

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA
1996

ENGENHARIA METALÚRGICA

***Efeito das Adições de Mo na Solidificação e
no Desgaste de Ferro Fundido Branco
de Alto Cromo***

Karla de Campos Adas # USP 2699926
Data 09.12.96

Resumo

Os ferros fundidos brancos de alto cromo (FFBAC) por apresentarem elevada resistência ao desgaste abrasivo são empregados em indústrias que lidam com materiais de alta dureza como indústrias de mineração, cimento, cerâmica e outras.

A realização desse trabalho foi dividida em duas partes, a primeira consistiu na fusão de ligas eutéticas e hipoeutéticas com concentrações crescentes de molibdênio (0-2%) em dispositivo de solidificação direcional. Foram estudados o efeito da concentração do Mo e da velocidade de resfriamento no engrossamento dos carbonetos eutéticos; o efeito do Mo no intervalo de solidificação eutética, o qual se realizou através de estudos com o software Thermocalc e ensaios de DTA e partição de Mo entre a fase γ e o carboneto M_7C_3 , em função do teor de Mo e da velocidade de solidificação, que foi obtido por dispersão de energia e através do software Thermocalc.

Pode-se observar que as adições de Mo em ligas de FFBAC causam um aumento no diâmetro da colônia eutética, bem como no espaçamento entre carbonetos da colônia eutética. O Mo diminui as temperaturas de início de cristalização de austenita primária e da reação eutética univariante, entretanto causa um aumento no intervalo de solidificação da fase austenita primária e no intervalo de solidificação do eutético. O Mo possui coeficientes de partição inferiores à um, sendo portanto expulso para o líquido, desta maneira há um enriquecimento de Mo na interface sólido/líquido. A rejeição de Mo para a interface sólido/líquido causa um aumento no superesfriamento constitucional, e consequentemente uma diminuição no espaçamento entre carbonetos e provavelmente uma diminuição no diâmetro da colônia eutética.

A segunda parte foi basicamente a realização de tratamentos térmicos visando a obtenção de uma matriz predominantemente martensítica para preparação das amostras para ensaio de desgaste. Foi observado que a adição de Mo melhorou a resistência da liga ao desgaste abrasivo, e o mesmo ocorrendo com uma velocidade de solidificação menor. O desgaste sofrido nas amostras de FFBAC foi preferencialmente na matriz, tendo, os carbonetos eutéticos portanto, resistido ao desgaste. As amostras desgastadas em grande quantidade, ou seja, vários focos de desgaste, apresentaram uma grande perda de massa, enquanto que as amostras que foram desgastadas mais fortemente em apenas alguns pontos localizados, tiveram uma maior resistência à perda de massa.

Sumário

1. Introdução Teórica	1
1.1. Solidificação dos Ferros Fundidos Brancos de Alto Cromo	2
1.1.1. Solidificação Direcional	6
1.2. Efeito do Molibdênio na Microestrutura dos FFBAC	9
1.3. Microestrutura dos FFBAC	15
1.3.1. Matriz	15
1.3.2. Eutético	17
1.4. Tratamento Térmico	19
1.4.1. Matriz	19
1.4.2. Elementos de Liga	24
1.4.3. Revenido	25
1.5. Desgaste	27
1.5.1. Introdução	27
1.5.2. Desgaste Abrasivo	29
1.5.2.1. Micromecanismos de Desgaste Abrasivo	30
1.5.2.2. As Propriedades do Material e seu Comportamento em Desgaste	32
2. Objetivo	35
3. Metodologia	36
3.1. Dispositivo de solidificação direcional	36
3.1.1. Curvas de solidificação	38
3.2. Fusão	40
3.2.1. Ensaios Preliminares	40
3.2.2. Ensaios Sistemáticos	42
3.2.3. Resumo dos Ensaios	44
3.3. Preparação Metalográfica	45
3.4. Microscopia Óptica e Metalografia Quantitativa	45
3.5. Análise de Microregiões	45
3.6. Análise Térmica Diferencial	46
3.6.1. Introdução Teórica	46
3.6.1.1. Fatores do Instrumento	48
3.6.1.2. Características da Amostra	49
3.6.2. Ensaio de DTA	50
3.6.3. Software Thermocalc	51
3.7. Tratamento Térmico	51
3.8. Dureza e nanôdureza	52
3.9. Ensaio de Desgaste em Leito Abrasivo de Quartzo	52
4. Resultados e Discussão	57
4.1. Fusões	57
4.1.1. Ensaio Preliminar	57
4.1.1.1. Análise Química	57
4.1.2. Ensaio Sistemático	59
4.1.2.1. Análise Química	59

4.1.2.2. Curvas de Resfriamento	60
4.1.2.3. Análise Microestrutural	67
4.2. Análise Térmica Diferencial (DTA)	79
4.2.1. Thermocalc	81
4.3. Partição de Mo	79
4.4. Tratamento Térmico	87
4.4.1. Ensaio de Dureza e Nanodureza	88
4.4.2. Fração Volumétrica de Carbonetos	89
4.5. Ensaios de Desgaste em Leito Abrasivo de Quartzo	90
5. Conclusão	95
5.1. Efeitos na Microestrutura dos FFBAC	95
5.2. Ensaio de Desgaste	95
6. Referências Bibliográficas	96

Índice de Tabelas

<i>Tabela 1 - Principais elementos de liga e suas propriedades nos FFBAC⁶.....</i>	24
<i>Tabela 2 - Composição nominal das ligas fundidas e nomenclatura adotada.....</i>	43
<i>Tabela 3 - Resumo das etapas de fusão das ligas de FFBAC com adições de Mo.....</i>	44
<i>Tabela 4 - Distribuição Granulométrica da areia de fundição.....</i>	55
<i>Tabela 5 - Composição nominal e real das ligas fundidas.....</i>	57
<i>Tabela 6 - Composição nominal e real das ligas fundidas.....</i>	59
<i>Tabela 7 - Temperatura e instante em que termina o patamar de solidificação das ligas fundidas.....</i>	63
<i>Tabela 8 - Velocidades de solidificação obtidas pelo 1º método (H x t).....</i>	64
<i>Tabela 9 - Velocidades de solidificação obtidas pelo 2º método (H x \sqrt{t}).....</i>	66
<i>Tabela 10 - Velocidade de solidificação (VS), diâmetro da colônia eutética (DCE), espaçamento entre carbonetos dentro da colônia eutética (ECDCE) e espaçamento entre carbonetos na borda da colônia eutética (ECBCE), para as ligas de FFBAC.....</i>	69
<i>Tabela 11 - Temperaturas de transformação de fases proveniente da análise de DTA durante o resfriamento com uma taxa de 10°C/min de ligas eutéticas e hipoeutéticas.....</i>	80
<i>Tabela 12 - Temperaturas de transformação de fases proveniente da análise de DTA durante o resfriamento com uma taxa de 1°C/min de ligas eutéticas e hipoeutéticas.....</i>	81
<i>Tabela 13 - Temperaturas iniciais e finais das reações ocorridas durante a solidificação das ligas eutéticas e hipoeutéticas calculados pelo software Thermocalc.....</i>	81
<i>Tabela 14 - Temperaturas iniciais das reações ocorridas durante a solidificação das ligas eutéticas e hipoeutéticas calculados pelo software Thermocalc e pelos ensaios de DTA.....</i>	83
<i>Tabela 15 - Resultados dos coeficientes de partição das ligas eutética e hipoeutéticas calculadas pelo Thermocalc.....</i>	84
<i>Tabela 16 - Resultado das medidas de dureza HRC para cada liga após cada tratamento térmico.....</i>	88
<i>Tabela 17 - Resultados das medidas de nanôdureza para cada liga após cada tratamento térmico.....</i>	88
<i>Tabela 18 - Resultados das medidas de fração volumétrica de carbonetos.....</i>	89
<i>Tabela 19 - Comparação dos valores de fração volumétrica de carbonetos.....</i>	90
<i>Tabela 20 - Variação de massa após 10 horas de ensaio.....</i>	91

Índice de Figuras

Figura 1: Superfície liquidus do canto rico em ferro do sistema Fe-Cr-C proposto por de Bungardt et al. ⁹	3
Figura 2: Superposição dos diagramas de Jackson ¹¹ , Thorpe e Chicco ¹² e Andersson ¹³	4
Figura 3: Diagrama de Thorpe e Chicco ¹²	4
Figura 4: Perfil de distribuição de cromo, carbono e silício na dendrita de austenita ¹⁵	6
Figura 5: Diâmetro da colônia eutética em função da velocidade de solidificação para ligas com 15%Cr ₁₇	8
Figura 6: Espaçamento dos carbonetos eutéticos em função da velocidade de solidificação para uma liga com 15%Cr ¹⁷	8
Figura 7: Relação entre a razão Cr/C e o teor de Mo para evitar a formação de perlita na estrutura bruta de fundição de um cilindro com 25 mm de raio ²¹	9
Figura 8: Relação entre o teor de Mo adicionado na liga e o teor de Mo na matriz ¹⁶	10
Figura 9: Relação entre o teor de Mo adicionado na liga e o teor de Mo nos carbonetos M_7C_3 ¹⁶	11
Figura 10: Relação entre o teor de Mo adicionado na liga e o teor de Mo nos carbonetos Mo_2C ¹⁶	11
Figura 11: Diâmetro da colônia eutética em função do teor de Mo ²³	12
Figura 12: Espaçamento entre carbonetos em função do teor de Mo ²³	12
Figura 13: Temperatura de patamar de formação da austenita e do eutético em função do teor de C ³	13
Figura 14: Número de partículas de carboneto no volume total, N_{LT} e no volume eutético N_{LE} em função do teor de C ³	14
Figura 15: Fração volumétrica de austenita pró-eutética, V_{VK} em função do teor de C ³	15
Figura 16: Diagrama TTT de tratamento isotérmico para uma liga contendo 2,08%C e 20,55%Cr ¹⁶	16
Figura 17: Influência da temperatura de austenitização na dureza e austenita retida em FFBAC ¹⁶	22
Figura 18: Dureza de FFBAC depois de um tratamento térmico subcrítico dependendo do tempo de permanência e da temperatura ($T_1 < T_2 < T_3 > T_4$) ²¹	25
Figura 19: Efeito da temperatura de revenimento na dureza e resistência ao impacto de FFBAC com 12,5%Cr-2,0%C ⁵	26
Figura 20: Micromecanismos de desgaste abrasivo ⁴⁰	31
Figura 21: Secção do sulco mostrando a existência de uma área de corte e de uma área de deformação	31
Figura 22: Dispositivo de solidificação direcional	37
Figura 23: Molde cerâmico cônico	41
Figura 24: Molde cerâmico cilíndrico	42
Figura 25: Sistema de medida de um DTA ⁴⁴	47
Figura 26: Curva típica de DTA ⁴⁴	47
Figura 27: Efeito da taxa de resfriamento: (a) na resolução de dois picos adjacentes; (b) na amplitude dos picos ⁴⁴	49
Figura 28: Aparato utilizado para o ensaio de desgaste abrasivo	53
Figura 29: Eixo utilizado para prender as amostras e girá-las dentro do meio abrasivo	54
Figura 30: Partículas do abrasivo de quartzo de morfologia arredondada	56

Figura 31: Curvas de resfriamento típicas (liga com 1%Mo).	58
Figura 32: Curvas de resfriamento em zoom da liga E0 que mostra uma temperatura da posição de 35mm maior do que da posição de 55mm logo no inicio da solidificação.	61
Figura 33: Curvas de resfriamento típicas obtidas no ensaio de solidificação.	62
Figura 34: Altura solidificada em função do tempo de solidificação (curva $H \times t$).	64
Figura 35: Altura solidificada em função da raiz quadrada do tempo de solidificação (curva $H \times \sqrt{t}$).	65
Figura 36: Comparação dos resultados de velocidade de solidificação obtidos com os resultados de ligas com 15% Cr de Matsubara¹⁷ e de Bonini⁷.	66
Figura 37: Foto típica de uma liga bruta de fundição de FFBAC de composição eutética.	67
Figura 38: Foto típica de uma liga bruta de fundição de FFBAC de composição hipoeutética, aumento 160 x.	68
Figura 39: Diâmetro da célula eutética em função do teor de Mo - ligas hipoeutéticas.	70
Figura 40: Diâmetro da célula eutética em função do teor de Mo para as ligas eutéticas e hipoeutéticas	70
Figura 41: Espaçamento entre carbonetos do centro e da borda da colônia eutética em função do teor de Mo - ligas hipoeutéticas.	71
Figura 42: Espaçamento entre carbonetos do centro e da borda da colônia eutética em função do teor de Mo para ligas eutéticas e hipoeutéticas.	72
Figura 43: Comparação dos valores de diâmetro da colônia eutética em função do teor de Mo para ligas eutéticas com 15%Cr obtidas por Matsubara²³....	72
Figura 44: Comparação dos valores de espaçamento entre carbonetos do centro e da borda da célula eutética em função do teor de Mo para ligas eutéticas com 15%C .obtidas por Matsubara²³....	73
Figura 45: Foto da liga E0 na posição P1 com um aumento de 80x....	73
Figura 46: Foto da liga E1 na posição P1 com um aumento de 80x....	74
Figura 47: Foto da liga E1 na posição P1 com um aumento de 160x....	75
Figura 48: Foto da liga E1 na posição P3 com um aumento de 160x....	76
Figura 49: Diâmetro da célula eutética em função da velocidade de solidificação - ligas hipoeutéticas..	76
Figura 50: Espaçamento entre carbonetos em função da velocidade de solidificação-ligas hipoeutética	77
Figura 51: Comparação dos valores de diâmetro da colônia eutética em função da velocidade de solidificação para ligas eutéticas com 15%Cr obtidas por Matsubara¹⁷	78
Figura 52: Comparação dos valores de espaçamento entre carbonetos do centro e da borda da célula eutética em função do teor de Mo para ligas eutéticas com 15%C .obtidas por Matsubara¹⁷	78
Figura 53: Curva típica da análise de DTA de uma liga hipoeutética....	79
Figura 54: Partição de Mo obtida pelo Thermocalc para a liga eutética E1....	85
Figura 55: Partição de Mo obtida pelo Thermocalc para a liga hipoeutética H1....	85
Figura 56: Partição de Mo na fase austenita para as ligas hipoeutéticas, obtido por EDS....	86
Figura 57: Partição de Mo no carboneto M_7C_3 para as ligas hipoeutéticas, obtido por EDS....	86
Figura 58: Proteção dada à matriz pelos carbonetos do tipo M_7C_3....	92
Figura 59: Perda pontual de material da liga HIP1....	93
Figura 60: Perda pontual de material da liga HIP1 em zoom....	93



1. Introdução Teórica

O desgaste é causador de grandes perdas econômicas, chegando a representar 3% do PNB dos países industrializados. As perdas englobam custos diretos de regeneração e reposição de componentes, e indiretos de parada de produção, manutenção e estoque. Como resultado, a produção encarece, a produtividade cai, há um decréscimo da qualidade e mesmo perda de produtos¹.

Aproximadamente 10% da energia gerada na indústria é dissipada em processos de atrito e desgaste. Além disso, estes processos geram perdas de materiais e diminuem a eficiência na produção. Portanto, o problema desgaste tem, na atualidade, grande importância econômica².

Os ferros fundidos brancos com alto cromo (FFBAC) ocupam um lugar de destaque na produção de componentes de elevada resistência ao desgaste abrasivo.

São empregados em indústrias que lidam com materiais de alta dureza como indústrias de mineração, cimento, tintas e cerâmica. Recentemente, vem sendo estudado o seu desempenho em outras aplicações como em cilindros para laminação e em ferramentas de corte.

Nas indústrias de processamento de minérios, especificamente britadores, calhas, moinhos de barras e revestimentos de moinhos de bolas, o FFBAC vem sendo muito utilizado.

Na indústria de cimento, onde se verifica um grande consumo de corpos moedores, o FFBAC se tornou um material padrão para bolas e revestimentos por apresentar um desempenho até dez vezes superior ao dos aços que eram utilizados anteriormente^{3,4,5,6,7}.

Maratray⁸ relaciona algumas características dos FFBAC que o tornam tão importantes tanto a nível comercial quanto à interesse técnico:

- ↳ a morfologia do eutético que permite obter boa tenacidade;
- ↳ a dureza elevada do carboneto M_7C_3 que favorece a resistência à abrasão;
- ↳ a possibilidade de obter uma estrutura martensítica de elevada dureza em secções espessas;



↳ a capacidade de retenção da austenita, o que permite a obtenção de peças austeníticas brutas de fundição ou a aplicação de tratamentos subcríticos para evitar a têmpera;

↳ resistência elevada ao amolecimento por revenido, tornando possível altas temperaturas de revenimento obtendo-se boa tenacidade e boa resistência à altas temperaturas;

↳ o custo relativamente baixo de cromo como elemento de liga.

A resistência ao desgaste e a tenacidade dos ferros fundidos brancos de alto cromo são determinadas pela microestrutura de solidificação e pelo tratamento térmico.

1.1. Solidificação dos Ferros Fundidos Brancos de Alto Cromo

O processo de solidificação dos FFBAC pode ser estudado com o auxílio do diagrama ternário Fe-Cr-C na região rica em ferro. Este diagrama é delimitado pelos diagramas binários Fe-C, Fe-Cr e Cr-C. A figura 1 mostra a superfície *liquidus* do sistema Fe-Cr-C delimitada pelos três sistemas binários⁹.

Não existe uma versão definitiva do sistema Fe-Cr-C na região rica em ferro embora vários trabalhos experimentais e avaliações termodinâmicas já tenham sido realizados neste sistema. As diferenças mais relevantes entre essas versões são: número de fases presentes, extensão dos campos das fases, caráter das reações de três fases, composição e temperatura das reações de quatro fases^{3,4}.

Sinatra³, em revisão da literatura existente, verificou que o diagrama proposto por Bungardt e al.⁹ prevê a coexistência das fases γ e $M_{23}C_6$, e ao mesmo tempo afirma não haver a fase grafita no sistema. Entretanto, Griffing e al.¹⁰ afirmam, contradizendo Bungardt e al.⁹, não haver coexistência das fases L, γ , $M_{23}C_6$ uma vez que toda a fase $M_{23}C_6$ é eliminada pela reação $L + M_{23}C_6 \rightarrow \alpha + M_7C_3$. afirmam ainda, haver equilíbrio entre as fases γ e grafita para pequenos teores de cromo.

Sinatra³ verificou, ainda, que o diagrama de Jackson¹¹ mostra não haver equilíbrio entre as fases γ e $M_{23}C_6$, bem como a não existência do equilíbrio γ e grafita, mas sim o equilíbrio γ e M_7C_3 , o que levou o autor¹¹ a designar o sistema como metaestável.



Kliauga⁴, analisando a literatura existente, verificou que as versões mais aceitas do diagrama Fe-Cr-C na região rica em ferro são as propostas por Jackson¹¹ e por Thorpe e Chicco¹². Esses diagramas diferem quanto a extensão do campo da austenita, quanto a forma do campo de M_3C e quanto ao caráter de uma reação de quatro fases, onde o diagrama de Thorpe e Chicco propõem uma reação eutética monovariante enquanto que o diagrama de Jackson propõem uma reação peritética monovariante.

O diagrama calculado termodinamicamente por Andersson¹³, concorda em grande parte com o diagrama determinado experimentalmente por Thorpe e Chicco¹², entretanto prevê uma região de eutético $L \rightarrow \gamma + M_{23}C_6$ não prevista por estes autores. Andersson¹³ afirma que as linhas $L \rightarrow \gamma + M_{23}C_6$ e $\gamma + M_{23}C_6 \rightarrow M_7C_3$ são praticamente paralelas, o que justifica a presença do eutético $L \rightarrow \gamma + M_{23}C_6$. Por outro lado, como revisto por Sinatra³, Griffing et al.¹⁰ afirmam, em concordância com Jackson¹¹, que as fases L , γ , $M_{23}C_6$ não podem coexistir. A figura 2 mostra a superposição dos diagramas de Jackson¹¹, Thorpe e Chicco¹² e Andersson¹³.

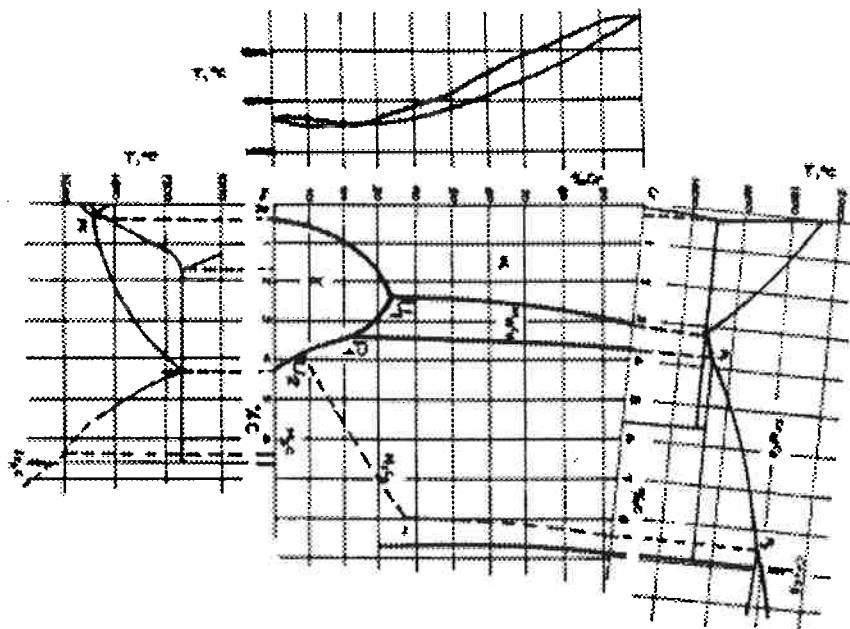


Figura 1: Superfície liquidus do canto rico em ferro do sistema Fe-Cr-C proposto por de Bungardt et al.⁹.

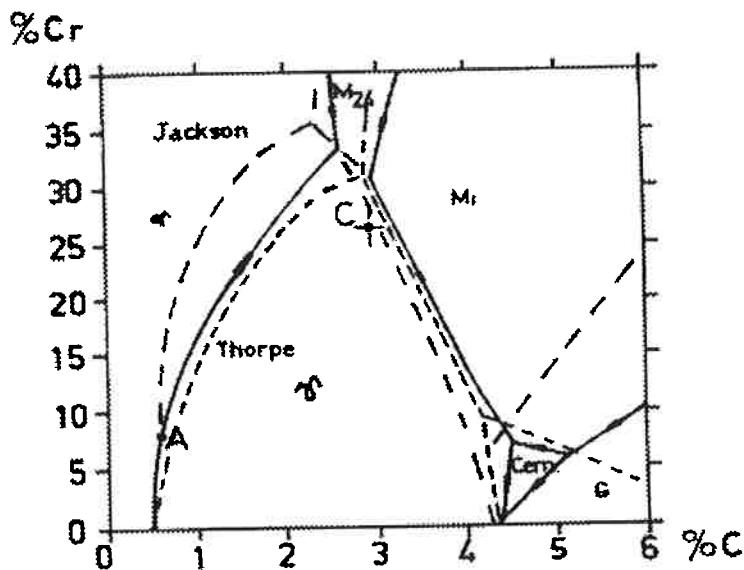


Figura 2: Superposição dos diagramas de Jackson¹¹, Thorpe e Chicco¹² e Andersson¹³.

Sinatorta³ e Albertin⁵ utilizaram o diagrama proposto por Thorpe e Chicco¹² para a realização de seus estudos, já o trabalho apresentado por Tschiptschin et al.⁶ curso “Ligas de ferro resistentes à abrasão”, baseou-se no diagrama de Jackson¹¹.

No presente trabalho será utilizado o diagrama proposto por Thorpe e Chicco¹². A figura 3 mostra a superfície *liquidus* do sistema Fe-Cr-C proposta pelos autores.

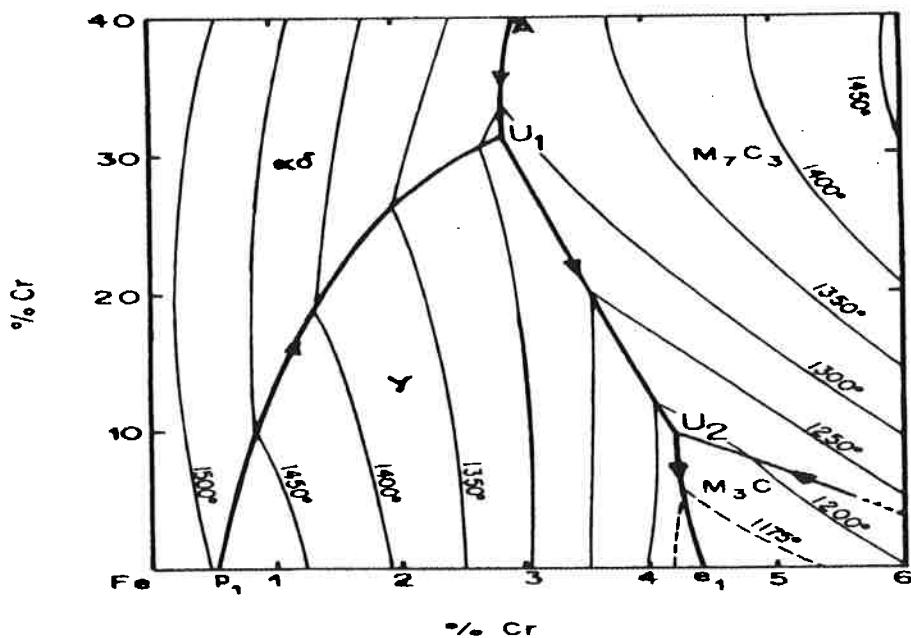


Figura 3: Diagrama de Thorpe e Chicco¹².



O ponto U1 corresponde a reação peritética tipo II que ocorre à 1289°C: $L + \gamma \rightarrow \alpha + M_7C_3$. O ponto U2 corresponde a outra reação que envolve quatro fases: $L + M_7C_3 \rightarrow \gamma + M_3C$, reação peritética tipo II à temperatura de 1183°C.

A linha U1-U2 corresponde a calha eutética onde inicia-se a reação eutética monovariante $L \rightarrow \gamma + M_7C_3$. Na linha U2-e1 ocorre a reação eutética $L \rightarrow \gamma + M_3C$, resultando uma microestrutura ledeburítica.

As ligas de Fe-Cr-C utilizadas em aplicações comerciais são de composição hipoeutética^{5,14}, bem como as ligas estudadas no presente trabalho que possuem cerca de 15%Cr e 4%C. Dessa maneira será descrito, a seguir, a seqüência de solidificação para as ligas de FFBAC de composição hipoeutética^{3,5,7}.

- ↳ A solidificação inicia-se pela precipitação de austenita, na forma de dendritas.
- ↳ Formam-se quantidades crescentes de austenita, enquanto que a composição do líquido remanescente desloca-se para maiores teores de Cr e C, até atingir a calha eutética monovariante (U₁-U₂). A austenita em condições normais de resfriamento, apresentará zonamento, em consequência de formar-se a partir de líquidos sucessivamente mais ricos em Cr e C. A figura 4 mostra o detalhe de uma dendrita zonada que apresenta porcentagens de Cr e C crescentes do centro para a interface da mesma.

- ↳ O líquido dá origem a um eutético $\gamma + M_7C_3$, onde M = Cr ou Fe, que se forma ao longo das temperaturas e composições da calha U₁-U₂. Com a diminuição da temperatura, a composição do líquido eutético desloca-se para menores teores de Cr e maiores teores de C.

- ↳ Para composições de alto teor de Cr, a solidificação encerra-se em algum ponto da calha eutética e tem-se como microestrutura dendritas de γ e eutético $\gamma + M_7C_3$. Entretanto, se o teor de Cr for relativamente baixo, cerca de 10%, poderá haver líquido suficiente para atingir o ponto U2 onde ocorrerá a formação de carbonetos M_3C através da reação peritética do tipo II: $L + M_7C_3 \rightarrow \gamma + M_3C$. Se houver líquido remanescente a solidificação se completará com a reação eutética $L \rightarrow \gamma + M_3C$ ao longo da calha U2-e1.

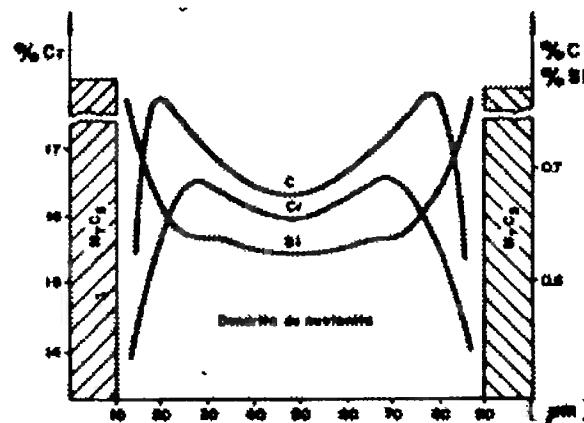


Figura 4: Perfil de distribuição de cromo, carbono e silício na dendrita de austenita¹⁵.

Para ligas com 2,4-3,6%C e 11,0-18,0%Cr, ocorre ainda a decomposição da fase M_3C pela reação $M_3C \rightarrow \gamma + M_7C_3$ que acontece em temperaturas maiores do que 1000°C. Precipitação da fase M_7C_3 : $\gamma \rightarrow M_7C_3$, transformação da fase γ : $\gamma \rightarrow \alpha$ e precipitação da fase M_3C que pode ocorrer por uma reação invariante a 760°C: $\gamma + M_7C_3 \rightarrow \alpha + M_3C$ ou por uma reação monovariante: $\gamma \rightarrow \alpha + M_7C_3$. Caso a temperatura esteja abaixo de 700°C pode acontecer a reação: $M_7C_3 + \alpha \rightarrow M_3C$ ⁶.

Para ligas com concentração de cromo maior, 18,0-28,0%Cr e 2,0-3,0%C, cujo líquido se esgota na calha eutética, ocorre ainda a precipitação da fase $M_{23}C_6$ pela reação: $M_7C_3 + \gamma \rightarrow M_{23}C_6$, transformação da fase γ em α pela reação invariante a 795°C: $\gamma + M_{23}C_6 \rightarrow \alpha + M_7C_3$ ou por reações monovariantes como: $\gamma \rightarrow \alpha + M_7C_3$ ou ainda: $\gamma \rightarrow \alpha + M_{23}C_6$ ⁶.

Dessa maneira, a microestrutura da matriz contém fases α , $M_{23}C_6$, M_3C , M_7C_3 . Em condições menos estáveis e na presença de elementos de liga pode-se esperar austenita retida e produtos de transformação como perlita.

1.1.1. Solidificação direcional

A microestrutura bruta de fundição é muito influenciada pelo gradiente térmico e a velocidade de retirada de calor. Parâmetros microestruturais como tamanho e



espaçamento entre microconstituintes podem ser correlacionados diretamente com a velocidade de solidificação^{16,17,18}.

No caso de ferros fundidos, o aumento da velocidade de solidificação pode alterar muito a morfologia da grafita ou até mesmo suprimir a sua formação originando a formação do eutético metaestável ledeburita¹⁹.

Sinatra²⁰ verificou que o aumento da velocidade de solidificação em ferro fundido branco com cerca de 7% Cr favorece a transição do eutético com carbonetos do tipo M_7C_3 para o eutético com carbonetos do tipo M_3C .

A técnica de solidificação direcional consiste em submeter uma amostra a um fluxo de calor basicamente unidirecional no intuito de originar uma estrutura solidificada direcionada em uma única direção⁷.

