

Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Mestrado Integrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais

**Caracterização e estudo do amaciamento e
endurecimento de ferros fundidos brancos de alto
crómio**

Realizado por: Jorge Filipe Moreira dos Santos

Orientador: Professor Doutor Henrique Santos DEMM/FEUP

Disciplina: Tese de investigação

Data: 23 de Julho de 2009

Candidato	Jorge Filipe Moreira dos Santos	Código	030508014
Título	Caracterização e estudo do amaciamento e endurecimento de ferros fundidos brancos de alto crómio		
Data	23 de Julho de 2009		
Local	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto - Sala B033 - 14:30h		
Júri	Presidente	Professor Doutor Luís Filipe Malheiros de Freitas Ferreira	DEMM/FEUP
	Arguente	Professor Doutor Rui Ramos Ferreira e Silva	DECV/UA
	Orientador	Professor Doutor Henrique Manuel Cunha Martins dos Santos	DEMM/FEUP

Agradecimentos

Em primeiro lugar, queria agradecer ao meu orientador Prof. Dr. Henrique Santos por partilhar os seus conhecimentos e pelos conselhos.

À Cruz Martins e Wahl, L^{da}, pela oportunidade concedida, em especial ao Engenheiro Carlos Dias.

À minha família, por me ter criado condições para que eu pudesse realizar a minha formação.

Finalmente, quero agradecer a todos os meus amigos que me apoiaram e que me transmitiram carinho e amizade.

Índice

I. Resumo	1
II. Abstract	1
1. Introdução	2-12
1.1. Ferros fundidos brancos resistentes ao desgaste abrasivo	2
1.2. Ferros fundidos brancos de alto crómio	4
1.2.1. Solidificação	4
1.2.2. Microestruturas as-cast	7
1.2.3. Carbonetos eutécticos	9
1.2.4. Elementos de liga	9
1.2.5. Partição dos elementos	11
1.2.6. Propriedades e aplicações	12
2. Tratamentos térmicos	12-18
2.1. Recozimento de amaciamento	13
2.1.1. Recozimento de estágio duplo	13
2.1.2. Recozimento de estágio simples	14
2.2. Tratamento de endurecimento	15
3. Resistência ao desgaste	18
4. Trabalho laboratorial	19-22
4.1. Materiais e métodos	19
4.1.1. Caracterização das ligas no estado bruto de vazamento	19
4.1.2. Recozimentos de amaciamento	20
4.1.2.1. Recozimento de estágio simples	21
4.1.2.2. Recozimento de estágio duplo	21
4.1.3. Tratamento de endurecimento	22
4.1.4. Ensaio de desgaste	22
5. Apresentação dos resultados e discussão	22-57
5.1. Estado bruto de vazamento	22
5.1.1. Microestruturas	22
5.1.2. Análise quantitativa	26
5.1.3. Dureza	27
5.1.4. Partição dos elementos	29
5.1.4.1. Liga 16 %Cr	29
5.1.4.2. Liga 20 %Cr	31
5.1.4.3. Liga 27 %Cr	33

5.2.Recozimentos de amaciamento	35
5.2.1. Liga 16 %Cr	35
5.2.1.1. Recozimentos de estágio simples	36
5.2.1.2. Recozimento de estágio duplo	39
5.2.2. Liga 20 %Cr	42
5.2.3. Liga 27 %Cr	46
5.3.Tratamentos de endurecimento	49
5.3.1. Liga 16 %Cr	50
5.3.2. Liga 20 %Cr	53
5.3.3. Liga 27 %Cr	54
5.4.Ensaio de desgaste	55
6. Conclusões	57
7. Bibliografia	58
Anexo A - Análise quantitativa	61
1. Quantificação por campo de observação	63
1.1.Liga 16 %Cr	63
1.2.Liga 20 %Cr	64
1.3.Liga 27 %Cr	65
Anexo B - Espectros de composição química	66
1. Liga 16 %Cr	66
2. Liga 20 %Cr	67
3. Liga 27 %Cr	69

I. Resumo

Este trabalho foi realizado em colaboração com a empresa Cruz Martins & Wahl, L^{da}. e teve como objectivos caracterizar três ferros fundidos brancos de alto crómio com diferentes teores em crómio (16, 20 e 27 %Cr), estudar a eficácia de tratamentos térmicos de amaciamento nestes ferros e de avaliar a influência do estado inicial do ferro, bruto de vazamento (matriz austenítica) versus recozido (matriz perlítica), no tratamento de endurecimento.

Foi realizada uma caracterização dos ferros no estado bruto de vazamento que consistiu na análise de microestruturas, medição de durezas, quantificação da fracção carbonetos e microanálises por raios-X.

Foram realizados recozimentos de amaciamento de estágio simples e de estágio duplo, composto por um estágio de destabilização no domínio austenite + carbonetos seguido de um segundo estágio de decomposição no domínio ferrite + carbonetos. Efectuaram-se tratamentos de endurecimento em amostras no estado inicial as-cast e recozido tendo-se variado temperaturas e tempos de destabilização. A eficácia dos recozimentos de amaciamento e a influência do estado inicial do ferro no tratamento de endurecimento foram avaliados através de medição de durezas e análise de microestruturas, com o recurso à microscopia óptica e electrónica de varrimento.

Realizaram-se ensaios de desgaste pino sobre disco de acordo com a norma ASTM G99 - 05 em dois ferros no estado as-cast (um hipoeutético e outro hipereutético) e para o ferro hipoeutético após endurecimento, nos estados iniciais as-cast e recozido.

Os resultados evidenciaram que para as ligas 16 e 20 %Cr o recozimento de estágio duplo é mais eficaz no amaciamento enquanto para a liga 27 %Cr o recozimento de estágio simples realizado a 700°C é o mais eficaz. Verificou-se que as amostras no estado inicial recozido apresentaram após tratamento de endurecimento durezas superiores em relação às amostras no estado inicial endurecido. Os ferros fundidos brancos de alto crómio ensaiados não exibiram desgaste após os ensaios pino sobre disco.

Palavras chave: Ferros fundidos brancos de alto crómio, tratamentos térmicos, recozimento de amaciamento, tratamento de endurecimento, desgaste

II. Abstract

The present work has been developed in collaboration with Cruz Martins & Wahl, L^{da}. and had as objectives the characterization of three high chromium white cast irons with different chromium contents (16, 20 and 27 %Cr), study the efficiency of soft annealing

treatments and evaluate the influence of iron's initial state, as-cast (austenitic matrix) and annealed (pearlitic matrix), in the hardening treatment.

To accomplish the objectives, a characterization of irons in the as-cast state has been performed, which included a microstructural analysis, hardness measurements, carbide fraction quantification and alloying elements partition between the different parts.

Two different kinds of soft annealing were imposed to the cast irons: a one-step and a two-step annealing, composed by a destabilization stage in austenite + carbide domain plus a decomposition stage in the ferrite + carbide domain. Hardening treatments were run on samples in the as-cast state and in the annealing state with variation of temperature and destabilization time. The efficiency of soft annealing and the influence of the initial state of iron in the hardening treatment have been evaluated by hardness measurements, supported by optical and scanning electron microscopy.

A few wear pin-on-disk experiments were carried using the procedures of the ASTM G99-05 specification, in samples of two irons (a hypoeutectic and another hypereutectic) in the as cast state and for the hypoeutectic iron after hardening heat treatment, in initial states as-cast and annealed.

The results from this work showed that the two-step annealing is more efficient to soften the 16 and 20 %Cr irons and a one-step annealing at 700°C is more efficient to soften the 27 %Cr iron. The samples in the initial annealed state after hardening treatment had highest hardness than samples in the initial as-cast state. The high chromium white cast irons wear in pin-on-disk experiments was null.

Key words: high chromium white cast iron, heat treatments, soft annealing, hardening treatment, wear

1. Introdução

1.1. Ferros fundidos brancos resistentes à abrasão

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_3C , sendo o eutético formado por austenite e cementite (Fe_3C), ou seja, ledeburite. Teores baixos em carbono e silício e elevadas taxas de arrefecimento inibem a formação de grafite favorecendo a formação de ferros fundidos brancos. São materiais duros e frágeis, utilizados em aplicações que exijam resistência ao desgaste [1].

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 condutas de transporte de materiais. A composição destes materiais encontra-

se apresentada na tabela 1. Muitos fundidos produzidos apresentam-se dentro destas especificações (tabela 1), contudo, uma grande proporção de ferros fundidos brancos resistentes à abrasão são produzidos com modificações na composição química, para assegurar um bom desempenho numa aplicação específica. A norma classifica estes ferros em três classes; a classe I representa os níquel - cromo ou Ni - Hard, a classe II os cromo - molibdénio e a classe III os de alto cromo [1].

Tabela 1- Composições de ferros fundidos brancos resistentes à abrasão (ASTM A532) [1]

Classe	Tipo	Designação	Composição, %						
			C	Mn	Si	Ni	Cr	Mo	Cu
I	A	Ni-Cr-HiC	2,8-3,6	2,0	0,8	3,3-5,0	1,4-4,0	1,0	...
I	B	Ni-Cr-LoC	2,4-3,0	2,0	0,8	3,3-5,0	1,4-4,0	1,0	...
I	C	Ni-Cr-GB	2,5-3,7	2,0	0,8	4,0	1,0-2,5	1,0	...
I	D	Ni-HiCr	2,5-3,6	2,0	2,0	4,5-7,0	7,0-11,0	1,5	...
II	A	12%Cr	2,0-3,3	2,0	1,5	2,5	11,0-14,0	3,0	1,2
II	B	15%Cr-Mo	2,0-3,3	2,0	1,5	2,5	14,0-18,0	3,0	1,2
II	D	20%Cr-Mo	2,0-3,3	2,0	1,0-2,2	2,5	18,0-23,0	3,0	1,2
III	A	25%Cr	2,0-3,3	2,0	1,5	2,5	23,0-30,0	3,0	1,2

Nota: Os teores que não são apresentados em intervalo de valores representam valores máximos

Os ferros brancos níquel - cromo ou Ni - Hard classe 1 da norma ASTM A532 (tabela 1) 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 perlite, assegurando a formação de martensite durante o arrefecimento na moldação, embora apresentando uma quantidade significativa de austenite 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 [1].

A microestrutura típica destes ferros é composta por uma rede contínua de carbonetos eutéticos M_3C e uma matriz martensítica com uma elevada fracção de austenite residual [1]. Quando o cromo e outros elementos estabilizadores da fase carboneto estão presentes, os elementos metálicos presentes no carboneto representam-se por M, para evidenciar a presença de outros elementos para além do ferro [2].

São apresentadas na tabela 1, composições químicas e durezas de duas classes de ferros fundidos brancos de alto cromo, os cromo - molibdénio (classe II ASTM A532) e os de alto cromo (classe III ASTM A532) [1]. Estes ferros são ligas do sistema Fe-Cr-C, contendo não só um elevado teor em cromo, entre 11 a 30%, mas também outros elementos formadores de carbonetos como o molibdénio, até 3,5%, nióbio, vanádio e tungsténio em menor quantidade [3]. O níquel, cobre e manganês são normalmente

adicionados em teores até 2% para inibir a formação de perlite [4] [5]. O teor em silício é limitado a 1%, teores mais elevados podem levar à formação de perlite [3] [4].

Estes materiais distinguem-se pela presença na sua microestrutura de uma elevada fracção de carbonetos primários e/ou eutéticos do tipo M_7C_3 , caracterizados por apresentarem elevada dureza e por formarem uma rede descontínua, no lugar dos carbonetos do tipo M_3C , mais macios e que formam uma rede contínua presentes em ferros brancos menos ligados ao crómio (Classe I tabela 1). Valores típicos de dureza para os carbonetos M_3C e M_7C_3 , outros carbonetos e de matrizes metálicas estão apresentados na tabela 2 [6]. Comparando com os ferros brancos menos ligados (níquel - crómio), os de alto crómio apresentam carbonetos mais duros e podem ser tratados termicamente para obter fundidos de maior dureza, enquanto para os ferros menos ligados níquel - crómio a microestrutura óptima é muitas vezes alcançada na condição as-cast, sendo sujeitos apenas a um tratamento de revenido para melhorar a resistência ao impacto [1].

Tabela 2 - Valores típicos de dureza de vários microconstituintes de ferros fundidos brancos crómio-molibdénio [6]

Carbonetos	Dureza Vickers
M_3C	840-1100
M_7C_3	1200-1800
Mo_2C	1500
Matriz	
Ferrite	70-200
Perlite	300-460
Austenite (Ferro de alto crómio)	300-600
Martensite	500-1000

1.2. Ferros fundidos brancos de alto crómio

1.2.1. Solidificação

Thorpe e Chicco [4], baseando-se na experimentação e em parte em trabalhos anteriores, construíram a superfície de liquidus metaestável Fe-Cr-C representada na figura 1 [4]. Existem 4 campos distintos representados na superfície de liquidus metaestável Fe-Cr-C. Estes campos correspondem às fases que se formam no arrefecimento nestas ligas, fases metálicas γ (austenite) e δ (ferrite), e os carbonetos M_3C e M_7C_3 [2]. No sistema binário Fe-C, a reacção eutética tem lugar a uma temperatura fixa e a composição eutética é fixa pelo teor em carbono. No sistema ternário Fe-Cr-C, isso já não acontece. Em vez disso, como a figura 1 mostra, a reacção eutética representada pela linha assinalada na figura, é governada pelos teores de carbono e crómio no ferro e não se processa a uma temperatura fixa. A reacção eutética ocorre a temperaturas cada vez mais elevadas à medida que o teor em crómio aumenta [2].

A maioria dos ferros fundidos brancos de alto crómio, com composições compreendidas entre 11 a 30% de crómio e 2 a 3.3% de carbono (campo γ fig. 1), iniciam a solidificação com a formação de dendrites de austenite, sendo classificados ligas hipoeutéticas [4]. À medida que as dendrites de austenite crescem durante o processo de solidificação destas ligas, rejeitam o carbono e crómio, ficando o líquido restante enriquecido nestes elementos, aproximando-se da composição eutética. Quando o líquido alcança a composição eutética, formam-se colónias eutéticas $\gamma + M_7C_3$ ao longo de um intervalo de temperaturas [2].

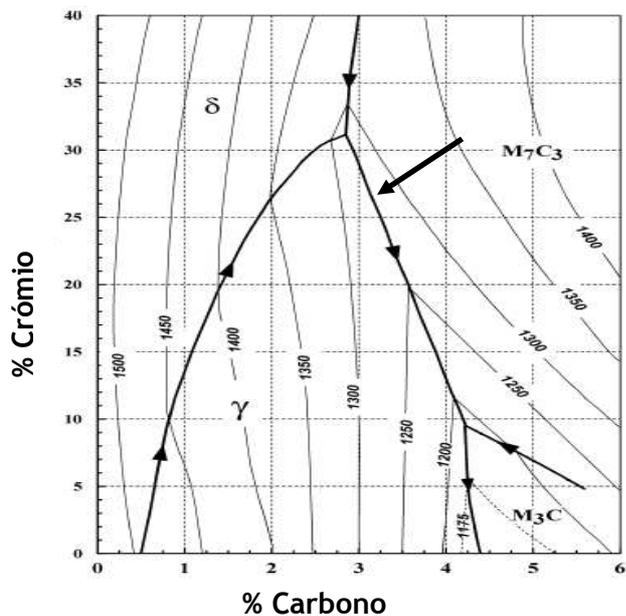


Figura 1- Superfície de liquidus metaestável Fe-Cr-C [2]

Se a composição da liga cai no campo M_7C_3 , representado na figura 1, é classificada como sendo uma liga hipereutética, iniciando a solidificação com a formação de carbonetos primários M_7C_3 . À medida que os carbonetos ricos em carbono e crómio se formam, o líquido restante torna-se rapidamente empobrecido em carbono e crómio, que é fácil de compreender, isto porque os carbonetos M_7C_3 apresentam um teor em carbono que varia entre 8,6 a 8.9% e um teor em crómio que varia entre 24 a 60%. Consequentemente, com o avanço do processo de solidificação, a composição do líquido aproxima-se da composição eutética. Ao alcançar a composição eutética, formam-se colónias eutéticas num intervalo de temperaturas [2]. Nas ligas eutéticas a solidificação inicia-se e termina com a formação de colónias eutéticas. O que determina se um ferro fundido branco de alto crómio é hipoeutético, eutético ou hipereutético são os seus teores em carbono e crómio, o silício tem pouco efeito ou é mesmo desprezável [7].

Quando se fala de um sistema Fe-Cr-C, é importante referir o efeito do crómio no diagrama de fase ternário. A figura 2 mostra secções verticais do diagrama de fase ternário

Fe-Cr-C para teores de crómio crescentes de 0 a 20%. Esta representação foi limitada ao campo austenítico, para melhor compreensão. Pode-se observar, que o campo austenítico diminui com o aumento do teor em crómio, sendo quase imperceptível para um teor de 20%. A solubilidade do carbono na austenite diminui com o aumento do teor em crómio [2].

Com o aumento do teor em crómio, o teor de carbono da composição eutética diminui, enquanto a temperatura do patamar eutético aumenta [2].

Na figura 3 está representado o diagrama de equilíbrio para um ferro fundido branco de alto crómio com a composição 15Cr-1Ni-0,2Mo. Pode-se observar que a composição eutética é de aproximadamente 3,7%C (4,3% no diagrama Fe-C), o que corresponde ao afirmado anteriormente em relação ao efeito do crómio no teor em carbono da composição eutética.

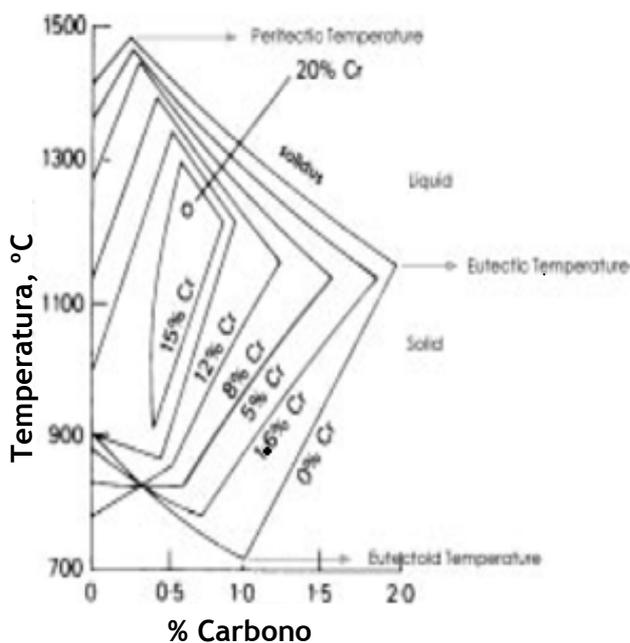


Figura 2 - Efeito do crómio no campo austenítico [2]

Num ferro com 2% em carbono num arrefecimento realizado em condições de equilíbrio, no início da solidificação as dendrites de austenite (austenite proeutética) começam a formar-se quando a temperatura diminui até 1360°C. O teor em carbono do líquido envolvente aproxima-se gradualmente da composição eutética durante o arrefecimento. A reacção eutética $L \rightarrow \gamma$ (eutética) + M_7C_3 inicia-se quando a temperatura atinge os 1260°C. Imediatamente abaixo da temperatura eutética o ferro apresenta uma microestrutura constituída por austenite proeutética e ledeburite (austenite + M_7C_3). No intervalo de temperaturas entre 1260 e 760°C, estamos no campo austenite + M_7C_3 II (carbonetos secundários). Carbonetos M_7C_3 II precipitam com a diminuição da temperatura, diminuindo a fracção de austenite enquanto a de M_7C_3

aumenta gradualmente. A composição da austenite é a eutéctode quando a temperatura diminui até 760°C e a reacção eutéctode $\gamma \rightarrow \alpha + M_7C_3$ ocorre, em que toda a austenite existente na liga transforma-se em perlite, terminando quando a temperatura alcança os 740°C. Entre 760°C e 740°C estamos no campo trifásico $\gamma + \alpha + M_7C_3$. A microestrutura deste ferro à temperatura ambiente em condições de equilíbrio é constituída por perlite individualizada (proveniente da transformação eutéctode da austenite proeutéctica), ledeburite transformada (proveniente da transformação eutéctode da ledeburite eutéctica) e carbonetos secundários [8].

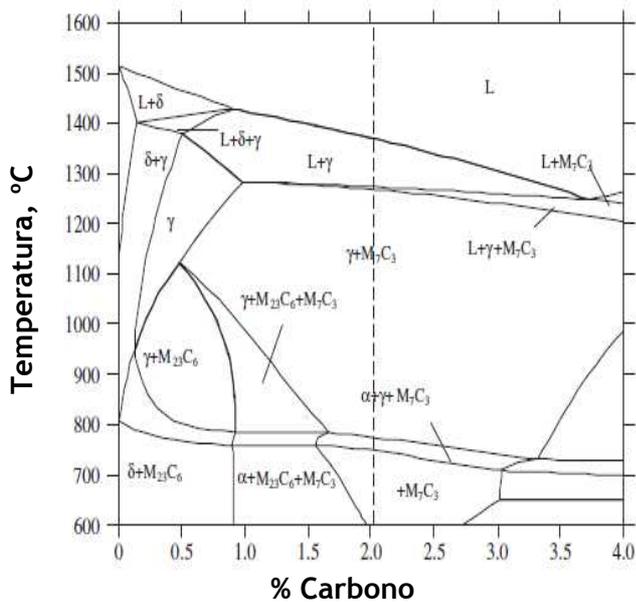


Figura 3 - Diagrama de equilíbrio do ferro fundido branco de alto crómio 15Cr-1Ni-0,2Mo [8]

1.2.2. Microestruturas as-cast

A bibliografia apresenta microestruturas as-cast típicas de ligas hipoeutéticas, eutéticas e hipereutéticas, que se encontram representadas nas figuras 4, 5 e 6 respectivamente, com a matriz austenítica a preto e os carbonetos primários/eutéticos a branco. Ligas hipoeutéticas apresentam no estado as-cast dendrites de austenite envolvidas pelo eutético constituído por austenite e carbonetos (figura 4). Ligas eutéticas apresentam uma estrutura lamelar formada pelo eutético (figura 5). Ligas hipereutéticas apresentam grandes carbonetos primários hexagonais representados a branco na figura 6 envolvidos pelo eutético.

As matrizes que se desenvolvem nestes ferros podem ser perlíticas, austeníticas ou martensíticas, ou uma combinação destas dependendo da composição e taxa de arrefecimento [1].

Em ligas hipoeutéticas, quando o arrefecimento ocorre em condições de não equilíbrio, condições estas encontradas na maioria dos fundidos, a precipitação de carbonetos secundários é inibida e a austenite torna-se sobressaturada em carbono e

crómio. Devido aos elevados teores em carbono e crómio, a austenite fica retida à temperatura ambiente [2].

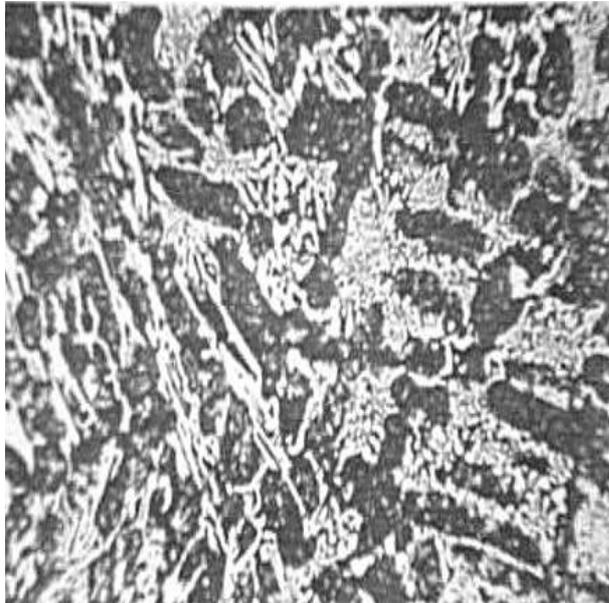


Figura 4- Microestrutura típica de um ferro fundido branco de alto crómio hipoeutético no estado as-cast constituída por dendrites de austenite envolvidas pelo eutético [9]

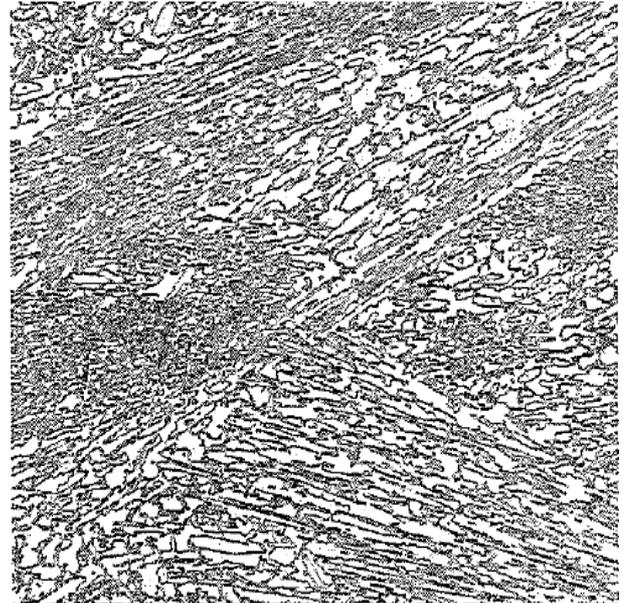


Figura 5- Microestrutura típica de um ferro fundido branco de alto crómio eutético no estado as-cast constituída pelo eutético [9]

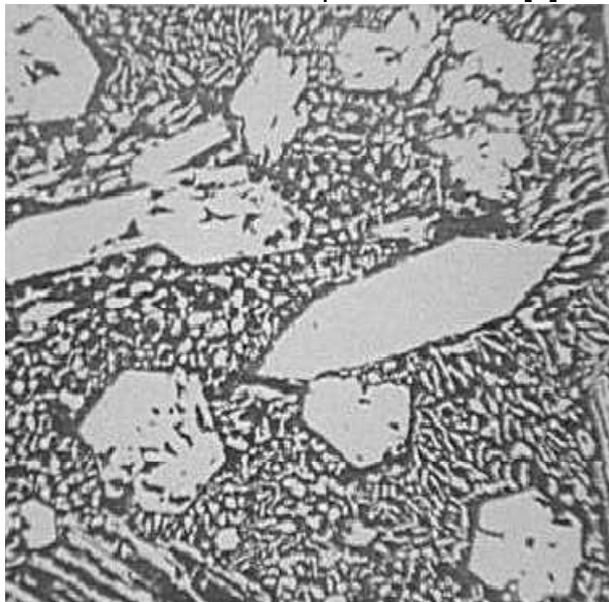


Figura 6- Microestrutura típica de um ferro fundido branco de alto crómio hipereutético no estado as-cast constituída por carbonetos primários envolvidos pelo eutético [9]

Podem ser obtidas estruturas parcialmente martensíticas em fundidos de secções espessas que arrefecem lentamente na moldação. Com baixas taxas de arrefecimento, ocorre alguma destabilização da austenite levando à sua transformação parcial em martensite. Estes fundidos, além de martensite, apresentam grandes quantidades de austenite residual. Por isso, os níveis de dureza são menores daqueles alcançados em fundidos martensíticos após tratamento térmico [2].

Faz-se aqui um aparte para explicar no que se baseia a destabilização da austenite, uma vez que irá ser referida várias vezes no texto.

A destabilização da austenite consiste no empobrecimento desta em carbono e elementos de liga proporcionado pela precipitação de carbonetos secundários, ficando assim a austenite menos ligada e em condições de se transformar.

1.2.3. Carbonetos eutéticos

O crómio sendo um forte formador de carbonetos, influencia a estrutura dos carbonetos eutéticos. Com o aumento do teor em crómio, acima de 10%, o tipo de carbonetos eutéticos formados altera-se de M_3C para M_7C_3 . Para ambos os tipos, aumentando o teor em crómio da liga aumenta a proporção de crómio/ferro como elementos metálicos nos carbonetos e a dureza dos carbonetos aumenta [4]. Outros elementos formadores de carbonetos como o Mo e V são solúveis em ambos os carbonetos do tipo M_3C e M_7C_3 , aumentando a sua fracção e dureza [5] [10].

A fracção volúmica de carbonetos presente na microestrutura depende principalmente dos teores de carbono e crómio da liga, aumentando com o aumento do teor destes elementos no ferro. Maratray [9], sugeriu uma fórmula empírica para determinar a percentagem de carbonetos presentes na microestrutura, baseada na percentagem de carbono e crómio da liga dada por: $\%VC = 12,33 (\%C) + 0,55 (\%Cr) - 15,2$ [9].

Outros autores recomendam precaução na utilização da fórmula, isto porque verificaram existir diferenças na percentagem de carbonetos entre a superfície e as regiões do núcleo, devido à existência de diferentes taxas de arrefecimento [4]. Além disso, adições de outros elementos que sejam fortes formadores de carbonetos, como o titânio, diminuem a percentagem de carbonetos eutéticos M_7C_3 formados, devido à diminuição do carbono disponível após a formação de carbonetos TiC [10]. Isto sugere que a previsão da percentagem de carbonetos baseada somente nos teores em carbono e crómio da liga pode não ser apropriada [4].

Os carbonetos eutéticos nestas ligas podem ter uma de duas morfologias: bastonete ou lâmina [2]. Ligas eutéticas contêm somente carbonetos em forma de bastonetes enquanto ligas hipoeutéticas e hipereutéticas contêm ambas as formas. Os carbonetos primários apresentam a forma de bastonetes [9]. Ambas as morfologias podem ser observadas nas figuras 7 e 8.

1.2.4. Elementos de liga

O carbono tem uma elevada influência na quantidade de carbonetos que se formam nestes materiais, aumentando proporcionalmente com o seu teor. É o elemento que mais

influência apresenta na temperatura M_s , baixando-a significativamente quando dissolvido na austenite [11]. O seu aumento também diminui a temperabilidade, por ter influência directa no teor em crómio dissolvido na austenite, com o seu aumento o teor em crómio consumido na formação de carbonetos aumenta, diminuindo o seu teor na fase metálica e a sua eficiência na inibição da formação de perlite [12].

