



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia



Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais PPGE3M

OSVALDO DA SILVA NETO

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE NIÓBIO EM UM FERRO FUNDIDO
BRANCO ALTO CROMO HIPOEUTÉTICO NA RESISTÊNCIA AO DESGASTE

Porto Alegre
2021



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia



Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais PPGE3M

OSVALDO DA SILVA NETO

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE NÍOBIO EM UM FERRO FUNDIDO
BRANCO ALTO CROMO HIPOEUTÉTICO NA RESISTÊNCIA AO DESGASTE

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós- Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre da Silva Rocha

Porto Alegre
2021

OSVALDO DA SILVA NETO

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE NIÓBIO EM UM FERRO FUNDIDO
BRANCO ALTO CROMO HIPOEUTÉTICO NA RESISTÊNCIA AO DESGASTE

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós- Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Prof. Dr. Alexandre da Silva Rocha

Prof. Dr. Coordenador

Aprovado em: __/__/__

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Vinicius Karlinski de Barcellos – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Mário Wolfart Júnior – Instituto Federal Catarinense

Prof. Dr. Elidio Angioletto – Universidade do Extremo Sul Catarinense

Dedico este trabalho aos meus pais Marlene e José, por serem meus grandes incentivadores e meus exemplos de vida, à minha esposa Lenise, pelo amor, compreensão e paciência ao longo desse trabalho, a minha filha Lorena e ao meu filho Henrique, por serem minhas grandes inspirações.

AGRADECIMENTOS

À UFRGS pelo ensino de qualidade, pela referência técnica em âmbito nacional e internacional.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais (PPGE3M) pela oportunidade em desenvolver este mestrado, em especial à todos os professores pelo aprendizado proporcionado.

À empresa USIPE, meu muito obrigado e profundo agradecimento pelo apoio, incentivo e contribuição para que este trabalho pudesse se tornar realidade. Em especial ao Sr. Emir Bressan, a Cristiane Bressan e ao Caio Binoti Bressan.

À SATC por ser uma grande pecursora de ensino e ter oportunizado e viabilizado o início da construção deste trabalho. Em especial ao professor Msc. Reginaldo Rosso Marcello.

À UNESC pela grande contribuição na realização dos ensaios, em especial ao professor Mateus Milanes e professora Dra. Sabrina Arcaro.

Ao Professor Dr. Alexandre da Silva Rocha pela orientação, dedicação e oportunidade de compartilhar de seus conhecimentos e de acreditar na realização deste trabalho.

Ao Dr. Ricardo Fuoco, pela importante contribuição com seus conhecimentos e conselhos.

Ao colega de profissão e amigo Eng. Marcos Paulo Ribeiro, pelo apoio, sugestões e discussões durante toda a trajetória deste trabalho. Muito obrigado por tudo.

Aos colegas de profissão na empresa USIPE, pelo apoio e contribuição direta ou indiretamente para realização deste trabalho.

RESUMO

Os ferros fundidos branco alto cromo (FFBAC), são amplamente empregados na fabricação de componentes sujeitos ao desgaste abrasivo, especialmente no setor de mineração. Muitos estudos e pesquisas estão sendo desenvolvidas com objetivo de aumentar a vida útil dos componentes submetidos as solicitações de desgaste abrasivo, pela adição de elementos químicos formadores de carbonetos duros do tipo MC, como o nióbio. Este trabalho constituiu-se na avaliação da influência adição de 0,3%, 0,6% e 1,0% em massa de nióbio em uma liga de FFBAC, conforme norma ASTM A532-19 classe III tipo A, em comparação com a mesma liga sem a adição de nióbio, submetidas ao ciclo térmico de recozimento, têmpera e revenimento. As técnicas de análise utilizadas foram: espectrometria de emissão óptica, espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX), espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), metalográfica qualitativa e quantitativa por microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) complementada pela análise de espectro e mapa composicional EDS, difração de raios-X, macrodureza Rockwell C, microdureza Vickers, ensaio de Charpy e ensaio de desgaste pela técnica roda borracha à seco. Foi avaliado que a microestrutura se constituiu de uma matriz martensítica, com carbonetos eutéticos $(Fe, Cr)_7C_3$, promoveu a formação de carbonetos secundários do tipo $(Fe, Cr)_7C_3$ e $Cr_{23}C_6$ com a presença de austenita retida em todas as amostras estudadas. Foi observado a presença de carbonetos NbC de morfologia compacta (hexagonal e circular) e não compacta (em formato de agulhas e de gancho). A adição de nióbio promoveu uma redução na fração volumétrica de carbonetos M_7C_3 e aumento na fração volumétrica de carboneto NbC, assim como uma redução no espaçamento entre os carbonetos M_7C_3 e aumento na microdureza da matriz. Quanto a macrodureza superficial e a energia ao impacto, não foi observado alterações estatísticas. Quanto ao volume perdido no ensaio de desgaste abrasivo, houve uma redução de 27%, 16% e 22%, respectivamente para as ligas contendo 0,3%, 0,6% e 1,0% em massa de nióbio, quando comparada a liga base sem adição de nióbio. Sendo o mecanismo de desgaste atuante por deformação plástica preferencialmente na matriz por sulcamento e com pouca presença de micro corte.

Palavras chave: Desgaste abrasivo, Ferro fundido Branco Alto Cromo, Nióbio.

ABSTRACT

High chromium white cast irons (HCWCI) are widely used in the manufacture of components subject to abrasive wear, especially in the mining sector. Many studies and researches have been developed with the objective of increasing the useful life of the components subjected to abrasive wear by the addition of chemical elements that form hard MC carbides type, like the niobium. This work constituted the evaluation of the influence of 0.3%, 0.6% and 1.0% in mass of niobium addition in an HCWCI alloy, according ASTM A532-19 class III type A standard, in comparison with the same alloy without the niobium addition, submitted to thermal cycle of annealing, quenching and tempering. The analysis techniques used were: optical emission spectrometry, energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDXS), inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES), scanning electron microscope (SEM) complemented by Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) by spectrum and elemental mapping analysis, X-ray diffraction, Rockwell C macrohardness, Vickers microhardness, Charpy test and dry sand rubber wheel abrasion test. It was evaluated that the microstructure consisted of martensitic matrix, with eutectic carbides $(Fe, Cr)_7C_3$, promoted the formation of secondary carbides $(Fe, Cr)_7C_3$ and $Cr_{23}C_6$ with presence of austenite retained in all studied samples. It was observed the presence of NbC carbides of compact (hexagonal and circular) and non-compact (needle-shaped and hook-shaped). The niobium addition promoted a reduction in the volumetric fraction of M_7C_3 carbides and an increase in the volumetric fraction of NbC carbides, as well as a reduction in the spacing between M_7C_3 carbides and an increase in the matrix microhardness. None statistical change in the macrohardness and in the impact energy was observed. For the volume lost in the abrasive wear test, there was a reduction of 27%, 16% and 22%, respectively, for the alloy containing 0,3%, 0,6% and 1,0% in mass of niobium, when compared to the base alloy without the addition of niobium. The wear mechanism observed due to the plastic deformation, preferably in the matrix by ploughing and with low presence of micro cutting.

Keywords: Abrasive wear, High chromium white cast iron, Niobium.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama metaestável C-Cr-Fe	8
Figura 2 - Posição das ligas ASTM A532 na projeção <i>liquidus</i> do diagrama Fe-C-Cr	9
Figura 3 - Superfície <i>liquidus</i> do canto rico em Fe do sistema C-Cr-Fe	11
Figura 4 - Morfologia dos carbonetos secundários tipo M_3C	13
Figura 5 - Morfologia dos carbonetos secundários tipo M_7C_3	14
Figura 6 - Morfologia dos carbonetos secundários tipo $M_{23}C_6$	15
Figura 7 - Macro e microdureza nas regiões dendríticas das ligas 20Cr, 27Cr e 36Cr, nas condições bruto de fusão e desestabilizada	16
Figura 8 - Influência do teor de cromo na dureza em ligas de FFBAC	17
Figura 9 - Influência da temperatura de desestabilização na quantidade de austenita retida e dureza da liga	18
Figura 10 - Relação entre a tenacidade ao impacto e o teor de C de um FFBAC com 15% em massa de Cr	19
Figura 11 - Morfologia do carboneto eutético M_7C_3 . (a) Estrutura tem morfologia de roseta com carbonetos em forma de bastonetes hexágonos no centro. Como padrão tipo “roseta”, (b) Morfologia dos carbonetos em forma de lâmina e (c) Heterogeneidade na nucleação	24
Figura 12 - Perda volumétrica por desgaste abrasivo (ensaio roda de borracha) e dureza de ferros como uma função do volume de carbonetos massivos: a) Matriz predominantemente austenítica; b) Matriz predominantemente martensítica	27
Figura 13 – Morfologia dos carbonetos NbC nas ligas Fe-Cr-C-Nb testadas	30
Figura 14 - Difratomia de raio X	31
Figura 15 - Fração volumétrica de carbonetos (%)	31
Figura 16 - (a) Macro dureza (a) e (b) Micro dureza da matriz	32
Figura 17 - Dureza das ligas e microdurezas da matriz e carbonetos das ligas tratadas termicamente	33
Figura 18 - Tenacidade à fratura	34
Figura 19 - Perda de massa desgaste abrasivo	35
Figura 20 - Taxas de desgaste x FCV x Austenita retida	36
Figura 21 - Desgaste abrasivo a dois corpos (a) e a três corpos (b)	37

Figura 22 - Típicas superfícies de desgaste abrasivo. (a) abrasão a dois corpos e (b) abração a três corpos.....	38
Figura 23 - Mecanismos de desgaste abrasivo por deformação plástica e fratura frágil	39
Figura 24 - Mecanismos de desgaste abrasivo por deformação plástica: a) microcorte; b) deslocamento de proa; c) sulcamento	39
Figura 25 - Abrasão preferencial na matriz mais macia em materiais compostos pôr pequenas partículas abrasivas.....	41
Figura 26 - Representação esquemática entre a razão da dureza do abrasivo e do material na perda de material em materiais de uma única fase e materiais multi-fase	42
Figura 27 – Mecanismos de desgaste em FFBAC	43
Figura 28 - Fluxograma das etapas de pesquisa	44
Figura 29 - Posição da composição química base objetiva no diagrama metaestável C-Cr-Fe	46
Figura 30 - Previsão de porosidade na simulação de solidificação	47
Figura 31 - Simulação da temperatura após o término do enchimento do molde	47
Figura 32 - Ferramental com os blocos de prova	48
Figura 33 – Dimensões dos blocos de prova	48
Figura 34 - Molde em areia com resina fenólica uretânica de cura a frio	49
Figura 35 - Forno de indução	50
Figura 36 - Ciclo de tratamento térmico realizado	51
Figura 37 - Esquema de disposição e identificação das amostras.....	52
Figura 38 - Local de remoção de amostra para metalografia, microdureza, MEV, EDS e EDX.....	53
Figura 39 - (a) Metalografia atacada com Nital 3% durante 4 minutos; (b) análise com software Fiji Is Just Image J para obtenção da fração volumétrica de carbonetos M_7C_3 e (c) imagem após aplicação da função “Threshold”	56
Figura 40 - (a) Metalografia atacada com ácido clorídrico durante 40 segundos; (b) análise com software Fiji Is Just Image J para obtenção da fração volumétrica de carbonetos NbC e (c) imagem após aplicação da função “Threshold”	57
Figura 41 - Metodologia para cálculo do espaçamento entre carbonetos M_7C_3	58
Figura 42 - Locais de medição da macrodureza Rockwell C	59
Figura 43 - Tribômetro roda de borracha	60

Figura 44 - (a) Tamanho dos abrasivos e (b) Distribuição granulométrica dos abrasivos	61
Figura 45 - Difractometria de raios X	65
Figura 46 - Ataque químico das amostras.....	67
Figura 47 - Microscopia óptica da Liga 1. M: Martensita; CS: Carbonetos secundários; 1: Carbonetos M_7C_3 em forma de bastonetes radiais; 2: Carbonetos M_7C_3 de forma laminar	69
Figura 48 - Microscopia óptica da Liga 2. M: Martensita; CS: Carbonetos secundários; 1: Carbonetos M_7C_3 de forma laminar.....	70
Figura 49 - Microscopia óptica da Liga 3. M: Martensita; CS: Carbonetos secundários; 1: Carbonetos M_7C_3 em forma de bastonetes radiais; 2: Carbonetos M_7C_3 de forma laminar	71
Figura 50 - Microscopia óptica da Liga 4. M: Martensita; CS: Carbonetos secundários; 1: Carbonetos M_7C_3 em forma de bastonetes radiais; 2: Carbonetos M_7C_3 de forma laminar	72
Figura 51 – Influência da adição de nióbio na microestrutura das ligas estudadas. a) sem adição de Nb, b) 0,3% em massa de Nb, c) 0,6% em massa de Nb e d) 1,0% em massa de Nb.	73
Figura 52 - Microestrutura da Liga 1	74
Figura 53 - Mapa composicional da Liga 1: a) imagem por elétrons retroespalhados; b) imagem combinada Fe, Cr, C; c) Fe; d) Cr; e e) C.....	75
Figura 54 - Espectros EDS da Liga 1. a) Matriz, b) Carboneto M_7C_3	76
Figura 55 - Microestrutura da Liga 2, ampliação de 1000X com detalhe de 5000X mostrando a presença de carbonetos de nióbio (pontos claros) e de cromo (cinza escuro)	77
Figura 56 - Mapa composicional da Liga 2: a) imagem por elétrons retroespalhados; b) imagem combinada Fe, Cr, C e Nb; c) Fe; d) C; e) Cr; e f) Nb	78
Figura 57 - Microestrutura da Liga 3, ampliação de 1000X com detalhe de 5000X mostrando a presença de carbonetos de nióbio (pontos claros) e de cromo (cinza escuro)	79
Figura 58 - Mapa de composição química da Liga 3: a) imagem por elétrons retroespalhados; b) imagem combinada Fe, Cr, C e Nb; c) Fe; d) C; e) Cr; e f) Nb..	80

Figura 59 - Microestrutura da Liga 4, ampliação de 1000X com detalhe de 5000X mostrando a presença de carbonetos de nióbio (pontos claros) e de cromo (cinza escuro)	81
Figura 60 - Mapa composicional da Liga 4: a) imagem por elétrons retroespalhados; b) imagem combinada Fe, Cr, C e Nb; c) Fe; d) C; e) Cr; e f) Nb	82
Figura 61 - Espectro EDS da Liga 2. a) Matriz, b) Carboneto M_7C_3 e c) Carboneto NbC	84
Figura 62 - Espectro EDS da Liga 3. a) Matriz, b) Carboneto M_7C_3 e c) Carboneto NbC	85
Figura 63 - - Espectro EDS da Liga 4. a) Matriz, b) Carboneto M_7C_3 e c) Carboneto NbC	86
Figura 64 - Imagens geradas pelo Fiji Is Just Image J	87
Figura 65 - a) Fração volumétrica de carbonetos M_7C_3 e NbC, e b) Distância livre média entre carbonetos M_7C_3	88
Figura 66 - Influência da adição de nióbio na macrodureza das amostras experimentais	90
Figura 67 - Exemplos de medições de microdureza	92
Figura 68 - Microdureza da matriz das ligas estudadas	93
Figura 69 - Resultados dos ensaios de desgaste abrasivo, conforme ASTM G65-16	96
Figura 70 - Imagem MEV por elétrons secundários da superfície de desgaste da Liga 1: a), b) e c) e Microestrutura da sub-superfície após ensaios de desgaste: d)	100
Figura 71 - Imagem MEV por elétrons secundários da superfície de desgaste da Liga 2: a), b) e c) e Microestrutura da sub-superfície após ensaios de desgaste: d)	101
Figura 72 - Imagem MEV por elétrons secundários da superfície de desgaste da Liga 4: a), b) e c) e Microestrutura da sub-superfície após ensaios de desgaste: d) e e)	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Faixas de composição química (% em massa), ASTM A532-19.....	7
Tabela 2 - Reações <i>liquidus</i> invariantes no canto rico em Fe do sistema C-Cr-Fe...	10
Tabela 3 - Principais fases ferrosas e suas respectivas morfologias e durezas.....	22
Tabela 4 - Dureza de carbonetos.....	22
Tabela 5 - Valores de dureza relatadas para o carboneto M_7C_3	24
Tabela 6 - Composição química do ferro fundido ASTM A532-19 III A em estudo (% em massa).....	45
Tabela 7 - Identificação das amostras.....	53
Tabela 8 - Composição química (% em massa) de Nb nas amostras em estudo	63
Tabela 9 - Composição química (% em massa) das amostras experimentais em estudo	63
Tabela 10 – Relação Cr/C das amostras experimentais em estudo.....	64
Tabela 11 - ANOVA – fração volumétrica de carbonetos M_7C_3 (V_V)	89
Tabela 12 - ANOVA – Espaçamento livre médio entre os carbonetos M_7C_3 (λ)	89
Tabela 13 - ANOVA das durezas	90
Tabela 14 - ANOVA das microdurezas	93
Tabela 15 - Testes t das microdurezas da matriz.....	94
Tabela 16 – Ensaio Charpy	94
Tabela 17 – Valores de densidade das amostras	95
Tabela 18 - Testes t das taxas de desgaste com 130N	96

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Liga 1	- Liga de ferro fundido branco alto cromo com sem adição de nióbio
Liga 2	- Liga de ferro fundido branco alto cromo com 0,3% em massa de nióbio
Liga 3	- Liga de ferro fundido branco alto cromo com 0,6% em massa de nióbio
Liga 4	- Liga de ferro fundido branco alto cromo com 1,0% em massa de nióbio
ASTM	- American Society for Testing and Materials
ASM	- American Society of Materials
CCC	- Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado
CE	- Carboneto eutético M_7C_3
CFC	- Estrutura cristalina cúbica de face centrada
CP	- Carboneto primário M_7C_3
CS	- Carboneto secundário
DRX	- Difração de raios X
EDS	- Energia dispersiva de raios X
EDX	- Espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva
FVC	- Fração volumétrica de carbonetos
H_a	- Dureza do abrasivo
H_m	- Dureza da matriz
H_o	- Hipótese nula
H_1	- Hipótese
IUPAC	- International Union of Pure and Applied Chemistry
k	- Taxa de desgaste específica
K_c	- Tenacidade à fratura
L	- Distância percorrida
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
M_s	- Temperatura de início transformação da austenita em martensita
N_L	- Número de carbonetos por unidade de comprimento da linha de teste
P	- Pressão
rpm	- Rotações por minuto
V_V	- Fração volumétrica de carbonetos
VPA	- Volume perdido ajustado

LISTA DE SÍMBOLOS

°C	-	Grau celsius
μm	-	Micrometro
B	-	Boro
C	-	Carbono
Cr	-	Cromo
Cu	-	Cobre
Fe	-	Ferro
g	-	Gramas
gf	-	Gramas-força
J	-	Joule
h	-	Hora
HV	-	Dureza Vickers
HRc	-	Dureza Rockwell C
kgf	-	Quilograma-força
m	-	Metro
mg	-	Micrograma
min.	-	Minuto
Mn	-	Manganês
mm	-	Milímetro
MC	-	Carboneto metálico
M ₃ C	-	Carboneto metálico
M ₇ C ₃	-	Carboneto metálico
Mo	-	Molibdênio
N	-	Newton
Nb	-	Nióbio
Ni	-	Níquel
P	-	Fósforo
S	-	Enxofre
Si	-	Silício
Ti	-	Titânio
V	-	Vanádio
W	-	Tungstênio
λ	-	Distância livre média entre carbonetos

SUMÁRIO

RESUMO.....	VI
ABSTRACT.....	VII
LISTA DE FIGURAS.....	VIII
LISTA DE TABELAS.....	XII
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	XIII
LISTA DE SÍMBOLOS.....	XIV
SUMÁRIO.....	XV
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	4
2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1. INTRODUÇÃO.....	5
3.2. CLASSIFICAÇÃO DOS FERROS FUNDIDOS BRANCOS.....	5
3.3. FERRO FUNDIDO BRANCO ALTO CROMO (FFBAC).....	6
3.4. SOLIDIFICAÇÃO E DESENVOLVIMENTO DA MICROESTRUTURA EM FFBAC.....	7
3.5. TRATAMENTO TÉRMICO EM FFBAC.....	12
3.6. EFEITO DOS ELEMENTOS DE LIGA.....	19
3.7. CONSTITUINTES DA MATRIZ METÁLICA.....	21
3.8. CARBONETOS CONSTITUINTES.....	22
3.9. FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DE CARBONETOS (FVC).....	25
3.10. EFEITO DA ADIÇÃO DO NIÓBIO EM FFBAC.....	28
3.11. DESGASTE.....	36
4. METODOLOGIA E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	44
4.1. MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	63
5.1. ANÁLISE COMPOSIÇÃO QUÍMICA.....	63
5.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	64
5.3. ANÁLISE MICROESTRUTURAL.....	67
5.4. ANÁLISE METALOGRAFICA QUANTITATIVA.....	87

5.5.	MACRODUREZA SUPERFICIAL ROCKWELL C	90
5.6.	MICRODUREZA VICKERS DA MATRIZ	91
5.7.	ENERGIA AO IMPACTO	94
5.8.	RESISTÊNCIA AO DESGASTE ABRASIVO	95
6.	CONCLUSÕES	103
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	105
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	106

1. INTRODUÇÃO

Desgaste pode ser definido como um dano à superfície sólida que geralmente envolve progressiva perda de material ao longo da superfície sólida e é devido a movimentação relativa entre a superfície e uma substância ou substâncias de contato (ASTM, 2017). Sendo tribologia a ciência que estuda a interação das superfícies em relação ao movimento e os fenômenos resultantes da fricção, do desgaste e da lubrificação. O termo tribologia foi introduzido inicialmente por Jost (1966) apud Jost (1990), neste estudo foi estimado que os princípios básicos da tribologia, poderiam resultar em uma economia de aproximadamente £515 milhões (em valores de 1965) para as indústrias do reino unido, sendo 45% desse valor em redução de custos relacionados a manutenção e troca de componentes. Segundo Jost (1990), investimentos em educação, pesquisa e aplicação, poderiam resultar em uma economia monetária de aproximadamente 1,3% e 1,6% do produto interno bruto (PIB), sendo que 20% destas economias poderiam ser obtidas sem grandes investimentos.

Segundo Eyre (1976), o desgaste abrasivo corresponde a 50% dos problemas de desgaste encontrado na indústria, seguidos por desgaste adesivo (15%), diversos (14%), erosivo (8%), *fretting* (8%), químico (5%). Em algumas situações o tipo de desgaste pode se alterar ou mais mecanismos atuarem juntos. Dentre todas as áreas envolvendo desgaste abrasivo, provavelmente os ambientes mais severos sejam na escavação, movimentação de terra, mineração e indústrias de processamento mineral, numa ampla variedade de equipamentos tais como, lâminas de escavação, dentes de escavação, britadores, moinhos de bola e de barras, chutes, bombas de polpa e ciclones, que compreendem as áreas de extração, movimentação e estocagem de minérios, bem como o beneficiamento e processamento dos minérios (HAWK et al., 2002).

Segundo a Agência Nacional de Mineração (2020), com dados de 2019, a produção brasileira de minerais metálicos se destaca entre as demais, representando 80% de tudo o que é produzido e comercializado. Os principais metais extraídos incluem: ferro (72,8%), ouro (10,5%), cobre (7,9%), alumínio

(3,1%), níquel (2,2%), manganês (1,5%), nióbio (0,6%), estanho (0,5%), zinco (0,4%), cromo (0,1%) e vanádio (0,1%). O valor da produção destas onze substâncias totalizou 129 bilhões de reais, cuja produção é concentrada em 89,4%, nos estados de Pará e Minas Gerais.

As perdas econômicas totais estimadas resultantes de atrito e desgaste na mineração mineral representam um total de 210.000 milhões de euros anualmente, distribuídos em 40% para superar o atrito, 27% para produção de peças de reposição e equipamentos de reposição, 26% para trabalhos de manutenção e 7% para perdas produção (HOLMBERG et. al., 2017) .

A troca de componentes desgastados representa um menor, mas não obstante significativo custo para a mineração e indústrias de processamento de minerais. Estes custos aumentam com a necessidade de aquisição de peças e por paradas programadas e não programadas. Os custos com os tempos de parada de equipamento e perda de produção, superam os custos de aquisição do componente. Outro fator importante é que com a qualidade dos minerais diminuindo, há uma necessidade em se processar um volume maior de minérios, necessitando aprimoramento nos materiais resistentes ao desgaste e equipamentos com maior eficiência energética. (HAWK; WILSON, 2000).

Devido a esta grande importância, muitos trabalhos relacionados ao desgaste abrasivo vem sendo desenvolvidos com objetivo de entender os mecanismos de desgaste dos materiais, associado as propriedades como resistência à tenacidade à fratura, dureza, resistência à fadiga, resistência à corrosão, em relação a respectiva aplicação (FERNÁNDEZ et al., 2001, ZHANG; LI, 2002; STACHOWIAK; BATCHELOR, 2013).

Os ferros fundidos branco alto cromo (FFBAC) são amplamente utilizados na confecção de componentes, especialmente para mineração e processamento de minérios. A superior resistência ao desgaste abrasivo do FFBAC, devido à combinação da alta fração volumétrica e dureza dos carbonetos de cromo formados, do tipo M_7C_3 que possuem dureza entre 1200 a 1800 HV, em uma matriz geralmente martensítica que oferece um bom suporte aos carbonetos, combinado com custos de produção relativamente baixos, tornam essas ligas particularmente atraentes para estas aplicações. (DOĞAN; HAWK; LAIRD II, 1997; TABRETT; SARE; GHOMASHCHI, 1996; TANG et al., 2009, 2011).

Nos FFAC importantes parâmetros microestruturais que influenciam na resistência ao desgaste, incluem: o tipo e a dureza da matriz, a fração volumétrica, a orientação e a morfologia dos carbonetos, influenciando na tenacidade à fratura do material. A resistência ao desgaste pode ser melhorada pelo aumento da fração volumétrica de carbonetos, mas ao custo de reduzir a tenacidade à fratura, que pode conduzir a falhas catastróficas. O desafio, no entanto, é aumentar a resistência ao desgaste junto com a tenacidade (DOĞAN; HAWK, 1995; TABRETT; SARE; GHOMASHCHI, 1996; WIENGMOON; CHAIRUANGSRI; PEARCE, 2004).

Estudos apontam que a adição de elementos de liga formadores de carbonetos como nióbio em ligas de FFAC, tendem a diminuir a fração volumétrica de carbonetos do tipo M_7C_3 , geralmente aumentam a resistência ao desgaste, pela formação de carbonetos de nióbio (NbC) e pelo refinamento da microestrutura. A maioria dos estudos que envolvem a adição de nióbio, concentram a atenção desse elemento formador de carboneto em quantidades inferiores a 3% (BEDOLLA-JACUINDE et al., 2019; IBRAHIM; EL-HADAD; MOURAD, 2017; ZHI; WANG, 2014).

Segundo Penagos, (2016), existem trabalhos com diversos teores de nióbio em ligas de FFAC, contudo, adições entre 0,5% e 1% mostraram ganhos muito importantes, apresentando ótima relação custo x benefício.

Este trabalho busca compreender a influência da adição de teores abaixo de 1,0% em massa de nióbio, em um ferro fundido branco alto cromo (FFAC), submetido ao ciclo térmico de: recozimento, desestabilização da austenita e revenimento. Para isso foi realizado análise microestrutural por microscopia óptica e por microscopia eletrônica por varredura, e realizado análise quantitativa como complemento da análise microestrutural. A caracterização mecânica contemplará as propriedades mecânicas de dureza, microdureza da matriz, energia ao impacto e realizado o ensaio de desgaste abrasivo do tipo roda de borracha, conforme norma ASTM G65-16, procedimento A, com carga de 130 N, finalizando com a caracterização das superfícies de desgaste para determinar os mecanismos de desgastes envolvidos.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é avaliar a influência da adição de nióbio, na microestrutura e nas propriedades mecânicas de dureza e resistência ao impacto, bem como na resistência ao desgaste abrasivo de uma liga de ferro fundido branco alto cromo, correspondente a uma liga ASTM A532-19 classe III tipo A.

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Verificar a influência da adição de 0,3%, 0,6% e 1,0% em massa de nióbio na microestrutura e morfologia dos carbonetos NbC e M_7C_3 , em uma liga de FFBC ASTM A532-19 classe III tipo A.
- Avaliar a influência da adição de nióbio na fração volumétrica de carbonetos do tipo NbC e M_7C_3 .
- Avaliar o efeito dos diferentes percentuais de nióbio nas propriedades mecânicas de macrodureza, microdureza e energia ao impacto.
- Avaliar o efeito dos diferentes percentuais de nióbio na resistência à abrasão, bem como caracterizar os mecanismos de desgaste predominante das respectivas amostras.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. INTRODUÇÃO

Os ferros fundidos branco alto cromo (FFBAC) são amplamente utilizados em vários processamentos industriais, tais como mineração, moagem, terraplanagem e manufatura. Podendo ainda ser utilizado em bombas de polpa, tubulações, válvulas, ciclones e outros componentes, que transportam e processam a maioria das polpas. São principalmente utilizados em aplicações em ambientes agressivos, onde diferenciais de resistência à abrasão, erosão e erosão-corrosão são requeridas (TANG et al., 2009; TANG et al., 2011).

Superior resistência ao desgaste abrasivo, combinado com custos de produção relativamente baixos, tornam essas ligas particularmente atraentes para estas aplicações (DOĞAN; HAWK; LAIRD II, 1997).

Suas excepcionais resistências ao desgaste abrasivo e erosivo, resulta principalmente da sua elevada fração volumétrica dos carbonetos eutéticos M_7C_3 . Embora a tenacidade da matriz também contribua para a resistência ao desgaste, tendo seu uso restrito em componentes para aplicações que não demandam elevadas energias de impacto (PENAGOS, 2016; KAN et al., 2019).

3.2. CLASSIFICAÇÃO DOS FERROS FUNDIDOS BRANCOS

Ferro fundido branco, refere-se ao tipo de ferro fundido, no qual, todo carbono existe como carboneto, não havendo grafita na estrutura bruta de fusão e a superfície de fratura apresenta uma cor branca. A característica que unifica todos os ferros brancos é que suas microestruturas possuem uma proporção significativa de uma fase de carboneto duro, que por sua vez promovem excelente resistência ao desgaste (ZHOU, 2011).

Os ferros brancos dividem-se em três classes:

- Ferro fundido branco normal: este tipo de ferro contém apenas C, Si, Mn, P, S sem nenhum outro elemento de liga.
- Ferro fundido branco baixa liga: a fração em massa dos elementos de liga é menor do que 5%.

- Ferro fundido branco alta liga: a fração em massa dos elementos de liga é maior do que 5%.

De acordo com os tipos de elementos de liga utilizados, o ferro fundido branco alta liga pode ser sub-dividido em quatro grandes categorias: (1) sistema níquel-cromo; (2) sistema cromo-molibdênio; (3) sistema alto cromo e (4) sistema tungstênio (ZHOU, 2011; LAIRD; GUNDLACH; ROHRIG, 2018).

3.3. FERRO FUNDIDO BRANCO ALTO CROMO (FFBAC)

Os ferros fundidos Branco alto cromo (FFBAC) são conhecidos como materiais resistentes a abrasão, sendo basicamente ligas compostas por Fe-Cr-C, com carbono variando de 1,8% a 3,6% em massa e o cromo entre 12% e 30% em massa. Estas podem conter ainda silício, fósforo e enxofre trazidos pelas matérias-primas e elementos adicionais como manganês, níquel, molibdênio e/ou cobre. Sua microestrutura e propriedades mecânicas são uma consequência direta do conteúdo de carbonetos eutéticos, microestrutura da matriz, e da presença de carbonetos secundários embutidos numa matriz metálica. Sua microestrutura constitui-se de carbonetos do tipo M_7C_3 de elevada dureza (normalmente entre 1300 e 1800 HV0,05). Essa dureza é substancialmente maior que a dureza da matriz austenita ou martensita (INTHIDECH; SRICHAROENCHAI; MATSUBARA, 2008; BEDOLLA-JACUINDE et al., 2007; GUITAR et al., 2018).

A elevada performance de resistência ao desgaste e propriedades mecânicas dos FFBAC's, dependem do tipo, morfologia e distribuição dos carbonetos, podem ser descritos *in situ*, como compósitos com grandes, pró-eutéticos e/ou eutético carbonetos $(Fe, Cr)_7C_3$, e da natureza da estrutura da matriz (podendo ser austenita, martensita, ferrita, perlita ou bainita) que por sua vez depende da composição química e do subsequente tratamento térmico. A estrutura da matriz frequentemente mais observada na condição bruto de fusão dos FFBAC's é a austenita, mas pode ser modificada após tratamentos térmicos para martensita (DOĞAN; HAWK; LAIRD, 1997; GUITAR et al., 2018).

Composições hipoeutéticas são os principais grupos de materiais em uso na indústria, com composição descrita na norma ASTM A532-19 grupos II e III (GUITAR et al., 2018). A tabela 1 abaixo especifica as composições padrões da norma ASTM A532-19.

A classe II refere-se aos ferros cromo-molibdênio contendo de 11 a 23% em massa de Cr e até 3% em massa de Mo. Eles são considerados os mais duros de todas as classes de FFBC e podem ser tratados termicamente para alcançar sua máxima resistência à abrasão e tenacidade. A classe III de FFBC são amplamente utilizados para propósitos em geral e quando uma certa resistência à corrosão é requerida. A faixa do cromo tipicamente utilizada fica entre 23 e 30% em massa, com até 3% em massa de Mo (TANG et al., 2011; LAIRD; GUNDLACH; ROHRIG, 2018)

Tabela 1 - Faixas de composição química (% em massa), ASTM A532-19

Classe	Tipo	Designação	Carbono	Manganês máx	Silício	Níquel	Cromo	Molibdênio máx	Cobre máx	Fósforo máx	Enxofre máx
I	A	Ni-Cr-Hc	2,8–3,6	2,0	0,8 máx	3,3–5,0	1,4–4,0	1,0	...	0,3	0,15
I	B	Ni-Cr-Lc	2,4–3,0	2,0	0,8 máx	3,3–5,0	1,4–4,0	1,0	...	0,3	0,15
I	C	Ni-Cr-GB	2,5–3,7	2,0	0,8 máx	4,0 máx	1,0–2,5	1,0	...	0,3	0,15
I	D	Ni-HiCr	2,5–3,6	2,0	2,0 máx	4,5-7,0	7,0–11,0	1,5	...	0,10	0,15
II	A	12 % Cr	2,0–3,3	2,0	1,5 máx	2,5 máx	11,0–14,0	3,0	1,2	0,10	0,06
II	B	15% Cr-Mo	2,0–3,3	2,0	1,5 máx	2,5 máx	14,0–18,0	3,0	1,2	0,10	0,06
II	D	20% Cr-Mo	2,0–3,3	2,0	1,0–2,2	2,5 máx	18,0–23,0	3,0	1,2	0,10	0,06
III	A	25 % Cr	2,0–3,3	2,0	1,5 máx	2,5 máx	23,0–30,0	3,0	1,2	0,10	0,06

Fonte: ASTM A532-19.

3.4. SOLIDIFICAÇÃO E DESENVOLVIMENTO DA MICROESTRUTURA EM FFBC

Thorpe e Chicco (1985), baseados em centenas de medições experimentais e em parte de trabalhos anteriores, construíram o diagrama ternário da superfície de *liquidus* metaestável Fe-Cr-C, sendo a região rica em ferro deste diagrama, representada na figura 1. Ela governa o comportamento de solidificação de 95% dos FFBC's comercializados atualmente. Existem 4 campos distintos representados na superfície de *liquidus* metaestável Fe-Cr-C. Estas superfícies correspondem as fases que se formam no congelamento: γ (austenita), δ (ferrita), os carbonetos M_3C e M_7C_3 (LAIRD; GUNDLACH; RÖHRIG, 2018).

Ligas com composição química caindo dentro do campo da fase austenítica (γ) solidificam como ligas hipoeutéticas, ligas com composição química correspondentes a linha U1 e U2 solidificam como ligas eutéticas e ligas com composição química caindo dentro do campo M_7C_3 solidificam como ligas hipereutéticas (CHUNG et al., 2013; THORPE; CHICCO, 1985).

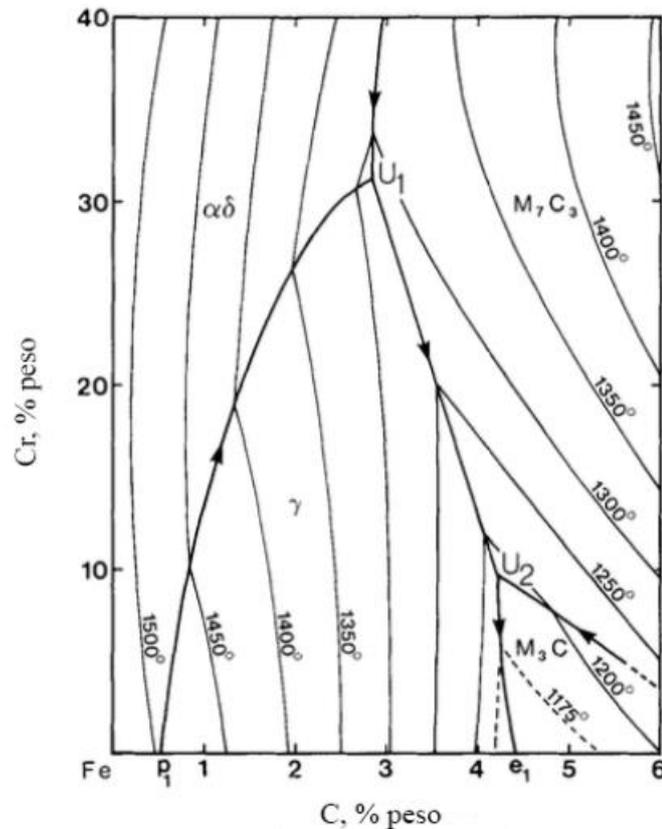


Figura 1- Diagrama metaestável C-Cr-Fe

Fonte: Thorpe; Chicco (1985).

A maioria dos ferros fundidos resistentes à abrasão comerciais solidificam na superfície *liquidus* da austenita, a figura 2 apresenta os ferros que compreendem a norma ASTM A532-19. Observa-se pela figura 2, que todos os ferros da norma citada, são hipoeutéticos (LAIRD; GUNDLACH; RÖHRIG, 2018). O presente estudo teve como liga base a composição química da norma ASTM A532-19 Classe III tipo A, como observado, a liga apresenta estrutura hipoeutética.

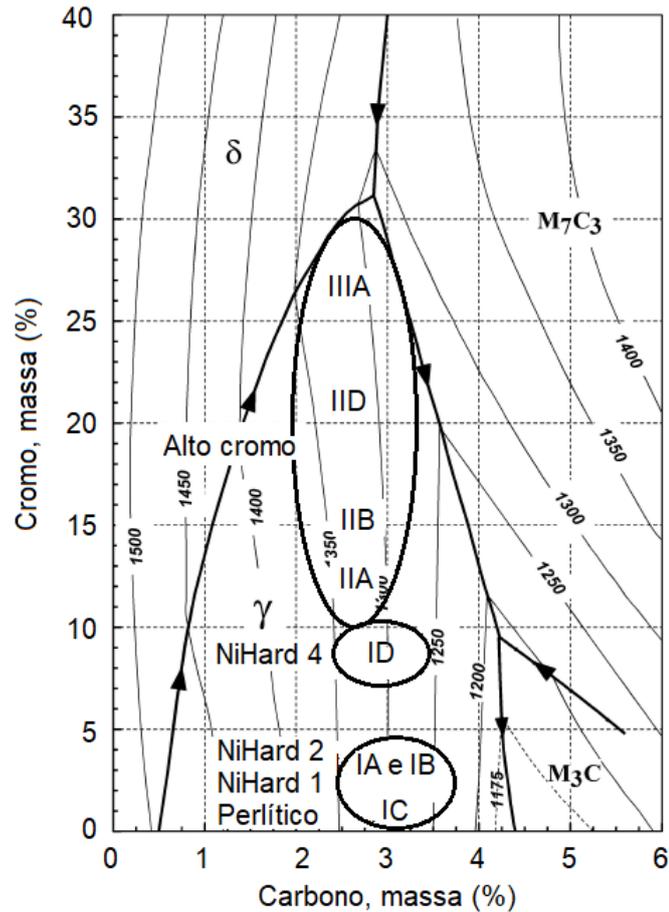


Figura 2 - Posição das ligas ASTM A532 na projeção *liquidus* do diagrama Fe-C-Cr

Fonte: adaptado de Laird; Gundlach; Röhrig (2018).

Se a composição do ferro cai na superfície líquida γ , dendritas de austenita irão se formar e o ferro será classificado como hipoeutético. No sistema Fe-Cr-C, ferros hipoeutéticos rejeitam C e Cr durante a solidificação e as dendritas austeníticas se formam, o líquido restante se torna rico em C e Cr e até que a temperatura diminua para um nível onde a reação eutética, dada pela linha U1-U2 na figura 1, aconteça. Esta reação é descrita na equação (3.1). Assim que o líquido alcança o eutético, ele inicia a formação de colônias eutéticas do tipo M_7C_3 até a sua solidificação completa. Na maioria dos casos a solidificação ocorre antes de alcançar U2 (THORPE; CHICCO, 1985; LAIRD; GUNDLACH; ROHRIG, 2018).



Esses carbonetos, do tipo M_7C_3 , têm a letra M representando um complexo metálico formado por Fe e Cr, em proporções que variam de acordo com a relação Cr/C e alguns outros elementos que estiverem, eventualmente, presentes na liga considerada (DOĞAN; HAWK; LAIRD II, 1997).

Para composições próximas de U2 ou abaixo de 12% em massa de Cr, as mesmas podem sofrer uma reação peritética adicional, onde o líquido eutético restante pode transformar em M_3C , como apresentado na equação (3.2) (THORPE; CHICCO, 1981; LAIRD; GUNDLACH; ROHRIG, 2018).



Quando a composição química cai no campo M_7C_3 , a liga é classificada como hipereutética. A sequência de solidificação inicia nucleação e crescimento de carbonetos primários M_7C_3 , até que o vale eutético é alcançado. Ao alcançar o vale eutético, a transformação eutética de líquido para austenita e M_7C_3 , conforme equação (3.1), é iniciada e cresce até a solidificação ser completada em algum ponto antes de U2 (THORPE; CHICCO, 1985).

