



**Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais**



**Dissertação**

**Ismael Nogueira Rabelo de Melo**

**CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA AO DESGASTE DE UMA LIGA DE FERRO FUNDIDO ALTO CROMO COM ADIÇÃO DE NIÓBIO**

**Belo Horizonte**

**Maio de 2018**

Ismael Nogueira Rabelo de Melo

**CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA AO DESGASTE DE UMA LIGA DE FERRO FUNDIDO ALTO CROMO COM ADIÇÃO DE NIÓBIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do CEFET-MG, na área de concentração de Ciência e Desenvolvimento de Materiais, na Linha de Pesquisa em Seleção, Processamento e Caracterização, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Ivete Peixoto Pinheiro

Coorientadora: Profa. Dra. Geralda Cristina Durães de Godoy

Belo Horizonte

Maio de 2018

M528c Melo, Ismael Nogueira Rabelo de.  
Caracterização e avaliação da resistência ao desgaste de uma  
liga de ferro fundido alto cromo com adição de nióbio / Ismael  
Nogueira Rabelo de Melo. – 2018.  
147 f. : il., fotos, grafs., tabs.  
Orientadora: Ivete Peixoto Pinheiro  
Coorientadora: Geralda Cristina Durães de Godoy

Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação  
Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia de Materiais, Belo Horizonte, 2018.

Bibliografia.

1. Abrasão. 2. Nióbio. 3. Ferro Fundido. 4. Tribologia. I. Pinheiro,  
Ivete Peixoto. II. Godoy, Geralda Cristina Durães de. III. Título.

CDD: 620.1122



CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS  
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

*DISSERTAÇÃO DE MESTRADO*  
*“CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA*  
*AO DESGASTE DE UMA LIGA DE FERRO FUNDIDO*  
*ALTO CROMO COM ADIÇÃO DE NIÓBIO”*

Autor: Ismael Nogueira Rabelo de Melo

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ivete Peixoto Pinheiro

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ivete Peixoto Pinheiro (ORIENTADORA)  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Prof. Dr. Leonardo Roberto da Silva  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Prof. Dr. Joel Lima  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Belo Horizonte, 14 de Maio de 2018.

## **AGRADECIMENTOS**

À minha Orientadora Ivete Peixoto Pinheiro pelo incentivo e ter me dado a oportunidade de iniciar este trabalho em um momento muito oportuno.

Aos meus pais pelos ensinamentos e exemplos a mim dados, pois sem eles seria impossível chegar até aqui.

À minha esposa pelo incentivo e compreensão do período dedicado a este trabalho.

Aos meus amigos Anderson, Fabrício, Raphael, Gregório, Gabriel e Samuel por terem contribuído na execução de alguns experimentos.

Aos amigos do Senai: Reiler, Wendel, Arlei e Jean, por terem me ajudado também na elaboração de alguns experimentos.

À Loudiana, Dimas e Cláudio pela ajuda em algumas análises de dados aqui apresentadas.

Agradeço também à FINEP pelo financiamento de equipamentos (01.09.0397.00 – CTINFRA 2008; 01.10.0794.00 CTINFRA 2009), FAPEMIG e ao Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais pela bolsa de mestrado.

## RESUMO

Os ferros fundidos alto cromo (FFAC) têm sido amplamente utilizados, especialmente no setor da mineração, na fabricação de componentes envolvendo grandes solicitações de resistência ao desgaste abrasivo. Muitas pesquisas de materiais de alta resistência ao desgaste estão sendo desenvolvidas. O nióbio pode ser adicionado às ligas de ferros fundidos brancos alto cromo para aumentar a resistência ao desgaste. A distribuição e a morfologia dos carbonetos de nióbio (NbC) devem ser controladas para otimizar a resistência ao desgaste da liga, que é aprimorada pela formação destes carbonetos de alta dureza homoganeamente distribuídos. O presente trabalho consistiu na avaliação da influência da adição de 0,5% e 1,0% de nióbio na microestrutura e resistência ao desgaste em uma liga de FFAC 26%Cr e 2,8%C e nióbio em escala residual, com teor de 0,063%Nb. Foi verificada a presença de carbonetos NbC de morfologia fina e enganchada bem como o aparecimento de camadas ricas em nióbio em torno dos carbonetos  $M_7C_3$  podendo atuar como recobrimentos de maior dureza. Houve redução significativa da fração volumétrica de carbonetos com o aumento do teor de nióbio resultando na alteração das microestruturas de eutética para hipoeutética. Os carbonetos NbC impediram a redução da dureza em função da redução da fração volumétrica de carbonetos nas ligas tratadas termicamente, contudo, houve redução da dureza nas ligas sem tratamento térmico devido à maior sensibilidade da dureza em função da fração volumétrica de carbonetos. A liga hipoeutética com 1,0%Nb apresentou perdas de massa equivalentes à liga eutética com teor de nióbio em escala residual em ensaios com carga de 45N e 130N. Os resultados indicaram reduções de perda de massa de até 32,17% com a adição de 0,5%Nb com dureza estatisticamente equivalente à dureza da liga com nióbio residual. A liga com 0,5%Nb e maior resistência ao desgaste abrasivo foi portadora do maior teor de austenita retida (36%), ficando as ligas sem adição de nióbio e 1,0%Nb com 32% e 30% de austenita retida respectivamente.

**Palavras-Chave:** Abrasão, Nióbio, Ferro fundido, Tribologia.

## ABSTRACT

The high chromium cast iron (HCCI) has been widely used, especially in the mining industry when high abrasive wear resistance components are required. Many searches for higher wear resistance materials are being done. Niobium can be added to high chromium cast iron alloys by to increase wear resistance. The distribution and morphology of niobium carbides (NbC) should be controlled to optimize alloy strength, which is enhanced by the formation of these homogeneously distributed high hardness carbides. The present work evaluated the influence of 0.5% and 1.0% Niobium addition in microstructure and wear resistance in a 26% Cr - 2.8%C with Niobium in residual scale, with a content of 0.063% Nb alloy. It was verified a fine and hooked NbC carbides and some NbC rich Niobium layers around  $M_7C_3$  carbides, being able to act as higher hardness coatings. Significant carbides volumetric fraction (CVF) reduction was verified with Niobium increase content, resulting in microstructures changes from eutectic to hypoeutectic morphology. The NbC carbides prevented the hardness reduction due to the CVF reduction in the heat-treated samples, however, the NbC carbides was not enough do prevent the hardness reduction caused by CVF reduction in the as-cast samples because of the higher sensitivity of hardness from CVF content in austenitic matrix. The hypoeutectic 1.0% Nb alloy presented equivalent mass losses to the eutectic with residual scale Niobium content alloy in tests with 45N and 130N loads. The results indicated mass loss reductions up to 32.17% with 0.5%Nb content with statistically equivalent residual Niobium alloy hardness. The higher abrasive resistance alloy (0.5% Nb) presented the highest retained austenite content (36%), no Niobium addition alloy (32%) and 1.0% Nb with 30% of retained austenite content.

**Keywords:** Abrasion, Niobium, Cast iron, Tribology.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Importância relativa dos vários tipos de desgaste.....	13
Figura 2 - Exemplo genérico de tribossistema. ....	18
Figura 3 - Mecanismos de desgaste. ....	18
Figura 4 - Processo de transferência de metal devido à adesão.....	19
Figura 5 - Ilustração esquemática da superfície e subsuperfície da fadiga de contato. .....	20
Figura 6 - Desgaste por oxidação. ....	22
Figura 7 – Abrasão a dois e três corpos.....	23
Figura 8 - Superfície de um corpo de prova de aço ferramenta que sofreu desgaste abrasivo por riscamento por uma esfera de aço para rolamento e partículas abrasivas de diamante.....	24
Figura 9 - Superfície de um corpo de prova de aço ferramenta que sofreu desgaste abrasivo por rolamento por uma esfera de aço para rolamento e partículas abrasivas de SiC. ....	25
Figura 10 - Ilustração do desgaste abrasivo segundo o nível de esforços. ....	26
Figura 11 - Ocorrência dos três micromecanismos de desgaste.....	30
Figura 12 - Relação entre a tenacidade e a dureza de materiais tipicamente utilizados na mineração.....	33
Figura 13 - Variação das durezas em função da FVC.....	35
Figura 14 - Morfologia dos carbonetos eutéticos.....	36
Figura 15 - Microestruturas típica de ferros fundidos brancos alto cromo no estado fundido. ....	37
Figura 16 - Comparação da posição dos limites dos campos <i>liquidus</i> e pontos invariantes entre os trabalhos realizados por Thorpe e Chicco (1985) e Jackson (1970).....	38
Figura 17 - Rotas de resfriamento de ligas comerciais típicas. ....	39
Figura 18 - Carbonetos secundários $M_3C$ na liga A ....	43
Figura 19 - Morfologia dos carbonetos secundários $M_7C_3$ na liga B.....	44
Figura 20 - Morfologia dos carbonetos $M_{23}C_6$ ....	45
Figura 21 - Efeito do nióbio nas ligas estudadas por He-Xing et al. (1993).....	48
Figura 22 - Microscopia eletrônica de varredura das ligas contendo nióbio.....	50
Figura 23 – Propriedades das ligas estudadas ....	51

Figura 24 - Refinamento da microestrutura.....	53
Figura 25 - Morfologia dos carbonetos NbC.....	54
Figura 26 - DRX liga sem Nb e com 2,9%Nb.....	55
Figura 27 - Fração volumétrica de carbonetos.....	55
Figura 28 - Perdas de massa nas diferentes ligas estudadas.....	56
Figura 29 - Variação do teor de nióbio no banho durante os ensaios de dissolução de Fe-Nb comercial em ferro fundido.....	58
Figura 30 - Detalhe da interface de dissolução do pino imerso em um banho de liga Fe-4,3%C a 1420°C por 5 minutos.....	59
Figura 31 - Diagrama que ilustra o efeito da temperatura na rota de dissolução de ferro-nióbio em ferros fundidos.....	60
Figura 32 - Efeito da temperatura de desestabilização sobre o desgaste e dureza das amostras.....	65
Figura 33 - Microscopia eletrônica de varredura de amostra em estado bruto de fusão.....	66
Figura 34 - Microscopia eletrônica de varredura de amostra em estado bruto de fusão.....	67
Figura 35 - Amostras tratadas termicamente.....	67
Figura 36 - Valores de dureza em função da temperatura de desestabilização nas amostras em estado bruto de fusão.....	68
Figura 37 - Valores de dureza em função da temperatura de desestabilização nas amostras recozidas.....	68
Figura 38 - Evolução da fração volumétrica de carbonetos secundários e austenita retida (desestabilizadas por 6 horas).....	69
Figura 39 - Evolução da fração volumétrica de carbonetos secundários e austenita retida (desestabilizadas por 0,5h).....	70
Figura 40 - Desgaste liga II D em abrasômetro tipo roda de borracha.....	71
Figura 41 - Ciclos de tratamento térmico aplicados usando diferentes meios: a) água, b) óleo c) ar e d) ar + sub-zero.....	72
Figura 42 - DRX do FFAC sujeitos a diferentes ciclos térmicos.....	73
Figura 43 - Relação entre dureza e perda volumétrica.....	74
Figura 44 - Exemplos de espectros Mössbauer.....	76
Figura 45 - Fe-Nb granulado.....	80

Figura 46 - Forno Inductotherm com capacidade de 25 kg com pedaços de um rotor de FFAC de bomba de poupa utilizado em mineração. ....	81
Figura 47 - Pastilha vazada em coquilha para análise química .....	83
Figura 48 - Inserção de fluxo de argônio na superfície do metal líquido .....	83
Figura 49 - Vazamento das amostras. ....	84
Figura 50 – Medição de temperatura. ....	84
Figura 51 - Projeto do modelo. ....	85
Figura 52 - Modelo e moldes em areia verde .....	86
Figura 53 - Esquema de identificação das amostras de 30x20x10mm. ....	87
Figura 54 - Plano de corte das amostras de 30x20x10mm. ....	87
Figura 55 - Amostras retificadas para ensaios de desgaste.....	88
Figura 56 - Tratamento térmico. ....	89
Figura 57 - Abrasômetro tipo roda de borracha.....	93
Figura 58 - Areia normal brasileira 50 mesh.....	94
Figura 59 - Difratometria de raios X .....	98
Figura 60 - Microscopias ópticas das ligas sem tratamento térmico .....	101
Figura 61 - Microscopias ópticas das ligas com tratamento térmico .....	103
Figura 62 – MEV e mapeamento químico da FFCr0%Nb .....	105
Figura 63 - MEV e mapeamento químico da FFCr0,5%Nb .....	106
Figura 64 - MEV e mapeamento químico da FFCr1%Nb .....	107
Figura 65 - Espectros EDS FFCr0%Nb STT .....	108
Figura 66 - Espectros EDS FFCr0,5%Nb STT .....	109
Figura 67 - Espectros EDS FFCr1%Nb STT .....	110
Figura 68 - MEV e mapeamento químico da FFCr0%Nb .....	111
Figura 69 - MEV e mapeamento químico da FFCr0,5%Nb .....	112
Figura 70 - MEV e mapeamento químico da FFCr1%Nb – 1500x .....	112
Figura 71 - MEV e mapeamento químico da FFCr0%Nb .....	113
Figura 72 - MEV e mapeamento químico da FFCr0,5%Nb .....	113
Figura 73 - MEV e mapeamento químico da FFCr1%Nb – 9000x .....	114
Figura 74 - Microscopia eletrônica de varredura FFCr1%Nb .....	116
Figura 75 - Espectros EDS FFCr0%Nb TT.....	117
Figura 76 - Espectros EDS FFCr0,5%Nb TT.....	118
Figura 77 - Espectros EDS FFCr1%Nb TT.....	119
Figura 78 - Imagens geradas pelo Fiji Is Just Image J.....	120

Figura 79 - Fração volumétrica dos carbonetos totais nas ligas FFCr0%Nb, FFCr0,5%Nb e FFCr1%Nb.....	121
Figura 80 - Espectro Mössbauer .....	122
Figura 81 - Espectros Mössbauer FFCr com Nb .....	123
Figura 82 - Teores dos constituintes encontrados pela espectroscopia Mössbauer .....	124
Figura 83 - Exemplos de medições de microdureza .....	126
Figura 84 - Microdurezas das ligas sem tratamento térmico e tratadas termicamente .....	126
Figura 85 - Durezas das ligas sem tratamento térmico (STT) e tratadas termicamente (TT) .....	128
Figura 86 – Dureza em função das microdurezas da matriz e carbonetos das ligas tratadas termicamente.....	129
Figura 87 – Dureza em função da austenita retida e FVC das ligas tratadas termicamente.....	130
Figura 88 – Taxas médias de desgaste após 60 minutos com carga de 130 e 45N .....	131
Figura 89 - Taxas de desgaste x FVC x Austenita retida .....	133
Figura 90 - Curvas de massa perdida ao longo do tempo de ensaio com cargas de 45N.....	135
Figura 91 - Regressões das ligas FFCr0%Nb, FFCr0,5%Nb e FFCr1%Nb dos ensaios de desgaste com carga de 45N.....	137
Figura 92 - Curvas de massa perdida ao longo do tempo de ensaio com cargas de 130N.....	138
Figura 93 - Regressões das ligas FFCr0%Nb, FFCr0,5%Nb e FFCr1%Nb dos ensaios de desgaste com carga de 130N.....	139

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação do desgaste abrasivo segundo o nível de esforços. ....	28
Tabela 2 - Faixas de composição química em peso ASTM A532. ....	31
Tabela 3 - Reações invariantes na região rica em ferro do sistema ternário Fe-Cr-C metaestável. ....	40
Tabela 4 - Ligas estudadas por Powell e Laird .....	43
Tabela 5 - Composições químicas em peso (%) analisadas por He-Xing et al. (1993) .....	47
Tabela 6 - Vida útil dos impelidores utilizados em campo .....	49
Tabela 7 - Composições químicas em peso (%) das ligas estudadas por Filipovic et al. (2013).....	49
Tabela 8 – Composições químicas em peso (%) obtidas.....	52
Tabela 9 - Análise EDS nos microconstituintes.....	56
Tabela 10 - Resultados dos ensaios de desgaste e dureza .....	64
Tabela 11 - Tabela de composições químicas (%) em peso desejadas.....	79
Tabela 12 - Análise granulométrica do Fe-Nb após moagem. ....	81
Tabela 13 - Composições químicas (%) – Matérias primas .....	82
Tabela 14 - Parâmetros dos ensaios de desgaste .....	93
Tabela 15 - Adições, teores esperados x obtidos.....	96
Tabela 16 - Composições químicas em peso (%) .....	98
Tabela 17 – Análise ANOVA - FVC.....	121
Tabela 18 - Fração de austenita BC e AC da austenita total .....	125
Tabela 19 – ANOVA das microdurezas sem tratamento térmico .....	127
Tabela 20 - ANOVA das microdurezas com tratamento térmico .....	127
Tabela 21 - ANOVA das durezas com e sem tratamento térmico .....	129
Tabela 22 - Testes t das taxas de desgaste com 130 e 45N .....	132
Tabela 23 – Perda de massa acumulada.....	135

## LISTA DE FLUXOGRAMAS

Fluxograma 1 - Sequências de reações em sistema metaestável da região rica em ferro do diagrama ternário Fe-Cr-C.....	40
Fluxograma 2 - Trabalho experimental.....	78

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	-	Associação brasileira de normas técnicas
ASTM	-	American society for testing materials
AR	-	Austenita retida
DRX	-	Difratometria de raios X
DTA	-	Análise térmica diferencial
FFAC	-	Ferro fundido alto cromo
FVC	-	Fração volumétrica de carbonetos
MEV	-	Microscópio eletrônico de varredura
FFCr0%Nb	-	Liga de ferro fundido alto cromo com nióbio em escala residual
FFCr0,5%Nb-	-	Liga de ferro fundido alto cromo com 0,5% de nióbio
FFCr1%Nb	-	Liga de ferro fundido alto cromo com 1% de nióbio
TT	-	Tratada termicamente
STT	-	Sem tratamento térmico
EDS	-	Espectrômetro de energia dispersiva

## LISTA DE SÍMBOLOS

C	-	carbono
Cr	-	cromo
Fe	-	ferro
Mn	-	manganês
Mo	-	molibdênio
Nb	-	nióbio
NbC	-	carboneto de nióbio
Si	-	silício
Ni	-	níquel
Fe-Nb	-	liga ferro-nióbio comercial com 66% de Nb em sua composição

## SUMÁRIO

INTRODUÇÃO .....	13
1. OBJETIVOS .....	16
1.1. Objetivos específicos .....	16
2. TRIBOLOGIA E DESGASTE .....	17
2.1. Desgaste adesivo.....	19
2.2. Desgaste por fadiga de contato .....	20
2.3. Desgaste por reação triboquímica .....	21
2.4. Desgaste abrasivo.....	22
3. O FERRO FUNDIDO BRANCO E SUAS LIGAS.....	31
3.1. O ferro fundido alto cromo.....	32
3.2. A solidificação do FFAC .....	38
3.3. Da formação dos carbonetos secundários .....	42
3.4. O nióbio nos FFAC.....	45
3.5. A dissolução do Fe-Nb em FFAC.....	57
4. TRATAMENTO TÉRMICO .....	62
6. VERIFICAÇÃO DO TEOR DE AUSTENITA RETIDA POR ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER .....	75
7. MATERIAIS E MÉTODOS .....	78
7.1. Materiais.....	79
7.2. Métodos .....	86
8. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	96
8.1. Eficiência da incorporação do Fe-Nb no FFAC .....	96
8.2. Difração de raios X.....	98
8.3. Análise microestrutural – Microscopia óptica .....	100
8.4. Análise microestrutural – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	104
8.5. Fração volumétrica de carbonetos .....	120

8.6.	Teor de austenita retida .....	122
8.7.	Microdurezas Vickers .....	126
8.8.	Durezas Rockwell C .....	128
8.9.	Ensaio de desgaste abrasivo .....	131
9.	CONCLUSÃO .....	140
10.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	142
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	143

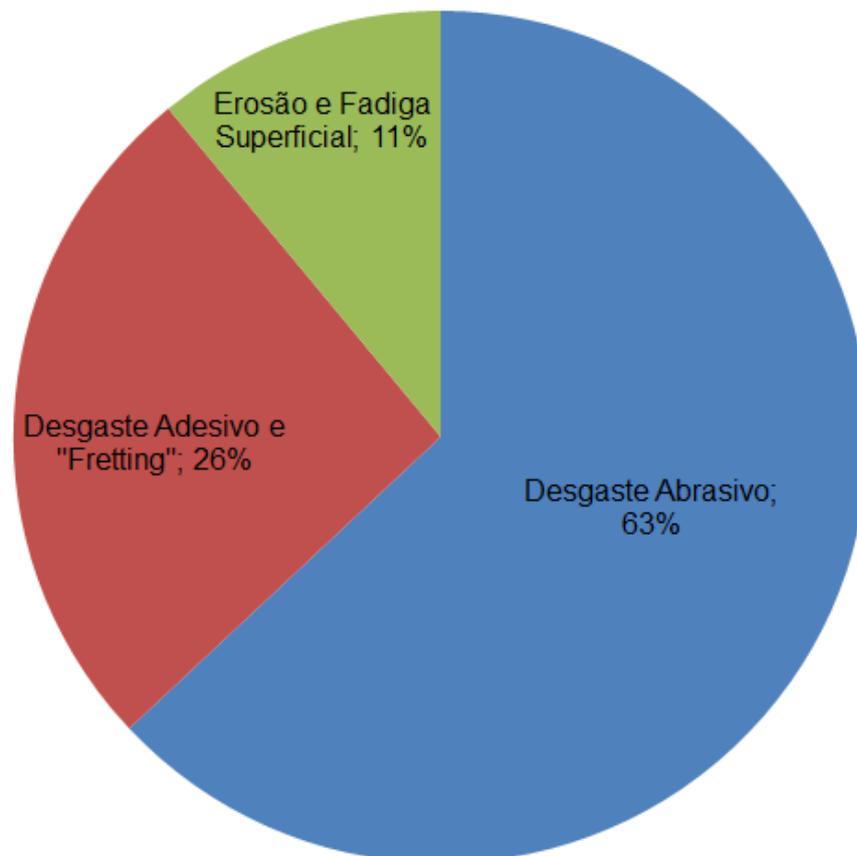
## INTRODUÇÃO

Os gastos originados devido ao desgaste de peças e equipamentos são de grande representatividade em custos totais de produção dos mais diversos tipos de processos.

Dentre os diferentes tipos de desgaste, o abrasivo é o mais encontrado tipo de mecanismo de desgaste nos diferentes campos de aplicação, tais como: mineração, agricultura, siderurgia e petroquímica (PENAGOS, 2016).

Uma estimativa feita por Neale e Gee (2001) mostra que o desgaste abrasivo é o principal gerador de custo da indústria no Reino Unido conforme figura 1.

Figura 1 - Importância relativa dos vários tipos de desgaste.



Fonte: Adaptado de Neale e Gee (2001)

Em processos de extração de minério de ferro, o desgaste é a causa de vários problemas operacionais, e responsável por uma grande parcela dos custos de processamento e manutenção. Durante o beneficiamento de minério de ferro, altas taxas de desgaste abrasivo e erosivo são encontradas devido à geometria e propriedades, como alta dureza, dos particulados processados e características operacionais do processo em si. O desgaste acentuado eleva sensivelmente os custos de produção devido a: (a) vazamentos frequentes; (b) longas paradas para manutenção preventiva e corretiva para troca de placas de desgaste, revestimentos de bombas e tubulações em geral e (c) funcionário efetivo especializado para acompanhamento e execução das manutenções, operação em equipamentos desgastados, trincados e desajustados.

Os processos de desgaste podem ser simulados em laboratório, para isso, diversos equipamentos são construídos com essa finalidade. Dentre os mais conhecidos tipos de equipamentos para este tipo de estudo pode-se citar: tribômetro tipo pino-contra-disco (*pin-on-disc*), abrasômetro tipo roda de borracha entre outros (CASTRO, 2010).

O desgaste abrasivo tem especial importância nas atividades agrícolas, de transporte e de mineração, atividades de importância estratégica para países como Brasil e Colômbia. O Abrasômetro roda de borracha permite realizar ensaios a seco ou a úmido, com alta confiabilidade de resultados, sendo empregado tradicionalmente na indústria de mineração; para classificar materiais quanto a sua resistência ao desgaste (VILLABÓN; SINATORA, 2006).

Os ferros fundidos alto cromo (FFAC) têm sido amplamente utilizados, especialmente no setor da mineração, na fabricação de componentes envolvendo grandes solicitações de resistência ao desgaste abrasivo. Entretanto, para aplicações envolvendo impacto, o seu uso é restrito devido à baixa resistência ao impacto (PENAGOS, 2016).

O ferro-nióbio (Fe-Nb) é utilizado como elemento de adição na elaboração de ferros fundidos, principalmente, para aumentar a resistência ao desgaste. Esta propriedade é melhorada com a formação de carbonetos de nióbio (NbC) que podem ser finos e ficar homoganeamente distribuídos na liga (SILVA et al. 2002).

A distribuição e a morfologia dos carbonetos de nióbio devem ser controladas para otimizar as propriedades mecânicas do produto final visto que carbonetos grosseiros e aglomerados de carbonetos são indesejáveis na microestrutura (CRUZ; FERREIRA NETO; SILVA, 1999).

A assimilação de ferro-nióbio em ferros fundidos é muito lenta quando comparada à assimilação em aços. Isto ocorre devido à menor temperatura de elaboração e a solubilidade reduzida do carboneto de nióbio neste tipo de liga. Desta forma, devem-se tomar alguns cuidados na adição de ferro-nióbio em ferros fundidos para evitar a persistência de fragmentos de ferro-nióbio não dissolvidos no banho (CRUZ; FERREIRA NETO; SILVA, 1999).

Diversos estudos que indicam melhora no desempenho ao desgaste abrasivo de FFAC com a adição de elementos de liga como nióbio, vanádio, titânio, boro e molibdênio, contudo, a utilização de nióbio (Nb) em ferros fundidos seria de particular interesse no caso do Brasil, pois o país possui 98% das jazidas disponíveis no mundo, sendo o único fornecedor de 45 países e representa para a balança comercial brasileira 43% do faturamento externo de toda a indústria nacional de ferro ligas (SILVA, 2001; SOUZA, 2012).

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

Apesar de existirem diversas pesquisas sobre a utilização do nióbio como elemento de liga, os teores de adição e composições que possuem seu desempenho melhorado ainda não são bem estabelecidos, sendo a veracidade deste ganho muitas vezes questionada.

Desta forma, o presente trabalho pretende contribuir com novos dados sobre o assunto.

## **1. OBJETIVOS**

Avaliar o efeito da adição de baixos teores de nióbio na microestrutura e resistência ao desgaste abrasivo de uma liga de ferro fundido alto cromo (FFAC) conforme ASTM 532IIIA.

### **1.1. Objetivos específicos**

- Verificar a influência da adição de 0,5 e 1,0% de nióbio na microestrutura e morfologia dos constituintes de uma liga de FFAC ASTM 352IIIA.
- Verificar a distribuição, quantidade e morfologia dos carbonetos NbC formados.
- Avaliar o efeito das variações microestruturais nas microdurezas dos constituintes, dureza e resistência à abrasão das ligas.

## 2. TRIBOLOGIA E DESGASTE

“Tribologia” vem do grego “Τριβο” e “Λογος”, respectivamente, “tribos” que significa roçar-esfregar e “logos”, estudo. A tribologia se dedica, ao estudo do desgaste, do atrito e, por conseguinte, da lubrificação, como forma tradicional de minimizar aqueles dois fenômenos. A tribologia apoia-se na mecânica, física, química e ciências dos materiais (SINATORA, 2005).

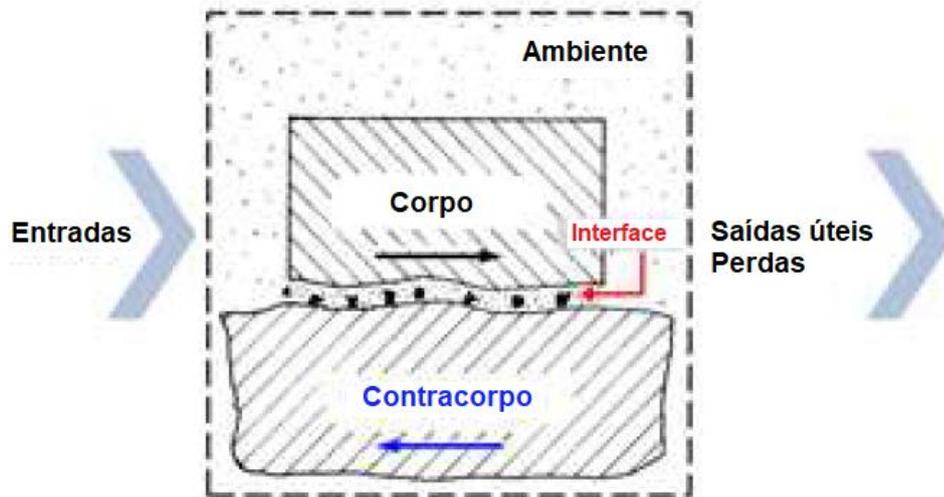
O desgaste é uma parte da ciência da tribologia que gera a perda progressiva de material ou da funcionalidade de uma superfície sólida por causa da ação mecânica do contato de um sólido, líquido ou gás (STACHOWIAK, 2006).

[...] Estimativas recentes para a Alemanha mostram perdas de 5 % do PNB, ou 35 bilhões de Euros por ano (GESELCHAFT, 2005). As estimativas de reduções de gastos apresentadas no relatório de 1966, reiteradas em 1990, (JOST, 1990) são de que apenas mediante o uso do conhecimento existente pode-se reduzir as perdas por desgaste em 20 %. [...] Com base nestas informações, e considerando-se o PNB do Brasil em 2004 de 1,7 trilhões de reais, obtêm-se estimativas de perdas por desgaste entre 17 (1 %) a 104 (6 %) bilhões de reais por ano. As economias nacionais possíveis (reduções de custos produtivos) apenas com a aplicação do conhecimento existente seriam de 3,4 a 20 bilhões de reais anuais [...] (SINATORA, 2005, p.01).

É amplamente reconhecido, dentro do estudo da tribologia, que a resposta de um componente quando submetido a situações de atrito e desgaste não depende apenas das propriedades do material, mas também de cada um dos elementos que compõem o tribossistema, como: corpo, contracorpo, meio ambiente e o meio interfacial (PENAGOS, 2016). Exemplos genéricos dos componentes de um tribossistema podem ser verificados na figura 2.

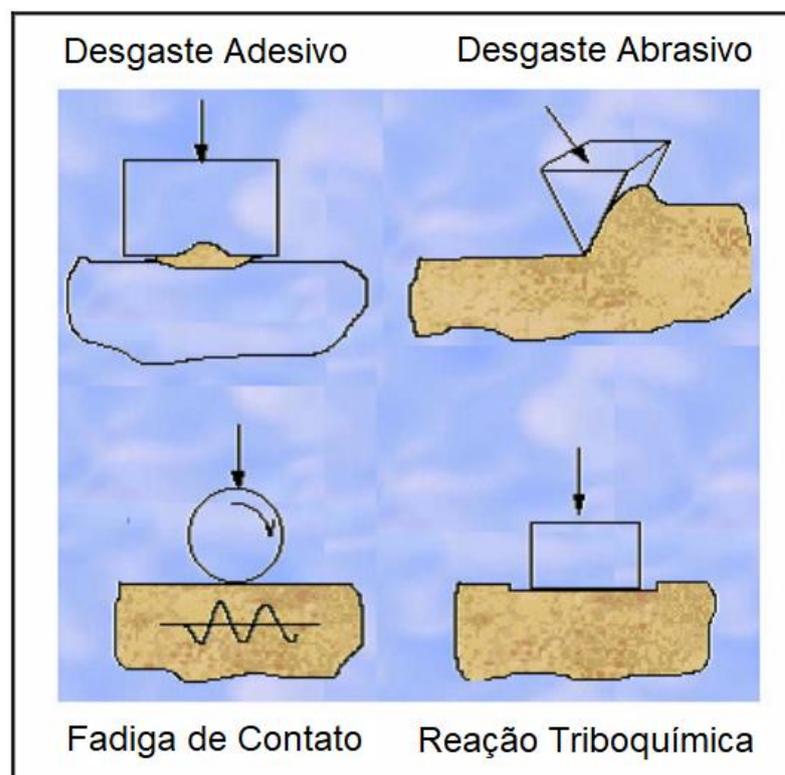
Segundo a norma DIN 50320 apud Oliveira (2015), podem-se destacar quatro tipos de mecanismos de desgaste: desgaste abrasivo, desgaste adesivo, desgaste por fadiga de contato e desgaste por reação triboquímica, conforme figura 3:

Figura 2 - Exemplo genérico de tribossistema.



Fonte: Adaptado por Penagos (2016) de ZUM GAHR (1987) e Leal (1981).

Figura 3 - Mecanismos de desgaste.

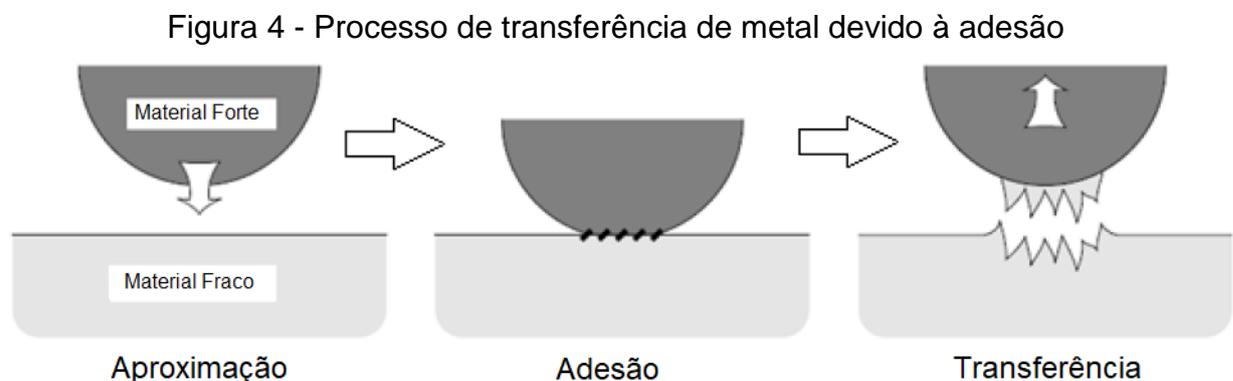


Fonte: DIN 50320 (1998 apud OLIVEIRA, 2015)

## 2.1. Desgaste adesivo

O desgaste adesivo ocorre quando a ligação adesiva entre as superfícies é suficientemente forte para resistir ao deslizamento. Como resultado dessa adesão, uma deformação plástica é causada na região de contato gerando uma trinca que pode se propagar levando à geração de um terceiro corpo e a uma transferência completa de material (KATO, 2001 apud RADI et al. 2007).

O desgaste por adesão pode ocorrer quando uma superfície desliza sobre outra e está relacionado com o contato e interação entre as asperezas das duas superfícies. Nestas situações, geram-se forças de atração nos pontos de contato das asperezas, que podem ser de caráter covalente, iônico, metálico ou pelas forças de Van der Waals. Como a área de contato nas asperezas é muito pequena, desenvolvem-se localmente altas pressões de contato que provocam deformação plástica, adesão e conseqüentemente a formação de junções localizadas (SCHUITEK, 2007). Uma ilustração esquemática pode ser verificada na figura 4.



Fonte: Stachowiak (2000 apud DUARTE, 2014)

O deslizamento relativo das duas superfícies em contato provoca a ruptura dessas junções acompanhada, frequentemente, da transferência de material de uma superfície para a outra. A formação e ruptura dessas junções serão influenciadas por fatores como limpeza das superfícies (presença de óxidos ou outros filmes), meio ambiente (ar ou vácuo) e as propriedades físicas e químicas dos materiais deslizantes. Posteriormente, os fragmentos aderidos a uma superfície, podem se destacar e em

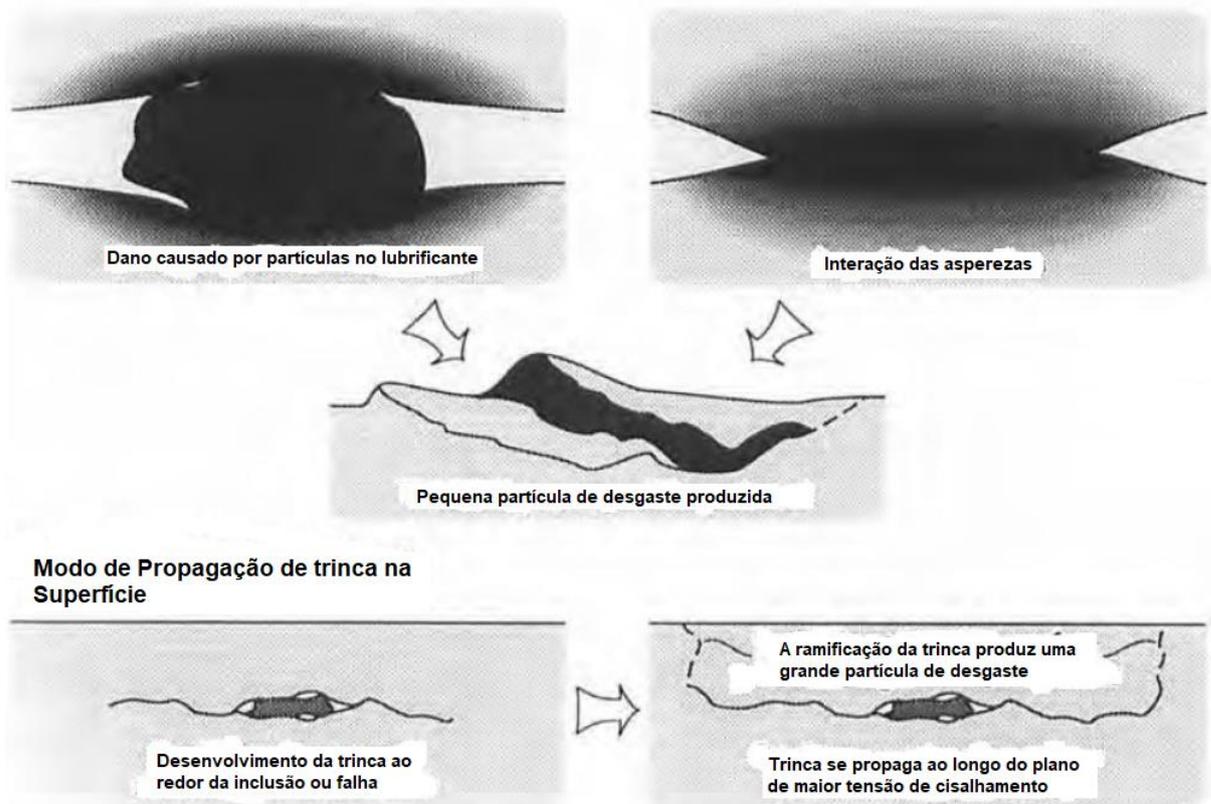
seguida voltar à superfície inicial, ou podem ser convertidos diretamente em resíduos de desgaste (SCHUITEK, 2007).

## 2.2. Desgaste por fadiga de contato

O desgaste devido à fadiga na superfície pode ser caracterizado pela formação de trinca e descamação causada pelo repetitivo e alternado carregamento de superfícies sólidas. O contato rolante e deslizante dos sólidos ou líquidos pode resultar em fadiga cíclica na superfície. Fadiga localizada pode ocorrer na escala microscópica devido ao contato deslizante repetitivo das asperezas na superfície dos sólidos em movimento relativo (PEREIRA, 2010).

A falha por fadiga segue a seguinte sequência: deformação elástica, deformação plástica, encruamento, formação e propagação de trincas conforme figura 05.

Figura 5 - Ilustração esquemática da superfície e subsuperfície da fadiga de contato.



Fonte: Stachowiak (2003 apud PEREIRA, 2010)

### 2.3. Desgaste por reação triboquímica

O desgaste por reação triboquímica (ou corrosivo) ocorre em meios corrosivos, líquidos ou gasosos. Neste tipo de desgaste são formados produtos de reação devido às interações químicas e eletroquímicas. Essas reações são conhecidas como reações triboquímicas e produzem uma intercamada na superfície que depois é removida (KATO, 2001 apud RADI et al. 2007).

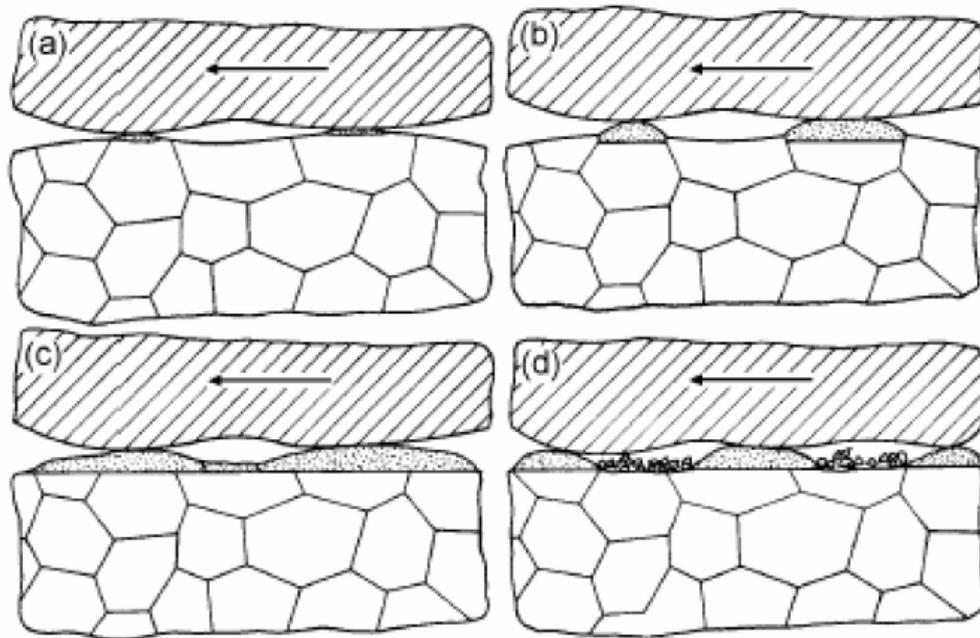
Muitas vezes é designado apenas por desgaste por oxidação, já que é a condição normalmente mais influente para esse mecanismo (SCHUITEK, 2007).

O atrito provocado pelo contato entre duas superfícies deslizando uma sobre outra, produz picos de temperatura nas áreas reais de contato. A magnitude dessas temperaturas varia com a velocidade relativa das superfícies e propriedades dos materiais envolvidos, podendo alcançar algumas centenas de graus Celsius (ZUM GAHR, 1987).

Hutchings (1992 apud SCHUITEK, 2007) afirma que para a maioria dos metais são necessárias apenas velocidades de deslizamento moderadas para que essas regiões de alta de temperatura sejam grandes o suficiente para formar ilhas ou platôs de óxido, as quais crescem até uma espessura crítica formando camadas protetoras das superfícies que reduzem o contato metal-metal.

Uma das teorias que explica o mecanismo pelo qual as partículas de óxido se tornam fragmentos de desgaste sugere que o óxido formado na ponta de uma aspereza é removido quando acontece o contato com a outra superfície de desgaste, e essa aspereza sem óxido será oxidada novamente. O novo óxido formado será removido outra vez durante o contato com o contracorpo. Esse processo de desgaste continua mediante a remoção e o ressurgimento das camadas protetoras das superfícies de contato e é conhecido como oxidação-raspagem- reoxidação. As finas partículas de óxido removidas desta forma se aglomeram e podem chegar a formar grandes partículas antes de serem finalmente removidas como fragmentos de desgaste, as quais podem provocar abrasão das superfícies em contato, como é representado na figura 6 (SCHUITEK, 2007).

Figura 6 - Desgaste por oxidação.



a) formação ilhas de óxido, b) e c) crescimento dessas ilhas, e d) destruição das camadas oxidadas e formação de novas ilhas de óxido com fragmentos de desgaste entre as duas superfícies

Fonte: adaptado por Schuitek (2007) de Zum Gahr (1987)

#### 2.4. Desgaste abrasivo

A norma ASTM G40 (2015) define abrasão como "desgaste resultante da interação entre partículas ou asperezas duras forçadas contra uma superfície sólida e com movimento ao longo da mesma".

Frequentemente a abrasão é classificada de duas maneiras: de acordo com número de corpos envolvidos no contato tribológico (abrasão a dois e a três corpos) e o nível de esforços (abrasão sob altos esforços, abrasão sob baixos esforços e *gouging abrasion*) (PENAGOS, 2016).

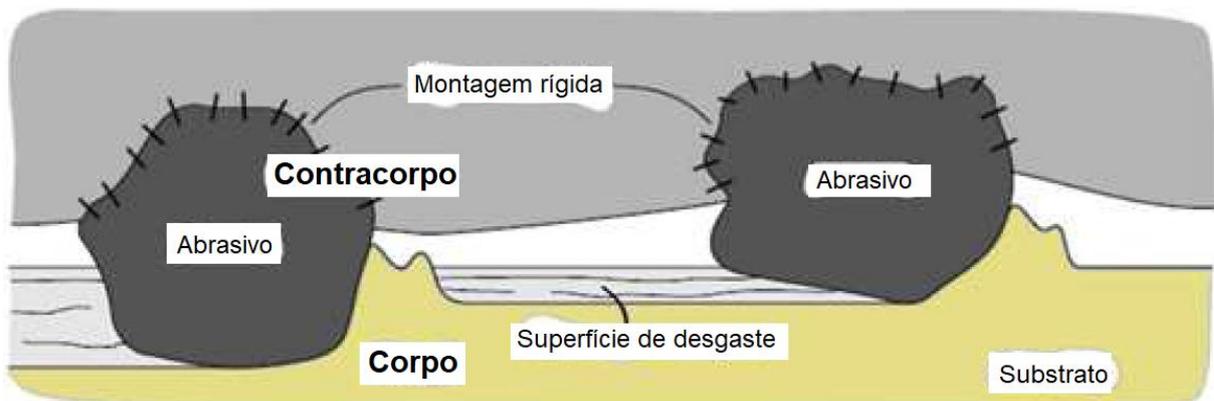
Entretanto, após avaliar publicações anteriores, Gates (1998) afirma que as classificações de abrasão a dois e três corpos e altos ou baixos esforços possibilitam interpretações errôneas, causando divergências em análises de sistemas abrasivos.

Desta forma, o autor sugere que a abrasão seja classificada em três regimes: moderado, severo e extremo.

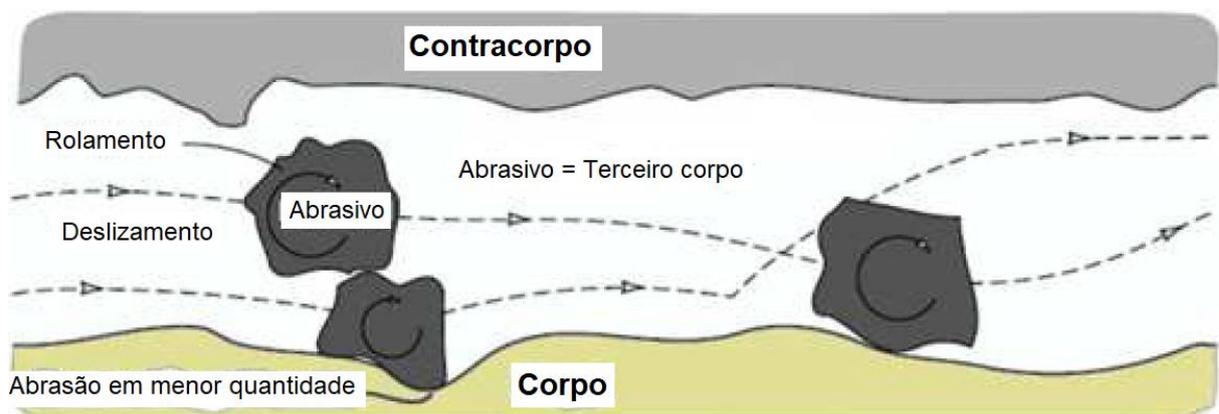
#### 2.4.1. Abrasão a dois e três corpos

Nesta classificação proposta inicialmente por Burwell (1957 apud PENAGOS, 2016), o modo de desgaste é determinado pela forma em que as partículas atravessam a superfície do contato tribológico. Um desenho esquemático pode ser verificado na figura 7.

Figura 7 – Abrasão a dois e três corpos.



(a) desgaste com abrasivo fixo (abrasão a dois corpos)



(b) desgaste com abrasivo solto (abrasão a três corpos)

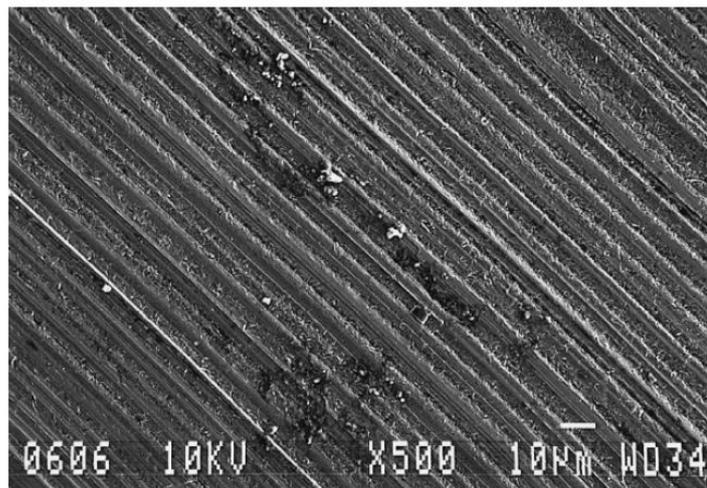
Fonte: Stachowiak et al. (1994, apud PENAGOS, 2016)

Quando uma aspereza dura da superfície de contato ou uma partícula rigidamente fixada a esta desliza sobre a superfície de desgaste, formando sulcos ou ranhuras

lineares na direção de deslizamento, o modo de desgaste abrasivo são dois corpos por deslizamento. Por outro lado, quando a partícula de desgaste está livre para rolar ou mesmo deslizar na região de contato, o modo de desgaste abrasivo é de três corpos ou por rolamento. Para este segundo caso, uma topografia aleatória e sem características de direcionalidade é verificada na superfície de desgaste (TREZONA et al. 1999; STACHOWIAK; BATCHELOR, 2000; NEALE, 1995 apud DUARTE, 2014). Os ensaios de desgaste a dois corpos produzem taxas de desgaste entre uma e três ordens de grandeza maiores do que os ensaios de desgaste abrasivo a três corpos nas mesmas condições de carregamento (RABINOWICZ et al. 1961 apud PENAGOS, 2016).