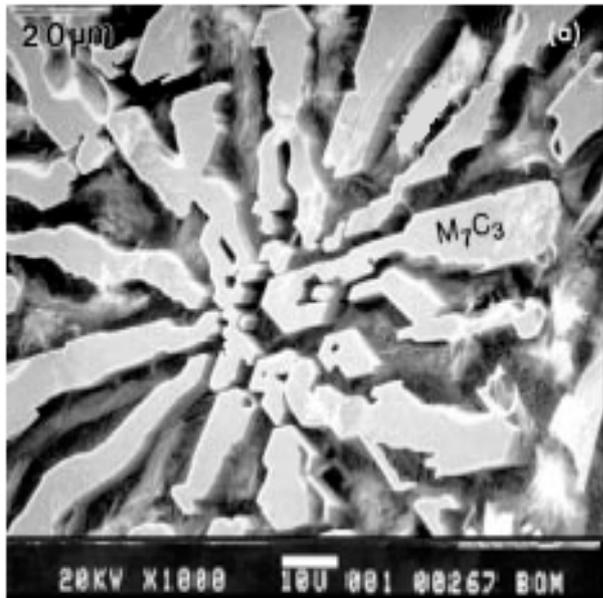


Figura 7 - Carbonetos eutéticos em forma de bastonete [2]

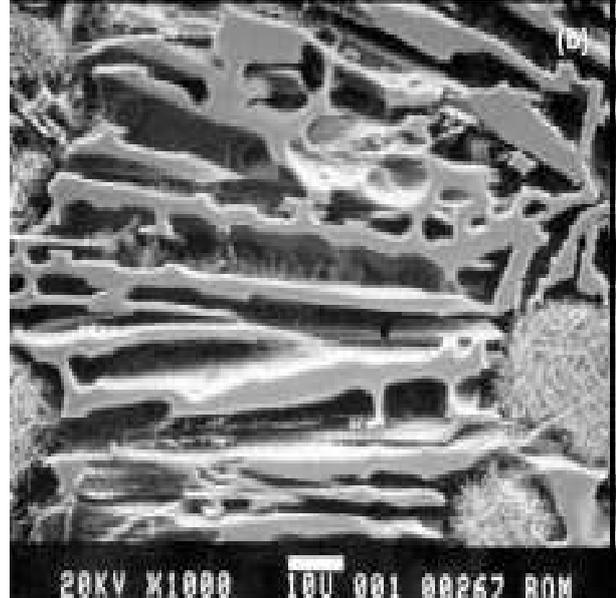


Figura 8 - Carbonetos eutéticos em forma de lâmina [2]

Apesar de o teor em crómio destas ligas ser bastante elevado, entre 11 a 30%, a maioria apresenta-se na forma combinada com o carbono nos carbonetos M_7C_3 . Por isso, o teor em crómio presente na matriz é um pouco baixo contribuindo pouco para a temperabilidade da liga. Logo, são necessários elementos de liga adicionais para alcançar a temperabilidade necessária, particularmente para secções espessas. Os elementos mais comuns usados nestas adições são o níquel, manganês e cobre [4].

O molibdénio encontra-se distribuído entre a matriz e os carbonetos eutéticos. Quando adicionado em quantidades entre 0,5 a 3,5% inibe eficientemente a formação de perlite durante o arrefecimento. Este elemento apresenta um efeito sinérgico quando adicionado em conjunto com outros elementos como o níquel e cobre. O molibdénio apresenta uma vantagem em relação ao níquel, cobre e manganês, tem pouco efeito na temperatura M_s , prevenindo a retenção de grandes quantidades de austenite na estrutura final [1] [4]. Tal como o crómio é um forte formador de carbonetos, estando presente nos carbonetos M_7C_3 substituindo átomos de ferro, ou formando os seus próprios carbonetos, como os do tipo M_2C [4].

O níquel, cobre e manganês são normalmente adicionados em quantidades até 2%, para melhorar a temperabilidade. O níquel e cobre estão presentes exclusivamente na matriz, enquanto o manganês é segregado parcialmente para os carbonetos diminuindo a sua influência na temperabilidade. O efeito do cobre na temperabilidade é relativamente suave quando comparado com o níquel. Qualquer um destes elementos diminui a temperatura M_s e por isso o aumento do teor destes pode levar ao aumento de austenite residual presente à temperatura ambiente [4].

O silício é normalmente mantido abaixo de 1%, isto devido à sua tendência em promover a formação de perlite [4] [13].

O efeito dos elementos de liga não é necessariamente proporcional à concentração do elemento específico no ferro, mas depende também da partição do elemento entre a matriz e os carbonetos. Elementos de liga que migrem preferencialmente para a matriz poderão ter um efeito proporcional à sua concentração na matriz. Elementos fortes formadores de carbonetos irão estar presentes na matriz em concentrações reduzidas, mas irão diminuir substancialmente a quantidade de carbono em solução na matriz. Outros elementos de liga que se dividem igualmente entre a matriz e os carbonetos, têm um efeito na matriz que não é necessariamente proporcional à sua concentração no ferro [11].

1.2.5. Partição dos elementos

Quando se adiciona elementos de liga a ferros fundidos brancos de alto crómio, deve-se ter em conta por que fases irão ser dissolvidos: austenite ou carboneto. Uma vez absorvido pelo carboneto, o elemento de liga não terá mais qualquer efeito na temperabilidade do ferro. Somente os elementos dissolvidos na matriz é que contribuem para a temperabilidade [2].

Durante a formação da austenite, proeutéctica ou eutéctica, a austenite em crescimento irá tender a aceitar ou rejeitar certos elementos de liga. A austenite irá tender a segregar para o líquido além do carbono e crómio, o molibdénio e outros elementos fortes formadores de carbonetos, como o vanádio, tungsténio, titânio e nióbio.

O manganês é um fraco formador de carbonetos e não é completamente rejeitado pela austenite em crescimento, dividindo-se entre a austenite e os carbonetos. Elementos como o níquel, cobre e silício não são rejeitados. O oposto tem lugar durante a formação da fase carboneto. O silício, níquel e cobre são rejeitados para o líquido [2].

A tendência dos elementos de liga para se repartir pela matriz ou pelos carbonetos pode ser determinada pelos rácios de partição, calculados através do rácio entre o teor do elemento presente nos carbonetos e na matriz. Um elevado valor de rácio de partição, como o verificado para o carbono e crómio, sugere uma forte partição para os carbonetos,

enquanto valores próximos de zero, como o verificado para o níquel, cobre e silício, indica que estes elementos se encontrarão quase exclusivamente na matriz [4]. Na tabela 3 encontram-se rácios de partição de vários elementos em algumas ligas.

Tabela 3 - Rácios de partição de vários elementos nas diferentes ligas [4]

Liga	C	Cr	Mo	Ni	Cu	Mn	Si
3C-15Cr-1Mo	5,4	4,8	n. d.	0,23	---	1,3	---
2.2C-18Cr	6,2	4,3	---	---	---	1,2	---
3C-20Cr-2Mo-1Cu	6,1	4,5	2,2	---	---	1,0	---
3C-29Cr	8,8	4,6	---	---	---	0,8	---

n. d.: não determinado

1.2.6. Propriedades e aplicações

Os ferros fundidos brancos de alto crómio apresentam uma elevada dureza, elevadas resistências ao desgaste e à compressão e uma resistência ao choque superior às outras classes de ferros fundidos brancos. A resistência ao choque medida em provetes sem entalhe, atinge os 200J para um ferro crómio - molibdénio de composição química 2.9C-18Cr-2Mo-1Cu enquanto para um ferro de alto crómio de composição 3.0C-27Cr é de 175J. Para os mesmos ferros a resistência à compressão medida é de 2620 MPa para o crómio-molibdénio e de 1965 MPa para o de alto crómio [1].

Na tabela seguinte encontram-se valores típicos de durezas dos ferros fundidos brancos resistentes à abrasão segundo a norma ASTM A532.

Tabela 4 - Durezas de ferros fundidos brancos resistentes à abrasão [1]

Classe	Tipo	Designação	Valores de durezas		
			as-cast mín.	Endurecido, mín.	Recozido, máx.
			HV	HV	HV
II	A	12%Cr	600	715	430
II	B	15%Cr-Mo	485	715	430
II	D	20%Cr-Mo	485	715	430
III	A	25%Cr	485	715	430

Estes materiais são utilizados em aplicações onde é necessária elevada resistência à abrasão e à compressão. Entre elas encontram-se corpos de bombas, esferas para moagem de minerais, componentes de máquinas, rolos para laminagem a quente, moldes para o fabrico de tijolo, equipamentos de granalhagem e componentes para pedreiras [1].

2. Tratamentos térmicos

Estes materiais apresentam uma dureza no estado as-cast elevada (tabela 4), que dificulta a execução de operações de maquinação. Torna-se então necessário a execução

de um tratamento térmico de recozimento para baixar os valores de dureza, seguido de um re-endurecimento do material após a conclusão das operações de maquinação [3].

O tratamento térmico de recozimento pode ser de estágio duplo ou de estágio simples. No recozimento de estágio duplo é realizado um primeiro estágio de destabilização no domínio austenite + carbonetos seguido por um segundo estágio no domínio ferrite + carbonetos onde se dá a decomposição isotérmica da austenite em perlite. No de estágio simples é realizado um único estágio normalmente executado no domínio ferrite + carbonetos onde se dá a transformação isotérmica da austenite em perlite [1].

Estes materiais podem ser colocados em serviço no estado as-cast, no entanto, máximas dureza e resistência à abrasão, são alcançadas em estruturas predominantemente martensíticas obtidas por tratamento térmico, aplicando um tratamento de endurecimento [2].

2.1.Recozimento de amaciamento

O recozimento de amaciamento é realizado com o objectivo de no final se obter uma matriz perlítica, que torna o material mais macio do que quando apresenta uma matriz austenítica com pequenas fracções de martensite típica de materiais no estado as-cast. Como já foi referido, o recozimento pode ser de estágio duplo ou de estágio simples. A descrição de cada um deles irá ser realizada mais à frente.

A formação da perlite é um processo de nucleação e crescimento. Os elementos de liga aumentam os tempos de nucleação e crescimento da perlite. O crescimento das fases ferrite e carboneto é controlado por difusão e por isso, é também uma reacção que está dependente do tempo. A nucleação e crescimento da perlite dão-se a partir das fronteiras de grão da austenite [2].

A perlite formada nestes materiais é muito fina, não podendo ser observada a sua morfologia ao microscópio óptico [2].

2.1.1. Recozimento de estágio duplo

Neste recozimento é realizado um primeiro estágio entre 955 e 1010°C de destabilização da austenite e um segundo estágio a 760°C ou mesmo abaixo de A1 entre 10 e 50h, dependendo da composição, para assegurar uma transformação completa da austenite em perlite [1].

O primeiro estágio de destabilização leva a um empobrecimento em carbono e elementos de liga da austenite, causado pela precipitação de carbonetos secundários, provocando uma redução da temperabilidade do ferro ficando a austenite mais susceptível em se transformar em perlite durante o segundo estágio. Matsubara [14], referiu que os

carbonetos secundários actuam como sítios de nucleação da perlite, logo é esperado que o período de incubação da perlite diminua com o aumento do teor de carbonetos secundários precipitados durante a destabilização. Como resultado, menores temperaturas de destabilização produzem uma menor temperabilidade, devido ao facto de a solubilidade do carbono na austenite diminuir com a temperatura (figura 3, pág. 7), provocando a precipitação de uma maior quantidade de carbonetos secundários [2].

Numa liga com 26 %Cr, verificou-se por ensaios de dilatométrica, que o recozimento de estágio duplo, é claramente mais eficaz no amaciamento do ferro do que o recozimento de estágio simples realizado no domínio ferrite + carbonetos. A dureza final é menor e a transformação da austenite no domínio ferrite + carbonetos é mais intensa. O tratamento mais eficaz para esta liga era composto por um estágio a 880°C/2horas seguido de um estágio a 710°C/8horas [3]. Este resultado leva-nos a concluir, que não é necessária a utilização de temperaturas tão elevadas de destabilização da austenite, entre 955 e 1010°C, nem estágios de 10 a 50 horas no domínio ferrite + carbonetos para se obter um amaciamento.

A duração do segundo estágio no domínio ferrite + carbonetos depende do teor em elementos de liga dissolvidos na austenite (grau de destabilização), sendo que uma austenite mais ligada, teores superiores em elementos de liga, necessita de tempos mais longos para se transformar completamente em perlite.

2.1.2. Recozimento de estágio simples

Este recozimento consiste num estágio realizado a temperaturas entre 690 e 705°C por um longo período de tempo que depende do ferro, nomeadamente do seu teor em elementos de liga [1] [2]. Durante o recozimento existe a precipitação de carbonetos de crómio na matriz austenítica. Esta precipitação precede a transformação isotérmica da austenite em perlite. A adição de elementos de liga, para um dado teor em carbono, tende a retardar o processo de precipitação, retardando a transformação da austenite em perlite. No entanto, um aumento do teor em carbono permite uma resposta mais rápida ao recozimento, que pode ser explicado pela diminuição do teor em crómio efectivamente dissolvido na austenite [15]. Ligas com uma elevada temperabilidade não respondem bem ao tratamento de estágio simples realizado no domínio ferrite + carbonetos, podendo levar várias horas ou mesmo dias a obter-se uma estrutura totalmente perlítica [2]. Através de um ensaio dilatométrico, verificou-se num recozimento de estágio simples a 725°C durante 20h numa liga de composição 2,9C-0,45Si-0,67Mn-19Cr-0,25Ni-1,36Mo-0,62Cu, uma transformação incompleta da austenite em perlite, o que demonstra a dificuldade em amaciar estes materiais num recozimento de estágio simples [3].

A literatura indica um outro recozimento de estágio simples que consiste na realização de um estágio entre 740 e 780°C durante 4 a 8 horas seguido de um arrefecimento no forno até 300°C. É referido que através deste tratamento é obtida uma matriz perlítica (350-400HV) e um alívio de tensões internas [5] [16].

2.2. Tratamento de endurecimento

Este tratamento tem como objectivo a obtenção de uma matriz predominantemente martensítica à temperatura ambiente. Neste tratamento é realizado um estágio de destabilização da austenite a temperaturas entre 920 e 1060°C durante 1 a 6 horas, seguido por um arrefecimento ao ar. O tratamento de destabilização é realizado para que através da precipitação de carbonetos secundários o teor em carbono e elementos de liga da austenite diminua aumentando-se assim a temperatura M_s , obtendo-se uma matriz predominantemente martensítica com carbonetos secundários embebidos após arrefecimento ao ar. Existe uma temperatura óptima de destabilização, para a qual se obtém a máxima dureza, como mostra a figura 9. Existem dois factores concorrentes que justificam a existência de uma temperatura óptima de destabilização. Com o aumento da temperatura de destabilização a solubilidade do carbono na austenite aumenta e a precipitação de carbonetos diminui. O aumento do teor de carbono e elementos de liga da austenite faz diminuir a temperatura M_s , obtendo-se mais austenite residual no arrefecimento, que provoca uma diminuição da dureza. Com a diminuição da temperatura de destabilização, a precipitação de carbonetos aumenta reduzindo em muito o teor em carbono da austenite, originando uma martensite de baixo carbono no arrefecimento, causando uma diminuição da dureza. A temperatura óptima de destabilização depende da composição da liga nomeadamente o seu teor em cromo. O teor em cromo influencia a solubilidade do carbono na austenite [4]. Este efeito está ilustrado nas secções isotérmicas do diagrama de fase do sistema Fe-Cr-C (fig. 10). Na figura 10 estão representadas três secções isotérmicas do sistema Fe-Cr-C sobrepostas umas nas outras que cobrem as temperaturas de destabilização normalmente aplicadas no tratamento de endurecimento de ferros fundidos brancos de alto cromo. Para cada temperatura está representada uma linha que separa o campo austenítico do campo austenite + M_7C_3 . Esta linha descreve a solubilidade do carbono de equilíbrio na austenite. Como se pode observar, para uma dada temperatura, a solubilidade do carbono na austenite diminui com o aumento do teor em cromo. Da mesma maneira, para um dado teor em cromo, a solubilidade do carbono aumenta com a temperatura [5]. A temperatura óptima de destabilização aumenta com o respectivo aumento do teor em cromo da liga, isto porque o cromo diminui o campo austenítico e em consequência a solubilidade do carbono, como se pode comprovar pela

figura 10, sendo necessárias temperaturas superiores para que se obtenha um teor em carbono dissolvido na austenite suficiente para originar uma martensite de elevada dureza no arrefecimento, como se verifica pela figura 11 [4].

O crómio tem também uma influência significativa na dureza máxima alcançada pela liga após o tratamento de endurecimento por afectar a temperatura M_s (fig. 11). Com o aumento do teor em crómio da liga, a temperatura M_s diminui e a austenite torna-se mais estável. Consequentemente, no pico de dureza, o balanço óptimo entre a martensite e austenite ocorre para um teor de carbono dissolvido menor e a dureza máxima obtida é inferior, pela formação de uma martensite mais pobre em carbono [2].

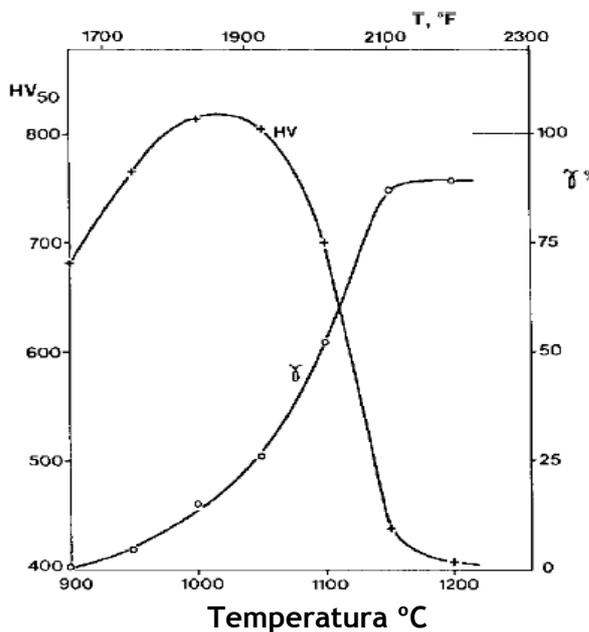


Figura 9 -Relação típica entre temperatura de estabilização, austenite residual e dureza após arrefecimento [11]

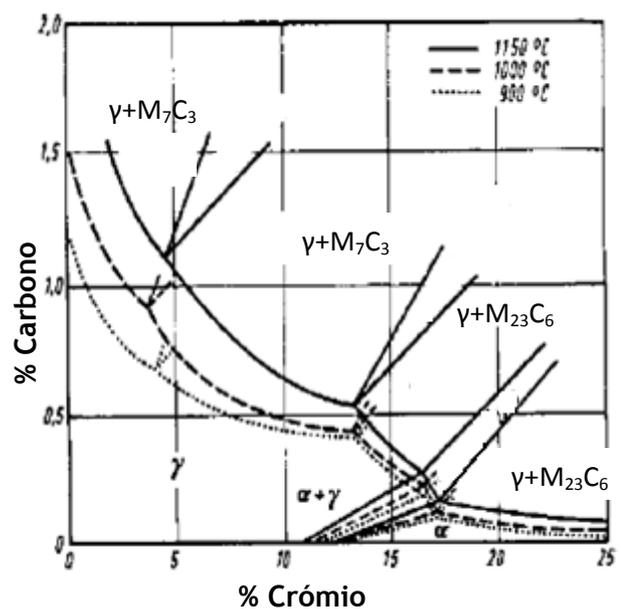


Figura 10 - Seções isotérmicas do sistema Fe-Cr-C [6]

Tal como o crómio, os elementos de liga que são adicionados a ferros fundidos brancos de alto crómio para aumentar a temperabilidade também influenciam a temperatura óptima de estabilização. Muitos elementos de liga, incluindo manganês, níquel e cobre, baixam a temperatura M_s e tendem a estabilizar a austenite. Além disso, apresentam um efeito na actividade do carbono influenciando a solubilidade do carbono na austenite. Consequentemente, é esperado que afectem a temperatura óptima de estabilização [2].

O rácio $\Delta T_{50\gamma} / \Delta \%M$ pode ser utilizado para quantificar o efeito de cada elemento de liga, representando a alteração na temperatura de estabilização para produzir uma microestrutura após arrefecimento com 50% austenite + 50% martensite, provocada pela alteração do teor de um dado elemento. Os efeitos do manganês, níquel, molibdénio, crómio e silício estão representados na tabela 5 [11].

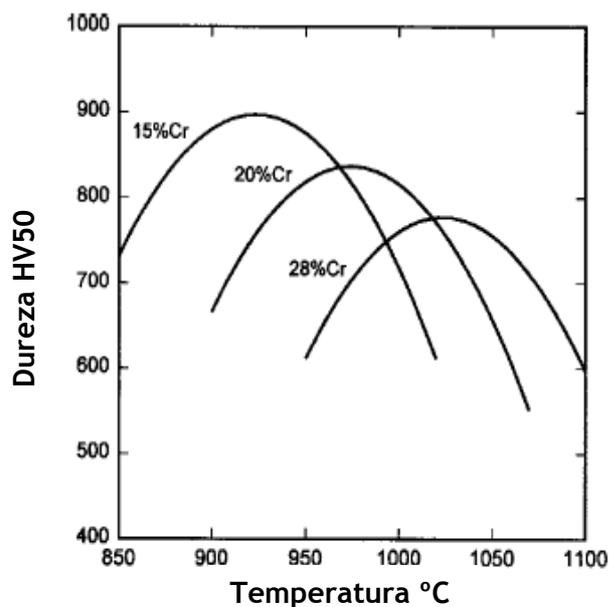


Figura 11 - Influência do teor em cromo na temperatura óptima de destabilização e na dureza máxima alcançada por ferros [2]

Uma expressão similar pode ser estabelecida para um teor de austenite residual de 20% em vez de 50%, que tem mais significado prático uma vez que a dureza máxima alcançada no tratamento de endurecimento geralmente corresponde a uma austenite residual presente de 20%, como se pode observar pela figura 9 [11].

Tabela 5 - Influência dos elementos de liga na temperatura de destabilização para produzir 50% e 20% de austenite numa estrutura austenite + martensite [2]

Elemento (M)	Aumento do elemento em %(M)	50% γ (20% γ) $\Delta T / \Delta \%M$
Manganês	1,94	-33 (-35)
Níquel	1,80	-21 (-22)
Crômio	14,25	1,6 (1,2)
Crômio	13,30	1,2 (2,5)
Molibdênio	1,85	13 (43)
Silício	1,23	34 (79)

Como se pode ver pela tabela 5, o manganês e níquel diminuem a temperatura óptima de destabilização, enquanto o molibdênio e o silício aumentam. O silício apresenta a maior influência na temperatura de destabilização dada por $\Delta T_{50\gamma} / \Delta \%M = 34$. O silício tem um efeito mínimo na temperatura M_s , mas um maior efeito na redução da solubilidade do carbono na austenite. Durante o arrefecimento desde a temperatura de destabilização até 700°C, pode ocorrer a precipitação adicional de carbonetos, particularmente em secções espessas. Esta precipitação de carbonetos causa um empobrecimento adicional em carbono na matriz austenítica e o conseqüente aumento da temperatura M_s [13], além da redução da dureza da martensite formada após arrefecimento pela menor quantidade de carbono dissolvido na martensite.

Para um controlo apropriado da dureza, a rejeição do carbono pela precipitação de carbonetos, deve chegar a um equilíbrio durante a destabilização da austenite [4]. Fundidos que apresentem uma estrutura inicialmente perlítica, chegam a um teor de equilíbrio em carbono à temperatura de destabilização bastante rápido, relativamente a fundidos com estruturas inicialmente austeníticas. Isto está apresentado na figura 12. O teor de austenite encontrado após arrefecimento desde a temperatura de destabilização permanece constante para a amostra inicialmente com uma estrutura perlítica após um período de menos de 10 minutos à temperatura de destabilização, enquanto a amostra que era inicialmente austenítica antes do tratamento térmico, necessita de mais de 100 minutos para alcançar um teor em carbono de equilíbrio, indicado pela austenite residual encontrada após arrefecimento [11]. Isto deve-se possivelmente à precipitação de carbonetos que precede a formação de perlite, que reduz o teor em carbono da matriz para valores próximos do teor de equilíbrio à temperatura de destabilização, enquanto estruturas austeníticas apresentam-se sobressaturadas em carbono necessitando de um tempo de estágio superior à temperatura de destabilização para alcançar um teor em carbono de equilíbrio [2].

Maiores durezas têm sido obtidas após tratamento de endurecimento em estruturas inicialmente perlíticas comparando com estruturas inicialmente austeníticas [4].

3. Resistência ao desgaste

Os ferros fundidos brancos de alto crómio são amplamente usados nas indústrias mineiras, cimenteiras e cerâmicas, que requerem materiais de elevada resistência à abrasão [17].

Durante muito tempo pensou-se que a dureza de um material determinava o seu desempenho quando sujeito ao desgaste, ou seja, quanto mais duro o material, mais resistente ao desgaste era. É agora do conhecimento que muitos factores influenciam a resistência ao desgaste de um material. Para um dado sistema de desgaste, a microestrutura do ferro apresenta uma forte influência na resistência ao desgaste [4] [17].

A presença de uma elevada fracção de carbonetos eutéticos duros do tipo M_7C_3 é a principal razão para a excelente resistência ao desgaste deste tipo de ferros comparada com outros materiais [4] [17]. Em condições de desgaste por deslizamento o aumento da fracção volúmica de carbonetos aumenta a resistência ao desgaste [18].

Como já foi referido, a elevada fracção de carbonetos é a principal responsável pela resistência ao desgaste. No entanto, a matriz também apresenta um papel importante. Em condições de desgaste por deslizamento a matriz fornece suporte mecânico aos carbonetos. Vários investigadores têm verificado que matrizes perlíticas reduzem a

resistência ao desgaste, devido ao fraco suporte que fornecem aos carbonetos, sendo evitadas quando se requer uma boa resistência ao desgaste [4].

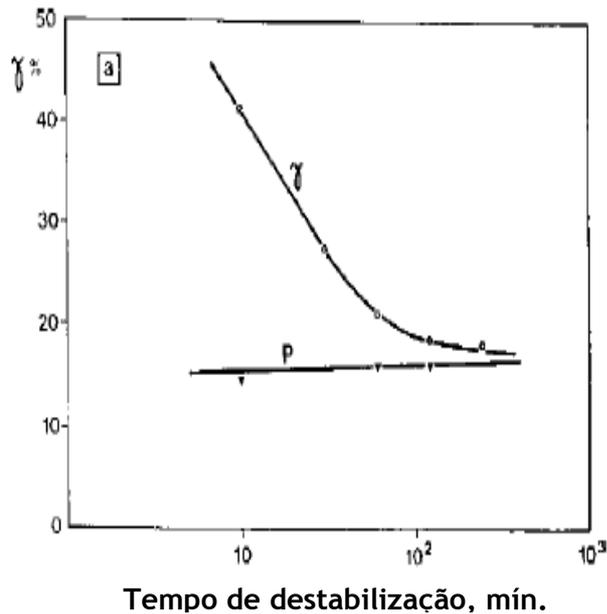


Figura 12 - Efeito do tempo à temperatura de destabilização e estrutura da matriz inicial na quantidade de austenite residual após arrefecimento à temperatura ambiente [2]

A aplicação de tratamentos térmicos de endurecimento para se obter uma matriz martensítica aumenta a resistência ao desgaste em condições de deslizamento. A matriz martensítica apresenta um menor desgaste relativamente a matrizes austeníticas ou perlíticas, fornecendo um suporte mecânico aos carbonetos superior reduzindo a fractura dos carbonetos. Os carbonetos secundários que precipitam nas regiões da matriz no tratamento de endurecimento também influenciam o comportamento ao desgaste aumentando a resistência da matriz martensítica, diminuindo a fractura dos carbonetos [18].

4. Trabalho laboratorial

4.1. Materiais e métodos

4.1.1. Caracterização das ligas no estado bruto de vazamento

A primeira parte do trabalho laboratorial realizado teve como objectivo a caracterização de três ferros fundidos brancos de alto crómio no estado bruto de vazamento, produzidos na empresa CMW. A composição de cada um dos ferros encontra-se na tabela 6.

De forma a tornar mais fácil relacionar a designação do ferro com a sua composição, as ligas W4, W63H e W99, irão a partir deste momento designar-se por ligas 16, 20 e 27 %Cr respectivamente.

Tabela 6 - Composição química das ligas utilizadas no trabalho laboratorial

Liga	%C	%Cr	%Cu	%Mn	%Mo	%Ni	%Si
W4 (16 %Cr)	2,8	16	---	1,2	---	>1	0,6
W63H (20 %Cr)	2,9	20	0,4	0,9	1,0	0,5	0,7
W99 (27 %Cr)	3,5	27	0,5	0,9	0,6	0,5	0,7

Para a realização do trabalho foram utilizadas amostras de cada liga na forma cilíndrica com 25mm de diâmetro e 10mm de altura, fornecidas no estado bruto de vazamento pela CMW. De referir que as amostras foram vazadas contra uma chapa metálica, apresentando uma superfície arrefecida em contacto com uma chapa metálica e uma outra em contacto com areia. Os resultados obtidos e discussão relativa à superfície arrefecida em contacto com a chapa metálica serão referidos no texto, todos os outros incidiram na superfície arrefecida em areia.

A caracterização dos ferros no estado bruto de vazamento foi realizada através de uma análise microestrutural, medição de durezas, análise quantitativa da fracção de carbonetos e microanálises por raios-X.

A caracterização microestrutural foi realizada com o recurso a uma câmara digital AXIOCAM MRC5 Zeiss acoplada a um microscópio óptico Zeiss - Axiovert 100A. Foram também observadas as microestruturas em microscopia electrónica de varrimento e realizadas microanálises por raios-X FEG-ESEM/EDS com o equipamento FEI Quanta 400 FEG ESEM/EDAX Genesis X4M.