Como apresentado por Chung (2014) e Laird II; Nielsen; Macmillan (1991), em condições de solidificação próximas ao equilíbrio onde baixas taxas de resfriamentos ocorrem, a evolução pode ser prevista pelo diagrama de fases metaestável Fe-Cr-C. No entanto, alguns estudos apresentam divergências quanto a extensão de domínio dos carbonetos do tipo $M_{23}C_6$, como pode ser visto no diagrama ternário de Raynor, G.V. e Rivlin, V.G., que foi incorporado pela ASM Metals Handbook, vide figura 3.

As reações *liquidus* invariáveis do diagrama metaestável C-Cr-Fe estão resumidas na tabela 2.

Tabela 2 - Reações *liquidus* invariantes no canto rico em Fe do sistema C-Cr-Fe

Símbolo	Temperatura (°C)	Reação
U1	1283	$L + \alpha\delta Fe \rightleftharpoons \gamma Fe + M_{23}C_6$
U2	1255	$L + M_{23}C_6 \rightleftharpoons \gamma Fe + M_7C_3$
U3	1160	$L + M_7C_3 \rightleftharpoons \gamma Fe + M_3C$
U4	1156	$L + M_3C \rightleftharpoons \gamma Fe + C$

Fonte: adaptado de Chung (2014).

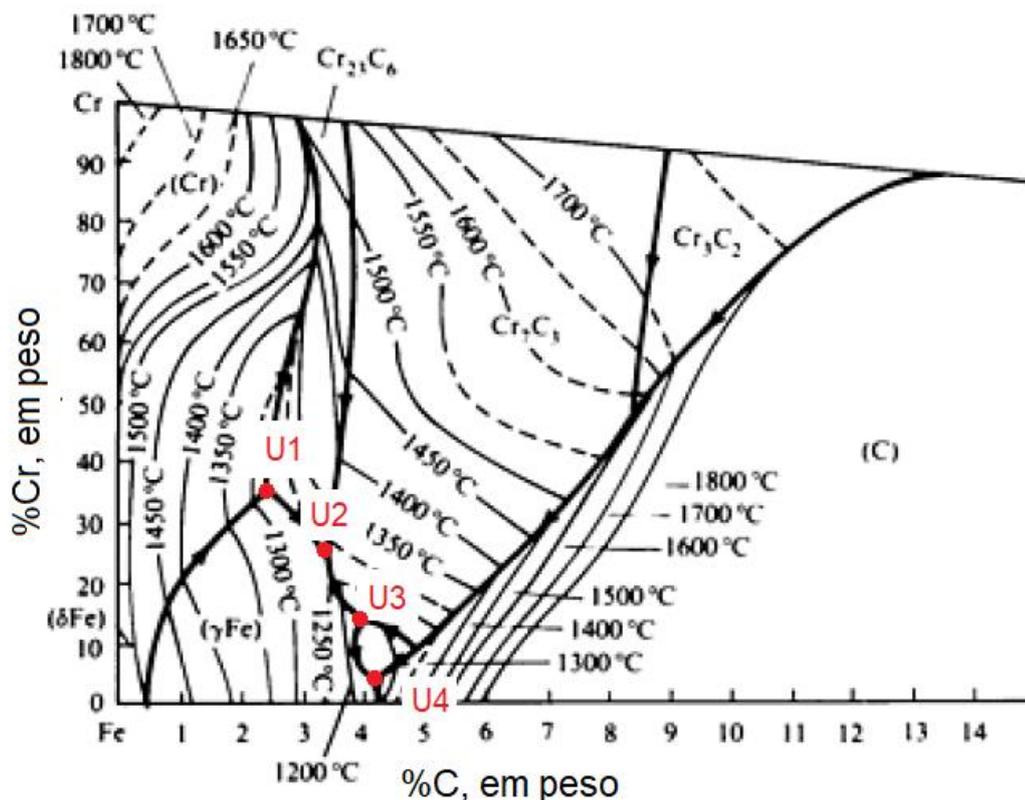


Figura 3 - Superfície *liquidus* do canto rico em Fe do sistema C-Cr-Fe

Fonte: adaptado de Chung (2014).

Segundo Hinckley et al. (2008), há três microestruturas fundamentais que podem ser encontradas nos FFBAÇ's pela variação do carbono. Sendo estes três tipos designadas por ligas hipoeutéticas, ligas eutéticas e ligas hipereutéticas. O que pode ser comprovado no estudo apresentado por Doğan, Hawk; Laird (1997), onde variou o teor de carbono em 2,76%, 3,07% e 3,66%, mantendo fixo o teor de cromo em 26%, onde obteve fases características das ligas hipoeutéticas, eutéticas e hipereutéticas respectivamente. No entanto, podem ocorrer outras reações de transformações como descrito por Hinckley et al. (2008):

- Dendritas de austenita (γ) primária em ligas hipoeutéticas.
- Carbonetos primários M_7C_3 em ligas hipereutéticas.
- Carbonetos eutéticos M_7C_3 e austenita em ligas hipoeutéticas e hipereutéticas.
- Carbonetos peritéticos em ligas hipereutéticas;
- Precipitação de carbonetos secundários durante o resfriamento lento após a solidificação ou durante o envelhecimento à elevadas temperaturas.

- Decomposição da austenita em martensita ou martensita revenida no resfriamento ou reaquecimento.
- Transformação da austenita retida em ferrita no reaquecimento.

3.5. TRATAMENTO TÉRMICO EM FFBAC

Ligas de ferro fundido branco alto cromo solidificam na condição bruta de fusão, com uma predominância de matriz austenítica, ao qual, é retida em temperaturas ambientes, contendo também austenita eutética parcialmente transformada em martensita e carbonetos eutéticos nas regiões interdendríticas. A austenita é metaestável e é supersaturada com carbono, cromo e possíveis elementos de liga (LAIRD; GUNDLACH; ROHRIG, 2018; WIENGMOON et al., 2005). Essa microestrutura primária, pode ser significativamente alterada por tratamento térmico, ao qual, possui dois objetivos principais: a) a precipitação de carbonetos secundários e b) a transformação da matriz austenítica primária em outras fases, sendo a mais desejada a martensítica (KARANTZALIS; LEKATOU; DIAVATI, 2009). O tratamento térmico de desestabilização mais comumente utilizado, mantém a temperatura entre 800 °C e 1100°C entre 1 e 6 horas (EFREMENKO; SHIMIZU; CHABAK, 2013). Após a desestabilização da austenita, é empregado um tratamento térmico de revenimento simples ou duplo, para revenir a martensita e para transformar o máximo possível da austenita retida (WIENGMOON et al., 2005).

Em alguns casos, um recozimento pré-desestabilização ente 740°C e 780°C pode ser empregado para baixar a dureza e alivia a tensão do fundido antes de operações de usinagem (CARPENTER; CARPENTER; PEARCE, 2007).

3.5.1. Desestabilização da Austenita

A matriz metálica do FFBAC, quando bruta de fusão é largamente austenítica e contém um excesso de carbono dissolvido, a matriz austenítica é estabilizada pelos elevados teores de carbono e cromo (LAIRD; GUNDLACH; RÖHRIG, 2018). O aquecimento para a desestabilização é realizado em temperaturas entre 800 °C e 1100°C, tendo a maior taxa de precipitação ocorrendo entre 950 °C e 1000 °C. Neste intervalo de temperatura ocorre a precipitação de carbonetos secundários no estado sólido, com uma consequente redução nos teores de carbono e elementos de liga

formadores de carbonetos (cromo, manganês e molibdênio) na matriz austenítica. Promovendo um aumento na temperatura de início da transformação martensítica (M_s), como consequência a austenita primária, que é resfriada após a desestabilização pode se transformar em martensita. Resfriamento por ar forçado à partir da temperatura de desestabilização é usualmente suficiente para produzir uma matriz predominantemente martensítica, enquanto, evita o surgimento de trincas de têmpera (BEDOLLA-JACUINDE; ARIAS; HERNÁNDEZ, 2003; EFREMENKO; SHIMIZU; CHABAK, 2013; KIBBLE; PEARCE, 1993; POWELL; LAIRD, 1992; (TABRETT; SARE; GHOMASHCHI, 1996).

Dependendo da composição específica da liga e da condição do tratamento térmico empregado, estes carbonetos secundários podem ser do tipo M_3C , $M_{23}C_6$ ou M_7C_3 (KIBBLE; PEARCE, 1993; POWELL; LAIRD II, 1992).

Em FFBAC com percentuais de cromo inferiores a 10% em massa, os carbonetos secundários são M_3C . Conforme a figura 4, uma liga contendo 8,8%Cr-3%, na figura 4a) desestabilizada a 800°C por 0,25 hora e na figura 4b) desestabilizada a 800°C por 4 horas. Foi possível verificar os carbonetos secundários M_3C (marcado por 1) com morfologia do tipo placa e os carbonetos eutéticos M_7C_3 com morfologia do tipo placa, a nucleação foi heterogênea nucleado dentro do crescimento da austenita. Com o aumento no tempo na temperatura de encharque, o número de carbonetos M_3C aumentou, mas a morfologia permaneceu inalterada. (POWELL; LAIRD II, 1992).

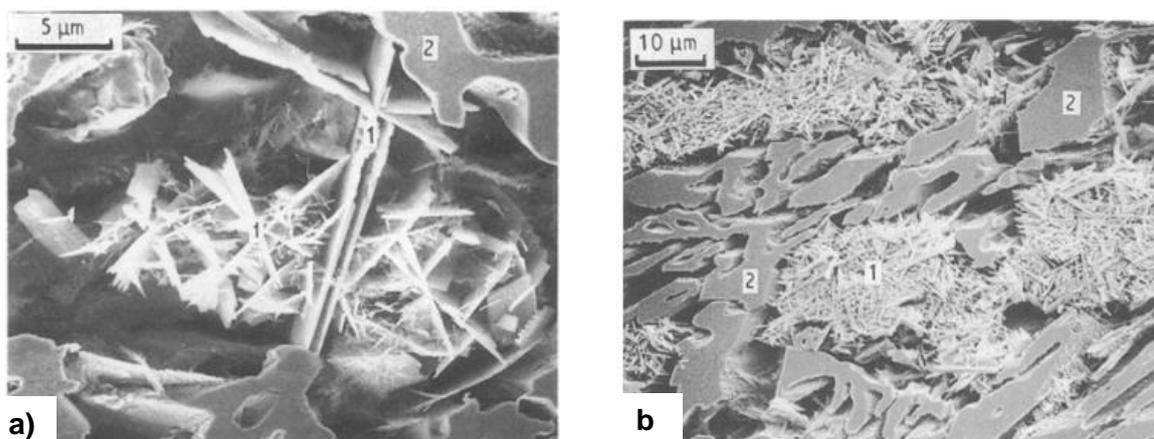


Figura 4 - Morfologia dos carbonetos secundários tipo M_3C

Fonte: adaptado de Powell; Laird II (1992).

Para teores de cromo entre 15% e 20% em massa, os carbonetos identificados são do tipo M_7C_3 . Durante o tratamento de desestabilização, os carbonetos eutéticos M_7C_3 para ligas contendo de 10% a 25% em massa de cromo, não aparentam sofrer nenhuma mudança estrutural. A morfologia do carboneto secundário M_7C_3 possui três morfologias distintas, aglomerada, bastonetes e tipo placas, conforme pode ser verificado na figura 5. Uma liga contendo C17,7%Cr-3,1%C, desestabilizada a 1000°C por 4 horas, foi possível verificar os carbonetos secundário de M_7C_3 , como um agregado de partículas do tipo bastonete que aparentam estar unidos (marcado por 3), discretos bastonetes (marcado por 4) e ocasionalmente com morfologia tipo placas (marcado por 5). Quando exposta a um aumento no tempo, na temperatura de encharque, foi observado que a morfologia permaneceu intacta, embora os carbonetos fiquem mais grossos (POWELL; LAIRD, 1992; WIENGMOON et al., 2005; POWELL; BEE, 1996; TABRETT; SARE; GHOMASHCHI, 1996; PEARCE; ELWELL, 1986; KARANTZALIS; LEKATOU; DIAVATI, 2009).

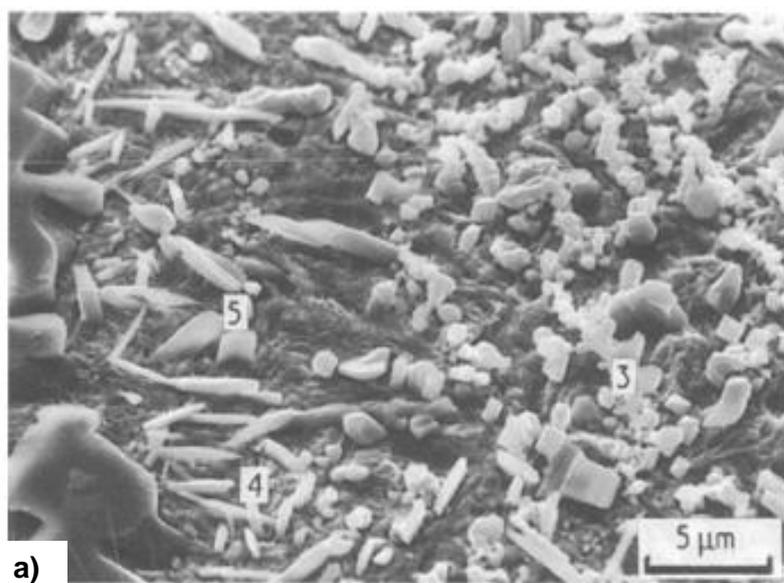


Figura 5 - Morfologia dos carbonetos secundários tipo M_7C_3

Fonte: adaptado de Powell; Laird II (1992).

Em ligas que contenham de 25% a 30% em massa de cromo, os carbonetos $M_{23}C_6$ nucleiam e crescem como fibras muito finas e em forma de bastões e que aparentam estar conectadas, como pode ser verificado na figura 6, uma liga contendo 29,3Cr-2,5C. a) desestabilizada a 1000°C por 0,25 hora, b) desestabilizada a 1000°C por 4 horas. Os carbonetos secundários $M_{23}C_6$ apresentam morfologia de finas fibras

que aparentam estar conectadas. Após 4 horas, a densidade de redes fibrosas aumentou. Os carbonetos secundários $M_{23}C_6$ não nuclearam nos carbonetos eutéticos M_7C_3 . Não há evidências da nucleação de carbonetos secundários nos carbonetos eutéticos. Com o aumento no tempo da temperatura de desestabilização, resulta num aumento das fibras conectadas e em carbonetos secundários mais grossos. É observado nos tratamentos térmicos de forma randômica, a formação de conchas de carbonetos secundários $M_{23}C_6$, completamente ou parcialmente ao redor dos carbonetos eutéticos tipo bastonetes M_7C_3 , formando um carboneto duplex. Acredita-se que o carboneto $M_{23}C_6$, nucleie na interfase entre o carboneto eutético e a matriz austenítica antes do seu crescimento em direção ao centro, consumindo o carboneto M_7C_3 (POWELL; LAIRD II, 1992; WIENGMOON et al., 2005; POWELL; BEE, 1996; TABRETT; SARE; GHOMASHCHI, 1996; PEARCE; ELWELL, 1986; KARANTZALIS; LEKATOU; DIAVATI, 2009).

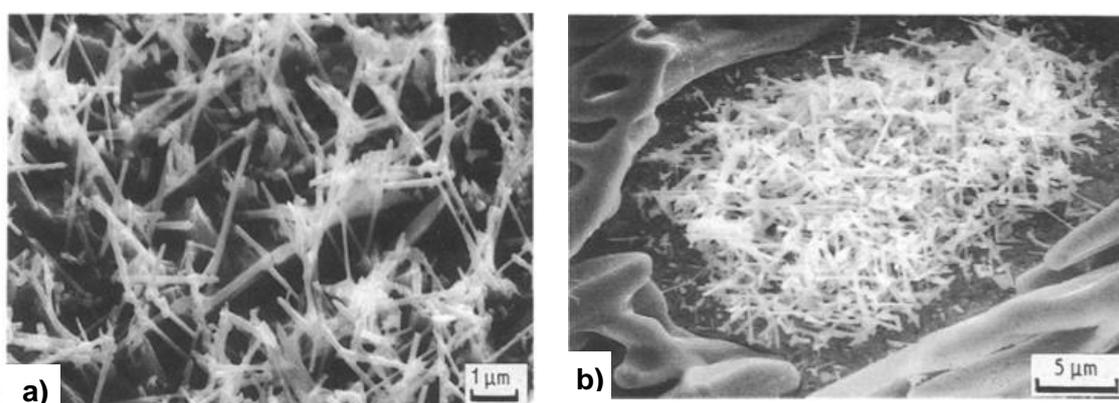


Figura 6 - Morfologia dos carbonetos secundários tipo $M_{23}C_6$

Fonte: adaptado de Powell; Laird II (1992).

Em uma liga contendo em massa 30,6%Cr-2,44%C, Pearce e Elwell (1986), descobriram que durante um tratamento de desestabilização normal, houve uma transformação do carboneto M_7C_3 para $M_{23}C_6$. Indicando que embora o carboneto M_7C_3 , seja cineticamente favorável durante a solidificação, ele é metaestável e pode ser substituído por $M_{23}C_6$. (POWELL; LAIRD II, 1992; WIENGMOON et al., 2005; POWELL; BEE, 1996; KARANTZALIS; LEKATOU; DIAVATI, 2009).

Wiengmoon; Pearce; Chairuang Sri (2011), realizaram um estudo em três FFBC's com composições químicas contendo em massa 20%Cr-3%C (20Cr), 27%Cr-2,7%C (27Cr) e 36%Cr-2,13%C (36Cr). Os corpos de prova 20Cr e 27Cr foram

avaliados na condição bruto de fusão e com tratamento térmico de desestabilização, com temperatura de desestabilização da austenita de 1000°C, por 4 horas. O corpo de prova 36Cr foi avaliado somente na condição bruto de fusão. Dentre as avaliações realizadas, analisou-se os tipos de carbonetos secundários formados e a influência da composição química na dureza com e sem tratamento térmico de desestabilização.

Observou-se que na liga com 20Cr os carbonetos eutéticos encontrados após a desestabilização foi do tipo M_7C_3 , e com carbonetos secundários do M_7C_3 . Já na liga 27Cr, observou-se a formação de carbonetos eutéticos M_7C_3 e $M_{23}C_6$ e com presença de carbonetos secundários do tipo M_7C_3 e $M_{23}C_6$. Sendo os carbonetos secundários do tipo $M_{23}C_6$, tendem a predominar em ligas com a razão Cr/C, notavelmente entre 7 e 10. A fração volumétrica de carbonetos secundários em tamanho e volume foi maior na liga 20Cr.

Como observado na figura 7, após o tratamento térmico de desestabilização a dureza da liga 20Cr foi maior que o da liga 27Cr, isso se deve pelo aumento da fração volumétrica de carbonetos e pelo fato do carboneto secundário M_7C_3 , apresentar maior dureza.

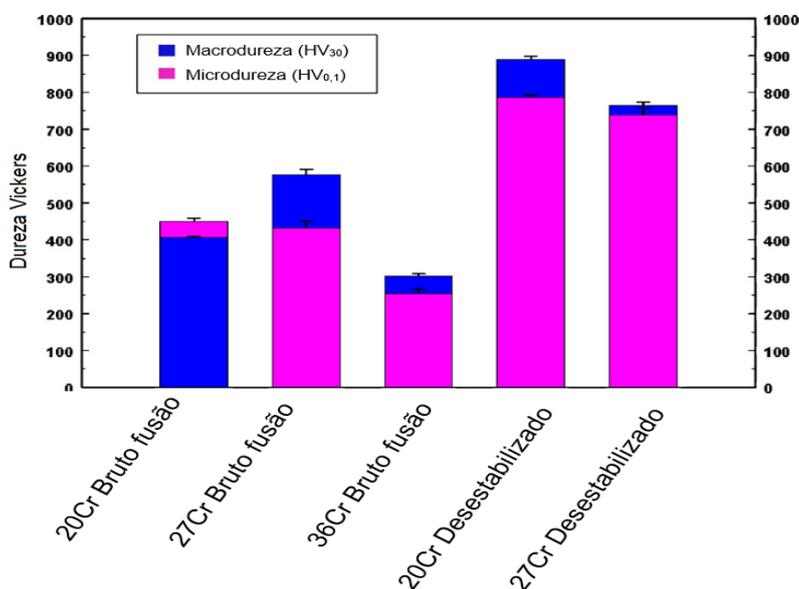


Figura 7 - Macro e microdureza nas regiões dendríticas das ligas 20Cr, 27Cr e 36Cr, nas condições bruto de fusão e desestabilizada

Fonte: adaptado de Wiengmoon; Pearce; Chairuangstri (2011).

Segundo apresentado por Lair; Gundlach; Röhrig (2018), para uma dada temperatura, a solubilidade do carbono na austenita diminui como o aumento do teor de cromo. Conseqüentemente, com o aumento do teor de cromo, uma maior temperatura de austenitização é necessária para dissolver a mesma quantidade de carbono na austenita, como pode ser observado na figura 8. O cromo possui um importante papel na dureza máxima obtida, pois com o aumento do teor de cromo ocorre uma redução na temperatura de início da transformação martensítica (M_s), tornando a austenita mais estável. A dureza máxima obtida se dá pelo balanço entre a martensita e austenita.

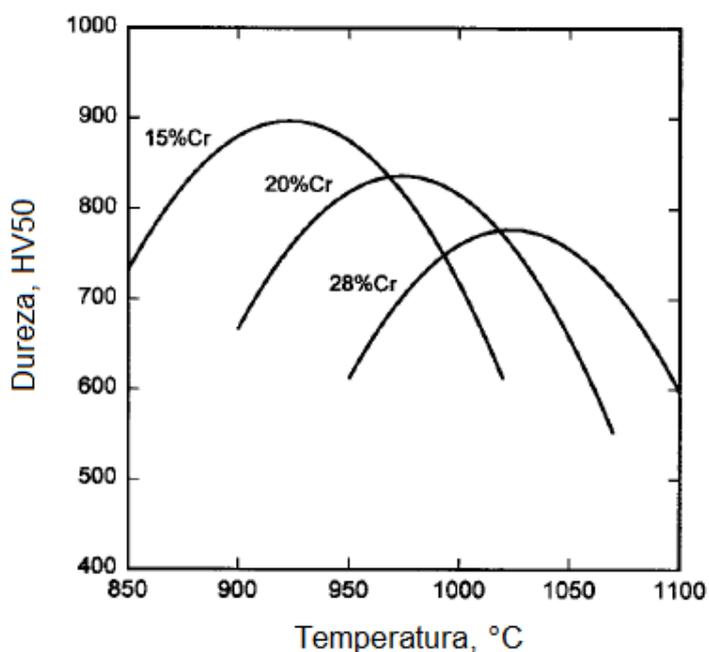


Figura 8 - Influência do teor de cromo na dureza em ligas de FFBC

Fonte: Lair; Gundlach; Röhrig (2018).

O uso da razão Cr/C tem sido utilizado para simplificar o entendimento do efeito do cromo e do carbono na liga. Em geral, quando a relação Cr/C nas ligas aumentam, o cromo na matriz metálica aumenta e a temperatura para obtenção da máxima dureza, também aumenta (LAIRD; GUNDLACH; RÖHRIG, 2018).

A influência da temperatura de desestabilização na quantidade de austenita retida e na dureza da liga pode ser vista na figura 9. A temperatura ideal para desestabilização determina a quantidade de carbono que permanece em solução na matriz austenítica e é dependente da composição química da liga. Observa-se que

com o aumento da temperatura de desestabilização resulta em um aumento na quantidade de austenita retida. Isso acontece porque com o aumento da temperatura resultando em maior solubilidade do carbono na austenita, o que leva a uma diminuição de M_s e conseqüentemente aumentando a quantidade de austenita retida, resultando assim em uma dureza menor. Para baixas temperaturas de austenitização, temos uma menor solubilidade do carbono na austenita, resultando em martensita de baixo teor de carbono, reduzindo assim a dureza e a resistência ao desgaste (LAIRD; GUNDLACH; RÖHRIG, 2018; TABRETT; SARE; GHOMASHCHI, 1996).

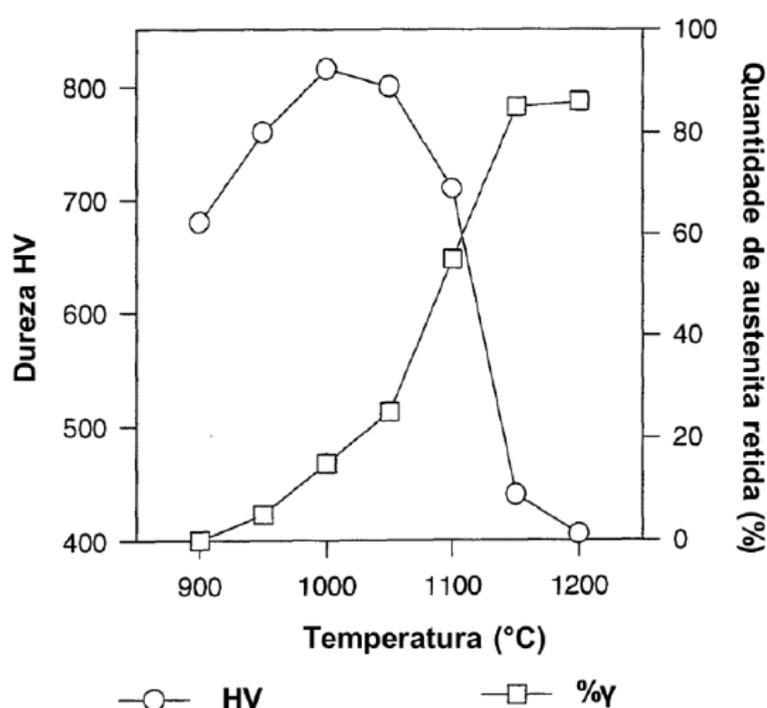


Figura 9 - Influência da temperatura de desestabilização na quantidade de austenita retida e dureza da liga.

Fonte: adaptado de Maratray e Poulalion apud Tabrett; Sare; Ghomaschi (1996).

Os FFBAc's podem ser colocados em serviço na condição com ou sem revenimento, entretanto, recomenda-se que seja realizado o tratamento térmico de revenimento, com temperatura no range de 200°C e 650°C e tempo de até 12 h, com objetivo de restaurar alguma tenacidade na matriz martensítica, isso pelo fato da microestrutura após o tratamento de têmpera, conter entre 10% e 30% de austenita retida. Um pouco desta austenita retida será transformada com o tratamento térmico de revenimento em baixas temperaturas, mas poderão ocorrer problemas de

lascamento, devendo ser aumentado a temperatura de revenimento para reduzir o percentual de austenita retida (KARANTZALIS; LEKATOU; DIAVATI, 2009; LAIRD; GUNDLACH; RÖHRIG, 2018; TABRETT; SARE; GHOMASHCHI, 1996).

3.6. EFEITO DOS ELEMENTOS DE LIGA

3.6.1. Carbono (C)

Com o aumento do teor de carbono, a resistência ao desgaste e a dureza de um FFBAC são aumentadas. Entretanto, sua tenacidade é reduzida aumentando sua fragilidade ao impacto, como pode ser visto na figura 10, para um FFBAC contendo 15% em massa de Cr (ZHOU, 2011b). Segundo Chung (2014), com o aumento do teor de carbono, a fração volumétrica de carbonetos na microestrutura do FFBAC aumenta rapidamente tendo maior impacto do que qualquer outro elemento, mas as custas de reduzir a tenacidade à fratura (BEDOLLA-JACUINDE et al., 2007).

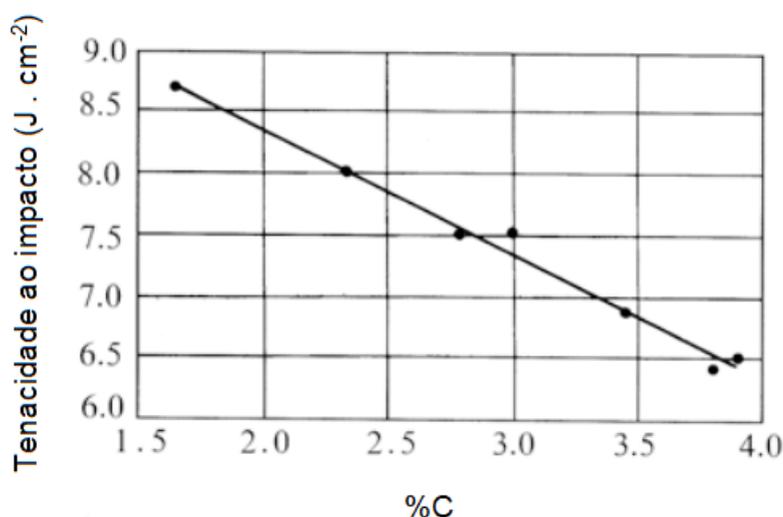


Figura 10 - Relação entre a tenacidade ao impacto e o teor de C de um FFBAC com 15% em massa de Cr

Fonte: adaptado de Zhou (2011).

3.6.2. Cromo (Cr)

As principais funções do Cr no FFBAC são: formação de carbonetos, aumentar a resistência à corrosão e estabilização da microestrutura à elevadas temperaturas. O cromo fortalece ambos, a fase de carboneto e a matriz, embora seja fundamental

para os FFBAÇ's, seu efeito na dureza e na resistência ao desgaste é menos pronunciado que o carbono (ZHOU, 2011)

Para os FFBAÇ's contendo 10% ou mais em massa de cromo, carbonetos eutéticos do tipo M_7C_3 são formados, ao invés de M_3C , sendo este predominante em baixos teores de cromo. Normalmente os ferros contendo carbonetos M_7C_3 são mais fortes e resistentes que os contendo M_3C (DAVIS, 1996).

3.6.3. Molibdênio (Mo)

É um elemento formador de carbonetos, dependendo da razão Cr/C pode formar carbonetos do tipo M_2C ou M_6C (neste caso para razões elevadas próximas Cr/C =10). Nos FFBAÇ's aproximadamente 50% da fração mássica de Mo forma Mo_2C , 25% entra em outros carbonetos e os 25% restantes fica dissolvido na matriz metálica, ao qual, melhora a temperabilidade do ferro. Quando adicionado juntamente com outros elementos como Cu, Ni, ou Cr ou Cr+Ni juntos, o efeito do aumento da temperabilidade é mais significativo (ZHOU, 2011; SCANDIAN et al., 2009) .

3.6.4. Manganês (Mn)

É considerado um forte estabilizador da austenita, atrasando o aparecimento da perlita na estrutura e é normalmente mantido abaixo de 0,7% em massa nos ferros brancos martensíticos. Quando excede em cerca de 1,3% em massa, as propriedades como a resistência mecânica, a tenacidade e a resistência a abrasão dos ferros martensíticos cai por conta da austenita retida (DAVIS, 1996; LAIRD; GUNDLACH; ROHRIG, 2018).

3.6.5. Níquel (Ni)

É insolúvel em carbonetos e é todo dissolvido na austenita, portanto seu único propósito é de aumentar a temperabilidade. Utilizado para suprimir a formação de perlita em FFBAÇ (12 – 28% em massa de Cr). A típica quantidade de níquel é cerca de 0,2 a 1,5% em massa, e é utilizado juntamente com molibdênio. Acima desta faixa, estabiliza a austenita, promovendo a austenita retida (DAVIS, 1996; ZHOU, 2011).

3.6.6. Silício (Si)

Em FFBAÇ's têm um efeito negativo na temperabilidade, por promover a formação de perlita em ferros martensíticos. Silício como o cobre está inteiramente localizado na matriz. Silício, como manganês possui um efeito muito limitado na temperatura *liquidus* e a sequência de solidificação permanece inalterada (DAVIS, 1996).

3.6.7. Cobre (Cu)

A adição de cobre contribui para temperabilidade, mas estabiliza a austenita e retarda a difusão do carbono. No entanto, a presença de cobre tem uma forte influência na precipitação de carbonetos secundários modificando o tempo da precipitação. Pelo fato do níquel e cobre promoverem austenita retida, eles são geralmente restritos a níveis máximos combinados de 1,2% em massa (LAIRD; GUNDLACH; ROHRIG, 2018).

3.6.8. Fósforo (P) e Enxofre (S)

Elementos como fósforo e enxofre são intrínsecos no processo de manufatura de ferros fundidos. Enxofre contendo 0,03% em massa, parece ser o máximo que pode ser tolerado quando ótima resistência à abrasão é desejada. Durante o processo de solidificação, o fósforo fortemente segrega no líquido, formando fosfeto eutético. Na condição tratado termicamente, o fósforo reduz a tenacidade dos ferros brancos martensíticos. É considerado desejável manter o teor de fósforo abaixo de 0,3% em massa e para algumas especificações abaixo de 0,1% em massa (DAVIS, 1996; LAIRD; GUNDLACH; ROHRIG, 2018).

3.7. CONSTITUINTES DA MATRIZ METÁLICA

Nos FFBAÇ's, as fases primárias são austenita, martensita e perlita e dependendo a fração de cada fase, irá impactar na dureza, tenacidade e resistência ao desgaste. A tabela 3 apresenta os valores típicos de dureza para as principais fases ferrosas encontradas nos FFBAÇ.

Tabela 3 - Principais fases ferrosas e suas respectivas morfologias e durezas

Fase ferrosa	Morfologia	Dureza HV
Austenita	Dendríticas	250 – 500
Ferrita	Dendríticas	215 – 270
Martensita	Lenticular ou Ripas	300 – 900
Perlita	Lamelar	250 - 450

Fonte: Laird; Gundlach; Röhrig (2018).

A austenita foi a primeira fase a se formar em todas as ligas ASTM A532-19. Os braços dendríticos crescem preferencialmente de acordo com o gradiente térmico dentro do fundido e, até certo ponto, mostra como os elementos de ligas (Cr, C, Si, Mo, etc.) segregam durante a solidificação (LAIRD; GUNDLACH; RÖHRIG, 2018). A obtenção da matriz martensítica se dá pelo tratamento de desestabilização da austenita seguido de têmpera. A desestabilização da austenita, consiste na manutenção da peça no campo austenítico, promovendo a formação de carbonetos secundários e redução do teor de carbono na austenita (ALBERTIN; BENEDEUCE NETO; TEIXEIRA, 2011; LAIRD; GUNDLACH; RÖHRIG, 2018).

3.8. CARBONETOS CONSTITUINTES

As características dos carbonetos são: elevada dureza, elevado módulo de elasticidade, elevado ponto de fusão e eles são muito frágeis. Elevada temperatura de fusão e dureza são as principais características dos carbonetos. Dentre os carbonetos o tipo MC é o que possui maior dureza, seguido do tipo M_7C_3 e o mais baixo M_3C (ZHOU, 2011a). A tabela 4 apresenta a dureza de diferentes tipos de carbonetos.

Tabela 4 - Dureza de carbonetos

Carboneto	Dureza HV	
Fe_3C	840 - 1100	-
M_7C_3	1200 – 1600	1200 – 1800
$M_{23}C_6$	-	1140 – 1500
MO_2C	1500	1500

WC	2400	2000 – 2400
VC	2800	2460 – 3150
TiC	3200	2000 – 3200
NbC	-	2400 - 2850
Referência	Gundlach; Parks (1978)	Chung (2014)

Fonte: adaptado de Chung (2014); Gundlach; Parks (1978).

Os FFBAÇ's giram em torno do tipo, fração volumétrica e morfologia dos carbonetos presentes no ferro (LAIRD; GUNDLACH; RÖHRIG, 2018). A morfologia dos carbonetos dos ferros fundidos brancos é dependente do teor de cromo. Para baixas relações de Cr/C os carbonetos formados são do tipo M_3C , enquanto que, em ligas contendo teores em massa de cromo acima de aproximadamente 12% , geralmente forma-se carbonetos eutéticos M_7C_3 ou $M_{23}C_6$ (LAIRD; NIELSEN; MACMILLAN, 1991; JACUINDE; RAINFORTH, 2001).

3.8.1. Carboneto M_7C_3

A morfologia do carboneto M_7C_3 consiste em estruturas em forma de bastonete ou de lâmina, caracterizados pelo crescimento dominante ao longo do eixo do bastonete ou da lâmina e o seu crescimento é limitado pelo tamanho da célula eutética. A figura 11 apresenta as morfologias dos carbonetos eutéticos em forma de bastonete e em forma lâmina. Os carbonetos são localizados heterogeneamente ao longo do material. Durante a solidificação, a segregação do soluto influenciará na nucleação e na velocidade de crescimento através de sua influência no sub-resfriamento, assim como a segregação dos elementos de liga no metal líquido, tendo como consequência a diferença dos tamanhos das células eutéticas (NAYAK; GUITAR; MÜCKLICH, 2020; FILIPOVIC; ROMHANJI; KAMBEROVIC, 2012).

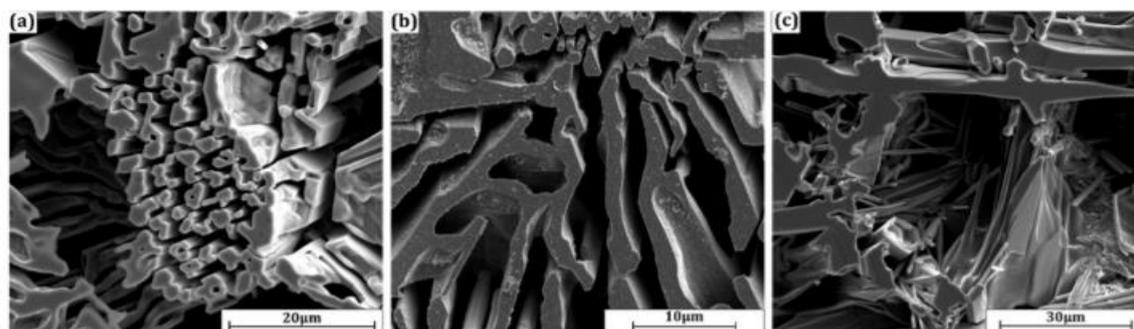


Figura 11 - Morfologia do carboneto eutético M_7C_3 . (a) Estrutura tem morfologia de roseta com carbonetos em forma de bastonetes hexágonos no centro. Como padrão tipo “roseta”, (b) Morfologia dos carbonetos em forma de lâmina e (c) Heterogeneidade na nucleação

Fonte: adaptado de Nayak; Guitar; Mücklich (2020).

A dureza do carboneto M_7C_3 é relatada a aumentar gradualmente com o aumento do teor de cromo de uma maneira aproximadamente linear (KAGAWA; KAWASHIMA; OHTA, 1992). Segundo Doğan; Laird II; Hawk (1995), quando os eixos longos das células de carbonetos eutéticos estão orientadas paralelamente a superfície de desgaste o material possui melhor resistência ao desgaste do que quando o eixo longo dos carbonetos estão perpendiculares a superfície de desgaste. Evidências sugerem que fraturas sub-superficiais dos planos perpendiculares ao eixo longo dos carbonetos eutéticos seja o principal responsável por essa diferença. Doğan; Hawk (1995), também descobriram que a dureza nos carbonetos eutéticos M_7C_3 é maior no plano transversal, do que no plano paralelo à superfície de desgaste. A tabela 5 apresenta alguns resultados de dureza analisados por Nelson (2010).

Tabela 5 - Valores de dureza relatadas para o carboneto M_7C_3

Tipo	Composição do carboneto de cromo aproximado	Dureza	Referência
Eutético M_7C_3 - Transversal	-	1444 HV _{0,05}	Maratray e Usseglio- Nanot (1970)

Eutético M_7C_3 – Longitudinal	-	950 HV _{0,05}	Maratray e Usseglio- Nanot (1970)
Eutético M_7C_3 - Transversal	$(Cr_{4,8}F_{2,2})C_3$	1587 HV _{0,05}	Doğan; Hawk (1995)
Eutético M_7C_3 – Longitudinal	Aprox.. 68%	1346 HV _{0,05}	
Eutético M_7C_3	60%	2145 HV _{0,1}	Kagawa et. al. (1992)
	50%	2022 HV _{0,1}	
	40%	1904 HV _{0,1}	
	30%	1834 HV _{0,1}	
	20%	1695 HV _{0,1}	
M_7C_3	>13%	1227 – 1475 HV	Angus (1976)

Fonte: adaptado de Nelson (2010).

3.9. FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DE CARBONETOS (FVC)

A microestrutura do FFAC depende da composição química que é controlada pelos dois principais elementos; carbono e cromo. A combinação de carbono e cromo afeta a fração volumétrica de carbonetos (FVC), os tipos de carbonetos, a composição dos carbonetos e a composição da austenita (primária e/ou eutética).

Maratray e Usseglio-Nanot (1970), experimentalmente estimaram a relação entre as composições de carbono e cromo e a FVC. Verifica-se pela equação (3.3), que para um aumento de 1% no teor de carbono, a FVC aumenta aproximadamente 12%, no entanto, um aumento de 1% no teor de cromo, aumenta a FVC em aproximadamente 0,6%. O carbono possui maior impacto na FVC que o cromo.

$$FVC = 12,33 \times \%C + 0,55 \times \%Cr - 15,2 ; \text{precisão} = \pm 2,1\% \text{ FVC} \quad (3.3)$$

Uma outra forma de estimar a FVC é conforme a equação (3.4), nela são observados valores um pouco mais baixos que a equação prevista por Maratray e Usseglio-Nanot (1970) (DOĞAN; HAWK; LAIRD II, 1997).

