

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS-PGMAT**

Paulo Mariot

**ESTUDO DO EFEITO DO TEOR DE MOLIBDÊNIO NO
ENDURECIMENTO DOS FERROS FUNDIDOS BRANCOS DE
ALTO CROMO.**

Florianópolis

2010

Paulo Mariot

**ESTUDO DO EFEITO DO TEOR DE MOLIBDÊNIO NO
ENDURECIMENTO DOS FERROS FUNDIDOS BRANCOS DE
ALTO CROMO.**

Dissertação de mestrado submetida
ao Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais
da Universidade Federal de Santa
Catarina para a obtenção do Grau
de Mestre em Ciência e Engenharia
de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Eng. Pedro
Amedeo Nannetti Bernardini.

Florianópolis

2010

Paulo Mariot

**ESTUDO DO EFEITO DO TEOR DE MOLIBDÊNIO NO
ENDURECIMENTO DOS FERROS FUNDIDOS BRANCOS DE
ALTO CROMO.**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 8 de setembro de 2010

Prof. Dr. Sc. Carlos Augusto Silva de Oliveira

Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Orientador: Prof. Dr. Eng. Pedro Amedeo Nannetti Bernardini
Orientador

Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Eng. Carlos Augusto Silva de Oliveira.

Universidade Federal de Santa Catarina

Prof^ª. Dr. Eng. Ana Maria Maliska

Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Eng. Wilson Luiz Gesser

Universidade do Estado de Santa Catarina

À Keiti e aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

Além de muita dedicação, persistência e trabalho, a realização desta pesquisa só foi possível graças à generosidade e ao talento das pessoas que direta ou indiretamente colaboraram para este fim, às quais agradeço:

Ao professor Pedro Bernardini, cujo companheirismo, entusiasmo e vasto conhecimento inspiram seus alunos e amigos.

À Keiti, pelo carinho, apoio infinito e compreensão, sem os quais a realização deste seria impossível.

À colega e amiga Patricia, pelo apoio, partilha de idéias e conhecimentos e companhia agradável, que foram essenciais nesse período.

Ao amigo e colega Ivens, pela constante ajuda e prestatividade em várias atividades e simpatia.

Ao pessoal da SOCIESC, campus de Joinville:

Orlando, Terezinha, Andressa, Lawrence, Joel, Felipe e Diego, pelo apoio e paciência intermináveis, sem os quais grande parte deste trabalho seria inviável.

Aos meus pais, que me apoiaram incondicionalmente em todos os momentos até aqui.

RESUMO

Os ferros fundidos brancos de alto cromo são amplamente utilizados na indústria de mineração e moagem entre outras, devido às suas propriedades de alta dureza e resistência ao desgaste abrasivo, e essas características são por sua vez, principalmente afetadas pela composição química da liga, pelos tratamentos térmicos e pelas técnicas de fabricação desses materiais. A literatura que trata dessas ligas mostra poucas informações específicas sobre o efeito da adição de molibdênio na profundidade de endurecimento de peças fundidas de diâmetro superior a 50 mm. Sabe-se que na prática industrial, mesmo em fundidos de seção menor, a seleção dos teores de elementos de liga deve considerar a seção. Neste trabalho foram fabricados cilindros de diferentes diâmetros (25, 75 e 150 mm) e de igual composição, diferindo apenas no percentual de molibdênio de zero a três por cento em massa, com o objetivo de estabelecer um perfil de dureza ao longo do diâmetro dos mesmos para cada percentual de molibdênio e para cada diâmetro. Adicionalmente, um grupo de amostras cilíndricas foi termicamente tratado, com o objetivo de desestabilizar a matriz austenítica, causando a precipitação de carbonetos secundários e a formação de martensita. Foram então analisados os efeitos de diferentes diâmetros, teores crescentes de molibdênio, e do tratamento térmico de desestabilização sobre a dureza e microestrutura de solidificação da liga metálica utilizada, cuja composição é determinada pela norma ASTM A-532. A caracterização microestrutural foi realizada via microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As fases presentes foram identificadas por análise de difração de Raios X (DRX). A macrodureza das amostras foi medida ao longo do diâmetro e a microdureza das principais fases presentes foi tomada. Os resultados mostram que a dureza apresenta queda gradual ao longo do raio das amostras no estado bruto de fusão, independentemente do teor de molibdênio. Conforme se aumenta o teor de molibdênio na liga, a macrodureza sofre gradual acréscimo, como consequência do aumento do volume de carbonetos secundários precipitados, mesmo efeito apresentado pelo aumento do diâmetro das amostras analisadas. O tratamento térmico de desestabilização da austenita mostrou efeito mais acentuado do que a adição de molibdênio no aumento na macrodureza da liga. A diminuição na velocidade de solidificação causou pronunciada alteração na dureza e na microestrutura da liga. Este trabalho também mostrou que é possível

obter peças de ferro fundido branco de alto cromo de diâmetros entre 25 e 150 mm com a composição química da liga IIB da norma ASTM A-532, isentas de perlita, sem a adição de molibdênio.

Palavras Chave: Ferro Fundido de Alto Cromo; Molibdênio; Tratamento Térmico, Macroductura.

ABSTRACT

The high chromium white cast irons are widely employed in mineral extraction industry and mining plants due to its properties of high hardness and abrasive wear resistance. These characteristics are affected mainly by chemical composition of the alloy, by heat treatment and the manufacturing techniques used for these materials. The available literature concerning these alloys includes a reduced number of specific information about the effect of the addition of molybdenum in depth hardening of castings with diameter exceeding 50 mm. In industrial practice, even in smaller section castings the selection of alloying elements levels should consider the sample section size. In this research were fabricated cylinders of different diameters (25, 75 e 150 mm) of equal composition, differing only in percentage of molybdenum from zero to three percent by weight, with the objective of establishing a hardness profile along the diameter of the samples for each molybdenum content and diameter. Additionally, a group of cylindrical samples was heat treated, with the intention of destabilizing the austenitic matrix, causing precipitation of secondary carbides. The effects of different levels of molybdenum, diameter and heat treatment of destabilization on the hardness and microstructure of the alloys (compositions determined by ASTM A-532 Standard) were analyzed. The microstructure characterization was performed via optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM). The phases present were identified by X-ray diffraction analysis (XRD). The bulk hardness was measured along samples diameter and Vickers hardness of the main phases present was measured. The obtained results show that bulk hardness presents a gradual reduction along the radius of as-cast samples, regardless of the content of molybdenum. As increasing content of molybdenum in the alloy, the bulk hardness presents gradual elevation, more steeply between 0 and 2% Mo, and a less marked between 2 and 3% Mo. The destabilization of austenite heat treatment showed stronger effect than the addition of molybdenum in increasing bulk hardness. The increase in molybdenum content causes an increase in the volume of secondary carbides precipitation. The same effect was shown by the decrease solidification rate. The decrease in solidification caused pronounced changes in hardness and microstructure of the alloy. This work also showed that it is possible to avoid pearlite formation in high chromium white cast irons with diameters between 25

and 150 mm into the compositions of IIB ASTM A-532 alloy, without the addition of molybdenum.

Key words: High Chromium white cast irons, Molybdenum, Heat treatment, Bulk Hardness.

Sumário

1.	INTRODUÇÃO.....	15
1.1	Objetivo geral	17
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1	Contexto Histórico e Tecnológico	18
3.	COMPOSIÇÃO QUÍMICA E SOLIDIFICAÇÃO DOS FERROS FUNDIDOS BRANCOS DE ALTO CROMO.....	20
3.1	Solidificação dos Ferros fundidos brancos de alto cromo	22
4.	COMPONENTES MICROESTRUTURAIS E PROPRIEDADES DOS FERROS FUNDIDOS BRANCOS DE ALTO CROMO.....	25
4.1	Matriz	25
4.1.1	Transformação da matriz	27
4.1.2	Transformação perlítica	28
4.2	Eutético (Cr_5Fe_2)C_3 ou M_7C_3	29
4.2.1	Morfologia de crescimento	29
4.2.2	Zonas de solidificação	31
4.3	Efeito do cromo e do carbono na microestrutura	32
4.3.1	Efeito da relação cromo/carbono	34
4.4	Influência da Seção do Fundido	35
4.4.1	Influência da seção no refino da microestrutura	35

4.4.2	Influência da seção na transformação da matriz.....	36
5.	TRATAMENTOS TÉRMICOS DOS FERROS FUNDIDOS BRANCOS DE ALTO CROMO.....	39
5.1	Desestabilização da Austenita.....	40
5.2	Mecanismos de Transformação da Matriz.....	40
5.3	Tempo de Austenitização	41
5.4	Temperatura de Desestabilização	43
5.5	Cinética de Precipitação dos carbonetos secundários.....	44
5.6	Efeito dos Elementos de Liga.....	46
6.	TEMPERABILIDADE.....	48
6.1	Temperabilidade no estado bruto de fusão	48
6.1.1	Cinética da transformação de fase.....	49
6.2	Temperabilidade no Tratamento Térmico	51
6.2.1	Efeito dos parâmetros de tratamento no percentual de austenita retida	52
6.2.2	Efeito da relação Cr/C.....	55
6.2.3	Seleção da composição	58
6.2.4	Correlação entre composição e diâmetro.....	58
6.3	Efeito do Teor de Molibdênio na Temperabilidade	59
6.3.1	Estado Bruto de Fusão	59
6.3.2	No estado tratado	72
6.3.3	Efeito de outros elementos químicos na temperabilidade. .	74
7.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	76

7.1	Estratégia experimental	76
7.2	Procedimento Experimental	77
7.2.1	Obtenção dos corpos de prova.....	77
7.2.2	Dimensões dos corpos de prova	78
7.2.3	Tratamento térmico.....	79
7.2.4	Preparo dos corpos de prova.....	80
7.2.5	Macro e microdurezas.....	81
7.2.6	Análises microestruturais.....	82
7.2.7	Difratometria de Raios X.....	83
8.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	84
8.1	Efeito da Velocidade de Solidificação	84
8.1.1	Efeito da velocidade de solidificação nas amostras brutas de fusão.....	84
8.1.2	Efeito da velocidade de solidificação nas amostras tratadas.....	90
8.1.3	Efeito da velocidade de solidificação nas amostras com 3% de molibdênio	94
8.2	Efeito do teor de molibdênio	98
8.2.1	No estado bruto de fusão	98
8.2.2	Efeito do teor de molibdênio no estado tratado.....	102
8.3	Síntese dos resultados de macrodureza	108
	REFERÊNCIAS	114

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Visualização 3D da superfície liquidus metaestável. Quando o vale eutético é alcançado, o declive da superfície liquidus torna-se gradualmente mais inclinado. Fonte: Laird-Gundlach-Rörrig (2000). ...	22
Figura 3.2: Classes de ferro fundido branco de alto cromo apresentadas na projeção do diagrama ternário Fe-Cr-C, com a liga IIB em destaque.	24
Figura 5.1: Curva típica do tratamento térmico de desestabilização da austenita. Fonte: Laird-Gundlach-Rörrig (2000).	40
Figura 5.3: Diâmetro das partículas precipitadas, como uma função do tempo de patamar de desestabilização para 900, 1000 e 1150°C. . Fonte: Bedolla-Jacuinde (2003).	42
Figura 5.6: Morfologia dos carbonetos secundários. Fonte: Bedolla e colaboradores (2003).	45
Figura 6.3: Influência do tempo e da temperatura de desestabilização da austenita na (a) temperatura M_s e (b) percentual de austenita retida. Fonte: Choi-Chang (1992).	52
Figura 6.14: Efeito do teor de molibdênio e cromo na macrodureza. Fonte: Carvalho-Albertin (1991).	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação das ligas de ferro fundido branco segundo a norma ASTM A532	25
Tabela 2: : Dureza das fases ferrosas dos ferros fundidos de alto cromo	30
Tabela 3 : Composição química dos corpos de prova (%).	85
Tabela 4: Dimensões dos corpos de prova (mm)	85
Tabela 5: Reagentes utilizados para a revelação das microestruturas	90

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1.....	37
Equação 2.....	58
Equação 3.....	58
Equação 4.....	60
Equação 5.....	62
Equação 6.....	68

1. INTRODUÇÃO

Quando alta dureza, resistência à abrasão combinada com certa tenacidade, e em alguns casos, resistência a corrosão são fatores críticos para o processo de produção, os ferros fundidos brancos de alto cromo são materiais dificilmente superados. Esses materiais foram o primeiro material de alta liga comercialmente produzido entre os ferros fundidos resistentes ao desgaste abrasivo (Gundlach, 1974).

Nesse contexto, esses materiais encontram ampla aplicação na indústria de mineração, sendo empregados em rolos, bolas, barras de moinhos, pás misturadoras para concreto, componentes de jatos de areia e outros componentes em que alta dureza e resistência ao desgaste são altamente solicitadas, sendo normalmente peças de grande volume e massa metálica.

Para obter suas principais propriedades, essas ligas contêm como principais elementos: C (2,0-3,6%), Cr (12-25%), Ni (0,5-1,5%), e Mo (0,5-3,0%) Laird-Gundlach-Rörig (2000).

Uma característica negativa da utilização dos ferros fundidos de alto cromo é o alto custo de seus principais elementos de liga, como o níquel e o molibdênio, somado ao fato de que em muitos casos, essas ligas são empregadas, como anteriormente citado, em peças de grande seção.

Existe um grande número de estudos sobre os efeitos do molibdênio na microestrutura e na dureza superficial dos ferros fundidos no estado bruto de fusão, porém são raras as fontes bibliográficas fundamentadas experimentalmente sobre os efeitos desse elemento na profundidade de endurecimento dos ferros fundidos brancos de alto cromo, especialmente em fundidos de seção superior a 50 mm.

Estudos como os de Maratray-Nanot (1972) e Laird-Gundlach-Rörig (2000), sobre a influência dos elementos de liga na dureza e microestrutura ao longo do raio foram realizados utilizando amostras de pequeno diâmetro e estimando-se matematicamente para o caso de seções acima desse valor.

No presente trabalho, estudou-se o efeito de crescentes teores de molibdênio na profundidade de endurecimento e na microestrutura de solidificação de amostras cilíndricas de diâmetros iguais a 25, 75 e 150 mm, de uma liga de ferro fundido branco de alto cromo de composição prevista pela norma ASTM A-532. O estudo foi realizado em amostras tanto no estado bruto de fusão quanto após tratamento térmico de desestabilização.

Aumento da dureza dos ferros fundidos de alto cromo pode ser promovido pela velocidade de solidificação a partir da temperatura liquidus, portanto corpos de prova de diferentes seções foram obtidos com, a finalidade de avaliar o efeito da variação na velocidade de solidificação nessas ligas.

Buscou-se ainda quantificar e qualificar as alterações na dureza e na microestrutura ao longo do diâmetro das amostras causadas pela alteração na composição química, e pelo tratamento térmico de desestabilização da austenita.

Foram também realizadas análises por técnicas de Microscopia Ótica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectrometria por Energia Dispersiva (EDX) e Difractometria de raios-X (DRX).

1.1 OBJETIVO GERAL

Este estudo teve como objetivo principal investigar o efeito do teor de molibdênio no endurecimento dos ferros fundidos brancos de alto cromo.

A literatura correlata disponível até o momento, apesar de investigar vastamente os efeitos de vários elementos de liga nas propriedades desses materiais, apresenta escassos resultados abordando a análise de corpos de prova de grande seção

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Esta pesquisa teve como objetivos específicos:

- Avaliar os efeitos da adição de molibdênio no perfil de endurecimento da liga em função da seção da amostra, verificando se a mesma apresenta valores mínimos de dureza exigidos por norma;
- Caracterizar as fases e microconstituintes presentes nas amostras de ferro fundido branco de alto cromo no estado bruto de fusão e medição da microdureza das mesmas;
- Avaliar o efeito do tratamento térmico adequado ao acréscimo da macrodureza da liga e microdureza da matriz;
- Comparar o efeito da adição de molibdênio no estado bruto com as amostras no estado tratado;
- Analisar qualitativamente o efeito do teor de molibdênio e da velocidade de solidificação na microestrutura e dureza dos ferros fundidos brancos de alto cromo ao longo do diâmetro das amostras analisadas;

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CONTEXTO HISTÓRICO E TECNOLÓGICO

Os ferros fundidos brancos de alto-cromo foram descobertos por volta de 1915. A descoberta foi feita por Frederick Becket, um metalurgista inglês do laboratório de pesquisa da Niagara Falls Electro Metallurgical Company. Seu objetivo era o desenvolvimento de um novo aço ferramenta em base cromo desgaste Laird-Gundlach-Rörig (2000).

Seus estudos buscavam uma alternativa para a fabricação de peças de alta dureza durante a primeira guerra mundial e não exatamente ligado ao desenvolvimento dos ferros fundidos.

Becket acabou registrando o primeiro ferro fundido de alta liga e o registrou sob a patente N° 1.245.552(US), registrando suas características como alta dureza e excelente resistência ao calor e a corrosão. O desenvolvimento e a promoção de ligas contendo de 25 a 30% Cr foi o maior passo dado na tecnologia dos ferros fundidos.

De 1920 em diante, a Electro Metallurgical Co. Usou a faixa de 15-35% cromo, 1-3% carbono, reduzindo os custos com manutenção em operações de trituração e moagem de minerais em alta temperatura, conseguindo com isso a difusão mundial de suas ligas no mercado ferro-cromo.

Por volta de 1926, com a finalidade de aumentar o mercado para o níquel, seu principal produto, a INCO financiou pesquisas que culminaram com o desenvolvimento da liga registrada como Ni-Hard, uma combinação de níquel e cromo produzindo uma estrutura de austenita e martensita com propriedades que levaram essa liga a liderar a produção mundial de ferros fundidos resistentes ao desgaste Laird-Gundlach-Rörig (2000).

Por terem uma maior tenacidade e maior resistência ao lascamento em aplicações envolvendo impacto, os ferros fundidos de alto cromo foram ganhando espaço em relação às ligas Ni-Hard, especialmente com o advento dos fornos a arco elétrico que facilitavam sua fusão.

Entre os anos 30 e 50, muitos pesquisadores não entendiam o motivo de ligas com composições muito semelhantes divergirem tão pronunciadamente em termos de durabilidade em serviço. Contudo, fundidos com pequenas seções tinham alta dureza e resistência ao

desgaste. Essas questões levaram, em 1962, a pesquisa dos efeitos de diferentes tempos de solidificação para diferentes composições dessas ligas.

Perlita, que já havia sido encontrada principalmente em peças de maior espessura foi considerada como o principal fator para a diminuição drástica da resistência ao desgaste abrasivo.

O uso de peças com núcleo vazado foi adotado para reduzir o efeito da velocidade de solidificação na formação de perlita e dispositivos medidores de intensidade magnética foram utilizados para verificar se a estrutura era austenítica (Bradley & Foster 1955).

O uso desse tipo de técnica ajudou a desenvolver um melhor conhecimento do comportamento das ligas de ferro fundido branco de alto cromo e seria o estudo precursor das pesquisas envolvendo diferentes teores de diversos elementos de liga para as variadas faixas de composição química.

Nessa época, ferros fundidos de alto cromo livres de perlita eram produzidos, muitas vezes ocasionalmente, em corridas precedidas por ligas Ni-Hard. As propriedades do níquel de aumentar a temperabilidade de ligas contendo alto teor de cromo não eram conhecidas na época.

No final dos anos 50, T.E. Norman, metalurgista da Climax Molybdenum, no estado do Colorado produziu uma liga com 15%Cr, 2%Mo, o que levou ao desenvolvimento posterior da liga Climax 20%Cr, 2%Mo, 0.5%Ni que visava garantir uma matriz livre de perlita mesmo para grandes seções e com boa resistência ao desgaste. Essa liga foi modificada posteriormente adicionando-se 1% de cobre ao invés de níquel para que não houvesse conflito com a liga 20%Cr, 2%Mo, 0,5Ni da Empresa Abex Foundry, publicada em seguida. (Matsubara e colaboradores, 2001).

A indústria européia não desenvolveu grandes esforços em melhorar a condição de lascamento encontradas nas ligas Ni-Hard e de alto-cromo e por alguns anos experimentou grandes perdas econômicas devido a isso.

Controle da Estrutura da Matriz.

No final dos anos 50 estaria estabelecido que além de depender da presença de duros carbonetos de cromo, as propriedades de dureza dos ferros fundidos brancos também dependiam da estrutura da matriz. O Union Carbide's Lab de Niagra Falls concentrou seus esforços no controle da estrutura da mesma.

Os tratamentos térmicos utilizados nesse período nos ferros fundidos resistentes ao desgaste eram os mesmos aplicados aos aços, com ganhos pouco representativos nas propriedades mecânicas desses materiais. Conseqüentemente sua utilização unicamente no estado bruto de fusão foi difundida por anos. Sabe-se hoje que a desestabilização da austenita deve ocorrer em uma temperatura igual ou acima de 900°C para a obtenção do volume ideal de carbonetos secundários precipitados.

Estudos de F. Maratray e R. Usseglio-Nanot se aprofundaram sobre o efeito dos elementos de liga na transformação da austenita após tratamento térmico. Eles investigaram principalmente os efeitos dos elementos cromo e do molibdênio na temperabilidade das ligas de ferros fundidos brancos de alto cromo, sob o apoio da Climax Molybdenum Co. Francesa.

Percebeu-se que cada concorrente industrial desenvolveu ligas promovendo a utilização de seu respectivo produto como elemento de liga.

Mais tarde, Cias aprofundou o estudo acrescentando os efeitos do níquel, manganês e do cobre, esses resultados foram publicados pela Climax Molybdenum em forma de diagramas de transformação objetivando a obtenção da melhor estrutura após tratamento térmico.

3. COMPOSIÇÃO QUÍMICA E SOLIDIFICAÇÃO DOS FERROS FUNDIDOS BRANCOS DE ALTO CROMO

Os ferros fundidos são amplamente utilizados nas situações de trabalho que exigem alta resistência ao desgaste abrasivo, e podem apresentar inúmeras variações na microestrutura em função da composição química e as condições de fabricação.

A microestrutura obtida em ferro fundido branco é resultante da composição química, da taxa de extração de calor durante a solidificação e da velocidade resfriamento (Gundlach, 1988).

A composição química dos ferros fundidos brancos resistentes ao desgaste é determinada pela Norma ASTM A-532, mostrada na Tabela 1.

Tabela 1: Classificação das ligas de ferro fundido branco segundo a norma ASTM A532 (Norma ASTM A532-93, 2003)

Classe	Tipo	Designação	Composição Química (% massa)								
			C	Mn	Si	Ni	Cr	Mo	Cu	P	S
I	A	Ni-Cr-HC	2,8 - 3,6	2,0 máx	0,8 máx	3,3 - 5,0	1,4 - 4,0	1,0 máx	0,3 máx	0,15máx
I	B	Ni-Cr-LC	2,4 - 3,0	2,0 máx	0,8 máx	3,3 - 5,0	1,4 - 4,0	1,0 máx	0,3 máx	0,15máx
I	C	Ni-Cr-GB	2,5 - 3,7	2,0 máx	0,8 máx	4,0 máx	1,1 - 2,5	1,0 máx	0,3 máx	0,15máx
I	D	Ni-HiCr	2,5 - 3,6	2,0 máx	2,0 máx	5,0 - 7,0	7,0 - 11,0	1,5 máx	0,1 máx	0,15máx
II	A	12%Cr	2,0 - 3,3	2,0 máx	1,5 máx	2,5 máx	11,0 - 14,0	3,0 máx	1,2 máx	0,1 máx	0,06máx
II	B	15%Cr-Mo	2,0 - 3,3	2,0 máx	1,5 máx	2,5 máx	14,0 - 18,0	3,0 máx	1,2 máx	0,1 máx	0,06máx
II	C	15%Cr-Mo	2,8 - 3,6	2,0 máx	1,0 - 2,2	2,5 máx	14,0 - 18,0	3,0 máx	1,2 máx	0,1 máx	0,06máx
II	D	20%Cr-Mo	2,0 - 2,6	2,0 máx	1,0 - 2,2	2,5 máx	18,0 - 23,0	3,0 máx	1,2 máx	0,1 máx	0,06máx
II	E	20%Cr-Mo	2,0 - 3,2	2,0 máx	1,0 - 2,2	2,5 máx	18,0 - 23,0	3,0 máx	1,2 máx	0,1 máx	0,06máx
III	A	25%Cr	2,0 - 3,3	2,0 máx	1,5 máx	2,5 máx	23,0 - 30,0	3,0 máx	1,2 máx	0,1 máx	0,06máx

Fonte: Laird-Gundlach-Rörig (2000).

As ligas estudadas neste trabalho seguem a composição da classe IIB da norma transcrita acima.

3.1 SOLIDIFICAÇÃO DOS FERROS FUNDIDOS BRANCOS DE ALTO CROMO

O caminho de solidificação dos ferros fundidos brancos de alto cromo pode ser descrito pelo diagrama ternário Fe-Cr-C. As ligas da família IIB da norma ASTM A-532 solidificam através de uma reação eutética.

O entendimento da solidificação das ligas ternárias não é simples, uma vez que se deseja estudar a adição de cromo ao sistema e os diagramas binários utilizados para as ligas Fe-C não mapearão de forma satisfatória o comportamento das ligas Fe-Cr-C durante a solidificação.

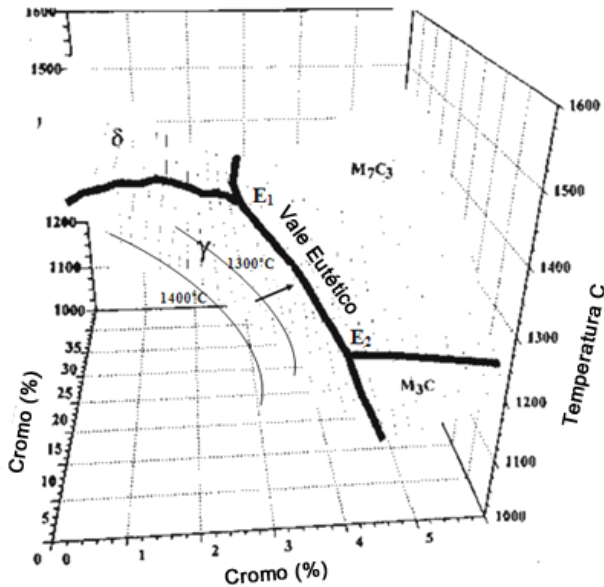


Figura 3.1: Visualização 3D da superfície liquidus metaestável. Quando o vale eutético é alcançado, o declive da superfície liquidus torna-se gradualmente mais inclinado. Fonte: Laird-Gundlach-Rörig (2000).