A análise quantitativa da fase carboneto foi realizada com o recurso a um ataque profundo das amostras, com o objectivo de remover uma quantidade considerável da matriz, sendo possível obter um elevado contraste entre a matriz e os carbonetos na observação ao microscópio óptico. O reagente utilizado foi 4,5g FeCl₃, 2ml HCl e 93ml de etanol no qual as amostras permaneceram mergulhadas durante 3 horas. Utilizando o software Paqi: Processamento e Análise Quantitativa de Imagem, desenvolvido pelo CEMUP foram calculadas as percentagens de carbonetos em cada liga. Para cada liga foram analisados 30 campos com uma ampliação de 500x.

Macro durezas e micro durezas Vickers foram realizadas utilizando a máquina de ensaios de dureza Frank Welltest 38505 e os microdurímetros Duramin-1 Struers e Shimazu, respectivamente.

4.1.2. Recozimentos de amaciamento

Foram realizados dois tipos de recozimentos de amaciamento; recozimento de estágio simples e de estágio duplo, composto por um estágio de estabilização no domínio austenite + carbonetos seguido de um estágio de decomposição no domínio ferrite + carbonetos. Todos os recozimentos foram realizados em fornos eléctricos TERMOLAB.

Todas as amostras foram envolvidas em limalha de ferro e carvão, de modo a minimizar a oxidação e descarburização.

Com o objectivo de obter uma estrutura o mais próximo do equilíbrio possível efectuou-se um recozimento que consistiu no aquecimento a 1080°C com estágio de 4,5h seguido de um arrefecimento a 6°C/h até 500°C (taxa de arrefecimento mínima permitida pelo forno neste intervalo de temperaturas), arrefecendo no forno até à temperatura ambiente. Após este tratamento e os recozimentos de estágio simples e duplo, todas as amostras de cada liga foram rectificadas tendo-lhes sido retirados cerca de 3mm à espessura.

4.1.2.1. Recozimento de estágio simples

Nos recozimentos de estágio simples foram utilizadas 2 temperaturas, 760 e 700°C.

A 760°C foram realizados estágios de 6, 12 e 24 horas seguidos de arrefecimentos ao ar calmo e forno. A esta temperatura estamos no domínio austenite + ferrite + carbonetos.

A 700°C, domínio ferrite + carbonetos, foram efectuados estágios de 6, 12, 24, 48 e 96 horas seguidos de arrefecimento ao ar calmo de forma a comparar a eficiência deste tratamento com o de estágio duplo no amaciamento de ferros fundidos brancos de alto crómio.

No fim foram analisadas microestruturas ao microscópio óptico e medidas macro e microdurezas.

4.1.2.2. Recozimento de estágio duplo

Nos recozimentos de estágio duplo, em primeiro lugar foram realizados recozimentos que consistiam no aquecimento das amostras até diferentes temperaturas no domínio austenite + carbonetos, 920, 960, 1000, 1040, 1080°C, com estágio de 4,5h, seguido de arrefecimento no forno até 700°C e estágio de 6h a esta temperatura. O arrefecimento posterior foi realizado ao ar calmo. O objectivo deste recozimento foi o de determinar a temperatura de destabilização a utilizar nos recozimentos seguintes, para a qual a dureza obtida for menor.

A temperatura de primeiro estágio escolhida para realizar os recozimentos seguintes foi a de 920°C, cujas razões de escolha irão ser referidas na discussão. Os recozimentos de estágio duplo efectuados consistiram no aquecimento a 920°C com estágio de 4,5h, seguido de arrefecimento no forno e um segundo estágio de 6, 12, 24, 48 e 96h a 700°C, com o objectivo de analisar a evolução da transformação da austenite em perlite através da análise de microestruturas obtidas em microscopia óptica e electrónica de varrimento e medição de macro e microdurezas.

4.1.3. Tratamentos de endurecimento

Os tratamentos de endurecimento consistiram no aquecimento das amostras no estado inicial as-cast a 920, 960, 1000, 1040 e 1080°C com estágios de 0,5, 1,5 e 4,5h seguidos de arrefecimento ao ar calmo. O mesmo procedimento foi realizado a amostras no estado inicial recozido. O recozimento das amostras consistiu no aquecimento das amostras a 700°C seguido de estágio de 12h ao fim do qual foram arrefecidas ao ar calmo. A razão de escolha deste recozimento irá ser referida na discussão. De seguida foram efectuados tratamentos de endurecimento idênticos aos efectuados às amostras iniciais no estado as-cast.

Foram analisadas microestruturas e medidas macro e microdurezas em cada amostra tratada.

4.1.4. Ensaio de desgaste

Realizaram-se ensaios de desgaste pino sobre disco segundo a norma ASTM G99 - 05 num equipamento de ensaio com um controlador acoplado Fatek. Foram entregues pela CMW discos com as dimensões de 70mm de diâmetro e 10mm de espessura com uma rugosidade superficial $<0,5\mu\text{m}$ medida por um rugosímetro de bancada HOMMELWERKE TURBO WAVE V7.20. Os discos ensaiados foram das ligas 20 e 27 %Cr nos estados as-cast e da liga 20 %Cr após tratamentos de endurecimento de 960°C/4,5h para o disco no estado inicial as-cast e de 960°C/0,5h para o disco no estado inicial recozido (700°C/12h).

Como pino foi utilizada uma esfera com 10mm de diâmetro de um aço utilizado para fabrico de rolamentos com uma dureza compreendida entre 63 e 66 HRC (772-865 HV). Foi utilizada uma velocidade de ensaio de 0,3m/s, carga de 15N e uma distância percorrida de 2000m. A humidade relativa do ar era cerca de 62%.

Antes de qualquer ensaio, era executada uma limpeza dos discos e esferas com acetona em ultra-sons. De seguida discos e esferas eram pesados numa balança de precisão Mettler Toledo. As densidades de cada liga e do aço da esfera foram determinadas através da técnica de Arquimedes, utilizando para tal efeito o Kit de determinação de densidades Mettler Toledo. Após os ensaios era realizada uma limpeza dos discos e esferas sendo pesados de seguida.

5. Apresentação dos resultados e discussão

5.1. Estado bruto de vazamento

5.1.1. Microestruturas

Um ferro fundido branco de alto crómio pode ser hipoeutético, eutético, ou hipereutético dependendo do seu teor em carbono e crómio. Através da relação [%C] +

0,0474 [%Cr] = 4,3 [19] pode-se obter o teor em carbono do ponto eutético dos ferros fundidos brancos de alto crómio, obtendo-se 3,5, 3,4 e 3,0 para as ligas 16, 20 e 27 %Cr respectivamente. Através do cálculo do teor em carbono do ponto eutético e da posição das ligas na superfície de líquidus metaestável do sistema Fe-Cr-C, como se pode observar na figura 14, verifica-se que as ligas 16 e 20 %Cr são ambas hipoeutéticas, enquanto a liga 27 %Cr é hipereutética, sendo esperada uma microestrutura composta por dendrites de austenite e células eutéticas constituídas por austenite e carbonetos do tipo M_7C_3 para as ligas 16 e 20 %Cr e carbonetos primários M_7C_3 e células eutéticas para a liga 27 %Cr.

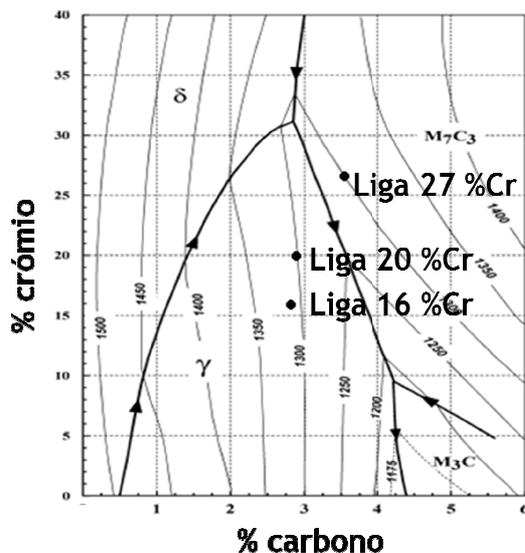


Figura 14 - Superfície de líquidus metaestável do sistema Fe-Cr-C, com a composição das ligas representada [2]

Pela observação das microestruturas representadas nas figuras 15 e 16, ligas 16 e 20 %Cr respectivamente, verifica-se que as microestruturas correspondem ao esperado, dendrites de austenite envolvidas pelo eutético formado por austenite e carbonetos. No entanto, na figura 16, é possível observar a presença de carbonetos grosseiros isolados na microestrutura (identificados pelo círculo a branco). Amorim, P. et al. [3] apresentam uma possível explicação para o aparecimento destes carbonetos, aparentemente primários, em ligas hipoeutéticas. É referido que estes resultam de uma reacção no estado sólido de destabilização da austenite, tornada possível pelo arrefecimento relativamente lento na moldação. Flutuações de elementos como o crómio, molibdénio e carbono na austenite proeutética, podem originar o enriquecimento local destes elementos e causar a nucleação de carbonetos, podendo à temperatura de 1000°C, as partículas crescer até 1 micrómetro [3]. No entanto, as partículas que se observam na figura 16 apresentam um tamanho muito superior. Logo, a formação destes carbonetos grosseiros pode ter-se dado durante a solidificação da liga, provocada pela segregação dos elementos, principalmente do carbono e crómio. Como a liga é hipoeutética a solidificação inicia-se com a formação de austenite proeutética, que rejeita o carbono e crómio para o líquido [2], levando ao

enriquecimento local destes elementos, podendo durante o arrefecimento relativamente lento na moldação, o líquido passar de uma composição hipoeutética para hipereutética, causando a nucleação e crescimento de carbonetos grosseiros no líquido.

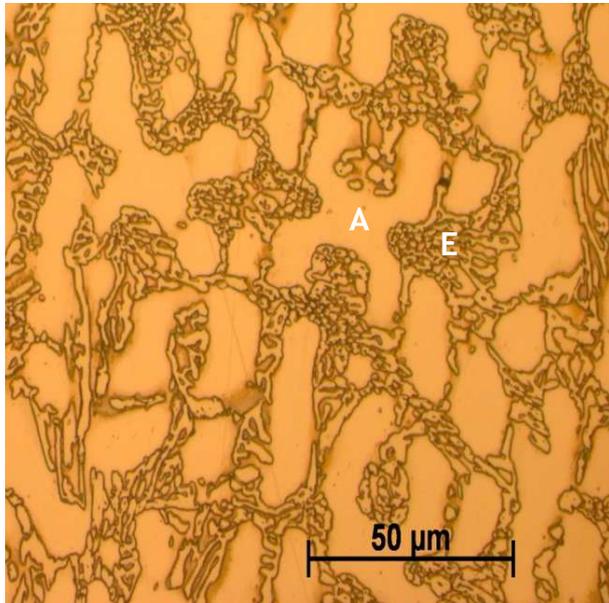


Figura 15 - Microestrutura da liga 16 %Cr no estado bruto de vazamento; objectiva 50x; ataque: Vilella 15s
E- eutético: austenite + carbonetos
A- austenite

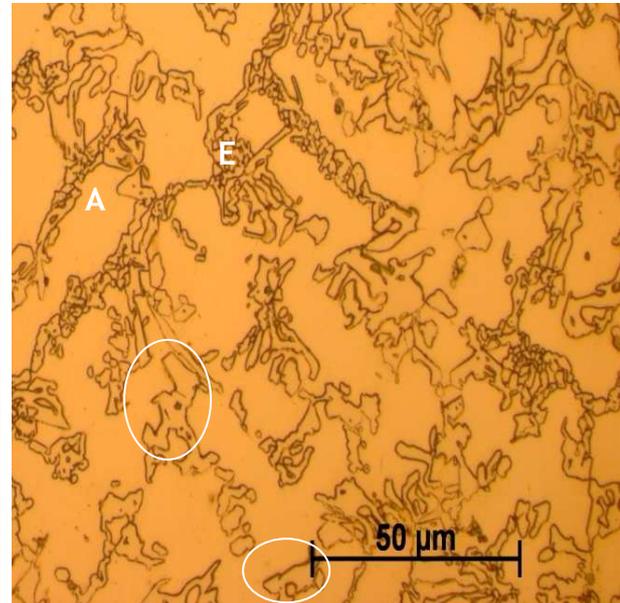


Figura 16 - Microestrutura da liga 20 %Cr no estado bruto de vazamento; objectiva 50x; ataque: Vilella 15s
E- eutético: austenite + carbonetos
A- austenite

Quanto à liga 27 %Cr, para além de carbonetos primários e células eutéticas como esperado, apresenta dendrites de austenite na microestrutura, como se pode observar na figura 17. As dendrites de austenite podem ser resultado do mesmo mecanismo que resultou na formação de carbonetos primários na liga 20 %Cr. Ligas hipereutéticas como a 27 %Cr iniciam a solidificação com a formação de carbonetos primários, ricos em elementos como o carbono e cromo, que absorvem estes elementos do líquido circundante [2], sendo possível que durante a solidificação, o líquido em redor dos carbonetos primários já formados, caminhe para uma composição hipoeutética (baixo teor em carbono e cromo) dando lugar à nucleação e crescimento de dendrites de austenite no seio do líquido.

Pela figura 17, é possível observar a presença de um orifício em alguns carbonetos primários, que segundo a literatura é preenchido por austenite [2]. A razão da existência deste orifício foi explicada por Pearce [2], que com o auxílio da microscopia electrónica de transmissão, verificou que os carbonetos formam-se a partir do líquido com a geração de uma “concha”, crescendo de fora para dentro; na fase final do crescimento, o líquido

presente no interior é pobre em carbono e crómio, solidificando na forma austenítica. Na figura 18 está representado um esquema das diferentes fases de formação do carboneto.

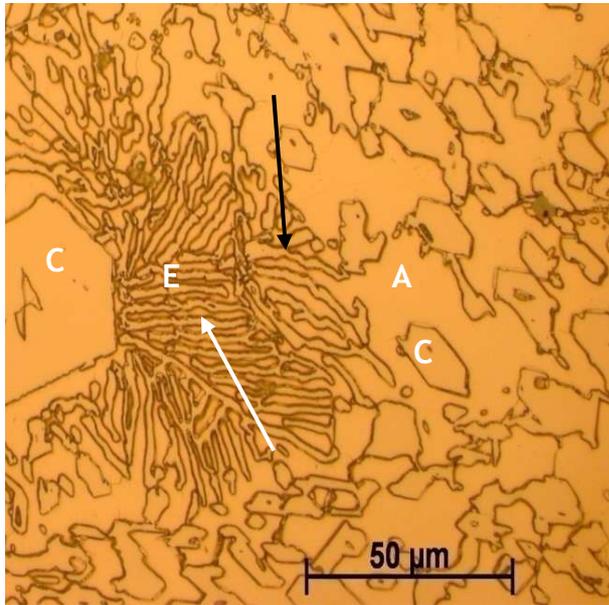


Figura 17 - Microestrutura da liga 27 %Cr no estado bruto de vazamento onde é possível observar carbonetos eutéticos do tipo lâmina; objectiva: 50x; ataque: Villela 15s

E- eutético: austenite + carbonetos
C- carboneto primário
A- austenite

Como se pode verificar pela figura 17, a mesma liga apresenta 2 morfologias diferentes de carbonetos eutéticos: bastonete assinalado na figura 17 com uma seta a preto e lâmina identificada por uma seta a branco, como já se verificou noutros trabalhos [9].

A superfície arrefecida em contacto com a chapa metálica também foi analisada em termos de microestruturas e macrodurezas. Pode-se observar pelas figuras 19, 20 e 21, que todas as ligas apresentam uma estrutura mais fina do que as anteriores que representam a superfície arrefecida em contacto com areia, consequência da maior taxa de arrefecimento. Ao comparar as microestruturas com as anteriores, verifica-se que a fracção de carbonetos aumenta, como era de esperar resultado da maior taxa de arrefecimento da superfície arrefecida em contacto com a chapa metálica [10]. De assinalar que na liga 20 %Cr (figura 20) não se observa a presença de carbonetos grosseiros como se verifica na superfície arrefecida em contacto com areia e a liga 27 %Cr (figura 21) não apresenta dendrites de austenite. Para além disto verifica-se que os carbonetos primários da liga 27 %Cr encontram-se em maior quantidade e são menores. É possível observar pela figura 21, que o interior dos carbonetos é composto pelo eutético e não por austenite como na superfície arrefecida em contacto com areia. A elevada taxa de arrefecimento verificada para a superfície arrefecida em contacto com a chapa metálica não permitiu que a segregação do carbono e crómio para o carboneto primário fosse tão intensa, ficando o líquido no interior menos empobrecido nestes elementos, não

alcançando uma composição hipoeutética, antes de atingir a temperatura da reacção eutética.

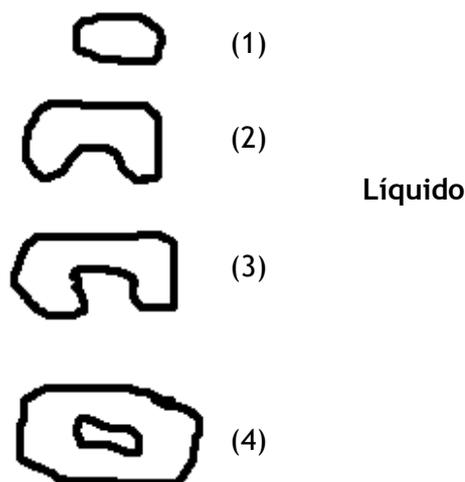


Figura 18 - Esquema ilustrativo das diferentes fases de formação de carbonetos primários

5.1.2. Análise quantitativa

A análise quantitativa só foi realizada para a superfície arrefecida em contacto com areia, isto porque a estrutura obtida na superfície arrefecida em contacto com a chapa metálica era demasiado fina para ser possível realizar a quantificação dos carbonetos. A percentagem de carbonetos determinada em cada liga está representada na tabela 7. No anexo A estão representados exemplos de campos observados e todas as quantificações realizadas para cada liga.

Tabela 7 - Percentagem de carbonetos determinada em cada liga

	Percentagem de carbonetos (%)	Desvio-padrão
Liga 16 %Cr	14	1,1
Liga 20 %Cr	16	1,1
Liga 27 %Cr	33	2,8

Utilizando a fórmula para o cálculo da percentagem de carbonetos apresentada na pág. 9 para cada uma das ligas em estudo, resulta em 28% para a liga 16 %Cr, 32 % para a liga 20 %Cr e 43 %Cr para a liga 27 %Cr. Verifica-se que a fórmula dá uma percentagem de carbonetos muito superior ao verificado pela análise quantitativa efectuada, 14, 16 e 33% para as ligas 16, 20 e 27 %Cr respectivamente. Esta diferença pode ser resultado de a fórmula fornecer a percentagem de carbonetos total (eutéticos + secundários) enquanto na análise quantitativa realizada só foram quantificados os eutéticos e primários no caso da liga 27 %Cr.

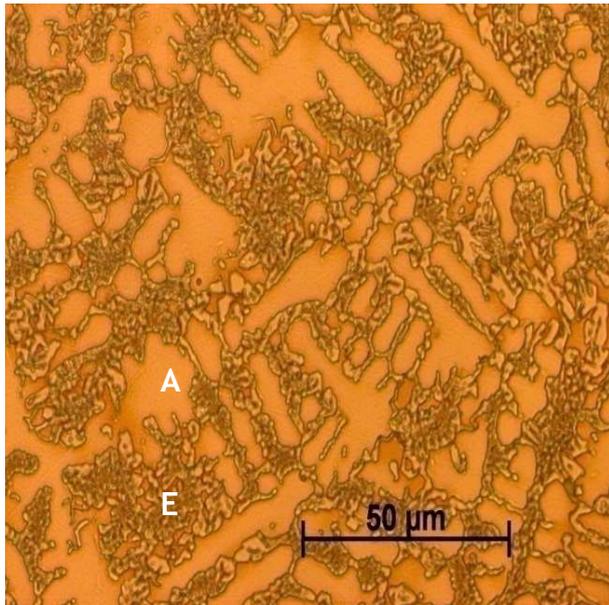


Figura 19 - Microestrutura da liga 16 %Cr no estado bruto de vazamento da superfície vazada contra a chapa metálica; objectiva 50x; ataque: Villela 15s
 E- eutético: austenite + carbonetos
 A- austenite

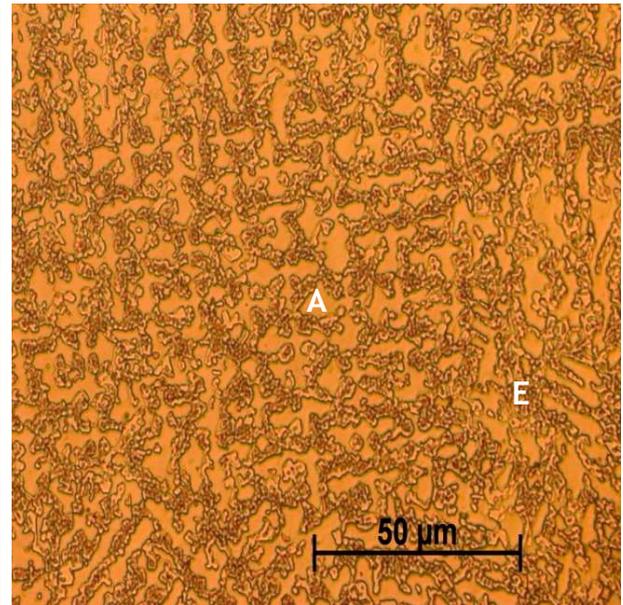


Figura 20 - Microestrutura da liga 20 %Cr no estado bruto de vazamento da superfície vazada contra a chapa metálica; objectiva 50x; ataque: Villela 15s
 E- eutético: austenite + carbonetos
 A- austenite

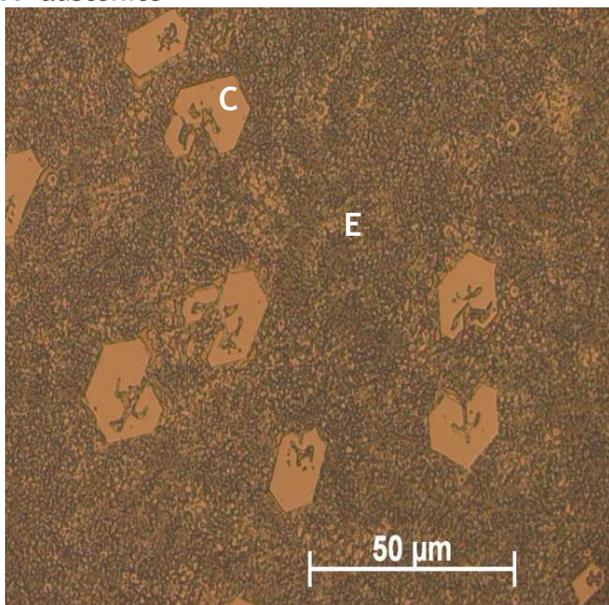


Figura 21 - Microestrutura da liga 27 %Cr no estado bruto de vazamento da superfície vazada contra a chapa metálica; objectiva 50x; ataque: Villela 15s
 E- eutético: austenite + carbonetos
 C- carboneto primário

5.1.3. Dureza

Quanto às durezas presentes na tabela 8 relativas às ligas no estado bruto de vazamento, verifica-se que a liga 16 %Cr apresenta a dureza menor, com 455 ± 5 HV 30, seguida da liga 20 %Cr com 470 ± 5 HV 30 e com a dureza maior a liga 27 %Cr com 540 ± 15 HV 30. Este aumento de dureza deve-se principalmente ao aumento da fracção de carbonetos na microestrutura, como o verificado por Dogan et al. [5] para ferros com 15 e 26 %Cr. De referir que os números à frente do símbolo “±” representam o desvio-padrão.

As durezas nas superfícies arrefecidas contra a chapa metálica são superiores às durezas obtidas na superfície oposta, 480 ± 15 HV 30 para a liga 16 %Cr, 540 ± 20 HV 30 para a liga 20 %Cr e 710 ± 60 HV30 para a liga 27 %Cr, resultado de apresentarem uma fracção de carbonetos superior e uma estrutura mais fina. Verifica-se que a diferença de dureza entre a superfície arrefecida em contacto com areia e a superfície em contacto com a chapa metálica aumenta da seguinte ordem: liga 16 %Cr em 25 pontos, liga 20 %Cr em 70 pontos e em 170 pontos a liga 27 %Cr, ou seja, quanto maior a percentagem em carbono e cromo da liga mais a dureza varia com a taxa de arrefecimento imposta durante a solidificação.

Na tabela 8, estão apresentados os valores de macrodurezas e microdurezas medidos nas 3 ligas no estado bruto de vazamento. As macrodurezas obtidas representam a média de 5 indentações e as microdurezas a média de 10 indentações. Só foram realizadas microdurezas na superfície arrefecida em contacto com areia em cada liga, uma vez que a superfície arrefecida em contacto com a chapa metálica apresentava uma estrutura demasiado fina nas ligas 20 e 27 %Cr para se conseguir medir durezas nas diferentes fases.

Tabela 8 - Microdurezas e macrodurezas Vickers das 3 ligas no estado bruto de vazamento

	Superfície em contacto com areia		Superfície em contacto com a chapa metálica (HV 30)
Liga 16 %Cr	Matriz HV 0,05	375 ± 20	480 ± 15
	Eutético HV 0,1	545 ± 55	
	HV 30	455 ± 5	
Liga 20 %Cr	Matriz HV 0,05	395 ± 30	540 ± 20
	Eutético HV 0,1	615 ± 20	
	HV 30	470 ± 5	
Liga 27 %Cr	Matriz HV 0,05	410 ± 30	710 ± 40
	Eutético HV 0,1	610 ± 40	
	Carbonetos primários HV 0,05	1674 ± 110	
	HV 30	540 ± 15	

Nota: Os números após “±” representam o desvio-padrão

Em relação às microdurezas verifica-se que a matriz austenítica em todas as ligas apresenta uma dureza inferior ao eutético. Isto deve-se ao facto de o eutético ser constituído por austenite e carbonetos eutéticos, carbonetos esses que apresentam uma elevada dureza, contribuindo para a obtenção de durezas superiores nessas zonas. Em relação às durezas medidas na matriz de cada liga verifica-se que a liga 16 %Cr apresenta a dureza mais baixa 375 ± 20 HV 0,05, seguida da liga 20 %Cr com 395 ± 30 HV 0,05 e com uma dureza superior a liga 27 %Cr com 410 ± 30 HV 0,05. Isto tem a ver com o aumento do cromo dissolvido na austenite que provoca o aumento de dureza por solução sólida. O rácio Cr/C dá-nos uma ideia sobre o cromo que não se encontra na forma combinada nos

carbonetos. Calculando o rácio Cr/C para cada liga, verifica-se que a liga 16 %Cr apresenta um rácio inferior relativamente às ligas 20 e 27 %Cr, 5,7, para 7,1 e 7,7 respectivamente, logo é de esperar que apresente um teor em crómio em solução na austenite inferior.

5.1.4. Partição dos elementos

Foram realizadas várias microanálises por raios-X para cada uma das 3 ligas no estado bruto de vazamento para avaliar a partição dos elementos de liga entre a austenite e a fase carboneto. Os resultados irão ser apresentados de seguida. Os espectros de composição química obtidos apresentam-se no anexo B.

5.1.4.1. Liga 16 %Cr

Na figura 22 estão representadas as diferentes zonas onde foram realizadas microanálises. Os resultados das microanálises encontram-se na tabela 9.

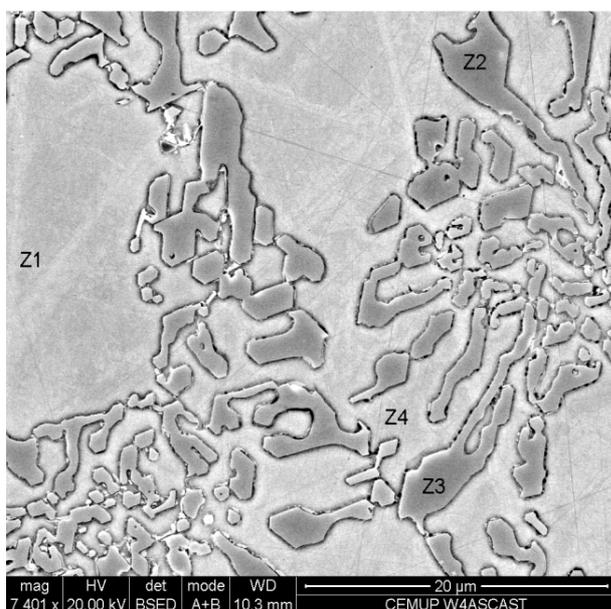


Figura 22 - Imagem obtida em microscopia electrónica de varrimento da liga 16 %Cr no estado bruto de vazamento; ataque: Villela 5s

Tabela 9 - Microanálises efectuadas para a liga 16 %Cr

Elemento	Teor na Liga (%)	Carboneto eutético (%) (Z2 e Z3)	Austenite eutética (%) (Z4)	Austenite proeutética (%) (Z1)
Si	0,6	0,2	1,1	1,0
Mo	---	0,4	0,5	0,3
Cr	16	44,3	9,6	10,6
Mn	1,2	1,1	1,5	1,3
Ni	>1	0,3	1,4	1,5
Cu	---	0,2	0,3	0,3

A tendência de um elemento em se repartir pela matriz ou pelos carbonetos pode ser determinada pelo rácio de partição, definido como o teor de um elemento no carboneto dividido pelo teor do mesmo elemento na matriz. Deve-se de ter em atenção contudo ao significado do teor de um elemento na matriz, uma vez que pode ser determinado na austenite proeutética ou na austenite eutética, apresentando valores diferentes [3]. A tabela 10 apresenta os rácios de partição para o caso de um ferro fundido branco de alto crómio com a composição 3C-15Cr-1Mo, em conjunto com os valores obtidos neste estudo para a liga 16 %Cr.

