

# INFLUÊNCIA DO MO NA PRECIPITAÇÃO DE CARBONETOS SECUNDÁRIOS NOS FERROS FUNDIDOS BRANCOS ALTO CROMO TRATADOS TERMICAMENTE EM DIFERENTES TEMPOS A 700°C<sup>1</sup>

Sandro Mauro de Carvalho<sup>2</sup>  
Marcelo Camargo Severo de Macedo<sup>3</sup>  
José Daniel Biasoli de Mello<sup>3</sup>  
Cherlio Scandian<sup>4</sup>

## Resumo

Este trabalho tem como objetivo investigar o efeito do molibdênio na microestrutura de quatro ligas hipoeutéticas (20% Cr - 2,0% C, 24% Cr - 2,4% C, 20% Cr - 2,0% C - 9% Mo e 24% Cr - 2,4% C - 9% Mo) e duas ligas hipereutéticas (32% Cr - 3,2% C e 32% Cr - 3,2% C - 9% Mo). Todas foram submetidas a tratamento térmico na temperatura de 700°C em seis tempos diferentes (0, 1/2, 1, 2, 3, 4 e 5 horas) e o resfriamento foi realizado ao ar. A microestrutura foi caracterizada por microscopia óptica, além de difração de raios-X. Após o tratamento térmico de 5 horas a 700°C, foi verificada a precipitação na matriz de carbonetos secundários do tipo  $M_7C_3$  para todas as ligas. A precipitação do carboneto  $M_{23}C_6$  ocorreu para uma única composição, 20% Cr - 2,0% C - 9% Mo, a qual apresentava alguma fração de austenita no estado bruto de fusão.

**Palavras-chave:** Tratamento térmico; Ferro fundido branco alto cromo; Molibdênio.

## EFFECT OF MOLYBDENIUM ON THE SECONDARY CARBIDE PRECIPITATION OF HIGH CHROMIUM WHITE CAST IRON AFTER DIFFERENT HEAT TREATMENT TIMES AT 700° C

### Abstracts

This work aims to evaluate the effect of the molybdenum content on the microstructure of four hypoeutectic (20 wt% Cr - 2 wt% C and 20 wt% Cr - 2 wt% C - 9 wt% Mo) and two hypereutectic alloys (32 wt% Cr - 3.2 wt% C and 32 wt% Cr - 3.2 wt% C - 9 wt% Mo). The heat treatment was performed at 700°C in six different times (0, 1/2, 1, 2, 3, 4 e 5 hours) and the samples were air cooled. The microstructure was characterized by optical microscopy and X-rays diffraction. After 5 hours at 700°C, all samples show the presence of the  $M_7C_3$  carbide. Besides that, the precipitation of  $M_{23}C_6$  carbide occurs only for one composition, 20 % Cr- 2.0% C - 9% Mo, which in the as cast condition had presented some quantity of austenite.

**Key words:** Heat treatment; High chromium white cast iron; Molybdenum

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 62º Congresso Anual da ABM – Internacional, 23 a 27 de julho de 2007, Vitória – ES, Brasil.

<sup>2</sup> MSc em Engenharia Mecânica - Professor substituto DEM/ UFES – ES.

<sup>3</sup> Dr., Professor PPGEM/UFES – ES - Membro da ABM.