Introdutoriamente deve-se notar que no diagrama ternário, adotando um teor de Cr de 0%, tem-se apenas a seção do diagrama binário Fe-C. Uma das maiores diferenças entre os diagramas binários e os ternários é que linhas em duas dimensões separam as fases sólida e líquida nos diagramas binários, enquanto nos diagramas ternários, uma superfície *liquidus* separa as fases líquida e sólida (Laird-Gundlach-Rörig, 2000). A Figura 3.2 mostra a posição das ligas de ferro fundido branco de alto cromo segundo a norma ASTM A-532.

Se a liga situa-se na região limitada pela superfície γ , a solidificação começa com a formação de austenita e o líquido se enriquece em cromo e carbono até alcançar a linha E_1 - E_2 , ilustrada na Figura 3.1 com a partição do cromo e carbono entre esta e o líquido até se atingir a temperatura e composição de início de reação eutética (Laird-Gundlach-Rörig, 2000).

A reação eutética: $L \longrightarrow \gamma + M_7C_3$, prossegue com a composição do líquido seguindo na direção de E_2 , seguindo a direção da seta na Figura 3.1, até o líquido se esgotar (Sinatora, 1992).

A microestrutura após a solidificação nessas condições será constituída dendritas de austenita primária e carbonetos eutéticos de alta dureza. A solidificação do eutético $\gamma - M_7C_3$ leva à segregação de elementos de liga para o banho até que o líquido em resfriamento alcance a temperatura e concentração necessárias para a solidificação de carbonetos desses elementos (Umeda, 2001).

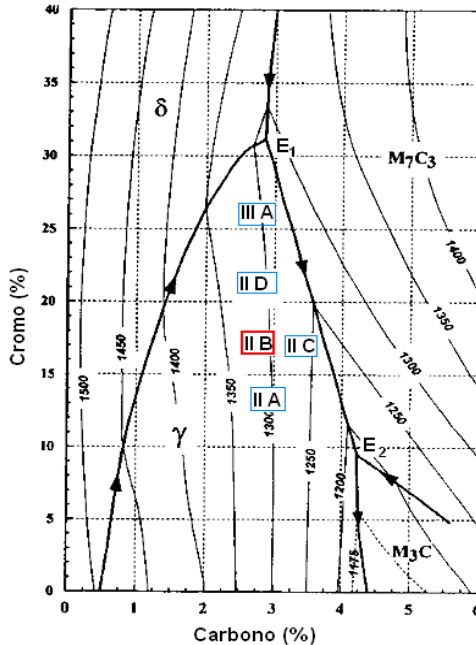


Figura 3.2: Classes de ferro fundido branco de alto cromo apresentadas na projeção do diagrama ternário Fe-Cr-C, com a liga IIB em destaque.

Fonte: Laird-Gundlach-Rörig (2000).

O comportamento descrito acima descreve os resfriamentos no equilíbrio, ou seja, sem considerar variações de velocidade de resfriamento ou heterogeneidades na composição química durante a solidificação.

Contudo, na prática comercial, a maior parte das transformações ocorre com maiores velocidades de resfriamento (não-equilíbrio), e a solidificação ocorre em uma faixa de temperatura, retardando a solidificação da fase eutética, o que resulta na supersaturação da matriz pelo cromo e carbono, favorecendo a precipitação de carbonetos secundários durante o resfriamento, especialmente para grandes seções.

Esse efeito será abordado em tópicos posteriores abordando a temperabilidade dos ferros fundidos brancos de alto cromo.

4. COMPONENTES MICROESTRUTURAIS E PROPRIEDADES DOS FERROS FUNDIDOS BRANCOS DE ALTO CROMO

A microestrutura e propriedades, dos ferros fundidos brancos foram estudadas por vários autores como Maratray (1970, 1982) Durand-Charre (1985 e 1986), Schön e Sinatora (1998), Tabrett e Sare (1998), Albertin (2001), Guessser, (2009), Preti (2004), Ortega, (2005), Laird, Gundlach e Röhrig (2000), entre outros, que estudaram a natureza e distribuição das fases durante e após a solidificação.

Segundo estes autores a microestrutura obtida em um dado ferro fundido branco é resultante da composição química, da taxa de extração de calor durante a solidificação e da velocidade de resfriamento na solidificação.

Essas ligas são chamadas de hipoeutéticas, pois se situam à esquerda da calha eutética representada nas Figuras 3.1 e 3.2 como linha E_1 - E_2 . Sua microestrutura constitui-se após a solidificação, de dendritas de austenita e eutético formado de austenita e carbonetos M_7C_3 , podendo apresentar produtos de transformação da austenita, dependendo da composição química e das condições de resfriamento (Pero-Sanz, Plaza e Verdeja, 1999).

4.1 MATRIZ

A estabilidade da matriz austenítica depende de sua homogeneidade e da taxa de resfriamento. A austenita nessas ligas é frequentemente estável à temperatura ambiente porque contém grande quantidade de carbono e elementos de liga em solução sólida. Assim sendo, a transformação da matriz durante a solidificação e resfriamento dependerá de tempos de difusão suficientemente longos (Carpenter, 2006).

A Figura 4.1 mostra a matriz austenítica de um ferro fundido de alto cromo.

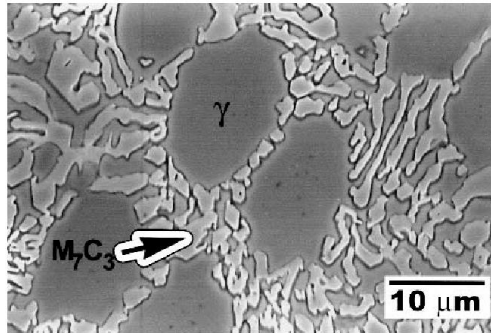


Figura 4.1: Matriz austenítica (γ) e carbonetos eutéticos (M_7C_3) de um ferro fundido contendo 2,5% C e 16% Cr, 1,8% Ni. Fonte: Bedolla-Jacuinde (2003).

A dureza da matriz austenítica quando isenta de produtos de transformação pode apresentar valores de 250 até 500HV, dependendo principalmente do percentual de elementos de liga, causando endurecimento por solução sólida (Laird-Gundlach-Rörig, 2000).

A Tabela 2 apresenta os valores típicos de dureza dos principais microconstituintes e dos carbonetos eutéticos M_7C_3 dos ferros fundidos resistentes ao desgaste.

Tabela 2: Dureza dos micro constituintes e carboneto eutético dos ferros fundidos de alto cromo.

Micro constituinte	Morfologia	Dureza HV
Austenita	Dendrítica	250 - 500
Ferrita	Dendrítica	215 - 270
Martensita	Lenticular ou Ripas	300 - 900
Perlita	Lamelar	250 - 450
Carboneto M_7C_3	Lâminas/Bastonetes	900-1300

Fonte: Laird-Gundlach-Rörig (2000).

4.1.1 Transformação da matriz

Os ferros fundidos resistentes ao desgaste da família IIB, são amplamente utilizadas na indústria de beneficiamento de minérios em peças de grande seção, como componentes de bombas e correias de alimentação.

Esses componentes, no processo de fabricação, estarão sujeitos a um maior tempo de resfriamento, favorecendo a difusão do carbono para os contornos de grão austenítico (que é dependente do tempo) podendo causar a formação de novas fases a partir da matriz (Laird-Gundlach-Rörig, 2000).

Nestas condições a matriz poderá conter produtos de transformação, como perlita ou ainda, devido ao alto percentual de carbono e elementos de liga dissolvidos, a precipitação de carbonetos secundários como mostra a micrografia da Figura 4.2 (Bedolla-Jacuinde, 2003).

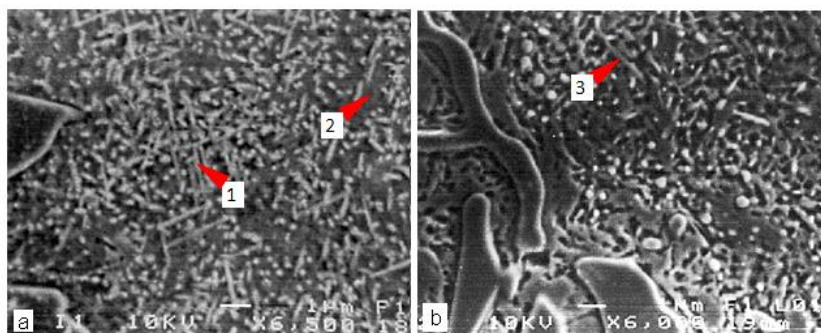


Figura 4.2: Produtos de transformação da austenita 1: carbonetos secundários, 2: austenita retida, 3: martensita. Fonte: Bedolla-Jacuinde (2003).

A precipitação de carbonetos secundários resulta na transformação de parte da austenita em martensita durante o resfriamento (Figura 4.2-b, seta). Esse fenômeno será devidamente detalhado no capítulo sobre Tratamentos térmicos.

4.1.2 Transformação perlítica

Autores como Maratray, Sinatora e Bedolla-Jacuinde, estudaram o efeito das características de solidificação na microestrutura ao fim do resfriamento nessas ligas.

Segundo Maratray, em ferros fundidos brancos de alto cromo com composições de 1,95 a 4,3% C e 11 a 24% Cr, isentos de elementos de liga estão sujeitos a apresentar transformação perlítica, mesmo em seções reduzidas (a partir de 25 mm). Segundo os autores, os elementos de liga aumentam a estabilidade da austenita, suprimindo a formação de da microestrutura perlítica.

Devido a sua baixa dureza em comparação com estruturas austeníticas-martensíticas, os ferros fundidos com esse tipo de microconstituente freqüentemente passam por tratamento térmico seguido de rápido resfriamento para obtenção de uma matriz com determinada quantidade de martensita.

Autores como Maratray-Nanot, Sinatora e Dogan-Laird, relataram que sem a adição adequada de elementos de liga, a transformação perlítica é favorecida nessas ligas no estado bruto de fusão. Contudo, os mesmos autores verificaram essa transformação apenas em corpos de prova termicamente tratados em temperaturas subcríticas (600-800°C) por longos períodos de tempo e resfriados ao ar.

Um exemplo da microestrutura perlítica resultante dessa condição é mostrada na Figura 4.3 (Karantzalis-Mavros, 2008).

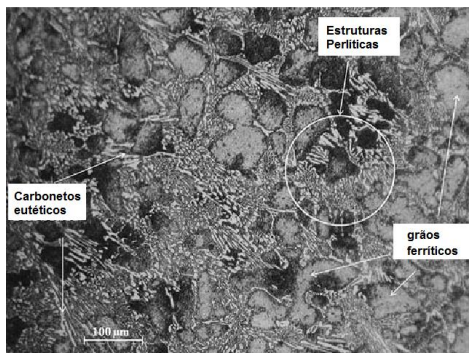


Figura 4.3: Matriz perlítica em um ferro fundido de baixo cromo. Fonte: Karantzalis-Mavros (2008).

4.2 EUTÉTICO $(Cr_5Fe_2)C_3$ OU M_7C_3

As ligas da Classe IIB, estudadas nesse trabalho, solidificam via reação eutética (Figura 3.2), e após o início da solidificação da matriz primária, continuando-se o resfriamento, a próxima fase a se formar serão os carbonetos eutéticos do tipo M_7C_3 . Esse tipo de carbonetos formado nas ligas de ferro fundido de alto cromo cresce radialmente, formando o que se convencionou chamar de colônia eutética, essa morfologia pode ser vista na Figura 4.4 (Dogan-Laird).

4.2.1 Morfologia de crescimento

Segundo Laird-Gundlach-Rörig (2000), após a nucleação, uma colônia eutética tem uma direção preferencial de crescimento, de forma que se for observada de uma direção perpendicular ao crescimento da célula eutética, a estrutura tem morfologia de rosetas com carbonetos em forma de bastonetes, (Figura 4.4).

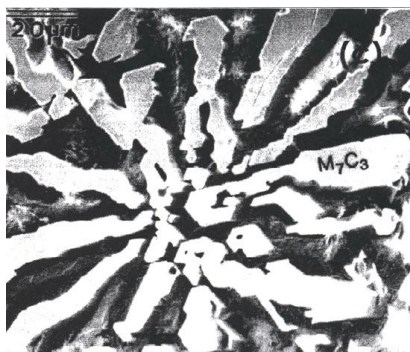


Figura 4.4: Cada colônia eutética tem uma direção de crescimento específica e individualmente os carbonetos podem ser descritos como bastões ou ripas. Fonte: Laird-Gundlach-Rörig (2000).

O mecanismo de crescimento das células eutéticas foi estudado por Laird-Dogan (1997), Bedolla (2003) e Kumar (2002), o formato em forma de rosetas é explicado pela seqüência de formação e crescimento descrita abaixo:

1. Rejeição de Cr e C pela austenita, uma vez que durante o resfriamento ocorre diminuição da solubilidade desses elementos na mesma;
2. Nucleação do carboneto a partir dos elementos Cr e C;
3. Difusão de mais átomos provenientes do líquido em direção ao núcleo formado;
4. Crescimento do carboneto M_7C_3 ;
5. Formação de austenita ao redor do eutético, devido à diminuição do fluxo de calor e do empobrecimento em Cr e C da região vizinha;
6. Repetição dos passos 1-4, resultando na morfologia mostrada na Figura 4.4;

O empobrecimento da austenita descrito no passo 5 normalmente causa a formação de uma camada de martensita ao redor do carboneto eutético, como mostram os resultados de Bedolla (2003), na micrografia da Figura 4.5.

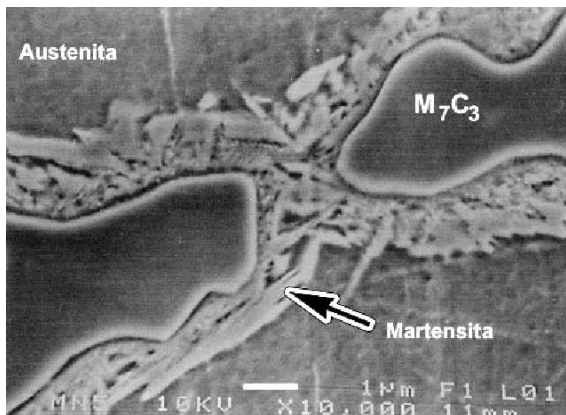


Figura 4.5: Formação de martensita nas bordas do carboneto eutético tipo M_7C_3 .
Fonte: Bedolla-Jacunde (2003).

Durante o crescimento da célula eutética, a taxa de solidificação varia dentro da mesma. Uma vez que os carbonetos do centro da célula eutética liberam calor, a velocidade de solidificação ao redor desses carbonetos diminui.

A menor taxa de solidificação na periferia favorece o crescimento em forma de lâminas, enquanto a região central solidifica em forma hexagonal. É comum encontrar cavidades no interior dos carbonetos (hexagonais) da região central da célula eutética. O mecanismo de sua formação, segundo Pearce (1984) se assemelha ao da formação de rechupes por contração em ferros fundidos, devido ao crescimento do carboneto ser em direção ao centro.

4.2.2 Zonas de solidificação

Kumar (2002) e Laird-Gundlach-Rörig, (2000) investigaram a variação na morfologia dos carbonetos de acordo com a taxa de extração de calor durante o crescimento das células eutéticas.

Na região imediatamente adjacente a superfície, a alta velocidade de solidificação faz com que os carbonetos cresçam perpendicularmente a ela, formando a zona coluna, mostrada na Figura 4.6-a

Conforme aumenta a distância em relação à superfície, a menor taxa de resfriamento na solidificação resulta no crescimento equiaxial dos carbonetos restringidos ao espaço interdendrítico, conforme seqüência de solidificação descrita anteriormente (Figura 4.6-b).

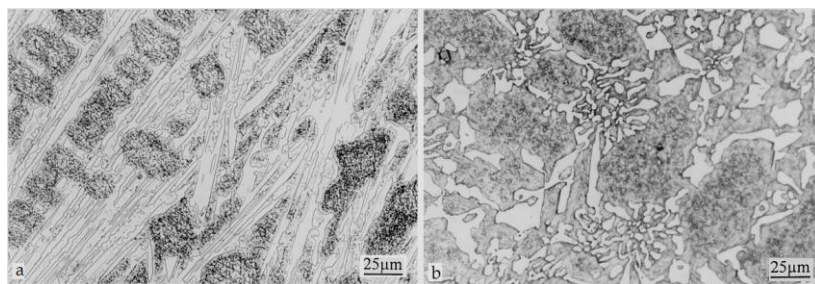


Figura 4.6: Micrografia de um ferro fundido de alto cromo mostrando a morfologia do composto eutético (a) na zona colunar e (b) na zona equiaxial. Fonte: Pero-Sanz (1999).

De acordo com (Kumar, 2002), mantendo-se constante a fração volumétrica de carbonetos, a macrodureza da liga não se altera significativamente entre as zonas colunar e equiaxial.

4.3 EFEITO DO CROMO E DO CARBONO NA MICROESTRUTURA

O cromo e o carbono são os principais elementos químicos dos ferros fundidos brancos de alto cromo, já que determinam o volume e o tipo de carboneto formado (Romanov, 1986).

As equações empíricas 1 e 2 relacionam os teores de carbono e cromo com a fração volumétrica de carbonetos eutéticos formados (FVC).

Essas equações foram obtidas por Maratray e Dogan e Laird, Gundlach e Röhrig, (2000).

$$FVC_M (\%) = 12,33(\%C) + 0,55(\%Cr) - 15,2 \quad \text{Maratray} \quad \text{Equação 1}$$

$$FVC_D (\%) = 14,05(\%C) + 0,43(\%Cr) - 22 \quad \text{Dogan} \quad \text{Equação 2}$$

Como resultado do alto teor de cromo, os carbonetos do tipo M_7C_3 têm alta dureza (1000 a 1800 HV), contribuindo para a elevação da resistência ao desgaste. O aumento do teor de cromo nos carbonetos M_7C_3 depende da variação do teor de Cr da liga, que tem efeito na dureza dos carbonetos conforme ilustra a Figura 4.7.

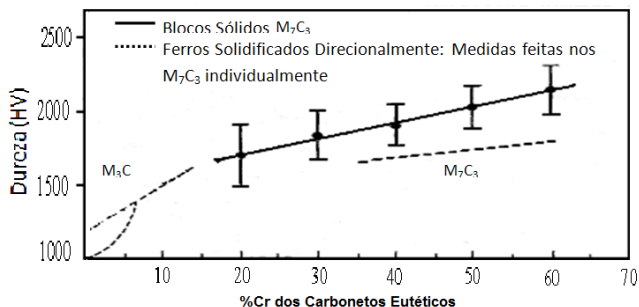


Figura 4.7: Relação entre a dureza e o teor de cromo dos carbonetos. Fonte: Laird-Gundlach-Rörig (2000).

A dureza e resistência a abrasão desses ferros fundidos são fortemente influenciadas pela fração volumétrica e morfologia dos carbonetos eutéticos. Esse efeito é ilustrado pelo gráfico da Figura 4.8 (DOGAN-LAIRD-HAWK, 1995).

Estudos de Zum-Gahr (1980) mostraram que a resistência ao desgaste abrasivo atinge seu valor ótimo quando a liga tem aproximadamente 30% de fração volumétrica desses carbonetos.

A fração volumétrica de carbonetos eutéticos (FVC) aumenta com o teor de carbono e cromo presentes na liga, porém o carbono apresenta efeito muito mais pronunciado no volume de carbonetos enquanto o percentual de cromo determina o tipo.

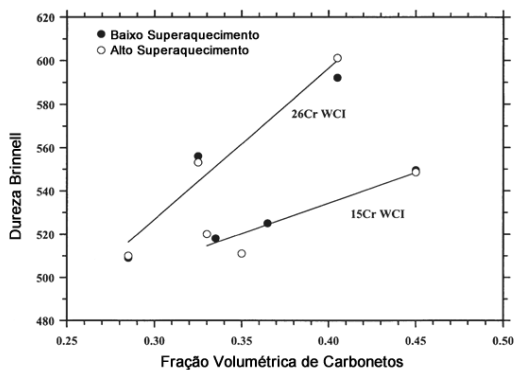


Figura 4.8: Efeito da fração volumétrica de carbonetos (FVC), na dureza da liga para teores de 15 e 26% Cr. Fonte: (Dogan-Laird-Hawk, 1995).

Segundo Laird-Dogan-Rörig (2000), mantendo-se constante o teor de carbono, o aumento do percentual de cromo, aumenta, mas principalmente a morfologia dos carbonetos eutéticos é alterada, como mostram as micrografias da Figura 4.9.

Nas ligas hipoeutéticas, o aumento do teor de cromo eleva a temperatura da reação eutética e a maior quantidade de cromo eleva a quantidade de carbonetos formada.

Ainda como resultado do maior super-resfriamento, este reduzido pela extração de calor latente na formação da austenita, a morfologia dos carbonetos se altera e ao invés do formato de lâminas crescendo axialmente (Figura 11.a), formam-se carbonetos em forma de placas (Figura 11.b). Resultados publicados por Romanov (1986) apontam o mesmo comportamento.

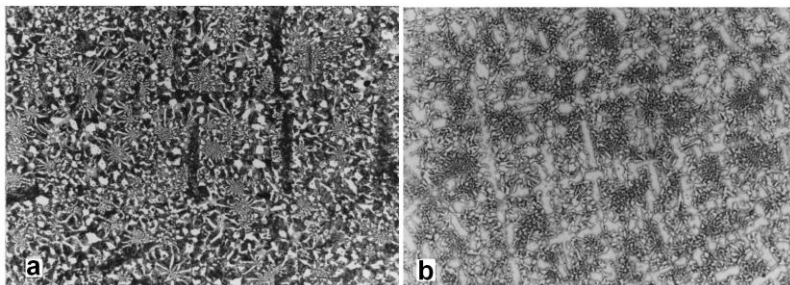


Figura 4.9: Micrografia de uma liga hipoeutética com: (a) 15%Cr e (b) hipereutética com 26%Cr. Fonte: Pero-Sanz (1999).

4.3.1 Efeito da relação cromo/carbono

A influência da relação Cr/C na microestrutura ao fim do resfriamento não mostra os mesmos resultados que o efeito dos elementos, analisados separadamente.

A influência dessa relação em certas composições compreendidas pela norma ASTM A-532 foi investigada por Huang (1992), Kumar (2002) e Romanov (1986).

As micrografias da Figura 4.10 mostram que com o aumento da relação Cr/C, a morfologia e a fração volumétrica de carbonetos eutéticos sofre alteração, passando de um formato de rosetas espaçadas

com direção de crescimento equiaxial (Figura 4.10-a) para uma estrutura hipereutética de maior continuidade (Figura 4.10-c).

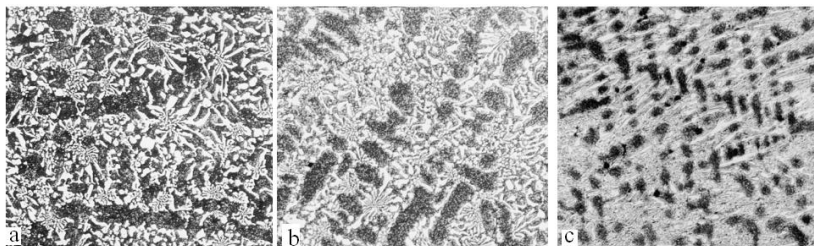


Figura 4.10: Microestruturas após resfriamento de ligas de ferro fundido de alto cromo com relações Cr/C de: (a) 3,1 (b) 6,3 (c) 10,0. Fonte: Pero-Sanz, (1999).

O cromo diminui o campo austenítico conforme aumenta seu teor na liga, permitindo que a estrutura eutética obtenha um aspecto contínuo (Laird, 2000). A elevação da relação Cr/C torna a liga para mais próxima da composição hipereutética.

Na figura, é possível observar que o aumento da relação Cr/C altera a morfologia e fração volumétrica do composto eutético.

4.4 INFLUÊNCIA DA SEÇÃO DO FUNDIDO

4.4.1 Influência da seção no refino da microestrutura

Matsubara e colaboradores, (2001) estudaram a influência das características de resfriamento na microestrutura em ligas de ferro fundido de alto cromo contendo 3% C e 10% Cr.

No estudo, resfriou-se rapidamente a liga a partir de diferentes temperaturas de austenitização, com a finalidade de simular em condições de ensaio, o efeito de diferentes diâmetros na microestrutura após solidificação.

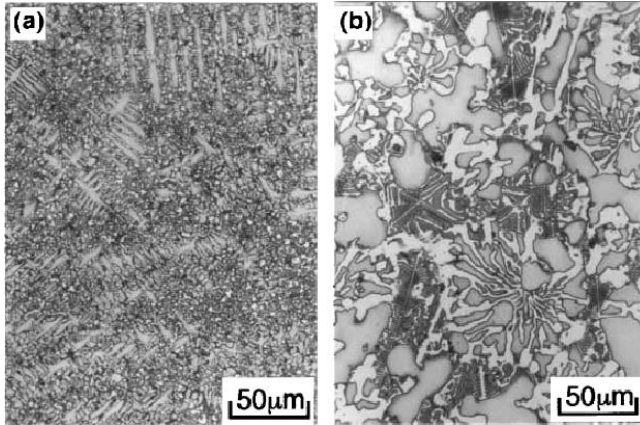


Figura 4.11: Microestrutura bruta de fusão de uma liga de alto cromo solidificada rapidamente a partir de (a) 1320°C e (b) 1000°C. Fonte: Matsubara (2001).

Na liga rapidamente resfriada a partir de 1320°C (Figura 4.11-a), a microestrutura é composta de carbonetos eutéticos refinados e a matriz é austenítica sem sinais de transformação.