A figura 8 mostra uma imagem típica de uma superfície que sofreu desgaste abrasivo por riscamento durante ensaio de microabrasão, com carga relativamente alta e baixa concentração de pasta abrasiva. Observa-se que as ranhuras formadas durante o desgaste são paralelas entre si. Isso mostra que as partículas, durante os ensaios, incrustaram na esfera, produzindo desgaste abrasivo por riscamento (COZZA, 2006).

Figura 8 - Superfície de um corpo de prova de aço ferramenta que sofreu desgaste abrasivo por riscamento por uma esfera de aço para rolamento e partículas abrasivas de diamante

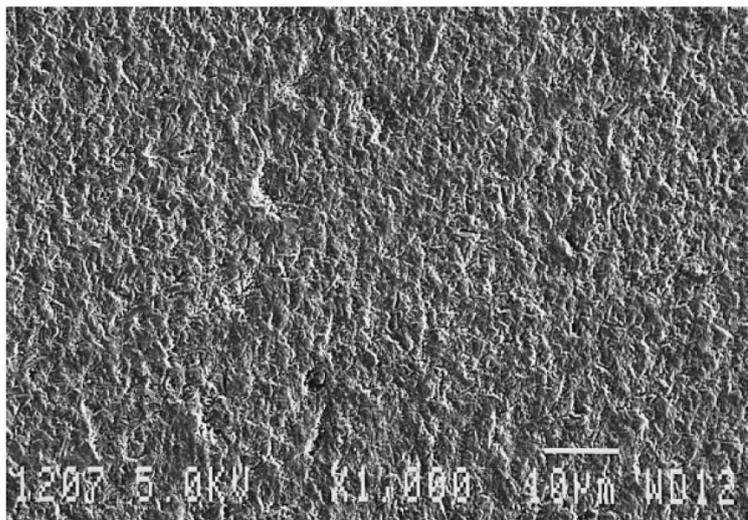


Fonte: Trezona; Allsopp; Hutchings (1999)

A figura 9 mostra a imagem de uma superfície que sofreu desgaste abrasivo por rolamento durante ensaio de microabrasão com uma elevada concentração de pasta abrasiva, e baixa força normal. Observa-se que, diferentemente da figura 8, não foi

formado um padrão para as marcas de desgaste. As mesmas formaram-se aleatoriamente. Isso mostra que as partículas permaneceram livres durante os ensaios (COZZA, 2006).

Figura 9 - Superfície de um corpo de prova de aço ferramenta que sofreu desgaste abrasivo por rolamento por uma esfera de aço para rolamento e partículas abrasivas de SiC.



Fonte: Trezona; Allsopp; Hutchings (1999)

Contudo, vários autores como, Gates (1998), Trezona, Allsopp e Hutchings (1999) e Penagos (2016) argumentam que existem inconsistências na interpretação destas classificações.

Na medida em que se dispõe de metodologias para identificar os mecanismos atuantes nos casos práticos, parece pouco produtiva a insistência na classificação de dois e três corpos. Como exemplo, no caso da configuração do ensaio roda de borracha (amplamente aceito na literatura como desgaste abrasivo a três corpos), em determinado momento os abrasivos podem ficar fixos no contracorpo de borracha, podendo assim coexistir desgaste pelo deslizamento da partícula, provavelmente gerando microcorte, e pelo rolamento da partícula, provavelmente gerando impressões (GATES, 1998; PENAGOS, 2016).

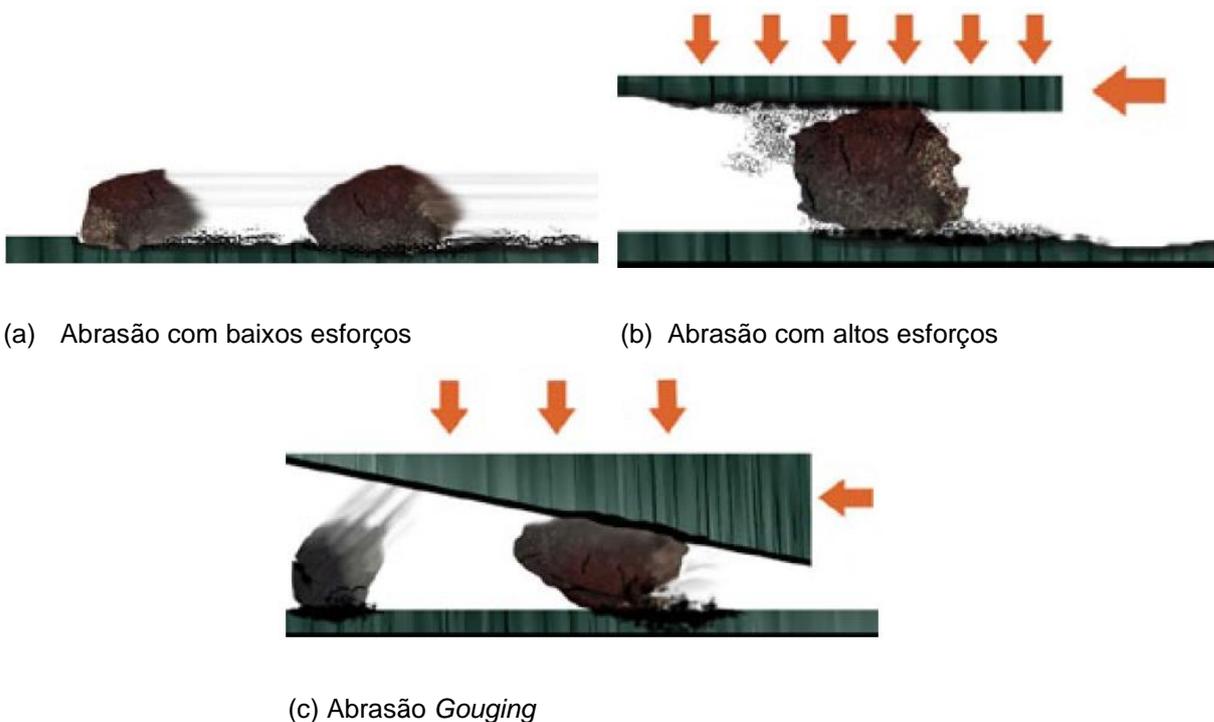
Outro exemplo é o do minério escoando livremente em um chute, normalmente considerado como abrasão a dois corpos, mesmo que as partículas estejam livres

para rolar e apresente taxas de desgaste muito baixas, quando comparada com outros exemplos de abrasão a dois corpos (TREZONA; ALLSOPP; HUTCHINGS, 1999).

#### 2.4.2. Abrasão por baixos e altos esforços e gouging

Esta classificação divide o desgaste abrasivo nas seguintes categorias: *gouging*, altos esforços (ou *grinding*) e baixos esforços, a qual parece focar casos de abrasão ocorrentes em indústrias mineradoras (GATES, 1998). Uma ilustração destes sistemas pode ser observada na figura 10.

Figura 10 - Ilustração do desgaste abrasivo segundo o nível de esforços.



Fonte: Metso (2011)

A distinção entre baixos e altos esforços é dada pela ocorrência ou inexistência de fratura do abrasivo durante o processo de abrasão. Com a fratura do abrasivo, o sistema é classificado como altos esforços, caso contrário, baixos esforços (GATES, 1998).

Gates (1998) destaca que esse sistema de classificação pode levar a algumas confusões, exemplificando o ensaio pino sobre lixa, que é classificado como altos esforços, porém, a carga aplicada é baixa. No teste pino sobre lixa o material passa sempre por uma área de abrasivo novo, com partículas afiadas, fazendo com que o teste se torne similar a um sistema de abrasão de altos esforços, pois na abrasão a altos esforços as partículas se quebram, gerando novas arestas afiadas.

A abrasão classificada como *gouging* é utilizada para classificar sistemas com abrasivos grosseiros (rochas) e altíssimos esforços, causando sulcos macroscopicamente visíveis (GATES, 1998).

No *gouging* há presença de grandes partículas sob altos carregamentos compressivos ou impactos. Na abrasão a altos esforços os particulados são menores quando comparados aos do sistema *gouging*, mas também sob altos esforços compressivos (METSO, 2011).

Em sistemas abrasivos a baixos esforços, não há carregamento externo compressivo. A abrasão ocorre enquanto o abrasivo se desliza na superfície de desgaste (METSO, 2011).

#### 2.4.3. A classificação nos regimes: moderado, severo e extremo

Com as lacunas existentes nas classificações citadas anteriormente, Gates (1998) propôs a classificação do desgaste abrasivo de acordo com a severidade, pois neste sistema de classificação as possibilidades de erros são diminuídas. A proposta visa uma diferenciação de forma qualitativa dos sistemas de desgaste moderado, severo e extremo. As variáveis que definiriam esta classificação referem-se a condições da partícula abrasiva (tamanho, angulosidade e restrição ao movimento) e os níveis de tensão aplicada. Diferentes combinações de valores destas variáveis definiriam diferentes níveis de severidade do sistema. A proposta apresentada por Gates (1998) encontra-se resumida na tabela 1.

Tabela 1 - Classificação do desgaste abrasivo segundo o nível de esforços.

Situação Típica	Modo de desgaste abrasivo		
	Moderado	Severo	Extremo
Tamanho do abrasivo	Pequeno	Médio	Grande
Restrição	Sem restrição	Parcialmente restringida pelo contracorpo	Grande restrição
Forma do abrasivo	Arredondada	Aguda	Aguda
Tensão de contato	Baixa - insuficiente para fraturar o abrasivo	Moderado - suficiente para fraturar o abrasivo	Muito elevada - pode causar fraturas macroscópicas ou fratura frágil do material a ser desgastado
Mecanismo predominantes	Microsulcamento	Microcorte	Microcorte e/ou microfratura
Termos equivalentes	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Abrasão a baixos esforços</li> <li>• Riscamento</li> <li>• Abrasão a três corpos sob baixos esforços</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Abrasão por altos esforços</li> <li>• Moagem (grinding abrasion)</li> <li>• Abrasão a três corpos sob altos esforços</li> <li>• Abrasão a dois corpos sob baixos esforços</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Britagem (gouging abrasion)</li> <li>• Abrasão a dois corpos sob altos esforços</li> </ul>

Fonte: Adaptado de Gates (1998)

#### 2.4.4. Mecanismos de desgaste abrasivo

Os mecanismos causadores do desgaste abrasivo são: por deformação plástica e por fratura frágil (HUTCHINGS, 1992 apud SCHUITEK, 2007).

Na fratura frágil, o trincamento ocorre em contatos repetidos quando as partículas duras concentram tensões maiores que o limite de resistência nas superfícies dos materiais, geralmente, frágeis. Nestes casos, grandes fragmentos de desgaste são destacados das superfícies devido à formação e propagação de trincas (HUTCHINGS, 1992 apud SCHUITEK, 2007).

Nos mecanismos por deformação plástica envolvidos na abrasão podem existir 3 micromecanismos: microcorte, sulcamento e formação de proa (HUTCHINGS, 1992 apud SCHUITEK, 2007).

Durante o sulcamento, a simples passagem de uma partícula abrasiva não provoca a remoção de material da superfície que está sendo desgastada. Uma proa é formada na frente da partícula abrasiva e o material é continuamente deslocado para os lados, formando um sulco. Não ocorre perda de massa neste caso. Embora o sulcamento de uma única partícula abrasiva não cause perda de massa, a ação conjunta de várias partículas abrasivas atuando simultânea e sucessivamente sobre a mesma superfície, pode deslocar o material das bordas de um lado para outro, repetidas vezes, provocando o destacamento de uma lasca por fadiga de baixo ciclo (SCHUITEK, 2007).

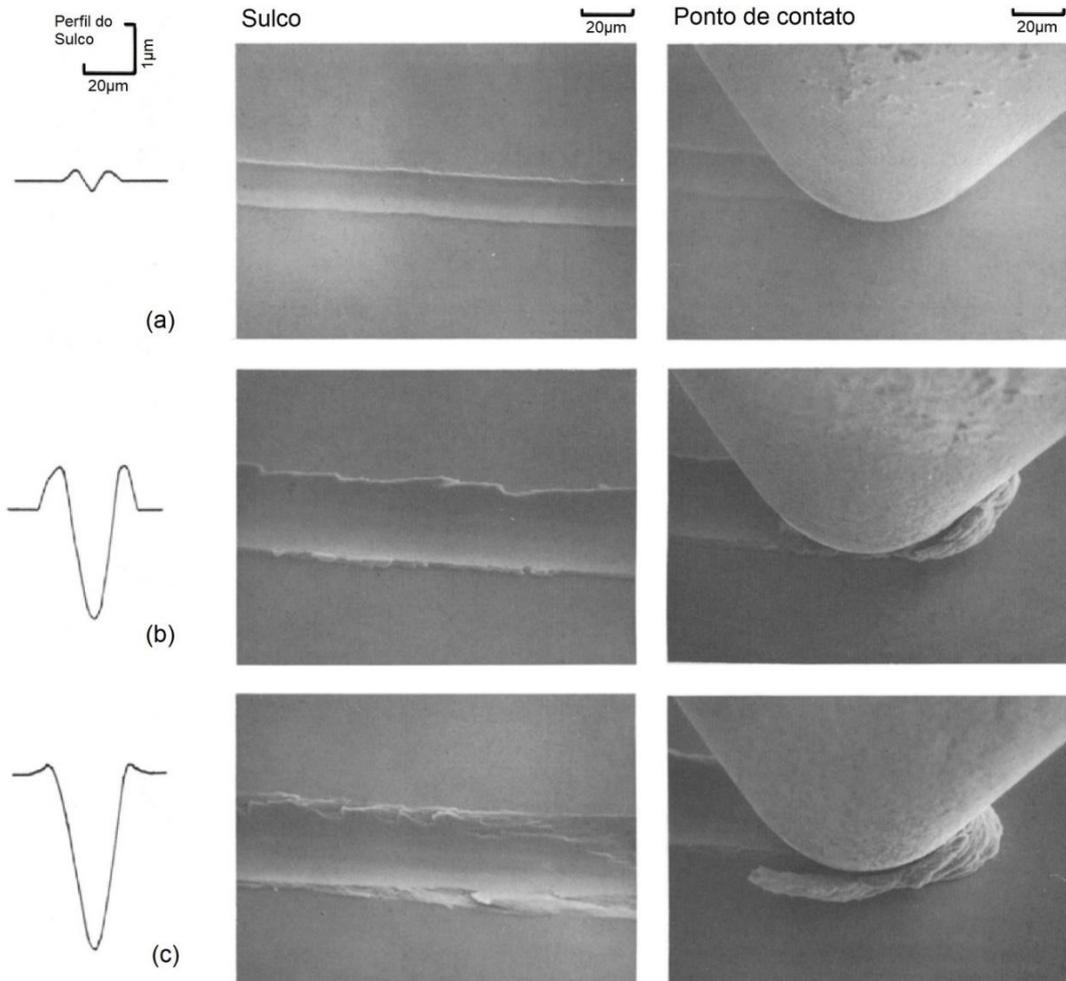
Em um mecanismo de microcorte, o material é forçado sobre uma zona de cisalhamento e escoia sobre a face frontal da partícula. Este micromecanismo é exatamente o mesmo que o causado por uma ferramenta de ponta única em um processo de usinagem ortogonal, por exemplo, o torneamento. Por definição, a perda de massa é de valor igual ao volume do sulco deixado como marca de desgaste, ou seja, todo o material deslocado pela partícula é removido na forma de cavacos (SCHUITEK, 2007).

Em situações de desgaste abrasivo, o mecanismo de microcorte atua conjuntamente com o sulcamento. Existe o material removido na forma de cavacos, mas também a formação de cristas nas laterais dos sulcos (SCHUITEK, 2007).

A formação de proa é um micromecanismo intermediário ao sulcamento e microcorte, onde também ocorre remoção de material (SCHUITEK, 2007).

A figura 11 apresenta os três micromecanismos de desgaste citados: (a) sulcamento; (b) formação de proa e (c) microcorte. Do lado esquerdo apresenta-se o perfil do sulco obtido, no centro o sulco obtido no material e do lado direito o ponto de contato do agente responsável pelo desgaste.

Figura 11 - Ocorrência dos três micromecanismos de desgaste.



(a) sulcamento; (b) formação de proa e (c) microcorte; em função da profundidade penetração

Fonte: Hokkirigawa; Kato; Li, (1988)

### 3. O FERRO FUNDIDO BRANCO E SUAS LIGAS

As ligas de ferro fundido branco são materiais duros e frágeis, utilizados em aplicações que exijam resistência ao desgaste. O ferro fundido branco é uma liga Fe-C que sofre a reação eutética durante a solidificação, segundo a versão metaestável do diagrama Fe-C. Logo, o carbono aparece na forma combinada de Fe<sub>3</sub>C, sendo o eutético formado por austenita e cementita (Fe<sub>3</sub>C), ou seja, ledeburita. Teores baixos em carbono e silício e elevadas taxas de arrefecimento inibem a formação de grafita favorecendo a formação dos ferros fundidos brancos (DAVIS, 1996 apud SANTOS, 2009)

Os elementos níquel, cromo e molibdênio são geralmente usados, isolados ou combinados, para aumentar a resistência ao desgaste. A utilização de cromo em teores entre 12 e 35% em ligas de ferro fundido branco confere resistência à corrosão e à oxidação em altas temperaturas, além de aumentar a resistência à abrasão (CHIAVERINI, 2008).

A norma ASTM A532 caracteriza um grupo de ferros fundidos brancos ligados de forma a assegurar elevada resistência ao desgaste abrasivo em aplicações como moagem, trituração e transporte de materiais. A composição destes materiais encontra se apresentada na tabela 2. A norma classifica estes ferros em três classes; a classe I representa os níquel - cromo ou Ni – Hard, a classe II os cromo – molibdênio e a classe III os de alto cromo (DAVIS, 1996 apud SANTOS, 2009).

Tabela 2 - Faixas de composição química em peso ASTM A532.

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

Fonte: ASTM A-532 (2014)

Os ferros brancos níquel – cromo ou Ni– Hard classe I da norma ASTM A532 (Tabela 2) são materiais consumidos em larga escala em operações de exploração de minas como moagem e trituração de materiais como minério, carvão e areia. Apresentam como principal elemento de liga o níquel, isto porque a adição de 3 a 5% deste elemento inibe a formação de perlita, assegurando a formação de martensita durante o arrefecimento na moldação, embora apresentando uma quantidade significativa de austenita residual à temperatura ambiente. O cromo é adicionado em teores de 1,4 a 4% para contrariar o efeito grafitizante do níquel, assegurando a formação e estabilidade dos carbonetos (DAVIS, 1996 apud SANTOS, 2009).

### **3.1. O ferro fundido alto cromo**

Os ferros fundidos alto cromo (FFAC) são basicamente ligas de Fe-Cr-C com carbono variando de 1,5% a 4,0% e o cromo entre 11% e 30%. Estas contêm ainda silício, manganês, fósforo e enxofre trazidos pelas matérias primas. Sua microestrutura é constituída de carbonetos do tipo  $M_7C_3$  de elevada dureza (normalmente entre 1300 e 1800 HV<sub>0,05</sub> embutidos em uma matriz tratada termicamente (SINATORA; ALBERTIN, 1991 apud PEREIRA, 2012).

Os FFAC possuem elevada resistência à abrasão e à corrosão e, portanto, são amplamente utilizados na indústria, especialmente no campo da mineração. Essas elevadas propriedades de resistência ao desgaste são dadas pela combinação de uma fase dura (eutético de carbonetos) dentro de uma matriz ferrosa. Comumente é usada matriz martensítica obtida por tratamento térmico, que proporciona resistência à abrasão e suporte aos carbonetos. Em compensação a sua elevada dureza, os FFAC apresentam baixa resistência ao impacto, portanto, somente são usados em componentes para aplicações que não demandam elevadas energias de impacto. A dureza e a tenacidade são propriedades que, geralmente, variam em direções opostas. A figura 12 mostra o posicionamento dos FFAC frente aos outros materiais típicos utilizados na mineração (PENAGOS, 2016).

Figura 12 - Relação entre a tenacidade e a dureza de materiais tipicamente utilizados na mineração.



Fonte: Adaptado de Metso (2011)

A alta resistência ao desgaste é devida, principalmente, à presença de carbonetos primários e/ou eutéticos do tipo  $(Fe, Cr)_7C_3$  numa matriz predominantemente austenítica ou martensítica (ZUM GAHR; ELDIS, 1980).

Esses carbonetos, do tipo  $M_7C_3$ , têm a letra M representando um complexo metálico formado por Fe e Cr, em proporções que variam de acordo com a relação Cr/C e alguns outros elementos que estiverem, eventualmente, presentes na liga considerada (TABRETT; SARE; GHOMASHCHI, 1996).

Fatores como tamanho, forma e distribuição de carbonetos, tratamentos térmicos, presença de elementos de liga e quantidade de austenita retida têm influência nas propriedades de desgaste do material (ZUM GAHR, 1987).

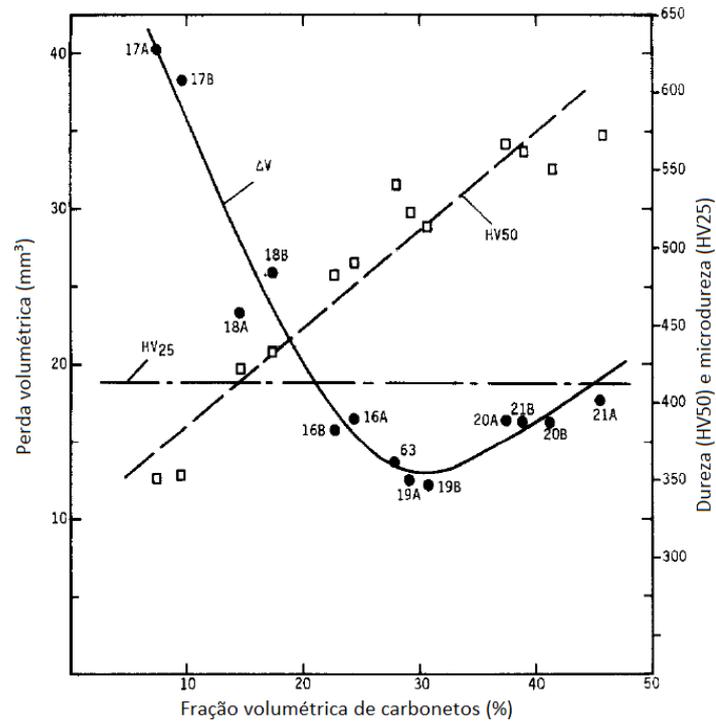
De forma geral, a literatura indica que há uma condição ótima de resistência à abrasão do FFAC, correspondente a liga de composição eutética com matriz martensítica. O valor da fração volumétrica dos carbonetos (FVC) na liga eutética (em torno de 30%) é suficiente para proteger a matriz sem induzir um comportamento frágil, e a matriz martensítica (de dureza maior do que a austenita) proporciona sustentação mecânica aos carbonetos (PENAGOS, 2016).

Considerado um marco sobre o desgaste em FFAC, a figura 13 mostra o estudo elaborado por Zum Gahr (1980). Pode ser observado na figura 13 (a) as taxas de desgaste em matriz austenítica e na 13 (b) em uma matriz predominantemente martensítica. Comparando-se a figura 13 (a) com a 13 (b), nota-se um descolamento da curva da taxa de desgaste para baixo da liga com matriz austenítica para a matriz predominantemente martensítica, indicando que a matriz predominantemente martensítica possui melhor desempenho ao desgaste para as ligas estudadas.

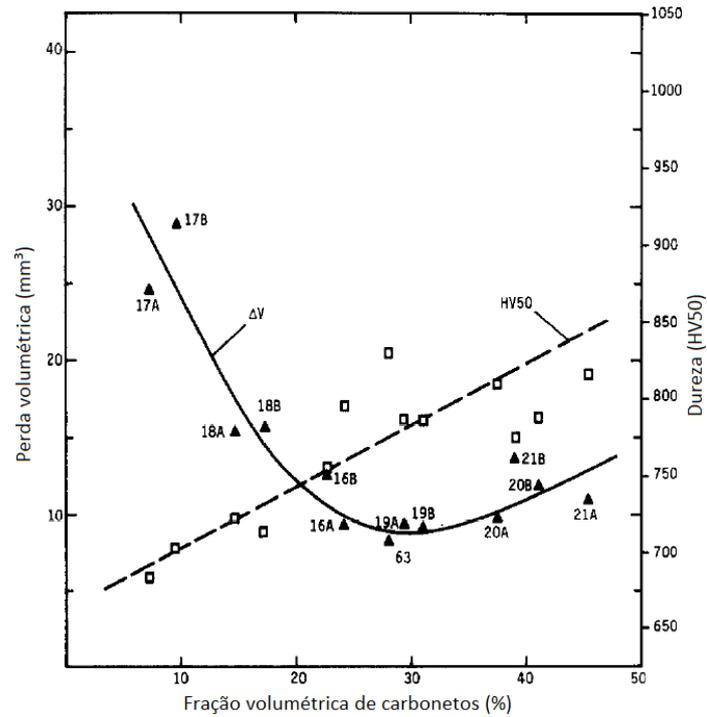
Dentre vários parâmetros, Zum Gahr (1980) analisa a dureza de ligas FFAC em função da FVC. Nota-se que na figura 13 (a), para uma boa aproximação, a microdureza da matriz (HV0,025) manteve-se constante para a faixa analisada e que nessa condição a dureza (HV0,05) da liga aumentou proporcionalmente com o aumento da FVC. A figura 13 (b) mostra que as ligas com matriz predominantemente martensíticas também indicaram aumento da dureza proporcionalmente à FVC, mas pode-se observar que a reta traçada pelo autor na condição de matriz predominantemente austenítica possui maior inclinação ( $\text{tg}\theta \cong 6$ ) do que a condição de matriz predominantemente martensítica ( $\text{tg}\theta \cong 4$ ), indicando que a dureza aumenta de forma mais sensível em função da FVC em matriz austenítica do que martensítica.

No estudo realizado por Maratray (1971 apud REGATTIERI, 2005), os carbonetos primários e eutéticos destas ligas são do tipo  $M_7C_3$ . A estrutura eutética depende da quantidade de austenita formada no começo da solidificação. Quando, após a solidificação, o volume residual da fase austenita é pequeno, os carbonetos têm uma tendência de formar agregados interdendríticos. Com uma fração volumétrica de carbonetos entre 20 e 30 %, o agregado eutético é constituído por lamelas radiais de carbonetos. A partir de pontos situados nos centros dos espaços interdendríticos o agregado deixa de ser “radial” e assume um aspecto lamelar quando a fase austenítica não constitui mais um obstáculo para a formação do eutético como pode ser observado na figura 14. Finalmente, entre 35 a 40%, os carbonetos primários aparecem sobre a forma de grandes cristais hexagonais e são envolvidos por uma rede eutética.

Figura 13 - Variação das durezas em função da FVC



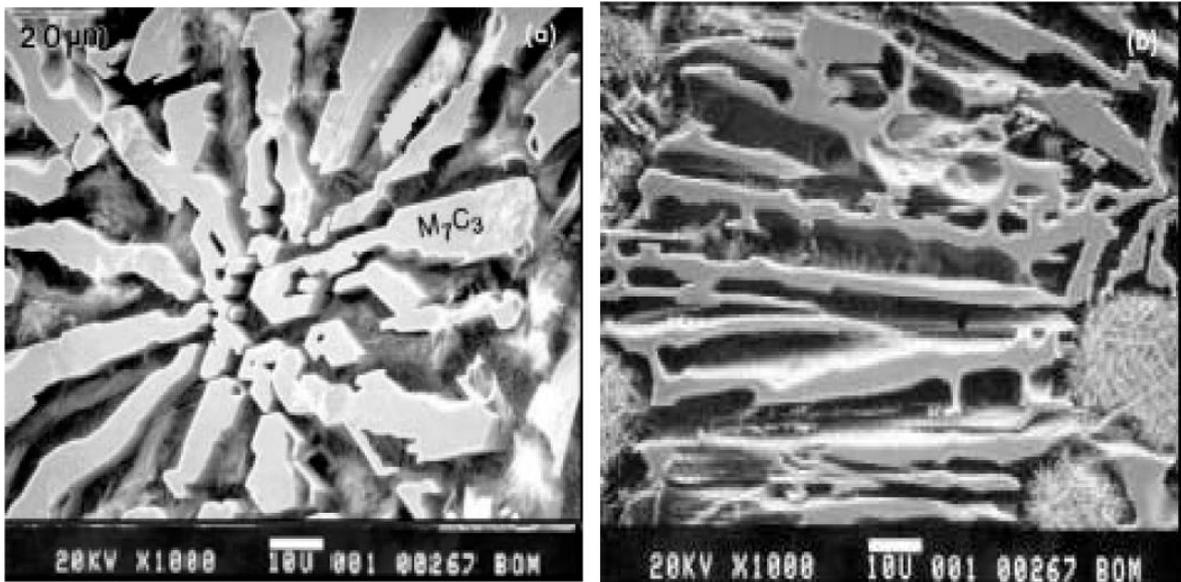
(a) matriz austenítica



(b) matriz martensítica

Fonte: Zum Gahr (1980)

Figura 14 - Morfologia dos carbonetos eutéticos.



a) Carbonetos eutéticos em forma de bastonetes e b) Carbonetos eutéticos em forma de lâminas

Fonte: Laird, Gundlach, Rohrig (2000 apud SANTOS, 2009).

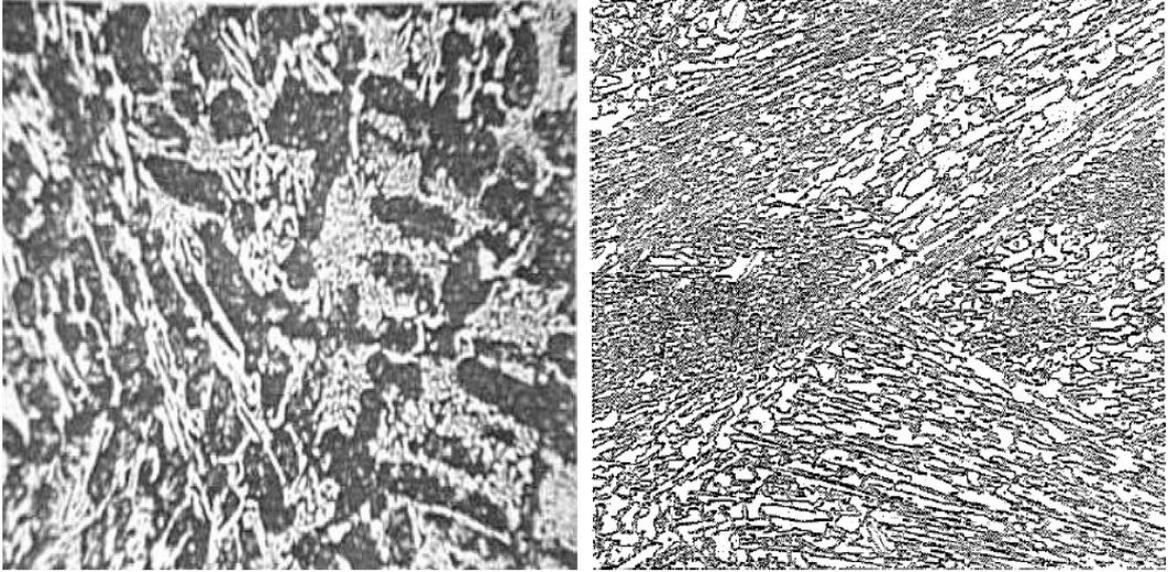
A bibliografia apresenta microestruturas dos FFAC no estado bruto de fusão típicas de ligas hipoeutéticas, eutéticas e hipereutéticas, que se encontram representadas nas figuras 15 (a), (b) e (c) respectivamente, com a matriz austenítica (preta) e os carbonetos primários/eutéticos (branco). **Ligas hipoeutéticas** apresentam no estado fundido dendritas de austenita envolvidas pelo eutético constituído por austenita e carbonetos (Figura 15 - a). **Ligas eutéticas** apresentam uma estrutura lamelar formada pelo eutético (Figura 15 - b). **Ligas hipereutéticas** apresentam grandes carbonetos primários hexagonais (branco) envolvidos pelo eutético (Figura 15 - c) (SANTOS, 2009).

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

Um aumento maior na resistência ao desgaste dos ferros fundidos pode ser obtido com a introdução de outros elementos de ligas além do cromo, que levam à formação

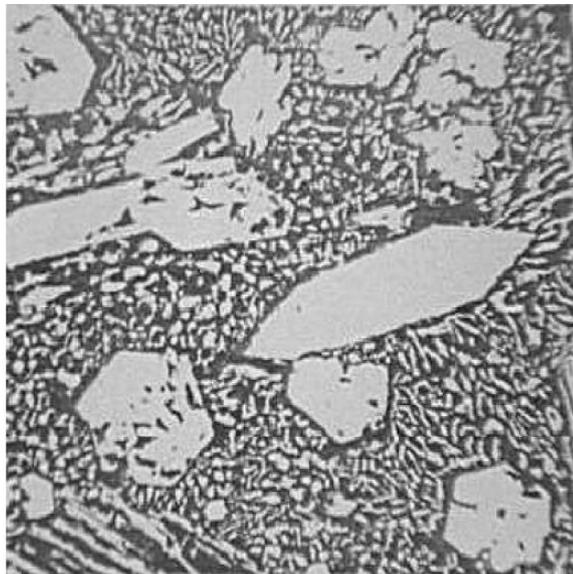
de carbonetos de nióbio, tungstênio e/ou vanádio (GREGOLIN, 1990; HE-XING et al. 1993).

Figura 15 - Microestruturas típica de ferros fundidos brancos alto cromo no estado fundido.



(a) hipoeutético

(b) eutético



(c) hipereutético

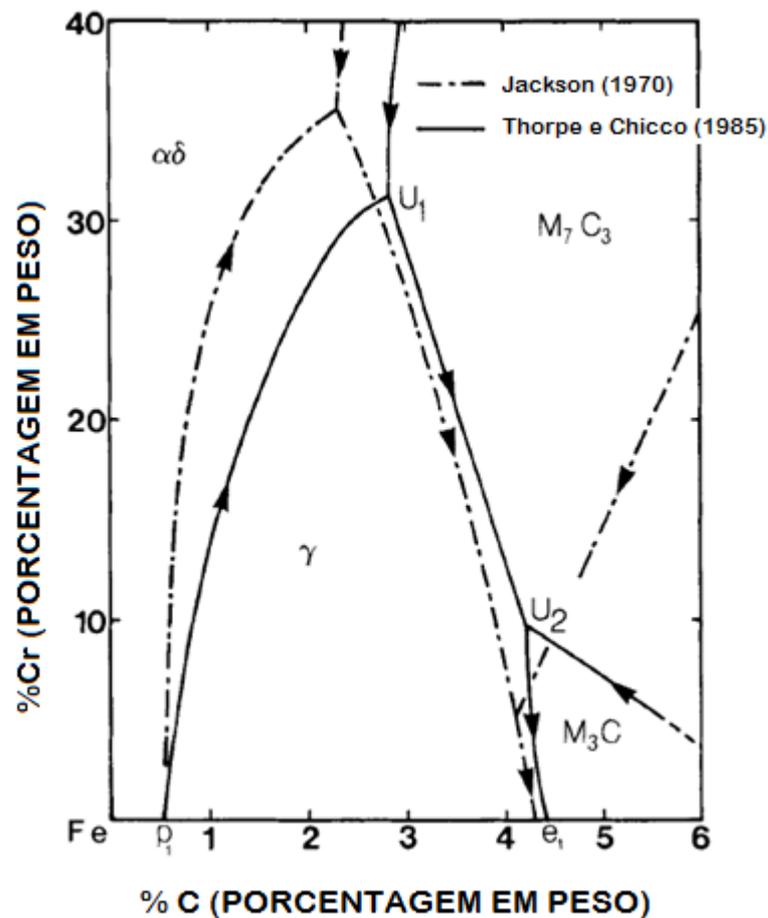
Fonte: Maratray (1970 apud SANTOS, 2009)

### 3.2. A solidificação do FFAC

Os estudos efetuados por Jackson (1970) e Thorpe e Chicco (1985) constituem ferramentas fundamentais tanto para o planejamento experimental como para se prever e interpretar as microestruturas que se formam na solidificação e em decorrência de transformações no estado sólido.

As diferenças básicas entre os diagramas de Jackson (1970) e Thorpe e Chicco (1985), apresentadas na figura 16, estão na extensão do campo da austenita e na forma do campo  $M_3C$ .

Figura 16 - Comparação da posição dos limites dos campos *liquidus* e pontos invariantes entre os trabalhos realizados por Thorpe e Chicco (1985) e Jackson (1970).



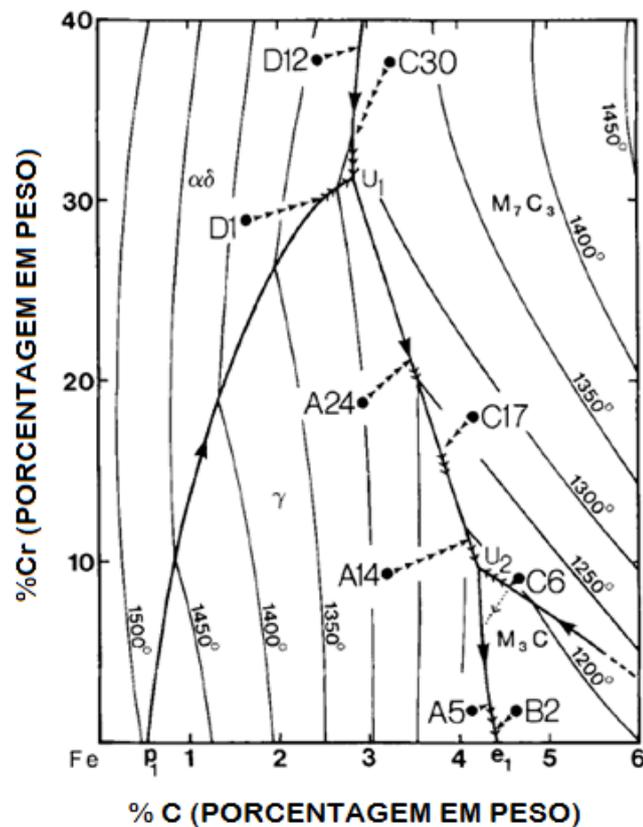
Fonte: Thorpe e Chicco (1985)

Embora haja boa concordância quanto ao traçado da linha eutética, a composição do vale eutético  $L \rightleftharpoons M_7C_3 + \gamma$  apresenta uma diferença, entre os dois diagramas, de aproximadamente 0,5% C (THORPE, CHICCO, 1985).

Utilizando análise térmica diferencial (DTA) durante o aquecimento e resfriamento, microscopia óptica e eletrônica de varredura e difração de raios X em ligas com composições químicas em faixas comerciais, Thorpe e Chicco (1985) verificaram rotas de solidificação das ligas conforme figura 17. Para identificação das ligas são dados os prefixos A, B, C ou D de acordo com a fase primária de solidificação: A - austenita ( $\gamma$ Fe), B -  $M_3C$ , C -  $M_7C_3$  e D – ferrita ( $\alpha\delta$ Fe).

Para entendimento das rotas de resfriamento apresentadas na figura 17, torna-se necessário conhecer as reações invariantes e a sequencias dessas reações. As reações invariantes podem ser verificadas na tabela 3.

Figura 17 - Rotas de resfriamento de ligas comerciais típicas.



Fonte: Thorpe e Chicco (1985)

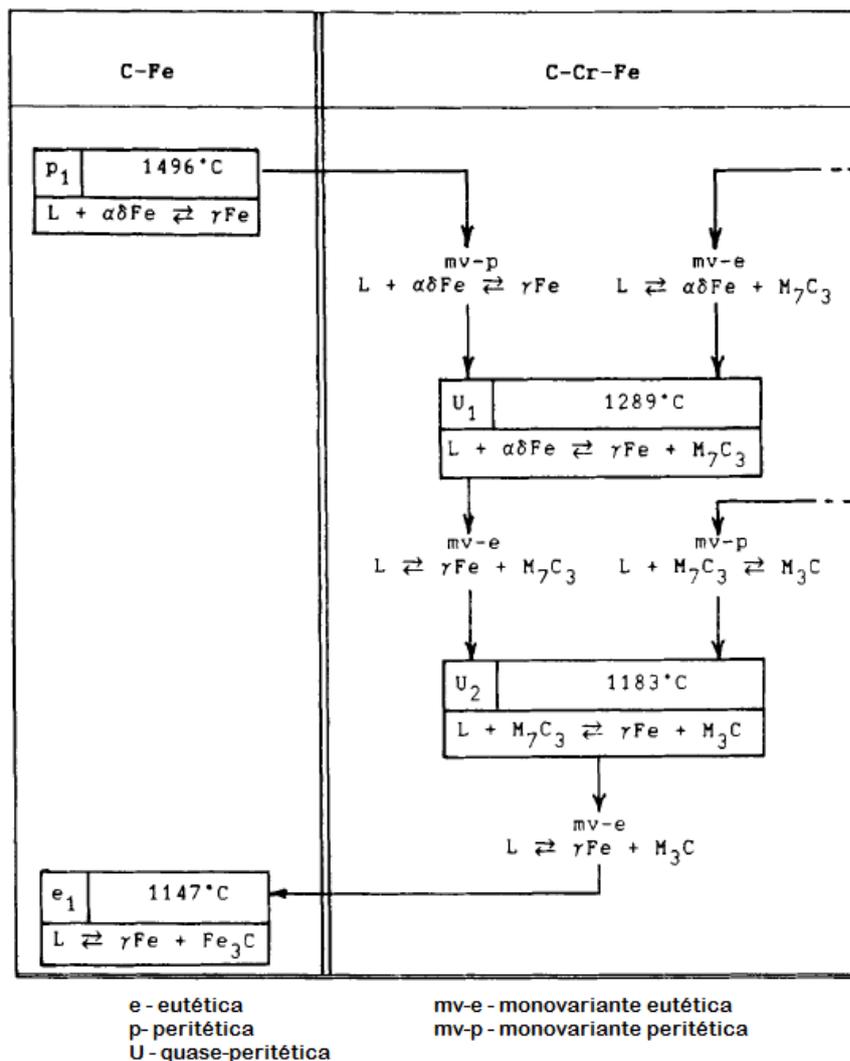
Tabela 3 - Reações invariantes na região rica em ferro do sistema ternário Fe-Cr-C metaestável.

Sistema	Símbolo	Composição em peso	Temperatura (°C)	Reações
C-Fe	p1	0,18% C	1496	$L + \alpha\delta\text{Fe} \rightleftharpoons \gamma\text{Fe}$
	e1	4,42% C	1147	$L \rightleftharpoons \gamma\text{Fe} + \text{Fe}_3\text{C}$
Cr-Fe	-	-	-	-
C-Cr-Fe	U1	2,81% C, 31,7% Cr	1289	$L + \alpha\delta\text{Fe} \rightleftharpoons \gamma\text{Fe} + \text{M}_7\text{C}_3$
	U2	4,22% C, 9,73% Cr	1183	$L + \text{M}_7\text{C}_3 \rightleftharpoons \gamma\text{Fe} + \text{M}_3\text{C}$

Fonte: Thorpe e Chicco (1985)

As seqüências de reações no sistema metaestável da região rica em ferro do diagrama ternário Fe-Cr-C são verificadas no fluxograma 1.

Fluxograma 1 - Sequências de reações em sistema metaestável da região rica em ferro do diagrama ternário Fe-Cr-C.



Fonte: Thorpe e Chicco (1985)

Thorpe e Chicco (1985) apresentam os termogramas de resfriamento para várias ligas de ferro fundido branco alto cromo. Sendo de grande importância a análise do processo de solidificação, que em função da composição química da liga tem uma rota diferenciada de nucleação e crescimento da ferrita ou austenita e precipitação de carbonetos do tipo  $M_3C$  ou  $M_7C_3$ . Abaixo serão discutidas em detalhes as possíveis rotas de resfriamento em função das diferentes regiões da superfície *liquidus* da figura 17.

1. As rotas de solidificação das ligas no campo  $\gamma Fe$  *liquidus* mostram inflexões nos termogramas de dilatomia devido à nucleação e ao crescimento de dendritas  $\gamma Fe$  (Figura 16, Ligas A5, A14 e A24). Após nucleação e crescimento da austenita, as rotas de resfriamento são diferenciadas para cada caso: para A5, atinge-se a transformação eutética  $[L \rightleftharpoons \gamma Fe + M_3C]$ ; para A14, atinge-se a transformação eutética  $[L \rightleftharpoons \gamma Fe + M_7C_3]$  seguida da reação quase-peritética  $[(U_2) L + M_7C_3 \rightleftharpoons \gamma Fe + M_3C]$ ; para A24 atinge-se a transformação eutética  $[L \rightleftharpoons \gamma Fe + M_7C_3]$  e todo o líquido é consumido nessa reação eutética.
2. A solidificação de ligas no campo  $M_3C$  é exemplificada pela liga B2. A primeira inflexão no termograma de dilatomia é devido à formação de  $M_3C$  e é seguida pela reação eutética  $[L \rightleftharpoons \gamma Fe + M_3C]$ .
3. Para as ligas no campo  $M_7C_3$  *liquidus* ocorre inicialmente a precipitação de carbonetos  $M_7C_3$  hexagonais a partir do líquido. Para a liga C6, após a solidificação dos carbonetos primários  $M_7C_3$  acontece a reação peritética  $[L + M_7C_3 \rightleftharpoons M_3C]$ . Em condições ideais a rota de solidificação deveria seguir para a reação invariante quase-peritética,  $U_2$ , entretanto, a reação é limitada pela difusão no estado sólido através da camada do precipitado de  $M_3C$  que cresce na interface  $L / M_7C_3$ , de tal forma que ocorre uma formação do carboneto pseudo-primário  $M_3C$  seguindo a linha pontilhada da figura 16. Finalmente, quando a composição do líquido intercepta a linha  $e_1-U_2$ , a reação eutética ocorre com a formação da ledeburita. Para a liga C17, após a precipitação dos carbonetos primários  $M_7C_3$ , ela atinge a transformação eutética  $[L \rightleftharpoons \gamma Fe + M_7C_3]$  e todo o líquido é consumido nessa reação eutética. No caso da liga C30, após a precipitação dos carbonetos primários  $M_7C_3$ , ela

atinge a transformação eutética [ $L \rightleftharpoons \alpha\delta\text{Fe} + \text{M}_7\text{C}_3$ ] e depois segue para a reação quase-peritética [ $(\text{U}_1)\text{L} + \alpha\delta\text{Fe} \rightleftharpoons \gamma\text{Fe} + \text{M}_7\text{C}_3$ ].

4. Para as liga no campo  $\alpha\delta\text{Fe}$  *liquidus* ocorre inicialmente a nucleação e o crescimento de dendritas  $\alpha\delta\text{Fe}$  a partir do líquido. Para D1, após a formação de dendritas  $\alpha\delta\text{Fe}$  o líquido atinge a linha da reação peritética [ $L + \alpha\delta\text{Fe} \rightleftharpoons \gamma\text{Fe}$ ], a composição do líquido segue o contorno de campo até atingir a reação quase-peritética [ $(\text{U}_1)\text{L} + \alpha\delta\text{Fe} \rightleftharpoons \gamma\text{Fe} + \text{M}_7\text{C}_3$ ]. Para D12, após a formação de dendritas  $\alpha\delta\text{Fe}$  o líquido atinge a linha da reação eutética [ $L \rightleftharpoons \alpha\delta\text{Fe} + \text{M}_7\text{C}_3$ ] e depois segue para a reação quase-peritética [ $(\text{U}_1)\text{L} + \alpha\delta\text{Fe} \rightleftharpoons \gamma\text{Fe} + \text{M}_7\text{C}_3$ ].

### 3.3. Da formação dos carbonetos secundários

O desempenho dos FFAC em aplicações abrasivas depende fortemente da quantidade e morfologia dos carbonetos  $\text{M}_7\text{C}_3$ , das propriedades da matriz bem como da formação dos carbonetos secundários, que são originados durante um tratamento térmico. Esses carbonetos podem ser do tipo  $\text{M}_7\text{C}_3$ ,  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  ou  $\text{M}_3\text{C}$  (POWELL; LAIRD, 1992). Devido à grande importância dos carbonetos secundários na liga, Powell e Laird (1992) fizeram um estudo sobre a nucleação e crescimento em ligas hipoeutéticas de FFAC e em uma liga Ni-Hard listadas na tabela 4 em algumas condições de tratamento térmico descritas a seguir. As estruturas dos vários carbonetos foram estudadas a partir de medições feitas por microsonda EDS referenciando-se em diagramas de fases Fe-Cr-C. As morfologias encontradas que são diretamente relacionadas ao presente trabalho são apresentadas a nas fotomicrografia das figuras 18, 19 e 20. O ataque químico foi realizado em solução com 75% HCl, 24% HNO<sub>3</sub>, e 1% HF.

Foi estudada a formação de carbonetos secundários a uma temperatura de 800°C na liga A, ou seja, a liga com alto teor de níquel. Foi observada a formação de carbonetos secundários do tipo  $\text{M}_3\text{C}$  com morfologia de placas finas. O perfil das placas é similar à martensita de Widmanstätten e apresentou crescimento preferencial cristalográfico ao longo das dendritas de austenita conforme figuras 18 (a), (b), (c) e (d). Os autores

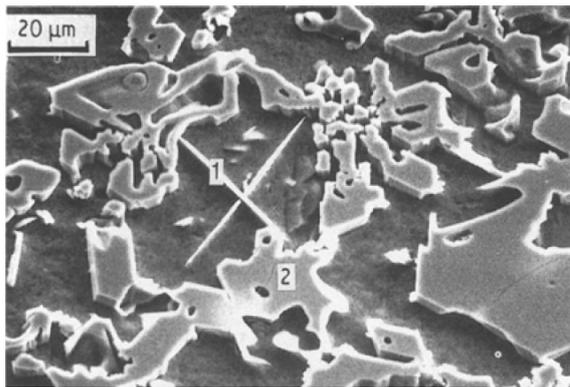
identificaram os carbonetos secundários  $M_3C$  com o número 1 e os carbonetos eutéticos  $M_7C_3$  pelo número 2.