Esta técnica caracteriza-se por:

- ↳ produzir estruturas orientadas, o que facilita a sua caracterização;
- ↳ permitir visualizar a ordem de aparecimento das fases formadas durante a solidificação;
- ↳ permitir o conhecimento e o controle das variáveis térmicas do sistema, tais como velocidade de solidificação e gradiente térmico⁷.

Portanto, a solidificação unidirecional permite controlar com precisão as microestruturas resultantes da solidificação, e sua relação com parâmetros térmicos e de composição química.

Matsubara et al.¹⁷ estudando a estrutura eutética de ligas de FFBAC solidificadas direcionalmente, quantificaram relações exponenciais entre os parâmetros microconstituintes das ligas e a sua velocidade de solidificação.

A figura 5 mostra a relação existente entre o diâmetro da colônia eutética e a velocidade de solidificação de uma liga com 15%Cr.

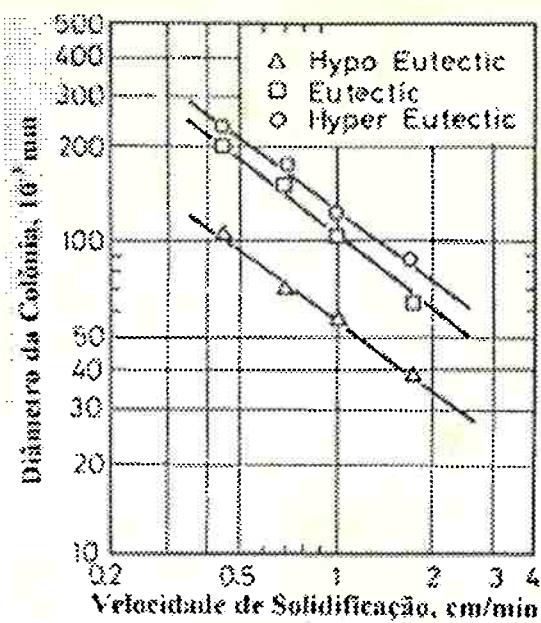
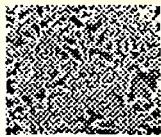


Figura 5: Diâmetro da colônia eutética em função da velocidade de solidificação para ligas com 15%Cr¹⁷.

A figura 6 mostra a relação existente entre o espaçamento entre carbonetos do centro e do contorno da colônia eutética e a velocidade de solidificação de uma liga com 15%Cr.

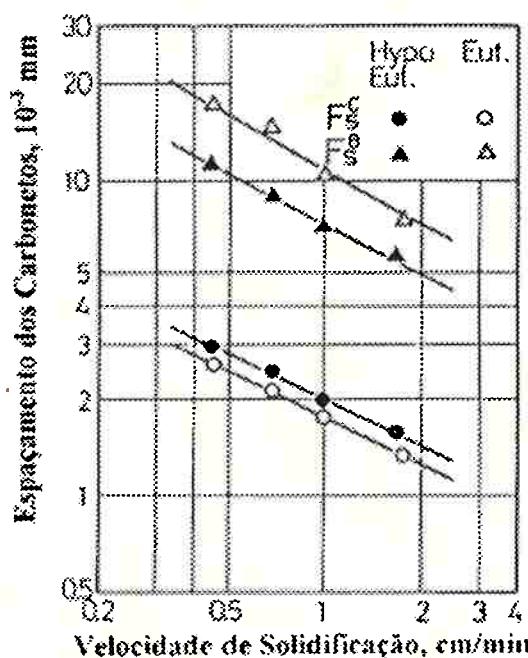


Figura 6: Espaçamento dos carbonetos eutéticos em função da velocidade de solidificação para uma liga com 15%Cr¹⁷.



Os autores¹⁷ observaram que os carbonetos do centro da colônia eutética apresentavam-se menores do que os carbonetos existentes no contorno das mesmas. Além disso, foi observado que os carbonetos do centro da colônia apresentavam-se globulares, os carbonetos ligeiramente afastados do centro apresentavam-se na forma de fitas, e os do contorno da colônia, apresentavam-se como carbonetos grosseiros.

1.2. Efeito do molibdênio na microestrutura dos FFBAC

O molibdênio tem sido o elemento de liga de preferencial utilização nos FFBAC pelo seu efeito retardador na formação de perlita tanto na estrutura bruta de fundição como na estrutura resultante de tratamentos térmicos. Isto se deve ao fato de os FFBAC serem usados em aplicações onde se exige alta resistência ao desgaste, que cai sensivelmente quando se forma perlita^{20,14}.

Maratray²¹ observou que em ligas sem molibdênio fundidas em um cilindro de 25 mm de raio, a razão Cr/C deveria ser maior que 7,2 para evitar a formação de perlita na estrutura bruta de fusão. Entretanto, a adição de cerca de 3%Mo reduziria o valor da razão Cr/C para 4,5, como é ilustrado na figura 7. Dessa forma, concluiu-se que a adição de molibdênio pode evitar a decomposição da austenita.

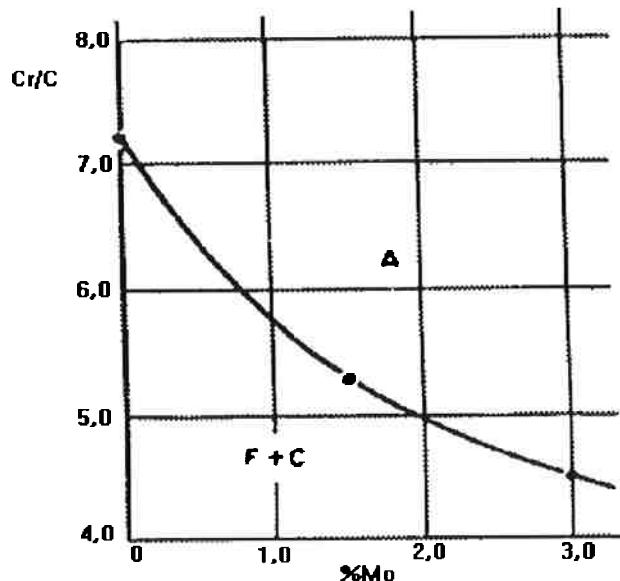


Figura 7: Relação entre a razão Cr/C e o teor de Mo para evitar a formação de perlita na estrutura bruta de fundição de um cilindro com 25 mm de raio²¹.



Além disso, o molibdênio eleva a temperabilidade das ligas de FFBAC sem alterar substancialmente a temperatura de início de formação da martensita, evitando maiores teores de austenita retida após a têmpera^{3,6,14}.

Sinatora³, em revisão da literatura existente, propôs uma seqüência de solidificação para FFBAC de composição hipoeutética com pequenas adições de molibdênio.

O início da solidificação se dá com a precipitação da austenita primária que rejeita cromo, carbono e molibdênio para o líquido até que se atinja a temperatura do eutético monovariante, $L \rightarrow \gamma + M_7C_3$. A partir destas temperaturas há um maior enriquecimento do líquido em Mo até que o líquido atinja a temperatura e a concentração de Mo necessária para a precipitação de carbonetos de molibdênio.

De Mello²² verificou por análise térmica diferencial e difração de raios-x que em ligas com relação Cr/C = 5 o carboneto formado é o Mo_2C , a 1100°C, possivelmente pela reação eutética $L \rightarrow \gamma + M_7C_3 + Mo_2C$. Em ligas com relação Cr/C = 10, o carboneto formado é o M_6C , precipitado entre 1054 e 1133°C.

Maratray¹⁶ estudando ligas de FFBAC com teores de molibdênio comercialmente empregados, relacionaram a partição de molibdênio entre a austenita e os carbonetos M_7C_3 e Mo_2C . A figura 8 relaciona o teor de molibdênio adicionado na liga com o teor de molibdênio na matriz.

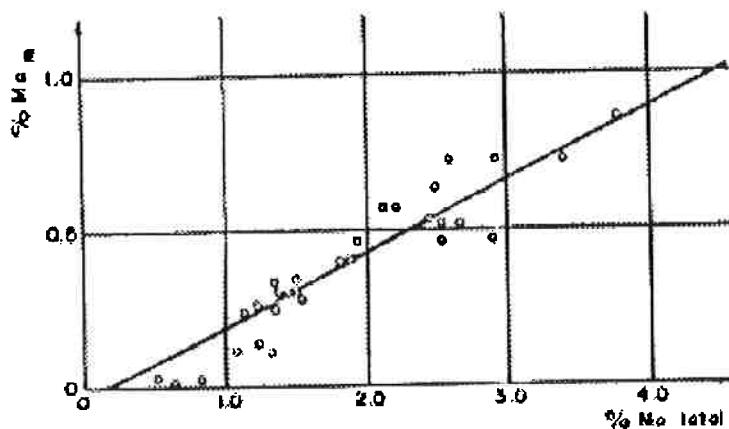


Figura 8: Relação entre o teor de Mo adicionado na liga e o teor de Mo na matriz¹⁶.



A figura 9 mostra o aumento da concentração de molibdênio na forma de M_7C_3 em função do teor de molibdênio adicionado na liga.

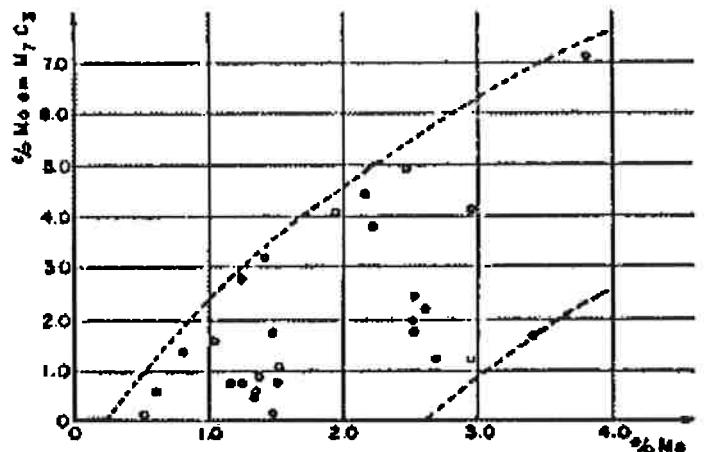


Figura 9: Relação entre o teor de Mo adicionado na liga e o teor de Mo nos carbonetos M_7C_3 ¹⁶.

A figura 10 relaciona a concentração de molibdênio na forma de Mo_2C em função do teor de molibdênio adicionado na liga.

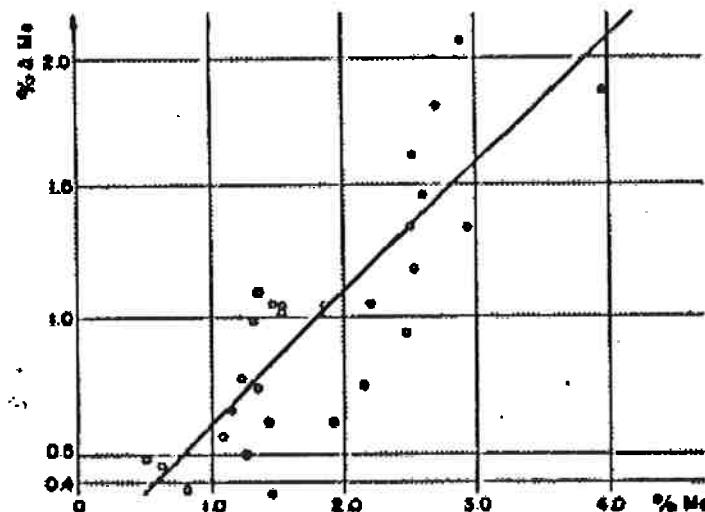


Figura 10: Relação entre o teor de Mo adicionado na liga e o teor de Mo nos carbonetos Mo_2C ¹⁶.



Matsubara et al.²³ através de análise metalográfica quantitativa de ligas com 15% e 30% Cr solidificadas direcionalmente mostraram que a elevação do teor de Mo levava ao aumento do diâmetro das colônias eutéticas, como pode ser observado na figura 11.

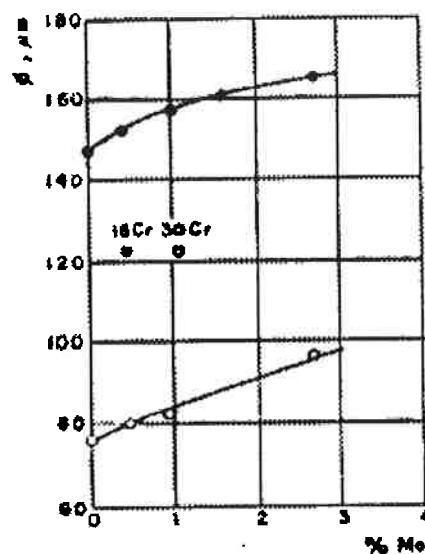


Figura 11: Diâmetro da colônia eutética em função do teor de Mo²³.

A elevação do teor de Mo da liga provoca o engrossamento dos carbonetos das células eutéticas como mostrado na figura 12²³.

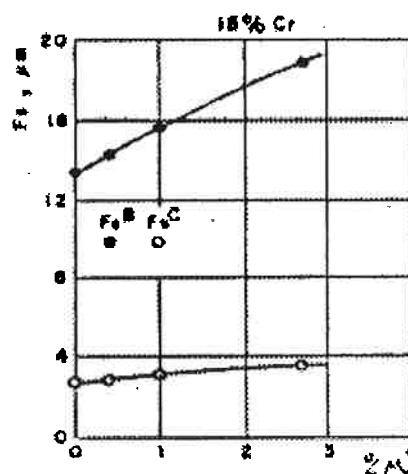


Figura 12: Espaçamento entre carbonetos em função do teor de Mo²³.

F_s^B = no contorno da colônia; F_s^C = no centro da colônia.



A esse efeito, Matsubara et al.²³, atribuíram o fato do Mo aumentar o intervalo entre as temperaturas de início e fim da reação eutética.

Sinatorta³ verificou que adições de molibdênio até 2,5% provocam uma diminuição progressiva das temperaturas de formação da austenita e do eutético em ligas com mesmo teor de C, como pode ser observado na figura 13.

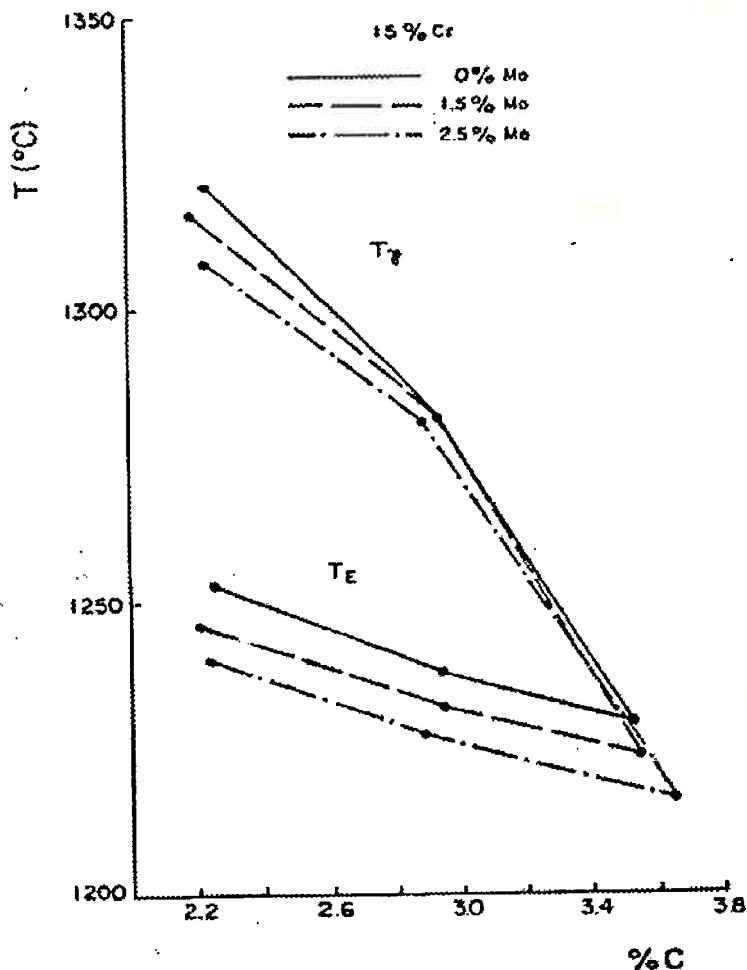
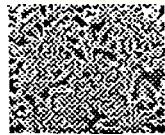


Figura 13: Temperatura de patamar de formação da austenita, T_γ e do eutético em função do teor de C³.

Pequenas adições de molibdênio, de acordo com o autor³, levam a diminuição do número de partículas de carbonetos no volume total, N_{TL} , e no volume eutético, N_{LE} , (figura 14) e o consequente aumento da fração volumétrica de austenita primária, V_γ (figura 15).

Nota-se, no entanto, que quando o teor de Mo foi elevado de 1,5 a 2,5%, não ocorreu variação significativa de N_{LE} , N_{TL} e V_γ , parecendo indicar um limite do efeito do



Mo na diminuição do número de partículas de carboneto e na fração volumétrica de austenita.

O autor³ sugere que esses efeitos podem ser explicados por alterações nos caminhos de solidificação que ocorreriam de forma que a calha eutética fosse atingida quando restasse menos líquido para a solidificação do eutético.

Sinatorta³ verificou ainda, que não houve alteração da fração volumétrica de carbonetos eutéticos com a adição de Mo.

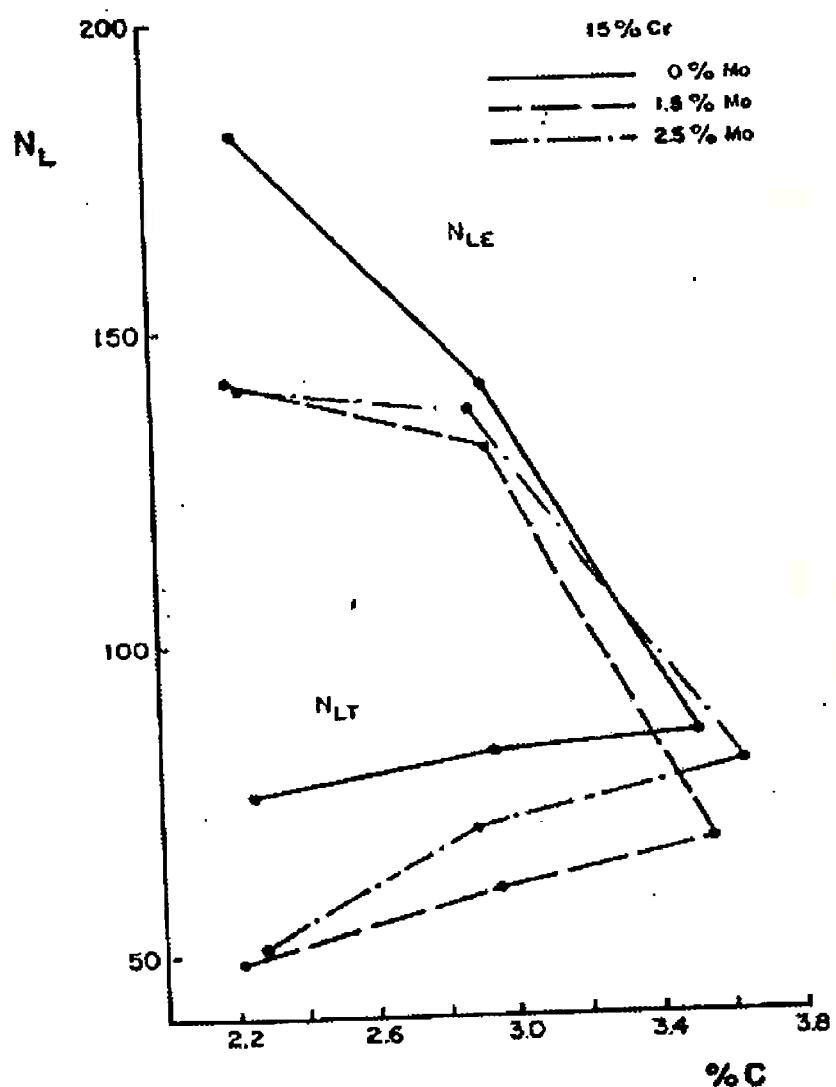


Figura 14: Número de partículas de carboneto no volume total, N_{LT} e no volume eutético N_{LE} em função do teor de C³.

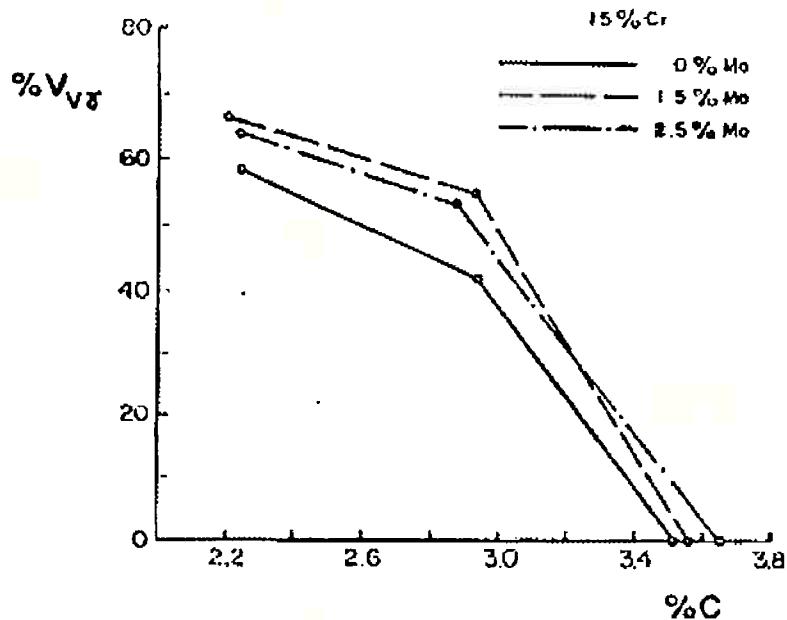


Figura 15: Fração volumétrica de austenita pró-eutéтика, V_{VK} em função do teor de C³.

1.3. Microestrutura dos FFBAC

A microestrutura bruta de fundição dos FFBAC é formada por matriz e eutético. A matriz pode ser variada em quantidade pela composição química e em propriedades pelo tratamento térmico e composição química. Quanto ao eutético, pode-se variar principalmente sua quantidade pela composição química, mas também, suas propriedades pela velocidade de resfriamento.

1.3.1. Matriz

A matriz no estado bruto de fundição é formada de austenita com colônias de perlita em proporções variadas, dependendo da relação Cr/C da liga, da composição química, da presença de elementos de liga e da velocidade de resfriamento⁶. Esta microestrutura pode ser modificada por tratamentos térmicos, obtendo-se então uma mistura de martensita, carbonetos primários, carbonetos secundários e austenita retida.

A matriz bruta de fundição dos FFBAC apresenta a fase austenita primária que se solidificou na forma de dendritas.



As distribuições de solutos na matriz austenítica não é homogênea. Existe um perfil de concentrações de C e Cr na austenita primária, onde a borda da dendrita é mais rica em Cr e C do que o centro da mesma, uma vez que a dendrita era formada à partir de líquidos cada vez mais ricos desses elementos e não havia tempo suficiente para a homogeneização total da dendrita - estrutura zonada (figura 4)^{3,4,5,7}.

Próximo aos carbonetos do eutético a concentração desses elementos diminui acentuadamente. Sinatora³ sugere que esse decréscimo seja devido à difusão destes elementos para o carboneto durante o resfriamento, no estado sólido e devido à concentração de silício nesta mesma região que aumenta a atividade do carbono.

O silício tem um pequeno acréscimo quando se caminha do centro para a periferia da dendrita de austenita, e próximo ao carboneto há um aumento acentuado deste elemento. Isso é razoável uma vez que tanto a austenita quanto o carboneto rejeitam esse elemento.

Portanto, devido aos menores teores de Cr e C nas regiões adjacentes aos carbonetos eutéticos ao fim da solidificação podem existir também, estruturas mistas com formação de perlita nestas regiões^{5,6}.

O teor de Cr na austenita primária aumenta conforme aumenta a relação Cr/C, o que causa o aumento da temperabilidade do material e o abaixamento da temperatura de início de formação de martensita (Ms)^{16,17,18}.

Dupin et al.¹⁵ observaram estruturas mistas ao longo da matriz em consequência das segregações de elementos presentes nos FFBAC. Próximo às interfaces carboneto/matriz foram observadas em algumas regiões formação de bainita e martensita e em outras formação de agregados lamelares de α e M_7C_3 e em frente destes agregados formação de carbonetos com formas cúbicas numa matriz de Fe- α . Carbonetos com formas cúbicas também foram observados no centro das dendritas. Nestas regiões os níveis de C e Cr são baixos, o que teria levado à diminuição da temperabilidade e decomposição da austenita. No caso da região próxima à interface, há ainda um enriquecimento de Si que também diminui a temperabilidade. Assim, é de se esperar que a decomposição da austenita quando ocorre deve se iniciar preferencialmente na austenita da região do eutético e na austenita primária da interface com o carboneto.



1.3.2. Eutético

A estrutura eutética dos FFBAC é composta por austenita e carbonetos.

Os carbonetos formados na solidificação de FFBAC são do tipo M_7C_3 . Eventualmente, para composições de muito baixa relação Cr/C formam-se simultaneamente os carbonetos M_7C_3 e M_3C ou mesmo ledeburita⁵.

O carboneto M_7C_3 é mais duro ($\sim 1.735 \text{ kg/m}^2$) e mais resistente à abrasão do que o carboneto M_3C ¹⁴. Além disso, esse carboneto sofre uma mudança de morfologia formando um eutético geralmente descontínuo, onde o carboneto é mais compacto que o Fe_3C da ledeburita, proporcionando maior tenacidade ao material.

A morfologia da estrutura eutética é abordada na literatura de três formas diferentes, sendo dependente da quantidade de austenita formada no início da solidificação, dependente da composição química da liga e dependente da velocidade de solidificação^{3,17}.

A primeira abordagem é segundo Maratray e Nanot¹⁶, os quais afirmam que se a fração volumétrica de austenita primária for grande, os carbonetos tenderão a segregarem ao longo dos contornos de grão e apresentar-se-ão na forma de plaquetas alongadas. Se a fração volumétrica de carbonetos atingir 20 a 30%, então a morfologia do eutético poderá apresentar carbonetos lamelares que se estendem até a austenita primária a partir de pontos interdendríticos, morfologia definida como células ou colônias eutéticas. Os autores Maratray e Nanot¹⁶ descrevem ainda, um outro tipo de morfologia, na qual a austenita não determina a formação eutética como sucede em ligas de composição quase eutéticas. A essas atribuem-se estruturas lamelares.

Outra abordagem afirma que o cromo aumenta a temperatura eutética, a quantidade de austenita pró-eutética e aumenta a quantidade de carbonetos M_7C_3 . Com a diminuição do intervalo de solidificação eutética, diminuem o tamanho das células eutéticas e o espaçamento entre os carbonetos⁴.

O carbono diminui a temperatura eutética e aumenta a quantidade de carbonetos formados. Com a diminuição do intervalo de solidificação, os carbonetos formados são mais espessos e o espaçamento entre os braços secundários das dendritas de austenita torna-se menor⁴.



A matriz dos FFBAC apresenta altos teores de C e de elementos de liga em solução favorecendo a precipitação de carbonetos secundários, entretanto faz com que a decomposição da austenita por difusão seja lenta e o Ms baixo^{14,27}.

Baixas velocidades de resfriamento propiciam a precipitação de carbonetos secundários o que reduz os teores de C e de elementos de liga em solução na matriz, elevando a temperatura de início de formação de martensita (Ms) possibilitando a transformação da austenita em martensita⁴.

Vários autores^{28,29,30} entendem que uma matriz martensítica é a melhor opção para otimizar a resistência ao desgaste abrasivo de FFBAC.

Uma matriz bainítica certamente apresentaria características interessantes em reação a sistemas que envolvem desgaste abrasivo, entretanto ela só é formada sob condições muito especiais. Uma destas condições é que a razão Cr/C não ultrapasse 5,2. O Mo pode facilitar esta transformação permitindo que se utilize razões da ordem de 8. A reação de formação de bainita é geralmente incompleta restando cerca de 50% de austenita retida na matriz¹⁴.

A obtenção da matriz martensítica pode se dar pelo resfriamento lento no molde para grandes secções. Com baixas taxas de resfriamento a estabilização da austenita e uma transformação parcial em martensita são verificadas. Entretanto, nesses fundidos, a martensita formada é mesclada com grandes volumes de austenita retida. Dessa forma, se obtém a estrutura martensítica em maior volume e com níveis de dureza mais elevados a partir de tratamentos térmicos, ou ainda, pela desestabilização de uma estrutura austenítica bruta de fusão¹⁴.

A possibilidade de uma estrutura misturada de martensita e perlita pode gerar tensões internas resultantes das diferenças de contração da transformação da austenita em perlita seguido da transformação martensítica. Esses fundidos tem, além de menor resistência à abrasão, uma menor resistência à fratura¹⁴.

A obtenção de estruturas martensíticas após témpera depende de um tratamento à alta temperatura que pode ser chamado de austenitização (regiões perlíticas) e desestabilização da austenita (regiões de austenita retida), onde ocorre precipitação de carbonetos empobrecendo a austenita de C e Cr, desestabilizando-a.

O tratamento de austenitização ou desestabilização da austenita consiste em aquecer o FFBAC até uma temperatura alta e manter essa temperatura durante um certo



1.4. Tratamento térmico

1.4.1. Matriz

A microestrutura bruta de fundição das ligas de FFBAC é formada de carbonetos M_7C_3 e matriz que pode conter austenita, martensita ou perlita em quantidades variadas dependendo da composição química e da velocidade de resfriamento. Estas duas variáveis afetam tanto a posição da curva de transformação para perlita quanto a temperatura Ms , sendo desta maneira responsáveis pela quantidade de martensita e perlita.

O Ms pode ser expresso em função da composição química por meio de equações empíricas como a proposta por Sinatra e Goldenstein²⁶:

$$Ms(C) = 153 - 22\%C + 8\%Cr - 5\%Mo \quad (5)$$

Os diagramas TTT de decomposição da austenita tem a forma de duas curvas em C parcialmente sobrepostas. A figura 16 mostra as curvas de tratamento isotérmico de uma liga contendo 2,08%C e 20,55%Cr obtidas por Maratray e Nanot¹⁶. A curva superior com nariz por volta de 950°C refere-se à precipitação de M_7C_3 ou $M_{23}C_6$ até o ponto A_3 , correspondendo ao tratamento de desestabilização da austenita. A curva inferior, com nariz por volta de 650 a 700°C caracteriza-se pela formação de perlita muita fina de morfologia nodular.

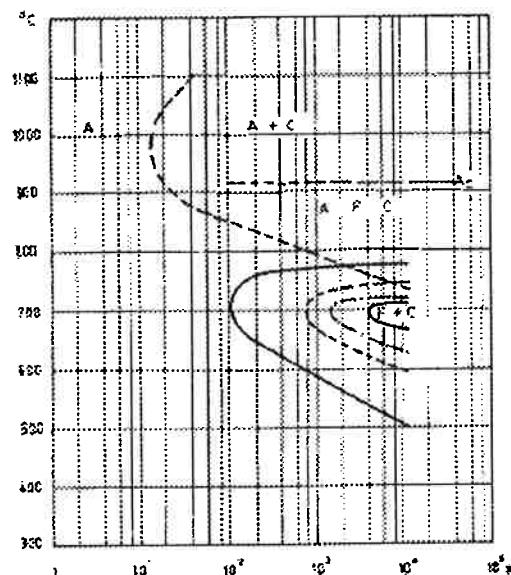


Figura 16: Diagrama TTT de tratamento isotérmico para uma liga contendo 2,08%C e 20,55%Cr ¹⁶.