Com resfriamento lento entre 1320 e 1000°C, e rápido a partir de 1000°C, o maior intervalo de tempo para a solidificação resultou em uma microestrutura de carbonetos eutéticos coalescidos, com as células eutéticas em forma de rosetas (Figura 4.11-b).

Como foi visto em tópicos anteriores, o crescimento dos carbonetos eutéticos em formato de rosetas (zona equiaxial) depende do processo de difusão do carbono e cromo para o contorno grão austenítico, esse processo é dependente do tempo, sendo favorecido para maiores intervalos de tempo de solidificação e resfriamento.

4.4.2 Influência da seção na transformação da matriz

A austenita no intervalo de resfriamento, entre A_1 e M_s , encontra-se supersaturada em carbono, cromo e elementos de liga. Essa característica resulta na estabilização da mesma e como consequência, a diminuição da temperatura de início (M_s) e de final (M_f) da transformação martensítica.

Porém, como foi constatado por Won-Chang, Umeda (1991) e Pero-Sanz, para menores velocidades de resfriamento (grandes seções) e dependendo do grau de supersaturação da matriz, ao longo do resfriamento pode ocorrer precipitação de carbonetos secundários, desestabilizando a austenita.

Essa reação ocorre segundo a equação peritética:



Estes fenômenos são mais facilmente visualizados utilizando-se um diagrama como o mostrado na Figura 4.12, proposto por Romanov (1986).

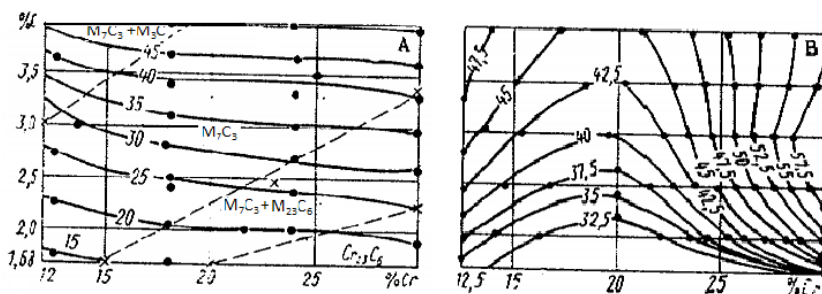


Figura 4.12: Projecção do diagrama Cr-C (a) e respectivas durezas HRC das fases. Fonte: Romanov (1986).

A Figura 4.12-a, mostra que o aumento do teor de cromo a partir de determinada fração, favorece a formação de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$, para determinada quantidade de carbono.

Sabe-se que a solubilidade do carbono e dos elementos de liga na austenita diminui com a queda na temperatura. Portanto, ao longo de maiores intervalos de resfriamento, onde a difusão dos elementos é favorecida, pode ocorrer precipitação, no estado sólido, de carbonetos de ferro e cromo (tipo $M_{23}C_6$) no interior da austenita, denominados carbonetos secundários.

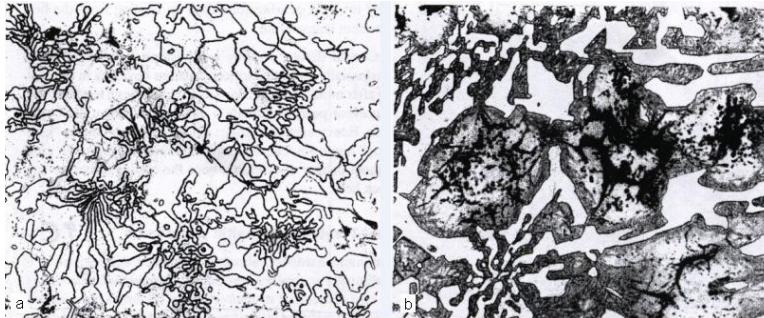


Figura 4.13: (a) microestrutura austenítica (b) microestrutura austenítica-martensítica de um ferro fundido branco contendo 15% Cr. Fonte: Laird-Gundlach-Rörig (2000).

A precipitação de carbonetos secundários torna a austenita desestabilizada, resultando na elevação da temperatura de início de transformação martensítica (Laird-Dogan-Rörig, 2000), e parte da austenita transforma-se em martensita durante o resfriamento. Esse mecanismo é o mesmo atuante durante o tratamento térmico de desestabilização da austenita, que será discutido no capítulo a seguir.

Ao fim do resfriamento o ferro fundido de alto cromo mostra uma matriz austenítica-martensítica, como mostra a Figura 4.13-b.

Segundo Bedolla e Romanov, a precipitação de carbonetos secundários causa elevação na dureza do fundido mesmo no estado bruto de fusão (Figura 4.12-b), pois desestabiliza a matriz austenítica, permitindo que certa quantidade de martensita se forme.

A precipitação de carbonetos secundários durante o resfriamento é favorecida em fundidos lentamente resfriados, porém para certas composições, também pode ocorrer com altas taxas de resfriamento, apresentando um volume de precipitação menor.

Pero-Sanz, relataram a precipitação de carbonetos secundários em corpos de prova de 19 mm de seção em uma liga base contendo 2,7%C, 17%Cr com a adição de 08%Mn (Figura 4.14).

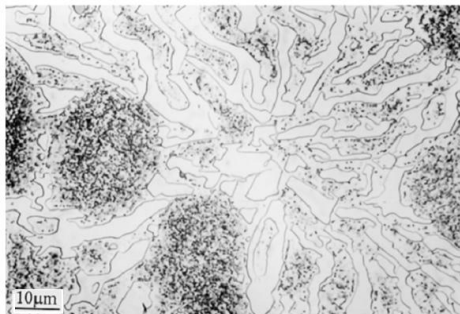


Figura 4.14: Micrografia de um ferro fundido de alto cromo hipoeutético no estado bruto de fusão. Fonte: Asensio, Pero-Sanz, (1999).

5. TRATAMENTOS TÉRMICOS NOS FERROS FUNDIDOS BRANCOS DE ALTO CROMO

Os ferros fundidos brancos de alto cromo podem apresentar uma grande variedade de propriedades, dependendo da composição, das fases e microconstituintes presentes, os quais podem variar dependendo do tratamento térmico aplicado.

De forma geral, o tratamento térmico dos ferros fundidos brancos com alto cromo visa à obtenção de matrizes martensíticas, de forma que se consiga maior dureza conjugada à resistência ao desgaste. Nesses casos o tratamento de desestabilização da matriz austenítica é o procedimento que produz os melhores resultados (Ortega, 2005).

Em determinados casos, quando se faz necessário um alívio de tensões em peças espessas comumente sujeitas a trincas formadas no resfriamento, pode-se realizar o tratamento de revenimento.

5.1 DESESTABILIZAÇÃO DA AUSTENITA

A austenita é estável em temperaturas elevadas. Elementos como cromo e carbono, manganês e níquel, quando dissolvidos na austenita, tornam a mesma estável mesmo em temperatura ambiente Laird-Gundlach-Rörig (2000).

Essa característica permite que o ferro fundido de alto cromo com matriz austenítica seja termicamente tratado visando formação de uma matriz martensítica de alta dureza.

O principal objetivo do tratamento térmico é reduzir a quantidade de carbono e cromo em solução sólida na matriz, via precipitação de carbonetos secundários. Segundo Laird-Gundlach-Rörig (2000), no tratamento de desestabilização devem-se empregar temperaturas entre 900 e 1100°C, como mostra a Figura 5.1.

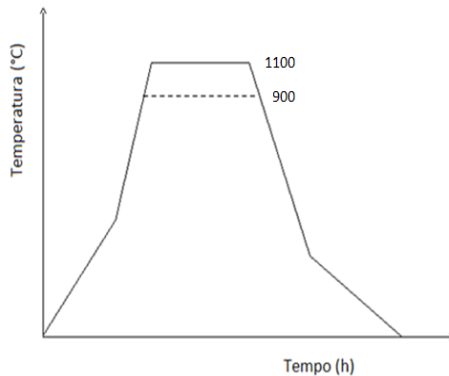


Figura 5.13: Curva típica do tratamento térmico de desestabilização da austenita. Fonte: Laird-Gundlach-Rörig (2000).

5.2 MECANISMOS DE TRANSFORMAÇÃO DA MATRIZ

A precipitação de carbonetos secundários empobrece a austenita em carbono e cromo e aumenta a temperatura de transformação martensítica, (M_s), conforme mecanismo discutido no capítulo anterior.

A estrutura resultante será de uma matriz martensítica contendo elevado volume de carbonetos secundários (do tipo $M_{23}C_6$). A Figura 5.2 mostra o efeito do tratamento térmico na precipitação de carbonetos secundários e a formação de martensita a partir da desestabilização da matriz austenítica, em comparação com a mesma liga no estado bruto de fundição.

Além da temperatura, o tempo de tratamento também altera as características da precipitação de carbonetos secundários, segundo Bedolla e colaboradores, (2003).

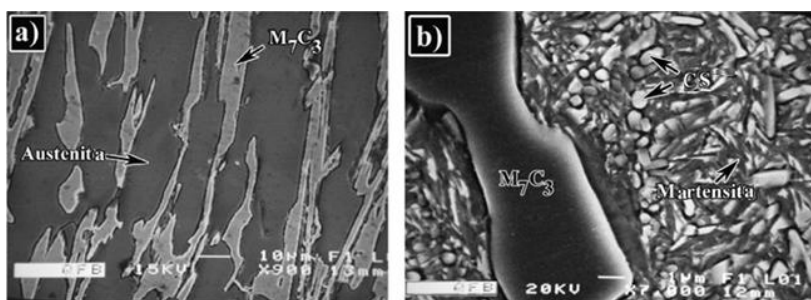


Figura 5.2: Ferro fundido de alto cromo hipoeutético contendo 2,7%C, 16,9%Cr, 1,2%Mo (a) no estado bruto de fusão, e (b) após tratamento térmico de desestabilização em temperatura de 1000°C e tempo de 1h, mostrando a precipitação de carbonetos secundários (SC). Fonte: Trabbet-Sare (1998).

5.3 TEMPO DE AUSTENITIZAÇÃO

O tratamento térmico de desestabilização da austenita deve ocorrer de forma que a reação de precipitação alcance um patamar ou equilíbrio para que se obtenha a quantidade ideal de carbonetos precipitados. Sem o controle dessa quantidade, o aumento de dureza desejado para cada liga pode não ser obtido.

Os ferros fundidos resistentes ao desgaste, no estado bruto de fundição, apresentam normalmente matrizes perlíticas ou austeníticas, (Figura 4.13.a).

Pesquisas de Pero-Sanz indicam que para essas ligas o tempo mínimo de patamar seja de quatro horas.

As Figuras 5.3, 5.4 e 5.5 ilustram a influência do tempo e da temperatura no diâmetro e volume dos carbonetos precipitados e na dureza da matriz (Bedolla), (Wiengmoon-Pearce).

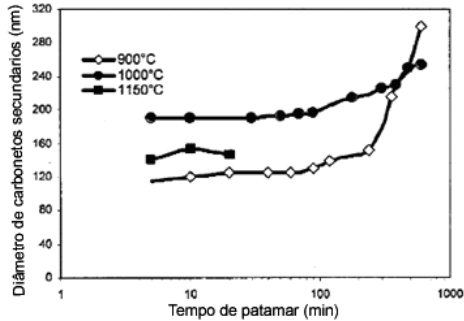


Figura 5.34: Diâmetro das partículas precipitadas, como uma função do tempo de patamar de desestabilização para 900, 1000 e 1150°C. . Fonte: Bedolla-Jacuinde (2003).

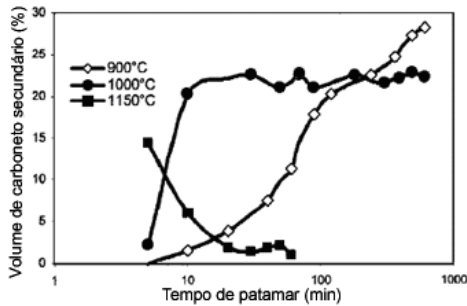


Figura 5.4: Volume de precipitação de carbonetos secundários como uma função do tempo de patamar de desestabilização para 900, 1000 e 1150°C. Fonte: Bedolla-Jacuinde (2003).

A Figura 5.4 indica que com aumento do tempo de desestabilização, o volume e o diâmetro dos carbonetos secundários precipitados sofre grande elevação. Deve-se salientar que a alteração da temperatura de desestabilização, como revela as figuras acima, também tem efeito sobre a precipitação de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$.

Segundo Bedolla-Jacuinde (2003), na temperatura de 900°C, menores quantidades de cromo e carbono podem estar em equilíbrio de composição com a austenita e o volume de precipitados aumenta, enquanto que em temperaturas superiores, em virtude da maior taxa de difusão, o coalescimento dos carbonetos é favorecido, diminuindo o volume de precipitação dos mesmos, como mostra a Figura 5.4.

5.4 TEMPERATURA DE DESESTABILIZAÇÃO

A composição química de uma liga pode ser elaborada para que se consiga uma microestrutura martensítica durante o resfriamento a partir do tratamento térmico e resfriamento. Contudo, a dureza da liga após o resfriamento é fortemente afetada pela temperatura de desestabilização da matriz austenítica. (Wiengmoon-Chairuangri-Pearce, 2003).

Essa temperatura deve ser analisada para cada caso, observando-se a composição da liga e o tamanho (seção) do fundido.

O percentual de carbono dissolvido na austenita é controlado pela temperatura de austenitização, uma vez que se trata de um processo de difusão, ou seja, a solubilidade do carbono aumenta com a temperatura de austenitização (Bedolla e colaboradores 2003).

Embora o acréscimo no percentual de carbono dissolvido produza uma martensita de alta dureza, essa característica, junto com a presença de elementos de liga como Mn e Ni, acarretará uma diminuição na faixa de temperatura de transformação martensítica (Ortega, 2005).

Conseqüentemente, a dureza aumentará com o aumento da temperatura de desestabilização até um determinado ponto, onde sofrerá queda, devido ao fator mencionado no parágrafo anterior.

Esse comportamento, em sinergia com o coalescimento e conseqüente diminuição do volume de carbonetos precipitados, leva a uma diminuição da dureza da liga e da microdureza da matriz para temperaturas acima de 1000°C, como mostrado na Figura 5.5.

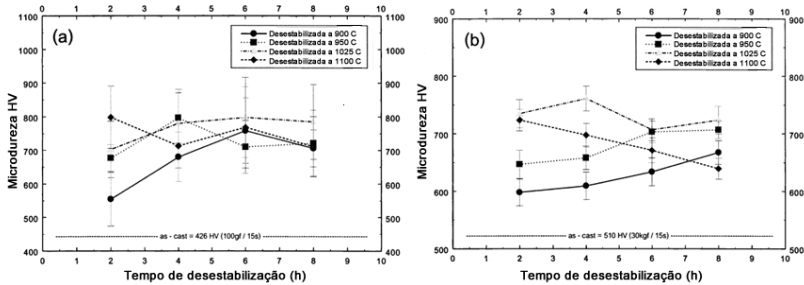


Figura 5.5: Efeito da temperatura e tempo de desestabilização na a: Microdureza e b:Macro dureza de uma liga contendo 18%Cr-2,3%C. Fonte: Wiengmoon-Pearce (2003).

5.5 CINÉTICA DE PRECIPITAÇÃO DOS CARBONETOS SECUNDÁRIOS

O volume de precipitação dos carbonetos secundários é principalmente influenciado pela composição da liga e pela temperatura de desestabilização, segundo Bedolla e colaboradores (2003).

Bedolla e colaboradores (2003) realizaram um estudo detalhado sobre a precipitação de carbonetos em liga sintética contendo 2,58% de C, 16,9% de Cr, 1,98% de Mo, 1,98% de V e 1,8% de Ni, mostrando que os carbonetos precipitados se apresentam na forma $M_{23}C_6$, apresentando morfologia cúbica, como mostra a Figura 5.6-a.

O mesmo tipo de carboneto foi reportado por Wang, Haohuai e Yang, (2006), Powell-Bee (1996). Segundo esses autores, esses carbonetos secundários podem apresentar morfologia cúbica ou de bastonetes interconectados, (Figura 5.b), ambas com um percentual de cromo em torno de 25%.

Os carbonetos finamente dispersos com forma cúbica (Figura 5.6-a), são os que precipitam durante o tratamento de desestabilização, enquanto a morfologia em forma de agulhas, mostrados na Figura 5.6-b, sofrem aumento de tamanho durante o intervalo de resfriamento a partir da temperatura de desestabilização da austenita.

Esse formato é explicado pelo maior tempo para o processo de difusão que gera seu crescimento seguindo uma direção cristalográfica preferencial.

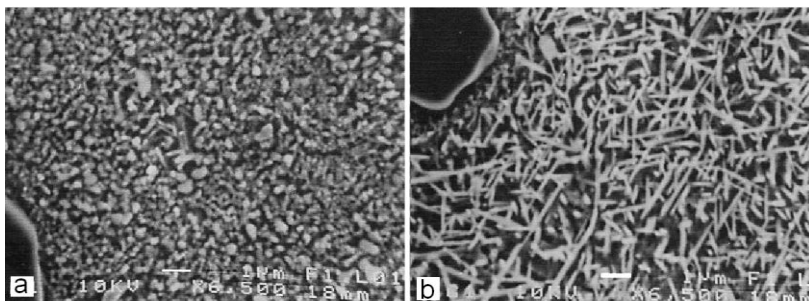


Figura 5.65: Morfologia dos carbonetos secundários. Fonte: Bedolla e colaboradores (2003).

De modo geral, a seqüência dos fenômenos da precipitação de carbonetos secundários ao longo do tempo consiste em:

a) Aumento da fração volumétrica de carbonetos secundários precipitados a partir da austenita (Figura 5.4). Na temperatura de 1150°C ocorre uma redução do volume de carbonetos precipitados, Bedolla e colaboradores, (2003) consideram que teria havido uma precipitação inicial durante a etapa de aquecimento que resultou em torno de 15% em volume para 2 minutos de patamar, mas a 1150°C ocorre a dissolução dos carbonetos anteriormente precipitados. Em outras palavras, a 1150°C a solubilidade do carbono na austenita é tão elevada que não há precipitação de carbonetos secundários.

b) Aumento da quantidade de carbonetos com o tempo, seguida por uma posterior redução desta quantidade. Novamente, a 1150°C há um comportamento diferente, pois a quantidade somente diminui, confirmando a ocorrência de dissolução dos carbonetos.

c) Coalescimento (aumento do tamanho) dos carbonetos precipitados ao longo do tempo, com a difusão do cromo e carbono provenientes da matriz, como mostra a Figura 5.6-b, o que justifica a queda na quantidade apresentada no item anterior.

A precipitação de carbonetos secundários causa a desestabilização da austenita, que pode se transformar em martensita durante o resfriamento. A micrografia da Figura 4.14 mostra a morfologia da martensita formada nessas condições.

5.6 EFEITO DOS ELEMENTOS DE LIGA

Elementos adicionados com o objetivo de aumentar a temperabilidade da liga, como Mo, Mn, Ni e Cu, influenciam na temperatura ideal para o tratamento térmico de desestabilização da austenita.

Esses elementos diminuem a temperatura de início de formação da martensita (M_s) e tendem a estabilizar a austenita. Eles também têm influência na solubilidade do carbono na austenita.

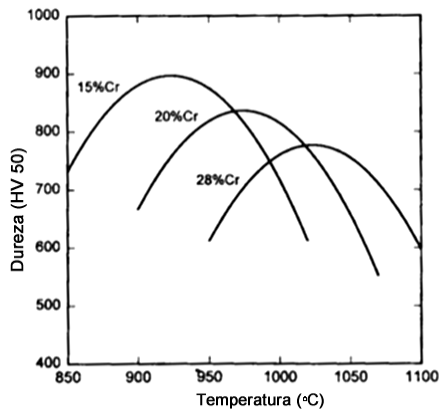


Figura 5.7: Influência do cromo e da temperatura de desestabilização na dureza. Fonte: Laird-Gundlach-Rörig (2000).

Conseqüentemente, eles alteram a temperatura ideal a que deve ser desestabilizada uma liga com determinada composição química em que estejam presentes.

Segundo Maratray (1982), os elementos de liga podem aumentar ou diminuir a temperatura de austenitização, devido a sua influência na difusão do carbono.

O cromo e o carbono influenciam o valor de temperatura de desestabilização que maximiza a dureza, conforme ilustrado na Figura 5.7. Como citado em item anterior, para ferros brancos de alto cromo da classe II segundo a Tabela 1, a literatura sugere que o valor ótimo situa-se entre 900°C e 1010°C (Laird, Gundlach e Röhrig, 2000).

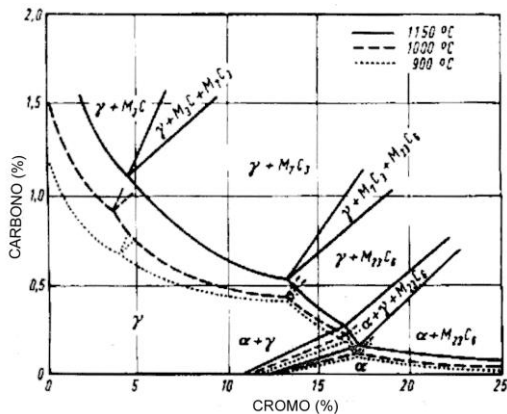


Figura 5.8 Seção isotérmica do sistema Fe-Cr-C. Fonte: Laird-Gundlach-Rörig (2000).

A Figura 5.8 ilustra uma seção isotérmica do sistema Fe-Cr-C sendo de particular interesse a linha de fronteira entre os campos $\gamma / \gamma + M_7C_3$. Consta-se que, para uma mesma temperatura, a solubilidade do carbono (elemento austenitizante) na austenita diminui com o aumento do teor de cromo (elemento ferritizante). Também se constata que, para um mesmo teor de cromo, a solubilidade do carbono na austenita aumenta com a temperatura.

Por outro lado, a precipitação de carbonetos secundários depende do tempo e, portanto, da velocidade de resfriamento dentro do molde. Em geral, ao final do resfriamento, a precipitação de carbonetos secundários não é completa, resultando em uma austenita supersaturada em carbono e cromo que, devido às baixas temperaturas M_s e M_f , possibilitam a presença de austenita retida (além de carbonetos secundários) na temperatura ambiente.

As ligas de alto cromo (II A até III A, da Tabela 1) em geral possuem no final da solidificação, uma austenita rica em cromo e carbono (resultando em alta temperabilidade e baixas temperaturas M_s e M_f).

6. TEMPERABILIDADE

Define-se temperabilidade como “a capacidade de uma liga de se transformar, parcialmente ou completamente da austenita para algum percentual de martensita quando resfriado sob certas condições” segundo Siebert, Doane e Breen (1977).

Temperabilidade é um conceito importante para o tratamento térmico das ligas ferrosas e um fator primário na seleção da composição dos ferros fundidos brancos resistentes ao desgaste, mesmo quando serão empregados no estado bruto de fusão.

No âmbito das ligas de ferro fundido branco de alto, um material tem maior temperabilidade quando pode ser resfriada de forma que se evite ou minimize a transformação da matriz austenítica para perlita ou bainita (Dodd-Dunn, 1978).

6.1 TEMPERABILIDADE NO ESTADO BRUTO DE FUSÃO

Quando a decomposição da austenita em perlita ou bainita ocorre, tanto a ferrita quanto os carbonetos se formam a partir dos grãos de austenita. A taxa de crescimento dessas fases depende da difusão do carbono e do rearranjo de átomos metálicos e, portanto, é uma reação dependente do tempo Serpik, (2007).

De acordo com esse autor, para aumentar a temperabilidade de um ferro fundido branco ao longo de sua seção, é necessário aumentar a taxa de resfriamento ou aumentar a estabilidade da austenita. Essa última pode ser diminuída a um nível em que a martensita pode ser formada já no resfriamento a partir do molde.

A temperabilidade, portanto, é determinada principalmente pela velocidade de resfriamento e pela estabilidade da austenita no intervalo $A_1 - M_s$, e essa por sua vez, depende do grau de elementos de liga dissolvidos na mesma.

No presente trabalho será adotado como parâmetro de temperabilidade, a obtenção no estado bruto de uma matriz livre de perlita e apresentando macrodureza do fundido igual ou superior do que 46 HRC. Esse valor é estipulado como mínimo para os ferros fundidos brancos de alto cromo nas normas adotadas por fabricantes e usuários (ASTM A532-93-a. 2004).

6.1.1 Cinética da transformação de fase

A Figura 6.1 apresenta o diagrama de transformação e resfriamento contínuo (CCT) para os ferros fundidos de alto cromo segundo Ikeda-Umeda (1992). Os números indicados sobre as linhas de resfriamento indicam o diâmetro do fundido, em milímetros, relativo ao tempo de resfriamento do núcleo da peça.

O diagrama pode ser utilizado para exemplificar os diferentes mecanismos atuantes durante a solidificação (representados pelos números em azul) que resultam, após o resfriamento, em estruturas austeníticas, perlíticas ou martensíticas (Ikeda-Umeda, 1992).

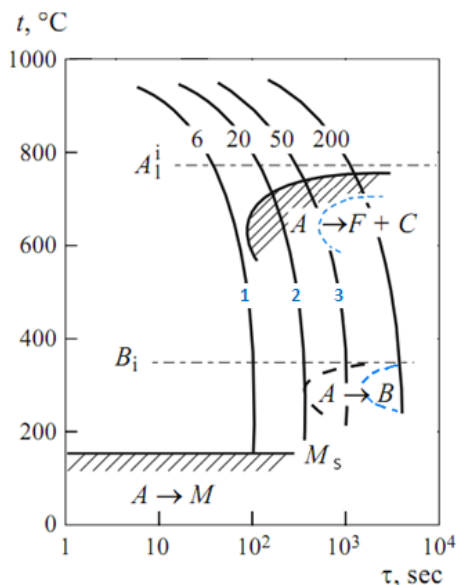


Figura 6.1: Diagrama CCT esquemático dos ferros fundidos de alto cromo. Fonte: Ikeda-Umeda (1992).

1- Alta velocidade de resfriamento/solidificação (pequena seção): Com resfriamento suficientemente rápido, a transformação perlítica pode ser completamente suprimida. A microestrutura resultante será predominantemente martensítica.

