carlos pela atenção e ajuda.

A minha esposa Marta de Freitas Salatiel pelo apoio e pela revisão ortográfica.

A minhas filhas Marília Salatiel e Márcia Salatiel pelo incentivo e ajuda na tarefa de digitação.

Aos colegas de pós-graduação pelo encorajamento.

A todos que direta ou indiretamente colaboraram para a execução deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	iii
LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS.....	v
RESUMO.....	vi
ABSTRACT.....	vii
1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	1
1.1 Ferro fundido branco.....	1
1.2 Ferros fundidos brancos ligados ao cromo.....	2
1.3 Ferros fundidos brancos de alto cromo.....	7
1.4 Efeitos dos elementos de liga.....	10
1.4.1 Cromo e carbono.....	10
1.4.2 Molibdênio.....	13
1.4.3 Vanádio e nióbio.....	14
1.4.4 Manganês, cobre e níquel.....	17
1.5 Metalografia em altas temperaturas.....	18
2 PROPOSTA DE TRABALHO.....	21
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
3.1 Elaboração da liga proposta.....	23
3.1.1 Materiais da carga.....	23
3.1.2 Fusão da liga.....	25
3.2 Ensaios de dureza e microdureza.....	25
3.3 Ensaios dilatométricos.....	26
3.4 Análise por microsonda eletrônica.....	29
3.5 Ensaios metalográficos em altas temperaturas.....	30
3.5.1 Preparação das amostras.....	30

3.5.2 Banco metalográfico para ataque térmico.....	31
3.5.3 Testes realizados em platina de aquecimento.....	33
3.6 Análise metalográfica após ataque químico.....	34
 4 RESULTADOS.....	35
4.1 Caracterização da liga.....	35
4.2 Dilatometria isotérmica (curva TTT).....	37
4.3 Dureza e microdureza.....	39
4.4 Microsonda Eletrônica.....	41
4.4.1 Material no estado bruto de fundição.....	41
4.4.2 Material no estado homogeneizado.....	43
4.4.3 Material após ensaio em platina de aquecimento.....	45
4.5 Metalografia em altas temperaturas.....	50
4.5.1 Aparências metalográficas do ensaio sob vácuo.....	50
4.5.2 Aparências metalográficas do ensaio sob argônio + 2 %H ₂	55
4.6 Metalografia após ataque químico.....	59
 5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	62
 6 CONCLUSÕES.....	69
 7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	72
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	73

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 01 - Sistema metaestável ternário Fe - Cr - C proposto por JACKSON (1970).
- FIGURA 02 - Relação entre o teor de cromo nos carbonetos eutéticos M_7C_3 e a razão entre os teores de cromo e carbono. MARATRAY & USSEGLIO - NANOT (1970).
- FIGURA 03 - Representação esquemática da reação eutética em ligas Fe - Cr - C, segundo DURMAN (1972).
- FIGURA 04 - Parte esquemática do sistema Fe - Cr - C mostrando as reações eutéticas, segundo DURMAN (1972).
- FIGURA 05 - Influência da composição química na matriz de ferros fundidos brancos de alto cromo e cromo - molibdênio no estado bruto de fundição. MARATRAY (1971).
- FIGURA 06 - Organograma de desenvolvimento do estudo.
- FIGURA 07 - Ciclo térmico padrão para os ensaios dilatométricos.
- FIGURA 08 - Curva de dilatação relativa dL/L_0 em função da temperatura.
- FIGURA 09 - Isotérmica de transformação a 725 °C e sua derivada.
- FIGURA 10 - Ciclo térmico do teste sob vácuo.
- FIGURA 11 - Tipos de cadinhos.
- FIGURA 12 - Cadinho confeccionado com o material da liga estudada.
- FIGURA 13 - Parte interna da câmara do forno de aquecimento.
- FIGURA 14 - Esquema do banco metalográfico com forno de aquecimento.
- FIGURA 15 - Situação da liga estudada em relação à razão (%Cr) / (%C), frente ao diagrama proposto por JACKSON (1970).
- FIGURA 16 - Curva TTT de início de transformação para a liga homogeneizada a 900 °C por 4 horas e resfriada no forno.
- FIGURA 17 - Microestrutura no estado bruto de fundição. Aumento 1000x.
- FIGURA 18 - Microestrutura no estado homogeneizado. Aumento 1000x.

FIGURA 19 - Microestrutura após ensaio platina de aquecimento. Aumento 1000x.

FIGURA 20 - Espectrograma da matriz no estado homogeneizado.

FIGURA 21 - Espectrograma dos grânulos da matriz no estado homogeneizado.

FIGURA 22 - Microestrutura à temperatura ambiente. Aumento 280x.

FIGURA 23 - Microestrutura a 500 °C. Aumento 280x.

FIGURA 24 - Microestrutura a 700 °C. Aumento 280x.

FIGURA 25 - Microestrutura a 900 °C. Aumento 280x.

FIGURA 26 - Microestrutura a 1000 °C. Aumento 280x.

FIGURA 27 - Microestrutura a 700 °C com 5 min na isotérmica. Aumento 280x.

FIGURA 28 - Microestrutura a 700 °C com 60 min na isotérmica. Aumento 280x.

FIGURA 29 - Microestrutura à temperatura ambiente após ensaio. Aumento 280x.

FIGURA 30 - Microestrutura a 350 °C. Aumento 280x.

FIGURA 31 - Microestrutura a 500 °C. Aumento 280x.

FIGURA 32 - Microestrutura a 900 °C. Aumento 280x.

FIGURA 33 - Microestrutura a 1000 °C. Aumento 280x.

FIGURA 34 - Microestrutura a 1168 °C. Aumento 280x.

FIGURA 35 - Microestrutura à temperatura ambiente após ensaio. Aumento 280x.

FIGURA 36 - Microestrutura bruta de fundição. Reagente VILELLA.

Aumento 700x.

FIGURA 37 - Microestrutura homogeneizada. Reagente VILELLA. Aumento 700x.

FIGURA 38 - Microestrutura após ensaio em platina de aquecimento.

Reagente VILELLA. Aumento 700x.

FIGURA 39 - Microestrutura após ensaio de fusão em platina de aquecimento.

Reagente VILELLA. Aumento 700x.

LISTA DE TABELAS

TABELA 01 - Transformações ocorridas durante o resfriamento em ligas ferrosas.

TABELA 02 - Transformações ocorridas durante o aquecimento em ligas ferrosas.

TABELA 03 - Estudos de transformações especiais em ligas ferrosas.

TABELA 04 - Composição química do lingote em porcentagem em peso e ferro balanceado.

TABELA 05 - Materiais usados na fusão da liga (em gramas).

TABELA 06 - Composição química nominal da liga em porcentagem em peso e com o restante em ferro.

TABELA 07 - Composição química do ferro fundido branco de cromo - molibdênio e nióbio em porcentagem em peso com ferro balanceado.

TABELA 08 - Tempos iniciais de transformação nas isotérmicas.

TABELA 09 - Valores de dureza VICKERS (HV - 2,5 Kg) médios obtidos após os tratamentos térmicos indicados.

TABELA 10 - Valores de dureza VICKERS (HV - 2,5 Kg) médios obtidos após os ciclos isotérmicos indicados.

TABELA 11 - Valores de microdureza VICKERS (HV - 50 g) médios em diversas fases da liga para os tratamentos térmicos indicados.

TABELA 12 - Composição química em porcentagem em peso da amostra e das fases da liga no estado bruto de fundição.

TABELA 13 - Composição química em porcentagem em peso da amostra e a distribuição dos elementos nas fases da liga bruta de fundição.

TABELA 14 - Composição química em porcentagem em peso da amostra e das fases da liga no estado homogeneizado.

TABELA 15 - Composição química em porcentagem em peso da amostra e a distribuição dos elementos nas fases da liga no estado homogeneizado.

TABELA 16 - Composição química em porcentagem em peso da amostra e das fases da liga após ensaio em platina de aquecimento.

TABELA 17 - Composição química em porcentagem em peso da amostra e distribuição dos elementos nas fases da liga após ensaio em platina de aquecimento.

TABELA 18 - Distribuição dos elementos nas fases da microestrutura (%).

TABELA 19 - Composição química em porcentagem atômica da matriz e dos precipitados arredondados.

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

- %K** - Quantidade total de carbonetos em porcentagem.
- %Cr** - Quantidade de cromo em porcentagem em peso.
- %C** - Quantidade de carbono em porcentagem em peso.
- %Cr_m** - Quantidade de cromo em porcentagem em peso dissolvida na matriz.
- %Mo** - Quantidade de molibdênio em porcentagem em peso.
- %ΔMo** - Quantidade de molibdênio em porcentagem em peso combinada na forma de Mo₂C.
- γ** - Austenita.
- M_xC_y** - Fórmula geral dos carbonetos onde M representa um ou mais metais, C carbono, e x e y seus índices estequiométricos.
- NbC** - Carboneto de nióbio.
- Mo₂C** - Carboneto de molibdênio
- °C/min** - Grau Celcius por minuto, velocidade de aquecimento ou resfriamento.
- mbar** - Medida de pressão que corresponde a $1,0 \times 10^2$ Pascal (N / m²).
- μm** - Micrometro, medida de comprimento.
- ml** - Mililitro, medida de capacidade (volume).
- °C/s** - Grau Celcius por segundo, velocidade de aquecimento ou resfriamento.
- ASTM** - American Society For Testing And Materials.
- MEV** - Microscópio Eletrônico de Varredura.
- EDX** - Espectro por dispersão de raios X.

RESUMO

SILVA, C. S. *Estudo de um ferro fundido branco de alto cromo com molibdênio e nióbio - metalografia em altas temperaturas*. São Carlos, 1999. 77p. Dissertação (Mestrado) - Área Interunidades EESC - IFSC - IQSC da Universidade de São Paulo

As mudanças microestruturais, causadas pela adição de elementos de liga e pelos tratamentos térmicos, modificam as propriedades mecânicas e tribológicas dos materiais. Foi desenvolvido então um estudo em amostras de um ferro fundido branco de alto cromo com molibdênio e nióbio, procurando determinar os efeitos dos elementos de liga molibdênio e nióbio, na microestrutura deste material, através de medidas de dureza, dilatométrica, ataque químico, microscopia eletrônica de varredura e, principalmente, a utilização de metalografia em altas temperaturas. A técnica de metalografia em altas temperaturas permite o estudo das mudanças microestruturais durante os ciclos térmicos, que foram programados, tendo como referência a curva T T T previamente traçada para este material, focalizando regiões onde não ocorrem mudanças de fase. Deste modo foram obtidas as aparências metalográficas em altas temperaturas e feito um estudo comparativo com as outras técnicas usadas. Com isto é possível melhorar o conhecimento sobre a microestrutura do material em questão e obter ligas com propriedades predeterminadas.

Palavras - chave: ferro fundido branco de alto cromo; molibdênio; nióbio; dilatométrica; curva TTT; microscopia eletrônica de varredura; metalografia em altas temperaturas.

ABSTRACT

SILVA, C. S. *A molybdenum and niobium high chromium white cast iron study-metallography at high temperatures*. São Carlos, 1999. 77p. Dissertação (Mestrado) - Área Interunidades EESC - IFSC - IQSC da Universidade de São Paulo.