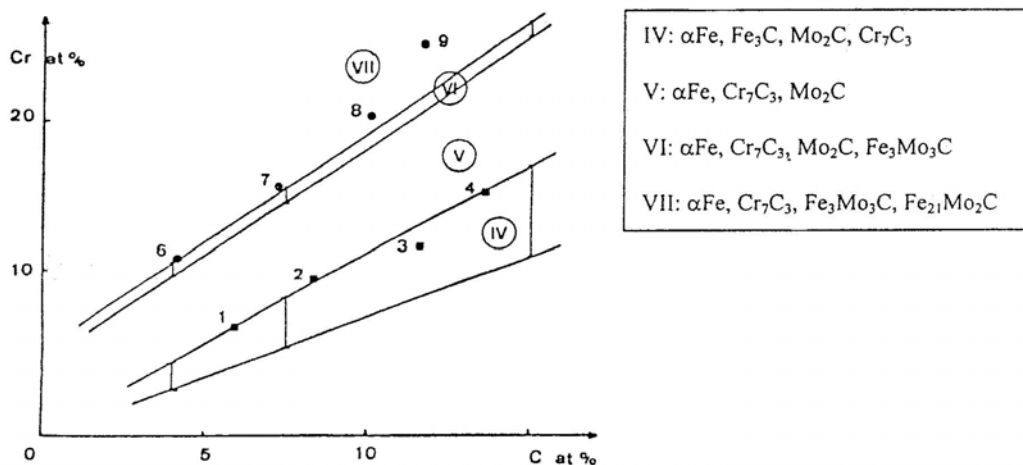
<sup>4</sup> Dr., Professor LTM/FEMEC/UFU – MG - Membro da ABM.

# 1 INTRODUÇÃO

Os ferros fundidos brancos alto cromo (FFBAC) são ligas contendo de 11 a 30% em peso de cromo e 1,8 a 3,6% em peso de carbono, com molibdênio, cobre e manganês algumas vezes utilizados como elementos adicionais de liga. A microestrutura destas ligas consiste tipicamente de carbonetos primários duros e/ou eutéticos em uma matriz de austenita ( $\gamma$ ) ou uma transformação destes produtos. A presença das fases duras de carbonetos resulta em uma excelente resistência a abrasão e, conseqüentemente estas ligas são comumente utilizadas em indústrias de mineração ou processamento de minerais.<sup>[1]</sup> Em uma outra definição os ferros fundidos são ligas que contém basicamente ferro, carbono e silício, e que se caracterizam por apresentarem reação eutética durante a solidificação.<sup>[2]</sup>

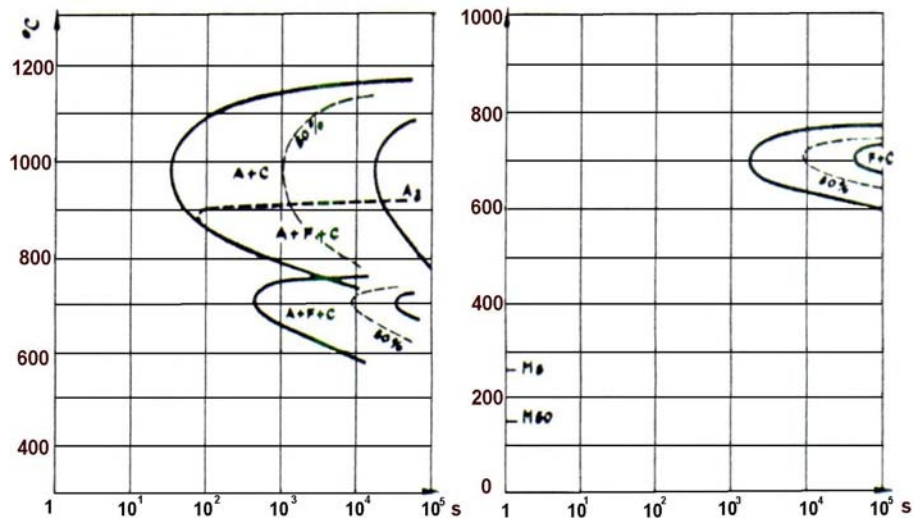
Apesar da quantidade de cromo em muitos ferros fundidos brancos ser alta (12 a 30%), a maior parte deste elemento está combinada com o carbono formando carbonetos complexos. A quantidade de cromo remanescente na matriz é por esta razão baixa. Laird<sup>[1]</sup> mediu a quantidade de cromo na matriz encontrando, somente, 12,5% em uma liga de ferro branco 28,8% Cr – 3,2%C. Isto leva a crer que elementos adicionais de liga são necessários para alcançar suficiente temperabilidade, particularmente com seções maiores. Os elementos mais comuns são molibdênio, níquel, manganês e cobre [1]. Para a relação Cr/C=10 a adição de Mo resulta, entre outras coisas, no aparecimento do carboneto eutético  $M_6C$ .<sup>[3,4]</sup>