2- *Não-equilíbrio*: Nas condições comerciais normalmente encontradas, o resfriamento ocorre sob condições de não-equilíbrio e a austenita permanece supersaturada pelos elevados percentuais de cromo e carbono e outros elementos de liga em solução. O estado metaestável da matriz inibe a transformação perlítica. Nessas condições, diferentemente do previsto pelo diagrama acima, a composição não passa pelo “nariz” de transformação perlítica. A estrutura resultante dessa condição de resfriamento é austenítica/martensítica mesmo em fundidos de seção superior a 50 mm.

Nesses fundidos de grande seção, a supersaturação da matriz pelos elementos de liga diminui a solubilidade do carbono que precipita na forma de carbonetos secundários, empobrecendo a matriz em cromo e carbono, causando elevação na temperatura M_s . É interessante citar que esse é o mesmo mecanismo atuante no tratamento térmico de desestabilização da austenita, que resulta na formação de uma matriz martensítica e carbonetos secundários precipitados (Figura 6.2- b).

3- *Equilíbrio*: A matriz austenítica é estável a temperaturas abaixo de A_1 . Com resfriamento lento abaixo de A_1 , a austenita se transformará em perlita ou bainita podendo ainda haver a precipitação de cromo na forma de carbonetos. A transformação perlítica ocorre em temperaturas logo abaixo da temperatura crítica. A bainita se forma em temperaturas intermediárias entre 204 e 427°C. (transformação dependente de difusão do carbono, ou seja, do tempo).

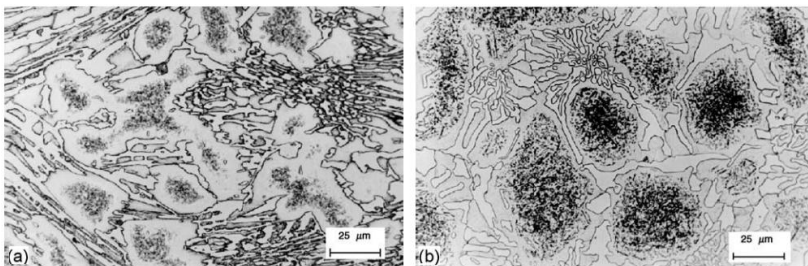


Figura 6.2: Precipitação de carbonetos secundários causada pela desestabilização da matriz no estado bruto de fusão. Ferro fundido de alto cromo contendo 16%Cr no (a) estado bruto, (b) estado tratado. Fonte: Asensio, Pero-Sanz, (2003).

A transformação martensítica ocorre durante o resfriamento em temperaturas abaixo de 204°C, formando a estrutura precipitada mostrada na Figura 26.b. É importante destacar que a transformação martensítica não é dependente do tempo, e ocorre por um mecanismo diferente da perlita ou bainita.

Essa transformação só pode ocorrer quando se atinge uma temperatura definida (M_s), e continua apenas se o resfriamento prossegue. A transformação martensítica ocorre durante um intervalo de temperatura de cerca de 150°C. Se o resfriamento é interrompido, dentro dessa faixa de temperatura, a formação de martensita cessa e certo volume de austenita permanece retida na estrutura.

Quando elementos de liga são adicionados aos ferros fundidos, a cinética de transformação de fase da perlita e bainita é retardada, ou seja, o tempo para nucleação e crescimento da perlita é aumentado, aumentando a temperabilidade da liga (Romanov, 1986).

Conseqüentemente, com a adição de elementos de liga, é possível que se obtenha martensita em peças de maior seção mesmo com resfriamento ao ar.

Os elementos comumente utilizados para aumentar a temperabilidade dos ferros fundidos brancos resistentes ao desgaste são cromo, molibdênio, níquel, manganês e cobre, sendo que cada um deles atua com diferente intensidade nesse acréscimo, como será visto em tópico posterior (Equação 4).

6.2 TEMPERABILIDADE NO TRATAMENTO TÉRMICO

Na fabricação dos ferros fundidos brancos de alto cromo, quando se busca a máxima dureza e resistência ao desgaste, uma matriz martensítica deve ser obtida por tratamento térmico e com adequadas quantidades de elementos de liga com a finalidade de se evitar a transformação perlítica durante o resfriamento (Serpik, 2007). As principais variáveis relativas ao tratamento térmico de desestabilização, que interferem na temperabilidade desse grupo de ferros fundidos são discutidas abaixo.

No presente trabalho será adotado como parâmetro de temperabilidade, a obtenção após tratamento térmico, de um fundido apresentando macrodureza igual ou superior do que 56 HRC. Esse valor é estipulado como mínimo para os ferros fundidos brancos de alto

romo nas normas adotadas por fabricantes e usuários (ASTM A532-93-a. 2004).

6.2.1 Efeito dos parâmetros de tratamento no percentual de austenita retida

Durante o tratamento térmico, a temperatura e o tempo, de desestabilização determinarão a solubilidade do carbono, do cromo e dos demais elementos de liga na austenita. Conseqüentemente, essas variáveis têm forte influência na temperatura M_s e no volume final de austenita não transformada.

O efeito da temperatura de austenitização no tratamento de desestabilização foi estudado por Choi-Chang, 1992), cujos resultados estão ilustrados na Figura 6.3.

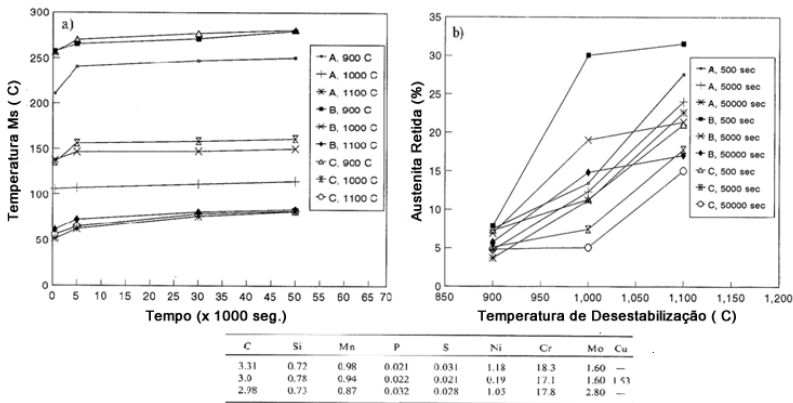


Figura 6.36: Influência do tempo e da temperatura de desestabilização da austenita na (a) temperatura M_s e (b) percentual de austenita retida. Fonte: Choi-Chang (1992).

A figura compara, para diferentes composições, o efeito da temperatura e tempo de patamar do tratamento térmico de desestabilização na temperatura M_s e no percentual de austenita retida.

Com o aumento da temperatura de desestabilização, a solubilidade dos elementos de liga na austenita aumenta, aumentando a estabilidade da austenita durante o resfriamento. Como consequência, a temperatura M_s sofre queda, especialmente pelo forte efeito do carbono, resultando em um maior volume de austenita retida.

Mantida constante a temperatura de patamar, o aumento do tempo de desestabilização causa diminuição da quantidade de austenita retida, devido ao aumento da temperatura M_s causado pela precipitação de carbonetos secundários.

A queda na dureza conforme o avança do tempo de tratamento após o ponto de dureza máxima deve-se ao equilíbrio do processo de precipitação de carbonetos e posterior coalescimento dos mesmos. Na amostra tratada com patamar de temperatura de 1150°C, a drástica elevação do volume de austenita retida ainda contribui efetivamente para a queda na dureza como mostra a Figura 6.4-b (Bedolla e colaboradores, 2003).

É relevante a observação de que a temperatura de desestabilização tem maior efeito sobre a quantidade de austenita retida do que o teor de elementos de liga adicionado.

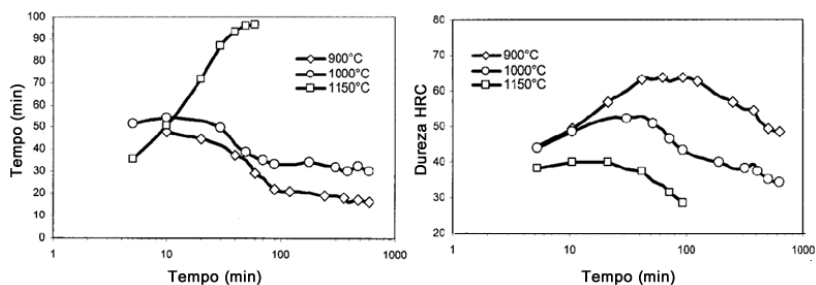


Figura 6.4: Influência do tempo e temperatura de desestabilização da austenita em uma liga com 2,5% C, 16,9% Cr, 1,8% Ni. Fonte: Bedolla e colaboradores (2003).

Em temperaturas de tratamento acima de 1150°C, o aumento agudo da solubilidade do carbono e do cromo na austenita faz com que a mesma apresente forte estabilização, o que explica o aumento do percentual dessa fase com o tempo, observado na Figura 6.4-a.

O aspecto da austenita retida em uma matriz martensítica pode ser observado na micrografia da Figura 6.5.

Para uma dada temperatura de desestabilização, o volume de martensita formada aumenta com o volume de carbonetos secundários (Maratray, 1970).

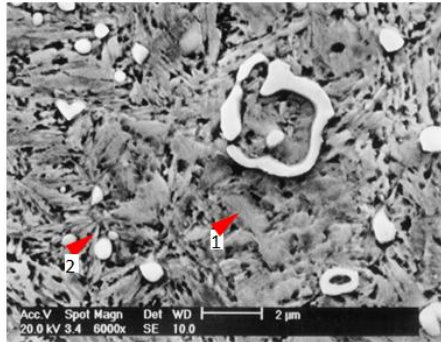


Figura 6.5: Ferro fundido branco de alto cromo após tratamento de desestabilização da austenita, mostrando os microconstituintes 1: austenita retida, 2: martensita. Fonte: Asensio, Pero-Sanz, (2003).

A relação entre a temperatura M_s e o percentual de austenita não transformada também foi estudada por Sinatora-Albertin, (1991) (Figura 6.6) utilizando-se diversas composições de ferros fundidos de alto cromo, analisando ainda a relação Cr/C na temperabilidade dessas ligas.

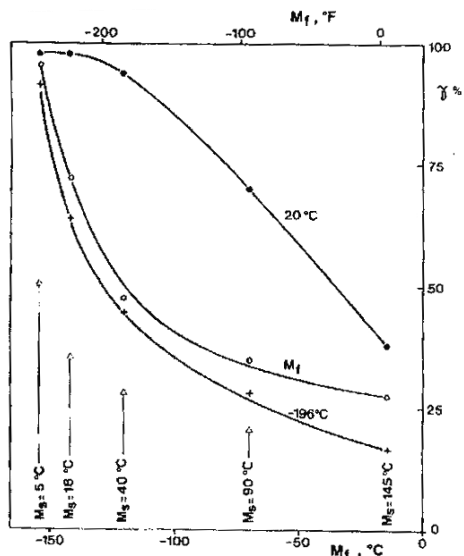


Figura 6.6: Efeito da temperatura de início de formação de martensita (M_s) no percentual de austenita retida. Fonte: Sinatora-Albertin, (1991).

A Figura 6.6 mostra que o aumento da temperatura M_s causa redução no volume de austenita retida na estrutura dos ferros fundidos brancos de alto cromo.

6.2.2 Efeito da relação Cr/C

A elevação da razão Cr/C causa gradual aumento na temperabilidade, pois a transformação perlítica é inibida.

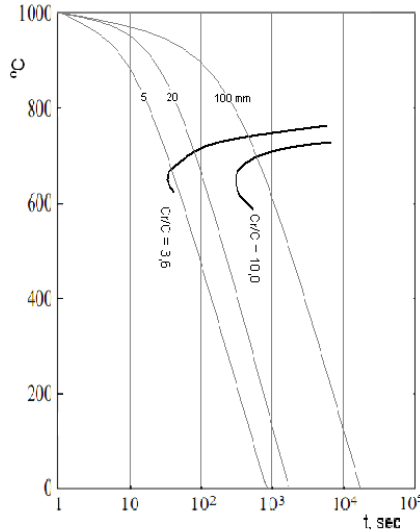


Figura 6.7: Diagrama de resfriamento contínuo mostrando o efeito da relação Cr/C na temperabilidade. Fonte: Sinatora-Albertin (1991).

O efeito do aumento da relação Cr/C na temperabilidade é evidenciado pelo diagrama da Figura 6.7, que mostra que com uma relação de cromo em relação ao carbono igual a 10, a curva de transformação da austenita em perlita é deslocada para maiores tempos de resfriamento. Os números sobre as linhas de resfriamento correspondem ao diâmetro equivalente ao tempo de resfriamento (Laird-Gundlach-Rörrig, 2000).

Segundo Rozhkova-Romanov, (1986) o aumento da relação Cr/C tem diferentes efeitos dependendo da faixa de seu valor. Esse comportamento é demonstrado pelo diagrama da Figura 4.12-a

- Baixos valores: Assim como ocorre com outros elementos de liga como níquel, cobre e molibdênio, torna a austenita estabilizada em temperaturas entre A_1 e M_s , inibindo a transformação da matriz e causando redução da temperatura M_s e aumento do percentual de austenita retida, especialmente em condições de rápido resfriamento. Esse comportamento é explicado pelo aumento linear do percentual de cromo dissolvido na matriz com o aumento da razão Cr/C da liga. A microestrutura primária consiste de austenita e carbonetos do tipo M_7C_3 .

- Valores acima de 8: Com a elevação dessa relação a partir de determinados valores, o cromo passa a precipitar na forma de carbonetos secundários, tendo como resultado, o aumento da temperatura de início de transformação martensítica, o que contribui para um maior volume de martensita e aumento da dureza. A microestrutura resulta em austenita, carbonetos do tipo M_7C_3 e carbonetos secundários ($M_{23}C_6$) precipitados, com a formação de martensita.

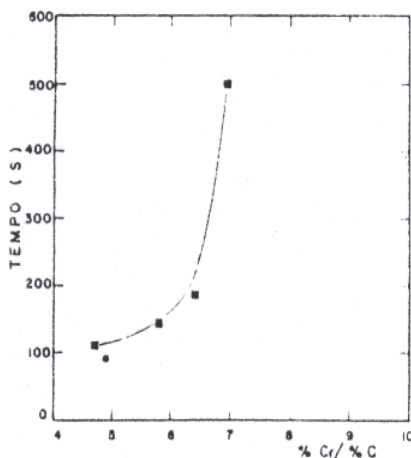


Figura 6.8: Efeito da relação Cr/C na temperabilidade. Fonte: Sinatora-Albertin (1991).

Sinatora-Albertin (1981), estudaram a temperabilidade de ligas de ferro fundido de alto cromo em várias composições. Suas principais observações são sintetizadas pela Figura 6.8.

Os autores utilizaram como parâmetro para medição da temperabilidade, o tempo de tratamento térmico em temperatura subcrítica, até a formação de quantidades de perlita que resultasse em dureza inferior a 56 HRC.

Os resultados mostrados pela Figura 6.8 revelam o aumento da temperabilidade conforme se aumenta a relação Cr/C.

6.2.3 Seleção da composição

Já foi citado que a quantidades muito baixas de Mn, Ni e Cu na liga, diminui a temperabilidade dos ferros fundidos brancos de alto cromo. Por outro lado, se esses elementos estiverem presentes em quantidades acima de certos percentuais, levam a diminuição da temperatura Ms e conseqüentemente à formação de excesso de austenita retida, levando a diminuição da dureza da liga.

Dodd, (1978), (Laird-Gundlach-Rörig) consideraram como indicativo da temperabilidade, o tempo (em segundos) necessário para se alcançar a curva de transformação perlítica. Seus resultados indicam que o efeito do Ni e Cu para a temperabilidade é sensivelmente aumentado quando uma pequena quantidade de molibdênio (cerca de 0,5% em massa), é adicionada, mostrando que esse elemento possui efeito sinérgico com o Ni e o Cu. Essa relação foi descrita pela equação:

$$T_{(seg)} = 1.07 + 0.43(\%Ni) + 0.44(\%Cu) + 0.25 (\%Cr/C) + 0.59(\%Mo \times \%Mn) + 0.56(\%Mo \times \%Ni) \quad \text{Equação 4}$$

Onde T = Tempo para se alcançar a curva de transformação perlítica, em segundos.

6.2.4 Correlação entre composição e diâmetro

Para cada composição há uma taxa de resfriamento crítica necessária para evitar o “nariz” perlítico do diagrama de transformação em resfriamento contínuo (Figura 6.1).

Com base na Equação 4, Laird-Gundlach-Rörig (2000), estipularam, em função na composição química, a seção máxima que deverá ter determinado fundido para que se evite a formação de perlita, dada pela Equação 5.

$$\text{Log } S = 0,06 + 0,39(\%Ni) + 0,4(\%Cu) + 0,23(\%Cr/C) + 0,53(\%Mo \times \%Mn) + 0,50(\%Mo \times \%Ni). \quad \text{Equação 5}$$

Onde S = Diâmetro máximo que garante resfriamento sem a formação de perlita, em milímetros.

6.3 EFEITO DO TEOR DE MOLIBDÊNIO NA TEMPERABILIDADE

Os efeitos da adição de molibdênio nos ferros fundidos brancos foram estudados por diversos autores como Maratray (1970), Laird-Gundlach (2000), Sinatora, Serpik, Ikeda e colaboradores (1992), sendo reportado como a sua principal função, o aumento da temperabilidade desses materiais. Nessas ligas esse elemento é comumente utilizado em percentuais entre 0,5 e 3% para o aumento da temperabilidade das mesmas.

Uma das restrições para o seu uso é seu custo elevado, pelo qual se tem realizado pesquisas para empregar menores teores de molibdênio em combinação com adições de outros elementos, (Sinatora e Albertin, 1992).

A partição desse elemento se dá entre a matriz e os carbonetos M_7C_3 e Mo_2C , sendo que a parte dissolvida na matriz atua diretamente na temperabilidade (Sinatora, Goldentein, Albertin, 1991), (Regattieri, De Mello e Scandian, 2006), (Carvalho, Macedo, De Mello, 2005).

6.3.1 Efeito do molibdênio na temperabilidade: Estado Bruto de Fusão

6.3.1.1 Influência do molibdênio na cinética de transformação de fase

De forma geral, o efeito do molibdênio na temperabilidade segue os mesmos mecanismos de outros elementos de liga como manganês, níquel ou cobre tendo como principal efeito, a diminuição da cinética de transformação da austenita em perlita (Gundlach-Laird).

Sinatora (1986), ao estudar as características de solidificação dos ferros fundidos de alto cromo contendo 2,5% C e 15% Cr, verificou que, com a adição de molibdênio, a temperatura liquidus para a formação da fase primária austenítica e da fase eutética diminuem. Esse comportamento é ilustrado pela Figura 6.9.

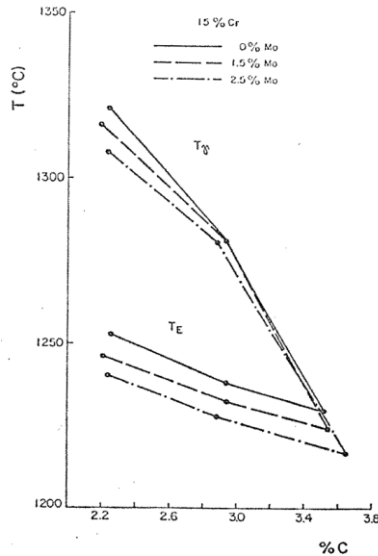


Figura 6.9: Temperatura de patamar de formação de austenita T_{γ} e do eutético T_E em função do teor de carbono e molibdênio. Fonte: Sinatora (1986).

Esse autor ainda estabeleceu uma que relação entre a temperatura de patamar de formação austenítica e a composição química:

$$T_E = 1267 - 12,8 (\%C) + 0,9(\%Cr) - 4,9(\%Mo) \quad \text{Equação 6}$$

Onde: T_E = Temperatura de formação da austenita.

A formação de dendritas de austenita e das colônias eutéticas em temperaturas menores teriam como principal consequência, a diminuição da cinética de transformação da austenita.

A equação não considera o efeito de outros elementos como Mn, Ni e Cu, nessa temperatura, o que foi demonstrado por outros autores como Won-Ghang (1992) e Huang (2000).

6.3.1.2 Influência do molibdênio no diâmetro crítico para temperabilidade

Sabe-se que a velocidade de solidificação tem grande influência no comportamento da matriz austenítica durante o resfriamento, podendo determinar, junto com a composição química, se haverá ou não transformação da austenita em perlita ou martensita.

A formação de perlita é um processo dependente da difusão do carbono e conseqüentemente dependente do tempo de resfriamento, portanto, segundo Maratray e Gundlach-Laird (2000), existe, para cada faixa de composição, um diâmetro crítico, que é o diâmetro acima do qual não se consegue resfriar ao ar um ferro branco de alto cromo sem a formação de perlita.

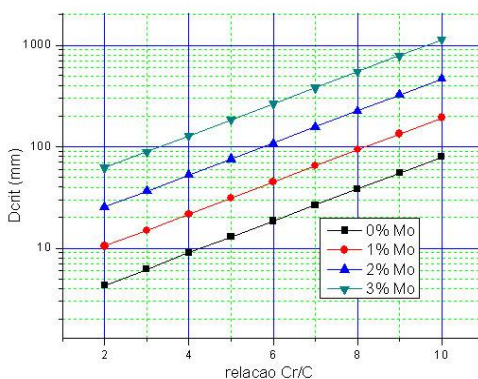


Figura 6.10: Efeito de teores crescentes de Mo e da relação Cr/C no diâmetro crítico para os ferros fundidos brancos alto-Cr. Fonte: Maratray (1971).

A Figura 6.10 foi obtida por Maratray utilizando-se corpos de prova de 25mm de diâmetro e extrapolação linear para diâmetros maiores, a partir da equação 7:

$$D_{\text{crit.}} (\text{mm}) = 0,32 + 0,158(\text{Cr/C}) + 0,385(\% \text{Mo}) \quad \text{Equação 7}$$

De acordo com os dados da Figura 6.10, em uma liga isenta de molibdênio, com qualquer diâmetro acima de cerca de 100 mm espera-se que ocorra a formação de perlita durante o resfriamento.

6.3.1.3 Relação velocidade de resfriamento e transformação

O efeito dos elementos de liga e da velocidade de solidificação e resfriamento nos ferros fundidos brancos foi estudado por Cias, Maratray, Gundlash, Won-Chang e Sinatora.

Com resfriamento rápido, como em fundidos de pequena seção, a austenita, quando estabilizada por elementos de liga como níquel, molibdênio e manganês em solução, não sofrerá transformação. A microestrutura resultante será composta de austenita primária e carbonetos eutéticos.

Porém, essas ligas são freqüentemente utilizadas na fabricação de fundidos de grande seção, sendo que, especialmente no núcleo, o resfriamento ocorre mais lentamente.

A Figura 6.11 compara uma liga contendo 1,6% de molibdênio com outra contendo 2,6% desse elemento. O corpo de prova foi resfriado ao ar após ser mantido durante 1h em patamar de temperatura de 1000°C (Ikeda -Umeda1992).



Figura 6.11: Precipitação de carbonetos secundários. Liga base contendo 3% C, 17% Cr, 1% Ni e (a) 1,6% Mo, (b) 2,8% Mo. Fonte: Choi-Chang (1991).

A liga contendo 2,6% de molibdênio apresentou maior volume de precipitação de carbonetos secundários, marcado com a letra “m” na Figura 6.11.b.

Neste caso, a supersaturação da matriz pelo elemento de liga faz com que o mesmo precipite como carbonetos secundários. O empobrecimento da matriz nesses elementos ocasiona um aumento da temperatura M_s , possibilitando a formação de martensita.

Os carbonetos secundários se formarão nos espaços interdendríticos em torno dos carbonetos eutéticos, sendo rodeados por uma microestrutura martensítica (Figura 6.5).

O mecanismo descrito acima é à base do processo de endurecimento da matriz causado pela precipitação de carbonetos durante o tratamento térmico de desestabilização da austenita.

6.3.1.4 Efeito do teor de molibdênio na dureza

Sabe-se da influência do molibdênio e de outros elementos de liga na temperabilidade das ligas dos ferros fundidos resistentes ao desgaste.

A macrodureza dessas ligas é principalmente determinada pelo volume e morfologia dos carbonetos eutéticos, que são características que dependem temperatura de austenitização, da velocidade de resfriamento e da quantidade de carbono e cromo, não sendo afetadas pelo teor de molibdênio.

Segundo Tyspin-Garber (1971), uma elevada quantidade de molibdênio é necessária para a elevação da macrodureza de uma liga de ferro fundido de alto cromo. O gráfico da Figura 6.12, que mostra o efeito da adição de elevada quantidade de molibdênio, e do tempo de tratamento térmico na macrodureza de uma liga de ferro fundido contendo 20% de cromo, (Carvalho, 1999), atesta essa afirmação.

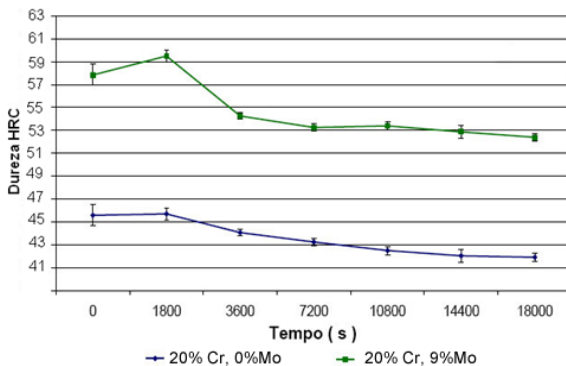


Figura 6.12: Efeito da adição de molibdênio na dureza de uma liga contendo 20% Cr. Fonte: Carvalho-Albertin, (1991).

A dureza da liga contendo 9% de molibdênio é aumentada pela presença de elevada quantidade de carbonetos eutéticos de molibdênio e neste caso o mesmo não atua na elevação da temperabilidade.

A dureza da liga também é afetada pela microdureza das fases presentes, e, portanto pela microdureza da matriz.