The microstructural changes caused by the addition of alloying elements and by thermal treatments modify the mechanical and tribological properties of the materials. A study was developed on samples of molybdenum and niobium high chromium white cast iron, trying to determine the effects of molybdenum and niobium alloying elements on microstructure of this material through hardness measurements, dilatometry, chemical etching, scanning electron microscopy, and mainly, utilizing metallography at high temperatures. The metallography at high temperatures technique allows the study of microstructural changes during the thermal cycles, which were scheduled, having as reference the TTT curve previously traced to this material, focusing regions where phase changes don't occur. So the metallographic appearances at high temperatures were obtained and it was done a comparative study using other techniques. Because of that it is possible to improve the knowledge of the material microstructure, which it has been studied, and to obtain alloys with predetermined properties.

Keywords: white cast iron of high chromium; molybdenum; niobium; dilatometry; TTT curve; scanning electron microscopy; high temperature metallography.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 FERRO FUNDIDO BRANCO

Os ferros fundidos brancos são ligas em que, praticamente, todo carbono se encontra combinado na forma de carboneto de ferro ou outros carbonetos metálicos, exibindo portanto uma superfície de fratura clara (branca), CHIAVERINI (1977). Para isto torna-se necessário manter, em níveis suficientemente baixos, os teores de elementos grafitizantes, como o silício, o níquel, o cobre. A obtenção do ferro fundido branco é ainda favorecida pela adição de elementos de liga formadores de carbonetos, como é o caso do cromo, do manganês, do molibdênio, do vanádio, do nióbio, ROTHERY (1968). Estes elementos, ao se combinarem preferencialmente com o carbono, não permitem que este fique dissolvido na matriz e ainda formam compostos que, por sua alta dureza, conferem à liga elevada resistência ao desgaste.

Segundo DURMAN (1972) e JACKSON (1974), as adições de cromo com o objetivo de melhorar as propriedades dos ferros fundidos brancos podem ser divididas em duas categorias. A primeira consiste na adição de baixos teores. Por exemplo, 1,5 %Cr objetiva a formação de perlita e atenua a formação de grafita durante a solidificação de peças maiores. Em teores mais elevados de até 10 %, o cromo é usado em ferros fundidos brancos do tipo “Ni - Hard” para contrabalançar o efeito grafitizante do níquel, aumentar a quantidade e a dureza dos carbonetos e a temperabilidade. O carboneto formado na solidificação é o M_3C onde M pode ser ferro e/ou cromo e C é carbono.

A segunda consiste na adição de mais de 10 %Cr. Nestes teores os carbonetos formados são do tipo M_7C_3 onde M pode ser dois ou mais metais e C é o carbono. Este carboneto é mais duro e mais resistente ao desgaste que o anterior. Esta família de ligas é aplicada na indústria de mineração e operações de beneficiamento mecânico, bem como para cilindros de laminação.

1.2 FERROS FUNDIDOS BRANCOS LIGADOS AO CROMO

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

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

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

adicionado para evitar o efeito grafitizante do níquel e aumentar a dureza dos carbonetos, segundo SRINIVASAIV et al. (1987).

Os ferros fundidos brancos ligados ao cromo apresentam eutético constituído por austenita e carbonetos de ferro, cromo e manganês do tipo M_7C_3 em substituição à ledeburita.

Os carbonetos do tipo M_7C_3 e os do tipo M_3C apresentam eutético como fase contínua, porém os do tipo M_7C_3 são mais descontínuos que os do tipo M_3C e por isto menos frágeis, segundo COSTA et al. (1987).

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

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

Em condições industriais de fabricação de peças, vazadas geralmente em moldes de areia ou coquilhas, não se verificam intervalos de tempo suficientemente longos durante a solidificação para se atingir o equilíbrio. Devido a isso, a maioria dos autores se baseia no diagrama proposto por JACKSON (1970), figura 01, para a determinação das fases presentes no estado bruto de fundição.

FIGURA 01 – Sistema metaestável ternário Fe - Cr - C proposto por JACKSON (1970).

A morfologia do eutético M_7C_3 foi estudada por MARATRAY & USSEGLIO - NANOT (1970).

Quando a primeira fase a se formar na solidificação são os carbonetos do tipo M_7C_3 , eles se apresentam na forma de grandes cristais hexagonais, caracterizando-os assim como carbonetos primários.

A quantidade total de carbonetos (%K) na estrutura é função dos teores de carbono e cromo, segundo MARATRAY & USSEGLIO - NANOT (1970), que formularam a seguinte equação para se obter a porcentagem de carbonetos eutéticos e/ou primários na liga:

$$(\%K) = 12,33 (\%C) + 0,55 (\%Cr) - 15,20 \quad (1)$$

O teor de cromo nos carbonetos eutéticos M_7C_3 varia com a relação $(\%Cr) / (\%C)$ entre os equivalentes às fórmulas $(Cr_5 Fe_2) C_3$, para valores de $(\%Cr) / (\%C) > 8$ que possuem cerca de 60 % de cromo e $(Cr_2 Fe_5) C_3$, para valores de $(\%Cr) / (\%C) < 3$ que possuem cerca de 20 % de cromo.

A figura 02 ilustra as porcentagens de cromo nos carbonetos eutéticos dos ferros fundidos brancos de alto cromo e cromo-molibdênio.

FIGURA 02 - Relação entre o teor de cromo nos carbonetos eutéticos M_7C_3 e a razão entre os teores de cromo e carbono. MARATRAY & USSEGLIO-NANOT (1970).

Segundo MARATRAY & USSEGLIO - NANOT (1970), a medida da microdureza dos carbonetos M_7C_3 é dificultada pela sua anisotropia. Exames de raios X nos carbonetos determinaram os eixos

cristalográficos e, assim, foi possível medir a microdureza VICKERS (HV 50g), obtendo-se 950 HV perpendicular ao eixo c e 1444 HV perpendicular ao eixo a.

Nas condições de resfriamento verificadas na fabricação de peças fundidas, a matriz observada no estado bruto de fundição é austenítica, podendo, nas regiões de interface dos carbonetos, apresentar pequenas quantidades de produtos de transformação conforme afirmam JACKSON (1970), (1974), MARATRAY & USSEGLIO - NANOT (1970), MARATRAY (1971) e também DUPIN et al. (1985).

O cromo, apesar de ser estabilizador de ferrita, diminui a velocidade de decomposição da austenita, tornando-a também supersaturada em carbonetos. Isso resulta em matriz austenítica, à temperatura ambiente, em equilíbrio metaestável, quando o resfriamento ocorre com velocidades moderadas como, por exemplo, em moldes de areia, segundo JACKSON (1974). Entretanto, é de conhecimento que, na prática, a matriz obtida é bastante heterogênea apresentando, em determinadas regiões, presença de produtos de transformação como perlita, ferrita e martensita.

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

1.3 FERROS FUNDIDOS BRANCOS DE ALTO CROMO

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

Os ferros fundidos brancos de alto cromo são usados com matriz austenítica metaestável no estado bruto de fundição ou após diferentes tratamentos térmicos. O material é composto por duas fases distintas e predominantes, uma metálica denominada matriz e a outra não metálica constituída de fase cerâmica, denominada carboneto.

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

Segundo a origem, existem dois tipos de carbonetos: um que é formado durante a solidificação eutética, denominado carboneto primário ou eutético, e outro que pode ser formado durante os tratamentos térmicos, denominado carboneto secundário.

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

A figura 03 apresenta um esquema da reação eutética do sistema Fe - Cr - C, segundo DURMAN (1972)

FIGURA 03 - Representação esquemática da reação eutética em ligas Fe - Cr - C, segundo DURMAN (1972).

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

As reações assim solidificadas correspondem basicamente às razões $(\%Cr) / (\%C)$ entre 3,5 e 15,0 como é ilustrado pela figura 04.

FIGURA 04 - Parte esquemática do sistema Fe - Cr - C mostrando as reações eutéticas, segundo DURMAN (1972).

BUNGARDT et al. (1958), JACKSON (1970) e JELLINGHAUS (1972) delimitam alguns tipos de carbonetos que precipitam em ferros fundidos brancos de alto cromo, de acordo com o conteúdo de carbono e cromo, M_7C_3 , $M_{23}C_6$, M_6C , M_3C_2 e M_3C e outros como M_2C e MC dependendo do elemento de liga adicionado.

1.4 EFEITOS DOS ELEMENTOS DE LIGA

O balanceamento da composição química visando a obtenção de elevada temperabilidade é particularmente importante devido aos seguintes fatos:

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

1.4.1 Cromo e Carbono

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

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

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

Também MARATRAY (1971) afirma que a composição química influencia fundamentalmente no tipo de matriz. Para se obter matriz com estrutura totalmente austenítica, em ligas que contém somente cromo, é preciso que a razão $(\%Cr) / (\%C)$ seja maior que 7,2 como mostra a figura 05. Com adição de molibdênio obtém-se essa mesma estrutura para razões $(\%Cr) / (\%C)$ próximas de 4.

A relação em questão foi obtida em tarugos de 25 mm de diâmetro, no estado bruto de fundição, vazados em moldes de areia.

FIGURA 05 - Influência da composição química na matriz de ferros fundidos brancos de alto cromo e cromo - molibdênio no estado bruto de fundição. MARATRAY (1971).

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

O efeito do aumento da porcentagem de carbono na resistência ao impacto de ferros fundidos brancos com 15 % de cromo foi estudado por BEREZA (1981). Seus resultados mostram a diminuição da resistência ao impacto com o aumento do teor de carbono, o que pode ser atribuído ao aumento da quantidade de carbonetos.

As observações de GAHR & DOANE (1980) das superfícies de fratura de corpos de prova rompidos por impacto, efetuadas em

microscópio eletrônico de varredura, mostraram maior quantidade de carbonetos nessa superfície de fratura do que em outras regiões do material, o que pode justificar tal comportamento.

O carbono tem ainda um efeito muito importante que é o de diminuir a temperatura de solidificação da liga. Por exemplo, observando o diagrama proposto por JACKSON (1970), FIGURA 01, nota-se que para 15 % de cromo, a temperatura de início de solidificação da austenita cai de 1400 °C para 1250 °C à medida que o teor de carbono é elevado de 1,5 % a 3,5 %. O mesmo pode ser observado, embora com menor intensidade, ao se manter fixa a porcentagem de carbono e elevar-se o teor de cromo. Segundo o autor, o cromo é utilizado em baixos teores, para corrigir pequenos erros de composição do ferro fundido. Em teores de 1 % a 4 %, aumenta a dureza e a resistência ao desgaste porque estabiliza a cementita e impede a formação da grafita. Em teores de 10 % a 35 %, confere resistência à corrosão e à oxidação em altas temperaturas, além de aumentar a resistência ao desgaste. O cromo e o carbono também influem decisivamente nos tratamentos térmicos dos ferros fundidos brancos com alto cromo. Elevando-se a relação (%Cr) / (%C), aumenta-se a quantidade de cromo dissolvida na matriz (%Cr_m), que pode ser estimada pela expressão de MARATRAY & USSEGLIO - NANOT (1970), como sendo:

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

1.4.2 Molibdênio

O molibdênio é um dos elementos mais utilizados para elevar a temperabilidade dos ferros fundidos brancos, sendo usado em teores de até 4 %. A grande vantagem deste elemento é que, ao contrário do níquel, cobre e manganês, não provoca estabilização excessiva da austenita, facilitando, portanto, a obtenção de estruturas martensíticas. A maior restrição a seu uso reside no elevado custo, razão pela qual diversos estudos procuram sua substituição.

