

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

GLAUCO DIAS PAULO

Estudo da influência do teor de cromo na microestrutura, dureza e oxidação de um ferro fundido branco multicomponente (FFBM)

Lorena

2016

GLAUCO DIAS PAULO

Estudo da influência do teor de cromo na microestrutura, dureza e oxidação de um ferro fundido branco multicomponente (FFBM)

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciência de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Gilberto Carvalho Coelho

Edição reimpressa e corrigida

Lorena - SP

Novembro, 2016

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

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Paulo, Glauco Dias
Influência do teor de cromo na microestrutura,
dureza e oxidação de um ferro fundido branco
multicomponente / Glauco Dias Paulo; orientador
Gilberto Carvalho Coelho - ed. reimp., corr. -
Lorena, 2016.
94 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós
Graduação em Engenharia de Materiais na Área de
Materiais Convencionais e Avançados) - Escola de
Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.
2016
Orientador: Gilberto Carvalho Coelho

1. Cromo. 2. Ferro fundido . 3. Dureza . 4.
Oxidação . I. Título. II. Coelho, Gilberto Carvalho,
orient.

Dedico este trabalho aos meus pais Antonio Celso Paulo e Celia Aparecida Dias Paulo e ao meu avô Brasílio Paulo que são exemplos de determinação e dedicação.

“Jamais considere seus estudos como uma obrigação, mas como uma oportunidade invejável para aprender a conhecer a influência libertadora da beleza do reino do espírito, para seu próprio prazer pessoal e para proveito da comunidade à qual seu futuro trabalho pertencer”.

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Agradeço em especial à minha família pelo apoio, incentivo aos estudos e em acreditar que o estudo é o alicerce de uma base sólida. Meu muito obrigado pela oportunidade gerada desde pequeno no estudo.

Ao meu avô Basílio Paulo, mesmo com sete anos de ausência foi uma pessoa muito importante que ajudou na construção da minha educação.

À pessoa que está sempre disponível para me apoiar em tudo que preciso e pelo incentivo para finalizar esse trabalho, muito obrigado Eleonora Thais Alvarez de Carvalho.

À Gerdau, unidade de Pindamonhangaba, pelo fornecimento de matéria prima e oportunidade de realizar esse trabalho.

Ao Dr. Mario Boccalini Junior pela oportunidade do trabalho e convívio com as pessoas do IPT, em especial à técnica Alzira Vicente Oliveira Corrêa, meus sinceros agradecimentos pelo tempo dedicado no desenvolvimento de qualquer assunto relacionado a esse trabalho e pela amizade.

Ao Laboratório de Corrosão e Proteção do IPT, em especial à Dra Taeko Yonamine Fukuhara, pelo tempo dedicado na etapa de caracterização microestrutural dos corpos de provas oxidados.

Às pessoas do LFS, Laboratório de Fenômenos de Superfície da EPUSP, que colaboraram de alguma forma no desenvolvimento desse trabalho. Ao Dr. Mario Vitor Leite por toda atenção, dedicação, incentivo e discussões para o término desse trabalho, meu muito obrigado.

A Dra. Claudia Regina Serantoni pelo incentivo no trabalho e entendimento da importância do mestrado.

Ao orientador Dr. Gilberto Carvalho Coelho pela ajuda no desenvolvimento desse trabalho bem como as diretrizes.

RESUMO

PAULO, G.D. **Estudo da influência do teor de cromo na microestrutura, dureza e oxidação de um ferro fundido branco multicomponente.** 2016. 94 p. Dissertação (Mestrado em Ciência) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2016.

Foi estudado o efeito da variação do teor de cromo, em 3%, 6% e 9% em massa, na microestrutura, dureza e oxidação de um ferro fundido branco multicomponente. O Thermo-Calc versão 5 foi a ferramenta utilizada para cálculos termodinâmicos que resultaram na previsão das fases formadas para cada liga. Experimentalmente, foram realizados os seguintes estudos: i) caracterização microestrutural das ligas fundidas com os diferentes teores de cromo na condição bruta de fundição; ii) ensaio de dureza na matriz duplamente revenida em cinco diferentes temperaturas entre 400 °C e 600 °C; e iii) ensaio de termogravimetria em atmosfera controlada de 71,2 % N₂ + 17,8 % O₂ + 11% H₂O, com temperatura constante em 650 °C e por um tempo de 240 minutos.

O resultado da caracterização microestrutural permitiu identificar que, com o aumento do teor de cromo, houve aumento da fração volumétrica de carbonetos eutéticos e redução do espaçamento dendrítico secundário.

Com as medidas de dureza da matriz após tratamento térmico verificou-se que, independentemente do teor de cromo, o pico de máxima dureza ocorre na temperatura de duplo revenimento de 550°C e, nessa temperatura, a amostra com 9% de cromo exibiu o maior valor de dureza.

O ganho de massa das amostras submetidas ao ensaio de termogravimetria foi inversamente proporcional ao aumento de teor de cromo e todas as ligas apresentaram cinética de oxidação parabólica. A caracterização da seção transversal das amostras oxidadas, realizada por meio de um FIB, permitiu identificar, na amostra com 9% de cromo, uma nano camada de óxido de cromo, estrutura decisiva para a menor taxa de oxidação.

Os resultados desse estudo permitem concluir que a variação do teor de cromo afeta de maneira significativa a resistência à oxidação, a dureza da matriz e a fração volumétrica de carbonetos eutéticos.

Palavras-chave: Cromo. Ferro Fundido, Dureza, Oxidação.

ABSTRACT

PAULO, G.D. **Study of the influence of chromium content in the microstructure, hardness and oxidation of a multicomponent white cast iron.** 2016. 94 p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena. Universidade de São Paulo, Lorena, 2016.

The effect of chromium variation, 3%, 6% and 9% Cr in mass in the microstructure, hardness and oxidation of a Multicomponent White Cast Iron was studied. The Thermo-Calc software version 5 was the tool used for thermodynamic calculations to predict the phases formed for each alloy. Experimentally, the following studies were carried out: i) microstructure characterization of the as cast alloys with the different chromium contents, ii) hardness test in the double tempered matrix at five different temperature between 400°C and 600° and iii) themogravimetric test with steam atmosphere composed of 71,2 % N₂ + 17,8 % O₂ + 11% H₂O at constant temperature of 650° for 240 minutes.

The result of the microstructure characterization allowed to observe that with increasing chromium content, there was an increase in the volume fraction of eutectic carbides and a reduction of the secondary dendritic spacing.

Independently of the chromium content, a maximum hardness was observed always for double tempered at 550°C and the alloy with 9% of chromium exhibited the highest hardness average value.

The final weight gain was inversely proportional to the increase in chromium content and all alloys showed parabolic oxidation kinetics. The alloy with 9% Cr showed the lowest final mass gain and the surface characterization of the sample after oxidation was carried out and the cross section of the sample was performed by FIB and was observed the formation of a nano-oxide layer on the alloy surface with 9% Cr.

The results of this study leads to the conclusion that the chromium content variation significantly affects the oxidation resistance, the final hardness of the matrix and the volume fraction of eutectic carbides.

Keywords: Chromium. Cast iron. Hardness, Oxidation

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mecanismo para formação de óxido.....	23
Figura 2 – Mecanismo proposto por Wagner.....	24
Figura 3 – Mecanismo proposto por Maak e Wagner.....	25
Figura 4 – (a) Diagrama de equilíbrio ferro/ oxigênio e (b) fração molar de cada óxido em função da temperatura. (imagem não tão clara).....	27
Figura 5 – Esquema simplificado do mecanismo de formação da múltipla camada de óxido em ferro puro para temperatura acima de 570°C.....	27
Figura 6 – Corte transversal da liga P91 quando submetido ao intervalo de 600-700°C e t=100h, (a) atmosfera seca e (b) atmosfera com vapor de água.....	29
Figura 7 – Influência da pressão parcial de oxigênio e vapor de água.....	30
Figura 8 – Curvas de ganho de massa para: (a) atmosfera seca e (b) atmosfera úmida para as amostras A-1, A-2 e A-3.	31
Figura 9 – (a) atmosfera seca, (b) ar + 4% em volume de vapor de água, (c) ar + 7,3% em volume de vapor de água e (d) ar + 12,2% em volume de vapor de água.	32
Figura 10 – Ganho de massa final para as diversas condições ensaiadas.....	32
Figura 11 - Caracterização microestrutural do corte transversal das amostras, (a) bruta de fundição e atmosfera úmida, (b) tratada termicamente e atmosfera úmida, (c) bruta de fundição e atmosfera seca e (d) tratada termicamente e atmosfera seca.	33
Figura 12 – Cinética de oxidação para diferentes teores de vapor de água e tempo.	34
Figura 13 - Mecanismo esquemático de oxidação em ligas Fe-Cr, ricas em cromo, para elevada temperatura em atmosfera úmida.....	35
Figura 14 - Resultado da influência da temperatura no ganho de massa final.	36
Figura 15 – (a) Constante da taxa parabólica de oxidação de cobalto para as diversas pressões parciais de oxigênio e temperaturas determinadas nos experimento de Mrowec e Przybylski e (b) dupla camada de óxido formado no cobalto depois de 10 horas de oxidação para temperatura de 750°C.....	38
Figura 16 –.....	39
Figura 17 – Oxidação dos tipos de carbonetos apresentada por Molinari.....	41
Figura 18 – Resultado da oxidação isotérmica para os aços estudados por LANTERI, V et al para temperatura de 700°C e ponto de orvalho de 50°C.....	43
Figura 19 – Ganho de massa para os aços estudados por Lanteri,, para temperatura de 700°C e ponto de orvalho de 50°C.....	44
Figura 20 – (a) Oxidação da matriz rica em ferro, <i>wiskers</i> , (b) oxidação do MC e (c) oxidação do M ₂ C.....	45
Figura 21 – Oxidação formada no carboneto rico em vanádio, MC, e espectro de EDS.....	46
Figura 22 - Efeito da austenita retida, teor de carbono e temperatura de austenitização.	47
Figura 23 – Relação entre a dureza, teor de austenita retida e temperatura de revenimento. ^[68]	48
Figura 24 – (a) Relação da dureza da liga em (HRC) e dureza da matriz em (HV) com a temperatura de duplo revenimento e (b) microestrutura da liga revenida a 873 K (600°C).	48
Figura 25 - Croqui do molde de areia a cura a frio, medidas em mm.	51
Figura 26 – Croqui da retirada das amostras.	51
Figura 27 – Exemplo da metodologia utilizada para quantificação da fração volumétrica de carbonetos eutético.	53
Figura 28 – Método para quantificar o espaçamento dendrítico secundário.....	53
Figura 29 – Exemplo de como foi realizado o ensaio de dureza.....	54
Figura 30 – Croqui da amostra para ensaio de TG, dimensões em mm.	55
Figura 31- Croqui esquemático da TG utilizada no ensaio.	56
Figura 32 - Croqui da balança termogravimétrica.....	56
Figura 33 – Diagrama de solidificação baseado no modelo Scheil.....	59
Figura 34 – Fração mássica dos carbonetos eutéticos. Modelo Scheil.....	60
Figura 35 – Composição química do carboneto MC. Modelo Scheil.	61

Figura 36 – (a) mapeamento de composição química do carboneto MC para a liga A1-3%Cr e (b) representação esquemática variação da composição química do MC.....	62
Figura 37 – Micrografia óptica da liga A1-3%Cr.(a) – microestrutura geral da liga com presença de carbonetos eutéticos do tipo MC M_2C e (b) detalhe dos carbonetos eutéticos presente na microestrutura. Ataque Murakami e eletrolítico. 500x.....	63
Figura 38 - Micrografia óptica da liga A2-6%Cr.(a) microestrutura geral da liga com presença de carbonetos eutéticos do tipo MC, M_2C e M_7C_3 (b) detalhe dos carbonetos eutéticos. Ataque Murakami e eletrolítico. 500x.....	64
Figura 39 - Micrografia óptica da liga A3-9%Cr.(a) microestrutural geral da liga com presença de carbonetos eutéticos do tipo MC, M_2C e M_7C_3 e (b) detalhe desses carbonetos. Ataque Murakami e eletrolítico. 500x.....	65
Figura 40 – Fração volumétrica de carbonetos para as ligas.....	66
Figura 41 - Gráfico da fração volumétrico versus espaço dendrítico secundário.....	66
Figura 42 – Micrografias obtidas por MEV, elétrons secundários. Ataque profundo, água régia e 2.5kx.....	67
Figura 43 – Gráfico de dureza em Vickers da matriz.....	68
Figura 44 – Curva de ganho de massa versus tempo.....	71
Figura 45 – Curva de ganho de massa ao quadrado versus tempo que exhibe os valores das constantes de oxidação parabólica.....	72
Figura 46 – (a) Macrografia das amostras após ensaio de oxidação e micrografia óptica 100x.....	74
Figura 47 – Caracterização superficial com inclinação de 52° das amostras após oxidação. (a) A1-3%Cr, (b)A2-6%Cr e (c)A3-9%Cr.....	75
Figura 48 – Difratogramas de raios -X das superfícies das ligas após oxidação. (a)A1-3%Cr, (b)A2-6%Cr e (c) A3-9%Cr.....	76
Figura 49 – Detalhe dos óxidos formados na superfície das ligas. (a) A1-3%Cr,(b) A2-6%Cr e (c) 9%Cr.....	77
Figura 50 –(a) óxido de vanádio para a liga A2-6%Cr e (b) espectro de EDS da região.....	78
Figura 51 – (a) óxido de vanádio na região de interface para a liga A2-6%Cr e (b) espectro de EDS da região 2.....	78
Figura 52 – (a) oxidação do carboneto. M_2C , rico em molibdênio e (b) espectro de EDS da região 1.....	79
Figura 53 – Camada de óxido formada na região transversal do corpo. FIB.....	80
Figura 54 – Espectros de EDS das regiões 1 e 2 indicadas na figura 53 (b).....	80
Figura 55 - Camada de óxido formada na região transversal do corpo de prova.....	81
Figura 56 – Espectros de EDS das regiões 1 e 2 indicado na Figura 55(b).....	81
Figura 57 – Micrografia do corte transversal da camada de óxido formada via FIB.....	83
Figura 58 – Espectros de EDS para as regiões indicadas na Figura 57(b).....	83
Figura 59 – (a) estágios de oxidação desenvolvidos por todas as ligas. (b), (c) e (d) estágios particulares para as ligas A1-3%Cr, A2-6%Cr e A3-9%Cr, respectivamente.....	84
Figura 60 – Previsão da característica da camada de óxido protetiva.....	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química das ligas estuda por LANTERI et al.....	43
Tabela 2- Composição química em % em peso das ligas estudadas.	50
Tabela 3- Técnica de ataque utilizado para medir a fração volumétrica de carbonetos eutéticos.....	52
Tabela 4 – Ciclos de tratamento térmicos praticados.....	57
Tabela 5- Principais características das ligas promovidas pelo efeito da variação do cromo.....	58
Tabela 6 – Fração mássica de carbonetos eutéticos por meio de cálculos termodinâmicos.....	60
Tabela 8-Constante da taxa de oxidação e ganho de massa final.....	72

LISTA DE SIGLAS

DEMAR	Departamento de Engenharia de Materiais
EEL	Escola de Engenharia de Lorena
EM	Engenharia de Materiais
LOM	Departamento de Engenharia de Materiais da EEL
USP	Universidade de São Paulo
IPT	Instituto de Pesquisa e Tecnologia
FFBM	Ferro Fundido Branco Multicomponente
MWCI	<i>Multicomponent White Cast Iron</i>
AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
HSS	<i>High Speed Steel</i>
URFAC	Aço alto cromo
FIB	<i>Focused Ion Beam</i>
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
TG	Termogravimetria

LISTA DE SÍMBOLOS

δ	Ferrita delta
γ	Austenita
s	Segundos
m_s	Martensita <i>start</i>
K_p	Constante de oxidação parabólica
Q	Energia de ativação
R	Constante universal dos gases
K_i	Taxa de consumo de metal
D	Coefficiente de interdifusão
V_a	Volume molar
μ	Razão entre o ânion de oxigênio e cátion metálico do óxido

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
1.1	Objetivo	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1	Histórico	19
2.2	Solidificação do ferro fundido branco multicomponente	20
2.2.1	Microestrutura do ferro fundido branco multicomponente.....	21
2.2.2	Tipos de eutéticos e carbonetos	22
2.3	Formação de óxido em ligas ferrosas	23
2.3.1	Modelos de oxidação	26
2.3.2	Tipos de óxidos formados em ligas ferrosas.....	26
2.3.3	Variáveis que afetam o processo de oxidação	29
2.3.3.1	Teor de vapor de água e pressão parcial de oxigênio	29
2.3.3.2	Temperatura e tempo.....	35
2.4	Ligas ferrosas resistentes à oxidação.....	36
2.4.1	Ligas ferrosas Fe-Cr	37
2.4.2	Efeito dos elementos de liga no processo de oxidação.....	37
2.4.3	Formação de uma camada de óxido protetiva de Cr ₂ O ₃	38
2.4.4	Efeito da presença de carbonetos no processo de oxidação.....	40
2.5	Oxidação de cilindro de laminação de tiras a quente.....	42
2.6	Tratamento térmico.....	46
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	50
3.1	Previsão da microestrutura e confecções das ligas	50
3.2	Caracterização microestrutural	52
3.2.1	Microscopia óptica	52
3.2.2	Quantificação da fração volumétrica dos tipos de carbonetos eutéticos.....	52
3.2.3	Medida do espaçamento dendrítico secundário	53
3.2.4	Ensaio de dureza.....	54
3.3	Microscopia eletrônica de varredura e espectrometria de energia dispersiva de raios X	54
3.4	Difratometria de raios X.....	54
3.5	Ensaio de termogravimetria – TG.....	55
3.6	Tratamentos térmicos	57
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	58
4.1	Cálculos termodinâmicos e microestrutura	58
4.2	Dureza.....	68
4.3	Oxidação.....	71
4.4	Caracterização do corpo de prova após oxidação.....	73
4.4.1	Caracterização macroestrutural e óptica.....	73
4.4.2	Caracterização superficial.....	74
4.4.3	Caracterização transversal do corpo de prova após oxidação.....	79
4.4.4	Previsão de uma camada de óxido protetiva de Cr ₂ O ₃	85
5	CONCLUSÕES.....	87
	REFERÊNCIAS.....	82

1 INTRODUÇÃO

O processo de laminação de tiras a quente é composto por duas etapas: a etapa de desbaste e outra denominada acabamento. Em ambas as etapas é utilizado um conjunto de cilindros, composto por um cilindro de trabalho e um cilindro de encosto. Os cilindros de trabalho são aqueles que estão diretamente em contato com a tira e têm como objetivo conferir forma ao produto final.

Os cilindros de trabalho de um laminador de tiras a quente são, na maioria das vezes, constituídos por uma “casca” externa com característica de elevada resistência ao desgaste, produzida, na maioria das vezes, por fundição centrífuga e “núcleo” de aço ou ferro fundido nodular. ^[1]

A deterioração da superfície dos cilindros de trabalho destinados à laminação de tiras a quente é caracterizada pela ação simultânea de vários mecanismos de desgaste, tais como, abrasão, oxidação e fadiga térmica. A combinação dos mecanismos de desgastes que prevalece em cada cadeira de um trem da laminação está associada principalmente com a temperatura de laminação. Assim, para as três primeiras cadeiras, a temperatura de laminação é mais elevada e a combinação do desgaste por fadiga térmica e oxidação são os mecanismos predominantes na deterioração da superfície do cilindro de trabalho. ^[2, 3]

O emprego de ferro fundido branco multicomponente como matéria prima para fabricação de casca de cilindro de laminação a quente proporcionou melhoria na qualidade final da tira laminada, aumento da produtividade do laminador e redução dos custos de produção nas indústrias siderúrgicas. Entretanto, esses materiais apresentam potencial de oxidação quatro vezes maior que as ligas ricas em cromo, como por exemplo, ligas de alto cromo, as quais eram utilizadas nessa aplicação. ^[4]

Essa resistência à oxidação motiva o desenvolvimento de um estudo para avaliar uma alternativa para melhorar esse comportamento o qual é um dos mecanismos principais na deterioração superficial da mesa de cilindros de laminação de tiras a quente.

O presente trabalho investigou a influência da variação do teor de cromo na microestrutura, dureza e na resistência à oxidação de um ferro fundido branco multicomponente. Nesse estudo foi realizada a caracterização microestrutural das ligas, foi avaliada a influência da temperatura de revenimento e do teor de cromo na dureza da matriz e foram realizados ensaios de termogravimetria isotérmica para avaliar o potencial de oxidação das ligas estudada, além da caracterização microestrutural dos corpos de provas oxidados.

1.1 Objetivo

O presente estudo tem como objetivo investigar a influência das variações dos teores de cromo de 3%, 6% e 9% (percentual em massa) na microestrutura, dureza da matriz e no comportamento oxidativo de um ferro fundido branco multicomponente.

Nota: As composições químicas apresentadas neste texto são dadas em percentagem em massa, a menos quando especificado ao contrário.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Histórico

O início da história do aço ferramenta está intimamente relacionado com a evolução dos aços em geral. A incapacidade de produção de aço em grande quantidade promoveu a concentração da aplicação do aço para ferramentas e espadas. O exemplo mais antigo do conhecimento adquirido para produção de aço de alto desempenho está atrelado à produção de espadas produzidas na China e Japão. Essas espadas eram confeccionadas pela junção de múltiplas camadas de aço de alto e baixo carbono, por refusão, seguidas de diversas etapas de forjamento que resultavam em espadas com dureza elevada. ^[5, 6]

Em 1868, Robert Mushet, na Inglaterra, desenvolveu um aço ferramenta pela adição de tungstênio em um aço alto carbono. Esse novo aço é considerado o precursor dos atuais aços rápido. Esse novo aço apresentava a composição nominal de 2%C–2,5%Mn–7%W e algumas vezes 0,5%Cr e 1,10%Si e tinha como característica o endurecimento pelo resfriamento ao ar após forjamento, enquanto que a maioria dos aços convencionais necessitava de resfriamento em água para obter alta dureza. ^[7]

Nos anos seguintes, o mais importante avanço foi a substituição do cromo pelo manganês como resultado de trabalhos produzidos pela Europa Ocidental e Estados Unidos. ^[7,8] A companhia *Crucible Steel*, no início do século XX, patenteou a primeira liga formalmente classificada como aço rápido, que apresentava composição química nominal de 0,7%C–18%W–4%Cr–1%V, denominado AISI T1 na classificação americana, e S 18-0-1 na classificação alemã. ^[8]

Próximo de 1920, o número de aços ferramenta era aproximadamente 12, descritos como aços ferramenta à base de tungstênio e à base de cromo. Eram utilizados para produção de matriz para forjamento a quente e muitos desses aços são ainda produzidos atualmente. Nesse mesmo período, a *American Tool Steel*, organizou um departamento de pesquisa metalúrgica que resultou em novos avanços no desenvolvimento de aços ferramenta, destacando os aços ferramenta de alto cromo para a produção de matriz de forjamento e adição de molibdênio na liga 1%C-5%Cr com objetivo de obter endurecimento pelo resfriamento ao ar. ^[9]

Nos 40 anos seguintes, o mais importante desenvolvimento foi à adição de até 12%Co e o uso de maiores teores de carbono e vanádio e, posteriormente, a substituição parcial do vanádio pelo tungstênio. ^[10, 11] Durante a segunda guerra mundial, a escassez de matéria prima, promoveu o desenvolvimento de novos materiais que continham menor quantidade de elementos de liga. Nesse contexto, em 1950, na Europa, houve a alta

popularidade do aço AISI M2 o qual apresentava composição química nominal de 0,9%C-6%W-4%Cr-5%Mo-2%V, superando o AISI T1. ^[11] Esses aços ricos em molibdênio, como, por exemplo, o AISI M1, contendo 0,8%C-1,5%W-4%Cr-8%Mo-1%V, já eram utilizados nos EUA desde 1930, devido à elevada disponibilidade de molibdênio pela abertura da mina Climax, em Colorado. ^[10]

Em 1970, houve outra tentativa de reduzir o custo dos aços rápidos das séries tungstênio – molibdênio e molibdênio. Essa tentativa foi à substituição do vanádio pelo nióbio cujo elemento de liga é mais barato e forte formador de carbonetos primários, permitindo, assim, o emprego de teores menores de vanádio que era destinado predominantemente para o endurecimento secundário. Porém, a produção de aços rápidos com nióbio está restrita na América do Sul e na antiga União Soviética. ^[11]

Nesse contexto, surge em 1988, o desenvolvimento dos ferros fundidos brancos multicomponentes (*Multicomponent White Cast Iron- MWCI*) nomenclatura indicada pelo Professor Y. Matsubara, que são ligas derivadas do sistema Fe-C-Cr-W-Mo-V. ^[12]

A idéia do uso dessas ligas para produção de cilindros de laminação de tiras a quente resulta das características necessárias para esse tipo de aplicação que requer, necessariamente, capacidade de reter dureza quando submetida à elevada temperatura e resistência ao desgaste. Ambas as características são completamente alcançadas nos tradicionais aços rápidos para ferramenta de corte.

Esses ferros fundidos brancos multicomponentes apresentam faixa de composição química de 1,5-2%C; até 5%W; até 5% Mo; 3-7%Cr, 4-8%V e 2%Nb e foram desenvolvidos a partir da composição química do aço rápido AISI M2 (1%C; 4%Cr; 6%W; 5%Mo; 2%V), porém com teores de carbono e vanádio mais elevados ^[11].

2.2 Solidificação do ferro fundido branco multicomponente

Devido ao elevado teor de carbono presente na composição química dos ferros fundidos brancos multicomponentes destinados a cilindros de laminação de tiras a quente em relação aos aços rápidos para ferramenta de corte, a primeira fase a cristalizar é a austenita e a reação peritética, $\delta+L \rightarrow \gamma$, não ocorre. A seqüência de solidificação ocorreu com a formação da austenita primária promovida pela reação, $L \rightarrow \gamma$, seguida pela decomposição eutética do líquido residual em $L \rightarrow \gamma + \text{carbonetos}$ ^[11].

Iniciada a solidificação pela nucleação dos braços dendríticos de austenita primária, ocorre o crescimento desses braços e, conseqüentemente, o enriquecimento do líquido residual com elemento de liga até que a composição química do líquido residual atinja a

composição do eutético. Em decorrência da diminuição da temperatura, a composição do líquido residual é constantemente alterada e pode formar até três tipos de eutéticos: $\gamma + MC$, $\gamma + M_2C$ e $\gamma + M_7C_3$ [13, 12].

O eutético $\gamma + MC$ é sempre o primeiro a precipitar devido ao elevado teor de vanádio que essas ligas apresentam e as precipitações dos outros eutéticos, $\gamma + M_2C$ e $\gamma + M_7C_3$, ocorrem no estágio final de solidificação, governadas pela segregação dos elementos de ligas e a sequência da precipitação resulta na competição entre os eutéticos que é dependente da composição química global do líquido residual e da taxa de resfriamento. O eutético $\gamma + MC$ é favorecido pelo aumento do teor de W, Mo e V e pela elevada taxa de resfriamento, enquanto que o eutético $\gamma + M_7C_3$ é favorecido por maiores teores de Cr e C e baixas taxas de resfriamento [7, 13].

Quando a solidificação ocorre na maneira convencional, taxa de resfriamento entre 10^{-3} a 10^2 $K.s^{-1}$, as mudanças mais importantes observadas causada pela variação da taxa de resfriamento estão relacionadas ao tamanho das dendritas de austenita e à distribuição dos carbonetos eutéticos, ambos são mais homogêneos quando aplicada refusão do material ou tratamentos de refino por meio pequenas adições de elementos de ligas. [11]

Em processo de solidificação caracterizado como solidificação rápida, taxa de resfriamento de 10^2 a 10^7 $K.s^{-1}$, é observado que o espaçamento dendrítico da microestrutura bruta de fundição apresenta tamanho de célula na faixa de 0,01 a 1 μm , ou seja, duas até quatro ordens de grandeza menor que da microestrutura observada pela solidificação com taxa de resfriamento convencional. [11]

Na etapa de solidificação, quando a formação do eutético M_7C_3 é favorecida e antecede a formação do eutético M_2C , o carboneto M_7C_3 desenvolve a morfologia de plaquetas ramificadas, com extremidade mais espessa e formando uma parede de carboneto em torno da célula eutética. Nesse caso, o eutético M_7C_3 tem o papel de agente nucleante do carboneto M_2C e o carboneto M_2C apresenta morfologia semelhante à placa ou de lamelas finas. Entretanto, quando a formação do eutético M_2C antecede a formação do eutético M_7C_3 , o carboneto M_7C_3 apresenta a morfologia *rodlike* e o carboneto M_2C apresenta a morfologia de plaquetas, atuando como núcleos heterogêneos para a precipitação do eutético M_7C_3 . [12]

2.2.1 Microestrutura do ferro fundido branco multicomponente

A microestrutura de um ferro fundido branco multicomponente destinado a cilindro de laminação é caracterizada por uma matriz resultante da decomposição da austenita, normalmente em martensita e ou bainita, carbonetos secundários precipitados na forma

esférica, austenita retida, assim como por carbonetos eutéticos do tipo MC, M₂C e M₇C₃ distribuídos em regiões interdendríticas ou intercelulares.