Conforme visto anteriormente, a adição de elementos de liga como o molibdênio pode aumentar a microdureza da matriz segundo dois mecanismos: 1- Em resfriamentos rápidos, dissolvido na matriz e aumentando a estabilidade e dureza da mesma; 2- Em resfriamentos lentos, favorecendo a precipitação de carbonetos secundários e a formação de martensita durante o resfriamento.

Como resultado da variação na microdureza da fase primária, a adição de molibdênio causa variação na dureza da liga.

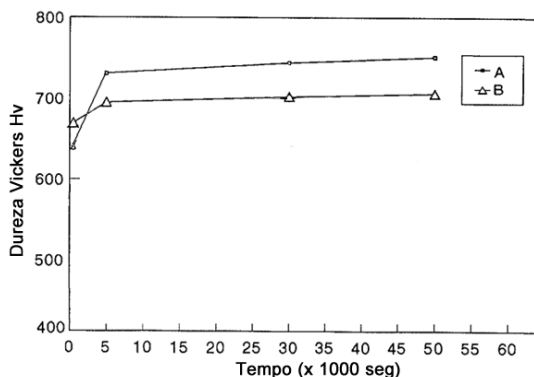


Figura 6.13: Efeito do teor de molibdênio e do tempo de austenitização na microdureza da matriz austenítica. Liga contendo 3%C 18%Cr e (a) 1,6%Mo (b) 2,8%Mo. Fonte: Choi-Chang, (1992).

A Figura 6.13 ilustra a variação na microdureza da matriz austenítica de uma liga contendo 3%C, 18%Cr, com teores de 1,6 e 2,8%Mo, em relação ao tempo de austenitização em temperatura de 900°C (Choi-Chang, 1992).

No estado inicial, a liga contendo 2,8%Mo, apresenta dureza ligeiramente maior do que a liga contendo 1,6%Mo. Com o aumento do tempo de austenitização, a precipitação causada pelo tratamento térmico empobrece a matriz em cromo e molibdênio. A diminuição do teor desses elementos em solução causa menor variação da microdureza da matriz ao longo do tratamento para a liga B.

O efeito do molibdênio na macrodureza dos ferros fundidos de alto cromo foi estudado por Ikeda e colaboradores (1992) e Maratray (1970).

Na Figura 6.16, mostrando os resultados de Ikeda e colaboradores (1992), o aumento do teor de molibdênio causa pequena diminuição na dureza da liga para altas velocidades de solidificação e resfriamento. Já baixas taxas de resfriamento, o comportamento é oposto. O autor não esclarece os motivos desse comportamento.

Carvalho-Albertin pesquisaram o efeito do teor de molibdênio nas propriedades mecânicas de ligas hipoeutéticas. A Figura 6.14 ilustra o aumento na dureza causado pelo acréscimo no teor de molibdênio em ligas contendo 2,5%C, com percentuais de 16 e 24%Cr.

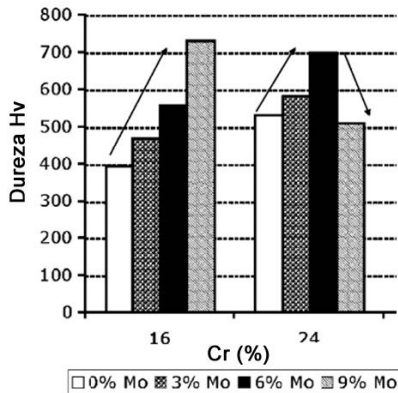


Figura 7: Efeito do teor de molibdênio e cromo na macrodureza. Fonte: Carvalho-Albertin (1991).

O autor atribui o pequeno acréscimo na dureza entre as composições contendo 0 e 3%Mo ao aumento no volume de carbonetos eutéticos do tipo Mo_2C (Figura 6.17). Nesse percentual, o molibdênio estaria principalmente distribuído entre os carbonetos M_7C_3 e Mo_2C , causando efeito pouco significativo na temperabilidade da matriz.

Na liga contendo 24%Cr, o decréscimo na dureza é causado pela mudança na posição da liga no diagrama de equilíbrio para matriz ferrítica.

Teores de molibdênio acima de 3% não são previstos para ferros fundidos resistentes ao desgaste segundo a norma ASTM A-532, sendo pouco utilizados comercialmente.

6.3.1.5 Relação Cromo/Carbono

Em capítulos anteriores discutiu-se o efeito pronunciado da relação Cr/C na temperabilidade dos ferros fundidos brancos de alto cromo.

Segundo Maratray, (1972), uma quantidade mínima de molibdênio deve ser adicionada a liga, de acordo com a razão entre o

teor de cromo e de carbono, para que não ocorra transformação da austenita em perlita, conforme ilustra a Figura 6.15.

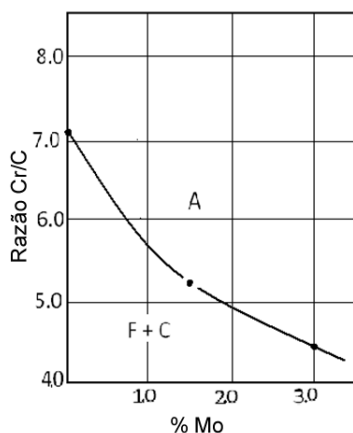


Figura 6.15: Relação entre a razão cromo/carbono e o percentual de molibdênio. A= austenita; F+ C= perlita (α + M_3C). Fonte: Maratray (1971).

Por exemplo, de acordo com os dados expostos na Figura 6.15, para se garantir uma estrutura livre de perlita no estado bruto de fusão, uma liga com uma relação Cr/C igual a 5, precisaria da adição de um percentual mínimo de 2% de molibdênio.

6.3.1.6 Temperatura M_s e austenita retida

Em determinadas ligas, a estabilização da austenita pela adição de elementos de liga fazem com que a temperatura de início de transformação martensítica (M_s) seja reduzida para temperaturas próximas à temperatura ambiente.

Como resultado, após o resfriamento a microestrutura poderá conter quantidades elevadas de austenita retida, o que causará queda na dureza e na resistência ao desgaste.

De forma geral, todos os elementos de liga frequentemente utilizados reduzem a temperatura M_s , diferindo entre si na efetividade dessa redução.

Andrews (1965) estudou a influência dos principais elementos de liga na temperatura de início da transformação martensítica e obteve a relação abaixo:

$$M_s (\text{°C}) = 539 - 423 (\%C) - 30,4 (\%Mn) - 12,1 (\%Cr) - 17,7 (\%Ni) - 7,5 (\%Mo)$$

Equação 8

Dessa equação se nota que assim como o molibdênio, manganês, níquel e cromo também causam abaixamento na temperatura M_s , sendo que o carbono tem efeito pronunciado em relação aos demais elementos.

Choi-Chang (1992) verificaram que para determinada temperatura de desestabilização, em uma liga contendo 3% C e 17% Cr, a substituição de 1,5% de molibdênio pelo mesmo percentual de Cu, causou redução de 20 para 15% no volume de austenita retida. Aplicou-se no ensaio citado, resfriamento ao ar a partir do patamar de temperatura de desestabilização.

Ikeda e colaboradores pesquisaram o efeito de adições de molibdênio entre 0,93 e 9,5% nas propriedades do resfriamento dos ferros fundidos de alto cromo. O efeito na redução da temperatura M_s pode ser verificado na Figura 6.16.

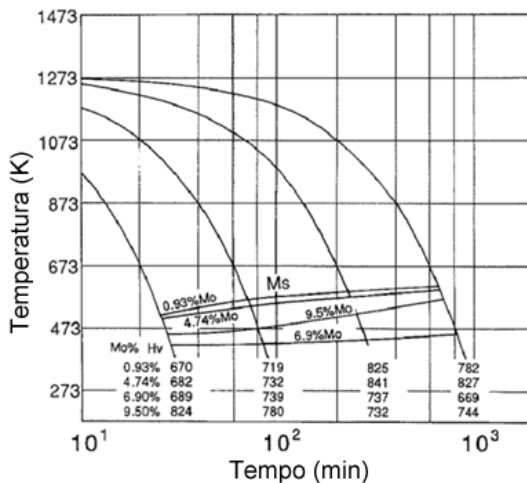


Figura 6.16: Curva CCT para uma liga contendo 3% C e 20% Cr, com diferentes teores de molibdênio. Fonte: Ikeda e colaboradores (1992).

Os resultados mostram que para todas as velocidades de resfriamento, a adição de molibdênio causou diminuição da temperatura M_s . Também se constata pela observação da Figura 6.16, que a adição de molibdênio entre 0 e 4,74% causou alteração pouco significativa na macrodureza da liga.

Os resultados publicados por Ikeda mostraram uma menor variação da temperatura M_s em relação ao teor de molibdênio em relação àqueles de Choi-Chang (1992).

6.3.1.7 Formação de carbonetos eutéticos Mo_2C

A formação de carbonetos eutéticos de molibdênio do tipo Mo_2C em ligas de ferro branco de alto cromo foram estudados por Choi-Chang e Ikeda e colaboradores (1992).

Esses autores verificaram que os carbonetos eutéticos de molibdênio se formam da macro-segregação na área sujeita a menor velocidade de resfriamento (núcleo), apresentando estrutura lamelar como mostra a micrografia da Figura 6.17. Durante o tratamento o térmico, Choi-Chang verificaram que o carboneto de molibdênio se dissolve, contribuindo para a supersaturação da matriz juntamente com o cromo e o carbono.

Devido à supersaturação da matriz, parte desses elementos não precipitados durante o tratamento ainda se encontram dissolvidos na matriz. Como carbono tem efeito pronunciado na diminuição da temperatura M_s , certa quantidade de austenita retida poderá ser observada em temperatura ambiente.

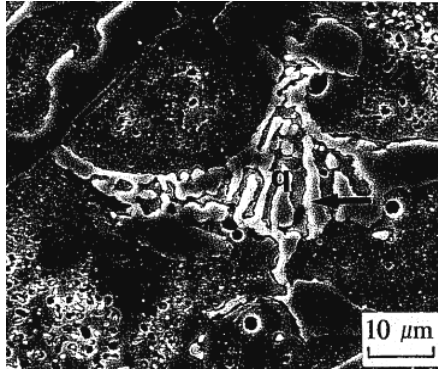


Figura 6.17: Microestrutura do carboneto eutético Mo_2C . Fonte: Ikeda e colaboradores (1992).

Segundo Ikeda e colaboradores (1992), a formação de carbonetos eutéticos de molibdênio ocorre em ligas contendo percentuais acima de 2% desse elemento. Em uma liga contendo cerca de 5% Mo, aproximadamente 3% do volume eutético se apresenta na forma Mo_2C , sem causar alteração significativa na dureza da liga.

6.3.1.8 Efeito sinérgico entre molibdênio e outros elementos de liga

O efeito do molibdênio no endurecimento dos ferros brancos de alto cromo aumenta consideravelmente quando o mesmo é adicionado juntamente com outro elemento de liga.

Ao pesquisar o efeito da adição conjugada de manganês e molibdênio em uma liga base contendo 3% C e 12% Cr, Tyspin-Garber (1971), concluíram que, o efeito de cada elemento na temperabilidade aumenta, quando se aumenta o percentual do outro elemento. Esse comportamento é ilustrado pelo gráfico da Figura 6.18.

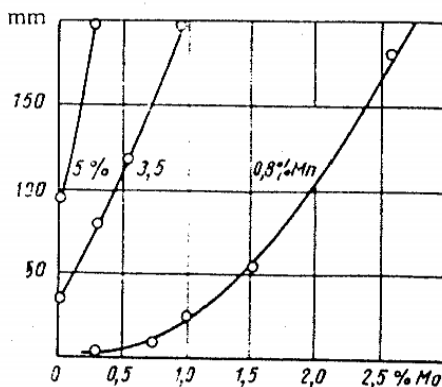


Figura 6.18: Efeito do molibdênio e do manganês na temperabilidade de uma liga contendo 3% C, 12% Cr e 0,5% Si. Fonte: Tyspin-Garber (1971).

Segundo os autores, quando adicionados separadamente, cada elemento precisa de uma grande quantidade para conferir temperabilidade em fundidos de grandes seções. Por exemplo: um aumento de 2,7% na concentração de manganês permite a redução de 1,5% no teor de molibdênio sem prejuízo na temperabilidade de um fundido de seção acima de 100 mm.

Tyspin-Garber (1971) verificaram que um aumento de 3,64 para 4,9% no teor de manganês elevou cerca de 10 vezes o período de encubação para a transformação da matriz austenítica.

Todos os elementos de liga causam diminuição da temperatura M_s e como consequência, um aumento na austenita retida. Sinatora (1991) observou que o aumento do teor de manganês promoveu significativa elevação na temperabilidade, sem ultrapassar o volume de 21% de austenita retida numa liga contendo 1,8% Mn e temperatura de austenitização de 950°C, conforme ilustrado na Figura 6.19.

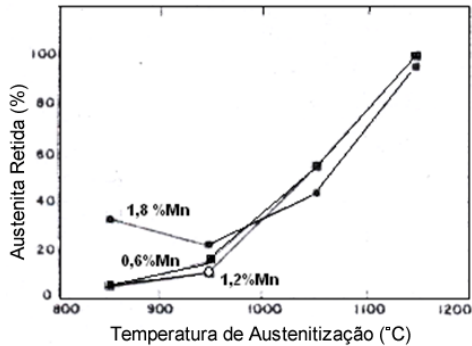


Figura 6.19: Volume de austenita retida em função do teor de manganês e temperatura de austenitização. Fonte: Sinatora (1991).

Nos ferros fundidos, boa parte do molibdênio está ligado nos carbonetos M_7C_3 , onde não causa aumento na temperabilidade, contudo, a presença do manganês aumenta a quantidade de molibdênio em solução sólida na matriz e retarda a cinética de transformação da austenita e sua estabilidade, tendo maior efeito na temperabilidade.

Essa característica tem importância comercial, considerando-se o elevado custo do molibdênio em relação ao manganês.

6.3.2 Efeito do molibdênio na temperabilidade: No estado tratado

No tratamento térmico de desestabilização, o molibdênio atua de forma análoga ao resfriamento a partir do molde, dissolvido na austenita e retardando a cinética de transformação perlítica. Esse comportamento pode ser observado no diagrama de transformação e resfriamento contínuo da Figura 6.20, que mostra que a adição de molibdênio desloca para a direita a curva de transformação perlítica. Na Figura 6.20-b, curva em vermelho marca a posição da curva de transformação para um percentual de 0,5% de molibdênio em comparação com uma liga contendo 1,5% desse elemento (curva em preto) (Laird-Gundlach-Rörig, 2000).

O interesse comercial dessa propriedade é a possibilidade de se obter estruturas austeníticas ou austeníticas-martensíticas livres de perlita em fundidos de maior seção, mesmo com resfriamentos ao ar.

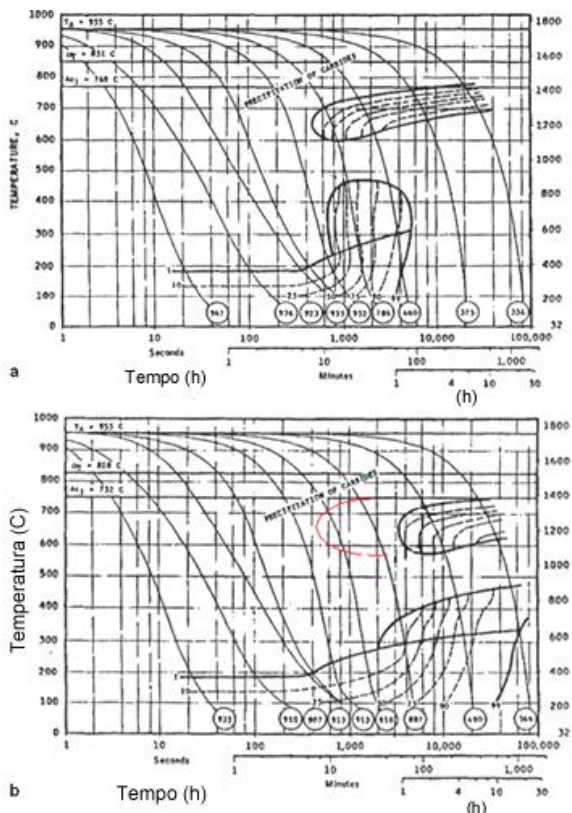


Figura 6.20: Diagrama CCT para um ferro fundido de alto cromo contendo 2,9%C, 17,6%Cr, 0,67%Si, 0,8%Mn e (a) 0,5%Mo (b) 1,5%Mo. Fonte: Laird-Gundlach-Rörig, 2000).

6.3.3 Efeito de outros elementos químicos na temperabilidade

De forma geral, todos os elementos de liga agem de forma análoga quando adicionados a essas ligas, diferenciando-se entre si em intensidade no efeito sobre a temperabilidade.

A transformação da matriz nos ferros fundidos de alto cromo depende da concentração e distribuição dos átomos de soluto na mesma.

Assim como o molibdênio, manganês, níquel e cobre, outros elementos podem ser usados para conferir temperabilidade, dissolvidos na matriz austenítica causando a estabilização da mesma e diminuindo a cinética de transformação da austenita para perlita.

Autores como Correa e colaboradores (2008) e Chun e colaboradores (2009) relataram ainda, que elementos formadores de carbonetos, como titânio e boro, reduzem a quantidade de carbono dissolvido, causando refino na microestrutura.

Com maiores tempos de resfriamento os elementos de liga dissolvidos favorecem a precipitação de carbonetos secundários, causando um aumento na temperatura M_s e no volume de martensita formada.

6.3.3.1 Cobre e níquel

Cias (1974) avaliou o efeito de adições de cobre e níquel em combinação com teores de molibdênio de 0,5 e 1,5% para ferros fundidos brancos com 17,5% de cromo e 2,9% de carbono. Ele reportou que adições de níquel em combinação com 1,5% de molibdênio são eficazes na supressão da formação de perlita.

Esses elementos devem ser adicionados considerando-se o teor adequado, devido ao seu forte efeito na estabilização da austenita, podendo resultar em percentuais elevados de austenita retida após o resfriamento ao ar.

Adições de cobre ou níquel em combinação com molibdênio são menos efetivas que o manganês na eliminação da formação de perlita segundo esse autor.

O efeito dos principais elementos de liga no aumento do período de encubação para início da transformação perlítica, como já foi visto (Equação 2).

A Equação demonstra que o níquel e o cobre têm individualmente fortes efeitos no aumento da temperabilidade, mas principalmente a interação entre elementos apresenta maior efetividade nessa elevação.

6.3.3.2 Vanádio, nióbio e boro

Fortes formadores de carbonetos como o vanádio e nióbio, são propostos por diversos pesquisadores como De Melo e Durand-Charre (1986) e Xiaohui (2007), com a finalidade de elevar a temperabilidade dos ferros fundidos brancos de alto cromo.

O efeito desses elementos deve-se fundamentalmente ao refino da microestrutura. Esses elementos se combinam com o carbono, elevando a quantidade de cromo dissolvido na matriz e diminuindo a quantidade de carbono disponível para a formação do carboneto eutético (M_7C_3), resultando em uma estrutura mais refinada.

A forma, distribuição e tamanho dos carbonetos podem ser alterados pelo teor de nióbio na liga o que aumenta consideravelmente a dureza (Durand-Charre 1986). Alguns autores constataram que os carbonetos de nióbio apresentavam-se na forma de eutéticos lamelares para teores de nióbio menores de 3%, eutéticos grosseiros para teores entre 3 e 4%, ou ainda carbonetos primários para nióbio acima de 4%.

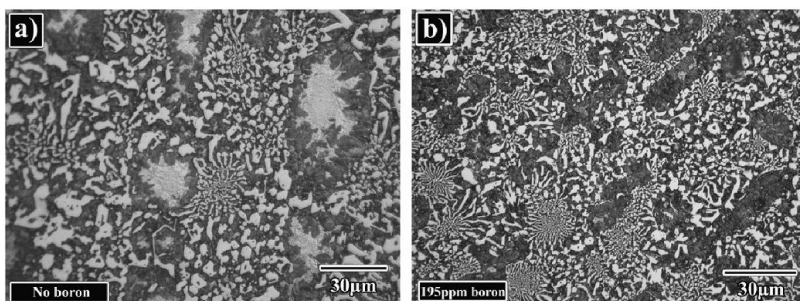


Figura 6.21: Efeito da adição de boro em uma liga contendo 2,6% C, 17% Cr e (a) 0% boro, (b) 195 ppm boro. Fonte: Correa e colaboradores (2008).

O boro, segundo Melo, Correa e colaboradores (2008) quando adicionado em pequenos teores, promove refino da estrutura bruta de fusão e a precipitação de carbonetos secundários, como se pode verificar na Figura 6.21. Os autores verificaram elevação significativa na dureza da liga como resultado.

O efeito do titânio, adicionado em teores de até 0,4% foi estudado por Arikan, (2000), sendo relatado pelo autor uma significativa elevação na dureza pelo mesmo mecanismo de refino dos carbonetos eutéticos descritos por Correa e colaboradores (2008).

7. MATERIAIS E MÉTODOS

7.1 ESTRATÉGIA EXPERIMENTAL

Tendo em vista o objetivo de avaliar a influência da adição de crescentes percentuais de molibdênio na profundidade de endurecimento dos ferros fundidos de alto cromo da família IIB da Norma ASTM A-532, foi adotada a seguinte estratégia experimental:

a) Obtenção de cilindros de quatro diferentes composições e diâmetros.

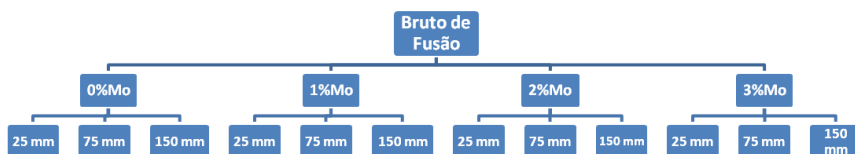
Nessa etapa obteve-se por fundição, amostras que permitam medir isoladamente a influência do molibdênio na dureza da liga e microdureza das fases presentes, bem como analisar, o efeito do aumento do diâmetro para cada percentual desse elemento, e as possíveis alterações microestruturais causadas por essas variáveis.

b) Tratamento térmico de desestabilização.

Juntamente com a composição química e o diâmetro das amostras, o efeito do tratamento térmico foi avaliado para cada composição e diâmetro. Para tal, um grupo de amostras foi submetido ao tratamento térmico de desestabilização da austenita, novamente com o objetivo de quantificar a variação na dureza, microdureza das fases e alterações microestruturais. As amostras foram agrupadas segundo o

tratamento térmico, o teor de molibdênio e o diâmetro do cilindro (amostra), como mostram os diagramas abaixo, totalizando 12 corpos de prova destinados à análise no estado bruto de fusão e 12 destinados ao tratamento térmico.

1- Para o estado bruto de fusão:



2- Para o tratamento térmico:



7.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

7.2.1 Obtenção dos corpos de prova

As ligas foram fundidas utilizando-se um forno à indução de baixa frequência, com capacidade de 300 kg. A carga do forno foi composta basicamente por ferro-gusa e sucata de aço, sendo adicionados os elementos de liga sob forma de ferros-ligas.

Para liga base foram adicionados os ferros liga Fe-Mn e Fe-Cr. Para as demais ligas foi adicionado Fe-Mo. Os resultados da composição química são mostrados na Tabela 3. Os valores em cor azul

são os valores estipulados pela norma ASTM A-532(1993), utilizada como referência neste trabalho, por ser de utilização mais comum. A determinação da composição química das ligas foi feita através de espectrofotômetro de emissão ótica baseado na norma IT 7433.

O vazamento da liga fundida foi realizado em moldes confeccionados com areia e resina fenólica, reproduzindo as condições de produção mais comuns para esses fundidos na prática comercial.

Tabela 3: Composição química dos corpos de prova (%).

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Fe
3,08	0,92	1,67	0,028	0,012	17,02	1,96	0,04	1,12	74,21
3,04	0,84	1,60	0,036	0,014	16,88	1,94	1,07	0,89	73,79
3,21	0,89	1,65	0,042	0,019	16,91	1,88	1,96	0,91	72,60
3,04	0,90	1,62	0,043	0,016	17,07	1,87	2,98	1,08	71,48
2,0 - 3,3	1,5 máx	2 máx	0,10 máx	0,06 máx	14,0-18,0	2,5 máx	3,0 máx	1,2 máx	balanço

Em relação à composição química, mantiveram-se constantes (com variação experimental não significativa) os percentuais dos demais elementos, enquanto o percentual de molibdênio foi adicionado nas quantidades de 0, 1, 2 e 3%, para cada grupo de corpos de prova, levando em consideração a organização do experimento de acordo com o diagrama citado acima.

7.2.2 Dimensões dos corpos de prova

Visando o estudo do efeito dos diferentes teores de molibdênio na profundidade de endurecimento dessas ligas, variou-se o diâmetro dos corpos de prova, de acordo com a Tabela 4.

Tabela 4: Dimensões dos corpos de prova (mm)

Diâmetro (mm)	25	75	150
Altura (mm)	100	100	200

O projeto dos moldes para os corpos de prova foi planejado de forma a evitar a formação de vazios de contração (rechupes).

7.2.3 Tratamento térmico

Para a realização dos tratamentos térmicos de um dos grupos de corpos de prova (cilindros), utilizou-se um forno Jung modelo 3012.

O tratamento de desestabilização consistiu no aquecimento dos corpos de prova à temperatura de 900°C, com manutenção desta temperatura por 4 horas, seguido de resfriamento ao ar.

Comercialmente, peças de ferro fundido branco de alto cromo freqüentemente são de grande seção, de forma que durante o tratamento térmico, o aquecimento das mesmas até a temperatura de desestabilização ocorre de forma lenta no núcleo da peça em relação à superfície.

Visando simular da forma mais fiel possível as condições de trabalho normalmente encontradas na prática de produção, o aquecimento até a temperatura de patamar foi realizado de forma gradual, programando-se o forno para uma curva de aquecimento de 1°C/min., a partir da temperatura ambiente até 900°C.