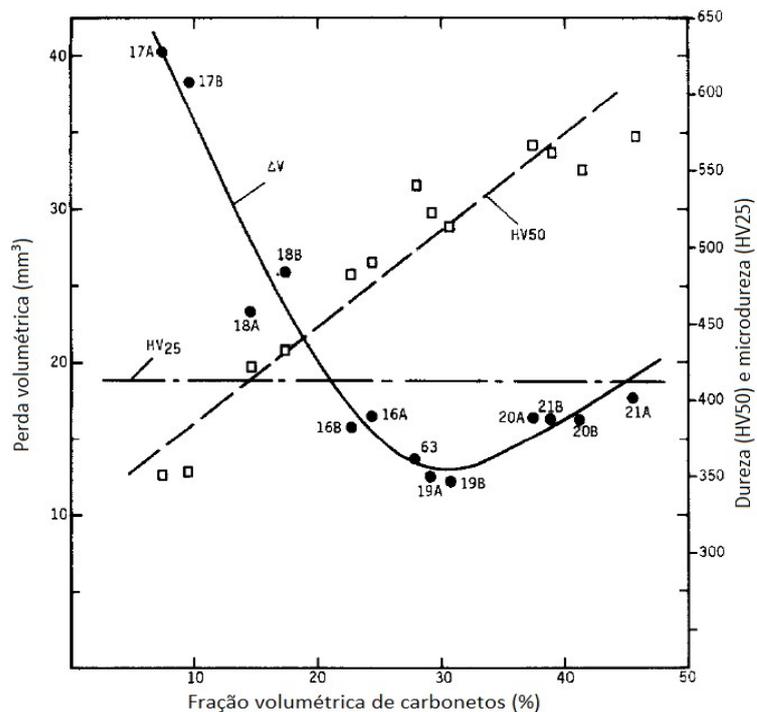
$$FVC = 14,05 \times \%C + 0,43 \times \%Cr - 22 \quad (3.4)$$

Da mesma forma, a composição de Cr estimada na matriz ferrosa foi estimada, conforme equação (3.5):

$$\text{A fração mássica de Cr na matriz metálica} = 1,95 \times (C^r/C)\% - 2,47 \quad (3.5)$$

Zum Gahr e Eldis (1980), realizaram ensaios abrasivos com 13 tipos de FFBC's com molibdênio, com variações na composição química de 11,6 a 25,7% em massa de Cr, 1,41 a 3,93% em massa de carbono e com molibdênio de 2,35 a 2,47% em massa. A fração volumétrica de carbonetos variou de 7,1 a 45,4%. Nos ensaios utilizando a configuração a três corpos (roda de borracha), utilizou-se como abrasivo uma polpa de sílica e água destilada. O teste ainda avaliou a influência da fração volumétrica de carbonetos em duas estruturas de matriz austeníticas e martensíticas. Verifica-se na figura 12, que a menor perda de massa por desgaste abrasivo nas matrizes predominantemente austeníticas e martensíticas, se deu com 30% de volume de carbonetos. Observando as frações volumétricas de carbonetos abaixo ou acima deste valor, ambas aumentam a perda de massa, sendo esta mais intensa nas amostras com matriz austenítica. A menor perda de massa se deu em estruturas com a matriz martensítica. Em ensaio com roda de borracha a perda de massa em estrutura martensítica foi diminuída pela redução da quantidade da austenita retida. Verificou-se também que a dureza (HV50) e a microdureza (HV25) da matriz medida antes do teste de desgaste foram considerados pobres indicadores da resistência ao desgaste abrasivo do FFBC. Parâmetros micro estruturais como: quantidade massiva de carbonetos ou carbonetos secundários, martensita revenida ou não revenida, entalhes internos e estresse interno são importantes fatores a serem considerados no comportamento de desgaste abrasivo destas ligas.

a)



b)

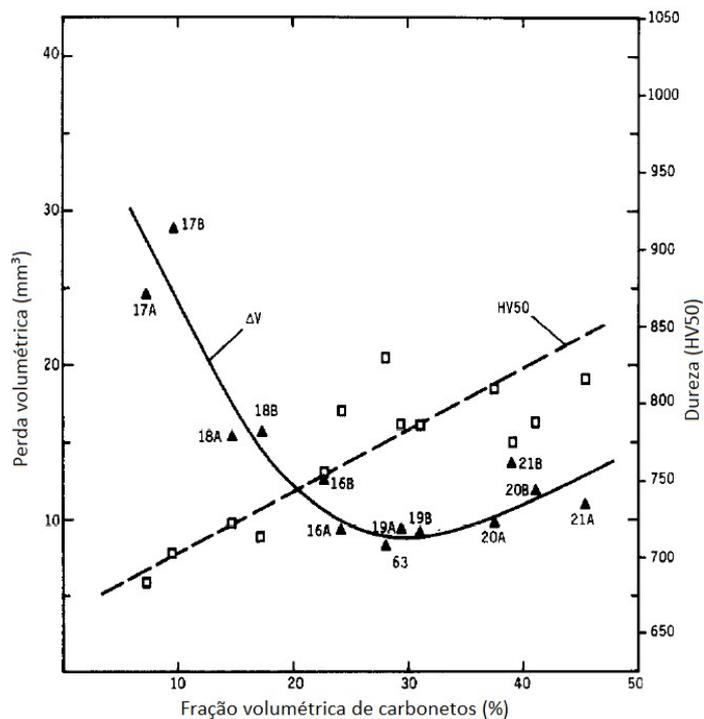


Figura 12 - Perda volumétrica por desgaste abrasivo (ensaio roda de borracha) e dureza de ferros como uma função do volume de carbonetos massivos: a) Matriz predominantemente austenítica; b) Matriz predominantemente martensítica

Fonte: adaptado de Zum Gahr; Eldis, 1980.

O cromo e o carbono combinados aumentam a temperabilidade na medida em que a relação Cr/C se eleva. O efeito do aumento desta relação se deve ao aumento da quantidade de cromo em solução e se faz sentir tanto nas transformações isotérmicas quanto no resfriamento contínuo (SINATORA; ALBERTIN, 1991 apud REGATTIERI, 2005).

3.10. EFEITO DA ADIÇÃO DO NIÓBIO EM FFBAC

O primeiro relato da existência do nióbio data de 1801 pelo químico Charles Hatchett. Na época, o químico trabalhava no Museu britânico de Londres onde, ao analisar um novo mineral lá exposto, nomeou-o colúmbio, devido ao local de origem do minério. No entanto, por ser semelhante ao tântalo e se encontrarem juntos na maioria das rochas e minerais, gerou-se confusão por muito tempo entre os dois. O nome nióbio foi dado por Heinrich Rose, quando em 1844, em homenagem a deusa grega Nióbe, filha do rei mitológico Tântalo, extraiu o metal de uma amostra de tântalo. Em 1950, a União Internacional de Química Pura e Aplicada (International Union on Pure and Applied Chemistry (IUPAC)) adotou oficialmente o nome nióbio embora o nome colúmbio ainda seja utilizado em alguns países (WISNIAK, 2015; JÚNIOR, 2009).

O nióbio (Nb) é um elemento da tabela periódica, de número atômico (Z) 41, classificado como metal de transição. Possui densidade de $8,57\text{g/cm}^3$ e grau de dureza 6 na escala de Mohs. Em condições normais de temperatura e pressão (CNTP), apresenta-se no estado sólido com ponto de fusão de 2468°C e de ebulição 4744°C . (JÚNIOR, 2009).

Em FFBAC, importantes parâmetros microestruturais para aumento da resistência ao desgaste, incluem a fração volumétrica de carbonetos, dureza, orientação e morfologia dos carbonetos e o tipo da matriz, estes fatores influenciaram na tenacidade à fratura do material (FILIPOVIC et al., 2013; TABRETT; SARE; GHOMASHCHI, 1996; GAHR; DOANE, 1980).

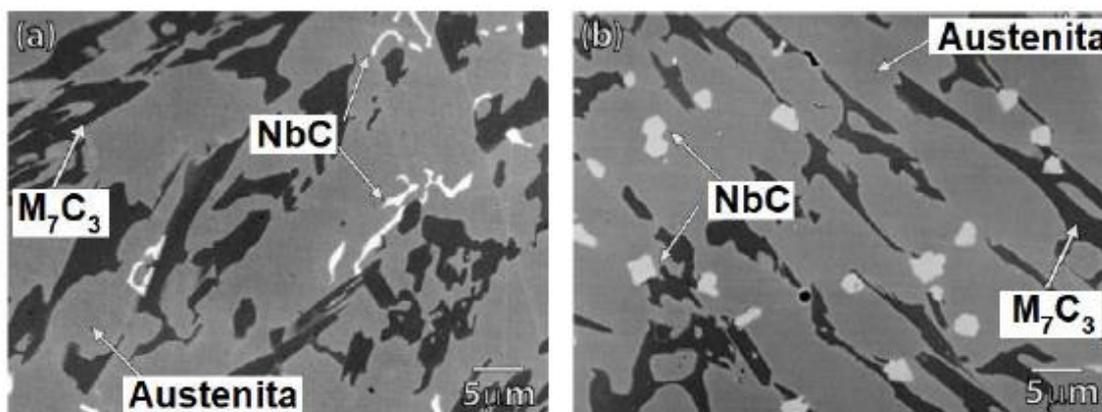
Devido a extensa aplicação industrial dos FFBAC, tem atraído pesquisadores a testar diferentes elementos formadores de carbonetos. Alguns estudos demonstram que a adição de elementos formadores de carbonetos como (V, W, Ti, Nb e B) resultam no confinamento do carbono na forma de carboneto, com elevada dureza e morfologia mais favorável, o que reduz o teor de carbono na matriz permitindo

simultaneamente melhorias adicionais da resistência a abrasão e tenacidade. (ANTÔNIO, 2018; CHUNG et al., 2013; CORTÉS-CARRILLO et al., 2017; FILIPOVIC et al., 2009; KUSUMOTO et al., 2017; MA; RAO; ZHOU, 1989; PENAGOS et al., 2017; TOMOVIĆ-PETROVIĆ; MARKOVIĆ; ZEC, 2002).

O nióbio em ligas Fe-Cr-C-Nb forma carboneto do tipo MC. No entanto, a solubilidade do nióbio na austenita ou no carboneto M_7C_3 é muito baixa, como consequência a maioria do nióbio presente na liga é na forma de carboneto. Como os carbonetos de nióbio se formam antes dos carbonetos M_7C_3 , ocorre um esgotamento do carbono no líquido. Com menos carbono disponível menor será a quantidade de carbonetos M_7C_3 , o que resulta numa redução na fração volumétrica de carbonetos. Com a redução no volume de carbonetos M_7C_3 pelo aumento do teor de nióbio, menor a quantidade de cromo que formaria tais carbonetos eutéticos, logo, mais cromo permanece na austenita aumentando a temperabilidade da matriz. Adicionalmente as partículas de NbC modificam a morfologia das colônias eutéticas (austenita e M_7C_3) pelo fato da sua morfologia ser altamente dependente da morfologia das dentritas de austenita formada no início da sequência de solidificação. Logo, a presença de partículas NbC em ligas de FFBC podem promover o refinamento da microestrutura por meio da nucleação heterogênea e fixação dos grãos austeníticos no NbC formado. (BEDOLLA-JACUINDE, 2016; KESRI; DURAND-CHARRE, 1987; ZHI et al., 2008; IBRAHIM; EL-HADAD; MOURAD; 2017).

Nos estudos a seguir, serão apresentados a influência da adição de nióbio em ligas de FFBC hipoeutéticas com e sem tratamento térmico de desestabilização da austenita. O objetivo é avaliar como se dá o comportamento das propriedades mecânicas de dureza, resistência ao desgaste e tenacidade à fratura, bem como as características microestruturais em decorrência da adição de nióbio.

Em estudo apresentado por Filipovic et al. (2013), foi verificado que a morfologia do carboneto de nióbio muda com o aumento do teor de nióbio, sendo que na liga contendo em massa 0,54% em massa de nióbio a morfologia do carboneto observada foi do tipo pétala e para a liga contendo em massa 2,06% em massa de nióbio resultando em formas compactas, com a morfologia do carboneto na forma nodular e discos hexagonais, como visto na figura 13.



a) Liga contendo 0,54% Nb

b) Liga contendo 2,06% Nb

Figura 13 – Morfologia dos carbonetos NbC nas ligas Fe-Cr-C-Nb testadas

Fonte: adaptado de Filipovic et al. (2013).

Em relação a morfologia dos carbonetos NbC em FFBC hipoeutéticos em concentrações abaixo de 0,6% em massa de Nb, a morfologia dos carbonetos é de agrupamentos tipo finas pétalas no centro das dendritas de austenita. Em concentrações em massa acima de 1% de Nb, o carboneto NbC será formado em forma compacta, em blocos de carbonetos (LAIRD; GUNDLACH; RÖHRIG, 2018). A modificação na morfologia do carboneto NbC também foi observada por Ibrahim; El-Hadad; Mourad (2017).

Pela difração por raio X, representada na figura 14, Melo (2018), observou a influência da adição de baixos teores de nióbio na microestrutura e resistência ao desgaste de uma liga de ferro fundido branco alto cromo, conforme a norma ASTM A532 III, tratadas termicamente, sendo realizado um tratamento de recozimento a 700°C por 2 horas e austenitização a 1000°C por 5 horas, seguido de um tratamento térmico de revenimento a 200°C por 2 horas. Foi possível constatar que houve a formação de quatro microconstituintes, sendo o carboneto M_7C_3 (c), austenita (γ), martensita (M) e os carbonetos NbC (N). Pelo exposto os autores concluíram que após o tratamento térmico a microestrutura resultante é composta por carbonetos M_7C_3 e a matriz predominantemente martensítica com residual austenita retida e carbonetos secundários do tipo M_7C_3 . Observa-se que nas ligas FFCr0%Nb e FFCr0,5%Nb, não foi possível encontrar o microconstituente de carboneto de nióbio, o autor atribuiu esse

resultado ao baixo teor de nióbio em peso. A liga FFCr1%Nb, além dos constituintes citados apresentou picos dos carbonetos de nióbio.

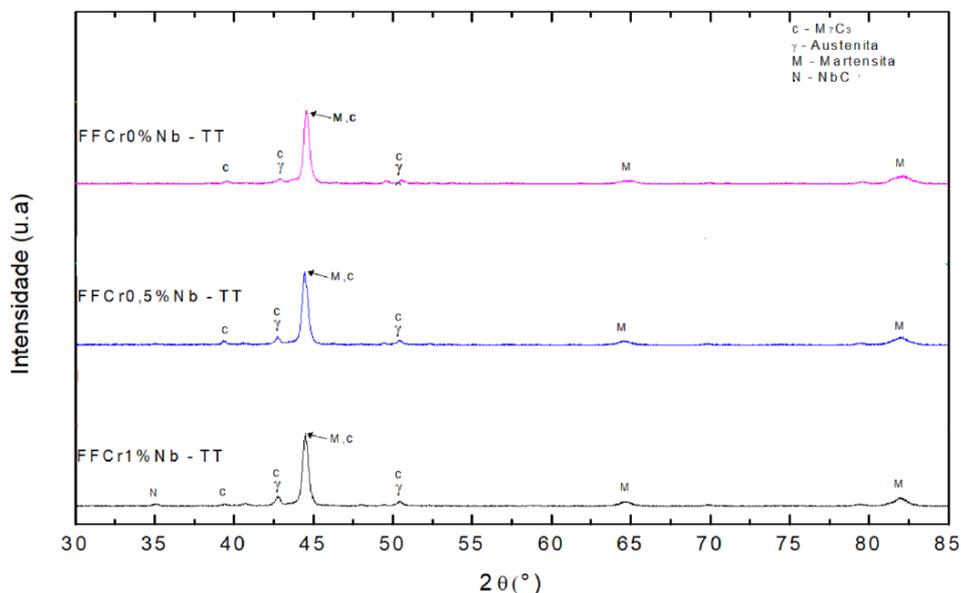


Figura 14 - Difratometria de raio X

Fonte: adaptado de Melo (2018).

Em estudos apresentados por Fiset; Peev; Radulovic (1993), Filipovic et al. (2013) e Ibrahim; El-Hadad; Mourad (2017), foi observado que com incremento do teor de nióbio tende-se a diminuir linearmente o volume de carbonetos M_7C_3 e por aumentar a fração volumétrica de carbonetos NbC, vide figura 15.

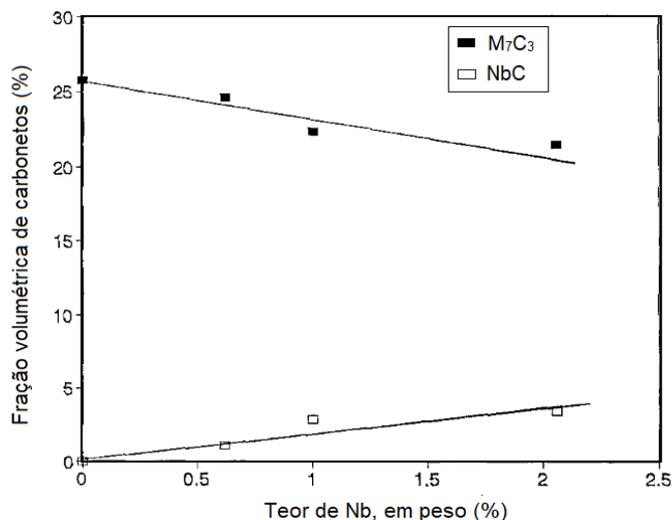


Figura 15 - Fração volumétrica de carbonetos (%)

Fonte: adaptado de Fiset; Peev; Radulovic (1993).

Conforme observado por Fiset; Peev; Radulovic (1993), a macrodureza e a microdureza da matriz possuem relação direta com o aumento do teor de nióbio, em ambas as condições, bruta de fusão e tratada termicamente, vide figura 16. Os resultados obtidos por Ibrahim; El-Hadad; Mourad (2017), também demonstraram que o incremento de Nb causam um aumento na dureza, devido ao reforço da matriz com as partículas duras de NbC.

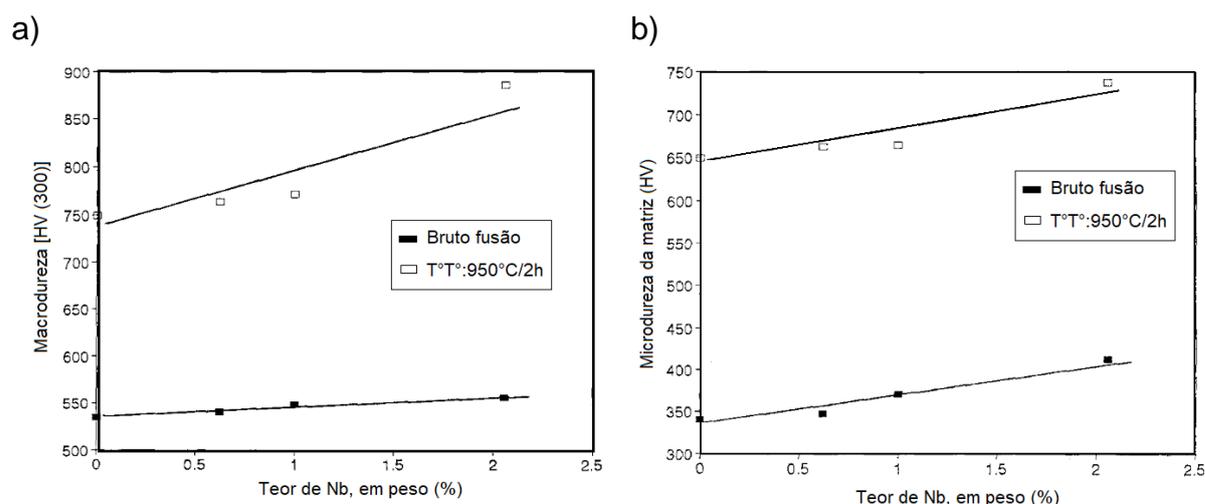


Figura 16 - (a) Macrodureza (a) e (b) Microdureza da matriz

Fonte: adaptado de Fiset; Peev; Radulovic (1993).

Segundo Filipovic et al. (2013), adições em massa de 0,54% e 2,06% de nióbio, num ferro fundido branco alto cromo hipoeutético contendo em massa 19% de cromo e 2,9% de carbono, teve-se um pequeno aumento na dureza com o aumento do teor de nióbio.

Em relação a macro e microdureza, Melo (2018), constatou que com o aumento do teor de nióbio, houve uma redução na dureza dos carbonetos, no entanto, não foi observado reduções de dureza nas matrizes nem nas macrodurezas Rockwell C, vide figura 17.

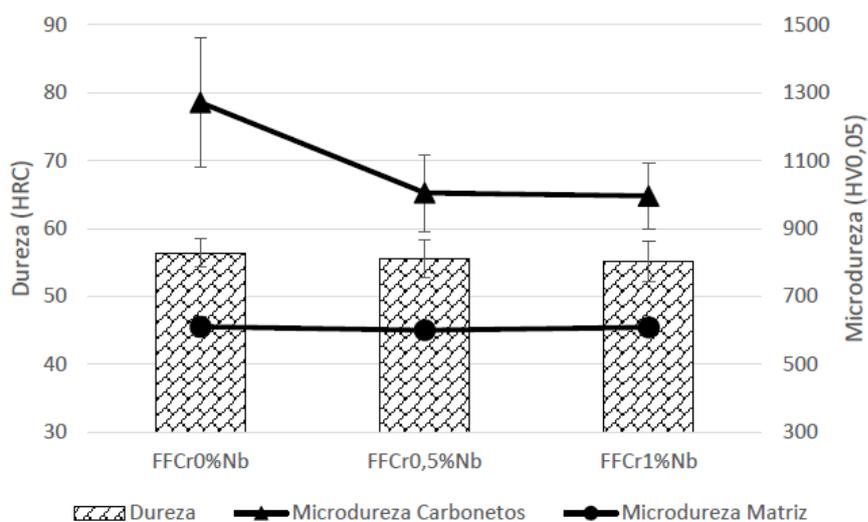


Figura 17 - Dureza das ligas e microdurezas da matriz e carbonetos das ligas tratadas termicamente

Fonte: Melo (2018).

Em relação a tenacidade à fratura, o estudo apresentado por Fiset; Peev; Radulovic (1993), demonstraram que houve um aumento sensível com o aumento do teor de nióbio, em ambas as condições, bruta de fusão e tratada termicamente, vide figura 18. Resultados similares foram encontrados por Filipovic et al. (2013), onde os autores observaram que houve um aumento na tenacidade à fratura mais significativo com o aumento do teor de nióbio.

No estudo apresentado por Maja et al. (2016), a adição de Nb conduziu a um aumento significativo na resistência a fratura em uma liga de FFBAC conforme a norma ASTM A532 classe III, em ambas as condições bruta de fusão e tratadas termicamente. O aumento na resistência a fratura foi relacionado a refinada microestrutura eutética. Os valores de resistência a fratura após tratamento térmico foram menores que na condição bruta de fusão. Os autores atribuíram essa redução a precipitação de carbonetos secundários e ao fato da transformação da matriz austenítica na condição bruta de fusão para a matriz martensítica após tratamento térmico.

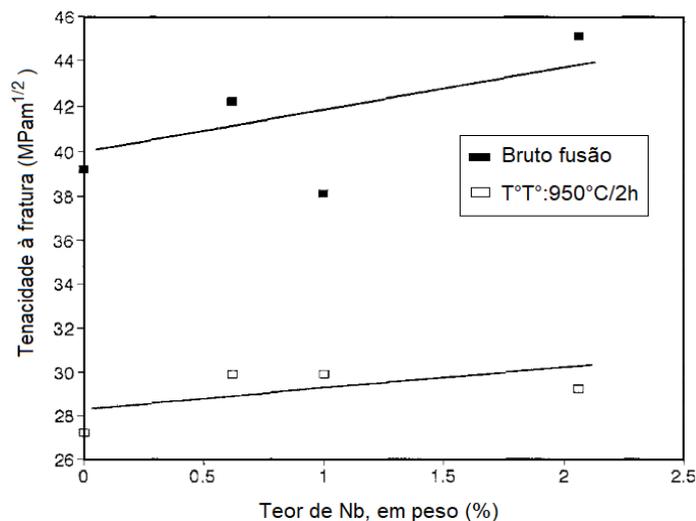


Figura 18 - Tenacidade à fratura

Fonte: adaptado de Fiset; Peev; Radulovic (1993).

O estudo apresentado por Fiset; Peev; Radulovic (1993), no caso da resistência à abrasão, o incremento no teor de nióbio, em ambas as condições, bruto de fusão e tratada termicamente, acarretou numa redução no desgaste. Sendo mais efetivo essa melhora na condição tratada termicamente com 2% em massa de Nb, onde a adição de nióbio propiciou um incremento de aproximadamente 22% na resistência à abrasão, vide figura 19. Os autores atribuem a esses resultados ao fato que com o aumento da fração volumétrica de NbC, temos um aumento da dureza e da resistência ao desgaste. Além do fato de haver a redução do tamanho dos carbonetos M_7C_3 e da mudança morfológica nas colônias eutéticas, o que melhora especialmente a tenacidade à fratura. A mudança na morfologia do carboneto de nióbio do tipo pétala para o tipo nodular contribui para melhora na tenacidade. Sendo todas essas propriedades influenciadas pela microestrutura da matriz. As melhores propriedades mecânicas foram obtidas na condição temperada.

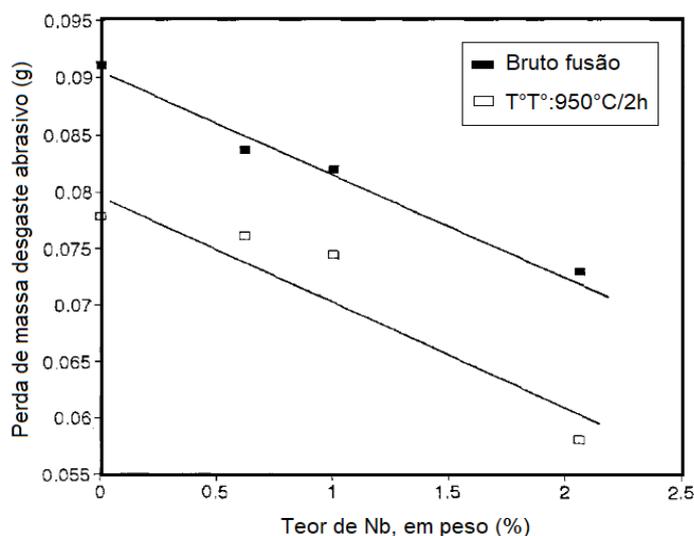


Figura 19 - Perda de massa desgaste abrasivo

Fonte: adaptado de Fiset; Peev; Radulovic (1993).

He-Xing et al. (1993), demonstram que em FFBC contendo em massa 15% de cromo, o aumento no teor de nióbio e carbono aumentam a resistência ao desgaste. Os principais mecanismos mencionados pelos autores que aumentam a resistência ao desgaste foram (1) o nióbio forma carbonetos muito duros (2400 HV); (2) parte do nióbio se dissolve na matriz aumentando a dureza da matriz. (3) nióbio dissolve em carbonetos M_7C_3 , aumentando a dureza do carboneto de 1686 HV para 1818 HV, da amostra sem adição de nióbio (NO) para a amostra com contendo em massa 3,47% em massa de nióbio (N5) respectivamente; (4) a morfologia em forma de gancho, que pode manter o carboneto mais firmemente à matriz.

Filipovic et al. (2013) e Ibrahim; El-Hadad; Mourad (2017), também constataram um aumento na resistência ao desgaste com o aumento do teor de nióbio. Os autores atribuem o aumento da resistência ao desgaste principalmente ao aumento da dureza devido ao refinamento da microestrutura e a formação de duras partículas de carbonetos NbC.

Em relação à resistência ao desgaste abrasivo, Melo (2018) observou que mesmo com uma redução na FVC de 33,34% da liga FFCr0%Nb, para 28,11% para a liga FFCr0,5%Nb, a taxa de desgaste diminuiu devido a presença dos NbC. A boa fixação na matriz combinada à alta dureza (~2400 HV) dos carbonetos de nióbio, faz com que atuem de forma eficaz como interruptor dos micromecanismos de desgaste e protegendo contra o arrancamento dos carbonetos M_7C_3 , bem como dificultando a

penetração do abrasivo nos carbonetos M_7C_3 , e evitando processos de microlascamento e microtrincamento dos mesmos.

Foi observado que o maior percentual de austenita retida foi referente a liga FFCr0,5%Nb, indicando 36%, sendo esta liga a que apresentou melhores desempenhos na resistência ao desgaste, tanto com carga de 45N quanto com 130N. As ligas FFCr0%Nb e FFCr1%Nb apresentaram 32% e 30% de austenita retida respectivamente, vide figura 20.

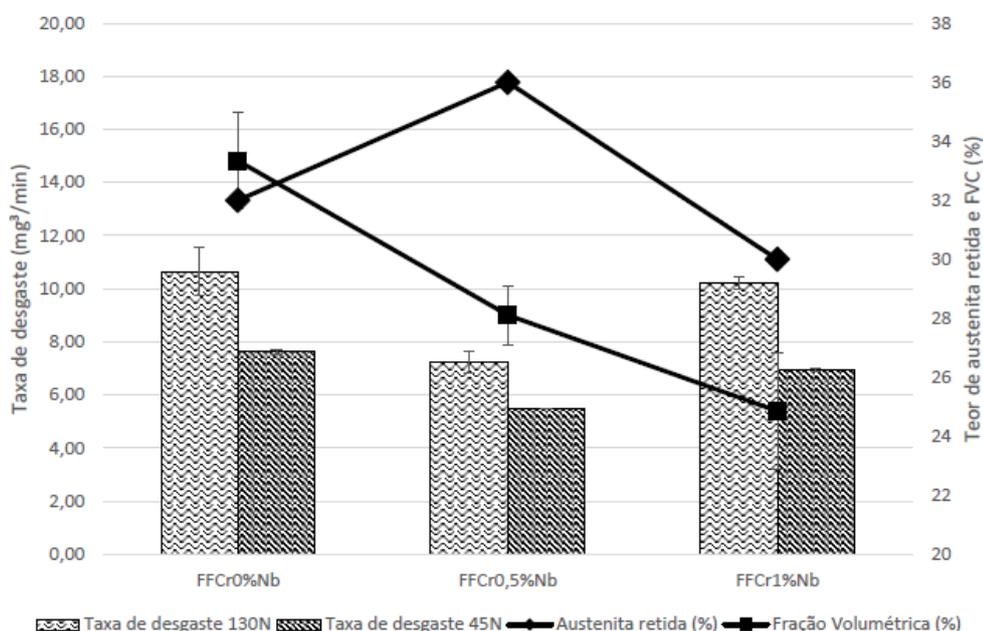


Figura 20 - Taxas de desgaste x FCV x Austenita retida

Fonte: Melo (2018).

3.11. DESGASTE

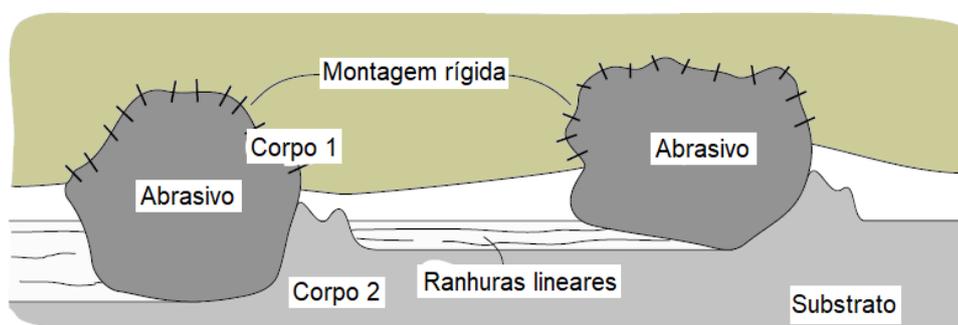
Segundo a norma ASTM G40 (2017), desgaste pode ser definido como “alteração de uma superfície sólida pela perda progressiva ou pelo deslocamento progressivo de materiais devido ao movimento relativo entre uma superfície e uma substância de contato ou substâncias” O desgaste não é considerado uma propriedade fundamental ou intrínseca do material, mas sim uma propriedade do sistema (RAYMOND, 2004).

Segundo Hutchings e Shipway (2017), “no desgaste abrasivo, material é removido ou deslocado da superfície por partículas duras, ou algumas vezes por

protuberâncias duras de uma contraface, forçada contra e movendo-se ao longo da superfície”. Uma partícula pode ser o produto de processamento, fragmento do desgaste endurecido à frio ou uma partícula surgida de fora do tribosistema. Protuberâncias podem ser consideradas como asperezas da superfície. Comumente Abrasão e erosão são termos comumente usados para situações de desgaste abrasivo (ZUM GAHR, 1987).

A forma em que os abrasivos atravessam a superfície de desgaste determina a natureza do desgaste abrasivo, a representação esquemática pode ser verificada na figura 21. O desgaste abrasivo a dois corpos é causado por duras protuberâncias na contraface ou por duras partículas aderidas a ela, causando ranhuras lineares ou sulcos na direção de deslizamento. No desgaste abrasivo a três corpos, o abrasivo fica livre para rolar ou deslizar entre as superfícies, desde que não seja rigidamente presa (STACHOWIAK; BATCHELOR, 2013; HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017; RAYMOND, 2004).

a)



b)

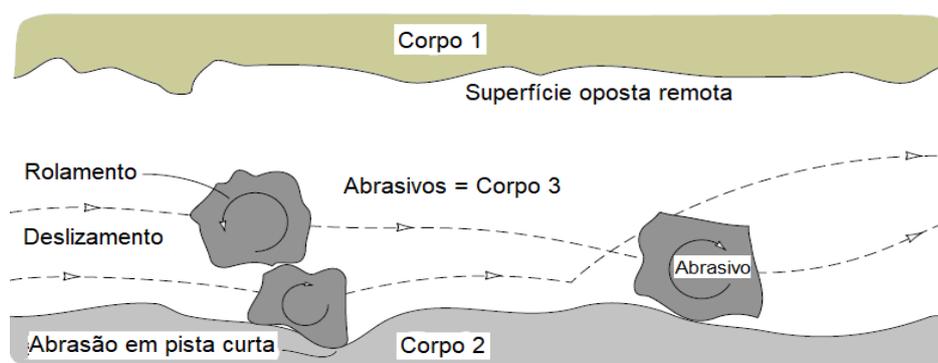


Figura 21 - Desgaste abrasivo a dois corpos (a) e a três corpos (b)

Fonte: adaptado de Stachowiak; Batchelor (2013).

Segundo estudos realizados por Sasada; Oike; Emori (1984), o desgaste abrasivo a três corpos é 10 vezes mais devagar que o desgaste a dois corpos. O que vem de encontro ao recente trabalho apresentado por Penagos et al. (2015), numa liga de FFBC com composição química contendo em massa 2,8% C, 18,8% Cr, 0,71% Si; 1,4% Mn, 0,0011% S, 0,026% P e 0,6% Nb. As amostras foram fundidas em moldes de areia com uma placa de coquilhamento no fundo, afim de criar um gradiente de taxa de resfriamento. Após o vazamento as amostras passaram pelo ciclo térmico de recozimento, reaustenitização seguido de ar forçado e posterior revenimento. Foi observado que a taxa de desgaste para abrasão a três corpos foi inferior a taxa de desgaste a dois corpos. O mecanismo predominante para a abrasão a dois corpos, com abrasivos fixos foi o microcorte, resultando em uma maior severidade que para a abrasão a três corpos, com abrasivos soltos, onde o mecanismo de desgaste predominante foi uma combinação de microcorte e deformação plástica, como observado na figura 22.

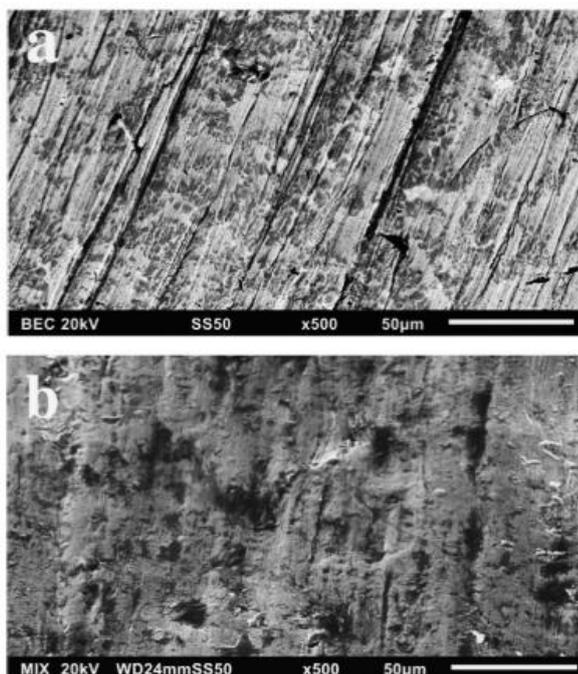


Figura 22 - Típicas superfícies de desgaste abrasivo. (a) abrasão a dois corpos e (b) abração a três corpos.

Fonte: Penagos et al. (2015).

Os mecanismos de desgaste abrasivo podem envolver deformações plásticas e fraturas frágeis. As deformações plásticas estão relacionadas aos materiais dúcteis

e o desgaste por fraturas frágeis estão relacionadas aos materiais frágeis, embora podendo ocorrer ambos os mecanismos em materiais frágeis. A figura 23 representa estes dois mecanismos (KATO; ADACHI, 2000; HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017).

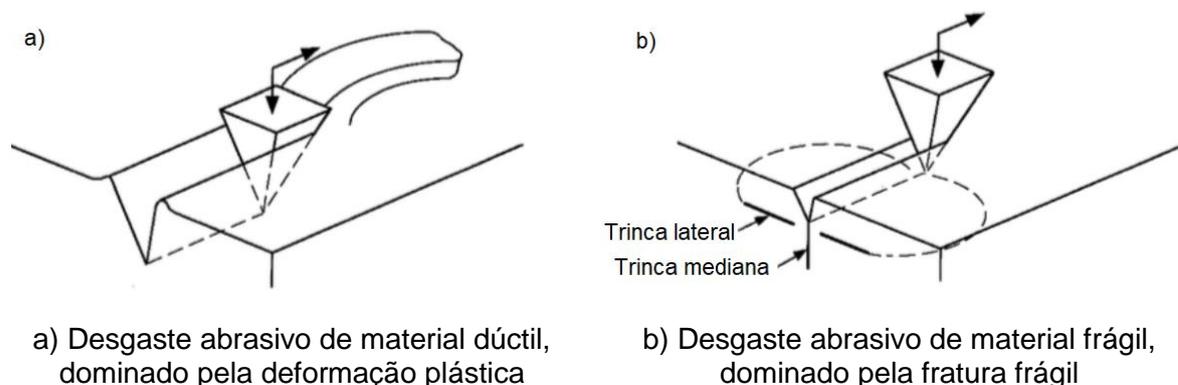


Figura 23 - Mecanismos de desgaste abrasivo por deformação plástica e fratura frágil

Fonte: adaptado de Kato; Adachi (2000).

No desgaste abrasivo por deformação plástica, quando uma partícula abrasiva penetra na superfície de um material dúctil, e flui sob uma determinada pressão (P), ranhuras são formadas no material e o desgaste ocorre pela remoção de alguma porção do material que foi removido pela partícula abrasiva da ranhura.

Os mecanismos predominantes no desgaste abrasivo por deformação plástica são: sulcamento (*ploughing*), deslocamento de proa (*wedge formation*) e microcorte (*cutting*), conforme apresentado na figura 24. Em materiais dúcteis de baixa dureza o mecanismo predominante é o do tipo sulcamento e com o aumento da dureza do material o mecanismo de microcorte se torna predominante (CHATTOPADHYAY, 2001; HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017)

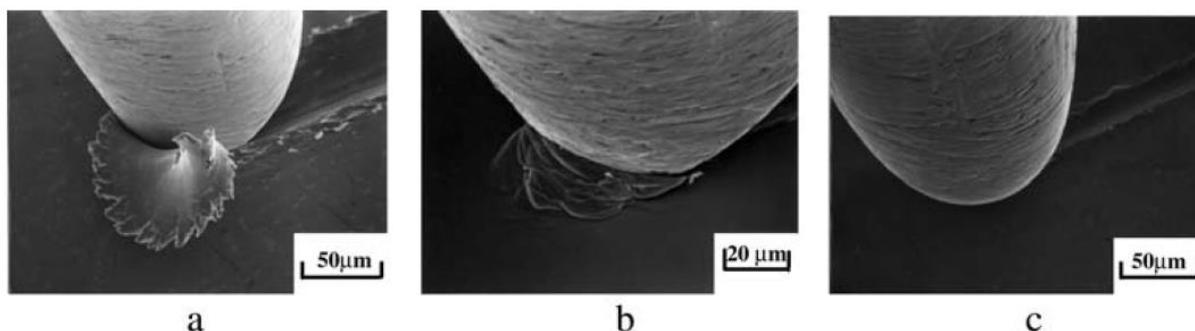


Figura 24 - Mecanismos de desgaste abrasivo por deformação plástica: a) microcorte; b) deslocamento de proa; c) sulcamento

Fonte: adaptado de Kato; Adachi (2001).

No caso de materiais frágeis, o desgaste ocorre por fraturas frágeis. O mecanismo de desgaste é idealizado pela indentação de uma partícula dura em um carregamento suficientemente alto na superfície do material, como verificado na figura 23 (b). Com o deslizamento deste indentador, uma série de incompletas trincas se formam. São necessárias repetidas passagens do indentador para o crescimento das trincas e as ligações com as demais trincas, para gerar a remoção do material. Partículas abrasivas duras e afiadas, quando penetram na superfície do material, geram tensões elevadas, que podem gerar imediatamente trincas locais por deformações plásticas no plano médio normal a superfície de contato. Com o aumento do carregamento da força ocorre o aumento da trinca. Reduzindo o carregamento da força a trinca no plano médio se fecha e ocorre o crescimento de trincas laterais, que são impulsionadas pelas tensões elásticas residuais, causadas pelo relaxamento do material deformado em torno da região de contato. Essas trincas laterais se curvam para cima e terminam na superfície do material (HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017).

Gundlach e Parks (1978), observaram a influência da dureza do abrasivo em aços e ferros fundidos brancos. Verificaram que com o aumento da dureza do abrasivo (granada, alumina e carbeto de silício) houve como consequência um aumento do desgaste. Em relação a matriz, na condição austenítica (mais tenaz) os carbonetos mais duros (alumina e carbeto de silício) apresentaram melhores resultados no desgaste abrasivo, já na matriz martensítica (menos tenaz) o menor desgaste foi com abrasivo granada.

A geometria e o tamanho da partícula controlam a sua abrasividade. O tamanho da partícula é determinado pela menor esfera que engloba a partícula abrasiva, podendo facilmente ser determinada por peneiramento. A geometria por sua vez influencia fortemente na taxa de desgaste, com partículas angulares apresentando maior desgaste que as partículas arredondadas (STACHOWIAK; BATCHELOR, 2013; HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017).