A literatura refere que a maioria do crómio nos ferros fundidos brancos de alto crómio encontra-se na forma combinada com o carbono nos carbonetos, apresentando-se na matriz em teores relativamente baixos, quer na eutética ou proeutética [4]. As determinações realizadas neste trabalho estão de acordo com a literatura: o crómio sendo um forte formador de carbonetos está presente maioritariamente nos carbonetos, como se pode ver pela tabela 9. Os elementos que não apresentam a tendência em formar carbonetos, como o silício e níquel apresentam-se na sua maioria na matriz. O cobre e molibdénio apresentam-se em quantidades muito baixas, não sendo possível retirar conclusões das microanálises efectuadas. O manganês como era esperado segrega-se parcialmente para os carbonetos [4].

Tabela 10 - Rácio de partição para os diferentes elementos (M) numa liga 15-16 %Cr

Rácio de partição	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	Si
Dados da literatura ($M_{\text{carboneto}}/M_{\text{matriz}}$)	4,8	n. d.	1,3	Na	0,2	Na
Dados deste trabalho ($M_{\text{carboneto}}/M_{\text{austenite eutética}}$)	4,6	0,7	0,7	0,8	0,2	0,2
Dados deste trabalho ($M_{\text{carboneto}}/M_{\text{austenite proeutética}}$)	4,2	0,7	0,8	1,3	0,2	0,2

n. d.: não determinado

Comparando-se os rácios de partição do crómio entre carboneto/austenite eutética e carboneto/austenite proeutética, 4,2 e 4,6 respectivamente, verifica-se que a austenite eutética se encontra mais pobre neste elemento que a proeutética. Isto verifica-se devido à menor distância de difusão que se verifica entre os carbonetos e austenite eutética. O manganês como é um elemento que pode segregar parcialmente para os carbonetos apresenta um rácio de partição mais elevado que elementos como o níquel e silício, contudo inferior comparando com o crómio elemento com mais tendência em formar carbonetos.

5.1.4.2. Liga 20 %Cr

Nesta liga foram efectuadas microanálises em 2 campos, representados nas figuras 23 e 24. Na figura 23 é possível observar a presença de um carboneto a branco denunciando a presença de um elevado teor em molibdénio, tendo sido realizadas microanálises nas zonas representadas na figura. Na figura 24 está representado um outro campo, onde não se verifica a presença de carbonetos a branco, onde foram realizadas microanálises nas zonas assinaladas. Nas tabelas 11 e 13 apresentam-se os resultados obtidos das microanálises nas diferentes zonas assinaladas nas figuras 23 e 24 respectivamente.

Na tabela 12 estão representados os rácios de partição dos diferentes elementos para o caso de um ferro com a composição 3C-20Cr-2Mo em conjunto com os valores obtidos para a liga 20 %Cr neste estudo, no campo representado na figura 23.

Observando as tabelas 11 e 12, verifica-se que as partes claras dos carbonetos eutéticos são ricas em molibdénio, apresentando um teor deste elemento superior ao do crómio e um elevado rácio de partição que indica a sua forte tendência em segregar para os carbonetos. Adicionalmente, carbonetos próximos destas zonas apresentam teores em molibdénio superiores aos medidos em outros campos como se pode observar pela tabela 13, todavia apresentam um teor em crómio inferior. A zona da matriz eutética, que apresenta uma textura diferente à restante matriz, apresenta teores em molibdénio superiores e de crómio inferiores à austenite proeutética neste campo de observação. Os carbonetos que envolvem esta zona apresentam as extremidades mais claras, denunciando a presença de teores elevados de molibdénio. Estes resultados sugerem que a partição dos elementos está longe do equilíbrio, havendo grandes depósitos de molibdénio em certas zonas. De notar que nas zonas em que o teor em molibdénio é mais elevado, o teor em crómio é mais baixo como se pode comprovar pelos valores de 11% para as zonas claras dos carbonetos eutéticos e 6,6% na matriz eutética. Além do mais o rácio de partição verificado para o crómio entre o carboneto a branco e a austenite proeutética (0,9) e eutética (1,7) é bastante baixo em comparação com dados da literatura, talvez resultado do molibdénio ser um elemento mais carburígeno que o crómio que impede a partição do crómio para os carbonetos.

Verifica-se que a austenite proeutética apresenta-se mais empobrecida em molibdénio do que a eutética que não é o esperado para elementos fortes formadores de carbonetos, o oposto acontece para o crómio. Este comportamento já foi referido na literatura [3] dando mais uma indicação que a partição dos elementos está longe das condições de equilíbrio.

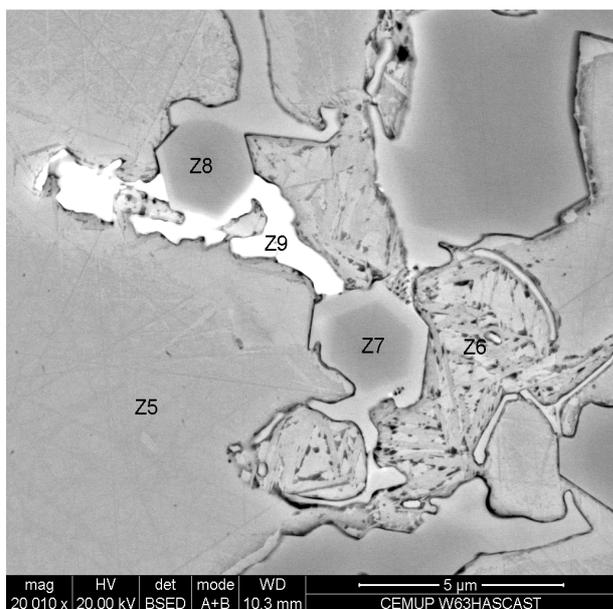


Figura 23 - Imagem obtida em microscopia electrónica de varrimento da liga 20 %Cr no estado bruto de vazamento de uma zona mais clara onde se realizaram microanálises; ataque: Vilella 5s

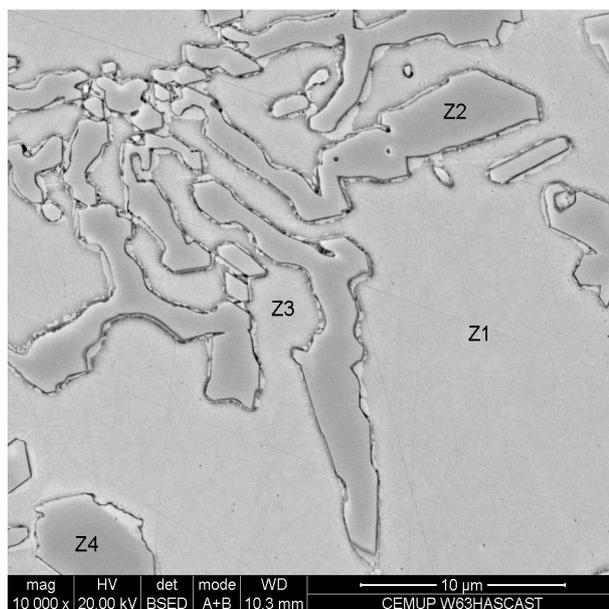


Figura 24 - Imagem obtida em microscopia electrónica de varrimento da liga 20 %Cr no estado bruto de vazamento onde se observam as zonas onde se realizaram microanálises; ataque: Vilella 5s

Tabela 11 - Microanálises efectuadas para a liga 20 %Cr nas zonas indicadas na figura 23

Elemento	Teor na liga (%)	Carboneto eutético (%) (Z7 e Z8)	Carboneto eutético zonas brancas (%) (Z9)	Matriz eutética (%) (Z6)	Austenite proeutética (%) (Z5)
Si	0,6	0,3	0,4	1,4	1,1
Mo	1,0	5,2	48,4	2,9	0,7
Cr	20	41,7	11,0	6,6	12,0
Mn	0,9	1,2	0,8	1,2	1,0
Ni	0,5	0,2	0,3	0,6	0,5
Cu	0,4	0,2	0,4	0,4	0,4

Nota - Foi representada a média quando se realizou mais de uma microanálise para a mesma fase

Tabela 12 - Rácio de partição para os diferentes elementos (M) numa liga 20 %Cr

Rácio de partição	Si	Mo	Cr	Mn	Ni	Cu
Dados da literatura ($M_{\text{carboneto}}/M_{\text{matriz}}$)	0,0	2,2	4,5	1,0	0,0	0,0
Dados deste trabalho ($M_{\text{carboneto eutético (Zonas brancas)}}/M_{\text{matriz eutética}}$)	0,3	16,7	1,7	0,7	0,5	1,0
Dados deste trabalho ($M_{\text{carboneto eutético (Zonas Brancas)}}/M_{\text{austenite proeutética}}$)	0,4	69,1	0,9	0,8	0,6	1,0
Dados deste trabalho ($M_{\text{carboneto eutético}}/M_{\text{matriz eutética}}$)	0,2	1,8	6,3	1,0	0,3	0,5
Dados deste trabalho ($M_{\text{carboneto eutético}}/M_{\text{austenite proeutética}}$)	0,3	7,4	3,5	1,2	0,4	0,5

É possível verificar que elementos sem tendência em formar carbonetos, como o níquel e cobre, estão presentes em maior quantidade nos carbonetos eutéticos a branco (ricos em molibdénio) do que nos carbonetos eutéticos ricos em crómio; o contrário acontece para os elementos crómio (forte formador de carbonetos) e manganês (que se reparte entre a matriz e os carbonetos).

O crómio e molibdénio, elementos com elevada afinidade para o carbono, repartem-se principalmente para a fase carboneto. No entanto, no campo da figura 24 (sem a presença de carbonetos a branco) o molibdénio apresenta uma menor tendência em segregar-se para a fase carboneto do que no campo onde se observava carbonetos a branco. Isto pode ser resultado do maior teor em molibdénio presente na zona onde se observam carbonetos a branco.

Era de esperar que a austenite eutética estivesse mais empobrecida nestes elementos do que a proeutética, pelas razões referidas a quando da discussão da liga 16 %Cr. No entanto, tal como no campo da figura 23, a austenite proeutética encontra-se mais empobrecida em crómio do que a eutética; contudo o molibdénio não se altera. Este comportamento indica que a partição está longe das condições de equilíbrio, como se pode ver na tabela 14.

Tabela 13 - Microanálises efectuadas para a liga 20 %Cr nas zonas indicadas na figura 24

Elemento	Carboneto eutético (%)	Austenite eutética (%)	Austenite proeutética (%)
Si	0,2	1,2	1,0
Mo	1,5	0,8	0,8
Cr	46,2	15,4	12,6
Mn	1,0	1,1	1,1
Ni	0,1	0,5	0,8
Cu	0,1	0,5	0,6

Tabela 14 - Rácio de partição para os diferentes elementos (M) na liga 20 %Cr

Rácio de partição	Si	Mo	Cr	Mn	Ni	Cu
Dados deste trabalho ($M_{\text{carboneto}}/M_{\text{austenite eutética}}$)	0,2	1,9	3,0	0,9	0,2	0,2
Dados deste trabalho ($M_{\text{carboneto}}/M_{\text{austenite proeutética}}$)	0,2	1,9	3,7	0,9	0,1	0,2

5.1.4.3. Liga 27 %Cr

Nas figuras 25 e 26 estão representadas as zonas onde se realizaram as microanálises. Nas tabelas 15 e 16 estão representados os resultados das microanálises efectuadas em cada figura e os rácios de partição, respectivamente.

Pelas microanálises efectuadas à liga 27%Cr verifica-se que os carbonetos primários apresentam-se mais ricos em cromo do que os eutéticos, pelo facto de existir uma quantidade considerável de cromo que é consumida durante a formação dos carbonetos primários, ficando o líquido que resta com um menor teor em cromo, levando à formação de carbonetos eutéticos com um teor em cromo inferior. Os teores de cromo e molibdénio na austenite eutética são inferiores ao da austenite proeutética como esperado [4]. Na tabela 16 estão apresentados os rácios de partição determinados neste estudo e de um ferro com a composição 3,7C-26Cr-0,3Mo [4].

É possível verificar (tabela 15) que a austenite no interior do carboneto apresenta uma composição próxima à da austenite proeutética. Isto não era esperado uma vez que a formação do carboneto primário devia empobrecer em cromo e molibdénio a austenite embebida no carboneto, ficando esta com uma composição próxima da austenite eutética e não o contrário.

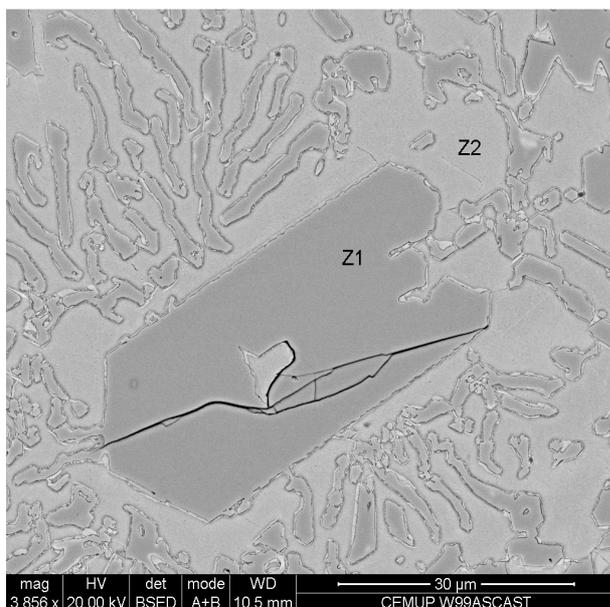


Figura 25 - Imagem obtida em microscopia electrónica de varrimento da liga 27 %Cr no estado bruto de vazamento; ataque: Villela 5s

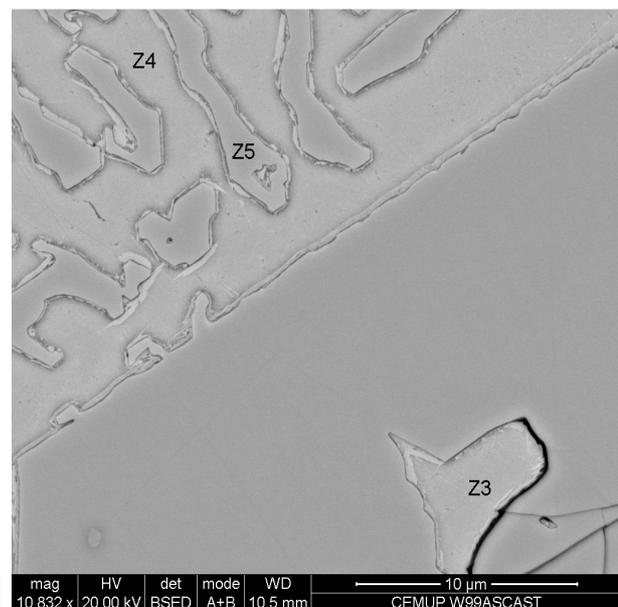


Figura 26 - Imagem obtida em microscopia electrónica de varrimento da liga 27 %Cr no estado bruto de vazamento; ataque: Villela 5s

Durante a observação da amostra no microscópio electrónico de varrimento verificou-se a presença de uma “casca” (fig. 27, Z6) a envolver os carbonetos, tanto eutéticos como primários, dando a entender estarmos na presença de uma outra fase, como se pode observar na figura 27. No entanto ao realizar microanálises nessa zona e comparando com a austenite adjacente a essa zona, Z6 e Z7 respectivamente da figura 27, verificou-se que a composição dessas zonas era idêntica, como se pode observar na tabela 17. De referir que esta “casca” a envolver os carbonetos também se observava nas ligas 16 e 20 %Cr.

Tabela 15 - Microanálises efectuadas para a liga 27 %Cr nas zonas indicadas nas figuras 25 e 26

Elemento	Teor na liga (%)	Carboneto Primário (Z1) (%)	Carbonetos eutéticos (Z5) (%)	Austenite eutética (Z4) (%)	Austenite proeutética (Z2) (%)	Austenite nos carbonetos (Z3) (%)
Si	0,7	0,2	0,3	1,1	1,0	1,2
Mo	0,6	0,3	0,6	0,3	0,6	0,6
Cr	27	56,6	52,6	13,6	14,4	14,2
Mn	0,9	0,7	0,8	1,0	1,0	1,2
Ni	0,5	0,1	0,2	0,8	0,6	0,4
Cu	0,5	0,3	0,1	1,0	1,0	0,7

Tabela 16 - Rácio de partição para os diferentes elementos (M) numa liga 26-27 %Cr

Rácio de partição	Si	Mo	Cr	Mn	Ni	Cu
Dados da literatura ($M_{\text{carboneto}}/M_{\text{matriz}}$)	0,0	1,0	5,1	1,0	0,0	N.A.
Dados deste trabalho ($M_{\text{carboneto eutético}}/M_{\text{austenite eutética}}$)	0,3	2,0	3,9	0,8	0,2	0,1
Dados deste trabalho ($M_{\text{carboneto eutético}}/M_{\text{austenite proeutética}}$)	0,3	1,0	3,6	0,8	0,3	0,1
Dados deste trabalho ($M_{\text{carboneto primário}}/M_{\text{austenite no carboneto}}$)	0,2	0,5	4,0	0,6	0,2	0,4
Dados deste trabalho ($M_{\text{carboneto primário}}/M_{\text{austenite proeutética}}$)	0,2	0,5	3,9	0,7	0,2	0,3

5.2. Recozimentos de amaciamento

5.2.1. Liga 16%Cr

Em primeiro lugar foi realizado um recozimento que consistiu num estágio realizado a 1080°C com a duração de 4,5h seguido de arrefecimento a 6°C/h até 500°C (taxa de arrefecimento mínima permitida pelo forno neste intervalo de temperaturas) seguindo-se um arrefecimento no forno. O objectivo deste recozimento foi de obter uma microestrutura de equilíbrio à temperatura ambiente. Durante o estágio realizado a 1080°C carbonetos secundários precipitam empobrecendo a austenite em elementos como o crómio e carbono. Com o subsequente arrefecimento lento a 6°C/h, carbonetos adicionais precipitam da austenite destabilizando a austenite até cerca de 760°C [2]. A transformação em perlite ocorre no arrefecimento posterior, obtendo-se assim uma estrutura próxima do equilíbrio. Na figura 28 está representada a microestrutura obtida. A dureza de 305±10 HV 30 obtida indica que existiu uma diminuição acentuada da dureza da amostra em relação ao estado as-cast (450±5 HV 30). Pela observação da microestrutura (figura 28) e dureza obtida na matriz 285±15 HV 0,05 verifica-se que estamos na presença de uma matriz ferrítica com carbonetos secundários embebidos resultante da extensa precipitação de carbonetos verificada durante o estágio a 1080°C e posterior arrefecimento a 6°C/h. No

entanto existem zonas onde se observa a presença de perlite na matriz. Observa-se também uma alteração nos carbonetos eutéticos, parecendo ter havido uma dissolução durante o estágio e posterior arrefecimento lento desde 1080°C, contribuindo também para a diminuição da dureza.

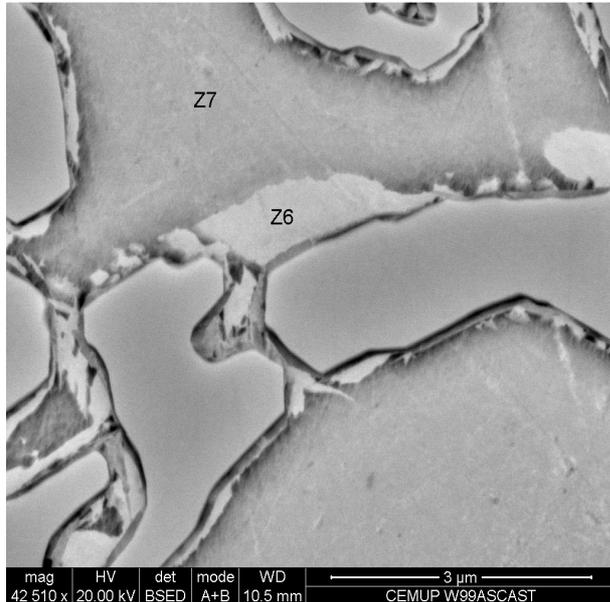


Figura 27 - Imagem obtida em microscopia electrónica de varrimento da liga 27 %Cr no estado bruto de vazamento; ataque: Villela 5s

Tabela 17 - Microanálises efectuadas para a liga 27 %Cr nas zonas indicadas na figura 27

Elemento	Z6 (%)	Z7 (%)
Si	1,0	1,1
Mo	0,4	0,4
Cr	13,0	13,1
Mn	1,1	0,9
Ni	0,6	0,5
Cu	1,0	1,0

5.2.1.1. Recozimentos de estágio simples

A literatura indica duas temperaturas para a realização do recozimento de amaciamento de estágio simples. Um realizado entre 740 e 780°C com estágio de 4 a 8h e arrefecimento no forno até 300°C [5]. Um outro realizado entre 690 e 705°C por um longo período de tempo que depende da liga [1] [2]. Com base na literatura foram realizados tratamentos a 760°C e a 700°C de forma a verificar as alterações que poderiam advir desta diferença de 60°C de temperatura. Observando o diagrama de equilíbrio da figura 3 pág.7, verifica-se que para esta liga a 700°C estamos claramente num domínio ferrite + carbonetos e que a 760°C não é claro na figura, porque poderemos estar num domínio ferrite + austenite + carbonetos ou no domínio austenite + carbonetos. A 700°C como estamos num domínio ferrite + carbonetos, ocorre a transformação isotérmica da austenite em perlite. A 760°C a liga poderá estar num domínio austenite + carbonetos, onde ocorre a

precipitação de carbonetos de crómio que destabilizam a austenite, não ocorrendo a transformação isotérmica da austenite em perlite, ou num domínio ferrite + austenite + carbonetos, onde ocorre a precipitação de carbonetos de crómio, ocorrendo apenas uma transformação isotérmica da austenite em perlite parcial, qualquer que seja o tempo de estágio a esta temperatura. Nas figuras 29 e 30 estão representadas as microestruturas obtidas após recozimentos a 760°C/6h e 700°C/6h com arrefecimentos ao ar calmo, respectivamente.

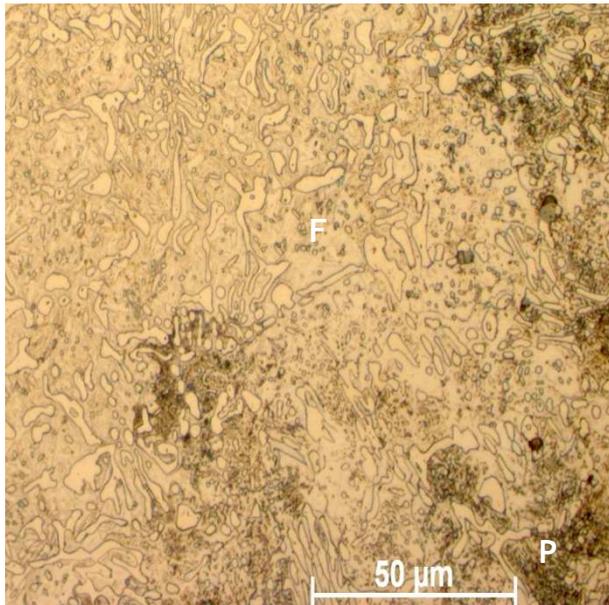


Figura 28 - Microestrutura da liga 16 %Cr obtida após aquecimento a 1080°C/4,5h seguido de arrefecimento a 6°C/h até 500°C, arrefecimento no forno até à temperatura ambiente; objectiva 50x; ataque: Villela 15s
F- ferrite + carbonetos secundários
P - perlite

Pela observação da microestrutura (figura 29) obtida após recozimento a 760°C/6h seguido de arrefecimento ao ar calmo e pela dureza obtida 670 ± 20 HV 30, muito superior à obtida no estado as-cast 455 ± 5 HV 30, podemos dizer que a 760°C estamos no domínio austenite + carbonetos, obtendo-se após recozimento uma matriz constituída por martensite + carbonetos secundários e austenite residual. No entanto, com o aumento do tempo de estágio de 6h para 24h podemos observar o aparecimento de perlite na microestrutura figura 31, que pode ter-se formado durante o estágio isotérmico, sendo pouco provável que se tenha formado durante o arrefecimento ao ar, isto porque o arrefecimento ao ar é suficiente para impedir a transformação da austenite em perlite nestes ferros [1]. A dureza também diminui com o aumento do tempo de estágio, de 670 ± 20 HV 30 para 595 ± 10 HV 30 resultado do aparecimento de perlite na microestrutura e também pela diminuição do teor em carbono da martensite formada durante o arrefecimento (este fenómeno irá ser explicado mais à frente nos tratamentos de endurecimento), no entanto ainda superior ao estado as-cast. A realização de um arrefecimento no forno após estágio a 760°C, resulta numa diminuição da dureza em relação à verificada no arrefecimento ao ar calmo, que pode ser resultado de uma

transformação adicional da austenite em perlite durante o arrefecimento no forno, obtendo-se uma dureza de 480 ± 15 HV 30 após 24h de estágio, contudo ainda superior à obtida no estado as-cast.

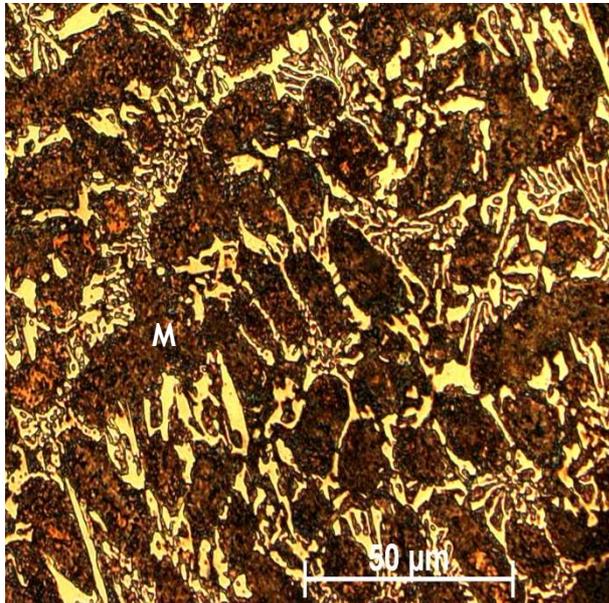


Figura 29 - Microestrutura da liga 16 %Cr obtida após recozimento a 760°C/6h seguido de arrefecimento ao ar calmo; objectiva 50x; ataque: Vilella 15s
M - martensite + carbonetos secundários

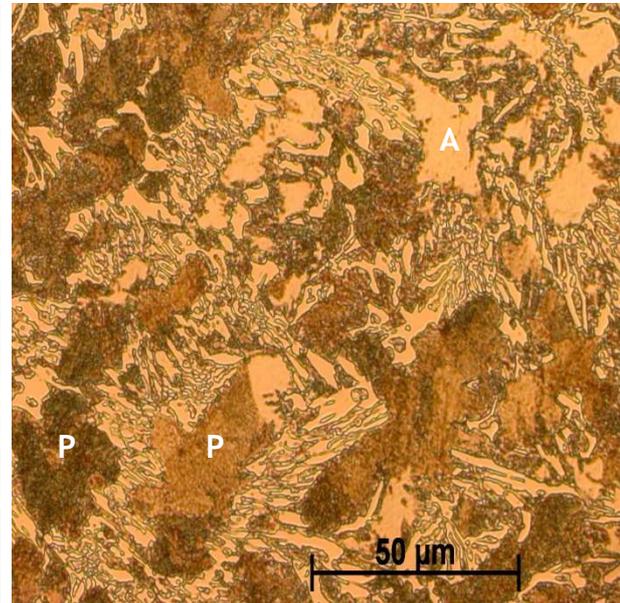


Figura 30 - Microestrutura da liga 16 %Cr obtida após recozimento a 700°C/6h seguido de arrefecimento ao ar calmo; objectiva 50x; ataque: Vilella 15s
A - austenite + carbonetos terciários
P - perlite

No recozimento efectuado a 700°C/6h seguido de arrefecimento ao ar verifica-se que a dureza não se altera em relação ao estado as-cast. Foram realizadas microdurezas nas zonas mais claras e escuras da matriz (fig. 30) obtendo-se 450 ± 40 e 400 ± 25 HV 0,05 respectivamente, que nos indica estarmos na presença de austenite com uma pequena quantidade de carbonetos terciários embebidos nas zonas mais claras da matriz e perlite nas zonas mais escuras. Com o aumento do tempo de estágio a dureza diminui até às 24h de estágio chegando a 390 ± 5 HV 30, resultado do aumento da fracção de perlite formada durante o estágio isotérmico, diminuindo pouco significativamente com o aumento do tempo de estágio. Nos recozimentos efectuados a 700°C para os mesmos tempos de estágio obtiveram-se sempre durezas inferiores em relação aos efectuados a 760°C qualquer que fosse o meio de arrefecimento após estágio a 760°C, ar calmo ou forno. Isto poderá ter a ver com o facto de o arrefecimento no forno (cerca de 120°C/h) após estágio a 760°C não ser suficientemente lento para que o material se mantenha no domínio ferrite + carbonetos o tempo necessário para ocorrer uma decomposição da austenite em perlite de forma a obter-se um amaciamento significativo, ficando a austenite não transformada em condições de se transformar em martensite no arrefecimento.