Essa temperatura foi escolhida por resultar na melhor relação entre o volume de carbonetos secundários precipitados e diminuição da quantidade de austenita retida, segundo estudos realizados por Zum-Ghar (1980), Tabrett-Sare (1998), Bedolla-Jacuinde (2003), citados anteriormente neste trabalho.

Com o auxílio de termopares, a temperatura e o tempo de tratamento de desestabilização foram monitorados e os valores plotados no gráfico da Figura 7.1 que caracteriza as condições do ensaio.

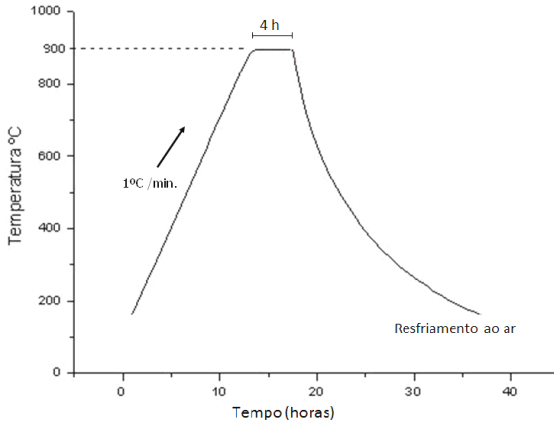


Figura 7.1: Curva tempo x temperatura do tratamento térmico de desestabilização.

De forma geral, o tratamento térmico descrito teve os seguintes objetivos:

- Desestabilização da matriz austenítica, promovendo o empobrecimento da mesma em C e Cr, pela da precipitação de carbonetos secundários;
- O aumento da temperatura inicial de transformação martensítica M_s , resultando na formação de martensita e diminuição da quantidade de austenita retida;
- O aumento dureza da matriz relacionado aos fenômenos descritos acima;

7.2.4 Preparo dos corpos de prova

Em seqüência aos tratamentos térmicos, realizou-se o corte e retífica dos cilindros, preparando-se amostras para os ensaios subseqüentes.

Os cortes em todos os cilindros foram feitos em uma serra Cut-off, com processo refrigerado por solução de corte. A velocidade de avanço nos cortes foi mantida devidamente baixa, para evitar

superaquecimento local, o que poderia ocasionar alterações microestruturais e nas propriedades mecânicas do material.

Para os cortes dos cilindros, levou-se em consideração o objetivo de analisar as amostras do centro dos mesmos ($h/2$). O esquema da Figura 7.2 ilustra a posição de corte e medição de durezas, mostrando o exemplo para os cilindros de 150 mm de diâmetro. Os mesmos critérios foram observados nos cortes dos cilindros de 25 e 75 mm de diâmetro.

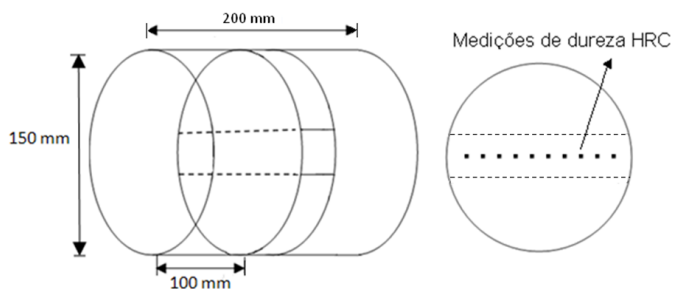


Figura 7.2: Esquema de cortes de posição das amostras extraídas dos cilindros. Exemplo para o cilindro de 150 mm de diâmetro. Fonte: Autor.

Após o corte, as amostras foram retificadas utilizando-se uma retífica plana Ferdimat (1000 x 500), com processo refrigerado por solução de corte.

A usinagem foi realizada nas faces das amostras de forma a torná-las perfeitamente paralelas. No lado utilizado para medição de dureza e análise metalográfica, retirou-se no mínimo 0,8 mm de material, divididos em diversos passes de 0,1 mm, de forma a garantir a eliminação de qualquer área afetada pelo calor durante o corte.

7.2.5 Macro e microdurezas

A dureza Rockwell C foi medida em todos os corpos de prova antes da preparação metalográfica. Foram realizadas cinco medições de dureza Rockwell C em cada região da superfície das amostras de acordo com a norma ABNT-NBR 6671-1981. Utilizou-se um durômetro de

bancada, sendo utilizada no ensaio uma pré-carga de 10 Kgf e carga de 150 Kgf.

Para o ensaio de microdureza os corpos de prova foram preparados e atacados segundo a Tabela 5. O equipamento usado foi um microdurômetro Shimadzu HMV 2000 com indentador Vickers, devidamente calibrado. Utilizou-se uma carga de 100g (HV 0,1) durante 15 segundos.

Foram realizadas cinco medições de microdureza em cada fase (matriz ou carbonetos eutéticos) para cada corpo de prova. A norma seguida no ensaio foi a DIN 50133.

7.2.6 Análises microestruturais

A avaliação microestrutural foi realizada através das técnicas de microscopia ótica e eletrônica de varredura, além de difratometria de raios-X (análise de fases presentes).

A análise ótica das amostras foi realizada através de microscópio (MO) Leica DM-400M.

A análise via microscópio eletrônico de Varredura (MEV) para avaliação detalhada da microestrutura foi feita utilizando-se um microscópio modelo Philips XL-30.

Visando a realização dessas análises, as amostras foram embutidas e posteriormente lixadas e polidas em pasta de diamante de granulometria de 1 μ m, de maneira convencional, sendo atacadas como se indica na Tabela 5.

Tabela 5: Reagentes utilizados para a revelação das microestruturas.

Reagente	Utilização
Villela (5 ml HCl – 1gr Ácido Pícrico – 100 ml etanol)	Revelação de austenita, martensita e carbonetos.

Fonte: Autor.

Para determinação da fração volumétrica de carbonetos eutéticos foram obtidas seis imagens no microscópio eletrônico de varredura (BSE) com aumento de 200x em diferentes locais da superfície das amostras, da liga em estado bruto de fusão. A quantificação de

carbonetos foi obtida pela técnica do reticulado com 121 cruzamentos, de acordo com a norma ASTM E 562-01 (2004).

7.2.7 Difratometria de Raios X

A análise por Difratometria de Raios-X (DRX) visando à identificação das fases nas amostras foi realizada utilizando-se um difratômetro modelo Philips X'Pert MPD. As análises dos difratogramas foram feitas com o auxílio do programa computacional Philips – PC Identify 2.1 e do banco de dados ICDD PDF-2 2001.

As amostras de dimensões 10 x 10 x 3 mm foram preparadas usando-se uma cortadora de precisão Struers.

Cada face analisada das amostras deste ensaio foi previamente polida em pasta de diamante com granulometria de 1 μm .

Para todos os ensaios de difratometria de raios X realizados neste trabalho utilizaram-se corpos de prova retirados do núcleo dos cilindros de maior diâmetro (150 mm).

8. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados foram expostos de forma a isolar o efeito de cada variável, mantendo-se as demais constantes, tanto para a velocidade de solidificação (determinada pelo diâmetro dos cilindros), quanto para o teor de molibdênio e para a condição de tratamento térmico.

8.1 EFEITO DA VELOCIDADE DE SOLIDIFICAÇÃO

8.1.1 Efeito da velocidade de solidificação nas amostras brutas de fusão

Na Figura 8.1 são apresentadas as microestruturas das amostras dos cilindros de 25mm e 150mm de diâmetro no estado bruto de fusão, analisadas no microscópio óptico. São as amostras retiradas da borda do cilindro de menor diâmetro e do núcleo do cilindro de maior diâmetro, respectivamente, de forma a avaliar o efeito da maior e a menor taxa de extração de calor estudadas, nas características microestruturais.

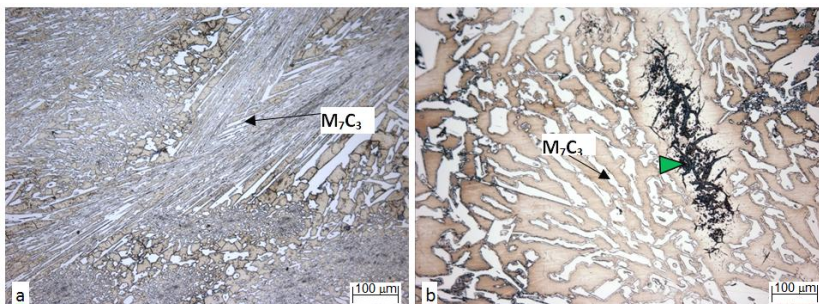


Figura 8.18: Amostras no estado bruto de fusão sem molibdênio. (a) borda do cilindro de 25 mm de diâmetro (200x). (b) núcleo do cilindro de 150 mm de diâmetro (200x).

Na amostra do cilindro de 25 mm, a maior velocidade de solidificação causou refino da microestrutura e mudança na morfologia dos carbonetos eutéticos (do tipo M_7C_3), quando comparada com a microestrutura da amostra do núcleo do cilindro de 150 mm de diâmetro.

Na amostra de 25 mm de diâmetro, exposta na Figura 8.1-a, os carbonetos eutéticos têm forma de lâminas, crescendo na direção perpendicular à parede do molde, relatada por Kumar (2002) como zona de solidificação colunar, formada sob elevadas taxas de solidificação na região adjacente ao molde.

A Figura 8.1-b mostra a região de menor velocidade de solidificação e resfriamento dentre as amostras analisadas, apresentando a zona de crescimento equiaxial, que tem como característica, a formação de colônias eutéticas em formato de “rosetas”.

Estes resultados estão em coerência com resultados de outros autores como Laird-Gundlach (2000), Sinatora-Albertin (1992) e Preti (2004).

No núcleo dos corpos de prova de 150 mm, sujeito a uma taxa de solidificação muito menor, a amostra apresenta precipitação de carbonetos secundários de cromo, mesmo na amostra sem molibdênio, apontados pela seta na Figura 8.1-b. As características desta fase precipitada serão discutidas em tópicos posteriores.

A Figura 8.2 mostra o espectro de Raios X referente à amostra sem molibdênio, no estado bruto de fusão.

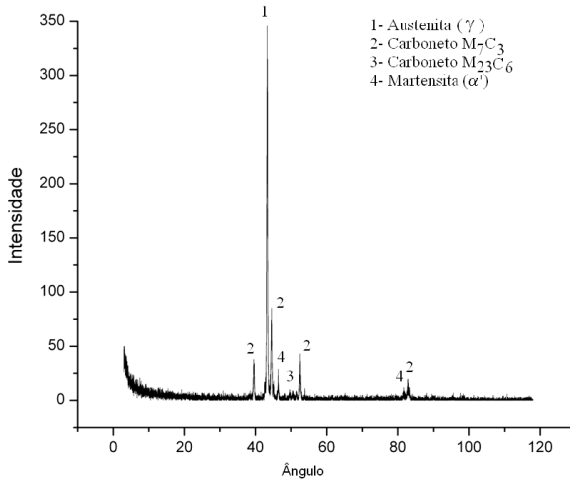


Figura 8.2: Difração de raios X da amostra do cilindro de 150 mm de diâmetro sem molibdênio, no estado bruto de fusão.

Na Figura 8.2 observa-se um pico mais acentuado correspondente à presença de austenita (γ). Ainda é confirmada a presença de carbonetos do tipo M_7C_3 (eutéticos) próximos ao pico correspondente à martensita (α').

Pequenos picos correspondentes aos carbonetos de cromo do tipo $M_{23}C_6$ (secundários) também são encontrados.

Esse resultado mostra coerência com as análises micrográficas, como observados nas Figuras 8.1-b e Figura 8.6.

Analisando-se micrografia da Figura 8.1-b e os picos da difratometria de raios X da figura 8.2 não se pode afirmar que houve formação de perlita. Um dos fatores que podem ter contribuído para a não formação desse microconstituente é o teor de níquel da liga (1,9%), que se encontra próximo ao do valor máximo para esse elemento estipulado na norma ASTM A-532-93 (2,5%).

O efeito do refino da microestrutura na macrodureza e na microdureza das fases é mostrado na Figura 8.3.

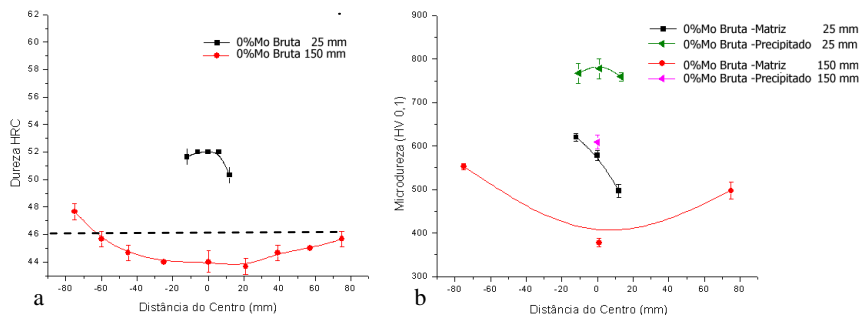


Figura 8.3: Amostras no estado bruto de fusão sem molibdênio, diâmetros de 25 e 150 mm. a) Macrodureza HRC. b) Microdureza HV_{0,1} das fases.

A Figura 8.3-a mostra o gráfico da macrodureza HRC da liga ao longo do diâmetro das amostras de 25 e 150 mm, sem molibdênio.

O gráfico permite verificar que houve um aumento significativo (de 8 HRC) na macrodureza no cilindro de menor diâmetro em relação à dureza da amostra de 150 mm.

A Figura 8.3-b mostra o gráfico com os resultados das microdurezas HV_{0,1} das fases presentes na superfície e no núcleo dos cilindros de 25 e 150 mm de diâmetro.

Na legenda da figura, está indicado como “precipitado” a região composta de carbonetos secundários de cromo precipitados.

Ainda na Figura 8.3-b, a microdureza dos precipitados do cilindro de 150 mm, ao contrário da dureza da matriz apresenta apenas um ponto central e não um perfil, pois nessas amostras de 150 mm de diâmetro sem molibdênio no estado bruto de fusão, os carbonetos secundários são encontrados apenas no núcleo.

Esses resultados mostram que tanto a matriz quanto a fase precipitada da amostra de 25 mm apresentam microdureza significativamente maior do que da matriz e precipitado da amostra de 150 mm, estando de acordo com os resultados de macrodureza.

Os resultados mostram que a macrodureza da liga é influenciada pela microdureza das fases presentes, e o refino da microestrutura

evidenciado na Figura 8.1, afeta causa elevação da macrodureza da liga no estado bruto de fusão sem a adição de molibdênio. A diferença significativa entre a macrodureza das amostras dos cilindros de 25 e 150 mm de diâmetro, portanto, se deve principalmente ao refino da microestrutura (Figura 8.1-a) e pela diferença na morfologia dos carbonetos eutéticos entre as amostras.

O núcleo do corpo de prova de 150 mm de diâmetro apresentou macrodureza menor do que o mínimo (46 HRC, marcado com uma linha tracejada na Figura 8.3-a), confirmando o efeito do coalescimento dos carbonetos eutéticos e da baixa microdureza da matriz no núcleo como os principais fatores de queda na macrodureza da liga.

Na Figura 8.4 estão dispostos os resultados da contagem da fração volumétrica de carbonetos eutéticos (M_7C_3) dos corpos de prova retirados dos cilindros de 25 e 150 mm sem molibdênio, tanto no estado bruto de fusão quanto no estado tratado.

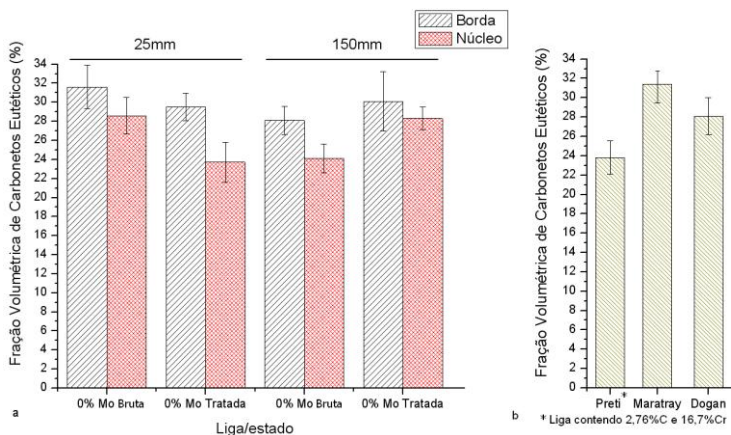


Figura 8.4: a- Fração volumétrica de carbonetos em função do diâmetro e do tratamento térmico das amostras sem molibdênio. b- Fração volumétrica de carbonetos obtida por diferentes autores.

Para verificar a consistência dos resultados expostos na Figura 8.4-a, os mesmos foram comparados na Figura 8.4-b com os resultados experimentais apresentados por Preti (2004) e calculando-se a fração volumétrica esperada segundo as equações 1, (Maratray) e 2, (Dogan)

reescritas abaixo e aplicando-se os valores de acordo com a composição das ligas aqui estudadas.

- Equação 1 (Maratray):

$$FVC_M = 12,33(\%C) + 0,55(\%Cr) - 15,2$$

Considerando-se C=3,1% e Cr=17%, tem-se:

- Fração volumétrica de carbonetos esperada: $FVC_M = 32,37\%$.

- Equação 2 (Dogan):

$$FVC_D = 14,05(\%C) + 0,43(\%Cr) - 22$$

Considerando-se C=3,1% e Cr=17%, tem-se:

- Fração volumétrica de carbonetos esperada: $FVC_D = 28,8\%$.

Considerando que as Equações acima apresentam 2,15% de desvio padrão, (Maratray, 1970) os resultados de fração volumétrica de carbonetos eutéticos apresentados na Figura 8.4-a mostram maior consistência com a equação de Maratray.

O gráfico da Figura 8.4-a permite constatar que não há diferença significativa na fração volumétrica de carbonetos eutéticos entre as amostras de maior (25 mm) e menor (150 mm) velocidade de solidificação. Portanto o refino da estrutura e a microdureza das fases são os principais fatores que influenciam no aumento da macrodureza da liga nas condições apresentadas.

8.1.2 Efeito da velocidade de solidificação nas amostras tratadas

Os **resultados** estão apresentados de forma a isolar o efeito da velocidade de solidificação **na microestrutura e na dureza** das amostras **tratadas** termicamente.

A Figura 8.5 mostra a microestruturas na borda do cilindro de 25 mm de diâmetro (Figura 8.5-a) e no núcleo do cilindro de 150 mm (Figura 8.5-b).

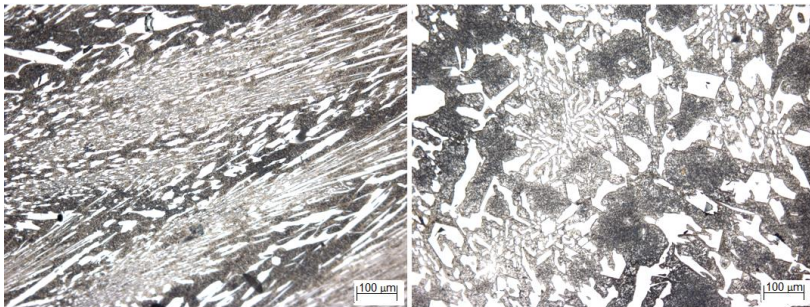


Figura 8.5: Amostras no estado tratado, sem molibdênio. a) borda do cilindro de 25 mm de diâmetro. b) núcleo do cilindro de 150 mm de diâmetro.

Na figura 8.5-b constata-se que o núcleo da amostra de maior diâmetro apresenta carbonetos mais grosseiros em relação à periferia da amostra de menor diâmetro. Tal mudança se deve a maior velocidade de solidificação, conforme constatado no item anterior (Figura 8.1).

Comparando-se a microestrutura mostrada na Figura 8.5 com a Figura 8.1 (amostras no estado bruto), verifica-se que o tratamento térmico não altera a morfologia dos carbonetos eutéticos. Esse resultado já era previsto, de acordo com a literatura relacionada (Kumar, 2002).

Comparando-se a Figura 8.5 com a matriz da amostra bruta de fusão, (Figura 8.1) fica evidente que a matriz austenítica sofre transformação, apresentando carbonetos precipitados após o tratamento térmico.

Na Figura 8.6 são mostradas as microestruturas das amostras sem molibdênio dos cilindros de 150 mm de diâmetro, no estado bruto de fusão e no estado tratado, permitindo visualizar o efeito do tratamento térmico na matriz austenítica.

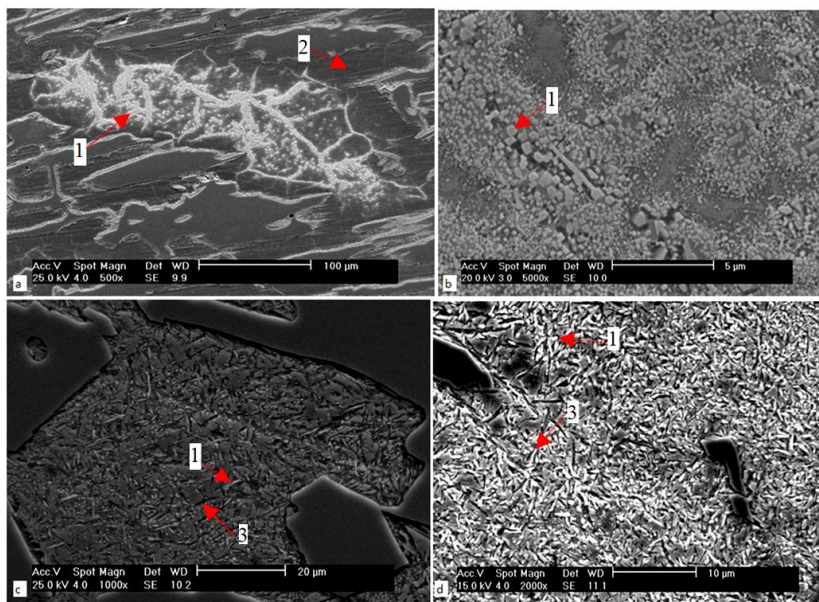


Figura 8.6: Micrografias (MEV) das amostras sem molibdênio dos cilindros de 150 mm. a e b: condição bruto de fusão. c e d: após tratamento térmico. Os micro constituintes em destaque em diferentes ampliações são 1-carbonetos secundários de cromo, 2- matriz austenítica, 3- martensita.

A Figura 8.6 mostra que o produto de transformação da matriz austenítica mostrada na Figura 8.5 consiste em carbonetos secundários precipitados e martensita (Figura 8.6-d).

Os resultados de difratometria de Raios X, a serem mostrados posteriormente, identificam os carbonetos secundários do tipo $M_{23}C_6$ e confirmam a presença de martensita tanto nas amostras brutas de fusão como nas amostras tratadas.

Comparando-se a Figura 8.6-b com a 8.6-d, percebe-se que o tratamento térmico aumentou sensivelmente a quantidade de martensita formada.

Fica evidente ao se analisar os resultados mostrados pela Figura 8.6, que em comparação com os resultados das amostras no estado bruto de fusão mostrados na Figura 8.1, o tratamento térmico de desestabilização da austenita causou a elevação do volume de precipitação de carbonetos secundários de cromo.

A Figura 8.7 mostra o espectro de Raios X referente à amostra sem molibdênio, após tratamento térmico.

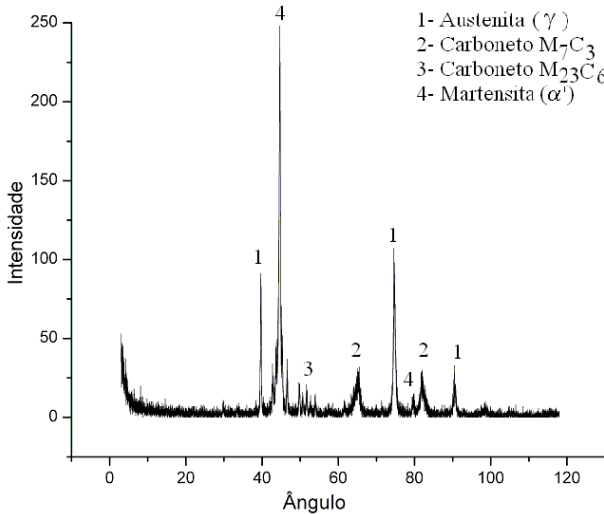


Figura 8.7: Difração de raios X da mostra com 0%Mo no estado tratado-núcleo.

De acordo com o resultado mostrado na Figura 8.7, a amostra sem Mo no estado tratado é predominantemente martensítica e apresenta carbonetos eutéticos do tipo M_7C_3 e carbonetos secundários do tipo $M_{23}C_6$, esses precipitados durante o tratamento térmico e possivelmente, em parte, durante o resfriamento ao ar.

Novamente os resultados são coerentes com aqueles apresentados pelas microestruturas das amostras.

Na Figura 8.8 são expostos os resultados das macrodurezas da liga e microdurezas da matriz ao longo do diâmetro dos cilindros de 25 e 150 mm sem molibdênio, termicamente tratados (900°C por 4h e resfriamento ao ar).

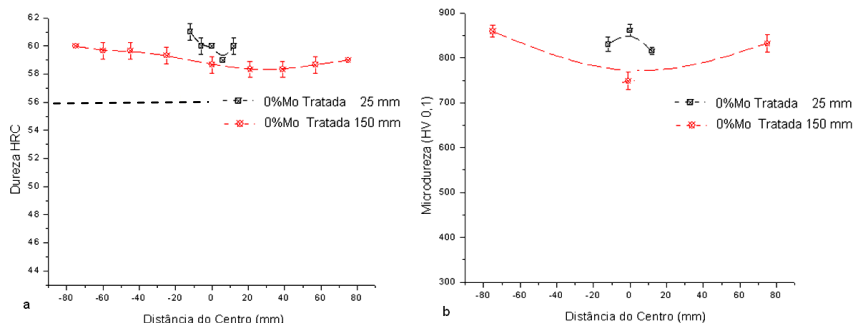


Figura 8.8: a) Macro durezas HRC e b- Microdureza HV_{0,1} das amostras tratadas termicamente e isentas de Mo dos cilindros de 25 e 150 mm.

Os resultados mostram que a liga apresentou valores de dureza acima do valor estipulado para este estado (56 HRC), devido à transformação total da matriz austenítica em martensita e carbonetos secundários precipitados, causada pelo tratamento de desestabilização da austenita.