Os tamanhos de partículas dentre 5 μm e 500 μm , são as responsáveis pela maioria dos casos de desgaste abrasivo e erosivo (HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017). Coronado e Sinatora (2011), avaliaram a influência do tamanho da partícula abrasiva em um ferro fundido branco com matrizes austenítica e martensítica. Os autores verificaram que para tamanhos de partículas abaixo de 36 μm e acima de 141 μm , a perda de massa para matriz austenítica e martensítica foi similar. Sendo que para

valores intermediários de abrasivo a perda de massa foi mais acentuada para amostras com matriz martensítica.

O processo de desgaste em materiais como FFBAC, que contenham fases de reforço duras e matriz mais macia, como visto na figura 25, a razão entre o tamanho da partícula abrasiva e o tamanho das partículas de reforço é um fator de controle de desgaste. Partículas abrasivas pequenas que caibam entre as partículas de reforço da matriz causam taxas de desgaste maiores em comparação as partículas abrasivas maiores. Isso pelo fato de desgastarem mais facilmente a matriz com dureza mais baixa. Pelo exposto, a distância entre os espaçamentos das partículas de reforço da matriz também influenciarão na taxa de desgaste abrasiva (STACHOWIAK; BATCHELOR, 2014).

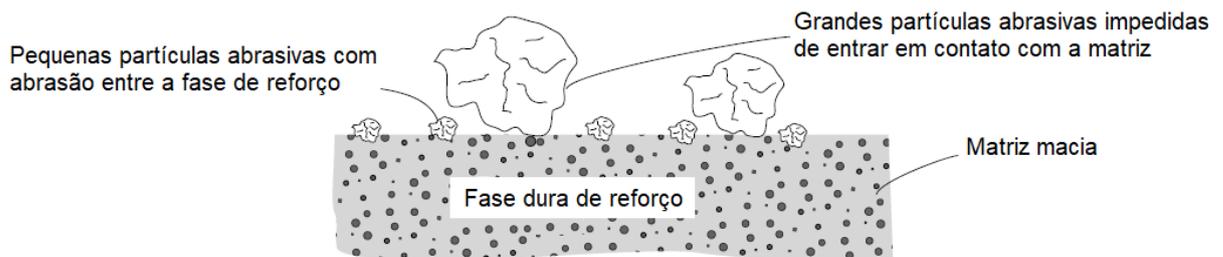


Figura 25 - Abrasão preferencial na matriz mais macia em materiais compostos por pequenas partículas abrasivas

Fonte: adaptado de Stachowiak e Batchelor (2013).

Segundo Gahr (1998), em materiais com fases únicas (homogêneos) a transição entre baixos níveis de desgaste e elevados níveis, ocorre quando a dureza do abrasivo é igual a dureza do material desgastado, sendo uma transição mais brusca que em materiais multi-fases (heterogêneos) com o caso dos FFBAC, que possuem fases de duras reforçando a matriz com durezas mais baixas. Neste caso a transição entre baixos níveis de desgaste e elevados níveis ocorre quando a dureza da matriz e a dureza da fase de reforço são excedidas pela dureza da partícula abrasiva, como observado na figura 26.

Materiais multi-fases (heterogêneo) em níveis elevados de desgaste podem apresentar maiores taxas de desgaste que materiais de uma única fase (homogêneo),

se a fase de reforço for despreendida da matriz e atuar como uma partícula abrasiva adicional (GAHR, 1998).

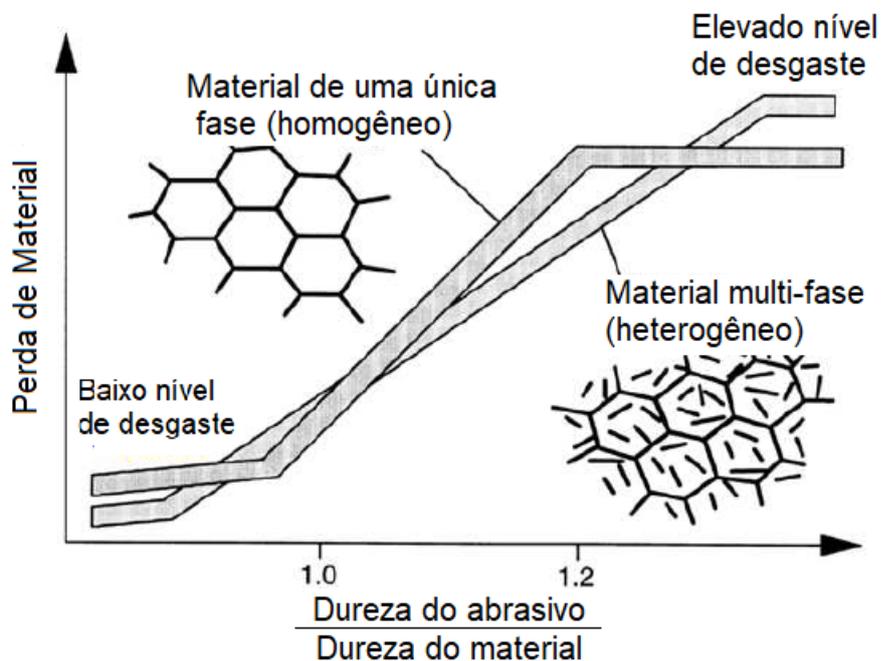


Figura 26 - Representação esquemática entre a razão da dureza do abrasivo e do material na perda de material em materiais de uma única fase e materiais multi-fase

Fonte: adaptado de Gahr (1998).

O processo de desgaste abrasivo, em ligas de FFBAC, envolve o microcorte e o lascamento ou microtrincamento de carbonetos de cromo superficiais. Pintaude et al. (2009), apresentam um modelo esquemático para a relativa baixa taxa de desgaste de um FFBAC, com adição de carbonetos frágeis. As partículas abrasivas colidem-se na superfície agindo preferencialmente sobre a matriz metálica de menor dureza, ocasionando assim, o desgaste da mesma. Os autores destacam a importância da dureza da matriz, para retardar o mecanismo de microtrinca do carboneto e por consequência reduzir a taxa de desgaste. A utilização de uma segunda fase dura e frágil, com objetivo de aumentar a resistência a abrasão, dependerá da relação entre a dureza do abrasivo (H_A) e a dureza da matriz (H_M). Casos em que a dureza do abrasivo for maior que a dureza da matriz, o mecanismo de desgaste preferencial é por microcorte na matriz (1º evento).

Com o desgaste da matriz, os carbonetos duros e frágeis ficam expostos e susceptíveis as microtrincas (2º evento) e possível arrancamento, devido à ausência

de suporte mecânico da matriz. A figura 27 ilustra esta sequência de eventos que resulta no desgaste abrasivo de um FFBAC.

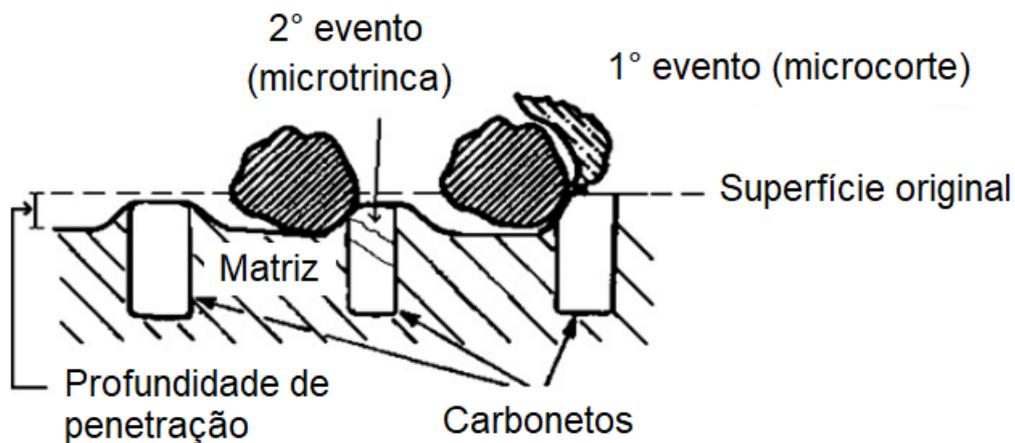


Figura 27 – Mecanismos de desgaste em FFBAC

Fonte: adaptado de Pintaude et al. (2009).

4. METODOLOGIA E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão apresentados os materiais e a metodologia utilizada para o desenvolvimento deste estudo. A figura 28 apresenta o fluxograma de todo o trabalho.

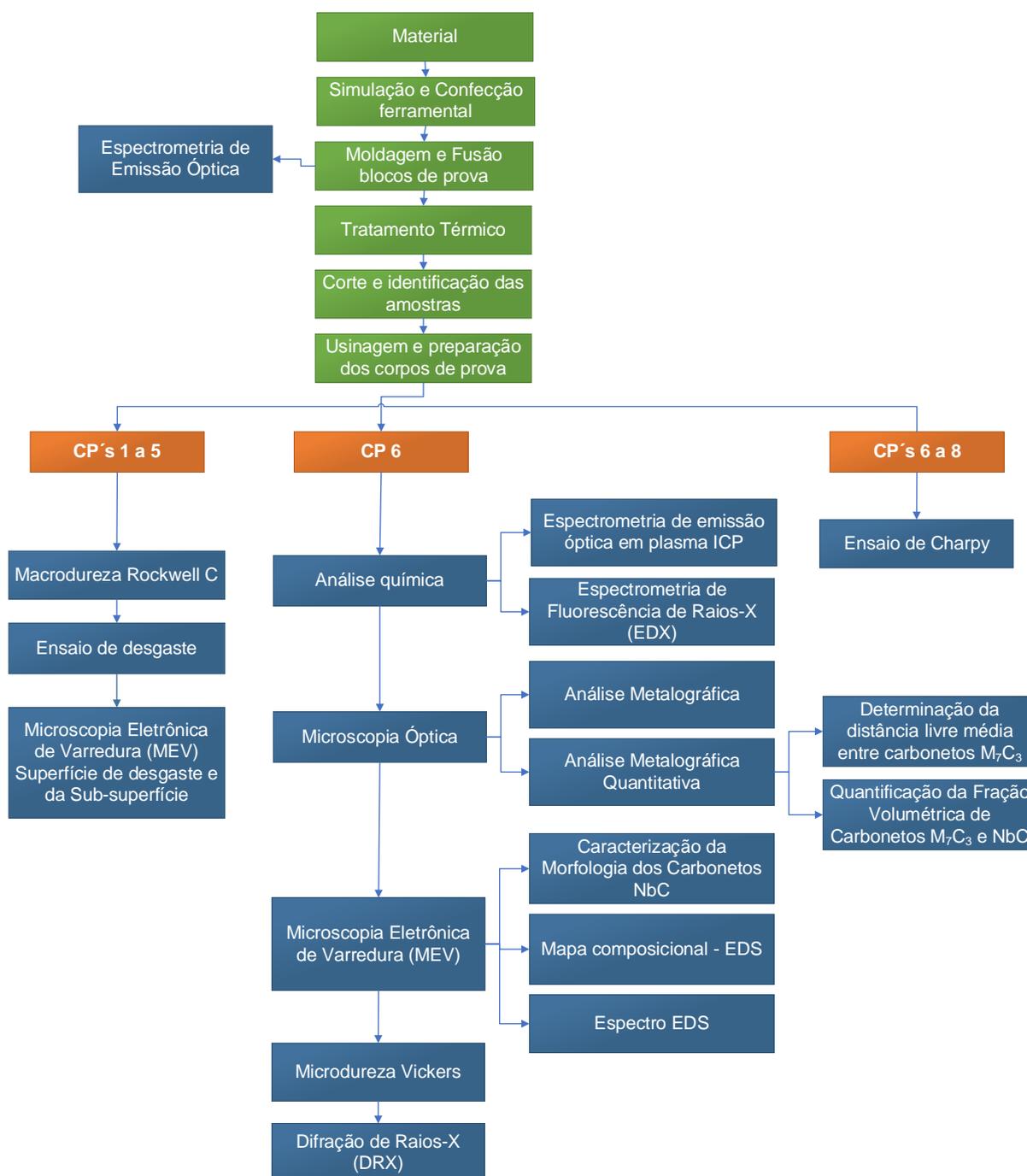


Figura 28 - Fluxograma das etapas de pesquisa

Fonte: Próprio autor.

4.1. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1.1. Material

A composição escolhida para a liga foi baseada na norma ASTM A532-19 (2019) Classe III Tipo A. Conforme Antônio (2018), é a liga comercialmente mais empregada na mineração, mais especificamente, para aplicação na parte intermediária dos chutes de mineração. Para o estudo foi realizado um estreitamento nas faixas de composição química conforme especificado na tabela 6.

Um dos objetivos deste estudo foi avaliar a influência do teor de nióbio em uma liga de FFBC, na resistência ao desgaste abrasivo e que tivesse uma melhor relação custo-benefício, frente a liga atual sem nióbio.

Tabela 6 - Composição química do ferro fundido ASTM A532-19 III A em estudo (% em massa)

Amostra	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Nb	Fe
Liga 1	2,50	0,50				24,00			-	Balanço
Liga 2	a	a	Máx.	Máx.	Máx.	a	Máx.	Máx.	0,30	Balanço
Liga 3	2,80	0,90	1,00	0,10	0,07	28,00	1,00	0,60	0,60	Balanço
Liga 4									1,00	Balanço

Fonte: Próprio autor.

Na figura 29, observa-se a posição da composição química base objetiva no diagrama metaestável C-Cr-Fe.

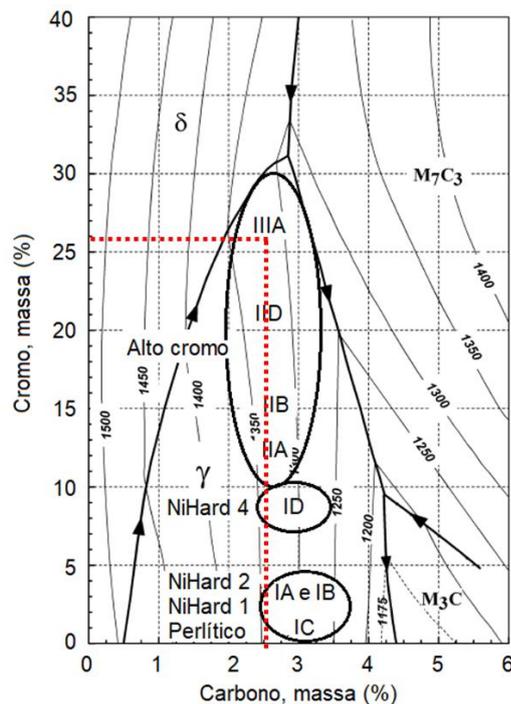


Figura 29 - Posição da composição química base objetiva no diagrama metaestável C-Cr-Fe

Fonte: adaptado de Laird; Gundlach; Röhrig (2018).

4.1.2. Simulação e Confeção do Ferramental

A geometria do bloco de prova em formato de cunhas, foi definida com objetivo de facilitar a sua quebra, para posterior obtenção das amostras por processo de usinagem, devido a elevada dureza do material estudado.

Antes da confecção do bloco de prova, foi realizado simulações de solidificação e enchimento no software MAGMA, com objetivo de obter peças isentas de defeitos internos e minimizar possíveis defeitos decorrentes de turbulências no fluxo do metal. Foram utilizadas luvas exotérmicas, com macho estrangulador para facilitar a quebra do massalote e fez-se uso de pó exotérmico ao término do enchimento.

A figura 30 representa a previsão de ocorrência de porosidade, com o tempo de simulação de 21 minutos e 34,6 segundos, após o início do enchimento. Pode-se verificar que não há incidência de porosidade na região dos blocos de prova após a solidificação do metal. A figura 31 representa o gradiente de temperatura após 5 segundos do término do enchimento, foi possível verificar que as regiões mais frias da peça estão com aproximadamente 1375°C.

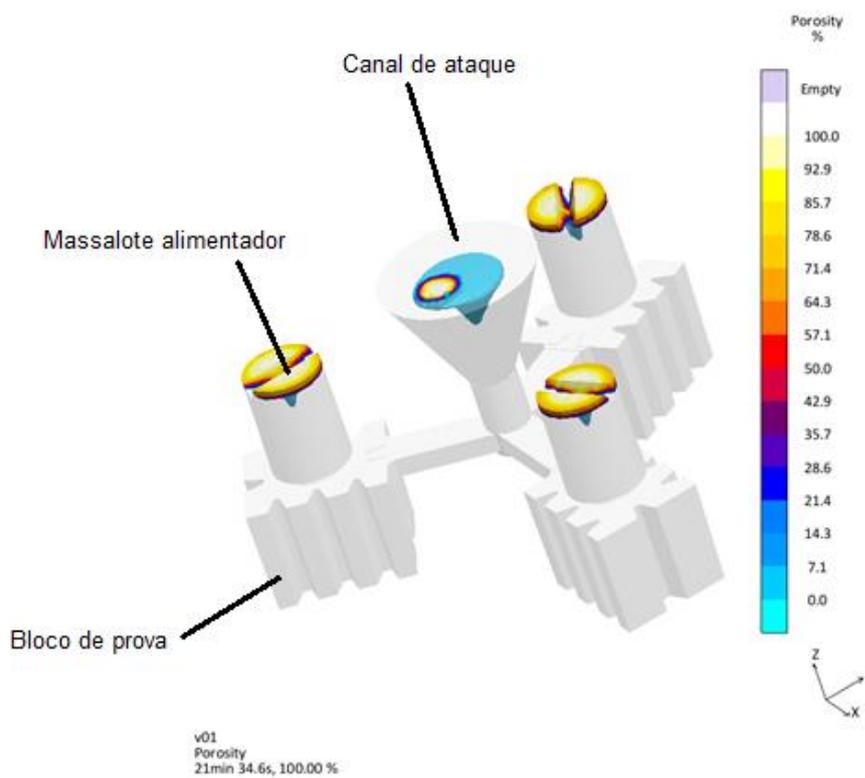


Figura 30 - Previsão de porosidade na simulação de solidificação

Fonte: Próprio autor.

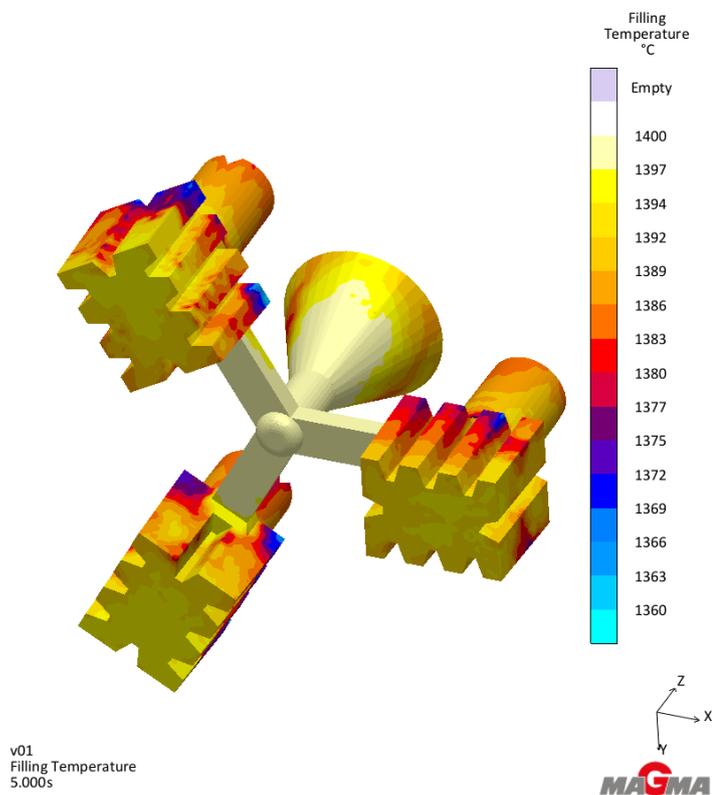


Figura 31 - Simulação da temperatura após o término do enchimento do molde

Fonte: Próprio autor.

Após a validação da sanidade interna dos blocos de prova, confeccionou-se o ferramental de fundição em madeira, conforme figura 32. Cada molde foi composto por 3 blocos de prova, sendo que para o trabalho foi utilizado apenas um bloco de cada composição química. Ficando dois blocos reservas.

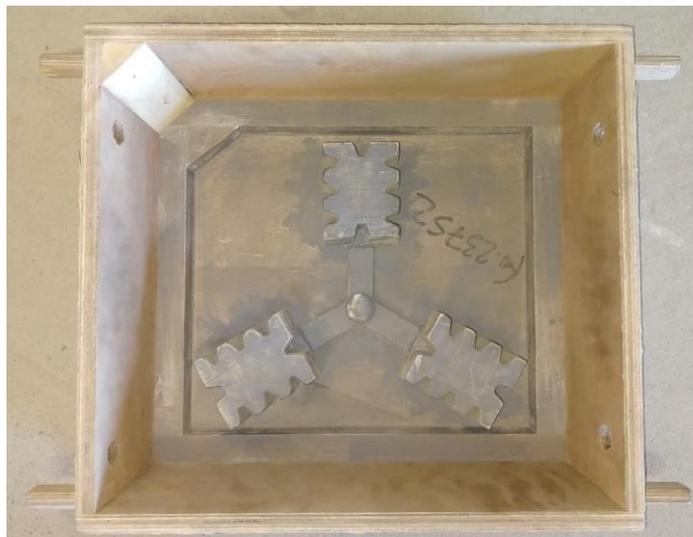


Figura 32 - Ferramental com os blocos de prova

Fonte: Próprio autor.

As dimensões dos blocos de prova estão indicadas na figura 33.

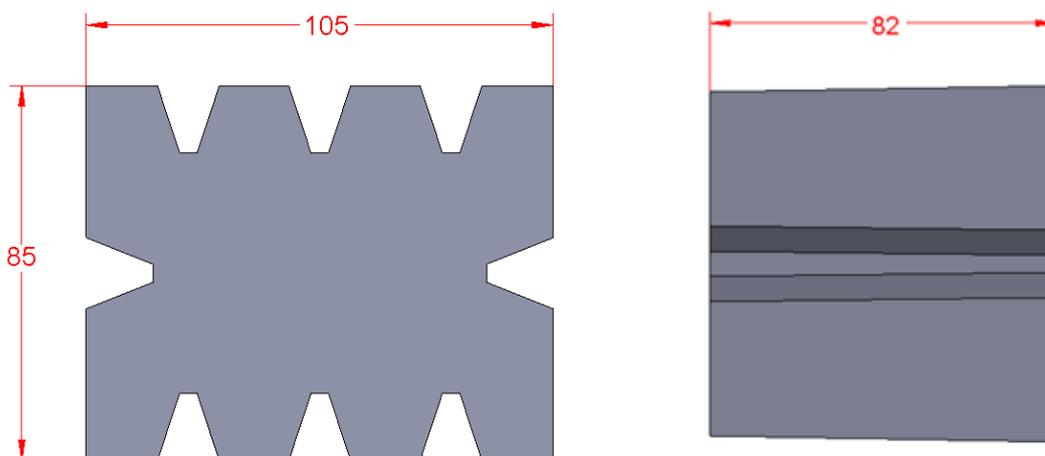


Figura 33 – Dimensões dos blocos de prova

Fonte: Próprio autor.

4.1.3. Moldagem e Fusão dos Blocos de Prova

O processo de moldagem utilizado foi em areia com resina fenólica uretânica de cura a frio. Foram produzidos quatro moldes para realização dos experimentos. Vide figura 34.



Figura 34 - Molde em areia com resina fenólica uretânica de cura a frio

Fonte: Próprio autor.

Os blocos de prova foram fundidos na empresa USIPE INDÚSTRIA E COMÉRCIO DE PEÇAS LTDA, sendo 04 ligas com base na norma ASTM A 532 Classe III tipo A, sendo uma sem adição de nióbio e outras três com adição em massa de 0,3%, 0,6% e 1,0% em massa de nióbio. A tabela 6 especificou as composições químicas desejadas. O peso médio de metal líquido em cada molde foi de 25 kg.

A fusão da carga foi realizada em forno à indução de 175 KVA, com capacidade de fusão de 100 kg, vide figura 35. O forno foi carregado para realizar o vazamento dos quatro moldes em sequência de vazamento, definida por: Liga 1, Liga 2, Liga 3 e Liga 4. Antes de vazar no molde realiza-se a remoção de três amostras coquilhadas para correção e validação da composição química. Após o vazamento de cada molde, do material que sobrou no forno foi removido uma amostra e realizada as devidas correções, com objetivo de se obter os percentuais estabelecidos na tabela 6, sendo o vazamento realizado por panela de bica.

Após vazamento, o metal permaneceu no molde por quatro horas, até sua solidificação (tempo definido com base na simulação de desmoldagem “check out” do software Magma).

Após resfriados, os corpos de prova foram desmoldados e encaminhados para etapa de tratamento térmico.



Figura 35 - Forno de indução

Fonte: Próprio autor.

4.1.4. Composição Química

Para controle e análise da composição química antes do vazamento, foi utilizado espectrômetro de emissão óptica do fabricante GNR, modelo Metallab 75-80J. A composição química do material encontra-se conforme a norma ASTM A532-19 Classe III Tipo A.

Para validação do teor de nióbio, uma amostra de cada liga foi encaminhada para realização de análise e caracterização da composição química por duas técnicas: (1) espectrometria de emissão óptica em plasma ICP-OES, equipamento marca Varian, modelo Vista MPX, realizado no Centro Tecnológico de Controle de Qualidade Falcão Bauer e (2) espectrometria de fluorescência de raios X, equipamento marca Shimadzu, modelo EDX-7000, realizado no laboratório CTSATC.

4.1.5. Tratamento Térmico

Os doze blocos de prova foram submetidos ao mesmo ciclo de tratamento térmico, objetivando alterar as propriedades do material e aumentar a sua resistência ao desgaste. Os tratamentos térmicos empregados foram: recozimento, desestabilização da austenita, seguido de resfriamento ao ar forçado (ventilador) e revenimento, conforme figura 36.

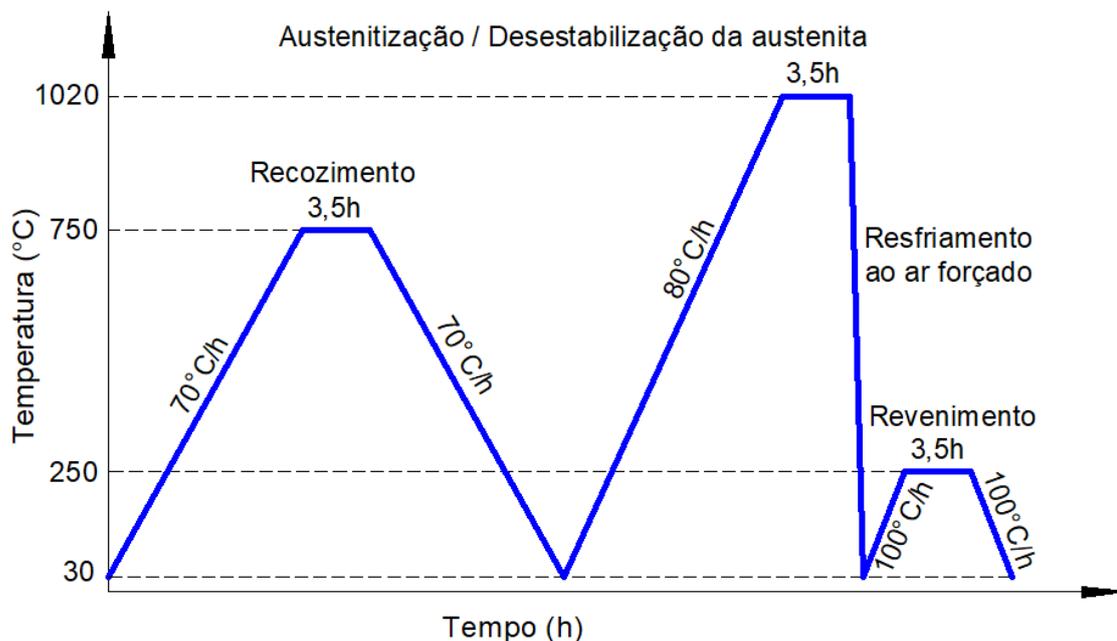


Figura 36 - Ciclo de tratamento térmico realizado

Fonte: Próprio autor.

Conforme ilustrado na figura 36 as amostras foram colocadas dentro do forno e submetidas ao seguinte ciclo térmico:

- A etapa de recozimento compreendeu em aquecer os blocos de prova, de 30°C até 750 °C, a uma taxa de aquecimento de 70°C/h e em seguida, mantido nesta temperatura por um período de 3 horas e 30 minutos. O resfriamento foi realizado a uma taxa de resfriamento de 70°C/h até 100 °C, e aberto o forno até que os blocos de prova estivessem a 30°C.
- A desestabilização da austenita compreendeu em aquecer os blocos de prova, da temperatura ambiente até 1020 °C, a uma taxa de aquecimento de 80°C/h e em seguida, mantido nesta temperatura por um período de 3 horas e 30 minutos. O resfriamento foi ao ar forçado (ventiladores) até 250 °C e em ar calmo até a temperatura de 30°C.
- A última etapa do ciclo térmico foi o revenimento a 250°C por 3 horas e 30 minutos, onde utilizou-se uma taxa de aquecimento e de resfriamento de 100°C/h.

Os equipamentos utilizados foram o forno de tratamento térmico tipo vagoneta, com aquecimento por resistências elétricas, medindo 2000 mm de comprimento, 1500

mm de largura e 1500 mm de altura e com controle eletrônico da carta térmica (tempo e temperatura). O resfriamento ao ar forçado foi com uso de ventiladores.

4.1.6. Corte e Identificação das Amostras

Posteriormente ao tratamento térmico, iniciou-se o corte e preparação das amostras. Em cada bloco de prova foi extraído 8 amostras, como observado na figura 37, sendo os mesmos identificados, conforme a tabela 7, totalizando 32 amostras. Inicialmente foi realizado a quebra do bloco de prova por impacto, seguindo os entalhes pré-estabelecidos e na sequência, encaminhado para a etapa de usinagem de fresamento, com corte refrigerado. As amostras destinadas ao ensaio de desgaste abrasivo por roda de borracha, foram usinadas nas dimensões de 76,2 x 25,4 x 12,7 mm. Após usinagem, foram encaminhados para o processo de retifica, para atingir a planicidade necessária para o ensaio, que deve ser igual ou inferior a 0,125 mm. Obteve-se rugosidade de 0,40 μm , portanto estando dentro do estabelecido pela norma ASTM G65-16.

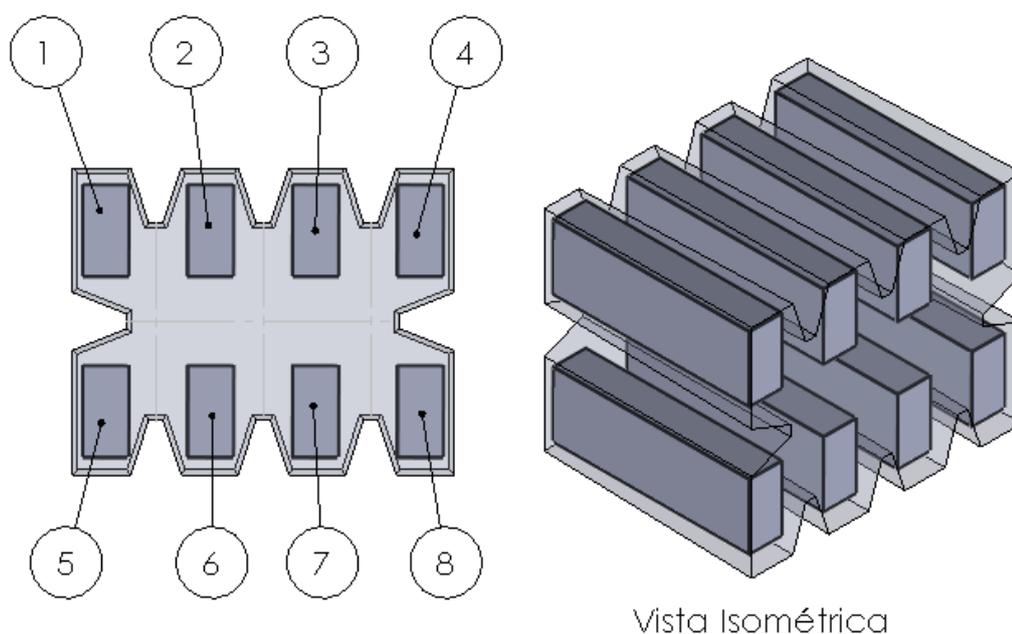


Figura 37 - Esquema de disposição e identificação das amostras

Fonte: Próprio autor.

Tabela 7 - Identificação das amostras

Amostra	1	2	3	4	5	6	7	8
Liga 1	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A
Liga 2	1B	2B	3B	4B	5B	6B	7B	8B
Liga 3	1C	2C	3C	4C	5C	6C	7C	8C
Liga 4	1D	2D	3D	4D	5D	6D	7D	8D

Fonte: Próprio autor.

As amostras localizadas nas posições 1, 2, 3, 4 e 5 foram destinadas para os ensaios no equipamento de roda de borracha, macrodureza Rockwell C e posteriormente análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície desgastada. As amostras localizadas na posição 6, foram encaminhadas para análise metalográfica (Determinação da distância livre média entre carbonetos M_7C_3 e Quantificação da fração volumétrica de carbonetos M_7C_3 e NbC), microdureza Vickers, espectrometria de emissão óptica em plasma ICP, MEV, EDS, EDX e DRX vide local de remoção na figura 38. As amostras localizadas na posição 6, 7 e 8 foram utilizadas para o ensaio de charpy.

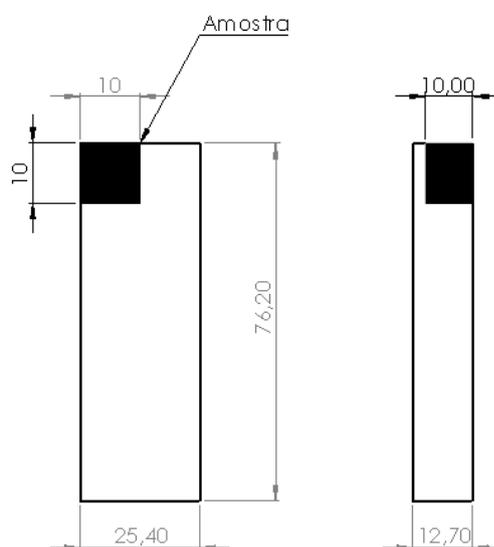


Figura 38 - Local de remoção de amostra para metalografia, microdureza, MEV, EDS e EDX

Fonte: Próprio autor.

4.1.7. Análise Microestrutural

Para o estudo da análise microestrutural das amostras de ferro fundido branco alto cromo, foi utilizado a Microscopia óptica e a Microscopia Eletrônica de Varredura.

4.1.7.1. Microscopia Óptica

As amostras para ensaio metalográfico foram removidas das amostras, conforme identificado na figura 38. Os cortes foram realizados utilizando-se equipamento cortadora metalográfica marca Arotec, modelo COR120 e IsoMet 1000. As amostras foram lixadas e polidas na lixadeira metalográfica Teclago PL02 E, seguindo a ordem de granulometria 80, 120, 220, 320, 400 e 600 mesh e polidas com pasta de diamante de 1 μm . A microscopia óptica foi realizada no Laboratório de Materiais I (LAMAT I) – UNESC. Os equipamentos utilizados foram o microscópio óptico Olympus, modelo BX41M.

O ataque foi com o reagente Vilella (1g ácido pícrico + 5 ml de ácido clorídrico concentrado + 100ml álcool etílico P.A.), com tempo de ataque de 30 segundos.

Para realização da análise metalográfica quantitativa dos carbonetos M_7C_3 , as amostras Liga 1, Liga 2, Liga 3 e Liga 4 foram atacadas com Nital 3% durante 4 minutos, para obter o contraste entre a matriz e os carbonetos.

4.1.7.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As mesmas amostras utilizadas para a microscopia óptica, foram utilizadas para realização da microscopia eletrônica de varredura.

Para análise da matriz e constituintes de todas as amostras, foi utilizado a técnica de elétrons retoespalhados (BSE) e determinado composição química qualitativa e semi-quantitativa pela análise de espectro de energia dispersiva e por mapeamento composicional.

Para a análise das superfícies de desgaste e da sub-superfície normal à superfície de desgaste das amostras, foi utilizado a técnica de elétrons secundários (SE)

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada em dois lugares:

- Laboratório CTSATC – Faculdade SATC, análise da sub-superfície normal à superfície de desgaste. O equipamento utilizado foi o

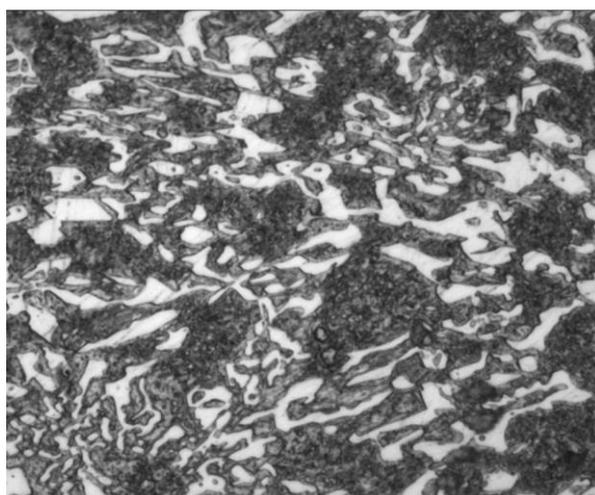
Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) Zeiss, modelo EVO-MA-10.

- Laboratório de Cerâmica Técnica – CerTec – UNESC, realizado demais análises conforme descrito acima. Os equipamentos utilizados foram Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) Zeiss, modelo EVO-MA-10 e Espectrômetro de Energia Dispersiva (EDS) Bruker, modelo Xflash 6110.

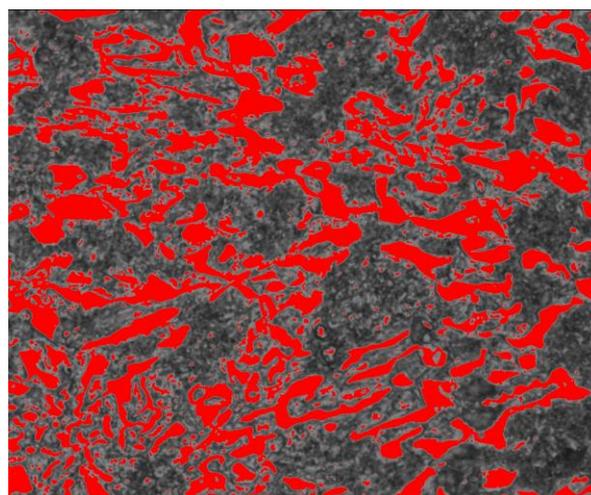
4.1.8. Metalografia Quantitativa

4.1.8.1. Fração Volumétrica de Carbonetos M_7C_3 (V_V)

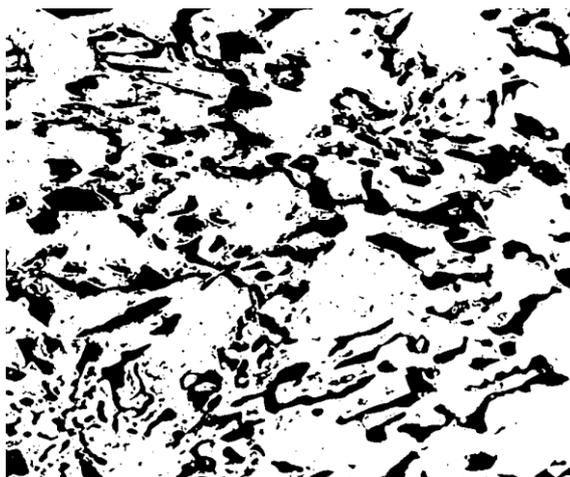
A quantificação da fração volumétrica de carbonetos M_7C_3 foi realizado para auxiliar na interpretação dos resultados de desgaste abrasivo. As amostras foram atacadas, com Nital 3% durante 4 minutos, com objetivo de obter contraste entre carboneto e matriz. Foram capturadas dez imagens da superfície de diferentes regiões de cada amostra, com ampliação de 500X. As fotografias foram analisadas com o software Fiji Is Just Image J, obtendo-se uma média de 10 medições da fração volumétrica dos carbonetos. A figura 39 apresenta a sequência de análise das imagens para determinação da fração volumétrica de carbonetos M_7C_3 .



a)



b)



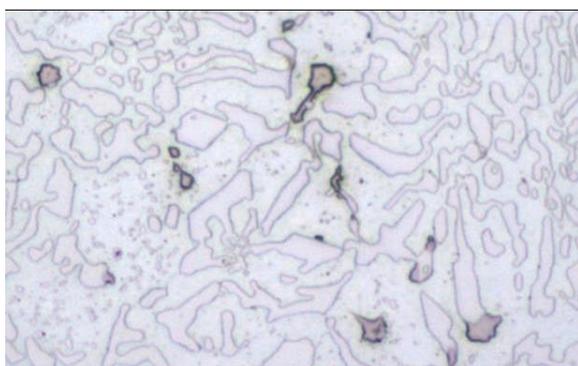
c)

Figura 39 - (a) Metalografia atacada com Nital 3% durante 4 minutos; (b) análise com software Fiji Is Just Image J para obtenção da fração volumétrica de carbonetos M_7C_3 e (c) imagem após aplicação da função “Threshold”

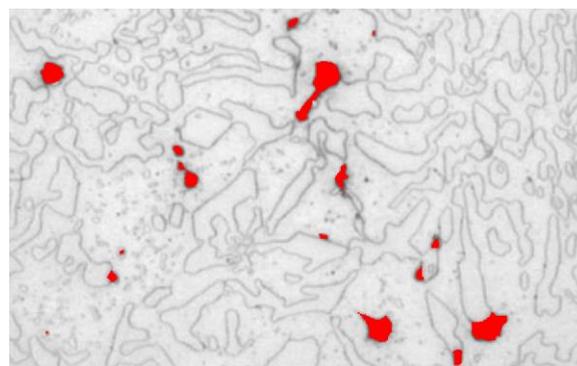
Fonte: Próprio autor.