Tabela 4 - Ligas estudadas por Powell e Laird

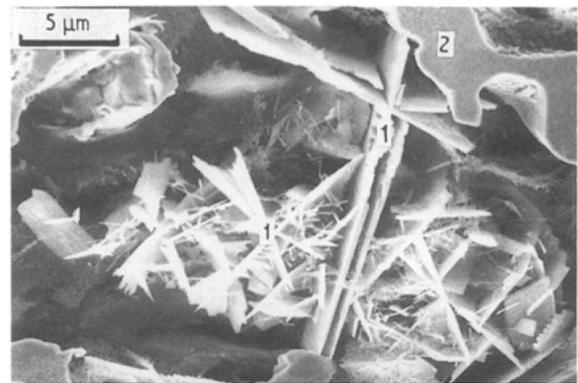
Composições químicas em peso %							
Liga	Cromo	Níquel	Carbono	Silício	Manganês	Molibdênio	Taxa de resfriamento (K/s)
A	8,800	5,700	3,000	1,800	1,100	0,000	0,150
B	17,700	0,400	3,100	0,200	0,600	0,100	0,150
C	29,300	0,010	2,500	0,100	0,100	0,000	0,300

Fonte: Powell e Laird (1992)

Figura 18 - Carbonetos secundários  $M_3C$  na liga A



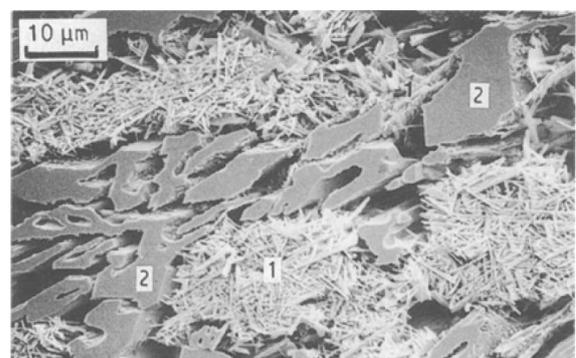
a) estado bruto de fusão



b) Após 15 minutos a 800°C



c) Após 45 minutos a 800°C



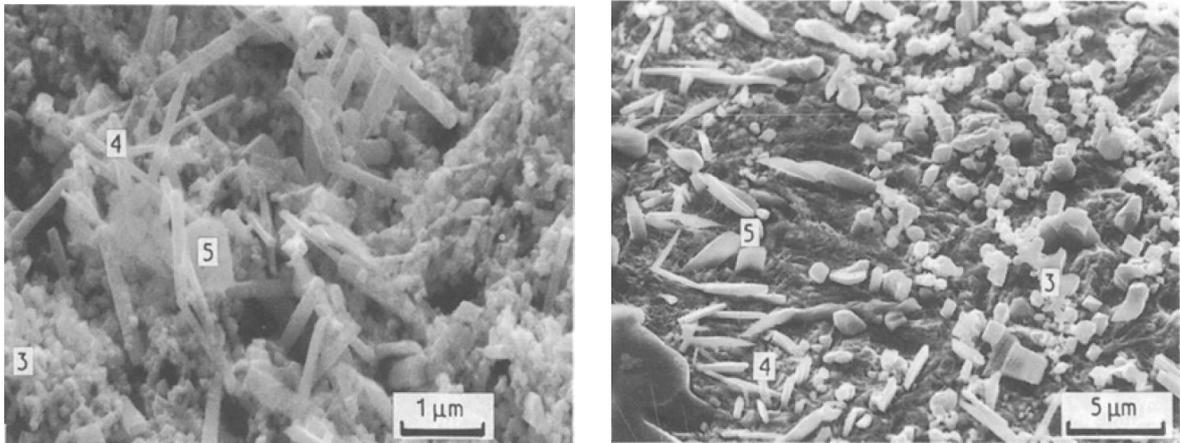
b) Após 4 horas a 800°C

Fonte: Powell e Laird (1992)

Os autores concluíram que o aumento do tempo da liga em exposição à temperatura de 800°C não provocou alteração na morfologia dos carbonetos em questão, mas aumentou substancialmente a quantidade de carbonetos formados. Observou-se também que não houve nucleação dos mesmos por meio dos carbonetos eutéticos  $M_7C_3$ .

A liga B foi submetida a uma temperatura de 1000°C. As amostras em estado bruto de fusão não apresentaram qualquer quantidade de carbonetos secundários. As figuras 19 (a) e (b) mostram as morfologias dos carbonetos secundários  $M_7C_3$  encontrados após 15 minutos e 4 horas a 1000°C, respectivamente. Os autores afirmam que os carbonetos em questão aparecem com três tipos de morfologias diferentes, sendo elas: aglomerados, indicados nas figuras 19 (a) e (b) pela numeração 3, barras, indicados pela numeração 4 e placas, indicados pela numeração 5.

Figura 19 - Morfologia dos carbonetos secundários  $M_7C_3$  na liga B



a) Após 15 minutos a 1000°C

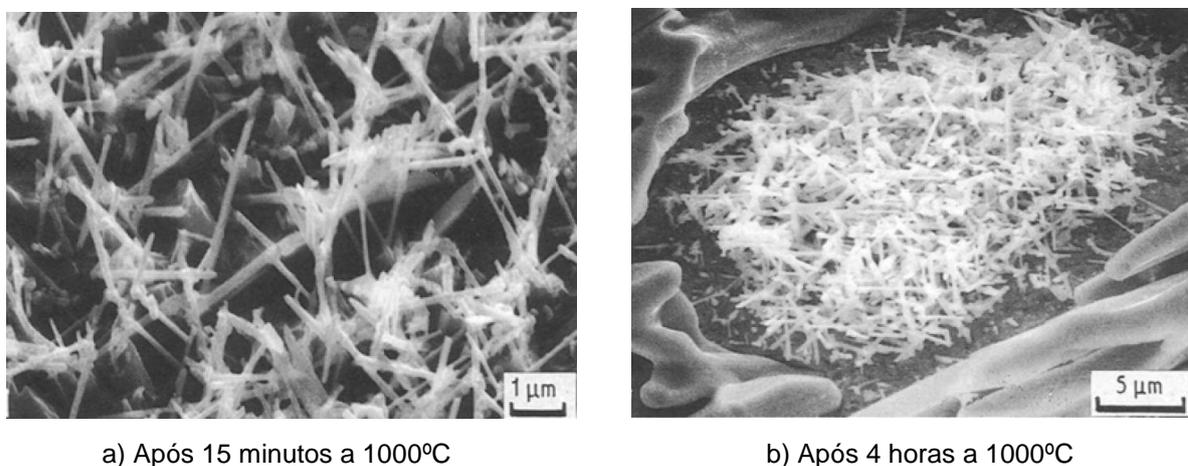
b) Após 4 horas a 1000°C

Fonte: Powell e Laird (1992)

A figura 19 (b) indica que houve nucleação dos carbonetos oriunda dos carbonetos eutéticos  $M_7C_3$ . Pode-se observar na mesma imagem que não há orientação cristalográfica preferencial dos carbonetos e que a morfologia dos mesmos permaneceu constante em função do tempo de tratamento térmico.

Já as figuras 20 (a) e (b) mostram os carbonetos  $M_{23}C_6$  formados na liga C durante um tratamento térmico realizado a  $1000^{\circ}C$  por 15 minutos e 4 horas, respectivamente. Os carbonetos formados apresentaram-se em forma de fibras finas aparentemente interconectadas. Com o aumento do tempo de duração do tratamento térmico, as fibras aparentemente tiveram um pequeno ganho de espessura e um aumento do preenchimento entre as fibras. Não foi observada a formação de carbonetos nas amostras em estado bruto de fusão e nem nucleação induzida pelos carbonetos eutéticos.

Figura 20 - Morfologia dos carbonetos  $M_{23}C_6$



Fonte: Powell e Laird (1992)

### 3.4. O nióbio nos FFAC

Segundo Silva (1999), o efeito da adição de nióbio em ligas de FFAC resulta na formação de carbonetos mais duros que os carbonetos  $M_7C_3$ , o refino da estrutura fundida e o aumento direto ou indireto da temperabilidade. Este último efeito ocorre em virtude de se combinarem preferencialmente com o carbono, liberando cromo e molibdênio para se dissolverem na matriz.

A resistência à abrasão das ligas contendo elementos como o cromo e o nióbio tem sido associada à presença de carbonetos metálicos que, devido à sua relativa dureza, resistem à penetração do abrasivo (SILVA, 1999).

[...] Existem vários trabalhos na literatura mostrando, com sucesso, o uso do nióbio para incrementar as propriedades tribológicas dos FFAC (SAVITSKII et al. 1967; SAVITSKII et al., 1968; SHADROV et al., 1983; GUESSER et al., 1989; FISET et al., 1993; HE-XING et al., 1993; MÁSCIA 2002; ZHI et al. 2008, BOUHAMLA et al., 2011; CHUNG et al., 2013; FILIPOVIC et al., 2013; CORREA et al., 2015). Esses trabalhos apresentam adições do nióbio em teores de até 12%, entretanto, algumas dessas pesquisas mostram ganhos muito importantes de resistência à abrasão com adições de nióbio em teores baixos (entre 0,5 e 1 % Nb); o que representa uma relação custo x benefício muito vantajosa [...] (PENAGOS, 2016, p.29).

Adições de nióbio de forma controlada em ligas de FFAC com composição química “inicial” hipereutética podem resultar em ligas eutéticas. Essas ligas apresentam NbC e mostraram-se com maior resistência à abrasão quando comparadas com ligas eutéticas equivalentes sem adição de nióbio. Desta forma, evidencia-se a contribuição do Nb em ligas FFAC (PENAGOS, 2016).

[...] São vários os fatores que podem influenciar o efeito do nióbio na resistência à abrasão, isto é, microestrutura, tratamento térmico, composição química, entre outros. Em resumo, as seguintes hipóteses, acerca do mecanismo do efeito do nióbio na resistência à abrasão de FFAC's, têm sido mencionadas na literatura:

*i.* O nióbio é um elemento fortemente formador de carbonetos NbC de elevada dureza (entre 2400 e 2850 HV) (Hutchings 1992, He-Xing et al. 1993);

*ii.* Os carbonetos NbC possuem morfologia favorável (compacta) que ajuda na fixação dos mesmos na matriz (He-Xing et al. 1993);

*iii.* O nióbio pode dissolver na matriz incrementando a microdureza da mesma (He-Xing et al. 1993, Filipovic et al. 2013);

*iv.* O nióbio pode ficar dissolvido nos carbonetos de cromo ( $M_7C_3$ ) aumentando a sua microdureza (He-Xing et al. 1993);

*v.* Para FFAC's com microestrutura hipereutética, adições de Nb tornam os carbonetos de cromo  $M_7C_3$  mais refinados e com morfologia aparente mais isotrópica (Zhi et al. 2008) [...] (PENAGOS, 2016, p.30).

A morfologia dos carbonetos de Nb é diferenciada, apresentando uma forma enganchada, que se fixa melhor a matriz, contribuindo para a redução do desgaste (PEREIRA, 2012).

O carboneto de nióbio pode apresentar-se sob a forma poligonal (compacta) ou ainda alongada (bastonetes). À medida que se aumenta o teor de nióbio, a forma do NbC tende a se modificar de alongada para compacta (ÇETINKAYA, 2006).

A distribuição e a morfologia dos carbonetos devem ser controladas para otimizar as propriedades mecânicas do produto final visto que carbonetos grosseiros e aglomerados de carbonetos são indesejáveis na microestrutura (CRUZ; FERREIRA NETO; SILVA, 1999).

A seguir são apresentadas, de forma sucinta, algumas referências importantes encontradas na literatura técnica acerca no efeito da adição de Nb nos FFAC's.

a) He-Xing et al. (1993)

Os autores verificaram a influência da variação do teor de carbono e adição de nióbio em ligas de ferro fundido branco alto cromo. O ensaio de abrasão foi realizado a úmido para simulação da aplicação em campo em bombas de polpa de mineração, sendo aplicada uma carga de 10kg, areia sílica 20-40 mesh, com 40% de água com a duração de cada ensaio de 15 minutos. Os resultados de desgaste foram apresentados de forma relativa, sendo calculado pela razão entre o desgaste da amostra referência de aço normalizado com 0,3%C pela amostra analisada. A composição química completa da amostra referência não foi apresentada. As composições químicas das ligas analisadas são verificadas na tabela 5.

Tabela 5 - Composições químicas em peso (%) analisadas por He-Xing et al. (1993)

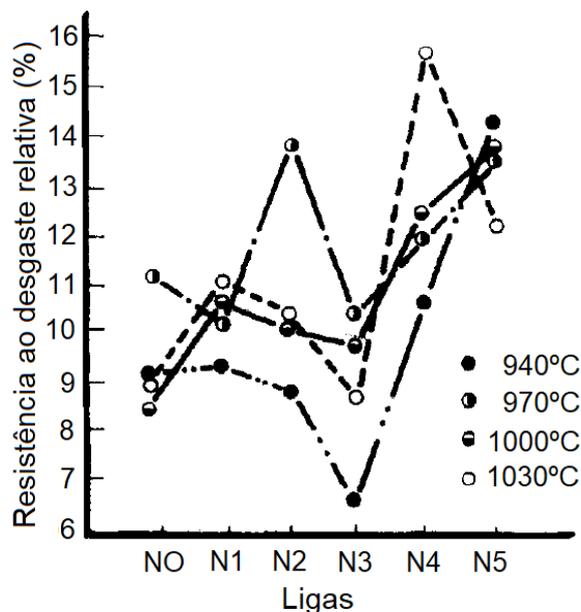
Liga	Carbono	Manganês	Silício	Cromo	Molibdênio	Cobre	Fósforo	Enxofre	Nióbio
NO	3,770	0,380	0,360	16,330	3,050	-	0,077	0,023	-
N1	3,800	0,410	0,360	16,250	2,920	-	0,068	0,022	0,170
N2	3,660	0,430	0,340	15,920	3,600	-	0,108	0,020	0,560
N3	3,620	0,500	0,480	15,940	3,440	-	0,015	0,039	0,860
N4	3,540	0,510	0,480	15,990	3,000	-	0,076	0,030	1,750
N5	3,410	0,570	0,500	15,350	2,840	-	0,103	0,015	3,470

Fonte: Adaptado de He-Xing et al. (1993)

Os autores verificaram que com o incremento do teor de nióbio na liga, as mesmas foram apresentando estrutura cada vez mais refinada e maior fração de dendritas de austenita, fazendo com que as ligas apresentassem estruturas cada vez mais hipoeutéticas. Todas as amostras foram tratadas termicamente sendo desestabilizadas nas temperaturas 940, 970, 1000 e 1030°C e resfriadas em ar

forçado. Os tempos de desestabilização não foram informados. Após os tratamentos térmicos as amostras passaram pelo ensaio de desgaste abrasivo, obtendo-se os resultados mostrados na figura 21.

Figura 21 - Efeito do nióbio nas ligas estudadas por He-Xing et al. (1993)



Fonte: He-Xing et al. (1993)

É possível verificar na figura 21 que as resistências ao desgaste das ligas em questão variaram sensivelmente em função da temperatura de desestabilização e em função do teor de Nb. Os autores verificaram que a máxima resistência ao desgaste foi apresentada pela liga hipoeutética N4 com 1,75%Nb e 3,54%C quando tratada termicamente a 1030°C. Visando uma comparação entre os resultados de laboratório e campo, foram fundidos impelidores utilizados em bombas de poupa em mineração das ligas sem nióbio NO e da liga N4 para realização dos testes em campo. As bombas foram instaladas em uma instalação de beneficiamento de Pb-Zn com a concentração da poupa de 25 a 30% e (gravidade específica = 3). A poupa estudada estava com pH=7, os grãos apresentaram perfis irregulares e cortantes de granulometria entre 200 mesh a 12 mm. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 6, podendo-se verificar que a liga N4 apresentou um ganho de 67% na vida útil quando comparada à liga NO. O autor ressalta também que o teste de desgaste adotado representa muito bem o desgaste em campo de impelidores de bomba de

polpa. Não houve discussão sobre a resistência ao desgaste das ligas de desempenho intermediário.

Tabela 6 - Vida útil dos impelidores utilizados em campo

<b>Resultado do teste em bomba de polpa</b>		
Propriedade	Impelidor	
	NO	N4
Vida útil (horas)	212	355
Incremento da vida útil (%)	67%	

Fonte: Adaptado de He-Xing et al. (1993)

b) Filipovic et al. (2013)

Os autores verificaram o efeito da adição de nióbio e vanádio na resistência ao desgaste abrasivo e tenacidade de ligas de ferro fundido branco alto cromo, contudo, só serão aqui apresentados os relatos relacionados ao desgaste abrasivo das ligas com adições de nióbio.

A liga foi fundida em forno a indução e vazada em moldes de areia, as amostras estudadas foram cilindros de 200mm de comprimento e 30mm de diâmetro. Destes cilindros foram cortadas amostras para análise metalográfica (microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura), dureza Vickers (com carga de 294N) e resistência ao desgaste com abrasômetro tipo roda de borracha. Na execução dos ensaios de abrasão foi utilizado o procedimento B da norma ASTM G-65 (com carga de 130N e 2000 revoluções). As composições químicas estudadas pelo autor são apresentadas na tabela 7.

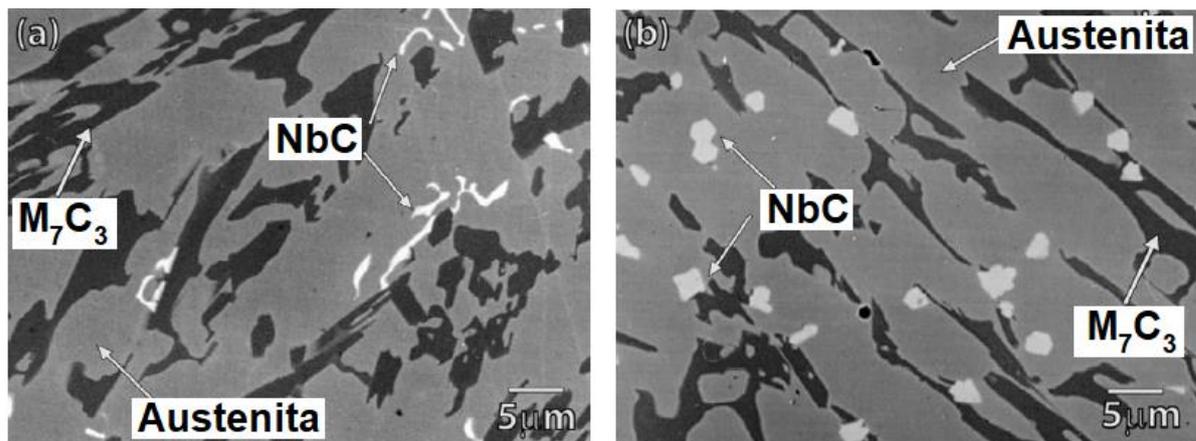
Tabela 7 - Composições químicas em peso (%) das ligas estudadas por Filipovic et al. (2013)

Liga	Carbono	Manganês	Silício	Níquel	Cromo	Molibdênio	Cobre	Nióbio
1	2,890	0,710	0,850	0,103	19,030	0,480	0,990	-
2	2,930	0,780	0,810	0,087	18,860	0,520	0,910	0,540
3	2,910	0,750	0,790	0,108	19,140	0,490	0,960	2,060

Fonte: Adaptado de Filipovic et al. (2013)

As microestruturas encontradas foram hipoeutéticas, consistindo em dendritas de austenita primária e o eutético composto por carbonetos  $M_7C_3$  e austenita. As ligas com adições de nióbio apresentaram carbonetos NbC conforme figura 22. Na preparação metalográfica foi realizado o ataque químico em solução de ácido pícrico (1 g) em metanol (100 mL) e adição de 5 mL de ácido hidrocloreídrico.

Figura 22 - Microscopia eletrônica de varredura das ligas contendo nióbio



a) Liga com 0,54%Nb

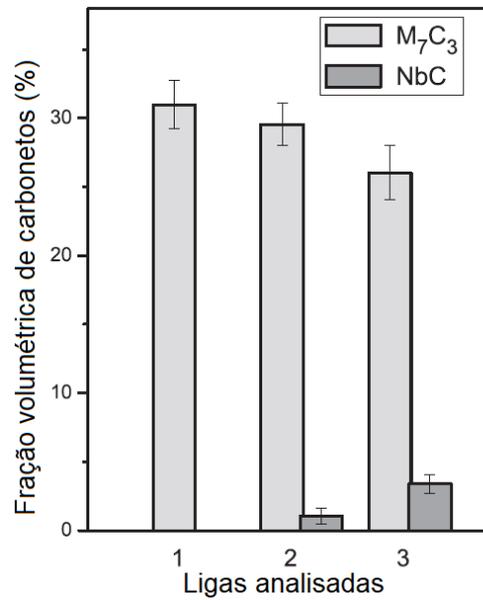
b) Liga com 2,06%Nb

Fonte: Filipovic et al. (2013)

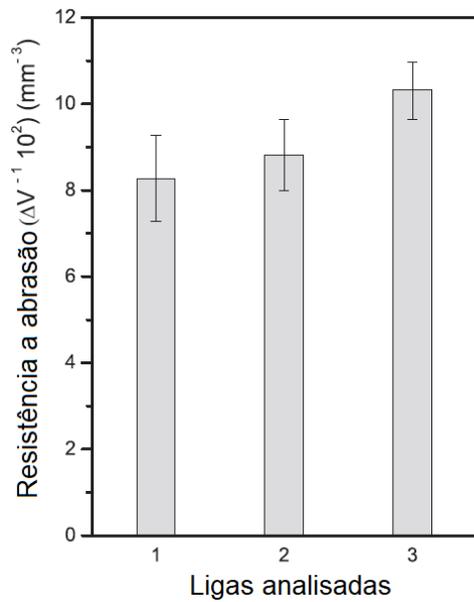
Os autores verificaram que houve alteração na morfologia dos carbonetos NbC com o aumento do teor de nióbio na liga. Com o teor de 0,54%Nb os carbonetos se apresentaram de forma mais fina e alongada e com o teor de 2,06%Nb os carbonetos apresentaram morfologia mais nodular, hexagonal ou compacta.

Não houve variação significativa da quantidade de austenita retida das ligas com e sem adição de nióbio. Em contrapartida, foi observado um aumento da quantidade de carbonetos NbC e um decréscimo da fração volumétrica dos carbonetos  $M_7C_3$  com o acréscimo do teor de nióbio conforme figura 23 (a). Tanto a dureza quanto a resistência a abrasão foram aumentadas com o acréscimo do teor de nióbio, apresentando valores máximos na liga 3, com 2,06%Nb conforme pode ser observado nas figuras 23 (b) e (c).

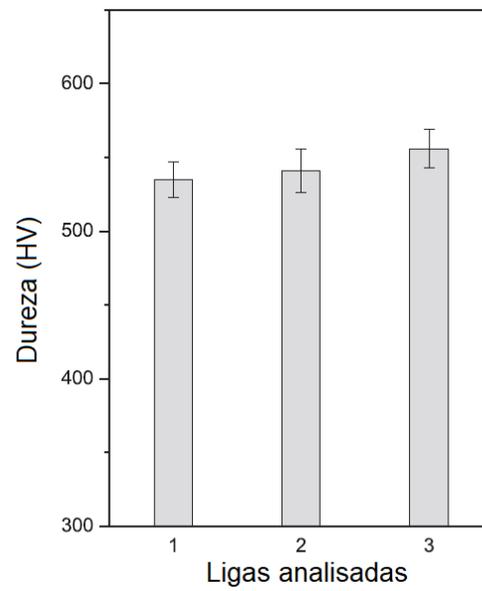
Figura 23 – Propriedades das ligas estudadas



a) Fração volumétrica de carbonetos



b) Resistência a abrasão



c) Dureza Vickers

Fonte: Adaptado de Filipovic et al. (2013)

c) Ibrahim; El-Hadad; Mourad (2017)

Visando avaliar o efeito da adição de nióbio na tenacidade e resistência ao desgaste abrasivo de FFAC os autores realizaram a fusão em forno a indução de 100 kg de média frequência utilizando matérias primas de alta pureza. O metal líquido foi vazado a 1520°C em moldes de areia resultando nas ligas mostradas na tabela 8.

Tabela 8 – Composições químicas em peso (%) obtidas.

Liga	Carbono	Manganês	Silício	Níquel	Cromo	Molibdênio	Cobre	Nióbio	Titânio	Cério	Ferro
0	2,15	0,73	0,72	1,32	16,40	0,88	1,10	-	0,009	0,019	Balanço
1	2,23	0,74	0,70	1,30	16,34	0,87	1,10	1,35	0,013	0,017	Balanço
2	2,32	0,71	0,72	1,27	16,50	0,87	1,09	2,14	0,012	0,017	Balanço
3	2,29	0,74	0,68	1,25	16,20	0,85	1,06	2,90	0,013	0,015	Balanço

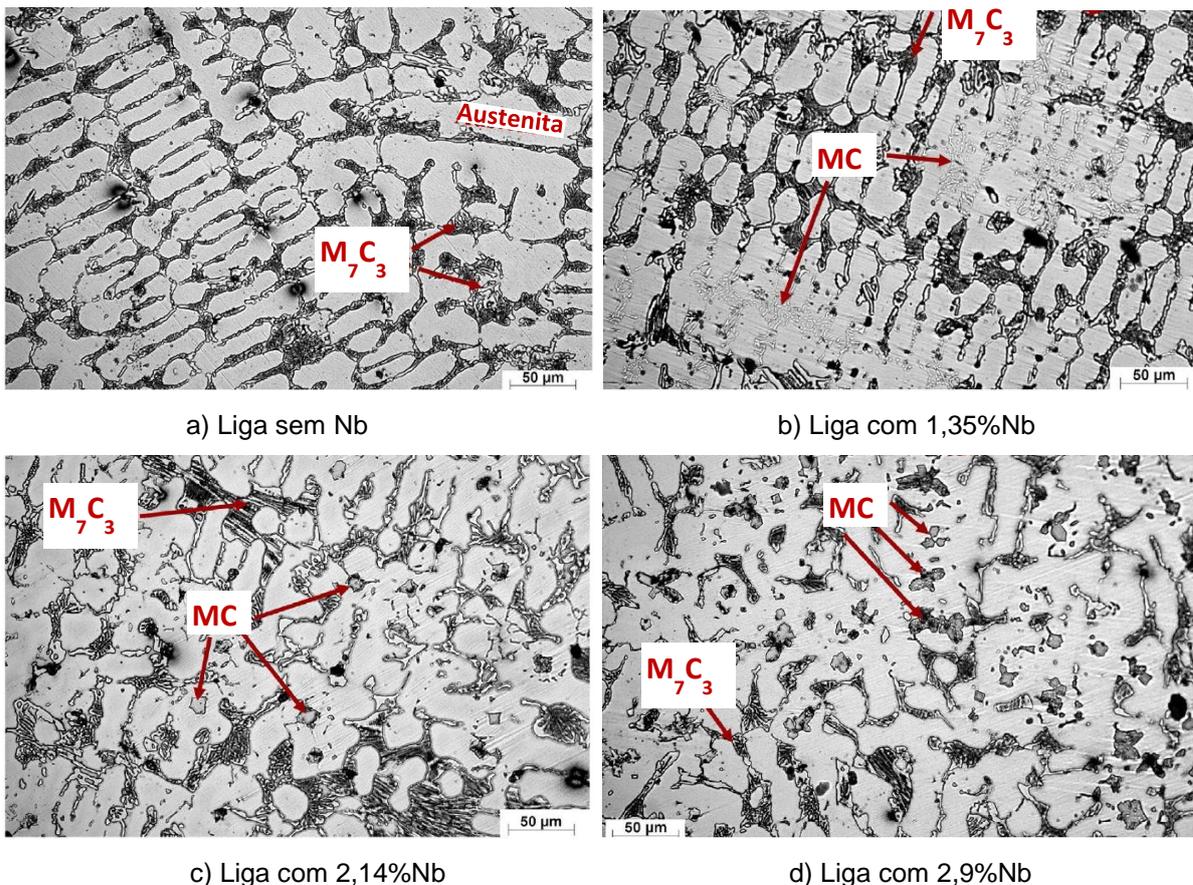
Fonte: Ibrahim, El-Hadad, Mourad (2017).

Para análise metalográfica foram realizadas microscopias ópticas e eletrônica de varredura nas amostras atacadas com Nital 2%, as frações volumétricas de carbonetos foram determinadas utilizando método de análise de imagem e as composições químicas dos diferentes constituintes foram determinados utilizando espectrômetro de energia dispersiva (EDS) acoplado ao MEV. Difratomias de raios X foram conduzidas com alvo de cobre para determinação do tipo de carbonetos. As durezas foram medidas utilizando um durômetro Vickers com carga de 30kg. O ensaio de desgaste foi realizado utilizando o ensaio pino sobre disco e o teste foi realizado contra um disco de aço inoxidável endurecido com dureza de 63HRC utilizando cargas de 50, 100 e 150N. A rotação do disco foi de 265 rpm resultando em uma velocidade linear de 1m/s. Cada ensaio teve duração de 30 minutos.

Ao avaliar as morfologias dos constituintes das ligas mostradas na figura 24, os autores verificaram que houve a adição de Nb fez com que surgissem carbonetos do tipo MC (NbC) e que estes carbonetos mudaram a morfologia do eutético e das dendritas de austenita, justificando-se pelo fato de o Nb ser um forte formador com carbono, resultando nos carbonetos NbC de elevada temperatura de fusão (3500°C) e que estes carbonetos NbC atuam como nucleadores das dendritas de austenita, resultando no refinamento da microestrutura devida à uma maior heterogeneidade e

fixação das dendritas de austenita nos carbonetos NbC. Os autores afirmaram que o efeito do refinamento não é óbvio para teores abaixo de 2,14%Nb e que nos teores de 2,14 e 2,9%Nb a adição de nióbio impediu o crescimento direcional preferencial das dendritas de austenita proeutética, fez com que a estrutura ficasse mais refinada e que os carbonetos  $M_7C_3$  ficassem menos alongados quando comparados aos carbonetos  $M_7C_3$  da liga com 1,35%Nb.

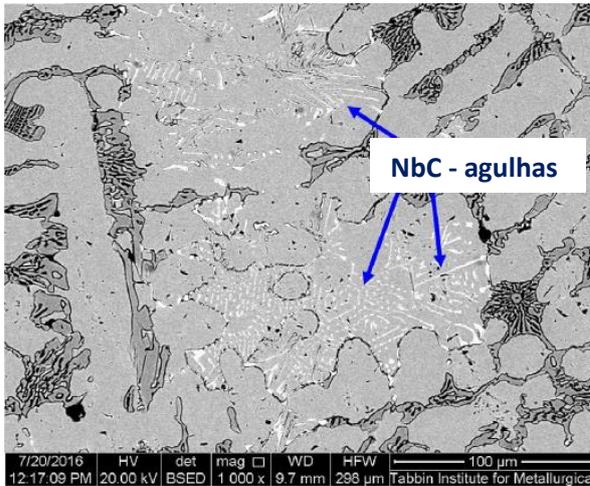
Figura 24 - Refinamento da microestrutura



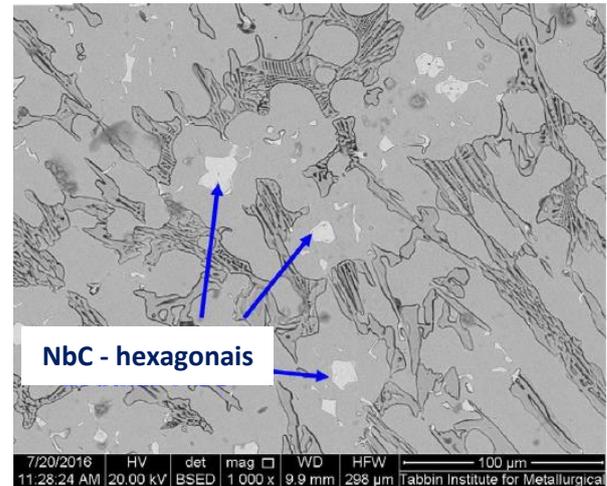
Fonte: Ibrahim, El-Hadad, Mourad (2017)

Os autores verificaram que o teor de nióbio influenciou na morfologia dos carbonetos NbC. A figura 25 (a) mostra que a liga com teor de 1,35%Nb apresentou carbonetos NbC em forma de agulhas, a figura 25 (b) mostra que o aumento do teor para 2,14%Nb resultou em carbonetos NbC de morfologia hexagonal e nodular e figura 25 (c), mostra que com o teor de 2,9%Nb os carbonetos se mostraram de forma aglomerada e de perfil dendrítico, estando em todos casos distribuídos pela matriz e espalhados nos centros de austenita.

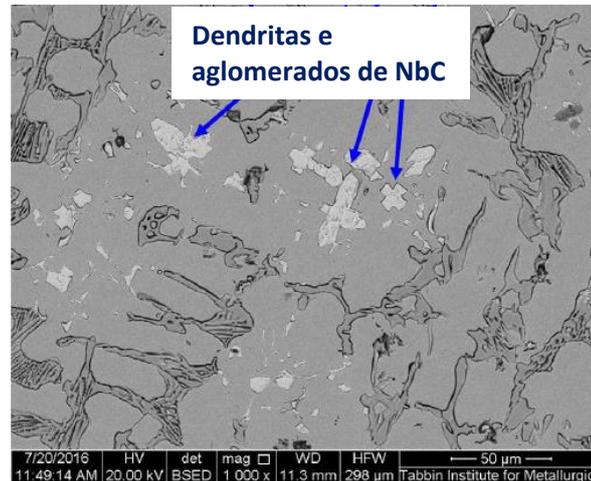
Figura 25 - Morfologia dos carbonetos NbC



a) Liga com 1,35%Nb



b) Liga com 2,14%Nb

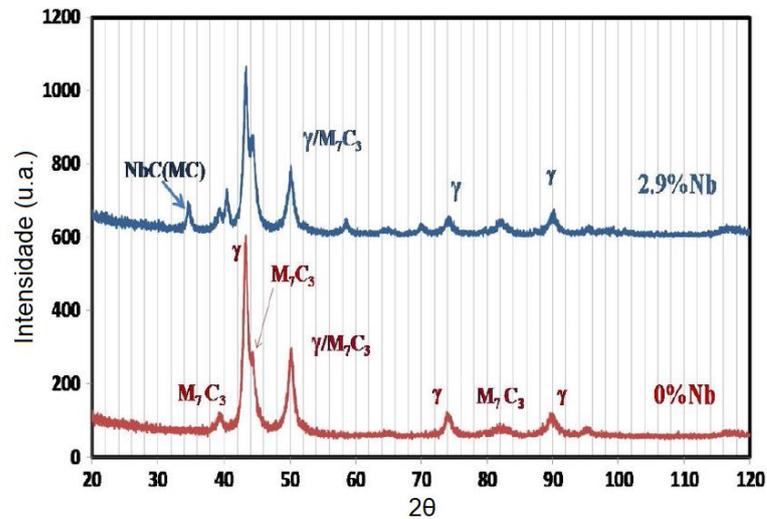


c) Liga com 2,9%Nb

Fonte: Ibrahim, El-Hadad, Mourad (2017)

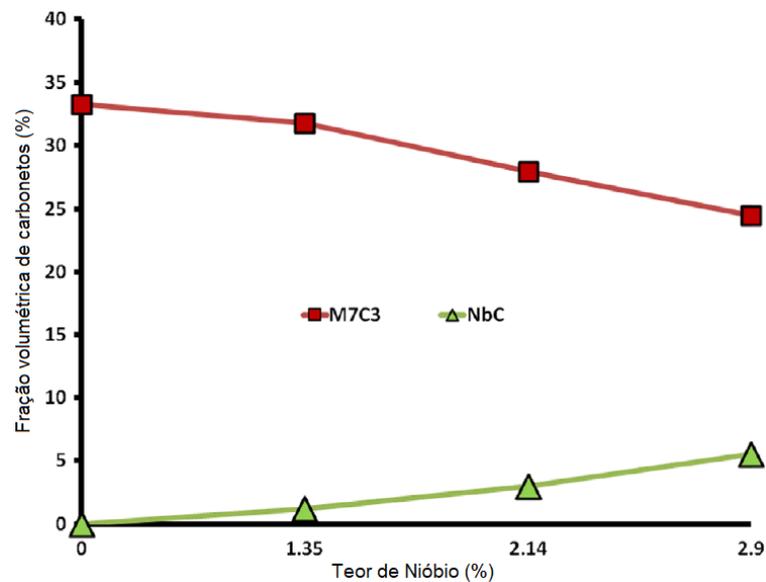
A figura 26 mostra a difração de raios X feita na liga sem Nb e na liga com 2,9%Nb, confirmando a presença dos carbonetos NbC. A figura 27, mostra que a adição de nióbio provocou a redução da fração volumétrica dos carbonetos  $M_7C_3$  e aumento da fração volumétrica dos carbonetos NbC.

Figura 26 - DRX liga sem Nb e com 2,9%Nb



Fonte: Ibrahim, El-Hadad, Mourad (2017)

Figura 27 - Fração volumétrica de carbonetos



Fonte: Ibrahim, El-Hadad, Mourad (2017)

A tabela 9 mostra que o teor de cromo na austenita aumentou conforme o aumento do teor de nióbio na liga, podendo provavelmente contribuir com o fortalecimento e endurecimento da matriz.

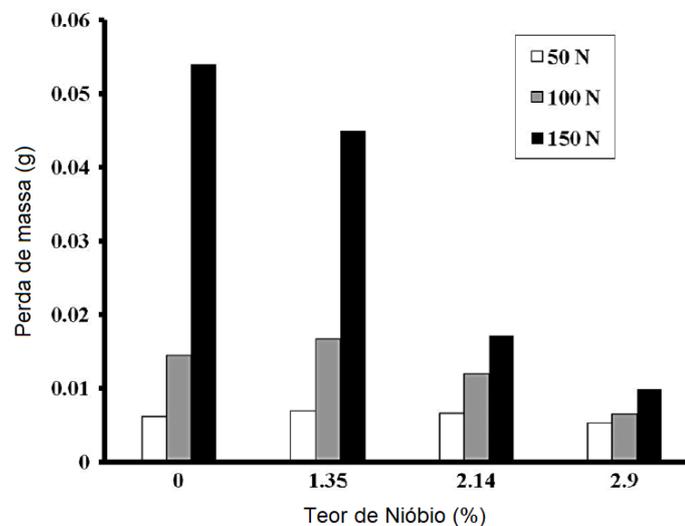
Tabela 9 - Análise EDS nos microconstituintes

Composições químicas em peso %				
Liga	Fase	Cromo (%)	Nióbio (%)	Ferro (%)
1	Austenita	10,3	0,27	81,75
	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	42,12	0,8	45,3
	NbC	5,9	51	27,37
2	Austenita	11,05	0,36	83,28
	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	37,6	0,4	46,89
	NbC	3,77	75,6	9,85
3	Austenita	11,5	0,62	80,13
	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	37,5	0,73	45
	NbC	3,17	70,91	10,27

Fonte: Ibrahim, El-Hadad, Mourad (2017)

A figura 28 mostra o efeito da adição de nióbio na resistência ao desgaste abrasivo sob diferentes cargas. Pode-se observar que o aumento da carga aumenta o desgaste em todas as ligas. O efeito da adição de nióbio não foi evidente com a carga mais baixa (50N), contudo, ganhos significativos foram observados em cargas mais elevadas (150), onde obteve-se aumentos de 68 e 80% na resistência ao desgaste nas ligas com 2,14 e 2,9%Nb respectivamente. O aumento do teor do nióbio provocou o aumento da resistência ao desgaste em regimes mais severos.

Figura 28 - Perdas de massa nas diferentes ligas estudadas



Fonte: Ibrahim; El-Hadad; Mourad (2017).

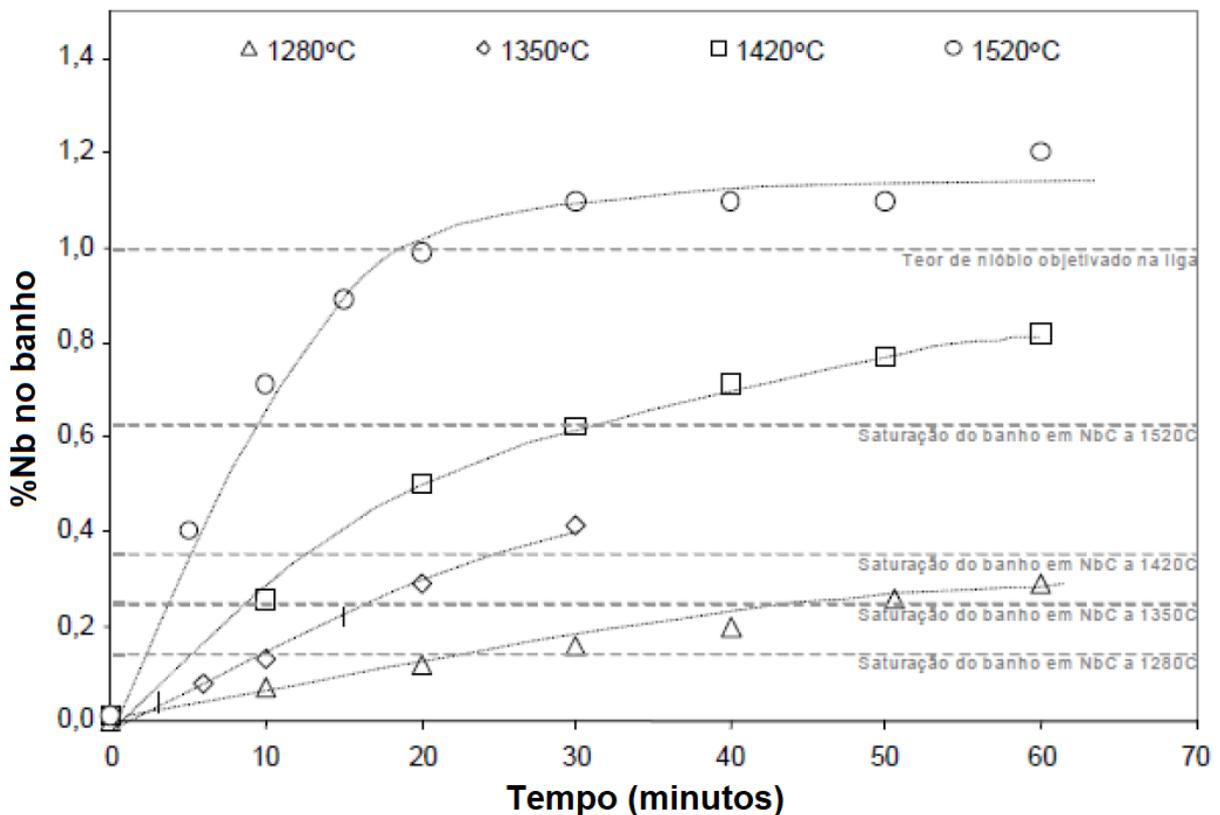
### 3.5. A dissolução do Fe-Nb em FFAC

A assimilação de ferro-nióbio em ferros fundidos é muito lenta quando comparada à assimilação em aços. Isto ocorre devido à menor temperatura de elaboração e a solubilidade reduzida do carboneto de nióbio neste tipo de liga. Desta forma, devem-se tomar alguns cuidados na adição de ferro-nióbio em ferros fundidos para evitar a persistência de fragmentos de ferro-nióbio não dissolvidos no banho (CRUZ; FERREIRA NETO; SILVA, 1999).

Nos estudos de Silva et al. (2002) foram observados aspectos da dissolução de ferro nióbio em ferros fundidos. Para realização desse estudo, os autores usaram dois diferentes métodos; em um deles foram introduzidos fragmentos de ferro nióbio comercial dentro de um amostrador cerâmico, que foi mergulhado no banho de ferro fundido por aproximadamente 2min e retirado para análise da superfície transversal (método 1); em outro método, os autores mergulharam pequenos pinos cilindros de ferro nióbio (de alta pureza) em liga de ferro contendo carbono (ferro mais grafite em pó, obtendo-se uma composição química similar ao ferro fundido, mas de certa forma simplificando o problema ao se trabalhar com liga ternária Fe-C-Nb), nas temperaturas de 1350, 1420 e 1500°C. Amostras foram retiradas do banho de metal a fim de se verificar a evolução da incorporação do nióbio em intervalos de 5, 15 e 30min (método 2).

A figura 29 mostra que a partir dos resultados dos testes, verificou-se um aumento contínuo do teor de nióbio em função do tempo, verificado nas amostras retiradas do banho e uma grande dependência da taxa de incorporação com relação à temperatura do banho.

Figura 29 - Variação do teor de nióbio no banho durante os ensaios de dissolução de Fe-Nb comercial em ferro fundido



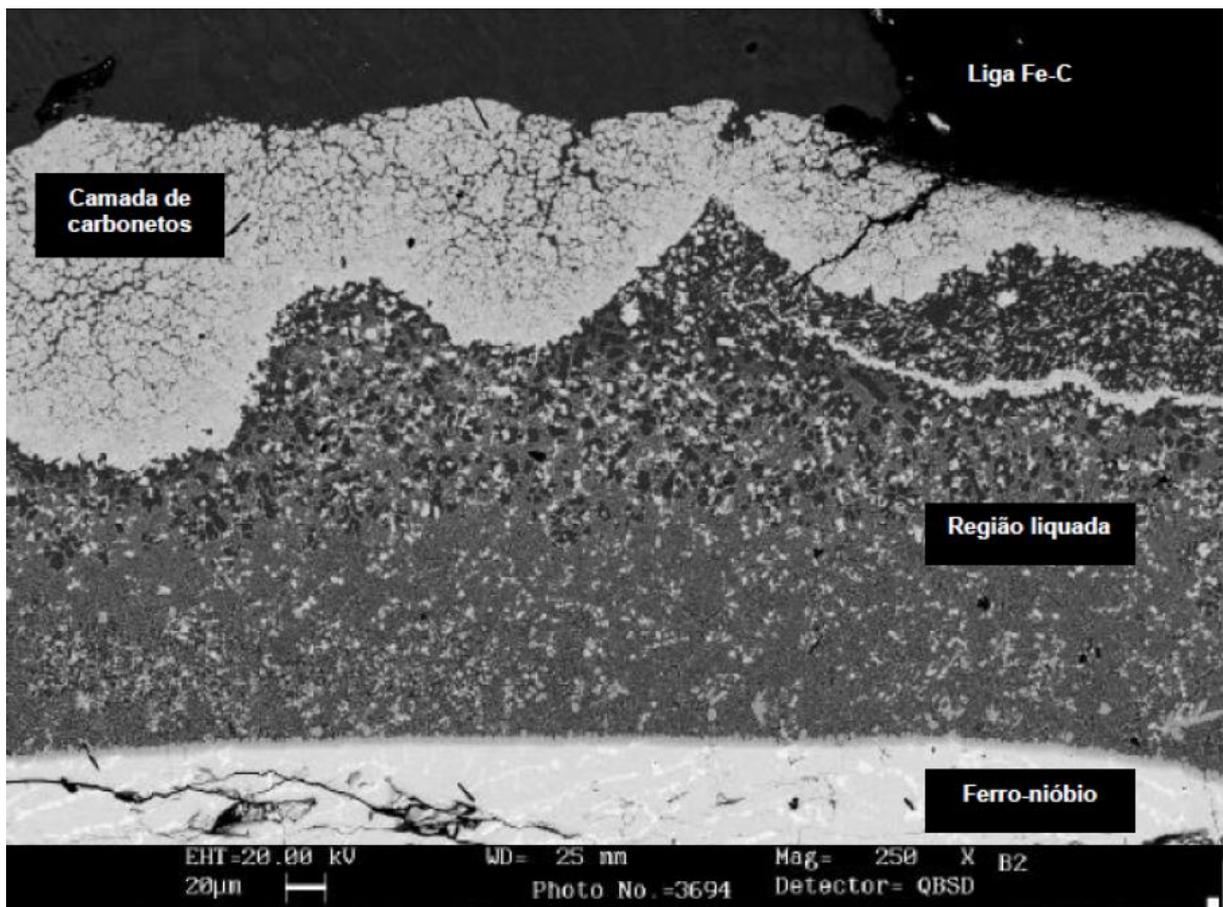
Fonte: Silva et al. (2002)

A interface de dissolução também foi verificada pelos autores utilizando-se microscopia eletrônica de varredura percebendo-se uma grande semelhança na superfície obtida nos dois métodos utilizados. Quando o ferro-nióbio é colocado em contato com banhos com elevado teor de carbono ocorre a formação de uma camada aderente de carbonetos de nióbio junto à superfície do ferro-liga que prejudica a sua incorporação (SILVA et al. 2002).

O mecanismo de dissolução proposto pelo autor é que ocorre a carburação da liga Fe-Nb formando carbonetos NbC e a liberação destes carbonetos no banho ocorre por colapso mecânico. O colapso mecânico da camada carburada ocorre provavelmente devido à fusão da sua matriz de ferro ou devido à formação de uma camada líquida na frente de reação. Em temperaturas superiores ao patamar

eutético da reação  $L \leftrightarrow Fe + Fe_2Nb$  ( $1372^\circ C$ ), a matriz  $Fe + Fe_2Nb$  se funde, liberando os carbonetos  $NbC$  ao banho. Contudo, em temperaturas abaixo de  $1372^\circ C$ , a exotermicidade da reação de carburação, pode fazer com que a temperatura da superfície carburada se eleve com relação à temperatura do banho, podendo chegar ao patamar de liquação. Em temperaturas inferiores ao patamar eutético da reação  $L \leftrightarrow Fe + Fe_2Nb$  ( $1372^\circ C$ ), o colapso da camada carburada ocorre devido à fusão da sua matriz de ferro. A formação da camada líquida oriunda da liquação pode ser observada na figura 30.

Figura 30 - Detalhe da interface de dissolução do pino imerso em um banho de liga Fe-4,3%C a  $1420^\circ C$  por 5 minutos.

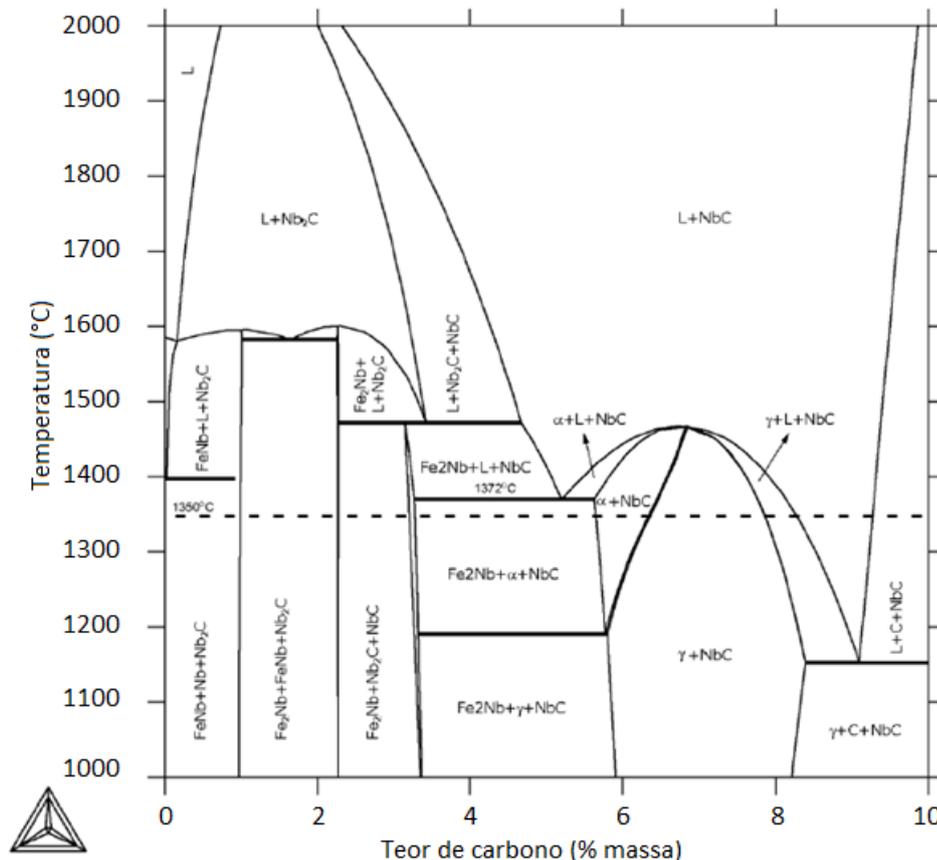


Fonte: Silva et al. (2002).