A diferença entre as durezas das amostras de maior e menor diâmetro é pouco significativa (entre 1 e 2 HRC), tanto na macrodureza da liga quanto na microdureza da matriz desestabilizada.

Em comparação com as amostras no estado bruto de fundição, cujos resultados de dureza são mostradas na Figura 8.3, houve um aumento significativo na macrodureza da liga (14 HRC) e na microdureza da matriz (cerca de 300 HV_{0,1}).

Ainda comparando-se com as macrodurezas mostradas na Figura 8.3, observou-se uma diminuição significativa na variação de dureza HRC entre o núcleo e a borda das amostras tratadas.

8.1.3 Efeito da velocidade de solidificação nas amostras com 3% de molibdênio

A Figura 8.9 mostra as microestruturas dos corpos de prova retirados da borda do cilindro de 25 mm e do núcleo do cilindro de 150 mm de diâmetro, no estado bruto de fusão, contendo 3% de molibdênio.

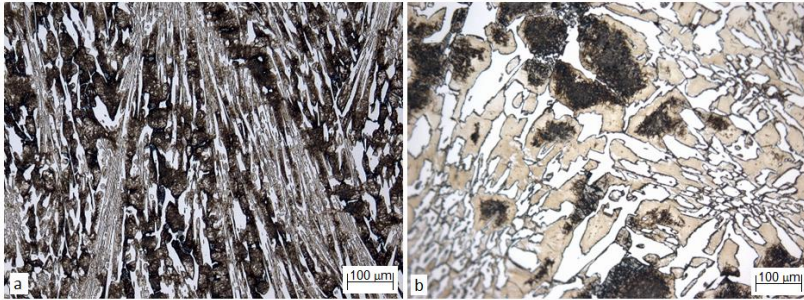


Figura 8.9: Amostras no estado bruto de fusão com 3% de molibdênio. a) borda do cilindro de 25 mm de diâmetro. b) núcleo do cilindro de 150 mm de diâmetro.

Comparando-se a Figura 8.9-a com a Figura 8.9-b, se constata o efeito do refino da microestrutura causado pelo aumento da velocidade de solidificação, formando uma zona colunar (Figura 8.9-a) enquanto nas amostras do núcleo do cilindro de 150 mm, observa-se a formação das colônias eutéticas em forma de rosetas (Figura 8.9-b), com carbonetos mais grosseiros.

A matriz das amostras apresenta precipitação de carbonetos secundários (em escuro) em ambos os diâmetros.

Na amostra do cilindro de 25 mm de diâmetro a matriz sofre transformação total, enquanto na amostra de 150 mm de diâmetro, apenas parte da matriz apresenta precipitação de carbonetos secundários.

Devido à alta velocidade de solidificação, a amostra do cilindro de 25 mm apresenta espaço interdendrítico menor e, portanto, a matriz aparece totalmente transformada (Figura 8.9-a) em relação à amostra do cilindro de 150 mm de diâmetro (Figura 8.9-b).

Porém, quando analisadas em maiores ampliações (MEV), conforme mostra a Figura 8.10, é possível verificar que a amostra do

corpo de prova de maior diâmetro (Figura 8.10-b) mostra maior volume de precipitação de carbonetos secundários em relação à amostra do cilindro de menor diâmetro (Figura 8.10-a).

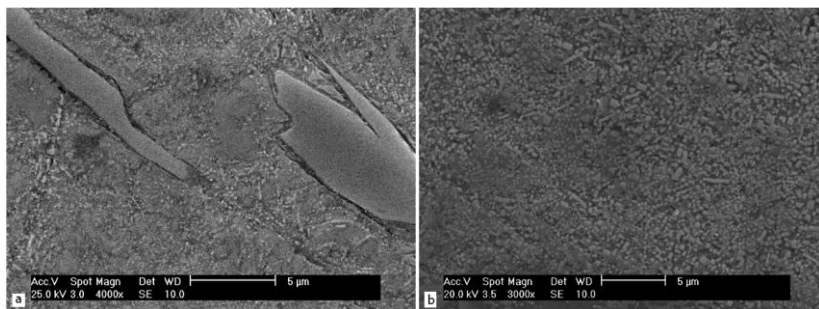


Figura 8.10: a- 3%Mo bruta de fusão (25 mm) núcleo, b- 3%Mo bruta de fusão (150 mm) núcleo (MEV).

Uma evidência nesse sentido é a presença de austenita não transformada (retida) na amostra da Figura 8.10-a. Se constata ainda, que os carbonetos secundários da amostra de maior diâmetro são mais coalescidos.

A literatura correspondente citada na seção 4.4 deste trabalho, assume que mantidos constantes os teores de elementos de liga, a diminuição na velocidade de resfriamento a partir da temperatura A_1 (diagrama da Figura 6.1), favorece a difusão do carbono para os contornos de grão austenítico, levando a um maior volume precipitação dos carbonetos secundários.

Os resultados mostrados na Figura 8.10 estão em conformidade com os dados apontados na literatura (Laird-Gundlach-Rörig (2000).

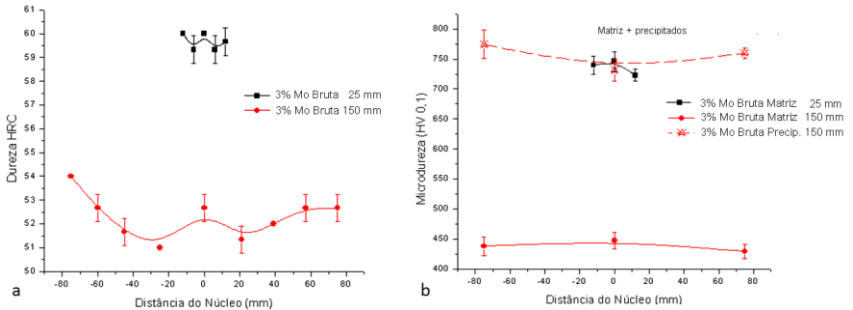


Figura 8.11: a) Macro durezas HRC e b) Microdureza HV_{0,1} das amostras brutas de fusão com 3% de molibdênio dos cilindros de 25 e 150 mm.

A Figura 8.11 mostra os gráficos da macrodureza da liga e da microdureza da matriz ao longo do diâmetro das amostras dos cilindros de 25 e 150 mm, no estado bruto de fusão, contendo 3% de molibdênio. No caso das microdurezas, (Figura 8.11-b) as medições foram realizadas apenas nas extremidades e no núcleo das amostras.

As amostras no estado bruto de fusão, contendo 3% de molibdênio apresentaram satisfatória temperabilidade (dureza acima de 46 HRC). O efeito do molibdênio na estabilização da matriz austenítica e do maior volume de carbonetos precipitados será discutido em tópico posterior.

Nota-se, ainda na Figura 8.11-a, uma diferença significativa entre as macrodurezas da amostra de menor diâmetro (25 mm) e maior diâmetro (150 mm).

Os resultados das microdurezas mostram tendência similar, podendo-se constatar que o aumento da microdureza da matriz influencia a macrodureza da liga, embora, como já se tenha visto em tópico anterior, (Figura 8.3) que o principal fator no aumento da macrodureza das amostras brutas de fusão foi o refinamento dos carbonetos eutéticos.

A Figura 8.11a mostra que enquanto na amostra do cilindro de menor diâmetro, que apresentou maior refino na microestrutura (Figura 56.a), a variação na dureza ao longo do raio não é significativa, ocorre

uma queda considerável de dureza conforme se aproxima do núcleo na amostra de 150 mm de diâmetro.

A Figura 8.11-b, mostra que a fase composta pelos carbonetos precipitados e martensita das amostras de 150 mm contendo 3% de molibdênio tem microdureza semelhante à matriz da amostra de 25 mm. A explicação é que a matriz dessa amostra é predominantemente composta de carbonetos precipitados e martensita, como pode ser visto na Figura 8.10-b.

Na Figura 8.12 são mostrados os resultados da fração volumétrica de carbonetos eutéticos dos corpos de prova retirados dos cilindros de 25 e 150 mm contendo 3% de molibdênio, no estado bruto de fusão.

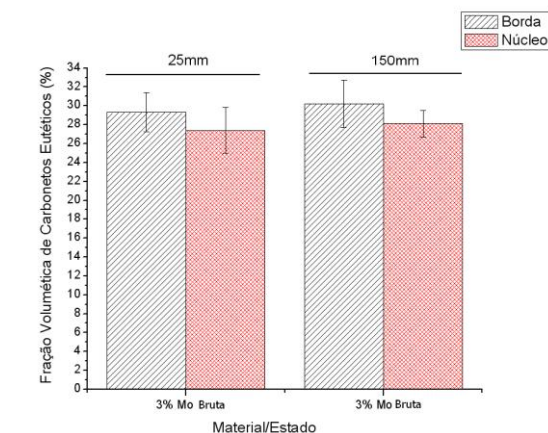


Figura 8.12: Fração volumétrica de carbonetos eutéticos das amostras de 25 e 150 mm de diâmetro, contendo 3%Mo no estado bruto de fusão.

Os resultados da figura acima mostram que a queda na velocidade de solidificação não causa alteração significativa na fração volumétrica de carbonetos eutéticos.

Quando comparados aos valores mostrados na Figura 8.4 com os valores da Figura 8.12, constata-se que assim como a velocidade de solidificação, o teor de molibdênio e o tratamento térmico de desestabilização da austenita, não causam alteração na fração volumétrica de carbonetos eutéticos (M_7C_3).

Esses resultados estão em coerência com os valores encontrados por outros autores como Preti (2004), Kumar (2002) e Dogan-Laird (1995).

A fração volumétrica de carbonetos eutéticos depende da quantidade de carbono e cromo (Equações 1 e 2) presentes na liga e não sofrem alteração no patamar de temperatura entre 1100-800°C, segundo Dogan-Laird (1995) e Kumar (2002).

8.2 EFEITO DO TEOR DE MOLIBDÊNIO

8.2.1 No estado bruto de fusão

A Figura 8.13 mostra as microestruturas dos corpos de prova do núcleo dos cilindros de 150 mm de diâmetro, no estado bruto de fusão, contendo 0% de molibdênio (Figura 8.13.a) e 3% de molibdênio (8.13-b).

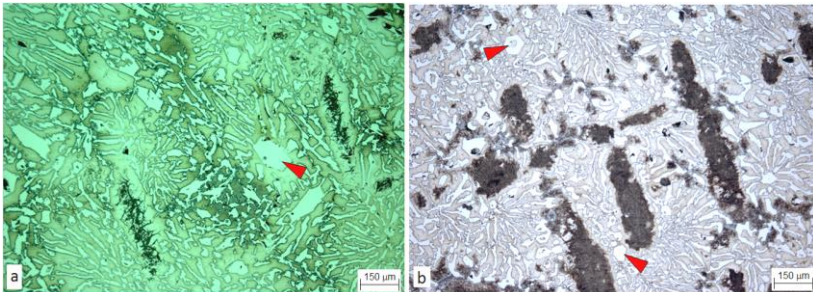


Figura 8.13: Amostras do núcleo dos cilindros de 150 mm de diâmetro, no estado bruto de fusão contendo: a) 0% de molibdênio e b) 3% de molibdênio.

Ao se comparar as microestruturas da amostra sem molibdênio com a microestrutura da amostra contendo 3% desse elemento, observa-se primeiramente que a elevação do teor de molibdênio não altera a morfologia dos carbonetos eutéticos.

Na Figura 8.13-b, percebe-se um volume significativamente maior de precipitação de carbonetos secundários (em escuro) na amostra contendo 3%Mo em comparação com a amostra sem esse elemento.

Ambas as microestruturas apresentam carbonetos primários hexagonais (setas).

A micrografia (MEV) da Figura 8.14 mostra em maior ampliação a morfologia dos carbonetos secundários precipitados mostrados na Figura 8.13 e permite verificar que na amostra contendo 3% de molibdênio, (Figura 8.14-b) o volume de precipitação de carbonetos secundários é maior, quando comparado com a amostra sem esse elemento.(8.14-a).

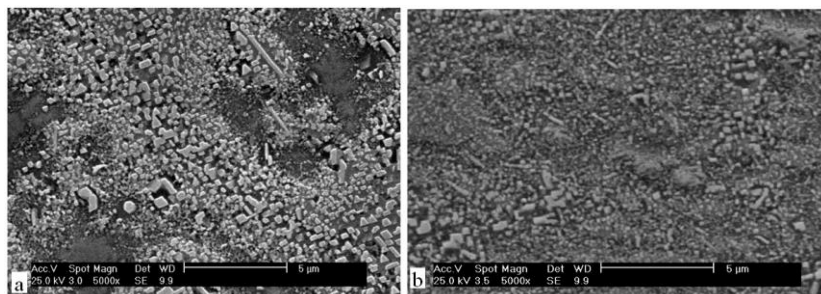


Figura 8.14: a - 0%Mo bruta de fusão, b- 3%Mo núcleo das amostras de 150 mm, no estado bruto de fusão (MEV).

O molibdênio em solução diminui a solubilidade do carbono na austenita. Esse mecanismo juntamente com ao alto teor de cromo dessas ligas, causa o aumento no volume de precipitação desses elementos na forma de carbonetos de cromo e carbono do tipo $M_{23}C_6$, (ver Equação 1).

Carbonetos primários exagonais, como os apontados na Figura 8.13, podem ser encontrados, segundo Choi-Chang, (2002) mesmo em ligas hipoeutéticas, devido às heterogeneidades de composições regionais, frequentemente em fundidos de maior seção. Ou seja, em certas regiões do núcleo, a liga solidifica com composição hipereutética, nas quais a formação de carbonetos com essa morfologia é comum.

A explicação provável da diminuição no tamanho dos carbonetos hexagonais na amostra contendo 3%Mo, (Figura 8.13-b) em relação a amostra sem esse elemento, (Figura 8.13) é que a adição de molibdênio causa ligeira diminuição do intervalo de solidificação dessas ligas, de acordo com Sinatora (1986), o que leva a um menor tempo para a difusão do carbono e crescimento dos carbonetos.

Não se observou formação de perlita em nenhuma das composições e diâmetros estudados neste trabalho (confirmado pelas micrografias e difratometria de raios x), ao contrário de resultados publicados por diversos autores, como Maratray (1971) e Laird-Gundlach-Rörig (2000), segundo os quais se esperaria a formação de perlita nessas ligas, (ver Seção 6.3) especialmente em fundidos sem adição de molibdênio e de diâmetro acima de 50 mm.

A Figura 8.15 apresenta o espectro de Raios X referente à amostra contendo 3% de molibdênio, no estado bruto de fusão.

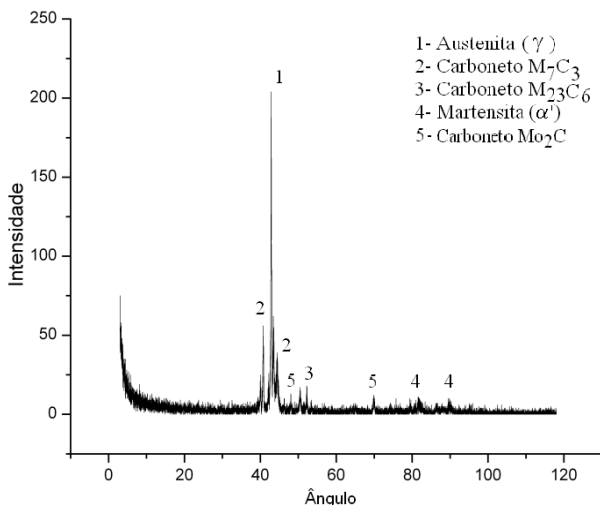


Figura 8.15: Análise de DRX da amostra do cilindro de 150 mm de diâmetro contendo 3% de molibdênio, no estado bruto de fusão-núcleo.

A amostra bruta de fusão contendo 3% Mo, apresenta, além das fases já verificadas na amostra sem molibdênio e no estado bruto, carbonetos do tipo Mo_2C , novamente confirmando os resultados de metalografia.

A Figura 8.19-a mostra a morfologia dos carbonetos eutéticos de molibdênio do tipo Mo_2C .

Na Figura 8.16, são mostrados os resultados das macrodurezas ao longo do diâmetro das amostras dos 3 diâmetros estudados (25, 75 e 150

mm), no estado bruto de fusão, contendo 0%Mo (Figura 8.16-a) e 3%Mo, (8.16-b), com o objetivo de avaliar o efeito do molibdênio no perfil de dureza das amostras de diferentes seções.

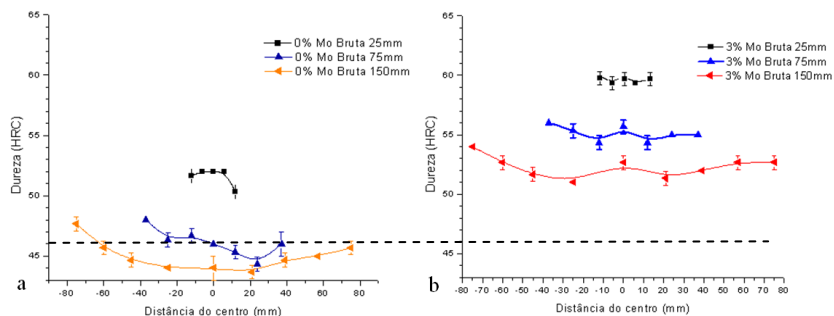


Figura 8.16: Macro durezas HRC dos cilindros de 25 mm, 75 mm e 150 mm, no estado bruto de fusão. a) 0%Mo. b) 3%Mo.

Constata-se que mantidos os teores de molibdênio, as amostras de menor diâmetro apresentam dureza significativamente maior em comparação às amostras (cilindros) de maior diâmetro, resultado já visto em tópicos anteriores.

Ao se comparar as Figuras a e b, observa-se que os corpos de prova com 3%Mo tem dureza significativamente maior (cerca de 8HRC em cada diâmetro), em relação às amostras sem molibdênio, apresentando para os três diâmetros estudados temperabilidade acima da mínima.

Esse aumento na temperabilidade se deve ao efeito do molibdênio em estabilizar a matriz austenítica, levando à precipitação de carbonetos secundários e a transformação de parte da matriz austenítica em martensita.

O gráfico da Figura 63.b, mostra que nas amostras brutas de fusão contendo 3% de molibdênio, há uma tendência de queda na dureza ao longo do raio até a região do núcleo dos cilindros, onde a dureza apresenta ligeira elevação.

As microestruturas apresentadas na Figura 60 explicam esse aumento de dureza. O aumento do teor de molibdênio de 0 para 3% causa elevação considerável no volume de carbonetos secundários

precipitados, (em escuro) o que causa aumento na macrodureza na região do núcleo.

Como mostraram os resultados na Figura 58.b, a matriz composta de carbonetos secundários apresenta elevada microdureza, tanto para amostras de pequeno quanto de grande seção, em comparação com uma matriz predominantemente austenítica.

8.2.2 Efeito do teor de molibdênio no estado tratado

Na Figura 8.17 são mostradas micrografias das amostras dos cilindros de 150 mm de diâmetro, contendo 0%Mo (8.17-a) e 3%Mo, (8.17-b) que foram submetidos ao tratamento térmico de desestabilização da austenita.

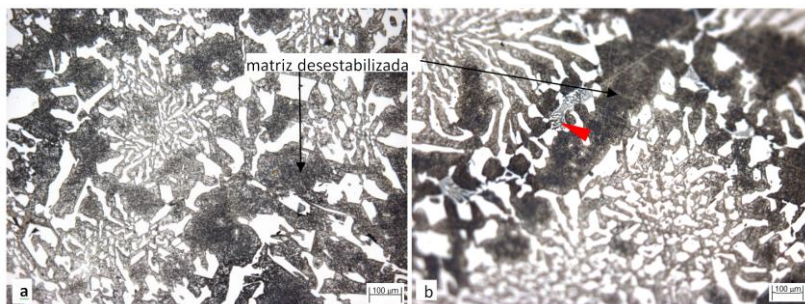


Figura 8.17: Amostras do núcleo dos cilindros de 150 mm de diâmetro no estado tratado (200x). a) 0%Mo. b) 3%Mo.

As figuras mostram que a elevação do teor de molibdênio não causa alteração significativa na morfologia dos carbonetos eutéticos como já havia sido demonstrado em tópico anterior (Figura 8.13).

Constata-se que com a ampliação mostrada na Figura 8.18, a matriz também apresenta diferença pouco perceptível entre as amostras contendo 0 e 3% de molibdênio no estado tratado.

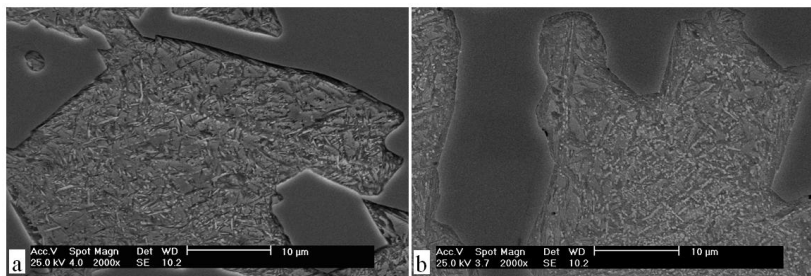


Figura 8.18: Microestruturas do núcleo dos cilindros de 150 mm de diâmetro, das amostras tratadas termicamente, contendo: a) 0%Mo e b) 3%Mo (MEV).

A Figura 8.18 mostra em maior ampliação, (MEV) que entre as amostras dos cilindros de 150 mm no estado tratado, (figuras 8.18-a e 8.18-b), que a diferença entre o volume de carbonetos secundários precipitados entre a amostra contendo 3%Mo e a amostra sem molibdênio é pequena.

Quando comparadas com as amostras no estado bruto de fusão (Figura 8.14), constata-se que o tratamento térmico causa transformação total da matriz austenítica em martensita e carbonetos secundários precipitados. Também se verifica que o tratamento térmico diminui consideravelmente a diferença entre o volume de precipitação entre as amostras contendo 0% e 3% de molibdênio se comparado à diferença existente no estado bruto de fusão.

O carboneto apontado na Figura 8.17-b é mostrado em maior ampliação na Figura 8.19-a.

Os mesmos autores mostraram que a quantidade de carbonetos eutéticos de molibdênio afeta de forma relevante a dureza da liga apenas quando o teor de molibdênio na mesma ultrapassa 5%.

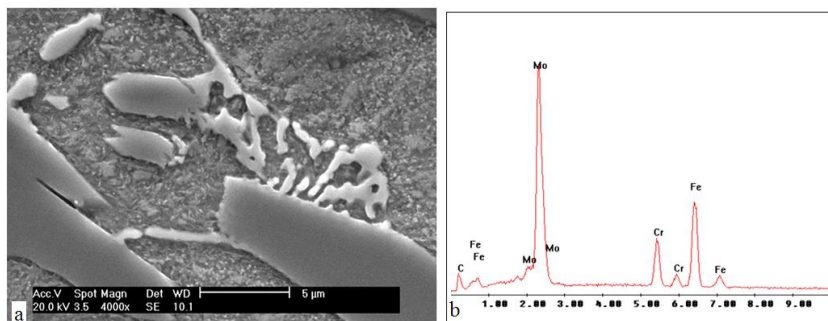


Figura 8.19: Amostra tratada contendo 3% de molibdênio. a) micrografia (MEV) mostrando o carboneto de molibdênio (Mo_2C) e b) análise química qualitativa do carboneto.

Os resultados da análise dos microconstituintes por difração de raios X (Figura 8.20) mostram que o corpo de prova apresenta carbonetos de molibdênio do tipo Mo_2C .

A análise qualitativa mostrada na Figura 8.19-b revela que o carboneto de mostrado na Figura 8.19-a, contém grande percentual de molibdênio, dando maior consistência para o resultado da análise qualitativa por raios X.

Ikeda e colaboradores, (1992) encontraram carbonetos semelhantes, (Figura 6.17) demonstrando que são carbonetos eutéticos de molibdênio.

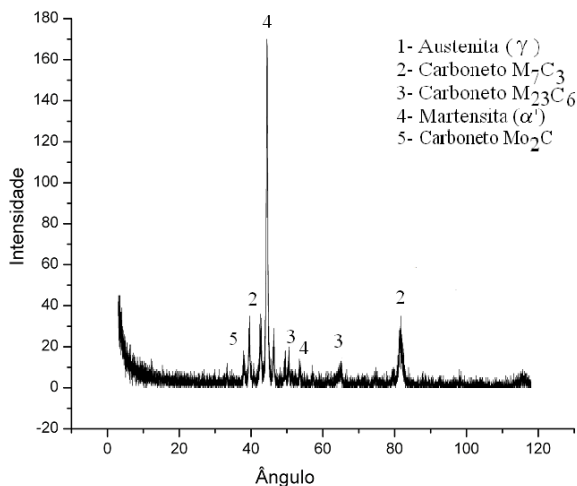


Figura 8.20: Análise de DRX. Amostra com 3%Mo no estado tratado: núcleo do corpo de prova de 150mm.

A análise por difração de raios X, mostra que o corpo de prova contendo 3%Mo no estado tratado, difere da amostra sem molibdênio também tratada pela presença de carbonetos Mo_2C . Novamente os microconstituintes encontrados confirmam os resultados das análises metalográficas.

A Figura 8.21 mostra os resultados das medições de dureza HRC, comparando as amostras contendo 0% e 3% de molibdênio dos diâmetros de 25, 75 e 150 mm, no estado tratado.

Analisando-se os perfis de dureza mostrados na Figura 8.21-a, nota-se que o tratamento térmico causa redução na variação na dureza, das amostras sem molibdênio, quando se varia o diâmetro. O mesmo ocorre entre as amostras com 3% de molibdênio.