Depois do tratamento térmico de têmpera e revenimento, a microestrutura de um ferro fundido branco multicomponente é composta por matriz martensita revenida, carbonetos esféricos secundários precipitados durante a solidificação e finos carbonetos esféricos secundários precipitados durante a etapa de revenimento com tamanho menor que 1µm sendo esses carbonetos principalmente dos tipos MC e M₂₃C₆.^[14]

As frações volumétricas de carbonetos eutéticos do tipo M₂C e M₇C₃ raramente alcançam 5% em volume cada um deles.^[11] Um equilíbrio entre as durezas dos carbonetos presente na matriz e a dureza da matriz é objetivado nesses materiais e caso a dureza da matriz seja excessivamente menor que as durezas dos carbonetos, haverá um desgaste desigual e rápido da matriz, promovendo protuberâncias de carbonetos na superfície do cilindro. Esse fenômeno altera o atrito entre o cilindro de laminação e a tira.^[15]

2.2.2 Tipos de eutéticos e carbonetos

O eutético MC apresenta três classificações distintas e são caracterizados como: (i) divorciada, quando o carboneto eutético MC surge em cristais isolados, irregulares, com ligação limitada entre as fases eutéticas; (ii) regular-complexa, com elevado grau de cooperação entre as fases eutéticas e (iii) o carboneto MC apresenta a morfologia ramificada do tipo *pentallike*.^[16, 17]

O carboneto eutético MC apresenta sua composição rica em vanádio e nióbio com cromo em menor quantidade. Sua formação ocorre a partir da decomposição eutética do líquido interdendrítico com elevadas concentrações de vanádio e carbono. Apresenta estrutura cristalina cúbica de face centrada e dureza aproximadamente de 3000 HV.^[18]

O eutético M₂C apresenta morfologias que podem ser influenciadas pela composição química, velocidade de resfriamento e pequenas quantidades de alguns elementos como, por exemplo, alumínio e nitrogênio.^[11, 19] O eutético M₂C irregular apresenta como característica contornos serrilhados com dificuldade de definir claramente a interface entre a matriz e a poça eutética e sua formação é influenciada pela baixa taxa de resfriamento ou elevados teores de vanádio.^[20, 21] Para esse eutético, o carboneto do tipo M₂C tem a morfologia de lâminas e uma tendência de se apresentarem em agrupamentos radiados, do tipo *fanlike*, emplumado, ou *feathery*, em penas. Essa morfologia tem como característica uma ramificação extensa, com papel de evitar o crescimento excessivo pela austenita e, conseqüentemente, manter o carboneto M₂C como a fase predominante no eutético.^[11]

O eutético M₂C regular-complexo, apresenta contornos mais suaves distinguindo claramente a interface entre a poça eutética e matriz. Isso possibilita uma distribuição regular dos carbonetos eutético do tipo M₂C por toda a área do eutético, gerando células macro facetadas. ^[21] Elevada taxa de resfriamento ou baixos teores de vanádio e pequenas adições de alguns elementos, como por exemplo, nitrogênio e cálcio, favorecem o eutético M₂C regular-complexo. ^[20, 21]

O carboneto eutético do tipo M₂C dissolve todos os principais elementos que compõem o ferro fundido branco multicomponente, porém com destaque para a capacidade de dissolver elevado teor de molibdênio. Apresenta estrutura cristalina do tipo hexagonal compacta e dureza de aproximadamente 2000 HV. ^[11]

O carboneto eutético M₇C₃ apresenta dois tipos de morfologia, descritas como ripas ou ledeburítica, e pode coexistir com outros carbonetos como, por exemplo, MC, M₆C e M₂C. Possui o elemento cromo como majoritário em sua composição seguido de ferro, manganês, vanádio e molibdênio em ordem decrescente de composição e pode apresentar estrutura cristalina hexagonal ou ortorrômbica. ^[22]

2.3 Formação de óxido em ligas ferrosas

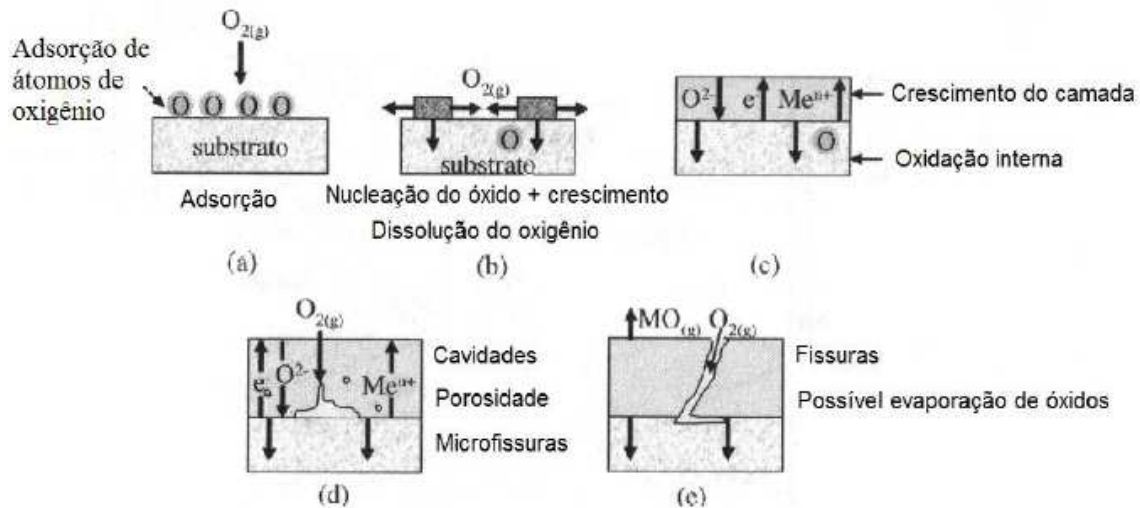
A formação de óxido é um mecanismo termicamente ativado, ou seja, a formação de óxido e sua velocidade de crescimento estão fortemente associadas à temperatura a qual o metal está submetido. A taxa de crescimento da camada de óxido é dependente da temperatura e pode ser representada por uma equação do tipo de Arrhenius abaixo.

$$kp = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad \text{Equação 1}$$

O termo Q representa a energia de ativação para movimentação de íons para a reação de oxidação acontecer, T é a temperatura absoluta, A, é uma constante e R é a constante universal dos gases. ^[23]

A formação de uma camada de óxido é promovida pela interação do metal com o oxigênio. Nessa etapa, há a adsorção de oxigênio da atmosfera no metal, seguida da formação dos primeiros núcleos de óxido os quais apresentam cinética de crescimento baixa. A quantidade de defeitos, poros, microtrincas presentes na camada de óxido pode acelerar a oxidação do material. Esses defeitos são considerados caminhos para o oxigênio encontrar o metal do substrato. ^[24] Esse mecanismo de oxidação está exibido na Figura 1.

Figura 1 - Mecanismo para formação de óxido.



Fonte: referência [24]

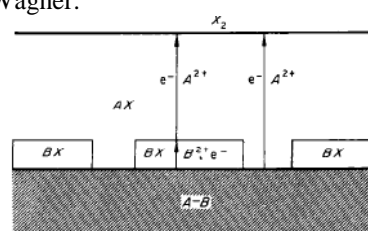
Segundo HUNTZ, e MOLINS, [25], há elementos que apresentam maior afinidade com o oxigênio e isso provoca a chamada oxidação seletiva. O elemento que apresenta a maior afinidade com oxigênio tem a capacidade de migrar pela camada de óxido formada e continuar o mecanismo de oxidação.

Numerosos estudos têm descrito que a camada de óxido formada, para a maioria dos metais quando submetidos à elevada temperatura, é composta por uma monocamada ou por uma dupla camada de óxido.

A primeira tentativa de explicar o mecanismo de formação de uma camada dupla de óxidos heterogêneos em ligas bimetálicas, por exemplo, Fe-Cr, foi Wagner. [26]

De acordo com esse mecanismo proposto, a camada mais externa, dessa dupla camada, é monofásica e composta por AX, enquanto que a camada mais interna é heterogênea e composta por uma mistura de AX + BX. As características dessa camada são típicas de ligas em que o metal base A apresenta pouca facilidade para oxidar quando comparado com o metal B e AX e BX são insolúveis entre si. De acordo com essa hipótese, no primeiro estágio de reação, há a formação de núcleos composto por elementos de liga que compõe a liga. Em seguida, ocorre o surgimento de pequenas quantidades, ilhas, de AX e BX, formadas por difusão de íons e elétrons a partir da superfície do material através de defeitos de rede presente no material. A Figura 2 exemplifica esse mecanismo proposto por Wagner.

Figura 2 – Mecanismo proposto por Wagner.

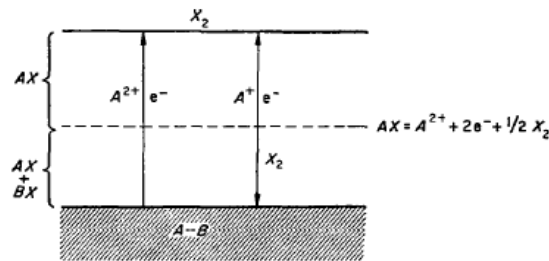


Fonte: referência [26]

Entretanto, esse mecanismo proposto por Wagner diverge dos resultados observados experimentalmente para ligas binárias. Essa inconsistência pode ser atribuída ao fato de que AX e BX são insolúveis e a taxa de crescimento de BX na superfície da liga pode ser considerada a mesma na superfície do metal puro.

Posteriormente, WAGNER, e MAAK, F.[27] propuseram um novo modelo para a formação de uma dupla camada de óxidos heterogêneos para ligas bimetálicas. Esse modelo foi baseado na dissociação da camada mais externa, formada por AX por meio de difusão a partir do metal A, para formação da camada heterogênea AX + BX localizada mais internamente. A Figura 3 exemplifica esse novo mecanismo.

Figura 3 – Mecanismo proposto por Maak e Wagner.



Fonte: referência [27]

A velocidade de crescimento da camada de óxido normalmente aumenta com o aumento da temperatura, entretanto, pode ser influenciada pela pureza do metal, pressão parcial de oxigênio, vapor de água e tipos e quantidades de defeitos presentes na camada de óxido.

Quando o metal é submetido à elevada temperatura, inicialmente a taxa de formação de óxido é elevada devido à formação de uma fina camada de óxido na superfície do metal a qual apresenta pouca efetividade na atuação como barreira física para a continuidade da reação de oxidação.

A continuidade do crescimento da camada de óxido só será possível pela movimentação de íons e elétrons pela camada de óxido por meio dos defeitos, poros e trincas, presentes na camada, a partir da interface metal e óxido até a superfície externa ou migração de íons de oxigênio em sentido contrário ao descrito. Esse mecanismo de migração de íons através da camada de óxido é controlado pela difusão e, portanto, um mecanismo termicamente ativado. Porém, com o crescimento da camada de óxido, à distância para difundir íons para reagir com o substrato metálico e, assim, aumenta, logo, a taxa de oxidação e o crescimento da camada de óxido são reduzidas. [27]

2.3.1 Modelos de oxidação

O modelo de taxa linear está normalmente associado com a formação de uma camada de óxido não protetiva ou a formação de óxidos voláteis. Essas duas características permitem a disponibilidade do metal do substrato para reagir com íons de oxigênio. A disponibilidade de íons de oxigênio é o mecanismo que governa esse tipo de cinética de oxidação. [28, 29]

O modelo da taxa de oxidação parabólica está normalmente associado à difusão de íons e elétrons através da camada de óxido. Esse tipo de comportamento de oxidação é caracterizado por inicialmente rápida taxa de oxidação seguida por uma redução do crescimento da camada de óxido na superfície do material. [28]

Muitos dos metais e ligas seguem esse comportamento de oxidação parabólico, porém essa taxa parabólica está intimamente relacionada à temperatura, pressão parcial de oxigênio e composição da atmosfera do ensaio. Esse tipo de modelo indica a formação de uma camada de óxido protetora, pouca porosa e aderente ao substrato metálico. [28]

O modelo da taxa de oxidação logarítmica está relacionado com a oxidação de metais e ligas em baixa temperatura ou desenvolvimento de um filme fino de óxido. Apresenta característica de estágio inicial rápido de oxidação e em alguns casos mais intenso quando comparado com a cinética de oxidação parabólica, seguido de uma abrupta redução da taxa de oxidação. [28]

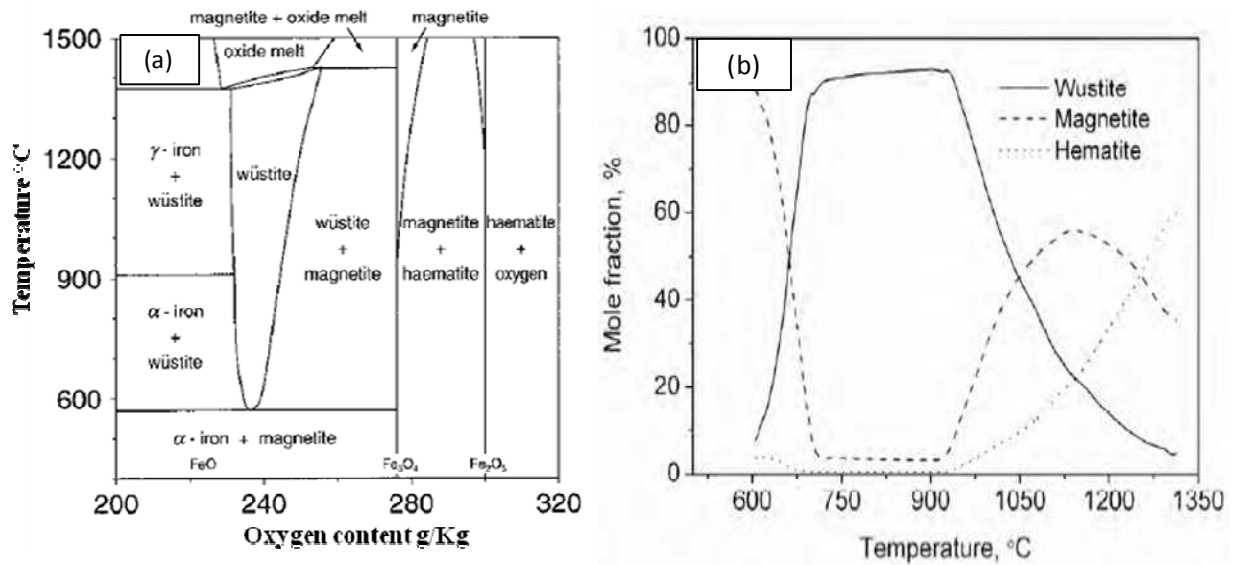
2.3.2 Tipos de óxidos formados em ligas ferrosas

Quando ferro puro é submetido à atmosfera seca e elevada temperatura ocorre à formação de camadas de óxidos na superfície que podem ser compostas por 3 tipos de óxidos. Esses três tipos de óxidos são denominados como FeO, wustita, Fe_3O_4 , magnetita, e Fe_2O_3 , hematita e podem ser encontrados juntos. A wustita apresenta estrutura cristalina do tipo NaCl, enquanto que magnetita e hematita apresentam spinel e coríndon, respectivamente. [30]

A wustita apresenta deficiência de metal, $Fe_{1-y}O$ e essa não estequiometria da wustita foi motivo para diversos estudos de oxidação utilizando a técnica de termogravimetria, para diferentes condições de temperaturas e pressão parcial de oxigênio.

A composição dessas camadas de óxidos é dependente da temperatura. O diagrama de fases Fe-O da Figura 4 (a) descreve a formação do tipo de óxido com relação à quantidade de oxigênio em relação à temperatura e (b) a fração molar de cada tipo de óxido em função da temperatura. [34]

Figura 4 – (a) Diagrama de equilíbrio ferro/ oxigênio e (b) fração molar de cada óxido em função da temperatura.



Fonte: referência [34]

De acordo com o diagrama 4 (a), a wustita é estável apenas para temperaturas superiores a 570°C e para temperaturas inferiores ela se decompõe em magnetita, Fe_3O_4 , e ferro alfa. Para temperatura inferior a 570°C há a expectativa de formação de uma dupla camada de óxido composta por magnetita, próxima ao substrato, e hematita. [32, 33]

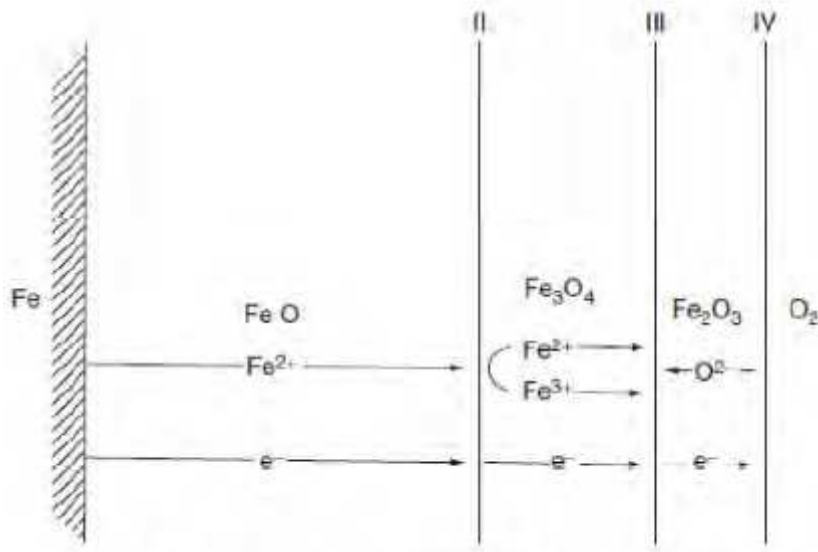
A composição da camada de óxido está relacionada à temperatura a qual o ferro está submetido. Para temperaturas acima de 800°C, 95% da espessura da camada é formada por FeO , 4,5% de Fe_3O_4 e 0,5% de Fe_2O_3 , aproximadamente. [31]

Entretanto, para temperaturas abaixo de 570°C, a cinética de crescimento da camada é dada pela velocidade de crescimento da camada de Fe_3O_4 e a formação de FeO é restrita apenas a uma camada fina próxima da região de interface camada de óxido e substrato metálico.

BIRKS e MEIER [34] propuseram o mecanismo de crescimento da camada de óxido em ferro puro para temperatura acima de 570°C. Esse mecanismo da oxidação do ferro em múltiplas camadas foi explicado por meio das reações abaixo e sintetizado no esquema simplificado da Figura 5.



Figura 5 – Esquema simplificado do mecanismo de formação da múltipla camada de óxido em ferro puro para temperatura acima de 570°C.



Fonte: referência [34]

Uma alternativa para inibir a rápida formação da wustita, FeO , pode ser pela adição de elemento que oxide preferencialmente sobre a superfície da liga, como por exemplo, adição de cromo o qual tem como característica a formação de uma camada de óxido que impede o contato do oxigênio com o metal.

Quando há adição de cromo em ligas, é observado uma tendência da formação de espinélio de $(\text{FeCr}_3)\text{O}_4$, entretanto, para uma temperatura de oxidação acima de 700°C há a formação predominantemente de óxido de cromo, Cr_2O_3 . Para ligas que contém cromo, o mecanismo de oxidação é complexo, pois além da formação dos 3 tipos de óxidos de ferro observados em típica oxidação de ferro ocorre a formação de óxido de cromo, presença de ilhas de espinélios de FeCr_2O_4 na wustita, somado a outros tipos de espinélio na fase Fe_3O_4 , em elevada quantidade próxima na interface $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$, e em menor quantidade com o aumenta da distância dessa interface.

JONSSON, T et al [35] estudou oxidação em ferro puro em atmosfera seca e temperatura de 500°C com o objetivo de estudar o crescimento inicial da camada de óxido e composição dessa camada de óxido. Obteve como resultado que a camada de óxido formada era composta na parte superior por uma fina camada de hematita e na região próxima ao metal era composta por uma dupla camada de magnetita.

PUJILAKSONO, B et al [36] em seu estudo de oxidação de ferro puro em atmosfera seca e temperatura de 600°C , observou que a camada de óxido formada era composta por hematita, magnetita e wustita na proporção de 5%, 30-35% e 60-65%, respectivamente.

O óxido de cromo, Cr_2O_3 , é o único óxido sólido, estável em elevada temperatura, apresenta a estrutura de um coríndon e em temperaturas baixas pode ser observado em combinação com o CrO_3 .^[34]

Entretanto, para temperaturas acima de 1000°C , o Cr_2O_3 , pode reagir com oxigênio e formar o óxido volátil CrO_3 , assim reduzindo sua capacidade protetiva. Isso ocorre quando o óxido exibe elevada pressão de vapor em elevada temperatura e então a camada de óxido torna-se menos protetiva pela volatilização de cromo por meio da formação de CrO_3 .^[37]

O óxido de cromo, Cr_2O_3 , chamado de cromia, apresenta um papel importante em materiais com elevado teor de cromo, como por exemplo, os aços inoxidáveis. Esse tipo de óxido contribui no desenvolvimento de um filme ou película protetiva. Esse óxido apresenta estrutura cristalina isoestrutural, estrutura do coríndon, ou seja, os íons de oxigênio ocupam uma estrutura hexagonal compacta e os íons trivalentes de cromo ocupam 2/3 das posições octaédricas.^[38]

O Cr_2O_3 apresenta massa específica de $5,21 \text{ g/cm}^3$, sua temperatura de fusão é próxima de 2266°C e apresenta-se na cor verde e em alguns casos violeta.^[39]

2.3.3 Variáveis que afetam o processo de oxidação

O teor de vapor de água, pressão parcial de oxigênio, temperatura e tempo, são variáveis que afetam o mecanismo e o grau de oxidação de ligas e metais puros. Nesse contexto faz-se necessário estudar a influência dessas variáveis no mecanismo de oxidação bem como sua influência na formação da camada de óxido.

2.3.3.1 Teor de vapor de água e pressão parcial de oxigênio

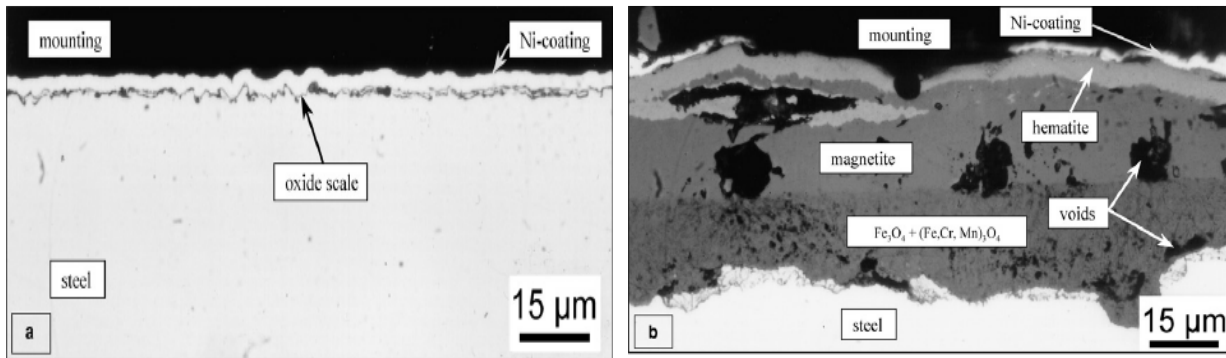
EHLERS, J et al [40] estudaram o efeito do vapor de água e pressão parcial de oxigênio em P91 com teor de 9%Cr.

Em seus estudos investigaram a influência de dois meios oxidantes para o intervalo de temperatura de $600 - 700^\circ\text{C}$ e o tempo de oxidação foram de 100h. Abaixo as condições estudadas:

- $\text{N}_2 - 1\% \text{O}_2$, em volume
- $\text{N}_2 - 1\% \text{O}_2 + 2 - 7\%$ de vapor de água

Observaram que para atmosfera seca, $\text{N}_2-1\% \text{O}_2$, a formação de uma camada de óxido fina, composta basicamente por hematita, Fe_2O_3 . Observaram que a camada de óxido era composta por quatro tipos de óxidos e vazios quando a atmosfera contendo vapor de água. A Figura 6 exibe esse resultado.

Figura 6 – Corte transversal da liga P91 quando submetido ao intervalo de $600-700^\circ\text{C}$ e $t=100\text{h}$, (a) atmosfera seca e (b) atmosfera com vapor de água.



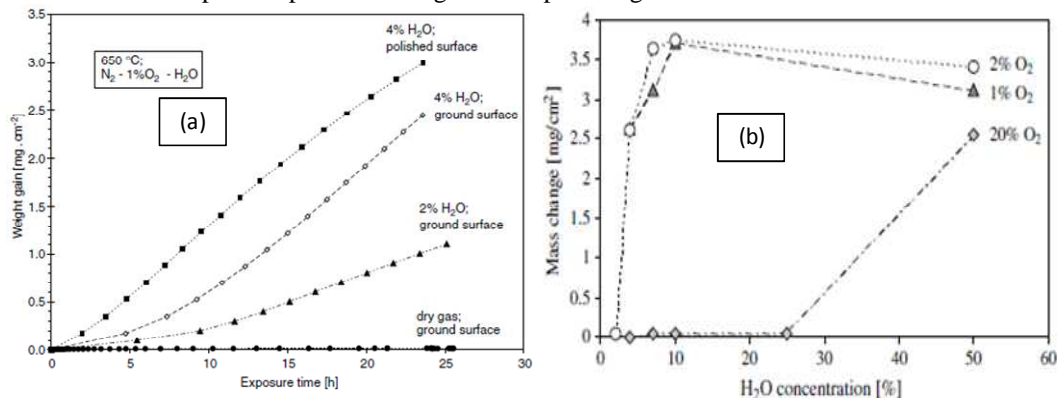
(a)

(b)

Fonte: referência [40]

Esses autores pontuaram que o aumento do teor de vapor de água e da pressão parcial de oxigênio observou o aumento no ganho de massa final para o material estudado. Atribuíram esse ganho de massa final ao fenômeno de *breakaway*, oxidação acelerada pelo rompimento da camada de óxido, e esse fenômeno era iniciado rapidamente com o aumento da pressão parcial de oxigênio ou quando a relação $p_{H_2O}/p_{O_2} \geq 1$, conforme Figura 7.

Figura 7 – Influência da pressão parcial de oxigênio e vapor de água.



Fonte: referência [40]

TUCK, C.W et al [41] investigaram a influência das atmosferas contendo oxigênio, ar, vapor de água e oxigênio + vapor de água na oxidação do ferro puro para temperatura de 950°C. De forma geral, a taxa de oxidação foi descrita como parabólica e o grau de oxidação, segundo esses autores, está associado à presença de gases e/ou vapor de água no interior dos poros formados. Para esses autores, esses poros contêm atmosfera com água + gás hidrogênio ou CO₂ + CO e essa atmosfera gasosa é fonte de transporte de oxigênio para o interior do metal, e assim, acelerando a oxidação.

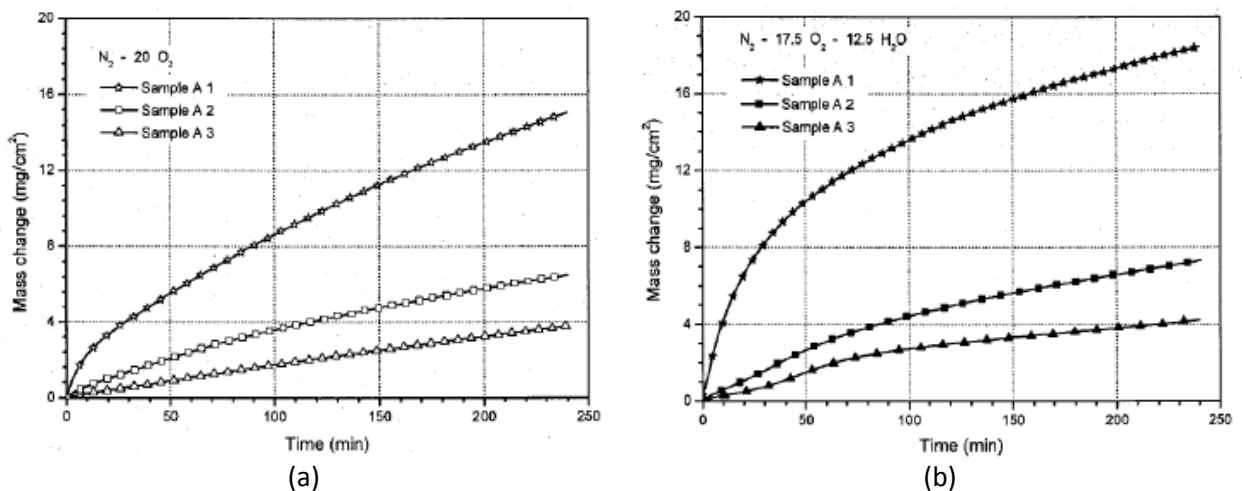
MONTEIRO, M.J.;RIZZO; F.C [42] realizaram estudos de oxidação de três aços rápidos denominados A-1, A-2 e A-3, por meio da análise termogravimétrica em atmosfera seca e úmida, 12,5% H₂O, e o tempo de exposição ao meio oxidante era de 240 min. Os aços

rápidos apresentavam teores de C, Mo e V semelhantes, entretanto, os teores de cromo eram diferentes entre si e definidos em 3,5%Cr, 4,4%Cr e 7,5%Cr, para A-1, A-2 e A-3, respectivamente.

Como resultado de seus estudos observaram que a variação no teor de cromo entre as ligas foi suficiente para influenciar na oxidação, ou seja, a amostra mais rica em cromo, A-3, apresentou um ganho de massa final menor em relação às amostras A-1 e A-2. Além disso, o ganho de massa para cada amostra estava atrelado ao tipo de atmosfera submetida. Outro resultado discutido por esses autores foi o efeito da adição de cromo na efetividade da redução da taxa de oxidação para a atmosfera seca, pois houve a formação de uma camada de óxido compacta e contínua de óxido complexo de cromo, diferentemente da camada porosa e não protetiva composta de óxido de ferro para a condição de atmosfera úmida.

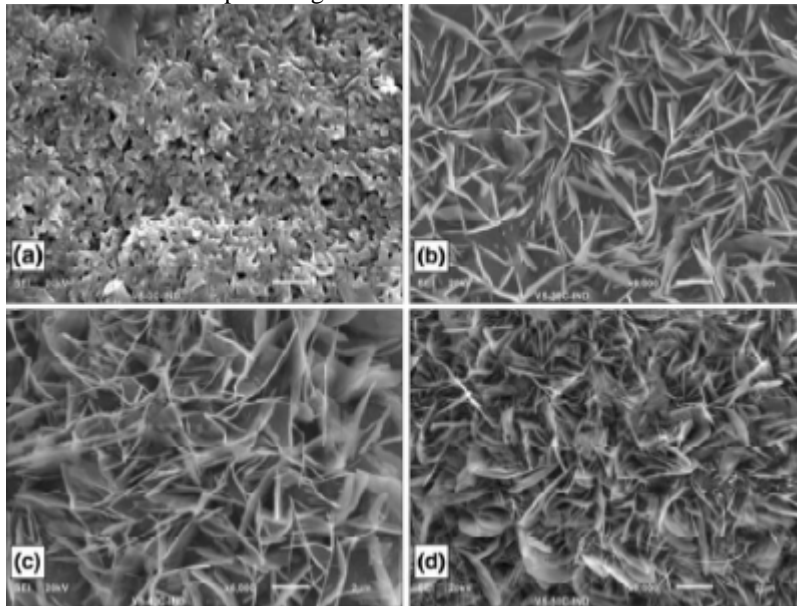
Os gráficos da Figura 8(a), (b) resume o ganho de massa *versus* tempo para as diferentes atmosferas e ligas, enquanto que a Figura 9 apresenta a caracterização da superfície da amostra A-1 após oxidação em atmosfera seca e úmida.

Figura 8 – Curvas de ganho de massa para: (a) atmosfera seca e (b) atmosfera úmida para as amostras A-1, A-2 e A-3.



Fonte: referência [42]

Figura 9 – (a) atmosfera seca, (b) ar + 4% em volume de vapor de água, (c) ar + 7,3% em volume de vapor de água e (d) ar + 12,2% em volume de vapor de água.

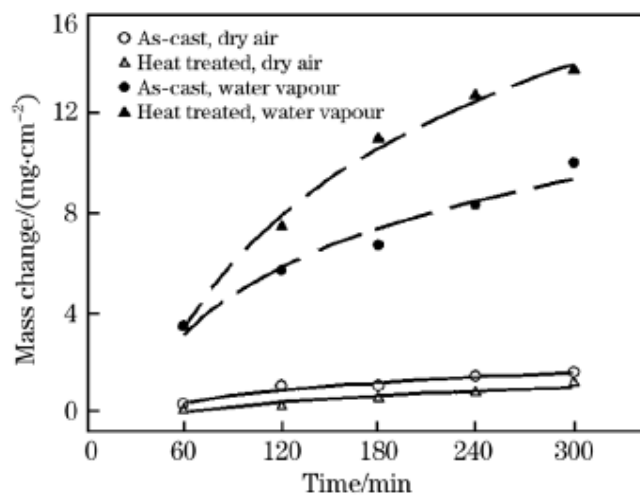


Fonte: referência [42]

RAMIREZ-RAMIREZ, J.H et al[43], investigaram a influência do tipo de atmosfera na taxa de oxidação bem como os tipos de óxidos formados em um ferro branco fundido com elevado teor de cromo bruto de fundição e após tratamento térmico. O material utilizado nessa investigação continha 17,7%Cr e o comportamento de ganho de massa foi avaliado pela técnica termogravimetria e a temperatura da atmosfera foi de 650°C.