Vários diagramas podem ser utilizados para determinação das fases de equilíbrio nestes FFBAC como, Bungard et al., Jellinghaus, e Cambel apud De Mello, Durrand-Charre e Hamar-Thibault.<sup>[4]</sup> Por exemplo, a seção isotérmica de Jellinghaus estabelece o domínio de fases em equilíbrio no sistema Fe-Cr-Mo-C em função da concentração de cromo e carbono da liga (Figura 1).



**Figura 1** – Fases em equilíbrio no sistema Fe-Cr-Mo-C à 700° C. Os pontos numerados são as diversas amostras deste material com composições químicas diferentes estudadas por De Mello, Durrand-Charre e Hamar-Thibault.<sup>[4]</sup>

Segundo Maratray et al.,<sup>[5]</sup> entre 650 e 700° C o aspecto morfológico dos produtos de transformação é de uma perlita muito fina, resultado da precipitação dos carbonetos secundários  $M_{23}C_6$ , mas devido à presença do carboneto eutético  $M_7C_3$  fica impossível determinar se, sozinho, o carboneto  $M_{23}C_6$  se forma neste intervalo de temperatura e se ele é estável durante uma permanência maior.



**Figura 2** – Domínios de transformação da austenita em condição isotérmica. a)  $\gamma$  não desestabilizada; b)  $\gamma$  desestabilizada para precipitação do  $C_s$ .<sup>[5]</sup>

A Tabela 2 apresenta as fases identificadas em um estudo preliminar [3], para o estado bruto de fusão:

**Tabela 2** - Fases presentes nas ligas estudadas.<sup>[3]</sup>

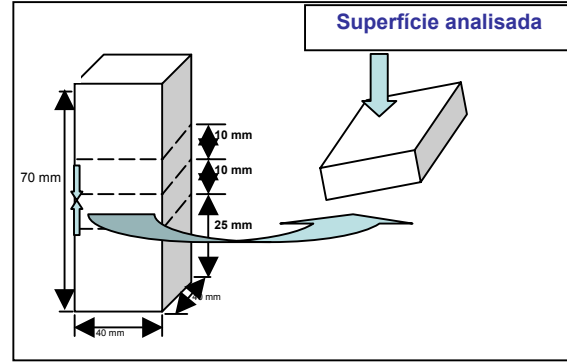
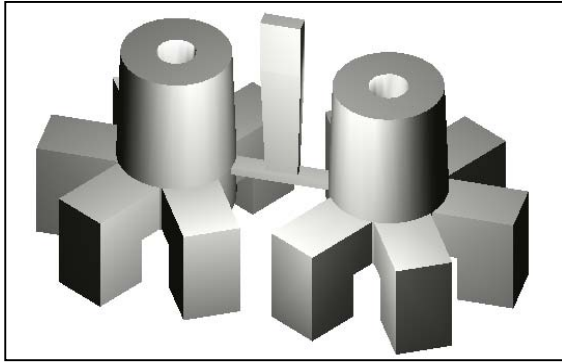
%Cr	Fases Presentes	
	0% Mo	9% Mo
20	$M_7C_3 + \alpha$ (ferrita) e $\alpha'$ (martensita)	$\gamma + \alpha$ e/ou $\alpha'$ , $M_7C_3$ e $M_6C$
24	$M_7C_3$ e $\alpha$ e $\alpha'$	$\alpha$ , $M_7C_3$ e $M_6C$
32	$\alpha$ e $M_7C_3$	$\alpha$ , $M_7C_3$ e $M_6C$

O objetivo deste trabalho é verificar a influência do Mo na precipitação de carbonetos secundários nestas seis ligas (Tabela 1) após tratamento térmico a 700°C em diferentes tempos.