4.1.8.2. Fração Volumétrica de Carbonetos NbC

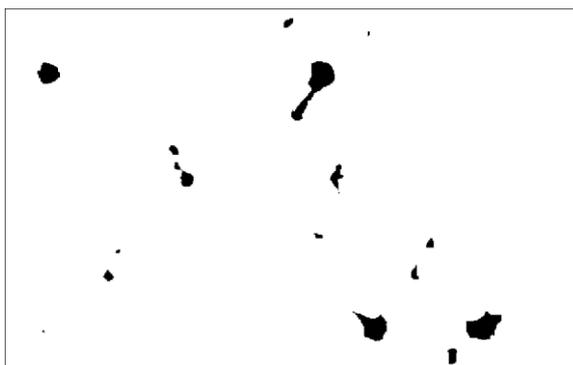
A quantificação da fração volumétrica de carbonetos NbC foi realizado para auxiliar na interpretação dos resultados de desgaste abrasivo. As amostras foram atacadas, com ácido clorídrico durante 40 segundos, com objetivo de obter contraste entre a matriz e os carbonetos M_7C_3 e os carbonetos NbC. Foram capturadas dez imagens da superfície de diferentes regiões de cada amostra, com ampliação de 500X. As fotografias foram analisadas com o software Fiji Is Just Image J, obtendo-se uma média de 10 medições da fração volumétrica dos carbonetos. A figura 40 apresenta a sequência de análise das imagens para determinação da fração volumétrica de carbonetos NbC.



a)



b)



c)

Figura 40 - (a) Metalografia atacada com ácido clorídrico durante 40 segundos; (b) análise com software Fiji Is Just Image J para obtenção da fração volumétrica de carbonetos NbC e (c) imagem após aplicação da função “Threshold”

Fonte: Próprio autor.

4.1.8.3. Espaçamento Entre as Regiões Eutéticas de Carbonetos

Para determinar a distância livre média entre carbonetos (λ), utilizou-se as mesmas fotografias utilizadas para determinar a fração volumétrica de carbonetos. As fotografias foram analisadas com o software Fiji Is Just Image J, obtendo-se uma média de 20 medições de N_L . Foi considerado distância livre média entre carbonetos (λ), obtida pelo método da intersecção mediante a equação (4.1).

$$\lambda = \frac{1 - (V_V)}{N_L} \quad (4.1)$$

Onde:

- (V_V) corresponde à fração volumétrica da fase dura de carbonetos M_7C_3 ;
- N_L corresponde ao número de carbonetos por unidade de comprimento da linha teste empregada. Sendo contabilizado o número de intersecções de regiões de carboneto sobre o comprimento da linha, dividido pelo comprimento total da linha.

A figura 41 apresenta a metodologia para cálculo do espaçamento entre os carbonetos M_7C_3 . Neste procedimento contabiliza-se os carbonetos que interceptam a linha de referência e divide-se pelo comprimento total da linha de referência. Segundo Penagos (2016), esta análise simularia os carbonetos que seriam encontrados por uma partícula deslizando sobre a linha teste.

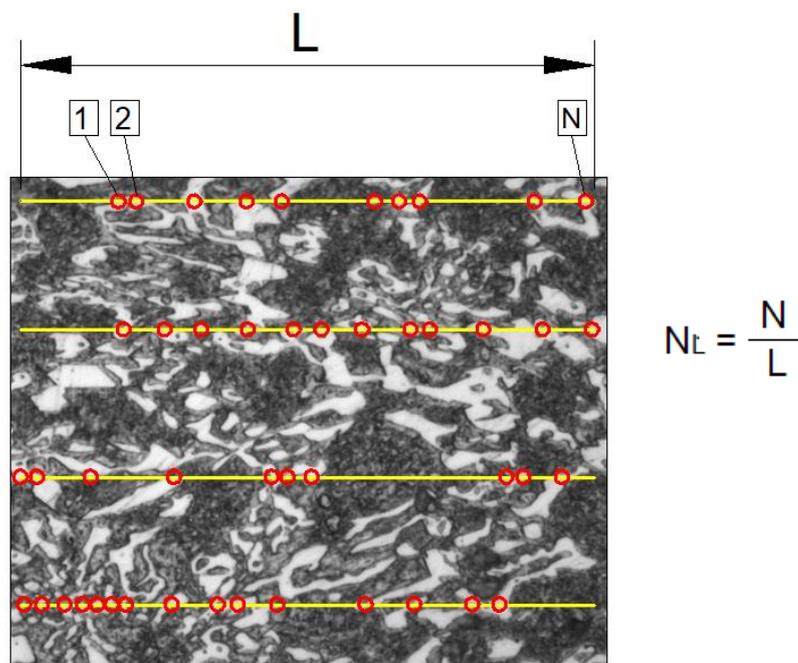


Figura 41 - Metodologia para cálculo do espaçamento entre carbonetos M_7C_3

Fonte: Próprio autor.

4.1.9. Análise Difração de Raios-x

Para verificação dos constituintes presentes nas amostras, foram realizados ensaios de difração de raios X, em equipamento da marca Shimadzu, modelo: XRD-6100 de alvo de cobre ($\lambda=0,154\text{nm}$), ângulo de varredura de 32° a 85° , velocidade de varredura de $2^\circ / \text{min}$. com passo de $0,02^\circ$. O tratamento dos resultados e identificação das fases foi realizada no software Match! Phase Identification from Powder Diffraction, versão 3.10.2.173 e o gráfico gerado por meio do software OriginPro 8 SR0. As dimensões das amostras foram de $10 \times 10 \times 1,5 \text{ mm}$.

4.1.10. Macrodureza Rockwell C

Foram realizados ensaios de macrodureza Rockwell C, conforme norma ASTM E18-19 (indentador de diamante, força total do teste de 150 kgf, foi aplicada uma pré-carga de 10 kgf por 10 segundos para posterior aplicação da carga plena. Após 30 segundos de carga plena, foi retirada a carga para verificação dos resultados de dureza.). As medições foram realizadas nas mesmas amostras que foram realizadas o ensaio de desgaste abrasivo por roda de borracha. Totalizando 6 medições por superfície, vide figura 42. Os ensaios foram realizados no durômetro de bancada

Rockwell C da marca Durograf, do laboratório de metrologia da empresa USIPE INDÚSTRIA E COMÉRCIO DE PEÇAS LTDA.

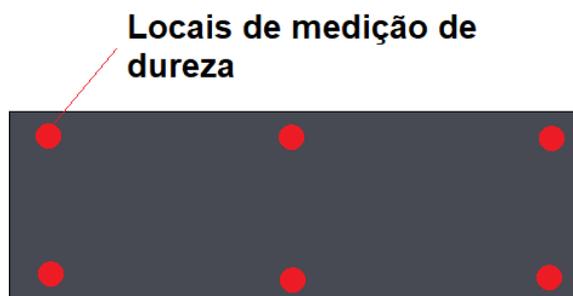


Figura 42 - Locais de medição da macrodureza Rockwell C

Fonte: Próprio autor.

4.1.11. Microdureza Vickers

Para avaliar a influência do nióbio na matriz, foi realizado ensaio de microdureza Vickers, com dez impressões em cada amostra. O equipamento utilizado foi o microdurômetro óptico da marca Future-Tech, modelo FM-700, o ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais I (LAMAT I) - UNESC. O penetrador tipo pirâmide de base quadrada, Força = 50 gf por 15 segundos, aumento de 400X; temperatura controlada em 20 °C. A norma de referência foi a norma ASTM E384-17.

4.1.12. Ensaio de Impacto Charpy

O ensaio de impacto Charpy, foi realizado em 3 amostras por liga estudada, sendo o ensaio realizado conforme a norma ASTM E23, com a seção transversal quadrada sem entalhe V. O equipamento utilizado Pendulo de impacto de Charpy, marca Panatec ATMI – Martelo de 300J com desvio de 2J.

4.1.13. Ensaio de Desgaste Abrasivo

O ensaio de desgaste com abrasivo solto, foi utilizado o tribômetro roda de borracha a seco, utilizado para avaliar a resistência ao desgaste abrasivo. Os ensaios foram realizados na empresa USIPE INDÚSTRIA E COMÉRCIO DE PEÇAS LTDA e apresentado na figura 43.

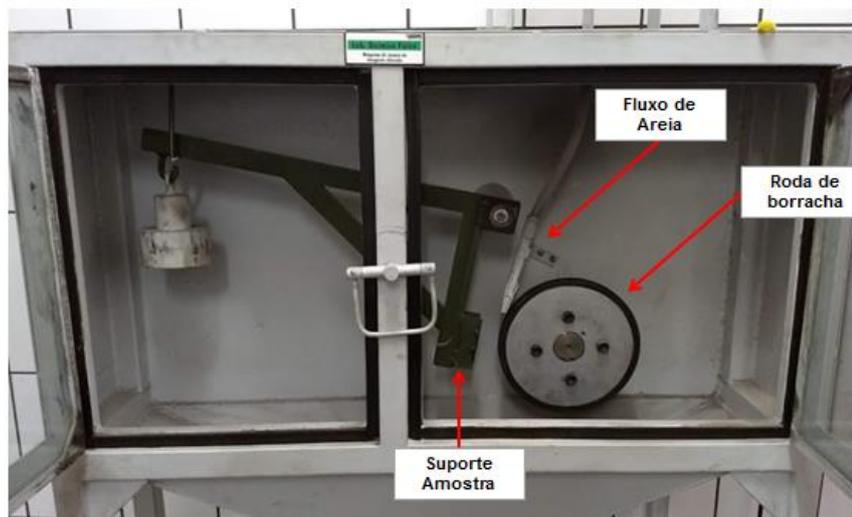


Figura 43 - Tribômetro roda de borracha

Fonte: Próprio autor.

Foram realizados ensaios de desgaste em todas as ligas estudadas, sendo cada liga composta por 5 amostras. O resultado da taxa de desgaste corresponde a média dessas 5 amostras ensaiadas.

As amostras foram lavadas em álcool etílico e limpas com ar comprimido. Após a limpeza, as peças foram secas e pesadas até a massa constante, em balança analítica da marca GEHAKA, modelo AG200 e levadas para a máquina de ensaio de abrasão.

O ensaio teve como referência o procedimento A da norma ASTM G65 (2016), conforme procedimento A, sendo aplicado uma força de compressão de 130 N entre a amostra e a roda de borracha, duração de 30min, a velocidade de rotação do disco foi de aproximadamente 200,1 rpm, totalizando em 6000 ciclos, percorrendo 4309,0 m. O fluxo de areia foi mantido entre 340 - 360 g/min. Os testes foram realizados com Areia Normal Brasileira (ABNT NBR 7214: 2015) do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Esta de São Paulo (IPT) com fração 50 mesh de abrasivo (retido entre as peneiras 0,3 e 0,6mm). Pelas figura 44 (a) e (b), foi possível verificar a forma e a caracterização da areia utilizada nos ensaios de desgaste.

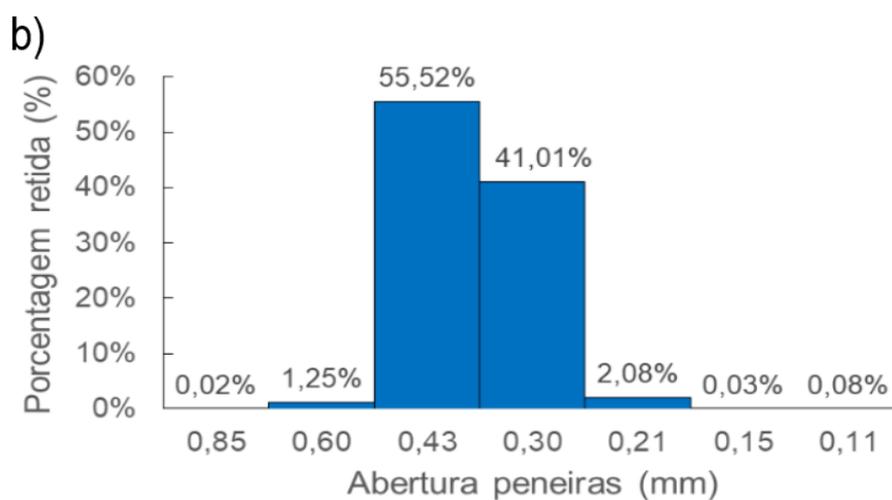
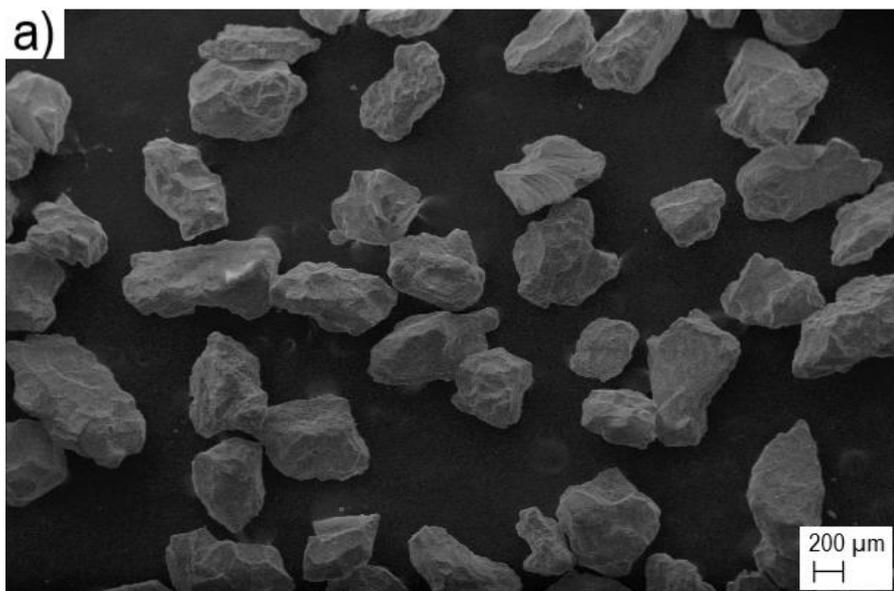


Figura 44 - (a) Tamanho dos abrasivos e (b) Distribuição granulométrica dos abrasivos

Fonte: Próprio autor.

A densidade de cada liga foi calculada com base na média das 5 amostras de cada liga ensaiada medindo as dimensões externas dos corpos de prova e a massa inicial das amostras. Sendo a densidade calculada pela fórmula da equação 4.2:

$$\text{Densidade} = \frac{\text{massa (g)}}{\text{volume (mm}^3\text{)}} \quad (4.3)$$

Para realizar o cálculo da perda de massa, as amostras foram lavadas com álcool etílico, seguida da secagem por ar comprimido e pesagem até massa constante e determinada a perda de massa.

O volume perdido ajusto (VPA) é calculado pela equação (4.4).

$$\text{VPA} = \text{Volume perdido} \cdot \frac{\text{Ø}228,6 \text{ mm}}{\text{Diâmetro da roda após o uso}} \quad (4.4)$$

O volume perdido corresponde a média de cinco ensaios de desgaste abrasivo.

4.1.14. Análise Estatística

Segundo Devore (2016), para comparação de duas médias populacionais diferentes utilizamos o teste t, no entanto, para análise de dados de mais de duas populações a utilização de métodos como a análise de variância ANOVA, se faz necessário.

As análises estatísticas foram realizadas no programa Microsoft Excel, para a comparação de duas populações foi utilizado o teste t bicaudal e o método de análise de variância ANOVA – Fator Único para comparação entre quatro populações. Ambos os métodos foram realizados com nível de confiança de 95% e nível de significância (α) = 5%.

Para o teste t, rejeita-se a hipótese nula H_0 de que as médias são iguais ($H_0: \mu_1 = \mu_2$) para $p < \alpha$ sendo $\alpha = 0,05$, ou seja, para $p < 0,05$, aceita-se a hipótese de que há diferença estatística significativa entre as médias e para a análise de variância ANOVA – Fator único, rejeita-se a hipótese nula H_0 para $p < \alpha$ sendo $\alpha = 0,05$ e $F > F_{\text{crítico}}$, indicando que há diferença estatística significativa em pelo menos um par de médias.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. ANÁLISE COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A composição química encontrada para o conteúdo em massa (%) de nióbio, nas amostras está apresentada na tabela 8. Será utilizado o valor médio obtido pelos dois métodos de análise.

Tabela 8 - Composição química (% em massa) de Nb nas amostras em estudo

Amostra	Espectrometria de emissão óptica em plasma ICP	Espectrometria de fluorescência de raios X	Média
Liga 1	0,080	0,055	0,067
Liga 2	0,303	0,299	0,301
Liga 3	0,651	0,596	0,623
Liga 4	1,081	0,963	1,022

Fonte: Próprio autor.

A composição química encontrada para o conteúdo em massa (%), nas amostras está apresentada na tabela 9. Variações nos restantes dos elementos são consideradas pequenas para o comportamento das ligas e o efeito será focado nos teores de nióbio.

Tabela 9 - Composição química (% em massa) das amostras experimentais em estudo

Amostra	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Nb	Fe
Liga 1	2,80	0,69	0,89	0,02	0,03	26,02	0,50	0,10	0,067	Balanço
Liga 2	2,75	0,62	0,99	0,02	0,03	25,28	0,50	0,09	0,301	Balanço
Liga 3	2,76	0,60	0,88	0,02	0,02	26,52	0,50	0,08	0,623	Balanço
Liga 4	2,77	0,60	0,77	0,02	0,02	24,78	0,49	0,08	1,022	Balanço

Fonte: Próprio autor.

Com base na composição química, foi possível calcular a relação Cr/C para as ligas em estudo. Na tabela 10, temos os resultados dessa relação. Observou-se que

a liga com maior relação Cr/C foi a Liga 3 contendo 0,6% em massa de Nb e a liga com menor relação Cr/C foi a Liga 5 contendo 1,0% em massa de Nb.

Tabela 10 – Relação Cr/C das amostras experimentais em estudo

Amostra	Cr/C
Liga 1	9,29
Liga 2	9,19
Liga 3	9,62
Liga 4	8,95

Fonte: Próprio autor.

5.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Para identificação das fases microconstituintes nas amostras, a difratometria de raios X, foi realizada na condição das amostras tratadas termicamente, e os resultados podem ser observados na figura 45. Foram observadas cinco fases microconstituintes principais, a ferrita/martensita, a austenita, os carbonetos (Fe, Cr)₇C₃, os carbonetos Cr₂₃C₆ e carbonetos NbC.

As fichas de entrada para caracterização da fase Fe_{CCC} (α -Fe) foram 96-411-3932, 96-901-3415, 96-900-0661 e 96-900-9568, respectivamente para as amostras da Liga 1, Liga 2, Liga 3 e Liga 4. As fichas de α -Fe foram utilizadas para identificação da martensita. As fichas para a caracterização da fase ferrita austenita (tetragonal de corpo centrado), pela coincidência dos picos assim como realizado por Pacheco, (2018). As fichas de entrada para caracterização da fase Fe_{CFC} (γ -Fe) foram 96-901-4592, 96-901-5446, 96-901-5530 e 96-901-4232, respectivamente para as amostras da Liga 1, Liga 2, Liga 3 e Liga 4. As fichas 96-100-9020, 96-100-8938, 96-210-7333 e 96-101-1324 foram utilizadas para caracterização dos microconstituintes Cr₇C₃, Fe₇C₃, Cr₂₃C₆ e NbC, respectivamente.

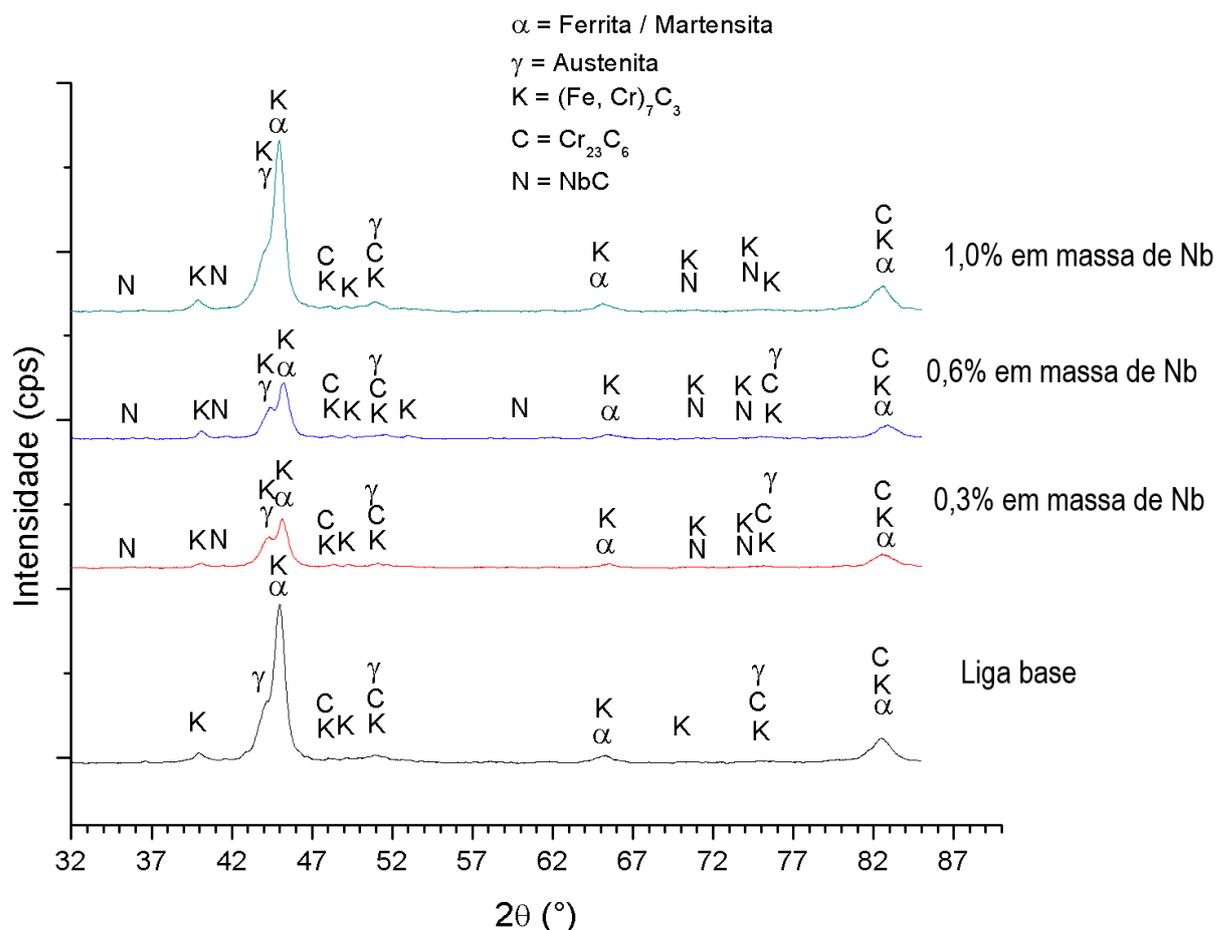


Figura 45 - Difratomia de raios X

Fonte: Próprio autor.

Os picos relacionados a ferrita (α -Fe), foram observados nos ângulos 2θ próximos a 45° , 65° e 83° para todas as amostras. Resultados semelhantes foram encontrados por Zhiguo et al., (2014) e Higuera-Cobos (2015).

Os picos relacionados a austenita (γ -Fe), foram observadas em todas as amostras, sendo em maior intensidade na amostra da Liga 2. Os picos de austenita (γ -Fe), foram observados nos ângulos 2θ próximos a $44,3^\circ$, $51,6^\circ$ e $76,1^\circ$.

A indicação de austenita é um indicativo que o tratamento térmico não foi eficaz na transformação de martensita e que a temperatura de 1020°C utilizada para desestabilizar a austenita possa ter contribuído, assim como observado por Antônio, (2018).

Quanto aos carbonetos $(Fe, Cr)_7C_3$, os picos de maior intensidade estão localizados próximos ao ângulo 2θ de 45° , mas sendo encontrados também próximos aos ângulos 2θ de 39° , 48° , 49° , 51° , 65° , 74° , $75,4^\circ$ e 83° . Resultados semelhantes

foram encontrados por Carpenter; Carpenter; Pearce, (2007), Melo, (2018); Zhiguo et al., (2014) e Higuera-Cobos (2015).

Segundo observado por Wiengmoon et al. (2005), após a desestabilização e resfriamento ao ar, em FFAC com teores de cromo em massa entre 25-30%, tem-se como resultado uma microestrutura constituída por carbonetos eutéticos M_7C_3 e carbonetos secundários normalmente $M_{23}C_6$, em uma matriz martensítica a alguma austenita retida. No presente trabalho foi observado a presença de picos de microconstituintes do tipo $Cr_{23}C_6$, vindo de encontro com o previsto para as ligas estudadas. Os picos de maior intensidade foram observados próximos aos ângulos 2θ de $48,3^\circ$, $51,6^\circ$, $54,7^\circ$, $75,7^\circ$, $82,5^\circ$ e 83° .

Wiengmoon; Pearce; Chairuangri (2011), em sua pesquisa verificaram que em baixas relações Cr/C (menor que 6,8), somente carboneto secundário do tipo M_7C_3 foi encontrado, em contrapartida, em elevadas relações Cr/C (maiores que 11), somente carbonetos do tipo $Cr_{23}C_6$ foram relatados. Para relações Cr/C entre estas faixas foi observado carbonetos secundários do tipo M_7C_3 e $Cr_{23}C_6$. Para o presente trabalho a relação Cr/C é de aproximadamente 9,0, logo foi possível relacionar os carbonetos secundários aos do tipo M_7C_3 e $Cr_{23}C_6$. Em trabalho apresentado por Melo, (2018), com composição química semelhante ao trabalho proposto, o carboneto secundário observado foi do tipo M_7C_3 , logo, observando algumas intensidades de picos semelhantes aos do tipo $Cr_{23}C_6$, a possível formação de carbonetos secundários também do tipo M_7C_3 .

Em relação ao microconstituente carboneto de nióbio (NbC), as intensidades encontradas foram muito baixas, sendo os picos característicos encontrados nos ângulos 2θ próximos de 35° , 41° , 71° e $74,9^\circ$ em todas as ligas e ainda próximo ao ângulo de 60° na Liga 3. Picos em ângulos semelhantes foram encontrados por Zhi et al. (2008); Zhiguo et al. (2014); Oliveira (2015). A baixa intensidade dos picos de NbC, podem estar relacionadas ao baixo teor de nióbio na composição, assim como observado por Melo (2018) em seu estudo.

Pode-se concluir que as amostras são constituídas principalmente por carbonetos eutéticos do tipo $(Fe, Cr)_3C_6$ e carbonetos secundários predominantes do tipo $(Fe, Cr)_7C_3$ e $Cr_{23}C_6$, embebidos numa matriz predominante martensítica com austenita retida. Nas amostras com adição de nióbio, foi observado ainda a formação de carboneto de nióbio (NbC).

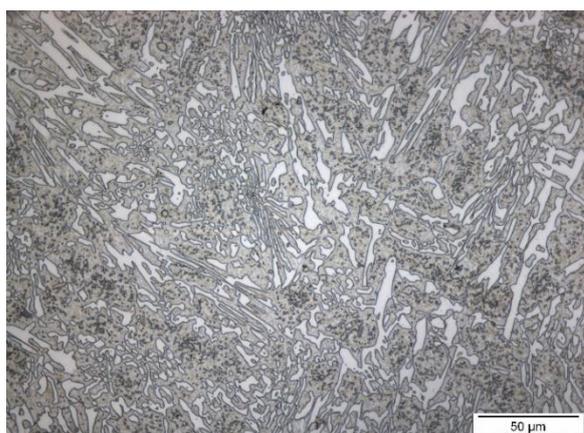
5.3. ANÁLISE MICROESTRUTURAL

Na figura 46, foi possível observar uma mesma amostra da Liga 3 atacada pelo reagente Vilella por 30 segundos, pelo ácido clorídrico por 40 segundos e por Nital 3% por 4 minutos.

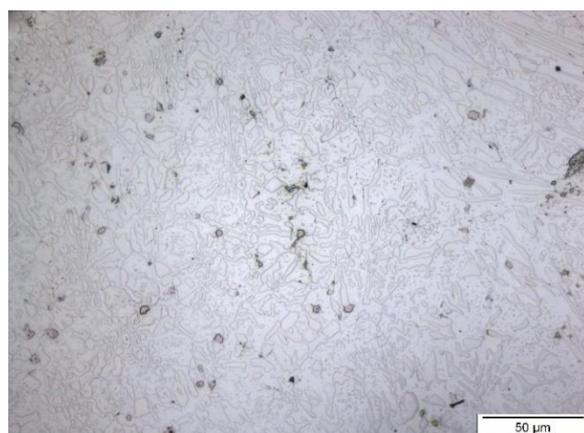
Conforme observado por Pacheco (2018), o ataque por Vilella, permite diferenciar as fases presentes, sendo que os carbonetos eutéticos e a austenita não são atacados, enquanto martensita e ferrita mais carbonetos secundários adquirem uma coloração cinza ou amarelada dependendo do filtro utilizado. O ataque não permite, no entanto, diferenciar a martensita da ferrita mais carbonetos.

O ataque com ácido clorídrico permitiu um contraste entre os carbonetos NbC e a matriz, bem como em relação aos carbonetos M_7C_3 .

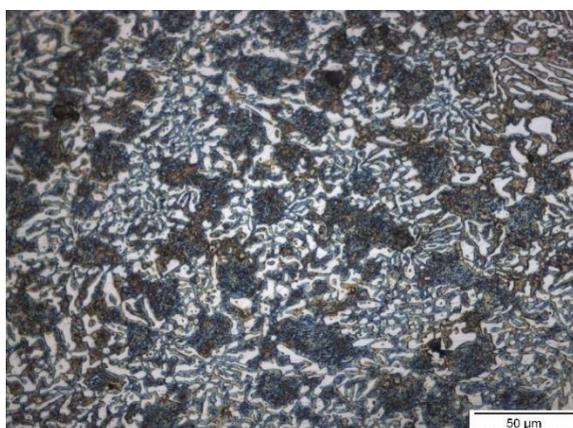
Assim como observado por Penagos (2016), o ataque com Nital 3% por 4 minutos, permitiu um contraste entre a matriz e os carbonetos M_7C_3 .



a) ataque Vilella



b) ataque ácido clorídrico



c) ataque Nital 3%

Figura 46 - Ataque químico das amostras

Fonte: Próprio autor.

5.3.1. Microestrutura

As figuras 47 a 50, mostram respectivamente as microestruturas das amostras Liga 1, Liga 2, Liga 3 e Liga 4, respectivamente. As amostras foram atacadas pelo reagente Vilella. Foi observado que a adição de nióbio implicou em um refinamento da matriz. Da mesma forma que não foi possível observar uma direção preferencial para os carbonetos M_7C_3 .

A Liga 1, é uma liga hipoeutética de referência, sem adição de nióbio, tratada termicamente, com microestrutura formada mediante reação eutética, com uma matriz martensítica, contendo carbonetos eutéticos do tipo M_7C_3 , carbonetos secundários e austenita retida (regiões claras da matriz). Na figura 47 (a), foi possível verificar pequenas indicações de poros e evidencia a microestrutura de forma ampla. Na figura 47 (b) foi possível identificar a morfologia dos carbonetos eutéticos do tipo M_7C_3 (regiões claras), sendo na forma de bastonetes radiais, indicado pela numeração 1 e na forma de placas (laminar), indicado pela numeração 2. Na figura 47 (c) foi possível verificar a morfologia do carboneto M_7C_3 em detalhe, verifica-se também a presença de carbonetos secundários (CS) ambos dispersos em uma matriz martensítica (M), caracterizado pelas regiões escuras da micrografia. Foram observadas trincas, orientadas preferencialmente entre os carbonetos M_7C_3 . As trincas podem ter sido geradas durante o corte das amostras.

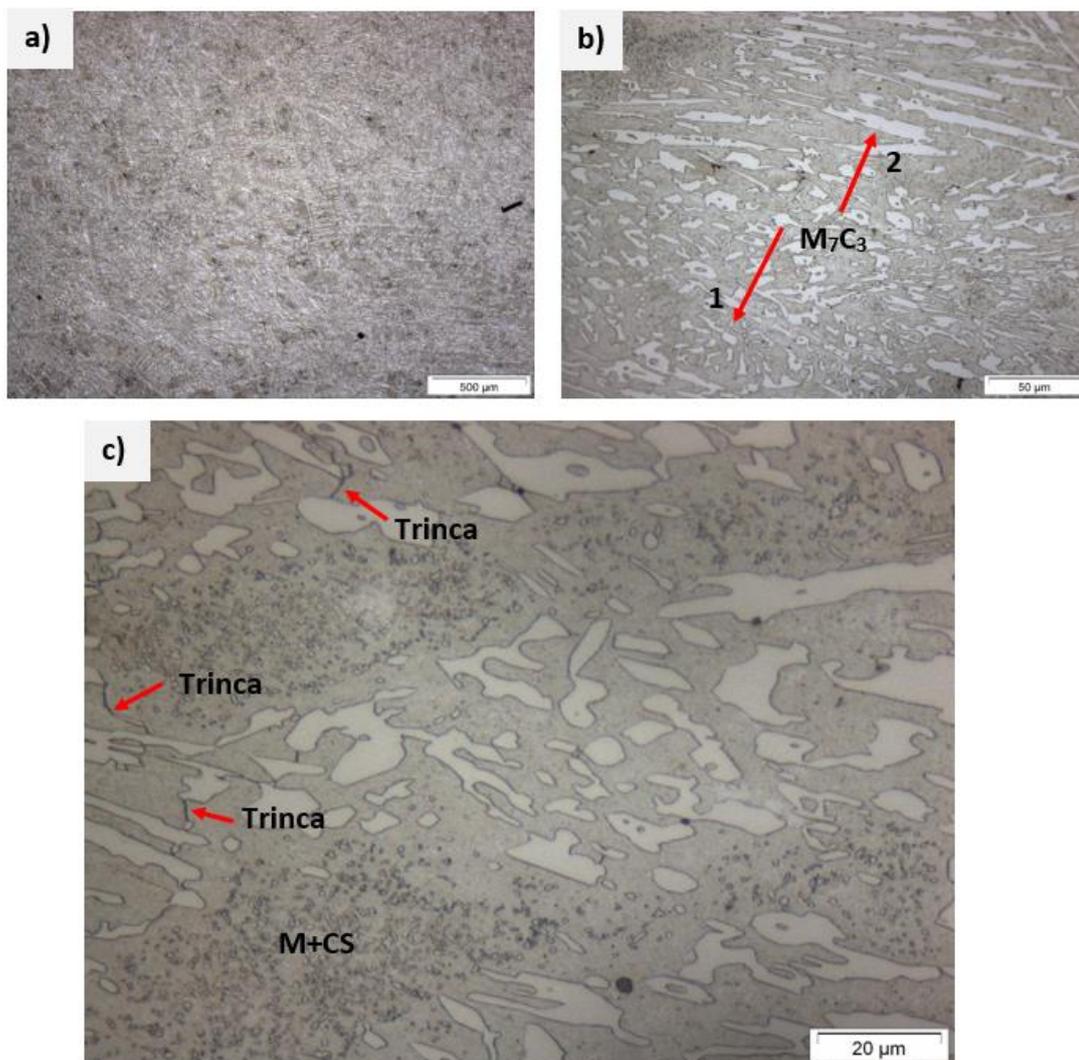


Figura 47 - Microscopia óptica da Liga 1. M: Martensita; CS: Carbonetos secundários; 1: Carbonetos M_7C_3 em forma de bastonetes radiais; 2: Carbonetos M_7C_3 de forma laminar

Fonte: Próprio autor.

A Liga 2, é uma liga hipoeutética, contendo 0,3% em massa de Nb, tratada termicamente. Observa-se uma matriz martensítica, contendo carbonetos eutéticos do tipo M_7C_3 , carbonetos secundários e austenita retida. Na figura 48 (a), foi possível verificar de forma ampla a microestrutura da matriz. Nas figura 48 (b) e (c) foi possível verificar que a morfologia dos carbonetos eutéticos M_7C_3 (regiões claras) é em forma de placas (laminar) indicados pela numeração 1 e encontram-se dispersos na matriz martensítica (M), regiões escuras da micrografia. Foi observado diferença na distribuição dos carbonetos secundários (CS), conforme Guitar et al. (2018) e Scandian et al. (2009), a presença de carbonetos secundários tem-se mostrado eficiente no aumento da resistência ao desgaste e é fortemente influenciado pelos

elementos constituintes principais (C e Cr), elementos de liga (Mo, Ti, V, Nb, W) e pelo tratamento térmico. Na figura 48 (c), os carbonetos de nióbio (NbC) possuem a forma de pétala (não compacta) e encontram-se isolados na matriz martensítica e em algumas regiões observa-se que os carbonetos NbC formam uma espécie de recobrimento do carboneto M_7C_3 .

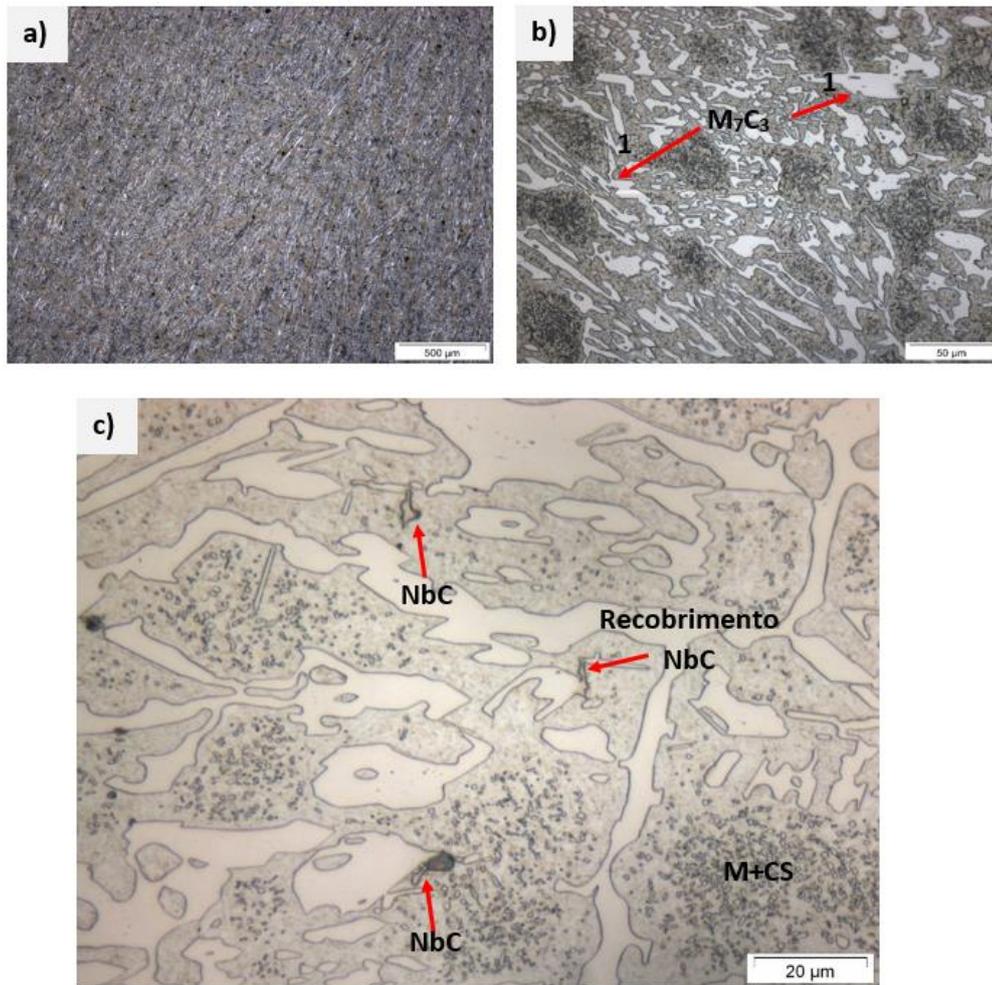


Figura 48 - Microscopia óptica da Liga 2. M: Martensita; CS: Carbonetos secundários; 1: Carbonetos M_7C_3 de forma laminar

Fonte: Próprio autor.

A Liga 3 é uma liga hipoeutética, contendo 0,6% em massa de Nb, tratada termicamente. Observa-se uma matriz martensítica, contendo carbonetos eutéticos do tipo M_7C_3 , carbonetos secundários e austenita retida. Na figura 49 (a) foi possível verificar pequenas formações dendríticas. Nas figura 49 (b) e (c), foi possível verificar que a morfologia dos carbonetos eutéticos M_7C_3 (regiões claras) é em forma de

bastonetes radiais, indicado pela numeração 1 e os carbonetos em forma de placas (laminar) indicados pela numeração 2, dispersos na matriz martensítica (M), regiões escuras da micrografia. Na figura 49 (c), os carbonetos secundários estão indicados por "CS". O carboneto de nióbio (NbC) possuem morfologia hexagonal e compacta e estão dispersas na matriz isoladamente e em regiões de recobrimento do carboneto M_7C_3 .