Quando o colapso mecânico da camada carburada ocorre devido à liquação, os aglomerados de carbonetos tendem a ser compostos por carbonetos mais grosseiros

e globulares, desta forma, quando se deseja atingir teores de nióbio em ferros fundidos acima do valor de saturação em NbC e ainda assim obter carbonetos bastante dispersos e poligonais, deve-se fazer a adição do ferro-liga em temperaturas inferiores a 1350°C e esperar tempo suficiente para que ocorra a dissolução total do ferro-nióbio. O eutético e ponto de fusão da matriz de ferro-carbono podem ser observados no diagrama elaborado por Silva et al. (2002) utilizando o Thermo-calc. O diagrama da figura 31 representa um corte do diagrama ternário Fe-Nb-C, partindo do ponto do sistema binário Fe-Nb com 65% de nióbio em massa para o vértice carbono (SILVA et al. 2002).

Figura 31 - Diagrama que ilustra o efeito da temperatura na rota de dissolução de ferro-nióbio em ferros fundidos



Fonte: Silva et al. (2002)

Cruz, Ferreira Neto e Silva (1999) avaliam o efeito do tempo em processos de simples adição com particulados de granulometria < 10mm e injeção, com particulados de granulometria < 0,5mm em um forno com 70 kg de ferro-fundido cinzento aquecido a 1350°C. No processo de injeção, obteve valores de 96 a 100% de incorporação em

ligas de 0,35 e 1% de Nb em curtos intervalos de tempo, em torno de 4 minutos. Porém, no processo de simples adição, obteve grau de incorporação de apenas 39% mesmo com 24 minutos de espera.

Oliveira (2015) relata que não são evidentes na literatura por ele pesquisada estudos que apresentem a metodologia de processamento da liga de ferro fundido branco alto cromo com adição de nióbio, tampouco a sua relação custo benefício.

Penagos (2016) afirma que não obteve o teor de 3% de nióbio esperado em uma de suas ligas, conseguindo uma eficiência de aproximadamente 70% de dissolução do Fe-Nb no ferro fundido branco alto cromo, bem como Oliveira (2015), que obteve valores de rendimento de absorção do nióbio em torno de 47%, sendo feitas as adições em temperaturas ligeiramente superiores a 1500°C. Em ambos os trabalhos não há informações sobre a granulometria do Fe-Nb adicionado à liga.

Com base na literatura, pode-se afirmar que o processo de dissolução de Fe-Nb em FFAC não é bem definido, propiciando a inúmeros pesquisadores, dificuldades de obtenção do teor de Nb desejado, bem como controle da morfologia dos carbonetos NbC.

#### 4. TRATAMENTO TÉRMICO

A microestrutura do FFAC no estado bruto de fusão é constituída de carbonetos de cromo eutéticos dispersos em uma matriz metálica contendo elevada fração de austenita retida e martensita. Após a solidificação, costuma-se empregar o tratamento de recozimento, visando uma redução de dureza do material para fins de usinagem e, posterior a usinagem, é realizado um tratamento térmico visando a desestabilização da austenita (precipitação de carbonetos secundários, o que resulta no aumento da temperatura  $M_s$ , temperatura de transformação da austenita em martensita) para obtenção da máxima quantidade de martensita (logo, mínima quantidade de austenita retida), dureza e resistência ao desgaste abrasivo (ORTEGA-CUBILLOS; BERNARDINI; TORRES, 2006).

As peças feitas de ligas de ferro fundido branco de alto cromo que precisam ser usinadas antes da desestabilização, para isso devem ser submetidas a um tratamento térmico de recozimento, buscando obter uma matriz de menor dureza e com o máximo de ferrita depois da solidificação. O fenômeno de decomposição da austenita em ferrita mais carbonetos ocorre aproximadamente entre 700 - 750°C. Para se obter a transformação completa de austenita em ferrita, precisa-se de aproximadamente 6 horas a 700°C, dado obtido por meio do ensaio de dilatométrica (CARMO; NASSER; BELLON; 1996 apud ORTEGA-CUBILLOS; BERNARDINI; TORRES, 2006).

Quando se deseja diminuir a quantidade de austenita retida (aumentar a quantidade de martensita) visando maior dureza e resistência ao desgaste se emprega tratamento térmico de desestabilização que consiste no tratamento equivalente à tempera dos aços, porém com o emprego de maior tempo de austenitização, visando desestabilizar a austenita (HIGUERA-COBOS; DUMITRU; MESA-GRAJALES, 2016; ORTEGA-CUBILLOS; BERNARDINI; TORRES, 2006; SANTOS, 2009).

O resfriamento ao ar forçado é utilizado para se obter uma estrutura de matriz martensítica de elevada dureza e baixa porcentagem de austenita retida e nenhuma perlita (ALBERTIN et al. 2011 apud PENAGOS, 2016).

A quantidade de austenita retida é fortemente dependente da quantidade de carbono presente na matriz após a desestabilização, a qual é influenciada pela temperatura e tempo de desestabilização assim como a seção da peça (TABRETT, 1997).

A realização de tratamento de revenimento no material é comumente utilizada para alívio de tensões na temperatura de 200°C em intervalos de duas horas (OLIVEIRA, 2015; ORTEGA; BERNARDINI; TORRES, 2006; ORTEGA-CUBILLOS et al. 2015).

A microestrutura do ferro fundido branco de alto teor de cromo influencia seu comportamento em sistemas de desgaste. Para se obter uma melhor performance, os ferros fundidos de alto teor de cromo devem apresentar uma estrutura martensítica, porque a matriz martensítica quando comparada à austenítica minimiza rachaduras e remoção de matéria durante o desgaste (HIGUERA-COBOS; DUMITRU; MESA-GRAJALES, 2016).

Embora seja considerado que a presença de austenita retida na microestrutura causa uma expansão volumétrica que pode formar microfissuras por causa do stress resultante, algumas investigações determinaram que uma certa porcentagem de austenita retida pode melhorar a resistência à abrasão, devido ao seu encruamento (HANN; GATES, 1997).

Abaixo, podem ser verificadas algumas referências recentes encontradas na literatura técnica acerca de ciclos térmicos aplicados aos FFAC's.

a) Morales; Hormaza; Méndez (2009)

Os autores avaliaram o efeito na temperatura de desestabilização na resistência ao desgaste de uma liga com 2,32%C, 1,36%Mn, 1,24%Si, 1,05%Ni, 25,95%Cr, 2,08Mo, 1,06%Cu, 0,02%P e 0,02%S.

As amostras foram fundidas em forno a indução de frequência variável e vazadas a 1450°C em moldes de areia e em moldes permanentes de grafite. Logo após a solidificação as amostras foram retiradas dos moldes para serem resfriadas a ar.

As amostras foram retificadas e posteriormente desestabilizadas nas temperaturas de 900, 950, 1000 e 1050°C por uma hora. Os ensaios de dureza foram Rockwell C (HRC 150kgf, norma ASTM E18-06) e os de desgaste foram realizados em abrasômetro tipo roda de borracha conforme procedimento B da ASTM G65 utilizando areia AFS 50/70, carga de 130N e 2000 revoluções da roda. Os autores apresentaram os valores de desgaste em mm<sup>3</sup> e o desgaste relativo, comparando os desgastes encontrados com os obtidos ensaiando uma liga AISI/SAE 4340 sob as mesmas condições.

Os valores de desgaste correspondentes à média de quatro ensaios e os valores de dureza Rockwell C, podem ser observados na tabela 10 e na figura 32.

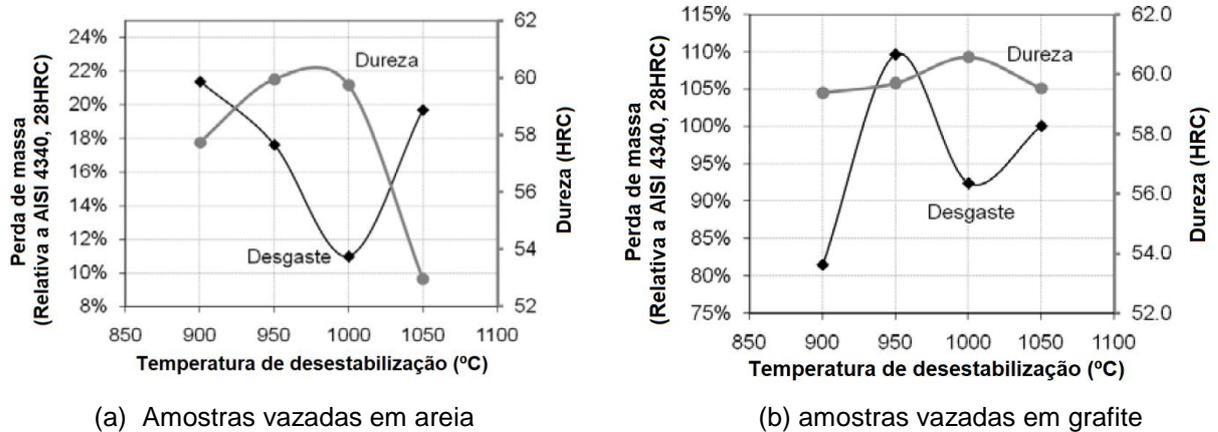
Tabela 10 - Resultados dos ensaios de desgaste e dureza

	<b>Temperatura tratamento</b>	<b>Desgaste (<math>\beta</math>) (mm<sup>3</sup>)</b>	<b>Desgaste relativo (% , <math>\beta</math>/AISI 4340)</b>	<b>Dureza (HRC)</b>
Amostras vazadas em areia	Bruto de fusão	18,46 ± 0,46	28,30 ± 0,71	50,63 ± 0,31
	900°C	13,93 ± 1,60	21,40 ± 2,46	57,75 ± 0,17
	950°C	11,48 ± 0,95	17,60 ± 1,46	59,95 ± 0,21
	1000°C	7,16 ± 0,55	11,00 ± 0,85	59,75 ± 0,19
	1050°C	12,83 ± 0,76	19,70 ± 1,17	52,98 ± 0,22
Amostras vazadas em grafite	Bruto de fusão	72,46 ± 15,40	111,25 ± 23,65	57,93 ± 0,44
	900°C	90,71 ± 1,77	90,71 ± 2,70	59,38 ± 0,33
	950°C	122,05 ± 4,74	122,05 ± 7,30	59,70 ± 0,41
	1000°C	102,85 ± 5,30	102,85 ± 8,10	60,58 ± 0,33
	1050°C	111,38 ± 4,52	111,38 ± 6,90	59,53 ± 0,33

Fonte: Morales; Hormaza; Méndez (2009).

Comparando-se os resultados de dureza e desgaste os autores ressaltam que é possível observar certa proporcionalidade entre dureza e desgaste nas amostras vazadas em areia, contudo, as amostras vazadas em grafite não mostraram qualquer relação. Os valores máximos de resistência ao desgaste foram obtidos após a desestabilização a 1000°C.

Figura 32 - Efeito da temperatura de desestabilização sobre o desgaste e dureza das amostras



(a) Amostras vazadas em areia  
Fonte: Morales; Hormaza; Méndez (2009).

b) Ortega-Cubillos et al. (2015)

Para avaliar a influência de diferentes tratamentos térmicos na resistência a abrasão de uma liga de ferro fundido branco alto cromo conforme ASTM 532 II D, com 22% Cr e 3% C, os autores prepararam dois grupos de amostras, o primeiro grupo em estado bruto de fusão e o segundo grupo foi recozido a 700°C por 6 horas.

Foi feita a desestabilização nas amostras nos tempos de 0,5, 1, 2, 4 e 6 horas nas temperaturas de 900, 950, 1000, 1050 e 1100°C, totalizando 50 experimentos sendo que em cada experimento foram produzidas três amostras. Após os tratamentos de desestabilização todas as amostras foram revenidas a 200°C por duas horas para alívio de tensões e resfriadas em ar.

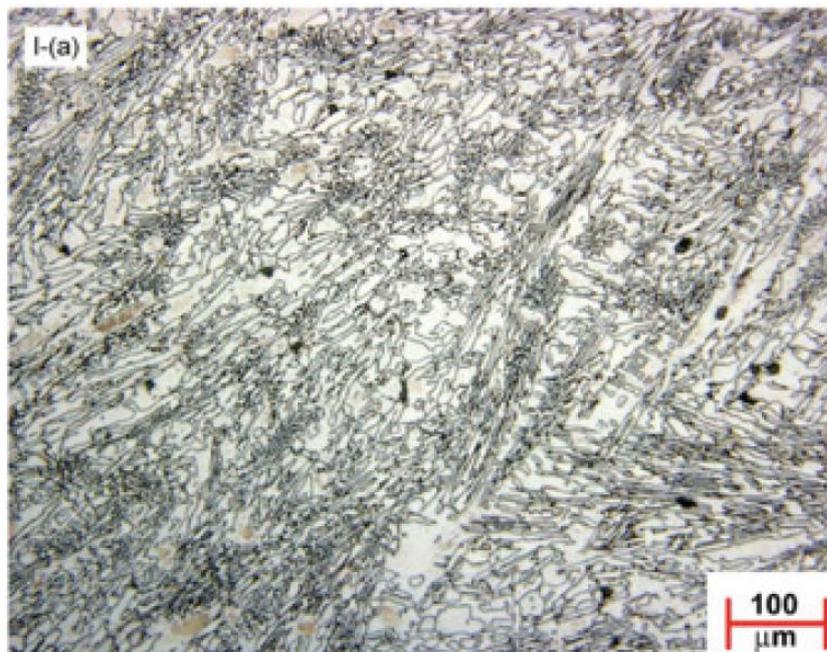
Foi realizada espectrometria de emissão óptica conforme IT7433 para análise da composição química, imagens da microestrutura foram observadas por microscópio óptico NOEPHOT 30 – CARL ZEISS e eletrônico mod. 810-PHILLIPS. Para determinação da fração volumétrica de carbonetos primários e secundários, imagens foram geradas em microscópio eletrônico de varredura 810-PHILLIPS com ampliações de 200x e 6000x e analisadas utilizando o software IMAGO. Para avaliação das durezas, foram realizadas medições na escala Rockwell C conforme NBR 6671.

Os picos de austenita retida foram verificados por meio de difratometria de raios X com velocidade 0,4 graus por minuto com alvo de cromo ( $\lambda = 1.788965$ ) em difratômetro de raios X Philips PW1710 e quantificados conforme ASTM E975.

Os ensaios de desgaste foram realizados em abrasômetro tipo roda de borracha conforme procedimento A da ASTM G65-04 (2010).

A composição química encontrada foi de 2,98%C, 0,75%Mn, 0,71%Si, 0,35%Ni, 21,22Cr, 1,9%Mo, e 0,06%Cu, sendo indicada pelos autores como hipoeutética com aproximadamente 30% de carbonetos  $M_7C_3$  conforme pode ser observado na figura 33.

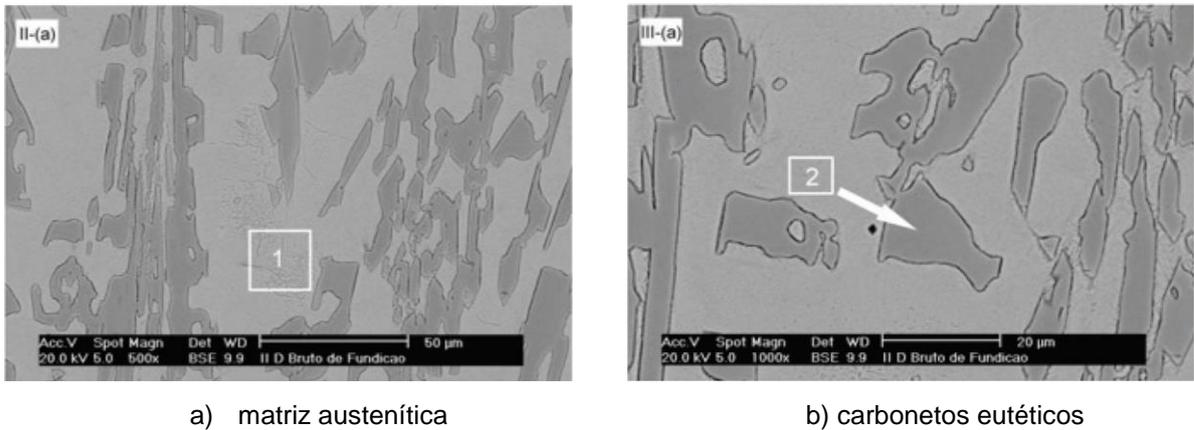
Figura 33 - Microscopia eletrônica de varredura de amostra em estado bruto de fusão



Fonte: Ortega-Cubillos et al. (2015)

Segundo os autores, a microestrutura após a solidificação mostrada nas figuras 34 (a) e (b) é composta por austenita (1) e carbonetos eutéticos (2).

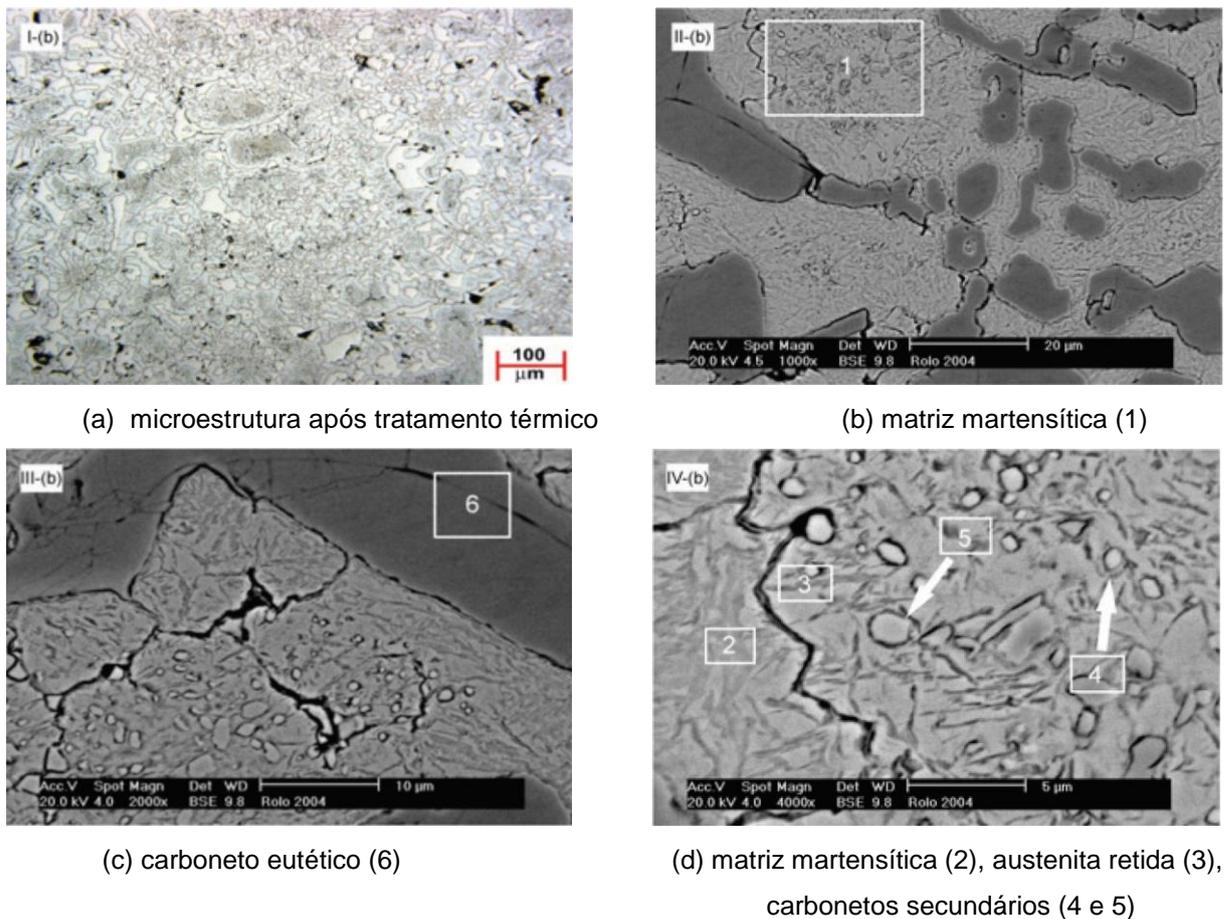
Figura 34 - Microscopia eletrônica de varredura de amostra em estado bruto de fusão



Fonte: Ortega-Cubillos et al. (2015)

Após os tratamentos térmicos, as microestruturas foram compostas por matriz martensítica (1 e 2), austenita retida (3), carbonetos secundários (4 e 5) e carbonetos eutéticos (6) conforme pode ser observado nas figuras 35 (a), (b), (c) e (d).

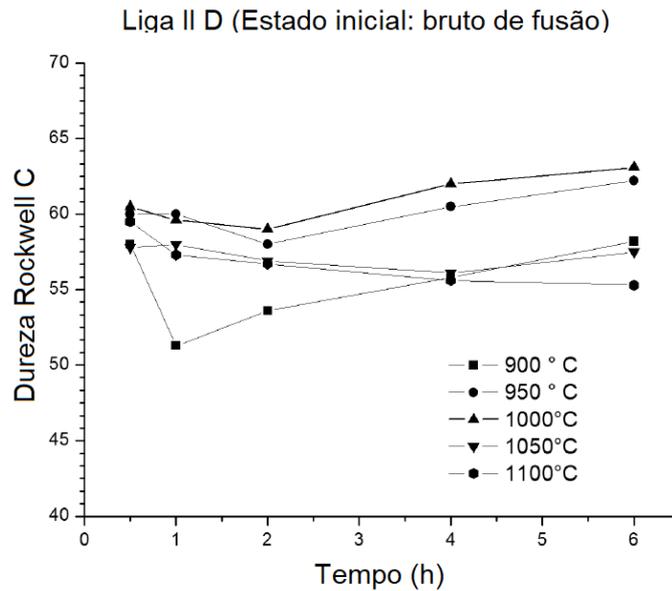
Figura 35 - Amostras tratadas termicamente



Fonte: Ortega-Cubillos et al. (2015)

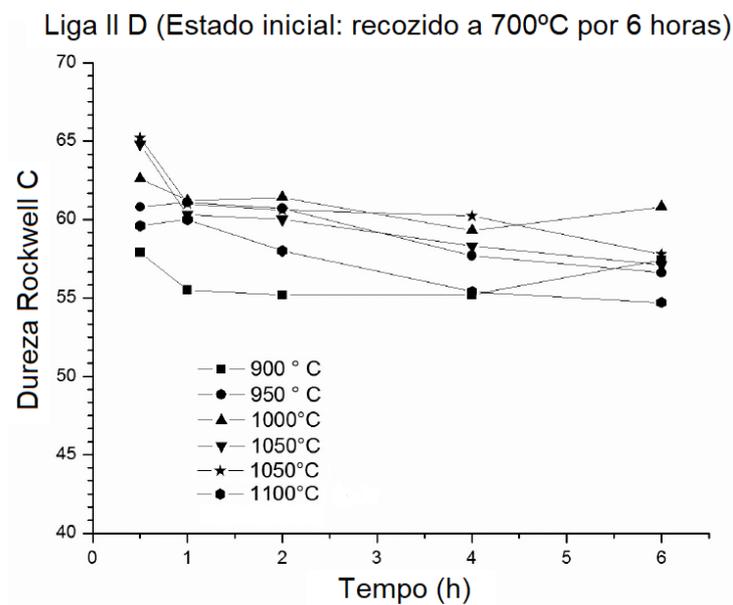
As figuras 36 e 37 mostram os valores de dureza encontrados em função da temperatura de desestabilização nas amostras em estado bruto de fusão e com recozimento prévio.

Figura 36 - Valores de dureza em função da temperatura de desestabilização nas amostras em estado bruto de fusão



Fonte: Ortega-Cubillos et al. (2015)

Figura 37 - Valores de dureza em função da temperatura de desestabilização nas amostras recozidas

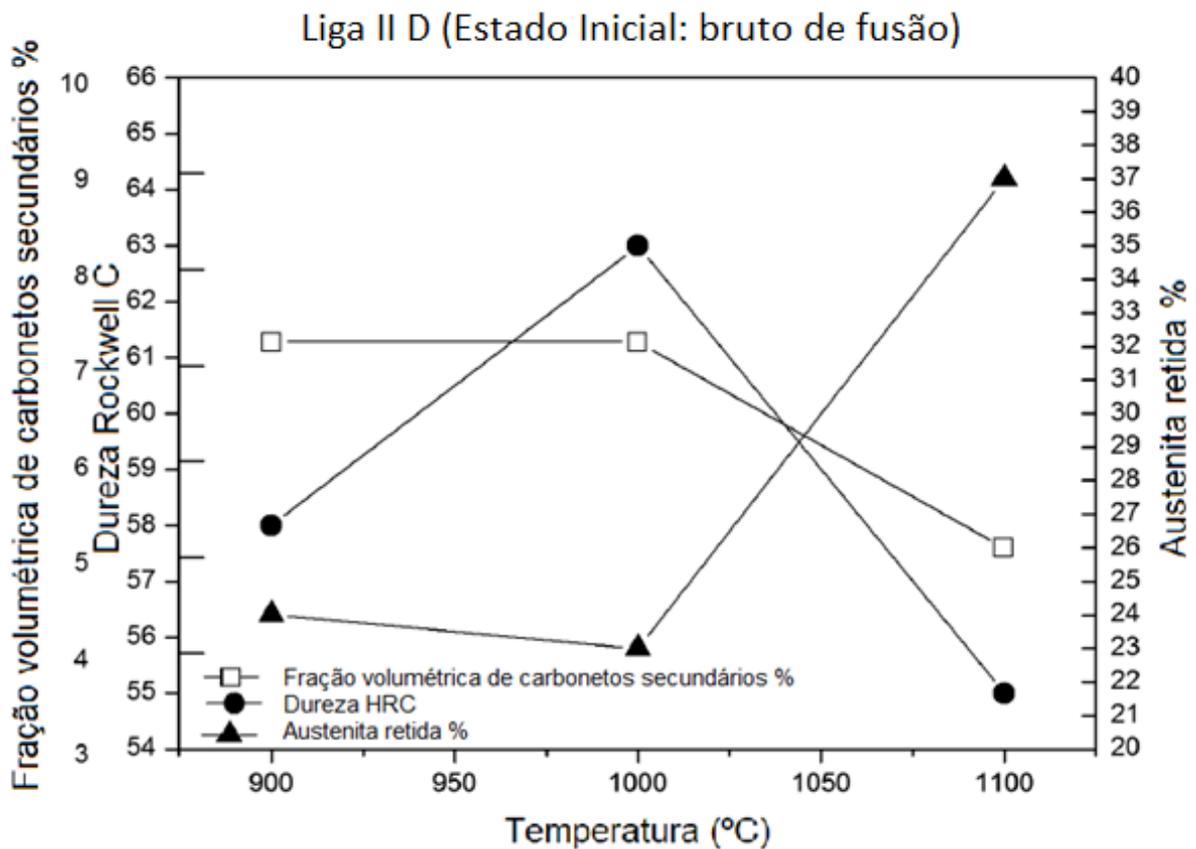


Fonte: Ortega-Cubillos et al. (2015)

Os autores observaram que as máximas durezas encontradas foram com a desestabilização a 1000°C por 6 horas nas amostras previamente em estado bruto de fusão, atingindo valores em torno de 63,5 HRC e a 1050°C por 0,5 horas na amostra previamente recozida, atingindo valores próximos a 65 HRC conforme pode ser observado nas figuras 35 e 36, indicando que o recozimento prévio pode aumentar a dureza da liga em questão. Por ser o valor de máxima dureza, o tratamento a 1050°C por 0,5 horas foi realizado duas vezes e os resultados apresentaram repetitividade.

As figuras 38 e 39 indicam os valores dureza, volume de carbonetos secundários e austenita retida em função da temperatura de desestabilização por 6 horas nas amostras com estado prévio bruto de fusão e 0,5 horas nas amostras previamente recozidas respectivamente.

Figura 38 - Evolução da fração volumétrica de carbonetos secundários e austenita retida (desestabilizadas por 6 horas)

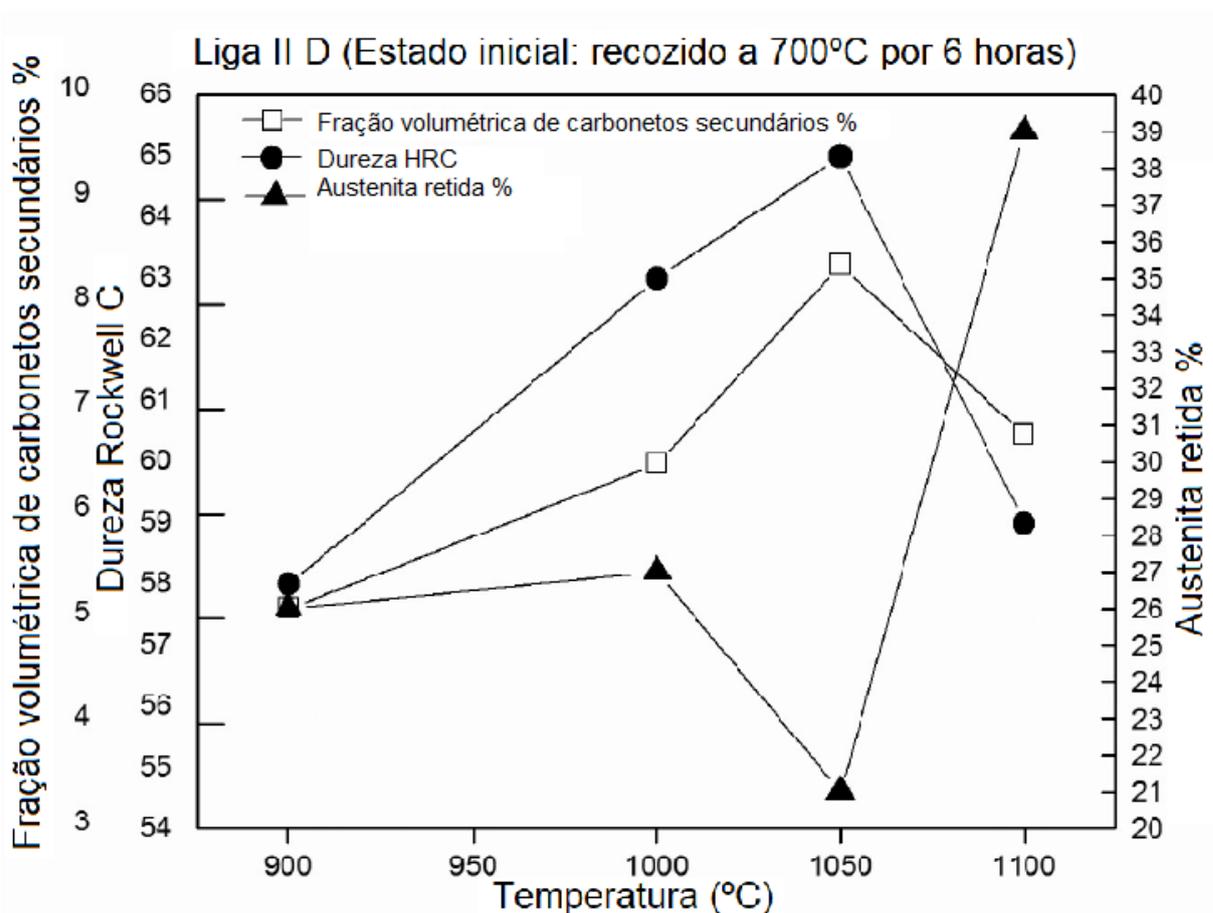


Fonte: Ortega-Cubillos et al. (2015)

Na figura 38, observa-se que a fração volumétrica de carbonetos secundários permanece praticamente constante até 1000°C e começa a decrescer até atingir 1100°C. Este fenômeno pode ocorrer pois a solubilidade aumenta e estes carbonetos começam a se dissolver, provocando uma redução da dureza e aumento da austenita retida na matriz.

Em contrapartida, a figura 39 mostra que nas amostras previamente recozidas a fração volumétrica de carbonetos secundários aumenta até 1050°C, decrescendo em temperaturas superiores a este valor. Pode observar também que o decréscimo da fração volumétrica de carbonetos secundários provoca o aumento do teor de austenita retida na matriz.

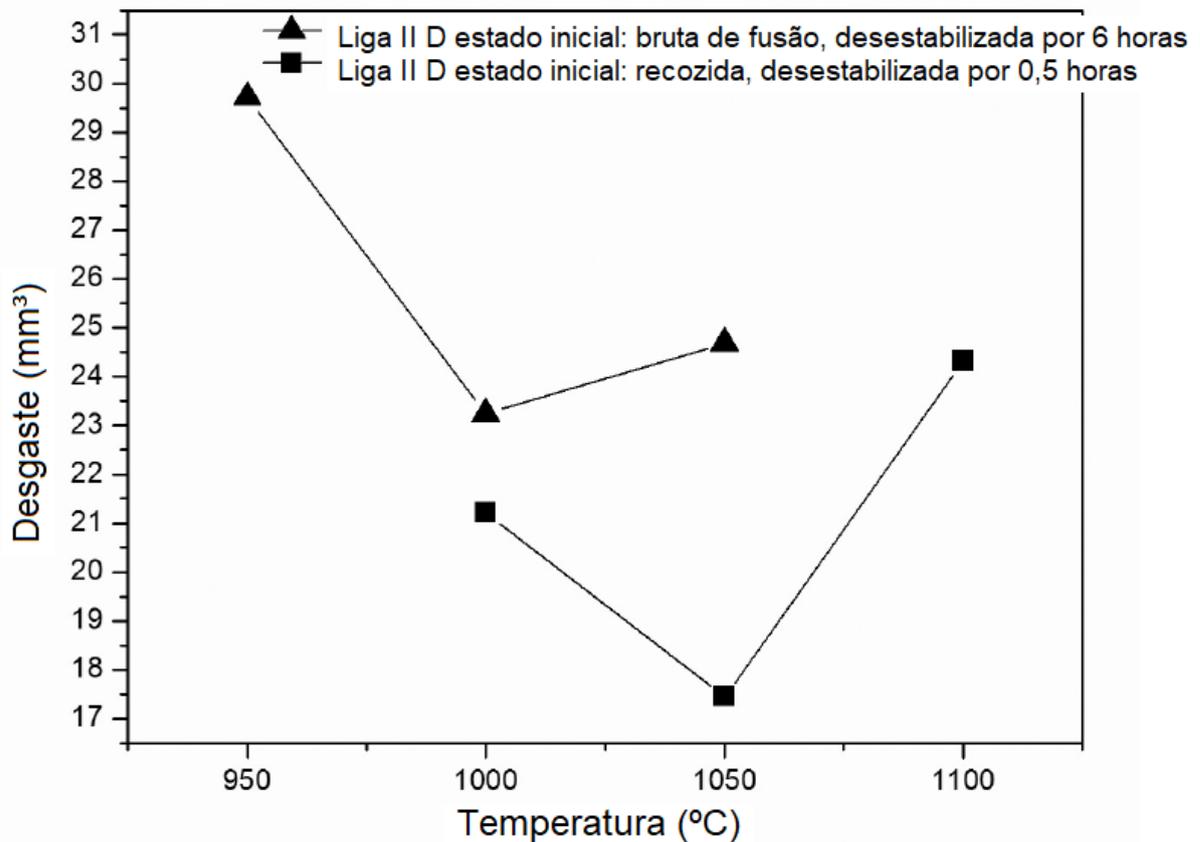
Figura 39 - Evolução da fração volumétrica de carbonetos secundários e austenita retida (desestabilizadas por 0,5h)



Fonte: Ortega-Cubillos et al. (2015)

Para o ensaio de desgaste os autores optaram por ensaiar três amostras com estado inicial bruto de fusão desestabilizadas a 950, 1000 e 1050°C por 6 horas e em outras três amostras previamente recozidas, sendo desestabilizadas a 1000, 1050 e 1100°C por 0,5 horas. Estes ciclos térmicos foram escolhidos pois foram os que apresentaram as melhores propriedades à liga em questão. Os valores de perda de massa podem ser observados na figura 40.

Figura 40 - Desgaste liga II D em abrasômetro tipo roda de borracha



Fonte: Ortega-Cubillos et al. (2015)

Pode-se observar que para a liga em questão, a desestabilização a 1000°C por 6 horas resultou no melhor desempenho para as amostras previamente brutas de fusão e a assim como a desestabilização a 1050°C por 0,5 horas resultou no melhor desempenho para a liga previamente recozida. No presente estudo, as condições que apresentaram melhor resistência ao desgaste foram as de maior dureza e fração volumétrica de carbonetos secundários e menores valores de austenita retida.

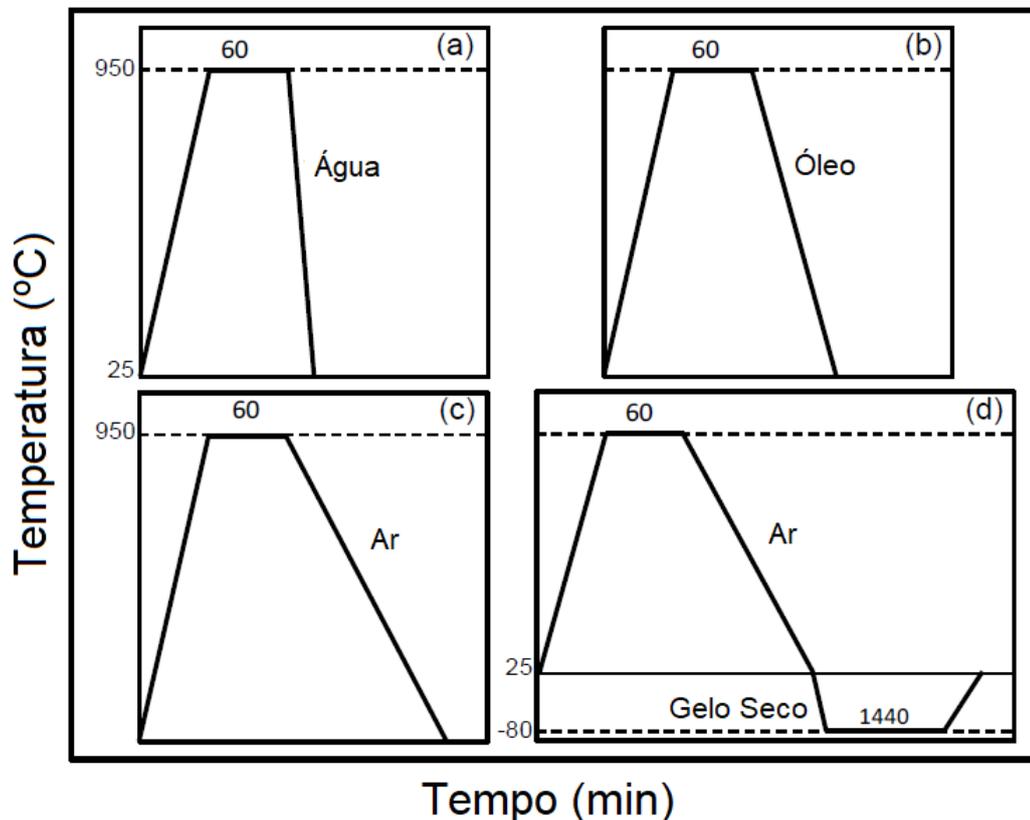
Os resultados também indicam que as amostras previamente recozidas apresentaram melhores desempenhos quando comparadas às em estado inicial bruto de fusão.

c) Higuera-Cobos; Dumitru; Mesa-Grajales (2016)

Os autores avaliaram os efeitos dos diferentes meios de resfriamento depois de um tratamento de desestabilização da microestrutura realizado a 950°C e, conseqüentemente, o efeito do grau de endurecimento sobre o comportamento à abrasão de uma liga de FFAC hipoeutética ASTM 532 III A com 3,02%C, 24,93%Cr, 0,47%Si, 0,74%Mn e 1,02Mo.

A figura 41 ilustra os ciclos térmicos aplicados. As amostras foram desestabilizadas a 950°C e mantidas nesta temperatura por uma hora. Após a desestabilização as amostras foram submetidas a resfriamentos em diferentes meios, sendo eles água (a), óleo - Shell Voluta C (b), ar (c) e ar seguido de imersão em CO<sub>2</sub> comprimido (gelo seco) (d). O ultimo tratamento foi aplicado para observar o efeito de um tratamento sub-zero na resistência ao desgaste. As amostras foram imersas em gelo seco a uma temperatura de -80°C por 24 horas.

Figura 41 - Ciclos de tratamento térmico aplicados usando diferentes meios: a) água, b) óleo c) ar e d) ar + sub-zero



Fonte: Higuera-Cobos; Dumitru; Mesa-Grajales (2016)

A caracterização e metalografia foram feitas utilizando espectrometria de emissão óptica, microscopia eletrônica de varredura difratometria de raios X.

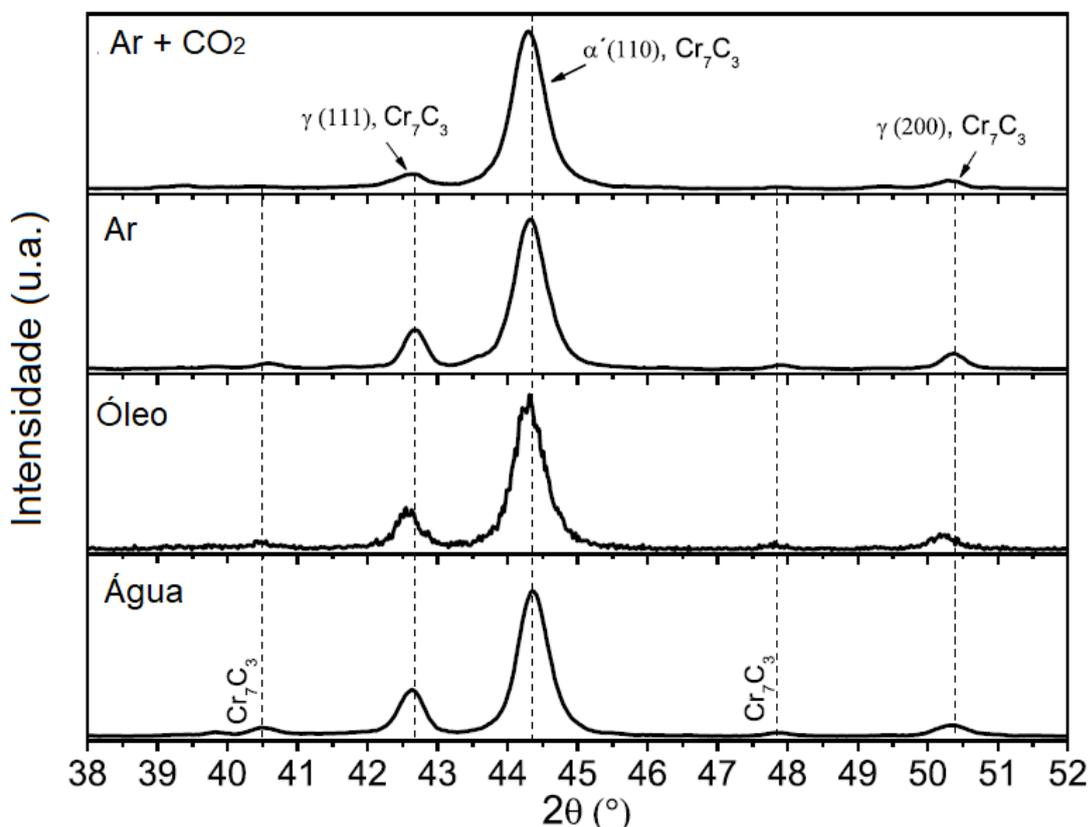
A matriz do material em estado bruto de fusão é predominantemente austenítica [dendritas de austenita proeutéticas com aproximadamente 1,4-1,5% C e austenita secundárias (eutéticas)], enquanto alguns carbonetos de cromo foram observados nas fronteiras.

De forma peculiar, além dos carbonetos  $M_7C_3$  foram observadas pequenas quantidades de  $M_{23}C_6$ , que representam carbonetos  $(Fe, Cr)_{23}C_6$ . A presença destes carbonetos pode ser explicada pela lenta solidificação da liga.

Após a desestabilização e resfriamento, as microestruturas foram compostas por precipitados de carbonetos secundários em matriz martensítica e austenita residual juntamente com os carbonetos eutéticos  $M_7C_3$  e  $M_{23}C_6$  nas fronteiras.

Para verificar o volume de austenita retida, os autores realizaram a difratometria na faixa entre  $38-52^\circ$  ( $2\theta$ ) conforme pode ser observado na figura 42.

Figura 42 - DRX do FFAC sujeitos a diferentes ciclos térmicos

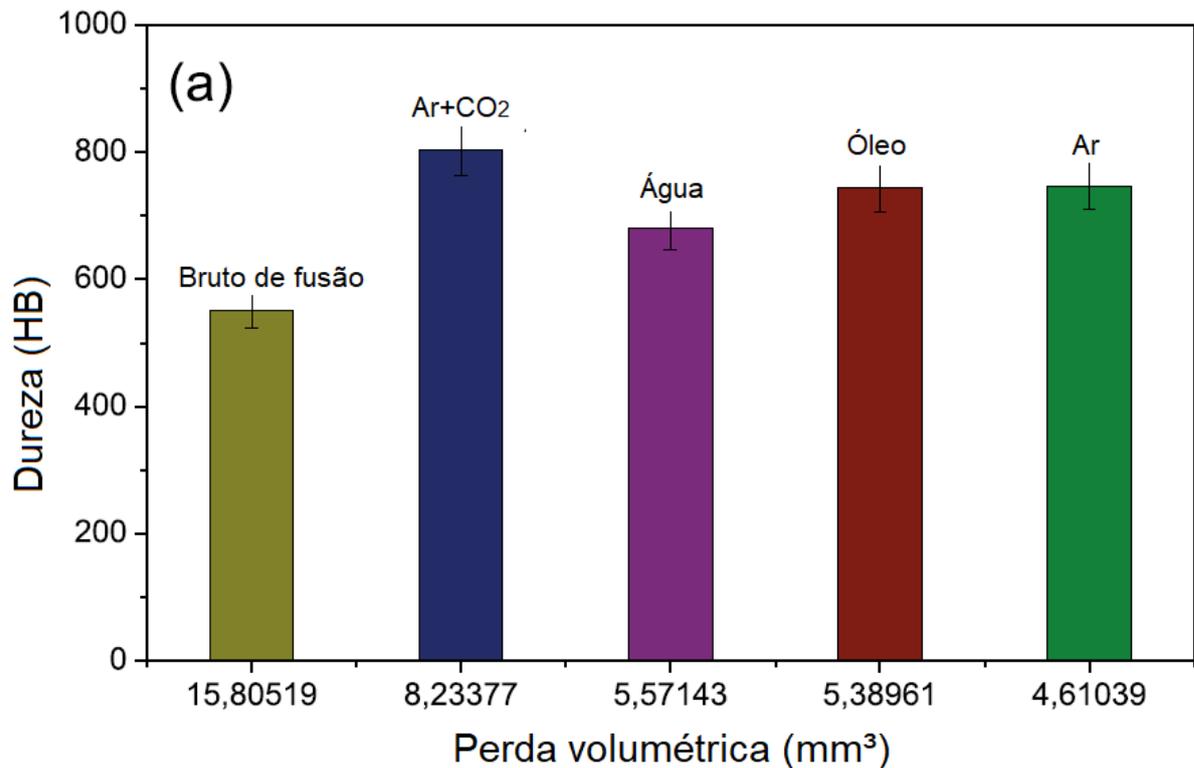


Fonte: Higuera-Cobos; Dumitru; Mesa-Grajales (2016)

Os valores de austenita retida foram determinados baseados na ASTM, E 975–03, encontrando valores de ~35,5% na amostra resfriada em óleo, ~28,5% na amostra resfriada em água e ~26,2% na resfriada em ar. O menor valor encontrado foi na amostra resfriada a ar seguida de tratamento sub-zero, obtendo-se aproximadamente 14,3% de austenita retida.

A figura 43 ilustra a relação entre dureza e perda de volumétrica das amostras. Para verificação da dureza, foram realizadas 10 medições de dureza Brinell em cada amostra e a resistência ao desgaste abrasivo foi analisada utilizando o ensaio roda de borracha conforme ASTM G65 em 5 amostras de cada condição de resfriamento.

Figura 43 - Relação entre dureza e perda volumétrica



Fonte: Higuera-Cobos; Dumitru; Mesa-Grajales (2016)

Como conclusão o autor ressalta que mesmo com o menor teor de austenita retida e maior dureza, o resfriamento a ar seguido de tratamento sub-zero não proporcionou à liga um melhor desempenho ao desgaste abrasivo. A melhor condição foi obtida no resfriamento em ar com ~26,2% de austenita retida, devido a uma ótima relação entre austenita retida e moderada precipitação de carbonetos de cromo.

## 6. VERIFICAÇÃO DO TEOR DE AUSTENITA RETIDA POR ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

A espectroscopia de Mössbauer é uma poderosa ferramenta para o estudo de fenômenos metalúrgicos. O método é adequado para identificar misturas complexas de fases de ferro (WEBER et al. 2001).

Os espectros obtidos pela Espectroscopia Mössbauer, para o isótopo  $^{57}\text{Fe}$ , podem apresentar uma única linha de ressonância (singleto), duas linhas (dubleto) ou seis linhas (sexteto magnético). Estas linhas são referentes às interações hiperfinas, que ocorrem entre o núcleo emissor, da amostra, e os campos elétricos e magnéticos gerados pelas cargas ao seu redor (DRAGO, 2012). Espectros de Mössbauer mostram tanto superposição de muitos subespectros de seis linhas, cada um dos quais com campos magnéticos hiperfinos e troca de isômeros determinado por diferentes ambientes (martensita), um singleto (austenita com baixo) e um dubleto (correspondente austenita contendo alto carbono) (WEBER et al. 2001).