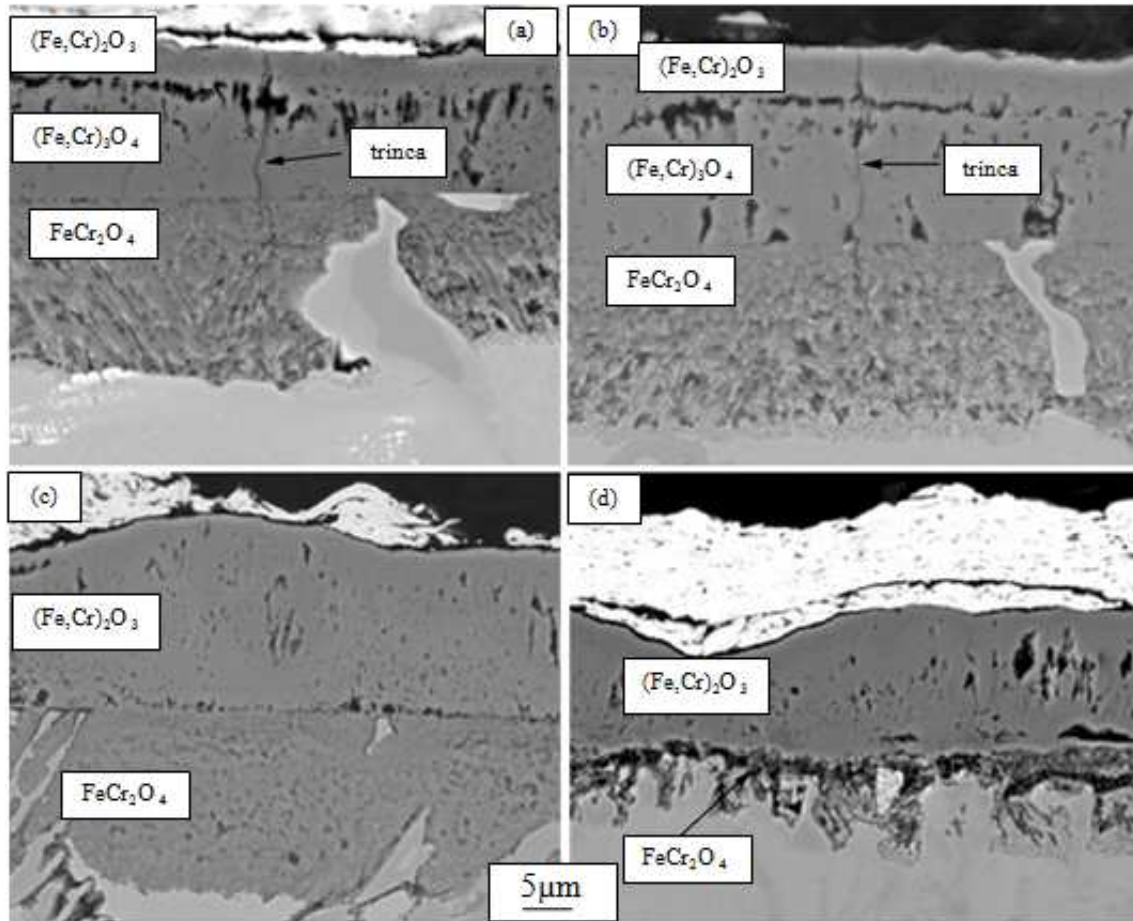
O gráfico de ganho de massa final *versus* tempo e a caracterização microestrutural do corte transversal das amostras estão nas Figuras 10 e 11.

Figura 10 – Ganho de massa final para as diversas condições ensaiadas



Fonte: Referência [43].

Figura 11 - Caracterização microestrutural do corte transversal das amostras, (a) bruta de fundição e atmosfera úmida, (b) tratada termicamente e atmosfera úmida, (c) bruta de fundição e atmosfera seca e (d) tratada termicamente e atmosfera seca.



Fonte: Referência [43].

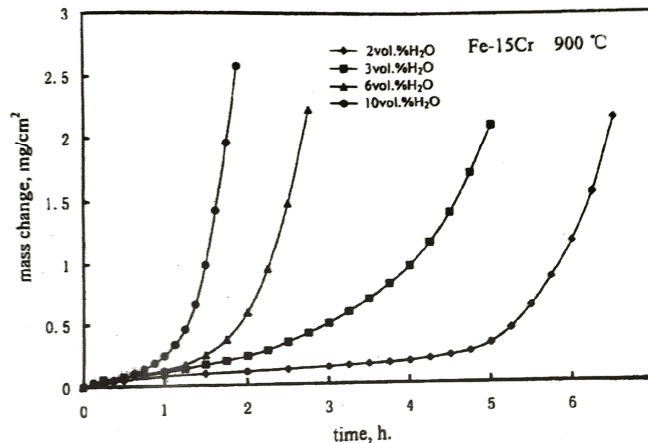
Esses pesquisadores descreveram que a atmosfera úmida influenciou significativamente no ganho de massa final das amostras, independentemente da condição inicial da amostra e sugeriram que essa umidade tem o papel de formação de hidroxilas de cromo, voláteis, pela reação da água com a hematita rica em cromo. Com a volatilização desses compostos, o teor de cromo na camada de óxido foi reduzido, promovendo uma redução no caráter protetivo dessa camada e resultando no maior ganho de massa final para essa atmosfera.

CHANG, Yet al [44] estudaram o efeito de vapor de água, pressão parcial de oxigênio e ar e o efeito de elementos de ligas na formação da camada de óxido em aços. Esses pesquisadores pontuaram que o vapor de água é fonte de íons oxigênio que tem a capacidade de difundir através da camada de óxido em direção ao substrato, e assim, aumentar a taxa de oxidação. Também comentaram que a combinação de vapor de água e oxigênio promoveu o aumento da taxa de oxidação. Nesse trabalho os pesquisadores pontuaram que quando o teor

de cromo foi superior a 2,5%Cr foi observado a suspensão da wustita para temperatura acima de 570°C.

JIANIAN, S. TIEFAN, L [45], realizaram estudos para determinar o efeito do vapor de água na oxidação em ligas ricas em cromo, como por exemplo, Fe-15%Cr e Fe-20%Cr para a temperatura de 900°C e 1000°C. A Figura 12 demonstra o resultado da oxidação da liga Fe-15%Cr para diferentes teores de vapor de água e temperatura de 900°C.

Figura 12 – Cinética de oxidação para diferentes teores de vapor de água e tempo.



Fonte: referência [45]

Como resultado de sua pesquisa mostrou que a presença de vapor de água aumenta significativamente a oxidação da liga Fe-15%Cr, porém há um período inicial de oxidação altamente protetor, período denominado de incubação, o qual está relacionado com o teor de cromo, teor de vapor de água e temperatura do ensaio. Quanto maior o teor de vapor de água ou a temperatura de oxidação ou menor teor de cromo na liga, menor será o tempo de incubação.

Esse efeito da oxidação promovida pela presença de vapor de água está atrelado à falha da camada de óxido de cromo, gerando uma camada porosa, composta de óxidos de ferro pouco protetiva.

Outro resultado descrito por JIANIAN, S. TIEFAN, L [45] foi à caracterização da região de transição da oxidação protetora para oxidação acelerada. Nessa transição foram observados nódulos ricos em óxidos de ferro e o surgimento desses nódulos foi definido como o fim do período de incubação e início da oxidação acelerada.

Esses pesquisadores descreveram o seguinte mecanismo para oxidação de ligas Fe-Cr em presença de vapor de água: transporte de íons de cromo a partir do substrato metálico para a interface superfície e atmosfera. Vazios, poros e ou microtrincas eram desenvolvidos na camada de óxido durante o estágio inicial de oxidação protetiva. Essas microtrincas eram caminhos livres para moléculas de água percorrer a camada de óxido e encontrar o substrato

metálico. Quando essas moléculas de água encontravam a superfície do substrato, reagiriam com ferro, formando óxido de ferro e era liberado o gás hidrogênio, como exemplificado nas reações abaixo.



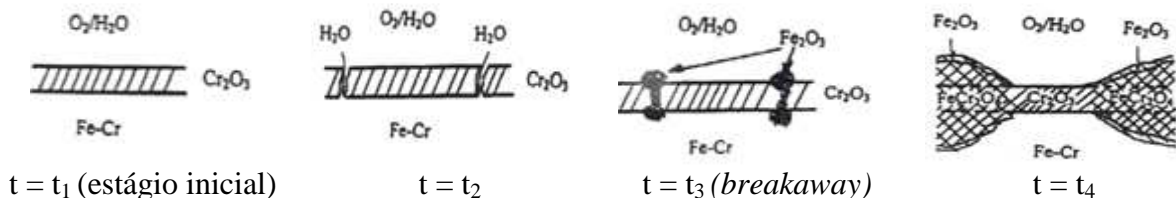
Com a liberação de H_2 favorece condições redutoras locais e a camada protetiva composta por Cr_2O_3 , formada no início da oxidação, sofre falha pela formação de trinca. A reação abaixo exemplifica essa descrição.



Essa reação gera água como produto e isso acelera a reação de oxidação. Além disso, ocorre a reação da hematita com o cromo, produzindo o espinélio do tipo FeCr_2O_4 e liberando H_2 , o qual aumenta o potencial para promover uma atmosfera redutora local. Dessa forma, surgem microtrincas e microcanais na camada de óxido de cromo, que atuam como caminho livre para o oxigênio encontrar o substrato metálico e acelerar a oxidação. Esse mecanismo foi descrito como auto catalisada em atmosfera que contém vapor de água.

Baseado nesse mecanismo o fenômeno de incubação em atmosfera úmida foi caracterizado pelo surgimento de microtrincas e poros na camada de óxido de cromo que atuam como caminho para passagem da água e encontro do substrato metálico. O surgimento desses microcanais e microtrincas é potencializado em temperaturas mais elevadas de oxidação e com o aumento do vapor de água. Entretanto, uma maneira de atrasar essa reação de oxidação não protetiva é por meio do aumento do teor de cromo na liga. A Figura 13 representa um esquema desse mecanismo de oxidação.

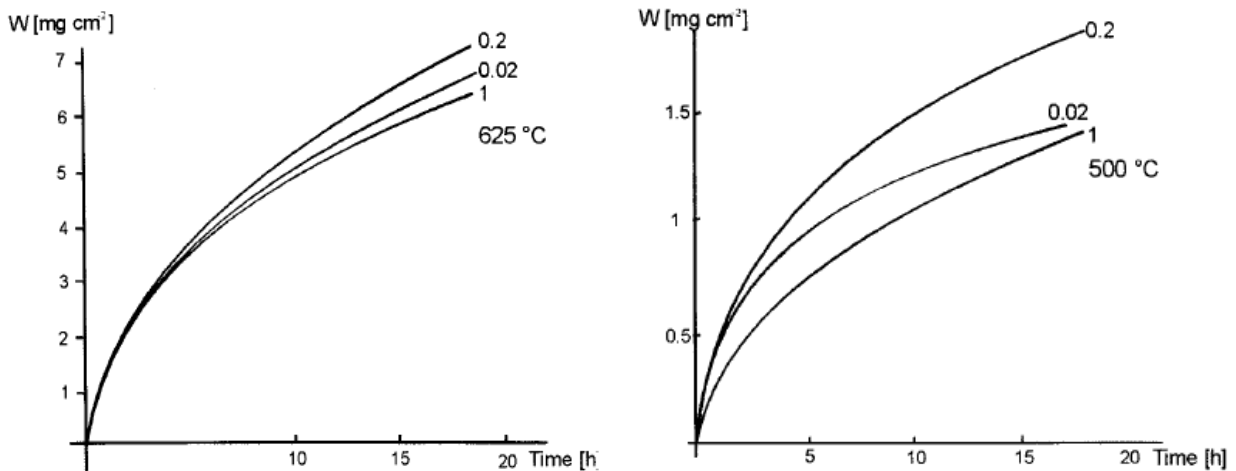
Figura 13 - Mecanismo esquemático de oxidação em ligas Fe-Cr, ricas em cromo, para elevada temperatura em atmosfera úmida:



Fonte: referência [45]

2.3.3.2 Temperatura e tempo

JANSSON, L [46], estudaram o efeito da temperatura e diferentes pressões parciais de oxigênio na oxidação em ferro puro em atmosfera seca. O resumo dos resultados desses pesquisadores está descritos nos gráficos abaixo da Figura 14.

Figura 14 - Resultado da influência da temperatura no ganho de massa final.

Fonte: referência [46]

Esses pesquisadores observaram que o ganho de massa final estava associado à maior temperatura do ensaio de oxidação. Com o aumento da temperatura a difusão de íons através da camada de óxido é favorecida promovendo o aumento da taxa de oxidação e ganho de massa final.

SANTAFÉ, C ET al. [47] investigaram o efeito da temperatura e tempo na oxidação do carboneto de vanádio para a pressão parcial de oxigênio constante. Pontuou que para o intervalo de temperatura de 400 a 450°C a taxa de oxidação apresentou-se como parabólica, mantendo-se esse perfil de oxidação até 480°C, mecanismo controlado pela difusão de íons de oxigênio na formação do óxido de vanádio. Para a faixa de temperatura 500 a 580°C a taxa de oxidação sofreu alteração de comportamento de parabólica para cúbica e com o aumento do tempo houve maior ganho de massa final.

2.4 Ligas ferrosas resistentes à oxidação

A necessidade da aplicação de materiais em elevada temperatura promoveu o desenvolvimento de ligas com elevada resistência à oxidação. Nesse contexto, aplicação de ligas ferrosas que apresentam em sua composição química formadores de óxidos protetores, Si, Cr e Al, são necessárias para evitar a oxidação catastrófica. [48]

Dentre as ligas ferrosas com esses elementos e com características de elevada resistência à oxidação, a liga Fe-Cr, quando apresenta no mínimo 11% de Cr, é classificada como aço inoxidável. As ligas do sistema Fe-Al mais utilizadas para essa aplicação apresentam normalmente faixa de composição de 12,5% a 21,5%, chegando até 31% de alumínio. [49]

As ligas do sistema Fe-Si que apresenta elevada proteção à oxidação possui em sua composição química 14,5% Si e são denominadas de Fe-alto-Si, entretanto sua aplicação pode ser restrita devido sua fragilidade.

2.4.1 Ligas ferrosas Fe-Cr

O cromo puro quando submetido a condições de oxidação, na ausência de umidade, apresenta propriedade passiva, formando uma camada de cromia, Cr_2O_3 , a qual apresenta a característica protetiva dos aços inoxidáveis.^[30] Essas ligas ferrosas com cromo apresentam boa resistência à oxidação para teores de 8% de cromo em peso e melhores resistência à oxidação para ligas com teores de cromo entre 15 a 20% de cromo.^[48] Entretanto, para conferir resistência à oxidação, por meio da formação de um filme de óxido protetivo de cromia, o teor de cromo deve ser superior ao teor crítico para passivação.^[30]

2.4.2 Efeito dos elementos de liga no processo de oxidação

O elemento cromo apresenta o maior grau de importância com relação a aumento da resistência a oxidação em ligas e metais. Esse elemento tem a capacidade de formar uma camada protetora composta principalmente de Cr_2O_3 devido à oxidação seletiva do cromo na superfície do metal.^[50]

O elemento manganês é descrito como prejudicial na resistência a oxidação em aços inoxidáveis. Isso é devido a formação de um composto caracterizado como espinélio, $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, no lugar da camada protetora de Cr_2O_3 e para evitar esse efeito negativo o teor de manganês é limitado para teores abaixo de 1%.^[51]

O molibdênio tem capacidade de aumentar resistência à oxidação em componentes que estão submetidos em ambientes corrosivos, como por exemplo, água do mar e meios contendo cloretos. Uma estratégia para aplicar materiais em ambientes corrosivos, como por exemplo, solução ácida é aumentar o teor de molibdênio na composição da liga.

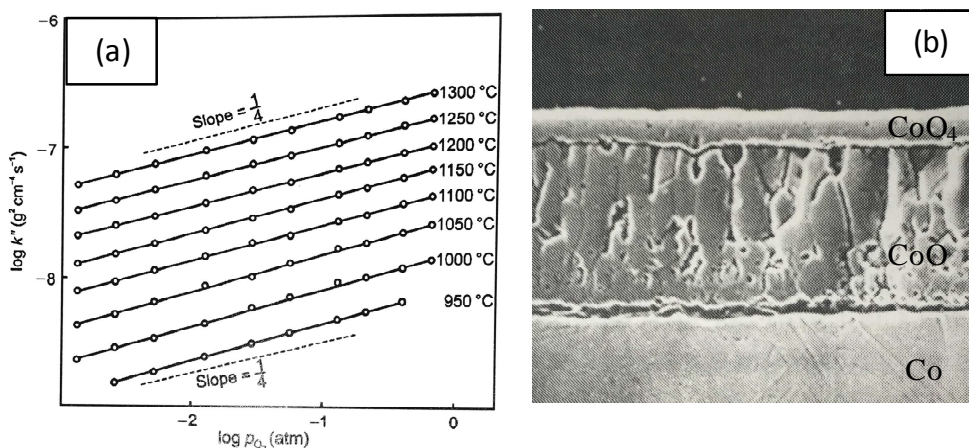
O níquel não tem papel de formador de camada de óxido protetiva, porém atua na camada de óxido por meio da melhora da adesão da camada de óxido formada no substrato metálico. Essa melhora é atribuída pela atuação do níquel em retardar a taxa de difusão catiônica no Cr_2O_3 e, portanto, atrasando a transformação do Cr_2O_3 em $\text{FeCr}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$.^[50]

O silício apresenta um efeito positivo na resistência à oxidação dos aços inoxidáveis, porém esse aumento na resistência a oxidação, promovida pelo silício, está associado à combinação com teores de manganês que em pequenos teores auxilia na formação de uma camada de óxido rica em cromo.^[50]

O elemento cobalto tem capacidade de formar dois tipos de óxidos, CoO e Co_3O_4 , e sua taxa de formação está relacionada com a pressão parcial de oxigênio.

MROWE, S.K et al [52] realizaram estudos de oxidação em cobalto para o intervalo de temperatura entre 940 e 1300°C e pressão parcial entre $6,58 \cdot 10^{-4}$ e 0,658 atm. Para esse experimento foi aplicado uma camada de platina como marcador e observaram que a formação de uma camada compacta de CoO na superfície. Na Figura 15, (a) exibe as taxas de crescimento da camada de óxido de CoO para cada temperatura ensaiada e (b) a caracterização da camada de óxido, obtida no trabalho de MROWE, S.K et al [52].

Figura 15 – (a) Constante da taxa parabólica de oxidação de cobalto para as diversas pressões parciais de oxigênio e temperaturas determinadas nos experimento de Mrowec e Przybylski e (b) dupla camada de óxido formado no cobalto depois de 10 horas de oxidação para temperatura de 750°C

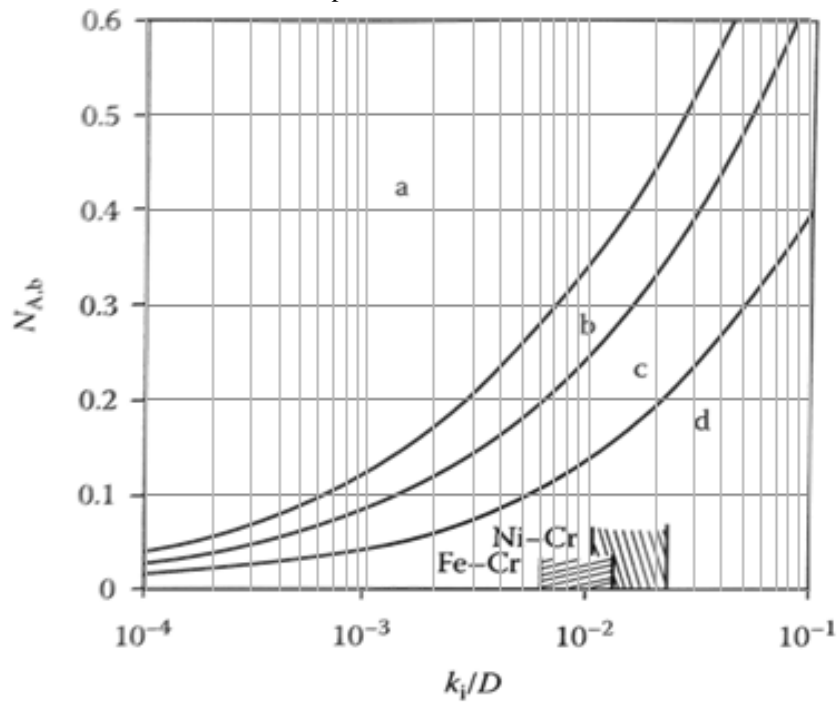


Fonte: referência [52]

2.4.3 Formação de uma camada de óxido protetiva de Cr_2O_3

WITTLE D.P [53] estudou a formação de uma camada protetiva de Cr_2O_3 e sua recomposição após fragmentação. Em seu estudo, utilizou um sistema bimetálico Fe-Cr e avaliou o range de 12-20%Cr. Como resultado do seu trabalho, apresentou o gráfico da Figura 16.

Figura 16 – Característica da camada de óxido protetiva baseado no modelamento de Wittle.



Fonte: referência [53]

A abscissa desse gráfico representa a relação k_i/D e a ordenada representa a relação da fração atômica de cromo e ferro presente na liga estudada, $N_{A,b}$. O k_i representa a taxa de consumo de metal no processo de oxidação e D representa o coeficiente de interdifusão do cromo na liga. O termo k_i é definido pela equação 7 abaixo.

$$k_i = \left(\frac{2Va}{\mu M_o} \right)^2 k_p \quad \text{Equação 7}$$

A taxa de consumo de metal, k_i , está relacionada ao volume molar da liga, V_a , a razão entre o ânion de oxigênio e cátion metálico do óxido, μ (considerado como 1), peso molecular de oxigênio, M_o , e k_p é a taxa de oxidação parabólica da liga. As regiões a, b, c e d, do gráfico da Figura 16, são as condições de contorno que definem a característica de camada protetiva formada e estão descritas nas equações abaixo.

$$(a) N_{A,b} > 1 - (1 - \phi)^3 \quad \text{Equação 8}$$

$$(b) 1 - (1 - \phi)^2 < N_{A,b} < 1 - (1 - \phi)^3 \quad \text{Equação 9}$$

$$(c) \phi < N_{A,b} < 1 - (1 - \phi)^2 \quad \text{Equação 10}$$

$$(d) N_{A,b} < \phi \quad \text{Equação 11}$$

O termo ϕ é definido pela equação 12:

$$\phi = \left(\frac{\pi k_i}{2D}\right)^{1/2}$$

Equação 12

Baseado no modelamento de WITTLE, a camada de óxido definida pela região a do gráfico exibido na Figura 16, apresenta característica protetiva mesmo depois de múltiplas vezes removida. Essa característica protetiva está associada à disponibilidade de cromo na matriz ser suficientemente para refazer essa camada de óxido protetiva. A região b define a camada de óxido formada como protetiva e pode ser formada pelo menos uma vez depois de fragmentada. A camada de óxido compreendida pela região c se apresenta como protetiva, porém não se regenera depois de fragmentada e a região d, define uma camada de óxido não protetiva.

2.4.4 Efeito da presença de carbonetos no processo de oxidação

A tendência de formação de carboneto de cromo pode ser prejudicial com relação à formação de uma camada protetiva rica em cromo, pois com a formação desse tipo de carboneto poderia diminuir o teor de cromo livre para formação de óxido de cromo. Para evitar a formação de excessiva fração volumétrica de carboneto de cromo e obter uma quantidade de cromo livre é muito comum em algumas ligas adicionar pequenos teores de elementos mais ávidos pelo carbono, Ti, Nb e V, para então evitar formação do carboneto de cromo. [54]

ZHOU, Z et al [55] estudaram oxidação em aços rápido destinados a produção de cilindro de laminação em atmosfera seca e úmida para a faixa de temperatura entre 500°C a 800°C.

Como resultado de seus estudos observaram a ocorrência de oxidação seletiva em suas amostras e argumentaram que essa oxidação seletiva era devido à quantidade de elementos formadores de carbonetos, Cr, Mo, W e V, presentes nos materiais e que os diferentes tipos de carbonetos apresentavam comportamentos distintos de oxidação na região de interface carboneto/matriz.

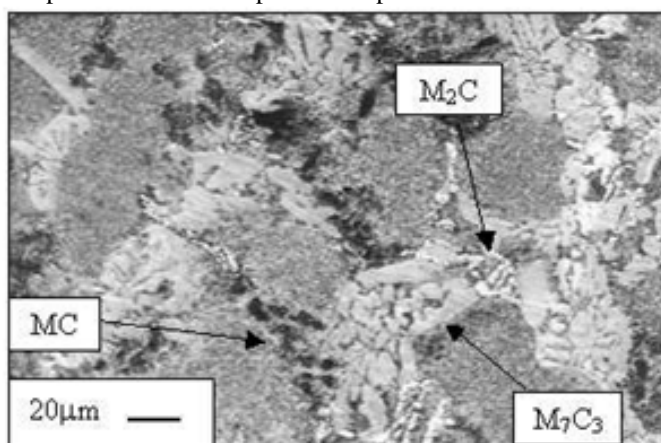
Notaram que a oxidação se iniciou em regiões de interface carboneto/matriz a qual contém elevada energia livre e baixo teor de cromo, também constataram baixo grau de oxidação no carboneto rico em cromo e associou essa observação à elevada estabilidade térmica promovida pelo teor de cromo dissolvido nele.

MOLINARI, A. et al [56], realizaram ensaios de oxidação em atmosfera seca e úmida em cinco aços rápido com objetivo de avaliar o efeito da microestrutura e da umidade na morfologia da camada de óxido formada. Para esses experimentos foram utilizadas as

temperaturas de 500°C e 700°C e as ligas apresentavam a faixa de composição química de 2,4-2,8% C; 6,5-9,5% Cr; 4-7% V+Nb; 3-9% Mo + W.

A Figura 17 descreve um dos resultados observados nesse trabalho. Para a oxidação em atmosfera seca foi observada a oxidação da matriz e ligeira oxidação na interface matriz e carboneto M_7C_3 . Para atmosfera contendo umidade foi observado comportamento de oxidação da matriz semelhante ao observado para atmosfera seca, porém o carboneto MC foi coberto por uma camada de óxido.

Figura 17 – Oxidação dos tipos de carbonetos apresentada por Molinari.



Fonte: referência [56]

Outro resultado observado por MOLINARI, A et al [56] foi que cada tipo de carboneto apresenta comportamento de oxidação diferente e isso influencia na compactação e homogeneidade da camada de óxido formada. Esse comportamento está resumido abaixo:

- Carboneto do tipo M_7C_3 apresenta ligeira oxidação na interface matriz/carboneto;
- Carboneto do tipo M_2C é levemente e homogeneamente oxidado;
- Carboneto do tipo MC é fortemente oxidado como a matriz.

Observou que o elevado teor de cromo promoveu a transição da cinética de oxidação parabólica para baixa cinética de oxidação, justificado pelo desenvolvimento de uma camada de óxido homogênea e compacta, composta internamente por espinélio. Além disso, pontuou que elevada fração de carbonetos somado a pouca disponibilidade de cromo na matriz não permitiu a transição para baixa cinética de oxidação.

Como tendência geral, segundo MOLINARI, A et al [56], o aumento da fração de carbonetos aumenta a taxa de oxidação. Embora, se a presença de carboneto M_7C_3 seja predominante, essa tendência não é seguida, pois esse tipo de carboneto rico em cromo é termicamente estável e pouco oxidado, possibilitando uma redução da área superficial disponível para o crescimento da camada de óxido.

2.5 Oxidação de cilindro de laminação de tiras a quente

É muito comum que durante o processo de laminação de tiras a quente o contato entre a tira de aço laminada e a superfície do cilindro promova a formação de uma camada de óxido fina e aderente na superfície do cilindro.

A qualidade superficial da tira laminada está relacionada ao contato da camada de óxido formada na superfície da tira com a camada de filme de óxido preto na superfície do cilindro de trabalho, portanto, os mecanismos de formação bem como a cinética desses óxidos são de extrema importância.

KUDO, T [57] realizou estudos comparativos entre as características de oxidação apresentadas por cilindros de laminação a quente de aço alto cromo e aço rápido, empregados nas primeiras posições do trem acabador de um laminador.

Observaram que cilindro de aço rápido apresentou resistência ao desgaste cinco vezes superior quando comparado com aço alto cromo, porém o aço rápido apresentou capacidade de oxidação três vezes superior que o aço alto cromo.

A camada de óxido observado no aço alto cromo apresenta a característica de monocamada, constituída por Fe_3O_4 e FeO , entretanto, para aço rápido foi observado uma dupla camada de óxido, composta de Fe_3O_4 e FeO e uma camada de auto oxidação formada pela matriz oxidada e com carbonetos MC presentes.

Eles concluíram que a força adesiva entre o “filme de óxido preto” e a superfície do cilindro de aço rápido é enfraquecida pela presença da camada de auto-oxidação e essa camada é formada devido à forte capacidade de oxidação e elevada resistência ao desgaste, características que os cilindros de aço rápido apresentam.

LANTERI, V et al [58], estudaram os mecanismos de oxidação de 4 tipos de aços rápido e uma de aço alto cromo utilizadas como matéria prima para produção de cilindros de laminação de tiras a quente. O estudo foi realizado em atmosfera corrosiva de $\text{O}_2+\text{N}_2+\text{H}_2\text{O}_v$ e o percentual de água era controlado pela técnica de ponto do orvalho. Esse estudo tinha como objetivo determinar os parâmetros que controlavam a oxidação dessas ligas bem como a cinética de crescimento do filme óxido.

O estudo foi conduzido por meio de oxidação isotérmica para a faixa de temperatura de 500/800°C, para um período de 1500 s e 4h para um ponto de orvalho de 20 a 60°C. As ligas estudadas bem como suas identificações estão descritas na Tabela 1 abaixo.

Tabela 1 - Composição química das ligas estudada por LANTERI, V et al..

	Composição química em % em peso					
	C	Cr	V	W	Nb	Mo
URFAC*	2,2-2,8	16-20	≤ 0,3	*	*	1,5-3,0
HSS-A	1,3-1,7	8,0-10,0	4,0-6,0	≤ 1,5	*	1,0-2,0
HSS-B	1,6-2,4	3,0-3,5	4,0-6,0	≤ 1,5	*	1,0-2,0
HSS-C	1,5-2,4	2,0-10	2,0-10	*	1,0-3,0	2,0-10
HSS-D	1,5-2,4	2,0-10	2,0-10	2,0-10	*	2,0-10

*Aço Alto Cromo

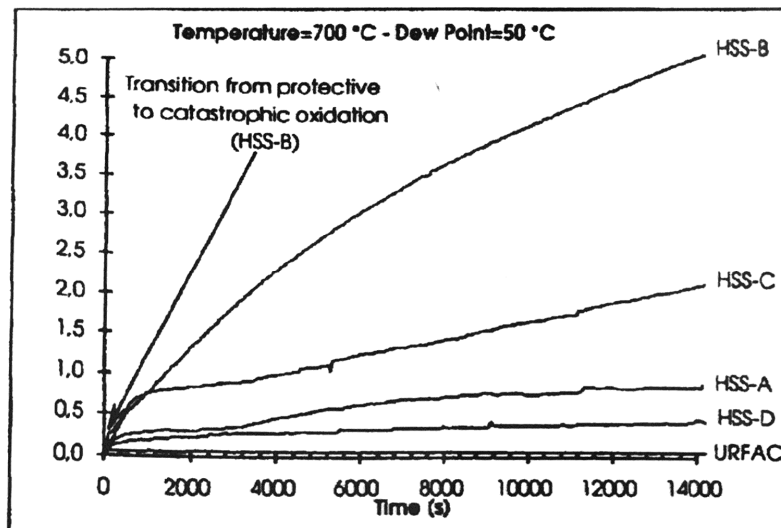
Fonte: referência [58]

Em síntese, o material com melhor resistência a oxidação apresentou duas características e são elas:

- Nos estágios iniciais de oxidação houvesse uma rápida formação de uma camada de óxido que teria alta capacidade de regeneração durante a laminação a quente.
- Nos estágios finais de oxidação a cinética fosse lenta para evitar o desgaste catastrófico do cilindro.