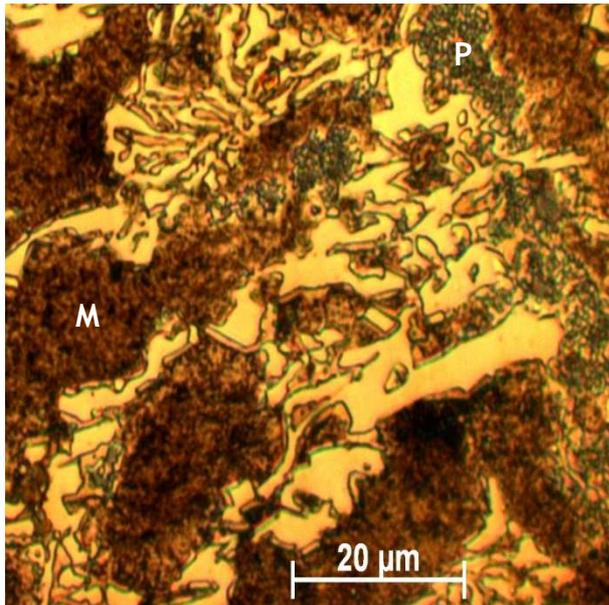


Figura 31- Microestrutura da liga 16 %Cr obtida após recozimento a 760°C/24h seguido de arrefecimento ao ar calmo; objectiva 100x; ataque: Villela 15s
M - martensite + carbonetos secundários
P - perlite

5.2.1.2. Recozimento de estágio duplo

O recozimento de estágio duplo consiste na realização de um primeiro estágio no domínio austenite + carbonetos seguido de um estágio no domínio ferrite + carbonetos. Durante o estágio realizado no domínio austenite + carbonetos dá-se a precipitação de carbonetos secundários na austenite diminuindo o teor desta em elementos de liga e no segundo estágio ocorre a decomposição da austenite em perlite.

De forma a determinar a temperatura óptima no domínio austenite + carbonetos para realização dos recozimentos, procedeu-se à realização de recozimentos de estágio duplo nos quais foram variadas as temperaturas de primeiro estágio, 920, 960, 1000, 1040 e 1080°C, com tempo de estágio de 4,5h. Após o primeiro estágio efectuado no domínio austenite + carbonetos seguiu-se um arrefecimento no forno até 700°C, temperatura à qual se realizou o segundo estágio de decomposição durante 6h. O critério utilizado na escolha da temperatura de destabilização foi o da menor dureza obtida após tratamento. Os valores das durezas resultantes encontram-se representados na figura 32.

Pela observação do gráfico da figura 32 verifica-se que a menor dureza foi obtida para o recozimento no qual foi realizado um primeiro estágio a 920°C/4,5h. No entanto, neste recozimento obteve-se um endurecimento e não um amaciamento, obtendo-se uma dureza de 535 ± 100 HV 30. Isto deve-se ao facto de o segundo estágio realizado a 700°C/6h não ser suficiente para transformar toda a austenite destabilizada em perlite, obtendo-se uma matriz constituída por perlite e martensite (formada a partir da austenite que não se transformou durante o estágio isotérmico a 700°C), que se pode comprovar pela elevada dispersão dos valores de dureza e pelas microdurezas da matriz obtidas, 685 ± 45 HV 0,05

nas zonas claras (martensite) e de 400 ± 50 HV 0,05 nas zonas escuras (perlite) da matriz que se podem observar na figura 33.

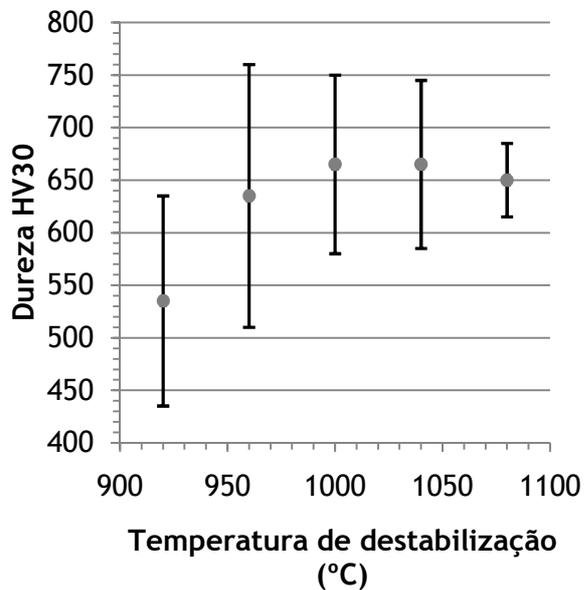


Figura 32 - Variação da dureza após recozimento de estágio duplo com a temperatura do primeiro estágio (duração de 4,5h); o segundo estágio foi realizado a 700°C durante 6h

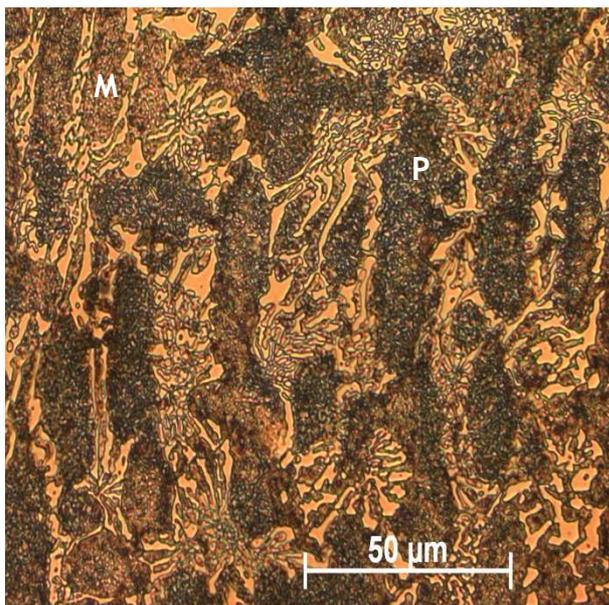


Figura 33 - Microestrutura da liga 16 %Cr obtida após recozimento de estágio duplo 920°C/4,5h + 700°C/ 6h seguido de arrefecimento ao ar calmo; objectiva 50x; ataque: Vilella 15s
M - martensite + carbonetos secundários
P - perlite + carbonetos secundários

De seguida, foram realizados recozimentos que consistiam num primeiro estágio realizado a 920°C/4,5h seguido de um segundo estágio a 700°C tendo-se variado o tempo de estágio, 12, 24, 48 e 96h de forma a avaliar o efeito da realização de um primeiro estágio no domínio austenite + carbonetos antes do estágio realizado no domínio ferrite + carbonetos. Os valores das durezas obtidos nestes recozimentos estão apresentados na figura 34, para além dos obtidos para os recozimentos de estágio simples realizados a 700 e 760°C.

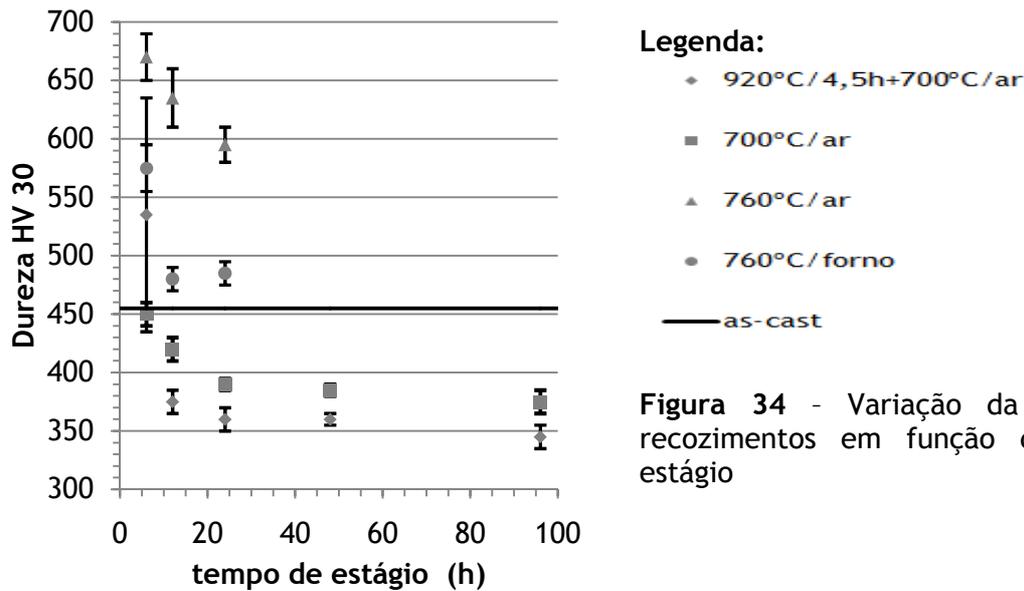


Figura 34 - Variação da dureza após recozimentos em função do tempo de estágio

Pela figura 34 é possível observar que nos recozimentos realizados a 700°C e de estágio duplo são obtidas as menores durezas. Verifica-se que no recozimento de estágio duplo se obtêm durezas inferiores, com excepção das 6h de estágio, em relação ao recozimento isotérmico efectuado a 700°C. Isto já se verificou noutros trabalhos e tem a ver com o facto de a transformação da austenite em perlite ser mais intensa, devido ao estágio realizado no domínio austenite + carbonetos anterior diminuir o teor em elementos de liga na austenite tornando-a menos estável [3]. No entanto, a dureza é superior mesmo após 96h de estágio a 700°C à verificada no tratamento que consistiu num estágio a 1080°C/4,5h seguido de arrefecimento a 6°C/h. Esta menor dureza verificada no tratamento realizado a 1080°C deve-se à matriz obtida ser maioritariamente ferrítica, mais macia em comparação com a matriz perlítica obtida no recozimento de estágio duplo.

A dureza diminui significativamente até às 24h de estágio tanto no recozimento de estágio duplo como de estágio simples a 700°C, diminuindo menos intensamente com o prolongar do estágio até às 96h. Nas figuras 35 e 36 é possível observar as microestruturas obtidas após 24h de estágio a 700°C no recozimento de estágio duplo e de estágio simples, respectivamente. Nas microestruturas obtidas para tempos superiores de estágio não se observam diferenças em relação às obtidas nas figuras seguintes. Verifica-se que a perlite formada no recozimento de estágio duplo (figura 35) apresenta-se mais escura do que a perlite formada no recozimento de estágio simples, devido à presença de carbonetos secundários formados durante o primeiro estágio realizado a 920°C/4,5h, não estando presentes no recozimento de estágio simples.

Para as ligas 20 e 27 %Cr irão ser apresentados os resultados dos recozimentos realizados todos em conjunto, uma vez que grande parte da discussão realizada para a liga 16 %Cr se aplica às restantes ligas.

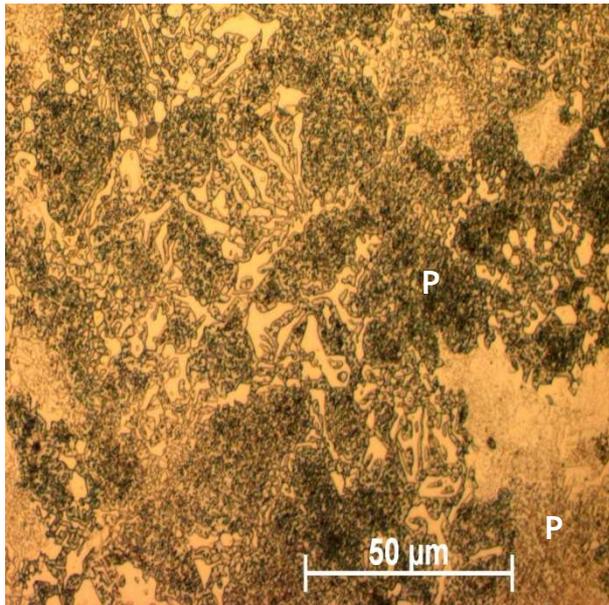


Figura 35 - Microestrutura da liga 16 %Cr obtida após recozimento de estágio duplo 920°C/4,5h + 700°C/ 24h seguido de arrefecimento ao ar calmo; objectiva 50x; P - perlite + carbonetos secundários

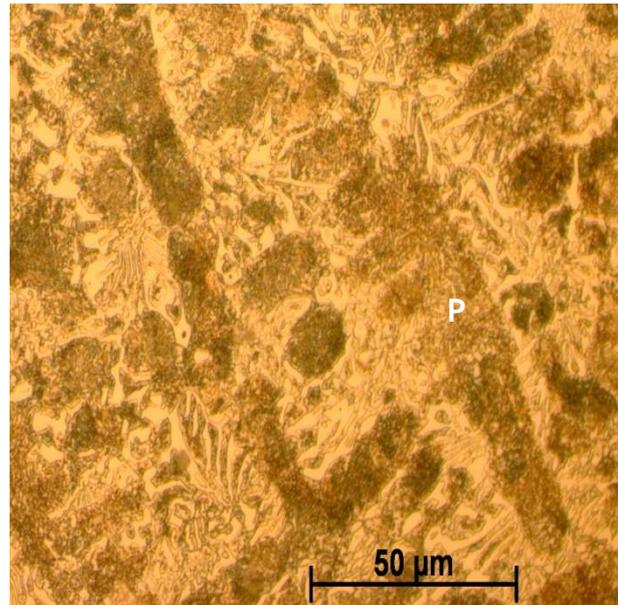


Figura 36 - Microestrutura da liga 16 %Cr obtida após recozimento de estágio simples 700°C/ 24h seguido de arrefecimento ao ar calmo; objectiva 50x; ataque: Villela 15s P - perlite

5.2.2. Liga 20 %Cr

Tal como na liga 16 %Cr foi realizado um recozimento que consistiu no aquecimento a 1080°C/4,5h seguido de um arrefecimento a 6°C/h até 500°C com posterior arrefecimento no forno. Através da dureza medida após este recozimento de 335±15 HV 30, microdureza da matriz de 315±20 HV 0,05 e observação da microestrutura (figura 37) conclui-se que a matriz é constituída maioritariamente por perlite. No entanto, existem zonas indicadas na figura 37, onde é possível observar a presença de zonas da matriz ferríticas, em menor quantidade que na liga 16 %Cr.

Tal como na liga 16 %Cr foram realizados recozimentos com o objectivo de determinar a temperatura de destabilização óptima para a realização dos recozimentos de estágio duplo posteriores, obtendo-se os valores de dureza representados no gráfico da figura 38.

Observando o gráfico da figura 38 verifica-se que as durezas mais baixas foram obtidas para as temperaturas de 920 e 960°C, tendo-se optado pela temperatura de 920°C por ser a mais baixa obtendo-se assim ganhos em termos energéticos e de tempo.

A evolução das durezas resultantes de cada recozimento de estágio simples e de estágio duplo em função do tempo de estágio está representada no gráfico da figura 39.

Tal como na liga 16 %Cr no recozimento de estágio duplo com um segundo estágio a 700°C de 6h obteve-se um endurecimento. Como foi explicado anteriormente este endurecimento deveu-se à formação de martensite como se pode comprovar pela microdureza de 710±40 HV 0,05 obtida para as zonas claras observadas na figura 40. Nas

zonas escuras obteve-se uma dureza de 410 ± 40 HV 0,05 que indica a presença de perlite + carbonetos secundários.

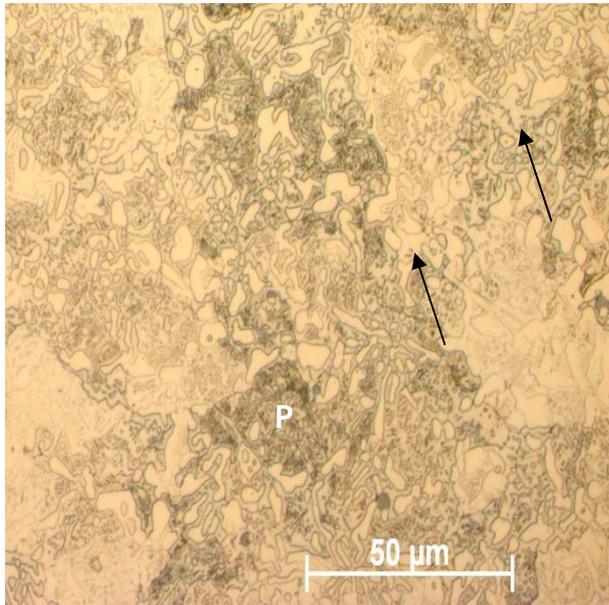


Figura 37 - Microestrutura da liga 20 %Cr obtida após aquecimento a $1080^{\circ}\text{C}/4,5\text{h}$ seguido de arrefecimento a $6^{\circ}\text{C}/\text{h}$ até 500°C e arrefecimento no forno até à temperatura ambiente; objectiva 50x; ataque: Vilella 15s
P - perlite

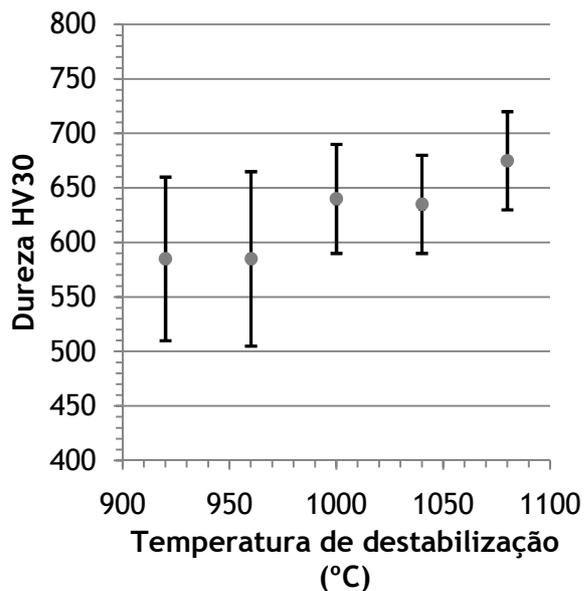
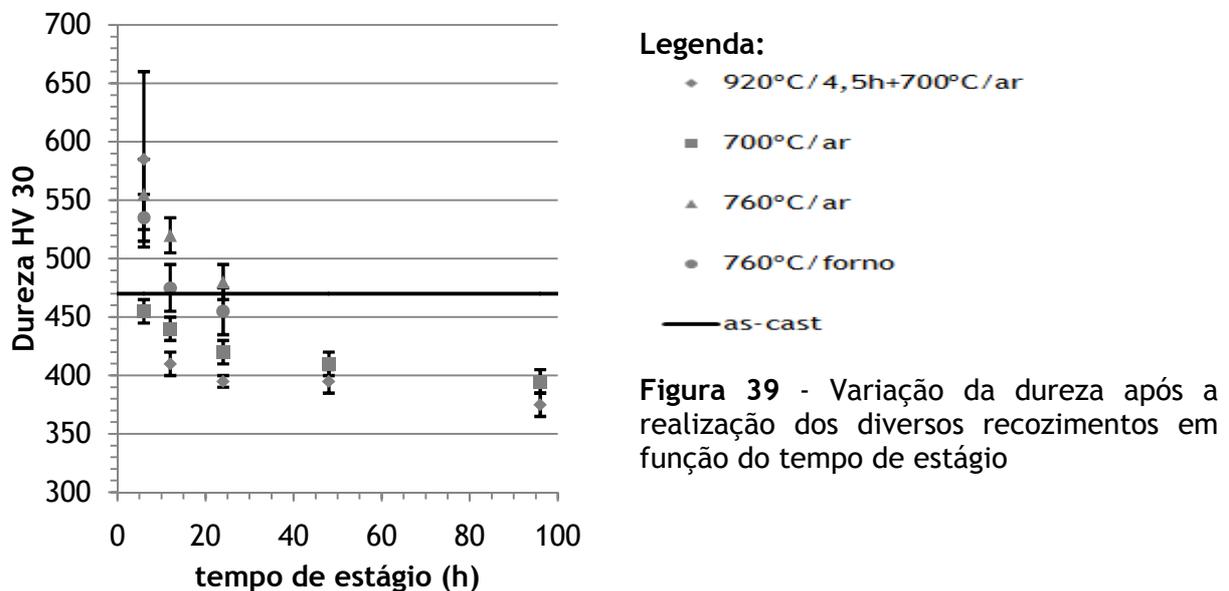


Figura 38 - Variação da dureza após recozimento de estágio duplo com a temperatura do primeiro estágio (duração de 4,5h); o segundo estágio foi realizado a 700°C durante 6h

Na figura 41, está representada uma imagem obtida em microscopia electrónica de varrimento da mesma amostra onde se pode observar a morfologia da perlite, zona mais clara da figura.

Observando o gráfico da figura 39 verifica-se que as durezas obtidas no recozimento realizado a 760°C seguido de arrefecimento ao ar qualquer que seja o tempo de estágio, são superiores às obtidas no estado as-cast. Este endurecimento acontece pelas mesmas razões referidas para a liga 16 %Cr: para além da formação de perlite durante o estágio isotérmico existe a formação da martensite no arrefecimento. Na figura 42 está

representada uma microestrutura obtida após recozimento a 760°C/24h seguido de arrefecimento ao ar.



No recozimento efectuado a 760°C/24h seguido de arrefecimento no forno verifica-se uma diminuição da dureza em relação ao estado as-cast. Durante o estágio isotérmico e o posterior arrefecimento poderá ter-se formado uma fracção de perlite suficiente para causar esta diminuição de dureza. De notar que as durezas obtidas neste material após os recozimentos efectuados a 760°C para ambos os arrefecimentos são inferiores às obtidas para a liga 16 %Cr. O teor em crómio superior em solução na austenite na liga 20 %Cr pode ser a razão. O crómio como é um elemento alfacénio, faz aumentar a temperatura A1, diminuindo possivelmente a fracção de austenite e aumentando a fracção de perlite formada a 760°C. De referir também que a diferença de durezas resultante da alteração do meio de arrefecimento, não é tão significativa na liga 20 %Cr, como o é na liga 16 %Cr, reforçando a ideia que nesta liga a fracção de perlite formada a 760°C seja menor do que na liga 16 %Cr.

Tal como na liga 16 %Cr, os recozimentos isotérmico realizado a 700°C e de estágio duplo resultaram em durezas inferiores aos efectuados a 760°C. Mais uma vez, no recozimento de estágio duplo obtiveram-se durezas ligeiramente inferiores às verificadas para o recozimento isotérmico a 700°C. Para esta liga, em ambos os recozimentos de estágio duplo e a 700°C, existe uma diminuição gradual da dureza com o aumento do tempo de estágio até às 24h mantendo-se com o aumento do tempo de estágio até às 48h, diminuindo de novo com o prolongar do estágio até às 96h. Nas figuras 43 e 44 estão representadas microestruturas obtidas nos recozimentos de estágio duplo 920°C/4,5h + 700°C/24h e de estágio simples 700°C/24h respectivamente, podendo-se observar tal como

para a liga 16 %Cr a perlite formada no recozimento de estágio duplo apresenta-se mais escura ao microscópio óptico em relação à perlite formada no recozimento de estágio simples realizado a 700°C.

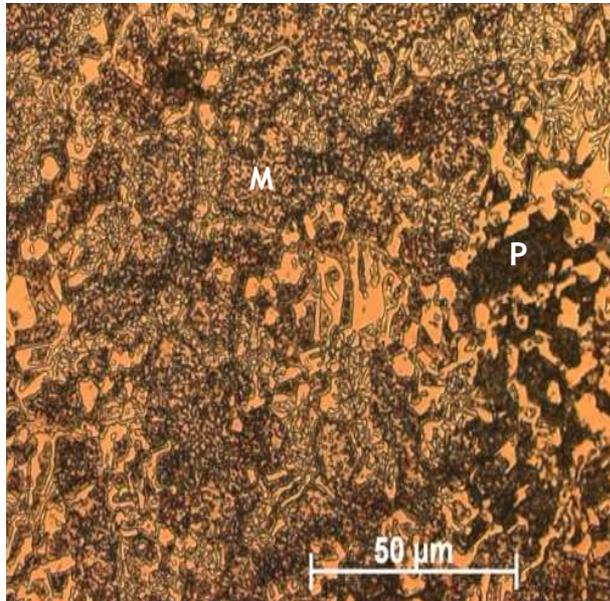


Figura 40 - Microestrutura da liga 20 %Cr obtida após recozimento de estágio duplo 920°C/4,5h + 700°C/ 6h seguido de arrefecimento ao ar calmo; objectiva 50x; ataque: Villela 15s
M - martensite + carbonetos secundários
P - perlite + carbonetos secundários

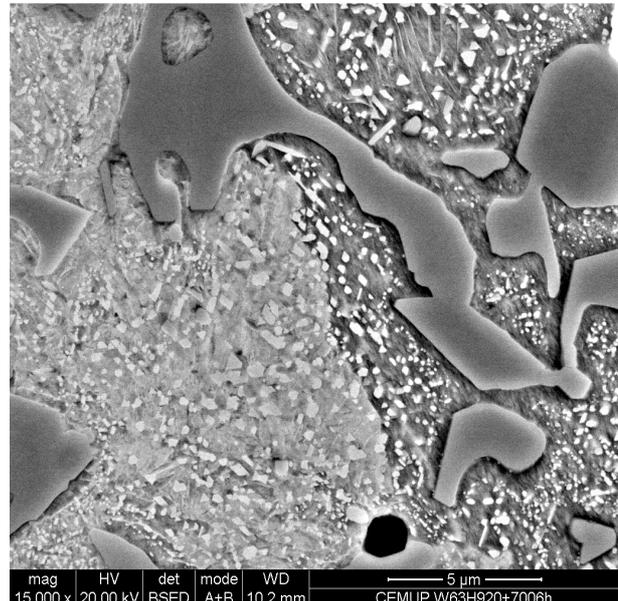


Figura 41 - Imagem obtida em microscopia electrónica de varrimento de uma amostra após recozimento de estágio duplo 920°C/4,5h + 700°C/ 6h seguido de arrefecimento ao ar calmo; ampliação inicial 15000x; ataque: Villela 5s

Tal como na liga 16 %Cr a dureza obtida no recozimento efectuado a 1080°C seguido de arrefecimento lento de 6°C/h é inferior em relação a todos os outros recozimentos.

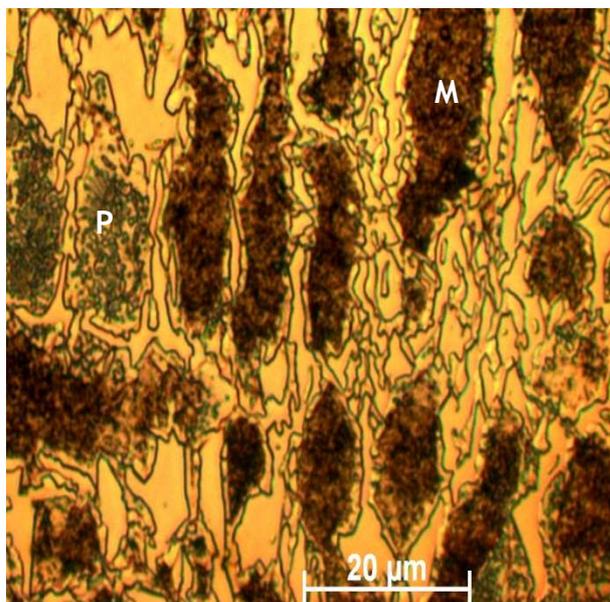


Figura 42 - Microestrutura da liga 20 %Cr obtida após recozimento a 760°C/24h seguido de arrefecimento ao ar calmo; objectiva 100x; ataque: Villela 15s
M - martensite + carbonetos secundários
P - perlite

5.2.3. Liga 27 %Cr

Na figura 45 está representada a microestrutura obtida após recozimento efectuado a 1080°C seguido de arrefecimento a 6°C/h, onde se pode observar a matriz essencialmente perlítica com a dureza de 340 ± 20 HV 0,05, existindo zonas ferríticas na matriz tal como na liga 20 %Cr. Com este recozimento, tal como nas ligas anteriores, obteve-se uma diminuição acentuada da dureza, de 540 ± 15 HV 30 na amostra no estado as-cast para 385 ± 15 HV 30 após a realização deste tratamento.

Na figura 46 está representado o gráfico representativo da evolução da dureza após recozimentos de estágio duplo em função da temperatura de destabilização.

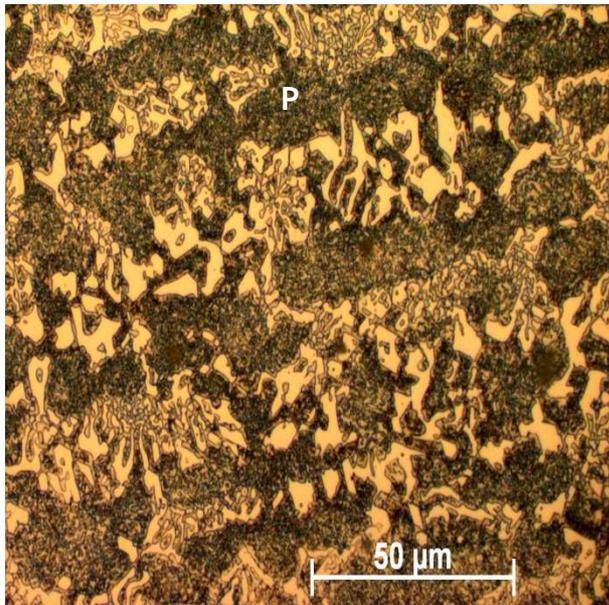


Figura 43 - Microestrutura da liga 20 %Cr obtida após recozimento de estágio duplo 920°C/4,5h + 700°C/ 24h seguido de arrefecimento ao ar calmo; objectiva 50x; P - perlite + carbonetos secundários

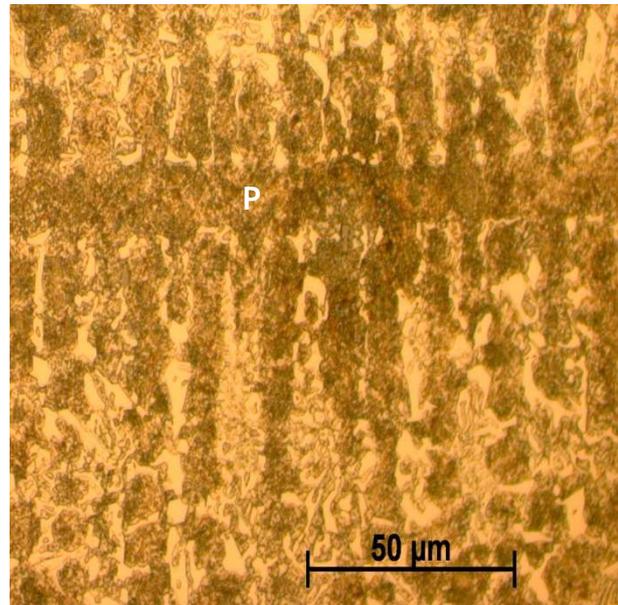


Figura 44 - Microestrutura da liga 20 %Cr obtida após recozimento de estágio simples 700°C/ 24h seguido de arrefecimento ao ar calmo; objectiva 50x; P - perlite

Como se pode observar pelo gráfico da figura 46 não houve grandes alterações de dureza com a variação de temperatura de destabilização, no entanto a temperatura de 920°C foi escolhida por permitir ganhos energéticos e de tempo.