Segundo COSTA et al. (1987), nas aplicações em que se necessite maior resistência ao desgaste e tenacidade mais elevada, utilizam-se geralmente ferros fundidos brancos contendo elevados teores de cromo, ou cromo e outros elementos de liga, entre os quais molibdênio, vanádio, manganês, cobre e níquel. Uma das ligas mais empregadas é a que contém 3 %C, 15 %Cr e 3 %Mo, geralmente utilizada após tratamento térmico de têmpera ao ar e, que no estado bruto de fundição, apresenta em sua microestrutura carbonetos complexos do tipo M_7C_3 , carbonetos de molibdênio Mo_2C e a matriz constituída por austenita e seus produtos de transformação. O conteúdo de molibdênio não tem um efeito significativo sobre a quantidade de carbonetos.

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

$$(\% \Delta Mo) = 0,53 (\% Mo) - 0,05 \quad (3)$$

Observamos, pela equação, que o conteúdo de molibdênio no carboneto Mo_2C é aproximadamente metade do conteúdo de molibdênio da liga.

1.4.3 Vanádio e Nióbio

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

O efeito desses elementos são fundamentalmente: a formação de carbonetos mais duros que os carbonetos M_7C_3 , o refino da estrutura fundida e o aumento direto ou indireto da temperabilidade. Este último efeito ocorre em virtude de se combinarem preferencialmente com o carbono, liberando cromo e molibdênio para se dissolverem na matriz.

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

A resistência à abrasão das ligas contendo elementos como o cromo e o nióbio tem sido associada à presença de carbonetos metálicos que, devido à sua relativa dureza, resistem à penetração do abrasivo. Estes carbonetos devem possuir dimensões relativamente grandes e estar uniformemente distribuídos na matriz. São estas as características identificadas nos carbonetos de nióbio.

TSCHIPTSCHIN & SINATORA (1990) estudaram o comportamento em desgaste de um ferro fundido branco de alto cromo com vanádio, contendo 12 %Cr e 6,5 %V. Esta liga apresentou uma rede de carbonetos eutéticos do tipo M_7C_3 e carbonetos compactos do tipo MC.

As amostras solubilizadas em temperaturas mais baixas (950 °C) apresentaram matriz martensítica contendo carbonetos secundários dispersos, enquanto as amostras solubilizadas em temperaturas mais altas (1150 °C) apresentaram martensita e austenita retida sem carbonetos secundários precipitados.

Para teores de austenita retida semelhantes, a liga com vanádio teve desempenho muito próximo ao de ligas sem vanádio. Esse resultado pode acontecer porque os carbonetos de vanádio, apesar de serem mais duros e apresentarem morfologia compacta, podem ser arrancados da matriz mais facilmente que a rede contínua de carbonetos eutéticos M_7C_3 .

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

A base da composição dos ferros fundidos estudados foi de 18 %Cr e 3 %C com as impurezas usuais e com 2 %Mo e até 3 %Nb. Comprovou-se nestas ligas uma acentuada redução na velocidade de desgaste. A menor velocidade de desgaste encontrada foi para 1 %Nb e um resultado equivalente com o molibdênio só foi possível considerando-se um conteúdo alto desse

elemento. O aumento para 2 %Nb e até 3 %Nb não acrescentou nenhuma vantagem. A combinação de adições de molibdênio e nióbio deve ser considerada para otimizar a performance do material através do efeito sinérgico.

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

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

Assim em palhetas de jato de granalha, com predominância do desgaste por nucleação e crescimento de trincas, o teor ótimo de nióbio situou-se em torno de 1 %. Em moinho de bolas, com associação dos dois mecanismos de desgaste, por corte e por nucleação e propagação de trincas, a adição de nióbio seria cerca de 2 %. E em martelos, com predominância do mecanismo de desgaste por corte, seria recomendável adição de 3 % de nióbio.

GREGOLIN (1990), estudando o assunto, desenvolveu um modelo do sistema Fe - Cr - C - Nb para análise da solidificação de ligas experimentais contendo cromo e nióbio. Verificou-se que em todas as ligas estudadas existem três fases: γ , M_7C_3 e NbC, quando se prevê a possibilidade da existência de até cinco fases no sistema quaternário. Verificou-se também uma baixa solubilidade do Nb nas fases sólidas γ e M_7C_3 , bem como de Fe e Cr na fase NbC. Os resultados indicam que o desgaste das ligas contendo NbC é bastante sensível aos efeitos de outros parâmetros microestruturais além da fração de carbonetos.

1.4.4 Manganês, Cobre e Níquel

CIAS (1974) avaliou o efeito de adições de manganês, cobre e níquel em combinação com teores de 0,5 % a 1,5 % de molibdênio para ferros fundidos com 17,5 %Cr e 2,9 %C. Adições de manganês em combinação com 1,5 %Mo mostraram-se muito eficazes na supressão da perlita. A principal limitação no uso do manganês se relaciona com seu forte efeito de estabilização da austenita, resultando em porcentagens relativamente elevadas de austenita retida após tratamento térmico de têmpera ao ar. Observou-se ainda, em materiais resfriados muito lentamente, contendo até 3 %Mn, a precipitação de carbonetos secundários com maiores quantidades de manganês e a diminuição da austenita retida.

Adições de cobre ou níquel em combinação com o molibdênio mostraram-se efetivas para suprimir a formação de perlita ou bainita, embora menos do que o manganês. A comparação da eficiência do cobre e do níquel na supressão de transformações da austenita por difusão dependeu do teor de molibdênio da liga. Para 0,5 %Mo, o cobre mostrou-se ligeiramente mais eficiente. A adição de 1,0 %Cu permitiu a obtenção de matrizes isentas de perlita e bainita em corpos de prova cujos tempos de resfriamento entre 955 °C e 490 °C foram de 45 minutos. O níquel no mesmo teor de 1 % só conseguiu evitar o aparecimento destas fases para tempos de 37 minutos. Com 1,5 %Mo, os efeitos de 1 % de níquel ou de cobre foram comparáveis quanto à supressão de bainita, mas o níquel tem um efeito muito maior em relação à eliminação de perlita.

1.5 METALOGRAFIA EM ALTAS TEMPERATURAS

Desde o trabalho pioneiro de P. OBERHÖFFER, no início do século, a observação dos fenômenos de transição em altas temperaturas em metais e ligas metálicas foi se desenvolvendo gradualmente, graças à ajuda de pesquisadores como LOZINSKII, M. G. (1961), cujas pesquisas culminaram na publicação do tratado “High Temperature Metallography”, até hoje uma fonte de consulta obrigatória para os estudos neste campo.

Sabe-se que as propriedades dos materiais metálicos, com aplicação tecnológica, dependem não somente de suas composições químicas, mas também das variações de suas microestruturas acompanhadas de transformações que ocorrem durante os tratamentos térmicos efetuados. Com a técnica de metalografia em altas temperaturas, segundo BRAMFITT et al. (1974), as mudanças na microestrutura dos materiais podem ser observadas e registradas continuamente, por meio de equipamento convenientemente prático, não exigindo outros processos e métodos de preparação da amostra, além daqueles já utilizados nos laboratórios metalográficos. Em função disto a técnica pode ser usada para uma grande variedade de materiais e não requer montagens caras nem sofisticadas, permitindo assim a sua ampla utilização, até mesmo em pequenos laboratórios com recursos limitados.

A platina de aquecimento permite uma gama de estudos das mudanças microestruturais que ocorrem em metais e ligas metálicas em temperaturas elevadas, possibilitando a observação destas transformações quando elas acontecem.

A visualização das fases durante ataque térmico é possível porque ocorre, com o aquecimento, a formação seletiva de finas camadas de óxidos, uma vez que cada óxido possui uma coloração que lhe é peculiar. A transformação de fase é percebida por causa da alteração no relevo superficial da amostra pela alteração morfológica e/ou com o enrugamento da superfície em função da variação de volume. O contorno de grão é destacado por ser uma região de

grande concentração de energia. Como exemplo, as tabelas 01, 02, e 03 apresentam as transformações em ligas ferrosas estudadas em platina de aquecimento, segundo BRAMFITT et al. (1974).

TABELA 01 - Transformações ocorridas durante o resfriamento em ligas ferrosas.

Fase Início	Fase Fim	Comentários
Líquido	Ferrita - δ	Crescimento dendrítico e nucleação em aços de baixo carbono
Líquido	Austenita	Formação das dendritas em aços e aços inoxidáveis
Ferrita - δ Austenita	Austenita Ferrita - α	Estudo da ferrita equiaxial e da ferrita de Widmānstatten
Austenita	Cementita	A ausência de relevo da superfície requer óticas especiais como campo escuro ou contraste de fase
Austenita	Bainita	Estudo isotérmico da taxa de crescimento e morfologia
Austenita	Martensita	Grande superfície de cisalhamento, caracterização morfológica

TABELA 02 - Transformações ocorridas durante o aquecimento em ligas ferrosas.

Fase Início	Fase Fim	Comentários
Martensita	Austenita	
Bainita	Austenita	
Perlita	Austenita	Ataque térmico para revelar a decomposição da perlita
Cementita	Austenita	
Ferrita - α	Austenita	Enrugamento da superfície pela variação de volume
Austenita	Ferrita - δ	Relevo pronunciado na superfície e agulhas que crescem no contorno de grão (aços inoxidáveis e aços ferramenta)
Austenita	Líquido	
Ferrita - δ	Líquido	

TABELA 03 - Estudos de transformações especiais em ligas ferrosas.

Transformação	Comentários
Crescimento de grão austenítico	O crescimento de grão da superfície depende: da liga, da atmosfera da câmara e do tamanho da amostra
Esferodização da austenita	esferodização de um aço com 1,17 %C
Nitretação	Fe ₂ N no contorno de grão
Fenômeno de segregação	Fusão incipiente de constituintes com baixo ponto de fusão (eutéticos e/ou precipitados) em aços de alta liga

2 PROPOSTA DE TRABALHO

A proposta deste trabalho é mostrar um método de estudo para análise microestrutural de um ferro fundido branco de alto cromo com molibdênio e nióbio. O desenvolvimento do estudo deve seguir o organograma apresentado na figura 06.

O ferro fundido branco a ser estudado deve ser obtido a partir da fusão de um lingote de aço extra doce com a adição dos elementos de liga necessários para enquadrá-lo na norma da AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (1975) ASTM A532 classe IIB. Parte do material obtido na fusão será homogeneizado com a finalidade de aproximá-lo do seu estado de equilíbrio. Os ensaios de tratamentos térmicos, inclusive os da platina de aquecimento, serão desenvolvidos com o material no estado homogeneizado.

Os ensaios dilatométricos isotérmicos serão realizados com a finalidade de se obter os pontos de início de transformação para o traçado da curva de TRANSFORMAÇÃO –TEMPO – TEMPERATURA (curva T T T) e, com isto, determinar a região do gráfico onde devem ser realizados os ensaios de ataque térmico em platina de aquecimento. Os ensaios de dureza serão programados no decorrer do estudo.