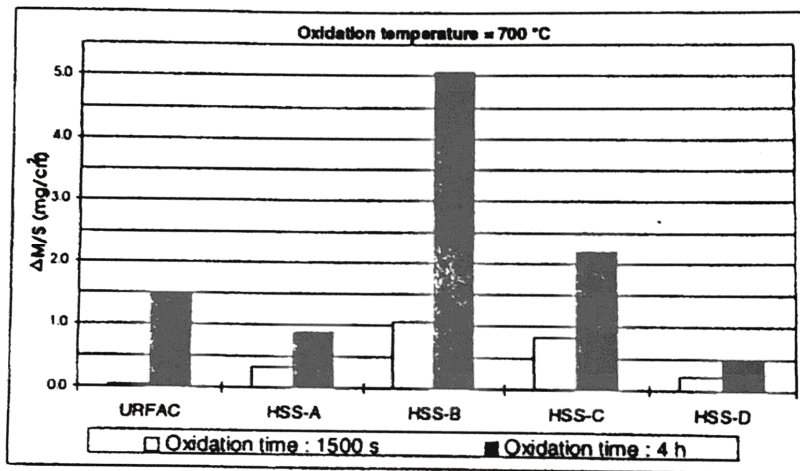
Os gráficos da Figura 18 e Figura 19 exibem os resultados obtidos por esses pesquisadores.

Figura 18 – Resultado da oxidação isotérmica para os aços estudados por LANTERI, V et al para temperatura de 700°C e ponto de orvalho de 50°C.



Fonte: referência [58]

Figura 19 – Ganho de massa para os aços estudados por Lanteri., para temperatura de 700°C e ponto de orvalho de 50°C.



Fonte: referência [58]

De acordo com os gráficos acima, foi possível determinar que os aços HSS-B e HSS-C apresentaram cinética de oxidação mais intensa nos estágios iniciais quando comparados com os aços HSS-A e HSS-D. Devido a essa elevada cinética de oxidação, os aços HSS-B e HSS-C seriam mais adequados para a aplicação das últimas cadeiras de acabamento de um laminador.

Além disso, Observaram que o aço HSS-C apresentou reduzida cinética para a formação do filme óxido e concluíram que o HSS-C apresentou ser melhor que o HSS-B. Porém, no estágio inicial de oxidação o HSS-B apresentou-se melhor que o HSS-C, pois foi observada que nos estágios iniciais que o HSS-B ocorreu à formação mais rápida da camada de óxido a qual atuaria como lubrificante sólido na etapa de laminação.

O resumo dos resultados obtidos foi que existem dois tipos de oxidação para os materiais sendo estudados. O primeiro caracterizado pela formação de uma “camada de óxido preto”, compacta, aderente apresentando espessura entre 1 μm a 2 μm e o segundo tipo caracterizado pela formação de uma camada dupla de óxido, composta de uma camada externa por óxido de Fe₃O₄ e FeO e uma camada mais interna, formada pela combinação de óxidos complexos.

LEE, J.W et al [59], investigaram a oxidação de três tipos de diferentes de aços rápido utilizados para produção de cilindros de laminação de tiras a quente em atmosfera úmida e seca para a condição de 600°C e 60 min. Os materiais foram identificados como A, B, C e HSS-A era mais rico em W e Mo, enquanto que HSS-C era rico em Cr e B apresentava teores intermediários de W, Mo e Cr.

Ele observou que para a atmosfera seca os carbonetos bem como a matriz foram oxidados, enquanto que para a atmosfera úmida apenas a matriz foi oxidada. Após a oxidação

em atmosfera seca foi observado que os carbonetos do tipo M_2C , M_6C e M_7C_3 apresentaram suas formas originais, enquanto o carboneto do tipo MC apresentou oxidação em cristais na forma de paralelepípedo e formação de óxido com morfologia de *wiskers* na superfície da matriz. A Figura 20 exhibe as diferentes morfologias dos óxidos.

Figura 20 – (a) Oxidação da matriz rica em ferro, *wiskers*, (b) oxidação do MC e (c) oxidação do M_2C

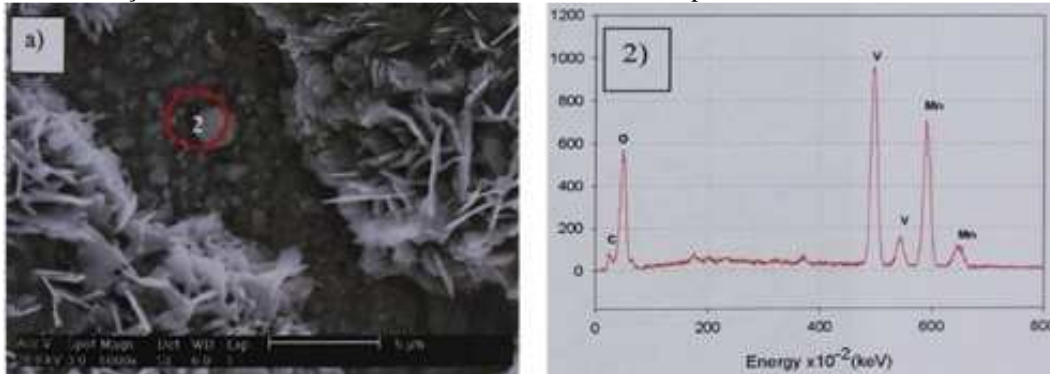


Fonte: referência [59]

LEE, J.W et al [59] observaram a formação de uma dupla camada de óxido na matriz para ambas as condições de oxidação. Essa dupla camada de oxidação era composta na região mais externa por Fe_3O_4 e Fe_2O_3 , formada a partir da difusão de íons de ferro que compõe a matriz, enquanto que a região mais interna era formada por apenas Fe_3O_4 . A camada externa da camada de óxido, formada na atmosfera seca, se apresentou compacta.

Observou para ambas as atmosferas estudadas que a taxa de oxidação seguiu a lei parabólica. Embora, para a atmosfera seca foi observado mudança da taxa de oxidação de parabólica para linear quando a espessura do óxido foi aproximadamente $1,3\mu m$ associado à formação de trincas na camada de óxido e não foi observado mudança no comportamento da taxa de oxidação para linear quando a atmosfera era úmida.

GARZA-MONTES-DE-OCA, Nelson Frederico [60] realizou experimentos de ciclagem térmica em atmosfera seca e úmida em um aço rápido destinado a produção de cilindro de laminação a quente para avaliar a camada de óxido formada. Em seu estudo, observou que a camada de óxido que recobriu toda superfície do material era formada por uma combinação de óxido de ferro, Fe_2O_3 , localizado na região mais externa dessa camada e M_3O_4 , espinélio de ferro e cromo, presente na região mais interna dessa camada de óxido. Outro resultado apresentado por esse autor foi à oxidação do carboneto rico em vanádio, conforme a Figura 21.

Figura 21 – Oxidação formada no carboneto rico em vanádio, MC, e espectro de EDS.

Fonte: referência [60]

2.6 Tratamento térmico

O tratamento térmico usualmente empregado nos ferros fundidos brancos multicomponentes consiste na etapa de têmpera e revenimento simples ou duplo. MATSUBARA, Y [61] empregou o parâmetro denominado carbono balanço, desenvolvido por STEVEN, NEHRENBURG e PHILIP [62], para determinar a quantidade de carbono dissolvido na matriz. Esse parâmetro é importante para o entendimento dos fenômenos de dissolução de carbono e precipitação de carbonetos na matriz dos ferros fundidos brancos multicomponentes e pode ser descrito pela equação 13.

$$C_{bal.} = \%C - C_{est.} \quad \text{Equação 13}$$

O termo %C representa o teor de carbono na liga, enquanto o termo $C_{est.}$ representa a quantidade de carbono estequiométrico, que é o teor de carbono combinado estequiometricamente com todos os elementos formadores de carbonetos.^[61]

$$C_{est.} = 0,066\%Cr + 0,063\%Mo + 0,033\%W + 0,235\%V \quad \text{Equação 14}$$

Na etapa de têmpera, o material é submetido ao campo austenítico, que se inicia usualmente por volta de 760°C, permanecendo por um determinado tempo para solubilização de carbonetos na matriz, seguido de resfriamento abrupto resultando em uma matriz martensítica^[63, 64].

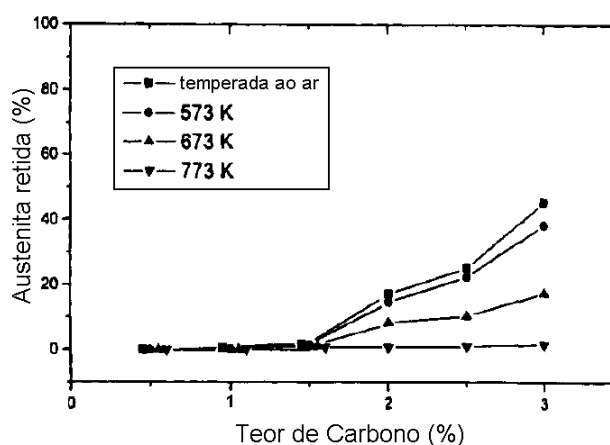
A martensita apresenta estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado, sua formação sendo caracterizada pela ausência de difusão, resultante de um movimento coordenado ou cooperativo entre os átomos da matriz, percorrendo distância inferior ao parâmetro de rede, e que mantém uma estreita correspondência do reticulado entre a matriz e a fase resultante^[65]. A martensita pode ser observada em geometria de ripas (escorregada) e

lenticular (maclada). O tipo de morfologia formada está relacionado ao teor de carbono presente na liga e à temperatura de formação. Por exemplo, temperaturas de formação mais baixas assim como elevado teor de carbono favorecem a formação de martensita lenticular que se estende até o contorno de grão austenítico distribuída aleatoriamente, independente do tamanho do grão austenítico^[66, 67].

Para teores de até 0,4%C há o favorecimento da formação da martensita do tipo ripas, enquanto que teores acima de 0,4%C ocorrem preferencialmente em forma de lentes.^[68] O aumento da quantidade de carbono solubilizado na austenita promove o aumento da austenita retida, pois a supersaturação em carbono na austenita produz o atraso do início da transformação martensita pela redução da Ms.^[69]

O teor de austenita retida também aumenta com o aumento da temperatura de austenitização. Com o aumento da temperatura de austenitização há uma maior solubilização de carbono e de elementos de ligas na austenita, promovendo uma maior homogeneização microestrutural e reduzindo as áreas favoráveis para reprecipitação de carbonetos, portanto, atrasando o início da transformação martensítica pela redução da Ms. A Figura 22 descreve a relação de austenita retida *versus* o teor de carbono para diferentes temperaturas de revenimento.^[69]

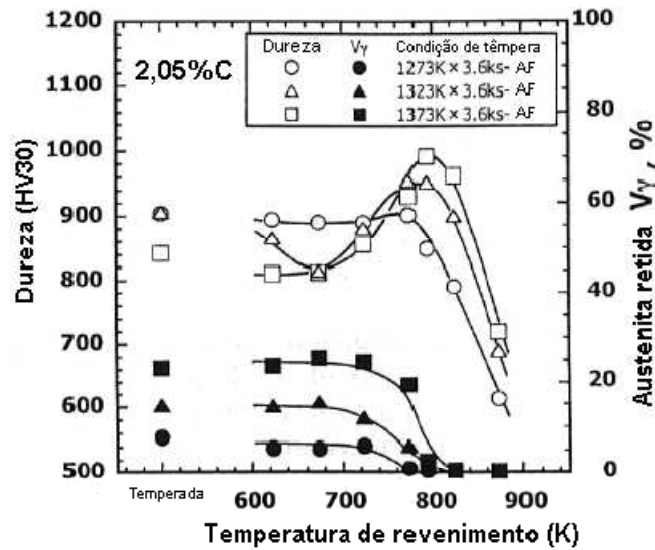
Figura 22 - Efeito da austenita retida, teor de carbono e temperatura de austenitização.



Fonte: referência [69]

MATSUBARA, Y [70], evidenciou endurecimento secundário em trabalhos realizados com a liga Fe-2,05%C-5%Cr-5%Mo-5%W-5%V-2%Co. Observou pico de dureza máxima bem como os menores teores de austenita retida quando para a temperatura de austenitização foi de 1373 K (1100°C) e temperatura de duplo revenimento de 823 K (550°C), conforme exibido na Figura 23.

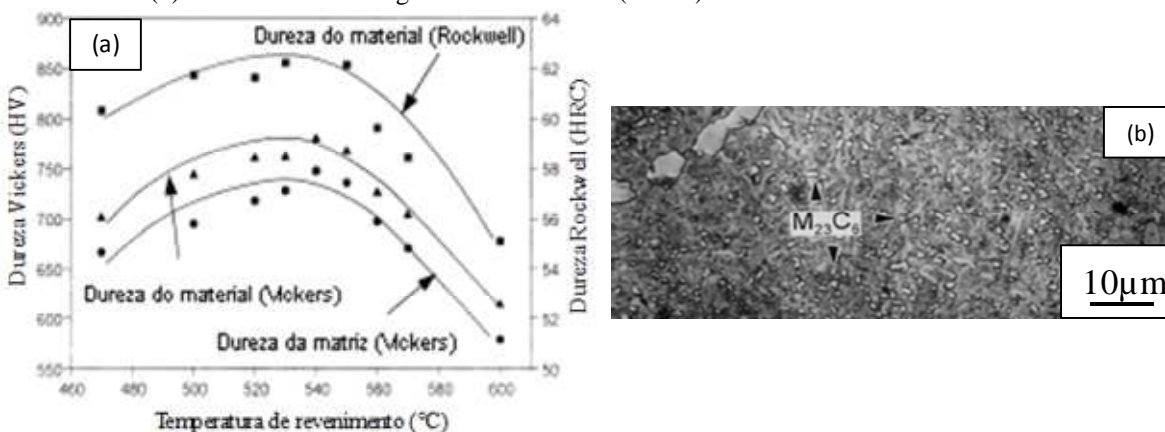
Figura 23 – Relação entre a dureza, teor de austenita retida e temperatura de revenimento.



Fonte: referência [70]

Em trabalhos realizados por LEE, J. N et al [71] com ligas Fe-2%C-5%V-3%Mo-1,5%W-6,5%Cr, foi observado pico de dureza máxima do material quando a temperatura do duplo revenimento foi de 803 K (530°C) e temperatura de austenitização de 1323 K (1050°C). Nesse trabalho foi observada queda de dureza do material para temperaturas de duplo revenimento superiores a 813 K (540°C) e menor dureza do material foi obtida para a temperatura de duplo revenimento de 873 K (600°C). Essa queda de dureza foi atribuída ao aumento da precipitação de carbonetos finos e esféricos do tipo $M_{23}C_6$, conforme mostrado na Figura 24, (a) e (b).

Figura 24 – (a) Relação da dureza da liga em (HRC) e dureza da matriz em (HV) com a temperatura de duplo revenimento e (b) microestrutura da liga revenida a 873 K (600°C).



Fonte: referência [71]

O duplo revenimento é aplicado quando há uma maior quantidade de elementos de liga e carbono dissolvidos na matriz que resulta no abaixamento da temperatura de início de transformação martensítica para temperaturas menores que a temperatura ambiente e, por conseguinte, o aumento da austenita retida [64].

A microestrutura final desses materiais, após têmpera e revenimento, é normalmente composta por carbonetos eutéticos como, por exemplo, MC, M_7C_3 e M_2C , mergulhados em matriz martensítica maclada em ripas com presença de pequeno teor de austenita retida e carbonetos secundários precipitados no estado sólido. ^[10].

É importante ressaltar que trabalhos publicados sobre o efeito do teor de cromo na microestrutura, dureza e no comportamento oxidativo em ferro branco multicomponente está usualmente limitado a 7% de cromo. Portanto, é razoável um estudo para determinar a influência de um teor de cromo, superior ao observado na literatura, na microestrutura, dureza e oxidação de ferro fundido branco multicomponente.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Previsão da microestrutura e confecções das ligas

Para os cálculos termodinâmicos foi utilizado o software Thermo-Calc[®], versão 5, em conjunto com a base de dados TCFE7. As fases FCC_A1#1(austenita), FCC_A1#2 (MC – rico em vanádio), FCC_A1#3 (MC – rico em nióbio), HCP_A3#2 (M₂C), M₆C, M₇C₃, e BBC_A2 (ferrita delta) foram selecionadas para as simulações termodinâmicas. As previsões das fases foram realizadas no modelo Scheil de solidificação desse software.

As ligas foram produzidas a partir de sucatas de aços carbono, ferro ligas e grafite por meio de cálculos de balanço de massa para uma carga total de 35 kg.

As corridas foram realizadas no Centro de Tecnologia em Metalurgia e Materiais do IPT com auxílio de um forno de indução por bobinas de alta frequência da marca Inductor, com capacidade de 35 kg.

Quando a temperatura do banho metálico aproximou-se de 1510°C, retirou-se a escória sobrenadante e iniciou-se o vazamento do metal para a panela. O vazamento do metal líquido para o molde em areia iniciou-se quando a temperatura do metal líquido era de 1470±10°C. Adicionalmente, foram retiradas amostras de cada corrida para análise química por espectrometria de fluorescência de raios X.

A partir desse momento foi adotada a nomenclatura A-1, A-2 e A-3 para as ligas com 3%Cr, 6%Cr e 9%Cr, respectivamente. As composições químicas das ligas estão exibidas na Tabela 2.

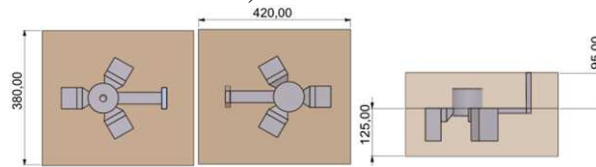
Tabela 2- Composição química em % em peso das ligas estudadas.

C	Si	Cr	Mo + W	V	Ni	Nb
1,6 – 1,9	0,7 – 0,9	3,0 - 9,0	5,5 – 6,5	4,5 – 5,5	0,82	0,1 - 05

Fonte: próprio autor

A fundição dos corpos de provas foi realizada em molde de areia usando como ligante uma resina de cura a frio. Para confecção do molde utilizou sílica com granulometria de #50/60 e resina fenólica da marca Fenolester do fabricante Comil. A massa de resina adicionada na sílica foi de 1% da massa total da sílica. Em seguida, misturou-se por 15 min e o tempo de cura a frio do molde foi de 24 horas. A Figura 25 exhibe o molde utilizado na fundição dos corpos de prova.

Figura 25 - Croqui do molde de areia a cura a frio, medidas em mm.



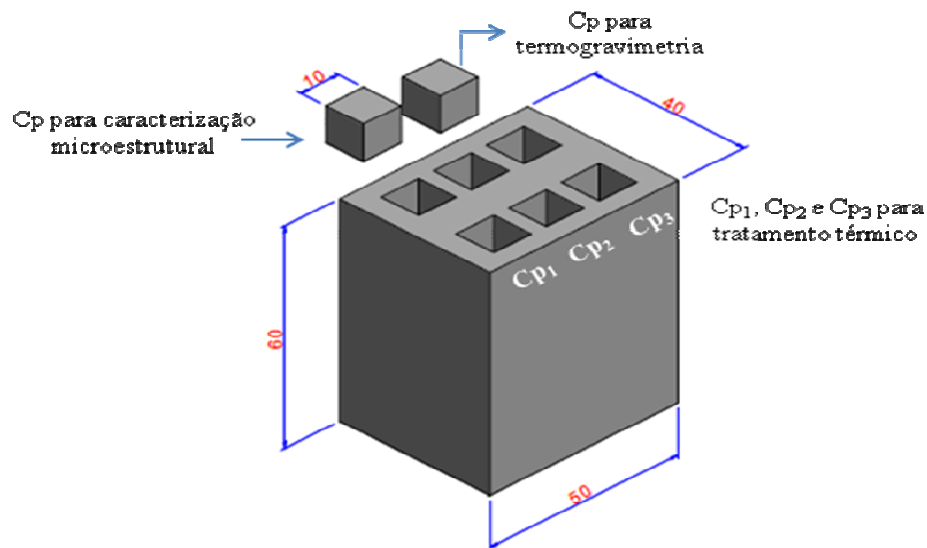
Fonte: próprio autor

As amostras em forma de blocos eram as ramificações da árvore e foram separadas do canal de alimentação por impacto.

Cada árvore obtida na etapa de fundição forneceu três blocos de 80 x 50 x 40 mm e foram descartados 20 mm da parte inferior do bloco próxima ao canal de ataque para eliminar qualquer tipo de defeito de fundição.

A etapa de corte dos corpos de provas teve como objetivo adequar as amostras às exigências das etapas posteriores do estudo, tais como, metalografia convencional, análise termogravimetria e tratamento térmico. A Figura 26 demonstra o croqui da retirada das amostras para o desenvolvimento do estudo.

Figura 26 – Croqui da retirada das amostras.



Fonte: próprio autor

Os corpos de prova brutos de fundição, na forma de cubo com lado de 10 mm, das três ligas, foram embutidos em baquelite e uma face do cubo foi submetida à etapa de desbaste por lixas com granulometria entre 80 e 600 mesh, praticando o desbaste da amostra na ordem crescente de granulometria seguido da rotação de 90° da amostra. O polimento foi realizado com pasta de diamante de 6 μm , 3 μm e 1 μm da marca Struers e álcool etílico por 3 minutos e o polimento final foi em suspensão de sílica coloidal por 30 segundos, seguido de limpeza profunda por ultrassom.

3.2 Caracterização microestrutural

3.2.1 Microscopia óptica

A caracterização qualitativa da microestrutura bruta de fundição foi restrita aos constituintes da matriz, tipos e morfologia carbonetos eutéticos. Esses carbonetos eutéticos não sofrem alteração de sua morfologia quando submetidos ao tratamento térmico aplicado no desenvolvimento desse trabalho.

As microestruturas brutas de fundição das ligas foram caracterizadas qualitativamente por meio do microscópio da marca Leica, modelo DMR, dotado de luz polarizada e utilizou lentes de aumento de 200 a 1000x para obtenção das micrografias ópticas.

3.2.2 Quantificação da fração volumétrica dos tipos de carbonetos eutéticos

Para a quantificação da fração volumétrica de carbonetos eutéticos utilizou o método de interceptos de pontos. Para essa atividade utilizou uma grade com o tamanho da malha de 10 μ m e ataques seletivos. A fração total de cada tipo de carboneto eutético foi obtida pela média das frações observadas em trinta campos/grades distintos, percorridos aleatoriamente para cada liga. Para essa contagem seguiu a seguinte prática:

- 1- Ataque Vilela para quantificação da fração total de carbonetos;
- 2- Ataque Murakami para quantificação da fração volumétrica do carboneto M_7C_3
- 3- Ataque eletrolítico para quantificação da fração de MC e M_2C .

O ataque eletrolítico revelou os tipos de carbonetos eutéticos do tipo MC e M_2C , entretanto a diferença entre essas fases foi baseada na morfologia desses carbonetos. Na Tabela 3 exibe os reagentes seletivos bem como as técnicas de ataque. Foi utilizada água régia para ataque profundo e o tempo de ataque foi de 5 min.

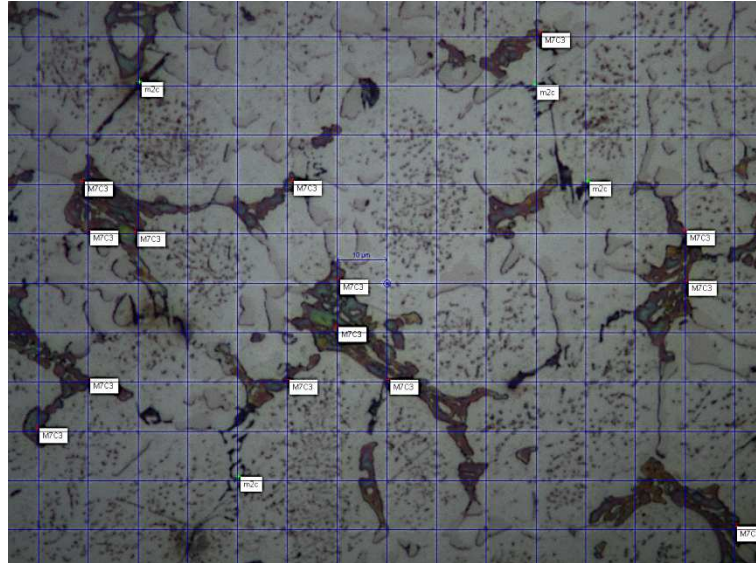
Tabela 3- Técnica de ataque utilizado para medir a fração volumétrica de carbonetos eutéticos.

Ataque e condições	Composição	Fase atacada
Vilela	0,5 ml de ácido pícrico	Matriz
	2,5 ml de ácido clorídrico	
	500 ml de álcool etílico	
Murakami a frio por 10s	100 ml de água	M_7C_3 - azul e amarelo
	10 g de ferricianeto de potássio	
Ácido crômico eletrolítico 5V e 5s	10 g de hidróxido de potássio	M_2C – preto
	300 ml de água	MC-preto
	30 g de trióxido de cromo	M_2C -contorno

Fonte: próprio autor

A Figura 27 exemplifica a grade utilizada na metodologia de interceptos por pontos para quantificar a fração volumétrica de carbonetos eutéticos.

Figura 27 – Exemplo da metodologia utilizada para quantificação da fração volumétrica de carbonetos eutético.

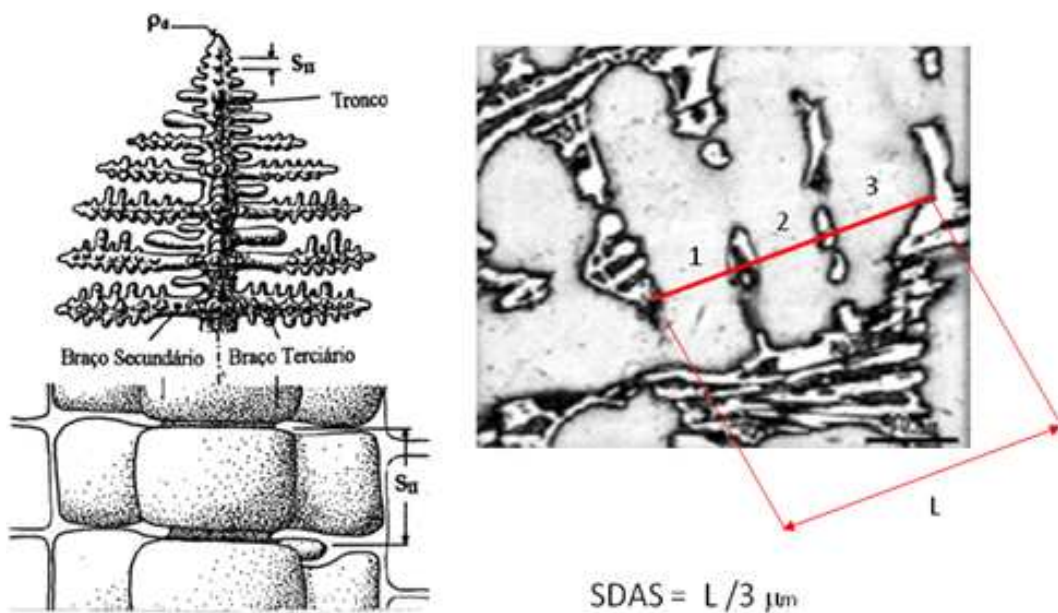


Fonte: próprio autor

3.2.3 Medida do espaçamento dendrítico secundário

O cálculo do espaçamento dendrítico secundário foi realizado por meio de interceptos de pontos para um determinado segmento. Essa análise promoveu um indicativo do refino microestrutural. Para essa medida foram escolhidas vinte dendritas distribuída aleatoriamente para cada liga. A Figura 28 exemplifica o método utilizado.

Figura 28 – Método para quantificar o espaçamento dendrítico secundário



Fonte: próprio autor

3.2.4 Ensaio de dureza

O ensaio de dureza foi realizado com o auxílio de um microdurômetro da marca Buehler disponível no Laboratório de Fenômenos de Superfície da Escola Politécnica da USP. A carga aplicada foi de 300g e foram escolhidos trinta campos aleatórios para cada tratamento térmico. A aplicação da carga foi realizada na região dendrítica da matriz, conforme exemplo na Figura 29.

Figura 29 – Exemplo de como foi realizado o ensaio de dureza.



Fonte: próprio autor

3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS)

As eletromicrografias e as análises quantitativas das fases foram realizadas com microscópio FIB, *focused ion beam*, da marca FEI, modelo 3D FEG, composto de um espectrômetro de energia dispersiva de raios X da marca EDAX e detector de Si(Li) com *super ultra thin window* (SUTW), localizado no laboratório de Corrosão e Proteção do IPT. Esse equipamento foi utilizado para realizar o corte transversal do corpo de prova após o ensaio de termogravimetria e também para caracterizar a camada de óxido formada. Esse corte transversal teve a profundidade de 40μm, comprimento de 30 μm e foram realizadas duas deposições de platina na superfície da amostra, com espessura de 0,5 μm e 2,5 μm.

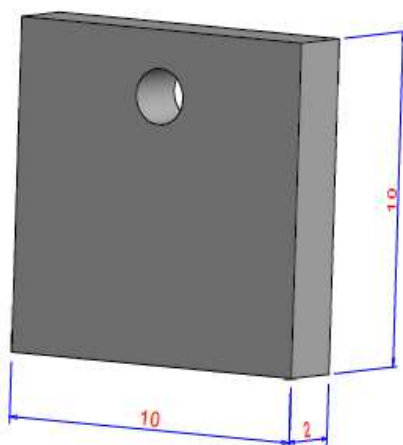
3.4 Difratometria de raios X

Para avaliar o tipo de óxido formado na superfície da amostra foi utilizado um difratômetro de raios X da marca Panalytical, modelo Empyrean da Escola de Engenharia de Lorena - USP. A radiação utilizada foi Mo – K alfa com filtro de zircônio, utilizou um intervalo angular (2θ) de 10 a 70° com passo angular de 0,02° e o tempo de contagem foi de 30s. O programa Powdercell foi utilizado para identificar os picos dos difratogramas de raios X.

3.5 Ensaio de termogravimetria – TG

Os corpos de provas para esse ensaio apresentavam as dimensões de 10 mm x 10 mm x 2 mm e foram obtidos via eletroerosão. Em seguida, as amostras foram preparadas por metalografia convencional, desbaste por lixas com granulometria entre 120 e 1200 mesh na ordem crescente de granulometria, seguido de rotação de 90° da amostra, polimento com pasta de diamante de 6 e 3 μm e limpeza por ultrassom. A Figura 30 representa o croqui da amostra utilizado nesse ensaio.

Figura 30 – Croqui da amostra para ensaio de TG, dimensões em mm.