Por último tem-se a abordagem que admite que um aumento na velocidade de solidificação refina os carbonetos eutéticos. O refino da estrutura é muito importante nas propriedades dos materiais pois pode aumentar a tenacidade sem prejudicar a dureza⁵.

Os carbonetos podem apresentar variações importantes de morfologia como a quantidade de Cr presente que altera a composição e dureza do carboneto^{5,7}. Composições hipereutéticas levam a formação de grandes cristais de carbonetos M_7C_3 na forma de prismas de secção hexagonal. Esses tendem a serem muito frágeis e a se fraturarem sob o impacto de partículas abrasivas. Dessa forma, o teor de carbono dentro da faixa da região eutética é o máximo recomendável para a maioria das aplicações¹⁴.

O aumento dos teores de C e Cr na liga levam ao aumento da fração volumétrica do eutético e consequentemente ao aumento da fração volumétrica de carbonetos, o que influencia a resistência ao desgaste abrasivo pela crescente proteção da matriz.

Maratray²¹ afirma que o aumento do teor de carbono contribui de forma significativa para o aumento do volume de carbonetos, o que é mostrado pela equação:

$$\%Carbonetos = 12,33\%C + 0,55\%Cr - 15,2 \quad (1)$$

Zum-Gahr²⁴ estudando ligas com 1,4-4,0%C; 12-25%Cr (Cr/C = 6) e teor de molibdênio de até 2,5%, propôs uma equação matemática que relaciona a porcentagem de dos elementos C e Cr com a fração volumétrica de carbonetos eutéticos:

$$V_{VK} = 9,6\%C + 0,9\%Cr - 16,7 \quad (2)$$

Maratray e Nanot¹⁶ também propuseram uma relação entre os teores de C e Cr e a fração volumétrica de carbonetos eutéticos. Os autores¹⁶ utilizaram-se de ligas com 2,2-4,2%C; 12-32%Cr (Cr/C = 5-10); 0-2 %Mo. A equação (3) foi obtida através da metalografia quantitativa clássica enquanto que a equação (4) foi obtida através da metalografia quantitativa automática:

$$V_{VK} = 12,33\%C + 0,55\%Cr - 15,7 \quad (3)$$

$$V_{VK} = 11,3\%C + 0,50\%Cr - 13,4 \quad (4)$$

Binner²⁵ ao estudar ligas com 15%Cr; 2,6-2,8%C e 0-4%Mo percebeu que o aumento de molibdênio não altera a fração volumétrica de carbonetos eutéticos na estrutura bruta de fundição. O mesmo foi observado por Maratray e Nanot¹⁶ através da análise estatística.



tempo e então temperá-la para obtenção de uma matriz com microestrutura predominantemente martensítica e sem produtos de decomposição por difusão da austenita⁶. Por isso, a quantidade de austenita transformada no resfriamento depende da temperatura, do tempo e da velocidade de resfriamento do tratamento de desestabilização.

A secção do diagrama Fe-Cr-C para composições normalmente utilizadas e os diagramas de transformação isotérmica, indicam que a austenita deixa de ser estável em temperaturas menores do que 800⁰C. Mas para velocidades de resfriamento comumente usadas, a austenita permanece supersaturada de Cr e C tornando-se estável, logo o tratamento deve ser feito em altas temperaturas^{5,12}.

Existe uma faixa ótima de temperatura de austenitização entre 850 e 1100⁰C, sendo as mais usuais entre 950 e 1000⁰C^{5,27}. O Metals Handbook³¹ mostra que para ligas com 12-20%Cr a temperatura de austenitização ou desestabilização da austenita é de 950 a 1010⁰C. E para uma liga de 23 a 28%Cr a temperatura de austenitização ou desestabilização da austenita é de 1010 a 1090⁰C durante um mínimo de 4 horas.

A figura 17 mostra que existe uma temperatura de tratamento onde a dureza é máxima. Acima dessa temperatura a austenita dissolve muito carbono e cromo, o que diminui a temperatura Ms e aumenta a quantidade de austenita retida. Abaixo dessa temperatura existe pouco carbono dissolvido na austenita e a martensita formada é uma martensita de menor dureza do que a martensita com mais carbono^{4,5}. O máximo de dureza ocorre para 20% de austenita retida conforme mostra a figura 17.

Nota-se ainda, pela figura 17, que a dureza máxima dos FFBAC não coincide com a menor porcentagem de austenita retida o que pode ser atribuído a um efeito mais importante do aumento da dureza da martensita formada em relação ao efeito de pequenas quantidades de austenita retida⁵.

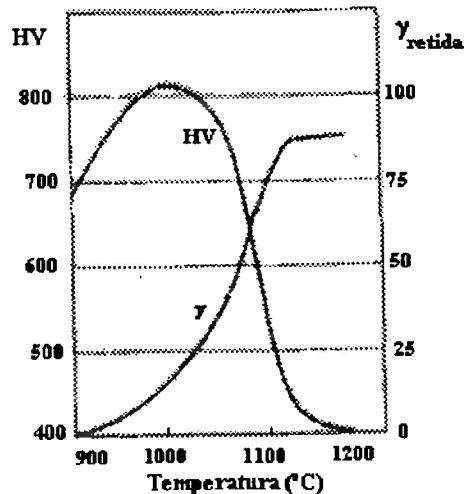


Figura 17: Influência da temperatura de austenitização na dureza e austenita retida em FFBAC¹⁶.

Albertin⁵ observou que ligas com alto teor de Cr precisam de tempo maior para atingir elevada dureza na têmpera indicando maior dificuldade para obter-se desestabilização da austenita.

O aumento do tempo de permanência na temperatura de desestabilização aumenta o Ms.

A escolha do tempo e da temperatura de desestabilização deve considerar dois importantes fatores:

↳ quanto mais acentuada for a precipitação de carbonetos, mais efetiva será a desestabilização da austenita, obtendo-se menores quantidades de austenita retida.

↳ quanto menor for o teor de carbono da austenita, mais mole será a martensita obtida.

A austenitização é feita em materiais cuja matriz é perlítica.

Como foi dito anteriormente, a matriz pode apresentar carbonetos secundários: M_7C_3 , M_3C , $M_{23}C_6$. A fase M_3C na temperatura de austenitização não é esperada, sendo assim ocorre uma reação de dissolução ($3M_3C \rightarrow M_7C_3 + 2M$), o que leva a um enriquecimento da matriz em Cr. A fase $M_{23}C_6$ quando existente, também sofre uma reação de dissolução similar à da fase M_3C . Já a fase M_7C_3 não sofre transformação mas sofre esferoidização e coalescimento⁶.



A partir do momento que se entra no campo que contenha austenita, a elevação de temperatura expande o campo γ , o que leva à dissolução de carbonetos (qualquer um que seja) e o consequente enriquecimento da matriz em Cr e C. A austenitização também age no sentido de eliminar os perfis de concentração de solutos ao longo da dendrita. A elevação do teor de Cr e C na matriz de austenita próxima à interface com o carboneto primário deve necessitar dissolução deste, principalmente na austenita do eutético que apresenta teores bastante reduzidos destes elementos⁶.

A eliminação da microsegregação, o enriquecimento de C e Cr da austenita até as concentrações de equilíbrio e a homogeneização da matriz são favorecidos com o aumento do tempo na temperatura de austenitização.

Esses processos aumentam a temperabilidade da matriz, mas por outro lado o enriquecimento excessivo de elementos de liga na matriz pode levar à diminuição da temperatura M_s e consequentemente o aumento indesejável de austenita retida. Assim, o tempo máximo na temperatura de austenitização deverá ser aquele em que a temperabilidade da matriz aumente o suficiente até o ponto em que não ocorra decomposição da austenita por mecanismos envolvendo difusão.

Quando a matriz é austenítica, faz-se tratamento de austenitização que consiste em aquecer o FFBAC com velocidade de aquecimento o suficiente para que se tenha na temperatura de tratamento uma austenita supersaturada principalmente de Cr e C. Dessa maneira a austenita torna-se instável e o potencial termodinâmico existente é suficiente para acarretar precipitação de carbonetos secundários. A precipitação desses carbonetos diminui o teor de Cr e C na matriz e aumenta a temperatura M_s ⁶.

A precipitação é um processo controlado basicamente por difusão. O início da precipitação dos carbonetos secundários deve ocorrer na periferia das dendritas de austenita primária ligeiramente afastadas da interface com o carboneto primário devido à ocorrência de microsegregação de solutos. Devido também aos menores teores de Cr e C na austenita do eutético a cinética de precipitação é atrasada na região desta fase⁶.

Uma vez desestabilizada a austenita, é necessário que o FFBAC tenha suficiente temperabilidade para que não haja formação de perlita. Para isto é necessário balancear a composição química em função da velocidade de resfriamento a que o material será submetido⁵.



O tratamento de desestabilização à baixas temperaturas pode levar à formação da fase ferrita como pode ser observado no diagrama isotérmico (figura 16), o que é indesejável uma vez que deseja-se um material com alta resistência ao desgaste⁵.

Após o tratamento de desestabilização ou austenitização o FFBAC pode apresentar cerca de 10 a 30% de austenita retida, que pode ser transformada por tratamento térmico à baixa temperatura ou tratamento subcrítico de desestabilização^{5,27}.

1.4.2. Elementos de liga

Os elementos de liga são utilizados para aumentar a temperabilidade dos FFBAC e são empregados em pequenos teores, o que afeta pouco a superfície *liquidus* possibilitando o uso do diagrama Fe-Cr-C.

Os principais elementos de liga existentes nos FFBAC e suas propriedades estão apresentados na tabela abaixo.

*Tabela 1 - Principais elementos de liga e suas propriedades nos FFBAC*⁶.

ELEMENTO	TEMPERABILIDADE	TEMPERATURA Ms
Si	diminuição	aumento
Mn, Ni, Cu	aumento	diminuição
Mo	aumento forte	pequena diminuição
Cr	aumento	diminuição
C	ambígua	diminuição

O carbono tem influência ambígua na temperabilidade, pois foi observado por Razhkova³² que em ferros brancos com 12-14%Cr, o aumento do teor de carbono (1,9-3,9%) levou à diminuição da temperabilidade, enquanto que o mesmo autor em outro trabalho³³ observou que ferros brancos com 29-30%Cr o aumento do teor de carbono (1,4-2,4%) levou ao aumento da temperabilidade do material.

Os elementos de liga influenciam tanto na temperabilidade como na temperatura Ms como observado na tabela acima, sendo assim são um dos responsáveis pela microestrutura dos FFBAC, pois podem contribuir para a existência de austenita retida à temperatura ambiente.



1.4.3. Revenido

O revenido é um tratamento subcrítico realizado entre 480 e 540°C por 8 a 12 horas para transformar a austenita retida⁶.

Não há transformação de fase na faixa de temperatura subcrítica, mas aparece uma precipitação de carbono e cromo em forma de carbonetos muito finos da qual resultam três consequências:

- ↳ a martensita perde dureza;
- ↳ a austenita empobrece em carbono e cromo, o que leva a um aumento da temperatura Ms;
- ↳ a precipitação dos carbonetos finos aumenta a dureza²⁷.

No resfriamento até a temperatura ambiente uma parte da austenita retida é transformada em martensita, o que também contribui para o aumento da dureza²⁷.

O resultado total de vários fatores influentes pode ser uma dureza mais alta ou igual depois do tratamento subcrítico³⁴.

Tempos menores de tratamento podem não transformar toda a austenita retida⁶, e em compensação tempo de permanência muito longo e/ou temperatura de tratamento muito alta pode levar a martensita a perder muito em dureza, pois os carbonetos precipitados se tornam coalescidos e há uma considerável perda de dureza na qual o teor de austenita tem pouca influência²⁷. Na figura 18 são relatadas algumas curvas típicas para as alterações de dureza, na qual as temperaturas subcríticas são $T_1 < T_2 < T_3 > T_4$.

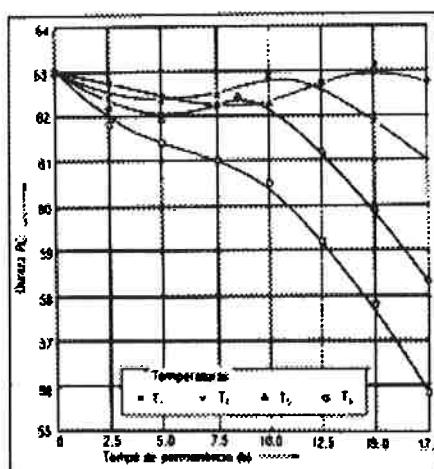


Figura 18: Dureza de FFBAC depois de um tratamento térmico subcrítico dependendo do tempo de permanência e da temperatura ($T_1 < T_2 < T_3 > T_4$)²⁷.



A fixação das temperaturas exatas depende da composição química da ligas, especialmente a relação Cr/C e o teor de Mo e, depende também dos teores máximos requeridos ou permitidos da austenita²⁷.

A figura 19 mostra o efeito da temperatura de revenimento na dureza e resistência ao impacto de um FFBAC. Nota-se que tratamentos a qualquer temperatura resultam numa elevação da tenacidade não acontecendo o mesmo com a dureza. Até 300°C a dureza sofre uma queda e mantém-se praticamente constante até cerca de 500°C, quando então, com o aumento da temperatura sofre uma queda acentuada⁵.

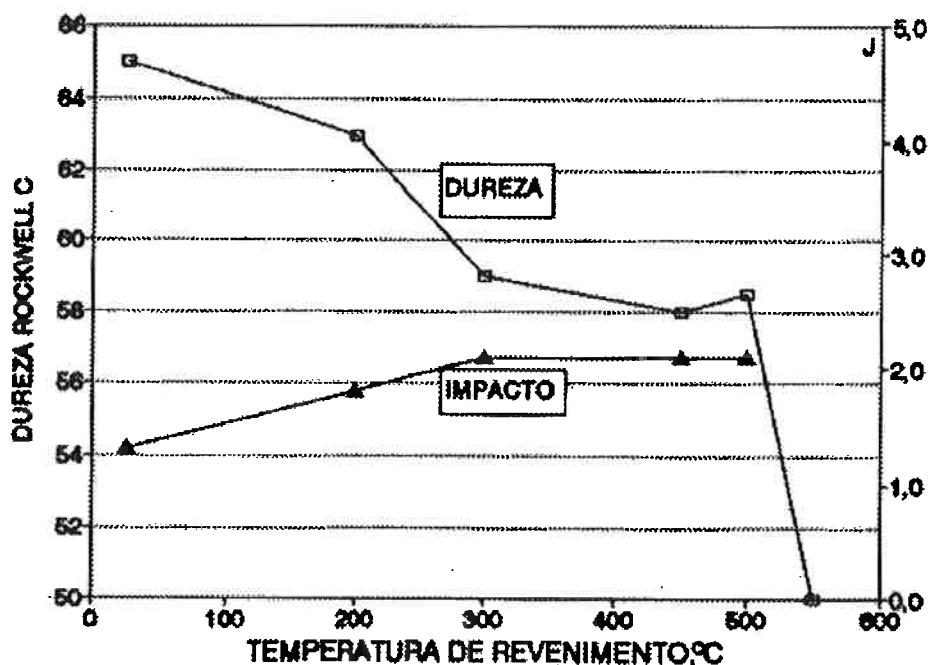


Figura 19: Efeito da temperatura de revenimento na dureza e resistência ao impacto de FFBAC com 12,5%cr-2,0%C⁵.

No revenido dos FFBAC ocorre diminuição da dureza da martensita (em temperaturas muito elevadas), desestabilização da austenita retida, podendo ocorrer ainda o endurecimento secundário quando se emprega ferro fundido com molibdênio³⁵.

Designa-se revenido os tratamentos de amostras predominantemente martensíticas e por tratamento subcrítico os efetuados em amostras predominantemente austeníticas³⁵.

Sinatoria³⁵ observou que para ligas com 12%Cr - 0,6%Mn austenitizadas a 950°C, a elevação de temperatura de revenido causou uma progressiva diminuição da dureza e a



eliminação da austenita retida se completou entre 450 e 550°C através da precipitação de carbonetos secundários ou pela formação simultânea de perlita. A precipitação de carbonetos secundários tira C e elementos de liga da austenita retida resultando na transformação de austenita devido ao aumento da temperatura Ms e Mf. Austenitizando a mesma liga entre 1050 e 1150°C, deu-se uma maior estabilidade a austenita que só foi eliminada entre 500 e 550°C. Sendo assim, com o aumento da temperatura de austenitização aumenta-se a temperatura de revenido para a possível eliminação de austenita retida.

1.5. Desgaste

1.5.1. Introdução

Atualmente, o problema de desgaste tem grande importância econômica. Entretanto, o seu enfrentamento não tem sido fácil devido à dificuldades em se desenvolver abordagens sistemáticas para o estudo do desgaste. Diferentemente de outros ensaios mecânicos, praticamente não existem ensaios de desgaste normatizados. Encontram-se na literatura técnica diversas classificações de desgaste, bem como inúmeros testes e ensaios que visam hierarquizar a resistência ao desgaste dos materiais. Esta abundância e heterogeneidade de informações sobre fatos aparentemente simples como classificação e medidas de desgaste refletem a complexidade do tema².

A norma DIN 50320³⁶ define desgaste como sendo a perda progressiva de material da superfície de um corpo sólido devido a ação mecânica, isto é, do contato em movimento relativo contra um contra-corpo sólido líquido ou gasoso^{2,4}.

Já o “OECD” (Research Group on Wear of Engineering Materials) define desgaste como sendo a perda progressiva de substâncias pela superfície de trabalho de um corpo resultante de movimento relativo na superfície⁴.

O desgaste é um fenômeno de superfície onde atuam um corpo sólido, um contra-corpo, o meio interfacial que pode ser sólido, líquido ou gasoso ou mistura destes e o meio externo. A esse conjunto atribui-se o nome de sistema tribológico ou tribossistema.

As classificações de desgaste levam em consideração o estado físico dos elementos do tribossistema, o movimento relativo entre corpo e contra-corpo



(deslizamento, rolamento, oscilação, impacto, erosão), o ângulo de ataque do contra-corpo e o meio interfacial (seco ou lubrificado)⁴.

Dependendo da estrutura do tribossistema, interações físicas ou químicas ocorrem entre os elementos, levando à perda de material da superfície do corpo sólido⁴.

Segundo o Metals Handbook³⁷, podem-se distinguir os seguintes tipos de desgaste:

- ↳ Desgaste adesivo ou por aderência;
- ↳ Desgaste abrasivo;
- ↳ Desgaste erosivo;
- ↳ Desgaste causado por vibração (fretting) ou por reação triboquímicas.

Já a norma alemã DIN 50320³⁶ classifica o desgaste de acordo com o mecanismo atuante, em:

- ↳ Desgaste adesivo;
- ↳ Desgaste abrasivo;
- ↳ Desgaste por fadiga de contato;
- ↳ Desgaste por reação triboquímica.

Portanto, com base nas classificações acima tem-se^{4,5,14}:

Desgaste adesivo: resultante da fricção entre duas superfícies metálicas ásperas que deslizam entre si sem a presença intencional de abrasivos. Ocorre a formação ou quebra de ligações adesivas na interface entre as superfícies;

Desgaste abrasivo: deslocamento sob tensão de partículas sólidas ou gotas líquidas arrastadas por correntes de fluidos exercendo uma ação de corte ou deformação contra a superfície;

Desgaste erosivo: resultante do choque de partículas sólidas ou gotas líquidas arrastadas por correntes de fluidos contra a superfície, fenômeno denominado erosão por colisão. Um outro tipo, é a erosão por cavitação onde bolhas gasosas se formam devido a fluxos turbulentos na movimentação de fluidos;

Desgaste por fadiga de contato: onde ocorre fadiga e formação de trincas na região da superfície devido a tensões cíclicas durante o contato mútuo de superfícies;

Desgaste por reação triboquímica: onde ocorre a formação de produtos de reação, tais como corrosão e oxidação, resultantes da interação entre os elementos do sistema de desgaste iniciada por ação tribológica. A oscilação de duas superfícies



metálicas produz fragmentos metálicos, que se oxidam e se transformam em partículas abrasivas. As partículas geradas são transformadas continuamente em óxidos.

1.5.2. Desgaste abrasivo

O desgaste abrasivo resulta da interação de uma superfície com partículas mais duras que ela. É o mecanismo mais importante nas indústrias de mineração, cimento, tintas, cerâmicas e outras que lidam com materiais de alta dureza realizando operações de cominuição, peneiramento, bombeamento, transporte entre outros.

Dos vários tipos de desgaste existentes, o desgaste abrasivo é o mais destruidor, sendo responsável por 50% dos casos de falha por desgaste. Seguem-lhe em importância o desgaste adesivo (15%) e o erosivo (8%). As perdas econômicas mais importantes, então, são devidas ao desgaste abrasivo².

O desgaste abrasivo produz as maiores perdas nos menores intervalos de tempo. As partículas duras que causam a abrasão podem ser o próprio material processado em um equipamento, como no caso de extração e tratamento de minérios, resíduos metálicos encruados, partículas duras removidas da microestrutura ou ainda partículas externas que ingressam no sistema como contaminação⁵.

Um abrasivo riscá o corpo sólido quando for mais duro que ele. A quantidade de material arrancado depende da angularidade do abrasivo, de seu ângulo de ataque e da força aplicada⁴.

As principais propriedades de um material para efeito da resistência ao desgaste abrasivo são dureza para impedir a penetração do abrasivo e tenacidade para resistir ao impacto do abrasivo⁴.

O desgaste abrasivo pode ser classificado em três maneiras diferentes, levando-se em conta principalmente:

- ↳ solicitações impostas pelo abrasivo;
- ↳ número de corpos envolvidos;
- ↳ interação da partícula abrasivo com o corpo sólido.

1. Solicitações impostas pelo abrasivo³⁸:

- **Abrasão por riscamento a baixas tensões:** quando as partículas abrasivas sofrem tensões abaixo da necessária à sua fragmentação, o resultado é o arranhamento da



superfície metálica e a quantidade de deformação subsuperficial é mínima. É típico em máquinas agrícolas e equipamentos de transporte;

- **Abrasão por moagem ou altas tensões:** quando as partículas abrasivas são fragmentadas durante o contato com a superfície. O desgaste é causado por tensões de compressão concentradas no ponto de contato com o abrasivo, o que promove maior penetração do abrasivo na superfície e maior deformação plástica. É típica de equipamentos de moagem de minérios como bolas, barras e revestimentos de moinhos.

- **Abrasão por sulcamento:** quando as partículas abrasivas são de grande dimensão e o desgaste é envolvido sob condições de impacto e altas tensões. É típica de moinhos de martelo, de mandíbulas e de esteiras transportadoras de minérios.

2. Número de corpos envolvidos³⁹:

- **Abrasão a dois corpos:** ocorre quando os abrasivos se movem livremente sobre a superfície do corpo sólido;

- **Abrasão a três corpos:** ocorre quando existem abrasivos livres interpostos entre as duas superfícies em movimento relativo entre si.

3. Interação da partícula abrasivo com o corpo sólido⁴⁰: a ação das partículas pode causar corte, deformação e trincamento na região superficial da parte desgastada.

Para solucionar os problemas referentes ao desgaste abrasivo, deve-se buscar soluções, o que requer a caracterização dos micromecanismos de desgaste, que por sua vez são dependentes das características dos materiais, basicamente microestrutura e propriedades, e dos abrasivos incluindo forma, tamanho, propriedades, bem como da forma de interação entre estes elementos do sistema⁵.

1.5.2.1. *Micromecanismos de desgaste abrasivo*

A figura 20 mostra a ilustração clássica dos micromecanismos de desgaste abrasivo proposta por Zum-Ghar⁴⁰.

Uma partícula suficientemente dura atacando uma superfície em um ângulo favorável consegue atuar como uma ferramenta de corte retirando “cavacos” - microcorte. Verifica-se, entretanto, que esta ação é geralmente acompanhada por grande deformação plástica, observando-se acúmulo de material deslocado à frente do sulco e lateralmente, bem como deformação subsuperficial⁴⁰ (figura 21).

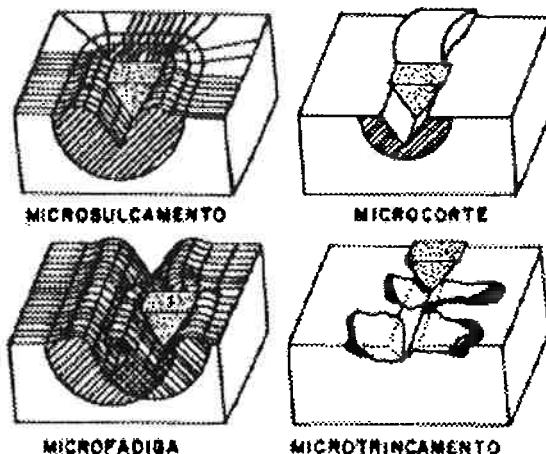


Figura 20: Micromecanismos de desgaste abrasivo⁴⁰.



Figura 21: Secção do sulco mostrando a existência de uma área de corte e de uma área de deformação⁵.

Pela figura 21 pode-se observar que A_v é a área da secção do sulco, a qual depende da geometria da partícula e de sua penetração. $A_1 + A_2$ é a área deformada. A relação entre volume perdido e volume do sulco é expressa por:

$$f_{ab} = [A_v - (A_1 + A_2)] / A_v \quad (6)$$

Passagens sucessivas de grãos abrasivos repetem ciclicamente estes deslocamentos, levando à remoção do material por fadiga de baixo ciclo.

Materias frágeis sob a ação de partículas abrasivas duras podem sofrer microtrincamento em consequência da imposição de altas concentrações de tensões. A extensão do desgaste neste caso depende da tenacidade à fratura do material e de condições de solicitação, incluindo a forma e tamanho das partículas abrasivas⁵.



Particularmente, importante neste caso é a pré-existência de entalhes internos na forma de microtrincas, poros, inclusões, carbonetos massivos e fases incoerentes em geral⁴⁰.

O microssulcamento não é um mecanismo de remoção, uma vez que ocorre apenas um deslocamento de material para as bordas do sulco produzido pela passagem do abrasivo⁵.

Para cada tipo de micromecanismo de desgaste abrasivo tem-se os seguintes valores de f_{ab} :

- ↳ microcorte: $f_{ab} \rightarrow 1$;
- ↳ microssulcamento: $f_{ab} \rightarrow 0$;
- ↳ microtrincamento: $f_{ab} > 1$;
- ↳ microfadiga.

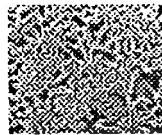
1.5.2.2. As propriedades do material e seu comportamento em desgaste

A primeira idéia sobre material resistente ao desgaste é a de um material duro. A dureza nesse caso é relativa, depende do abrasivo a que o material vai estar sujeito. Quanto mais próximas forem as durezas do corpo e do contra-corpo, menor será a profundidade do sulco e maior será a resistência ao desgaste⁴¹.

Em termos de micromecanismos, se o abrasivo tem um contato acentuado com material e penetra no corpo, o desgaste é então controlado pelas durezas do abrasivo e do corpo. Por outro lado, se a região de contato e a penetração no corpo forem pequenas, a microestrutura e a capacidade de encruamento do material passam a ter uma importância maior⁴.

Do exposto acima, pode-se concluir que a resistência ao desgaste depende da microestrutura e da taxa de encruamento do material, assim como a frequência de ocorrência dos mecanismos de microcorte e microssulcamento⁴.

As principais características de um material resistente ao desgaste são: capacidade de deformação, capacidade de encruamento e resistência à fratura. De um modo geral, para aumentar a resistência ao desgaste deve-se diminuir a penetração do abrasivo no



corpo, aumentar a parcela de microssulcamento, evitar a propagação de trincas e elevar o coeficiente de encruamento⁴.

O efeito da fração volumétrica de carbonetos é sensível à dureza do abrasivo e ao tipo de sistema tribológico, ou seja, dois ou três corpos.

Para situações em que não ocorre impacto espera-se que aumentando a fração volumétrica de carbonetos, a resistência ao desgaste aumente, com menor tendência a ocorrer microcorte e microssulcamento⁴.

Xing, Lu e Wang³⁰ trabalhando com diferentes frações volumétricas de carbonetos e ensaio de dois corpos, encontraram independentemente do tipo de matriz, um aumento da resistência ao desgaste com o aumento de fração volumétrica de carbonetos.

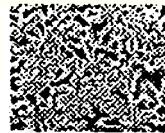
Por outro lado, numa condição onde haja impacto e maior liberdade de movimento do abrasivo, ensaio de três corpos, à medida que os carbonetos formam filmes contínuos aproximando-se de composições hipereutéticas, o mecanismo de microtrincamento pode se tornar predominante e a capacidade de fixação dos carbonetos pela matriz passa a ser importante. Nestas condições, Zum Gahr⁴² encontraram uma inversão no comportamento de desgaste por volta de 30% de fração volumétrica de carbonetos, onde ocorre um ponto de mínimo na taxa de desgaste. O aumento na taxa de desgaste com a fração volumétrica de carbonetos após 30% é atribuída à ocorrência de trincamento dos carbonetos⁴².

Albertin⁵ afirma que a abrasão a dois corpos tem um desgaste mais acentuado do que a abrasão a três corpos, uma vez que na abrasão a três corpos pode haver rolamento dos grãos de maneira que um grão só se encontre em ângulo favorável ao corte durante parcelas pequenas do tempo total de interação com a superfície desgastada.

No estudo da influência do tipo de matriz, além das variáveis do tribossistema como tipo de abrasivo e número de corpos, é importante a composição química da matriz e a sua microestrutura, tornando a comparação das resistências ao desgaste complexa⁴.

Vários autores^{28,29,30} entendem que uma matriz martensítica é a melhor opção para otimizar a resistência ao desgaste abrasivo de FFBAC.

A austenita presente na matriz pode ser do tipo estável ou metaestável, ou seja, ela pode sofrer ou não transformação martensítica induzida por deformação. A martensita pode ser de alto teor de carbono em solução, lenticular, ou de baixo teor de carbono, ripa. Estas duas morfologias são influenciadas pela temperatura do tratamento de



desestabilização. Quanto maior a temperatura mais estável a austenita e maior a porcentagem de martensita lenticular⁴.

Não está bem esclarecido na literatura qual a porcentagem de austenita que apresente melhor comportamento em desgaste. A austenita tem plasticidade maior do que a martensita, dificulta a propagação de trincas e confere uma tendência maior ao microssulcamento do que ao microcorte. Caso ocorra transformação martensítica na deformação causada por desgaste, ela absorve energia do sulcamento. Por outro lado, a transformação martensítica ocorre com aumento de volume e isto pode provocar lascamento. A austenita é também uma fase mais mole e permite uma penetração maior do abrasivo. Em condições de impacto repetido e abrasivo mole, a austenita tem uma resistência ao desgaste menor⁴.



2. Objetivo

Este trabalho visa o estudo do efeito de adições de molibdênio no processo de solidificação e na resistência ao desgaste abrasivo de FFBAC.

O trabalho foi dividido em duas partes:

A primeira parte consistiu na fusão de ligas eutéticas e hipoeutéticas com concentrações crescentes de molibdênio (0-2%) em dispositivo de solidificação direcional.

Foram estudados os seguintes parâmetros:

↳ Efeito da concentração do molibdênio e da velocidade de resfriamento no engrossamento dos carbonetos eutéticos;

↳ Efeito do molibdênio no intervalo de solidificação eutética, o qual se realizou através de estudos com o software Thermocalc e ensaios de DTA;

↳ Partição de molibdênio entre a fase γ e o carboneto M_7C_3 , em função do teor de Mo e da velocidade de solidificação, que foi obtido por dispersão de energia e através do software Thermocalc.