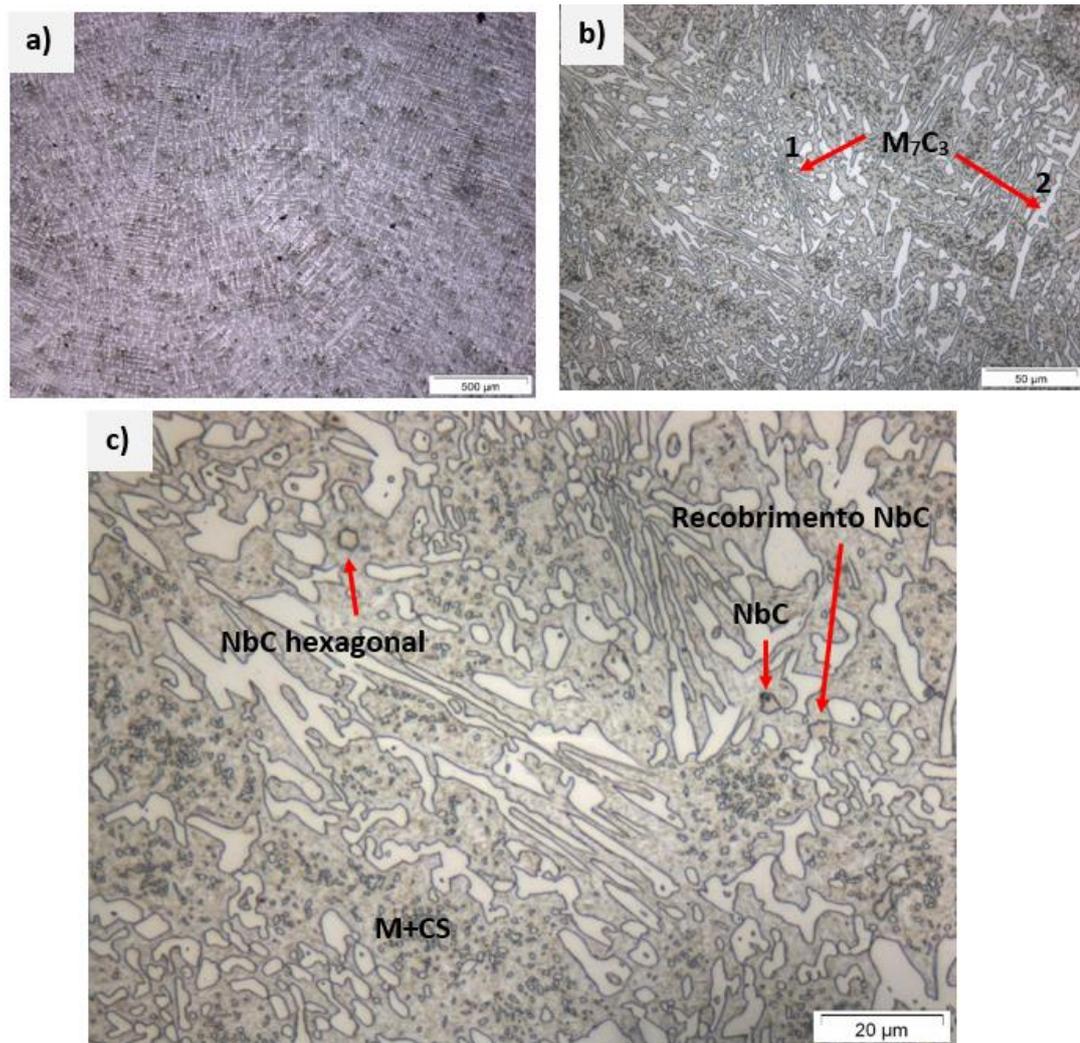


Figura 49 - Microscopia óptica da Liga 3. M: Martensita; CS: Carbonetos secundários; 1: Carbonetos M_7C_3 em forma de bastonetes radiais; 2: Carbonetos M_7C_3 de forma laminar

Fonte: Próprio autor.

A Liga 4, é uma hipoeutética, contendo 1,0% em massa de Nb, tratada termicamente. Observa-se uma matriz martensítica, contendo carbonetos eutéticos do tipo M_7C_3 , carbonetos secundários e austenita retida. Na figura 50 (a), foi possível

verificar pequenas formações dendríticas. Nas figura 50 (b) e (c), foi possível verificar que a morfologia dos carbonetos eutéticos M_7C_3 (regiões escuras) é em forma de bastonetes radiais, indicado pela numeração 1 e os carbonetos em forma de placas (laminar) indicados pela numeração 2. Na figura 50 (c), os carbonetos secundários estão indicados por “CS”.

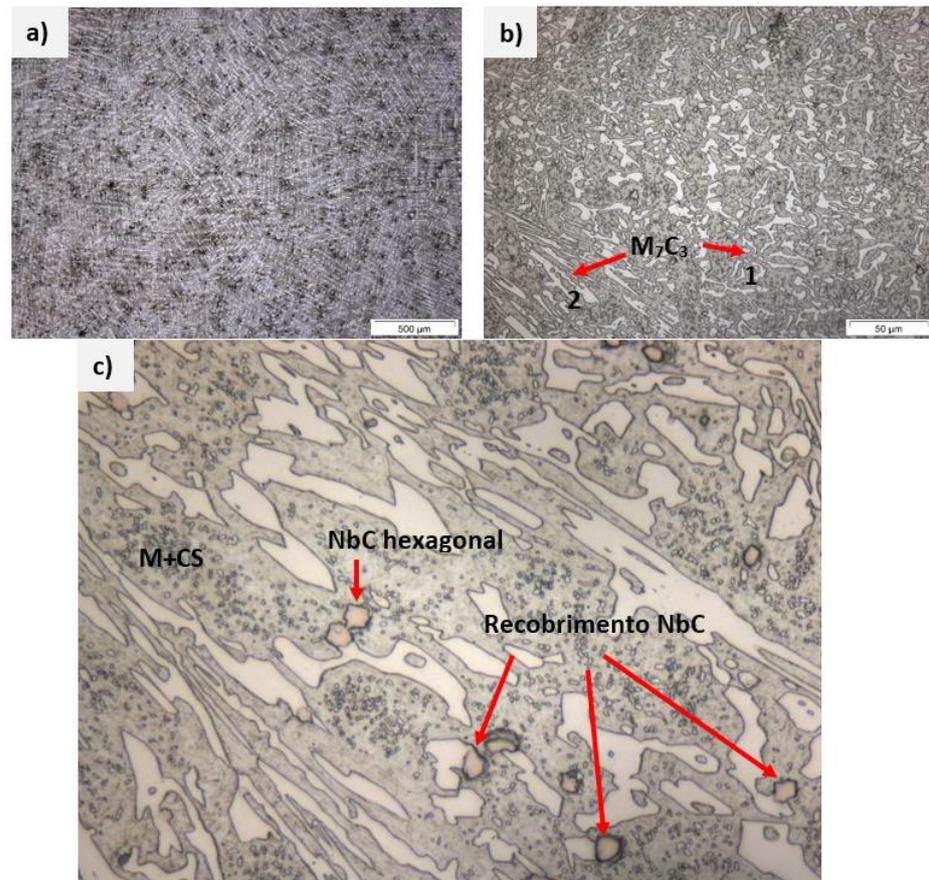


Figura 50 - Microscopia óptica da Liga 4. M: Martensita; CS: Carbonetos secundários; 1: Carbonetos M_7C_3 em forma de bastonetes radiais; 2: Carbonetos M_7C_3 de forma laminar

Fonte: Próprio autor.

Os carbonetos de nióbio (NbC) possuem morfologia hexagonal e compacta, e estão dispersas na matriz isoladamente e em regiões de recobrimento do carboneto M_7C_3 . Como observado por Melo (2018), esse recobrimento pode ser extremamente benéfico para a resistência ao desgaste da liga, pois, os carbonetos NbC podem servir como uma camada protetora de maior dureza aos carbonetos M_7C_3 , interrompendo processos de sulcamento, formação de proa e microcorte presentes no desgaste

abrasivo e assim protegendo inclusive a matriz, melhorando a resistência ao desgaste abrasivo.

Na figura 51 apresenta as imagens das microestruturas correspondentes as quatro ligas estudadas. Nelas podemos verificar a influência das diferentes concentrações de nióbio, no que diz respeito ao refinamento da microestrutura. Assim como observado por Ibrahim; El-Hadad; Mourad (2017), a presença de partículas NbC em ligas de FFBC podem promover o refinamento da microestrutura por meio da nucleação heterogênea e fixação dos grãos austeníticos no NbC formado.

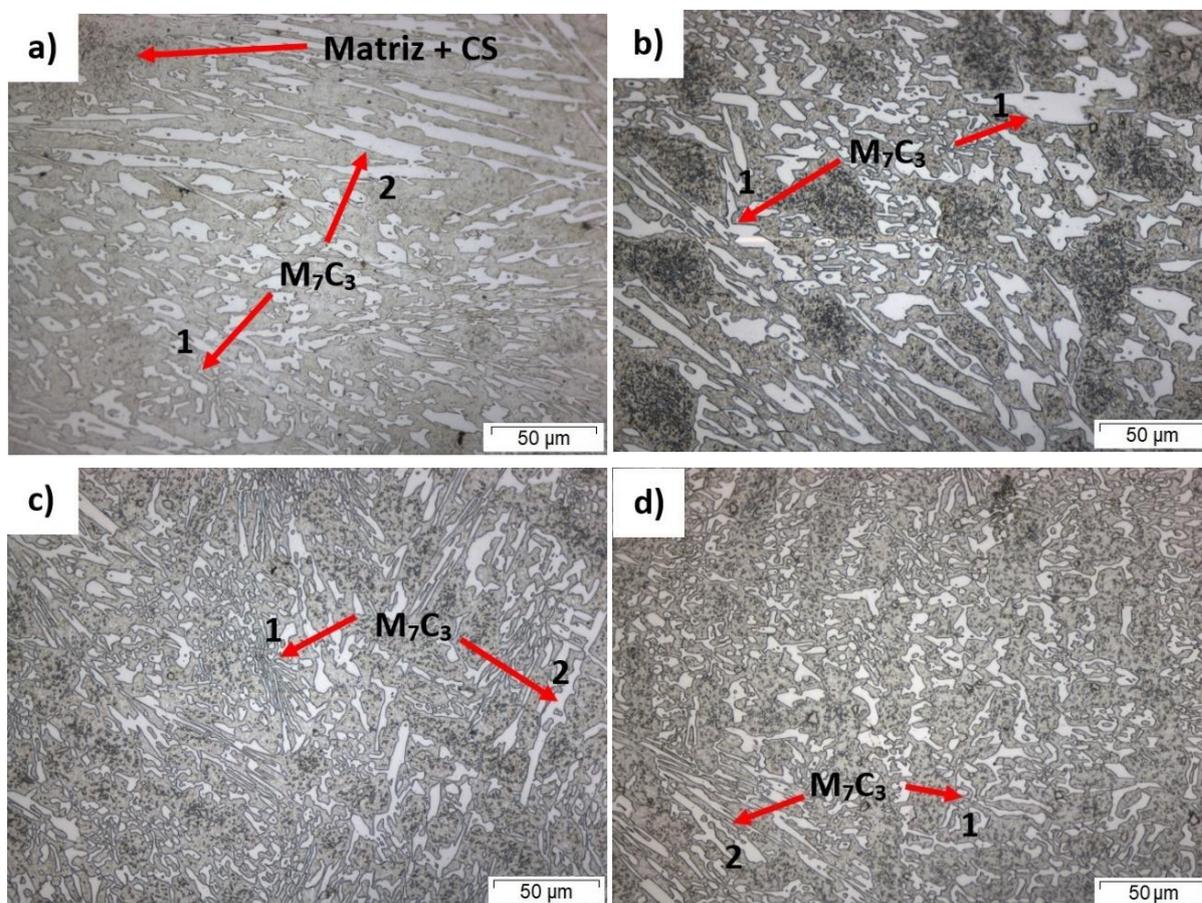


Figura 51 – Influência da adição de nióbio na microestrutura das ligas estudadas. a) sem adição de Nb, b) 0,3% em massa de Nb, c) 0,6% em massa de Nb e d) 1,0% em massa de Nb.

Fonte: Próprio autor.

5.3.2. Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Como complemento da análise microestrutural das amostras, foram realizadas microscopias eletrônicas de varredura, por permitirem maior resolução da técnica de microscopia, juntamente com a caracterização química dos constituintes e também pela possibilidade de se realizar uma caracterização semi quantitativa dos constituintes presentes, via Espectrômetro de Energia Dispersiva (EDS), acoplado ao equipamento MEV.

A figura 52, apresenta a microestrutura da Liga 1, sem adição de nióbio por elétrons retroespalhados. Foi possível verificar a presença de carbonetos M_7C_3 (regiões em cinza escuro) e a matriz martensítica (regiões em cinza claro) com a presença dos carbonetos secundários (CS). Foi observado a presença de poros (pontos na cor preta), distribuídos na matriz.

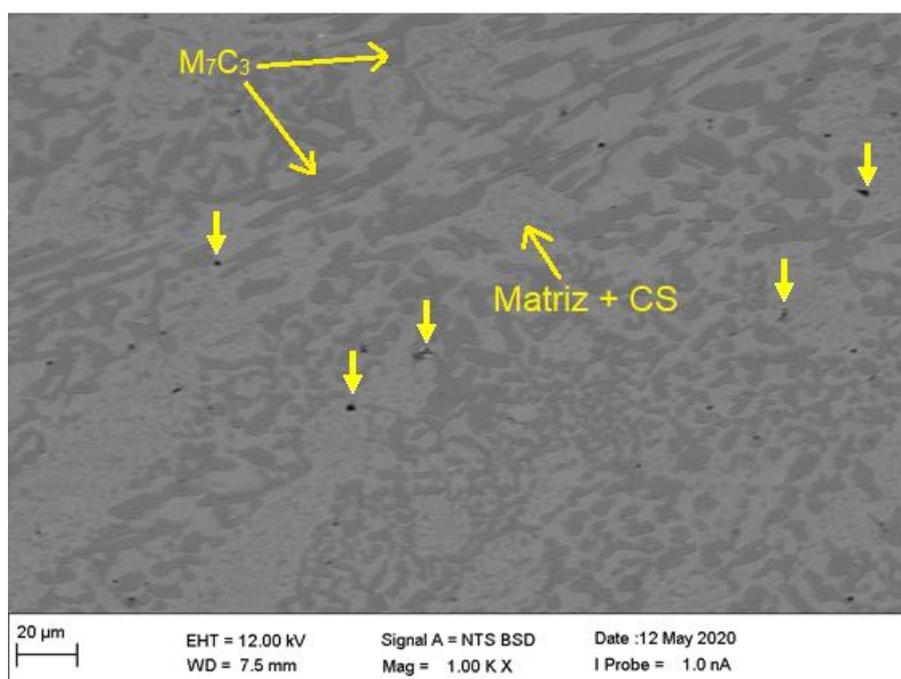


Figura 52 - Microestrutura da Liga 1

Fonte: Próprio autor.

A figura 53 mostra o mapa composicional realizado por EDS para os elementos carbono (C), ferro (Fe), cromo (Cr) da Liga 1, por serem os principais elementos presentes na microestrutura da liga estudada. Observa-se que o ferro se encontra principalmente distribuído na matriz, enquanto o cromo em menor quantidade na

matriz e predominantemente nos carbonetos, mesmo padrão observado para o carbono.

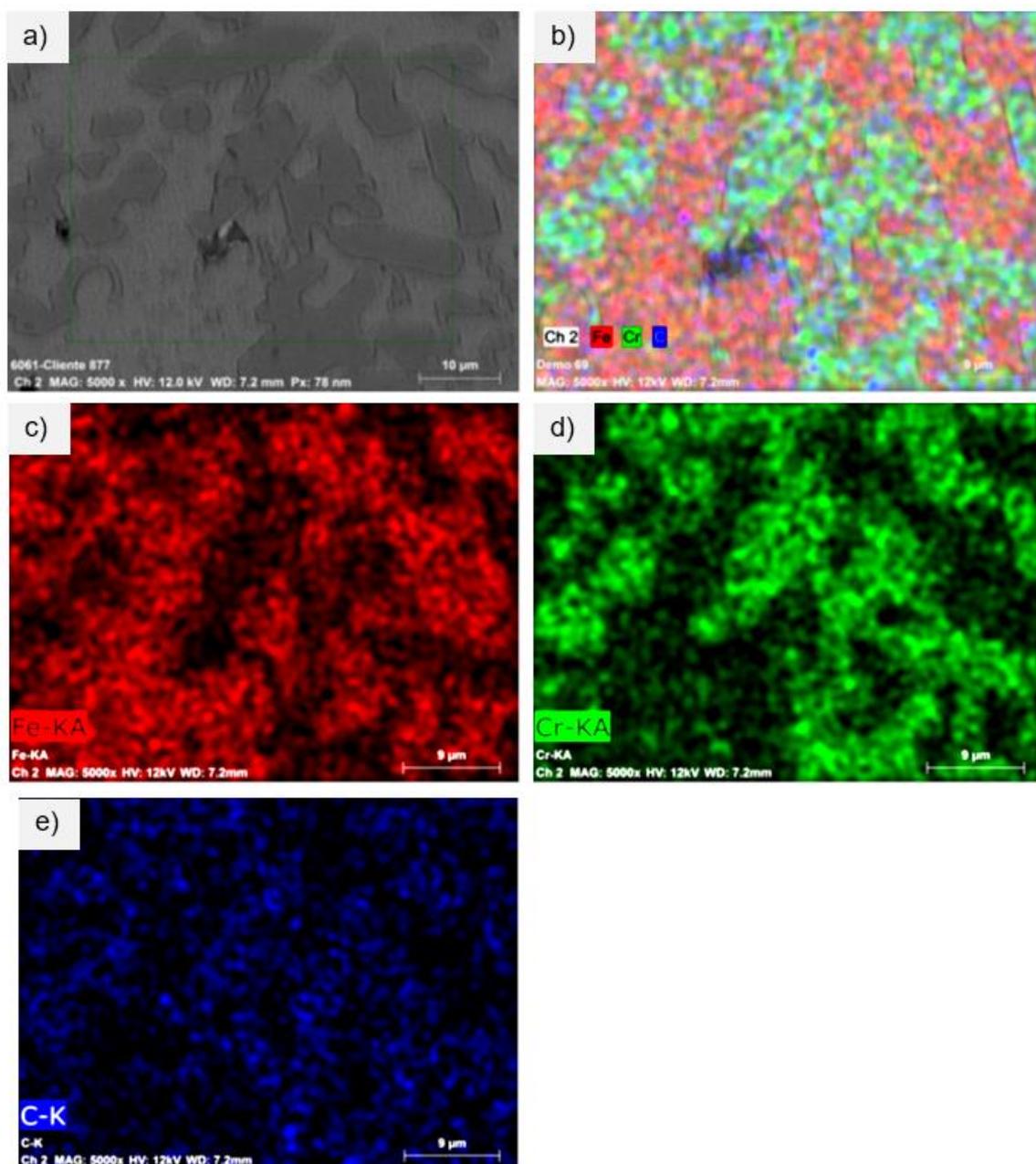


Figura 53 - Mapa composicional da Liga 1: a) imagem por elétrons retroespalhados; b) imagem combinada Fe, Cr, C; c) Fe; d) Cr; e e) C

Fonte: Próprio autor.

Nas figura 54 (a) e (b), estão identificados os espectros EDS pontuais da matriz e do carboneto M_7C_3 presentes na Liga 1. Não aparecem valores, por se tratar de uma análise semi qualitativa. Na matriz observa-se a presença principalmente do ferro seguido do cromo e de outros elementos em menores concentrações como o carbono

e silício, sendo este encontrado somente na matriz. No carboneto M_7C_3 , o elemento de maior concentração é o cromo seguido em maiores concentrações do ferro e do carbono, assim como observado no mapa composicional. Podemos relacionar que os carbonetos M_7C_3 , em sua maioria, são carbonetos do tipo $(Cr, Fe)_7C_3$. O EDS não é ideal para análise do carbono em função do seu baixo número atômico (12).

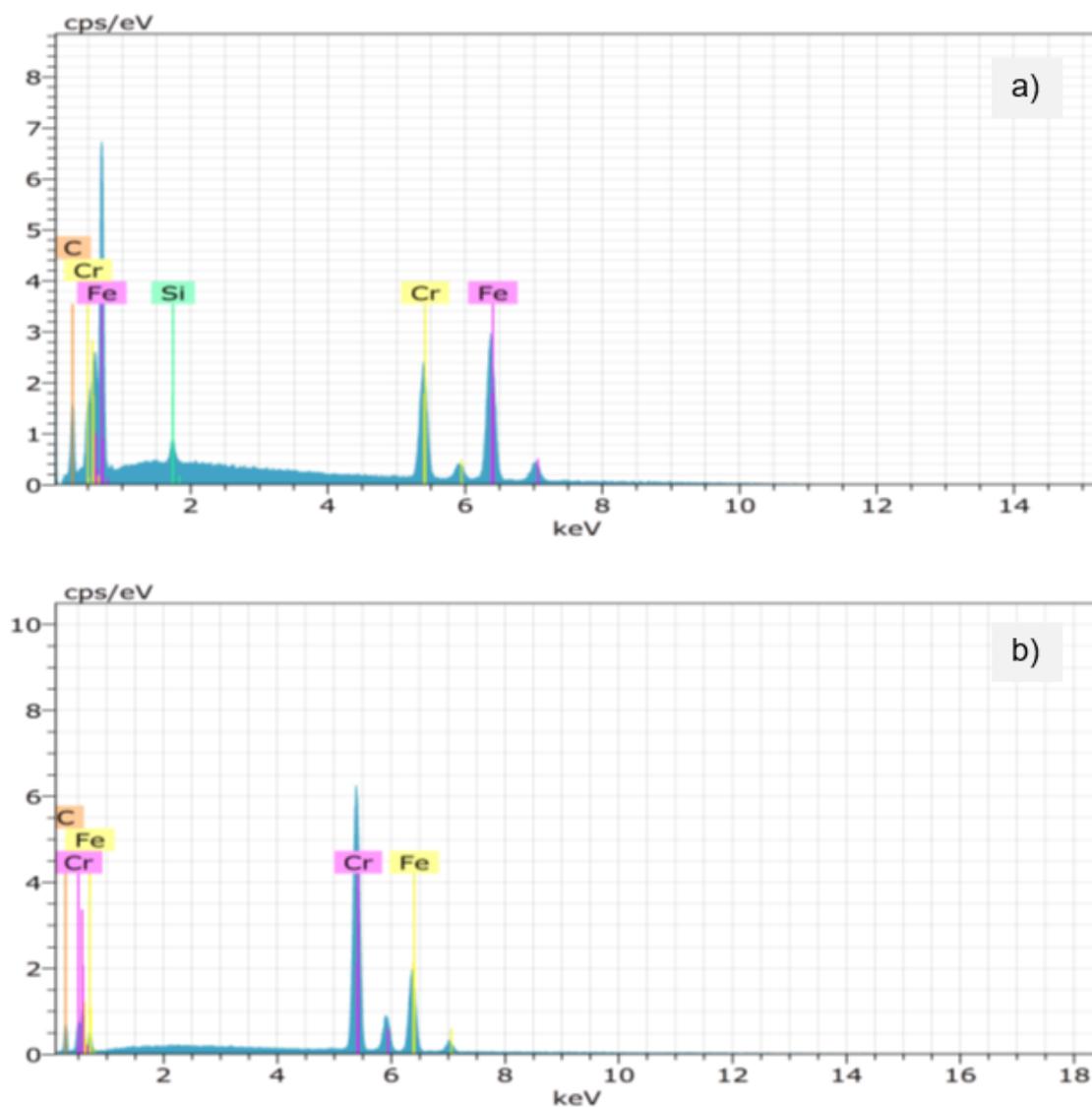


Figura 54 - Espectros EDS da Liga 1. a) Matriz, b) Carboneto M_7C_3

Fonte: Próprio autor.

A figura 55, apresenta a microestrutura da Liga 2, com 0,3% em massa de nióbio. Foi possível observar a presença de carbonetos de nióbio (em branco). Também verificou-se a presença de carbonetos de cromo, regiões em cinza escuro e a matriz martensítica com a presença dos carbonetos secundários (CS). Para os

carbonetos NbC, foram observadas morfologias do tipo não compacta em forma de finas agulhas e do tipo compacta na forma de disco nodular e hexagonal. Assim como observado por He-Xing et al. (1993), alguns carbonetos NbC's possuem a morfologia em forma de gancho, que contribui para manter a partícula de carboneto fixa na matriz.

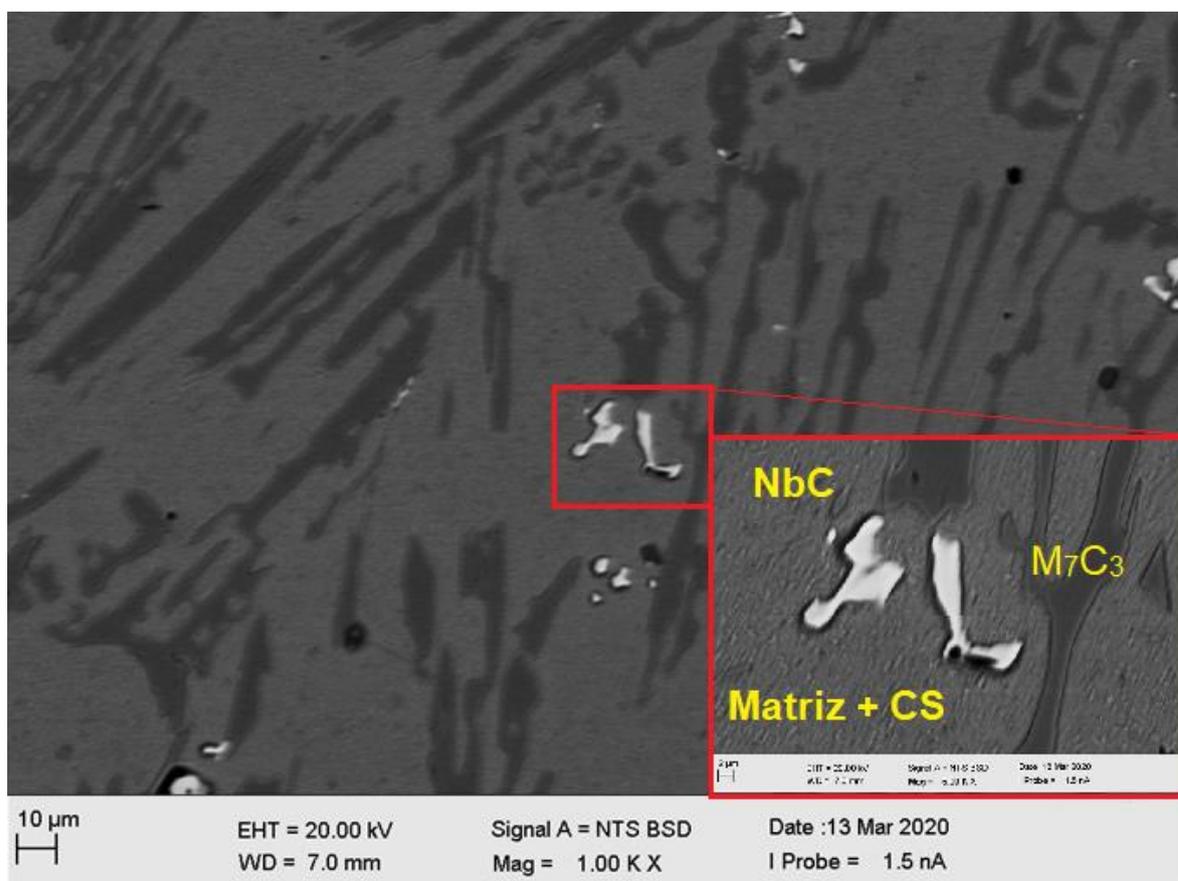


Figura 55 - Microestrutura da Liga 2, ampliação de 1000X com detalhe de 5000X mostrando a presença de carbonetos de nióbio (pontos claros) e de cromo (cinza escuro)

Fonte: Próprio autor.

O mapa composicional da Liga 2 está apresentado na figura 56, foram analisados os elementos carbono (C), ferro (Fe), cromo (Cr) e nióbio (Nb), por serem os principais elementos presentes na microestrutura da liga estudada. Observa-se que o ferro e cromo apresentam o mesmo comportamento da Liga 1 (figura 53), sendo o primeiro encontrado principalmente distribuído na matriz e em menor quantidade no carboneto M_7C_3 , enquanto o cromo predominantemente nos carbonetos M_7C_3 . Na figura 56 (e), foi possível observar a presença de cromo adjacente ao nióbio. A

respeito do carbono, o mapa mostrou uma maior concentração nos carbonetos (M_7C_3 e NbC) do que na matriz. O nióbio foi observado exclusivamente nos carbonetos NbC.

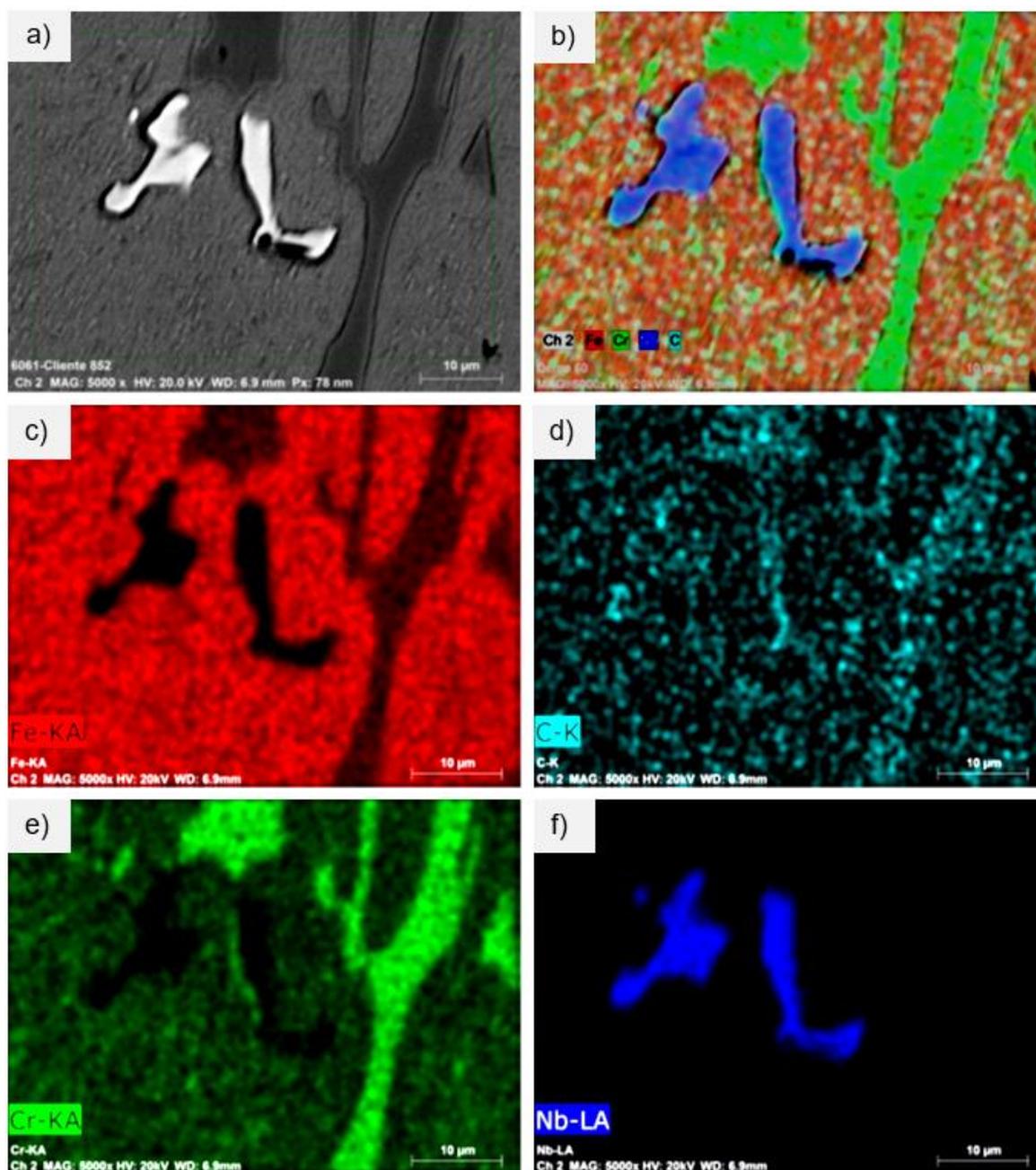


Figura 56 - Mapa composicional da Liga 2: a) imagem por elétrons retroespalhados; b) imagem combinada Fe, Cr, C e Nb; c) Fe; d) C; e) Cr; e f) Nb

Fonte: Próprio autor.

A figura 57, apresenta a microestrutura da Liga 3. Foi possível verificar os carbonetos NbC (pontos cinza claro). A morfologia observada para os carbonetos

NbC, foram observadas morfologias do tipo não compacta em forma de finas agulhas e do tipo compacta na forma de disco nodular e hexagonal, distribuídos aleatoriamente na matriz martensítica, juntamente com os carbonetos secundários (CS), nas regiões em cinza médio. Também verificou-se a presença de carbonetos de cromo, nas regiões em cinza escuro. Observou-se que houve um refinamento do tamanho do carboneto M_7C_3 , quando comparado com a Liga 2 (figura 55).

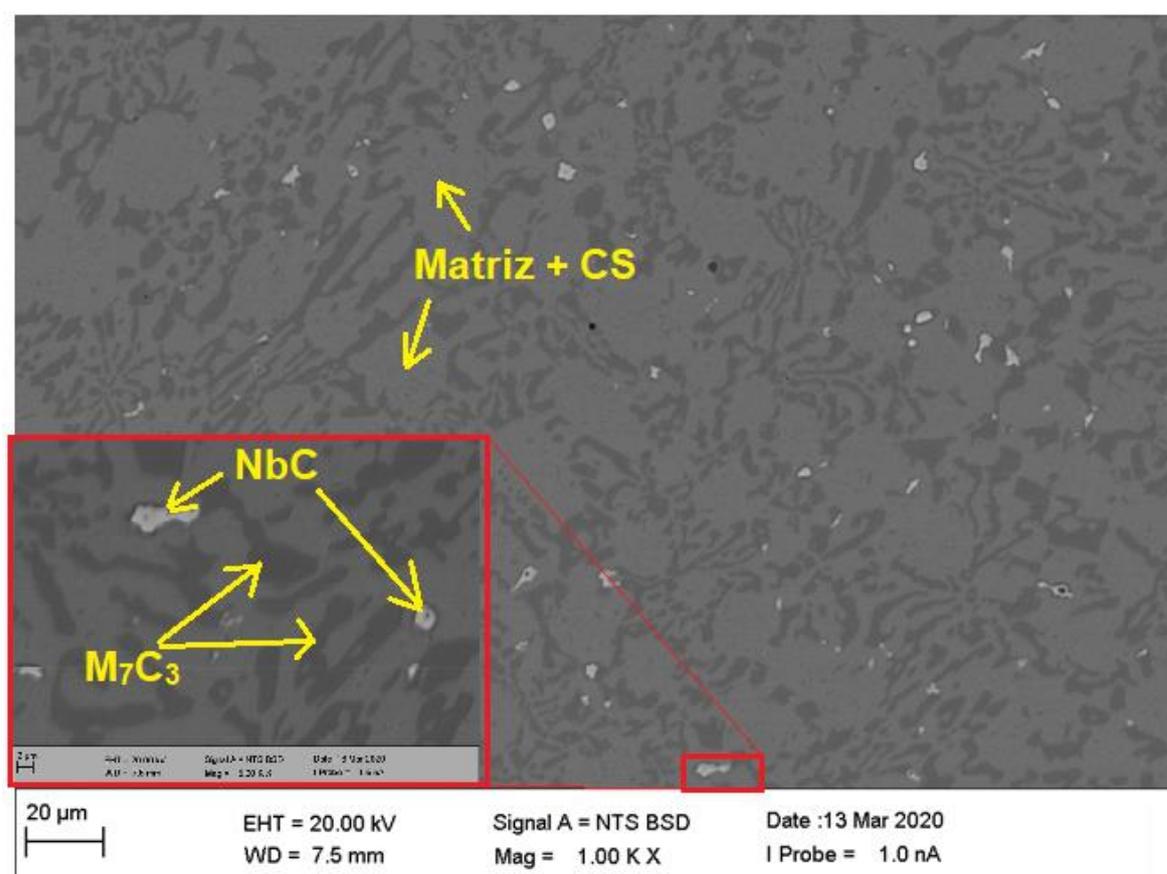


Figura 57 - Microestrutura da Liga 3, ampliação de 1000X com detalhe de 5000X mostrando a presença de carbonetos de nióbio (pontos claros) e de cromo (cinza escuro)

Fonte: Próprio autor.

O mapa composicional da Liga 3 está apresentado na figura 58. Foram analisados os elementos carbono (C), ferro (Fe), cromo (Cr) e nióbio (Nb), por serem os principais elementos presentes na microestrutura da liga estudada. Observam-se resultados semelhantes aos encontrados na liga anterior. Com o ferro e cromo apresentam o mesmo comportamento da Liga 2 (figura 56), sendo o primeiro encontrado principalmente distribuído na matriz e em menor quantidade no carboneto

M_7C_3 , enquanto o cromo predominantemente nos carbonetos M_7C_3 e em menor concentração na matriz. A respeito do carbono, o mapa mostrou uma maior concentração nos carbonetos (M_7C_3 e NbC) do que na matriz. O nióbio foi observado exclusivamente nos carbonetos NbC.

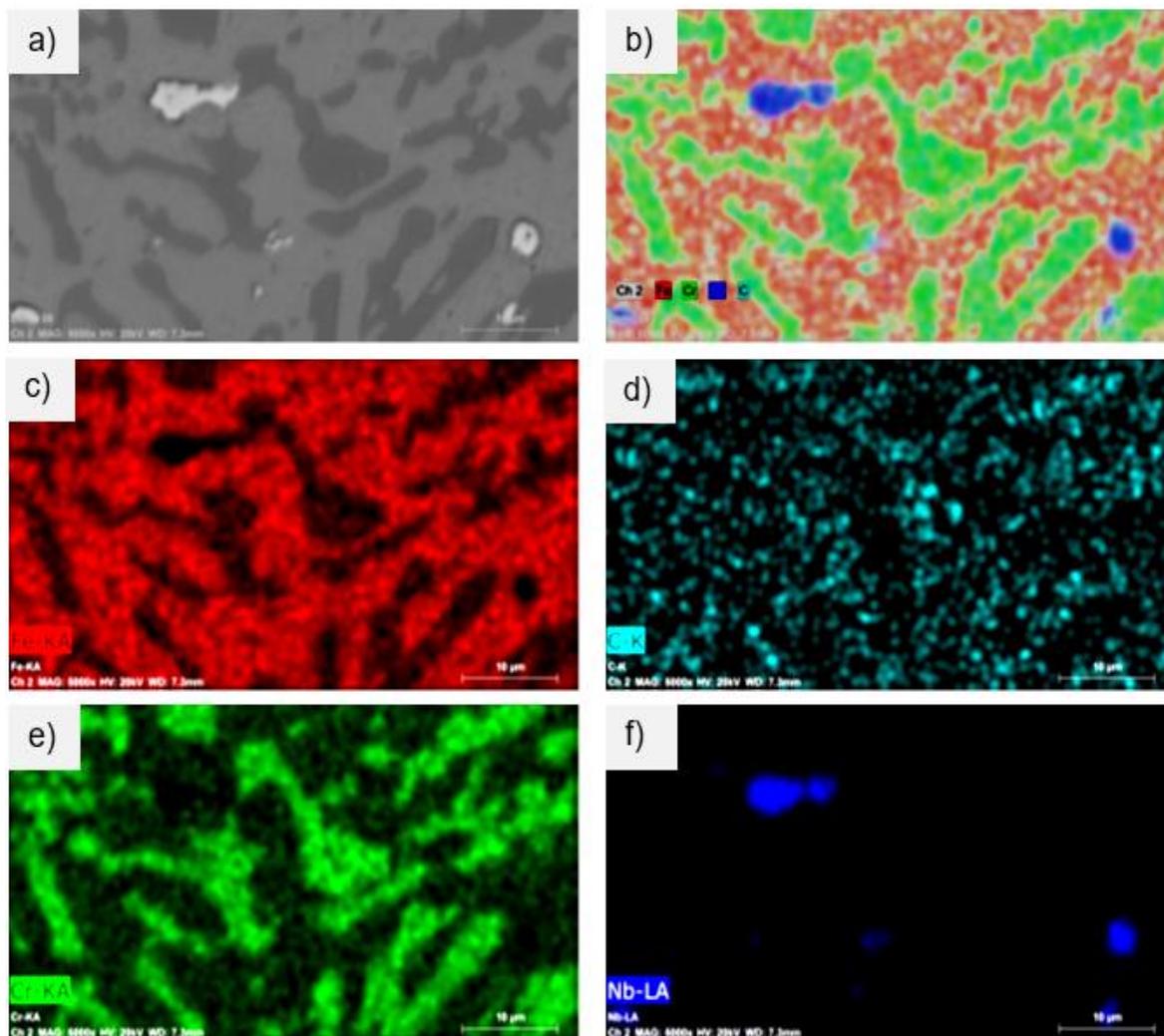


Figura 58 - Mapa de composição química da Liga 3: a) imagem por elétrons retroespalhados; b) imagem combinada Fe, Cr, C e Nb; c) Fe; d) C; e) Cr; e f) Nb

Fonte: Próprio autor.

A figura 59 apresenta a microestrutura da Liga 4. Foi possível verificar os carbonetos NbC (pontos cinza claro). A morfologia predominante observada para os carbonetos NbC, foi do tipo compacta na forma de discos nodulares e hexagonais, distribuídos aleatoriamente na matriz martensítica, juntamente com os carbonetos secundários (CS), nas regiões em cinza médio. Também verificou-se a presença de carbonetos de cromo, nas regiões em cinza escuro.

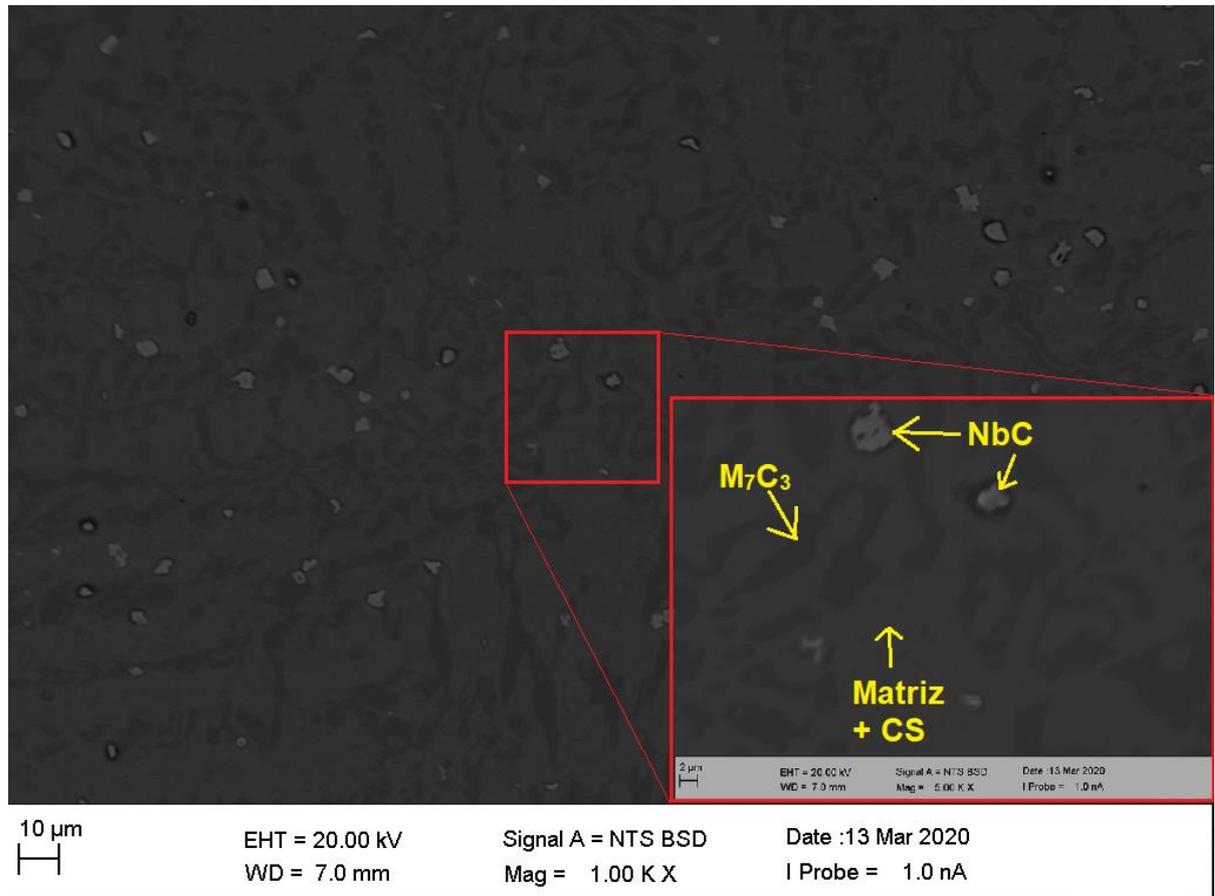


Figura 59 - Microestrutura da Liga 4, ampliação de 1000X com detalhe de 5000X mostrando a presença de carbonetos de nióbio (pontos claros) e de cromo (cinza escuro)

Fonte: Próprio autor.