O ataque químico e os testes com microsonda eletrônica são ensaios que serão feitos com o material nos estados bruto de fundição e homogeneizado e após ataque térmico, tendo dois objetivos principais: o primeiro é verificar se ocorre mudança microestrutural no ataque térmico em platina de aquecimento; o segundo é possibilitar a análise da microestrutura nos vários estágios de desenvolvimento do estudo.

FIGURA 06 – Organograma de desenvolvimento do estudo

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 ELABORAÇÃO DA LIGA PROPOSTA

A preparação de um ferro fundido branco de alto cromo com molibdênio e nióbio objetivou a obtenção de um material com boa temperabilidade e alta resistência ao desgaste por abrasão. Estas propriedades, que já existiam em ligas de Fe - Cr - C, devem ser sensivelmente melhoradas pela adição de molibdênio e nióbio. Estas adições devem provocar ainda um deslocamento da curva TTT bem para direita, o que permitiria a realização de ciclos térmicos, para obtenção das aparências metalográficas em altas temperaturas, em regiões do diagrama TTT onde não ocorre transformação de fase acentuada.

3.1.1 MATERIAIS DA CARGA

Objetivando a obtenção de um ferro fundido branco de alto cromo com molibdênio e nióbio, segundo a norma AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (1975) ASTM A532 classe II B, a carga básica utilizada foi composta de um lingote de aço extra doce de composição dada pela tabela 04, juntamente com o carbono na forma de grafita e demais elementos químicos adicionados na forma metálica. O elemento nióbio foi adicionado na forma de seu eutético, contendo 67 % de nióbio e 33 % de ferro em porcentagem em peso. As quantidades dos materiais utilizados para a corrida proposta estão representadas na tabela 05.

TABELA 04 - Composição química do lingote em porcentagem em peso e ferro balanceado

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

TABELA 05 - Materiais usados na fusão da liga (em gramas)

Lingote de aço extra doce	5000,0
Grafita	165,0
Manganês	23,0
Silício	17,1
Cromo	423,0
Molibdênio	182,0
Ferro - Nióbio Eutético	228,5

A carga utilizada objetiva a obtenção de uma liga de alto cromo numa faixa de composições, segundo a norma ASTM A532 classe II B, mostrada na tabela 06.

TABELA 06 - Composição química nominal da liga em porcentagem em peso e com o restante em ferro

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

3.1.2 Fusão da Liga

A fusão da liga deu-se ao ar, em forno elétrico de indução marca INDUCTHERM, modelo MARK IV, numa voltagem de 300 V, potência de 30 kW e frequência de 3 kHz.

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

No vazamento, o banho metálico foi super aquecido a uma temperatura aproximada de 1500 °C e vazado numa lingoteira construída com areia especial “SHELL MOLD” de dimensões 80 x 80 x 200 (mm). Esta situação caracteriza um resfriamento do tipo moderado.

3.2 ENSAIOS DE DUREZA E MICRODUREZA

Os ensaios de dureza foram realizados em durômetro VICKERS LTD de diamante piramidal, com objetiva 2/3 in, carga de 2,5 kg, e os de microdureza em bancada VICKERS LTD modelo M41, dotada de penetrador pneumático de diamante piramidal com carga de 50 g, após tratamentos térmicos realizados em forno elétrico convencional e tratamentos térmicos de têmpera com velocidades de 0,3 °C/s e 6 °C/s no dilatômetro ADAMEL LHOMARGY modelo DT1000. Para cada valor obtido foram realizadas dez medidas e calculada a média aritmética.

3.3 ENSAIOS DILATOMÉTRICOS

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

Em local isolado, mas diretamente acima do suporte do corpo de prova, situa-se o sistema sensor do equipamento. Ele capta as variações lineares do material através de uma haste de sílica que se acopla sobre o corpo de prova, captando, dessa forma, os movimentos de dilatação e contração. Essas variações são transmitidas ao núcleo de um transdutor diferencial de variável linear (LVTD), que transforma o deslocamento em sinais elétricos contínuos e proporcionais. A monitoração das variações de temperatura é feita através da soldagem ao corpo de prova de um termopar de cromel-alumel de 0,08 mm de diâmetro, com auxílio de um micro-soldador capacitivo.

A programação dos ciclos térmicos é feita através do programa DT 1000 instalado no computador de controle, que permite a monitoração de todas as funções associadas ao corpo principal e aos equipamentos periféricos. Como procedimento de trabalho, adotou-se um ciclo térmico ilustrado na figura 07.

FIGURA 07 - Ciclo térmico padrão para os ensaios dilatométricos.

A figura 08 mostra a curva da razão entre a variação da dilatação e o comprimento inicial (dL / L_0) em função da temperatura T.

FIGURA 08 - Curva de dilatação relativa dL / L_0 em função da temperatura.

O programa DT 1000 instalado no microcomputador de controle permite a obtenção de informações como o tempo de início das transformações de fase extraídas das curvas dL / L_0 em função do tempo t e sua derivada $f'(t)$, onde dL representa a variação de comprimento e L_0 representa o comprimento inicial.

A figura 09 ilustra essa situação, onde a isotérmica foi de 725 °C, mostrando que o tempo de início das transformações foi de 3600 s. Outras temperaturas isotérmicas foram escolhidas possibilitando a determinação dos pontos que permitiram o traçado da curva de TRANSFORMAÇÃO - TEMPO - TEMPERATURA, (curva T T T).

FIGURA 09 - Isotérmica de transformação a 725 °C e sua derivada.

3.4 ANÁLISE POR MICROSSONDA ELETRÔNICA

Os testes foram realizados em dois microscópios eletrônicos de varredura (MEV), modelos DSM 960 e LEO 440. Estes testes objetivaram a obtenção de informações qualitativas e quantitativas sobre a microestrutura do material estudado, em pontos determinados. As amostras receberam tratamento metalográfico de polimento convencional, ataque com reagente VILELLA e preparo para o teste no MEV de acordo com o recomendado.

Foram preparadas três amostras da liga: a primeira com material no estado bruto de fundição; a segunda com material no estado homogeneizado a 900 °C por 4 horas e resfriado no forno; a terceira com material após ensaio em platina de aquecimento de acordo com o ciclo ilustrado na figura 10. Nesta figura, os números entre parênteses representam os tempos gastos (min), até cada ponto.

FIGURA 10 - Ciclo térmico do teste sob vácuo.

3.5 ENSAIOS METALOGRAFICOS EM ALTAS TEMPERATURAS

3.5.1 Preparação da Amostra

A confecção da amostra depende do tipo de material e da resistência a ser usada. No nosso caso, optou-se pela resistência anelar, o que implica no uso de cadinho, existindo, então, duas opções: ou se usa um cadinho já existente no mercado ou se confecciona o cadinho com o material que se quer analisar, figura 11. O cadinho adquirido no mercado é usado principalmente quando se quer fundir o material. Neste caso, o material fica sobre o cadinho e, ao se fundir, não cai na base da câmara e nem adere ao termopar, o que iria danificá-lo. Em função disto, a amostra deve ser usinada com a forma da concavidade da parte superior do cadinho e tamanho um pouco menor, ou cortada na forma de cilindro com 2 mm de altura e diâmetro menor que o diâmetro do cadinho (em torno de 4 mm). Para os testes só não foi utilizado o cadinho de grafite. Este cadinho é usado para testes com temperaturas elevadas e onde não existe o risco de contaminação do material a ser analisado.

FIGURA 11 - Tipos de cadinhos.

Quando não houver fusão, a amostra pode ser preparada com a forma do cadinho, porém, com uma face plana, figura 12.

FIGURA 12 - Cadinho confeccionado com o material da liga estudada.

Em função da elevada dureza do material, a maior parte das amostras foi confeccionada na forma de cilindro com aproximadamente 40 mm de diâmetro e 20 mm de altura.

3.5.2 Banco Metalográfico para Ataque Térmico

O equipamento utilizado consta de um forno de aquecimento por resistência elétrica, modelo HEATING STAGE LEITZ 1750, [figura 13](#), acoplado a um microscópio metalográfico ARISTOMET com sistema de gravação de imagem e integrado a uma unidade de vácuo e/ou de gás argônio, [figura 14](#).

FIGURA 13 - Parte interna da câmara do forno de aquecimento.

1. Forno de aquecimento	6. Câmera fotográfica
2. Transcodificador de sinal de vídeo	7. Câmera de vídeo
3. Vídeo cassete	8. Fonte de energia
4. CPU	9. Sistema de vácuo
5. Monitor de vídeo	10. Microscópio

FIGURA 14 - Esquema do banco metalográfico com forno de aquecimento.

Uma fonte de energia NOVOCONTROL com um controlador MICRO 96 TP monitora os parâmetros de funcionamento da resistência e o programa de aquecimento/resfriamento da amostra.

As aparências metalográficas dos ensaios foram obtidas com uma câmera RICOH KR - 10M 35 mm e as gravações em fitas de vídeo foram feitas em NTSC usando um videocassete JVC HR - A 41M.

3.5.3 Testes Realizados em Platina de Aquecimento

Foram realizados dois ensaios com aumento 200x, luz polarizada e filtro azul utilizando as amostras do material no estado homogeneizado. No primeiro ensaio, a amostra, sob vácuo de $5,0 \times 10^{-4}$ mbar, foi aquecida a uma velocidade de 60 °C/min até 700 °C; passando a velocidade de aquecimento para 30 °C/min, a amostra foi elevada a uma temperatura de 1000 °C, mantida por 10 min. Em seguida, houve um resfriamento a 150 °C/min até 700 °C, onde foi mantida uma isotérmica por 60 min, sendo então a amostra resfriada até a temperatura ambiente a uma velocidade de 60 °C/min, como ilustra a FIGURA 10.

No segundo ensaio a amostra foi mantida numa atmosfera com fluxo de argônio com 2 % de hidrogênio, aquecida até 1176 °C com uma velocidade de 60 °C/min e resfriada com o desligamento do sistema. Neste ensaio a temperatura máxima devia ser de 1200 °C, porém esta temperatura não foi conseguida, mesmo após um tempo de espera próximo de 5 min.

3.6 ANÁLISE METALOGRÁFICA APÓS ATAQUE QUÍMICO

Foram tratados quimicamente, com reagente VILELLA, os quatro estágios da liga obtidos durante o desenvolvimento do estudo: a estrutura bruta de fundição; a estrutura após tratamento de homogeneização a 900 °C por 4 h e resfriamento no forno; a estrutura após ensaio em platina de aquecimento com vácuo onde a amostra foi aquecida de acordo com o programa da FIGURA 10 ; a estrutura após ensaio de fusão, em platina de aquecimento, quando a amostra foi aquecida até 1176 °C e mantida nesta temperatura por aproximadamente 5 min sendo em seguida resfriada até a temperatura ambiente, após desligamento do sistema.