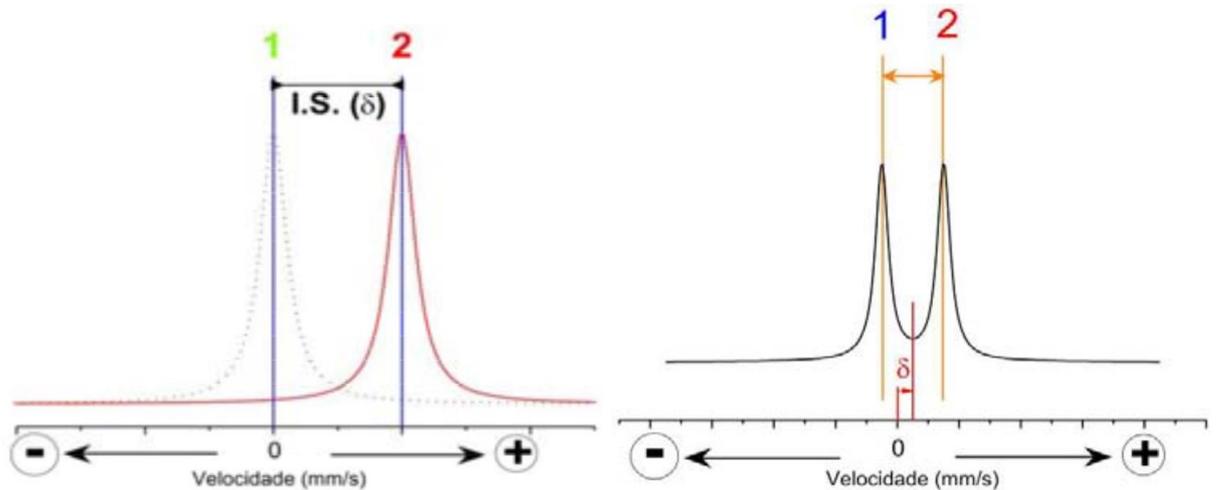
Exemplo de singleto semelhante ao obtido pelo ferro puro ou austenita (CFC) baixo carbono pode ser visualizado na figura 44 (a), dubleto semelhante aos obtidos pela análise da austenita rica em carbono pela figura 44 (b) e sexteto semelhante aos obtidos pelo ferro (CCC) ou martensita pela figura 44 (c).

O efeito Mössbauer, tanto por transmissão direta quanto por retroespalhamento, pode ser utilizado para medir a quantidade de austenita retida. Ambas as técnicas geram espectros que consiste num gráfico  $N(v)$  da taxa de contagem no detector de fótons ou elétrons em função da velocidade da fonte (RECHENBERG, 1995 apud GRACIOSO, 2003).

Na técnica de transmissão, a configuração do sistema caracteriza-se com o alinhamento da fonte radioativa que se movimenta numa velocidade baixa da ordem de  $\pm 10\text{mm/s}$  com aceleração constante e o detector de fótons que é acoplado à instrumentação eletrônica necessária (amplificador, contador de pulsos, etc). No meio dos dois, insere-se a amostra ou absorvedor que deve ser bem fina da ordem de

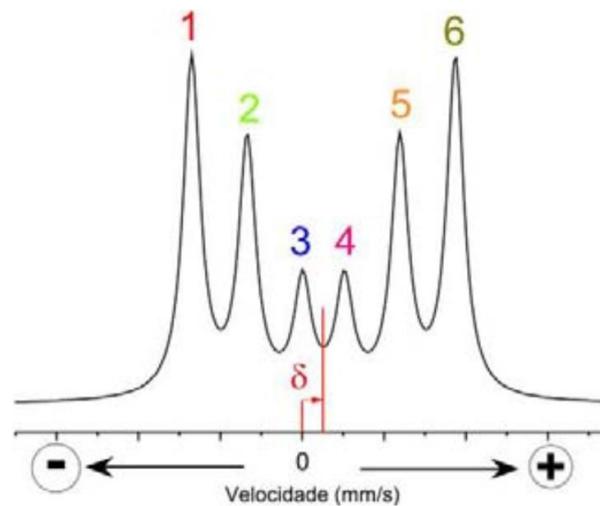
nanometros para que a radiação possa atravessá-la sem ser excessivamente atenuada pelos mecanismos habituais de absorção pela matéria (RECHENBERG, 1995 apud GRACIOSO, 2003).

Figura 44 - Exemplos de espectros Mössbauer



(a) Singlete (ferro CFC)

(b) Dubleto (ferro CFC + solução de carbono)



(c) Sexteto (ferro CCC ou martensita)

Fonte: Campos (2009)

Na técnica de retroespalhamento, em vez de se fazer contagens de fótons transmitidos através da amostra, detecta-se fótons ou elétrons que são emitidas pelo núcleo após a absorção ressonante do fóton incidente, ou seja, se faz a contagem de fótons ou de elétrons retroespalhados. Quando se faz a contagem de elétrons utiliza-se a técnica CEMS (Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy) que gera um espectro invertido comparado ao da transmissão. Neste caso, pode-se utilizar uma

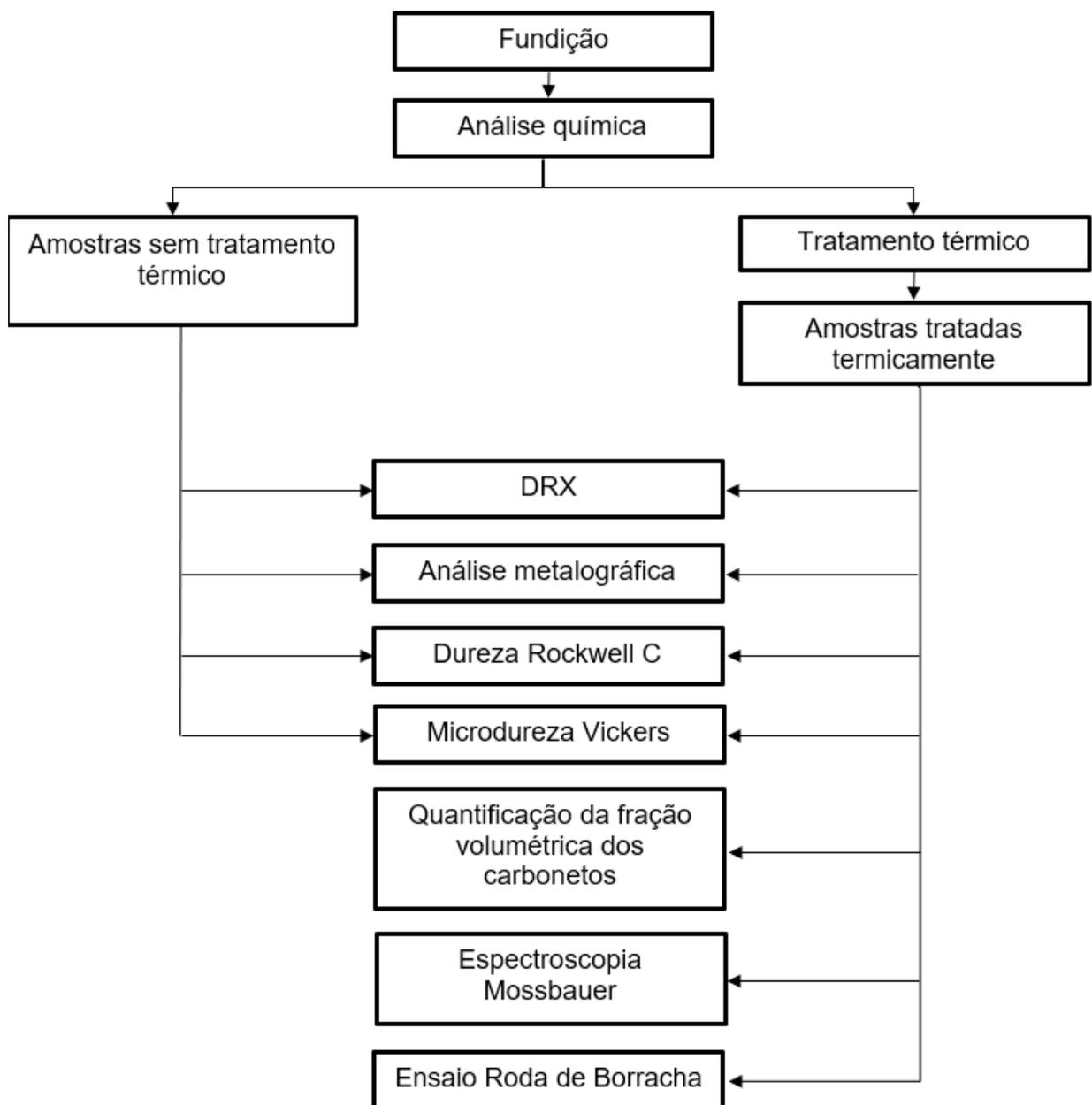
amostra espessa, contudo, a penetração dos elétrons na face da amostra é somente ~200 nm, fazendo com que apenas a superfície seja analisada. A montagem do conjunto fonte, porta amostra e detector na CEMS são diferentes da técnica de transmissão e, apesar do alinhamento da fonte com o detector, a amostra é colocada dentro do detector de conversão, o qual é constituído de uma câmara de ionização preenchida com gás ionizante padrão (He +5%CH<sub>4</sub>), com uma janela para a radiação incidente e um fio que é mantido a um potencial positivo próximo à amostra (RECHENBERG, 1995 apud GRACIOSO, 2003).

A austenita retida em uma estrutura martensítica é facilmente quantificada. Os resultados se baseiam nos diferentes campos magnéticos hiperfinos de fácil distinção gerados por cada fase, e visualizados no espectro de Mössbauer (GRACIOSO, 2003).

## 7. MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho consiste na obtenção das ligas pelo processo de fundição, ensaios e caracterização do material fundido e tratado termicamente. Pode ser observado no fluxograma 2 os procedimentos e abordagens adotados para execução do trabalho.

Fluxograma 2 - Trabalho experimental



Fonte: o próprio autor.

## 7.1. Materiais

Foram fundidas 3 ligas conforme ASTM A 532 CLASSE III tipo A: uma sem adição e outras duas com adição de 0,5% e 1% de nióbio. A tabela 11 ilustra as composições objetivadas para estudo.

Tabela 11 - Tabela de composições químicas (%) em peso desejadas

Liga	Cromo	Carbono	Nióbio	Manganês máx	Silício	Níquel	Molibdênio máx	Cobre máx	Fósforo máx	Enxofre máx
I	23,0–30,0	2,0–3,3	-	2,0	1,5 máx	2,5 máx	3,0	1,2	0,10	0,06
II	23,0–30,0	2,0–3,3	0,5	2,0	1,5 máx	2,5 máx	3,0	1,2	0,10	0,06
III	23,0–30,0	2,0–3,3	1,0	2,0	1,5 máx	2,5 máx	3,0	1,2	0,10	0,06

Fonte: o próprio autor.

De cada liga, foram fundidas e preparadas 12 amostras de dimensões de 75x25x12,7 mm, 5 destas para realização dos ensaios de abrasão e outras 7 para realização de trabalhos futuros, 4 amostras de 30x20x10 mm para metalografias e difração de raios X e outras 20 amostras com dimensões de 50x40x7 mm também para execução de trabalhos futuros.

A escolha da liga em questão se justifica pela grande utilização nas indústrias mineradoras, aonde são encontradas altas taxas de desgaste abrasivo e ambientes corrosivos, uma vez que o processamento do minério pode ser realizado a úmido.

O bom desempenho das ligas ASTM A 532 CLASSE III tipo A, com 23-30%Cr e 2-3,3%C (tabela 2) nas aplicações em campo, pode ser justificado por se tratar de uma faixa de composição próxima à eutética conforme verificado na figura 15 (THORPE, CHICCO, 1985), pois a literatura indica que há uma condição ótima nos FFAC com composições eutéticas (PENAGOS, 2016; ZUM GAHR, 1987) e devido ao seu alto teor de cromo, que proporciona uma melhor resistência à corrosão quando comparado a ferros fundidos com menor teor de cromo (CHIAVERINI, 2008).

### 7.1.1. Redução da granulometria do ferro-nióbio

O Fe-Nb comercial é encontrado em granulometrias mínimas próximas a 10 mm. Por este motivo, foi feita a britagem e moagem do Fe-Nb comercial em um britador de mandíbulas e um moinho de discos fabricados na Mineração Ibrité Ltda para utilização em seu laboratório de análises. O refinamento objetiva a redução da granulometria e aumento da área superficial específica, e assim, a obtenção de altas taxas de dissolução no banho metálico.

Foi feita uma análise da granulometria em um granulômetro a laser Cilas1090 Líquido 0,04  $\mu\text{m}$  – 500,00  $\mu\text{m}$  / 100 Classes para se detalhar o processo de adição devido à ausência de informações a respeito na literatura. Pode-se observar na figura 45, a variação da granulometria do Fe-Nb após ser britado em um britador de mandíbulas e depois moído em moinho de discos.

Figura 45 - Fe-Nb granulado



(a) antes do processo de britagem

(b) após britagem

(c) após moagem

Fonte: o próprio autor.

Após o processo de moagem, a granulometria média resultante do Fe-Nb foi de 19,73  $\mu\text{m}$  conforme pode ser observado na tabela 12.

Tabela 12 - Análise granulométrica do Fe-Nb após moagem.

10% passante em:	3,55 $\mu$ m
50% passante em:	14,85 $\mu$ m
90% passante em:	43,91 $\mu$ m
Diâmetro médio	19,73 $\mu$ m

Fonte: o próprio autor.

### 7.1.2. Fusão

A fusão foi realizada em forno a indução de média frequência da marca Inductotherm com capacidade de 25 kg (Figura 46). Como matéria prima, foram utilizados pedaços de um rotor de bomba de polpa utilizado em mineração (ferro fundido branco alto cromo ASTM A 532 Classe III Tipo A) e ferro-nióbio comercial.

Figura 46 - Forno Inductotherm com capacidade de 25 kg com pedaços de um rotor de FFAC de bomba de poupa utilizado em mineração.



Fonte: o próprio autor

A composição química do FFAC apresentada na tabela 13 é a média de três medições realizadas em três pedaços diferentes da amostra. A composição do Fe-Nb foi informada pelo fornecedor: Comercial Cometa Ind e Comércio. Só foram indicados abaixo os teores dos elementos que aparecem em maior teor, contudo, na

composição final da liga serão apresentados todos os teores controlados na ASTM A 532.

Tabela 13 - Composições químicas (%) – Matérias primas

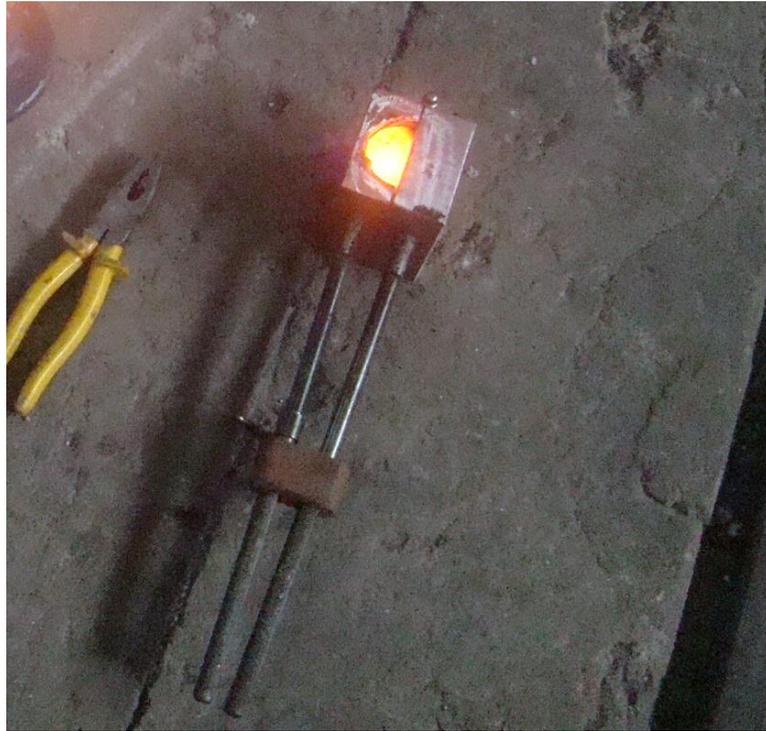
	Fe	Cr	C	Nb	Mn	Si
FFAC	67,99	25,73	3,35	-	1,64	0,43
Fe-Nb	28,2	-	0,1	66,17	-	2,1

Fonte: o próprio autor.

Foram adicionados 25 kg de FFAC, feito um vazamento de 9,25 kg do metal líquido sem adição de nióbio e retirada uma pastilha vazada em coquilha, conforme figura 47, para obtenção de material para a análise química (1). Após o vazamento foram adicionados 8 kg de FFAC para aumentar o nível de metal líquido no cadinho para facilitar o processo de medição de temperatura, retirada de pastilhas e vazamento como um todo. Foi inserido na superfície do metal líquido gás inerte a base de argônio com uma vazão de 5 litros por minuto para diminuir e até mesmo evitar a oxidação no processo, reduzindo variações na composição química. A utilização de uma tampa com um furo de menor diâmetro que a cavidade forno juntamente com uma manta de fibra de vidro foi usada para maior retenção do argônio na superfície do banho (figura 48).

Após a adição dos 8 kg de FFAC, foram adicionados aos 23,75 kg de metal líquido resultante, 190,23 g de pó de Fe-Nb objetivando um teor de 0,528%Nb na liga. Foi retirada uma pastilha para a análise química (2) e feito o vazamento de mais 9,25 kg do metal líquido. Em sequência foram adicionados 6,5 kg de FFAC resultando em 21 kg de metal líquido. Com a adição dos 6,5 kg de FFAC foi estimada a queda do teor de Nb indicado pela análise química (2) de 0,476%Nb para 0,328%Nb. Este teor foi considerado para o cálculo de carga em uma nova adição buscando concentrações próximas de 1%Nb. Desta forma foram adicionados 207 g de pó de Fe-Nb e retirada uma pastilha para análise química (3). Na verificação da análise química foi encontrado o teor de 0,92%Nb, e então mais 25g de Fe-Nb foram adicionados à liga, foi retirada mais uma pastilha para a análise química (4), e assim, feito o vazamento de todo o material conforme figura 49.

Figura 47 - Pastilha vazada em coquilha para análise química



Fonte: o próprio autor

Figura 48 - Inserção de fluxo de argônio na superfície do metal líquido



Fonte: o próprio autor

Figura 49 - Vazamento das amostras.



(a) transferência do metal para a concha



(b) vazamento no molde de areia verde

Fonte: o próprio autor

O processo de medição de temperatura foi realizado com pirômetro de imersão, marca ITALTERM modelo Forneiro III "S" (Faixa: 800°C a 1760°C) – ITS 90 de resolução de 1°C calibrado no dia 31 de janeiro de 2017 pela empresa Alfa Automação Industrial (certificado de calibração 0017/2017) (Figura 50). A temperatura do banho foi mantida em 1550°C  $\pm$  50°C e as temperaturas de vazamento de 1585°C  $\pm$  15°C. O Fe-Nb foi inserido à liga pelo processo de simples adição, ou seja, o pó foi inserido na superfície do metal líquido e foi levemente misturado para agilizar a homogeneização do banho.

Figura 50 – Medição de temperatura.



Fonte: o próprio autor

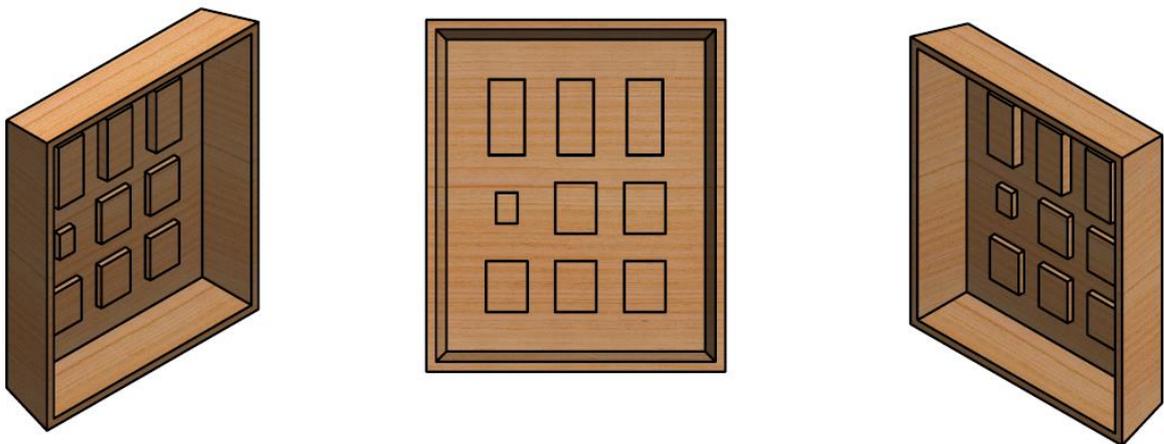
Como não se tinha nenhuma referência sobre o tempo necessário para incorporação do Fe-Nb em ligas de FFAC, optou-se por retirar a primeira pastilha 10 minutos após a adição do pó de Fe-Nb para verificação da eficiência de incorporação.

Como foi verificada uma eficiência superior a 90%, optou-se por retirar todas as pastilhas para análises químicas com este mesmo intervalo de tempo após todas as adições.

Após retiradas, as pastilhas eram resfriadas em ar calmo e preparadas em lixadeiras com lixa 50 mesh de forma a serem analisadas em espectrômetro de emissão óptica – base ferro, SPECTROMAXx, identificação 159239, calibrado pelo fabricante, localizado e instalado no laboratório metalográfico do SENAI/CETEF em Itaúna, MG.

Pode-se verificar na figura 51 o projeto e na figura 52 (a) o modelo fabricado em madeira para posterior moldação em areia verde dos moldes conforme figura 52 (b). Em todos os vazamentos o metal líquido foi transferido para uma concha para facilitar a transferência de metal para os moldes de areia verde. O mesmo foi vazado em cavidades abertas conforme figura 49, contudo, somente foram analisadas no presente trabalho as superfícies formadas pelo fundo da cavidade, ou seja, a superfície de contato entre areia e metal.

Figura 51 - Projeto do modelo.



Fonte: o próprio autor

Figura 52 - Modelo e moldes em areia verde



(a) Modelo confeccionado em madeira



(b) Moldes em areia verde

Fonte: o próprio autor

## 7.2. Métodos

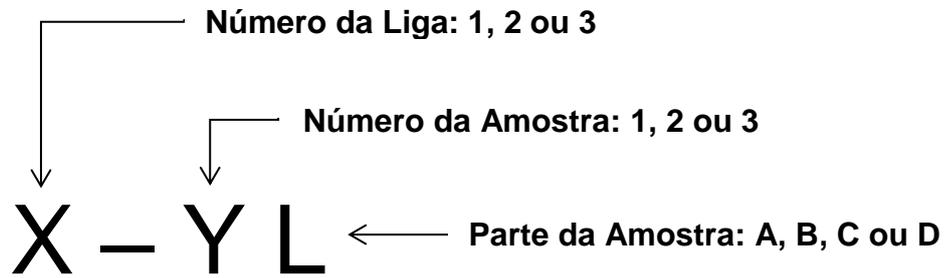
### 7.2.1. Preparação das amostras

As amostras de 30x20x10 mm foram utilizadas para realização de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X. Das quatro amostras de cada liga, três foram cortadas em quatro partes, denominadas A, B, C e D. A quarta amostra foi reservada pois foi fabricada com intuito sobressalente.

A liga sem Nb, a liga com a adição de 0,5% e 1% de Nb foram identificadas pelas numerações 1, 2 e 3, respectivamente. Os cortes foram realizados utilizando-se uma cortadora metalográfica Teclago, modelo CM 80 VV, utilizando-se disco de corte para durezas superiores a 55 HRC e fluido de corte.

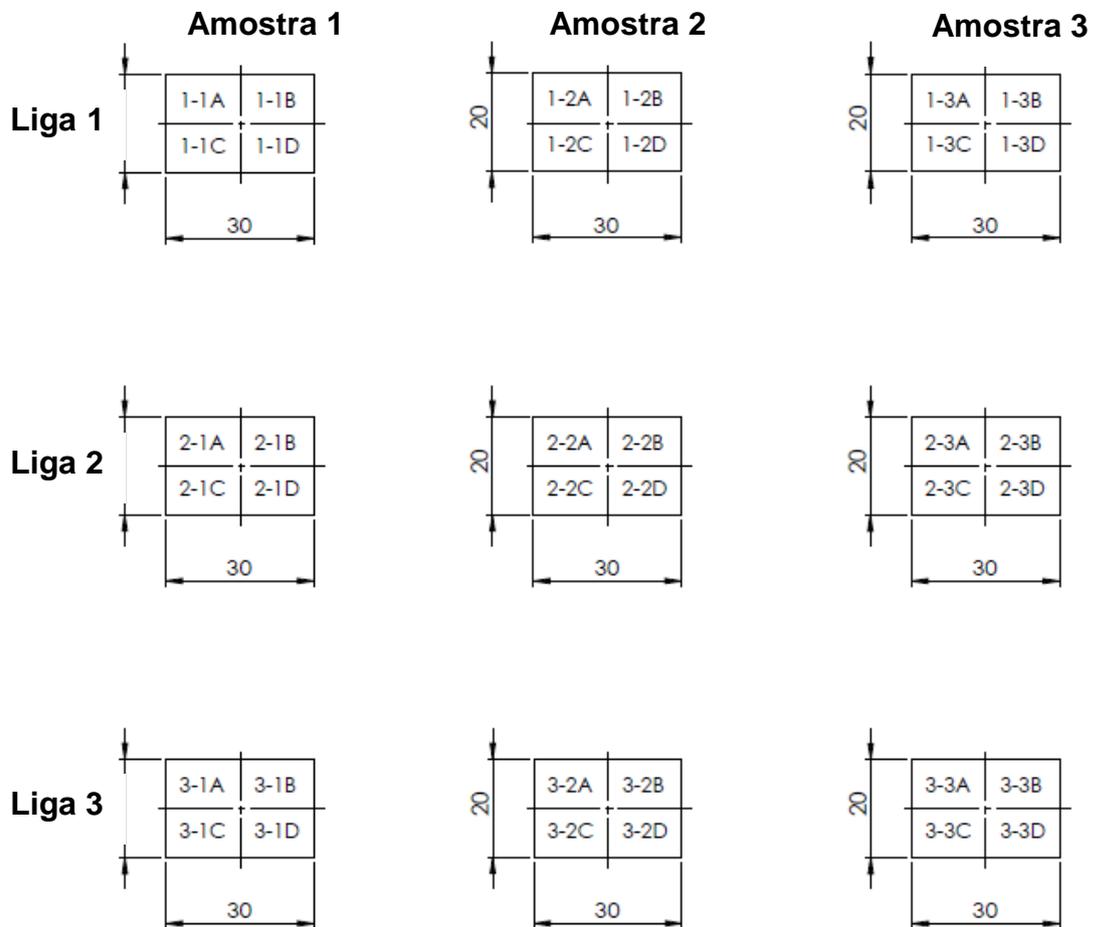
O esquema de identificação das amostras é ilustrado na figura 53, bem como o plano de corte, na figura 54.

Figura 53 - Esquema de identificação das amostras de 30x20x10mm.



Fonte: o próprio autor

Figura 54 - Plano de corte das amostras de 30x20x10mm.



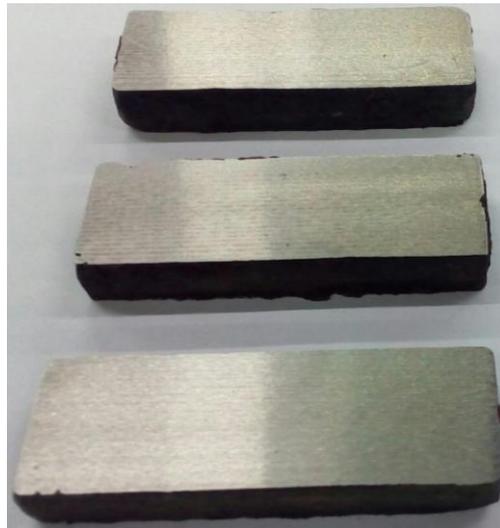
Fonte: o próprio autor

As amostras A foram preservadas em estado bruto de fusão e as amostras B, C e D foram tratadas termicamente.

As amostras A e B foram embutidas a quente utilizando-se baquelite na máquina de embutimento a quente Arotec, modelo PRE 30Mi para realização posterior da microscopia óptica e eletrônica de varredura e difratometria de raios X. As amostras C e D foram reservadas.

As amostras de 75x25x12,7mm foram retificadas em uma retificadora plana tangencial Mello P25 automática para obtenção de uma superfície uniforme para realização do ensaio de abrasão. Pelo alto teor de cromo e matriz predominantemente austenítica, a mesa magnética da retificadora não propiciou a fixação necessária para retífica, desta forma, foi necessária a utilização de trava química. As superfícies retificadas podem ser observadas na figura 55. Concluída a retificação as amostras foram tratadas termicamente para ensaio de desgaste.

Figura 55 - Amostras retificadas para ensaios de desgaste

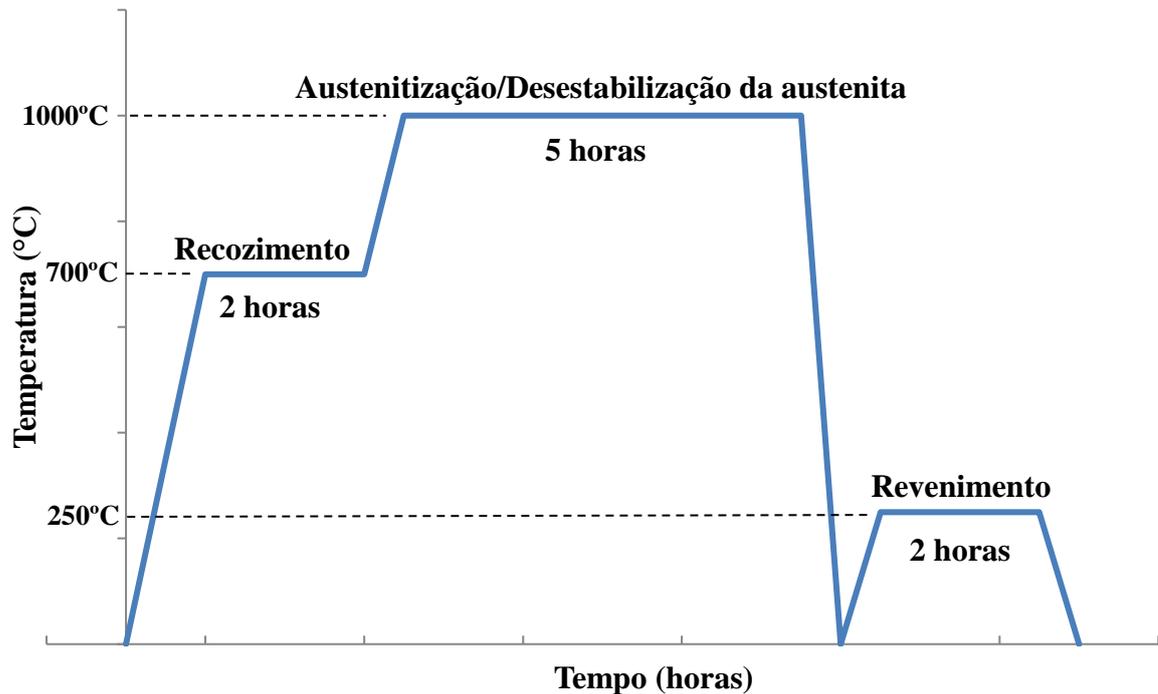


Fonte: o próprio autor

### 7.2.2. Tratamento Térmico

As amostras foram tratadas termicamente conforme procedimento ilustrado na figura 56, com o intuito de obter uma microestrutura isenta de perlita e de regiões com austenita retida. Com este objetivo foi aplicado o tratamento de recozimento, seguido de têmpera e revenimento.

Figura 56 - Tratamento térmico.



Fonte: o próprio autor

Conforme ilustrado pela 56, as amostras B C e D foram colocadas dentro do forno frio para rampa de aquecimento e submetidas ao seguinte ciclo térmico:

- Aquecimento até 700°C (recozimento), mantido durante duas horas, para obter a decomposição da austenita por meio da transformação em uma mistura de ferrita e carboneto (PENAGOS, 2016).
- Aquecimento até 1000°C, mantido durante cinco horas, para austenitização das amostras. Temperatura suficientemente baixa para minimizar a quantidade de austenita retida e, ao mesmo tempo, permita microdureza da matriz elevada (PENAGOS, 2016; MORALES, HORMAZA, MÉNDEZ, 2009).
- Têmpera ao ar forçado para se obter uma estrutura de matriz martensítica de elevada dureza e baixa porcentagem de austenita retida (de 10 a 12 %) e nenhuma perlita como descrito por Albertin et al. (2011 apud PENAGOS, 2016).

- Logo após a têmpera foi realizado o revenimento a 250°C por duas horas para reduzir a fragilidade da matriz sem causar modificação significativa da microestrutura (ORTEGA-CUBILLOS et al. 2015; ORTEGA-CUBILLOS; BERNARDINI; TORRES, 2006; PENAGOS, 2016).

### **7.2.3. Difratomia de Raios X**

Para verificação dos constituintes presentes nas amostras, foram realizados ensaios de difração de raios X, em equipamento da marca Shimadzu, modelo: XRD-7000 de alvo de cobre ( $\lambda=0,154\text{nm}$ ), ângulo de varredura de 30° a 85°, velocidade de varredura de 2° / min. com passo de 0,02°.

### **7.2.4. Microscopia óptica**

Para análise microestrutural do ferro fundido branco alto cromo, foram feitas microscopias ópticas em microscópio metalográfico com platina invertida, Fortel - IM713, objetivando avaliar morfologias, dispersão e constituintes presentes. Para isto, após o embutimento, as amostras foram lixadas seguindo a ordem de granulometria 80, 120, 220, 320, 400 e 600mesh e polidas com pasta de diamante de 9, 3 e 1  $\mu\text{m}$ . As amostras foram atacadas com tempos de ataque 5 a 20 segundos com reativo Vilella (1g de ácido pícrico + 5mL de ácido clorídrico + 100mL de álcool etílico P.A.).

### **7.2.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A mesma preparação das amostras utilizada para a microscopia óptica foi adotada para análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Foi utilizado Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) Mod. JSM-6510LV-JEOL e microssonda EDS ThermoScientificUltraDry localizados e instalados no laboratório metalográfico do SENAI/CETEF em Itaúna, MG.

### **7.2.6. Quantificação da fração volumétrica (FV) dos carbonetos.**

A quantificação de carbonetos foi realizada nas amostras tratadas termicamente. Essa análise auxilia na interpretação dos resultados de desgaste realizados. As amostras foram atacadas com reagente Vilella para obtenção das imagens analisadas por microscopia eletrônica de varredura. O programa utilizado para realizar a quantificação foi o Fiji Is Just Image J. Foram feitas 10 imagens de cada amostra com a ampliação de 500x.

### **7.2.7. Verificação da fração de austenita retida por espectroscopia Mössbauer**

Na verificação do teor de austenita retida, optou-se pela realização da espectroscopia Mössbauer por transmissão, devido à limitação do método por retroespalhamento analisar apenas camadas em torno de 200 nm (RECHENBERG, 1995 apud GRACIOSO, 2003). Para realização do ensaio de espectroscopia por transmissão foram cortadas três amostras utilizadas no ensaio de abrasão, uma de cada liga. Das amostras foram cortadas folhas de 12 x 12 mm e 100 µm de espessura utilizando-se uma máquina de eletro-erosão a fio, marca ActsPark, modelo PW1, com fio de molibdênio de 20 µm e fluido de corte. Após o corte na eletroerosão as folhas foram coladas em uma fita adesiva transparente e tiveram a sua superfície lixada manualmente com lixa 600 mesh até que fosse conseguida uma espessura de  $60 \pm 5$  µm. Para realização dos ensaios as amostras foram destacadas da fita adesiva.

Os espectros de Mössbauer foram obtidos com um espectrofotômetro Mössbauer Convencional pertencente a laboratório de filmes finos Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais, MG, Brasil, sob coordenação do Professor Dr. Roberto Paniago. Os espectros Mössbauer foram obtidos na geometria de transmissão e no modo de aceleração constante, movendo uma fonte de  $^{57}\text{Co}$  em matriz de Rh de 25mCi da Wissel-GmbH. A contagem de fótons foi realizada utilizando um contador proporcional a gás e a velocidade do espectrômetro foi calibrada usando uma folha de 25µm de Fe-alfa. Os espectros foram ajustados pelo método de mínimos quadrados através do programa NORMOS [referência -NORMOS] assumindo linhas lorentzianas simples.

### **7.2.8. Medição de dureza Rockwell e microdureza Vickers**

Foram realizadas 6 medições de dureza Rockwell C nas superfícies de 3 amostras de cada liga, resultando em 18 medições por liga com e sem tratamento térmico, utilizando-se durômetro, modelo RM401/A, marca IGV nas instalações o CEFET. Foi aplicada uma pré-carga de 10kgf por 10 segundos para posterior aplicação da carga plena. Após 30 segundos de carga plena, a carga foi retirada para verificação dos valores indicados pelo durômetro.

As medições de microdureza foram realizadas em microdurômetro óptico Wolpert e Shimadzu localizados nas instalações do SENAI/CETEF conforme ABNT NBR NM ISO 6507-1:2008. Com uma ampliação de 400X nas amostras atacadas com Vilella, foram realizadas 10 impressões em cada microconstituente de cada liga utilizando-se um penetrador piramidal de diamante de base quadrada com carga de 50g, tanto para matriz quanto para os carbonetos.

As medições de dureza e microdureza foram realizadas também em amostras sem tratamento térmico, reservadas anteriormente para esta análise, possibilitando assim a comparação das propriedades em estado bruto de fusão e tratadas termicamente.

### **7.2.9. Ensaio de abrasão**

Pela capacidade de se simular as condições de desgaste em minerações conforme Villabón e Sinatora, (2006) o ensaio roda de borracha foi adotado para execução do presente trabalho.

O abrasômetro tipo roda de borracha pertence ao Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais e foi construído conforme ASTM G65.

As peças foram lavadas em banho ultrassônico com o uso de álcool etílico. Após limpeza, as peças foram secas e pesadas em balança analítica e levadas para a máquina de abrasão. O ensaio foi realizado com dois parâmetros para verificar se as ligas teriam diferentes comportamento em cargas diferente. Os corpos de prova foram

pressionados com as cargas normais constantes de 45N (carga menor) e 130N (carga maior) previstas na ASTM G65 aplicadas como peso morto contra uma roda revestida com borracha, girando com rotação constante de 215 rpm por 20, 40 e 60 minutos conforme tabela 14. Entre o corpo de prova ensaiado e a roda de borracha, foi inserido um fluxo abrasivo de areia 50mesh padronizada pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas conforme figuras 57 (a) e (b).

Tabela 14 - Parâmetros dos ensaios de desgaste

	Carga (N)	Duração (min)	Granulometria (mesh)	Velocidade do disco (rpm)	Vazão de areia (g/min)
Carga maior	130	20, 40, 60	50	215	300
Carga menor	45	20, 40, 60	50	215	300

Fonte: o próprio autor

Figura 57 - Abrasômetro tipo roda de borracha.



(a) Abrasômetro tipo roda de borracha.



(b) Localização do bico injetor do abrasivo

Fonte: o próprio autor

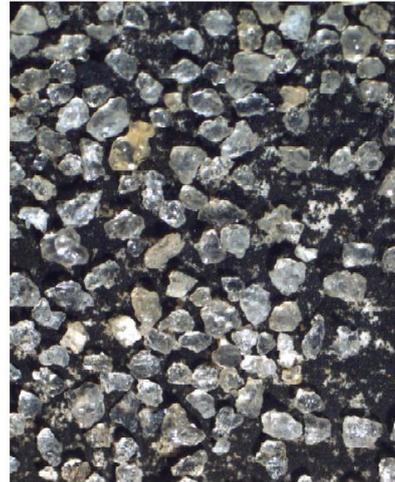
Após o ensaio as peças foram novamente lavadas em banho ultrassônico com álcool etílico, secas e pesadas, possibilitando então a determinação da perda de massa. O

abrasivo empregado foi areia normal brasileira de granulometria media fina 50 mesh conforme apresentado na figura 58 (a) e (b).

Figura 58 - Areia normal brasileira 50 mesh



(a) embalagem comercial



(b) grãos da amostras

Fonte: o próprio autor

Após o ensaio de desgaste, as amostras foram cortadas em uma de suas extremidades para medições de microdureza e verificação da fração volumétrica de carbonetos.

#### 7.2.10. Análise estatística

Para comparação das médias populacionais de duas amostras diferentes o test t pode ser utilizado, contudo, para análise de dados obtidos de amostras de mais de duas populações faz-se necessária a utilização de métodos como ANOVA (DEVORE, 2010).

Para análise estatística foram realizados no programa Microsoft Excel o test t bicaudal para comparação de duas populações independentes e o método de análise de variância ANOVA – Fator Único para comparação entre três populações. Ambos os métodos foram realizados com nível de confiança de 95% e nível de significância ( $\alpha$ ) = 5%.

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

## 8. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 8.1. Eficiência da incorporação do Fe-Nb no FFAC

A tabela 15 relaciona as adições de FFAC e Fe-Nb, a fim de sempre completar o nível do cadinho e obter 25 kg de metal líquido, pode-se verificar as massas adicionadas, as variações de teores de Nb esperadas, as variações de teores de Nb obtidas, o teor de Nb resultante e o rendimento da incorporação de Nb obtido com a temperatura do banho mantida em  $1550^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$ .

Tabela 15 - Adições, teores esperados x obtidos.

Processo	Adição FFAC (kg)	%Nb Após Adição FFAC	Adição Fe-Nb (g)	$\Delta\%Nb$ Esperado	$\Delta\%Nb$ Obtido	%Nb Após Adição Fe- Nb	Rend. (%)
Adição 01	25	-	-	-	-	-	-
Adição 02	8	-	190,23	0,528	0,476	0,476	90,1
Adição 03	6,5	0,328	207	0,651	0,593	0,921	91,1
Adição 04	-	-	25	0,079	0,093	1,014	117

Fonte: o próprio autor

Pode-se observar que a eficiência de dissolução foi superior a 90% nas duas adições de Fe-Nb com o intervalo de 10 minutos entre adição e análise química. A eficiência apresenta valores crescentes da adição 02 a 04, indicando eficiência superior a 100% na adição 04. Este efeito pode ser justificado pelo fato do Fe-Nb ter sido adicionado de forma acumulativa, pois o Fe-Nb adicionado no início do processo ficou exposto ao banho por maiores intervalos de tempo, desta forma, as partes não dissolvidas nas primeiras análises químicas foram dissolvidas nas análises subsequentes.

Considerando-se 21 kg de metal líquido com o teor de 0,328%Nb após a adição de 6,5kg de FFAC no ciclo de adição 03, tinha-se no banho 68,88g de nióbio dissolvido. Com a adição posterior dos 207g e 25g de Fe-Nb com 66,67%Nb, a massa total de nióbio em 21kg de banho (desconsiderando o aumento mínimo de massa causado pela própria adição de nióbio), é dada pela equação 1:

$$\%Nb = \frac{68,88 + (207 + 25) * 0,6667}{21000} = 0,01057 = 1,057\% \quad (1)$$

Pode-se observar que, caso o nióbio fosse completamente dissolvido nas adições 3 e 4, o teor resultante final seria 1,057%, contudo, o teor de nióbio na liga ficou em 1,014%, indicando uma eficiência de incorporação média de 95,93% nas adições em questão, comprovando que durante o período aguardado para a dissolução após a adição 04, foi incorporado ao banho nióbio ainda não dissolvido em adições anteriores.

Cruz, Ferreira Neto e Silva (1999) obtiveram eficiências de aproximadamente 40% ao diluir Fe-Nb de granulometria <10mm por simples adição a um banho de ferro fundido cinzento a 1350°C. Pode-se notar que as eficiências obtidas neste experimento foram sensivelmente superiores às relatadas pelo autor, confirmando o proposto por Silva et al. (2002), que temperaturas mais elevadas levam a uma dissolução mais rápida do Fe-Nb em ferros fundidos e que partículas mais finas e maior superfície específica tendem a dissolver-se mais rapidamente no banho.

Não houve variação significativa da eficiência de incorporação do Fe-Nb no FFAC nas adições 2 e 3, ou seja, na variação do teor de 0 para 0,476%Nb e 0,476 para 0,921%.

Conforme relatado no procedimento de fusão, as amostras foram vazadas após as adições 01, 02 e 04, objetivando uma liga sem Nb e outras duas com teores de 0,5 e 1% Nb, respectivamente. As composições químicas podem ser observadas na tabela 16. Verifica-se que foi detectado um baixo teor de nióbio na liga FFCr0%Nb. O fato ocorreu porque foi utilizada como matéria prima pedaços de um rotor utilizado em mineração que continha baixíssimo teor de nióbio (0,063%).

Tabela 16 - Composições químicas em peso (%)

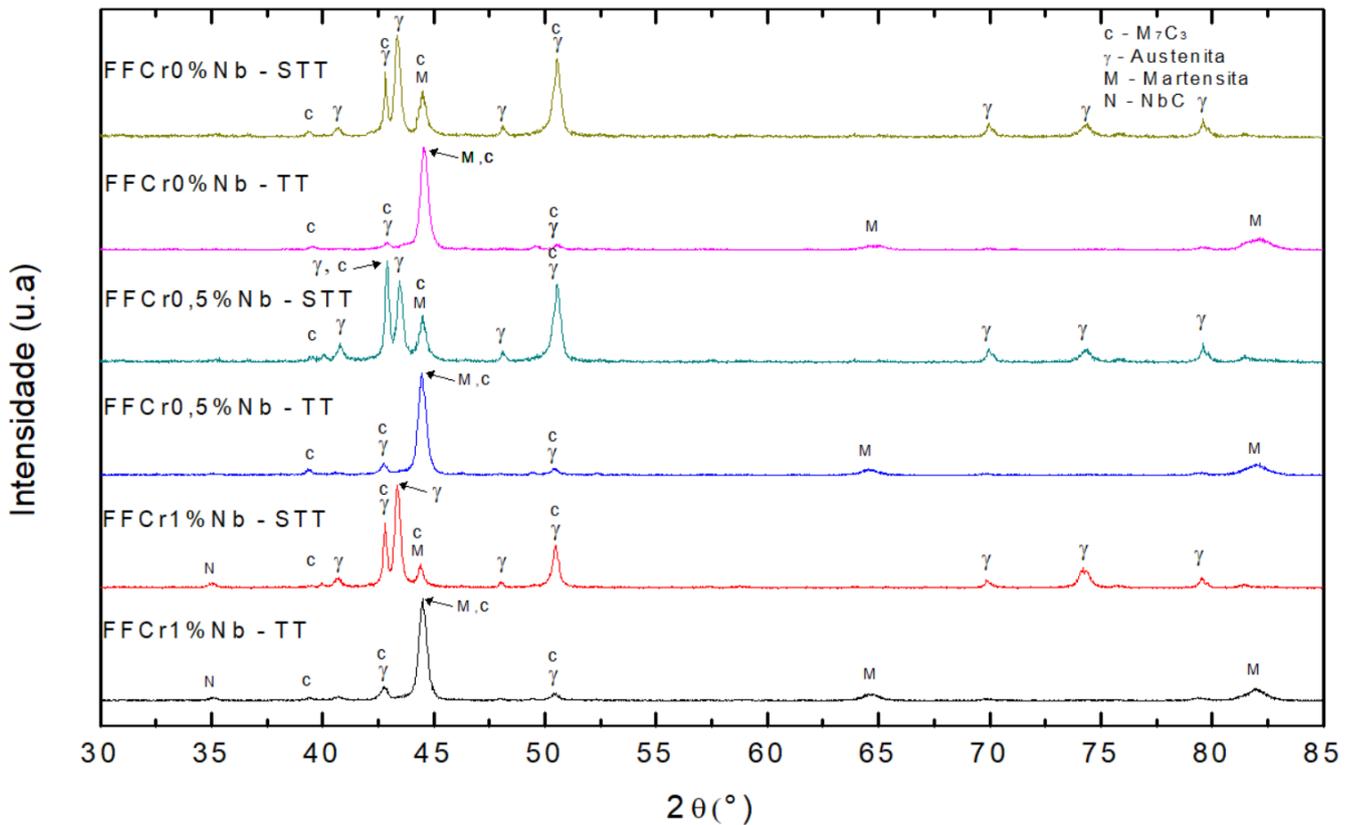
Liga	Carbono	Manganês máx	Silício	Níquel	Cromo	Molibdênio máx	Cobre máx	Fósforo máx	Enxofre máx	Nióbio	Ferro
FFCr0%Nb	2,892	1,622	0,572	0,519	26,626	0,027	0,088	0,032	0,006	0,063	67,325
FFCr0,5%Nb	2,844	1,405	0,566	0,498	26,172	0,025	0,098	0,032	0,007	0,476	67,629
FFCr1%Nb	2,743	1,216	0,460	0,488	25,954	0,025	0,106	0,034	0,007	1,014	67,695
ASTM 532 III A	2,0-3,3	2,000	1,5 máx	2,5 máx	23,0-30,0	3,000	1,200	0,100	0,060		

Fonte: o próprio autor.

## 8.2. Difração de raios X

Verifica-se picos semelhantes entre as ligas com tratamento térmico e as ligas sem tratamento térmico no difratograma de raios X da figura 59.

Figura 59 - Difractometria de raios X



Fonte: o próprio autor.

Foi possível observar a presença de quatro microconstituintes, os carbonetos  $M_7C_3$  ( $\sigma$ ), austenita ( $\gamma$ ), martensita (M) e os carbonetos NbC (N). Os carbonetos  $M_7C_3$  foram identificados em todas as amostras analisadas pelos picos em 38, 42,5, 44,5 e 51° semelhantes aos obtidos por Higuera-Cobos; Dumitru; Mesa-Grajales (2016) e Ibrahim; El-Hadad; Mourad (2017).

Nas ligas STT foram observados picos de austenita nos ângulos 41, 44, 48, 70, 75 e 79° que desapareceram após o tratamento térmico. Em contrapartida, o tratamento térmico provocou o aparecimento de picos de martensita nos ângulos 64 e 82°, sendo estes inexistentes nas amostras em estado bruto de fusão.

Pode-se verificar também uma coincidência de picos de austenita e carbonetos  $M_7C_3$  no ângulo de 44,5 e 51°, que após o tratamento térmico tiveram considerável redução de sua intensidade, contudo, podem indicar além da presença dos carbonetos, uma fração de austenita retida nas amostras após o tratamento térmico (HIGUERA-COBOS; DUMITRU; MESA-GRAJALES, 2016).

Todas as amostras analisadas indicaram picos em torno de 44,5°, podendo estes indicar a presença de martensita ou carbonetos  $M_7C_3$  (HIGUERA-COBOS; DUMITRU; MESA-GRAJALES, 2016). As amostras tratadas termicamente tiveram um sensível aumento destas intensidades, indicando um aumento substancial da fração de martensita nas matrizes.