A segunda parte foi basicamente a realização de tratamentos térmicos visando a obtenção de uma matriz predominantemente martensítica para preparação das amostras para ensaio de desgaste.

Para tanto foi construído um aparato para segurar as amostras e girá-las em um leito abrasivo de quartzo.



3. Metodologia

Para alcançar os objetivos deste trabalho, dividiu-se a metodologia da seguinte maneira:

- ↳ ensaios de fusão e solidificação direcional;
- ↳ preparação metalográfica, metalografia quantitativa e análise de microregiões;
- ↳ ensaios de análise térmica diferencial (DTA) e Thermocalc;
- ↳ tratamentos térmicos e medidas de dureza e nanodureza;
- ↳ ensaios de desgaste.

Desta maneira, a seqüência de operações realizadas foi: primeiramente foram realizados os ensaios de fusão e solidificação de ligas eutéticas e hipoeutéticas em dispositivo de solidificação direcional. Estas fusões originaram amostras e curvas de solidificação. As amostras foram submetidas à análises químicas e metalográficas. Após a preparação metalográfica as amostras foram submetidas à metalografia quantitativa. Desta maneira, juntando-se as curvas de solidificação e os resultados da metalografia quantitativa foi possível correlacionar parâmetros de solidificação e microestrutura.

Os ensaios de análise térmica diferencial (DTA) e os cálculos efetuados pelo Thermocalc auxiliaram na interpretação do processo de solidificação.

Na segunda fase deste trabalho procurou-se avaliar o efeito do Mo na resistência ao desgaste. Desta forma, foi realizado tratamento térmico para que todas as amostras tivessem a mesma matriz. Em seguida foram realizados ensaios de dureza e posteriormente ensaios de desgaste.

3.1. *Dispositivo de solidificação direcional*

Para a realização das experiências de fusão de FFBAC com adições de molibdênio, foi utilizado um forno de indução de média freqüência de 30 quilowatts de potência em cadiño de 9 quilogramas revestido com refratário de alumina na Divisão de Fundição do IPT.



As ligas fundidas foram vazadas em um dispositivo de solidificação direcional que consiste em uma base de cobre refrigerada à água, um molde cerâmico e um sistema de aquisição de dados para acompanhar a solidificação do metal vazado no molde (figura 22).

O objetivo do dispositivo é produzir uma peça solidificada que apresente uma estrutura colunar crescente no sentido da base ao topo do molde cerâmico. Sendo assim, sobrepõem-se o molde à base de cobre refrigerada à água que atua como fonte fria de extração de calor.

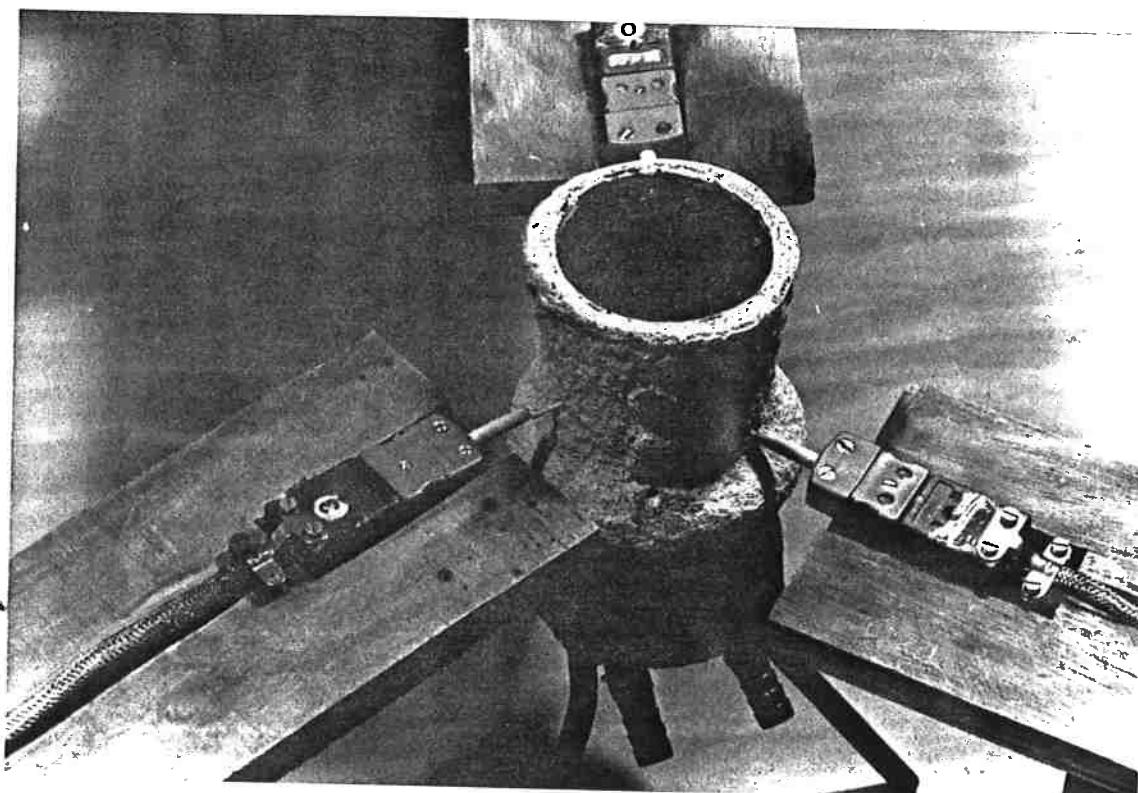


Figura 22: Dispositivo de solidificação direcional.

O dispositivo foi baseado naquele desenvolvido por Matsubara¹⁷ e produzido por Bonini⁷, que permite obter a velocidade de solidificação através do acompanhamento da solidificação unidirecional de um tarugo por meio de curvas de resfriamento obtidas em posições consecutivas do tarugo.

Este tipo de dispositivo não permite o controle do gradiente térmico e da velocidade de solidificação de modo independente, mas sim a velocidade de solidificação é



conseqüência do gradiente térmico aplicado, o que se assemelha a solidificação típica de peças⁷.

Para auxiliar a unidirecionalidade do gradiente térmico, fez-se necessário a utilização de materiais exotérmicos e isolantes na parede interna do molde cerâmico, bem como no seu topo, para manter uma fonte quente, reduzindo, portanto, perdas de calor lateral e pelo topo do molde.

Os materiais exotérmicos e isolantes utilizados para revestir a parede interna do molde, são luvas pré-fabricadas da FOSECO de geometrias e dimensões específicas. Sendo assim, os moldes cerâmicos, obtidos pela técnica de cera perdida, possuem formatos e tamanhos decorrentes das luvas.

Para o acompanhamento da solidificação do metal vazado no molde, foram utilizados termopares do tipo S (Pt-Pt10%Rh), placa conversora analógico-digital e microcomputador com software para tratamento dos dados.

Os termopares foram inseridos em tubos de quartzo para a sua proteção e esses foram encaixados em quatro diferentes alturas do molde, de maneira a posicionar a sua ponta no centro da secção da amostra.

O procedimento básico de utilização do dispositivo consiste em:

- ↳ encaixe do molde pré-aquecido à 200°C à base de cobre;
- ↳ conexão do sistema de aquisição de dados;
- ↳ superaquecimento do metal;
- ↳ ligação da refrigeração da base de cobre;
- ↳ acionamento do sistema de aquisição de dados ao atingir a temperatura de vazamento, que foi cerca de 150°C acima da temperatura de fusão da liga;
- ↳ vazamento da liga seguida de recobrimento da superfície do metal com pó exotérmico denominado Kapex da FOSECO.

3.1.1. Curvas de solidificação

A solidificação da liga no molde cerâmico é acompanhada desde o momento do vazamento até a extinção de fase líquida da mesma. Esse acompanhamento se dá através



de termopares acoplados ao molde e conectados ao microcomputador com programa para tratamento dos dados.

O programa utiliza o método numérico de Newton e as equações da norma ASTM para a conversão de temperatura em tensão, e tem saída de dados em forma de tabela que é armazenada em arquivo tipo texto⁷. Essa tabela, trabalhada na forma de planilha gráfica, fornece curvas de resfriamento das diferentes posições instrumentadas pelos termopares. Essas curvas de resfriamento fornecem parâmetros de solidificação como gradiente térmico e velocidade de solidificação.

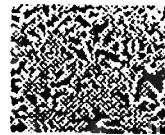
O software utilizado permite:

- ↳ regular o ganho que se deseja obter na placa de acordo com o termopar a ser utilizado;
- ↳ compensar a junta fria somando-se à tensão obtida da conversão dos sinais digitais à temperatura ambiente, a tensão correspondente;
- ↳ converter os sinais digitais recebidos da placa conversora em valores de tensão e estes em temperatura⁷.

Para a obtenção da velocidade de solidificação em cada uma das quatro posições instrumentadas no molde, foi feito uma análise das quatro curvas de resfriamento obtidas pelo software. Cada posição instrumentada foi relacionada com a sua curva obtida, ou seja, a posição mais próxima à base foi relacionada com a curva obtida pelos termopares que estavam localizados na posição mais próxima à base. Sabe-se que a velocidade de solidificação varia de ponto a ponto, possuindo velocidades menores de solidificação nos pontos mais afastados da base.

Determinou-se, para cada posição instrumentada, o instante em que termina o patamar de solidificação, ou seja, o momento em que a frente eutética passa por determinada posição no molde. Com o par altura e tempo foi possível relacionar velocidade de solidificação com o tempo desde o vazamento do metal líquido. Essa correlação foi feita através de dois métodos diferentes.

Pelo 1º método, construiu-se uma curva di-logarítmica, onde a distância percorrida pela frente de solidificação está em função do tempo ($H \times t$). Dessa curva foi possível obter uma equação exponencial que relacionasse a altura da posição já solidificada com o instante desde o vazamento do metal [mm x s], equação (7). A derivação dessa



equação forneceu a equação de velocidade de solidificação no instante determinado para cada posição [mm/s x s], equação (8).

$$H = \alpha \cdot t^\beta \quad (7)$$

$$VS = \alpha \cdot \beta \cdot t^{\beta-1} \quad (8)$$

Pelo 2º método, construiu-se uma outra curva, onde a distância percorrida pela frente de solidificação está em função da raiz do tempo ($H \times \sqrt{t}$). Da mesma maneira, achou-se uma equação que relacionasse a altura da posição já solidificada com o tempo [cm x min^{-1/2}], equação (9) bem como a sua derivada, a equação de velocidade de solidificação em função do tempo [cm/ min x min], equação (10).

$$H = \alpha \cdot \sqrt{t} + \beta \quad (9)$$

$$VS = \frac{\alpha}{2} \cdot T^{-0,5} \quad (10)$$

Para a obtenção do valor da velocidade de solidificação para cada posição instrumentada, substituiu-se o instante em que termina o patamar de solidificação na equação (8) pelo 1º método ou na equação (10) pelo 2º método. Todas as ligas fundidas tiveram suas curvas de solidificação analisadas e quantificadas quanto a velocidade de solidificação para cada posição do molde instrumentada.

3.2. Fusão

As fusões das ligas de FFBAC foram realizadas em duas etapas: ensaios preliminares e ensaios sistemáticos.

3.2.1. Ensaios Preliminares

As ligas fundidas foram preparadas com sucata de aço extra-doce, ferro-cromo baixo carbono, grafita em pó e ferro-molibdênio.



Foi elaborada uma liga eutética cuja composição nominal era 15,2%Cr e 3,9%C, à partir da qual foram adicionadas determinadas quantidades de ferro-molibdênio e grafita para obter duas outras ligas com teores desejados de carbono, cromo e molibdênio (15,2%Cr-3,9%C-1,0%Mo e 15,2%Cr-3,9%C-2,0%Mo). De cada corrida foram retiradas amostras em forma de bolacha e palito para análise química.

O molde utilizado nos ensaios preliminares foi um molde cônico de altura de 75 mm, o qual origina uma peça de 50 mm de diâmetro maior e 30 mm de diâmetro menor. Foram ajustados quatro termopares em diferentes alturas do molde: 10, 20, 30 e 50 mm em relação à base.

O molde foi revestido internamente com luvas exotérmicas denominadas Kalminex 2000 da FOSECO que reduziria perdas laterais de calor no molde, figura 23. Para a redução de perdas de calor pelo topo do molde foi utilizado uma cobertura exotérmica denominada Kapex da FOSECO sobreposta à superfície do metal logo após o vazamento.

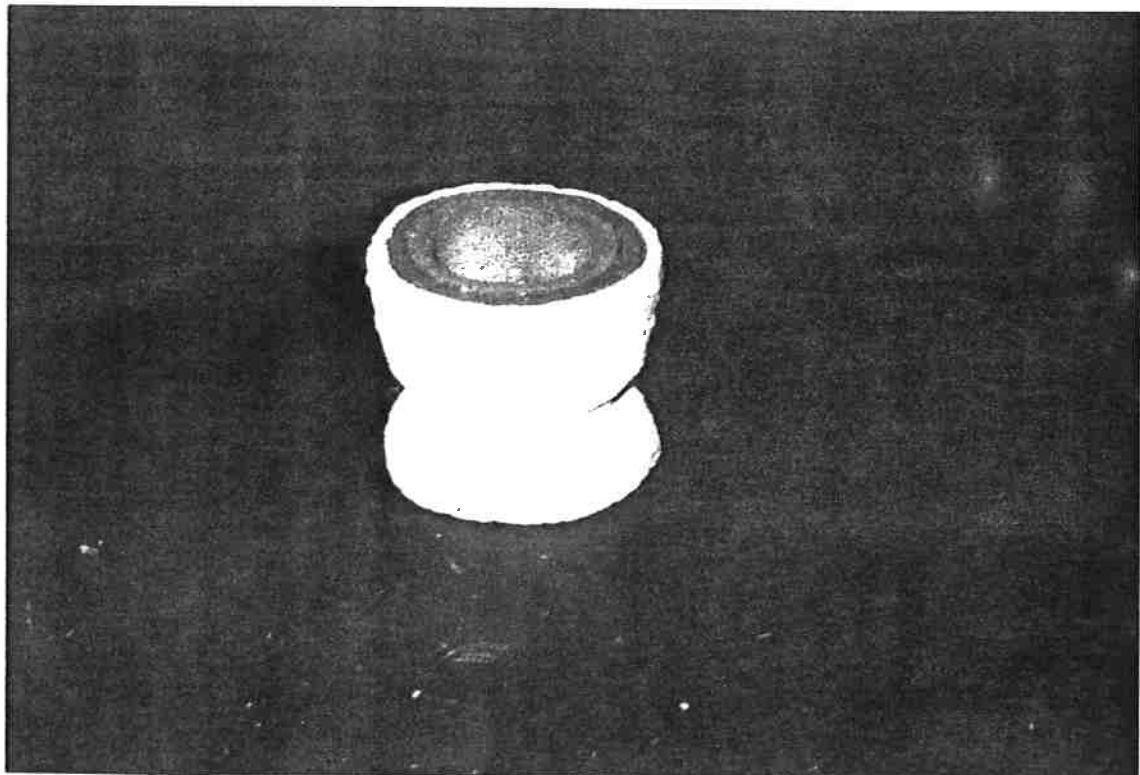


Figura 23: Molde cerâmico cônicos.



O molde revestido internamente com a luva exotérmica foi pré-aquecido em estufa até 200°C, estando aproximadamente à 150°C no momento do vazamento do metal.

A temperatura de vazamento do metal foi de 150°C acima da temperatura de fusão da liga, que foi retirada do diagrama de fase Fe-Cr-C proposto por Thorpe e Chicco¹².

A fusão da liga foi feita em forno de indução sem atmosfera protetora de argônio.

3.2.2. *Ensaios Sistemáticos*

Para minimizar o efeito exotérmico excessivo gerado na primeira etapa, resolveu-se utilizar uma outra luva como revestimento interno do molde. Essa nova luva apresenta característica isolante e não mais exotérmica como a anterior, e possue um formato cilíndrico.

Confeccionaram-se novos moldes cerâmicos com formatos e dimensões provenientes da luva isolante Kalminex 30 pré-fabricada pela FOSECO. O molde é cilíndrico, tem uma altura de 70 mm e um diâmetro interno de 74 mm, figura 24. Quatro termopares foram ajustados em diferentes alturas em relação à base: 10, 20, 35, 55 mm.

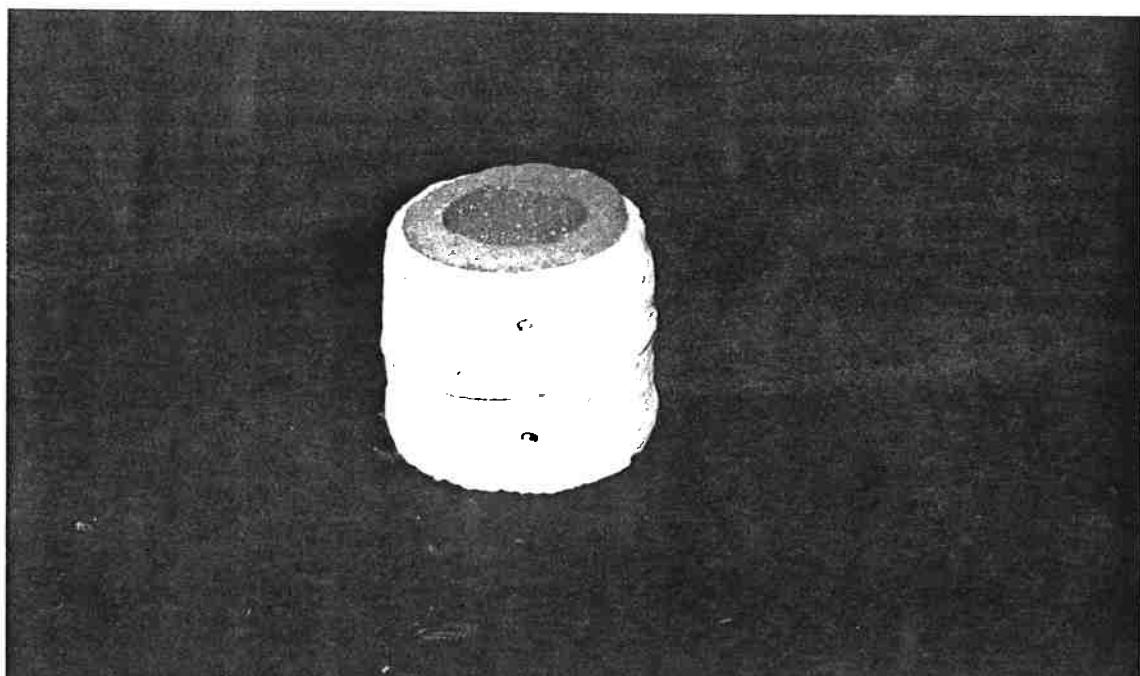
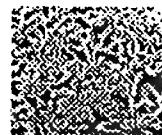


Figura 24: Molde cerâmico cilíndrico.



Foram feitas seis novas fusões de ligas FFBAC com pequenas adições de molibdênio em forno de indução com atmosfera protetora de argônio.

As ligas, tal como no primeiro ensaio, foram preparadas com sucata de aço extra-doce, ferro-cromo baixo carbono, grafita em pó e ferro-molibdênio. Adicionou-se, ainda, pequenas quantidades de alumínio puro no intuito de evitar a oxidação do carbono.

Foram elaboradas duas ligas bases, uma de composição eutética e outra de composição hipoeutética, à partir das quais foram adicionadas determinadas quantidades de ferro-molibdênio e grafita para a obtenção de outras ligas com teores desejados de carbono, cromo e molibdênio. A tabela 2 mostra a composição nominal das ligas fundidas.

Tabela 2 - Composição nominal das ligas fundidas e nomenclatura adotada.

Ligas Eutéticas	Nomenclatura
15,2%Cr - 3,9%C	E0
15,2%Cr - 3,9%C - 1%Mo	E1
15,2%Cr - 3,9%C - 2%Mo	E2
Ligas Hipoeutéticas	Nomenclatura
14,2%Cr - 3,6%C	H0
14,2%Cr - 3,6%C - 1%Mo	H1
14,2%Cr - 3,6%C - 2%Mo	H2

Como o molde de fundição possui quatro termopares em diferentes alturas, foi adotado que a altura mais próxima à base, 10mm, é denominada P1, a altura subsequente é a posição P2, a altura de 35 mm da base é a P3 e por fim, a mais distante da base é a P4. Dessa maneira a liga eutética sem adições de molibdênio, E0, apresenta quatro amostras distintas, a mais próxima à base, E0P1, a ligeiramente afastada da base, E0P2, a amostra à 35 mm da base, E0P3 e a amostra mais afastada da base, E0P4. Para as demais ligas essa nomenclatura também foi adotada.

Após a liga ter atingido uma temperatura de 200°C acima da sua temperatura de fusão, foi vazada no molde pré-aquecido a 200°C. Utilizou-se a mesma cobertura exotérmica, Kapex da FOSECO, como no ensaio anterior, para reduzir perdas de calor pelo topo do molde.



Para análise química foram solidificadas amostras em forma de bolacha e de palito.

3.2.3. Resumo dos Ensaios

Para uma melhor compreensão dos ensaios de fusão realizados, tem-se a tabela 3:

Tabela 3 - Resumo das etapas de fusão das ligas de FFBAC com adições de Mo.

		Ensaio Preliminar	Ensaio Sistemático
Molde	Dimensão	cônico $h = 75$ mm $\phi_{\text{maior}} = 55$ mm $\phi_{\text{menor}} = 35$ mm	cilíndrico $h = 70$ mm $\phi_{\text{interno}} = 74$ mm
	Luva interna	exotérmica (Kalminex 2000 - FOSECO)	isolante (Kalminex 30 - FOSECO)
	Cobertura	exotérmica (Kapex - FOSECO)	exotérmica (Kapex - FOSECO)
	Pré-aquecimento	200°C	200°C
	Termopares (distância em mm à base)	10 20 30 50	10 20 35 55
	Liga fundida	Eutética sem Mo Eutética com 1%Mo Eutética com 2%Mo	E0 H0 E1 H1 E2 H2
	Temperatura de vazamento do metal	$T_{\text{fusão}} + 150^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{fusão}} + 200^{\circ}\text{C}$
	Atmosfera protetora de argônio	sem	com



3.3. Preparação Metalográfica

Foram feitos cortes nas secções longitudinais dos tarugos, secções paralelas a direção de extração de calor, no intuito de se verificar a existência ou não de uma estrutura solidificada unidirecionalmente.

As macrografias foram lixadas até a lixa de grana 600 e depois foram atacadas com Vilela (solução com 1g ácido pícrico, 5ml ácido clorídrico concentrado e 100ml de etanol).

Para a observação da microestrutura das ligas, foram feitos cortes transversais na metade do tarugo não utilizado para a análise macrográfica, nas regiões onde estavam localizados os termopares. As amostras foram lixadas até a lixa de grana 1000 e polidas com pasta de diamante até 1 micron. O ataque químico foi feito com Vilela.

3.4. Microscopia Óptica e Metalografia Quantitativa

Os exames de metalografia óptica foram realizados em banco metalográfico Zeiss-Jena modelo Neophot 30. Foram tiradas fotografias das amostras com diferentes aumentos para serem feitas as análises quantitativas.

As medidas de grandezas como diâmetro de colônia eutética e espaçamento entre carbonetos da borda e do centro da colônia eutética, foram feitos com base nas técnicas utilizadas por Matsubara¹⁷. Foram contadas cerca de cinqüenta colônias por amostra para garantir um desvio-padrão menor que 5%.

A determinação da fração volumétrica de carbonetos eutéticos foi obtida por metalografia quantitativa automática.

3.5. Análise de Microregiões

Para se fazer as medidas quantitativas de molibdênio presentes nas diferentes fases apresentadas nas ligas fundidas, utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura Cambridge, modelo Stereoscan 240.



As imagens observadas foram obtidas por elétrons secundários ou elétrons retroespalhados, com uma tensão aceleradora de 20 kV.

A técnica de microanálise foi feita por dispersão de energia (EDS), e a análise dos elementos foi normalizada, uma vez que o detector não tem sensibilidade ao elemento C (carbono).

Nas ligas eutéticas mediu-se a quantidade de molibdênio presente nas células eutéticas, ou seja, centro e borda de carbonetos eutéticos e centro e borda da fase γ eutética.

Nas ligas hipoeutéticas, tal como nas eutéticas foram medidos a quantidade de molibdênio no centro e na borda dos carbonetos eutéticos e no centro e na borda da fase γ eutética. Além disso, mediu-se ainda a quantidade desse elemento na fase primária, centro e borda das dendritas.

Para as ligas de ambas composições, as medidas foram realizadas apenas na posição mais próxima à base refrigerada, posição P1.

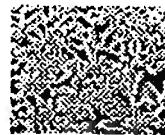
Para se obter dados mais confiáveis foram feitas três análises por fase. O preparo da amostra foi semelhante ao utilizado para a observação ao microscópio óptico onde foram tiradas as fotografias.

Utilizou-se, ainda, do microscópio eletrônico de varredura para a observação das superfícies das amostras submetidas ao ensaio de desgaste abrasivo.

3.6. Análise Térmica Diferencial

3.6.1. Introdução Teórica

A Análise Térmica Diferencial⁴⁴ consiste basicamente em se medir a diferença de temperatura entre a amostra estudada e uma referência (material termicamente inerte) ou a temperatura do forno, considerando uma taxa de resfriamento ou aquecimento uniforme. Essa diferença de temperatura na amostra é devida a mudanças físicas ou químicas com a variação da temperatura, ou seja, a reações endotérmicas ou exotérmicas que ocorrem durante o ensaio. A figura 25 mostra um esquema do sistema de medida do DTA.



Com o método de análise térmica diferencial é possível detectar pequenas diferenças de temperatura entre a amostra e a referência, que são caracterizadas como picos de uma curva, como pode ser observado na figura 26.

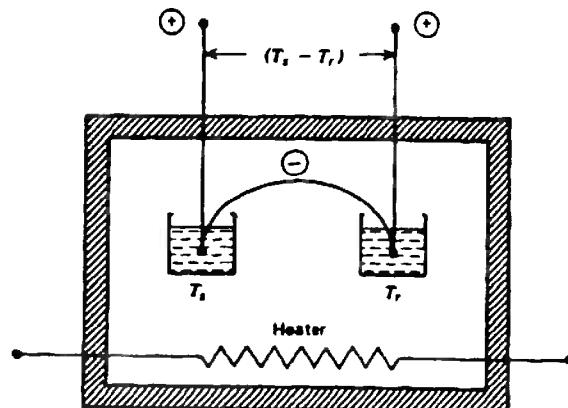


Figura 25: Sistema de medida de um DTA⁴⁴.

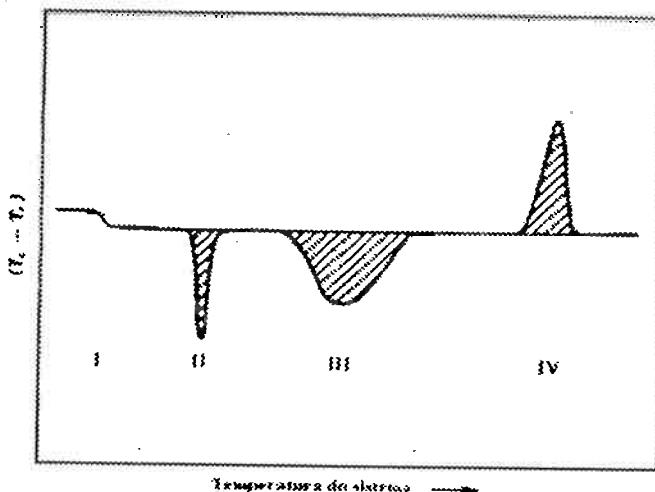


Figura 26: Curva típica de DTA⁴⁴.

A área do pico de tensão em função do tempo é proporcional à entalpia da reação e à massa da amostra⁴⁴. A figura 26 mostra uma curva típica de DTA, nela estão ilustrados quatro tipos de transição:

- (I) -Transição de segunda ordem (mudança na linha de base, “baseline”);
- (II) - Pico causado por uma transformação (ou reação) endotérmica: fusão;



(III) - Pico causado por uma transformação (ou reação) endotérmica: reação de decomposição ou de dissociação;

(IV) - Pico causado por uma transformação (ou reação) exotérmica: mudança de fase⁴⁴.

O número, a forma e a posição dos picos podem ser usados para uma identificação qualitativa do material em estudo, já a área sob os picos oferece uma determinação semi-quantitativa da entalpia da respectiva reação.

O DTA é uma análise em que é utilizada a técnica de temperatura dinâmica, assim vários fatores podem afetá-la. Fatores como taxa de resfriamento (ou aquecimento) e mudança da atmosfera do forno podem afetar a curva, eles podem mudar o número e a posição dos picos, alterar a linha de base do sistema (importante para se obter reproduzibilidade de resultados e para resultados qualitativos, nos quais a área dos picos é relevante)⁴⁴.

Os fatores que influenciam uma curva de DTA podem ser divididos em duas classes:

- ↳ fatores do instrumento e
- ↳ características da amostra⁴⁴.

3.6.1.1. Fatores do instrumento

- **Taxa de resfriamento/aquecimento:** uma taxa de resfriamento/aquecimento alta faz decrescer a resolução entre dois picos adjacentes, podendo até ocultar um dos picos. Já uma taxa de resfriamento/aquecimento muito baixa faz a área dos picos ficarem menores, podendo suprimir algum pico. Outro efeito da variação da taxa de resfriamento/aquecimento é que a amplitude dos picos aumenta com o aumento da taxa de resfriamento/aquecimento. Esses efeitos estão exemplificados na figura 27.

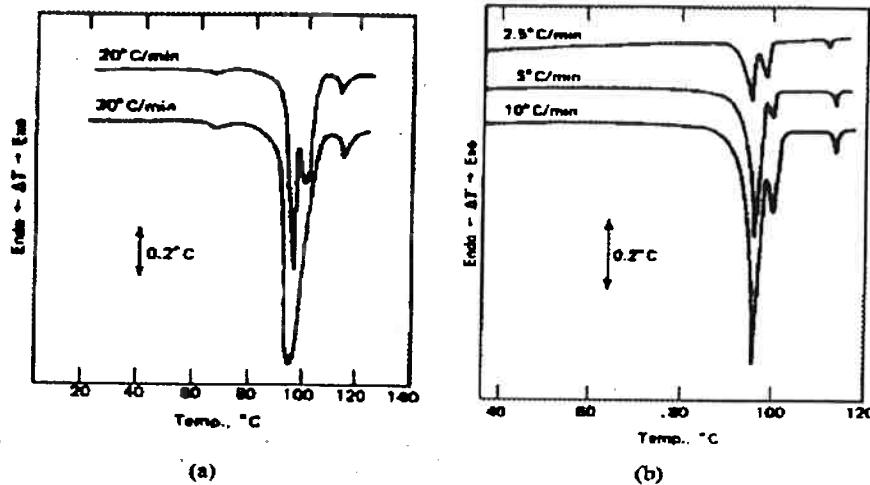


Figura 27: Efeito da taxa de resfriamento: (a) na resolução de dois picos adjacentes; (b) na amplitude dos picos⁴⁴.

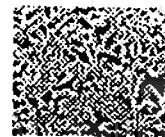
- **Atmosfera no forno:** dependendo do tipo de atmosfera gasosa em que é realizado o ensaio podem haver reações entre a atmosfera e a amostra produzindo picos extras, como por exemplo o oxigênio do ar causa uma reação de oxidação e um consequente pico exotérmico.