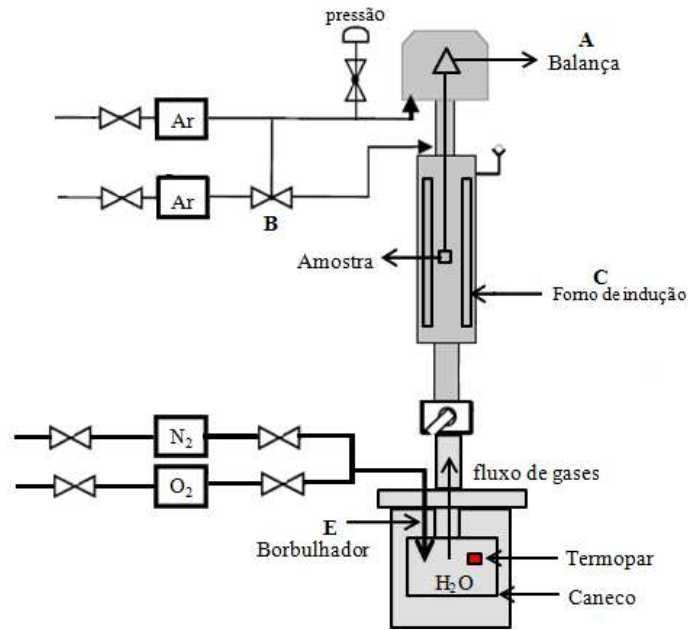
Fonte: próprio autor

O ensaio de termogravimetria foi realizado em uma balança termogravimétrica modelo STESYS *Evolution*, fabricada pela empresa SETARAM *Instrumentation* de origem Francesa localizada no Laboratório de Análises Térmica do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-RJ. Esse equipamento é composto basicamente por um forno de indução, uma termobalança equipada com sensor a laser com precisão de 0,04 μg e um equipamento responsável pela produção de vapor de água. A região A, indicado na Figura 31, representa o local onde a balança ficava armazenada, permanecendo em atmosfera de argônio e a vazão desse gás era controlada pela válvula B. O componente E dessa figura, representa esquematicamente o mecanismo de produção e controle de umidade. Nesse mecanismo, um fluxo gasoso de $\text{N}_2 + \text{O}_2$ na razão de 4:1, ultrapuros, com vazão de 48 ml/min de nitrogênio e 12 ml/min de oxigênio, era injetado na água presente no compartimento interno do caneco o qual apresentava a temperatura de 50°C. Essa temperatura do caneco gerou um volume de 11% de vapor de água e o fluxo gasoso final foi de 71,2% $\text{N}_2 + 17,8\%\text{O}_2 + 11\%\text{H}_2\text{O}$.

Esse fluxo gasoso passou por uma linha de gás aquecida a 60°C para evitar condensação dos gases e percorreu paralelamente ambas as áreas da amostra.

Esse ensaio foi realizado isotermicamente na temperatura de 650°C e o tempo de exposição da amostra ao fluxo gasoso foi de 240 min. Essa temperatura de 650°C foi considerada, aproximadamente, a temperatura da superfície da mesa do cilindro em contato com a tira laminada. A taxa de aquecimento do forno foi de 60°C/min e quando o forno atingiu a temperatura de 650°C foi iniciada a contagem do tempo de exposição da amostra a esse fluxo gasoso.

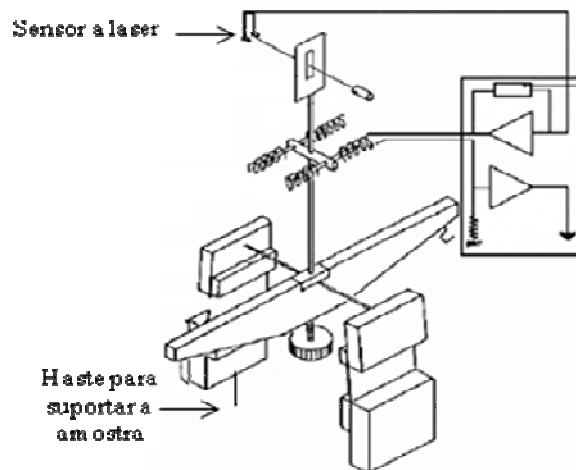
Figura 31- Croqui esquemático da TG utilizada no ensaio.



Fonte: próprio autor

A Figura 32 representa um esquema didático da balança termogravimétrica. Essa balança tem elevada sensibilidade e qualquer variação de massa ou movimento externo era detectado por esse equipamento. No momento do ensaio se evitou o fluxo de pessoas próximo ao local de funcionamento do equipamento

Figura 32 - Croqui da balança termogravimétrica.



Fonte: próprio autor

3.6 Tratamentos térmicos

Os blocos com as dimensões de 80 mm x 50 mm x 40 mm foram separados do canal de alimentação por impacto e recozidos a 650°C x 8h em forno mufla com taxa de aquecimento de 100°C/h, em seguida foram resfriados dentro do forno.

Foi realizado um teste preliminar para avaliar a camada descarbonetada da liga e então determinar a necessidade de encapsular as amostras. O teste foi realizado com duas amostras com o teor de 3%Cr em peso, sem encapsulamento em quartzo, porém pintadas com tinta cerâmica a base de zircônia e ambas as amostras foram submetidas à temperatura de 1100°C por 1h, seguido de têmpera ao ar calmo.

Por meio desse teste foi observado que camada descarbonetada não invalidou a continuidade da prática de pintura das amostras. Em seguida as amostras foram submetidas à austenitização, seguida de têmpera ao ar calmo e duplo revenimento, de acordo com os ciclos de tratamentos térmicos descritos na Tabela 4. Os ciclos térmicos foram realizados em um forno tubular da marca Lindenberg e modelo Blue M Tube.

Tabela 4 – Ciclos de tratamento térmicos praticados.

Austenitização	Duplo Revenimento
1100 °C x 1h	400°C x 1h + 400°C x 1h
	450°C x 1h + 450°C x 1h
	500°C x 1h + 500°C x 1h
	550°C x 1h + 550°C x 1h
	600°C x 1h + 600°C x 1h

Fonte: próprio autor

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O capítulo de resultados e discussão será dividido nos tópicos 4.1- cálculos termodinâmicos e microestrutura, 4.2- dureza, 4.3 - oxidação e 4.4- caracterização do corpo de prova após oxidação.

4.1 Cálculos termodinâmicos e microestrutura

As Tabelas 5 e 6 apresentam o resumo dos resultados obtidos por cálculos termodinâmicos para as ligas estudadas promovidas pela variação do teor de cromo entre elas.

A Tabela 5 demonstra as temperaturas *liquidus*, *solidus*, e a temperatura de formação dos eutéticos observados para cada liga.

Tabela 5- Principais características das ligas promovidas pelo efeito da variação do cromo..

T(°C)	<i>Liquidus</i>	<i>Solidus</i>	$\gamma + MC$	$\gamma + M_2C$	$\gamma + M_7C_3$
A1-3%Cr	1340	1050	1280	1231	1158
A2-6%Cr	1340	1150	1267	1230	1208
A3-9%Cr	1333	1200	1255	1235	1222

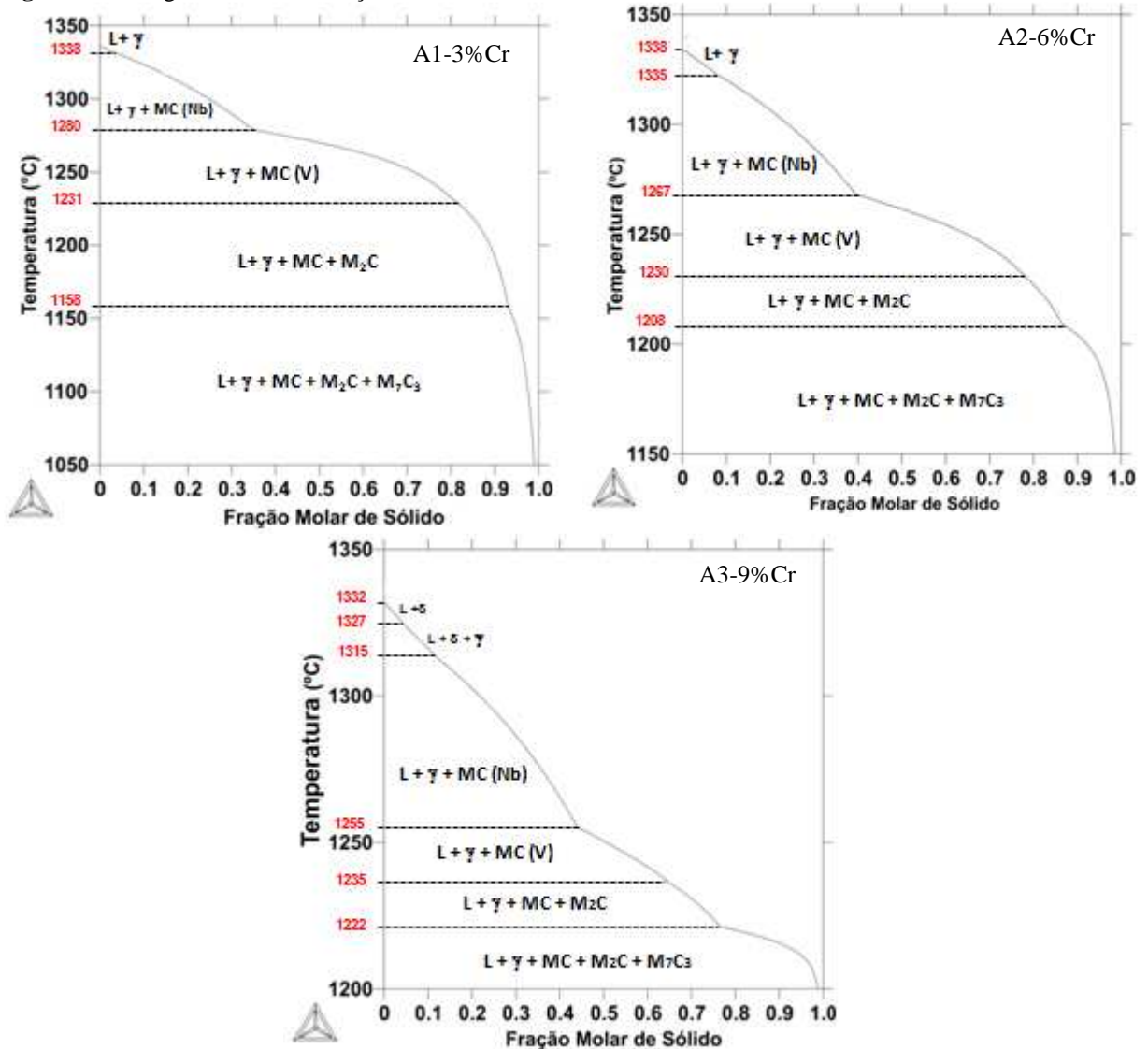
Fonte: próprio autor

De forma geral, as simulações termodinâmicas fizeram a previsão da formação dos eutéticos do tipo $\gamma + MC$, $\gamma + M_2C$ e $\gamma + M_7C_3$ dispersos na matriz bruta de fundição, independente da variação do teor de cromo entre as ligas. Entretanto, foi observada uma redução da temperatura *liquidus* com o aumento do teor de cromo de 6% para 9% e aumento da temperatura *sólidus* com o aumento do teor de cromo entre as ligas.

Dos resultados dos cálculos termodinâmicos, destaca-se ainda que, com o aumento do teor de cromo, observou-se o aumento da temperatura de formação do eutético do tipo $\gamma + M_7C_3$ e diminuição da temperatura de formação do eutético $\gamma + MC$, com destaque para a diferença em 33 °C dessas temperaturas entre as ligas com 3%Cr e 9%Cr.

A Figura 33 apresenta as previsões das seqüências de formação das fases pelo modelo Scheil de solidificação e suas respectivas temperaturas de formação.

Figura 33 – Diagrama de solidificação baseado no modelo Scheil.

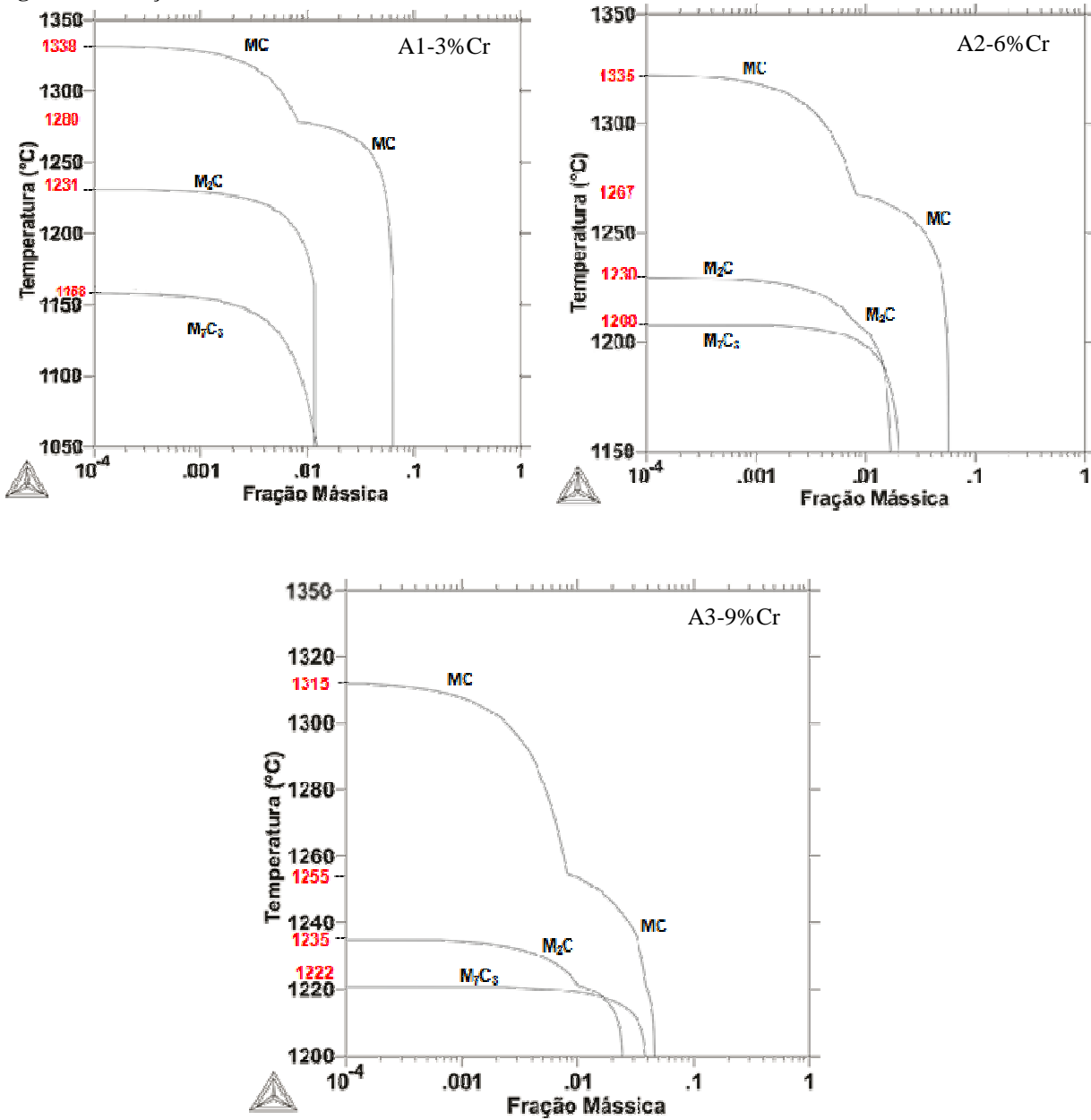


Fonte: próprio autor

Para a liga A3-9%Cr foram observadas as reações peritéticas $L \rightarrow \delta + L$, formação da ferrita delta, próximo da temperatura de 1332°C e $\delta + L \rightarrow \gamma$, reações não foram observadas para as ligas com teores de cromo inferiores.

Os diagramas da Figura 34 apresentam as frações mássicas dos carbonetos eutéticos obtidos por cálculos termodinâmicos durante a solidificação das ligas estudadas.

Figura 34 – Fração mássica dos carbonetos eutéticos. Modelo Scheil.



Fonte: próprio autor

A Tabela 6 exibe o resumo das frações mássica dos carbonetos eutéticos para as ligas em estado bruto de fundição.

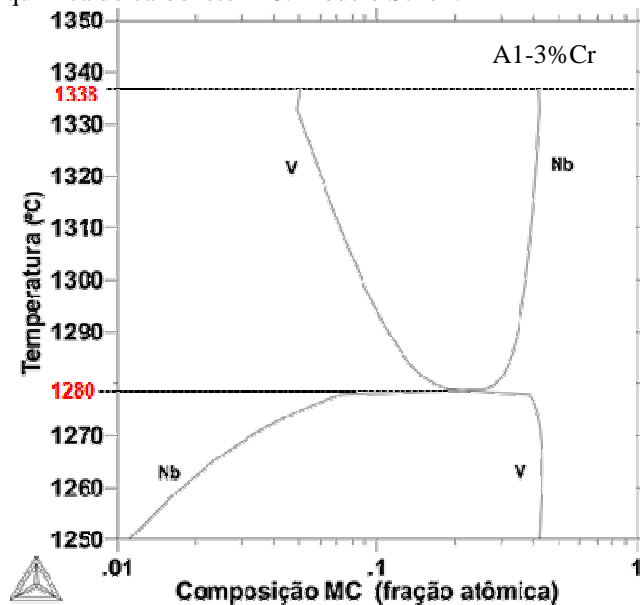
Tabela 6 – Fração mássica de carbonetos eutéticos por meio de cálculos termodinâmicos.

	Fração mássica		
	MC	M ₂ C	M ₇ C ₃
A1-3%Cr	0,064	0,012	0,005
A2-6%Cr	0,057	0,017	0,02
A3-9%Cr	0,046	0,022	0,038

Fonte: próprio autor

A inflexão observada na curva que descreve a fração mássica de carboneto MC com o resfriamento pode estar associada à variação de composição química radial que esse tipo de carboneto apresenta. A formação dos primeiros núcleos desse carboneto, cristalizados em elevada temperatura, contém principalmente nióbio em sua composição química, elemento forte formador desse carboneto. As camadas subseqüentes, solidificadas em baixa temperatura, contém principalmente vanádio em sua composição, que, comparado com o nióbio, é mais fraco formador de carboneto. A Figura 35 demonstra o diagrama da variação da composição química do carboneto MC, em fração atômica, para a liga A1-3%Cr.

Figura 35 – Composição química do carboneto MC. Modelo Scheil.

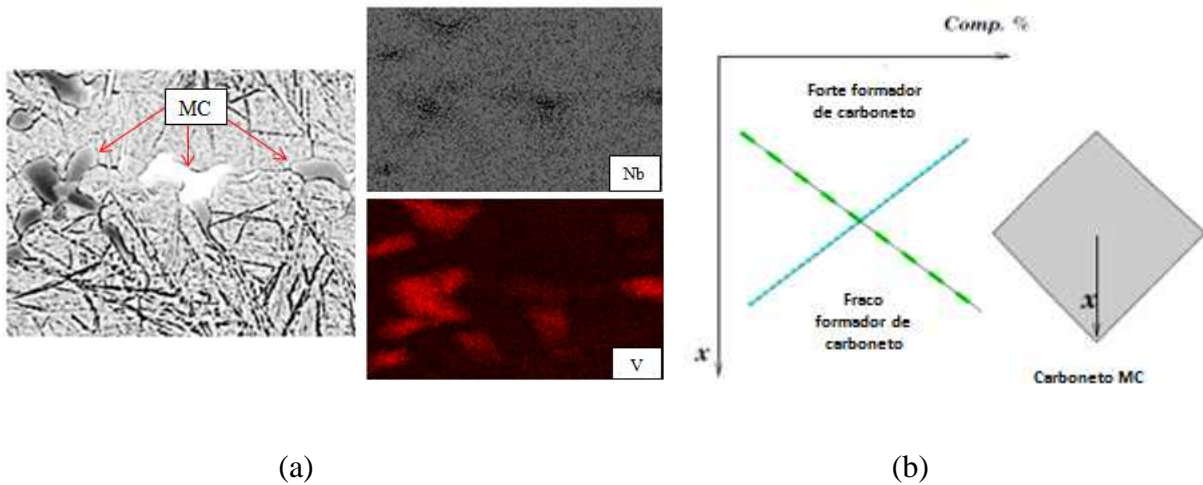


Fonte: próprio autor

O diagrama de solidificação da liga A1-3%Cr, exibido na Figura 33, demonstrou que a temperatura de formação do carboneto eutético MC foi 1338°C. Observa-se que para essa temperatura a composição química se apresentou rica em nióbio, conforme exibido no diagrama da Figura 35. Para as camadas solidificadas subseqüentes, a partir da temperatura de 1280°C, observou o enriquecimento de vanádio em sua composição química. A hipótese é de que a pequena fração de MC rico em nióbio (inferior que 1% em massa) gere um microconstituente eutético de MC que atua como substrato para a nucleação do eutético γ +MC (rico em vanádio) e, assim, consideramos a temperatura de formação deste eutético como sendo correspondente àquela de inflexão do campo γ +MC.

A Figura 36 apresenta o resultado do mapeamento de composição química do carboneto MC para a liga A1-3%Cr bem como da variação da composição química esquemática desse carboneto.

Figura 36 – (a) mapeamento de composição química do carboneto MC para a liga A1-3%Cr e (b) representação esquemática variação da composição química do MC.



Fonte: (a) próprio autor e (b) referência [72]

De acordo com o mapeamento de composição química foi observado a presença mais intensa de nióbio na região central do carboneto MC. Esse mapeamento de composição química do carboneto MC corrobora a variação de composição química apresentada nos cálculos termodinâmicos da Figura 35.

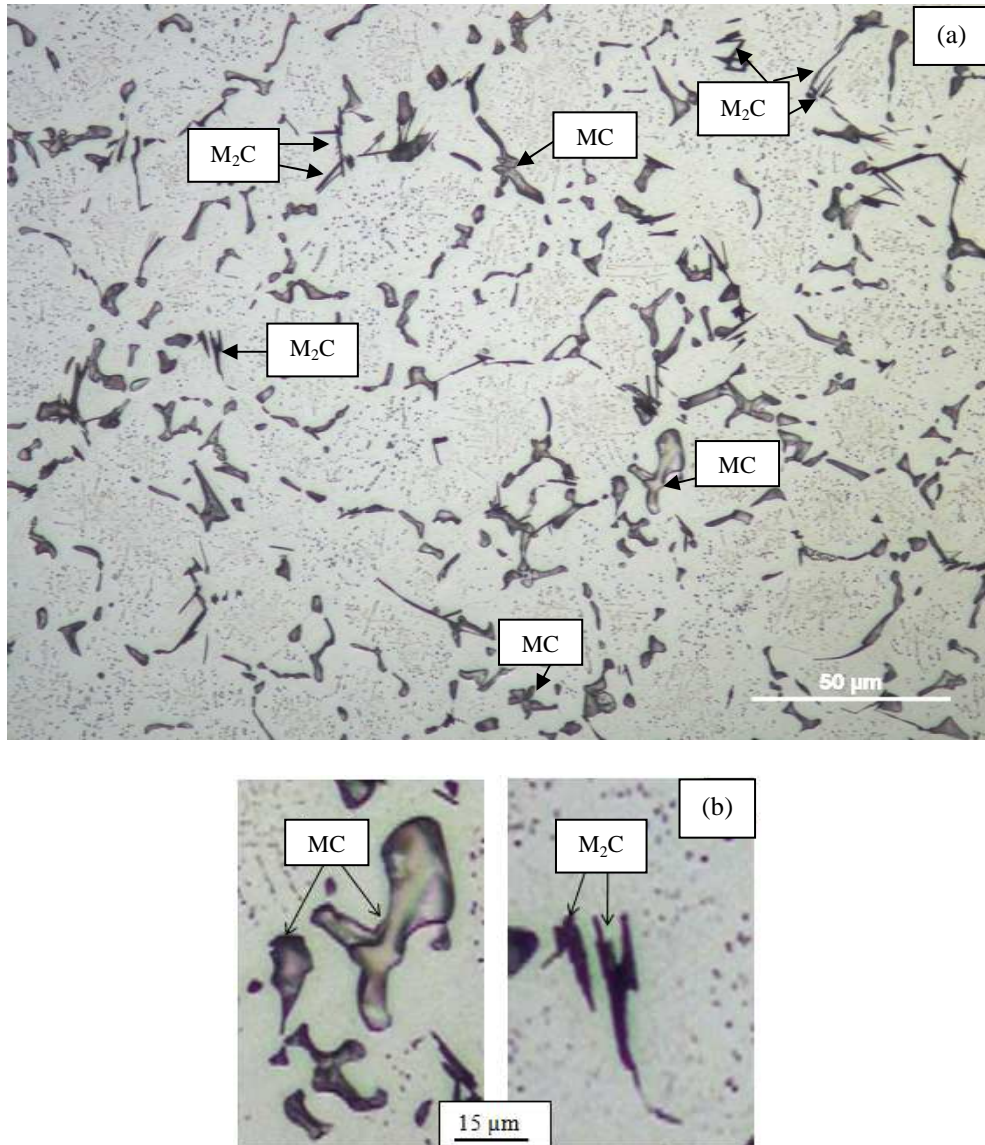
A micrografia óptica da Figura 37 (a) apresenta, de forma geral, a distribuição dos carbonetos eutéticos na microestrutura e (b) os detalhes desses carbonetos para a liga A1-3%Cr.

Essa microestrutura apresenta uma distribuição total de carbonetos eutéticos em média de 12,4%, com presença de carbonetos eutéticos do tipo MC e M_2C e espaçamento dendrítico secundário médio de 17 μm .

Essa liga apresentou o eutético do tipo MC com morfologia predominante irregular e carboneto eutético do tipo MC na forma de pétalas. O eutético do tipo M_2C apresentou a morfologia irregular e o carboneto eutético M_2C possui morfologia em lamelas.

Diferentemente do resultado obtido por meio dos cálculos termodinâmicos, não foi observada na amostra A1-3%Cr a formação do eutético M_7C_3 . A hipótese para não observação desse carboneto pode ser pelo fato de que o teor de cromo no líquido residual durante a solidificação não foi suficiente para atingir a composição de formação do eutético M_7C_3 e, nesse momento, o líquido residual apresentou composição rica em molibdênio favorecendo a formação do eutético M_2C em detrimento do eutético M_7C_3 e, assim, promoveu a supressão do eutético M_7C_3 para essa liga.

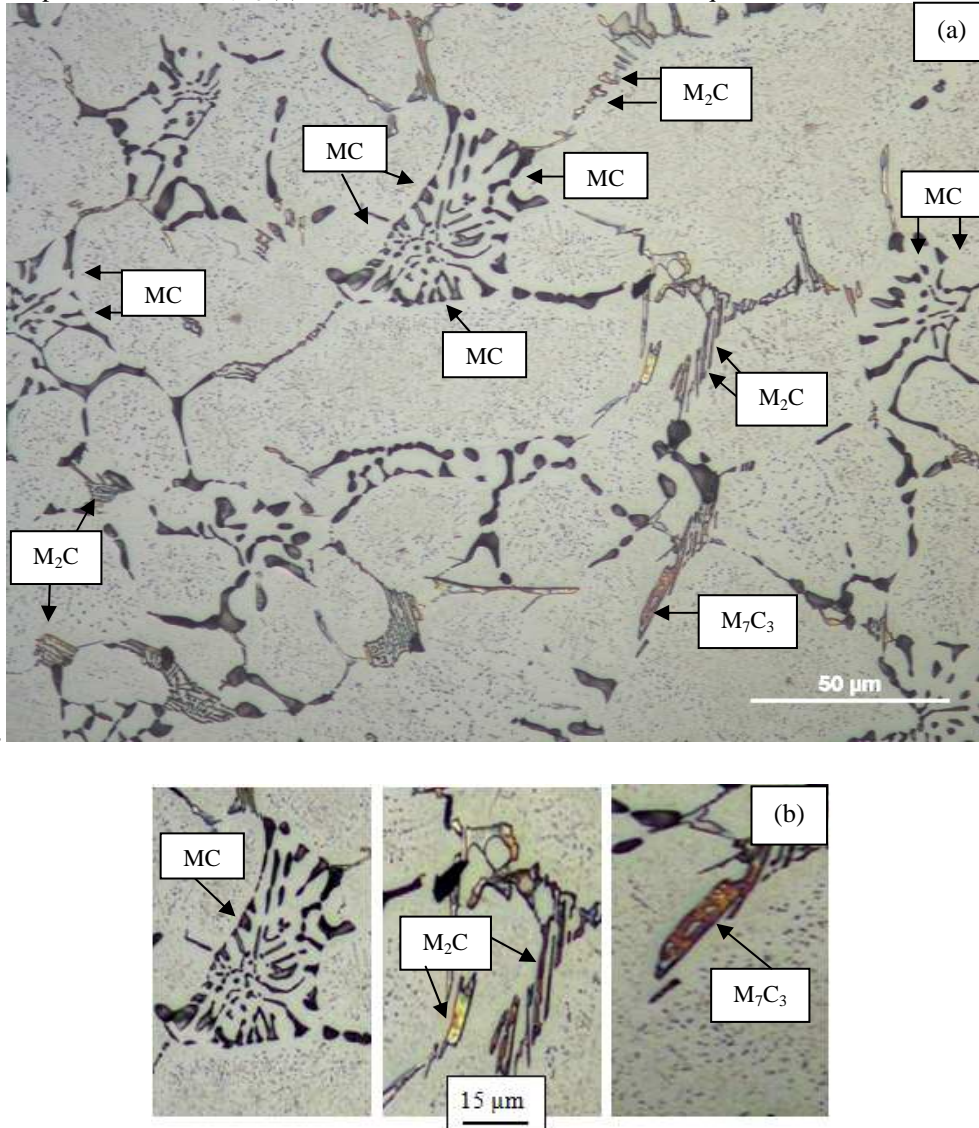
Figura 37 – Micrografia óptica da liga A1-3%Cr.(a) – microestrutura geral da liga com presença de carbonetos eutéticos do tipo MC M₂C e (b) detalhe dos carbonetos eutéticos presente na microestrutura. Ataque Murakami e eletrolítico. 500x.



Fonte: próprio autor

A micrografia óptica da Figura 38 (a) apresenta, de forma geral, a distribuição dos carbonetos eutéticos na microestrutura da liga A1-6%Cr e (b) os detalhes desses carbonetos eutéticos.

Figura 38 - Micrografia óptica da liga A2-6%Cr.(a) microestrutura geral da liga com presença de carbonetos eutéticos do tipo MC, M_2C e M_7C_3 (b) detalhe dos carbonetos eutéticos. Ataque Murakami e eletrolítico. 500x.



Fonte: próprio autor.

A Figura 38(a) apresenta a distribuição total dos carbonetos eutéticos que em média representam 11,7%. Foi possível observar para a liga A2-6%Cr a presença de carbonetos eutéticos do tipo MC, M_2C e M_7C_3 , e sua microestrutura apresentou espaçamento dendrítico secundário em média de 18 μm .