As amostras para ataque químico foram preparadas de acordo com o procedimento metalográfico de polimento, usado em todos ensaios, que consiste em polimento com: lixas 220, 320, 400, 600; óxido de cromo de 10 µm e alumina de 0,3 µm e 0,05 µm.. Após este tratamento as amostras foram imersas no reagente por cerca de 30 s. As aparências metalográficas foram obtidas em microscópio ótico metalográfico, com aumento de 700x, usando filtro azul e luz polarizada.

O reagente VILELLA usado é uma solução com 5 ml de ácido clorídrico, 1 g de ácido pícrico e 100 ml de etanol (95 %).

4 RESULTADOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA LIGA

A liga fundida foi analisada quimicamente por via úmida e apresentou a composição mostrada na tabela 07.

TABELA 07 - Composição química do ferro fundido branco de cromo - molibdênio e nióbio em porcentagem em peso com ferro balanceado.

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

A composição química final enquadra a liga, segundo a norma da AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (1975) ASTM A532, como um ferro fundido branco de cromo - molibdênio com nióbio, classe II B. Esse material, considerado de baixo carbono, é utilizado principalmente para aplicações onde seja necessário elevada resistência ao desgaste. Esta liga apresenta uma relação $(\%Cr) / (\%C)$ igual a 5,44.

A figura 15 apresenta o material estudado, através da razão $(\%Cr) / (\%C)$ em relação ao diagrama F - Cr - C proposto por JACKSON (1970).

FIGURA 15 - Situação da liga estudada em relação à razão (%Cr) / (%C), frente ao diagrama proposto por JACKSON (1970).

Observa-se, na FIGURA 15, que o ferro fundido branco estudado neste trabalho se situa numa região onde os produtos de solidificação são austenita e carbonetos M_7C_3 , (quadrado marcado na reta). Nota-se que a inclinação da reta é a razão (%Cr) / (C); portanto, para se obter a microestrutura formada por ferrita e carbonetos $M_{23}C_6$, seria necessário que esta razão tivesse um valor maior do que 20.

4.2 DILATOMETRIA ISOTÉRMICA (CURVA TTT)

A temperatura de austenitização de 1000 °C e o tempo de encharque de 1200 s foram mantidos para todos os ensaios isotérmicos. Conseguiu-se obter, com certa nitidez, os pontos da curva de início das transformações isotérmicas. A tabela 08 mostra os tempos de início de transformação nas isotérmicas estudadas.

TABELA 08 - Tempos iniciais de transformação nas isotérmicas.

Temperaturas isotérmicas (°C)	Tempos iniciais de transformação (s)
550	4850
600	3840
650	2940
675	2760
700	2990
725	3600
750	5170

A partir dos dados da TABELA 08 foi traçada a curva de TRANSFORMAÇÃO - TEMPO - TEMPERATURA , curva TTT. A curva traçada está ilustrada pela figura 16, onde estão indicadas as fases iniciais e as fases transformadas. As fases transformadas são as mesmas das iniciais, apenas a estrutura austenítica predominante antes da transformação dá lugar à predominância da estrutura ferrítica.

FIGURA 16 - Curva TTT de início de transformação para a liga homogeneizada a 900 °C durante 4 horas e resfriada no forno.

As temperaturas de início e fim da transformação martensítica, (M_s) e (M_f) respectivamente, foram obtidas através dos ensaios de tratamento térmico de têmpera realizados em dilatômetro.

A linha inclinada, que se inicia em 1000 °C, representa a taxa mínima de resfriamento (0,12 °C/s), a partir da qual a estrutura é mantida praticamente sem transformação de fase e a distância entre seu ponto de tangência e o eixo y é o período de incubação do material.

4.3 DUREZA E MICRODUREZA

A liga apresentou valores de dureza VICKERS mostrados na tabela 09, após tratamentos térmicos realizados em forno elétrico convencional e tratamentos térmicos de têmpera, com velocidades de resfriamento 0,3 °C/s e 6 °C/s em dilatômetro.

Para obtenção de cada valor de dureza foram realizadas dez medidas e, em seguida, calculada a média aritmética delas.

TABELA 09 - Valores de dureza VICKERS (HV - 2,5 Kg) médios obtidos após os tratamentos térmicos indicados.

Bruto de fundição	Homogeneizado	Solubilizado	Normalizado	Têmpera em óleo	Têmpera 0,3 °C/s	Têmpera 6 °C/s
500	600	680	800	890	700	920

Observa-se, na TABELA 09, que a dureza apresenta resultados com a tendência de ser diretamente proporcional à velocidade de resfriamento.

As durezas obtidas em alguns corpos de prova em que foram realizados os ensaios dilatométricos isotérmicos são representadas na tabela 10.

Em função da microestrutura da liga ser constituída de fases bem destacadas, puderam ser obtidas as microdurezas VICKERS, da matriz, da matriz mais carbonetos M_7C_3 e do carboneto NbC, após alguns tratamentos térmicos, cujos resultados são apresentados na tabela 11.

TABELA 10 - Valores de dureza VICKERS (HV - 2,5 Kg) médios obtidos após os ciclos isotérmicos indicados.

Temperatura (°C)	Dureza (HV)	
	1h	3h
800	724	840
750	634	658
725	613	425
700	588	400
675	462	429
650	530	665
600	581	830
550	707	904
500	976	1040

TABELA 11 - Valores de microdureza VICKERS (HV - 50 g) médios em diversas fases da liga para os tratamentos térmicos indicados.

Fases	Microdureza (HV)			
	Homogenei- zada	Temperada em óleo	Temperada 0,3 °C/s	Temperada 6 °C/s
Matriz	800	1330	1325	1200
Matriz + carbonetos	1000	1440	1415	1450
Carbonetos NbC				2650

4.4 MICROSSONDA ELETRÔNICA

4.4.1 Material no Estado Bruto de Fundição

A figura 17 apresenta a microestrutura do material no estado bruto de fundição onde percebemos quatro partes bem definidas:

- a matriz com aspecto liso e cor cinza claro;
- os carbonetos de nióbio (NbC), com forma compacta e cor prateada;
- os carbonetos do tipo M_7C_3 de cor mais escura que a matriz e com aspecto ramificado;
- os compostos de molibdênio de aspecto prateado, mas com a forma de uma espinha de peixe que aparece na parte inferior direita da figura.

FIGURA 17 - Microestrutura no estado bruto de fundição. Aumento 1000x.

A tabela 12 mostra a composição química em porcentagem em peso da amostra e das fases da liga no estado bruto de fundição.

TABELA 12 - Composição química em porcentagem em peso da amostra e das fases da liga no estado bruto de fundição.

Elemento	Fe	Cr	Nb	Mo	Si
Amostra	74,4	16,3	4,4	4,4	0,5
Matriz	87,2	10,4	—	1,8	0,6
M ₇ C ₃	44,0	47,0	0,5	8,4	0,1
NbC	2,1	1,2	95,7	0,7	0,2
M ₂ C	31,4	12,3	2,6	53,4	0,2

A tabela 13 mostra a composição química em porcentagem em peso da amostra e a distribuição dos elementos nas fases da microestrutura do material no estado bruto de fundição.

TABELA 13 - Composição química em porcentagem em peso da amostra e a distribuição dos elementos nas fases da liga bruta de fundição.

Elemento	Fe	Cr	Nb	Mo	Si
Amostra	74,4	16,3	4,4	4,4	0,5
Matriz	39,4	2,5	—	0,1	0,3
M ₇ C ₃	19,9	11,2	—	0,6	—
NbC	1,0	0,3	4,3	—	0,1
M ₂ C	14,1	2,3	0,1	3,7	0,1

4.4.2 Material no Estado Homogeneizado

A figura 18 mostra o material no estado homogeneizado a uma temperatura de 900 °C por 4h com resfriamento no forno. A matriz, que é a parte cinza claro, ficou cheia de precipitados arredondados. A parte da microestrutura de cor mais escura do que a matriz, que são os carbonetos eutéticos M_7C_3 , ficou um pouco mais compacta. O composto de molibdênio, a parte da microestrutura de cor prateada localizada na parte central e parte superior esquerda, se tornou mais ramificada. O carboneto de nióbio não se alterou.

FIGURA 18 - Microestrutura no estado homogeneizado. Aumento 1000x

A composição química em porcentagem em peso da amostra e das fases da liga no estado homogeneizado é mostrada na tabela 14.

TABELA 14 - Composição química em porcentagem em peso da amostra e das fases da liga no estado homogeneizado.

Elemento	Fe	Cr	Nb	Mo	Si
Amostra	75,2	16,5	4,0	4,3	0,5
Matriz	84,9	12,2	—	2,8	0,6
M ₇ C ₃	43,6	42,4	—	13,3	0,2
NbC	1,8	1,2	96,7	0,2	0,1
M ₂ C	19,2	9,7	3,6	67,2	0,2

A tabela 15 mostra a composição química em porcentagem em peso da amostra e a distribuição dos elementos nas fases da liga no estado homogeneizado.

TABELA 15 – Composição química em porcentagem em peso da amostra e a distribuição dos elementos nas fases da liga no estado homogeneizado.

Elemento	Fe	Cr	Nb	Mo	Si
Amostra	75,2	16,5	4,0	4,3	0,5
Matriz	43,0	3,1	—	0,1	0,3
M ₇ C ₃	21,7	10,7	—	0,7	0,1
NbC	0,9	0,3	3,9	—	—
M ₂ C	9,6	2,4	0,1	3,5	0,1

4.4.3 Material Após Ensaio em Platina de Aquecimento

A figura 19 apresenta a microestrutura após ensaio em platina de aquecimento. Observa-se nesta microestrutura que, durante o ciclo térmico implementado de acordo com o programa ilustrado pela FIGURA 10, a matriz sofreu modificação significativa, parecendo um processo de enrugamento. Os carbonetos eutéticos M_7C_3 foram fragmentados, tomando a forma de lâminas. O composto de molibdênio (provavelmente um carboneto do tipo M_2C) não sofreu modificação em relação ao material homogeneizado. O carboneto de nióbio NbC permaneceu sem alteração.

FIGURA 19 - Microestrutura após ensaio em platina de aquecimento.
Aumento 1000x.

A tabela 16 mostra a composição química em porcentagem em peso da amostra e das fases da liga após ensaio em platina de aquecimento

TABELA 16 - Composição química em porcentagem em peso da amostra e das fases da liga após ensaio em platina de aquecimento.

Elemento	Fe	Cr	Nb	Mo	Si
Amostra	75,4	16,0	3,9	4,2	0,4
Matriz	85,6	11,2	—	2,6	0,6
M ₇ C ₃	43,9	45,0	0,6	10,4	0,1
NbC	2,1	1,2	96,3	0,3	0,1
M ₂ C	35,9	8,0	2,1	53,3	0,7

A tabela 17 mostra a composição química em porcentagem em peso da amostra e a distribuição dos elementos nas fases da liga após ensaio em platina de aquecimento.

TABELA 17 - Composição química em porcentagem em peso da amostra e distribuição dos elementos nas fases da liga após ensaio em platina de aquecimento.

Elemento	Fe	Cr	Nb	Mo	Si
Amostra	75,4	16,0	3,9	4,2	0.4
Matriz	38,5	2,7	—	0,1	0,2
M ₇ C ₃	19,8	11,0	—	0,7	—
NbC	1,0	0,3	3,8	—	—
M ₂ C	16,1	2,0	0.1	3,4	0,2

A tabela 18 mostra a distribuição dos elementos nas fases da liga no estado bruto de fundição, no estado homogeneizado e após ensaio em platina de aquecimento.