Existem, ainda, dois tipos de atmosfera: a estática, normalmente utilizada em sistemas fechados e a dinâmica, no qual o fluxo de gás que passa pelo forno (ou amostra e referência) é mantido constante. A diferença entre as curvas obtidas quando utiliza-se uma atmosfera dinâmica ou estática está na temperatura mínima do pico que é mais baixa quando utiliza-se a técnica de atmosfera dinâmica de gás.

- **Outros fatores:** fatores como porta-amostra e tipo e localização dos termopares também afetam a curva obtida num ensaio de DTA, como neste trabalho esses parâmetros são constantes, por imposição do equipamento, eles não serão discutidos.

3.6.1.2. Características da amostra

- **Massa da amostra:** de acordo com várias teorias sobre DTA, a área embaixo do pico é proporcional à entalpia da reação ou transição, assim como à massa da amostra reativa. Em geral, a área do pico (A) é inversamente proporcional à condutividade térmica



(k), diretamente proporcional à densidade (ϕ) e à entalpia da reação (ΔH) e independente do calor específico da amostra.

$$A \propto \frac{\phi r^2 \Delta H l}{k} \quad (11)$$

onde r é o raio da amostra, l é o comprimento e A é a área do pico ($\Delta T \times \text{tempo}$).

Assim temos que $A = \frac{\phi V \Delta H}{k}$, onde V é o volume da amostra. Se substituirmos V por Gm ,

onde G é um fator de calibração e m é a massa, obtemos uma relação entre a massa da amostra e a área do pico⁴⁴.

3.6.2. Ensaio de DTA

Para a realização do ensaio de análise térmica diferencial, amostras das ligas E0, E1, H0, H1 e H2 foram cortadas em pequenos tamanhos com massa variando entre 200 a 400mg, de regiões localizadas no centro dos tarugos como sugerido pela literatura⁴⁵.

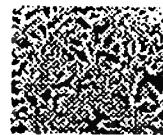
As amostras foram submetidas a dois diferentes ciclos de aquecimento e resfriamento.

↳ As amostras foram aquecidas até 1340°C (onde ocorreu fusão das ligas - P.F. ≈ 1250°C), e permaneceram nessa temperatura por cerca de 10 minutos para homogeneização. Em seguida foram resfriadas até uma temperatura de 1000°C com uma velocidade de 10°C/min sob fluxo contínuo de argônio.

↳ O segundo ciclo realizado teve uma velocidade de aquecimento de 20°C/min até a temperatura de 1250°C. Dessa temperatura até 1000°C foi realizado um resfriamento com uma velocidade de 1°C/min sob fluxo contínuo de argônio.

Esses dois ciclos foram realizados no equipamento marca Netsch, sob fluxo contínuo de argônio na Divisão de Metalurgia do IPT.

A análise das curvas de DTA levou em conta apenas o trecho de resfriamento. Para a obtenção das temperaturas de transformações de fases ocorridas nas ligas, utilizou-se da técnica de obtenção da temperatura de início do pico apresentado pela curva- “on set”.



3.6.3. Software Thermocalc

O Thermocalc é um programa desenvolvido pelo grupo que publica a revista Calphad. A Escola Politécnica ainda não possui este software, porém os cálculos foram gentilmente executados no Max-Planck Institute de Dusseldorf.

Trata-se de uma base de dados termodinâmicos e de um programa usado para o cálculo de diagramas de fase, fornecendo temperatura, fases presentes e outros parâmetros como fração molar da fase ou partição de um certo elemento numa determinada fase.

Utilizou-se, desse software para a obtenção da partição de molibdênio na austenita e no carboneto M_7C_3 durante toda a solidificação da liga, para a obtenção da temperatura de início e fim da reação eutética, bem como as temperaturas de início da cristalização da fase primária.

3.7. Tratamento Térmico

Para se estudar o desgaste abrasivo nas ligas fundidas de FFBAC foram realizados tratamentos térmicos à fim de modificar a estrutura bruta de fundição, de forma a se obter em todas as amostras martensita revenida e carbonetos. A seqüência de tratamentos foi realizada de acordo com o sugerido por Albertin⁵.

Os tratamentos térmicos foram realizados na ligas eutéticas E0 e E1 e nas ligas hipoeutéticas H0, H1 e H2.

Primeiramente, foi feito um tratamento à 700°C durante 1 hora que visou desestabilizar a austenita através do aquecimento no campo de ferrita mais carbonetos.

Foi realizado um outro tratamento à 980°C durante 4 horas seguido de tempera em óleo para austenitizar a amostra.

Finalmente foi realizado um duplo revenido à 250°C por 1 hora, sendo o primeiro seguido de tratamento sub-zero. Foi feito um duplo revenido para minimizar o risco de ocorrência de trincamento durante este tratamento. A segunda etapa do tratamento (após tratamento sub-zero) foi feita no intuito de revenir a martensita eventualmente formada durante o tratamento à baixa temperatura.



eixo girou com uma freqüência de 594 rpm produzindo uma velocidade da amostra de 5,6 m/s.

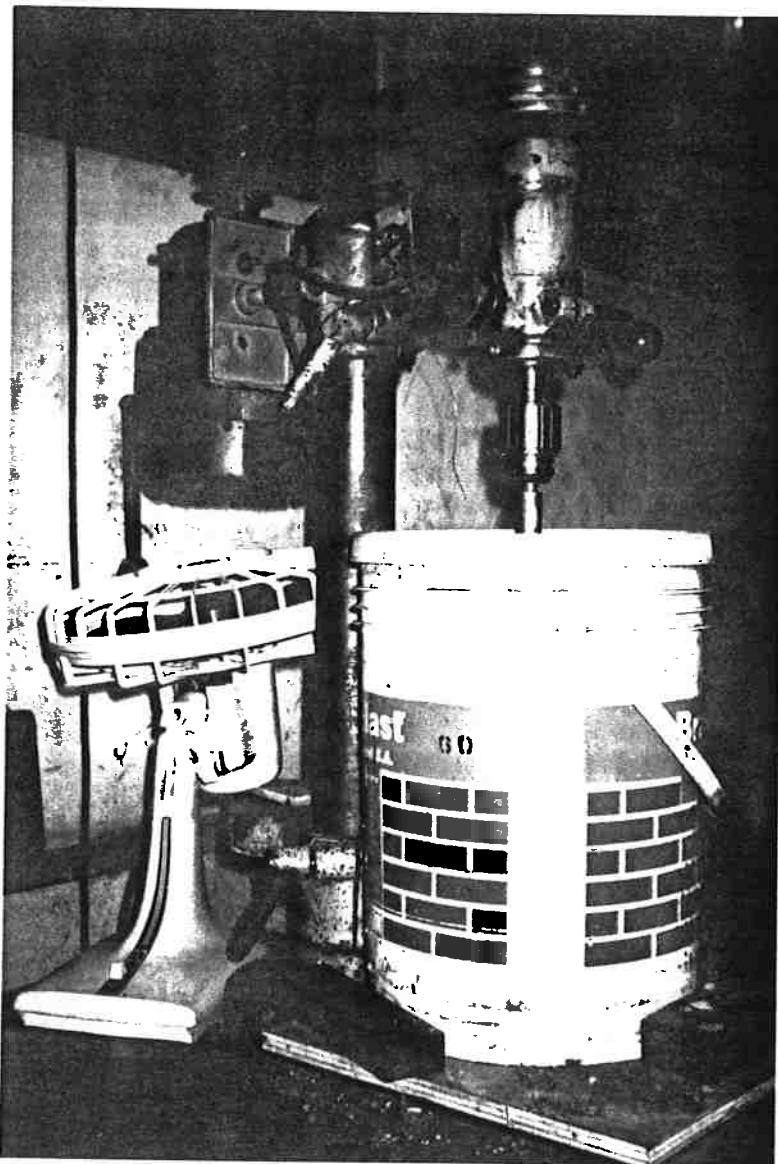


Figura 28: Aparato utilizado para o ensaio de desgaste abrasivo.

Utilizou-se um ventilador para ajudar no resfriamento do motor de 1CV que aquecia muito em um intervalo de tempo pequeno.

O eixo utilizado para fixar as amostras foi projetado de tal maneira a fornecer uma velocidade tangencial da ordem de 5,0 m/s e ao mesmo tempo ter um peso razoável para poder ser sustentado pelo mandril da furadeira. O eixo foi construído com aço carbono 1020, de 20 mm de diâmetro e 300mm de comprimento, na qual foram soldadas oito



hastes de ferro chato de 90mm de comprimento. As amostras foram presas à extremidade das hastes por meio de parafusos e porcas, figura 29.

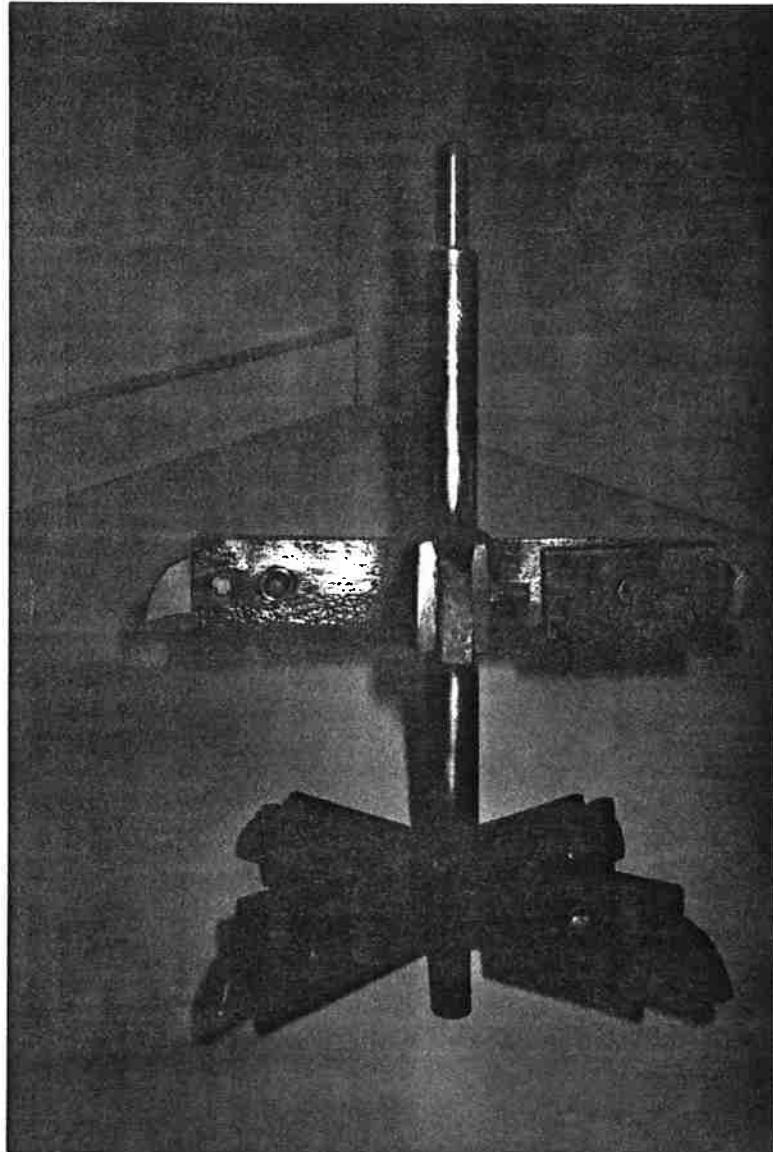


Figura 29: Eixo utilizado para prender as amostras e girá-las dentro do meio abrasivo.

O ensaio foi realizado durante 10 horas e a cada uma hora de ensaio as amostras foram retiradas e limpas em ultrassom para serem pesadas em balança analítica acompanhando-se, dessa forma, a perda de massa em função do tempo.



Trata-se de um ensaio à úmido que utiliza como abrasivo uma mistura de água e areia fina (40% em volume), à temperatura ambiente.

A areia fina utilizada foi uma areia de fundição quartzosa fornecida pela Divisão de Fundição do IPT. Essa areia foi analisada pelo próprio IPT. As características da areia utilizada, descritas abaixo, correspondem à média de três análises do respectivo lote.

- ↳ Módulo de Finura (AFS): 57
- ↳ Diâmetro representativo (mm): 11,8
- ↳ Teor de Silica (%): > 99%
- ↳ Superfície Específica Real, S_R (cm²/g): 130,00
- ↳ Superfície Específica Teórica, S_T (cm²/g): 100,8
- ↳ Coeficiente de angularidade, S_R / S_T : 1,29
- ↳ Umidade (%): < 0,1
- ↳ A distribuição granulométrica está descrita na tabela 4.

Tabela 4 - Distribuição Granulométrica da areia de fundição.

Peneira		Material Retido	Material Acumulado
Abertura Nominal (mm)	Número Série USS	%	%
3,36	6	-	-
1,68	12	-	-
0,84	20	-	-
0,59	30	-	-
0,42	40	3,9	3,9
0,30	50	10,3	14,2
0,21	70	49,2	63,4
0,15	100	31,6	95,0
0,105	140	4,8	99,3
0,074	200	0,2	100,0
0,053	270	-	-
-	Total	100,0	-

Vários trabalhos^{34,36} verificaram que a taxa de desgaste independe do tamanho do abrasivo, a partir de um tamanho médio situado entre 80 a 100 μ m. Para tamanhos menores, o desgaste cresce acentuadamente com o tamanho das partículas abrasivas.

Segundo Suh⁴⁷ o efeito do tamanho da partícula abrasiva está relacionado ao seu coeficiente de angularidade. Quanto menor o tamanho da partícula abrasiva, menor a



angularidade aparente. Para um tamanho acima da faixa anteriormente descrita, a partícula atuaria como uma ferramenta cônica enquanto que partículas pequenas assemelhar-se-iam a ferramentas de ponta esférica. Neste último caso, o trabalho exercido é quase que totalmente consumido para deformar a superfície.

Por outro lado, constatou-se que a variação do tamanho do abrasivo pode resultar em mudanças do micromecanismo de desgaste. Os abrasivos de maior tamanho leva a um aumento das taxas de desgaste, devido ao mecanismo de microtrincamento⁵.

Partículas angulares tem maior efeito abrasivo do que partículas arredondadas, o que se explica pela maior probabilidade de o ângulo de ataque destas partículas em relação a uma superfície superar o ângulo crítico para o microcorte⁴⁷.

A figura 30 ilustra a morfologia das partículas do abrasivo de quartzo utilizado. Pode-se observar a morfologia arredondada da partícula.

Não foi feito um desgaste preliminar das amostras, “run in”, o qual visa remover as heterogeneidades superficiais decorrentes dos processos de fundição e tratamento térmico, uma vez que as superfícies da amostra encontravam-se polidas e praticamente sem nenhuma heterogeneidade.

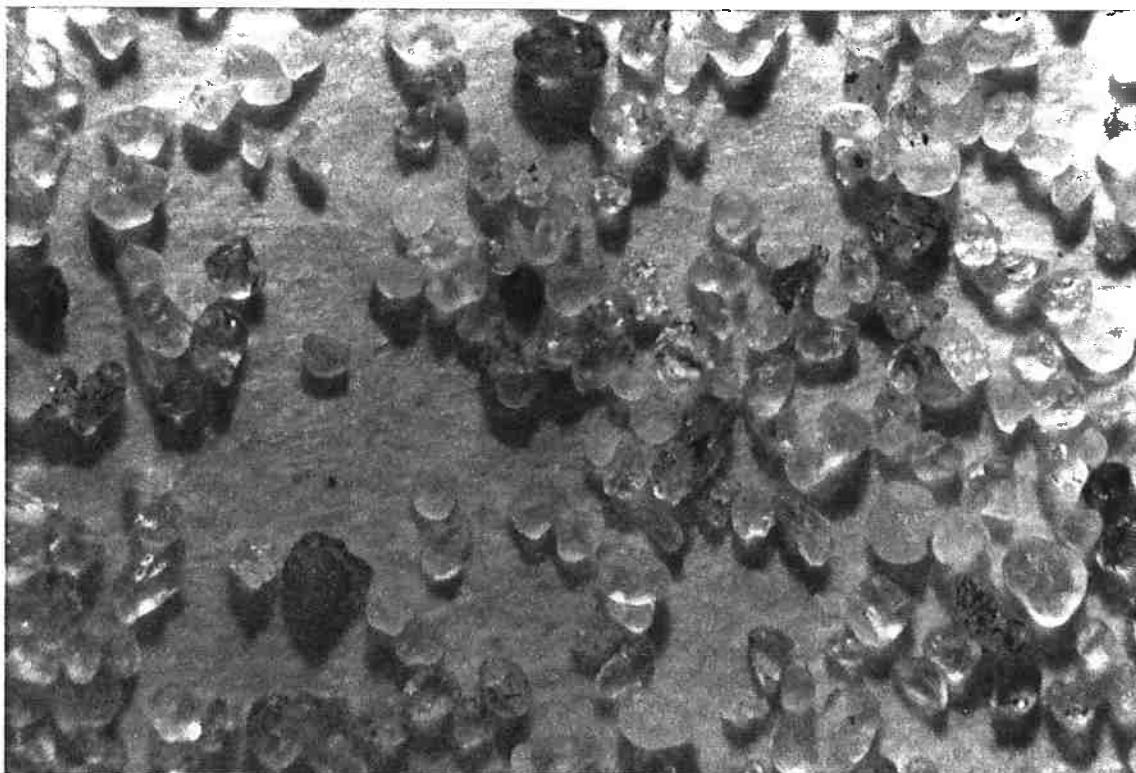


Figura 30: Partículas do abrasivo de quartzo de morfologia arredondada..



4. Resultados e Discussão

4.1. Fusões

4.1.1. Ensaio Preliminar

Nessa etapa foram fundidas três ligas de composição eutética que apresentaram resultados inadequados quanto à:

- ↳ composição química;
- ↳ curva de resfriamento.

4.1.1.1. Análise química

Os resultados das análises químicas das ligas fundidas estão apresentados na tabela à seguir:

Tabela 5 - Composição nominal e real das ligas fundidas.

Composição Nominal	Composição Real
15,2%Cr - 3,9%C	15,7%Cr - 3,3%C
15,2%Cr - 3,9%C - 1%Mo	15,3%Cr - 3,0%C - 0,9%Mo
15,2%Cr - 3,9%C - 2%Mo	15,0%Cr - 2,7%C - 1,8%Mo

Pelo diagrama de fase Fe-Cr-C proposto por Thorpe e Chicco¹² (figura 3), notase que as composições reais das ligas fundidas estão à esquerda da calha eutética U1-U2, o que indica que as três ligas são ligas de composição hipoeutética.

A análise microestrutural da liga sem molibdênio, bem como das ligas com 0,9 e 1,8% de molibdênio, comprovaram que as ligas são hipoeutéticas e não eutéticas como se desejava, uma vez que foi possível a observação de dendritas de austenita primária.



4.1.1.2. Curvas de Resfriamento

As macrografias das ligas fundidas apresentaram uma zona colunar de 60 mm de altura em relação à base, o que é bastante satisfatório, uma vez que a última posição instrumentada está a 50 mm da base.

A cada fusão originaram-se quatro curvas de resfriamento, cada uma referente à uma determinada altura do molde, como pode ser observado na figura 31.

A análise das curvas de resfriamento obtidas apresentou uma certa dificuldade, pois não foi possível observar mudanças de inclinação das curvas, o que caracteriza ocorrência de transformação de fases, figura 31.

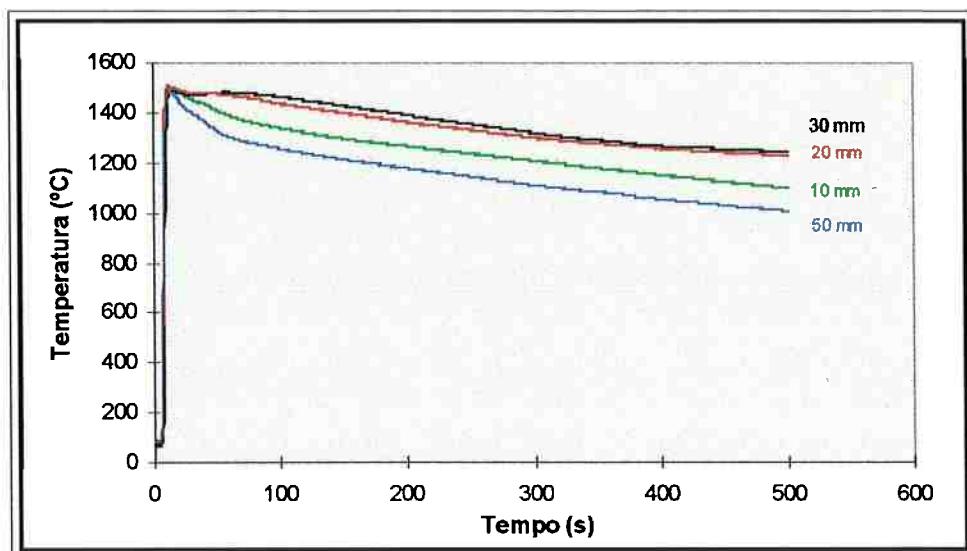


Figura 31: Curvas de resfriamento típicas (liga com 1%Mo).

Por se tratar de ligas hipoeutéticas, teoricamente deveria ter-se obtido uma curva com três regiões distintas. A primeira correspondente ao resfriamento do metal líquido com formação de austenita primária; a segunda região teria uma inclinação suave, um patamar representando a reação eutética. Já a terceira região teria uma inclinação mais acentuada e representaria o resfriamento do metal já solidificado.

Analizando-se as curvas obtidas para as ligas fundidas, foi possível observar, logo nos primeiros instantes, uma pequena elevação da temperatura devido a forte reação exotérmica liberada pela luva. Sendo assim, pode-se concluir que a luva exotérmica



utilizada como revestimento interno do molde é muito exotérmica e diminui consideravelmente a extração de calor, prolongando o tempo de solidificação da liga, que oito minutos após o vazamento encontrava-se ainda, em altas temperaturas (em torno de 1150°C).

No intuito de se estudar o que foi objetivado nesse trabalho resolveu-se fazer novas experiências utilizando-se uma luva para revestir o molde que não fosse tão exotérmica, atmosfera protetora de argônio e correções nos balanços de carga.

4.1.2. *Ensaio Sistemático*

4.1.2.1. *Análise Química*

Os resultados das análises químicas das ligas de composição eutética e hipoeutética estão apresentados na tabela à seguir:

Tabela 6 - Composição nominal e real das ligas fundidas.

Liga	Composição Nominal	Composição Real
E0	15,0%Cr - 3,8%C	15,2%Cr - 4,0%C
E1	15,0%Cr - 3,8%C - 1%Mo	15,0%Cr - 4,0%C - 1%Mo
E2	15,0%Cr - 3,8%C - 2%Mo	14,3%Cr - 3,8%C - 2,1%Mo
H0	14,2%Cr - 3,6%C	14,8%Cr - 3,4%C
H1	14,2%Cr - 3,6%C - 1%Mo	14,4%Cr - 3,6%C - 1%Mo
H2	14,2%Cr - 3,6%C - 2%Mo	14,2%Cr - 3,6%C - 2,3%Mo

Nota-se que as composições reais das ligas E0 e E1 estão bem próximas e analisando-se o diagrama de fase (figura 3) tem-se que ambas as ligas tem composições eutéticas. Já a liga E2 tem composição hipoeutética devido a concentração de cromo apresentada, e portanto, não foi útil durante o desenvolvimento do estudo.

As ligas hipoeutéticas H0, H1 e H2 apresentam uma composição química próxima da desejada, e sendo assim, é possível correlacionar os parâmetros metalográficos das três



ligas, uma vez que a diferença existente entre as concentração de cromo e carbono não influenciam em tal análise.

4.1.2.2. Curvas de Resfriamento

A liga E0 foi submetida à uma análise macrográfica. A macrografia apresentou uma zona colunar orientada, no formato de cone de aproximadamente 50 mm de altura, o que permitiu obter parâmetros de solidificação em apenas três das posições instrumentadas: 10, 20, 35 mm da base.

Esse formato de cone da estrutura colunar é devido à diminuição do efeito de extração de calor pela base conforme se aumenta a camada solidificada, bem como as perdas de calor pelo topo do molde. A extração de calor pela base fica menor conforme se dá a solidificação, pois maiores quantidades de metal se solidificam aumentando a região sólida resistente à retirada de calor. Sendo assim, o fluxo de calor pela base vai se igualando ao fluxo pela parede do molde e o gradiente térmico não fica mais orientado o suficiente para não haver metal solidificando pela parede. Como resultado, tem-se o afunilamento da zona colunar no topo da peça.

Como as condições de solidificação foram as mesmas para todas as ligas fundidas, supôs-se que todas as macrografias fossem iguais.

Observando-se a figura 32, nota-se que a temperatura na posição de 35mm, apresentou-se maior do que a temperatura da posição de 55mm logo no início da solidificação, o que demonstra ter havido extração de calor pelo topo do molde. Este fato foi decorrente da demora de ativação da cobertura exotérmica utilizada. Este comportamento foi detectado em todas as ligas.

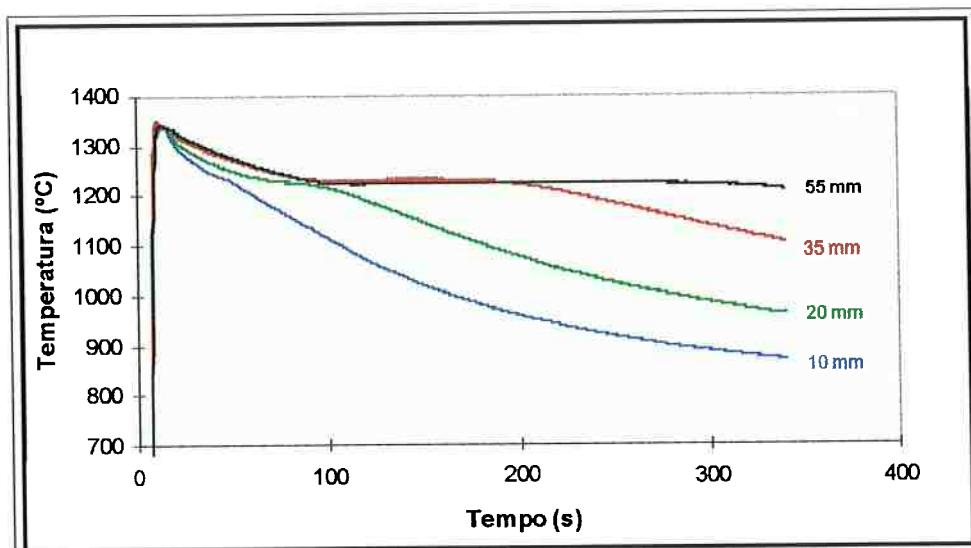


Figura 32: Curvas de resfriamento em zoom da liga E0 que mostra uma temperatura da posição de 35mm maior do que da posição de 55mm logo no inicio da solidificação.

Concluiu-se, portanto, que ao utilizar uma luva isolante como revestimento interno do molde, seria melhor a utilização de uma cobertura com mais efeito exotérmico e com um menor tempo de ativação do que a cobertura Kapex utilizada na experiência.

Apesar do descrito, foi possível obter bons parâmetros de solidificação e resfriamento para três posições do molde.

A análise das curvas de resfriamento (figura 33) revela a existência de regiões distintas, com diferentes mudanças de inclinação, portanto diferentes velocidades de resfriamento. Regiões com patamares à aproximadamente 1220°C estiveram presentes nas quatro curvas de resfriamento.

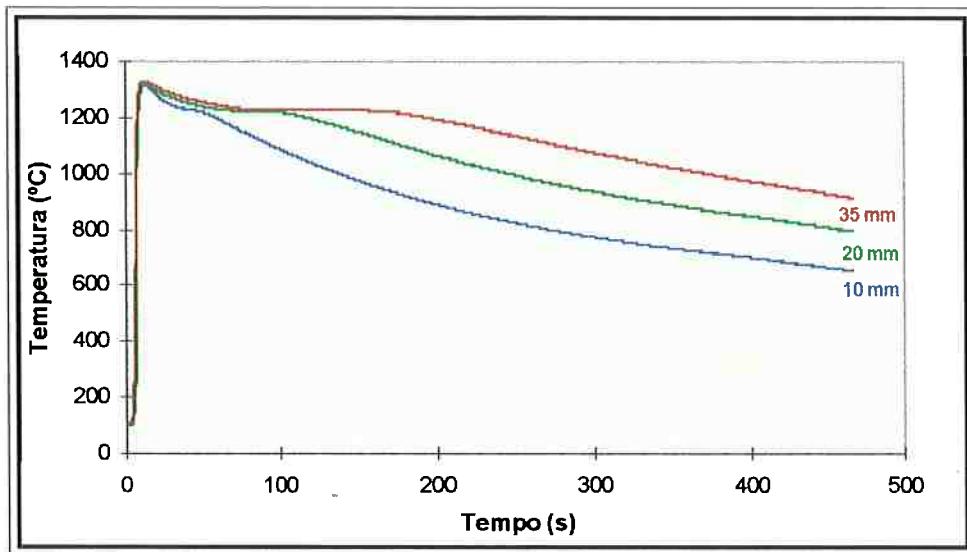
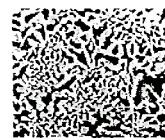


Figura 33: Curvas de resfriamento típicas obtidas no ensaio de solidificação.

O patamar das curvas de resfriamento pode ser interpretado como o equilíbrio entre a extração de calor através da coquilha e a liberação de calor devido à solidificação da liga.

As quatro curvas diferiram entre si quanto a tamanho do patamar, mudança de inclinação e temperaturas de solidificação, isso se deu devido à distância entre a fonte quente e a fonte fria que varia para cada termopar instrumentado no molde. Em vista disso, sabe-se que os parâmetros de solidificação variam conforme à frente de solidificação avança.

4.1.2.3. *Velocidade de Solidificação*

O instante em que termina o patamar de solidificação eutética para as posições P1, P2 e P3 das ligas, bem como a temperatura em que isso ocorre, pode ser observado na tabela 7.



Tabela 7 - Temperatura e instante em que termina o patamar de solidificação das ligas fundidas..

Liga	Posição	Tempo (s)	Temperatura (°C)
E0	P1	48,30	1232
	P2	93,20	1222
	P3	192,40	1228
E1	P1	47,30	1222
	P2	99,50	1219
	P3	166,30	1221
H0	P1	40,20	1232
	P2	106,43	1232
	P3	158,72	1233
H1	P1	45,60	1221
	P2	87,43	1219
	P3	150,64	1222
H2	P1	38,40	1207
	P2	105,72	1215
	P3	167,60	1215

Com os valores da tabela 7, foi possível obter a velocidade de resfriamento nas diferentes alturas do molde através de dois diferentes métodos:

↳ **1º Método: Curvas H x t**

A figura 34 mostra uma curva que relaciona a altura solidificada com o tempo decorrido desde o vazamento do metal até a solidificação nessa determinada altura. Como o molde utilizado para fundir todas a ligas foi o mesmo, as velocidades de solidificação nas três posições é a mesma para todas as ligas. Sendo assim, na figura 34 estão colocados os valores do par altura e tempo, para todas as ligas, provenientes da tabela 7.