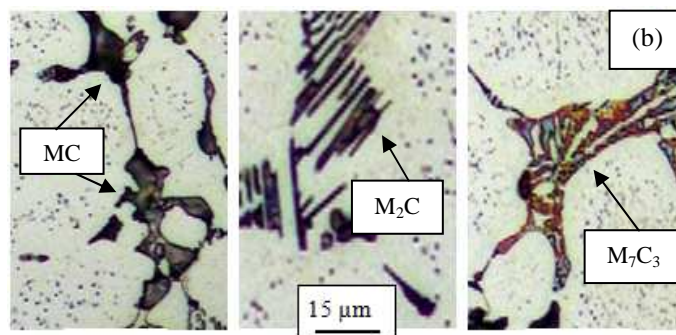
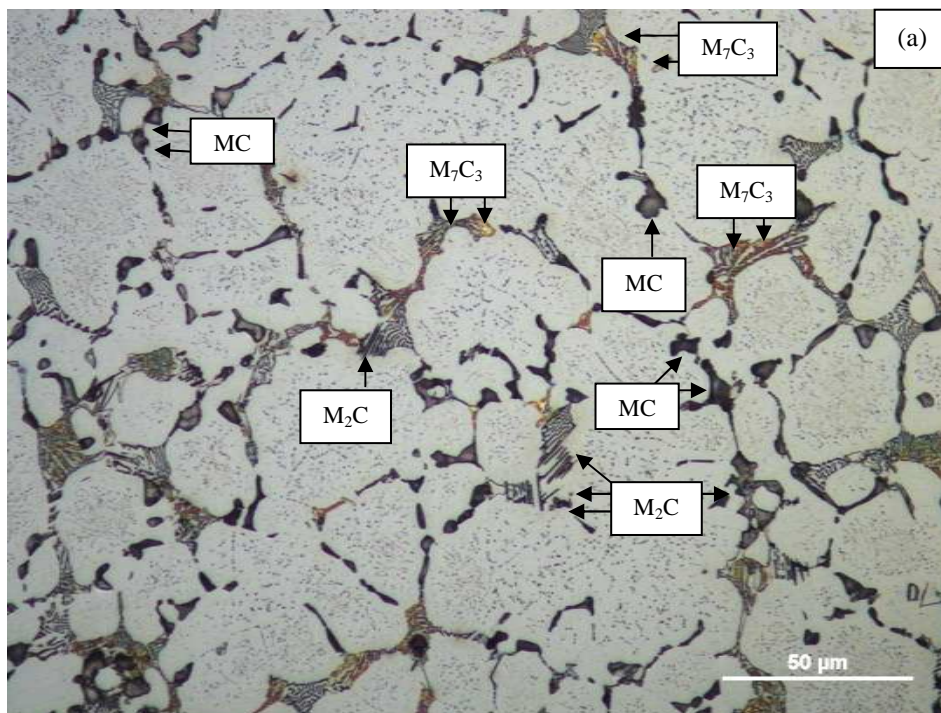
A liga A2-6%Cr apresentou alteração na morfologia do eutético MC em relação àquela observada na amostra com 3%Cr, de irregular para predominantemente regular complexa e com carboneto eutético do tipo MC na forma de pétalas ramificada. Este tipo de eutético é caracterizado por elevado grau de cooperação durante seu crescimento.

O eutético do tipo M_2C apresentou a morfologia irregular e carboneto eutético M_2C com morfologia em lamelas e foi observado a formação em pequena fração volumétrica do carboneto eutético do tipo M_7C_3 , rico em cromo, na morfologia de placas ramificadas.

A liga A2-6%Cr apresentou a morfologia do eutético MC diferente da morfologia observada dos eutéticos MC para as ligas A1-3%Cr e A3-9%Cr. Não foi encontrada na literatura informações sobre a influência do teor de cromo na morfologia do eutético MC

A micrografia óptica da Figura 39 (a) apresenta de forma geral a distribuição dos carbonetos eutéticos na microestrutura para a liga A3-9%Cr e 39 (b) apresenta os detalhes desses constituintes eutéticos. Nessa liga foi possível observar a presença de carbonetos eutéticos do tipo MC, M_2C e M_7C_3 , com distribuição total em média de 14,5% e espaçamento dendrítico secundário em média de 12,3 μm .

Figura 39 - Micrografia óptica da liga A3-9%Cr.(a) microestrutural geral da liga com presença de carbonetos eutéticos do tipo MC, M_2C e M_7C_3 e (b) detalhe desses carbonetos. Ataque Murakami e eletrolítico. 500x.



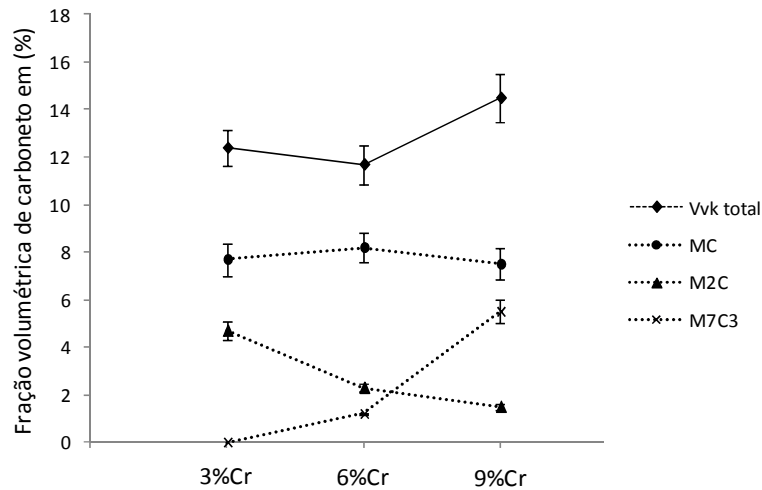
Fonte: próprio autor

O gráfico da Figura 40 apresenta os valores médios das frações volumétricas de cada tipo de carbonetos bem como a fração total de carbonetos para cada liga estudada e suas respectivas variações.

O gráfico da Figura 41 apresenta a relação da fração total de carbonetos eutéticos versus o espaçamento dendrítico secundário com suas respectivas variações para as ligas estudadas.

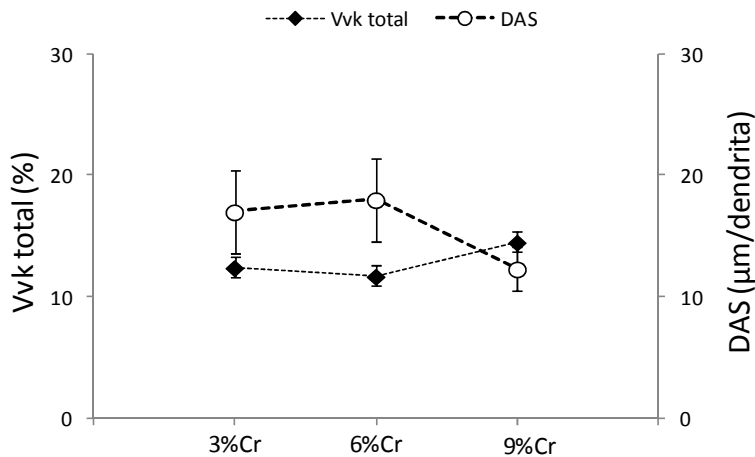
A liga A3-9%Cr apresentou maior fração volumétrica de carboneto eutético em relação às ligas A1-3%Cr e A2-6%Cr e conseqüentemente uma menor medida do espaçamento dendrítico secundário.

Figura 40 – Fração volumétrica de carbonetos para as ligas.



Fonte: próprio autor

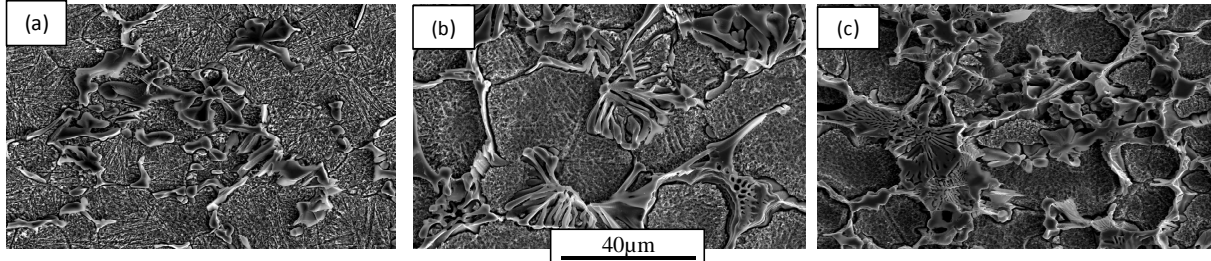
Figura 41 - Gráfico da fração volumétrica versus espaço dendrítico secundário..



Fonte: próprio autor

Conforme a Figura 40 esse aumento da fração total de carbonetos eutéticos para a liga A3-9%Cr foi atribuída pelo aumento da fração do carboneto eutético M_7C_3 . Esse tipo de carboneto é caracterizado como interdendrítico com morfologia em plaquetas ramificadas, espessas e mais conectadas entre si e ocupou maior volume entre os braços dendrítico secundários, conforme estão mostrado nas micrografias da Figura 42 obtidas por meio de ataque profundo.

Figura 42 – Micrografias obtidas por MEV, elétrons secundários. Ataque profundo, água régia e 2.5kx.



Fonte: próprio autor

O aumento do teor de cromo entre as ligas promoveu:

- 1- Aumento da fração volumétrica do carboneto M_7C_3 , rico em cromo, e redução da fração do carboneto M_2C , rico em molibdênio;
- 2- Aumento em média de 15% na fração total de carbonetos para a liga A3-9%Cr em relação as demais e não houve efeito sobre fração total de carbonetos entre as amostras com 6%Cr e aquelas com 3%Cr;
- 3- O eutético M_2C apresentou morfologia irregular para todas as ligas estudadas, demonstrando que não houve efeito na morfologia desse eutético com o aumento do teor de cromo.

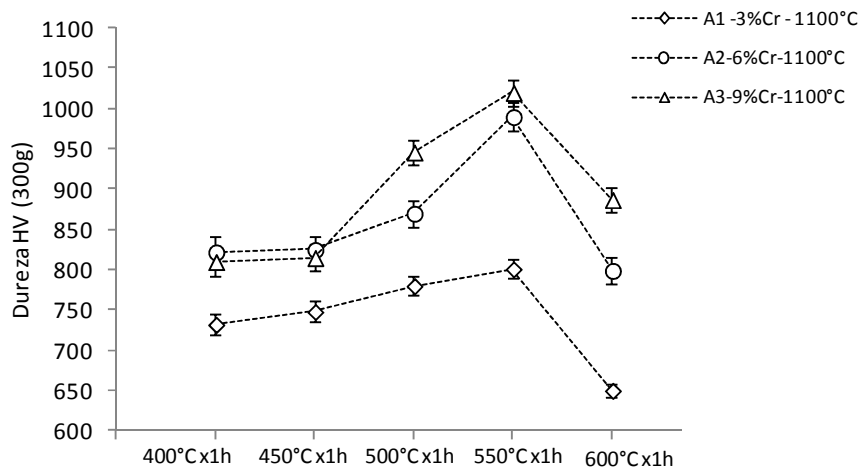
A presença dos carbonetos eutético MC, M_2C e M_7C_3 para as ligas, numa forma geral, corroboram com a previsão das fases por meio de cálculos termodinâmicos, exceto para a liga A1-3%Cr.

Os diagramas de solidificação das ligas na Figura 33 permitiram inferir que o aumento do teor de cromo entre as ligas promoveu o aumento da temperatura de formação do eutético $\gamma + M_7C_3$. Com início da solidificação das ligas, observou primeiramente a formação do eutético $\gamma + MC$. A formação do eutético $\gamma + M_7C_3$ em temperaturas mais elevadas somado ao liquido residual mais enriquecido em cromo, promoveu uma condição mais favorável para a formação do eutético $\gamma + M_7C_3$ durante a competição entre esses dois tipos de eutéticos. Assim, essa condição mais favorável da formação do eutético $\gamma + M_7C_3$ em detrimento do eutético $\gamma + M_2C$ possibilitou uma maior fração de carboneto do tipo M_7C_3 e redução da fração volumétrica do carboneto M_2C para a liga A3-9%Cr.

4.2 Dureza

O gráfico da Figura 43 apresenta os valores médios de dureza da matriz para as ligas A1-3%Cr, A2-6%Cr e A3-9%Cr, para a temperatura de austenitização de 1100° e duplo revenimento descritos no eixo da abscissa do gráfico.

Figura 43 – Gráfico de dureza em Vickers da matriz.



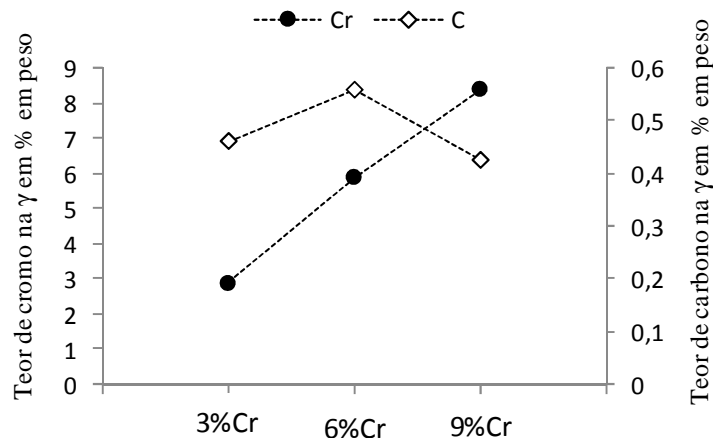
Fonte: próprio autor

De forma geral o aumento do teor de cromo entre as ligas combinado com as condições de tratamento térmico promoveu:

- 1- Aumento média da dureza da matriz em 11% e 21% para as ligas A2-6%Cr e A3-9%Cr quando comparado com a liga com menor teor de cromo A1-3%Cr para o duplo revenimento de 500°C.
- 2- Aumento médio da dureza da matriz em 23% para a liga A2-6%Cr e 27 % A3-9%Cr quando comparado com a dureza média da A1-3%Cr para o duplo revenimento 550°Cx1h;
- 3- Pico de dureza máxima para a condição de duplo revenimento de 550°Cx1h com destaque para a liga A3-9%Cr.

Com o aumento do teor de cromo entre as ligas A2-6%Cr e A3-9%Cr houve uma maior disponibilidade desse elemento de liga em solução sólida na austenita e observou-se uma queda na disponibilidade de carbono nessa fase. O gráfico da Figura 44 demonstra a disponibilidade desses elementos na austenita para a temperatura de 1100°C.

Figura 44 – Teor de cromo e carbono na austenita na temperatura de 1100°C.



Fonte: próprio autor

Esse aumento da disponibilidade de cromo na austenita pode ter promovido o atraso da formação da martensita pelo deslocamento da temperatura de início da sua formação para temperaturas menores e isso possibilitou o aumento do teor de austenita retida.

A hipótese para não a observação de diferença significativa entre as durezas das ligas para os duplos revenimento de 400°Cx1h e 450°Cx1h é que essas temperaturas não foram suficientes para desestabilizar a austenita retida promovida pelo aumento do teor de cromo.

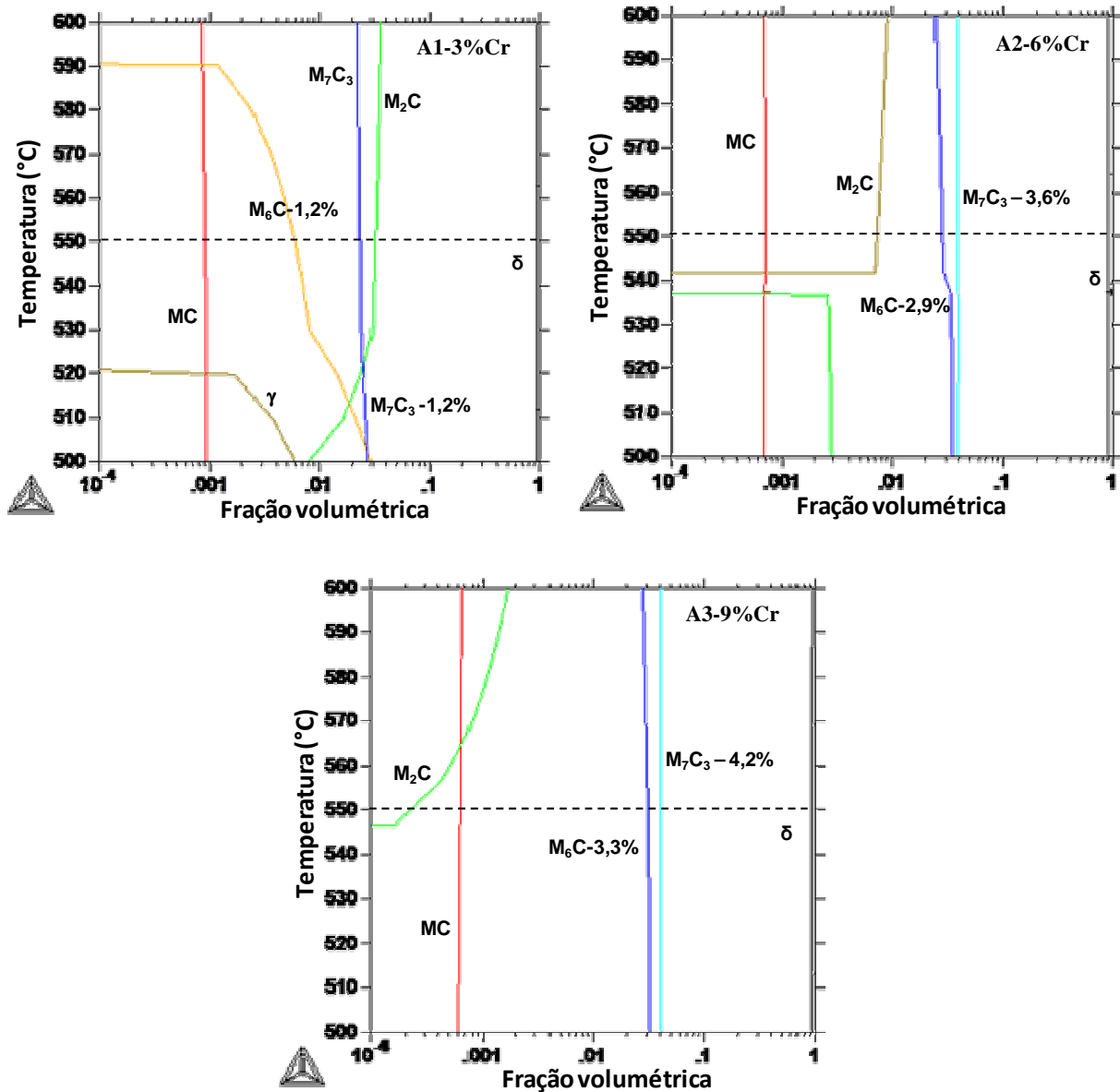
Os diagramas da Figura 45 representam as frações volumétricas de fases *versus* temperatura a partir do resfriamento da composição da austenita na temperatura de 1100°C.

A partir dos diagramas da Figura 45 foi possível observar o aumento da fração de carbonetos precipitados, a partir da composição da austenita a 1100°C, com o aumento do teor de cromo. Observa-se para a temperatura de 550°C um aumento de 26% na fração relativa de carbonetos, M_6C e M_7C_3 , para a liga A3-9%Cr em relação a A2-6%Cr. Esse aumento na fração relativa de carbonetos pode justificar o pico máximo de dureza média observada para a liga mais enriquecida de cromo, conforme exibido no gráfico da Figura 43.

Uma hipótese para justificar o pico máximo de dureza para a condição de duplo revenimento de 550°Cx1h é que essa temperatura de revenimento promoveu uma maior desestabilização da austenita retida em martensita e a formação de carbonetos secundários.

A redução significativa na dureza final para todas as ligas quando submetidas à combinação de duplo revenimento a 600°Cx1h pode ser associada à queda da dureza da martensita pelo empobrecimento de carbono e formação de elevada fração de carboneto secundário do tipo, por exemplo, $M_{23}C_6$.

Figura 45 – Fases formadas a partir do resfriamento da composição da austenita na temperatura 1100°C.



Fonte: próprio autor

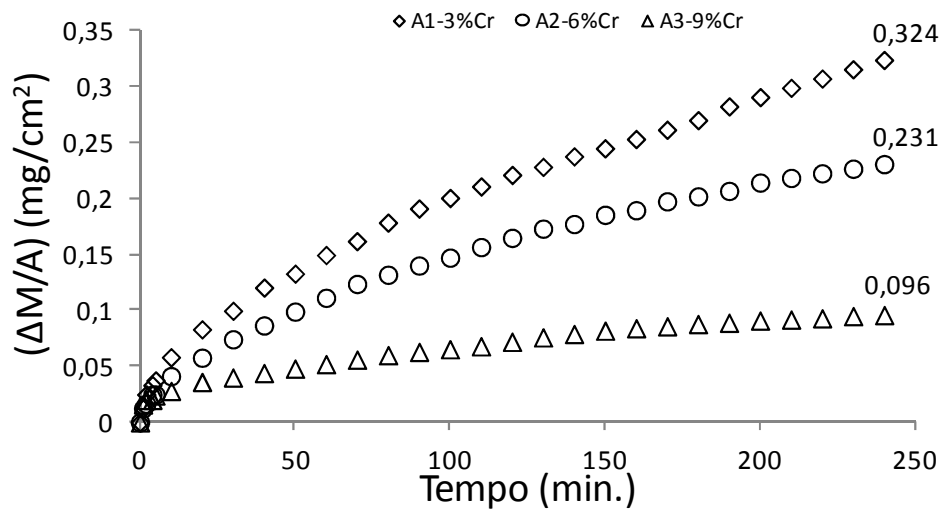
Conforme LEE [71] a queda de dureza na liga investigada por este autor foi atribuída à precipitação de carbonetos $M_{23}C_6$, finos e esféricos. Mesmo que nesse trabalho não tenha sido avaliada e quantificada a fração volumétrica o carboneto $M_{23}C_6$, o resultado apresentado por Lee pode ser estendido para esse trabalho na forma de hipótese de queda de dureza para a temperatura de 600°C.

MATSUBARA [70] evidenciou resultado de dureza máxima para a liga Fe-2,05%Cr-5%Mo-5%W-5%V-2%Co, quando austenitizada a 1100°C e temperatura de revenimento de 550°C, conforme o gráfico da Figura 23, resultado semelhante ao encontrado para as ligas estudadas neste trabalho.

4.3 Oxidação

As curvas que descrevem o ganho de massa com o tempo de exposição das amostras A1-3%Cr, A2-6%Cr e A3-9%Cr à atmosfera de 71,2%N₂+17,8%O₂ + 11%H₂O estão exibidas na Figura 46. Após o final do ensaio de oxidação, o ganho de massa final em ordem crescente foi 0,096 g, 0,231 g e 0,324 g para as amostras A3-9%Cr, A2-6%Cr e A1-3%Cr, respectivamente.

Figura 46 – Curva de ganho de massa versus tempo.

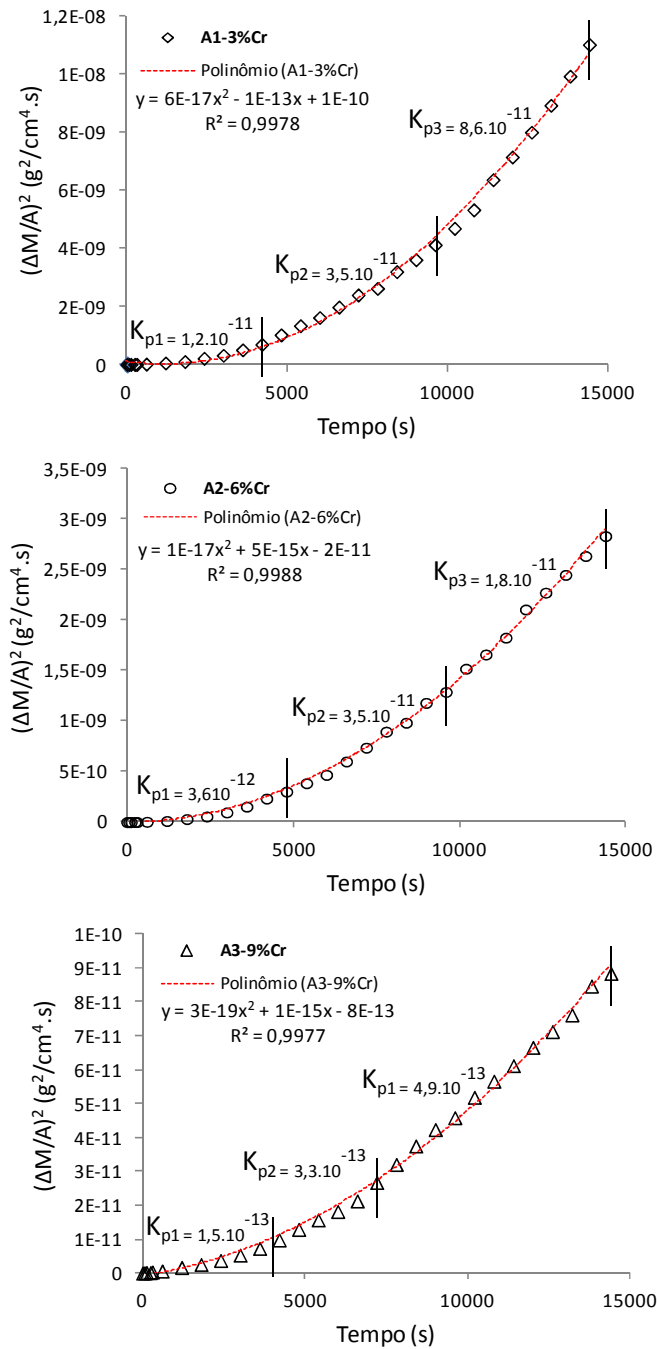


Fonte: próprio autor

Os gráficos de ganho de massa ao quadrado versus tempo, $(\Delta m)^2$ versus t , das amostras estão descritos na Figura 47.

De forma geral as três ligas oxidadas na atmosfera de 71,2%N₂ + 17,8%O₂ + 11%H₂O e 650°C, apresentaram cinética de oxidação parabólica com existência de três estágios distintos de oxidação governada por diferentes taxas de ganho de massa que estão representadas pelas inclinações das curvas da Figura 47 e são denominadas como constante da taxa de oxidação parabólica e representada por k_p . A Tabela 7 apresenta um resumo das cinéticas de oxidação para as ligas estudadas bem como o ganho de massa final

Figura 47 – Curva de ganho de massa ao quadrado versus tempo que exibe os valores das constantes de oxidação parabólica.



Fonte: próprio autor

Tabela 7-Constante da taxa de oxidação e ganho de massa final.

Amostra	Cinética	k_p ($\text{g}^2/\text{cm}^4 \cdot \text{s}$)	k_p ($\text{g}^2/\text{cm}^4 \cdot \text{s}$) médio	Ganho de massa final (mg/cm^2)
A1-3%Cr	P+P+P	$1,2 \cdot 10^{-11}$, $3,5 \cdot 10^{-11}$, $8,6 \cdot 10^{-11}$	$4,4 \cdot 10^{-11}$	0.324
A2-6%Cr	P+P+P	$3,6 \cdot 10^{-12}$, $3,5 \cdot 10^{-11}$, $1,8 \cdot 10^{-11}$	$1,7 \cdot 10^{-11}$	0.231
A3-9%Cr	P+P+P	$1,5 \cdot 10^{-13}$, $3,3 \cdot 10^{-13}$, $4,9 \cdot 10^{-13}$	$3,3 \cdot 10^{-13}$	0.096

Fonte: próprio autor

* P = constante parabólica de oxidação

Observou-se que, em média, a taxa de oxidação, k_p , para a liga A1-3%Cr foi duas ordens de grandeza superior que a média da taxa de oxidação para a liga mais rica em cromo, A3-9%Cr.

A liga A1-3%Cr apresentou o valor de ordem de grandeza de k_p igual para os diferentes estágios de oxidação, porém a oxidação foi mais intensa, próximo do dobro do valor médio, quando o tempo foi próximo de 10^4 s. Esse aumento intenso no último estágio de oxidação pode sugerir que houve o rompimento da camada de óxido e assim acelerou a oxidação pelo surgimento de caminhos livres, trincas e/ou poros, os quais promoveram o contato do oxigênio com o metal do substrato.

Entretanto, a liga A2-6%Cr apresentou inicialmente uma cinética parabólica menor em uma ordem de grandeza quando comparada com as dos estágios seguintes de oxidação. Essa liga apresenta o dobro de teor de cromo em relação à liga A1-3%Cr e essa maior disponibilidade pode ter formado estruturas complexas, óxidos complexos, que atrasaram a oxidação, e isso promoveu um ganho de massa final menor na liga A2-6%Cr.

De acordo com os estudos de LANTERI et al[58], uma liga adequada para resistência à oxidação para aplicação em cilindro de laminação seria necessário ter elevada taxa inicial de oxidação e o menor ganho de massa final. A liga A1-3%Cr apresentou elevada taxa de oxidação inicial, o que poderia, de acordo com LANTERI et al [58], ser a mais indicada para essa aplicação. Porém, o ganho de massa final foi superior em relação às outras ligas e isso poderia promover o desgaste catastrófico da superfície de trabalho do cilindro.

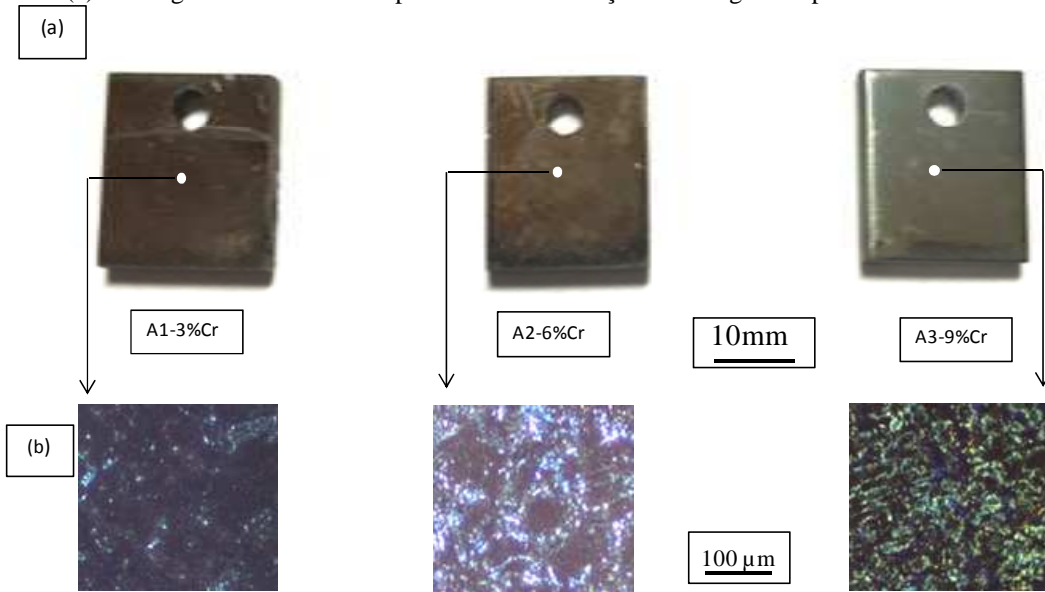
4.4 Caracterização do corpo de prova após oxidação

4.4.1 Caracterização macroestrutural e óptica

A Figura 48(a) apresenta as macrografias e (b) as micrografias por microscopia óptica das ligas após 240 min de oxidação em atmosfera de $71,2\%N_2 + 17,8\%O_2 + 11\%H_2O$ a $650^\circ C$.