TABELA 18 - Distribuição dos elementos nas fases da microestrutura (%).

a) Ferro

	Matriz	M ₇ C ₃	NbC	M ₂ C
Bruto de fundição	53,0	26,8	1,3	18,9
Homogeneizado	57,3	28,9	1,2	12,8
Após ensaio	51,1	26,3	1,3	21,3

b) Cromo

	Matriz	M ₇ C ₃	NbC	M ₂ C
Bruto de fundição	14,0	62,6	2,8	20,7
Homogeneizado	17,3	61,3	2,6	18,9
Após ensaio	16,1	66,1	2,9	14,9

c) Nióbio

	Matriz	M ₇ C ₃	NbC	M ₂ C
Bruto de fundição	0,0	0,0	97,7	2,3
Homogeneizado	0,0	0,0	97,5	2,5
Após ensaio	0,0	0,0	97,4	2,6

d) Molibdênio

	Matriz	M ₇ C ₃	NbC	M ₂ C
Bruto de fundição	2,3	13,6	0,0	84,1
Homogeneizado	2,3	16,3	0,0	81,4
Após ensaio	2,3	16,7	0,0	81,0

Procurou-se com o teste a seguir estabelecer parâmetros para a determinação da natureza dos precipitados arredondados que se formaram na matriz durante o tratamento térmico de homogeneização. Para isto foi realizada uma análise da microestrutura por microsonda eletrônica no microscópio eletrônico de varredura modelo LEO 440. Foram obtidos neste teste a composição química, em percentagem atômica, da matriz e dos precipitados arredondados da amostra no estado homogeneizado, tabela 19, e os espectrogramas por dispersão de raios X (EDX) dos pontos analisados, figura 20 e figura 21.

Os parâmetros registrados são dos elementos com valores significativos na composição química da matriz e dos precipitados arredondados.

TABELA 19 - Composição química em percentagem atômica da matriz e dos precipitados arredondados.

Elemento	Fe	Cr	Mo	Si	Mn
Matriz	80,35	16,89	1,50	0,90	0,35
Precipitados	79,54	17,41	1,59	0,89	0,57

Nota-se que a composição química dos precipitados arredondados é praticamente a mesma da matriz porém, se os precipitados arredondados fossem carbonetos M_7C_3 , o teor de cromo neles deveria ser um pouco maior, mesmo que o feixe eletrônico não atinja somente os precipitados arredondados mas também a matriz.

FIGURA 20 - Espectrograma da matriz no estado homogeneizado

FIGURA 21 - Espectrograma dos precipitados arredondados da matriz no estado homogeneizado

4.5 METALOGRAFIA EM ALTAS TEMPERATURAS

4.5.1 Aparências Metalográficas do Ensaio sob Vácuo

A figura 22 apresenta a microestrutura à temperatura ambiente, onde se tem a matriz em forma de placas, os carbonetos M_7C_3 entre estas placas e os carbonetos granulares de nióbio espalhados aleatoriamente pela microestrutura.

A figura 23 apresenta a microestrutura a 500 °C. Não houve mudança estrutural visível.

A figura 24 apresenta a microestrutura a 700 °C. Ainda não houve mudança estrutural visível.

A figura 25 mostra a microestrutura a 900 °C. Surgem, na matriz, pequenas reentrâncias (pequenas lacunas).

A figura 26 mostra a microestrutura a 1000 °C. Nota-se que as pequenas reentrâncias aumentaram em quantidade.

A figura 27 apresenta a microestrutura após resfriamento até 700 °C e a 5 min nesta temperatura. A microestrutura tem a forma semelhante a da FIGURA 26 e permanece inalterada até o final do ensaio.

A figura 28 apresenta a microestrutura após resfriamento até 700 °C e a 60 min nesta temperatura. Observa-se que não houve mudança visível na microestrutura durante a permanência na isotérmica.

A figura 29 apresenta a microestrutura à temperatura ambiente após o ensaio. Sua aparência é a mesma da isotérmica a 700 °C.

FIGURA 22 - microestrutura à temperatura ambiente. Aumento 280x.

FIGURA 23 - Microestrutura a 500 °C. Aumento 280x.

FIGURA 24 - Microestrutura a 700 °C. Aumento 280x.

FIGURA 25 - Microestrutura a 900 °C. Aumento 280x.

FIGURA 26 - Microestrutura a 1000 °C. Aumento 280x.

FIGURA 27 - Microestrutura a 700 °C com 5 min na isotérmica. Aumento 280x.

FIGURA 28 - Microestrutura a 700 °C com 60 min na isotérmica. Aumento 280x.

FIGURA 29 - Microestrutura à temperatura ambiente após ensaio. Aumento 280x.

4.5.2 Aparências Metalográficas do Ensaio Sob Argônio + 2 %H₂

A figura 30 apresenta a microestrutura a 350 °C. A amostra já se encontra um pouco oxidada. Esta oxidação teve início a uma temperatura próxima de 200 °C, começando pela matriz.

A figura 31 apresenta a microestrutura a 500 °C. A amostra apresenta um processo de oxidação acentuado, porém ainda é possível visualizar as fases componentes da microestrutura, com bastante dificuldade.

A figura 32 apresenta a microestrutura a 900 °C. Tem-se a amostra com as fases da microestrutura bem destacadas, em função da diferença de coloração provocada pela oxidação.

A figura 33 apresenta a microestrutura a 1000 °C. Ainda é possível visualizar as fases da microestrutura, com uma certa dificuldade, apesar da oxidação já cobrir toda superfície da amostra.

A figura 34 apresenta a microestrutura a 1168 °C. A amostra já sofreu um processo de fusão. Este processo de fusão teve início quando a temperatura era de 1090 °C.

A figura 35 apresenta a microestrutura à temperatura ambiente, após o ensaio. Observa-se que houve mudanças significativas em função do processo de fusão voltando a microestrutura a um estado bem próximo do inicial, de bruto de fundição.

FIGURA 30 - Microestrutura a 350 °C. Aumento 280x.

FIGURA 31 - Microestrutura a 500 °C. Aumento 280x.

FIGURA 32 - Microestrutura a 900 °C. Aumento 280x.

FIGURA 33 - Microestrutura a 1000 °C. Aumento 280x.

FIGURA 34 - Microestrutura a 1168 °C. Aumento 280x.

FIGURA 35 - Microestrutura à temperatura ambiente após ensaio. Aumento 280x.

4.6 METALOGRAFIA APÓS ATAQUE QUÍMICO

Foram preparados, com reagente químico VILELLA, os quatro estágios da liga obtidos durante o desenvolvimento do estudo: a microestrutura no estado bruto de fundição, figura 36 ; a microestrutura no estado homogeneizado, figura 37 ; a microestrutura após ensaio em platina de aquecimento sob vácuo, em que a amostra foi aquecida segundo o programa ilustrado na FIGURA 10, figura 38; a microestrutura após ensaio de fusão em platina de aquecimento com atmosfera inerte de argônio + 2 %H₂, em que a amostra foi aquecida até 1176 °C e, em seguida resfriada com o desligamento do sistema, figura 39.

A figura 36 mostra a microestrutura no estado bruto de fundição. Nesta microestrutura tem-se a matriz com aspecto liso, “como almofada”; os carbonetos M₇C₃ com aspecto ramificado; e os carbonetos de nióbio NbC, com um formato granular.

A figura 37 mostra a microestrutura no estado homogeneizado. Nesta microestrutura a matriz se apresenta com pequenos precipitados arredondados em toda sua superfície. Os carbonetos M₇C₃ apresentam uma forma mais compacta e os carbonetos NbC não apresentam mudanças microestruturais visíveis.

A figura 38 mostra a microestrutura após ensaio em platina de aquecimento. Observa-se que a matriz apresenta uma quantidade maior de precipitados arredondados do que o material no estado homogeneizado. Os carbonetos M₇C₃ e NbC não apresentaram mudanças microestruturais visíveis.

A figura 39 mostra a microestrutura após fusão em platina de aquecimento. Observa-se que a amostra voltou ao estado de bruta de fundição. Os carbonetos M₇C₃ se tornaram mais agrupados e os carbonetos de nióbio NbC não sofreram alteração morfológica visível.

FIGURA 36 - Microestrutura bruta de fundição. Reagente VILELLA. Aumento 700x.

FIGURA 37 - Microestrutura homogeneizada. Reagente VILELLA. Aumento 700x.

FIGURA 38 - Microestrutura após ensaio em platina de aquecimento.
Reagente VILELLA. Aumento 700x.

FIGURA 39 - Microestrutura após ensaio de fusão em platina a quente.
Reagente VILELLA. Aumento 700x.

5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A proposta deste trabalho é estudar um ferro fundido branco de alto cromo com molibdênio e nióbio. Foi realizado um estudo teórico desta liga, sua caracterização utilizando algumas técnicas usuais e, com a técnica de METALOGRAFIA EM ALTAS TEMPERATURAS, procurou-se visualizar seu comportamento metalográfico durante os ciclos térmicos tendo como referência a curva de TRANSFORMAÇÃO - TEMPO – TEMPERATURA (curva TTT).

A análise química, por via úmida, apresentou valores de porcentagem em peso dos elementos mostrados na TABELA 07, que enquadra a liga, segundo a norma da AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (1975) ASTM A532, como um ferro fundido branco de alto cromo com molibdênio e nióbio classe II B.

Esta liga apresenta a relação $(\% Cr) / (\% C) = 5,44$ e de acordo com o diagrama ilustrado pela FIGURA 15, proposto por JACKSON (1970), ela está situada numa região onde os produtos de solidificação são austenita e carbonetos M_7C_3 .

GREGOLIN (1990) afirmou que os produtos de solidificação, para uma liga que tem como elementos base Fe - Cr - C - Nb, são: austenita, carbonetos M_7C_3 e carbonetos de nióbio NbC.

A FIGURA 08 mostra que o material apresenta uma contração durante o aquecimento entre as temperaturas 804 °C e 844 °C, resultado da transformação de fase parcial da ferrita para austenita. Durante o resfriamento, nota-se um ponto de inflexão de dL/L_0 à temperatura de 335 °C. Isto se deve à não permanência, na isotérmica (no caso 725 °C), pelo tempo necessário para terminar a reação de transformação parcial da austenita em ferrita, que veio a se realizar no resfriamento a partir da temperatura de 335 °C.

Para o traçado da curva TRANSFORMAÇÃO - TEMPO - TEMPERATURA (curva TTT), os pontos iniciais de transformação foram obtidos para cada isotérmica, como mostra a TABELA 08. O interesse com a curva TTT, ilustrada pela FIGURA 16, é saber os limites a serem impostos no ciclo térmico sem que haja transformação de fase, ou seja, não cruze a linha de transformação de fase.