## 2 METODOLOGIA

A composição química com os principais elementos de liga das amostras estudadas se encontra na Tabela 1.

As ligas estudadas foram obtidas através de processo convencional de fundição em areia, no Instituto de Pesquisas Tecnológicas SP, gerando blocos de dimensão 40x40x70 mm<sup>3</sup> (Figura 3.a). Os blocos foram cortados em serra circular a base de CBN (MEYER & BURGER S.A., Suíça. Modelo T53) com pequena velocidade de avanço (0,006 mm/s), alta rotação e bem refrigerado. A região escolhida para retirada da amostra esta ilustrada na Figura 3b.



**Figura 3** - a) Peça bruta de fundição com os canais e massalotes; b) Posicionamento dos cortes no bloco bruto de fusão.

**Tabela 1** – Composição química das ligas no estado bruto de fusão.

Ligas	Análise Química (% em peso)						
	Cr	C	Mo	Si	Mn	Ni	Fe
20-0	21,39	2,1	0,0282	1,06	0,317	0,0986	74,86
20-9	19,68	2,13	8,69	1,04	0,269	0,148	67,84
24-0	24,86	2,2	0,0276	1,21	0,312	0,113	71,11
24-9	23,56	2,46	9,54	1,28	0,317	0,111	62,5
32-0	32,59	3,08	0,0484	2,02	0,328	0,142	61,91
32-9	31,81	3,34	9,01	1,62	0,276	0,0998	52,99

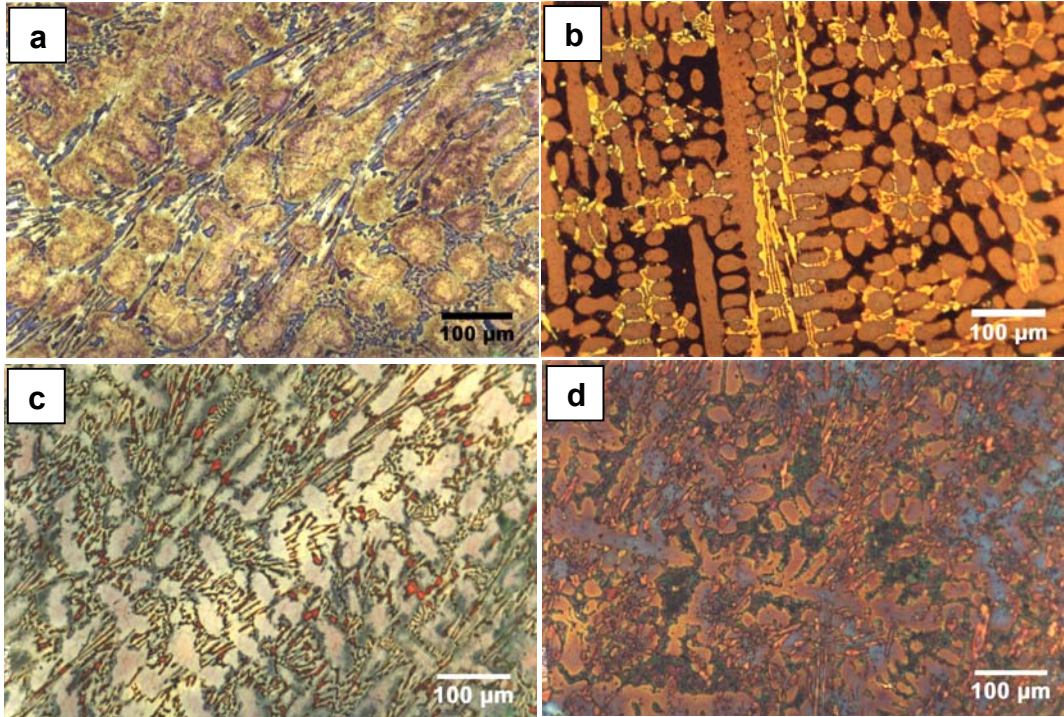
As amostras foram preparadas para metalografia quantitativa e qualitativa com o reagente Vilela, nital 4% e Murakami modificado aquecido até o início de ebulição,<sup>[7]</sup> que foi o reagente que apresentou melhor contraste para o carboneto do tipo  $M_7C_3$  e para o eutético de  $M_6C$  (Figura 4).