A evolução das durezas resultantes de cada recozimento de estágio simples e de estágio duplo em função do tempo de estágio está representada no gráfico da figura 47.

Pelo gráfico da figura 47 pode-se observar que no recozimento realizado a 760°C verifica-se para um estágio de 24h seguido de arrefecimento ao ar calmo um amaciamento do ferro. Tal como na liga 20 %Cr as diferenças obtidas nas durezas após recozimento realizado a 760°C nos diversos tempos de estágio referentes a cada meio de arrefecimento,

são menos significativas do que na liga 16 %Cr, pelo mesmo motivo referido anteriormente. No entanto as durezas obtidas após recozimento a 700°C continuam a ser inferiores.

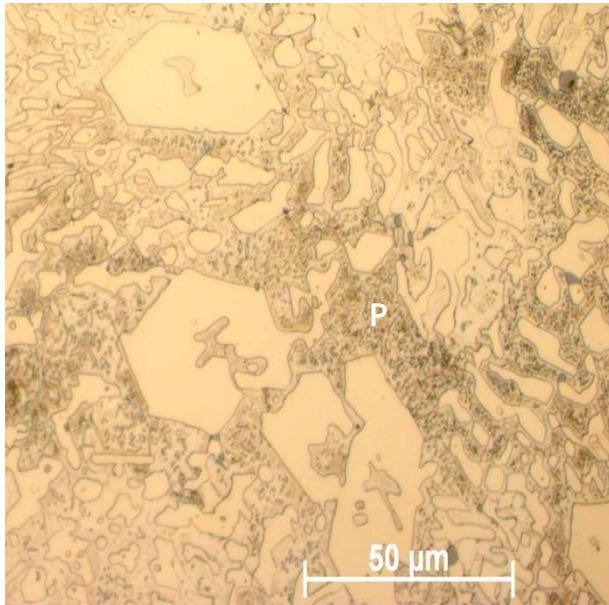


Figura 45 - Microestrutura da liga 27 %Cr obtida após aquecimento a 1080°C/4,5h seguido de arrefecimento a 6°C/h até 500°C, arrefecimento no forno até à temperatura ambiente; objectiva 50x; ataque: Vilella 15s
P - perlite

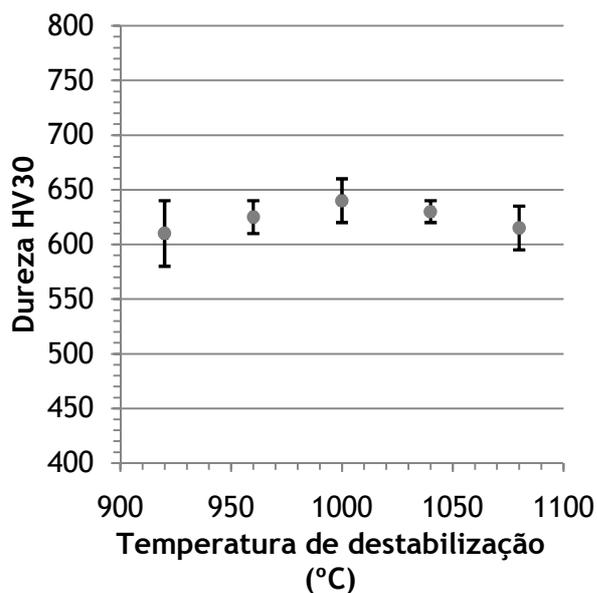
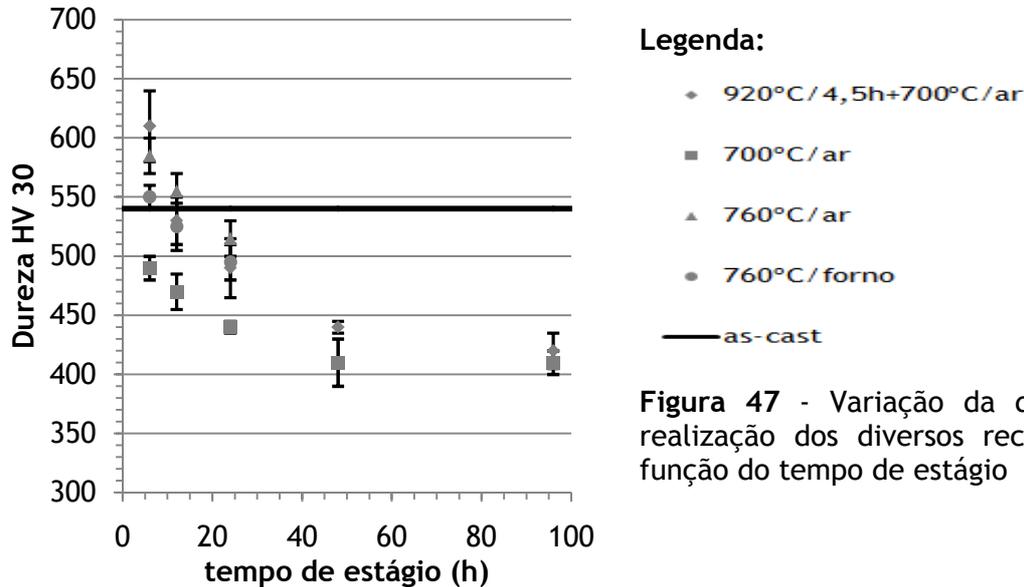


Figura 46 - Variação da dureza após recozimento de estágio duplo com a temperatura do primeiro estágio (duração de 4,5h); o segundo estágio foi realizado a 700°C durante 6h

Ao observar o gráfico relativamente à evolução das durezas no recozimento efectuado a 700°C e no de estágio duplo, salta à vista uma diferença em relação às restantes ligas. Neste caso, a dureza menor foi obtida no recozimento efectuado a 700°C e não no de estágio duplo como nas outras ligas. Para além disto, a evolução da dureza não se processa da mesma maneira ao longo do tempo. No recozimento a 700°C após 48 horas de estágio a dureza não se altera enquanto no recozimento de estágio duplo a dureza após as 48h ainda diminui aproximando-se da dureza obtida no recozimento efectuado a 700°C após 96h de estágio. O facto de as durezas diminuírem progressivamente até às 48h de estágio,

superior ao verificado para as ligas 16 e 20%Cr (após 24h de estágio as durezas não sofreram grandes alterações), revela a maior temperabilidade desta liga, o que era esperado uma vez que se apresenta mais ligada.



Legenda:

- ◆ 920°C/4,5h+700°C/ar
- 700°C/ar
- ▲ 760°C/ar
- 760°C/forno
- as-cast

Figura 47 - Variação da dureza após a realização dos diversos recozimentos em função do tempo de estágio

Nas figuras 48 e 49 estão representadas as microestruturas obtidas nos recozimentos de estágio duplo 920°C/4,5h + 700°C/48h e de estágio simples 700°C/48h, respectivamente.

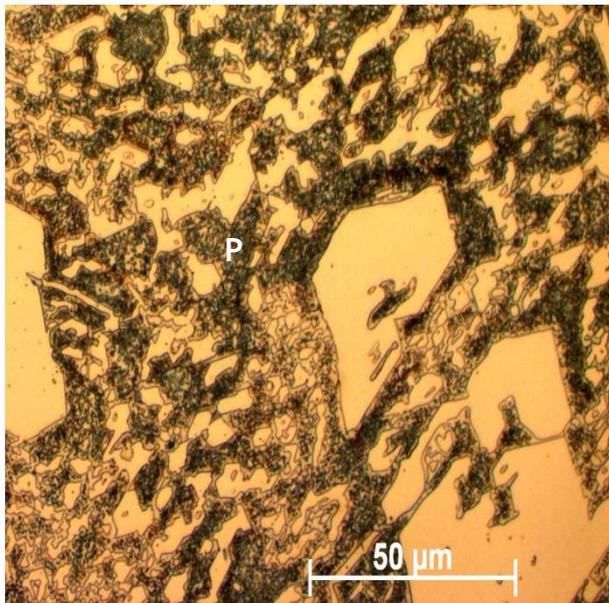


Figura 48 - Microestrutura da liga 27 %Cr obtida após recozimento de estágio duplo 920°C/4,5h + 700°C/ 48h seguido de arrefecimento ao ar calmo; objectiva 50x; P - perlite + carbonetos secundários

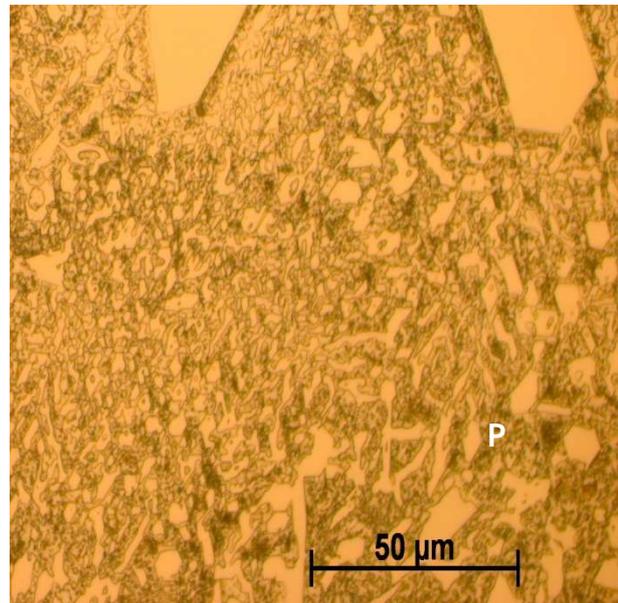


Figura 49 - Microestrutura da liga 27 %Cr obtida após recozimento de estágio simples 700°C/ 48h seguido de arrefecimento ao ar calmo; objectiva 50x; P - perlite

Como se pode verificar pelas figuras em cima e como já se verificou para as outras ligas, a perlite formada no recozimento de estágio duplo apresenta-se mais escura ao microscópio óptico do que a perlite formada no recozimento de estágio simples realizado a 700°C, devido à presença de carbonetos secundários formados durante o estágio realizado a 920°C e no arrefecimento no forno até 700°C.

Como a liga 27 %Cr apresenta um teor em cromo superior, a solubilidade do carbono na austenite nesta liga é inferior às restantes ligas. Esta menor solubilidade do carbono na austenite irá fazer com que a quantidade de carbonetos que precipitam durante o estágio de destabilização no recozimento de estágio duplo seja superior à verificada para as ligas 16 e 20%Cr. Esta maior quantidade de carbonetos secundários presentes na matriz pode ser responsável pela maior dureza obtida nesta liga no recozimento de duplo estágio em relação ao de estágio simples realizado a 700°C, mesmo que a transformação da austenite em perlite seja mais intensa.

A dureza menor foi obtida para o recozimento realizado a 1080°C tal como nas ligas anteriores.

5.3. Tratamentos de endurecimento

Foram realizados tratamentos de endurecimento em amostras no estado inicial as-cast e no estado inicial recozido de forma a estudar o efeito do estado inicial do ferro (as-cast versus recozido) na dureza máxima obtida após endurecimento. O recozimento aplicado foi 700°C/12h seguido de arrefecimento ao ar. O recozimento foi seleccionado tendo em conta os interesses da empresa, uma vez que recozimentos mais longos não são viáveis do ponto de vista industrial.

O tratamento de endurecimento envolve um estágio no domínio austenite + carbonetos. As temperaturas e tempos de estágio utilizados neste trabalho nos tratamentos de endurecimento foram escolhidos tendo em conta a literatura, que indica temperaturas entre 920 e 1060°C, durante 1 a 6 horas seguido de arrefecimento ao ar [4] [20]. Este estágio tem como objectivo proporcionar a precipitação de carbonetos secundários na austenite, reduzindo o seu teor em carbono e cromo, aumentando a temperatura M_s para que durante o arrefecimento ao ar esta possa transformar-se em martensite [4].

Espera-se que com o aumento da temperatura de destabilização a dureza aumente inicialmente alcançando-se um pico de dureza, diminuindo de seguida. Isto deve-se a dois fenómenos. Com o aumento da temperatura a solubilidade do carbono na austenite aumenta, logo menos carbonetos secundários precipitam, diminuindo a temperatura M_s resultando numa maior fracção de austenite residual presente à temperatura ambiente e

diminuição da dureza obtida. Por outro lado, quanto maior a temperatura, maior o teor de carbono dissolvido na austenite, resultando na formação de uma martensite mais dura. As duas tendências opostas explicam a existência de um pico de dureza a uma determinada temperatura de destabilização [4].

A temperatura de destabilização da qual resulta a máxima dureza aumenta com o aumento do teor em cromo da liga, pelo facto de este diminuir o campo austenítico, sendo necessárias temperaturas de destabilização superiores para obter um teor em carbono dissolvido na austenite suficiente para originar uma martensite de elevada dureza à temperatura ambiente [2].

A literatura refere que estruturas inicialmente perlíticas requerem menos tempo de destabilização do que estruturas austeníticas para alcançarem a dureza máxima [4] [10] [21]. No entanto, outras observações indicam que secções espessas de fundidos com matriz perlítica requerem tempos de destabilização longos, provavelmente devido à grande quantidade de carbonetos precipitado durante o arrefecimento inicial dos fundidos, sendo necessário um tempo superior para dissolver os carbonetos.

Têm sido obtidas durezas superiores em materiais no estado inicial recozido [4].

De seguida irão ser apresentados os resultados e será realizada a discussão para cada uma das ligas.

5.3.1. Liga 16 %Cr

Nas figuras 50 e 51 estão apresentados os gráficos dureza em função da temperatura de destabilização das amostras endurecidas nos estados iniciais bruto de vazamento à esquerda e recozido à direita.

Pode-se observar pelos gráficos das figuras 50 e 51, a existência de um pico de dureza a 960°C, quer nas amostras inicialmente no estado bruto de vazamento, quer nas amostras no estado inicial recozido. Uma vez que a quantidade de carbonetos eutéticos não se altera através dos tratamentos térmicos de endurecimento, a evolução da dureza com a temperatura de destabilização depende apenas da matriz. Portanto, existe uma correlação entre a dureza da liga e microdureza da matriz confirmada pelas figuras 50, 51 e 52, onde se pode observar que as curvas de dureza da liga e de microdureza da matriz apresentam a mesma tendência. Pode-se observar pelas figuras 51 e 52 que nas amostras inicialmente no estado bruto de vazamento as durezas obtidas para quase todas as temperaturas, à excepção de 1080°C, apresentam uma variação ao longo do tempo bastante superior em comparação com as amostras no estado inicial recozido, como se pode observar pelas figuras 50 e 51. Durante o tratamento de destabilização do material no estado inicial bruto de vazamento, como a austenite se apresenta sobressaturada em carbono, a quantidade de

carbonetos secundários que precipita aumenta com o aumento do tempo de estágio (aumentando a fracção de martensite formada no arrefecimento) até se atingir um teor em carbono de equilíbrio na austenite. Para o material no estado inicial recozido, a austenite que se forma no início da austenitização, apresenta um teor em carbono dissolvido próximo do equilíbrio, logo, com o aumento do tempo de estágio a quantidade de carbonetos secundários não se altera (fracção de martensite formada no arrefecimento não se altera), fazendo com que a dureza não se altere com o aumento do tempo de estágio.

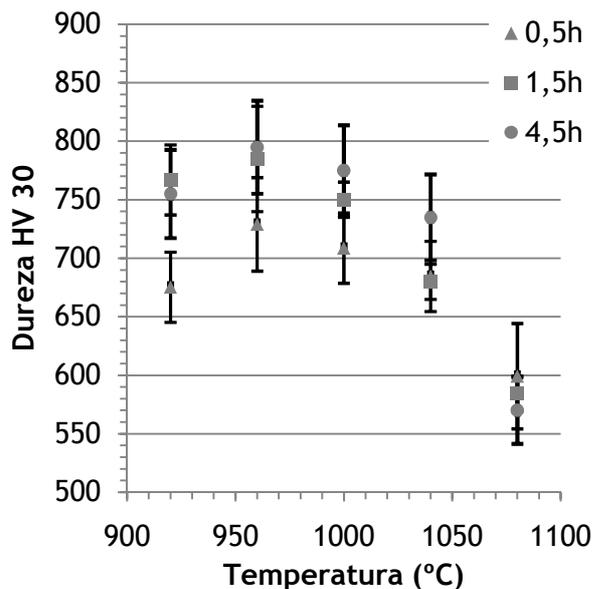


Figura 50 - Variação da dureza em função da temperatura e tempo de estabilização da liga 16 %Cr no estado inicial bruto de vazamento

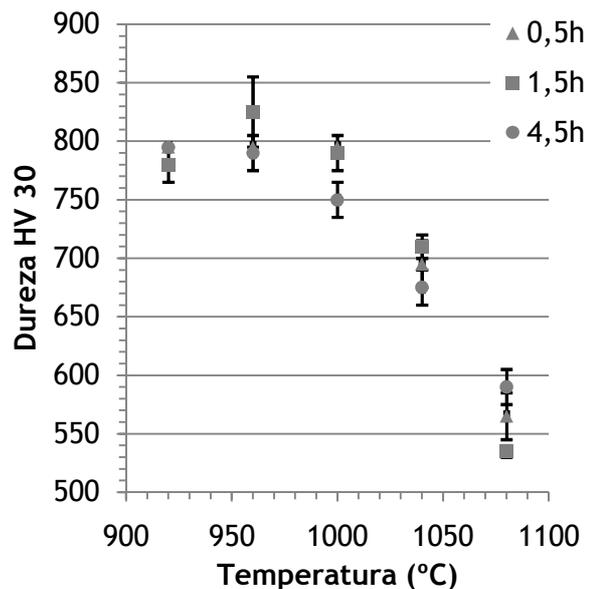
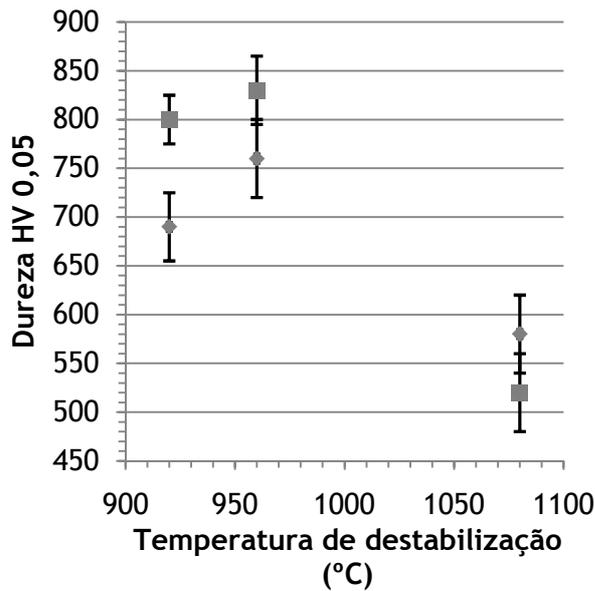


Figura 51 - Variação da dureza em função da temperatura e tempo de estabilização da liga 16 %Cr no estado inicial recozido (700°C/12h)

Através da observação dos gráficos das figuras 50 e 51, verifica-se que o pico de dureza obtido nas amostras no estado inicial recozido é superior ao das amostras no estado inicial bruto de vazamento. A literatura justifica esta maior dureza apresentada nas amostras no estado inicial recozido após tratamento de endurecimento em comparação com as amostras no estado inicial as-cast, pela maior fracção de carbonetos secundários presentes na matriz [21]. Ao observar as microestruturas obtidas ao microscópio óptico do material no estado inicial bruto de vazamento e no estado inicial recozido após os tratamentos de endurecimento referentes ao pico de dureza, figuras 53 e 54 respectivamente, verifica-se que a amostra após tratamento de endurecimento no estado inicial recozido apresenta uma matriz mais escura, que pode indicar a presença uma maior fracção de carbonetos secundários presentes.



Legenda:

◆ Estágio de 4,5h

■ 700°C/12h + Estágio de 1,5h

Figura 52 - Variação da microdureza da matriz em função da temperatura de destabilização para cada tratamento térmico da liga 16 %Cr

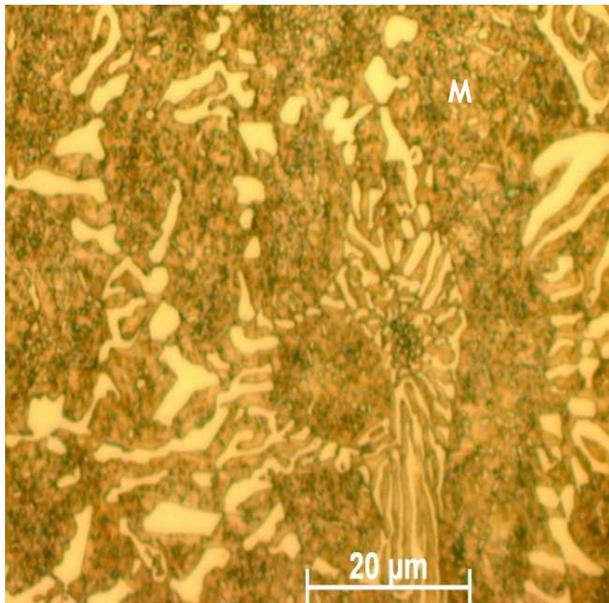


Figura 53 - Microestrutura da liga 16 %Cr após tratamento de endurecimento 960°C/4,5h inicialmente no estado bruto de vazamento; objectiva 100x; ataque: Villela 15s
M- martensite + carbonetos secundários

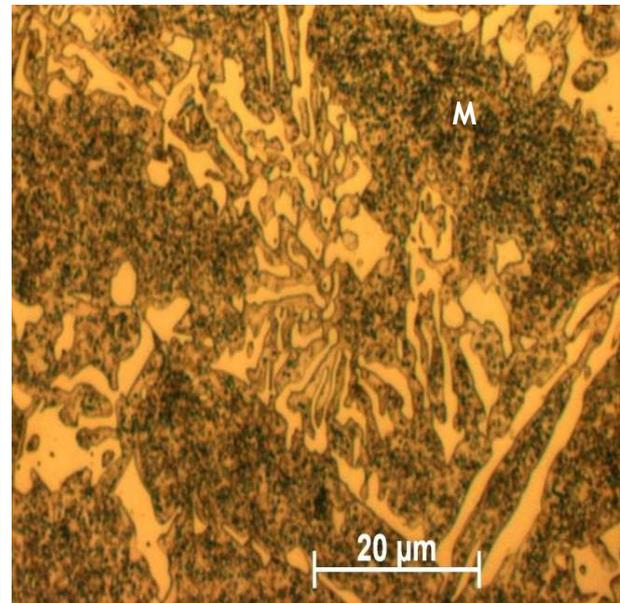


Figura 54 - Microestrutura da liga 16 %Cr após tratamento de endurecimento 960°C/1,5h inicialmente no estado recozido; objectiva 100x; ataque: Villela 15s
M- martensite + carbonetos secundários

Outro factor a ter em conta é que nas amostras no estado inicial bruto de vazamento, para temperaturas mais baixas de destabilização, 920, 960 e 1000°C, a dureza aumenta com o aumento do tempo de estágio e para a temperatura de 1080°C diminui com o aumento do tempo de estágio. Isto acontece porque para temperaturas mais baixas, com o aumento do tempo de estágio, maior a quantidade de carbonetos secundários que precipita, aumentando as temperaturas Ms e Mf formando-se uma maior quantidade de martensite no arrefecimento, aumentando a dureza. Karantzalis et al. [22] observaram um

coalescimento dos carbonetos secundários com o aumento do tempo de estágio a 1100°C, que pode ser a causa da diminuição dos valores de dureza com o aumento do tempo de estágio verificado a 1080°C.

Nas amostras inicialmente no estado recozido para a temperatura de 920°C as durezas mantêm-se iguais ao longo do tempo, enquanto a 960°C a dureza aumenta inicialmente e depois decresce a partir da 1,5h de estágio. Este decréscimo da dureza a 960°C pode estar relacionado com a dissolução de carbonetos, uma vez que a amostra se apresentava no estado inicial recozido. Como a 920°C a dureza manteve-se ao longo do tempo de estágio, quer dizer que a austenite formada no início da austenitização apresentava um teor em carbono muito próximo do de equilíbrio a esta temperatura. Com o aumento da temperatura, para 960°C, o teor em carbono de equilíbrio na austenite aumenta ocorrendo a dissolução de carbonetos que inicialmente leva a um aumento de dureza alcançando-se um compromisso óptimo entre quantidade de carbonetos precipitada e dureza da martensite formada, seguindo-se uma diminuição da dureza com o aumento do tempo de estágio até às 4,5h onde se obtém uma dureza equivalente ao pico de dureza verificado para a amostra no estado inicial bruto de vazamento.

5.3.2. Liga 20%Cr

Nas figuras 55 e 56 encontram-se representados os gráficos dureza em função da temperatura obtidos após a realização dos tratamentos de endurecimento, tanto para amostras no estado inicial bruto de vazamento como para amostras no estado inicial recozido.

Ao observar os gráficos das figuras 55 e 56 verifica-se que a dureza máxima é obtida a 960°C, quer no estado inicial as-cast quer para o estado inicial recozido, embora seja mais nítido para a amostra no estado inicial recozido. No entanto, o tempo de estágio no domínio austenite + carbonetos necessário para alcançar o pico de dureza é inferior nas amostras no estado inicial recozido, sendo necessárias 0,5h de estágio, em comparação com as amostras no estado inicial bruto de vazamento que necessitam de 4,5h à temperatura de 960°C para alcançarem o pico de dureza. A literatura refere que como o material foi tratado a partir do estado recozido, no início da austenitização o teor em carbono dissolvido na austenite se encontra próximo do equilíbrio, alcançando-se o pico de dureza em menos tempo do que com um material após endurecimento no estado inicial bruto de vazamento [21]. O pico de dureza obtido para a amostra no estado inicial recozido foi superior ao da amostra no estado inicial bruto de vazamento, 830 ± 25 e 795 ± 40 HV 30 respectivamente. As microdurezas, figura 57, apresentam a mesma tendência das macrodurezas, em que se observa que a amostra no estado inicial recozido atinge uma

microdureza na matriz superior à da amostra no estado inicial as-cast no pico de dureza. Observou-se como anteriormente para a liga 16 %Cr, que a amostra após tratamento de endurecimento no estado inicial recozido apresentava uma matriz martensítica mais escura. No entanto, pela observação de imagens obtidas por microscopia electrónica de varrimento para amostras com o mesmo tratamento de endurecimento, mas estados iniciais diferentes, bruto de vazamento e recozido, verifica-se que o material no estado inicial bruto de vazamento apresenta carbonetos secundários de forma quadrada e no estado inicial recozido apresentam-se mais esféricos, não se notando diferenças em termos de fracção de carbonetos. Em termos de tamanho, os carbonetos secundários presentes no material no estado inicial recozido são maiores como se pode observar nas figuras 58 e 59.

Tal como verificado para a liga 16 %Cr, na amostra inicial bruto de vazamento para temperaturas até 1000°C a dureza aumenta com o tempo, atingindo-se a dureza máxima para o tempo de estágio de 4,5h. Para a temperatura de 1080°C a dureza decresce com o aumento do tempo de 1,5h para 4,5h. Na amostra endurecida no estado inicial recozido verifica-se um facto curioso, a 1080°C a dureza aumenta com o tempo, quando era esperado o contrário.

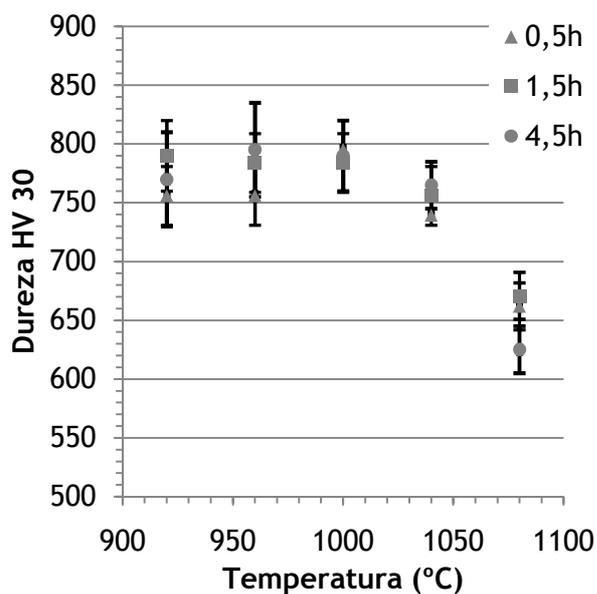


Figura 55 - Variação da dureza em função da temperatura e tempo de estabilização da liga 20 %Cr no estado inicial bruto de vazamento

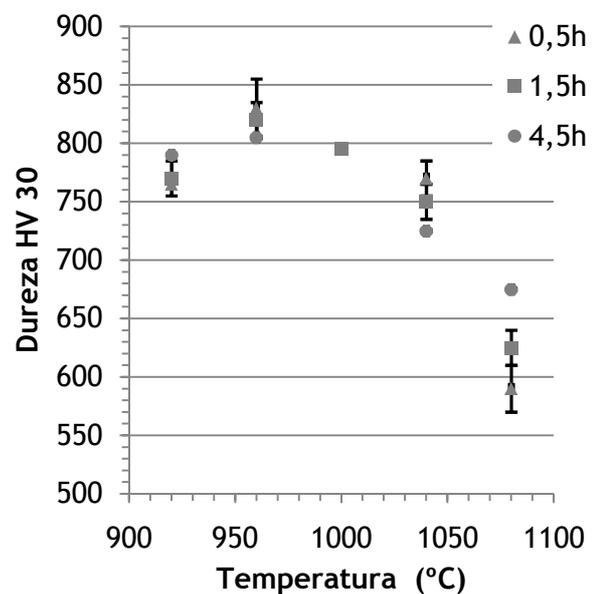
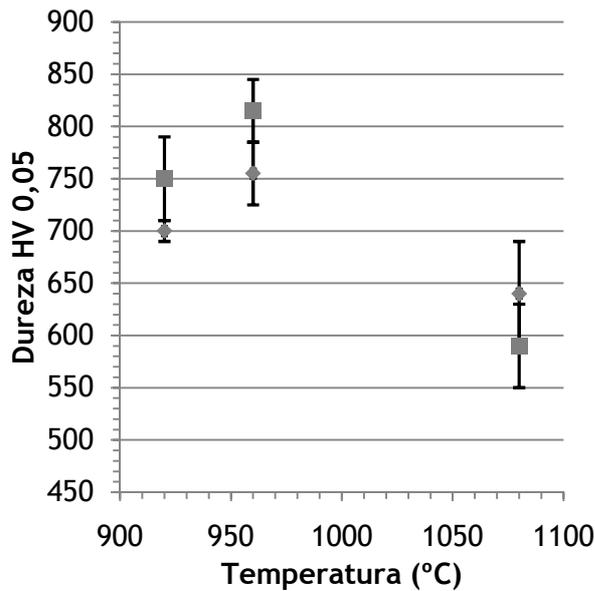


Figura 56 - Variação da dureza em função da temperatura e tempo de estabilização da liga 20 %Cr no estado inicial recozido (700°C/12h)

5.3.3. Liga 27 %Cr

Os valores das durezas resultantes dos tratamentos de endurecimento estão representados nas figuras 60 e 61.