MARATRAY & USSEGLIO - NANOT (1971) traçaram as curvas TTT para um ferro fundido branco sem molibdênio e com molibdênio de composições químicas semelhantes à liga estudada neste trabalho, porém sem nióbio. Eles observaram que, sem molibdênio, o período de incubação foi de 150 s e, com molibdênio, 380 s (este é o tempo para o início da transformação isotérmica - “bico” da curva TTT). Observa-se portanto que o efeito do molibdênio para melhorar a temperabilidade (deslocamento da curva TTT para direita) é bem menor do que o efeito do nióbio que, no ferro fundido branco de alto cromo com molibdênio e nióbio estudado neste trabalho, fez o período de incubação aumentar para 2760 s.

GUESSER et al. (1989), estudando o efeito do nióbio na temperabilidade, afirmaram que este efeito estaria ligado ao consumo de carbono para a formação do carboneto NbC, resultando em maior quantidade de cromo dissolvido na matriz.

Segundo ALBERTIN et al. (1985) e GUESSER (1985), a causa deste efeito é que o nióbio, ao se combinar preferencialmente com o carbono, libera molibdênio e, principalmente, cromo para se dissolverem na matriz, aumentando assim a temperabilidade da liga.

O maior valor de dureza VICKERS (HV - 2,5 kg) foi de 920 HV, obtido com a realização de tratamento térmico de têmpera em dilatômetro, com uma velocidade de resfriamento de 6 °C/s, partindo do material homogeneizado.

Dos tratamentos térmicos convencionais, o que deu maior valor de dureza foi o de têmpera em óleo 890 HV, partindo do material homogeneizado.

Na análise por microsonda eletrônica, usou-se as amostras do material no estado bruto de fundição, no estado homogeneizado e após ensaio em platina de aquecimento. Para cada uma das amostras foi apresentada: a microestrutura com aumento de 1000x; a composição química em porcentagem em peso da amostra e das fases da liga; a porcentagem em peso da amostra e a distribuição dos elementos nas fases da microestrutura. Observou-se, pela porcentagem em peso, que não houve mudança de composição significativa nos três estágios analisados. Apenas na amostra no estado homogeneizado, o composto de molibdênio (possível M_2C) apresentou uma queda no teor de ferro e um aumento no teor de molibdênio.

A distribuição dos elementos, nas fases das amostras analisadas por microsonda eletrônica, seguiu um padrão bem definido. De acordo com a TABELA 18, verificou-se que: a matriz é composta por cerca de 54 % do ferro da amostra, 16 % do cromo e 2,3 % do molibdênio; o composto M_7C_3 é um carboneto

constituído de mais ou menos 27 % do ferro da amostra, em torno de 63 % do cromo e cerca de 15 % do molibdênio; o composto NbC é um carboneto de nióbio com praticamente todo nióbio da amostra, com cerca de 97 %, 1,3 % de ferro e 2,7 % do cromo; o composto de molibdênio, provavelmente um carboneto do tipo M_2C , é constituído por cerca de 82 % do molibdênio da amostra, 18 % do ferro, 18 % do cromo e 2,5 % do nióbio.

A quantidade de molibdênio no carboneto está acima do resultado obtido com a aplicação da equação $(\% \Delta Mo) = 0,53 (\% Mo) - 0,05$. Este valor seria próximo de 50 %Mo e o valor obtido foi em torno de 82 %Mo.

O teor de cromo no carboneto M_7C_3 é de 45 %Cr, para um ferro fundido ligado ao cromo. A liga estudada apresentou um valor bem maior em torno de 63 %Cr.

A amostra, no estado bruto de fundição, apresentou, na aparência metalográfica obtida no MEV, a matriz, com aspecto liso; o carboneto M_7C_3 , com aspecto fragmentado; o composto de molibdênio (possível M_2C), com a forma de espinha de peixe que aparece no canto inferior direito da figura com a cor prateada; e o carboneto de nióbio NbC, com uma forma granular, FIGURA 17.

O composto de molibdênio que, segundo COSTA et al. (1987), é um carboneto do tipo M_2C , somente foi detectado no ensaio realizado com microsonda eletrônica, porque no microscópio ótico ele apresenta as mesmas características do carboneto M_7C_3 , não sendo possível a sua identificação.

A amostra, no estado homogeneizado, apresentou, na aparência metalográfica obtida no MEV, a matriz com uma grande concentração de precipitados arredondados. O carboneto M_7C_3 mostrou uma configuração compacta nas diversas regiões da amostra. O composto de molibdênio (possível M_2C), parte

central e canto superior esquerdo da figura, apresentou uma forma mais fragmentada em relação à amostra no estado bruto de fundição, FIGURA 18.

COSTA et al. (1987) estudaram o efeito do nióbio na microestrutura de ferros fundidos brancos de alto cromo, em forma de bolas de 40 mm a 75 mm de diâmetro, contendo 2,35% ~ 2,53% de carbono, 16,32% ~ 17,74% de cromo, 0,5% ~ 2,0% de molibdênio e até 2,3% de nióbio. Esta liga foi submetida a um tratamento térmico que constou de aquecimento até a temperatura de 960 °C com permanência nesta temperatura por 3 h e resfriamento com ar forçado. Com a realização deste tratamento térmico, ocorreu intensa precipitação de carbonetos secundários. Apesar de ser o tratamento térmico um pouco diferente, isto talvez possa explicar a grande concentração de precipitados arredondados na matriz da amostra, no estado homogeneizado do ferro fundido branco de alto cromo com molibdênio e nióbio, estudado neste trabalho.

A amostra, após ensaio em platina de aquecimento, apresentou, na aparência metalográfica obtida no MEV, a matriz toda enrugada, o carboneto M_7C_3 um pouco mais disperso que nas microestruturas anteriores e o composto de molibdênio (possível M_2C) não apresentou modificação microestrutural visível, FIGURA 19.

Na análise por metalografia em altas temperaturas foram realizados dois ensaios. Um com a programação ilustrada pela FIGURA 10, mantendo a amostra sob vácuo de $5,0 \times 10^{-4}$ mbar. O outro sob uma atmosfera com um fluxo de argônio mais 2 % de hidrogênio, sendo que a amostra era para ser aquecida a 1200 °C, a 60 °C/min, porém a temperatura não ultrapassou 1176 °C. Esta temperatura foi mantida por 5 min, em seguida o equipamento foi desligado e a amostra esfriada até a temperatura ambiente dentro da platina de aquecimento.

Foi constatado que, no ensaio com argônio, a oxidação começa a uma temperatura próxima de 200 °C e com vácuo a 400 °C. Esta oxidação é função da quantidade de cromo da amostra e do número de moléculas de oxigênio que permanece na câmara. De acordo com a hipótese de AVOGADRO, com uma temperatura próxima de 800 °C e um fluxo de argônio, permanecem ainda cerca de 10^{15} moléculas de oxigênio por centímetro cúbico da câmara e, com o vácuo de 10^{-4} mbar, cerca de 10^{11} moléculas de oxigênio por centímetro cúbico da câmara, o que seguramente provocou a oxidação da amostra. Isto pode ser minimizado se o material a ser analisado tiver uma boa resistência à formação de óxido ou se for diminuída sensivelmente a quantidade de oxigênio no interior da câmara.

Após ensaios realizados tanto com argônio como com vácuo, verificou-se a existência de um acentuado processo de oxidação. Segundo LOZINSKII (1961), se a amostra de uma liga contendo cromo for aquecida, mesmo sob vácuo ou sob um fluxo de gás inerte, à medida que a temperatura aumenta, finas camadas de óxido se depositam sucessivamente na superfície dessa amostra. Isto explica as constantes mudanças de cor, porque, a cada camada de óxido depositada, a luz incidente sofre variações do comprimento de onda dominante, da reflectância média e do fator de pureza que são os parâmetros responsáveis pela alteração da cor, segundo o estudo de diagrama de cromaticidade, apresentado no livro de Física IV de SEARS & ZEMANSKY (1965).

Conseguiu-se minimizar este processo de oxidação quando os dois sistemas vácuo e argônio foram acoplados à câmara de aquecimento. Com isto foi possível passar um fluxo de argônio, eliminando-se praticamente todo oxigênio da câmara, antes de se fazer vácuo. Quando a bomba de vácuo é ligada, aciona um dispositivo de vedação do fluxo de argônio, para diminuir o seu consumo.

As FIGURAS 22 a 29 mostram as aparências metalográficas do ensaio sob vácuo. Entre 800 °C e 1000 °C, a amostra apresentou pequenas lacunas em toda superfície. Quando a amostra, após resfriamento, atingiu a

isotérmica de 700 °C, a microestrutura tomou a forma que permaneceu inalterada até o final do ensaio. Esta experiência foi realizada praticamente sem oxidação da amostra. Não aconteceram portanto as constantes mudanças de coloração.

As FIGURAS 30 a 35 mostram as aparências metalográficas do ensaio sob atmosfera de argônio com 2 % de hidrogênio. A oxidação iniciou-se a uma temperatura próxima de 200 °C e foi tomando conta da superfície da amostra. Quando a temperatura atingiu 1090 °C, iniciou-se a fusão da superfície da amostra. A 1176 °C, houve uma estabilização do processo, a temperatura não aumentou até que o sistema foi desligado, depois de 5 min. Quando o sistema foi desligado, praticamente toda a superfície da amostra já havia sofrido o processo de fusão, com exceção dos carbonetos de nióbio NbC, que permaneceram inalterados durante toda a experiência.

As FIGURAS 36 a 39 mostram a microestrutura atacada com reagente VILELLA, nos quatro estágios do estudo: no estado de bruta de fundição, no estado homogeneizado, após ensaio em platina de aquecimento e após ensaio de fusão em platina de aquecimento. A microestrutura no estado de bruta de fundição apresenta a matriz com aparência lisa, os carbonetos M_7C_3 com formato de pétalas e os carbonetos de nióbio NbC numa forma granular compacta. A microestrutura no estado homogeneizado apresenta a matriz com aspecto granulado, os carbonetos M_7C_3 se apresentam com a forma semelhante ao da amostra bruta de fundição, apenas um pouco mais compactados e os carbonetos de nióbio NbC, sem alteração visível. A microestrutura após ensaio em platina de aquecimento apresentou a matriz com um aumento na quantidade de precipitados arredondados, os carbonetos M_7C_3 se apresentaram mais fragmentados tomando a forma de folhas e os carbonetos de nióbio NbC permaneceram sem alteração visível. A microestrutura após ensaio de fusão em platina de aquecimento apresentou a matriz com aspecto liso semelhante ao da amostra bruta de fundição, os carbonetos M_7C_3 mais agrupados, porém mais ramificados e alongados que os dos outros estágios e os carbonetos de nióbio NbC continuaram sem alteração visível.

6 CONCLUSÕES

Pela sua composição, a liga estudada é um ferro fundido branco de alto cromo com molibdênio e nióbio. Apresenta uma microestrutura no estado bruto de fundição composta de matriz austenítica, carbonetos M_7C_3 , carbonetos de nióbio NbC e carbonetos de molibdênio do tipo M_2C .

A adição de nióbio e molibdênio dobrou a quantidade de cromo dissolvida na matriz. Na equação $(\%Cr_m) = 1,95 [(\%Cr) / (\%C)] - 2,47$, o teor de cromo na matriz de uma liga Fe - Cr - C com $[(\%Cr) / (\%C)] = 5,44$ é em torno de 8 %, enquanto o valor obtido na liga estudada foi em torno de 16 %. Este aumento no teor de cromo dissolvido na matriz melhora sensivelmente a temperabilidade e as resistências ao desgaste e à corrosão.