Para investigar as fases presentes foi realizada difração de raios-x (radiação de Cu  $K\alpha$ ). O tratamento térmico consistiu em manter as amostras a 700°C em tempos de ½, 1, 2, 3, 4 e 5 horas.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

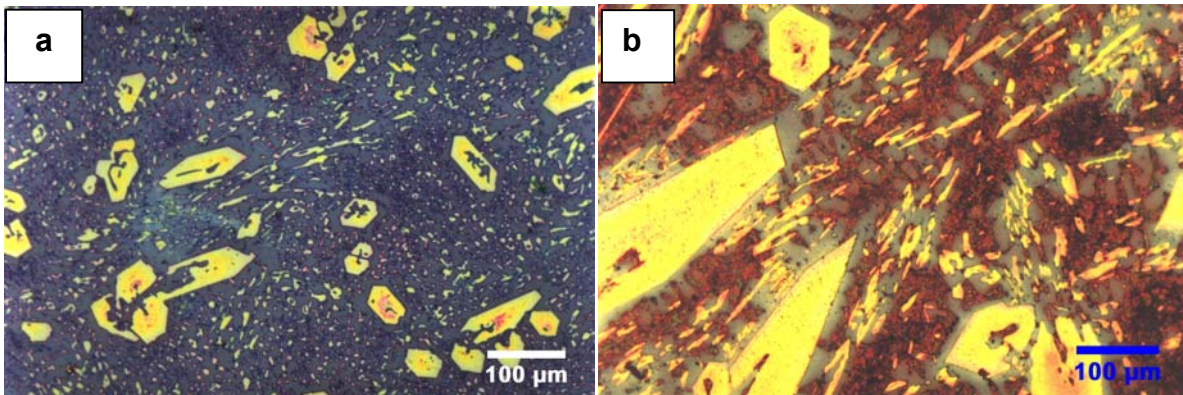
Na análise metalográfica das ligas 20-0 e 24-0, antes do tratamento térmico, verificou-se uma microestrutura consistindo de dendritas de  $\alpha$  e/ou  $\alpha'$  e carbonetos eutéticos do tipo  $M_7C_3$  (Figura 4) no espaço interdendrítico.

Para as ligas 20-9 e 24-9, no estado bruto de fusão, foi observada uma maior quantidade de carbonetos eutéticos em relação às ligas sem Mo, o que é um indício de que este elemento químico faz com que estas ligas caminhem para uma solidificação eutética. Em ambas as ligas foram encontrado dendritas com carbonetos eutéticos do tipo  $M_7C_3$  e  $M_6C$  no espaço interdendrítico, porém na liga 20-9 a dendrita é constituída de  $\gamma$ ,  $\alpha$  e/ou  $\alpha'$  e na liga 24-9 de  $\alpha$  e/ou  $\alpha'$ . Estes resultados foram confirmados pelos resultados das difrações de raios-x (Figura 7).