Na FFCr1%Nb, foi possível observar no ângulo de 35° picos tanto na liga com tratamento térmico como a sem tratamento térmico, indicando a presença de carbonetos NbC. Os picos não foram identificados nas amostras da FFCr0,5%Nb – STT e TT, devido ao baixo teor de nióbio em peso.

Durante a desestabilização da austenita a 1000°C no tratamento térmico, onde a alta temperatura permite a difusão de cromo e carbono na matriz ocorre a formação de carbonetos secundários, podendo estes se apresentarem como carbonetos  $M_7C_3$ ,  $M_{23}C_6$  e  $M_3C$  (HIGUERA-COBOS; DUMITRU; MESA-GRAJALES, 2016; THORPE; CHICCO, 1985), contudo, baseado nos picos indicados pela difratometria e pelas morfologias observadas e comparadas ao estudo de Powell e Laird (1992), a presença

de carbonetos secundários  $M_3C$  e  $M_{23}C_6$  foi descartada, ou seja, os carbonetos secundários formados são do tipo  $M_7C_3$ . A morfologia destes carbonetos será discutida no tópico “microestrutura”.

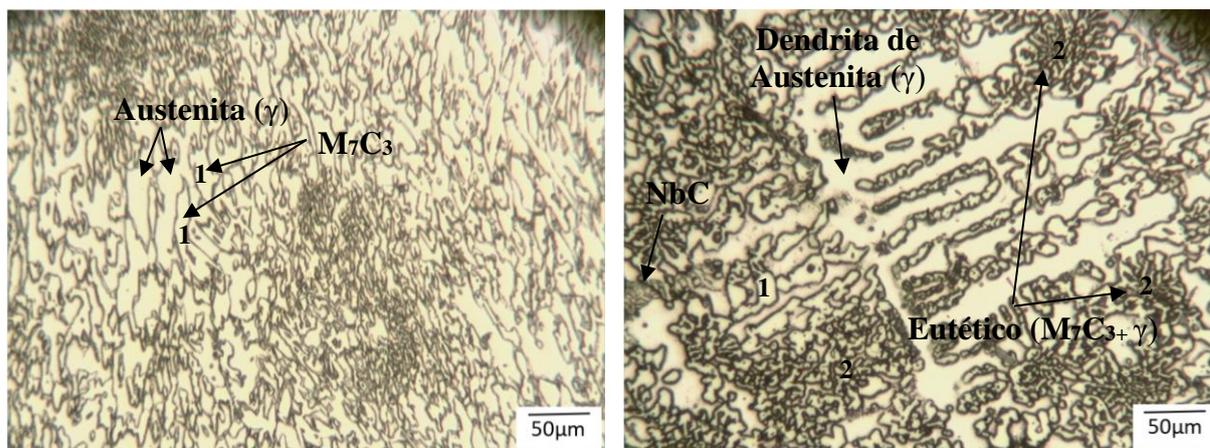
Pode-se concluir que as amostras sem tratamento térmico são formadas por carbonetos do tipo  $M_7C_3$  em matriz predominantemente austenítica, podendo conter pequenas quantidades de martensita. Após o tratamento térmico, a microestrutura resultante é composta pelos carbonetos  $M_7C_3$  e matriz predominantemente martensítica com austenita residual e carbonetos secundários do tipo  $M_7C_3$ . Na FFCr1%Nb, além dos constituintes citados foram encontrados picos dos carbonetos NbC nas ligas com e sem tratamento térmico.

### **8.3. Análise microestrutural – Microscopia óptica**

#### **8.3.1. Amostras sem tratamento térmico**

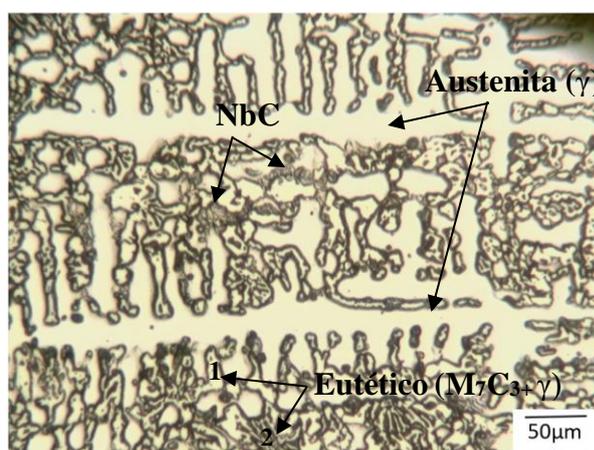
As figuras 60 (a), (b) e (c), mostram respectivamente as microestruturas das ligas FFCr0%Nb, FFCr0,5%Nb e FFCr1%Nb estudadas sem tratamento térmico e atacadas pelo reagente Vilella. Em nenhuma das três ligas foram encontrados carbonetos primários do tipo  $M_7C_3$ , que segundo Maratray (1970 apud SANTOS, 2009) apresentam-se como grandes carbonetos e de perfis hexagonais, ou seja, os carbonetos formados durante a solidificação são carbonetos eutéticos. As micrografias mostram os carbonetos eutéticos  $M_7C_3$  em forma de placas, identificados na 61 (a) pelo número 1 e de bastonetes radiais, identificados nas figuras 60 (b) e (c) pelo número 2. A morfologia destes carbonetos depende da quantidade de austenita formada no início da solidificação. Quando, após a solidificação da austenita, o volume residual de austenita é pequeno, os carbonetos têm uma tendência de formar agregados interdendríticos de perfil lamelar. Quando se tem após a solidificação uma grande fração de dendritas de austenita, estas dendritas se tornam barreiras para a formação dos carbonetos e eles se formam com perfil de bastonetes de orientação radial (MARATRAY, 1971 apud REGATTIERI, 2005).

Figura 60 - Microscopias ópticas das ligas sem tratamento térmico



(a) FFCr0%Nb STT

(b) FFCr0,5%Nb STT



(c) FFCr1%Nb STT

1: Carbonetos  $M_7C_3$  de forma laminar; 2: Carbonetos  $M_7C_3$  em forma de bastonetes radiais

Fonte: o próprio autor

A liga FFCr0%Nb apresentada pela figura 60 (a) mostra uma microestrutura eutética composta por carbonetos do tipo  $M_7C_3$  com formato de placas, identificados na imagem pelo número 1, envoltos por uma matriz austenítica semelhante à observada por Maratray (1970 apud SANTOS, 2009).

Já a FFCr0,5%Nb, apresentada pela figura 60 (b), mostra uma microestrutura hipoeutética composta por dendritas de austenita primárias e o eutético composto por carbonetos  $M_7C_3$  e austenita. O aparecimento da austenita proeutética na liga, justifica-se pela adição do nióbio, pois a formação do carboneto NbC ocorre à temperaturas superiores ao eutético (SILVA et al. 2002; IBRAHIM; EL-HADAD;

MOURAD; 2017), desta forma, o nióbio se liga ao carbono e reduz a quantidade de carbono disponível no banho para formação de carbonetos  $M_7C_3$ , resultando no deslocamento da liga para esquerda no diagrama de fases apresentado por Thorpe e Chicco (1985) mostrado anteriormente na figura 16. O resultado deste deslocamento resulta na formação de austenita primária que tem crescimento de perfil dendrítico. Como a austenita tem baixo teor de carbono, sua formação resulta no aumento do teor de carbono do banho, deslocando a liga novamente para a direita no diagrama em questão até que se chegue à composição eutética, que resulta na formação do eutético composto por carbonetos  $M_7C_3$  e austenita (FILIPOVIC et al. 2013; HE-XING et al. 1993; IBRAHIM; EL-HADAD; MOURAD, 2017; THORPE; CHICCO, 1985). Pode-se verificar que o aparecimento da austenita primária induziu os carbonetos eutéticos a se formarem na forma de bastonetes radiais, alterando a morfologia do eutético verificado na FFCr0%Nb, sendo estes carbonetos identificados pelo número 2 na figura 60 (b). Além dos carbonetos com forma de bastonetes radiais, foram encontrados também carbonetos em forma de placas identificados na mesma figura pela numeração 1, contudo, em menor quantidade.

Foi verificada também a presença de carbonetos NbC, contudo sua morfologia será discutida baseada nas microscopias eletrônicas de varredura devido à sua melhor resolução.

A FFCr1%Nb, assim como a liga FFCr0,5%Nb, mostra uma microestrutura hipoeutética composta por dendritas de austenita primárias e o eutético composto por carbonetos  $M_7C_3$  e austenita, contudo, foi possível observar um aumento das dendritas de austenita, indicando que o aumento do teor de nióbio de 0,5% para 1% deixou a liga com morfologia ainda mais hipoeutética, apresentando grandes quantidades de dendritas de austenita. Os carbonetos  $M_7C_3$  observados possuem a mesma morfologia dos constituintes da FFCr0,5%Nb, sendo grande parte dos  $M_7C_3$  com formas de bastonetes radiais também identificados na figura 60 (b) pelo número 2, em menor quantidade os de formato de placas, indicados pelo número 1.

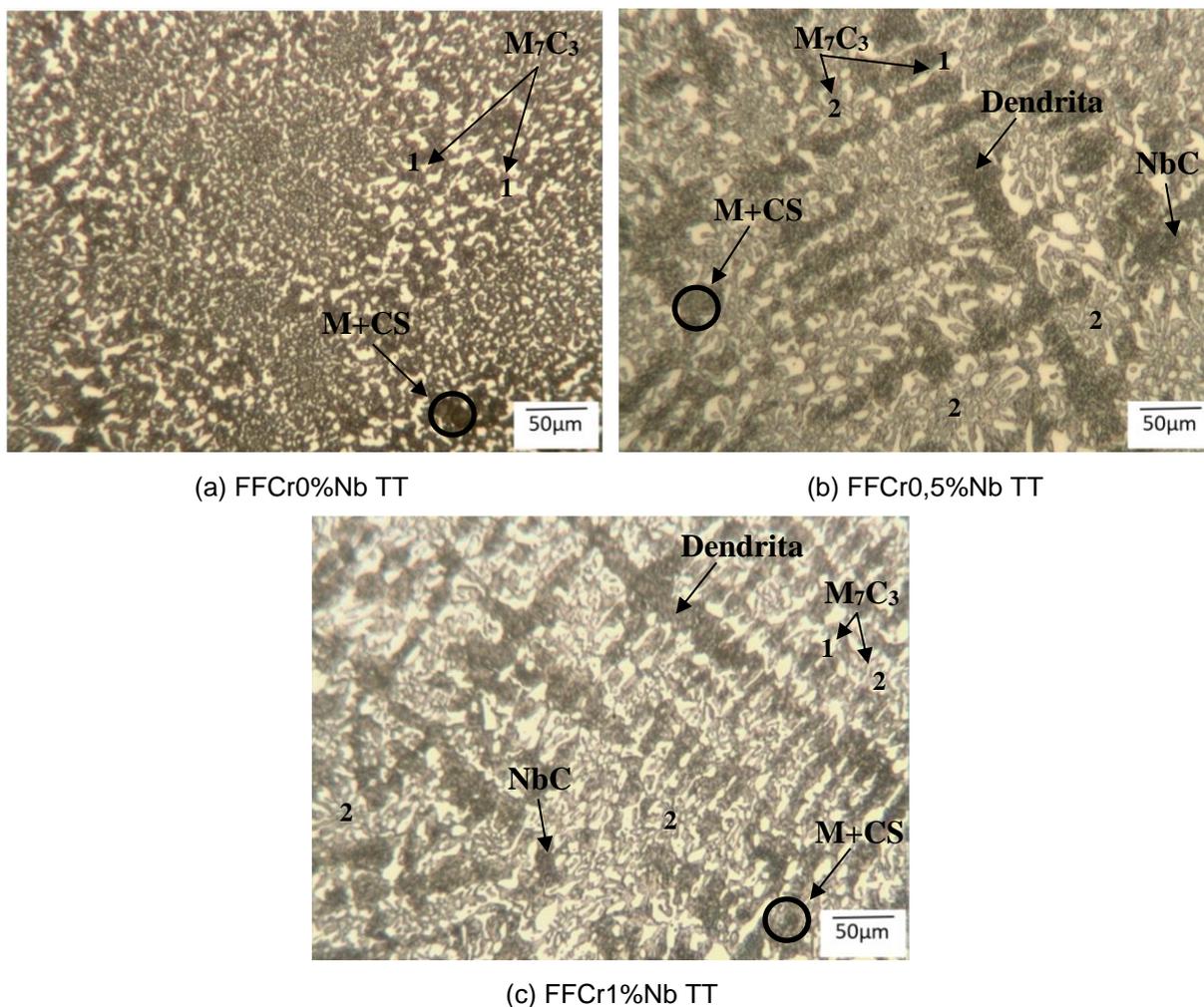
Nas ligas FFCr0,5%Nb e FFCr1,0%Nb foi verificada a presença de carbonetos NbC.

Apesar dos picos encontrados na difratometria de raios X que indicam a possibilidade da presença de martensita nas amostras sem tratamento térmico, não foram encontrados indícios desta fase em nenhuma das ligas em questão.

### 8.3.2. Amostras com tratamento térmico

As figuras 61 (a), (b) e (c), mostram respectivamente as microestruturas das ligas FFCr0%Nb, FFCr0,5%Nb e FFCr1%Nb estudadas com tratamento térmico também atacadas pelo reagente Vilella.

Figura 61 - Microscopias ópticas das ligas com tratamento térmico



M: Martensita; CS: Carbonetos secundários

1: Carbonetos  $M_7C_3$  de forma laminar; 2: Carbonetos  $M_7C_3$  em forma de bastonetes radiais

Fonte: o próprio autor

Pode-se verificar nas três ligas que não há presença de carbonetos  $M_7C_3$  primários e que a morfologia dos carbonetos eutéticos  $M_7C_3$  encontrados permanecesse a mesma, sendo os carbonetos em forma de placas indicados pela numeração 1 e os carbonetos em forma de bastonetes radiais pela numeração 2. Nas figuras em questão os carbonetos se apresentaram em colocação branca e a matriz em colocação escura. Na figura 61 (a), pode-se verificar que a FFCr0%Nb é composta por carbonetos eutéticos  $M_7C_3$  de forma laminar e pequenos carbonetos secundários dispersos em matriz predominantemente martensítica (M). A microestrutura encontrada é semelhante à encontrada por Ortega-Cubillos et al. (2015) após tratamentos térmicos semelhantes em uma liga com 21,22%Cr, 2,98%C e 1,9%Mo. As ligas 2 e 3, apresentaram microestruturas similares, sendo compostas por carbonetos eutéticos  $M_7C_3$  em grande parte na forma de bastonetes radiais indicados pelo número 2 e em menores quantidades quando comparados à FFCr0%Nb, por carbonetos em forma de placas (número 1). Estes carbonetos eutéticos se encontram dispersos em matriz predominantemente martensítica (M) assim como os carbonetos secundários (CS).

#### **8.4. Análise microestrutural – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

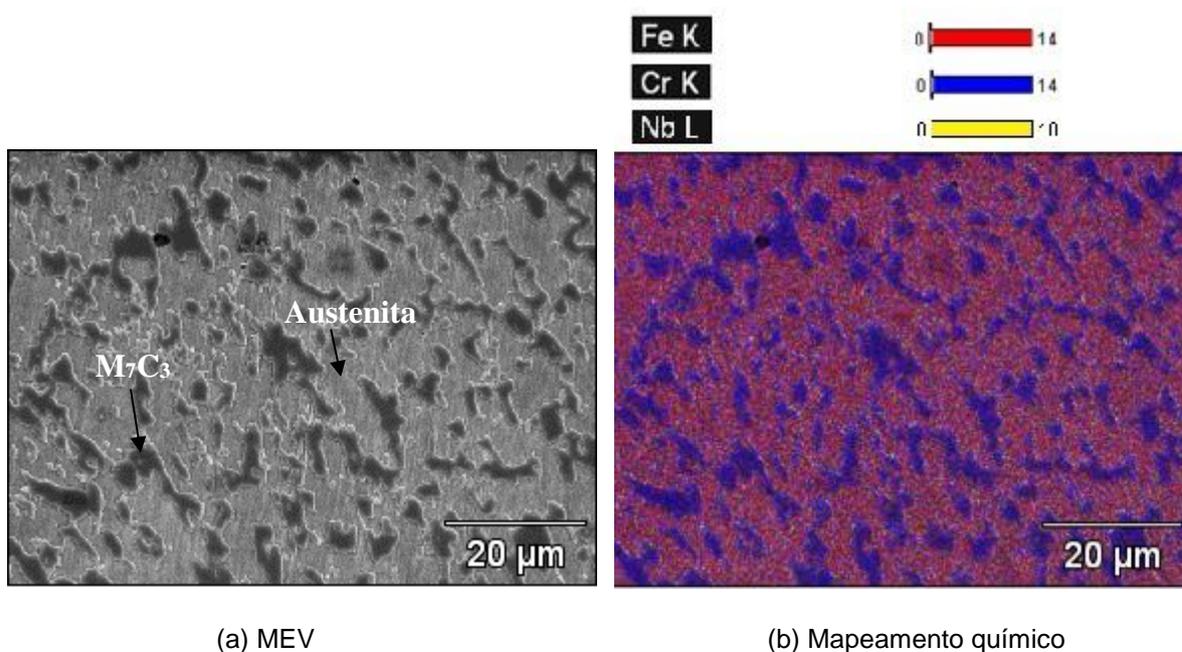
Para complementação da análise microestrutural foram realizadas microscopias eletrônicas de varredura, pois além de maior resolução das imagens, o Espectrômetro de Energia Dispersiva (EDS) acoplado ao equipamento permite caracterização química semiquantitativa dos constituintes presentes.

##### **8.4.1. Amostras sem tratamento térmico**

As figuras 62, 63 e 64 mostram microscopias eletrônicas de varredura e equivalentes mapeamentos químicos realizadas nas ligas FFCr0%Nb, FFCr0,5%Nb e FFCr1%Nb, respectivamente. Os mapeamentos químicos realizados por microsonda EDS têm como objetivo verificar a concentração de elementos químicos ao longo do plano analisado, possibilitando a identificação de fases e constituintes das ligas comparando-os com as respectivas microscopias eletrônicas de varredura (MEV). As fotomicrografias com o MEV estão identificadas pela letra “a” e os mapeamentos

químicos, identificados pela letra “b”. No mapeamento destacou-se a presença de nióbio pela cor amarela, cromo pela cor azul e ferro pela cor vermelha, permitindo assim uma análise das regiões ricas em cada um dos elementos e a identificação dos carbonetos NbC,  $M_7C_3$  e matriz.

Figura 62 – MEV e mapeamento químico da FFCr0%Nb



(a) MEV

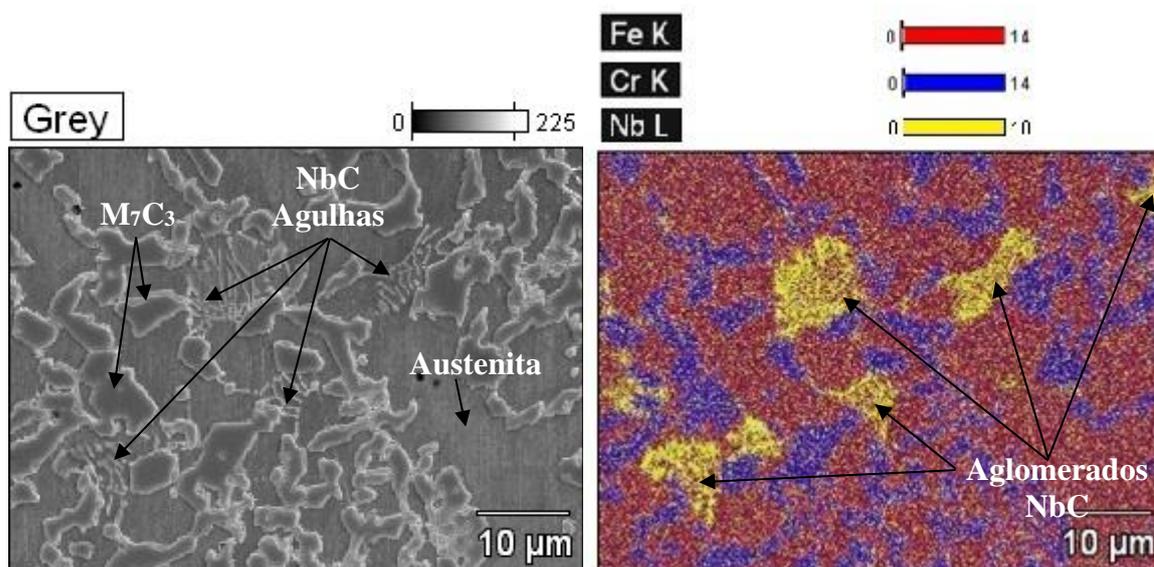
(b) Mapeamento químico

Fonte: o próprio autor.

Na figura 62, comparando-se a fotomicrografia com o MEV da liga FFCr0%Nb com seu respectivo mapeamento químico observa-se que o ferro se encontra principalmente na matriz, enquanto o cromo majoritariamente nos carbonetos. A liga em questão possui baixíssimo teor de nióbio e por este motivo, associado ao pequeno número atômico deste elemento, o mapeamento químico (figura 62.b) e EDS pontual nos constituintes (figura 65) não detectaram a presença deste elemento.

Fazendo-se a mesma analogia às figuras 63 e 64 observa-se nas ligas FFCr0,5%Nb e FFCr1%Nb que há nas matrizes maiores concentrações de ferro e nos carbonetos, maiores concentrações de cromo. O nióbio foi encontrado dissolvido tanto na matriz quanto nos carbonetos  $M_7C_3$ , e diferentemente da FFCr0%Nb, foi possível verificar o aparecimento dos carbonetos NbC com alta concentração de nióbio, identificados nos mapeamentos químicos por grandes regiões de coloração amarela.

Figura 63 - MEV e mapeamento químico da FFCr0,5%Nb



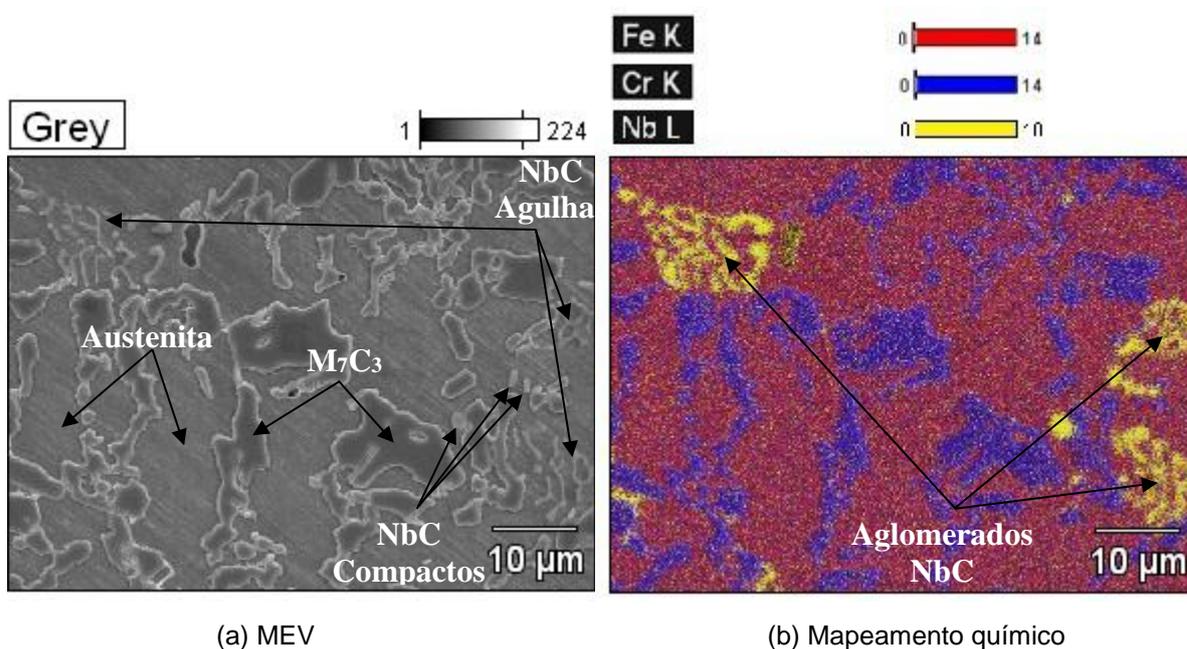
(a) MEV

(b) Mapeamento químico

Fonte: o próprio autor.

Os carbonetos NbC encontrados na FFCr0,5%Nb mostrados nas figuras 63 (a) apresentam-se em forma de finas agulhas e de perfil “enganchado”, como os relatados por Pereira (2012) ao adicionar teores de até 1,5%Nb em uma liga de FFAC. Ibrahim; El-hadad; Mourad (2017) obtiveram carbonetos NbC de mesmo perfil ao adicionar 1,35%Nb em uma liga FFAC, e verificaram que para o teor de 2,14%Nb, a morfologia dos carbonetos NbC passou a ser compacta e com 2,9%Nb, os carbonetos começaram a apresentar morfologia dendrítica. Contudo, apesar dos autores Pereira (2012) e Ibrahim; El-hadad; Mourad (2017) terem relatado o aparecimento de carbonetos NbC apenas em forma de agulhas em teores até 1,5 e 1,35%Nb respectivamente, foi possível observar o aparecimento de carbonetos NbC em forma compacta na FFCr1%Nb, com adição de 1%Nb conforme pode ser observado nas figuras 64 (a) e (b), enfatizando-se que a predominância foi de morfologia fina, como a encontrada na FFCr0,5%Nb.

Figura 64 - MEV e mapeamento químico da FFCr1%Nb



(a) MEV

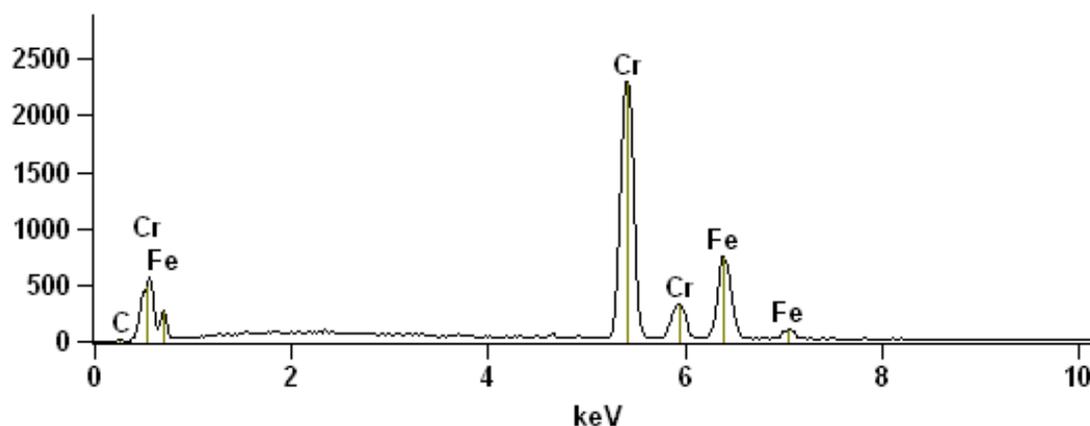
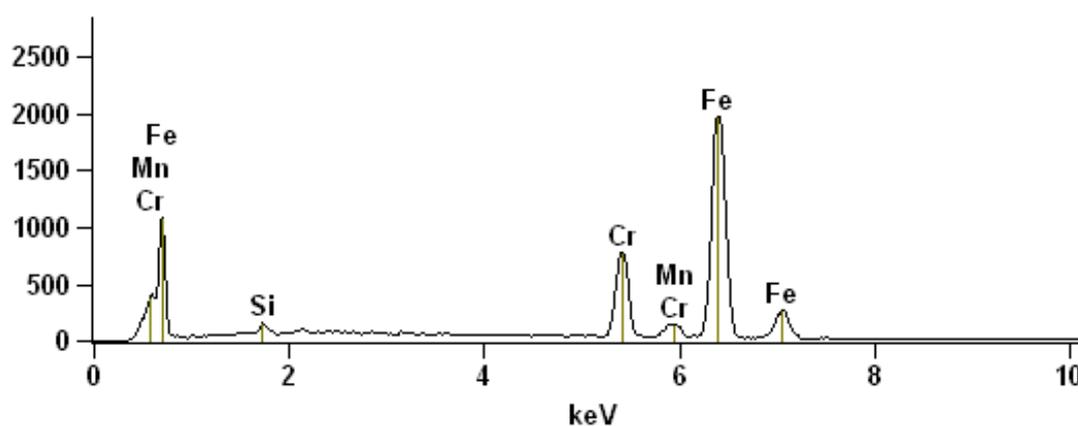
(b) Mapeamento químico

Fonte: o próprio autor.

É possível observar que os carbonetos NbC apresentaram-se de forma aglomerada e com dimensões próximas à granulometria média da liga ferro-nióbio adicionada ao banho (19,73 $\mu\text{m}$ ), indicando que devido à alta temperatura do banho as adições do ferro-nióbio (1550 $^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$ ) resultaram em uma alta cinética de carburação do ferro-nióbio, impossibilitando a formação de carbonetos NbC de forma lenta o suficiente para que houvesse a separação de regiões ricas em nióbio e que resultassem em microestruturas menores e mais dispersas, em conformidade com o estudo de Silva et al. (2002). Desta forma, a redução da granulometria do ferro-nióbio de adição poderá reduzir as dimensões destes aglomerados.

As figuras 65, 66 e 67 mostram os espectros EDS realizados nos constituintes das ligas FFCr0%Nb, FFCr0,5%Nb e FFCr1%Nb respectivamente.

Figura 65 - Espectros EDS FFCr0%Nb STT

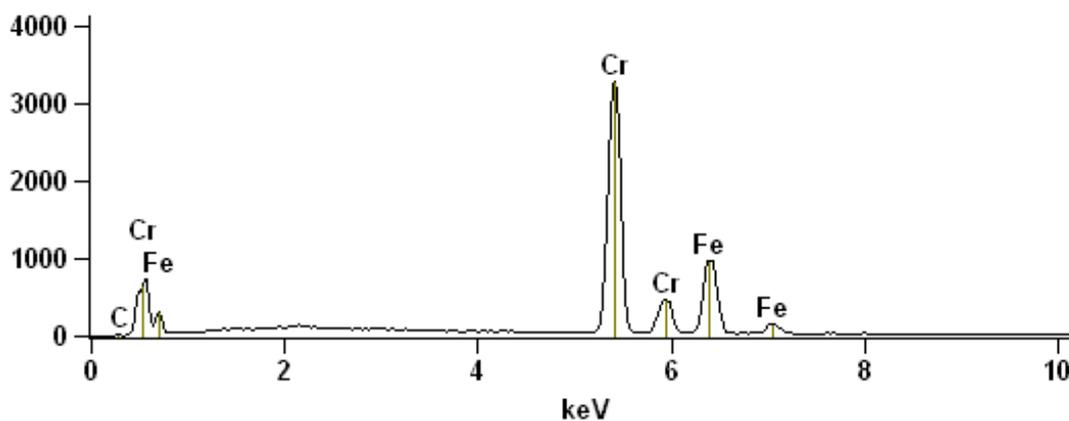
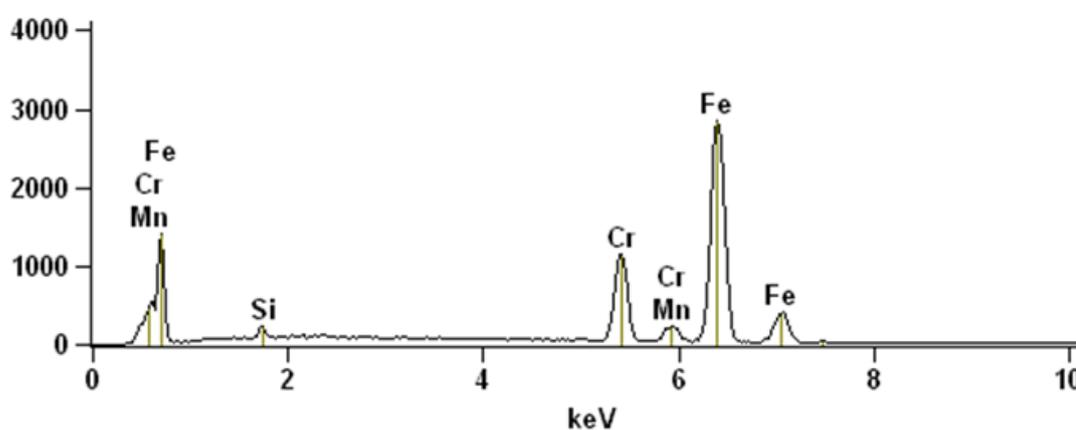
(a) carboneto  $M_7C_3$ 

(b) matriz

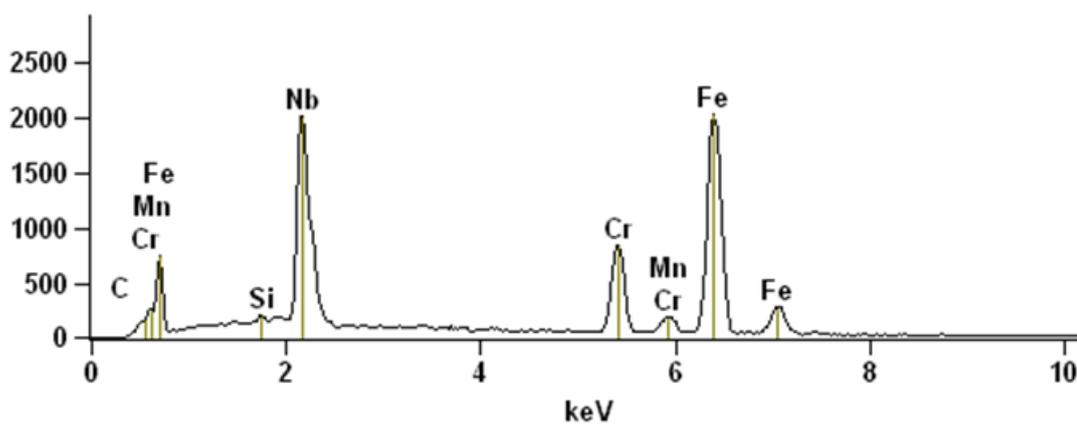
Fonte: o próprio autor.

Os espectros dos carbonetos  $M_7C_3$  das três ligas apresentaram picos semelhantes, e em conformidade com o mapeamento químico, as figuras 65 (a), 66 (a) e 67 (a) indicam a presença predominante de cromo com alguns picos de menor intensidade de ferro. As baixas intensidades dos picos de carbono se dão pela dificuldade de sua detecção devido ao seu baixo número atômico. Em contrapartida, as matrizes analisadas conforme figuras 65 (b), 66 (b) e 67 (b) indicaram predominância de ferro com picos de cromo com menor intensidade. Os espectros indicaram também a presença de manganês e silício nas três ligas analisadas sendo os três espectros em questão bastante similares.

Figura 66 - Espectros EDS FFCr0,5%Nb STT

(a) carboneto  $M_7C_3$ 

(b) matriz

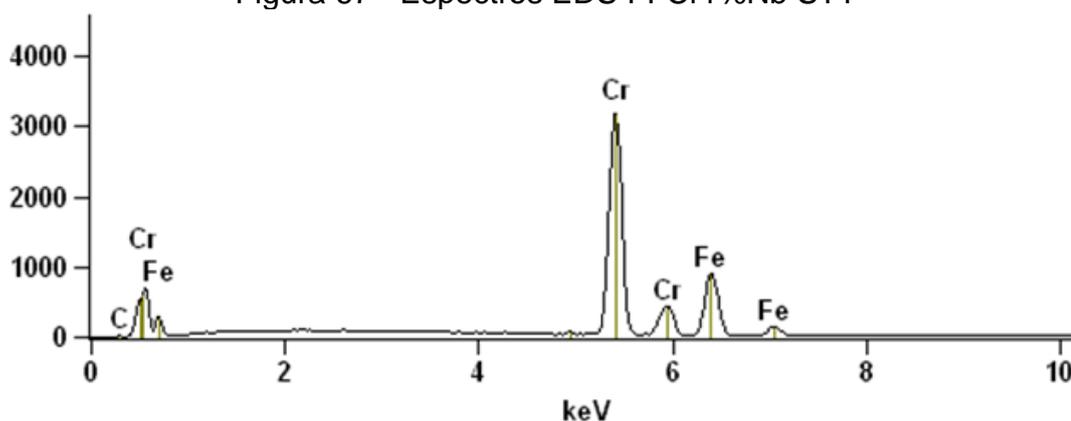
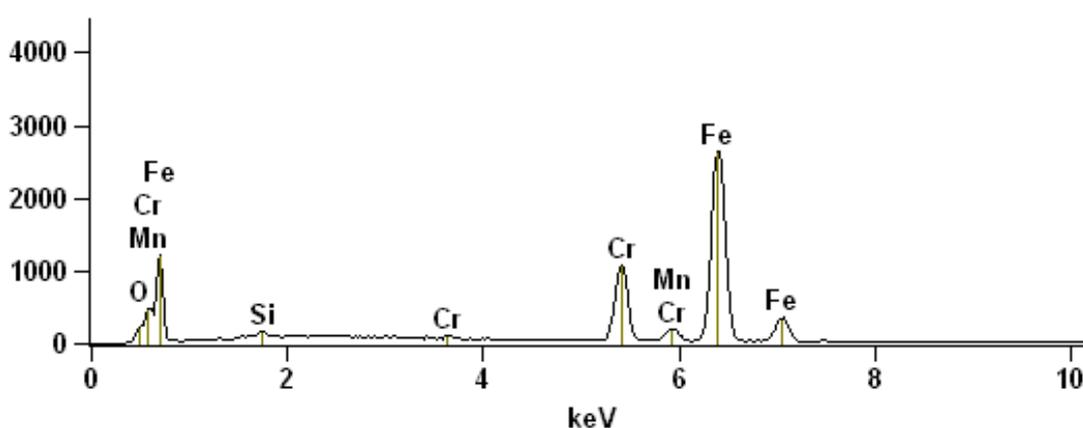


(c) carboneto NbC

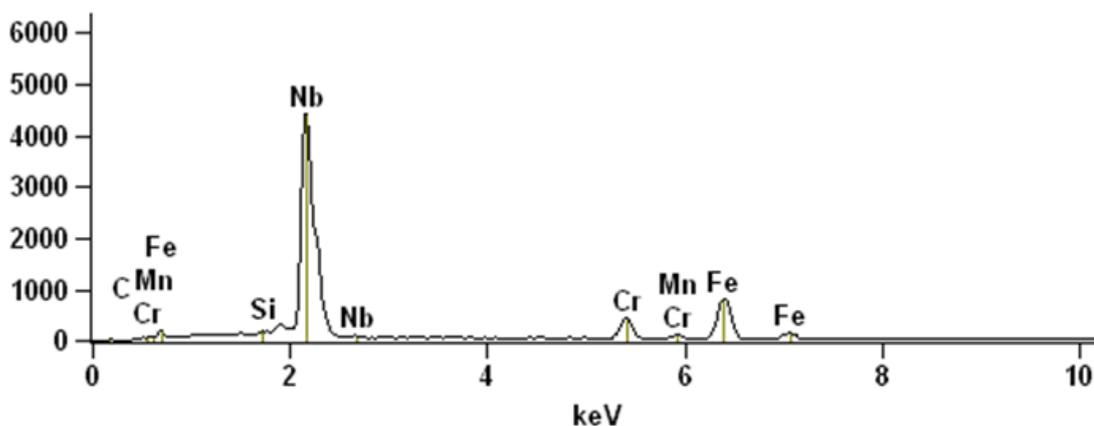
Fonte: o próprio autor.

Como relatado anteriormente não foi detectada a presença de carbonetos NbC na liga FFCr0%Nb, desta forma os espectros de carbonetos NbC são mostrados apenas pelas figuras 66 (c) e 67 (c) referentes às ligas FFCr0,5%Nb e FFCr1%Nb respectivamente.

Figura 67 - Espectros EDS FFCr1%Nb STT

(a) carboneto  $M_7C_3$ 

(b) matriz



(c) carboneto NbC

Fonte: o próprio autor.

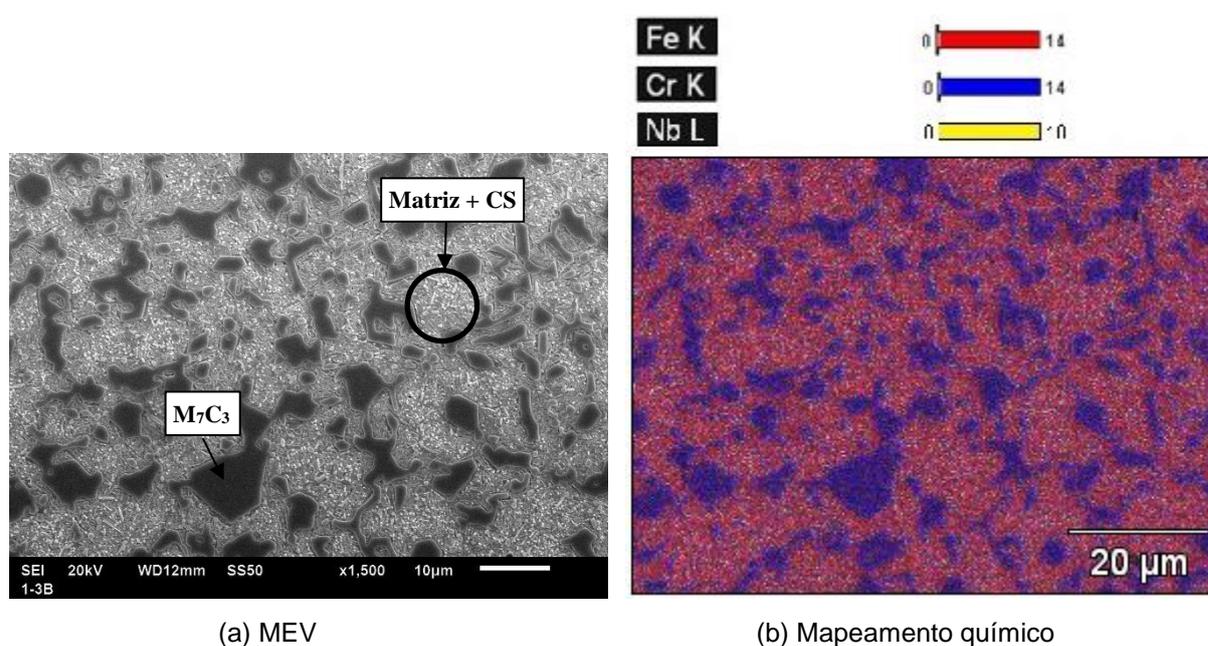
Ambos os espectros indicaram pequenos picos de carbono e picos de nióbio de alta intensidade quando comparados aos demais picos, contudo, a FFCr0,5%Nb indicou uma intensidade maior de cromo e ferro quando comparada à FFCr1%Nb, podendo esta ocorrência ser oriunda de interferência da composição da matriz na realização do EDS devido às pequenas dimensões dos carbonetos NbC. Esta interferência pode

justificar também a presença dos picos dos elementos silício e manganês presentes nos espectros dos carbonetos NbC de ambas as ligas.

#### 8.4.2. Amostras com tratamento térmico

As figuras 68, 69 e 70 mostram que após o tratamento térmico as maiores concentrações de cromo foram encontradas nos carbonetos  $M_7C_3$ , de ferro, na matriz e de nióbio, nos carbonetos NbC semelhante às ligas sem tratamento térmico. Assim como na liga FFCr0%Nb STT, não foi possível a identificação de nióbio da liga FFCr0%Nb após o tratamento térmico. Não houve alteração nas morfologias dos carbonetos  $M_7C_3$  e NbC em nenhuma das ligas tratadas termicamente.

Figura 68 - MEV e mapeamento químico da FFCr0%Nb

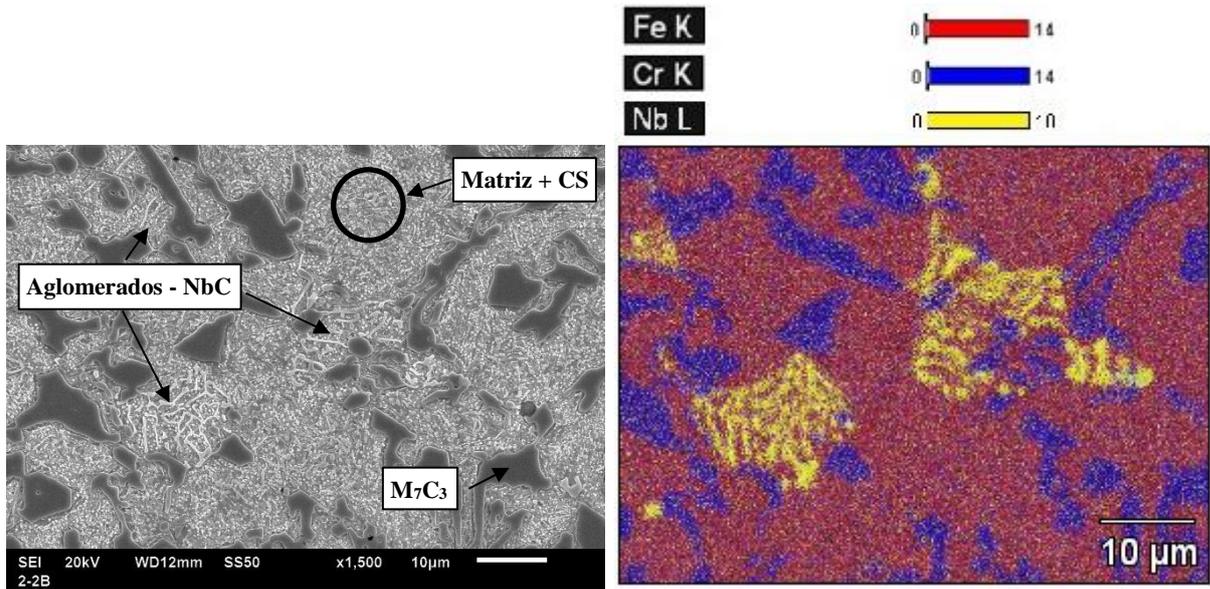


CS: Carbonetos secundários

Fonte: o próprio autor.

Com uma maior ampliação, é possível avaliar com maiores detalhes o aparecimento dos carbonetos secundários e formação de regiões de formas lamelares respectivas à formação de martensita na matriz. Estas informações podem ser visualizadas nas figuras 71, 72 e 73 referentes às ligas FFCr0%Nb, FFCr0,5%Nb e FFCr1%Nb, respectivamente.

Figura 69 - MEV e mapeamento químico da FFCr0,5%Nb



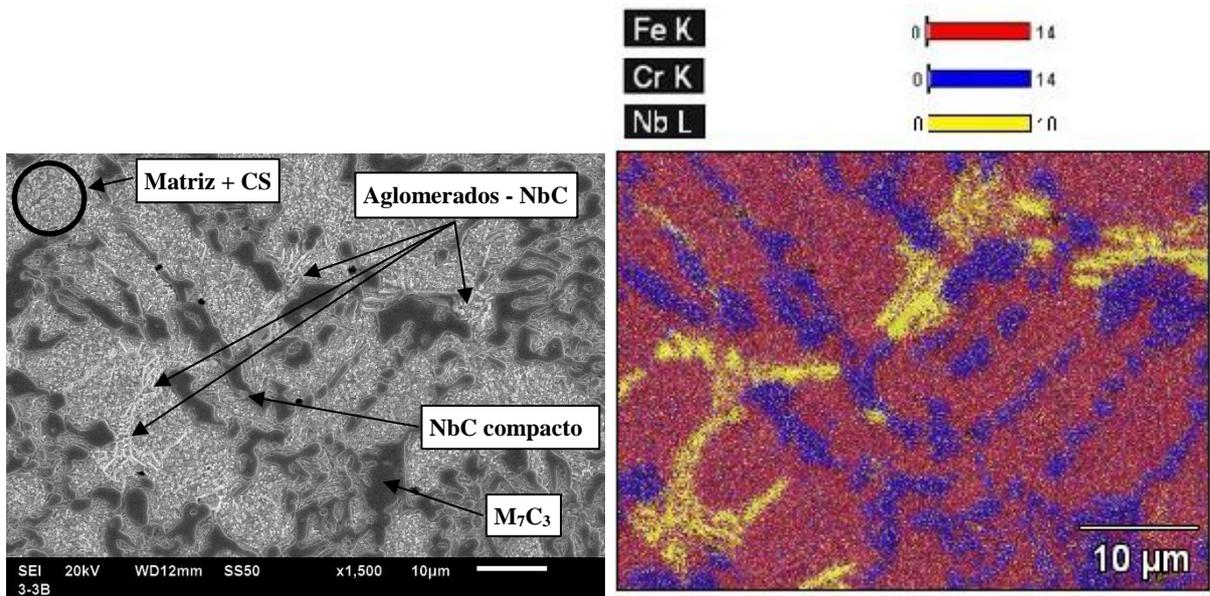
(a) MEV

(b) Mapeamento químico

CS: Carbonetos secundários

Fonte: o próprio autor.

Figura 70 - MEV e mapeamento químico da FFCr1%Nb



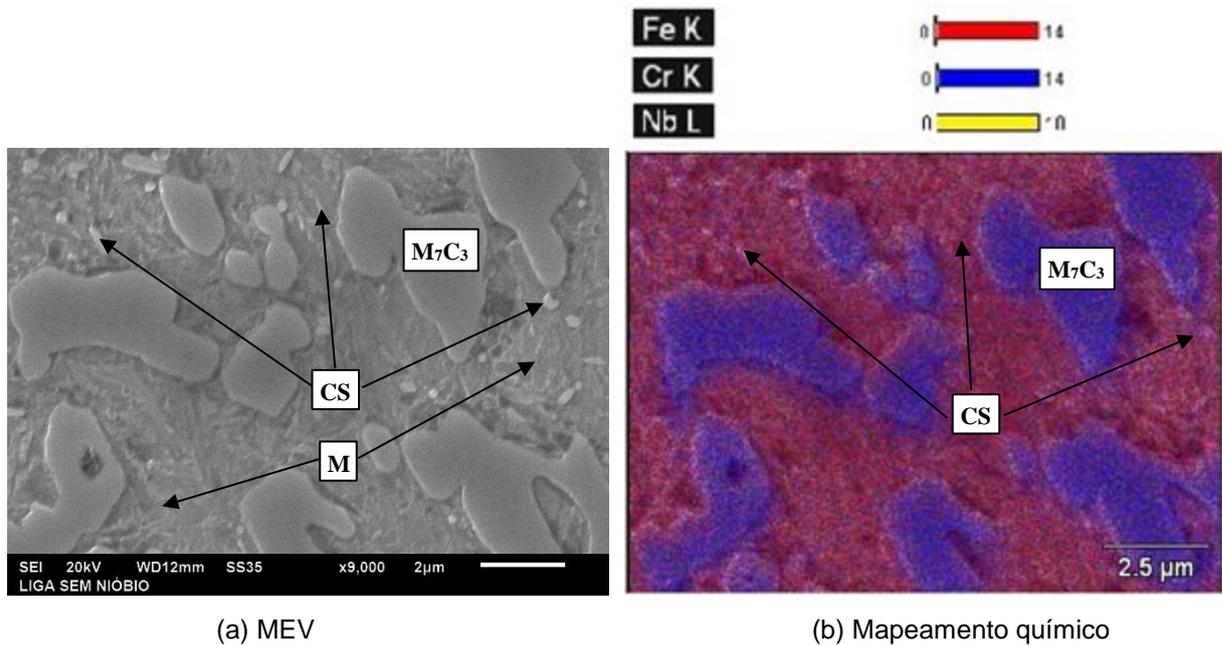
(a) MEV

(b) Mapeamento químico

CS: Carbonetos secundários

Fonte: o próprio autor.