Uma análise qualitativa da região central da superfície das amostras após oxidação observou a formação de diferentes tipos de óxidos com o aumento do teor de cromo entre as ligas. Para as ligas com menores teores de cromo, A1-3%Cr e A2-6%Cr, apresentaram predominantemente óxidos na cor vermelha, característica de óxido de ferro. Entretanto, houve uma alteração na coloração da superfície da amostra A3-9%Cr com predominância de outro tipo de óxido na cor verde e violeta, conforme a micrografia óptica da amostra A3-9%Cr. SILVA [39] caracterizaram óxidos na cor verde como sendo óxido de cromo.

Figura 48 – (a) Macrografia das amostras após ensaio de oxidação e micrografia óptica 100x.



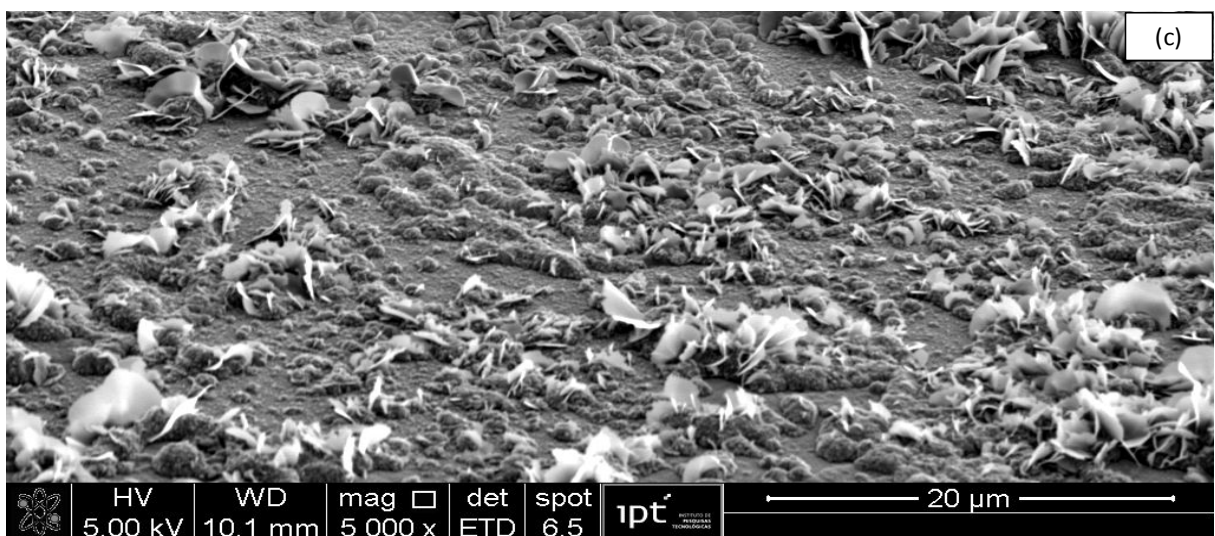
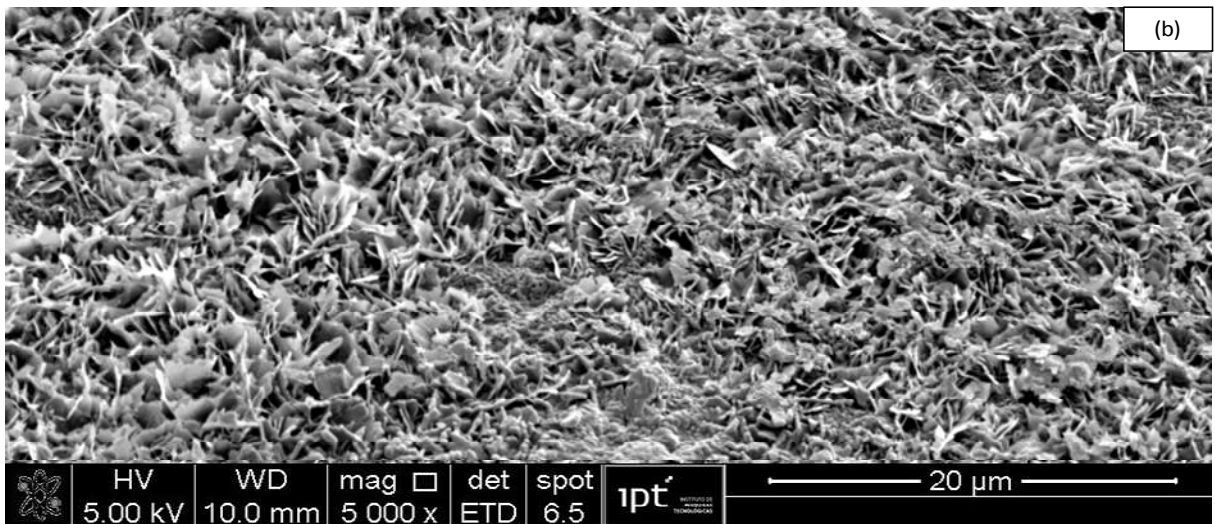
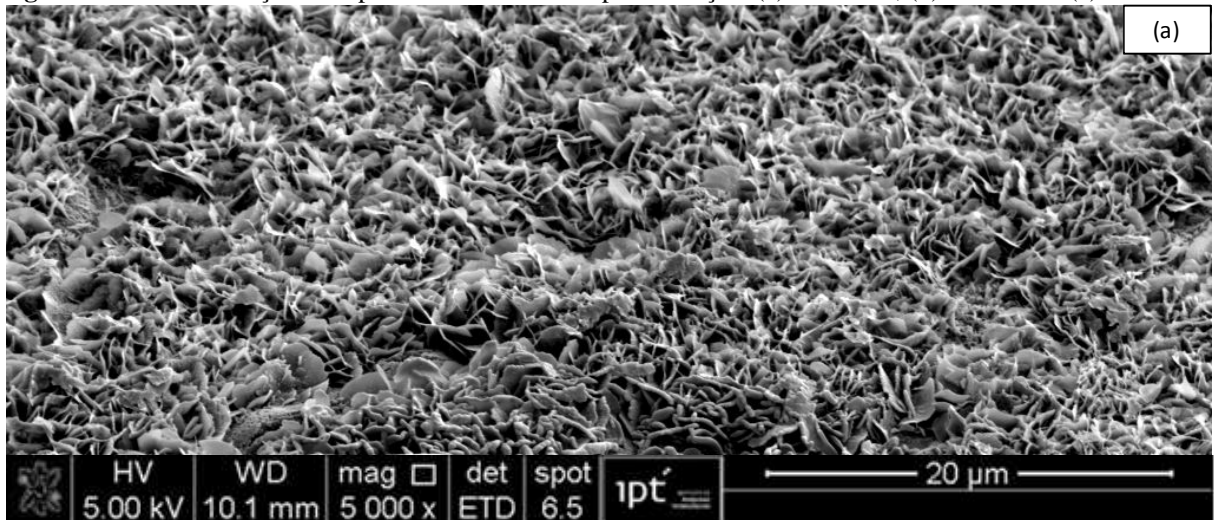
Fonte: próprio autor

4.4.2 Caracterização superficial

As Figuras 49 (a), (b) e (c) apresentam as micrografias das superfícies das amostras após oxidação de 240 min em atmosfera de $71,2\%N_2 + 17,8\%O_2 + 11\%H_2O$ a $650^\circ C$ e os respectivos difratogramas de raios X dessas regiões para as ligas A1-3%Cr, A2-6%Cr e A3-9%Cr, C estão apresentados na Figura 50(a), (b) e (c).

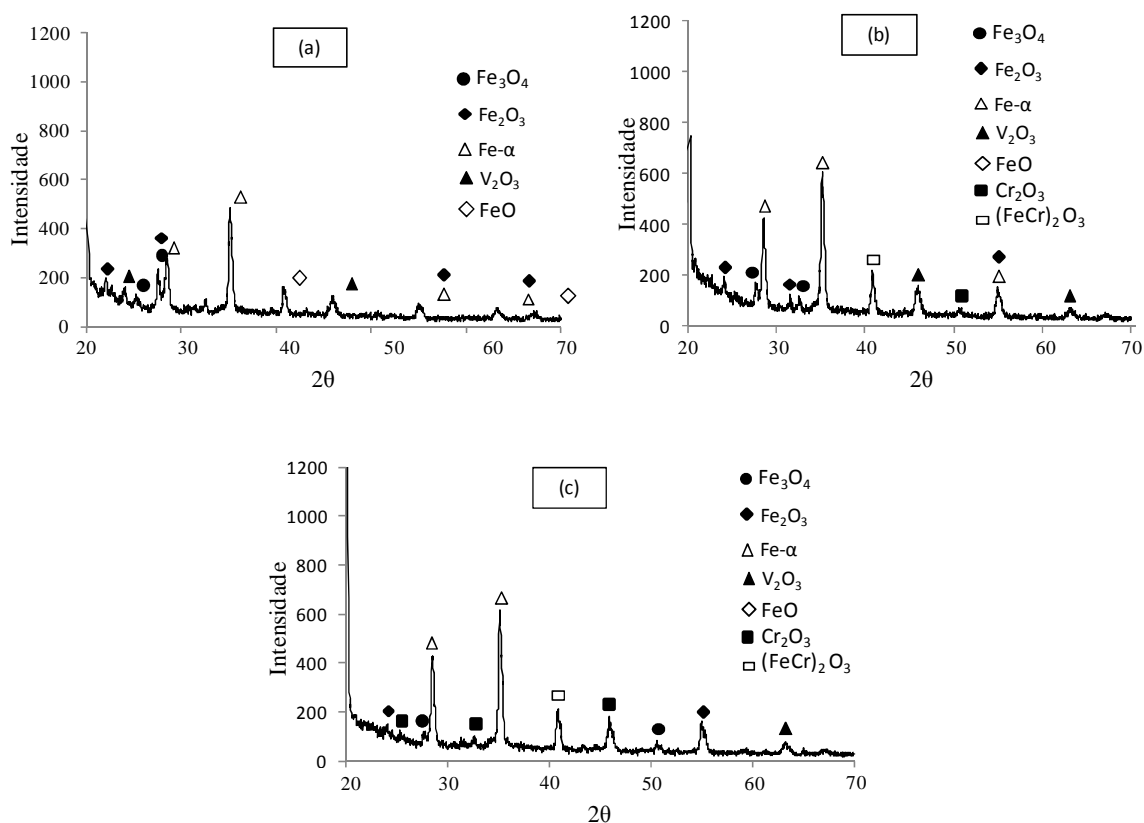
De forma geral, as superfícies das ligas A1-3%Cr e A2-6%Cr apresentaram-se recobertas predominantemente por óxidos de ferro, Fe_2O_3 e Fe_3O_4 , conforme os difratogramas da Figura 50(a) e (b), em forma de agulhas ou “*wiskers*”. Resultados, semelhantes aos apresentados nesse trabalho foram observados por MONTEIRO [42] em estudo de oxidação em atmosfera contendo vapor de água, conforme Figura 9.

Figura 49 – Caracterização da superfície das amostras após oxidação. (a) A1-3%Cr, (b)A2-6%Cr e (c)A3-9%Cr.



Fonte: próprio autor

Figura 50 – Difratomogramas de raios -X das superfícies das ligas após oxidação. (a) A1-3%Cr, (b) A2-6%Cr e (c) A3-9%Cr.



Fonte: próprio autor

As micrografias da Figura 51 exibem em detalhe as características dos óxidos presentes nas superfícies das ligas: (a) A1-3%Cr, (b) A2-6%Cr e (c) A3-9%Cr.

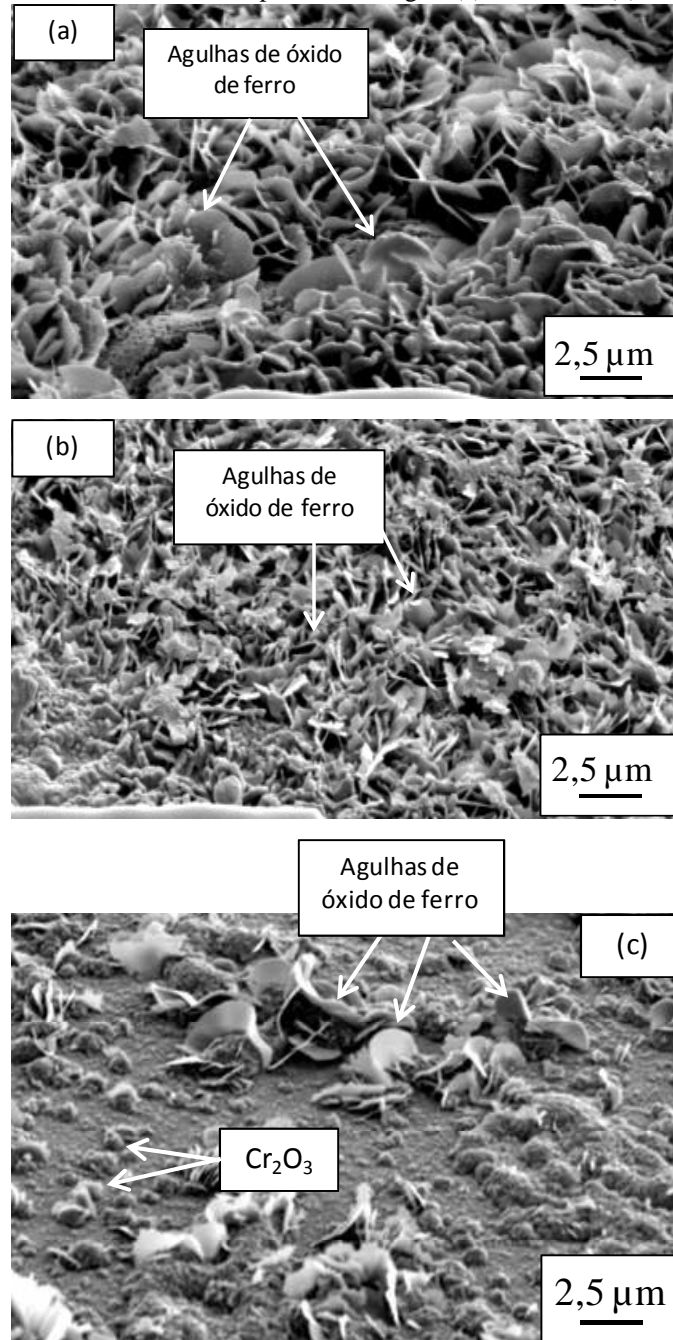
Qualitativamente, observou-se que o volume de agulhas de óxido de ferro presente na superfície da liga A1-3%Cr pode ser considerado superior em relação o volume dessa estrutura na liga A2-6%Cr. Além disso, as agulhas presentes na superfície da liga A1-3%Cr apresentaram-se um pouco menos facetadas em relação às agulhas presentes na amostra A2-6%Cr.

Para a liga A3-9%Cr foi observado, qualitativamente, mudança na característica da superfície oxidada, apresentando predominantemente óxidos em nódulos que sugere ser óxido de cromo e uma pequena fração de agulhas de óxido de ferro, conforme indicado na Figura 51(c).

Observou-se a formação do óxido de vanádio para as ligas estudadas, entretanto, com o enriquecimento de cromo, a partir do teor de 6%Cr, houve a formação de óxido complexo, por exemplo, espinélio de ferro e cromo, e óxido de cromo, conforme identificado nos difratogramas da Figura 50 (a) e (b). Semelhante óxido complexo de ferro e cromo foi

observado por RAMIREZ-RAMIREZ et al [43] na avaliação do comportamento da oxidação em ligas Fe-Cr na presença de umidade.

Figura 51 – Detalhe dos óxidos formados na superfície das ligas. (a) A1-3%Cr, (b) A2-6%Cr e (c) 9%Cr.



Fonte: próprio autor

A observação da formação de óxido de vanádio nas superfícies das ligas pode ser associada à oxidação, na forma de cristais, do carboneto rico em vanádio (MC) conforme a Figura 52(a) e espectro de EDS da região 1 em (b), e oxidação da interface desse carboneto e matriz, como exibido na Figura 53(a) e espectro de EDS da região 2 em (b). Essa oxidação promoveu a mudança da característica da superfície desse carboneto.

Figura 52 –(a) óxido de vanádio para a liga A2-6%Cr e (b) espectro de EDS da região.

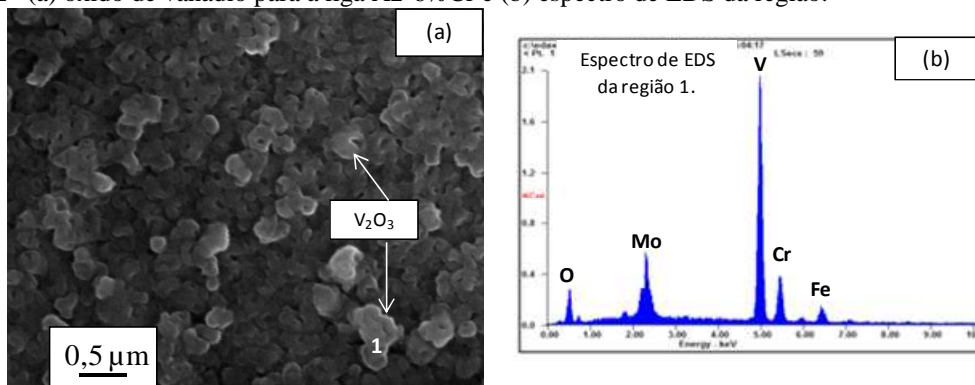
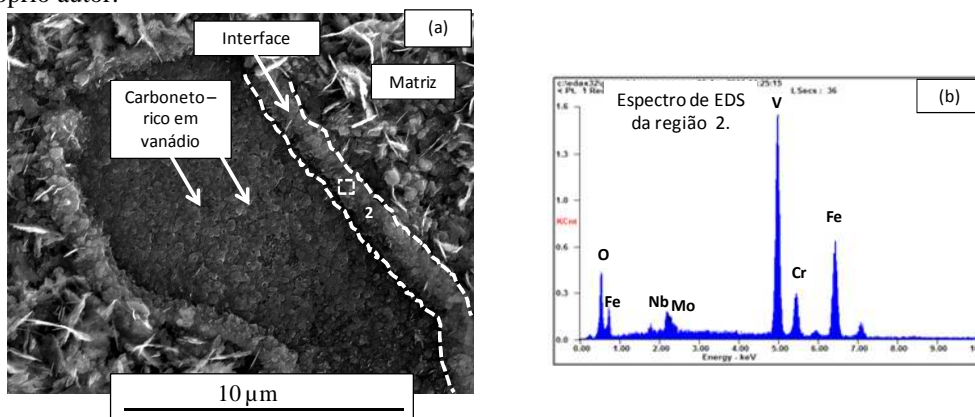


Figura 53 – (a) óxido de vanádio na região de interface para a liga A2-6%Cr e (b) espectro de EDS da região 2.
Fonte: próprio autor.



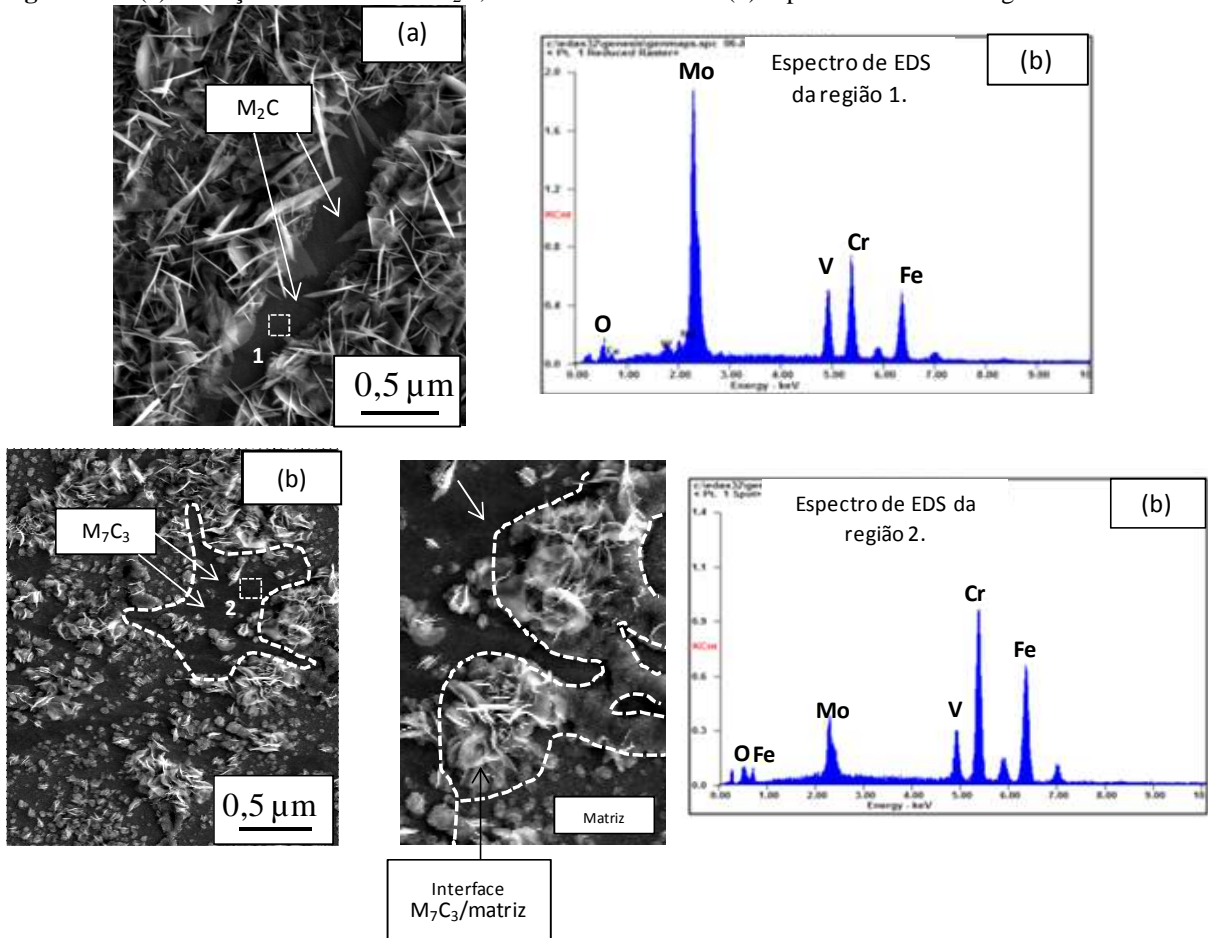
Fonte: próprio autor

A observação da Figura 52 (a) está de acordo com os resultados apresentado por KIM [59] que avaliou oxidação em ferro fundido branco multicomponente em atmosfera úmida e observou a formação de cristais de óxido de vanádio nos carbonetos ricos em vanádio, conforme a Figura 20(b).

De forma geral, o carboneto do tipo M_7C_3 , rico em cromo, não apresentou grau de oxidação intensa que pudesse alterar sua morfologia, exceto em regiões da interface desse carboneto com a matriz, enquanto que o carboneto M_2C apresentou oxidação parcial, conforme exibido nas Figuras 54. (a) e (b). Resultado similar foi encontrado por MOLINARI [56] em estudo de oxidação em atmosfera úmida em liga semelhante.

A pouca oxidação observada no carboneto rico em cromo está associada à sua maior estabilidade térmica promovida pelo elevado teor de cromo desse carboneto. A ocorrência de oxidação preferencialmente e mais intensa em regiões de interface entre esse carboneto e matriz é devido à baixa disponibilidade de cromo nessas regiões somado a elevada energia nesse local.

Figura 54 – (a) oxidação do carboneto. M_2C , rico em molibdênio e (b) espectro de EDS da região 1.



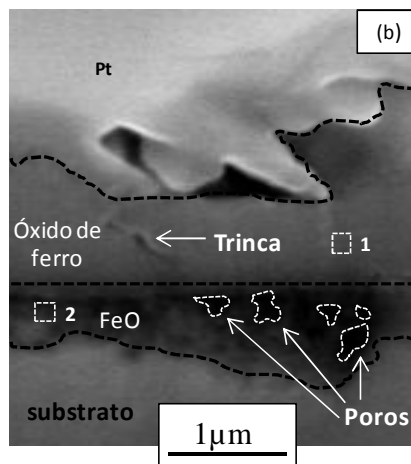
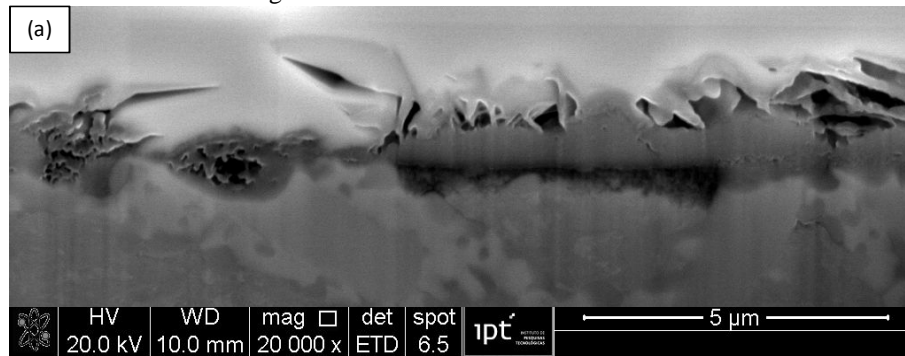
Fonte: próprio autor

4.4.3 Caracterização transversal do corpo de prova após oxidação

A Figura 55 (a) apresenta a micrografia da superfície do corte transversal da amostra A1-3%Cr e (b) detalhe da camada de óxido formada após oxidação de 240 min em atmosfera de $71,2\%N_2 + 17,8\%O_2 + 11\%H_2O$ e $650^\circ C$. A Figura 56 (a) e (b) representam os espectros de EDS para as regiões indicadas por 1 e 2 na Figura 55 (b).

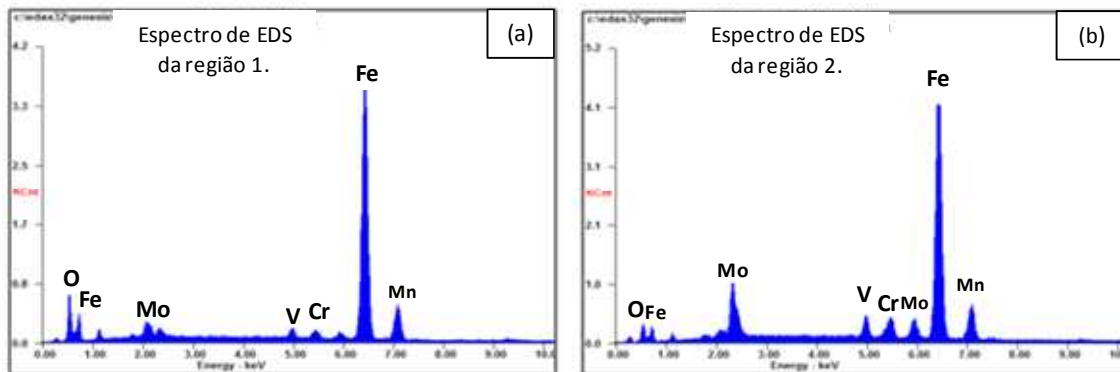
A camada de óxido observada para a liga A1-3%Cr apresenta o tamanho aproximadamente de 2 a $3 \mu m$. Essa camada é formada por dupla camada de óxidos, composta na região mais externa pela combinação de óxidos de ferro, Fe_2O_3 e Fe_3O_4 e espessura em média de $2 \mu m$, enquanto que a camada mais interna, próxima do substrato composta por FeO , conforme exibido por ZHU [55] e difratograma de raios X da Figura 50(a). Na região mais interna da camada de óxido foram observados poros e na camada de mais externa presença de trinca, conforme exibido na Figura 55(b).

Figura 55 – Camada de óxido formada na região transversal da amostra. FIB.



Fonte: próprio autor

Figura 56 – Espectros de EDS das regiões 1 e 2 indicadas na Figura 55 (b).



Fonte: próprio autor

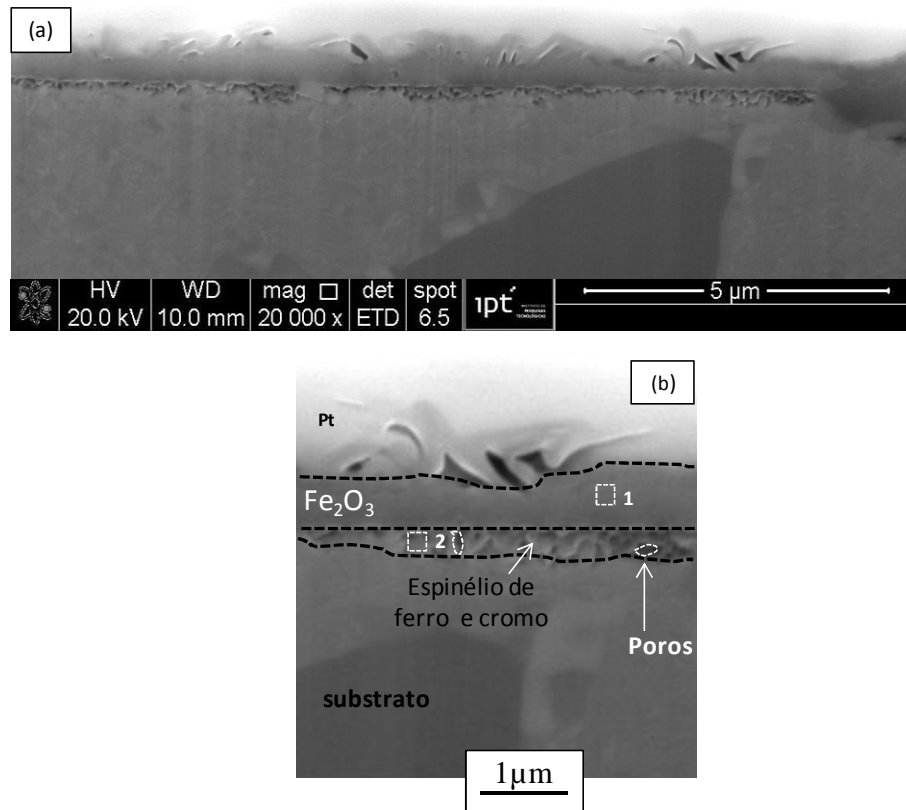
Os espectros de EDS das regiões 1 e 2, indicadas na Figura 56 (b), sugere maior quantidade de oxigênio na região 1 em relação a região 2. Isso pode caracterizar que a região 1 apresentou oxidação mais intensa.

A pouca disponibilidade de cromo nessa liga pode explicar o fato de não ter sido observada uma camada de óxido de cromo ou presença de óxidos complexos denominados, por exemplo, espinélios de ferro e cromo, na região mais interna dessa dupla camada de óxido. Assim, não foi criada uma barreira física capaz de dificultar a difusão dos íons de ferro do substrato da liga, para a interface camada de óxido de ferro/oxigênio da atmosfera, com

isso observou-se uma elevada taxa de oxidação, $k_p = 4,4 \cdot 10^{-11}$, conforme exibido na Tabela 7. Isso promoveu um crescimento acelerado da camada de óxido gerando um aumento de tensão térmica nessa camada suficientemente para gerar trincas e poros, conforme indicado na Figura 55(b). Essas trincas e poros atuaram como caminho livre para o contato de íons de ferro do substrato com o oxigênio do ambiente de maneira a acelerar a taxa de oxidação e ganho de massa final, conforme apresentado na Tabela 7.