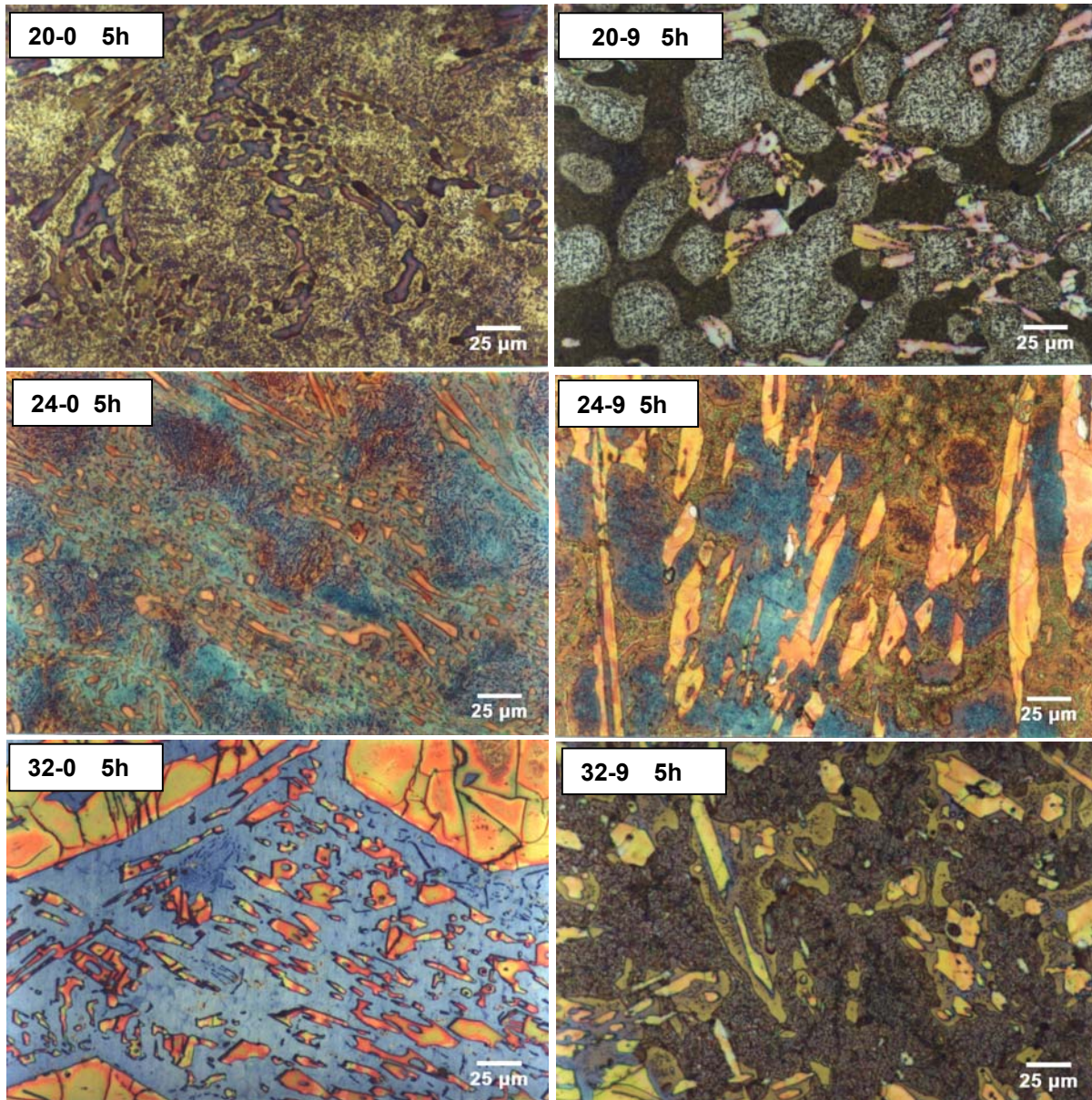
**Figura 4** – Micrografias das ligas (brutas de fusão): a) 20-0; b) 20-9; c) 24-0 e d) 24-9.