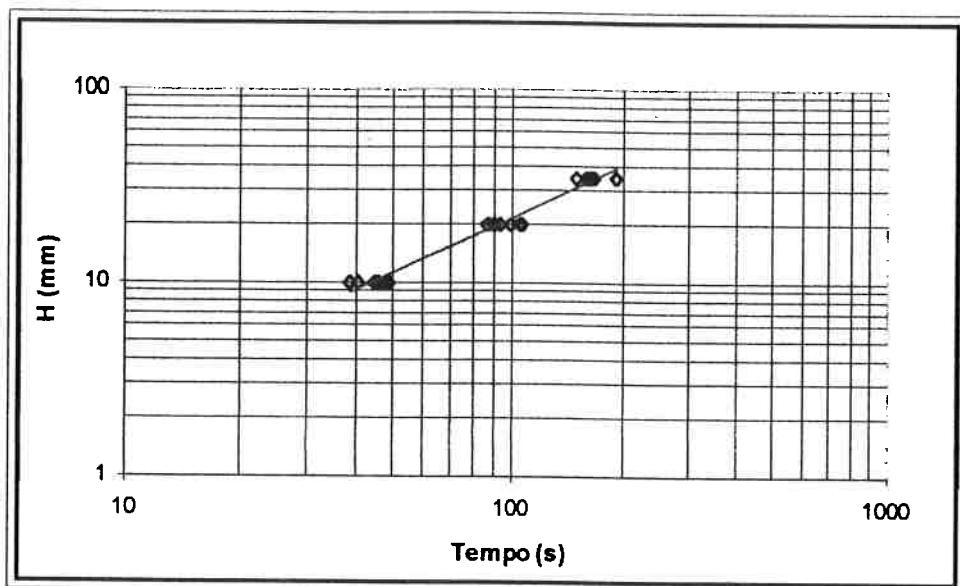


Figura 34: Altura solidificada em função do tempo de solidificação (curva $H \times t$).

Através de uma regressão linear foi possível obter uma equação que relaciona altura da posição já solidificada com tempo desde o vazamento do metal, equação (12). A derivada dessa equação originou a equação (13), a qual é a relação entre velocidade de solidificação e o tempo transcorrido desde o vazamento. A tabela 8 mostra as velocidades de solidificação para cada posição instrumentada.

$$H = 0,31 \cdot t^{0,92} \quad (12)$$

$$VS = 0,29 \cdot t^{-0,08} \quad (13)$$

Tabela 8 - Velocidades de solidificação obtidas pelo 1º método ($H \times t$).

Altura	VS (cm/min)
P1	1,23
P2	1,15
P3	1,10



↳ 2º Método: Curva $H \times \sqrt{t}$

Construiu-se um gráfico de altura solidificada em função da raiz quadrada do tempo de solidificação (figura 35) com os valores de tempo e distância (altura) percorrida pela frente de solidificação de todas as ligas provenientes da tabela 7.

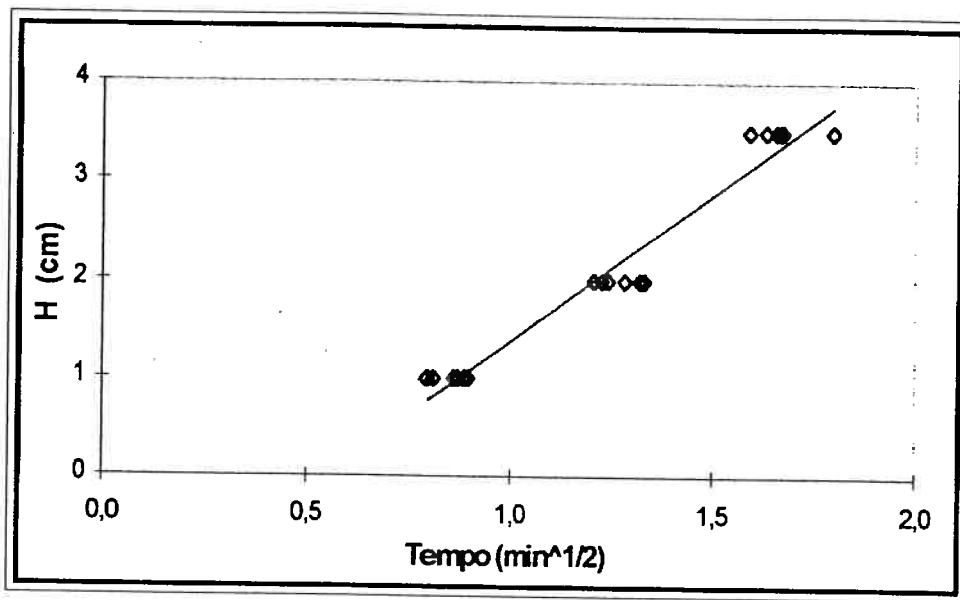


Figura 35: Altura solidificada em função da raiz quadrada do tempo de solidificação (curva $H \times \sqrt{t}$).

Por regressão linear encontrou-se a relação entre a altura solidificada e o tempo de solidificação, equação (14), cuja derivada forneceu a relação entre velocidade de solidificação e tempo desde o vazamento, equação (15). A tabela 9 fornece os valores de velocidade de solidificação para cada altura do molde.

$$H = 3,02 \cdot \sqrt{t} - 1,65 \quad (15)$$

$$VS = 1,51 \cdot t^{-0,5} \quad (16)$$

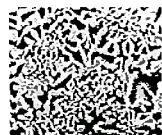


Tabela 9 - Velocidades de solidificação obtidas pelo 2º método ($H \times \sqrt{t}$).

Altura	VS (cm/min)
P1	1,76
P2	1,19
P3	0,91

A figura 36 mostra os resultados obtidos por Matsubara¹⁷ e os resultados de Bonini⁷, juntamente com os pontos das tabelas 8 e 9. Pode-se notar que os pontos da regressão pelo segundo método são os que se melhor ajustam, assim, foi adotado, no presente trabalho, a regressão parabólica, equações (14) e (15) e tabela 9.

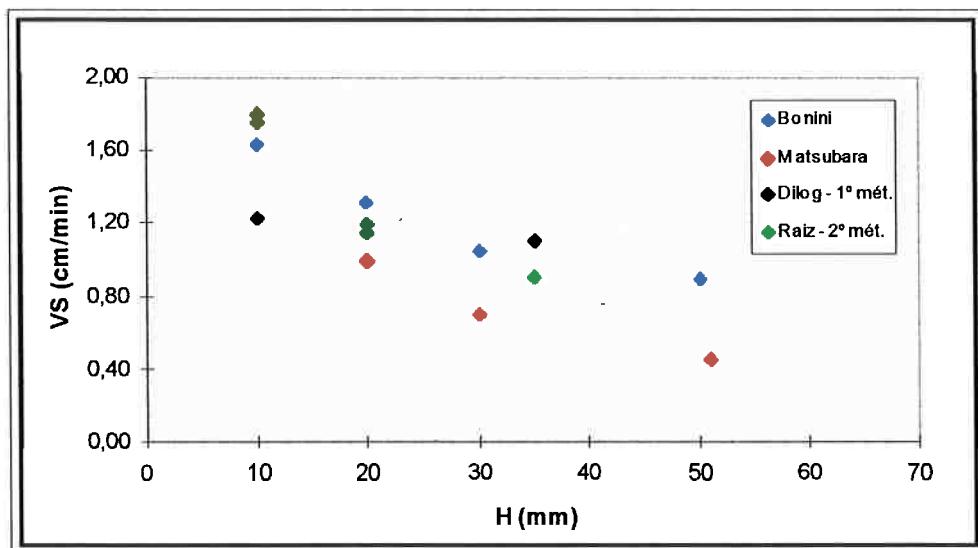


Figura 36: Comparação dos resultados de velocidade de solidificação obtidos com os resultados de ligas com 15% Cr de Matsubara¹⁷ e de Bonini⁷.

Verificou-se que as velocidades de solidificação são menores nos pontos mais afastados da base, onde é menor o gradiente térmico.



4.1.2.4. Análise Microestrutural

A análise microestrutural confirmou que as ligas E0 e E1 são eutéticas, uma vez que não apresentaram dendritas de austenita primária, nem mesmo carbonetos hexagonais de grandes dimensões, envolvidos pelo constituinte eutético, características de ligas hipereutéticas. As ligas H0, H1 e H2 são ligas hipoeutéticas pois apresentaram dendritas de austenita primária em sua microestrutura.

Na microestrutura de uma liga eutética, nota-se a existência de células eutéticas bem delimitadas, figura 37, pois no centro das células os carbonetos são pequenos e à medida que estes se distanciam tornam-se mais espessos e grosseiros.

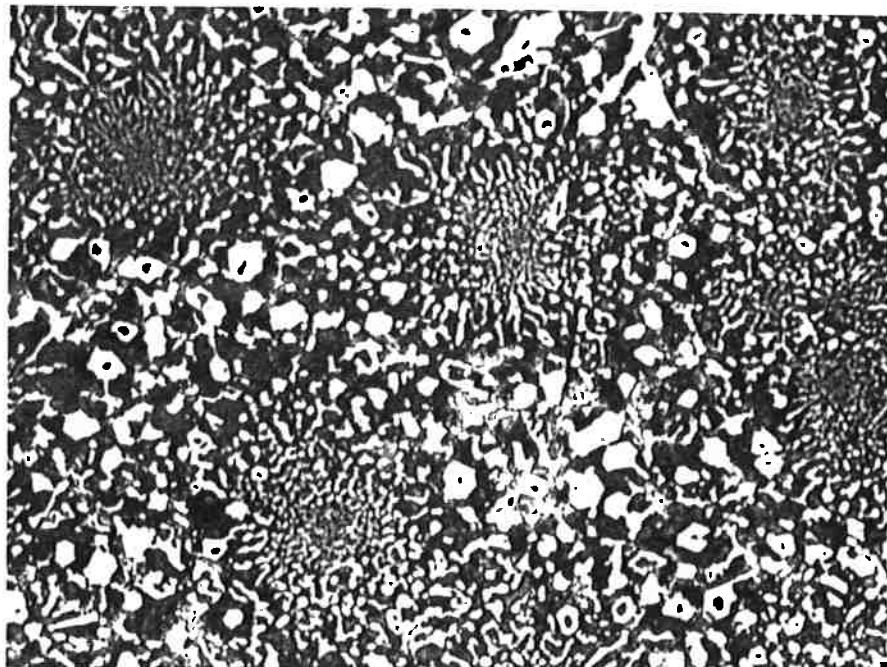


Figura 37: Foto típica de uma liga bruta de fundição de FFBAC de composição eutética, aumento 100x.

O espessamento dos carbonetos nas bordas da célula eutética é atribuído à mudança de forma de crescimento desta fase. No início da solidificação da célula o superresfriamento é maior, logo há excedente de energia que permite a criação de



interfaces. Sendo assim, os carbonetos adotam uma forma que possibilite crescer com maior velocidade. Com o decorrer da solidificação, o superesfriamento diminui e o excedente de energia se esgota. Dessa forma, os carbonetos adotam formas que dispendem menor energia de superfície por unidade de volume, apresentando-se grosseiros³.

A figura 38 mostra a microestrutura de uma liga de FFBAC de composição hipoeutética. É possível observar a presença de dendritas de austenita primária.

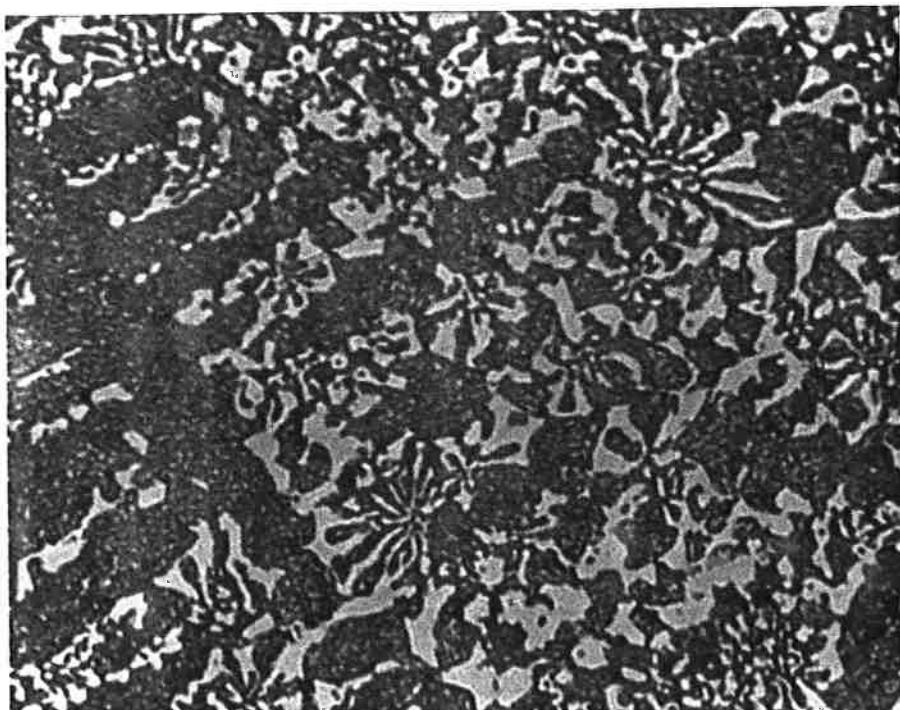


Figura 38: Foto típica de uma liga bruta de fundição de FFBAC de composição hipoeutética, aumento 160 x.

A distribuição dos carbonetos confere propriedades aos FFBAC, como maior resistência ao desgaste abrasivo. Logo é importante quantificar essa contribuição, que pode ser dada pelo diâmetro médio da colônia eutética, espaçamento entre carbonetos



dentro da colônia eutética e espaçamento entre carbonetos na borda da mesma, como mostrado na tabela 10.

Tabela 10 -Velocidade de solidificação (VS), diâmetro da colônia eutética (DCE), espaçamento entre carbonetos dentro da colônia eutética (ECDCE) e espaçamento entre carbonetos na borda da colônia eutética (ECBCE), para as ligas de FFBAC.

Liga	Posição (mm)	VS (cm/min)	DCE (μm)	ECDCE (μm)	ECBCE (μm)
E0	P1	1,76	75,69	1,78	7,85
	P2	1,19	106,93	2,3	10,48
	P3	0,91	134,80	2,53	12,30
E1	P1	1,76	83,18	1,92	9,54
	P2	1,19	112,67	2,70	11,91
	P3	0,91	145,20	2,93	13,33
H0	P1	1,76	25,77	2,04	7,20
	P2	1,19	38,25	2,81	7,79
	P3	0,91	57,55	3,47	8,67
H1	P1	1,76	32,78	2,30	8,00
	P2	1,19	43,20	3,26	9,12
	P3	0,91	61,60	3,79	9,48
H2	P1	1,76	37,33	2,43	8,57
	P2	1,19	44,93	3,56	9,56
	P3	0,91	63,47	3,93	10,32

Com os resultados da tabela 10 pode-se relacionar os parâmetros de solidificação com a microestrutura da liga.

Primeiramente, foi observado o efeito da concentração de molibdênio da liga nos parâmetros de solidificação. À seguir, foi estudado o efeito da velocidade de solidificação.

↳ Efeito do molibdênio

A figura 39 mostra a influência das adições de molibdênio no diâmetro da colônia eutética para uma liga de composição hipoeutética.

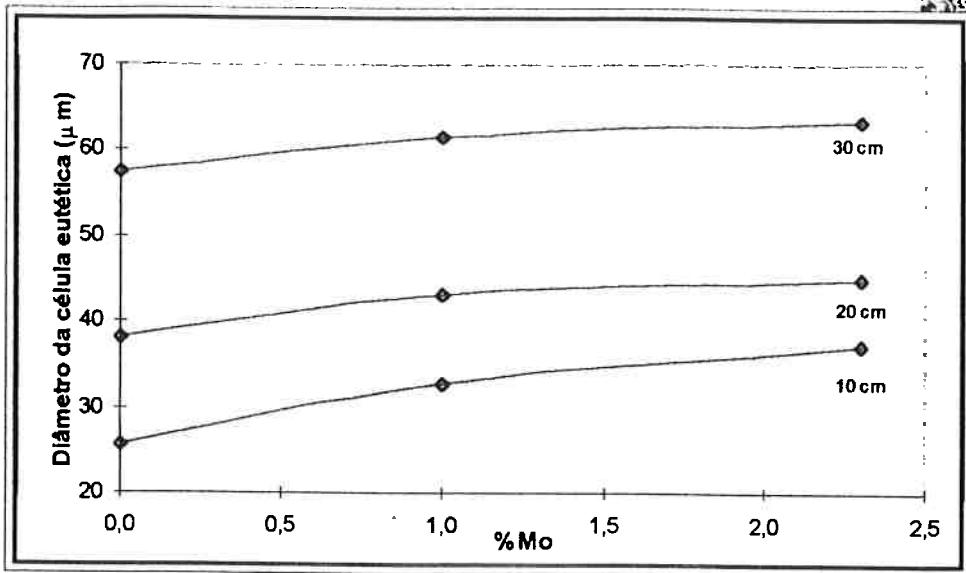
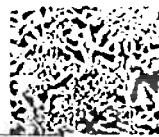


Figura 39: Diâmetro da célula eutética em função do teor de Mo - ligas hipoeutéticas.

Nota-se que a adição de molibdênio causou um aumento do diâmetro da colônia eutética. Estes resultados estão de acordo com os resultados de Matsubara²³, o qual atribuiu os efeitos descritos ao aumento do intervalo de solidificação do eutético.

Para ligas de composição eutética, a adição de molibdênio também acarreta no aumento do diâmetro da colônia eutética. A figura 40 mostra que as ligas eutéticas possuem colônias eutéticas maiores do que as ligas hipoeutéticas.

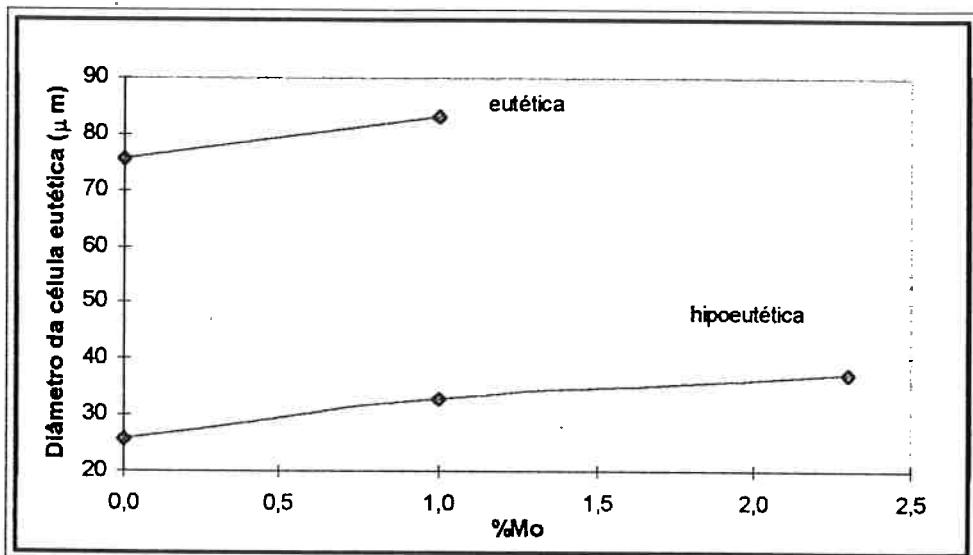


Figura 40: Diâmetro da célula eutética em função do teor de Mo para as ligas eutéticas e hipoeutéticas.



O aumento da concentração de molibdênio causa um aumento das distâncias entre carbonetos tanto do centro quanto carbonetos da borda da colônia eutética, o que pode ser constado na figura 41.

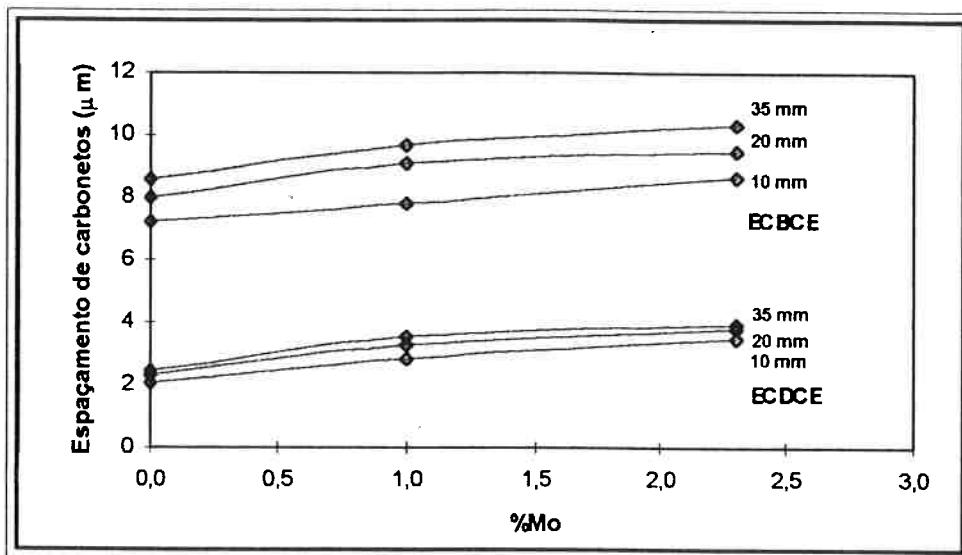


Figura 41: Espaçamento entre carbonetos do centro e da borda da colônia eutética em função do teor de Mo - ligas hipoeutéticas.

Nota-se que o aumento sofrido pelos carbonetos da borda da célula é proporcionalmente maior do que o sofrido pelos carbonetos do centro da célula. O mesmo efeito foi observado por Matsubara²³ em ligas com 15% e 30%Cr.

Ligas de composição eutética tem carbonetos da borda da colônia eutética mais distantes entre si do que ligas de composição hipoeutética. Entretanto, o mesmo não ocorre com os carbonetos do centro da colônia que para ligas de composição eutética estão mais próximos entre si, figura 42.

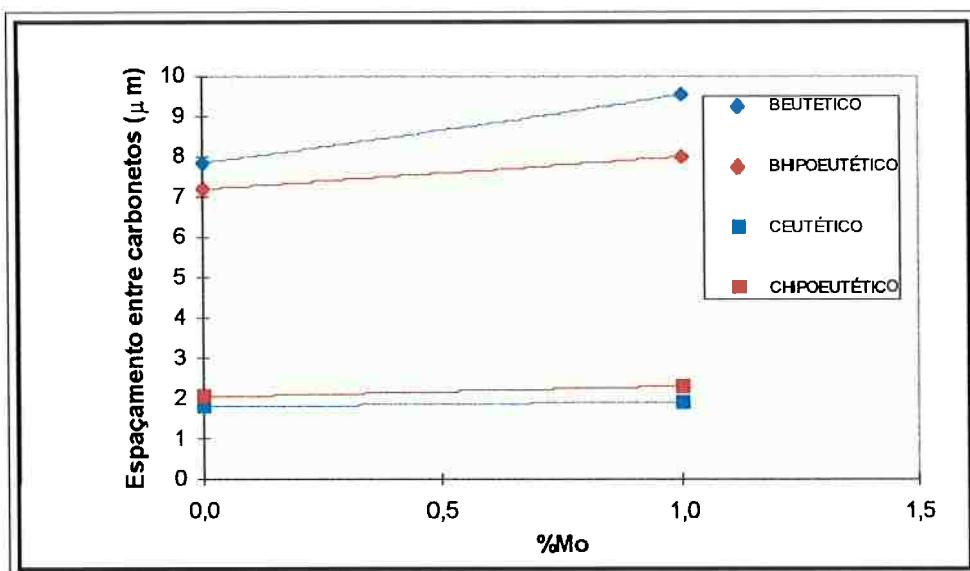
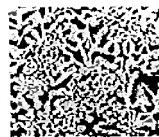


Figura 42: Espaçamento entre carbonetos do centro e da borda da colônia eutética em função do teor de Mo para ligas eutéticas e hipoeutéticas.

Comparando-se os resultados obtidos para as ligas eutéticas com os resultados de Matsubara²³ tem-se que os resultados obtidos neste estudo estão muito próximos como pode ser observado nas figuras 43 e 44.

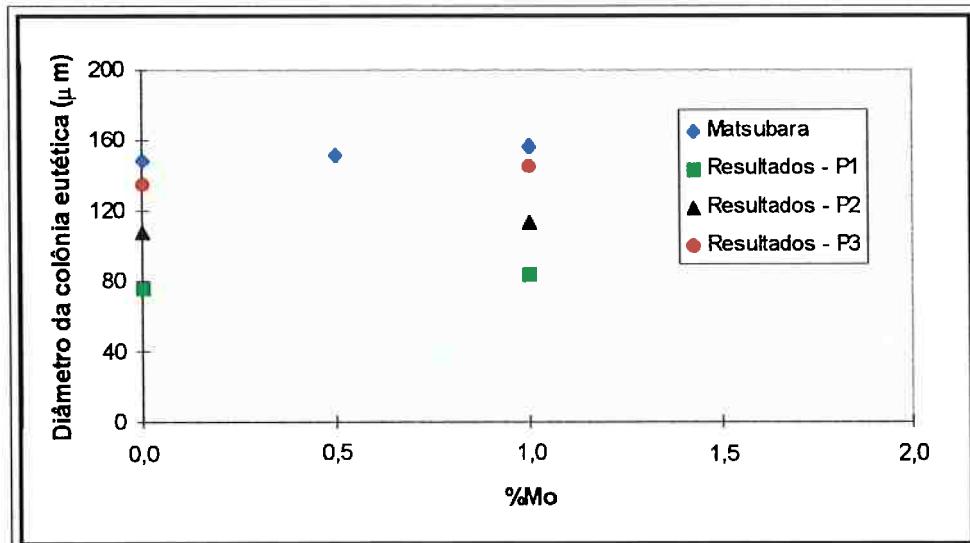


Figura 43: Comparaçāo dos valores de diâmetro da colônia eutética em função do teor de Mo para ligas eutéticas com 15%Cr obtidas por Matsubara²³.

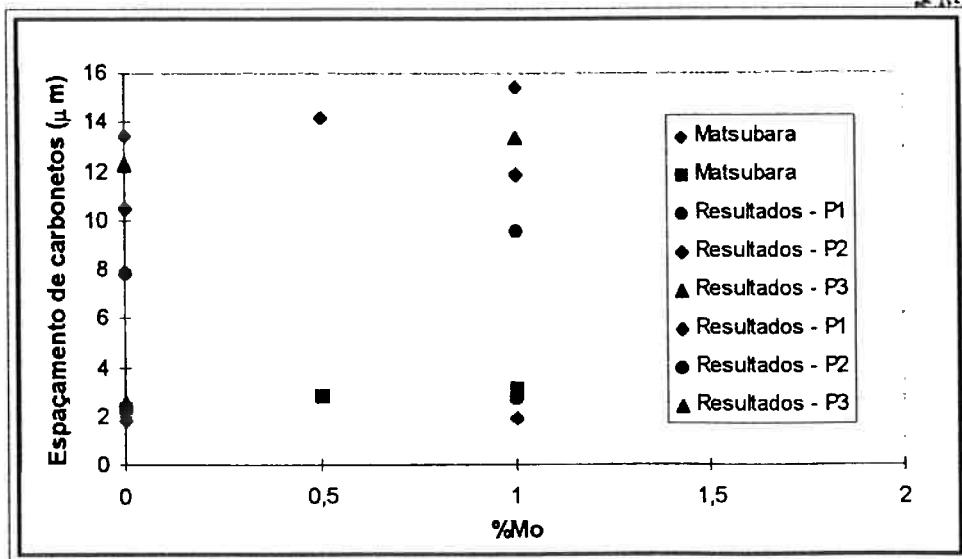


Figura 44: Comparação dos valores de espaçamento entre carbonetos do centro e da borda da célula eutética em função do teor de Mo para ligas eutéticas com 15% C obtidas por Matsubara²³.

Ilustrando o efeito das adições de molibdênio nos FFBAC , as figuras 45 e 46 mostram que o aumento da concentração de molibdênio acarreta um aumento do diâmetro da colônia eutética, bem como um aumento do espaçamento entre carbonetos da mesma.

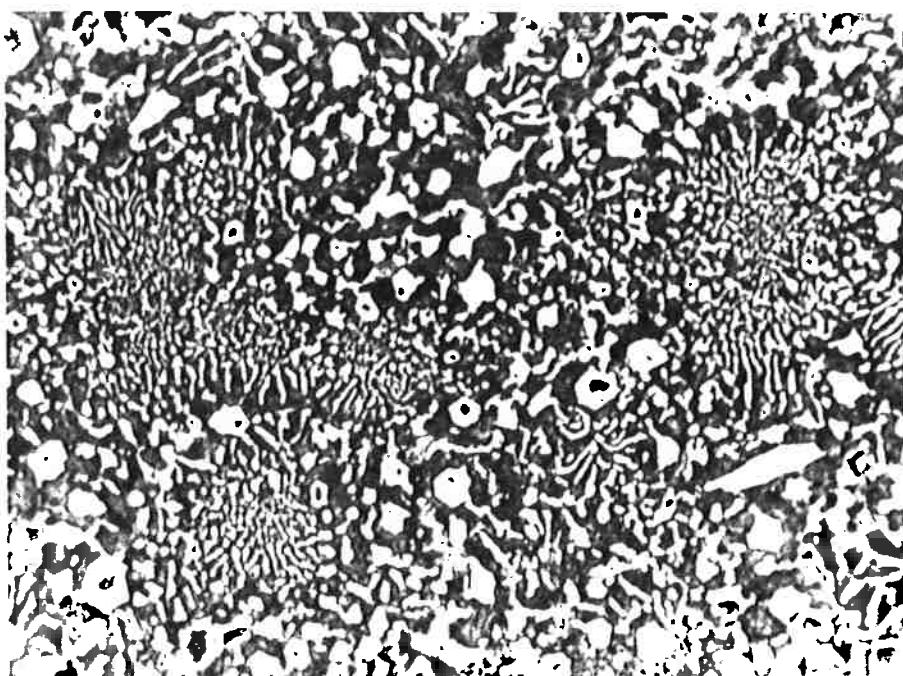


Figura 45: Foto da liga E0 na posição P1 com um aumento de 80x.

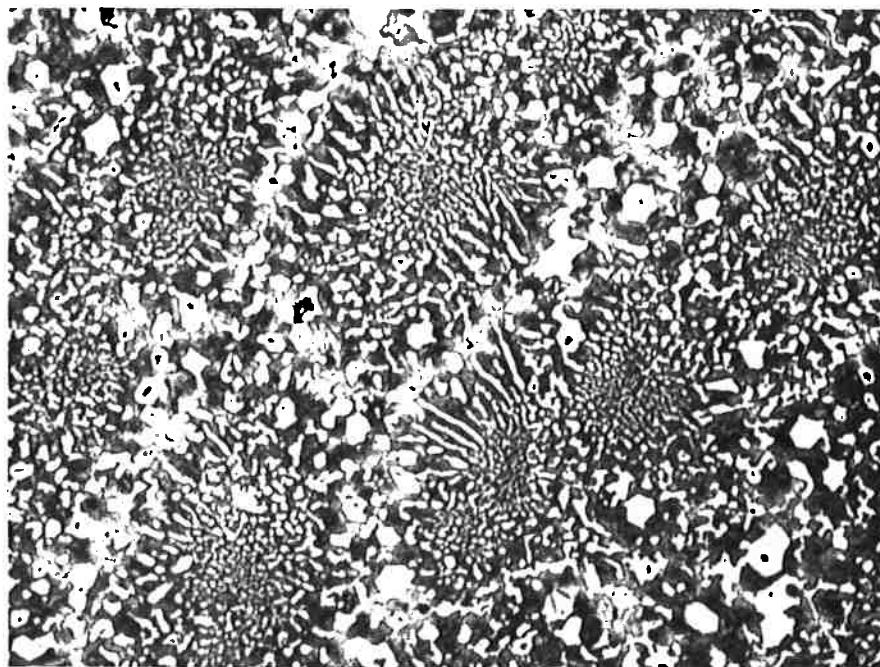


Figura 46: Foto da liga EI na posição P1 com um aumento de 80x.