O mapa composicional da Liga 4 está apresentado na figura 60. Foram analisados os elementos carbono (C), ferro (Fe), cromo (Cr) e nióbio (Nb), por serem os principais elementos presentes na microestrutura da liga estudada. Observam-se resultados semelhantes aos encontrados nas ligas Liga 2 e Liga 3.

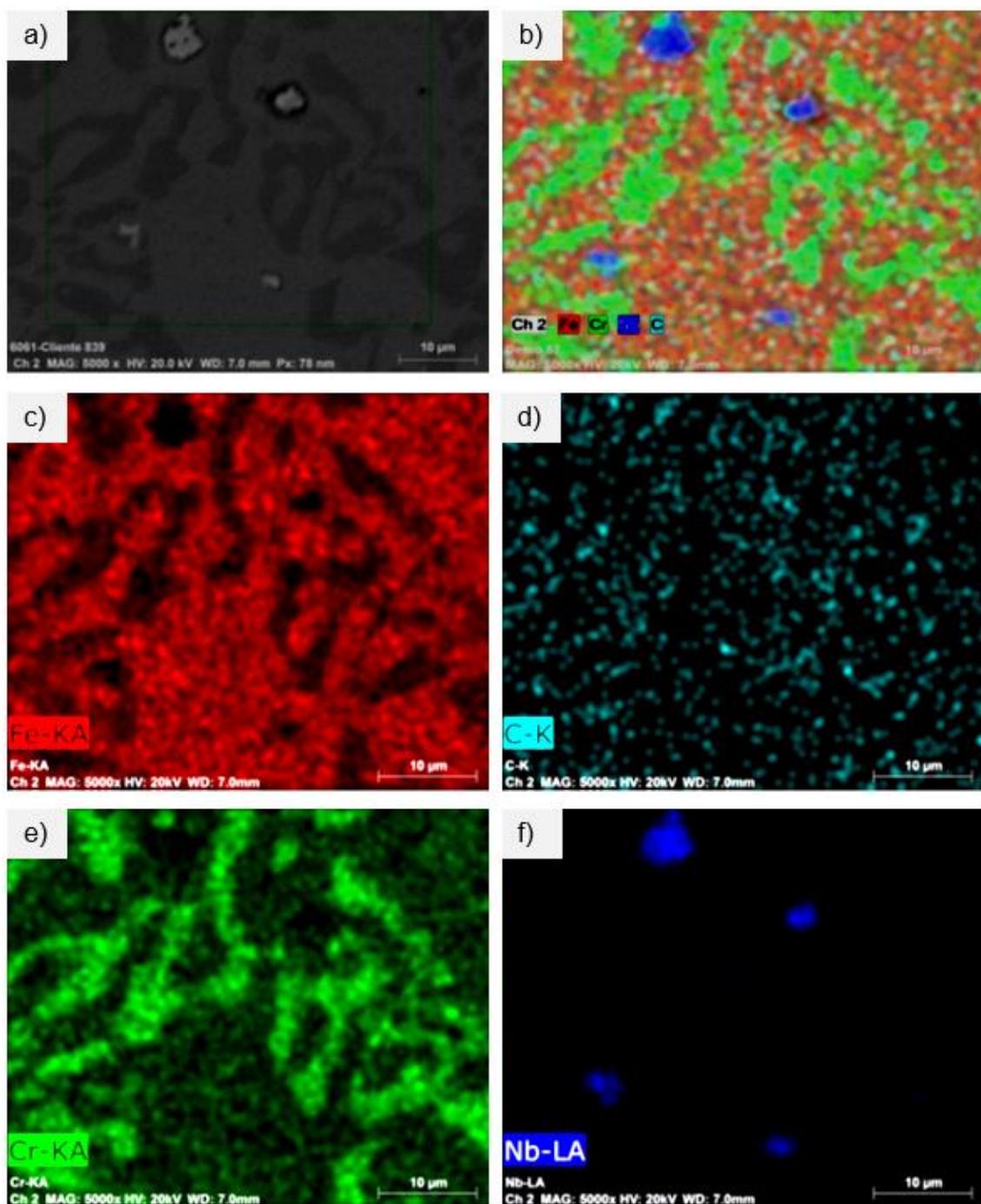


Figura 60 - Mapa composicional da Liga 4: a) imagem por elétrons retroespalhados; b) imagem combinada Fe, Cr, C e Nb; c) Fe; d) C; e) Cr; e f) Nb

Fonte: Próprio autor.

Os espectros EDS das amostras Liga 2, Liga 3 e Liga 4, estão mostrados nas figuras 61 a 63, respectivamente. É observado que não houve alterações significativas dos elementos encontrados na matriz, no carboneto M_7C_3 e do carboneto NbC, pela relevante semelhança nos picos encontrados nos espectros. As figuras 61(a), 62 (a)

e 63 (a), representam os espectros relacionados à matriz, onde observa-se a presença principalmente do ferro, picos de menor intensidade de cromo e pequenos picos de outros elementos como o carbono e silício, sendo este encontrado somente na matriz. As figuras 61(b), 62 (b) e 63 (b), representam os espectros relacionados ao carboneto M_7C_3 , onde observa-se que o elemento de maior concentração é o cromo como observado também no mapa composicional das respectivas ligas. Verifica-se também a presença de picos de menor intensidade de ferro e pequenos picos de carbono. As figuras 61 (c), 62 (c) e 63 (c), representam os picos relacionados ao carboneto MC, onde o elemento de maior concentração é o nióbio, predominando carbonetos NbC. Assim como observado por Pacheco (2018), os traços de cromo e ferro nos carbonetos NbC, podem ser decorrentes de uma resposta mais profunda em relação ao ensaio.

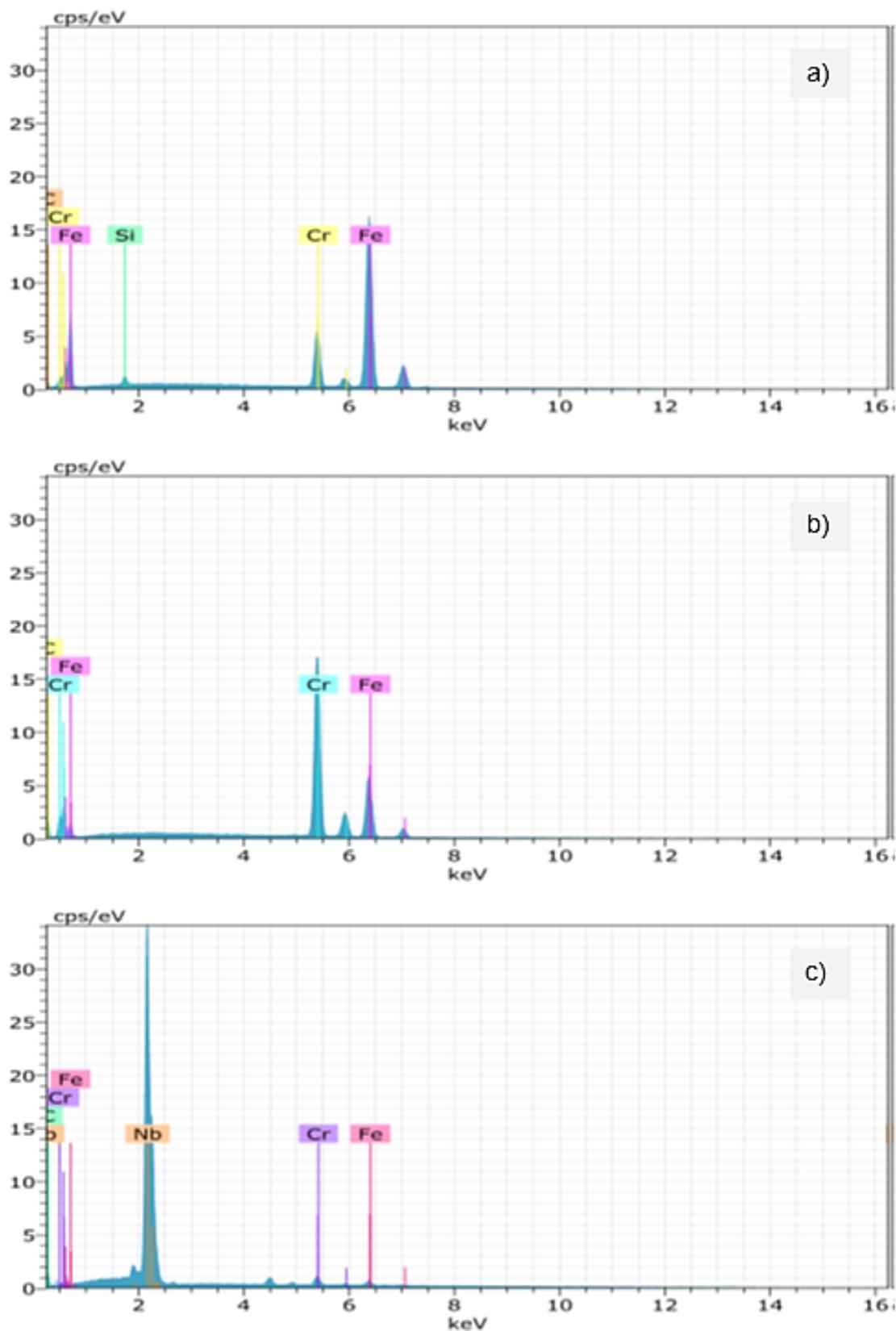


Figura 61 - Espectro EDS da Liga 2. a) Matriz, b) Carboneto M_7C_3 e c) Carboneto NbC

Fonte: Próprio autor.

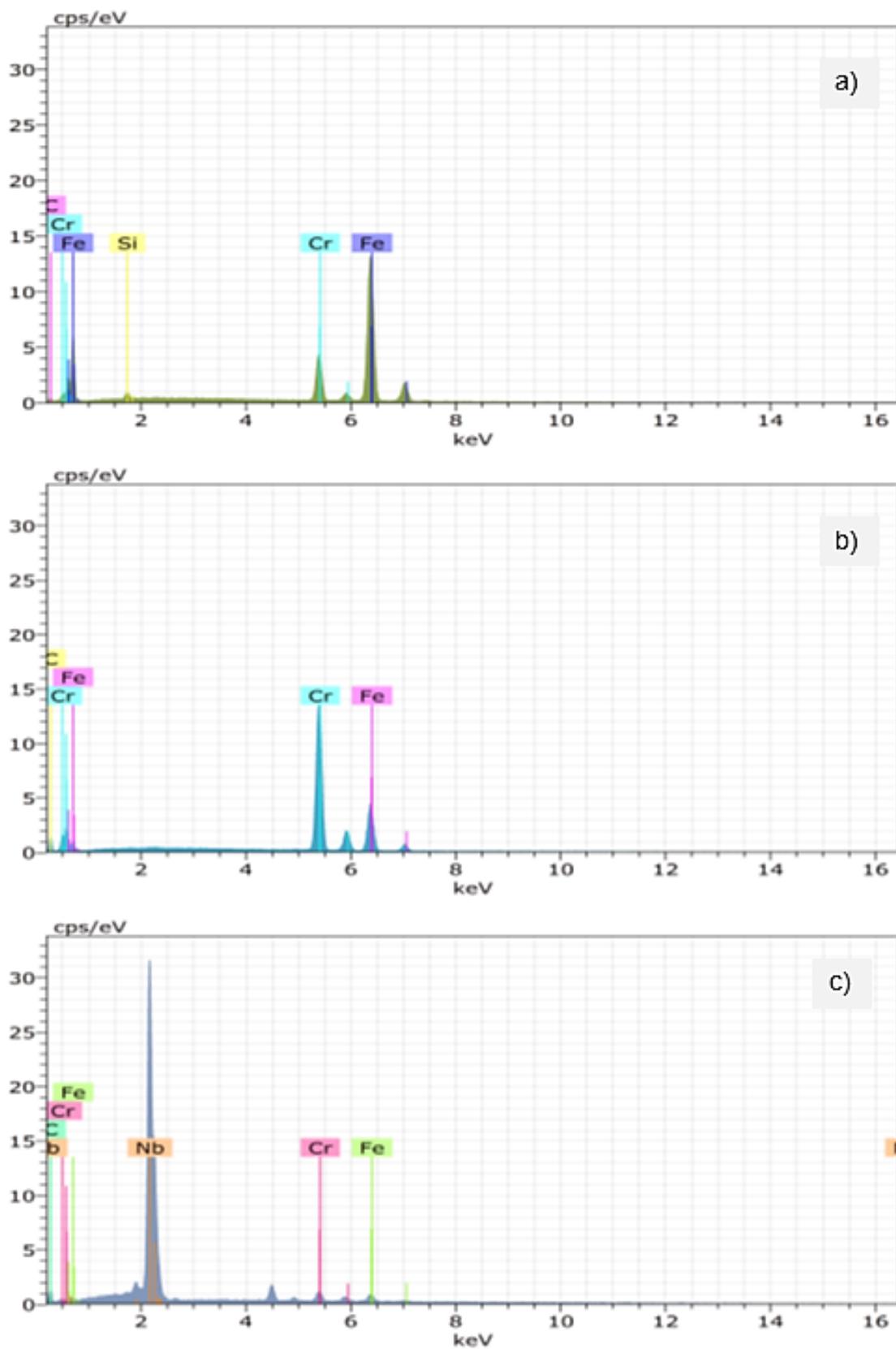


Figura 62 - Espectro EDS da Liga 3. a) Matriz, b) Carboneto M_7C_3 e c) Carboneto NbC

Fonte: Próprio autor.

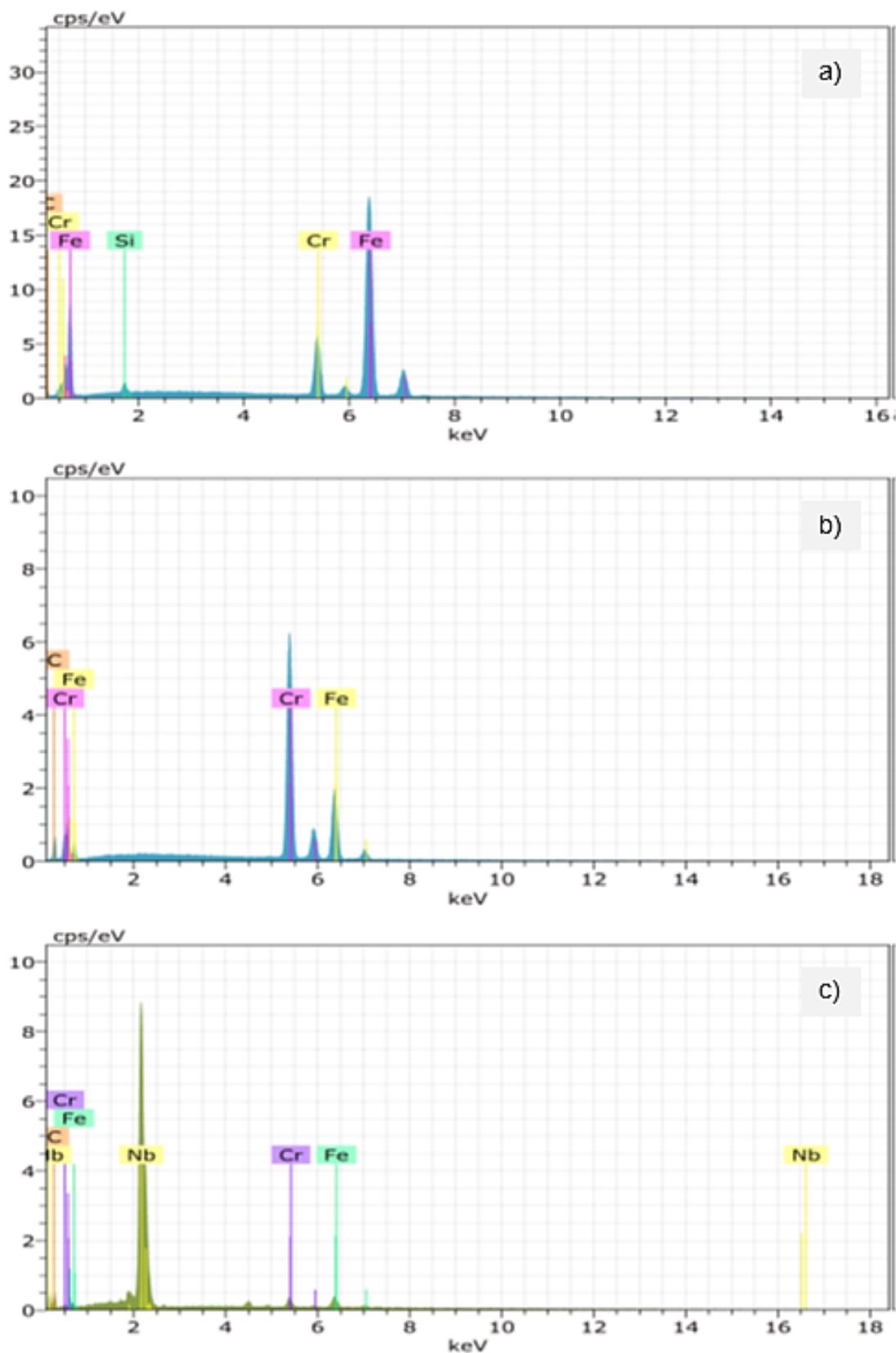


Figura 63 - - Espectro EDS da Liga 4. a) Matriz, b) Carboneto M_7C_3 e c) Carboneto NbC

Fonte: Próprio autor.

5.4. ANÁLISE METALOGRÁFICA QUANTITATIVA

As figuras 64 (a), (b), (c) e (d), representam um exemplo das imagens geradas pelo programa Fiji Is Just Image J, para quantificação da fração volumétrica de carbonetos das ligas estudadas. A região em cor preta é referente aos carbonetos M_7C_3 e a região na cor branca é referente à matriz. O valor percentual da coloração escura corresponde a fração volumétrica de carbonetos e é fornecido pelo programa.

Para análise metalográfica quantitativa dos carbonetos NbC, as amostras Liga 2, Liga 3 e Liga 4, foram atacadas com ácido clorídrico, por 40 segundos, para obter um contraste entre a matriz e carbonetos M_7C_3 , dos carbonetos NbC. Deixando o carboneto NbC numa coloração amarelada e os demais constituintes numa coloração cinza claro.

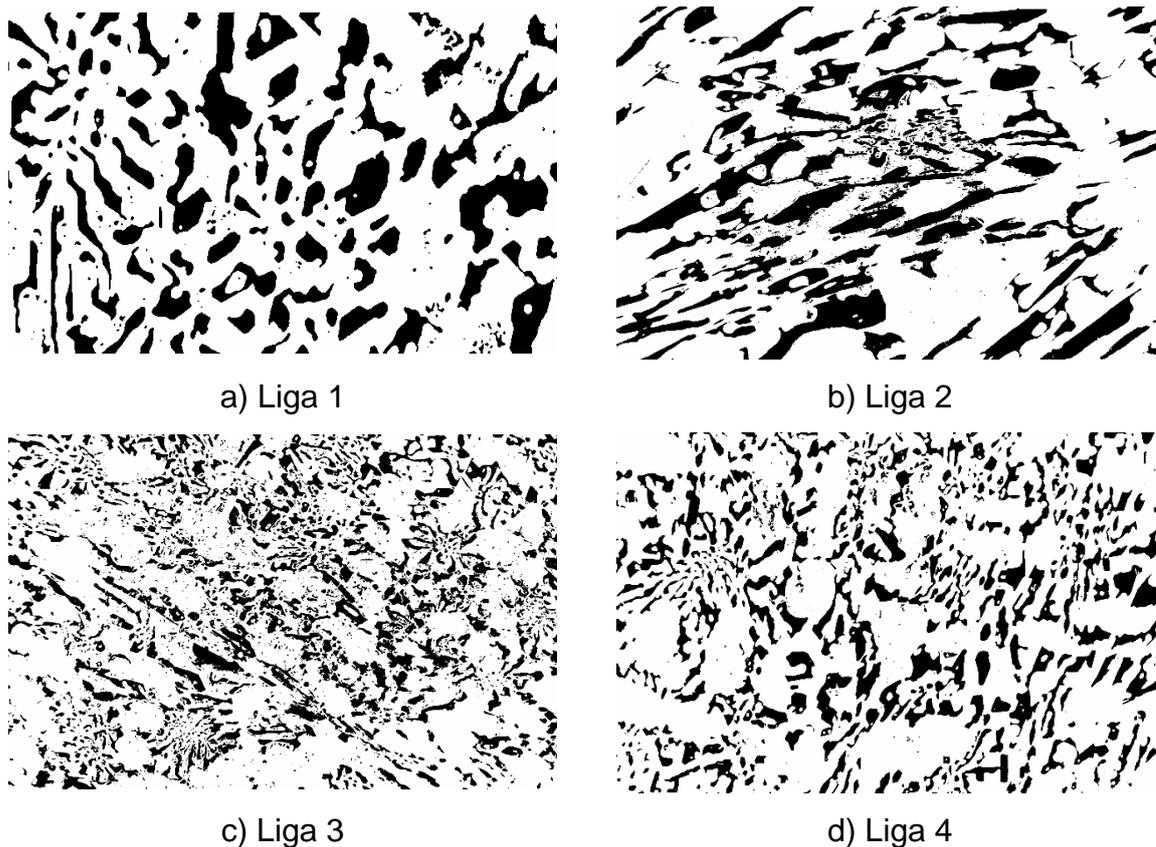


Figura 64 - Imagens geradas pelo Fiji Is Just Image J

Fonte: Próprio autor.

Os resultados da fração volumétrica de carboneto M_7C_3 (V_V), o espaçamento entre carbonetos M_7C_3 (λ) e a fração volumétrica de carboneto NbC, determinados

conforme procedimento descrito no item 3.1.8, estão apresentados na figura 65. A fração volumétrica de carboneto M_7C_3 esperada para a Liga 1, com base na equação (3.3) seria de $32,6 \pm 2,1\%$ e com base se na equação (3.4) seria de $27,5\%$. O valor médio observado para a liga base estudada foi de $29,5 \pm 1,3\%$, bem próximo as equações propostas por Maratray e Usseglio-Nanot (1970) e Doğan; Hawk; Laird (1997).

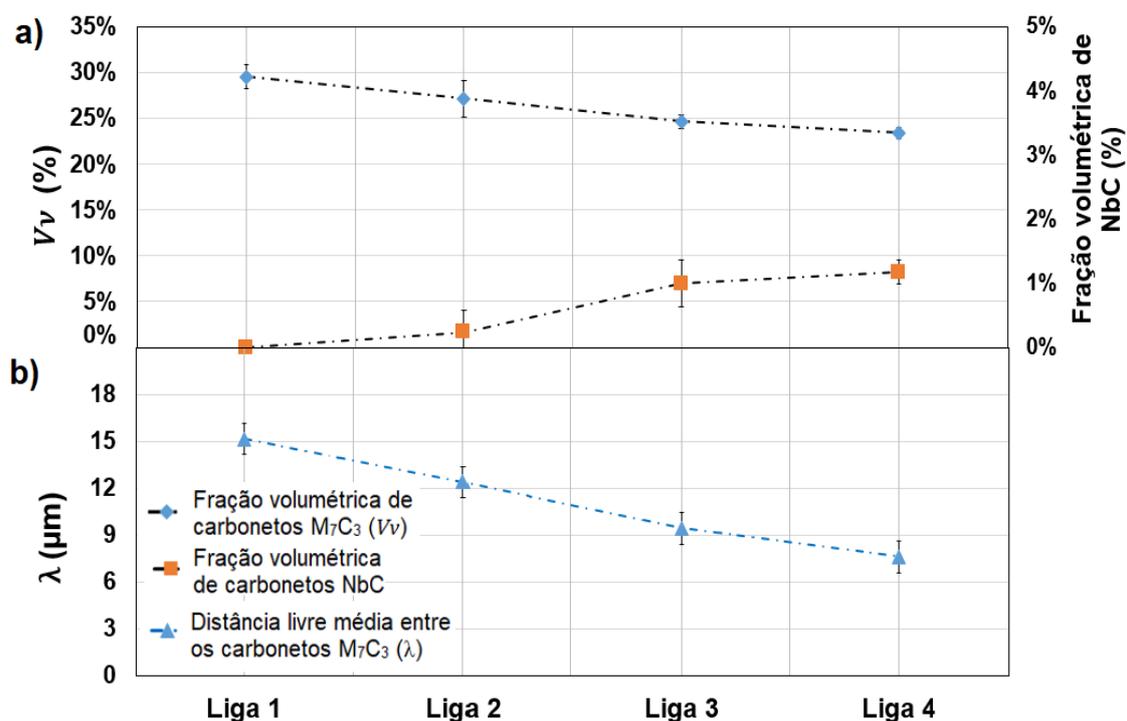


Figura 65 - a) Fração volumétrica de carbonetos M_7C_3 e NbC, e b) Distância livre média entre carbonetos M_7C_3

Fonte: Próprio autor.

Observa-se na figura 65 (a), que a fração volumétrica de carbonetos M_7C_3 (V_V) diminui com o aumento da adição de nióbio, o que pode ser comprovado estatisticamente pelo resultado da análise da variância ANOVA indicado na tabela 11, onde as médias são estatisticamente diferentes, ou seja, a queda da fração volumétrica de carbonetos M_7C_3 (V_V) se deu pela adição do nióbio. Em conformidade com os resultados encontrados por Bedolla-Jacuinde (2016); Fiset; Peev; Radulovic (1993); Filipovic et al. (2013) e Melo (2018).

A redução da fração volumétrica de carbonetos M_7C_3 , pela adição de nióbio pode ser atribuída ao esgotamento de carbono causado pela formação de carboneto NbC (IBRAHIM; EL-HADAD; MOURAD, 2017).

Em relação a fração volumétrica de carbonetos NbC, como pode ser observado na figura 65 (a), a mesma aumentou com o aumento do teor de nióbio, este aumento também foi observado por Fiset; Peev; Radulovic (1993).

Tabela 11 - ANOVA – fração volumétrica de carbonetos M_7C_3 (V_V)

Propriedade	α	p-valor	F	F crítico	Resultado
(V_V) M_7C_3	0,05	0,000	43,313	2,866	Diferentes

Fonte: Próprio autor.

Em relação ao espaçamento entre os carbonetos M_7C_3 (λ), na figura 65 (b) foi observado nas amostras avaliadas, que com o aumento do teor de nióbio, houve uma redução no espaçamento entre os carbonetos M_7C_3 (λ), o que pode ser comprovado estatisticamente pelo resultado da análise da variância ANOVA indicado na tabela 12, onde as médias são estatisticamente diferentes, ou seja, a queda do espaçamento se deu pela adição do nióbio, sendo a redução máxima encontrada em aproximadamente 50% em relação à liga base, havendo uma tendência de refinamento da microestrutura pela adição de elemento de liga. O que vem de encontro com os resultados obtidos por Penagos (2016).

Tabela 12 - ANOVA – Espaçamento livre médio entre os carbonetos M_7C_3 (λ)

Propriedade	α	p-valor	F	F crítico	Resultado
Espaçamento livre médio entre carbonetos M_7C_3 (λ)	0,05	0,000	37,129	2,724	Diferentes

Fonte: Próprio autor.

5.5. MACRODUREZA SUPERFICIAL ROCKWELL C

Observa-se na figura 66, os valores de dureza médias obtidas nas amostras experimentais estudadas.

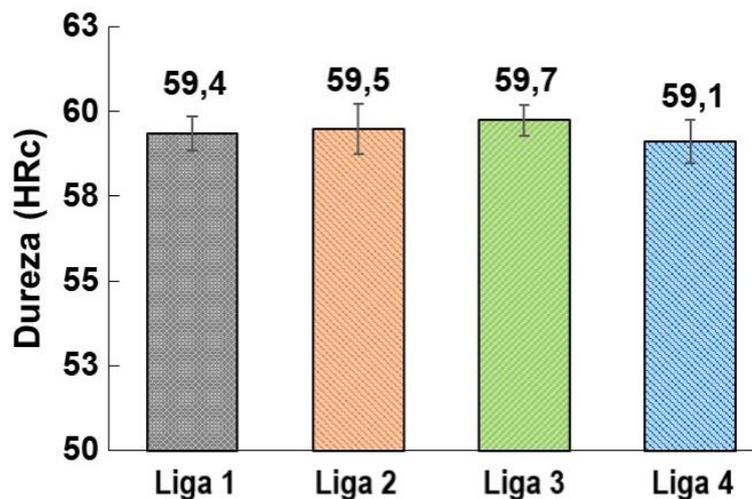


Figura 66 - Influência da adição de nióbio na macrodureza das amostras experimentais

Fonte: Próprio autor.

Foi possível verificar que não houve variações significativas nas amostras. Como pode ser comprovado estatisticamente pelo resultado da análise da variância ANOVA indicado na tabela 13 onde as médias são estatisticamente iguais, ou seja, a adição de nióbio não acarretou em modificações na macrodureza das ligas estudadas. Resultado vem de encontro com os resultados obtidos por Melo (2018). Segundo Pacheco (2018), a dureza dos FFBC é determinada pela dureza do carboneto presente, fração volumétrica dos carbonetos e matriz da liga. Os dois primeiros fatores são determinados pela concentração de cromo e carbono, enquanto o último é determinado pelo tratamento térmico realizado.

Tabela 13 - ANOVA das durezas

Propriedade	α	p-valor	F	F crítico	Resultado
Dureza	0,05	0,259	1,471	3,238	Iguais

Fonte: Próprio autor.

A estabilidade nos resultados da macrodureza podem ser atribuídos a alguns fatores tais como: a presença de carbonetos NbC com elevada dureza, onde nas

medições de dureza Rockwell C, a influência destes carbonetos é evidente devido à grande área de impressão do ensaio podendo resultar em durezas semelhantes, composição química (relação Cr/C), fração volumétrica de carbonetos, dureza dos carbonetos eutéticos M_7C_3 , carbonetos secundários e matriz da liga.

Se compararmos os resultados de maior dureza para a Liga 3 e menor dureza para a Liga 4 com os resultados da relação Cr/C da tabela 10, podemos observar que a maior dureza está relacionada a composição com maior relação Cr/C (9,62) e menor dureza está relacionada com a menor relação Cr/C (8,95). Em geral, quando a relação Cr/C nas ligas aumentam, o cromo na matriz metálica aumenta e a temperatura para obtenção da máxima dureza, também aumenta (LAIRD; GUNDLACH; RÖHRIG, 2018).

Em relação a fração volumétrica de carbonetos foi observado na figura 65, que com o aumento do teor de nióbio, houve uma redução na fração volumétrica de carbonetos, o que se observado isoladamente tenderia a uma redução na macrodureza, assim como observado por Zum Gahr; Eldis, 1980. No entanto, foi observado uma redução no espaçamento médio livre entre os carbonetos M_7C_3 , pelo fato da macrodureza abranger uma área considerável da microestrutura essa redução no espaçamento pode ter contribuído para que mais pontos de carbonetos M_7C_3 sejam interceptados, assim como observado por Penagos, et al. (2015). Um outro ponto a ser considerado é que foi observado um aumento na fração volumétrica de carbonetos NbC com dureza maior ao carboneto M_7C_3 , assim como observado na tabela 4.

5.6. MICRODUREZA VICKERS DA MATRIZ

Não foi possível a medição das durezas pontualmente nos carbonetos, devido aos mesmos estarem refinados na matriz. As figura 67 (a) e (b), mostram exemplos de medições realizadas. Assim foram realizados ensaios de microdureza nas amostras com tratamento térmico com dez medições de pontos dispersos na matriz.

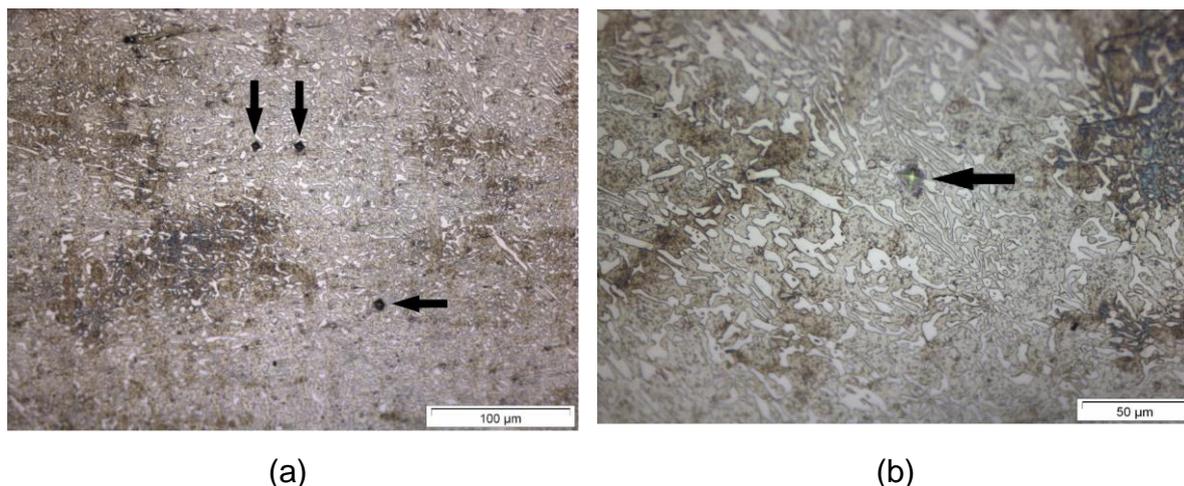


Figura 67 - Exemplos de medições de microdureza

Fonte: Próprio autor.

A figura 68 mostra as médias e os desvios padrões de 10 medições de microdureza na matriz em cada uma das amostras. A microdureza da matriz foi levemente aumentada pelo aumento do conteúdo de nióbio nas amostras estudadas. A maior microdureza da matriz, foi observada para a liga contendo 1,0% em massa de Nb, com um aumento de aproximadamente 10% em relação a liga base sem adição de nióbio. O aumento da microdureza pode ser compreendido pois, com o aumento do conteúdo de nióbio na liga de FFBC, maior será a quantidade de carbonetos NbC, e conseqüentemente menor será a quantidade de carbonetos M_7C_3 . Com a redução no volume de carbonetos M_7C_3 pelo aumento do teor de nióbio, menor a quantidade de cromo que formaria tais carbonetos eutéticos, logo, mais cromo permanece na austenita aumentando a temperabilidade da matriz (BEDOLLA-JACUINDE, 2016; ZHI et al., 2008).

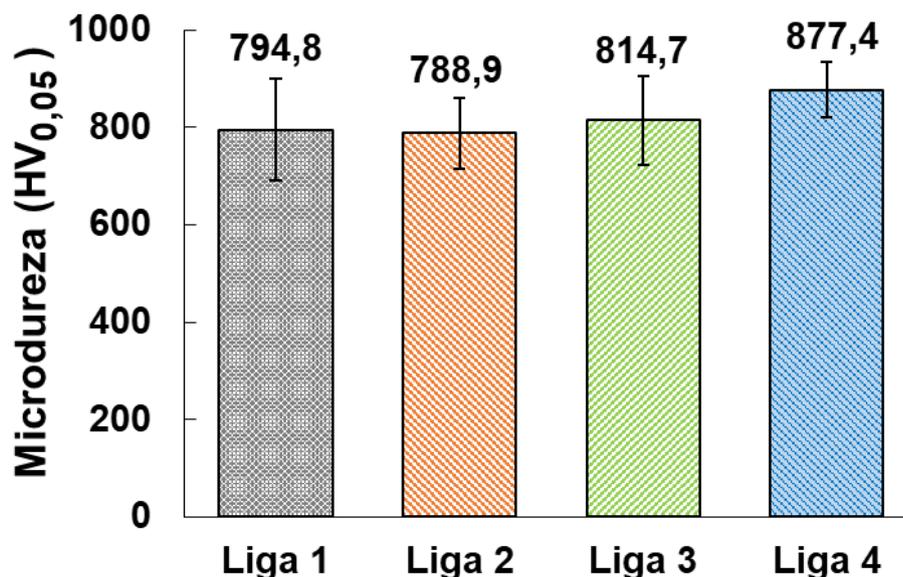


Figura 68 - Microdureza da matriz das ligas estudadas

Fonte: Próprio autor.

O resultado da ANOVA, é observado na tabela 14, onde as médias são estatisticamente iguais, ou seja, a adição de nióbio não acarretou em modificações nas microdurezas das matrizes das ligas estudadas. Resultado vem de encontro com os resultados obtidos por Melo (2018). A fim de verificar a influência da adição de nióbio em relação a liga base, foi realizado o teste t, conforme observado na tabela 15.

Tabela 14 - ANOVA das microdurezas

Propriedade	α	p-valor	F	F crítico	Resultado
Microdureza	0,05	0,086	2,367	2,866	Iguais

Fonte: Próprio autor.

Como observado na tabela 15, a análise do teste t, demonstrou que não houve variação estatística significativa na microdureza das matrizes, das amostras Liga 2 e Liga 3. Para a Liga 4, o teste t indicou que há variação significativa em relação à média de microdureza da matriz, da amostra Liga 1. A adição de 1,0% em massa de Nb, resultou em um aumento médio da microdureza de 10% em relação a liga base.

Tabela 15 - Testes t das microdurezas da matriz

Análise	α	p-valor	Resultado
Liga 1 e Liga 2	0,05	0,883	Iguais
Liga 1 e Liga 3	0,05	0,655	Iguais
Liga 1 e Liga 4	0,05	0,041	Diferentes

Fonte: Próprio autor.

O aumento da microdureza com a Liga 4 e a redução da fração volumétrica de carbonetos, observado na figura 65 (a), vem de encontro com a redução no volume de carbonetos M_7C_3 pelo aumento do teor de nióbio, menor a quantidade de cromo que formaria tais carbonetos eutéticos, logo, mais cromo permanece na austenita aumentando a temperabilidade da matriz. Aumentando a microdureza da matriz por solução sólida (BEDOLLA-JACUINDE, 2016; Fiset; PEEV; RADULOVIC, 1993; KESRI; DURAND-CHARRE, 1987; ZHI et al., 2008).

5.7. ENERGIA AO IMPACTO

Realizado ensaio de Charpy em três amostras de cada liga para avaliação do efeito da adição de nióbio em relação à energia ao impacto. Os resultados obtidos apresentados na tabela 16, representam a média dos três ensaios.

Tabela 16 – Ensaio Charpy

Amostra	Energia (J)
Liga 1	4
Liga 2	4
Liga 3	4
Liga 4	4

Fonte: Próprio autor.

A literatura indica que, de forma geral, a adição de nióbio em ligas de FFBC hipoeutéticas contribui para melhorar a resistência a fratura, relacionado ao refinamento da microestrutura eutética e contribuída pela mudança na morfologia do carboneto de nióbio do tipo pétala para o tipo nodular (Fiset; PEEV; RADULOVIC,

1993). Nos resultados obtidos no presente estudo, no entanto, podem-se verificar que não houve incremento na energia ao impacto com a adição sistemática de nióbio.

Estes resultados podem ser atribuídos a um erro de seleção do equipamento utilizado, onde no presente ensaio o erro mínimo do equipamento foi de 2J e pelo número baixo de repetições, não sendo possível avaliar um desvio padrão e validar estatisticamente a influência da adição de nióbio em relação à liga base. Outros fatores que podem ter contribuído foram as mudanças nas morfologias e tamanho das partículas de nióbio, com o aumento no teor de nióbio, como observado por Ibrahim; El-Hadad; Mourad (2017). Segundo relatado por Maja et al. (2016) e Fiset; Peev; Radulovic (1993), a tenacidade não têm relação somente com a matriz, mas também é muito dependente da fração volumétrica de carbonetos, da morfologia e tamanho dos carbonetos.

Assim como relatado por Ibrahim; El-Hadad; Mourad (2017), normalmente para os materiais metálicos um aumento na dureza da matriz pode estar associado a uma queda na tenacidade. No entanto, não foi observado uma redução da resistência à energia ao impacto com a adição de nióbio, mesmo a microdureza da matriz tendo aumentada em até 10% para a Liga 4.

Se avaliarmos os resultados obtidos na figura 69 e na tabela 16, a Liga 2 foi a que apresentou melhor relação entre resistência ao desgaste e energia ao impacto.

5.8. RESISTÊNCIA AO DESGASTE ABRASIVO

A perda volumétrica foi calculada utilizando a densidade foi determinada pelo método de Arquimedes. As densidades indicadas na tabela 17, representam a média das densidades de 5 amostras de cada uma das ligas estudadas.

Tabela 17 – Valores de densidade das amostras

Amostra	Densidade (g/cm³)	Desvio Padrão
Liga 1	7,4533	0,016
Liga 2	7,5037	0,011
Liga 3	7,4974	0,018
Liga 4	7,5072	0,018

Fonte: Próprio autor.

Na figura 69, verifica-se o gráfico comparativo da perda de volume das amostras estudadas, para condição de ensaio com carga de 130N e um tempo de 30 minutos.