As ligas hipereutéticas 32-0 e 32-9, no estado bruto de fusão, apresentaram matriz ferrítica e carbonetos do tipo  $M_7C_3$ . A adição de Mo estimulou a formação de carbonetos eutéticos do tipo  $M_6C$  conforme difração de raios-x (Tabela 2 e Figura 7) e micrografias (Figura 5).



**Figura 5** - Imagens das ligas no estado bruto de fusão: a) 32-0 e b) 32-9

Após 5 horas a  $700^\circ\text{C}$  foi observado através de análise metalográfica que houve precipitação de carbonetos secundários em todas as ligas (Figura 6).

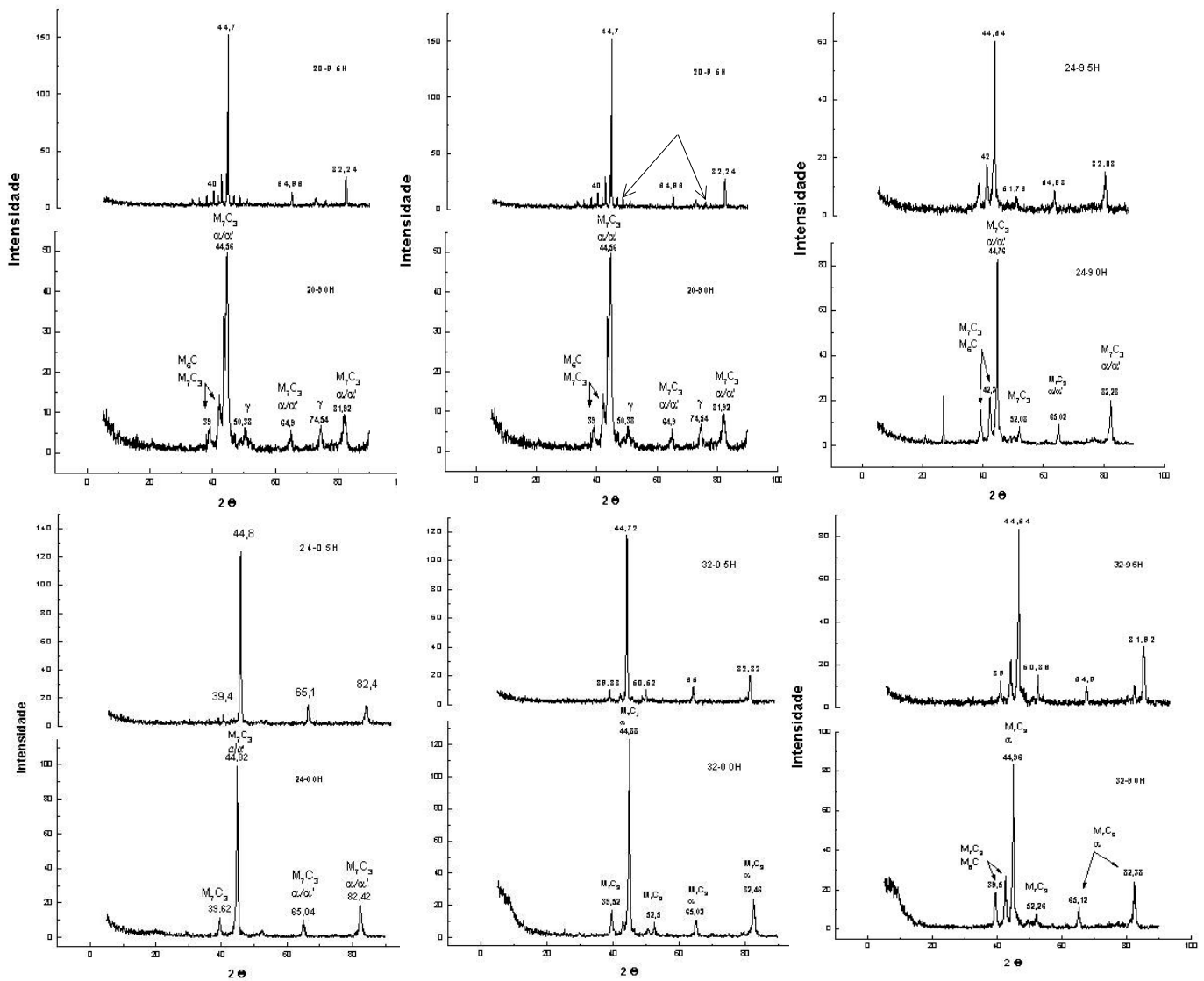


**Figura 6** - Micrografias das ligas tratadas termicamente (5 horas a 700° C).

Nos difratogramas das ligas hipoeutéticas 20-0 e 24-0 antes e após o tratamento térmico, não foi verificada a presença de uma nova fase, sendo encontrado ao final do tratamento uma matriz ferrítica constatada através da queda da dureza,<sup>[3,6]</sup> e carbonetos do tipo  $M_7C_3$  eutéticos e secundários (Figura 7).

O difratograma da liga 20-9 mostra a presença de austenita no estado bruto de fusão, isto pode explicar o fato desta ser a única liga a precipitar o carboneto  $M_{23}C_6$ , ou seja, neste tratamento térmico os carbonetos presentes no estado bruto de fusão não são praticamente afetados, enquanto a austenita sofre decomposição  $\gamma \rightarrow \alpha +$  carbonetos  $M_{23}C_6$ . Isto seria devido ao fato de que a fase  $\gamma$  pode reter uma maior quantidade de carbono e elementos de ligas em relação às matrizes das outras ligas aqui estudadas, e

durante sua decomposição a 700°C os teores retidos favoreceriam a precipitação da fase  $M_{23}C_6$ .