Figura 71 - MEV e mapeamento químico da FFCr0%Nb



(a) MEV

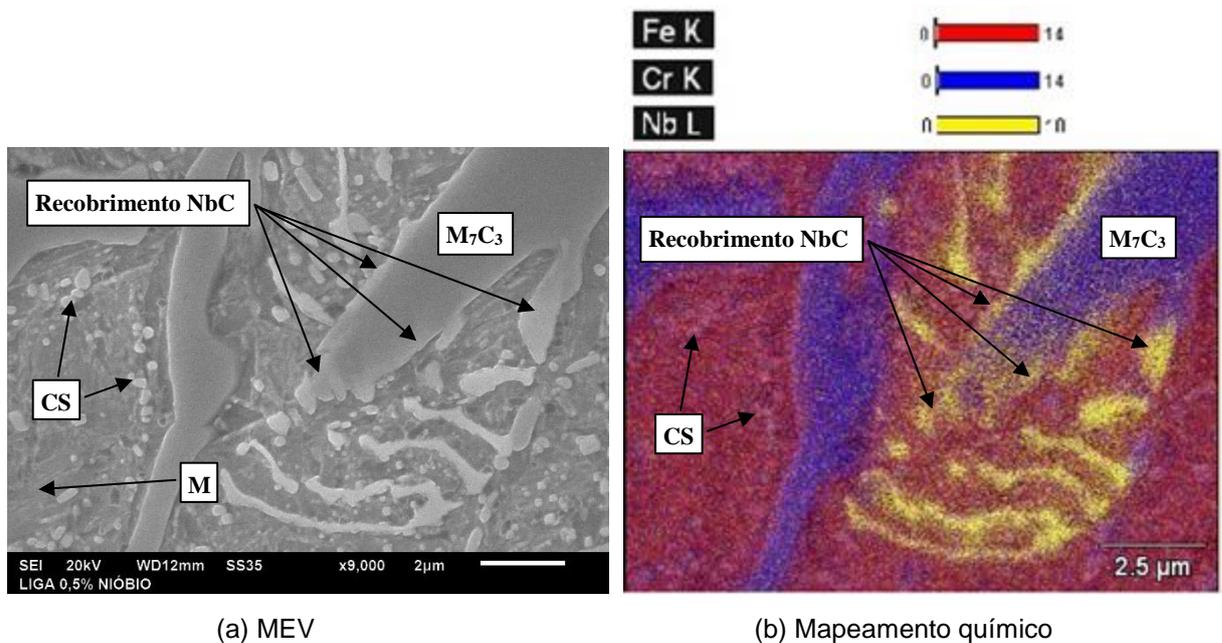
(b) Mapeamento químico

CS: Carbonetos secundários; M: Martensita

Fonte: o próprio autor.

Para melhor avaliação das regiões adjacentes aos NbC, foram feitas as fotomicrografias com MEV das ligas FFCr0,5%Nb e FFCr1%Nb em regiões ricas em nióbio, mostradas pelas figuras 72 e 73, respectivamente.

Figura 72 - MEV e mapeamento químico da FFCr0,5%Nb



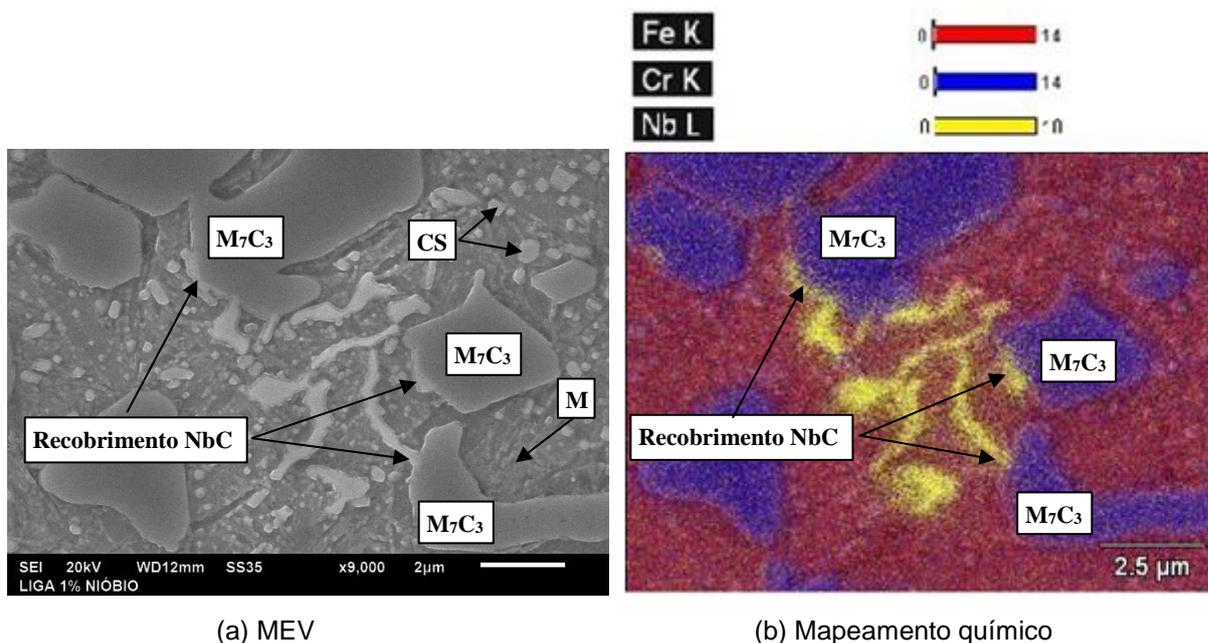
(a) MEV

(b) Mapeamento químico

CS: Carbonetos secundários; M: Martensita

Fonte: o próprio autor.

Figura 73 - MEV e mapeamento químico da FFCr1%Nb



(a) MEV

(b) Mapeamento químico

CS: Carbonetos secundários; M: Martensita

Fonte: o próprio autor.

Observa-se nestas regiões que os carbonetos NbC formam uma espécie de recobrimento dos carbonetos  $M_7C_3$ . Este recobrimento pode ser extremamente benéfico para a resistência ao desgaste da liga, pois, os carbonetos NbC podem servir como uma camada protetora de maior dureza aos carbonetos  $M_7C_3$ , podendo resultar em uma maior resistência à penetração do abrasivo em sistemas de desgaste, interrompendo processos de sulcamento, formação de proa e microcorte presentes no desgaste abrasivo e assim protegendo inclusive a matriz.

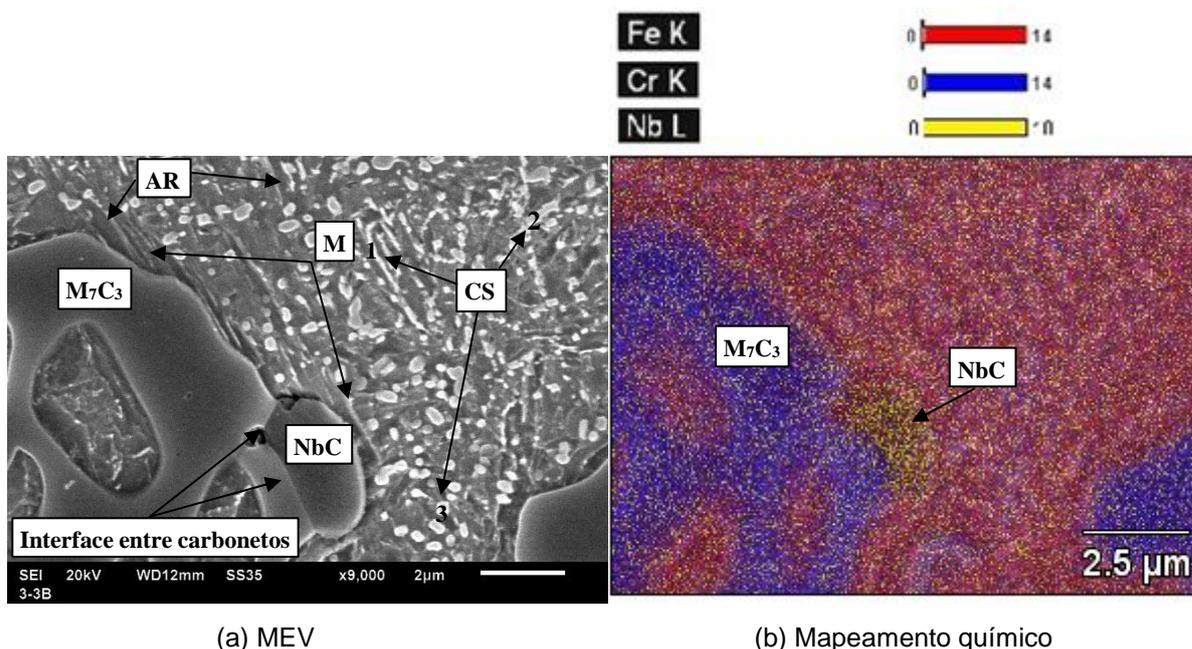
As difratometrias de raios X indicaram presença de austenita retida nas amostras após o tratamento térmico assim como os estudos elaborados por Weber et al. (2001) e Ortega-Cubillos et al. (2015). A microscopia eletrônica de varredura mostrada na figura 74 mostra a morfologia dos carbonetos secundários, a presença de martensita e austenita retida. Assim como nos trabalhos citados, foi possível verificar a presença de martensita em forma de plaquetas e austenita retida em forma de ilhotas dispersos entre as regiões de martensita.

Nas fotomicrografias obtidas com o MEV, observa-se o aparecimento dos carbonetos secundários na matriz, originados nas temperaturas de recozimento e

desestabilização durante o tratamento térmico devido à difusão de elementos da matriz supersaturada, o que resulta no aumento da temperatura  $M_s$  de transformação da austenita em martensita, favorecendo a obtenção da máxima quantidade de martensita (ORTEGA-CUBILLOS; BERNARDINI; TORRES, 2006).

Devido à ausência de picos equivalente aos carbonetos  $M_{23}C_6$  e  $M_3C$  nos difratogramas de raios X, e no estudo de Powell e Laird (1992) sobre estrutura, nucleação, crescimento e morfologia dos carbonetos secundários, é possível afirmar que os carbonetos secundários encontrados nas ligas FFCr0%Nb, FFCr0,5%Nb e FFCr1%Nb são do tipo  $M_7C_3$ , sendo encontrados com três morfologias distintas: em forma de barras, identificados na figura 74 (a) pela numeração 1, na forma de placas, identificados pela numeração 2 e aglomerados, pela numeração 3. Também na figura 74, comparando-se a fotomicrografia com o MEV (a) com seu respectivo mapeamento químico (b), verifica-se que os carbonetos secundários possuem também altas concentrações de cromo formando regiões de coloração azulada dispersas na matriz com predominância de ferro de coloração avermelhada. A figura 74 utilizada para ilustração da morfologia dos microconstituintes da matriz é uma imagem da FFCr1%Nb, ou seja com 1%Nb, escolhida devido à sua boa resolução. Nesta liga, foi encontrada grande parte dos carbonetos NbC em forma de finas agulhas, contudo, foram encontrados também alguns carbonetos de forma compacta como relatado anteriormente. Na figura 74 (a) mostra-se um carboneto NbC compacto nas adjacências de um carboneto  $M_7C_3$  rico em cromo, sendo possível inclusive visualizar uma interface (contorno) formada entre os carbonetos. A região rica em nióbio devido ao carboneto NbC pode ser observada na figura 74 (b).

Figura 74 - Microscopia eletrônica de varredura FFCr1%Nb



(a) MEV

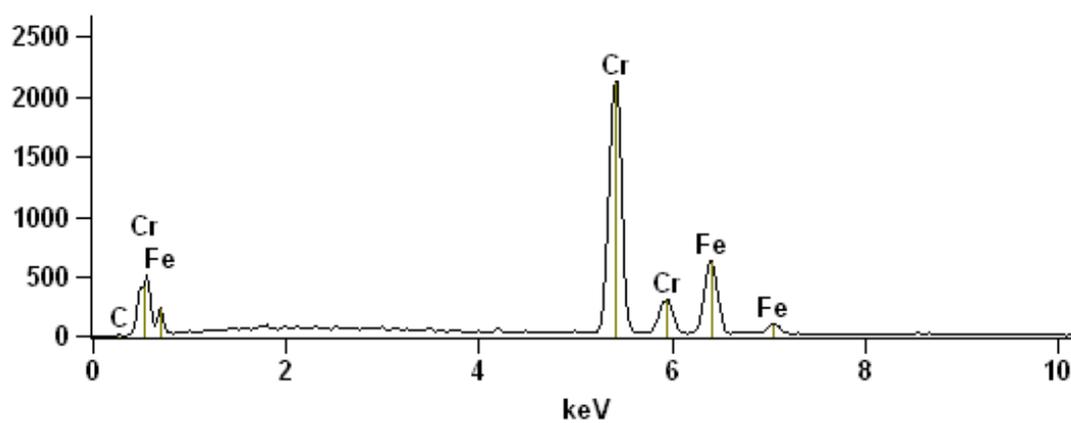
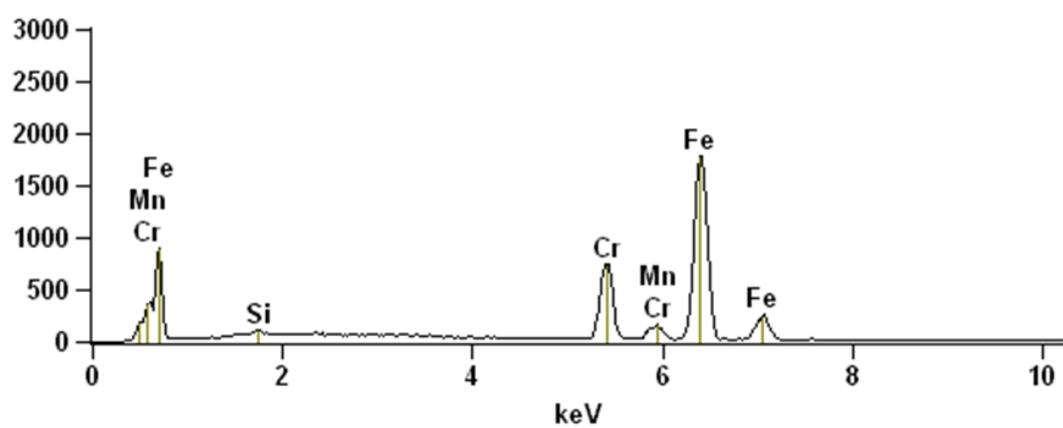
(b) Mapeamento químico

M: Martensita em forma de plaquetas; CS: Carbonetos secundários; AR: Austenita retida; NbC: Carbonetos de nióbio; CS: Carbonetos secundários (1: em forma de barras, 2 em forma de placas e 3 aglomerados)

Fonte: o próprio autor

Os espectros EDS encontrados nas ligas com tratamento térmico mostrados nas figuras 75, 76 e 77 mostram que não houve alterações significativas dos elementos encontrados nos carbonetos  $M_7C_3$ , matriz e carbonetos NbC devido à grande semelhança aos espectros encontrados para as ligas sem tratamento térmico (figuras 65, 66 e 67). Verifica-se nas figuras 75 (a), 76 (a) e 77 (a) que os carbonetos  $M_7C_3$  das três ligas com tratamento térmico apresentaram picos semelhantes, indicando a presença predominante de cromo com alguns picos de menor intensidade de ferro e pequenos picos de carbono. As figuras 75 (b), 76 (b) e 77 (b) indicaram nas matrizes a predominância de ferro, picos de menor intensidade cromo e pequenos picos de manganês e silício. Não foi detectada a presença de carbonetos NbC na FFCr0%Nb, desta forma os espectros de carbonetos NbC referentes às ligas FFCr0,5%Nb e FFCr1%Nb mostrados nas figuras 76 (c) e 77 (c) indicaram pequenos picos de carbono, silício e manganês e picos de nióbio e ferro de alta intensidade quando comparados aos demais picos.

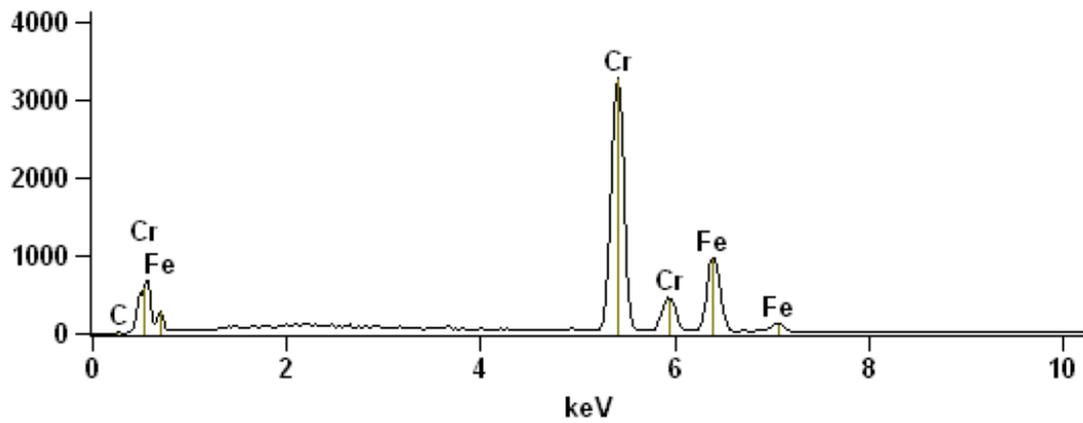
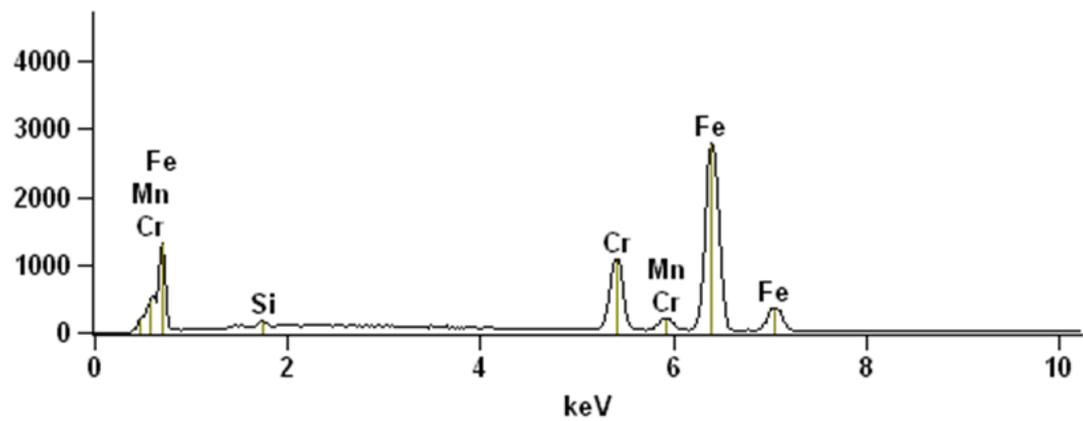
Figura 75 - Espectros EDS FFCr0%Nb TT

(a) carboneto  $M_7C_3$ 

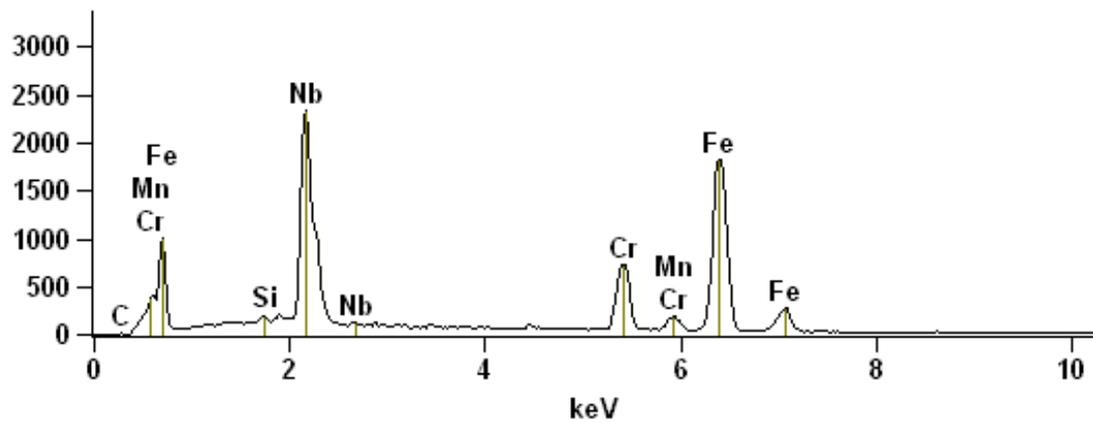
(b) matriz

Fonte: o próprio autor

Figura 76 - Espectros EDS FFCr0,5%Nb TT

(a) carboneto  $M_7C_3$ 

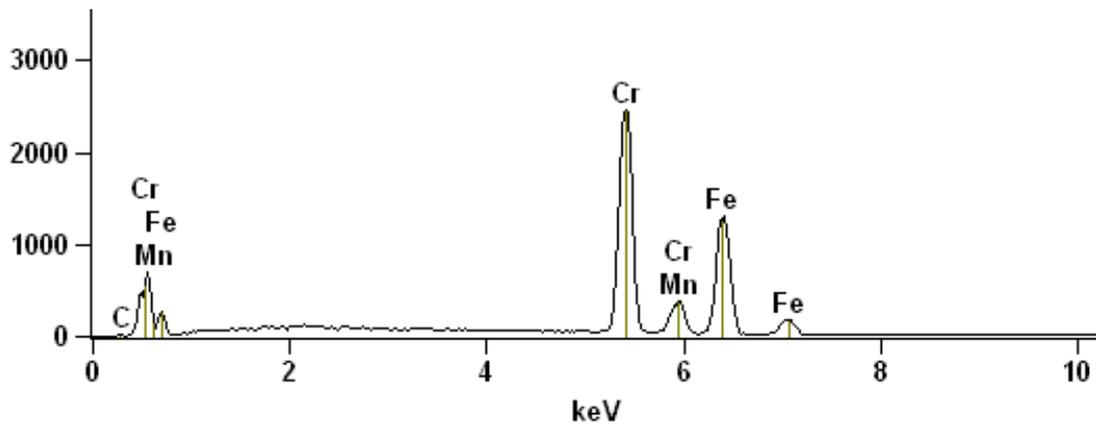
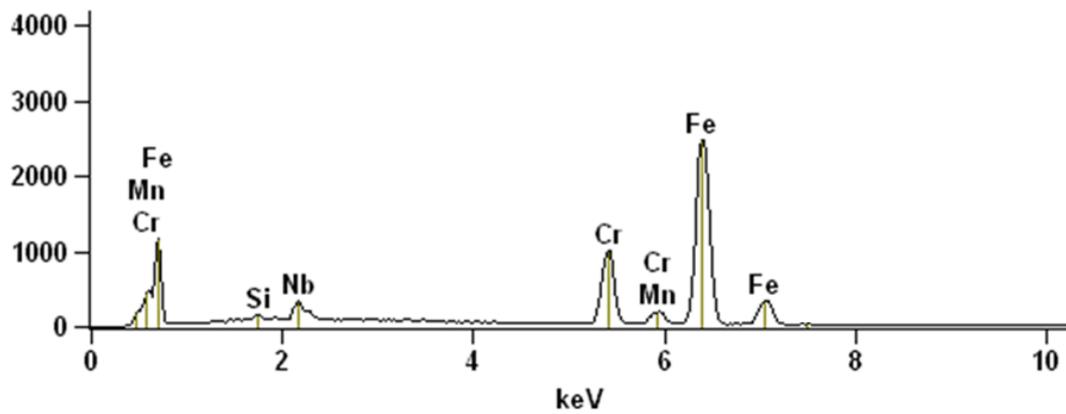
(b) matriz



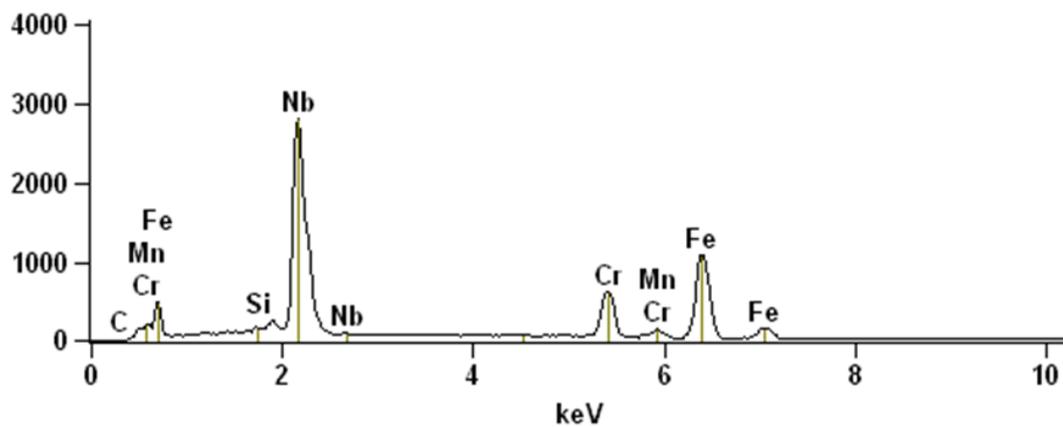
(c) carbonetos NbC

Fonte: o próprio autor

Figura 77 - Espectros EDS FFCr1%Nb TT

(a) carboneto  $M_7C_3$ 

(b) matriz



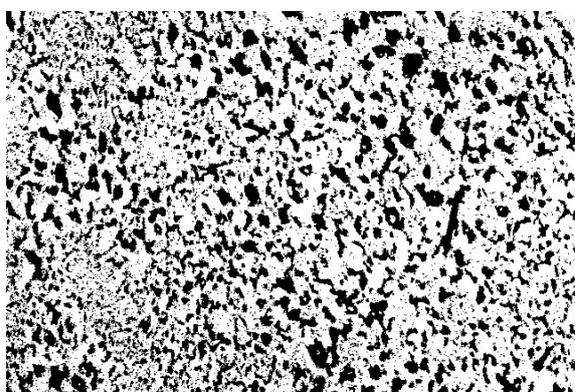
(c) carboneto NbC

Fonte: o próprio autor

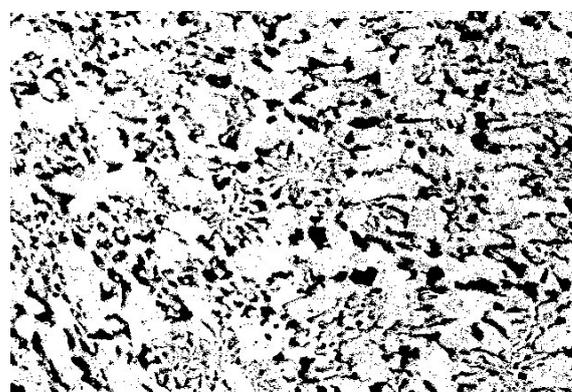
### 8.5. Fração volumétrica de carbonetos

A figura 78 (a), (b) e (c) ilustra as imagens geradas pelo Fiji Is Just Image J para quantificação da FVC referentes às ligas FFCr0%Nb, FFCr0,5%Nb e FFCr1%Nb, respectivamente. A região de cor branca é referente à matriz e colocação preta, referente aos carbonetos. Como o programa fornece a porcentagem de cada região, é possível calcular a fração volumétrica de carbonetos.

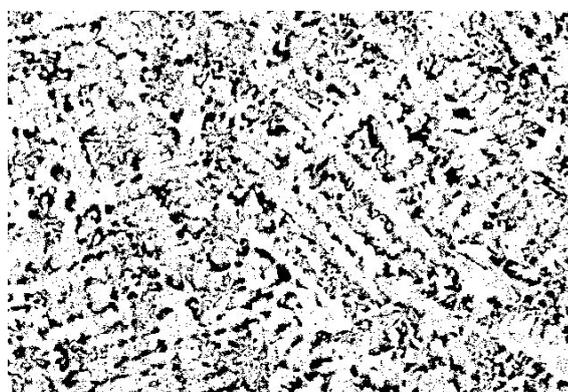
Figura 78 - Imagens geradas pelo Fiji Is Just Image J



(a) FFCr0%Nb



(b) FFCr0,5%Nb

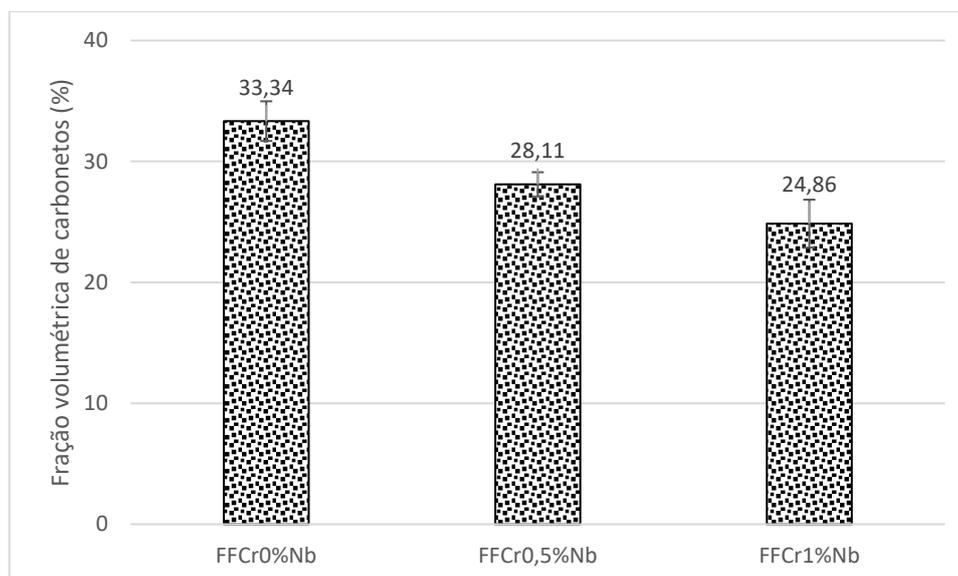


(c) FFCr1%Nb

Fonte: o próprio autor

A fração volumétrica de carbonetos das ligas FFCr0%Nb, FFCr0,5%Nb e FFCr1%Nb são mostradas na figura 79. Para verificar se houve variação da FVC em função da adição de nióbio, foi realizada a análise de variância ANOVA para avaliar se há diferença estatística entre as médias das medições sendo estes valores ilustrados na tabela 17. Para  $p < 0,05$  e  $F > F$  crítico, os valores são estatisticamente diferentes.

Figura 79 - Fração volumétrica dos carbonetos totais nas ligas FFCr0%Nb, FFCr0,5%Nb e FFCr1%Nb



Fonte: o próprio autor

Observa-se na tabela 17 que as médias são estatisticamente diferentes, ou seja, houve uma queda da FVC devido a adição de nióbio.

Tabela 17 – Análise ANOVA - FVC

Propriedade	p-valor	$\alpha$	F	F crítico	Resultado
FVC	0,000	0,05	64,667	3,354	Diferentes

Fonte: o próprio autor

A FVC encontrada para a FFCr0%Nb converge com a morfologia eutética visualizada nas metalografias, pois, segundo a literatura (MARATRAY, 1971 apud REGATTIERI, 2005; ZUM GAHR, 1980; PENAGOS, 2016), a liga de composição eutética possui FVC em torno de 30%.

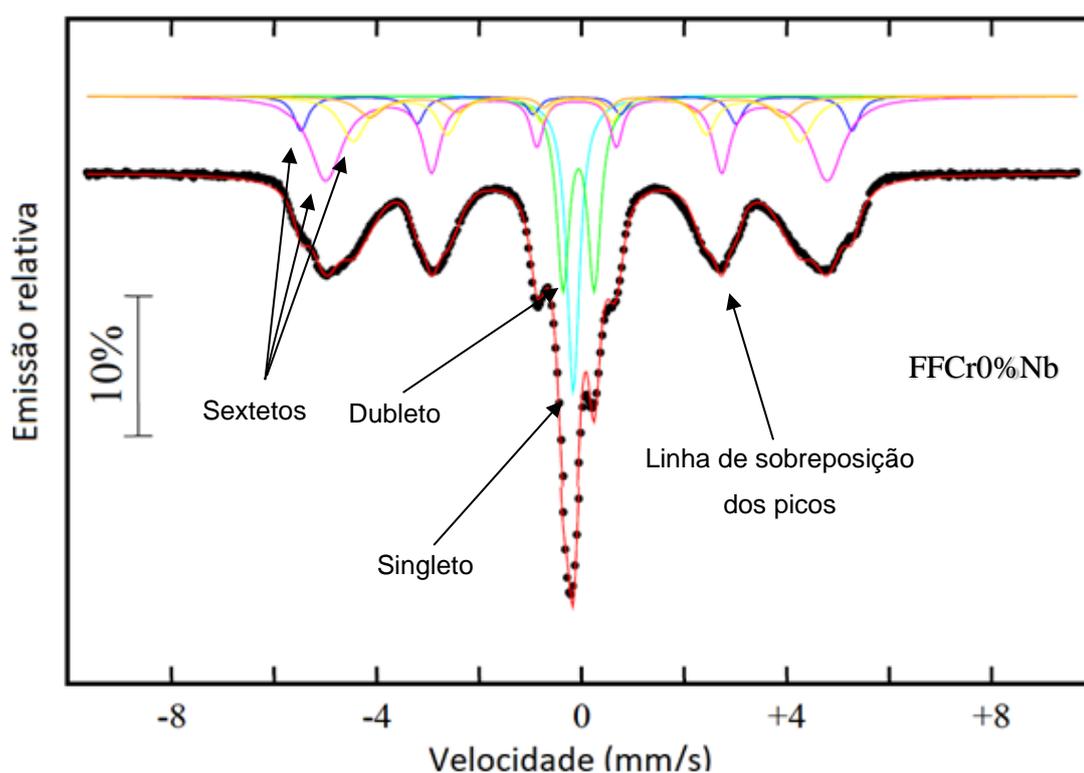
A redução da FVC confirma a alteração da morfologia de eutética para hipoeutética de forma crescente da FFCr0%Nb para a FFCr0,5%Nb e FFCr1%Nb, resultando no aumento da fração de austenita proeutética que aparece em forma de dendritas conforme mostrado nas figuras 60 (a), (b) e (c) em conformidade com os resultados encontrados por He-Xing et al. (1993), Filipovic et al. (2013) e Ibrahim; El-Hadad; Mourad (2017).

Essa alteração da morfologia da microestrutura de eutética para hipoeutética e redução da FVC ocorre pois na adição de Fe-Nb, o nióbio se liga ao carbono no banho por meio de carburação (SILVA et al, 2002) formando carbonetos de elevada temperatura de fusão (3500°C), reduzindo a quantidade de carbono disponível na matriz para a formação de carbonetos  $M_7C_3$  e atuando como nucleadores das dendritas de austenita, resultado em uma menor FVC e microestrutura mais refinada (IBRAHIM; EL-HADAD; MOURAD, 2017).

### 8.6. Teor de austenita retida

Para melhor compreensão do espectro Mössbauer pode-se observar na figura 80 o espectro encontrado referente à FFCr0%Nb com identificações do singleto, pico correspondente à austenita baixo carbono (ferro CFC), ao dubleto, picos correspondes a austenita rica em carbono (picos do ferro CFC com distorções causadas pela solução de carbono) e aos sextetos, picos referentes ao ferro CCC ou martensita sendo a área sob os picos os teores correspondentes de cada constituinte.

Figura 80 - Espectro Mössbauer

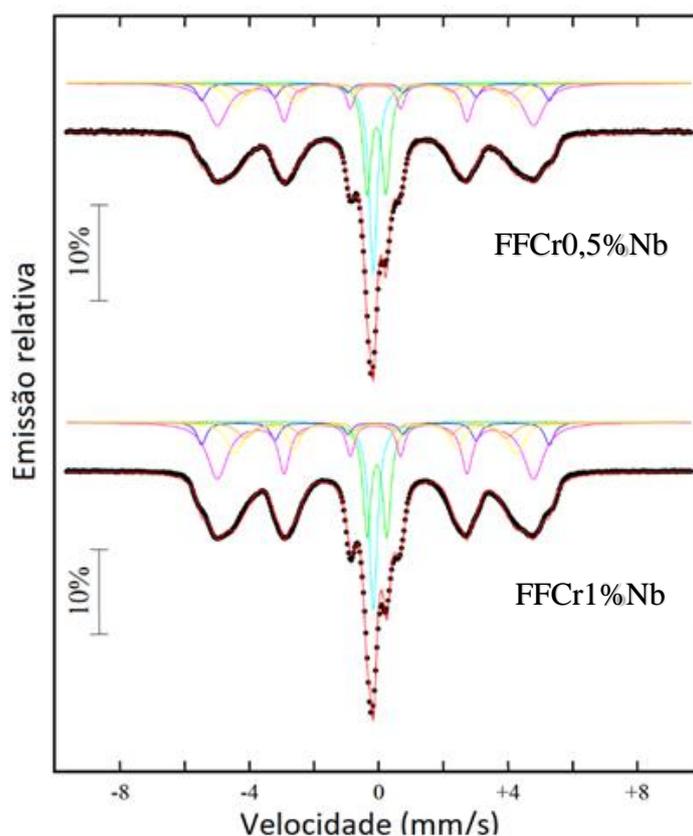


Fonte: o próprio autor

Os espectros Mössbauer encontrados para as ligas FFCr0,5%Nb e FFCr1%Nb são apresentados na figura 81 e os teores encontrados de austenita baixo e alto carbono e martensita são mostrados na figura 82.

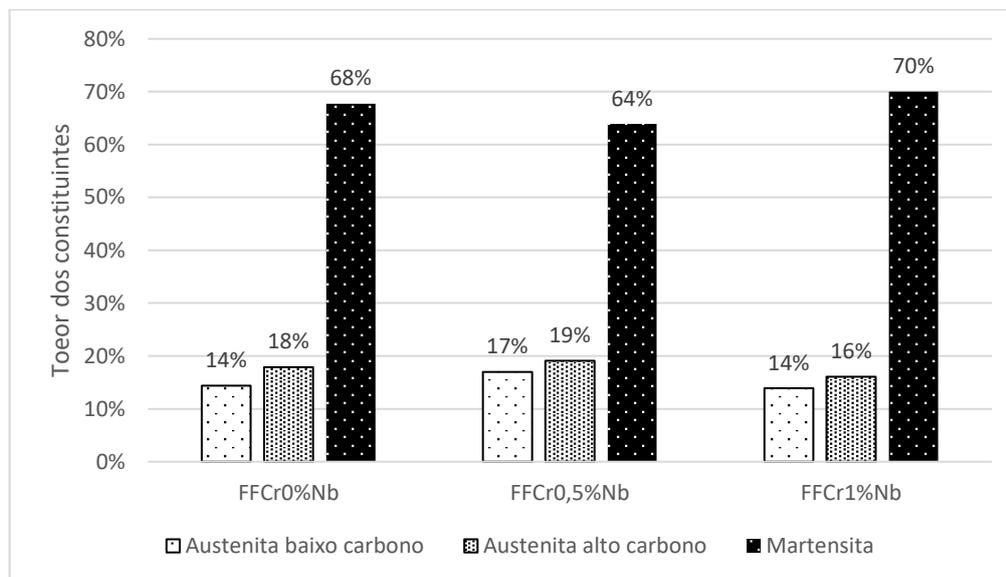
Verifica-se na figura 82 que a liga FFCr0%Nb apresentou um teor de 68% de martensita, a liga FFCr0,5%Nb apresentou 64% e a liga FFCr1%Nb, 70%, ou seja, da liga FFCr0%Nb para a liga FFCr0,5%Nb houve redução do teor de martensita, sugerindo queda na temperabilidade para os mesmos parâmetros de resfriamento. Da liga FFCr0%Nb para a liga FFCr1%Nb houve aumento do teor de martensita, sugerindo aumento da temperabilidade, não sendo possível desta forma estabelecer nenhuma relação entre a adição de nióbio e a temperabilidade das ligas.

Figura 81 - Espectros Mössbauer FFCr com Nb



Fonte: o próprio autor.

Figura 82 - Teores dos constituintes encontrados pela espectroscopia Mössbauer



Fonte: o próprio autor

A liga FFCr0%Nb apresentou valores intermediários de austenita retida, resultando em 32% de austenita retida total (ART) contra 36% encontrados na liga FFCr0,5%Nb e 30% na liga FFCr1%Nb. As ligas FFCr0%Nb e FFCr1%Nb apresentaram o mesmo teor de austenita baixo carbono (ABC), ou seja, 14%. Contudo, a liga FFCr0%Nb indicou um maior teor de austenita alto carbono (AAC) quando comparado à mesma, resultando em 18% contra 16%. A liga FFCr0,5%Nb é constituída pelos maiores teores de austenita retida baixo e alto carbono, sendo encontrados 17 e 19% respectivamente.

A tabela 18 indica que a maior fração de austenita baixo carbono da austenita total é pertencente à liga FFCr0,5%Nb, resultando em 47,22% seguidas pela liga FFCr1%Nb e FFCr0%Nb, com 46,6 e 43,75% respectivamente. Os teores de austenita alto carbono seguiram de maneira inversa, sendo 56,25, 53,33 e 52,77% referentes às ligas FFCr0%Nb, FFCr1%Nb e FFCr0,5%Nb.

Tabela 18 - Fração de austenita BC e AC da austenita total

Liga	Frações da austenita AC e BC da austenita total	
	Austenita baixo carbono (%)	Austenita alto carbono (%)
FFCr0%Nb	43,75	56,25
FFCr0,5%Nb	47,22	52,77
FFCr1%Nb	46,6	53,33

Fonte: o próprio autor

Como observado nas metalografias e na quantificação da FVC, ocorreu uma redução da FVC da liga FFCr0%Nb para a liga FFCr0,5%Nb e FFCr1%Nb e conseqüentemente, um aumento da fração de austenita proeutética que se apresentou na forma de dendritas. O aumento da fração de austenita baixo carbono comparado à quantidade de austenita total da liga FFCr0%Nb para as ligas FFCr0,5%Nb e FFCr1%Nb tem relação com o aumento da fração de austenita proeutética na liga.

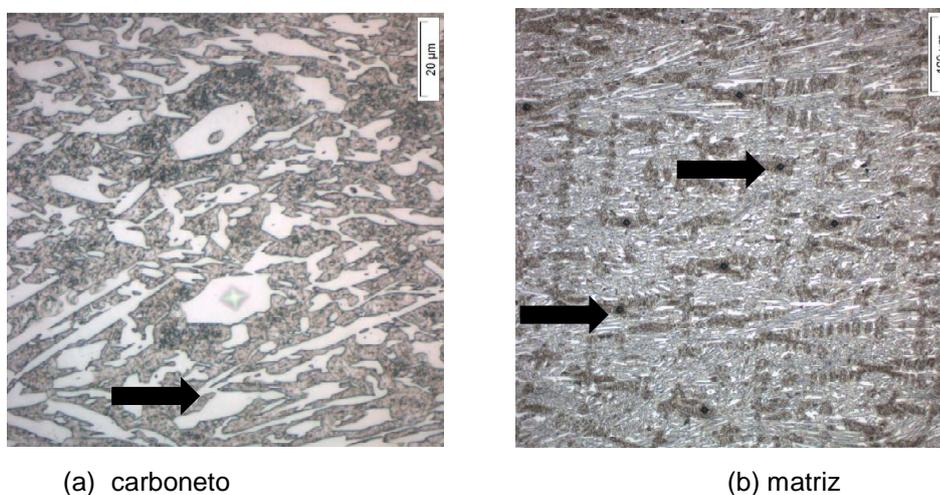
A formação dessa austenita proeutética segundo Thorpe e Chicco (1985) ocorre no início da solidificação e provoca um aumento do teor de carbono e cromo no banho até que o mesmo atinja a composição eutética, ou seja, a austenita proeutética, por se solidificar primeiro tende a se saturar resultando em austenita baixo carbono e deixando para a austenita formada com o eutético frações sobressalentes de carbono e outros elementos de liga contidos no banho, podendo-se formar austenita supersaturada com alto carbono.

Resultados semelhantes foram encontrados por Weber et al. (2001), encontrando para ligas com A (17,5Cr e 2,66%C), B (18,74Cr e 2,5%C) e C (23,86%Cr e 3,07%C) teores de austenita baixo carbono da austenita total equivalentes a 48,48%, 40,70% e 41,06% após tratamento térmico a 1000°C por quatro horas, resfriamento a ar e revenimento a 200°C por duas horas. Comparando as composições das ligas com o diagrama proposto por Thorpe e Chicco (1985), verifica-se que a liga A tem a composição mais hipoeutética e maior fração de austenita proeutética e a C, a composição mais próxima da eutética, portadora de menor fração de austenita proeutética.

## 8.7. Microdurezas Vickers

As figuras 83 (a) e (b) mostram exemplos de medições de microdurezas realizadas nos carbonetos e matrizes respectivamente. A figura 84 mostra as médias e desvios de 10 medições de microdurezas encontradas nos carbonetos e matrizes das ligas FFCr0%Nb, FFCr0,5%Nb e FFCr1%Nb sem tratamento térmico (STT) e tratadas termicamente (TT).

Figura 83 - Exemplos de medições de microdureza

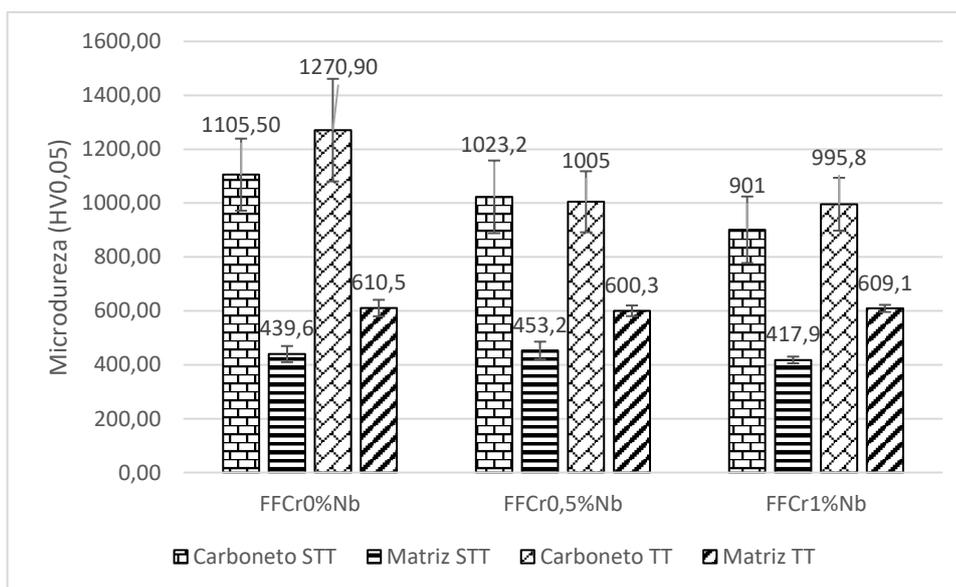


(a) carboneto

(b) matriz

Fonte: o próprio autor

Figura 84 - Microdurezas das ligas sem tratamento térmico e tratadas termicamente



Fonte: o próprio autor

São mostradas as análises ANOVA das microdurezas dos carbonetos e matriz das ligas sem tratamento térmico na tabela 19.

Tabela 19 – ANOVA das microdurezas sem tratamento térmico

Propriedade	p-valor	$\alpha$	F	F crítico	Resultado
<b>Carbonetos STT</b>					
Microdureza	0,009	0,05	5,565	3,354	Diferentes
<b>Matriz STT</b>					
Microdureza	0,029	0,05	4,068	3,354	Diferentes

Fonte: o próprio autor

As ligas FFCr0%Nb, FFCr0,5%Nb e FFCr1%Nb sem tratamento térmico apresentaram médias de microdureza dos carbonetos iguais a  $1105,5 \pm 133,9$ ,  $1023,2 \pm 134,9$  e  $901 \pm 123,5$  HV respectivamente. Nota-se na tabela 19 que a adição de nióbio provocou uma queda estatisticamente significativa na microdureza dos carbonetos. Houve variação das microdurezas das matrizes sem tratamento térmico, sendo observado um acréscimo com a adição de 0,5%Nb e decréscimo com 1%Nb.

Após a realização dos tratamentos térmicos, as ligas FFCr0%Nb, FFCr0,5%Nb e FFCr1%Nb apresentaram médias de microdureza dos carbonetos iguais a  $1270,9 \pm 190,4$ ,  $1005 \pm 113,3$  e  $995,8 \pm 98,1$  HV. Na tabela 20 são visualizadas as análises de variância para comparação entre as médias.

Tabela 20 - ANOVA das microdurezas com tratamento térmico

Propriedade	p-valor	$\alpha$	F	F crítico	Resultado
<b>Carbonetos TT</b>					
Microdureza	0,000	0,05	11,233	3,354	Diferentes
<b>Matriz TT</b>					
Microdureza	0,582	0,05	0,552	3,354	Iguais

Fonte: o próprio autor

Nota-se que houve uma queda estatisticamente significativa das microdurezas dos carbonetos das ligas tratadas termicamente após as adições de nióbio. As variações das médias foram de -265,9HV da liga FFCr0%Nb para FFCr0,5%Nb e -275,1HV da liga FFCr0%Nb para a FFCr1%Nb, correspondente a 20,92 e 21,64% da microdureza

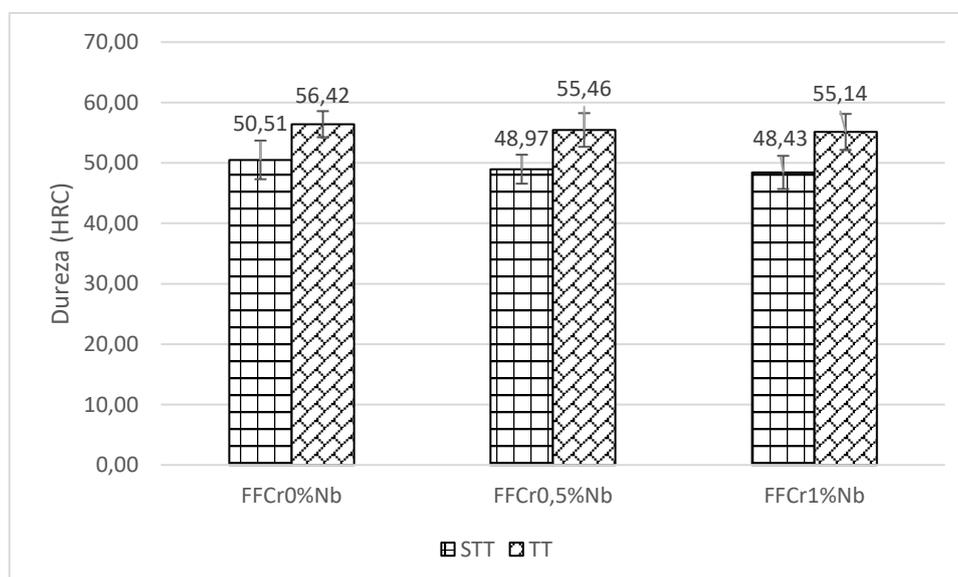
da liga sem adição de nióbio. Pode-se notar que as variações são de grandezas semelhantes.