Legenda:

◆ Estágio de 4,5h

■ 700°C/12h + Estágio de 0,5h

Figura 57 - Variação da microdureza da matriz em função da temperatura de destabilização para cada tratamento térmico da liga 20 %Cr

Observando a figura 60, verifica-se que a dureza não decresce tão acentuadamente com a variação da temperatura de destabilização de 1040 para 1080°C como para as ligas 16 e 20 %Cr. A liga 27 %Cr apresenta um teor em crómio dissolvido na austenite superior às restantes ligas, diminuindo o campo austenítico e conseqüentemente a solubilidade do carbono na austenite varia menos com a temperatura, como se pode observar pela figura 2 pág.6. Isto pode também explicar o porquê de a temperatura à qual se obteve o pico de dureza, tanto na amostra no estado inicial bruto de vazamento como recozido, aumentar em relação às ligas 16 e 20%Cr. Com a diminuição do campo austenítico são necessárias temperaturas superiores para obter um teor em carbono dissolvido na austenite suficiente para se formar uma martensite de elevada dureza no arrefecimento.

Tal como nas restantes ligas a maior dureza e microdureza na matriz foram alcançadas para a amostra no estado inicial recozido e com menor tempo de estágio. Pela figura 62 pode-se observar que a curva da microdureza da matriz em função da temperatura de destabilização apresenta a mesma tendência que as curvas de macrodureza.

5.4. Ensaios de desgaste

Foi realizada uma abordagem muito superficial relativamente à resistência ao desgaste destes ferros, tendo como principal objectivo estudar a relação entre a dureza dos ferros e a respectiva resistência ao desgaste.

Através da perda de massa e da medição do perfil de rugosidade da superfície verificou-se que todos os discos ensaiados não apresentavam desgaste para as condições definidas no ensaio. No entanto as esferas de aço apresentaram desgaste após a realização dos diferentes ensaios. Por isso, a resistência ao desgaste de cada material nas diferentes condições (com tratamento térmico ou sem tratamento térmico) foi avaliado pelo desgaste

provocado pelo disco na esfera de aço, uma vez que o aumento da resistência ao desgaste do disco provoca um aumento do desgaste da esfera de aço. Os resultados estão apresentados na tabela 18.

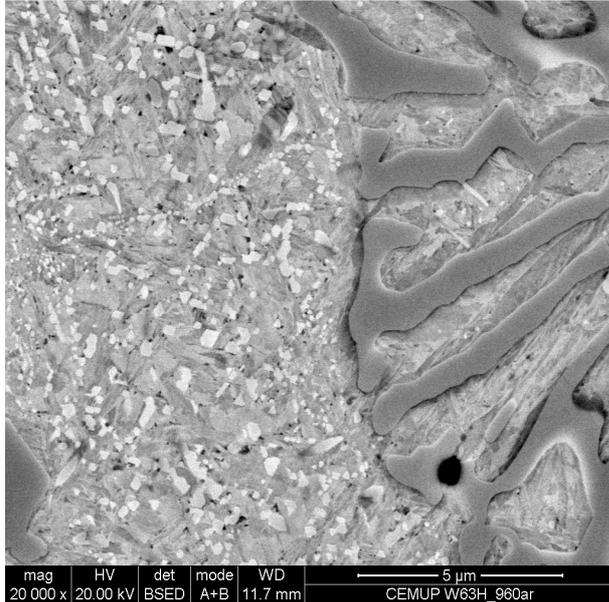


Figura 58 - Imagem obtida por microscopia electrónica de varrimento da liga 20 %Cr após tratamento de endurecimento 960°C/0,5h inicialmente no estado bruto de vazamento

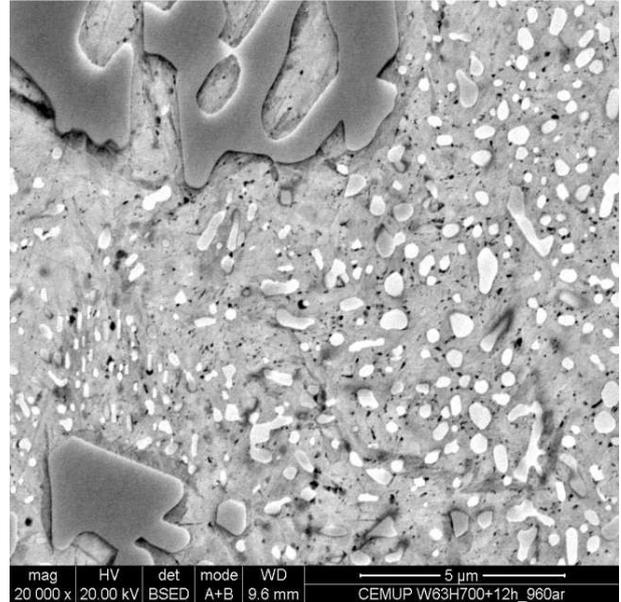


Figura 59 - Imagem obtida por microscopia electrónica de varrimento da liga 20 %Cr após tratamento de endurecimento 960°C/0,5h inicialmente no estado recozido (700°C/12h)

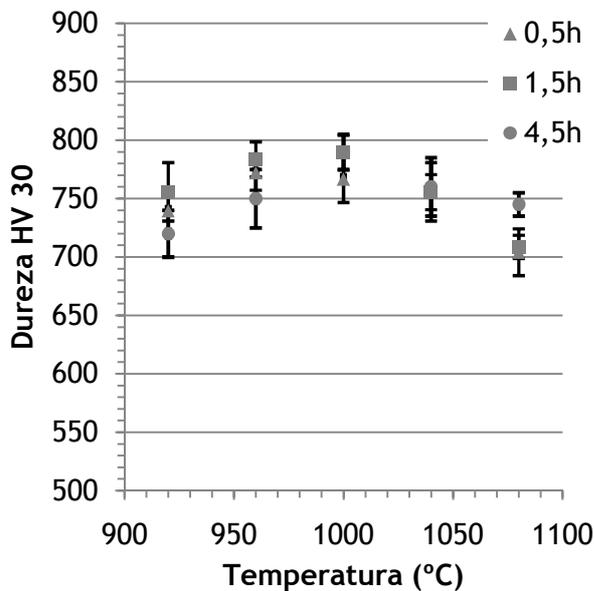


Figura 60 - Variação da dureza em função da temperatura e tempo de destabilização da liga 27 %Cr no estado inicial bruto de vazamento

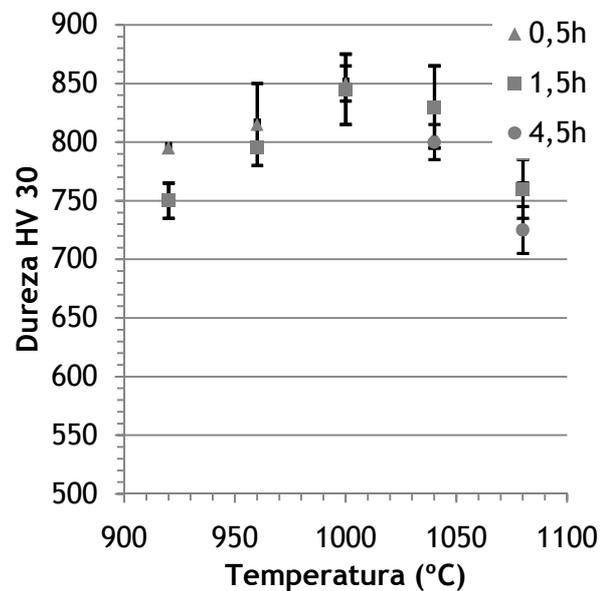
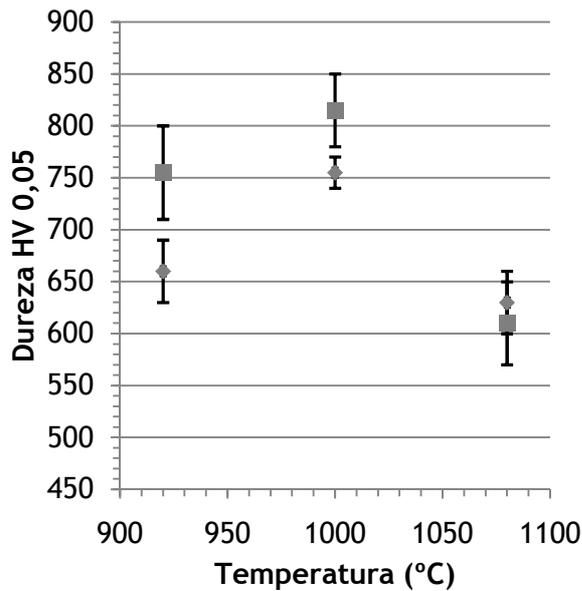


Figura 61 - Variação da dureza em função da temperatura e tempo de destabilização da liga 27 %Cr no estado inicial recozido (700°C/12h)



Legenda:

◆ Estágio de 1,5h

■ 700°C/12h + Estágio de 0,5h

Figura 62 - Variação da microdureza da matriz em função da temperatura de destabilização para cada tratamento da liga 27 %Cr

Tabela 18 - Resultados do desgaste das esferas provocado pelos discos

Liga	Estado	HV 30	Matriz	ΔV da esfera ($\text{mm}^3 \times 10^{-3}$)
20 %Cr	as-cast	490±10	A	75
20 %Cr	960°C/4,5h	795±15	M	515
20 %Cr	700°C/12h+960°C/0,5h	795±25	M	400
27 %Cr	as-cast	615±20	A	385

A = Austenítica / M = martensítica

Como se pode observar pela tabela 18, o maior desgaste das esferas ensaiadas verificou-se para os discos da liga 20 %Cr com tratamento de endurecimento no estado inicial as-cast e recozido. Isto já era esperado uma vez que após tratamento de endurecimento a matriz é predominantemente martensítica, mais resistente que a matriz austenítica presente no estado as-cast, que se verifica pela maior dureza verificada nos discos (tabela 18). A menor perda de volume verificou-se para a esfera ensaiada no disco da liga 20 %Cr no estado as-cast que apresentava a menor dureza. Para o disco da liga 27 %Cr a esfera apresentou um desgaste superior à liga 20 %Cr no mesmo estado, devido à maior fracção de carbonetos presentes na microestrutura que contribuem para o aumento da resistência ao desgaste, embora inferior às esferas ensaiadas nos discos com tratamentos de endurecimento pelo facto de a matriz também apresentar grande influência no desgaste, sendo a martensítica mais resistente.

6. Conclusões

Na caracterização das ligas no estado bruto de vazamento as principais conclusões foram:

1. Com o aumento dos teores em carbono e cromo a fracção de carbonetos presentes na microestrutura aumenta.
2. O aumento da taxa de arrefecimento durante a solidificação aumenta a fracção de carbonetos primários e eutéticos formados, aumentando a dureza.
3. O cromo e molibdénio sendo fortes formadores de carbonetos apresentam-se em grande quantidade dissolvidos nos carbonetos, enquanto elementos como o silício, níquel e cobre tendem a estar presentes mais na matriz.

Nos recozimentos de amaciamento efectuados as principais conclusões foram:

1. O recozimento de estágio duplo é mais eficaz no amaciamento das ligas 16 e 20 %Cr do que o recozimento de estágio simples realizado a 700°C, enquanto para a liga 27 %Cr o segundo é mais eficaz.
2. A dureza menor para todas as ligas foi alcançada com o recozimento constituído por aquecimento a 1080°C estágio de 4,5 horas seguido de arrefecimento a 6°C/h até 500°C

Dos tratamentos de endurecimento efectuados retiraram-se as seguintes conclusões:

1. Amostras no estado inicial recozido alcançam picos de dureza superiores em relação às amostras no estado inicial as-cast
2. O tempo de estágio de estabilização necessário para alcançar o pico de dureza é inferior para as amostras das ligas 20 e 27 %Cr no estado inicial recozido

Nos ensaios de desgaste as conclusões foram:

1. O desgaste nos discos foi nulo
2. As esferas de aço ensaiadas nos discos com tratamento de endurecimento apresentaram um desgaste superior.
3. As esferas de aço ensaiadas no disco da liga 27 %Cr no estado as-cast apresentaram um desgaste superior às esferas ensaiadas no disco 20 %Cr no mesmo estado.

7. Bibliografia

[1] Davis, J. R.; Cast irons; ASM international; 1996 págs. 4, 5, 108-122, 212-213.

[2] Laird, G., Gundlach, R., Rohrig, K.; Abrasion-Resistant Cast Iron Handbook; American Foundry Society; 2000; págs. 14-16, 29, 41, 45-49, 52, 68

[3] Amorim, P., Santos, H., Santos, J., Coimbra, S., Sá, C.; Soft Annealing of High Chromium White cast iron; Materials Science Forum; Vols. 455-456; 2004; págs. 290-294

- [4] Tabrett, C. P., Sare, I. R., Ghomashchi, M. R.; Microstructure-property relationships in high chromium white cast iron alloys; International materials reviews; Volume 41, Nº 2, 1996; págs. 59-81
- [5] Pearce, J. T. H.; High chromium cast irons to resist abrasive wear; Foundryman; 2002; págs. 156-166
- [6] Dodd, J. e Parks, J. L.; Factors affecting the production and performance of thick section high chromium-molibdenum alloy iron castings; Climax molybdenum company; págs. 2, 3 e 6
- [7] Laird II, G.; Some Comments on White Cast Iron Microstrutures and Wear properties; Albany Research Center, U.S. Bureau of Mines; AFS Transations; págs. 497-503
- [8] Li, D., Liu, L., Zhang Y.; Phase calculation of high chromium cast irons and influence of its chemical composition; Materials and Design; 2009; 340-345
- [9] Maratray, F., Usseglio-Nanot, R.; Facteurs affectant la structure des fonts au chrome et au chrome-molybdène; Climax Molybdenum S. A. Paris, France; págs. 10, 14 e 19
- [10] Bedolla Jacuinde, A.; Int. Cast Metals Res.; Microstructure of vanadium-, niobium- and titanium-alloyed high-chromium white cast irons; 13; 2001; págs. 343-361
- [11] Maratray, F., Poulalion, A.; Climax Molybdenum S. A. Paris, France; AFS Transations; Austenite Retention in High-Chromium White Irons; págs. 795-804
- [12] Kootsookos, A., Gates, J. D.; The effect of the reduction of carbon content on the toughness of high chromium white irons in the as-cast state; Journal of Materials Science 39; 2004; págs. 73-84
- [13] Laird II, G., Powell, G. L. F.; Metallurgical Transitions A; Solidification and Solid-State Transformation Mechanisms in Si Alloyed High-Chromium white cast irons; Metallurgical Transations A; Volume 24A; Abril de 1993; págs. 981-988
- [14] Matsubara, Y., Research and development of abrasion wear resistant cast alloys for rolls of rolling and pulverizing mills, Kurume National College of Tecnology; págs. 30-39
- [15] Basak, A., Penning, J., Dilewijns, J.; Phase transformations in Cr-Mn white cast irons; Materials Science and Tecnology; Vol. 4; Janeiro de 1988; págs. 22-33
- [16] Carpenter, S. D., Carpenter, D., Pearce, J. T. H.; XRD and electron microscope study of a heat treated 26,6% chromium white iron microstructure; Materials chemistry and physics; 2007; 49-55
- [17] Scandian, C., Boher, C., Mello, J. D. B., Rézai-Aria, F.; Effect of molybdenum and chromium contents in sliding wear of high-chromium white cast iron: the relationship between microstructure and wear; Wear 267; 2009; 401-408

- [18] Correa, R., Bedolla-Jacuinde A., Zuno-Silva, J., Cardoso, E., Mejía, I.; Effect of boron on the sliding wear of directionally solidified high-chromium white irons; *Wear* 267; 2009; 495-504
- [19] Liming, L., Soda, H., Mclean, A.; Microstructure and mechanical properties of Fe-Cr-C eutectic composites; *Materials Science and Engineering A347*; 2003; págs. 214-222
- [20] Karantzalis, A. E., Lekatou, A., Mavros, H.; Microstructural modifications of as-cast high-chromium white iron by heat treatment; *Journal of materials engineering and performance*; 2009; 174-181
- [21] Ortega, P., Bernardini, P., Torres, L. A.; Optimização do tratamento térmico de destabilização do ferro fundido branco de alto crómio classe II D usado em moinhos rolo sobre pista de usinas termoeléctricas
- [22] Karantzalis, A. E., Lekatou, A., Diavati, E.; Effect of destabilization heat treatments on the microstructure of high-chromium cast iron: A microscopy examination approach; *Journal of materials engineering and performance*; 2009;

Anexo A - Análise quantitativa

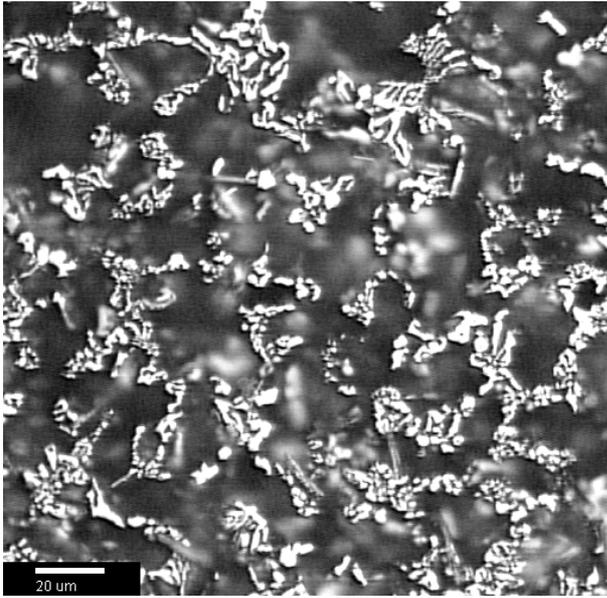


Figura 1A - Exemplo de um campo observado ao microscópio óptico da liga 16 %Cr; objectiva 50x; ataque: 4,5g FeCl₃, 2ml HCl e 93ml de etanol 3h.

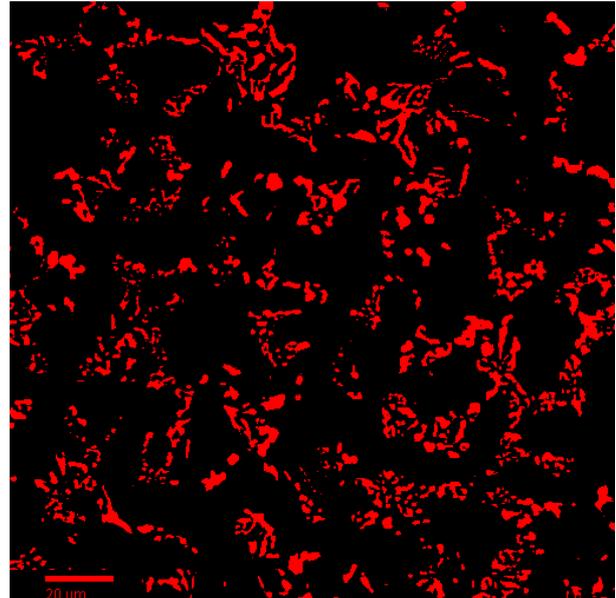


Figura 2A - Imagem tratada obtida com recurso ao paqi do campo representado na figura 1A

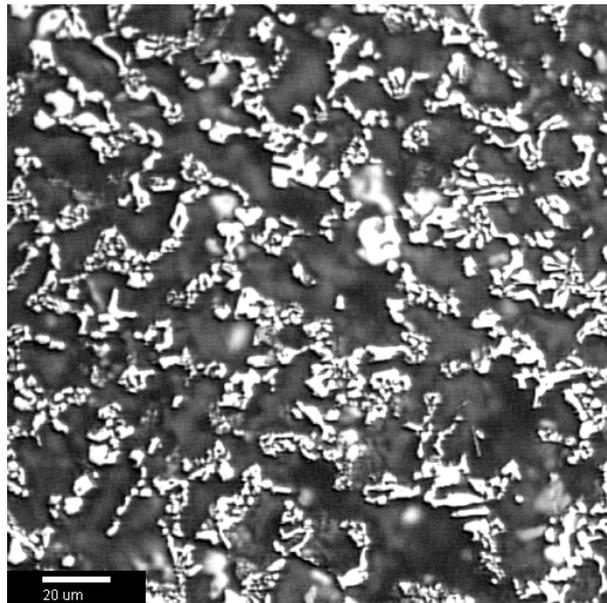


Figura 3A - Exemplo de um campo observado ao microscópio óptico da liga 20 %Cr; objectiva 50x; ataque: 4,5g FeCl₃, 2ml HCl e 93ml de etanol 3h

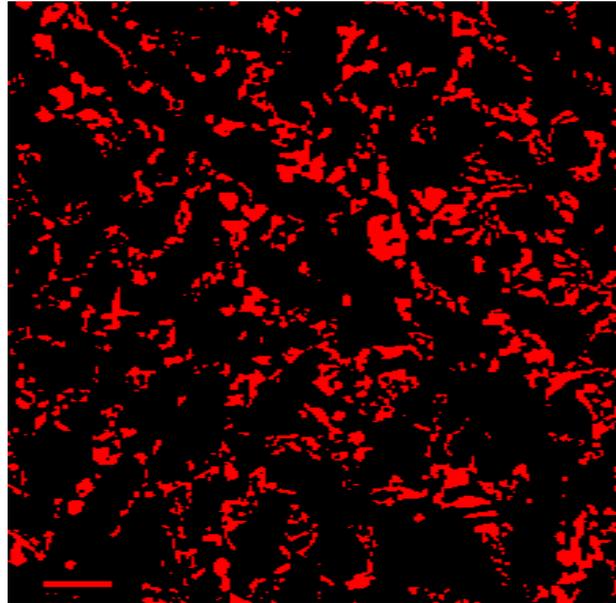


Figura 4A - Imagem tratada obtida com recurso ao paqi do campo representado na figura 3A

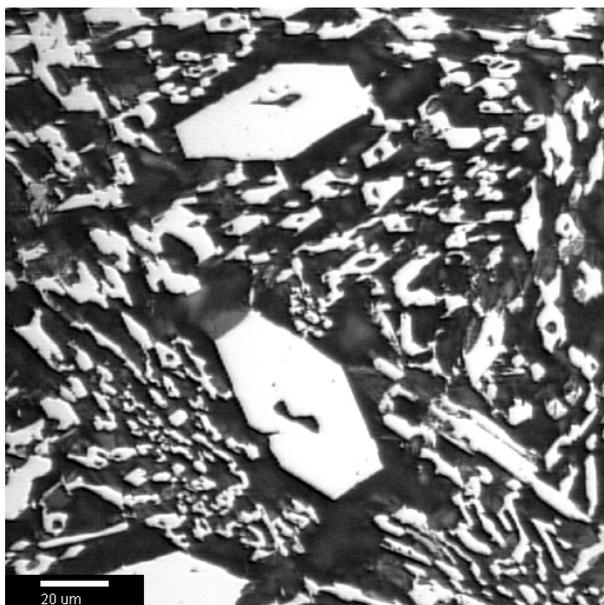


Figura 5A - Exemplo de um campo observado ao microscópio óptico da liga 27 %Cr; objectiva 50x; ataque: 4,5g FeCl₃, 2ml HCl e 93ml de etanol 3h

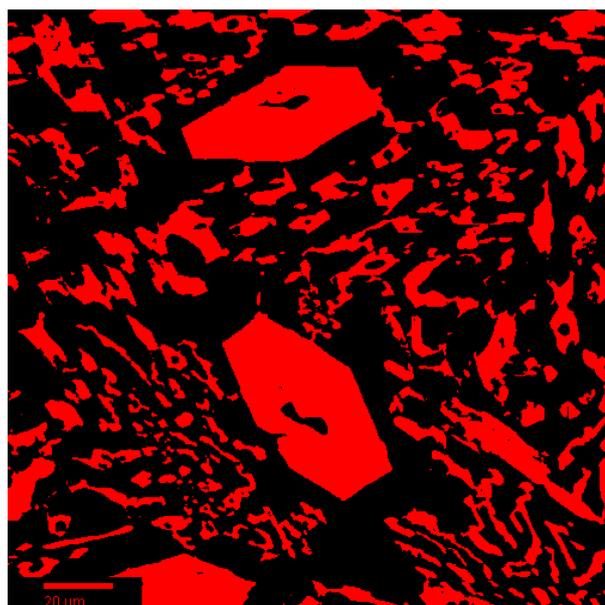


Figura 6A - - Imagem tratada obtida com recurso ao paqi do campo representado na figura 5A

1. Quantificação por campo de observação

1.1.Liga 16 %Cr

PAQI - IMAGE ANALYSIS

IMG: Imagem - 05 May 2009 15:09

Nb.Fields = 30

Analysed Area

(um²) = 910650

Calibration (um) = 0,3403

QUANTITATIVE METALLOGRAPHY DATA

PARAMETER	MIN	MAX	SUM	AVG	STD	VC(%)
FIELD AREA (um ²)	30355	30355	910650	30355	0	0
PHASE AREA (um ²)	3638,3	4979,5	129890	4329,8	325,83	7,53
PHASE AREA(%)	11,985	16,404	427,9	14,263	1,0734	7,53
PHASE PERIMETER (um)	7242,6	10242	267170	8905,7	629,2	7,07
MEAN INTERCEPT (um)	1,4894	1,7777	50,008	1,6669	0,077775	4,67

FIELD	FIELD AREA (um ²)	PHASE AREA (um ²)	PHASE AREA(%)	PHASE PERIMETER (um)	MEAN INTERCEPT (um)
1	30355	4597,2	15,144	9447,3	1,6793
2	30355	3901,8	12,854	7967,2	1,6705
3	30355	4141,5	13,643	8644,3	1,6402
4	30355	4302,9	14,175	8330,2	1,7647
5	30355	3638,3	11,985	7242,6	1,7215
6	30355	3930,2	12,947	8056,6	1,6643
7	30355	4236,8	13,957	8471,4	1,7144
8	30355	3868,4	12,743	8645,3	1,5398
9	30355	4787,2	15,77	9475,3	1,7259
10	30355	4515,3	14,875	9045,6	1,7079
11	30355	4552,4	14,997	9953,3	1,5721
12	30355	4431	14,597	10242	1,4894
13	30355	3744,3	12,335	8627	1,4983
14	30355	4048	13,335	9005,4	1,5452
15	30355	4538,2	14,95	8874,8	1,7457
16	30355	4979,5	16,404	9564,1	1,7777
17	30355	4254,4	14,015	8814	1,6586
18	30355	4467,1	14,716	9272,5	1,6535
19	30355	4439,7	14,625	8749,3	1,7351
20	30355	4739,8	15,614	9565,2	1,6943
21	30355	4717,8	15,542	9845,9	1,6388
22	30355	4296,7	14,154	8834,1	1,6654
23	30355	4590,2	15,121	9376,4	1,6749
24	30355	4192	13,809	8429,7	1,7048
25	30355	4060,7	13,377	8129,5	1,7093
26	30355	4238,6	13,963	8650,1	1,6807
27	30355	4370,6	14,398	9203,6	1,6266
28	30355	4532,3	14,931	8715,7	1,7763
29	30355	4757	15,671	9172,9	1,7634
30	30355	4022,7	13,252	8818,6	1,5697

1.2.Liga 20 %Cr

PAQI - IMAGE ANALYSIS

IMG: Imagem - 05 May 2009 15:29

Nb.Fields = 30

Analysed Area

(um2) = 910650

Calibration (um) = 0,3403

QUANTITATIVE METALLOGRAPHY DATA

PARAMETER	MIN	MAX	SUM	AVG	STD	VC(%)
FIELD AREA (um2)	30355	30355	910650	30355	0	0
PHASE AREA (um2)	4318,3	5657,2	149860	4995,4	336,7	6,74
PHASE AREA(%)	14,226	18,636	493,68	16,456	1,1091	6,74
PHASE PERIMETER (um)	8163,4	10015	274770	9158,8	562,1	6,14
MEAN INTERCEPT (um)	1,6831	2,0128	56,018	1,8673	0,073107	3,92