A adição de Nb aumentou sensivelmente o período de incubação, permitindo velocidade crítica de resfriamento de até 0,12 °C/s.

Foi constatada, com auxílio da microsonda eletrônica, a baixa solubilidade do nióbio nas fases sólidas austenita e carbonetos M_7C_3 , bem como de ferro e cromo na fase sólida carbonetos NbC.

Os precipitados arredondados da matriz do material no estado homogeneizado apresentaram praticamente a mesma composição química da matriz. Isto sugere que estes precipitados arredondados não são carbonetos do tipo M_7C_3 , porque teriam uma quantidade de cromo muito maior. Esta formação pode ser um carboneto secundário do tipo M_6C , precipitado em função do tratamento térmico de homogeneização.

No ataque térmico, sob um fluxo de argônio mais 2 % de hidrogênio, a oxidação da superfície da amostra iniciou-se pela matriz a uma temperatura próxima de 200 °C. A uma temperatura próxima de 600 °C, iniciou-se a oxidação nos carbonetos do tipo M_7C_3 . Apenas os carbonetos de nióbio não sofreram processo de oxidação. A liga apresentou um ponto de início de fusão a 1090 °C e, quando a temperatura atingiu 1176 °C, toda superfície da amostra já havia se fundido, com exceção dos carbonetos de nióbio NbC. Houve, portanto, um abaixamento do ponto de fusão da liga ternária Fe - Cr - C com a adição dos elementos de liga molibdênio e nióbio. O ponto de fusão desta liga ternária se situa em torno de 1300 °C.

A oxidação, durante o aquecimento, começou na matriz (200 °C), fase da amostra que possui baixa concentração de cromo e, em seguida, a oxidação atingiu os carbonetos M_7C_3 (600 °C). Os carbonetos de nióbio possuem excelente resistência à oxidação em altas temperaturas, pois não apresentaram alteração durante os ensaios.

No ataque térmico sob vácuo, não foi observado o processo de oxidação acentuado do ensaio com argônio mais 2 %H₂. A superfície da amostra não apresentou mudança microestrutural visível até a temperatura de 800 °C. A partir de 800 °C, a superfície da amostra começou a apresentar “pequenos buracos” que foram aumentando de quantidade até 1000 °C e permaneceram até o final do

ensaio. Isto pode ser um processo de vaporização de carbono e metais, da superfície livre da amostra, que começa a se acentuar em temperaturas acima de 800 °C, deixando esta superfície com falhas.

Os estudos utilizando a técnica de metalografia em altas temperaturas determinam as temperaturas onde ocorrem as transformações numa liga metálica. Isto pode representar economia, porque não é preciso manter temperaturas de tratamentos térmicos acima do estritamente necessário.

A técnica de metalografia em altas temperaturas permite acompanhar as transformações que acontecem em ligas metálicas durante os tratamentos térmicos, o que vislumbra a possibilidade de se obter ligas com propriedades predeterminadas.

7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Determinar a relação entre o período de incubação e o teor de nióbio em ferros fundidos brancos de alto cromo com nióbio e com molibdênio e nióbio.

Determinar as fases presentes na microestrutura dos ferros fundidos brancos de alto cromo com molibdênio e nióbio após os diversos tratamentos térmicos e relacionar com a resistência ao desgaste.

Determinar as influências nas propriedades das ligas ferrosas causadas pelas alterações microestruturais ocorridas durante os tratamentos térmicos, utilizando-se das aparências metalográficas em altas temperaturas.

Produzir, com auxílio dos ensaios em platina de aquecimento, material didático em vídeo como, por exemplo, as transformações de fase em ligas ferrosas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBERTIN, F.; AMBROSIO FILHO, F.; FUOCU, R.; GOLDENSTEIN, H. (1985). Ferros fundidos brancos resistentes ao desgaste abrasivo. In: *Congresso Brasileiro de Fundição*, 3. São Paulo, 1985. Anais ABIFA, p. 18-32.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (1986). ASTM A532/75. Standard specification for abrasion - resistant cast - iron. In *Annual book standards*. Philadelphia, section 1, p. 536 - 39
- ARNOLD, B. K.; SARE, I. R. (1989). A thermal analysis study of alloy white cast irons. *The Foundryman*, v. 82, n. 2, p. 71-6, Feb.
- BEREZA, J. M. (1981). Wear and impact resistant cast irons. *The British Foundryman*, p. 205, Oct.
- BRAMFITT, B. L.; BENSCOTER, A. O.; KILPATRICK, J. R.; MARDER, A., R. (1974). The use of hot - stage microscopy in the study of phase transformations. *Metallography - A Pratical Tool for Correlating the Structure and Propertiers of Materials*, ASTM STP 557, p. 43-70.
- CHEN, H. - X.; CHANG, Z. - C.; LU, J. - C.; LIN, H., - T. (1993). Effect of niobium on wear resistance of 15 %Cr white cast iron. *Wear*, v. 166, p. 197-201.
- CHIAVERINI, V. (1977). *Aços e Ferros Fundidos*. 4 ed., ABM, São Paulo.
- CIAS, W. W. (1974). Austenite transformation kinetics and hardenability of heat - treated 17,5 %Cr white cast irons. *Transaction of the American Foundrymen's Society*, v. 82, p. 317-28

- COLPAERT, H. (1974). Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns. *Editora Edgard Blücher Ltda*, São Paulo.
- COSTA, P. H. C.; PIESKE, A.; BAUMER, I.; MOEHLEMANN, G. (1987). Efeito do nióbio sobre a microestrutura e resistência ao desgaste de ferros fundidos brancos. In: *Congresso Brasileiro de Fundição*, 4., São Paulo. Anais ABIFA São Paulo, p. 171-84.
- DUPIN, P.; SAVERNA, J., SCHISSLER, J. M. (1985). Etude structurale de fontes blanches à 17 %Cr. *Hommes et Fonderie*, p. 19-28, jan.
- DURMAN, R. W. (1972). The application of alloyed white cast irons in a crushing and materials handling processes. *The British Foundryman*.
- FAZANO, C. A. T. V. (1972). A prática metalográfica. *Editora Hemus*, São Paulo.
- FUNDIÇÃO & SERVIÇOS (1997). Microestrutura define as propriedades de desgaste dos ferros fundidos brancos. Ano VII, p.20 – 35, jul.
- GAHR, K. H.; DOANE, D. V. (1980). *Metallurgical Transactions*, v. 11A, p. 613-20, Apr.
- GOOSSENS, L. J. M.; COSTA, P. H. C.; SANTOS, A. B. (1979). Influências do teor de carbono em ferros fundidos brancos com 15 %Cr e 3 %Mo. *Metalurgia - ABM*, v.35, n.262, p.591-6, set.
- GREGOLIN, J. A. R. (1990). *Desenvolvimento de ligas Fe - C - Cr (Nb) , resistentes ao desgaste*. Campinas. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia, Universidade de Campinas.

- GUESSER, W. L. (1985). Using niobium in high - chromium. *Foundry Management & Technology*, v. 113, p. 50-2, Sept.
- GUESSER, W. L.; COSTA, P.H.C.; PIESKE, A. (1989). Níóbio em ferros fundidos brancos ligados ao cromo para aplicações em desgaste abrasivo. *Metalurgia - ABM* v. 45, n. 381, p. 768 - 76.
- HARRISON, G. L.; DIXON, R. H. T. (1962). Developments in the production and use of martensitic alloy cast iron. *The British Foundryman*, v. 55, n. 4, p. 164-76, Apr.
- JACKSON, R. S. (1970). The austenite liquidus surface and constitutional diagram for the Fe-Cr-C metaestable system. *Journal of the Iron and Steel Institute*, v. 208, n. 2, p. 163-7.
- JACKSON R. S. (1974). Metallurgical and production aspects of high chromium cast iron for abrasion resisting applications. *The British Foundryman*, v. 67, n. 2, p. 34-41, Feb.
- KALININ, V. T.; FILIPCHIK, A. N.; KOLAVENKO, A. P. (1989). Method of revealing secondary cementite in white cast iron. *Industrial Laboratory*, v. 55, n. 1, p. 57-9.
- KULMBURG, A.; KORNTHEUER, F.; SCHIMMEL, P. (1974). Use of high temperature microscopy in quality control. *Praktische Metallographie*, v. 11, n. 4, p. 183-6, Apr.
- LAIRD II, G.; BROWN, R. R.; NIELSEN, R. L. (1991). Factors affecting eutectic solidification of Cr - Ni (- Si - Mn) white cast irons. *Materials Science and Technology*, v. 7, p. 631-42, July.

- LOZINSKII, M. G. (1961). High temperature metallography. *Pergamon Press*, New York.
- MARATRAY, F. (1971). Choise of aproprate compositions for chromium-molybdenum white irons. *AFS, Transactions*, v. 79, p. 121-4.
- MARATRAY, F. (1979). Alloyed abrasion and wear resisting white iron. In: *Foundry Technology for the 80's BCIRA*, Birmingham. University of Warwick., v. 7, n. 1, p. 7-21, Apr.
- MARATRAY, F.; USSEGLIO - NANOT, R. (1970). Factors affecting the structure of chromium - molybdenum white irons. *Climax Molybdenum*. Paris, p. 3-32.
- MARATRAY, F.; USSEGLIO - NANOT, R. (1970). Transformation characteristics of chromium and chromium-molybdenum white irons. *Climax Molybdenum*. Paris, p. 7.
- POWELL, G. L. F.; BEE, J. V. (1996). Secondary carbide precipitation in na 18 wt % Cr - 1 wt % Mo white iron. *Journal of Materials Science*, v. 31, p. 707-11.
- ROTHERY, W. H. (1968). Microestrutura das ligas de ferro. *Editora Edgard Blücher Ltda*, São Paulo.
- RUIZ, A. I. (1996). *A presença do nióbio em ferro fundido branco de cromo - molibdênio - traçado da curva transformação - tempo - temperatura*. São Carlos. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- RUIZ, A. I.; ROLLO, J. M. D. A.; DI LORENZO, P. L. (1995). Transformação de fase por dilatométrica: curva TTT do ferro fundido branco de alto cromo. In: *Congresso Anual da ABM*, 50., São Paulo. Anais São Paulo, ABM.

SEARS, F. W.; ZEMANSKY, M. W. (1965). Física Parte III, cap. 45, p. 972-92.

Ao Livro Técnico S. A. Rio de Janeiro.

SRINIVASSAIV, J.; PATAWARDHN, A. K.; METHTA, M. L. (1977). Effect of manganese and copper additions on microstructure of chromium white cast iron.

AFS, International Cast Metal Journal, v. 2, n. 1, p. 57-60, Mar.

STRANSKY, K.; KRALOVA, M. (1965). La structure des aciers moulés à haute teneur en chrome, par microscopie à chaud. *Fonderie*, n. 237, p. 353-60, Nov.

TSCHIPTSCHIN, A. P.; SINATORA, A. (1990). Comportamento em desgaste de ferros fundidos brancos de alto cromo revenidos contendo vanádio. In: *Congresso Anual da ABM, 45*, São Paulo. Anais ABM São Paulo, p. 19-31.