↳ Efeito da velocidade de solidificação

A análise das figuras 47 e 48 ambas com o mesmo aumento, demonstram que as amostras posicionadas mais próximas a base possuem uma microestrutura com maior número de colônias eutéticas e que tais colônias apresentam-se de tamanho menor.

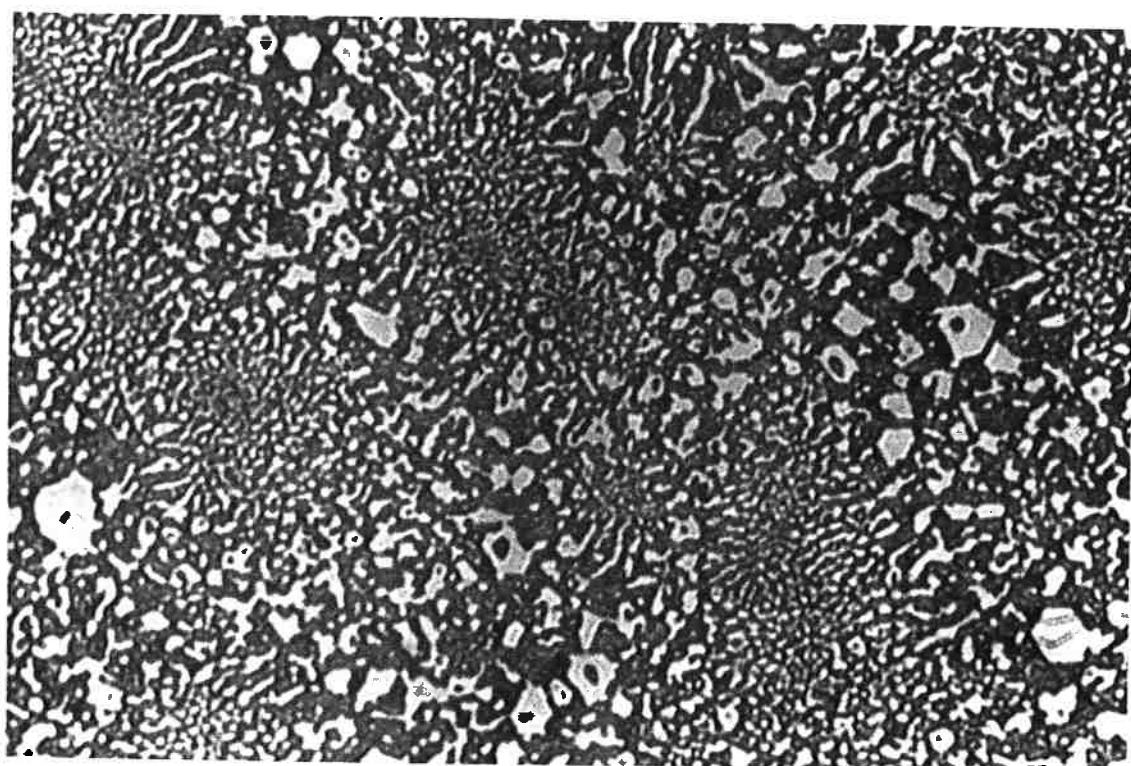


Figura 47: Foto da liga E1 na posição P1 com um aumento de 160x.

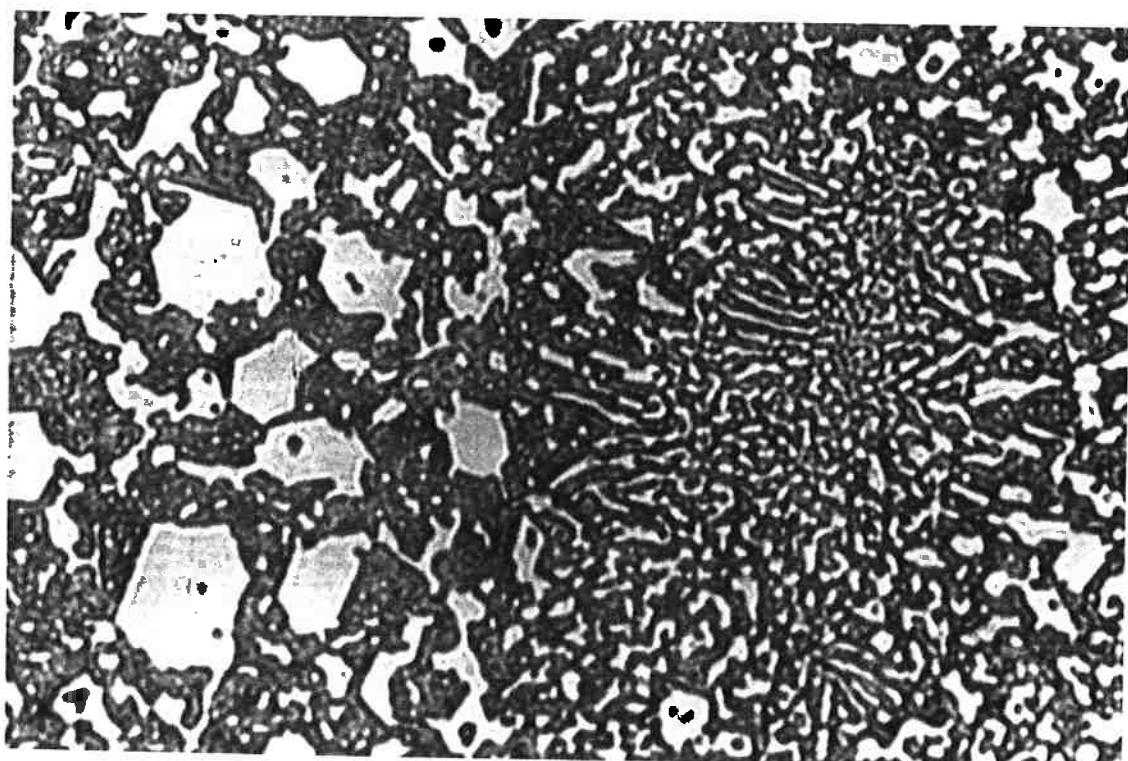


Figura 48: Foto da liga E1 na posição P3 com um aumento de 160x.



Pela figura 49 nota-se que o aumento da velocidade de solidificação acarreta na diminuição do diâmetro da colônia eutética. Entretanto essa diminuição do diâmetro da célula eutética com o aumento da velocidade de solidificação torna-se gradualmente menos acentuada. Isto indica que apesar das velocidades de nucleação e crescimento serem ambas favorecidas por um maior superresfriamento, a velocidade de crescimento é acelerada em relação à de nucleação.

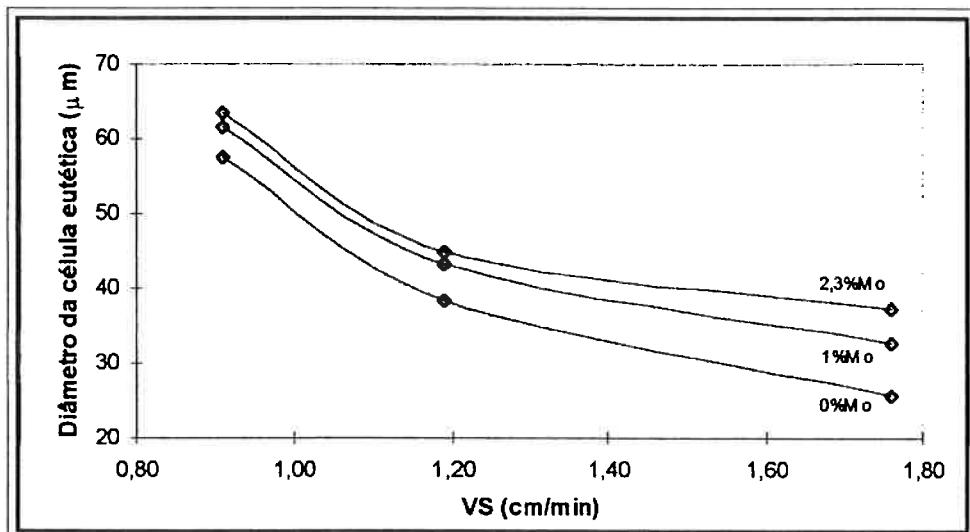


Figura 49: Diâmetro da célula eutética em função da velocidade de solidificação - ligas hipoeutéticas.

O espaçamento entre carbonetos dentro da célula eutética é menor do que na borda da célula, uma vez que durante a solidificação, os superesfriamentos são cada vez menores levando a menores freqüências de ramificação dos carbonetos, aumentando assim, a distância entre esses, do centro para a borda da célula. Isso pode ser observado na figura 50.

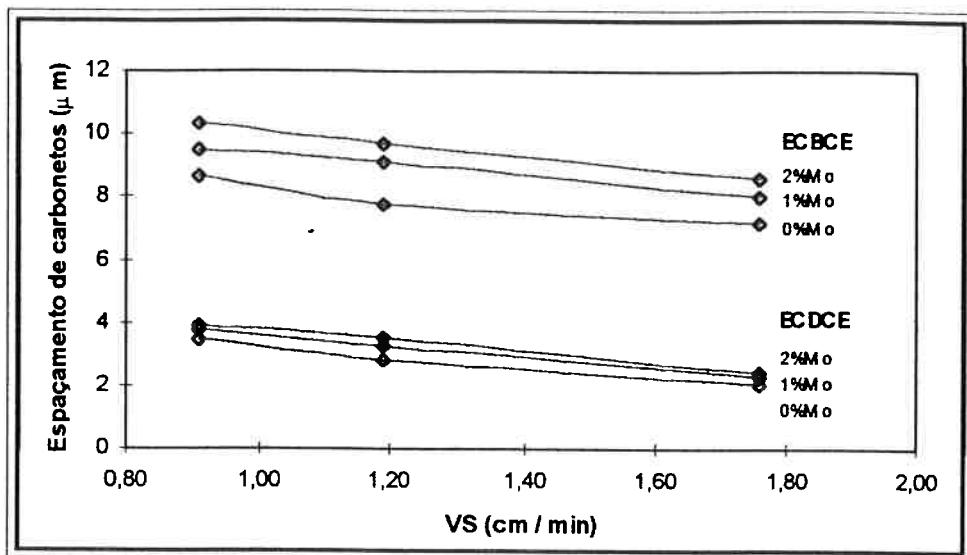
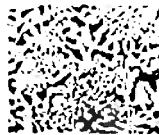


Figura 50: Espaçamento entre carbonetos em função da velocidade de solidificação - ligas hipoeutéticas.

Isso pode ser explicado pela seqüência de solidificação de uma liga eutética: a solidificação inicia-se com a nucleação das colônias. À medida que estas crescem a composição e a temperatura do líquido seguem a calha eutética de U1 para e1 (figura 3). Essa linha indica a temperatura e a composição de equilíbrio da solidificação do eutético. Na experiência, a solidificação do eutético ocorreu numa temperatura constante (patamar), o que fez com que o superresfriamento diminuisse à medida que a reação eutética prosseguia. O superresfriamento menor levou a uma freqüência de ramificação menor dos carbonetos aumentando, assim, a distância entre as partículas observadas metalograficamente²³.

Comparando-se os resultados obtidos com outro autores^{7,17}, tem-se que os resultados obtidos são satisfatórios, como mostram as figuras 51 e 52.

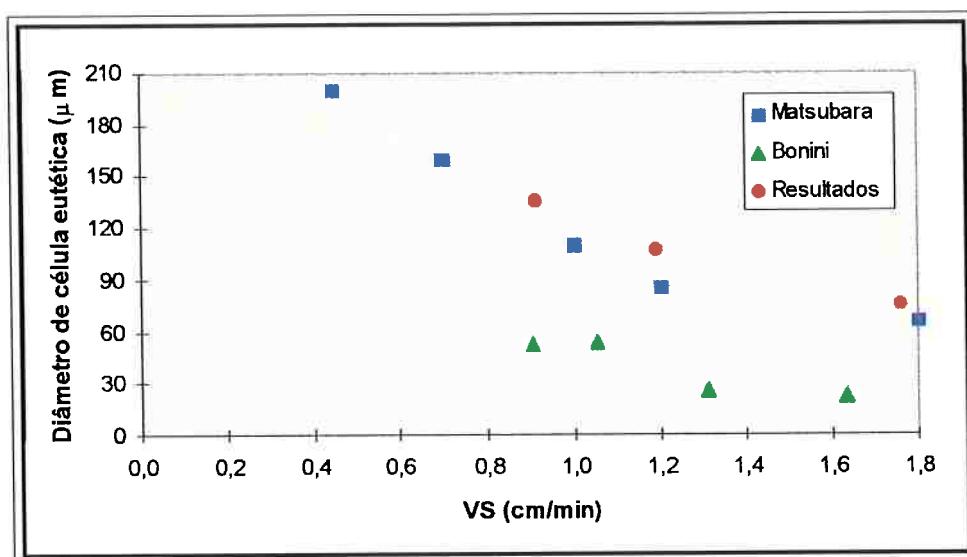


Figura 51: Comparação dos valores de diâmetro da colônia eutética em função da velocidade de solidificação para ligas eutéticas com 15%Cr obtidas por Matsubara¹⁷.

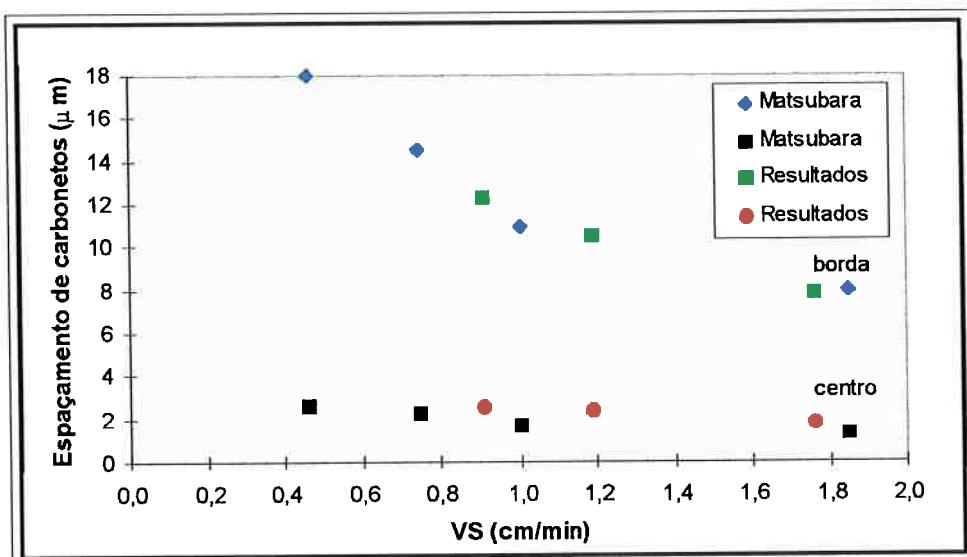


Figura 52: Comparação dos valores de espaçamento entre carbonetos do centro e da borda da célula eutética em função do teor de Mo para ligas eutéticas com 15%Cr obtidas por Matsubara¹⁷.



Matsubara et al.²³ atribuem o aumento do espaçamento entre carbonetos ao aumento do intervalo entre a temperatura de inicio e fim da reação eutética provocada pela adição de molibdênio. Por outro lado Sinátora³ sugere outros fatores responsáveis pelas diferenças descritas acima, como: concentração de molibdênio na interface sólido-líquido que poderia afetar a velocidade de crescimento do carboneto, ou ainda, o acúmulo de molibdênio no líquido que levaria a diminuição da temperatura eutética, reduzindo o superesfriamento para o crescimento das células eutéticas, e portanto, engrossando os carbonetos.

A adição de molibdênio na liga, principalmente em ligas com mais de 2,0% de Mo, leva a formação de carbonetos ricos desse elemento, como por exemplo Mo_2C na forma de eutético. Entretanto, mesmo na liga hipoeutética com 2,3% de molibdênio não foi possível a observação desse carboneto mesmo variando-se a velocidade de solidificação, ou seja não foi observado Mo_2C em nenhuma das amostras.

4.2. Análise Térmica Diferencial (DTA)

Para a análise das curvas de DTA levou-se em conta apenas o trecho de resfriamento, utilizando-se a técnica de obtenção da temperatura de início do pico apresentado pela curva - “on set”, mostrado na figura 53.

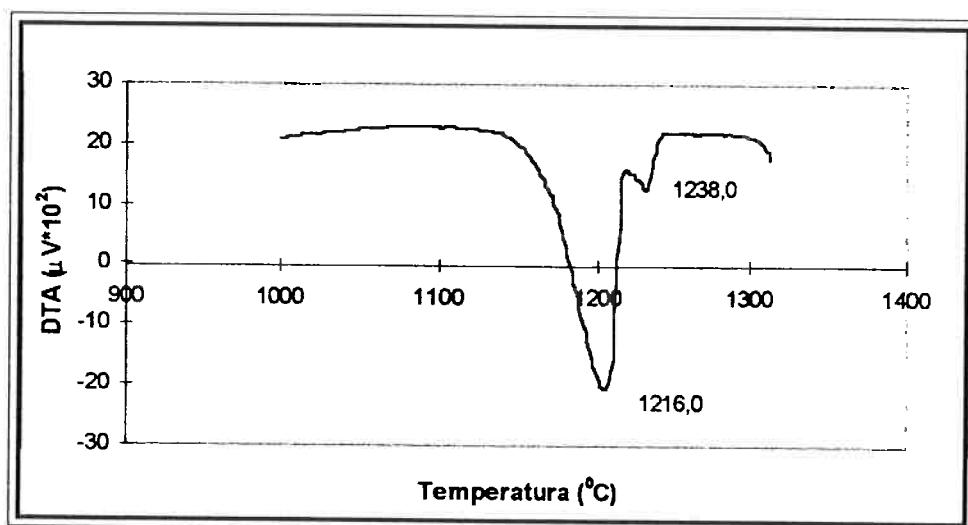


Figura 53: Curva típica da análise de DTA de uma liga hipoeutética.



O ensaio de DTA foi realizado com todas as amostras com duas diferentes velocidades de resfriamento: 10°C/min e 1°C/min. Os resultados obtidos com o ciclo de maior velocidade de resfriamento estão apresentados na tabela abaixo. A indicação primeiro pico corresponde à cristalização da fase primária (austenita) e a indicação segundo pico corresponde à transformação eutética univariante ($L \rightarrow \gamma + M_7C_3$).

Tabela 11 - Temperaturas de transformação de fases proveniente da análise de DTA durante o resfriamento com uma taxa de 10°C/min de ligas eutéticas e hipoeutéticas.

LIGA	1º PICO	2º PICO
E0	–	1218,5
E1	–	1216,0
H0	–	1231,5
H1	1238,0	1216,0
H2	1239,5	1210,0

Para a liga hipoeutética isenta de molibdênio, não foi captado nenhuma diferença de temperatura entre a amostra e a referência, numa temperatura superior à temperatura eutética (pico de menor temperatura representado na tabela acima). Tal fato pode ter ocorrido devido a alta taxa de resfriamento, 10°C/min, realizada durante a análise.

Os dados acima evidenciaram que a adição de 1% de molibdênio para a liga eutética, bem como o aumento de 1% para 2,3% de molibdênio para as ligas hipoeutéticas, abaixaram a temperatura da reação: $L \rightarrow \gamma + M_7C_3$. Entretanto, o mesmo não ocorreu com o pico de maior temperatura, transformação de fase primária, das ligas hipoeutéticas.

Dessa maneira, fez-se um novo ensaio com uma velocidade de resfriamento de 1°C/min. A tabela 12 mostra os resultados obtidos.



Tabela 12 - Temperaturas de transformação de fases proveniente da análise de DTA durante o resfriamento com uma taxa de 1°C/min de ligas eutéticas e hipoeutéticas.

LIGA	1º PICO	2º PICO
E0	-	1223,5
E1	-	1219,8
H0	1246,8	1237,0
H1	1239,8	1235,6
H2	1231,3	1229,5

Pela tabela 12 pode-se notar que a adição de molibdênio diminui a temperatura de início da reação de cristalização da fase primária (austenita) no caso de ligas hipoeutéticas, bem como diminui a temperatura de início da transformação eutética univariante ($L \rightarrow \gamma + M_7C_3$) para ligas eutéticas e hipoeutéticas.

4.2.1. Thermocalc

Para se obter a temperatura de início e fim da reação eutética utilizou-se do software Thermocalc.

Na tabela a seguir estão os valores das temperaturas iniciais e finais das reações eutéticas das ligas de composição eutética e hipoeutética.

Tabela 13 - Temperaturas iniciais e finais das reações ocorridas durante a solidificação das ligas eutéticas e hipoeutéticas calculados pelo software Thermocalc.

LIGA	REAÇÃO	T. INÍCIO (°C)	T. FINAL (°C)	ΔT (°C)
E0	$L \rightarrow \gamma + M_7C_3$	1241,53	1208,53	32,97
E1	$L \rightarrow \gamma + M_7C_3$	1235,80	1193,66	42,14
E2	$L \rightarrow \gamma + M_7C_3$	1233,04	1183,65	49,39
H0	$L \rightarrow \gamma$	1278,20	1251,69	26,51
	$L \rightarrow \gamma + M_7C_3$	1251,69	1226,57	25,12
H1	$L \rightarrow \gamma$	1255,30	1241,82	13,48
	$L \rightarrow \gamma + M_7C_3$	1241,82	1201,66	40,16
H2	$L \rightarrow \gamma$	1246,13	1233,79	12,34
	$L \rightarrow \gamma + M_7C_3$	1233,79	1181,48	52,31



A simples observação das curvas de resfriamento para as ligas hipoeutéticas de diferentes teores de molibdênio, indica que adição de molibdênio às ligas leva a uma diminuição da temperatura do patamar eutético em ligas com o mesmo teor de carbono.

A tabela acima mostra que os resultados tabelados comprovaram que as ligas hipoeutéticas fundidas realmente são hipoeutéticas, mas o mesmo não ocorreu com as ligas de composição eutética que com o software se mostraram hipereutéticas, o que não é correto uma vez que a análise microestrutural não apresenta carbonetos primários hexagonais. Assim o campo de cristalização primária do M_7C_3 não foi considerado.

Além disso, observou-se que o aumento do teor de molibdênio nas ligas acarretou uma queda da temperatura de início e fim da reação eutética, e que a diminuição da temperatura de fim da reação eutética foi maior do que a diminuição da temperatura de início da reação eutética, resultando em um maior intervalo de solidificação eutética conforme a porcentagem de molibdênio na liga. O mesmo foi constatado por Matsubara²³ que verificou para as ligas de 15% e 30% Cr com adições de molibdênio, o abaixamento das temperaturas de início e fim da solidificação do eutético, bem como um aumento do intervalo de solidificação eutética com o aumento da porcentagem de molibdênio.

Portanto, os resultados alcançados com o Thermocalc estão de acordo, qualitativamente, com os resultados apontados por Matsubara²³.

A tabela 14 correlaciona os resultados obtidos pelo Thermocalc e pelo DTA. Nota-se um desvio dos resultados do Thermocalc com relação aos do DTA. Considera-se os resultados alcançados neste estudo, muito relevantes, uma vez que são ligas experimentalmente fundidas a partir de reagentes comerciais de pureza comercial. Assim para comparações com ligas comerciais estes dados estão mais próximos da realidade. As temperaturas encontradas por Sinatorta³ foram determinadas usando técnicas experimentais menos precisas e com ligas produzidas a partir de reagentes com pureza muito pobre.

Estes resultados serão encaminhados aos pesquisadores do Max-Planck para um confronto e eventuais ampliações nas bases de dados do Thermocalc.



Tabela 14 - Temperaturas iniciais das reações ocorridas durante a solidificação das ligas eutéticas e hipoeutéticas calculados pelo software Thermocalc e pelos ensaios de DTA..

Liga	Reação	DTA 10°C/min	DTA 1°C/min	Thermocalc
E0	$L \rightarrow \gamma + M_7C_3$	1218,5	1223,5	32,97
E1	$L \rightarrow \gamma + M_7C_3$	1216,0	1219,8	42,14
H0	$L \rightarrow \gamma$	-	1246,8	26,51
	$L \rightarrow \gamma + M_7C_3$	1231,5	1237,0	25,12
H1	$L \rightarrow \gamma$	1238,0	1239,8	13,48
	$L \rightarrow \gamma + M_7C_3$	1216,0	1235,6	40,16
H2	$L \rightarrow \gamma$	1239,5	1231,3	12,34
	$L \rightarrow \gamma + M_7C_3$	1210,0	1229,5	52,31

4.3. Partição de Mo

Os resultados obtidos pelo Thermocalc estão dispostos na tabela 15. O termo KGMO se refere ao coeficiente de partição do Mo na austenita, e o termo KM7MO é o coeficiente de partição de Mo no carboneto M_7C_3 .

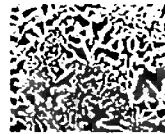


Tabela 15 - Resultados dos coeficientes de partição das ligas eutética e hipoeutéticas calculadas pelo Thermocalc.

Liga	Reação	Tínicio °C	KGMO	KM7MO
E1	L + M7C3	1.255	0,276	0,451
	L → γ + M7C3	1.235	0,262	0,466
	γ + M7C3	1.193	0,246	0,610
E2	L + M7C3	1.236	0,2690	0,465
	L → γ + M7C3	1.233	0,266	0,469
	γ + M7C3	1.180	0,252	0,651
H1	L + γ	1.255	0,271	0,454
	L → γ + M7C3	1.241	0,266	0,446
	γ + M7C3	1.201	0,251	0,578
H2	L + γ	1.246	0,273	0,471
	L → γ + M7C3	1.233	0,269	0,464
	γ + M7C3	1.181	0,256	0,643

Com estes resultados foram levantadas as curvas das figuras 54 e 55, características das ligas eutéticas e hipoeutéticas respectivamente. Pode-se verificar que com o andamento da solidificação há a rejeição de Mo para o líquido, assim há um acúmulo deste elemento na interface sólido/líquido, o que confirma a suposição de Sinatora³.

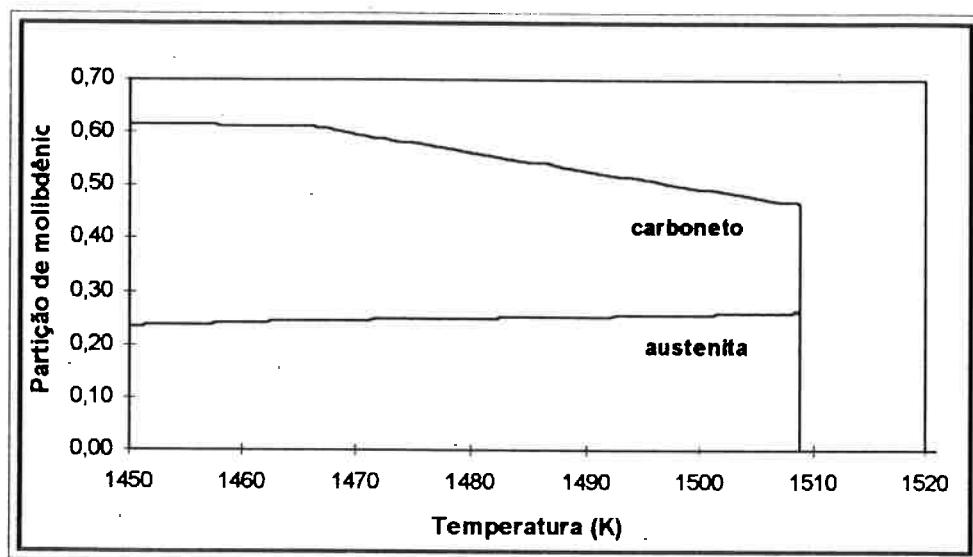
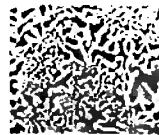


Figura 54: Partição de Mo obtida pelo Thermocalc para a liga eutética EI.

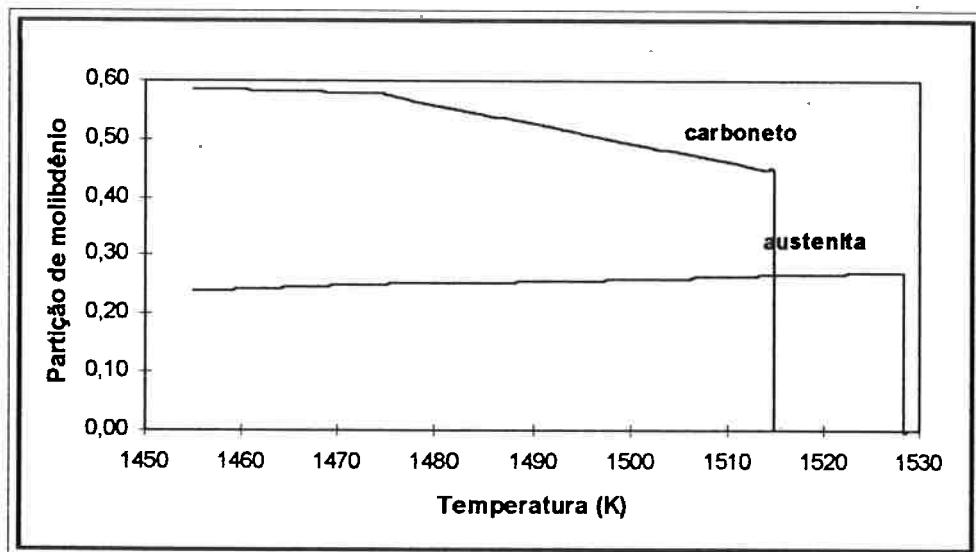


Figura 55: Partição de Mo obtida pelo Thermocalc para a liga hipoeutética H1.



Os resultados do Thermocalc são confirmados qualitativamente pelas análises de microregiões por EDS realizadas neste estudo, indicadas na figura 56 e 57.

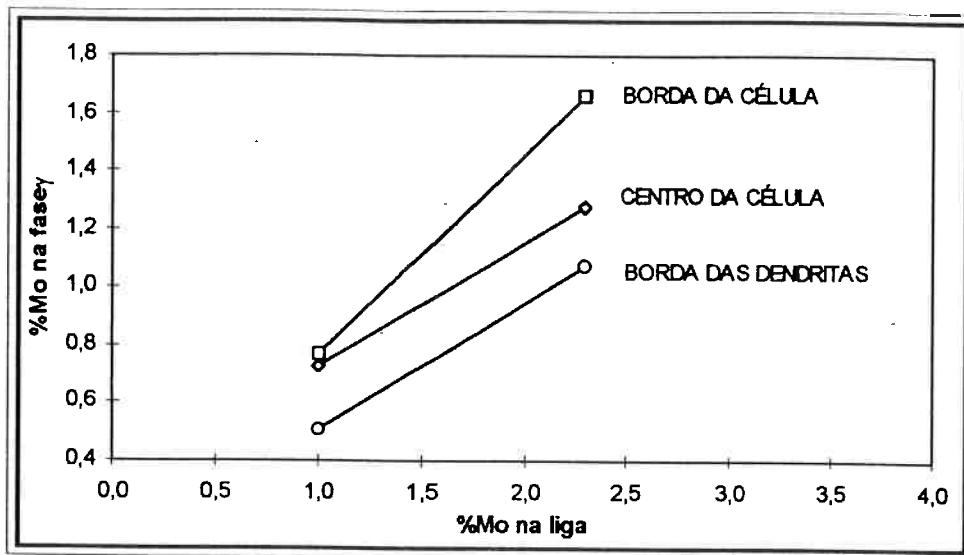


Figura 56: Partição de Mo na fase austenita para as ligas hipoeutéticas, obtido por EDS.