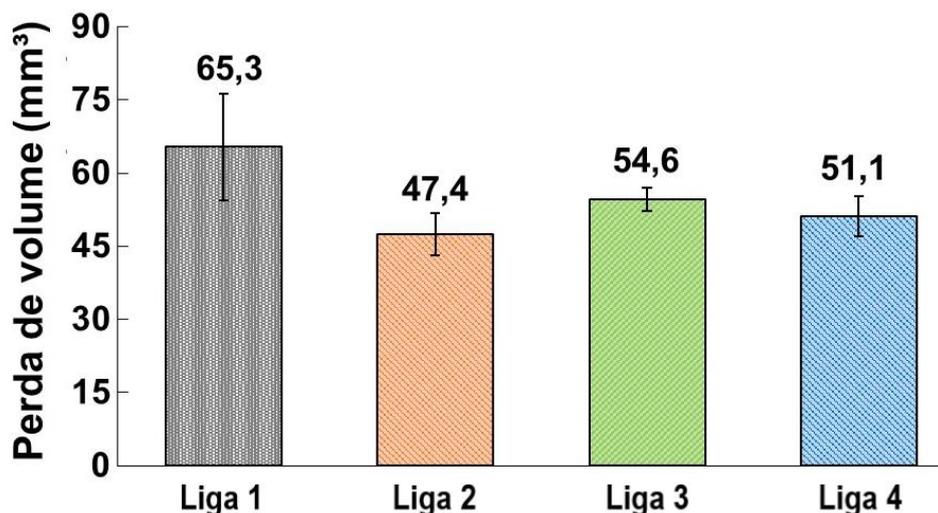


Figura 69 - Resultados dos ensaios de desgaste abrasivo, conforme ASTM G65-16

Fonte: Próprio autor.

Para a condição ensaiada (130 N, 30 minutos e areia de 50 mesh), as amostras da Liga 2 e Liga 4, apresentaram diferenças estatísticas significantes, como pode ser observado na tabela 18. Isso significa que a adição de nióbio incrementou a resistência ao desgaste do FFBC estudado. No entanto, a Liga 3, não apresentou diferença estatística significantes de resistência ao desgaste abrasivo por baixos.

Todas as ligas com adição de nióbio diminuiram a perda de volume, sendo a Liga 2, com melhor resultado.

Comparativamente à liga sem adição de nióbio, houve uma redução de 27% para a Liga 2, 16% para a Liga 3 e 22% para a Liga 4.

Tabela 18 - Testes t das taxas de desgaste com 130N

Análise	α	p-valor	Resultado
Liga 1 e Liga 2	0,05	0,009	Diferentes
Liga 1 e Liga 3	0,05	0,097	Iguais
Liga 1 e Liga 4	0,05	0,026	Diferentes

Fonte: Próprio autor.

Os resultados de desgaste abrasivo das ligas estudadas são os resultados das interações dos parâmetros microestruturais, incluindo da matriz metálica, do tipo e morfologia dos carbonetos presentes, da fração volumétrica de carbonetos e da dureza (FILIPOVIC et al., 2013b)

Observou-se na figura 45, a presença de austenita retida em todas as amostras. Mesmo não sendo possível precisar o percentual em cada uma das ligas estudadas, a Liga 2 apresentou os picos de maior intensidade e assim como verificado por Melo (2018) a liga com maior teor de austenita retida foi a que apresentou melhor resistência ao desgaste. Segundo o autor, esta contribuição da austenita retida no desempenho do desgaste abrasivo pode ser justificada por sua capacidade de encruamento e formação de martensita por deformação.

Foi verificado nas figura 48 (c), figura 49 (c) e figura 50 (c), que houve o recobrimento de carbonetos NbC em carbonetos M_7C_3 , o que favorece a resistência ao desgaste pela dissolução de nióbio no carboneto M_7C_3 e que os carbonetos estão dispersos em uma matriz martensítica.

A morfologia dos carbonetos NbC observadas foram compactas (hexagonal e arredondada) e não compactas (bastões), sendo para a Liga 2, o carboneto NbC apresentou a morfologia em forma de gancho, que contribui para manter a partícula de carboneto mais fixa na matriz. Essa boa fixação na matriz aliado à alta dureza dos carbonetos NbC faz com que os mesmos atuem na interrupção do micromecanismo de desgaste atuante, resultando em proteção da matriz e evitando o arrancamento de carbonetos M_7C_3 .

Foi observado na figura 65 (b) que a adição de nióbio, promoveu a redução do espaçamento entre os carbonetos M_7C_3 , melhorando a proteção da matriz, assim como proposto por Pintaude et al. (2009).

Observou-se na figura 68, o aumento na dureza da matriz com o aumento da adição de nióbio, aumentando a resistência ao desgaste.

Como observado por He-Xing et al., 1993, o aumento na resistência ao desgaste pela adição de nióbio, pode ser associada a formação de carbonetos NbC de elevada dureza (2400 HV), pelo aumento da microdureza da matriz, pela dissolução do nióbio em carboneto M_7C_3 , aumentando sua dureza e pela morfologia do carboneto NbC.

5.8.1. Análise das Superfícies de Desgaste

Foram realizadas imagens de MEV por elétrons secundários na superfície de desgaste, com objetivo de observar os mecanismos de desgaste atuante, na Liga 1, que foi a liga de referência para o estudo e a que foi observada a pior condição no ensaio de desgaste e nas amostras da Liga 2 e Liga 4, que foram as ligas com melhor desempenho no ensaio de desgaste abrasivo e apresentaram diferenças estatísticas significantes, como observado na tabela 18. As imagens foram obtidas da região central do corpo de prova após a realização do ensaio de desgaste com abrasivos soltos.

Para complementar a análise dos mecanismos atuantes, foram realizadas imagens MEV por elétrons secundários, da sub-superfície normal à superfície de desgaste. As imagens foram realizadas após o ensaio de desgaste com abrasivos soltos.

As figuras 70 (a - c), 71 (a - c) e 72 (a - c), apresentam micrografias da superfície de desgaste com diferentes ampliações da Liga 1, da Liga 2 e da Liga 4, respectivamente.

- I. As imagens a, com ampliação de 200X apresentam de forma geral a superfície de desgaste. Foi possível verificar que os riscos, indicados pelas setas em amarelo, estão alinhados com a direção de deslizamento dos abrasivos, em decorrência à severidade do mecanismo de desgaste. Na figura 72 (a), foi possível verificar pelas setas em vermelho que a superfície de desgaste apresentou uma trinca. Não foi possível determinar a causa do trincamento, foi realizada a mesma técnica de preparação em todas as amostras.
- II. As imagens b, com ampliação de 1000X, apresentam de forma detalhada a superfície de desgaste. Verifica-se que as regiões escuras correspondentes à matriz martensítica das ligas, foram as regiões que apresentaram maior desgaste, deixando os carbonetos susceptíveis ao desgaste. Foi possível verificar na figura 70 (b) que a liga base foi a que apresentou riscamento em maior quantidade e profundidade, na região destacada (círculo preto), observou-se que o desgaste da matriz, deixou o carboneto M_7C_3 , exposto ao desgaste. Na figura 71 (b), observou-se poucos riscos e trincamentos. Na figura 72 (b), foi possível verificar em detalhe as trincas, indicadas pelas setas vermelhas e os riscos, representados pelas setas em amarelo. Observou-se na região destacada pelo círculo preto, que um carboneto está na eminência de ser arrancado da superfície.

- III. Pelas imagens c, com ampliação de 2000X, foi possível verificar que o mecanismo atuante no desgaste nas amostras da Liga 1, Liga 2 e Liga 4 são similares. Sendo o mecanismo de desgaste atuante por deformação plástica preferencialmente na matriz por sulcamento e com pouca presença de micro corte. Com a exposição dos carbonetos foi evidenciado o trincamento dos carbonetos M_7C_3 (setas em vermelho) e com possível arrancamento de carboneto (círculo preto). Aparentemente as ligas contendo nióbio apresentaram menos microtrincamento nos carbonetos M_7C_3 . Na figura 72 (c), observou-se um microsulcamento na interface de um carboneto possivelmente NbC, em decorrência a morfologia do carboneto e a matriz. Verificou-se que a presença do carboneto modificou a trajetória do microsulcamento. Resultados semelhantes foram observados por Penagos (2016); Pacheco (2018); Antônio (2018).
- IV. Em relação as microestruturas sub-superficiais das imagens d, com ampliação de 8000X, foi observado que em todas as ligas houve o microtrincamento dos carbonetos M_7C_3 e aparentemente sem nenhuma deformação plástica nas microestruturas observadas. Independente da orientação do carboneto M_7C_3 , ser paralelo ou perpendicular à superfície de desgaste, houve trincamento paralelo à superfície de desgaste, característico de desgaste abrasivo por fraturas frágeis. Na figura 72 (d), verificou-se que a trinca ocorreu paralela à orientação do M_7C_3 e que o carboneto NbC atuou como uma barreira impedindo a propagação da trinca na matriz. Na figura 72 (e), foi realizado uma imagem com ampliação de 3000X, observa-se que a geometria do carboneto NbC compacta.

Segundo Penagos et al. (2014), para estruturas refinadas, os carbonetos são susceptíveis à trincas na sub-superfície e, ao mesmo tempo, a largura das ranhuras são mais largas que o tamanho dos carbonetos, de modo que eles podem não resistir à ação abrasiva, resultando em baixa resistência à abrasão, fato que pôde ser observado na figura 72 (e) e em maior volume perdido como observada na figura 69.

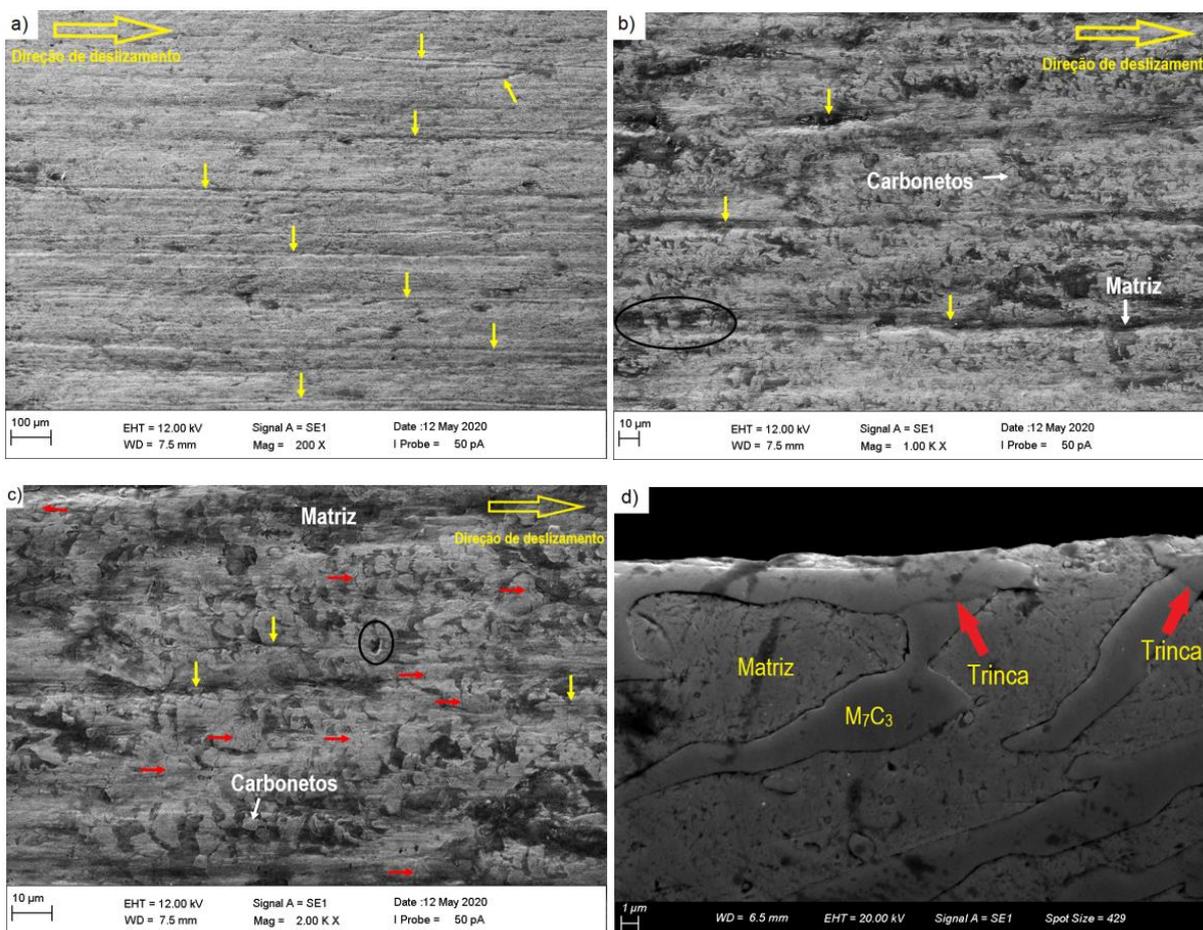


Figura 70 - Imagem MEV por elétrons secundários da superfície de desgaste da Liga 1:
 a), b) e c) e Microestrutura da sub-superfície após ensaios de desgaste: d)

Fonte: Próprio autor.

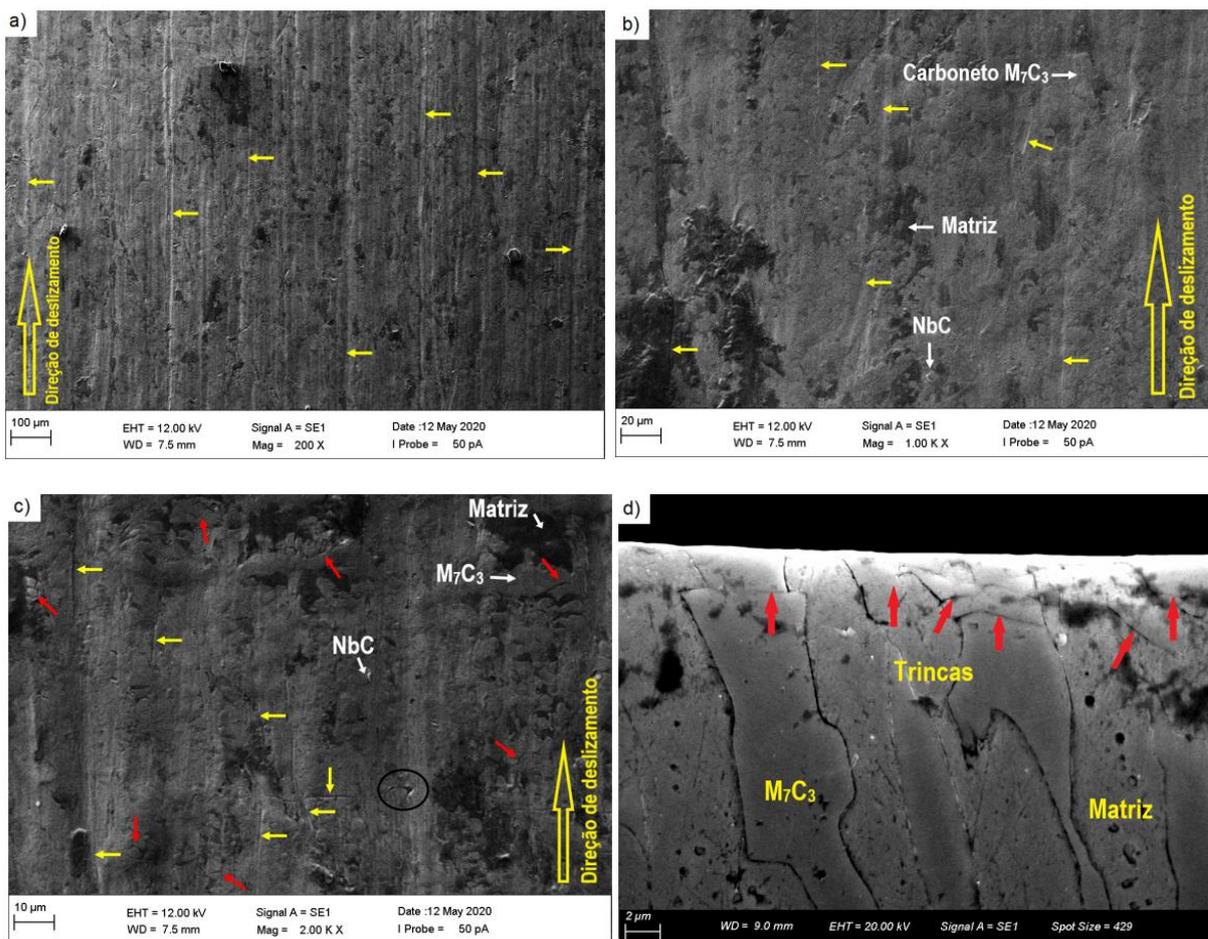


Figura 71 - Imagem MEV por elétrons secundários da superfície de desgaste da Liga 2: a), b) e c) e Microestrutura da sub-superfície após ensaios de desgaste: d)

Fonte: Próprio autor.

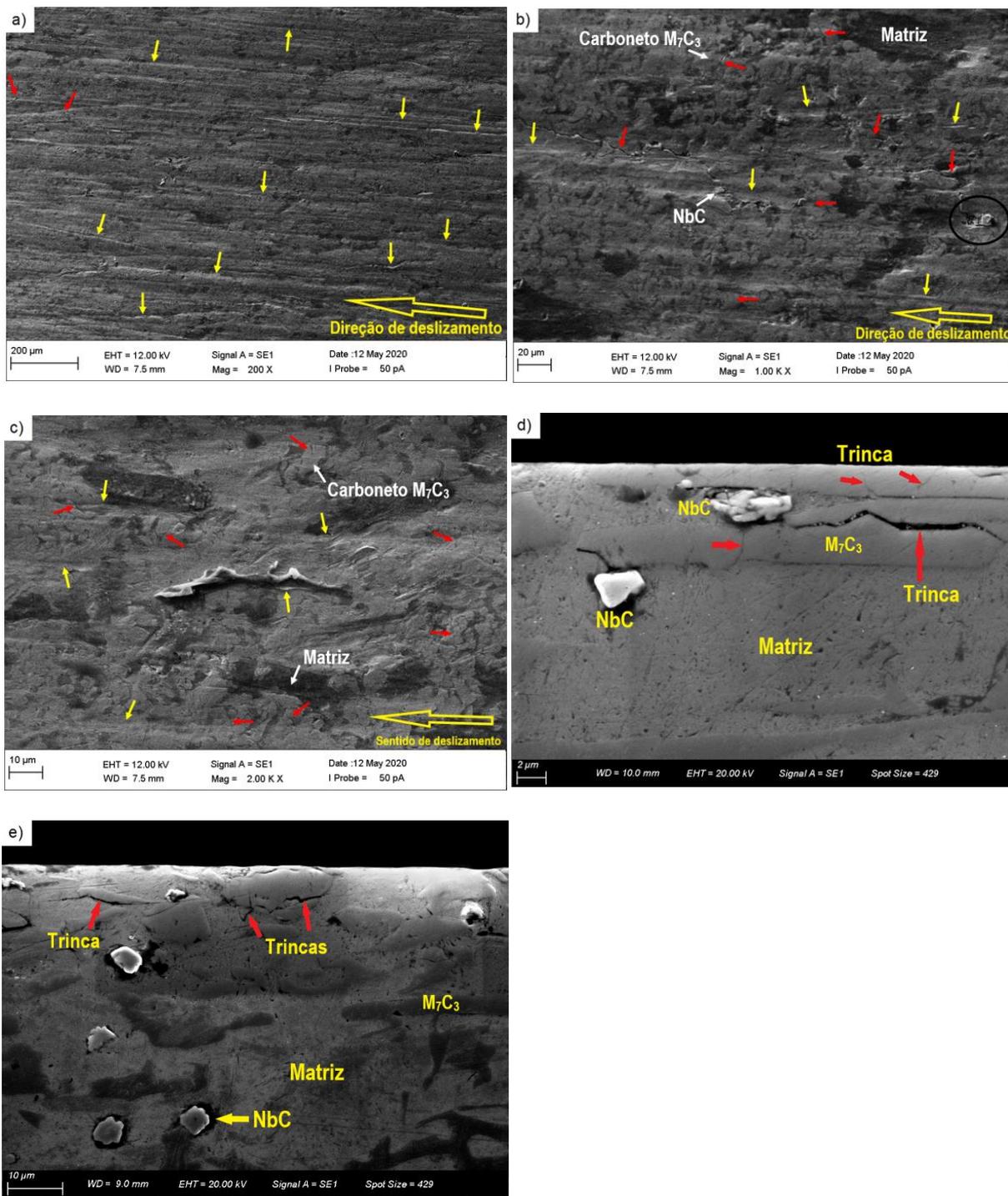


Figura 72 - Imagem MEV por elétrons secundários da superfície de desgaste da Liga 4:
a), b) e c) e Microestrutura da sub-superfície após ensaios de desgaste: d) e e)

Fonte: Próprio autor.

6. CONCLUSÕES

No presente estudo foi verificado que adições de nióbio alteraram as características da microestrutura e propriedades mecânicas de um ferro fundido branco alto cromo (FFBAC) hipoeutético contendo 26% em massa de Cr e 2,8% em massa de C. Os principais resultados estão destacados abaixo:

- A microestrutura observada após tratamento térmico de desestabilização da austenita, consistiu de uma matriz martensítica, carbonetos eutéticos $(Fe, Cr)_7C_3$ e promoveu a formação de carbonetos secundários do tipo $(Fe, Cr)_7C_3$ e $Cr_{23}C_6$. Observou-se ainda a presença de austenita retida em todas as amostras estudadas.
- Com aumento gradual do conteúdo de nióbio, foi verificada uma tendência de refinamento da microestrutura pela redução do espaçamento entre os carbonetos eutéticos M_7C_3 . Simultaneamente, implicou numa redução da fração volumétrica carbonetos M_7C_3 (V_V).
- Adições de nióbio promoveram a formação de carbonetos NbC. As morfologias dos carbonetos NbC observadas foram do tipo não compacta em forma de finas agulhas e do tipo compacta na forma de disco nodular e hexagonal. Modificando a morfologia de não compacta para compacta com o aumento do conteúdo de nióbio.
- Em relação a distribuição dos carbonetos NbC, foi observado que os mesmos se encontram isolados dispersos na matriz martensítica e em algumas regiões observa-se que os carbonetos NbC formam uma espécie de recobrimento do carboneto M_7C_3 .
- Em relação a macrodureza, verificou-se que o aumento gradual do conteúdo de nióbio não promoveu alterações significativas nas durezas superficiais das ligas estudadas. Quanto à microdureza da matriz, observou-se uma leve tendência de aumento. O maior incremento de dureza foi observado para a liga contendo 1,0% em massa de nióbio, onde verificou-se um aumento de 10% na dureza média.
- A adição gradativa de nióbio na liga FFBAC, promoveu a redução do desgaste abrasivo em relação a liga base sem adição de nióbio, com reduções no volume

removido na ordem de 27%, 16% e 22%, respectivamente para as ligas contendo 0,3%, 0,6% e 1,0% em massa de Nb.

- O mecanismo de desgaste foi predominado pela deformação plástica preferencialmente na matriz por sulcamento e com pouca presença de micro corte em todas as amostras analisadas. Com a exposição dos carbonetos é evidenciado o trincamento dos carbonetos M_7C_3 e com possível arrancamento de carbonetos.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros citam-se:

- Aumentar o teor de nióbio até 3% em massa na liga ASTM A532-19 e realizar os mesmos ensaios para comparar os resultados obtidos.
- Aumentar relação de carbono e cromo e manter os percentuais de adição de nióbio, para relacionar os resultados obtidos da liga hipoeutética com ligas de ferro fundido branco alto cromo eutética e hipereutética em relação a taxa de desgaste abrasiva.
- Alterar temperaturas de desestabilização da austenita e avaliar e comparar com os resultados obtidos neste trabalho, com a liga ASTM A532-19 III A com adição de nióbio.
- Manter os mesmos parâmetros utilizados nesse trabalho e incluir o ensaio de espectroscopia Mossbauer e comparar com a difratometria de raios X para obtenção dos teores de austenita retida.
- Manter os mesmos parâmetros utilizados nesse trabalho e incluir o ensaio de tenacidade à fratura para avaliar a influência da adição de nióbio como refinador da matriz e comparar com o resultado obtido pelo ensaio de Charpy.
- Fundir placas de desgaste e rotores de bombas de polpa com os teores de nióbio proposto neste trabalho para avaliar desempenho em campo e comparar com os resultados obtidos em laboratório.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO. Principais substâncias metálicas. **Anuário mineral brasileiro**. Brasília, 2020. 30 p.

ALBERTIN, E.; BENEDUCE NETO, F.; TEIXEIRA, I. DE O. Adequação da composição química e do tratamento térmico de ferros fundidos de alto cromo utilizando termodinâmica computacional. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v. 8, n. 4, p. 223–229, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM A532-19: standard specification for abrasion-resistant cast irons. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2019. 4 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E18-20: standard test methods for Rockwell hardness of metallic materials. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2020. 39 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E23-18: standard test methods for notched bar impact testing of metallic materials. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2018. 26 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E384-17: standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2017. 40 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G40-17: standard terminology relating to wear and erosion. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2017. 9 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G65-16: standard test method for measuring abrasion using the dry sand / rubber wheel apparatus. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2016. 14 p.

ANTÔNIO, L. M. **Influência da adição de boro na resistência ao desgaste abrasivo do ferro fundido branco alto cromo**. 2018. 117 p.: Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2018.

BEDOLLA-JACUINDE, A. et al. The effect of titanium on the wear behaviour of a 16%Cr white cast iron under pure sliding. **Wear**, v. 263, n. 1–6, p. 808–820, 2007.

BEDOLLA-JACUINDE, A. Niobium in cast irons. In: GLEBOVSKY, V. (Ed.). **Progress in metallic alloys**. 1st. ed. Croatia: InTech, 2016. cap.7, p. 187–219.

BEDOLLA-JACUINDE, A. et al. Niobium additions to a 15%Cr–3%C white iron and its effects on the microstructure and on abrasive wear behavior. **Metals**, v. 9, n. 1321, p. 1–13, 2019.

BEDOLLA-JACUINDE, A.; ARIAS, L.; HERNÁNDEZ, B. Kinetics of secondary carbides precipitation in a high-chromium white iron. **Journal of Materials**

Engineering and Performance, v. 12, n. 4, p. 371–382, 2003.

BEDOLLA-JACUINDE, A.; RAINFORTH, W. M. The wear behaviour of high-chromium white cast irons as a function of silicon and Mischmetal content. **Wear**, v. 250, n. 1–12, p. 449–461, 2001.

CARPENTER, S. D.; CARPENTER, D.; PEARCE, J. T. H. XRD and electron microscope study of a heat treated 26.6% chromium white iron microstructure. **Materials Chemistry and Physics**, v. 101, n. 1, p. 49–55, 2007.

CHATTOPADHYAY, R. **Surface Wear: analysis, treatment, and prevention**. 1st. ed. Materials Park, Ohio: ASM International, 2001. 307 p.

CHUNG, R. J. et al. Microstructure refinement of hypereutectic high Cr cast irons using hard carbide-forming elements for improved wear resistance. **Wear**, v. 301, n. 1–2, p. 695–706, 2013.

CHUNG, R. J. **University of Alberta**. 2014. 274 p.: Thesis (Doctor of philosophy in materials engineering) - University of Alberta, Edmonton, 2014.

CORONADO, J. J.; SINATORA, A. Effect of abrasive size on wear of metallic materials and its relationship with microchips morphology and wear micromechanisms : Part 2. **Wear**, v. 271, n. 9–10, p. 1804–1812, 2011.

CORTÉS-CARRILLO, E. et al. Effects of tungsten on the microstructure and on the abrasive wear behavior of a high-chromium white iron. **Wear**, v. 376–377, n. Part A, p. 77–85, 2017.

DAVIS, J. R. **Cast Irons**. 1st. ed. Materials Park, Ohio: ASM International, 1996. 494 p.

DEVORE, J. L. **Probability and statistics for engineering and sciences**. 9th. ed. Boston, MA: Cengage Learning, 2016. 768 p.

DOĞAN, Ö. N.; HAWK, J. A. Effect of carbide orientation on abrasion of high Cr white cast iron. **Wear**, v. 189, n. 1–2, p. 136–142, 1995.

DOĞAN, Ö. N.; HAWK, J. A.; LAIRD II, G. Solidification structure and abrasion resistance of high chromium white irons. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 28A, n. 6, p. 1315–1328, 1997.

DOĞAN, Ö. N.; LAIRD II, G.; HAWK, J. A. Abrasion resistance of the columnar zone in high Cr white cast irons. **Wear**, v. 181–183, n. 1, p. 342–349, 1995.

EFREMENKO, V.; SHIMIZU, K.; CHABAK, Y. Effect of Destabilizing Heat Treatment on Solid-State Phase Transformation in High-Chromium Cast Irons. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 44A, n. 12/2013, p. 5434–5446, 2013.

EYRE, T. S. Wear characteristics of metals. **Tribology International**, v. 9, n. 5, p. 203–212, 1976.

FERNÁNDEZ, J. E. et al. Materials selection to excavator teeth in mining industry. **Wear**, v. 250, n. 1–12, p. 11–18, 2001.

FILIPOVIC, M. et al. Matrix microstructure and its micro-analysis of constituent phases in As-Cast Fe-Cr-C-V alloys. **Materials Transactions**, v. 50, n. 10, p. 2488–2492, 2009.

FILIPOVIC, M. et al. Microstructure and mechanical properties of Fe-Cr-C-Nb white cast irons. **Materials and Design**, v. 47, p. 41–48, 2013a.

FILIPOVIC, M. et al. Effect of niobium and vanadium additions on the as-cast microstructure and properties of hypoeutectic fe-cr-c alloy. **ISIJ International**, v. 53, n. 12, p. 2160–2166, 2013b.

FILIPOVIC, M.; ROMHANJI, E.; KAMBEROVIC, Z. Chemical composition and morphology of M7C3 eutectic carbide in high chromium white cast iron alloyed with vanadium. **ISIJ International**, v. 52, n. 12, p. 2200–2204, 2012.

FISET, M.; PEEV, K.; RADULOVIC, M. The influence of niobium on fracture toughness and abrasion resistance in high-chromium white cast irons. **Journal of Materials Science Letters**, v. 12, p. 615–617, 1993.

GAHR, K.-H. ZUM; DOANE, D. V. Optimizing fracture toughness and abrasion resistance in white cast irons. **Metallurgical Transactions A**, v. 11A, p. 613–620, 1980.

GAHR, K. H. ZUM. Wear by hard particles. **Tribology International**, v. 31, n. 10, p. 587–596, 1998.

GUITAR, M. A. et al. High chromium cast irons: destabilized-subcritical secondary carbide precipitation and its effect on hardness and wear Properties. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 27, n. 8, p. 3877–3885, 2018.

GUNDLACH, R. B.; PARKS, J. L. Influence of abrasive hardness on the wear resistance of high chromium irons. **Wear**, v. 46, n. 1, p. 97–108, 1978.

HANDBOOK, A. The Materials Information Company. **ASM Handbook**, v. Volume 1-, 1993.

HAWK, J. A. et al. Abrasive wear failures. In: BECKER, W. T.; SHIPLEY, R. J. (Eds.). . **ASM Handbook. Vol. 11, Failure analysis and prevention**. 10th. ed. Materials Park, Ohio: ASM International, 2002. p. 1926–1958.

HE-XING, C. et al. Effect of niobium on wear resistance of 15%Cr white cast iron. **Wear**, v. 166, n. 2, p. 197–201, 1993.

HIGUERA-COBOS, O. F.; DUMITRU, F.-D.; MESA-GRAJALES, D. H. Improvement of abrasive wear resistance of the high chromium cast iron ASTM A-532 through thermal treatment cycles. **Facultad de Ingeniería (Fac. Ing.)**, v. 25, n. 41, p. 93–103, 2015.

HINCKLEY, B. et al. SEM investigation of heat treated high-chromium cast

irons. **Materials Forum**, v. 32, p. 55–71, 2007.

HOLMBERG et. al. Influence of tribology on global energy consumption, costs and emissions. **Tribology International**, v. 5, n. 3, p. 263–284, 2017.

HUTCHINGS, I.; SHIPWAY, P. **Tribology: friction and wear of engineering materials**. 2nd. ed. Kidlington: Elsevier Science, 2017. 412 p.

IBRAHIM, M. M.; EL-HADAD, S.; MOURAD, M. Enhancement of wear resistance and impact toughness of as cast hypoeutectic high chromium cast iron using niobium. **International Journal of Cast Metals Research**, p. 1–8, 2017.

INTHIDECH, S.; MATSUBARA, Y. Effect of alloying elements on variation of micro-hardness during heat treatment of hypoeutectic high chromium cast iron. **Materials Transactions**, v. 49, n. 10, p. 2322–2330, 2008.

JOST, H. P. Tribology - origin and future. **Wear**, v. 136, n. 1, p. 1–17, 1990.

JÚNIOR, R. F. P. Nióbio. *In*: RODRIGUES, A. F. S. (coord.) **Economia Mineral do Brasil**. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM, 2009. p.129-147. Disponível em: <http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/outras-publicacoes-1/3-3-niobio>. Acesso em: 25 mar. 2020.

KAGAWA, A.; KAWASHIMA, S.; OHTA, Y. Wear properties of (Fe,Cr)₇C₃ carbide bulk alloys. **Materials Transactions**, v. 33, n. 12, p. 1171–1177, 1992.

KAN, W. H. et al. Slurry erosion, sliding wear and corrosion behavior of martensitic stainless steel composites reinforced in-situ with NbC particles. **Wear**, v. 420–421, p. 149–162, 2019.

KARANTZALIS, A. E.; LEKATOU, A.; DIAVATI, E. Effect of destabilization heat treatments on the microstructure of high-chromium cast iron: a microscopy examination approach. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 18, p. 1078–1085, 2009.

KATO, K. Classification of wear mechanisms/models. *In*: STACHOWIAK, G. W. (Ed.). **Wear: Materials, mechanisms and practice**. 1st. ed. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2005. p. 9–20.

KATO, K.; ADACHI, K. Wear Mechanisms *In*: BHUSHAN, B. **Modern Tribology Handbook**. Boca Raton: CRC Press, 2000. p.273-300

KESRI, R.; DURAND-CHARRE, M. Phase equilibria, solidification and solid-state transformations of white cast irons containing niobium. **Journal of Materials Science**, v. 22, n. 8, p. 2959–2964, 1987.

KIBBLE, K. A.; PEARCE, J. T. H. Influence of heat treatment on the microstructure and hardness of 19% High-chromium Cast Irons. **CAST METALS**, v. 6, n. 1, p. 9–15, 1993.

KUSUMOTO, K. et al. Abrasive wear characteristics of Fe-2C-5Cr-5Mo-5W-

5Nb multi-component white cast iron. **Wear**, v. 376–377, n. Part A, p. 22–29, 2017.

LAIRD, G.; GUNDLACH, R.; RÖHRIG, K. **Abrasion-resistant cast iron handbook**. Schaumburg, Illinois: American Foundry Society, 2018. 222 p.

LAIRD, G.; NIELSEN, R. L.; MACMILLAN, N. H. On the nature of eutectic carbides in Cr-Ni white cast irons. **Metallurgical Transactions A**, v. 22, n. 8, p. 1709–1719, 1991.

MA, N.; RAO, Q.; ZHOU, Q. Corrosion-abrasion wear resistance of 28%Cr white cast iron containing boron. **Wear**, v. 132, n. 2, p. 347–359, 1989.

MAJA, M. E. et al. Effect of niobium on the solidification structure and properties of hypoeutectic high-chromium white cast irons. **Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy**, v. 116, n. 10, p. 981–986, 2016.

MARATRAY, F.; USSEGLIO-NANOT, R. **Facteur Affectant la Structure des Fontes Blanches au Chrome et au Molybdène**. Climax Molybdenum. **Anais...**Paris, França: 1970

MELO, I. N. R. DE. **Caracterização e avaliação da resistência ao desgaste de uma liga de ferro fundido alto cromo com adição de nióbio**. 2018. 147 p.: Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2018.

NAYAK, U. P.; GUITAR, M. A.; MÜCKLICH, F. A comparative study on the influence of chromium on the phase fraction and elemental distribution in as-cast high chromium cast irons: Simulation vs. experimentation. **Metals**, v. 10, n. 1, p. 1–13, 2020.

NELSON, G. D. **The influence of microstructure on the corrosion and wear mechanisms of high chromium white irons in highly caustic solutions**. 2010.: Tese (Doutorado) - The University of Adelaide, School of Mechanical Engineering, Adelaide, 2010. 323 p.

OLIVEIRA, C. G. DE. **Desenvolvimento e caracterização de liga de ferro fundido branco alto cromo com adição de nióbio para uso em mineração**. 2015. 159 p.: Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.

PACHECO, D. DE A. **Caracterização estrutural e propriedades mecânicas e tribológicas de ferro fundido branco alto cromo com adição de nióbio**. 2018. 159 p.: Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2018.

PEARCE, J. T. H.; ELWELL, D. W. L. Duplex nature of eutectic carbides in heat treated 30 % chromium cast iron. **Journal of Materials Science Letters**, v. 5, p. 1063–1064, 1986.

PENAGOS, J. J. et al. Structure refinement effect on two and three-body abrasion resistance of high chromium cast irons. **Wear**, v. 340–341, p. 19–24, 2015.

PENAGOS, J. J. **Efeito do refinamento da microestrutura e da adição de**

nióbio na resistência ao desgaste abrasivo de ferros fundidos de alto cromo. 2016. 120 p.: Tese (Doutorado em Ciências) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.

PENAGOS, J. J. et al. Synergetic effect of niobium and molybdenum on abrasion resistance of high chromium cast irons. **Wear**, v. 376–377, p. 983–992, 2017.

PINTAUDE, G. et al. Mild and severe wear of steels and cast irons in sliding abrasion. **Wear**, v. 267, n. 1–4, p. 19–25, 2009.

POWELL, G. L. F.; BEE, J. V. Secondary carbide precipitation in an 18 wt %Cr-1 wt % Mo white iron. **Journal of Materials Science**, v. 31, n. 3, p. 707–711, 1996.

POWELL, G. L. F.; LAIRD II, G. Structure, nucleation, growth and morphology of secondary carbides in high chromium and Cr-Ni white cast irons. **Journal of Materials Science**, v. 27, n. 1, p. 29–35, 1992.

RAYMOND, G. B. **Mechanical wear fundamentals and testing, revised and expanded.** 2nd. ed. Boca Raton, United States: CRC Press, 2004. 416 p.

SASADA, T.; OIKE, M.; EMORI, N. The effect of abrasive grain size on the transition between abrasive and adhesive wear*. **Wear**, v. 97, p. 291–302, 1984.

SCANDIAN, C. et al. Effect of molybdenum and chromium contents in sliding wear of high-chromium white cast iron: The relationship between microstructure and wear. **Wear**, v. 267, n. 1–4, p. 401–408, 2009.

STACHOWIAK, G. W.; BATCHELOR, A. W. **Engineering Tribology.** 4th. ed. Kidlington, UK: Elsevier, 2014. 884 p.

TABRETT, C. P.; SARE, I. R.; GHOMASHCHI, M. R. Microstructure-property relationships in high chromium white iron alloys. **International Materials Reviews**, v. 41, n. 2, p. 59–82, 1996.

TANG, X. H. et al. Variations in microstructure of high chromium cast irons and resultant changes in resistance to wear, corrosion and corrosive wear. **Wear**, v. 267, n. 1–4, p. 116–121, 2009.

TANG, X. H. et al. Microstructure of high (45wt.%) chromium cast irons and their resistances to wear and corrosion. **Wear**, v. 271, n. 9–10, p. 1426–1431, 2011.

THORPE, W. R.; CHICCO, B. The Fe-rich corner of the metastable C-Cr-Fe liquidus surface. **Metallurgical Transactions A**, v. 16, n. September, p. 1541–1549, 1985.

TOMOVIĆ-PETROVIĆ, S. M.; MARKOVIĆ, S. V.; ZEC, S. The effect of boron on the amount and type of carbides in chromium white irons. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 67, n. 10, p. 697–707, 2002.

WIENGMOON, A. et al. Microstructural and crystallographical study of carbides in 30wt.%Cr cast irons. **Acta Materialia**, v. 53, n. 15, p. 4143–4154, 2005.

WIENGMOON, A.; CHAIRUANGSRI, T.; PEARCE, J. T. H. A microstructural study of destabilised 30wt % Cr – 2.3wt % C high chromium cast iron. **ISIJ International**, v. 44, n. 2, p. 396–403, 2004.

WIENGMOON, A.; PEARCE, J. T. H.; CHAIRUANGSRI, T. Relationship between microstructure, hardness and corrosion resistance in 20 wt.%Cr, 27 wt.%Cr and 36 wt.%Cr high chromium cast irons. **Materials Chemistry and Physics**, v. 125, n. 3, p. 739–748, 2011.

WISNIAK, J. Charles Hatchett: The discoverer of niobium. **Educación Química**, v. 26, n. 4, p. 346–355, 2015.

ZHANG, T.; LI, D. Y. Effect of alloying yttrium on corrosion-erosion behavior of 27Cr cast white iron in different corrosive slurries. **Materials Science and Engineering: A**, v. 325, n. 1–2, p. 87–97, 2002.

ZHI, X. et al. Effect of niobium on the as-cast microstructure of hypereutectic high chromium cast iron. **Materials Letters**, v. 62, n. 6–7, p. 857–860, 2008.

ZHI, X. H.; WANG, J. X. Effect of niobium on primary carbides of hypereutectic high chromium cast iron. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 41, n. 5, p. 394–399, 2014.

ZHIGUO, Z. et al. Microstructure and wear resistance of high chromium cast iron containing niobium. **China Foundry**, v. 11, n. 3, p. 179–184, 2014.

ZHOU, J. White cast iron (II). In: ZHOU, J. (Ed.). . **Colour metallography of cast iron**. Tradução: Liu Jincheng. China Foundry, 2011. v. 8. 447–462.

ZHOU, J. White cast iron (I). In: ZHOU, J. (Ed.). . **Colour metallography of cast iron**. Tradução: Liu Jincheng. China Foundry, 2011b. v. 8. 337–349.

ZUM GAHR, K. H. **Microstructure and wear of materials**. Tribology series. Amsterdam: Elsevier, 1987, v10. 560 p.