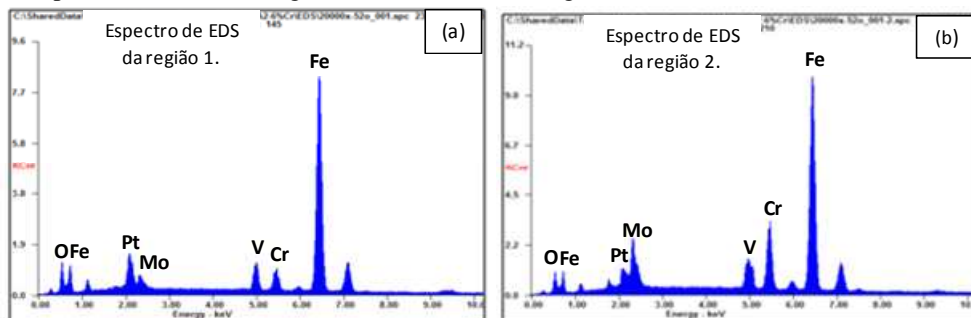
A Figura 57 apresenta o aspecto geral da superfície do corte transversal da amostra A2-6%Cr e (b) detalhe da camada de óxido. A Figura 58 (a) e (b) apresenta os espectros de EDS das regiões 1 e 2 indicadas na Figura 57 (b).

Figura 57 - Camada de óxido formada na região transversal do corpo de prova.



Fonte: próprio autor

Figura 58 – Espectros de EDS das regiões 1 e 2 indicado na Figura 57(b).



Fonte: próprio autor

O corte transversal da liga A2-6%Cr exibiu uma camada de óxido dupla, com tamanho médio de 1 μm , composta, na região mais externa, por agulhas de óxido de ferro e, na região mais interna, predominantemente por espinélio de ferro e cromo e uma pequena fração de poros, conforme demonstrado na Figura 57(b)

Com o aumento do teor de cromo na liga há uma solubilidade de cromo na hematita, formando compostos denominados como espinélios de ferro e cromo, óxidos complexos, que têm o papel de reduzir a taxa de oxidação e essa estrutura pode justificar a menor taxa de oxidação, $k_p = 1,7 \cdot 10^{-11}$, Tabela 7, quando comparada com a taxa de oxidação para a liga A1-3%Cr. Entretanto, a redução na taxa de oxidação não é significativa devido à formação de compostos voláteis, hidroxilas de cromo, como por exemplo, $\text{CrO}_2(\text{OH})$ e $\text{Cr}(\text{OH})_3$, produto da reação de espinélio de ferro e cromo, $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$, e vapor de água presente na atmosfera oxidante. Com a volatilização desses compostos ocorreu um empobrecimento de cromo na camada de óxido e o caráter protetivo dessa camada foi reduzido, e assim, não se evitou a difusão de íons de ferro pela camada de óxido de ferro, apenas a reduziu. RAMIREZ-RAMIREZ [43] obteve resultados semelhantes ao descrito acima em seus estudos de oxidação em liga Fe-Cr, rica em cromo, e presença de umidade.

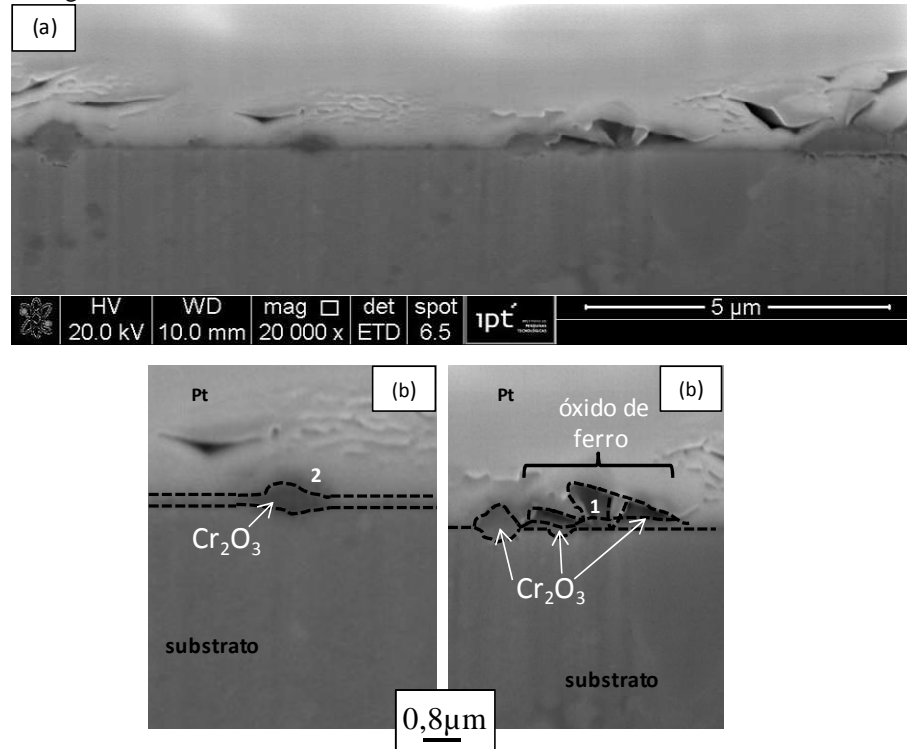
A Figura 59 apresenta de forma geral a característica superficial do corte transversal da amostra A3-9%Cr e (b) detalhe da camada de óxido formada. A Figura 60 (a) e (b) apresenta os espectros de EDS das regiões 1 e 2 indicadas na Figura 59 (b).

O corte transversal da amostra A3-9%Cr revelou uma nanocamada de óxido de cromo e agulhas de óxido de ferro, conforme mostrado na Figura 59(b). Os espectros de EDS da Figura 60 sugere que a região 1 seja mais rica em ferro e empobrecida em cromo. Enquanto que na região 2 observou-se a inversão das intensidades dos picos desses elementos, indicando a presença majoritária de cromo

No início do processo de oxidação para ligas enriquecidas de cromo, tanto o ferro como cromo são oxidados, gerando uma camada fina de óxido na superfície da liga, como pode ser visto na Figura 59(b). Porém, existe um processo competitivo compreendido pela difusão de íons de ferro na camada de óxido de ferro, para a superfície exposta ao oxigênio da atmosfera, promovendo o crescimento externo dessa camada, enquanto que o íon de cromo difunde no sentido da interface substrato/óxido. O íon cromo tem maior afinidade com o oxigênio quando comparado com a afinidade entre íon de ferro/oxigênio e, dessa forma, a formação da camada de óxido de cromo ocorreu em menor pressão parcial de oxigênio, observada na região mais interna dessa camada de óxido, próximo ao substrato, e apresentou

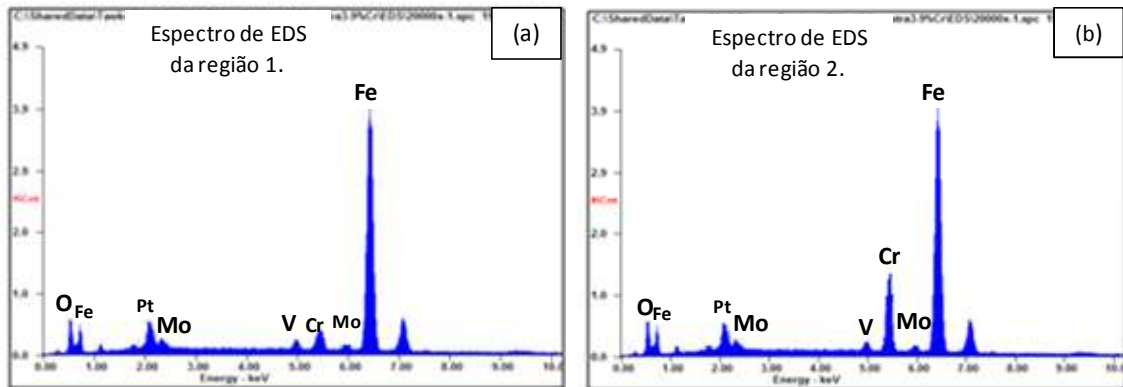
característica protetiva e contínua promovendo a redução da difusão de íons de ferro por essa camada de óxido de cromo.

Figura 59 – Micrografia do corte transversal da camada de óxido formada via FIB.



Fonte: próprio autor

Figura 60 – Espectros de EDS para as regiões indicadas na Figura 59(b).

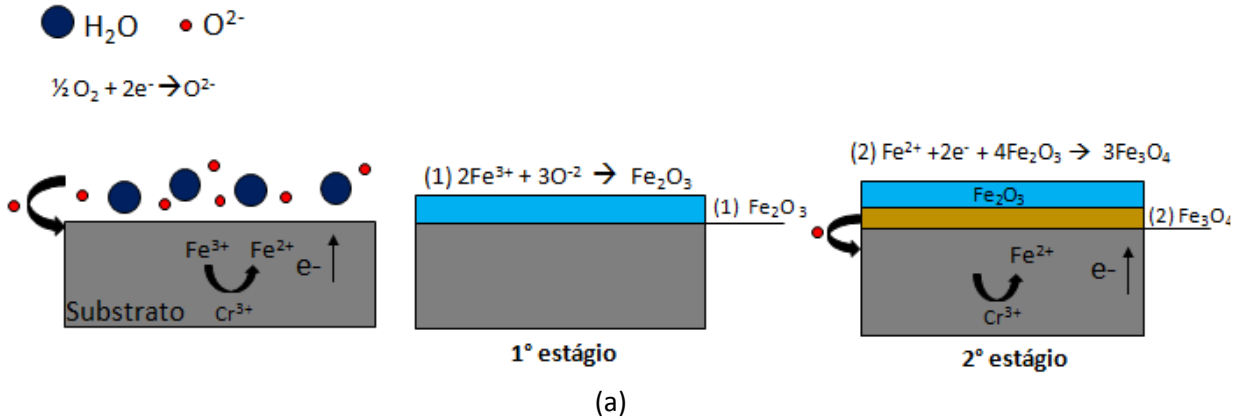


Fonte: próprio autor

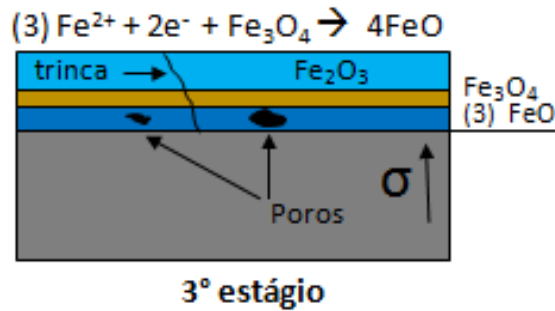
A formação de uma camada contínua de óxido de cromo foi decisiva para a reduzida taxa de oxidação observada, $k_p = 3,3 \cdot 10^{-13}$, e menor ganho de massa final observada entre as ligas estudadas, conforme a Tabela 7.

A Figura 61(a), representa em resumo e esquematicamente, as descrições dos estágios de oxidação desenvolvidos por todas as ligas e (b), (c) e (d) e representam os estágios particulares de oxidação em função do teor de cromo global de cada liga, como descrito anteriormente.

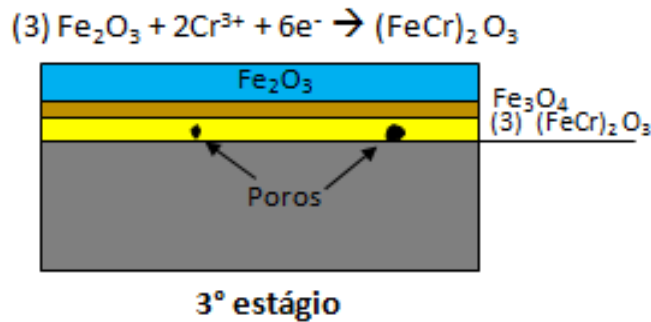
Figura 61 – (a) estágios de oxidação desenvolvidos por todas as ligas. (b), (c) e (d) estágios particulares para as ligas A1-3%Cr, A2-6%Cr e A3-9%Cr, respectivamente.



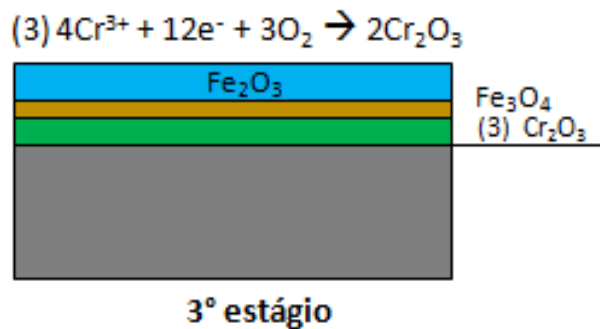
Fonte: próprio autor



(b) A1-3%Cr



(c) A2-6%Cr



(d) A3-9%Cr

Fonte: próprio autor

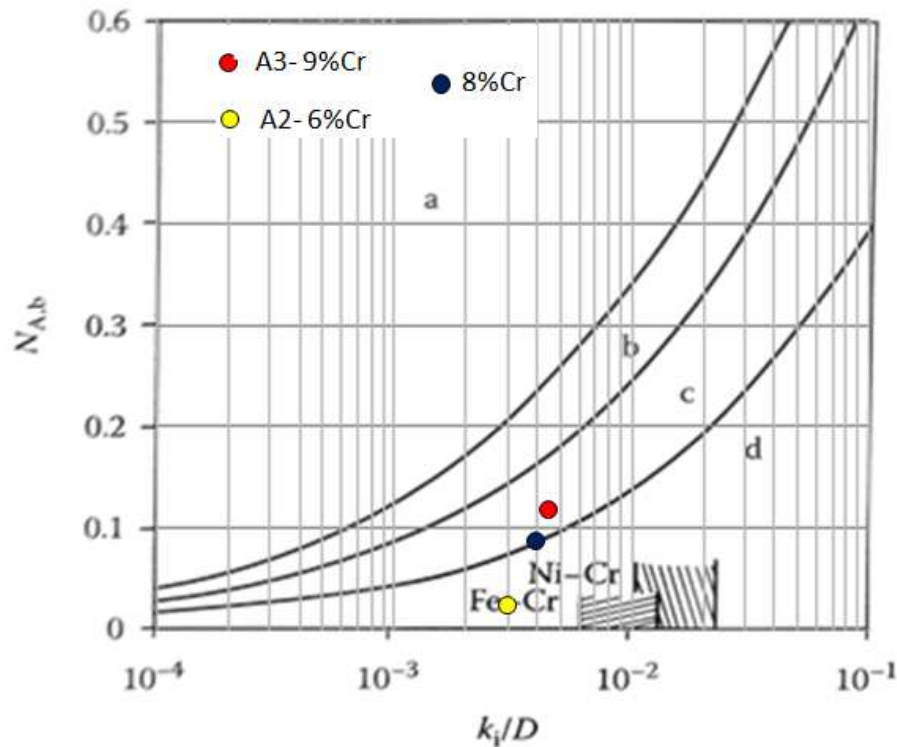
4.4.4 Previsão de uma camada de óxido protetiva de Cr_2O_3

Para a previsão do teor de cromo necessário para formação de uma camada protetiva de óxido de cromo, segundo o modelamento de WITTLE [53], foram adotadas as seguintes premissas:

- As relações k_i/D para as ligas estudadas, A2-6%Cr e A3-9%Cr, foram obtidas a partir do modelamento proposto por WITTLE [53], conforme descrito no eixo da abscissa do gráfico da Figura 16.
- Os teores de cromo e ferro disponível na matriz das ligas foram obtidos por meio de EDS e utilizados para o cálculo da fração atômica de cromo e ferro, $N_{A,b}$.

A partir das premissas descritas acima e das equações 8, 9, 10 e 11 propostas por WITTLE em 1972, temos a Figura 62 que indica o mínimo teor de cromo necessário para a formação de uma camada protetiva bem como as previsões das características das camadas de óxido formada para as ligas A2-6%Cr e A3-9%Cr.

Figura 62 – Previsão da característica da camada de óxido protetiva baseado no modelamento de WITTLE.



Fonte: referência [53]

Baseado nesse modelamento, a liga A2-6%Cr apresentou uma camada de óxido não protetiva, indicada pela região d do gráfico acima e a liga A3-9%Cr apresentou uma camada protetiva de óxido de cromo, indicada pela região c, porém não se regenera após fragmentação. As micrografias do corte transversal das ligas A2-6%Cr e A3-9%Cr apresentadas na Figura 57(b) e Figura 59(b), respectivamente, exibem uma camada de óxido não protetiva composta predominantemente por óxido de ferro, na região mais externa, e

espinélio de ferro e cromo, na região mais interna, para a liga com 6%Cr, e uma camada de óxido de cromo e com agulhas de óxido de ferro para a liga 9%Cr. A presença predominante de óxido de cromo nessa camada sugere um caráter protetivo. A composição da camada de óxido observada nas micrografias corrobora a previsão da característica da camada de óxido protetiva proposto pelo modelamento de WITTLE [53].

5 CONCLUSÕES

Os resultados do estudo da influência do teor de cromo na microestrutura, dureza e oxidação de um ferro fundido branco multicomponente permitiram concluir que:

- (1) Ocorreu a alteração da temperatura de formação do eutético do tipo $\gamma + M_7C_3$ e da temperatura sólidos com o aumento do teor de cromo.
- (2) O aumento do teor de cromo promoveu o aumento da fração total de carbonetos e redução do espaçamento dendrítico secundário para a liga A3-9%Cr, porém o aumento do teor de cromo de 3% para 6% não apresentou influência significativa na fração total de carbonetos.
- (3) Ocorreram picos de dureza máxima na matriz para o duplo revenimento de $550^\circ\text{C} \times 1\text{h}$ independente do teor de cromo, porém observou-se aumento crescente dessa máxima dureza com o aumento do teor de cromo.
- (4) A variação do teor de cromo afeta de maneira decisiva o ganho de massa final bem como a taxa de oxidação parabólica e a matriz desempenha papel principal no processo de oxidação.
- (5) O aumento da fração de carboneto total não afetou o ganho de massa final e apresenta contribuição secundária no processo oxidativo. Durante a exposição ao ambiente oxidativo, observou que o carboneto MC sofre um maior grau de oxidação quando comparado àqueles dos carbonetos M_2C e M_7C_3 .
- (6) O teor de cromo de 9%Cr promoveu a formação de uma camada de óxido com característica protetiva, mas ela provavelmente não se regenera após fragmentação.

REFERÊNCIAS

- [1] BOCCALINI, M. J.; MATSUBARA, Y .J.; SINATORA, A. Overview: High speed steels for hot rolling mill rolls. In:SEMINÁRIO DE LAMINAÇÃO PROCESSO E PRODUTOS LAMINADOS E REVESTIDOS, 37., 2000, Curitiba. **Anais...**São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2000, p. 587-596.
- [2] RYU, J.H. Evaluation of the finishing roll surface deterioration at hot strip mill. **ISIJ International**, v. 32, n. 11, p. 1221-1223, 1992.
- [3] SPUZIC, S. Wear of hot rolling mill rolls: An overview. 1994, **Wear**. p. 261-271.
- [4] KUDO, T.; YATSU, H.; IZUMIKSWA, S. **Performance of high-carbon high speed steel rolls in hot strip mills**. 1994, AISE annual convention: Cleveland, Ohio. p. 19-21.
- [5] FIGIEL, L.S. On Damascus Steel. 1991, Atlantis Arts Press.
- [6] TANIMURA, H. Development of the Japanese Sword. **JOM**, v. 32, n. 2, p. 63-73, 1980.
- [7] TOWNSEND, A. S. Alloy tool steel and the development of high speed steel. **Transactions American Society for Steel Treating**. p. 769-795, 1933.
- [8] ROBERTS, G. A. **Transactions of the Metallurgical Society of. AIME**. p. 950-963, 1996.
- [9] ROBERTS.G.; KRAUSS. G.; KENNEDY.R. **Tool Steels**. 1998, The ,Materials Information Society. p. 5.
- [10] ROBERTS, G.; CARY, R. A. **Tools Steels ASM**. 1980.
- [11] BOCCALINI, M. J.; GOLDENSTIEN, H. Solidification of High Speed Steels. **Internacional Materials Review**, v. 46, p. 92-115, 2001.
- [12] BOCCALINI, M. J.; SINATORI, A. Microstruture and resistance of high speed steel for rolling mill rolls. In: INTERNATIONAL TOLLING COFERRENCE. , 2002, Sweden. **Proceedings...** p. 426-437.

- [13] WU, H.Q. Solidification of Multi-Alloyed White Cast Iron: Type and Morphology of Carbides. **AFS Transactions**. p. 103 - 108, 1996.
- [14] LEE, S.; SOHN, K. et al. Correlation of microstructure and fracture toughness in three high speed steels rolls. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 28, p. 123-134, 1997.
- [15] CAITHNESS, L.; COX, S.; EMERY, S. Surface behaviour of HSS in hot strip mills. **In: CONFERENCE OF THE INSTITUTE OF MATERIALS: Birmingham, 1999.**
- [16] NICA, H. F. A. A.M. J. **Metall: Sacand.**, 1979.
- [17] PEIDAO, D.; GONGQI, S.; SHOUZE, Z. A scanning electron microscopy study of carbide in high speed steels. **Materials Characterization**, v. 29, p. 15-24, 1992.
- [18] FISCHMEISTER, H.F.; RIEDL, R.; KARAGOZ, S. Solidification of high speed tools steels. **Metallurgical and Materials Transaction**, p. 2133 - 2148, 1989.
- [19] SAYEG, I.J. **Caracterização microestrutural da decomposição de carbonetos eutéticos M₂C em ferro fundido branco multicomponente do Tipo Fe-2C-5V-5Cr-5Mo-5W Tratados Isotermicamente a 950C e 1050C.** 2010. Escola Politecnica de Sao Paulo - USP: Sao Paulo. p. 261.
- [20] FREDRIKSSON, H.; HILLERT, M.; NICA, N. The decomposition of the M₂C carbide in high speed steel. **Scandinavian Journal of Metallurgy**, p. 115 - 122, 1979.
- [21] BOCCALINI, M. J.; MATSUBARA, Y.; GOLDENSTIEN, H. Effects of cooling rate and C and V contents on DAS and eutetic carbides morphology of As-Cast M2 high speed steel. **Transaction oh the American Foundrymen's Society**, v. 104, p. 907-915, 1996.
- [22] BUCHELY, M.F et al. The effect of microstructure on abrasive wear of hardfacing alloys. **Wear**, v. 259, p. 52 - 61, 2005.
- [23] KOFSTAD, P. **High Temperature Corrosion.** 1988, ELSEVIER: Oslo, Norway. p. 558.
- [24] SUAREZ FERNADEZ, L. Growth and deformation behavior of oxide scale on steel. 2008: Gent.

- [25] HUNTZ, A. M.; HOU, P. Y.; MOLINS, R. Study by deflection of the oxygen pressure influence on the phase transformation in alumina thin films formed by oxidation of Fe₃Al. **Materials Science and Engineering A**, v. 467, n.1-2, p. 59-70, 2007.
- [26] WAGNER, C. Oxidation of alloys involving noble metals. **Journal Electrochemical Society**, v. 10, p. 571-580, 1956.
- [27] MAAK, F. C. W. **Werkstoffe Korros.** p. 272, 1956.
- [28] RAMANATHAN, L. V. **Corrosão e seu controle.** São Paulo: Hemus, 1998. p. 341.
- [29] FONTANA, M. G. **Corrosion Engineering.** Singapura: MCGraw-Hill, 1984. p.465.
- [30] CAPLAN, D.; COHEN, M. Effect of cold work on the oxidation of iron from 400-650°C. **Corrosion Science**, v. 6, p. 321-335, 1966.
- [31] ZHU, Q. A study of oxidation and wear on high speed steel, in School of Mechanical and Mechatronics Engineering Faculty of Engineering. 2012, University of Wollongong: Wollongong. p. 209.
- [32] KUBASCHEWSKI, O. **Oxidation of metals and alloys.** London : ButterWorths Scientific Publications, 1962.
- [33] CORNELL, R. M. **The iron oxides.** New York: VCH-Publishers, 1996.
- [34] BIRKS, N.; MEIER, G. H. **Introduction to the high temperature oxidation of metals.** New York: Cambridge University Press, 2006.
- [35] JONSSON, T. et al. In situ investigation of the influence of H₂O oxidation at 500°C. **Corrosion Science**, v. 51, p. 1914-1924, 2009.
- [36] PUJILAKSONO, B. et al. Oxidation of iron at 400-600°C in dry and wet O₂. **Corrosion Science**, v. 52, n.5, p. 1560-1569, 2010.
- [37] ASM. **High Temperature Corrosion and Materials Application.** 2007.

- [38] HOSHINO, K.; PETERSON, N. L. Self Diffusion in Cr_2O_3 . **Journal of the American Ceramic Society**, v. 66, n. 11, 1983, p. 202-203.
- [39] SILVA, C. S.; PEDROZO, M. F. **Ecotoxicologia do cromo e seus compostos**. Slavador: Centro de Recursos Ambientais, 2001. (Série Cadernos de Referência Ambiental, v. 5)
- [40] EHLERS, J. et al. Enhanced oxidation on the 9%Cr steel P91 in water vapour containing environments. **Corrosion Science**, v.48, p. 3428-3454, 2006.
- [41] TUCK, C. W.; ODGERS, M.; SACHS, K. The oxidation of iron at 950°C in oxygen;water vapour mixture. **Corrosion Science**, v. 9, p. 271-285, 1969.
- [42] MONTEIRO, M. J.; SAUNDERS, S. R. J.; RIZZO, F. C. The effect of water vapour on the oxidation of high speed steel kinects and scale adhesion. **Oxidation of Metals**, v. 75, n. 1, p. 57-76, 2011.
- [43] RAMIREZ-RAMIREZ, J. H.; COLAS, R.; GARZA-MONTES-DE-OCA, N. F. High temperature oxidation of work roll grade high chromium white cast iron. **Journal of Iron and Steel Research International**, v. 20, n. 10, p. 122-129, 2013.
- [44] CHANG. Y. et al. High temperature oxidation of low alloys steels. **Journal of Materials Science**, v. 20, n. 10, p. 122-129, 2013.
- [45] JIANIAN, S.; LONGJIANG, Z.; TIEFAN, L. High temperature oxidation of Fe-Cr alloys in wet oxygen. **Oxidation of Metals**, v. 24, n. 1, p. 14-22, 1989.
- [46] JANSSON, L.; VANNERBERG, N. G. The effect of oxygen pressure and the growth of wisckers on the oxidation of pure Fe. **Oxidation of Metals**, v. 3, n. 5, p. 453-561, 1971.
- [47] SANTAFE, C.; BORGIANNI, C. Study of the oxidation kinetics of vanadium carbide. **Oxidation of Metals**, v. 9, p. 415-425, 1975.
- [48] PORCAYO-CALDERON, J.; BRITO-FIGUEIROA, E.; GONZALEZ-RODRIGUES, J. G. Oxidation behaviour of Fe-Si termal spray coatings. **Materials Letters**, v. 38, n. 1, p. 54-53, 1999.

- [49] DEEVI, S.C.; SIKKA, V. K. Nickel and iron aluminides : an overview on properties, processing, and applications. **Inter intermetallics**, v. 4, n. 5, p. 357-375, 1996.
- [50] SEDRIKS, A. J. **Corrosion of Stainless Steels**. New York: John Wiley, 1979.
- [51] KEMP, M.; VAN BENNEKON, A.; ROBISON, F. P. A. Evaluation of the corrosion and mechanical properties range of experimental Cr-Mn stainless steels. **Materials Science and Engineering : A**, v. 199, n. 2, p. 183-194, 1995.
- [52] MROWEC, S. K. **Oxidation of Metals**, p. 383, 1977.
- [53] WHITTLE, D. P. Spalling of protective oxide scales. **Oxidation of Metals**, v. 4, n. 3, p. 171-179, 1972.
- [54] MILAN, M. T. **Metais: uma visão objetiva**. São Carlos: Suprema, 2004.
- [55] ZHOU, Z. et al. The role of tribofilm and roll-like debris in the wear on nanoscale nitride PVD coating. **Wear**, v. 263, n. 7-12, p. 1328-1334, 2007.
- [56] MOLINARI, A.; PELLIZZARI, M. Primary carbides in spincast HSS for hot rolls and their effect on the oxidation behaviour. In: INTERNATIONAL TOOLING CONFERENCE, 6th., 2002. **Proceedings...** [s.l.p]: Karlstad Univ., 2002.
- [57] KUDO, T. Surface morphology of high speed steel rolls in hot mills. In: SASI CONFERENCE, 1997. Seoul. p. 12-14.
- [58] LANTERI, V. et al. Black oxide film generation on work rolls and its effects in hot-rolling tribological characteristics. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON STEEL TOLLING, 7th., 1998 Chiba. Proceedings ... Japan: Iron and Steel Institute of Japan, 1998. 861p.
- [59] KIM, H-H.; LEE, J-J. Oxidation behaviour of high speed steel in dry and wet atmospheres. **ISIJ INTERNATIONAL**, v. 43, n. 12, p. 1983-1988, 2003.
- [60] GARZA-MONTES-DE-OCA, Nelson Frederico. **Oxidation and wear behaviour of a work rolls grade high speed steel**. 2008. Tese (Doutorado) - Departamento de Engenharia de Materiais, The University of Scheffield, Inglaterra, 2008.

- [61] MATSUBARA, Y. Trend of multi-component white cast iron usage in steel rolling and mineral pulverizing mill rolls. In: ABRASION WEAR RESISTANT ALLOYED WHITE CAST IRON FOR ROLLING AND PULVERIZING MILLS, 2005, São Paulo. **Proceedings** of International Conference, Abrasion 2005, São Paulo, Brasil: Institute for Technological Research, 2005. p. 1-17.
- [62] STEVEN, G., NEHRENBERG, A. E.; PHILIP, T. V. High performance high speed steels by design. **Transactions of ASM**, p. 925-948, 1964.
- [63] NOGUEIRA, R. A. et al. Effect of heat treatment on microstructure of commercial and vacuum sintered high speed steels AISI M2 and T15. **Materials Science Forum**, v. 498-499, p. 186-191, 2005.
- [64] XAVIER, Renato Rufino. **Efeito do Tratamento Termico nas Propriedades Mecanicas e Resistencia ao Desgaste de um Ferro Fundido Branco Multicomponente**. 2010. 95 f. Dissertação (Dissertação) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2010.
- [65] HILLERT, M.; BORGESTAN, A. Nucleation of Isothermal Martensite. **Acta Materialia**, v. 48, p. 2777 - 2785, 2000.
- [66] SILVA, A. L. V. C.; MEI, P. R. **Aços e Ligas Especiais**. São Paulo: Edgard Blucher, 2006. p. 664.
- [67] ABBASCHIAN, R.; ABBASCHIAN, L.; REED-HILL, R. **Physical metallurgy principles**. Stamford: Cengage Learning, 2008.
- [68] PORTER, D.; EASTERLING, A. K.; SHERIF, M. **Phase transformations in metals and Alloys**. London : CRC Dress, 2009. p. 616.
- [69] YU, S. K. Effects of carbon content on microstructure and amount of austenite in As-Cast and heat : treat multi-component white cast iron. **Journal of Korean Foundrymen's Society**, v. 17, n. 5, p. 488-493.
- [70] MATSUBARA, Y. Effect of carbon content and heat treatment condition on retained austenite and hardness of multicomponent white cast iron. **Journal Foundry Engineering Society**, v. 72, p. 471-472, 2000.
- [71] LEE, J. N et al. Effects of tempering temperature on wear and surface roughness of high speed steel roll. **ISIJ International**, v. 41, n. 8, p. 859-865, 2001.

- [72] COELHO, Gilberto Carvalho. **Thermodynamics of Niobium - Containing High Speed Steel**. 1997. 126 f. Tese (Doutorado) - Max Planck - Institute Stuttgart, 1997.