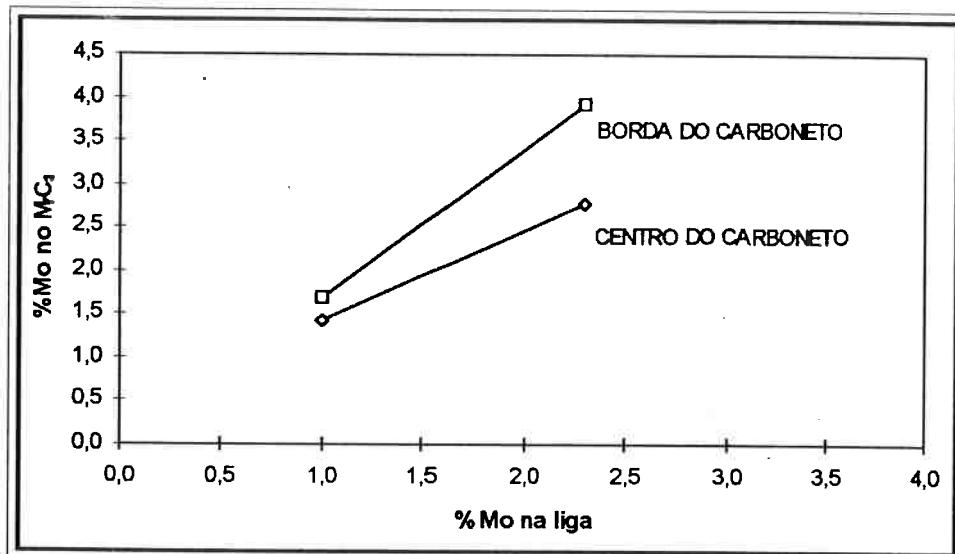
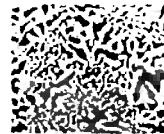


Figura 57: Partição de Mo no carboneto M_7C_3 para as ligas hipoeutéticas, obtido por EDS.



Assim sendo, conforme visto, o Mo causa um aumento no diâmetro da colônia eutética, bem como no espaçamento entre carbonetos da colônia eutética. O Mo diminui as temperaturas de início de cristalização de austenita primária e da reação eutética univariante. O Mo causa também um aumento no intervalo de solidificação da fase austenita primária e no intervalo de solidificação do eutético. O Mo possui coeficientes de partição inferiores à um, sendo portanto expulso para o líquido, desta maneira há um enriquecimento de Mo na interface sólido/líquido.

A hipótese de Sinatra³ de aumento no espaçamento causado pela decréscimo do superresfriamento parece pouco provável uma vez que a rejeição de Mo para a interface sólido/líquido causa um aumento no superesfriamento constitucional, o que causaria uma diminuição no espaçamento entre carbonetos e provavelmente uma diminuição no diâmetro da colônia eutética.

Por outro lado, Matsubara²³ atribui o engrossamento da estrutura ao aumento nos intervalos de solidificação da fase primária e do eutético. Esta correlação a princípio parece ser pouco provável, acredita-se que o efeito do Mo no engrossamento da microestrutura deve-se à diminuição da temperatura de início da reação eutética o que diminuiria o superesfriamento constitucional o que causa um engrossamento na microestrutura.

4.4. Tratamento Térmico

Foram realizados tratamentos térmicos em todas as ligas eutéticas: E0, E1 e todas as ligas hipoeutéticas: H0, H1 e H2 das três diferentes posições: P1, P2 e P3.

Estes tratamentos foram realizados para a preparação das amostras para o ensaio de desgaste. Foram obtidas matrizes predominantemente martensíticas como objetivado uma vez que essa matriz é a melhor opção para otimizar a resistência ao desgaste abrasivo de FFBAC.



4.4.1. Ensaio de Dureza e Nanodureza

Foram feitas medidas de dureza das ligas após cada um dos tratamentos térmicos efetuados, como pode ser observado na tabela abaixo.

Tabela 16 - Resultado das medidas de dureza HRC para cada liga após cada tratamento térmico.

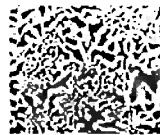
Liga	Tratamento à 700°C durante 1 hora	Tratamento à 980°C durante 4 horas	Duplo Revenido à 250°C durante 1 hora
E0	49	68	65
E1	50	67	65
H0	49	67	64
H1	47	66	63
H2	47	66	65

A tabela fornece os valores de dureza de cada liga independentemente da posição da amostra ensaiada, isso porque foi verificado experimentalmente que os valores de dureza não variaram de posição para posição.

Foram, ainda, realizados ensaios de nanodureza para medir a dureza dos carbonetos da borda da colônia eutética, para verificar se o aumento do teor de Mo na liga causava um aumento ou diminuição na dureza dos carbonetos eutéticos. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 17.

Tabela 17 - Resultados das medidas de nanodureza para cada liga após cada tratamento térmico.

Liga	Nanodureza (N/mm ²)
E0P1	15.200
E1P1	12.000
H0P1	18.200
E0P2	17.400



Convertendo-se os valores de dureza para Vickers, tem-se que os valores obtidos de dureza dos carbonetos do tipo M_7C_3 estão de acordo com os valores da literatura: 1.300-1.800HV^{4,5}.

Tanto no ensaio de dureza quanto no ensaio de nanodureza utilizou-se um número de indentaçāo necessário para que o desvio-padrāo fosse menor que 5%.

4.4.2. Fração Volumétrica de Carbonetos

A análise quantitativa automática dos carbonetos eutéticos presentes na microestrutura das ligas pode ser observada na tabela 18. Foram feitas cerca de 25 medições por amostra.

Tabela 18 - Resultados das medidas de fração volumétrica de carbonetos.

Liga	Fração volumétrica de carbonetos nas posições:		
	P1	P2	P3
E0	33,5	36,4	32,6
E1	36,6	33,9	34,3
H0	28,7	31,6	32,8
H1	28,9	31,1	33,1
H2	28,6	28,8	29,1

Pelos valores de desvio-padrāo obtidos foi possível adotar-se um valor médio correspondente para as três posições.

As porcentagens volumétrica dos carbonetos está perfeitamente de acordo com as porcentagens calculadas através da equação proposta por Zum-Gahr²⁴, equação (2) e por Maratray e Nanot¹⁶, equação (3). As porcentagens estão dispostas na tabela 19.

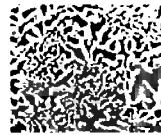


Tabela 19 - Comparação dos valores de fração volumétrica de carbonetos.

Liga	Zum-Gahr	Maratray e Nanot	Resultados
E0	35,4	39,4	34,2
E1	35,2	39,3	34,9
H0	29,3	32,4	31,0
H1	31,8	34,5	31,0
H2	30,6	34,4	28,8

Segundo Zum-Gahr²⁴, o aumento da fração volumétrica de carbonetos leva a uma melhoria na resistência ao desgaste. Entretanto, tal melhoria ocorre para um valor máximo de cerca de 30% em volume de carbonetos. Tal fato ocorre devido a crescente proteção da matriz metálica pelos carbonetos até cerca de 30% em volume, a partir desse valor passaria a predominar a fragilidade intrínseca dos carbonetos levando à diminuição da resistência ao desgaste.

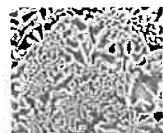
Dessa maneira, com os valores de dureza encontrados foi possível realizar ensaios de desgaste.

4.5. Ensaios de Desgaste em Leito Abrasivo de Quartzo

O ensaio de desgaste foi realizado com as ligas E0P1, E1P1, E1P3, H0P1, H1P1, H1P3, H2P1 e H2P3.

Devido à geometria do aparato de desgaste, há perda de material mais acentuada na região mais afastada do centro do giro, onde a velocidade tangencial é maior. Portanto, não são adequadas, por exemplo, medidas da diminuição da espessura da amostra, ou mesmo perda de massa por unidade de área da superfície de desgaste.

Durante o ensaio de desgaste foram coletados as variações de massa de cada amostra. A variação de massa após 10 horas de ensaio pode ser observada na tabela 20.

**Tabela 20 - Variação de massa após 10 horas de ensaio.**

Liga	Massa Inicial	Massa Final	Variação de Massa
E0P1	61,7252	61,6511	0,0741
E1P1	60,8490	60,7970	0,0520
E1P3	51,3600	51,3494	0,0106
H0P1	51,6478	51,5422	0,1056
H1P1	58,6799	58,5947	0,0852
H1P3	63,6394	63,5750	0,0644
H2P1	59,0295	58,9800	0,0495
H2P3	51,2900	51,2483	0,0417

Pela tabela 20, foi possível evidenciar a ocorrência de dois fatos. O primeiro mostra que a adição de Mo aumentou a resistência ao desgaste abrasivo, uma vez que a perda de massa foi menor para as amostras com adição de Mo.

E por último tem-se que as amostras da posição P3, posição mais afastada da base onde a velocidade de solidificação é a menor, apresentaram maior resistência ao desgaste do que amostras da posição P1, posição de maior velocidade de solidificação.

Foi feita uma análise microestrutural das amostras ensaiadas no leito de abrasivos de quartzo. Deve-se ressaltar que estas microestruturas não foram reveladas através de ataque metalográfico, apenas foram limpas e secas após o ensaio de desgaste. Portanto, o leito abrasivo foi responsável pelo ataque do material revelando sua microestrutura. Por isso, ao observar a microestrutura apenas alguns pontos tiveram seus microconstituintes visíveis, justamente os pontos que sofreram maior desgaste.

Verificou-se que o desgaste sofrido na amostra de FFBAC foi preferencialmente na matriz, e os carbonetos eutéticos maiores interrompiam este desgaste, o que pode ser observado na figura 58.

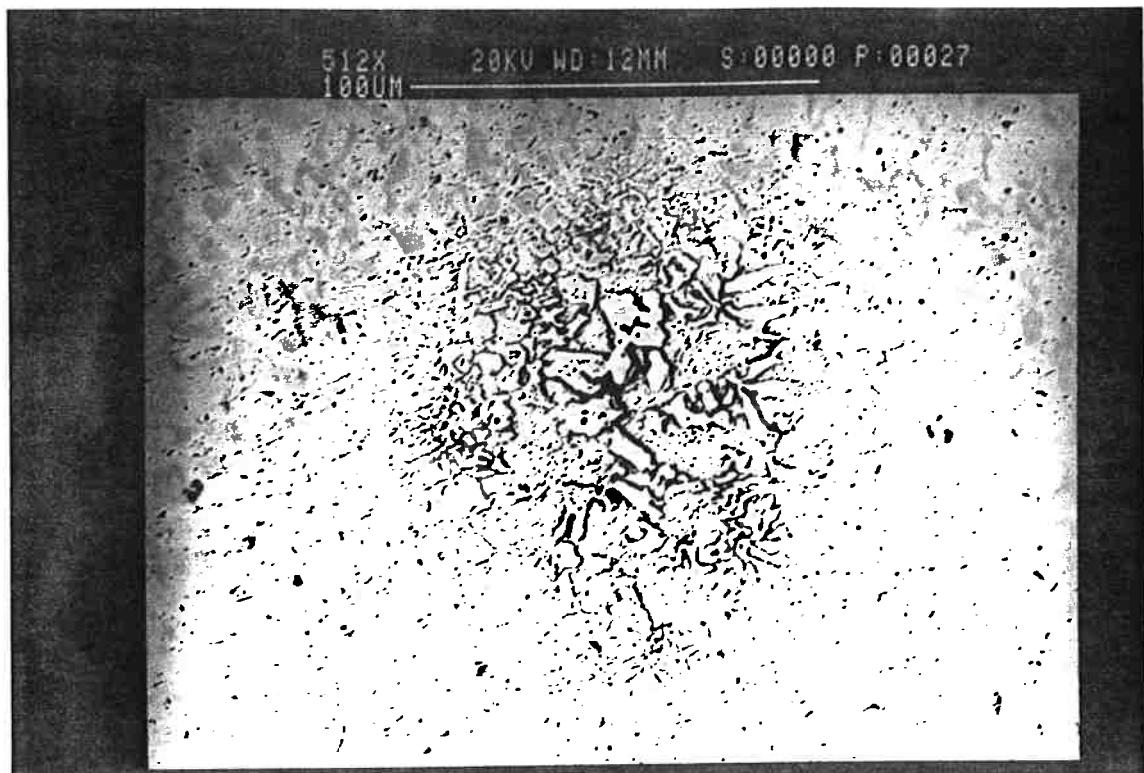


Figura 58: Proteção dada à matriz pelos carbonetos do tipo M_7C_3 .

Foi possível observar desgaste com duas características diferentes:

- ↳ perdas superficiais de material, em grande quantidade e homogeneamente distribuídas na amostra;
- ↳ perdas profundas de material, em uma poucas regiões.

A amostra H1P1 apresentou grande freqüência de perdas pontuais de material, mas não apresentou grandes perdas de massa localizada, como pode ser observado nas figuras 59 e 60.

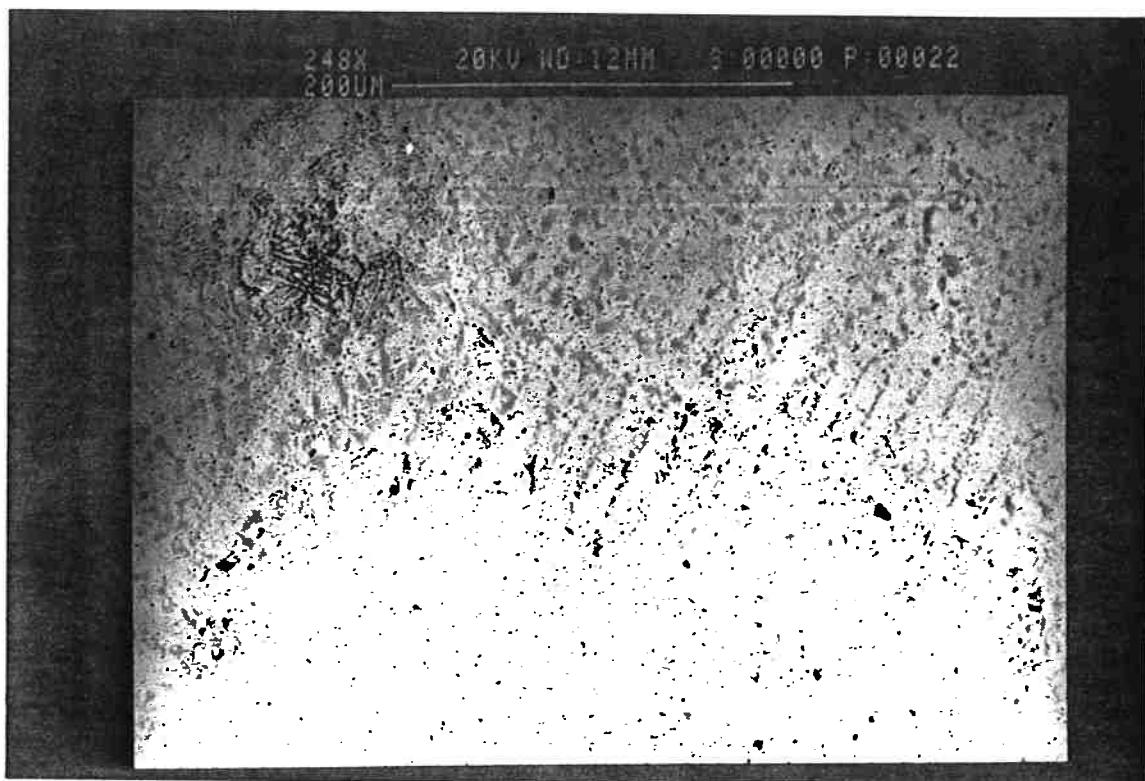


Figura 59: Perda pontual de material da liga HIP1.

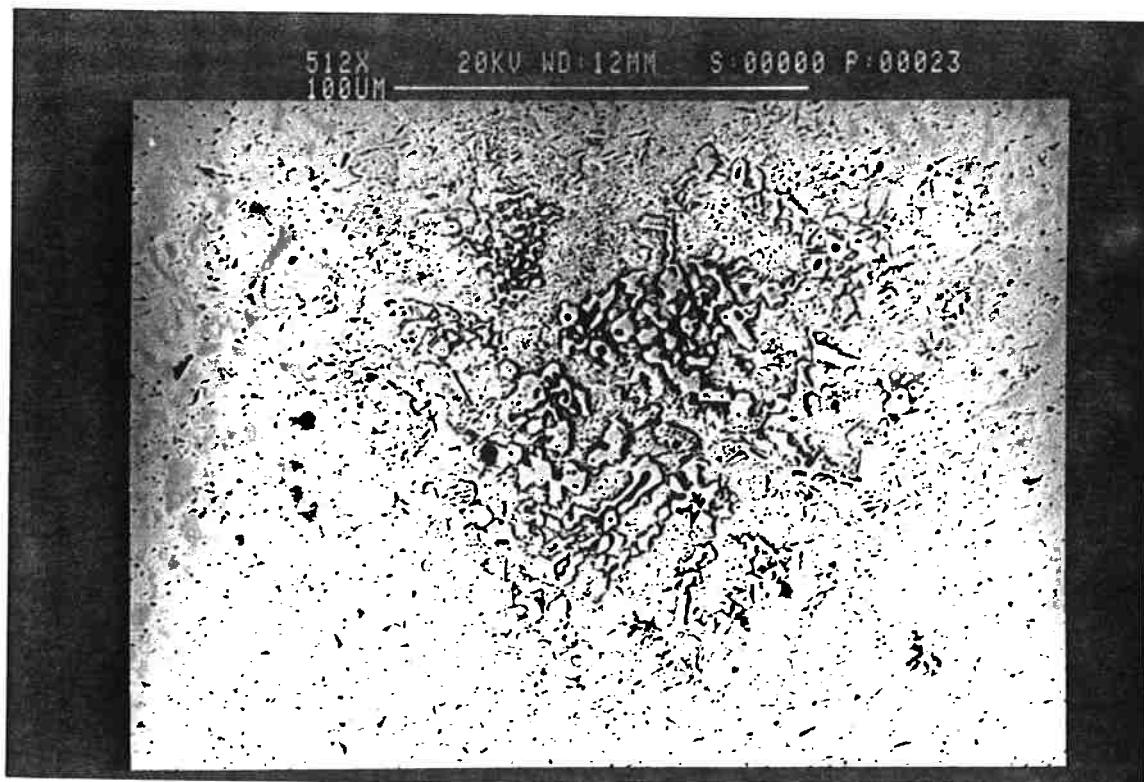
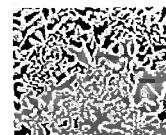


Figura 60: Perda pontual de material da liga HIP1 em zoom.

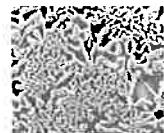


Quando a perda de massa localizada é profunda não consegue-se observar a microestrutura, aparecendo-se portanto, um grande buraco negro. Como aconteceu com a liga E0P1 que apresentou grandes focos de desgaste.

A microestrutura parece indicar que os carbonetos foram arrancados da matriz. Isso ocorre porque a matriz vai se desgastando e consequentemente a sustentação dos carbonetos vai diminuindo, até que chega um ponto em que a falta de sustentação faz com que os carbonetos sejam arrancados e uma nova superfície é exposta ao desgaste.

Dessa maneira, foi observado que o aumento das adições de molibdênio na liga reduzem as perdas de massa com desgaste abrasivo. Da mesma forma, a diminuição da velocidade de solidificação reduz as perdas de massa com desgaste.

As amostras desgastadas em grande quantidade, vários focos de desgaste, figura 59, apresentaram uma grande perda de massa, enquanto que as amostras que foram desgastadas mais fortemente em apenas alguns pontos localizados, tiveram uma maior resistência à perda de massa.



5. Conclusão

A conclusão do trabalho pode ser dividida em duas partes, uma referente ao efeito das adições de molibdênio e da velocidade de solidificação na microestrutura dos FFBAC, e outra referente ao tratamento térmico e ensaio de desgaste realizado.

5.1. Efeitos na microestrutura dos FFBAC

1 - As adições de Mo em ligas de FFBAC causam um aumento no diâmetro da colônia eutética, bem como no espaçamento entre carbonetos da colônia eutética.

2 - O Mo diminui as temperaturas de início de cristalização de austenita primária e da reação eutética univariante, entretanto causa um aumento no intervalo de solidificação da fase austenita primária e no intervalo de solidificação do eutético.

3 - O Mo possui coeficientes de partição inferiores à um, sendo portanto expulso para o líquido, desta maneira há um enriquecimento de Mo na interface sólido/líquido.

4 - A rejeição de Mo para a interface sólido/líquido causa um aumento no superesfriamento constitucional, e consequentemente uma diminuição no espaçamento entre carbonetos e provavelmente uma diminuição no diâmetro da colônia eutética.

5 - Acredita-se que o efeito do Mo no engrossamento da microestrutura deve-se à diminuição da temperatura de início da reação eutética o que diminui o superesfriamento constitucional originando um engrossamento na microestrutura.

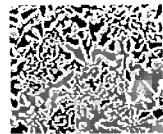
5.2. Ensaio de Desgaste

1 - A adição de molibdênio em ligas de FFBAC melhora a resistência da liga ao desgaste abrasivo.

2 - Uma velocidade de solidificação menor causa uma melhoria na resistência ao desgaste dos FFBAC.

3 - O desgaste sofrido nas amostras de FFBAC foi preferencialmente na matriz, tendo, os carbonetos eutéticos portanto, interrompido o desgaste.

4 - Os carbonetos parecem ser arrancados da matriz. Isso é devido ao desgaste acumulado da matriz, que vai sendo consumida e consequentemente acabando com a



sustentação dos carbonetos, até que chega um ponto em que a falta de sustentação faz com que os carbonetos sejam arrancados e uma nova superfície seja exposta ao desgaste.

5 - As amostras desgastadas em grande quantidade, ou seja, vários focos de desgaste, apresentaram uma grande perda de massa, enquanto que as amostras que foram desgastadas mais fortemente em apenas alguns pontos localizados, tiveram uma maior resistência à perda de massa.

6. Referências Bibliográficas

- 1-POHL, M. **Mecanismo de desgaste abrasivo.** Seminário EPUSP, Departamento Eng. Metalurgica, São Paulo, set. 1989.
- 2-VELEZ, M. J. **Estudo da correlação entre a microestrutura e a resistência ao desgaste abrasivo de ferros fundidos nodulares austemperados.** Trabalho não publicado, 1996.
- 3- SINÁTORA, A. **Efeito do carbono, cromo e molibdênio na solidificação de ferros fundidos brancos com alto teor de cromo ,** Dissertação de Mestrado apresentada à faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de campinas,1986.
- 4- KLIAUGA, A. M. **Microestrutura e resistência ao desgaste abrasivo de algumas ligas do sistema Fe-Cr-C.** São Paulo, 1991, 125p, Dissertação de Mestrado em Engenharia - Escola Politécnica, USP.
- 5 - ALBERTIN, E. **Efeito da porcentagem de carbonetos e da microestrutura da matriz metálica sobre a resistência ao desgaste de ferros fundidos brancos de alto cromo - ensaios em moinho de bolas** Tese apresentada à EPUSP para obtenção de título de doutor em engenharia. 1993.
- 6 - TSCHIPTSCHIN, A. P. **Transformações no estado sólido de ferros fundidos brancos alto cromo,** Seminário apresentado no curso Ligas de ferro resistentes à abrasão pelos Profs.: A.P.Tschiptschin, I.Matsubara e A.Sinatora, setembro de 1995.
- 7- BONINI,F.F. **Montagem de dispositivo de solidificação direcional,** Trabalho de Formatura apresentado à faculdade de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo,1994.
- 8- MARATRAY, F. **Les fontes blanches a haute teneur en crome resistant a lâbrasion** Seminário apresentado ao desgaste 2. Uerlândia, M.G. 1991. Anais.
- 9- BUNGARDT K. ; KUNZE, F. ;HORN, E. **Untersuchung über den Aufbau des Sysstems Eisen-chrom-kohlenstoff** Arch. Für Eisenhüttenswen, Vol.29, n.3, Marz, 1958, p.193-203.
- 10- GRIFFING, N. R. ; FORGENG, W. D. ;HEALY, G. V. **C-Cr-Fe liquidus surface.** Transaction AiME, Vol. 224, 1962, pp. 148-159.
- 11- JACKSON, R. S. **The austenite liquidus surface and constitutional diagram for the Fe-Cr-C metastable system.** Journal of the Iron and Steel Institute, Vol. 208, 1970, pp. 148-159.
- 12- THORPE, W.R. & CHICCO, B. **The Fe-Rich Corner of the Metastable C-Cr-Fe Liquidus Surface,** Metalurgical Transactions A. , vol 16A, sep 1985, pg 1541-1549.
- 13- ANDERSSON, J. O. **A thermodynamic evolution os the Fe-Cr-C system.** Mettalurgical Transaction A, Vol. 19^A, March, p. 627-636, 1988.

- 14- PINTAUDE G. **Desempenho de Ferros Fundidos com Alto teor de Cromo Frente ao Desgaste por Jateamento de Partículas Abrasivas.** Projeto de Engenharia Metalúrgica, 1995, p.46
- 15- DUPIN, P. & SAVERNA, J. & SCHISSLER, J. M. **A structural study of chromium white cast irons**, AFS Transactions, 82-154, pp 711-718, 1982.
- 16- MARATRAY, F. ; USSEGLIOT-NANOT, R. **Factors Affecting The Structure Of Chromium And Chromium-Molybdenum White Cast Irons** Climax Molybdenum Co., 32p.
- 17- MATSUBARA,Y., OGI,K. & MATSUDA,K. **Eutectic Solidification Of High Chromium Cast Iron - Eutectic Structures And Their Quantitative Analysis**, AFS Transactions, 81 - 72, pg 183.
- 18- RESENDE, I. M.; MELLO, J. D. B. **Influência Da Velocidade De Solidificação Na Estrutura Metalúrgica Dos Ferros Fundidos Brancos de Alto Cromo** , II Seminário sobre Materiais Resistentes ao Desgaste. Uberlândia, Dez. 1991, p. 193-208.
- 19- CHIAVERINI, V. **Aços e Ferro Fundido.**
- 20- SINATORA, ^a ; POHL, M. **Cooling Rate and Carbide Nature on Chromium Cast Iron** Congresso Intrernacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais- ABM, São Paulo, 1994.
- 21- MARATRAY, F. **Choice ofAppropriate Compositions for Chromium-Molybdenum White Cast Iron.** Transaction AFS, Vol. 17, 1971, pp. 121-124.
- 22- DE MELLO, J. D. B. ; DURAND CHARRE, M. **Estrutura Metalúrgica, Sequências De Solidificação e Transformação em Fase Sólida de Ferros Fundidos Brancos ao Cromo.** Metalurgia ABM, Vol. 42 n. 339, 1986, pp. 79-84.
- 23- MATSUBARA,Y., OGI,K. & MATSUDA,K. - **Influence Alloying Of Elements On The Eutectic Strctures Of High Chromium Cast Iron.** Imono, vol 51, n.9, pg 545 - 550.
- 24- ZUM GAHR, K. H. ; ELDIS, G. T. **Abrasive Wear of White Cast Irons.** Wear, Vol. 64, 1980, pp. 175-194.
- 25- BINER, S. B. **The Role of Eutetic Carbide Morphology onthe Fracture Behaviour of High-Chromium Cast Iron** Austenitic Alloys, Canadian Mettalurgical Quartely, Vol. 24, n. 2, 1985, pp. 155-162.
- 26- SINATORA, ^a ; GOLDENSTEIN, H. **Um Estudo Estatístico dos Resultados de Maratray e Ussegliot-Nanot.** Trabalho não publicado, EPUSP, 1988.
- 27- PATTYN, R. L. **Tratamento Térmico de Ferros Brancos de Alto Cromo** Fundição e Serviços, Fev. 1996, pp. 47-57.
- 28- PERACE, J. T. H. **Abrasive Wear behaviour of Alloy Cast Irons** The British Foundryman, Vol. 78, n. 1 p. 13-23, 1985.

- 29- DIESBURGH, D. E. ; BORIK, F. **Optimizing Abrasion Resistance and Thougness in Steels and Irons for the Mining Industry.** Climax Molybdenum Co. p. 15-41, 1974.
- 30- XING, J. ; LU, W. WANG, X. **An Investigation on the Wear Resistance of High Chromium Cast iron Wear Of Materials**, p. 45-61, 1983.
- 31- METALS HANDBOOK, 10^a. edição, Vol.4, **Heat Treating**, ASM, 1991, 1012p.
- 32 - ROZHKOVA, E. V. & GARBER, M. E. & TSYPIN, I.I. **Effect of carbon on the transformation of austenite in white chromium cast irons.** N^o4, pp. 21-24, 1977.
- 33 - ROZHKOVA, E. V. & MIKHAILOVSKAYA, S. S. & TSYPIN, I.I. **Features of phase transformations in high-chromium cast irons,** N^o4, pp. 29-32, 1983.
- 34- NATHAN, G. K. ; JONES, W. J. D. **The Empirical Relationship Between Abrasive Wear And The Applied Conditions Wear**, 9, 1966, p. 300-309.
- 35- SINÁTORA,A. **Transformações no estado sólido.** Resultado não publicado.
- 36- Din 50320 Verschleiss - Begriffe, Analyse von Vercheiss Vorgengen Gliederung des Verschleissgebietes. Beuth Verlag, Berlin, 1979.
- 37- METALS HANDBOOK, 8^a. edição, Vol.1, **Proprietes and selectin of Metals**, ASM, 1968, 1300p.
- 38- KOSEL, T. H. ; FIORE, N. F. **Abrasive im multiphase microstructure.** J. Materials for Energy Systems, n. 3, Set. p. 7-26, 1981.
- 39- GREGOLIN, J. ^a R. **Desenvolvimento de ligas de Fe-Cr-C (Nb) Resistentes ao Desgaste.** Tese de doutoramento, UNICAMP, Faculdade de Eng. Mecânica, 1990, 288p.
- 40- ZUM GAHR, K. H. **Microestruture and Wear of Materials.** Elsevier, cap. 4 e 5, 1987, 560p.
- 41- LARSEN-BADSE, J. **Role of Microestructure and Mechanical Properties in Abrasion.** Scripta Meltallurgica at Materialia, Vol. 24, n. 14, Set. , p. 821-826, 1990.
- 42- ZUM GAHR, K. H.; DOANE , D. V. **Optimizing Fracture Thougness and Abrasion Resistance in White Cast Irons.** Metalurgical Transaction A, Vol. 11^A, N. 4, P. 613-620, 1980.
- 43- BONINI, F. F. ; ALBERTIN, E. ; TENORIO, J. ^a S. **Dispositivo para Estudo de Solidificação ,** 11 CBECIMAT- Águas de São pedro, dez, 1994.
- 44 - WENDLANT, W. W., " Thermal Analysis " , New York, Jonh Wiley & Sons, 1986, pp. 213-264.

45 -THORPE, W.R. & CHICCO, B. - **Experimental determination of the austenite + liquid phase boundaries of the Fe-C system**, Metalurgical Transactions A. , vol 13A, julho 1982, pg 1293-1297.

46- KRUSCHOV, M.M. **Principle of Abrasive Wear**, Wear, 28 p. 69-88.

47- SUH, N. P. **Fundamental Aspects Of Abrasive Wear**, Saka, N. ed. Massachusetts, Jun. 1978, ed.,1983, p. 519-542.