FIELD	FIELD AREA (um2)	PHASE AREA (um2)	PHASE AREA(%)	PHASE PERIMETER (um)	MEAN INTERCEPT (um)
1	30355	5101	16,804	9196,6	1,8995
2	30355	5048,2	16,63	9303	1,845
3	30355	4731,3	15,586	8163,4	1,9754
4	30355	5329,1	17,555	9059,2	2,0128
5	30355	4836,1	15,931	9025,5	1,8352
6	30355	4809,9	15,845	8245	1,9965
7	30355	5494,6	18,101	9899,1	1,894
8	30355	4922,8	16,217	8532,9	1,975
9	30355	4445,7	14,645	8268,4	1,8382
10	30355	4849,8	15,977	8932,8	1,8532
11	30355	5289,2	17,424	9397,6	1,9172
12	30355	5657,2	18,636	9906,4	1,9417
13	30355	4940,2	16,274	9461,7	1,7879
14	30355	4845,8	15,963	9897,3	1,6831
15	30355	5168,3	17,026	9274,1	1,9049
16	30355	5472,6	18,028	9651,4	1,9264
17	30355	4967,4	16,364	8975,4	1,8964
18	30355	4750,4	15,649	9117	1,7855
19	30355	4963,9	16,352	9408,2	1,813
20	30355	4754,4	15,662	8931,2	1,8328
21	30355	4889,8	16,108	9706,5	1,7338
22	30355	4979,3	16,403	9140,7	1,8658
23	30355	5335,1	17,575	9758,6	1,8719
24	30355	4318,3	14,226	8278,5	1,794
25	30355	5538,5	18,245	9919,1	1,9104
26	30355	4930,1	16,241	9319	1,8182
27	30355	5506,6	18,14	10015	1,8814
28	30355	4629,5	15,251	8525,4	1,8607
29	30355	4961,5	16,344	9283,5	1,8277
30	30355	4395,1	14,479	8172,7	1,8406

1.3.Liga 27 %Cr

PAQI - IMAGE ANALYSIS

IMG: Imagem - 05 May 2009 16:26

Nb.Fields = 30

Analysed Area

(um2) = 910650

Calibration (um) = 0,3403

QUANTITATIVE METALLOGRAPHY DATA

PARAMETER	MIN	MAX	SUM	AVG	STD	VC(%)
FIELD AREA (um2)	30355	30355	910650	30355	0	0
PHASE AREA (um2)	8351,1	12439	297020	9900,8	835,33	8,44
PHASE AREA(%)	27,511	40,978	978,49	32,616	2,7519	8,44
PHASE PERIMETER (um)	7742,2	11415	273350	9111,7	1041,4	11,4
MEAN INTERCEPT (um)	2,9118	4,9107	111,65	3,7216	0,49197	13,2

FIELD	FIELD AREA (um2)	PHASE AREA (um2)	PHASE AREA(%)	PHASE PERIMETER (um)	MEAN INTERCEPT (um)
1	30355	9991,1	32,914	9811,6	3,4682
2	30355	11562	38,09	8076,8	4,7837
3	30355	9617,5	31,683	8614,7	3,7724
4	30355	10563	34,799	8867,7	3,9926
5	30355	10192	33,574	8635,4	3,9837
6	30355	10647	35,074	11263	3,2157
7	30355	10559	34,783	11386	3,1773
8	30355	9806,8	32,307	10337	3,2018
9	30355	10854	35,755	8291,2	4,4268
10	30355	9777,4	32,21	7986,4	4,0896
11	30355	10393	34,239	8322,7	4,3165
12	30355	9492,5	31,271	9758,3	3,3215
13	30355	8867,2	29,211	8222,6	3,6387
14	30355	9241,9	30,446	7742,2	4,0487
15	30355	9775,2	32,202	11415	2,9118
16	30355	12439	40,978	8562,7	4,9107
17	30355	9227,3	30,398	9895,8	3,1303
18	30355	9088,3	29,94	8162	3,7571
19	30355	10497	34,579	8455,3	4,2294
20	30355	9908,3	32,641	8437,5	3,9337
21	30355	9959,8	32,81	8091,8	4,143
22	30355	9680,7	31,891	9677,7	3,3967
23	30355	9340,8	30,772	8901,4	3,5686
24	30355	9641,7	31,763	9813,3	3,3249
25	30355	8519,4	28,065	8029,4	3,5859
26	30355	9110,6	30,013	10082	3,0738
27	30355	8351,1	27,511	8125,7	3,4876
28	30355	9474,2	31,211	9747,4	3,3209
29	30355	10370	34,164	9397,9	3,7289
30	30355	10077	33,198	9240,9	3,7074

Anexo B - Espectros de composição química

1. Liga 16 %Cr

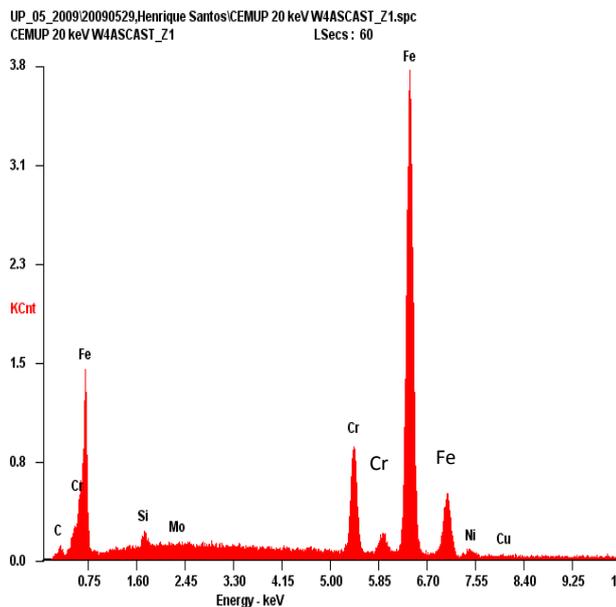


Figura 1B - Espectro de composição química analisada na austenite proeutética (Z1) na liga 16 %Cr no estado as-cast

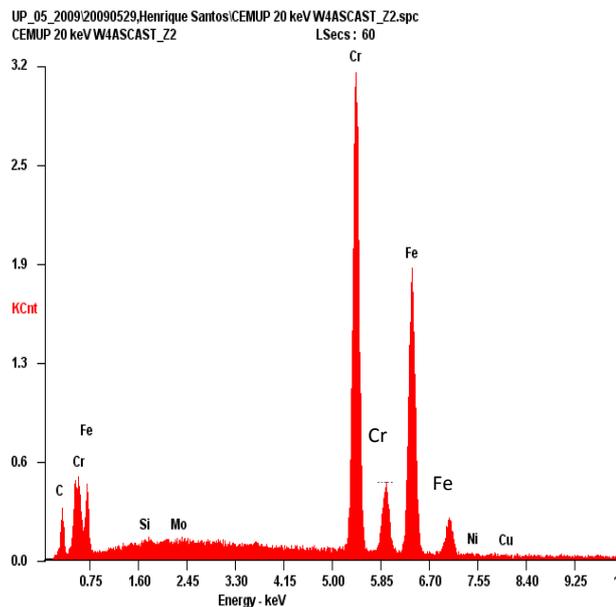


Figura 2B - Espectro de composição química analisada no carboneto eutético (Z2) na liga 16 %Cr no estado as-cast

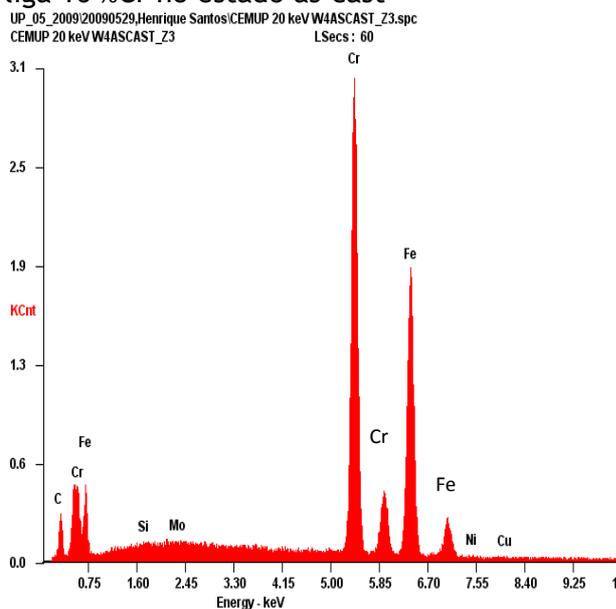


Figura 3B - Espectro de composição química analisada no carboneto eutético (Z3) na liga 16 %Cr no estado as-cast

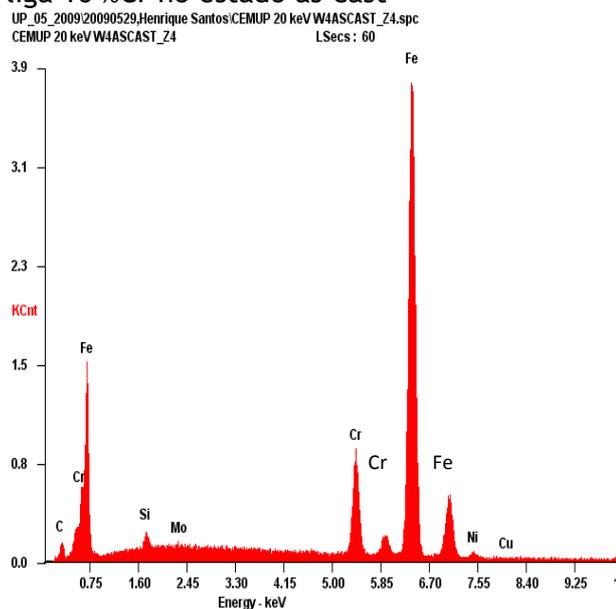


Figura 4B - Espectro de composição química analisada na austenite eutética (Z4) na liga 16 %Cr no estado as-cast

2. Liga 20 %Cr

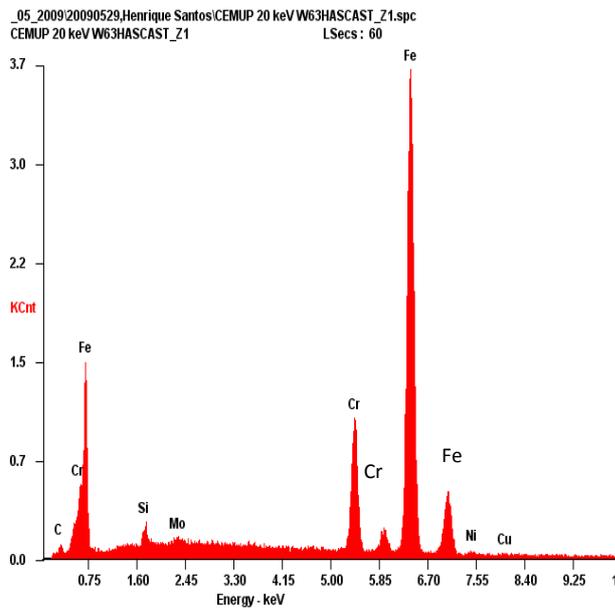


Figura 5B - Espectro de composição química analisada na austenite proeutética (Z1) na liga 20 %Cr no estado as-cast

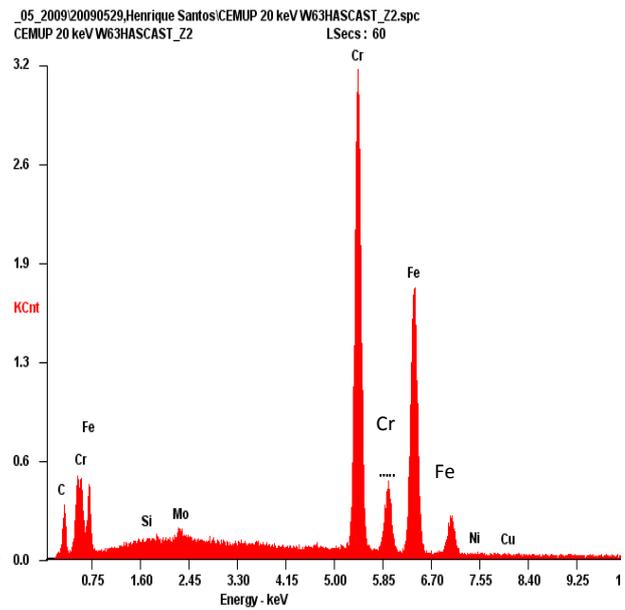


Figura 6B - Espectro de composição química analisada no carboneto eutético (Z2) na liga 20 %Cr no estado as-cast

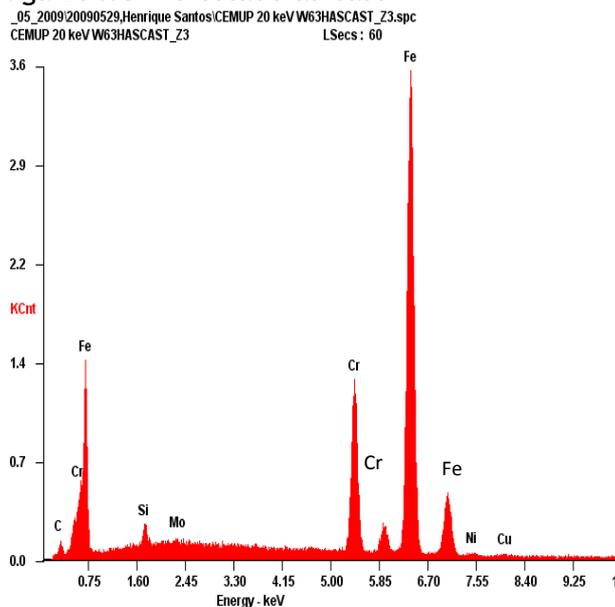


Figura 7B - Espectro de composição química analisada na austenite eutética (Z3) na liga 20 %Cr no estado as-cast

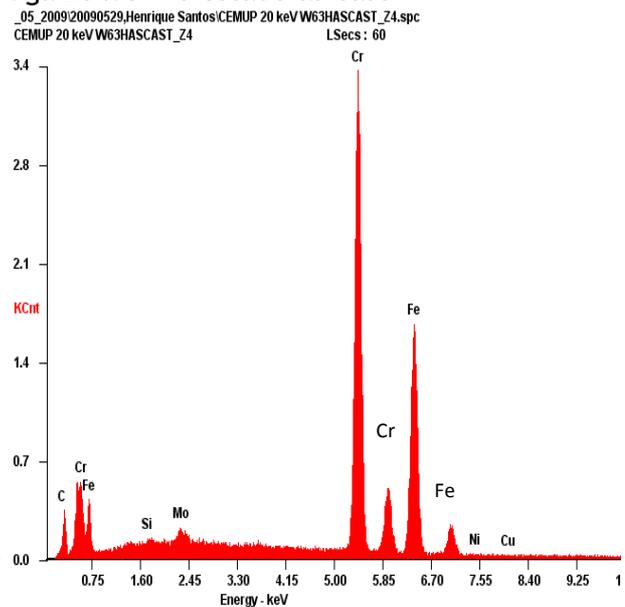


Figura 8B - Espectro de composição química analisada no carboneto eutético (Z4) na liga 20 %Cr no estado as-cast

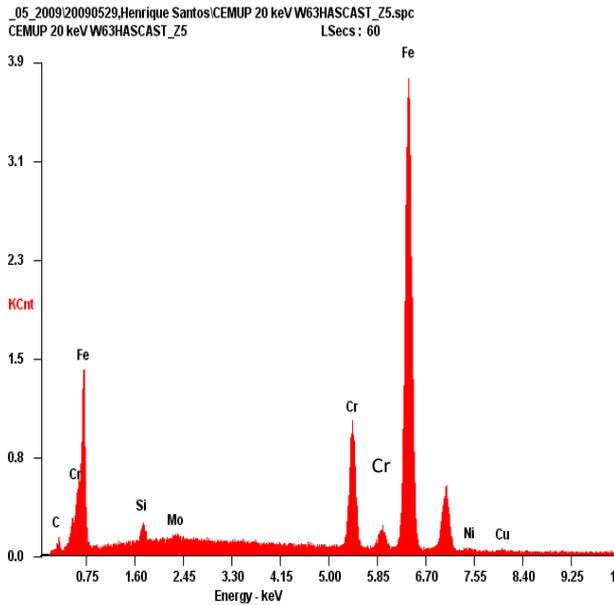


Figura 9B - Espectro de composição química analisada na austenite proeutética (Z5) na liga 20 %Cr no estado as-cast

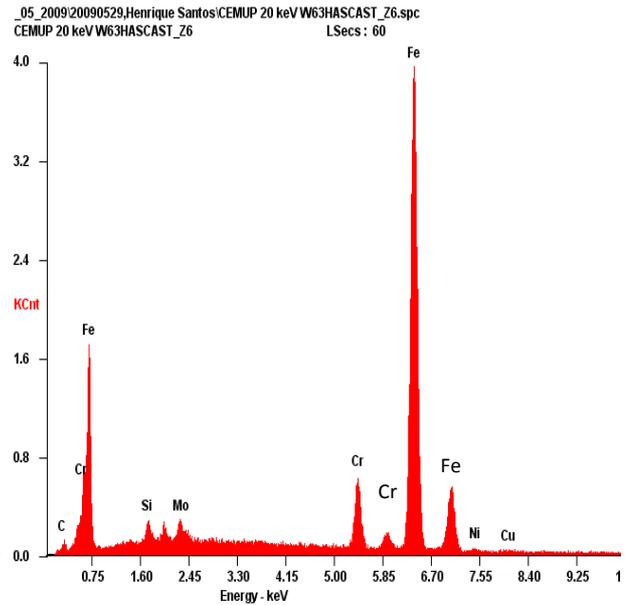


Figura 10B - Espectro de composição química analisada na matriz eutética (Z6) na liga 20 %Cr no estado as-cast

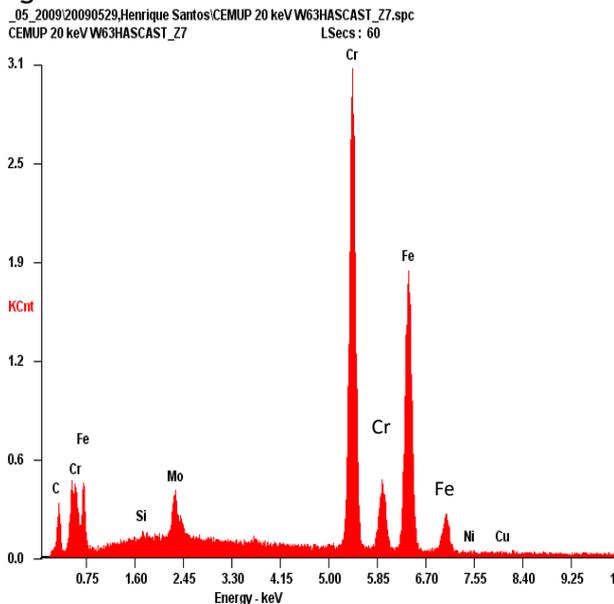


Figura 11B - Espectro de composição química analisada no carboneto eutético (Z7) na liga 20 %Cr no estado as-cast

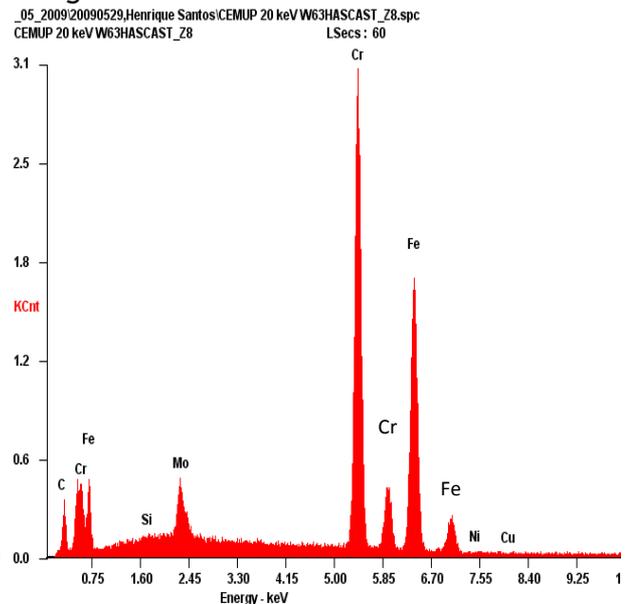


Figura 12B - Espectro de composição química analisada no carbonetos eutético (Z8) na liga 20 %Cr no estado as-cast

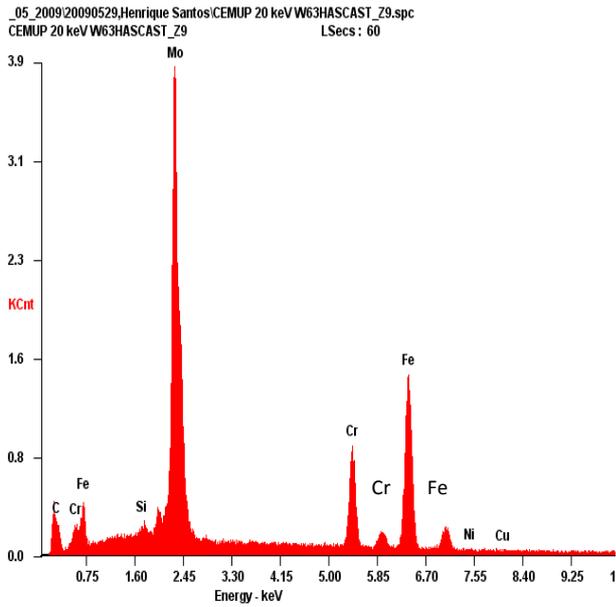


Figura 13B - Espectro de composição química analisada no carboneto eutético (Z9) na liga 20 %Cr no estado as-cast

3. Liga 27 %Cr

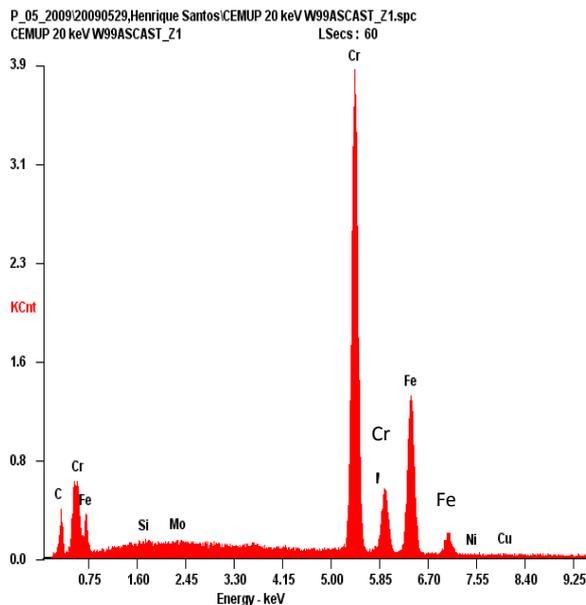


Figura 14B - Espectro de composição química analisada no carboneto primário (Z1) na liga 27 %Cr no estado as-cast

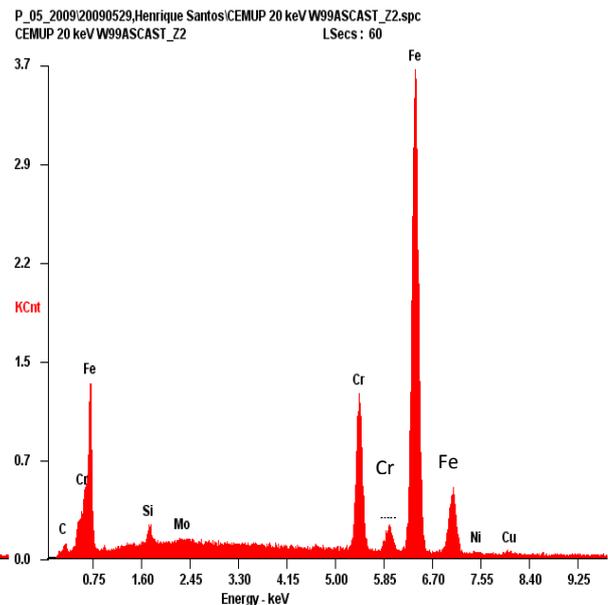


Figura 15B - Espectro de composição química analisada na austenite proeutética (Z2) na liga 27 %Cr no estado as-cast

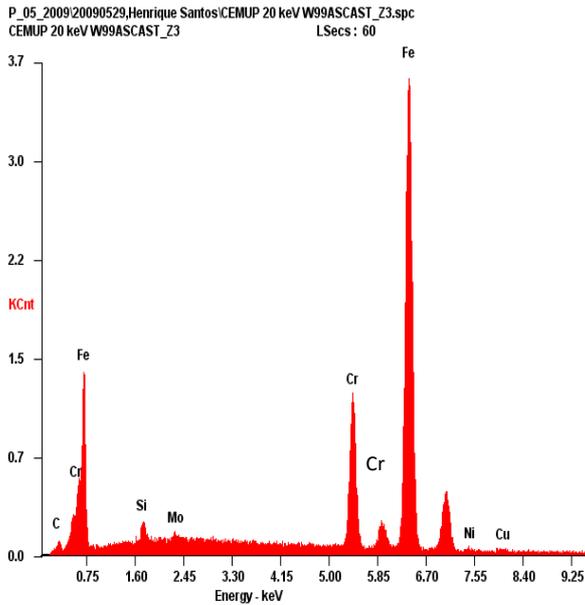


Figura 16B - Espectro de composição química analisada na austenite embebida no carboneto (Z3) na liga 27 %Cr no estado as-cast

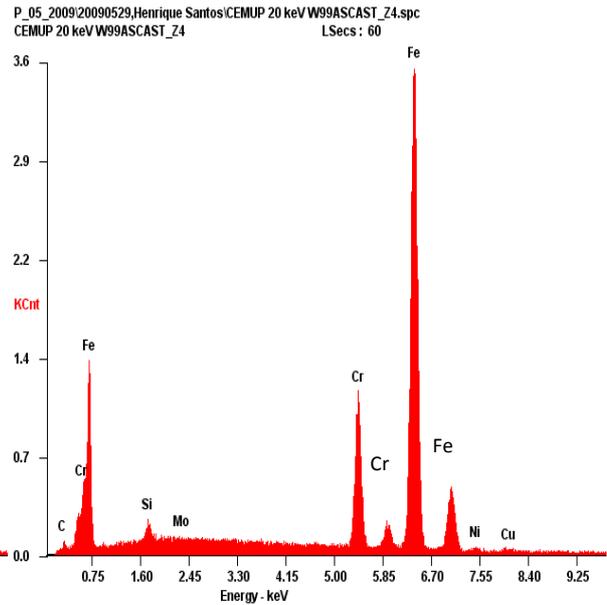


Figura 17B - Espectro de composição química analisada na austenite eutética (Z4) na liga 27 %Cr no estado as-cast

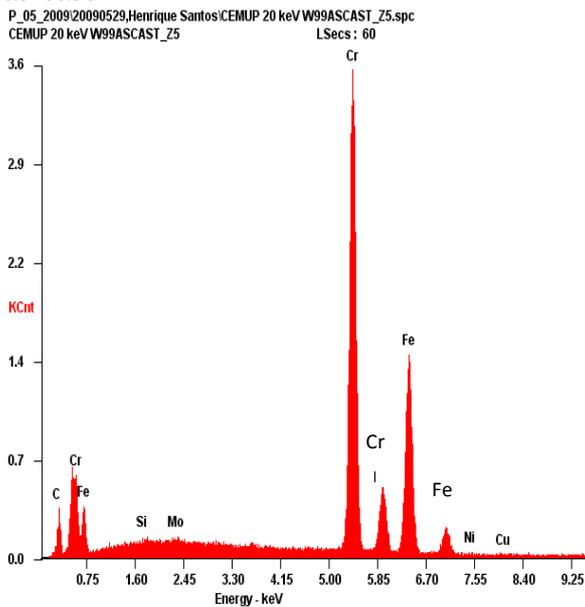


Figura 18B - Espectro de composição química analisada no carboneto eutético (Z5) na liga 27 %Cr no estado as-cast

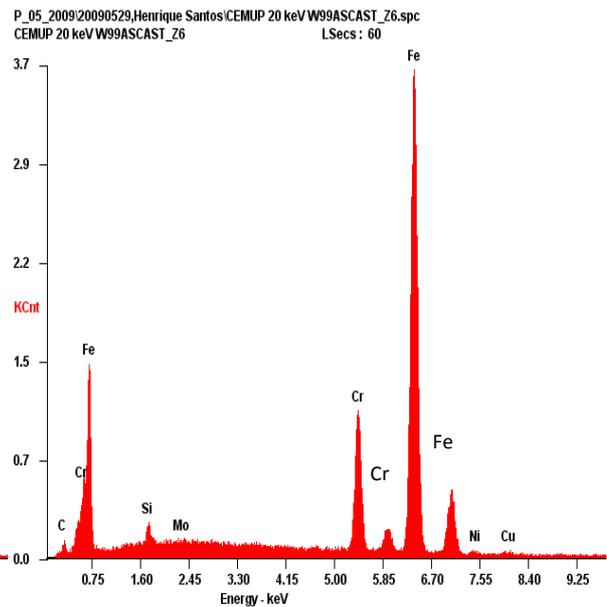


Figura 19B - Espectro de composição química analisada na austenite proeutética (Z6) na liga 27 %Cr no estado as-cast

P_05_200920090529, Henrique Santos I CEMUP 20 keV W99ASCASCT_Z7.spc
CEMUP 20 keV W99ASCASCT_Z7 LSecs: 60

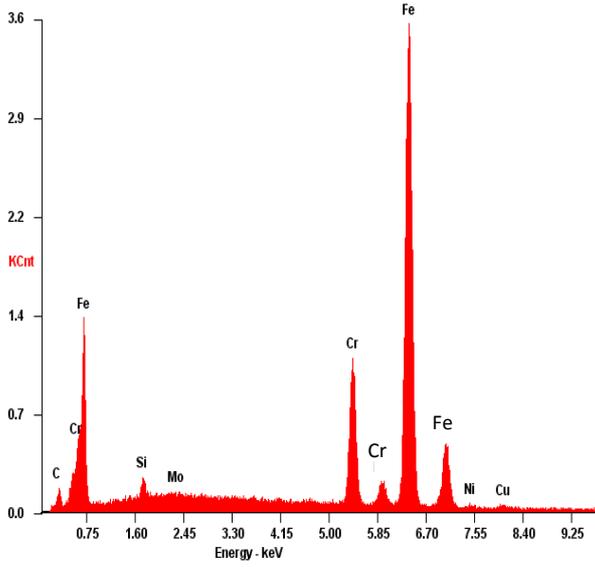


Figura 20B - Espectro de composição química analisada em redor dos carbonetos (Z7) na liga 27 %Cr no estado as-cast