Quanto às matrizes, a liga FFCr0%Nb apresentou uma microdureza de  $610,5 \pm 30,5\text{HV}$ , a liga FFCr0,5%Nb  $600,3 \pm 19,8\text{HV}$  e FFCr1%Nb  $609,1 \pm 13,2\text{HV}$ . A análise ANOVA indicou que a adição de nióbio não provocou variações estatisticamente significativas nas microdurezas das matrizes após tratamento térmico.

### 8.8. Durezas Rockwell C

Visualiza-se na figura 85 os valores de dureza obtidos para as ligas FFCr0%Nb, FFCr0,5%Nb e FFCr1%Nb e na tabela 21, a análise de variância.

Figura 85 - Durezas das ligas sem tratamento térmico (STT) e tratadas termicamente (TT)



Fonte: o próprio autor

Verifica-se na tabela 21, que a adição de nióbio provocou uma redução estatisticamente significativa da dureza nas amostras sem tratamento térmico. Contudo, não houve variação da dureza nas amostras tratadas termicamente.

A dureza dos FFAC é determinada pela dureza do carboneto presente, fração volumétrica dos carbonetos e matriz da liga (PACHECO, 2018). A figura 86 mostra os valores de dureza e microdureza da matriz e carbonetos e a figura 87, os valores de dureza em função do teor de austenita retida e FVC das ligas tratadas termicamente.

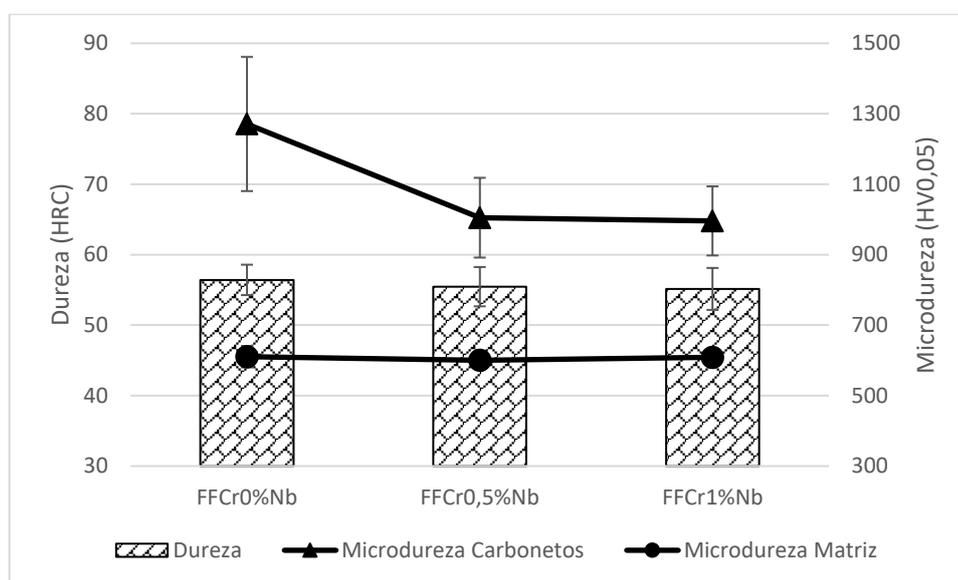
Tabela 21 - ANOVA das durezas com e sem tratamento térmico

Propriedade	p-valor	$\alpha$	F	F crítico	Resultado
<b>Dureza STT</b>					
Dureza	0,011	0,05	4,744	3,091	Diferentes
<b>Dureza TT</b>					
Dureza	0,354	0,05	1,060	3,179	Iguais

Fonte: o próprio autor

Com a redução da microdureza dos carbonetos, esperava-se uma queda de dureza nas ligas, contudo, a figura 86, mostra que esta relação não existiu.

Figura 86 – Dureza das ligas e microdurezas da matriz e carbonetos das ligas tratadas termicamente

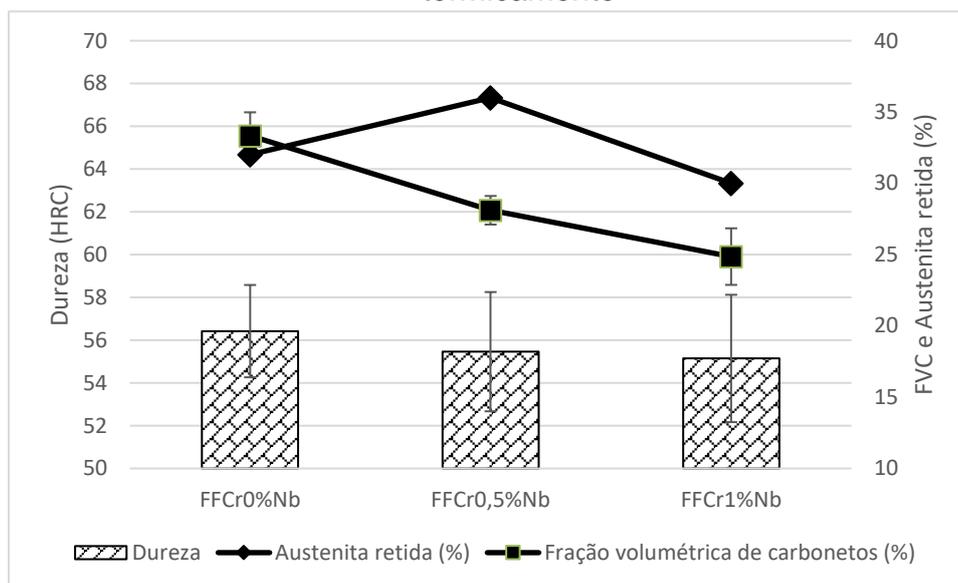


Fonte: o próprio autor

A mesma analogia se aplica à FVC, cuja redução poderia implicar na redução de dureza. Na figura 87 verifica-se que mesmo com a redução da FVC, as durezas das ligas tratadas termicamente mantiveram-se estatisticamente iguais. A equivalência

entre as durezas pode ser explicada pela presença dos carbonetos NbC (~2400HV), pois, as medições de microdureza na matriz podem ter sido realizadas em áreas distantes dos mesmos, não tendo assim sua influência registrada nas medições, contudo, nas medições de dureza Rockwell C, a influência destes carbonetos é evidente devido à grande área de impressão do ensaio podendo resultar em durezas semelhantes.

Figura 87 – Dureza em função da austenita retida e FVC das ligas tratadas termicamente



Fonte: o próprio autor

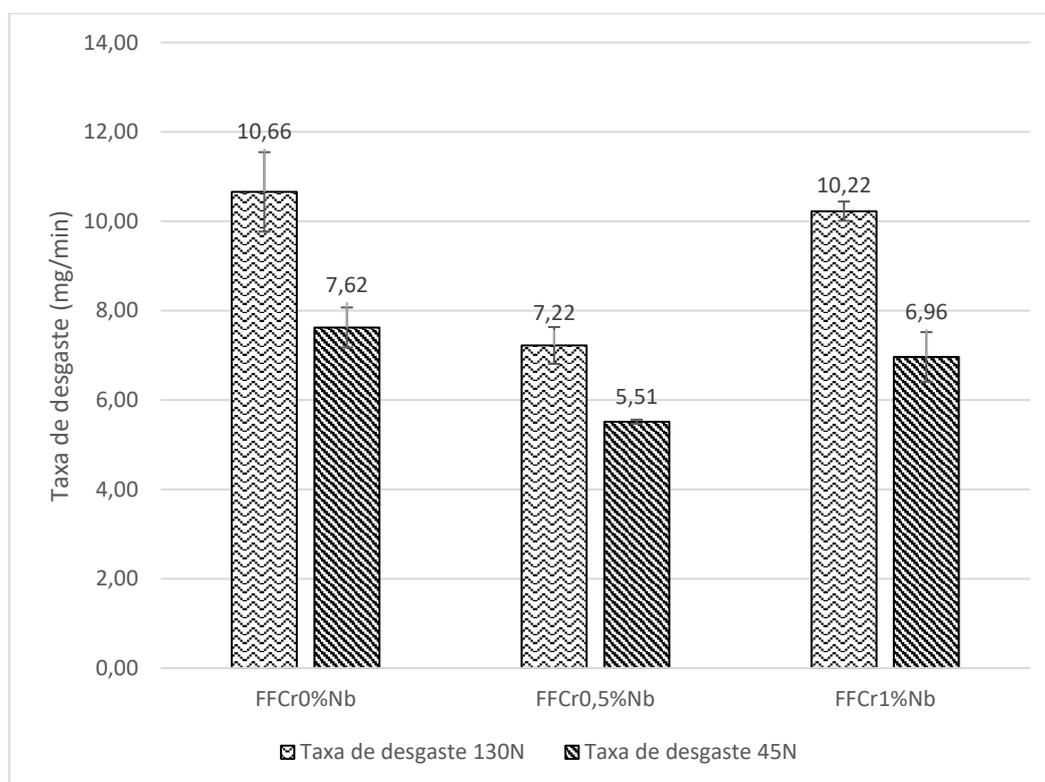
A maior sensibilidade da dureza em função da FVC em ligas com matriz austenítica observada no trabalho de Zum Gahr (1980) explica o fato de os carbonetos NbC terem impedido a redução da dureza nas ligas tratadas termicamente mesmo com a redução da FVC e microdureza dos carbonetos  $M_7C_3$  e não terem conseguido compensar estas reduções na mesma grandeza nas ligas sem tratamento térmico devido à maior sensibilidade da dureza em função da FVC em ligas de matriz austenítica, pois, como relatado anteriormente, as análises de variância indicaram a redução da dureza das ligas sem tratamento térmico com a adição de nióbio.

Analisando-se a figura 87 nota-se também que não houve redução estatisticamente significativa das durezas em função dos teores de austenita retida observados.

### 8.9. Ensaio de desgaste abrasivo

Os ensaios foram realizados com os mesmos parâmetros, tais como tempo de ensaio, granulometria e perfil do abrasivo, contudo, foram aplicadas duas cargas distintas para cada liga, para que se possa analisar se há alteração do comportamento das curvas de perda volumétrica em função da carga aplicada no sistema tribológico. As taxas médias de desgaste encontradas para as ligas após 60 minutos de ensaios com as cargas de 130 e 45N são apresentadas na figura 88 e os testes t, na tabela 22.

Figura 88 – Taxas médias de desgaste após 60 minutos com carga de 130 e 45N



Fonte: o próprio autor

Verifica-se na tabela 22 que as taxas médias de desgaste após 60 minutos com carga de 130N das ligas FFCr0%Nb e FFCr0,5%Nb são estatisticamente diferentes. Desta forma, pode-se afirmar que a liga FFCr0,5%Nb apresentou uma redução de 32,27% da taxa média de desgaste quando comparada à liga FFCr0%Nb. Em contrapartida, as taxas obtidas para as ligas FFCr0%Nb e FFCr1%Nb com carga de 130N são estatisticamente iguais.

Os ensaios com carga de 45N resultaram em analogias semelhantes, a comparação entre as ligas FFCr0%Nb e FFCr0,5%Nb indicou uma queda na taxa de desgaste e consequente ganho de desempenho de 27,69% após a adição de 0,5%Nb. Entre as ligas FFCr0%Nb e FFCr1%Nb não há diferença estatisticamente significativa.

Tabela 22 - Testes t das taxas de desgaste com 130 e 45N

<b>Análise</b>	<b>p-valor</b>	<b><math>\alpha</math></b>	<b>Resultado</b>
<b>130 N</b>			
FFCr0%Nb e FFCr0,5%Nb	0,016	0,05	Diferentes
FFCr0%Nb e FFCr1%Nb	0,573	0,05	Iguais
<b>45 N</b>			
FFCr0%Nb e FFCr0,5%Nb	0,022	0,05	Diferentes
FFCr0%Nb e FFCr1%Nb	0,261	0,05	Iguais

Fonte: o próprio autor

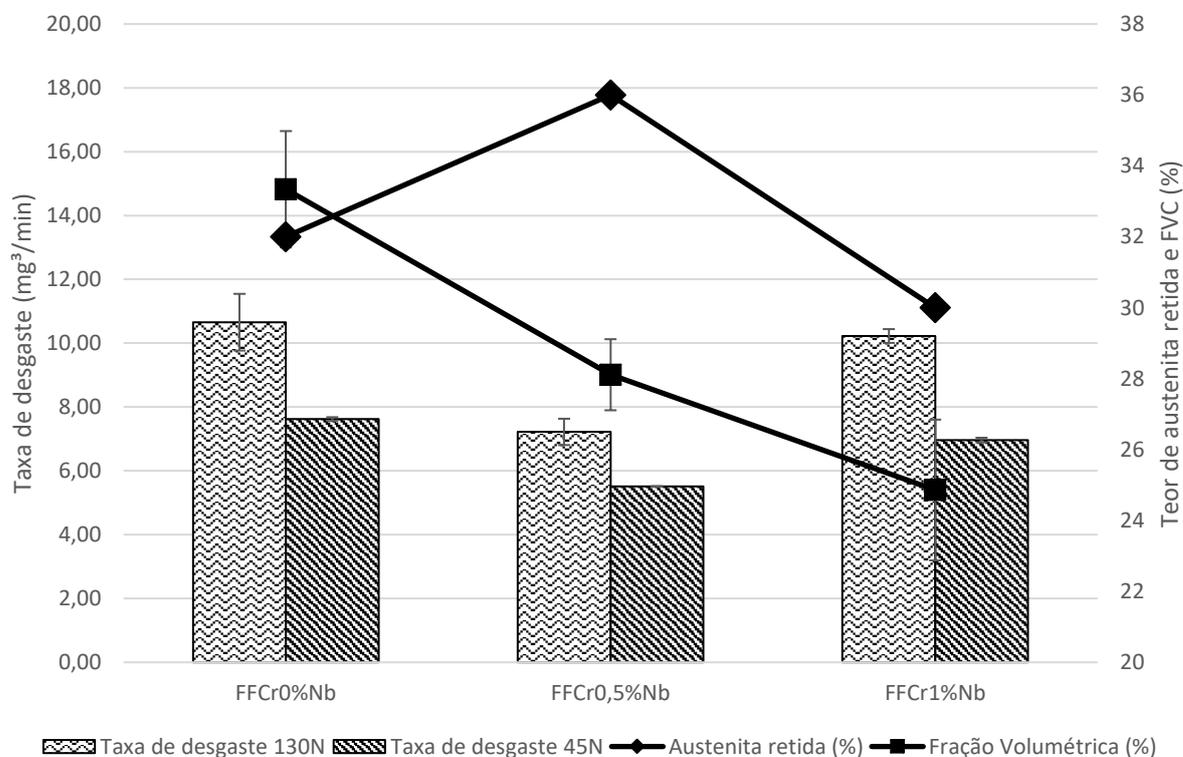
A literatura indica que, de forma geral, a microestrutura eutética (FVC~30%) resulta em desempenho ótimo em sistemas de desgaste abrasivo (PENAGOS, 2016). As metalografias realizadas no presente estudo, indicaram composição eutética para a liga FFCr0%Nb com FVC igual a 33,34% e o crescimento do teor de dendritas de austenita e redução da FVC com o aumento do teor de nióbio nas ligas, resultando em FVC=28,11% na liga FFCr0,5%Nb e FVC=24,86% na liga FFCr1%Nb, propiciando microestruturas hipoeutéticas.

Zum Gahr (1980) indica as faixas mínimas de perda volumétrica nas ligas de microestrutura eutética, assim como a verificada na liga FFCr0%Nb. Como constatado no presente trabalho, a adição de nióbio provocou a redução da FVC e alteração da microestrutura de eutética para hipoeutética. Esta alteração microestrutural observada nas ligas FFCr0,5%Nb e FFCr1%Nb induz ao aumento da perda volumétrica das ligas de FFAC como pode ser observado na mesma figura, contudo, tal comportamento não foi observado devido à presença dos carbonetos NbC.

A figura 89 mostra as taxas de desgaste, FVC equivalentes e o teor de austenita retida. Baseado nos dados oferecidos por Zum Gahr (1980), as taxas de desgaste tenderiam a aumentar da liga FFCr0%Nb para as ligas FFCr0,5%Nb e FFCr1%Nb devido à redução da FVC, contudo, nota-se que o inverso foi observado na comparação entre FFCr0%Nb e FFCr0,5%Nb mesmo com a redução da FVC de 33,34% (microestrutura

eutética) para 28,11% (microestrutura hipoeutética) devido à presença dos carbonetos NbC.

Figura 89 - Taxas de desgaste x FVC x Austenita retida



Fonte: o próprio autor.

As morfologias dos carbonetos NbC finos e de forma enganchada observadas nas ligas com FFCr0,5%Nb e FFCr1%Nb (figuras 69 e 70) resulta em uma boa fixação destes na matriz (PEREIRA, 2012) podendo-se justificar também devido à sua grande área específica. Devido às características morfológicas, os carbonetos NbC possuem maior tenacidade e resistência ao desgaste quando comparados aos carbonetos  $M_7C_3$  (FILIPOVIC et al, 2013). A boa fixação na matriz combinada à alta dureza (~2400HV) dos carbonetos NbC faz com que os mesmos atuem de forma eficaz na interrupção do micromecanismo de desgaste atuante, resultando em proteção da matriz e evitando o arrancamento de carbonetos  $M_7C_3$ . Além de atuar como interruptor dos micromecanismos de desgaste a camada de carbonetos NbC formada no entorno dos carbonetos  $M_7C_3$  verificada nas regiões ricas em nióbio e mostradas nas figuras 69 e 70 pode também dificultar o processo de penetração do abrasivo nos carbonetos  $M_7C_3$  e evitar processos de microlascamento e microtrincamento dos mesmos.

Não houve ganho de desempenho da FFCr0%Nb e FFCr1%Nb devido aos efeitos benéficos trazidos pela adição de nióbio terem sido apenas suficientes para compensar a redução da FVC de 33,34% para 24,86%.

Analisando-se também os teores de austenita retida na figura 89, nota-se que o maior teor encontrado foi na liga FFCr0,5%Nb indicando um teor de 36%, ou seja, na liga que apresentou melhor desempenho tanto para o ensaio de 45N quanto para o de 130N. As ligas FFCr0%Nb e FFCr1%Nb resultaram em 32 e 30% de austenita retida com taxas de desgaste estatisticamente semelhantes. A presença de austenita retida em maior proporção pode também ter causado influência positiva no desempenho da liga FFCr0,5%Nb. Esta contribuição da austenita retida no desempenho do desgaste abrasivo foi relatada por Jian-Min et al. (1990) e pode ser justificada por sua capacidade de encruamento (HANN; D GATES, 1997) e formação de martensita por deformação.

Para avaliar se há influência da carga aplicada nas taxas de desgaste com 45 e 130N, foram aplicados os testes t comparando as taxas de desgaste nas ligas nos dois regimes avaliados, obtendo-se  $p=0,0229$  para a liga FFCr0%Nb,  $p=0,0283$  para liga FFCr0,5%Nb e  $p=0,004$  para a liga FFCr1%Nb, indicando que a variação da carga causou diferença estatisticamente significativa nas taxas de desgaste das ligas estudadas.

Interrupções foram feitas a cada 20 minutos para analisar a variação da perda de massa em função do tempo de ensaio. As respectivas perdas de massa são apresentadas na tabela 23.

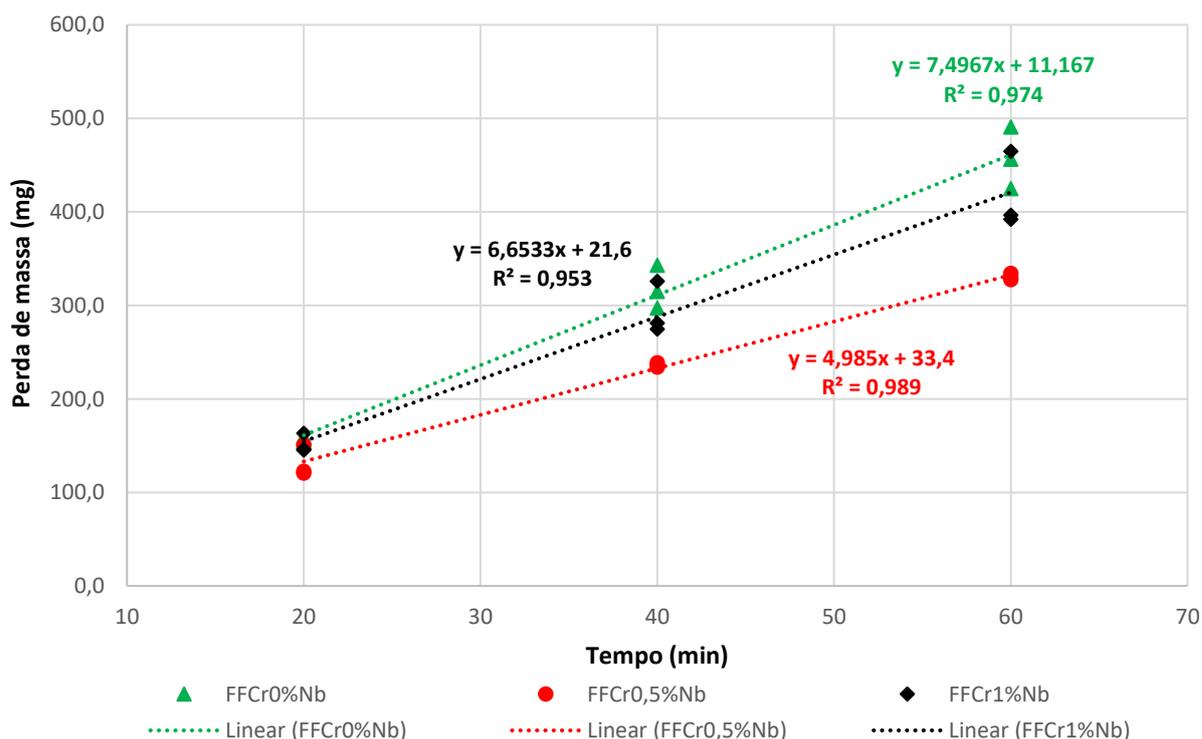
Ao plotar as perdas de massa das três amostras de cada liga em função do tempo, tem-se fácil visualização através da figura 90 sobre o superior desempenho da liga FFCr0,5%Nb e similar perda de massa entre as ligas FFCr0%Nb e FFCr1%Nb nos ensaios com carga de 45N. Para verificar se há variação estatisticamente significativa da perda de massa em função do tempo foi realizada uma análise de variância (ANOVA) com nível de confiança de 95%, obtendo-se  $p=0,000$  para todas as ligas indicando que as variações estatisticamente significativas existem.

Tabela 23 – Perda de massa acumulada

Liga	Perda de massa acumulada (mg) com carga de 130N		
	Após 20 minutos	Após 40 minutos	Após 60 minutos
FFCr0%Nb	191,8 ± 22,9	396,3 ± 13,3	639,4 ± 53,3
FFCr0,5%Nb	152,5 ± 9,7	283,13 ± 18,7	433,2 ± 24,7
FFCr1%Nb	209,9 ± 7,7	411,2 ± 7,7	613,4 ± 12,9
Perda de massa acumulada (mg) com carga de 45N			
FFCr0%Nb	157,4 ± 2,2	318,3 ± 18,7	457,3 ± 26,8
FFCr0,5%Nb	131,4 ± 13,6	236,2 ± 2	330,8 ± 2,7
FFCr1%Nb	151,6 ± 8,1	293,8 ± 22,7	417,7 ± 33,3

Fonte: o próprio autor.

Figura 90 - Curvas de massa perdida ao longo do tempo de ensaio com cargas de 45N



Fonte: o próprio autor.

Os ensaios apresentaram perfil linear nas perdas de massa em função do tempo, por este motivo foram feitas regressões lineares ( $y = b + aX$ ) dos pontos tratados conforme mostrado na mesma figura. Os coeficientes linear e angular  $b$  e  $a$ , representam respectivamente o regime transiente inicial, denominado *running-in* e a taxa de

desgaste desconsiderando este regime transiente inicial de desgaste (PACHECO, 2018). Os coeficientes de determinação  $R_{\text{quadrado}}$  obtidos 0,974; 0,989 e 0,953 para as ligas FFCr0%Nb, FFCr0,5%Nb e FFCr1%Nb respectivamente indicam uma boa aproximação da reta com os pontos lançados.

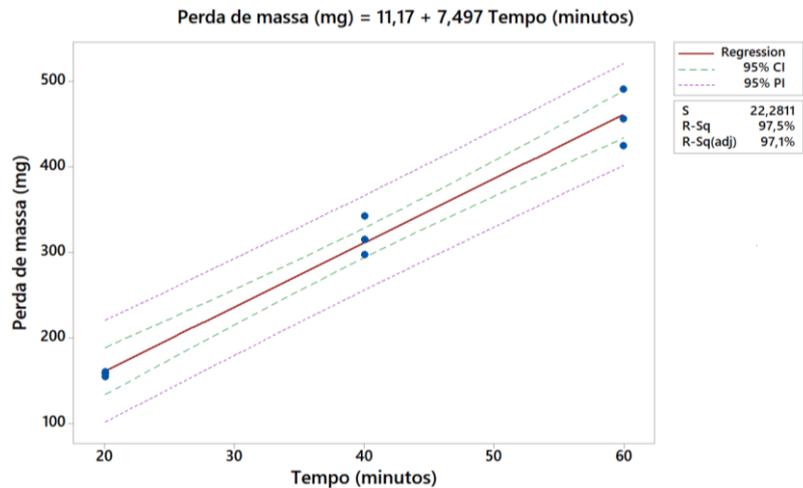
As regressões das ligas de maneira individual podem ser visualizadas na figura 91 (a), (b) e (c). A linha verde representa o intervalo de confiança 95%, intervalo de valores prováveis para a resposta média, e a linha roxa o intervalo de predição 95%, intervalo de valores prováveis para uma única resposta.

Os ensaios com carga de 130N apresentaram resultados semelhantes aos encontrados com a carga de 45N. A liga FFCr0,5Nb apresentou superior desempenho assim como as ligas FFCr0%Nb e FFCr1%Nb tiveram perdas de massa em similar grandeza. A análise de variância (ANOVA) indicou  $p=0,000$  para todas as ligas indicando a variação de massa é estatisticamente significativa para os intervalos estudados. Os ensaios também apresentaram perfil linear nas perdas de massa em função do tempo conforme pode ser observado na figura 92.

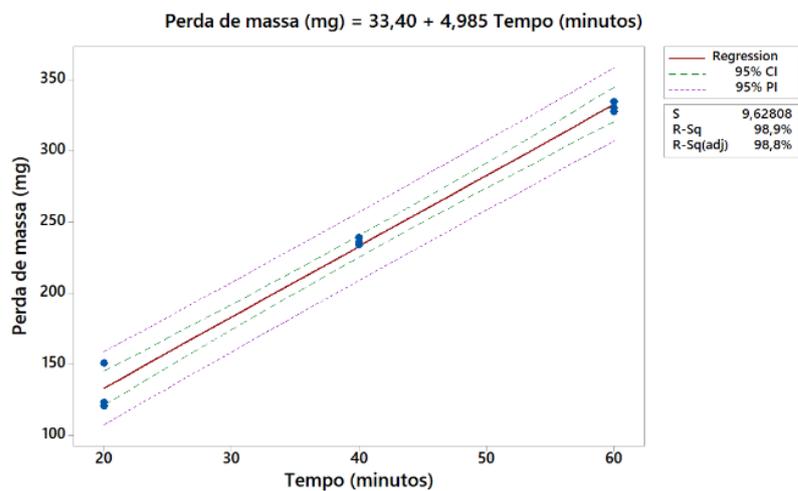
Os coeficientes de determinação  $R_{\text{quadrado}}$  obtidos 0,963; 0,972 e 0,996 para as ligas FFCr0%Nb, FFCr0,5%Nb e FFCr1%Nb respectivamente indicam uma boa aproximação da reta com os pontos lançados.

Nota-se que devido à boa linearidade dos ensaios e baixos valores de *running-in* quando comparados à variação de massa total dos ensaios, as taxas de desgaste média indicadas na figura 88 são próximas às taxas de desgaste desconsiderando o *running-in*, ou seja, as inclinações das retas obtidas pela regressão linear.

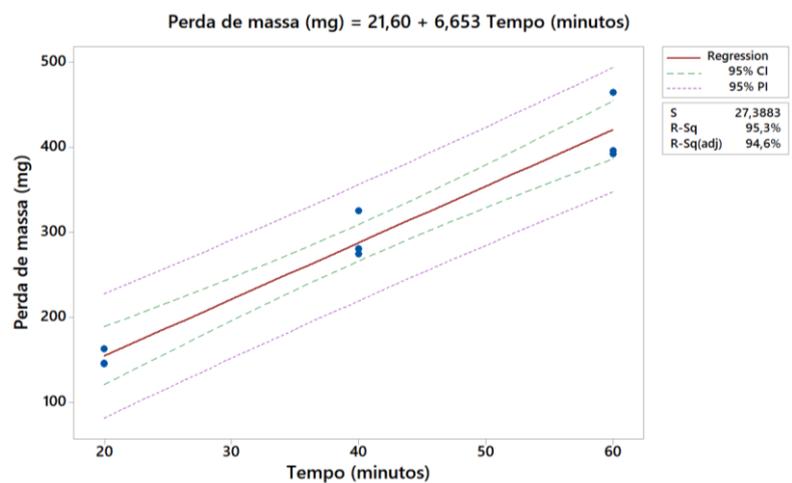
Figura 91 - Regressões das ligas FFCr0%Nb, FFCr0,5%Nb e FFCr1%Nb dos ensaios de desgaste com carga de 45N



(a) liga FFCr0%Nb



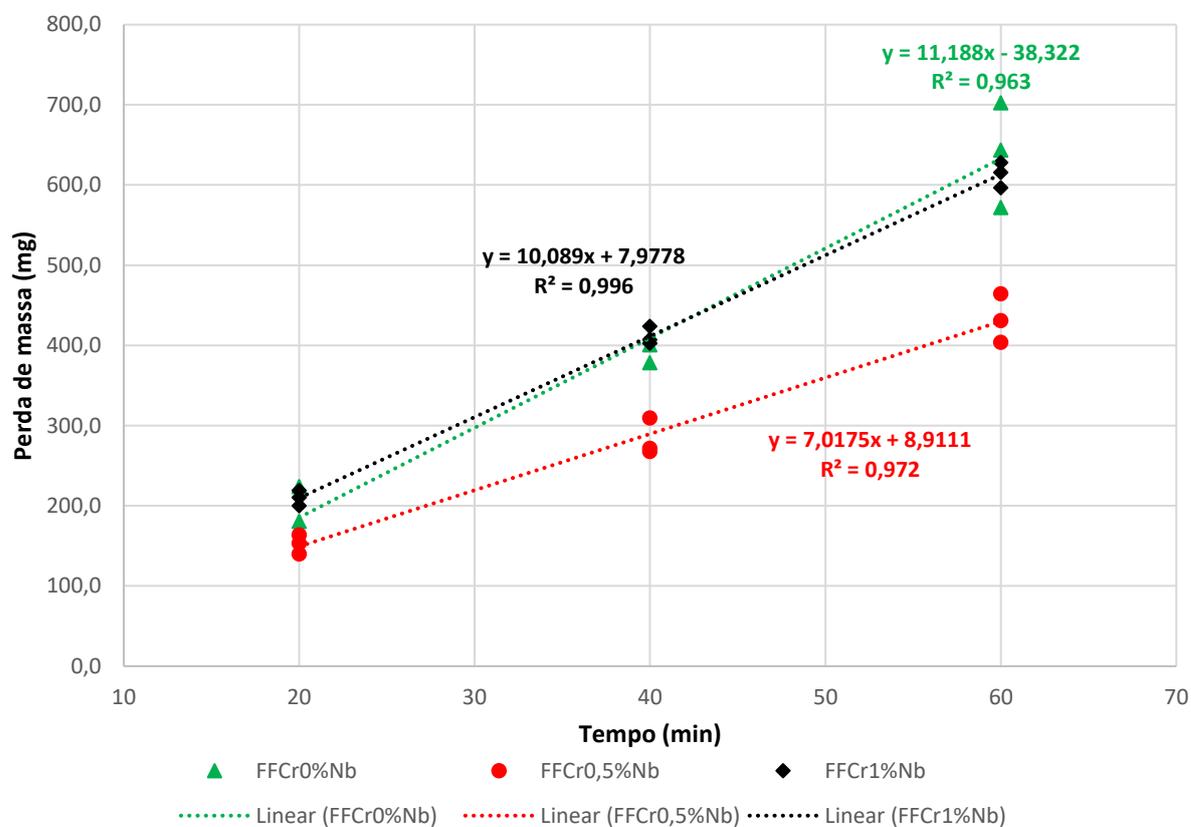
(b) liga FFCr0,5%Nb



(c) liga FFCr1%Nb

Fonte: o próprio autor.

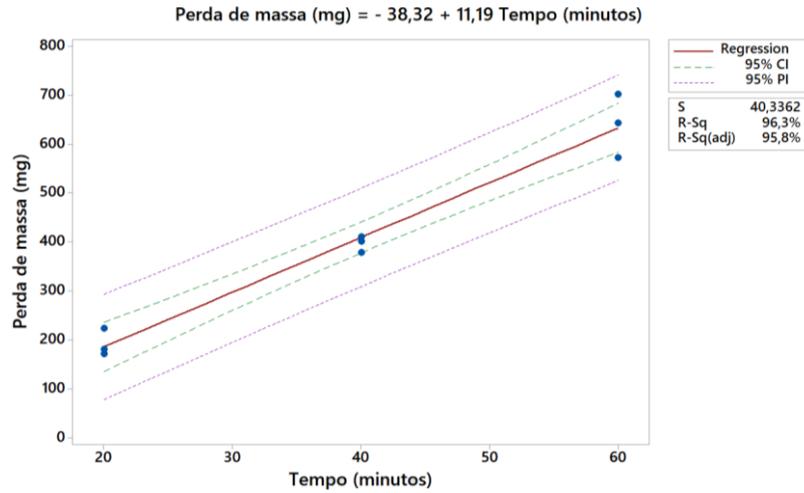
Figura 92 - Curvas de massa perdida ao longo do tempo de ensaio com cargas de 130N



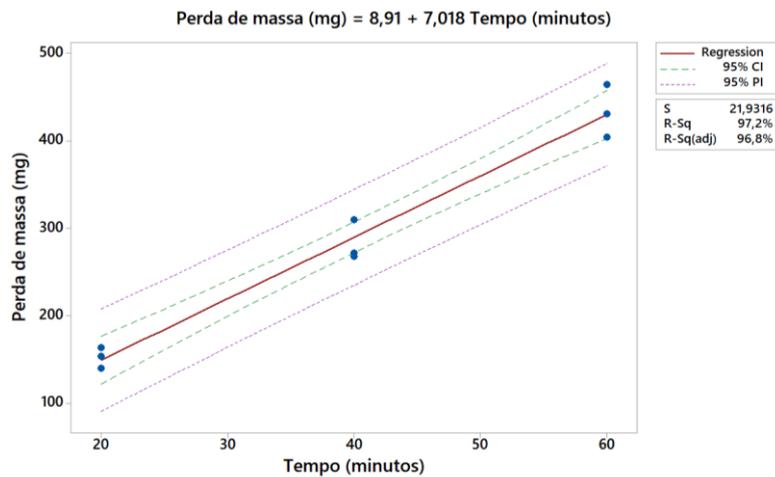
Fonte: o próprio autor.

Para melhor visualização, as regressões das ligas de maneira individual são apresentadas nas figuras 93 (a), (b) e (c).

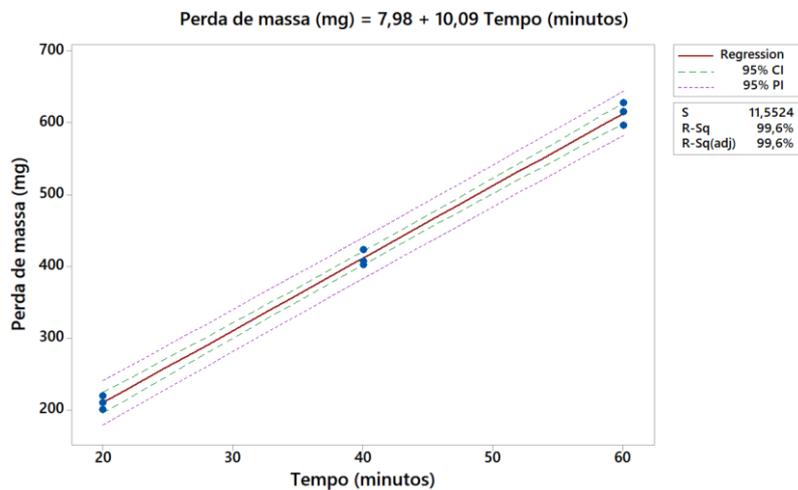
Figura 93 - Regressões das ligas FFCr0%Nb, FFCr0,5%Nb e FFCr1%Nb dos ensaios de desgaste com carga de 130N



(a) liga FFCr0%Nb



(b) liga FFCr0,5%Nb



(c) liga FFCr1%Nb

Fonte: o próprio autor.

## 9. CONCLUSÃO

1. O processo de simples adição de Fe-Nb em pó, de granulometria média de  $19,73\mu\text{m}$ , em temperaturas de  $1550^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$ , obteve eficiências de incorporação em torno de 90% em FFAC após 10 minutos.
2. Com a rápida dissolução do Fe-Nb devido à baixa granulometria, os carbonetos NbC se apresentaram nas ligas com 0,5% e 1%Nb de forma aglomerada, homoganeamente dispersa pela liga e de morfologia fina (em forma de agulhas de perfil enganchado), contudo, pequenas quantidades de carbonetos NbC de morfologia compacta foram encontrados na liga com 1%Nb.
3. As regiões ricas em carbonetos NbC resultaram na formação de recobrimentos em torno dos carbonetos  $\text{M}_7\text{C}_3$  podendo atuar como camadas de proteção para os mesmos resultando na redução do desgaste abrasivo.
4. A adição de nióbio nas ligas provocou alteração da microestrutura de eutética para hipoeutética e redução da fração volumétrica de carbonetos (FVC). A liga sem adição de nióbio apresentou  $\text{FVC}=33,34 \pm 1,64\%$ , a liga com 0,5%Nb apresentou  $28,11 \pm 1,00\%$  e a liga com 1%Nb,  $24,86 \pm 1,98\%$ .
5. Nas ligas sem tratamento térmico a adição de nióbio provocou aumento da microdureza da matriz na liga 0,5%Nb e redução com 1%Nb. Houve redução da microdureza dos carbonetos para ambos os teores. Já nas ligas tratadas termicamente houve redução da microdureza dos carbonetos e não houve variação significativa na microdureza das matrizes.
6. O tratamento térmico provocou alteração da matriz austenítica em matriz predominante martensítica com carbonetos secundários do tipo  $\text{M}_7\text{C}_3$  e austenita retida.
7. A presença dos carbonetos de nióbio (NbC) foi suficiente para impedir a queda de dureza nas ligas tratadas termicamente, mas não conseguiu impedir a queda de dureza nas ligas sem tratamento térmico devido à maior sensibilidade da dureza à FVC em ligas de matriz austenítica quando comparadas às ligas de matriz martensítica.
8. As ligas sem adição de nióbio, com 0,5% e 1%Nb apresentaram teores de 32, 36 e 30% de austenita retida para os mesmos parâmetros de tratamento térmico.

9. A liga hipoeutética com 0,5%Nb apresentou uma redução de 32,27% da taxa média de desgaste quando comparada à liga eutética sem adição de nióbio com a carga de 130N e 27,69% com carga de 45N. Já a liga com 1%Nb não apresentou ganhos estatisticamente significativos quando comparado à liga sem adição de nióbio.
10. O maior teor de austenita retida encontrado foi na liga FFCr0,5%Nb indicando um teor de 36%, ou seja, na liga que apresentou melhor desempenho tanto para o ensaio de 45N quanto para o de 130N. As ligas FFCr0%Nb e FFCr1%Nb resultaram em 32 e 30% de austenita retida com taxas de desgaste estatisticamente semelhantes com as cargas de 45 N e 130N.

## 10. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Realizar ensaios de desgaste abrasivo roda de borracha a úmido para comparar a performance das ligas com o ensaio a seco.
2. Fundir placas de desgaste e rotores de bomba para comparar os desempenhos com os obtidos em campo com os resultados encontrados por meio dos ensaios a seco e úmido.
3. Analisar as superfícies desgastadas para verificar se há alteração dos micromecanismos de desgaste em função da adição de nióbio.
4. Analisar a influência dos parâmetros de tratamento térmico nas propriedades das ligas ASTM 532 III A com adição de nióbio.
5. Comparar a espectroscopia Mossbauer com a difratometria de raios X para obtenção dos teores de austenita retida em ligas de FFAC.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM A-532**: standard specification for abrasion-resistant cast irons standard. West Conshohocken, PA: [s.n.].

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G40-15**: standard terminology relating to wear and erosion. West Conshohocken, PA: [s.n.].

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G65**: test method for measuring abrasion using dry sand/rubber wheel apparatus. West Conshohocken, PA,: [s.n.].

CAMPOS, M. **Investigação por espectroscopia Mössbauer das fases formadas e sua influência na resistência à corrosão do aço inoxidável austenítico AISI 316L nitretado**. Dissertação (Mestrado em Física) - São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 10 mar. 2009.

CASTRO, C. A. F. **Resistência ao desgaste abrasivo das sapatas de trator de esteira após processo de recuperação**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba. 2010.

ÇETINKAYA, C. An investigation of the wear behaviours of white cast irons under different compositions. **Materials & Design**, v. 27, n. 6, p. 437–445, 1 jan. 2006.

CHIAVERINI, V. **Aços e ferros fundidos**. São Paulo: ABM, 2008.

COZZA, R. **Estudo do comportamento do coeficiente de desgaste e dos modos de desgaste abrasivo em ensaios de desgaste micro-abrasivo**. 2006. 217 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade de São Paulo, São Paulo. 2006.

CRUZ, E. B.; FERREIRA NETO, J. B.; SILVA, R. C. S. C. DA. **Dissolução de ferro-nióbio em ferro fundido cinzento**. In: CONGRESSO ANUAL ABM, 54. **Anais...**São Paulo: ABM, 1999

DEVORE, J. L. **Probabilidade e estatística para engenharia e ciências**. Cengage Learning Edições Ltda., 2010.

DRAGO, V. **Uma introdução à Espectroscopia Mössbauer para químicos**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2012. Disponível em: <<http://moderna.paginas.ufsc.br/files/2012/12/MÖSSBAUER.pdf>>. Acesso em: 11 abr. 2018.

DUARTE, M. C. DA S. **Transições no regime de desgaste por deslizamento do aço inoxidável austenítico AISI 316L processado a plasma**. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e Minas - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2014.

FILIPOVIC, M. et al. Effect of Niobium and Vanadium additions on the as-cast microstructure and properties of hypoeutectic Fe–Cr–C alloy. **ISIJ International**, v. 53, n. 12, p. 2160–2166, 15 dez. 2013.

GATES, J. D. Two-body and three-body abrasion: A critical discussion. **Wear**, v. 214, n. 1, p. 139–146, 1 jan. 1998.

GRACIOSO, J. F. F. **Efeito das condições de têmpera na microestrutura e propriedades mecânicas de um aço inoxidável martensítico fundido CA6NM**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2003.

GREGOLIN, J. A. R. **Desenvolvimento de ligas Fe-C-Cr-(Nb) resistentes ao desgaste**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 1990.

HANN, S. K.; D GATES, J. A transformation toughening white cast iron. **Journal of Materials Science**, v. 32, n. 5, p. 1249–1259, 1997.

HE-XING, C. et al. Effect of niobium on wear resistance of 15% Cr white cast iron. **Wear**, v. 166, n. 2, p. 197–201, 1 jul. 1993.

HIGUERA-COBOS, O. F.; DUMITRU, F.-D.; MESA-GRAJALES, D. H. Improvement of abrasive wear resistance of the high chromium cast iron ASTM A-532 through thermal treatment cycles. **Revista Facultad de Ingeniería**, v. 25, n. 41, p. 93–103, 22 jan. 2016.

HOKKIRIGAWA, K.; KATO, K.; LI, Z. Z. The effect of hardness on the transition of the abrasive wear mechanism of steels. **Wear**, v. 123, n. 2, p. 241–251, 15 abr. 1988.

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

JACKSON, R., S. Austenite liquidus surface and constitutional diagram for the Iron-Chromium-Carbon metastable system. **J Iron Steel Inst**, v. 208, n. 2, p. 163–167, 1970.

JIAN-MIN, T. et al. The influence of retained austenite in high chromium cast iron on impact-abrasive wear. **Wear**, v. 135, n. 2, p. 217–226, 1 jan. 1990.

METSO. **Wear parts application guide, mining and construction technology**, 2011. Disponível em: <<https://www.metso.com/globalassets/saleshub/documents/epi-server/application-guide-wear-materials-2604-en-lowres.pdf>>. Acesso em 10 de janeiro de 2018.

MORALES, I.; HORMAZA, W.; MÉNDEZ, L. Efecto del tratamiento térmico de desestabilización en el desgaste de hierros blancos de alto cromo. **Revista de Ingeniería**, v. 0, n. 30, p. 41–48, 9 out. 2009.

NEALE, M.; GEE, M. Industrial wear problems. In: **A guide to wear problems and testing for industry**. Suffolk, UK: William Andrew Publishing, 2001. chapter 2, p. 3–III.

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

ORTEGA-CUBILLOS, P. et al. Wear resistance of high chromium white cast iron for coal grinding rolls. **Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia**, n. 76, p. 134–142, set. 2015.

ORTEGA-CUBILLOS, P.; BERNARDINI, P., A, N.; TORRES, L. A. **Otimização do tratamento térmico de desestabilização do ferro fundido branco de alto cromo classe II D usado em moinhos de carvão de usinas termelétricas**. In: CONGRESO INTERNACIONAL DE INGENIERÍA MECÁNICA Y PRIMERO DE INGENIERÍA MECATRÓNICA, 3. **Anais...** Bogotá: Editora Uniandes, 2006.

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

PENAGOS, J. J. **Efeito do refinamento da microestrutura e da adição de nióbio na resistência ao desgaste abrasivo de ferros fundidos de alto cromo**. Tese (Doutorado Ciências) - Universidade de São Paulo, São Paulo. 2016.

PEREIRA, C. H. S. **Um estudo sobre a dureza e os mecanismos de desgaste de materiais metálicos em altas temperaturas**. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2010.

PEREIRA, R. L. **Efeitos da adição de nióbio no desempenho de ferros fundidos brancos de alto cromo utilizados no bombeamento de polpa na mineração**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia. 2012.

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

RADI, P. A. et al. **Tribologia, conceitos e aplicações**. In: ENCONTRO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E PÓS-GRADUAÇÃO DO ITA, 13. **Anais...** São José dos Campos: Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2007

REGATTIERI, C. N. B. **Estudo da resistência ao desgaste abrasivo de ferros fundidos brancos alto cromo e molibdênio**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória. 2005.

SANTOS, J. F. M. DOS. **Caracterização e estudo do amaciamento e endurecimento de ferros fundidos brancos de alto cromo**. Dissertação (Mestrado Integrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade do Porto, Porto. 2009.

SCHUITEK, A. J. **Estudo do comportamento de desgaste de materiais metálicos em riscamento circular**. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade de São Paulo, —São Paulo. 2007.

SILVA, C. S. DNPM. Nióbio. **Balanço mineral brasileiro**, 2001.

SILVA, C. S. DA. **Análise microestrutural em altas temperaturas de um ferro fundido branco de alto cromo com molibdênio e nióbio**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade de São Paulo, São Carlos. 1999.

SILVA, R. C. S. C. DA et al. **Aspectos fundamentais da dissolução de ferro-nióbio em ferro fundido**. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM - INTERNACIONAL, 57. **Anais...**São Paulo: ABM, 2002. Disponível em: <<http://bdpi.usp.br/single.php?id=001273701>>. Acesso em: 10 abr. 2018.

SINATORA, A. **Tribologia: um resgate histórico e o estado da arte**. São Paulo: [s.n]. 2005.

SOUZA, T. N. F. **Produção e caracterização física e mecânica de ferros fundidos nodulares e ferros fundidos nodulares austemperados com adição de nióbio**. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica, Materiais E Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2012.

STACHOWIAK, G. W. **Wear: materials, mechanisms and practice**. Chichester, England: John Wiley & Sons, 2006.

TABRETT, C. P.; SARE, I. R.; GHOMASHCHI, M. R. Microstructure-property relationships in high chromium white iron alloys. **International Materials Reviews**, v. 41, p. 59–82, 1 jan. 1996.

TABRETT, C. P. **Microstructure-property relationships in high chromium white irons**. Thesis (Doctor of Philosophy) - University of South Australia, South Australia. 1997.

THORPE, W. R.; CHICCO, B. The Fe-rich corner of the metastable C-Cr-Fe liquidus surface. **Metallurgical Transactions A**, v. 16, n. 9, p. 1541–1549, 1 set. 1985.

TREZONA, R. I.; ALLSOPP, D. N.; HUTCHINGS, I. M. Transitions between two-body and three-body abrasive wear: influence of test conditions in the microscale abrasive wear test. **Wear**, v. 225–229, p. 205–214, 1 abr. 1999.

VILLABÓN, L.; SINATORA, A. Construção e instrumentação de abrasômetro do tipo roda-de-borracha para o estudo do comportamento tribológico de aços. **Revista da Associação Portuguesa de Análise Experimental de Tensões ISSN**, v. 122, p. 922, 2006.

WEBER, K. et al. Characterization of the microstructure of high-chromium cast irons using Mössbauer spectroscopy. **Materials Characterization**, v. 46, n. 5, p. 399–406, 1 maio 2001.

ZUM GAHR, K.-H. **Microstructure and wear of materials**. [s.l.] Elsevier, 1987. v. 10.

ZUM GAHR, K.-H.; ELDIS, G. T. Abrasive wear of white cast irons. **Wear**, v. 64, n. 1, p. 175–194, 1 out. 1980.