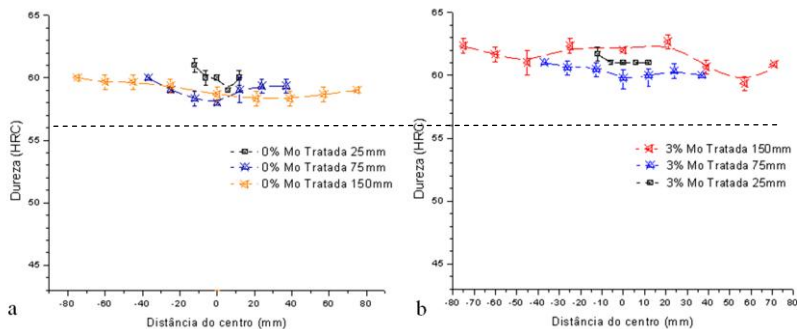


Figura 8.21: Durezas HRC dos cilindros de 25 mm, 75 mm e 150 mm -Tratadas. a) 0%Mo, b) 3%Mo.

Ao comparar-se as figuras 8.21-a e 8.21-b nota-se que a diferença entre as macrodurezas das amostras com 0 e 3%Mo, no estado tratado é pouco significativa, o que também se pode afirmar sobre a variação na dureza entre a borda e o núcleo das amostras consideradas.

Independentemente do percentual de molibdênio, as amostras tratadas apresentaram temperabilidade satisfatória, ou seja, valores de dureza acima de 56 HRC. O efeito do teor desse elemento de liga foi pouco relevante, segundo os resultados, para o endurecimento da liga em comparação com o tratamento térmico.

Em comparação com a Figura 8.16, que mostra os perfis de dureza das amostras de mesma composição química, mas no estado bruto de fusão, o efeito da velocidade de solidificação torna-se pouco relevante na variação das macrodurezas para as amostras termicamente tratadas.

No gráfico da Figura 8.22 estão dispostos os resultados de microdurezas da matriz austenítica e da fase martensítica (carbonetos secundários) das amostras brutas de fusão contendo 0% e 3% Mo e da matriz das amostras termicamente tratadas.

Para fins de comparação, estão dispostas no gráfico citado acima, as microdurezas das fases das amostras brutas de fusão, contendo 0 e 3% de molibdênio.

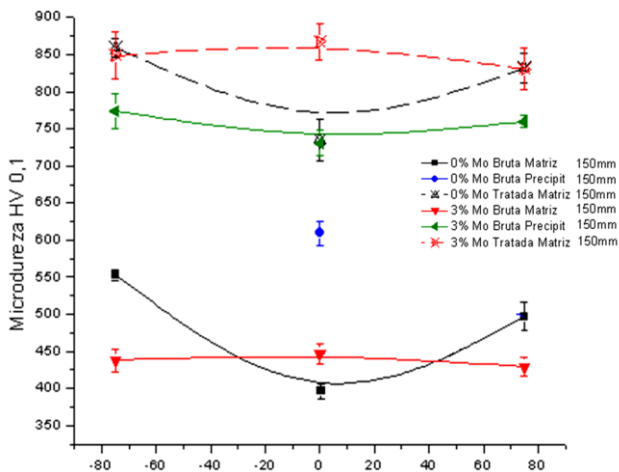


Figura 8.22: Microdurezas das amostras dos cilindros de 150 mm de diâmetro, mostrando o perfil de microdureza da matriz e dos das fases secundárias da borda ao núcleo do corpo de prova.

Em função de apresentar fase precipitada apenas na região do núcleo, a amostra bruta com 150 mm de diâmetro e 0%Mo só mostra a medida de microdureza dessa fase na região do centro do cilindro.

Fica evidente, que embora a matriz da amostra bruta sem molibdênio, tenha diferença sensível entre o núcleo e a borda da amostra, a diferença média entre as microdurezas das matrizes austeníticas das amostras sem molibdênio e com 3% Mo é pequena.

Analisando-se as microdurezas da fase martensítica (precipitada) nota-se que essa fase da amostra com 3%Mo tem microdureza semelhante à da matriz martensítica das amostras desestabilizadas (tratadas) com 0% e 3%Mo.

Esses resultados, quando comparados com os resultados da macrodureza da liga, (Figura 8.21), permite concluir que a microdureza da matriz (martensítica) no estado tratado é o principal fator para a variação na macrodureza. Conseqüentemente, a diminuição da diferença entre as durezas no núcleo e borda dos cilindros depende da menor variação da microdureza da matriz.

A precipitação de carbonetos secundários causada pelo tratamento térmico tem como principal efeito o aumento na dureza da matriz.

8.3 Síntese dos resultados de macrodureza

Os resultados das macrodurezas de todas as amostras estudadas neste trabalho estão sintetizados na Figura 8.23.

A figura mostra a macrodureza ao longo do diâmetro das amostras brutas de fusão e tratadas, com teor de molibdênio variando de zero a 3%, para os cilindros de 25, 75 e 150 mm de diâmetro.

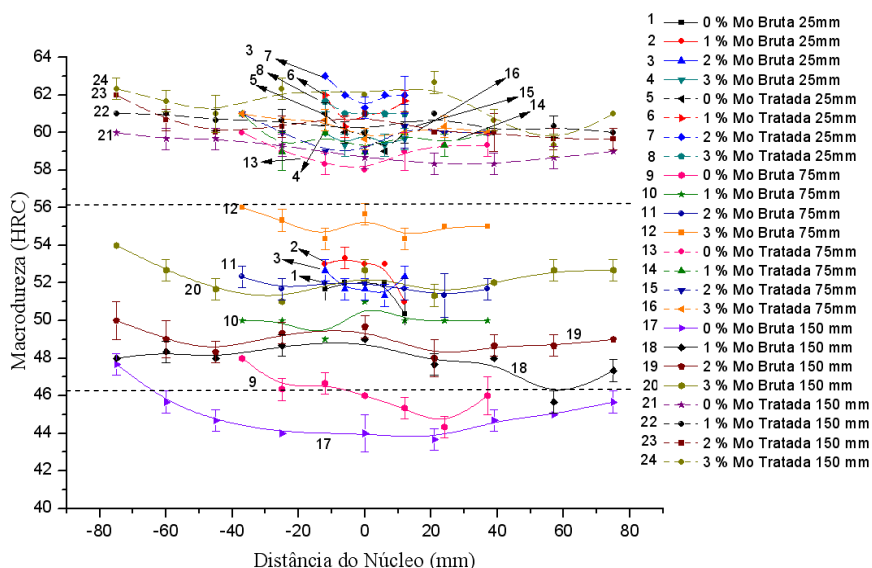


Figura 8.23: Macrodurezas (HRC) ao longo do diâmetro dos cilindros de 25, 75 e 150 mm de diâmetro, no estado bruto de fusão e tratado, contendo de 0 a 3% de molibdênio.

A figura permite constatar que independentemente do teor de molibdênio e da velocidade de resfriamento (seção), as amostras no estado tratado apresentam uma variação pouco significativa na dureza.

Destaca-se ainda que mesmo as amostras sem molibdênio, no estado tratado, têm durezas maiores do que as amostras contendo 3% desse elemento, no estado bruto de fundição.

Dessa observação, constata-se que quando a macrodureza for o parâmetro crítico para utilização desses materiais, os fundidos

destinados ao tratamento térmico de desestabilização da austenita possam ser isentos de molibdênio ou ainda conter baixos teores desse elemento, tendo como principal vantagem a diminuição de custos.

O principal efeito do aumento do teor de molibdênio no estado bruto de fusão é aumentar o percentual de matriz transformada pela precipitação de carbonetos secundários de cromo, ou seja, o mesmo efeito do tratamento térmico

A precipitação de carbonetos secundários favorecida pela adição de molibdênio causa redução do percentual desse elemento dissolvido na matriz austenítica, levando à redução da temperabilidade da mesma e diminuindo assim, a eficácia do tratamento térmico.

A Figura 8.23 permite também constatar que o tratamento térmico tem efeito mais significativo do que a variação do teor de molibdênio no aumento da profundidade de endurecimento, em todos os diâmetros das amostras estudadas neste trabalho.

Apenas o núcleo da amostra sem molibdênio no estado bruto de fusão e com diâmetro de 150 mm apresentou dureza abaixo do mínimo de 46 HRC estipulado como parâmetro para temperabilidade, sendo que teores desse elemento a partir de 1% garantem temperabilidade necessária nos corpos de prova com essa seção.

CONCLUSÕES

Este trabalho avaliou o efeito do teor de molibdênio na macrodureza e microdureza das fases ao longo da seção de cilindros de diferentes diâmetros, tanto no estado bruto de fusão quanto no estado tratado, permitindo concluir que:

- 1- Mantendo-se constante o teor de molibdênio com as amostras no estado bruto de fusão, o aumento da velocidade de solidificação:
 - Causou refino dos carbonetos eutéticos (M_7C_3);
 - Causou aumento significativo na macrodureza da liga e na microdureza da matriz austenítica, para todos os diâmetros estudados;
 - Aumenta a região de crescimento colunar do composto eutético;
 - Não causou variação significativa na fração volumétrica de carbonetos eutéticos;
 - Diminui sensivelmente o volume de precipitação de carbonetos secundários de cromo do tipo ($M_{23}C_6$);
- 2- Mantido constante o teor de molibdênio, porém no estado tratado, o aumento da velocidade de solidificação:
 - Causou refino na microestrutura e aumento da região colunar, da mesma forma que no estado bruto de fusão;
 - Tem influência significativamente menor no aumento da macrodureza em relação ao estado bruto de fusão;
- 3- Na condição bruta de fusão e mantendo-se constante a velocidade de solidificação, o aumento do teor de molibdênio entre 0 e 3%:
 - Causou aumento significativo no volume de carbonetos secundários precipitados;
 - Causou gradual aumento na macrodureza da liga e microdureza da matriz austenítica;

- Resultou na formação de carbonetos eutéticos de molibdênio do tipo Mo_2C (nas amostras contendo 2%Mo e 3%Mo);
- 4- Na condição tratada e mantendo-se constante a velocidade de solidificação, o aumento do teor de molibdênio entre 0 e 3%:
- Causou aumento pouco significativo no volume de precipitação de carbonetos secundários;
 - Causou aumento pouco significativo na dureza da liga e microdureza da matriz austenítica em comparação ao estado bruto de fusão;
- 5- Para as amostras de todas as composições e diâmetros estudados, o tratamento térmico de desestabilização da austenita:
- Aumentou sensivelmente o volume de precipitação de carbonetos secundários e a formação de martensita;
 - Aumentou significativamente a macrodureza da liga e a microdureza da matriz;
 - Diminuiu significativamente a diferença entre a macrodureza da liga contendo 3% de molibdênio em relação à liga sem molibdênio;
 - Causou pronunciado aumento na profundidade de endurecimento para todas as percentuais de molibdênio (0 a 3%) adicionados à liga.
- 6- Não foi verificada a transformação da austenita em perlita em nenhuma das composições e diâmetros de amostra estudados tanto no estado tratado quanto bruto de fusão;
- 7- As amostras tratadas e isentas de molibdênio, de todos os diâmetros estudados apresentaram dureza (HRC) ao longo do diâmetro maior do que as amostras contendo 3% de molibdênio no estado bruto de fusão;

- 8- A precipitação de carbonetos secundários é favorecida pela adição de molibdênio e causa redução do percentual desse elemento dissolvido na matriz austenítica, levando à redução da temperabilidade da mesma no estado bruto de fusão. Pode se estimar que quando a macrodureza da liga for o parâmetro crítico para a fabricação dessas ligas, o teor de molibdênio possa ser reduzido em fundidos destinados ao tratamento térmico, uma vez que o mesmo atua pelo mesmo mecanismo de precipitação de carbonetos secundários que a adição de molibdênio.
- 9- Apenas o núcleo da amostra sem molibdênio no estado bruto de fusão e com diâmetro de 150 mm apresentou dureza abaixo do mínimo de 46 HRC, estipulado como parâmetro para temperabilidade, de onde se pode concluir que teores desse elemento a partir de 1% garantem temperabilidade necessária mesmo para as amostras de 150 mm.

SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar em amostras de mesma composição e seção, o efeito do volume de carbonetos precipitados na resistência ao desgaste abrasivo;
- Avaliar isoladamente o efeito sinérgico do molibdênio com o manganês e o cobre, em ligas com até 1% de níquel em função da seção do fundido;

REFERÊNCIAS

ANIJDAN, S. H.; BAHRAMI, A.; VARAHDAM, N.; DAVAMI, P.; **Effects of tungsten on erosion-corrosion behavior of high chromium white cast iron**, Materials Science and Engineering, p. 623-628, Montreal, 2007.

ARIKAN, M. M.; ÇIMENOGLU, H.; KAYALI, E.S.; **The effect of titanium on the abrasion resistance of 15 Cr–3 Mo white cast iron**, Wear, Vol. 247, p. 231–235, Istanbul, 2000.

ASENSIO, J; PERO-SANZ, J.A; VERDEJA, J. I. **Microstructure Selection Criteria for Cast Irons with more than 10 wt. % Chromium for Wear Applications**, Materials characterization, Vol. 49, p.83-93, 2003.

ASTM A 532 - 93A.; **Standard specification for abrasion resistant cast irons**, American Society for Testing Materials. 2000.

ASTM E 562 - 01.; **Standard Test Method for Determining Volume Fraction by Systematic Manual Point Count**, American Society for Testing Materials. 7 p., 2000.

BEDOLLA-JACUINDE,; ARIAS, L.; HERNANDÉS, B.; **Kinetics of secondary carbides precipitation in a high-chromium white iron**, ASM International, Vol. 12 p. 371-382, 2003.

BREYER, J.P.; **Metallurgy of high chromium-molybdenum white iron and steel rolls**, Section I, Chapter 3, Belgium, 1996.

CARPENTER, S.D.; PEARCE, J.T.H.; **XRD and electron microscope study of heat treated 26,6% chromium white iron microstructure**, Materials Chemistry and Physics, Birmingham, No. 101, p. 49-55, 2007.

CARVALHO, S. M., MACEDO, M. C. S., De MELLO, J. D. B., SCANDIAN, C., **Sobre a caracterização Microestrutural dos ferros fundidos brancos de alto cromo e molibdênio**, Congresso anual da ABM N°. 60, Belo Horizonte, 2005.

CARVALHO, S. M.; ALBERTIN, S.; MELLO, J. D. B.; **Efeito do molibdênio na microestrutura e dureza dos ferros fundidos brancos alto cromo tratados termicamente em diferentes tempos a 700⁰ C**, ABM International, 1992.

CHOI, J. W.; CHANG, S.K.; **Effects of molybdenum and copper addition on microstructure of high chromium cast irons rolls**. ChunNan: ISIJ International, Vol. 32, No. 11, p.1170-1176, 1992.

CHUNG, R. J.; TANG, X.; LI, D.Y., HINCKLEY, B.; DOLMAN, K.; **Effects of titanium addition on microstructure and wear resistance of hypereutectic high chromium cast iron Fe-25wt.% Cr-4wt.%C**, Wear, Vol. 267, p. 356-361, Alberta, 2009.

CIAS, W.W., **Austenite transformation Kinetics and hardenability of heat-treated 17,5% Cr white cast irons**, Transactions AFS, Vol. 82, p. 317-328, 1974.

COLLINS, W.K., WATSON, J.C., **Metallographic etching for carbide volume fraction of high chromium cast irons**, Materials Characterization, Vol. 24, p. 379-386, 1990.

DODD, J., DUNN, D.J., **High chromium molybdenum alloys irons for the mining industry**, Molybdenum Mosaic, Vol. 3, No. 2, pp. 2, 1978.

DOGAN, O.N., LAIRD, G., HAWK, J.A., **Abrasion resistance of the columnar zone in high Cr white cast irons**, Wear, Vol.181-183, p.342-349, 1995.

DOGAN, O.N; LAIRD, G; HAWK, J.A. **Abrasion Resistance of the Columnar Zone in high Cr white Cast Irons**. Wear, Vol.181-183, p.342-349, 1995.

DURMAN R.W., **The application of alloyed white cast irons in crushing, grinding and material handling processes**, The British Foundry man, p. 164, 1972.

GUESSER, W. L. . **Propriedades Mecânicas dos Ferros Fundidos**. 1. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2009. 344 p.

HUANG, X.; **The effect of molybdenum on structure of high Cr-Mo alloy iron**. ASM International, Vol. 10, p. 192-195, 2001.

IKEDA, M.; UMEDA, T.; TONG, C. P.; SUZUKI, T.; NIWA, N.; KATO, O.; **Effect of molybdenum addition on solidification structure, mechanical properties and wear resistivity of high chromium cast irons**, ISIJ International, Vol. 32, p. 1157-1162, 1992.

KARANTZALIS, H. E.; MAVROS, H. **Microstructural modifications of as cast high-chromium white iron by heat treatment**, ASM International, Vol. 12, 2008.

KUMAR, V.; **Formation and morphology of M_7C_3 in low Cr white iron alloyed with Mn and Cu**, ASM International, Vol. 12, p. 14-18, Jharkhand, 2002.

KUWANO, M., MATSUDA, K., **Studies on precipitation process of secondary carbides in high-chromium cast iron**, AFS Transactions, Vol. 98, p. 725-734, 1990.

LAIRD, G.; GUNDLACH, R.; RÖHRIG, K.; **Abrasion-resistant cast iron handbook**, AFS, 222 p., 2000.

LIMING, L.; SODA, H.; MCLEAN, A. **Microstructure and mechanical properties of Fe-Cr-C eutectic composites**, Vol. A347, p. 214-222, Toronto, 2003.

MARATRAY, F., **Alloy abrasion and wear resisting white iron**, Foundry Technology, Vol. 7, No. 1, p. 7-21, 1979.

MARATRAY, F., Usseglio-Nanot, R., **Atlas transformation characteristics of chromium and chromium-molybdenum white cast irons**, Climax Molybdenum S.A, France, 193 p., 1990.

MARATRAY, F., USSEGLIO-NANOT, R., **Factors affecting the structure of chromium and chromium-molybdenum white irons**, Climax Molybdenum, France, 1971.

MARATRAY, F.; **Choice of appropriate compositions for chromium-molybdenum white irons**, AFS Transactions, Climax Molybdenum S.A., Paris, p.121-124, 1973.

MARATRAY, F.; POULATON, A.; **Austenite retention in high-chromium white irons**, AFS, Climax Molybdenum S.A., Paris, p. 795-804.

MATSUBARA, Y., SASAGURI, N., SHIMIZU, K., SUN, K.Y., **Solidification and abrasion wear of white cast irons alloyed with 20% carbide forming elements**, *Wear*, Vol. 250, p. 502-510, 2001.

NEVILLE, A.; REZZA, F.; CHIOVELLI, S.; REVEGA, T. **Characterization and corrosion behavior of high chromium white cast iron**, Vol. 37a, Alberta, 2006,

ORTEGA, P., **Estudo para a otimização do tratamento térmico de desestabilização dos ferros fundidos brancos de alto cromo**, Dissertação de mestrado, UFSC, Florianópolis, 2005.

POWELL, G.I.F., LAIRD, G., **Structure, nucleation, growth and morphology of secondary carbides in high chromium and Cr-Ni-white cast irons**, *Journal Science Materials*, Vol. 2, p. 59-82, 1992.

PRETI, O. **Caracterização das ligas de ferro fundido branco resistentes a abrasão segundo a Norma ASTM A 532 no estado bruto de fundição**, Dissertação de Mestrado, Pós-Graduação Engenharia de Materiais, UFSC, Florianópolis, 2004.

REGATTIERI, C., De MELLO, J.D.B., SCANDIAN, H., **Influência do molibdênio no desempenho ao desgaste abrasivo dos ferros fundidos brancos de alto cromo: análise dos micromecanismos**, CONEM, Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, Recife, 2006.

RESENDE, I., MELLO, J.D.B., **Influência da velocidade de solidificação na estrutura metalúrgica de ferros fundidos brancos de alto cromo**, II seminário brasileiro sobre materiais resistentes ao desgaste. Uberlândia, Minas Gerais, 1991.

ROZHKOVA, E.V.; ROMANOV, O. M.; **Hardenability of wear-resistant alloy cast irons**, *Moskow Institute of Steel and Alloys*, p. 491-494, 1986.

SANZ-PERO, J.A; PLAZA, D; VERDEJA, J.I; ASENSIO J. **Metallographic characterization of hypoeutectic Martensitic white cast irons: Fe-C-Cr System**, Elsevier Science Inc, p. 33-39, 1999.

SARE, I.R., **Abrasion resistance and fracture toughness of white cast irons**, *Metals Technology*, p. 412-419, 1979.

SCHÖN, C.G., SINATORA, A., **Simulation of solidification paths in high chromium white cast irons for wear applications**, Calphad, Vol. 22, No. 4, p. 437-448, 1998.

SCHÖN, C.G.; SINATORA, A.; **Simulation of solidification Paths in High Chromium White Cast Irons For Wear Applications**, Calphad, Vol. 22, No. 4, p. 437-448, 1998.

SERPIK, L.G.; **Evaluation of hardenability of alloyed white irons**, Metal Science and Heat Treatment, Vol. 8, p. 47-51, Bryansk, 2007.

SINATORA, A. **Efeitos do carbono, cromo e molibdênio na solidificação de ferros fundidos brancos com alto teor de cromo**, Dissertação de Mestrado. Departamento de engenharia mecânica da Universidade Estadual de Campinas, 1986.

SINATORA, A., ALBERTIN, E., **Temperabilidade de ferros fundidos de alto cromo-efeito da relação %Cr/%C e do manganês**, publicação no CONAF, 1991.

SINATORA, A., ALBERTIN, E.; **Análise da fratura e do desgaste irregular de bolas de moinho de ferro fundido branco de alto cromo**, Publicação IPT No. 1895, 1992.

SINATORA, A., ALBERTIN.; **Efeito do carbono, cromo e molibdênio na solidificação e microestrutura de ferros fundidos brancos com 15 ou 20% de cromo**, Publicação IPT No. 1949, 1992.

SINATORA, A., GOLDEINSTEIN, H., FUOCO, R., Albertin, E.; **Efeito do carbono e do molibdênio na microestrutura dos ferros fundidos brancos de alto cromo**, Publicação IPT No. 1984, 1992.

SINATORA, A.; ALBERTIN, E.; **Effect of carbide fraction and matrix microstructure in wear of cast iron balls tested in laboratory ball mill**, Wear, Vol. 250, p. 492-501, 2001.

SINATORA, A.; ALBERTIN, E.; **Ferros fundidos brancos resistentes ao desgaste abrasivo**, Publicação IPT No. 1979, 1992.

SINATORA, A.; ALBERTIN, E.; **Seqüência de solidificação e metalografia quantitativa de ferros fundidos brancos com 15% de cromo**, Publicação IPT No. 1951, 1992.

SUN, Z., ZUO, R., CONG, L., SHEN, B., JING, Y., HUANG, S., , **TEM study on precipitation and transformation of secondary carbides in 16Cr-1Mo-1Cu white iron subjected to subcritical treatment**, Materials Characterization, Vol. 53, p. 403-409, 2004.

TONG, J., ZHOU, Q.D.; **Influence of retained austenite on the wear resistance of high chromium cast iron under various impact loads**, Wear, Vol. 164, p. 83-88, 1993.

TRABETT, C.P., SARE, I.R., **Effect of high temperature and sub ambient treatments on the matrix structure and abrasion resistance of a high chromium white iron**, Scripta Materialia, Vol. 38, p. 1747-1753, 1998.

TRABETT, C.P., SARE, I.R., **The effect of heat treatment on the abrasion resistance of alloy white irons**, Wear, Vol. 203-204, p. 206-219, 1997.

TRABETT, C.P; SARE, I.R. **Effect of high temperature and sub ambient treatments on the matrix structure and abrasion resistance of a high chromium white Iron**. Scripta Materialia, Vol. 38, p.1747-1753, 1998.

TYSPIN, I. I.; GARBER, M. E.; ROZHKOVA, E.V.; **Hardenability of wear resistant Cr-Mn-Mo cast iron**, Moskow Institute of Steel and Alloys, Vol. 7, p. 62-64, 1970.

WANG, J., CONG, L., HAOHUAI, L., YANG, H., **The precipitation and transformation of secondary carbides in a high chromium cast iron**, Materials, Characterization, Vol. 56, p. 73-78, 2006.

WANG, J., ZUO, R.L., SUN, Z.P., LI, C., LIU, H.H., YANG, H.S., SHEN, B.L, HUANG, S.J., **Influence of secondary carbides precipitation and transformation on hardening behavior of a 15 Cr-1 Mo – 1.5 V white iron**, Materials Characterization, Vol. 55, p. 234-240, 2005.

WEBER, K., REGENER, D., MEHNER, H., MENZEL, M., **Characterization of the microstructure of high-chromium cast irons using Mossbauer spectroscopy**, Materials Characterization, Vol. 46, p. 399-406, 2001.

WIENGMOON, A., CHAIRRUANGSRI, T., BROWN, A., BRYDSON, R., EDMONDS, D.V., PEARCE, J.T.H., , **Microstructural and crystallographical study of carbides in 30wt%Cr cast irons**, Acta Materialia, Vol. 53, p. 4143-4154, 2005.

WIENGMOON, A.; CHAIRUANGSRI, T.; PEARCE J.T.H.; **A microstructural study of 30wt%Cr-2,3wt%C high chromium cast irons**, ISIJ International, Vol. 44, No. 2, p. 396-406, 2003.

XIAOHUI, Z.; JIANDONG, X.; HANGUANG, F.; BING, X.; **Effect of niobium on the as-cast microstructure of hypereutectic high chromium cast iron**, Materials Letters, Vol. 62, p. 857-860, Shaanxi, 2008.

XING, J., LU, W., WANG, X., **An investigation on the rear resistance of high chromium cast irons**, Wear of Materials, p. 45-61, 1983.

ZHANG, M.X., KELLY, P.M., GATES, J.D., **The effect of heat treatment on the toughness, hardness and microstructure of low carbon white cast irons**, Journal of Materials Science, vol. 36, pp. 3865-3875, 2001.

ZUMELZU, E.; GOYOS, I.; CABEZAS, C.; OPITZ, O.; PARADA, A.; **Wear and corrosion behavior of high-chromium14-30% Cr cast iron alloys**, Journal of Materials Processing Technology, Vol. 128, p. 250–255, Havana, 2002.

ZUM-GAHR, K.H., **Abrasive wear of white cast irons**, Wear, Vol. 64, p. 175-194, 1980.