**Figura 7** – Difractogramas das ligas antes e após tratamento térmico (5 horas a 700°C): a) Liga 20-0; b) Liga 20-9; c) Liga 24-0; d) Liga 24-9; e) 32-0 e f) 32-9.

Nas ligas hipereutéticas 32-0 e 32-9, foi observado pouca precipitação de carbonetos secundários em sua metalografia, provavelmente por haver pouca matriz ferrítica e muitos carbonetos eutéticos e primários do tipo  $M_7C_3$  para as duas ligas e mais o  $M_6C$  na liga 32-9, que possui menos matriz que a liga 32-0, devido a maior quantidade de carbonetos conforme fração volumétrica medida por Carvalho.<sup>[3]</sup> Os resultados das difrações de raios-x destas ligas indicam que houve precipitação de carbonetos secundários do tipo  $M_7C_3$ . É possível que existam traços de carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$ , conforme indica literatura, porém devido a pouca quantidade não foi possível detectar a presença deste carboneto através da técnica de difração de raios – x.

## CONCLUSÃO

As ligas 32-0 e 32-9 eram ferríticas no estado bruto de fusão com carbonetos primários e eutéticos do tipo  $M_7C_3$ , após 5 horas a  $700^\circ\text{C}$ , houve pouca precipitação de carbonetos secundários do tipo  $M_7C_3$ .

A liga 20-0, 24-0 e 24-9 após 5 horas de tratamento térmico, precipitaram carbonetos secundários do tipo  $M_7C_3$ .

A liga 20-9 foi à única na qual a decomposição da austenita presente no estado bruto de fusão gerou ferrita mais carboneto do tipo  $M_{23}C_6$  e além de, provavelmente,  $M_7C_3$ .

## REFERÊNCIAS

- 1 C. P. Tabrett, I. R. Sare and M. R. Ghomashchi, (1996) 59-82.
- 2 A. B. Santos, C. H. C. Branco, Metalurgia dos ferros fundidos cinzentos e nodulares, IPT 100 (1989).
- 3 S. M. de Carvalho, Dissertação de Mestrado, PPGEM/UFES (2005).
- 4 J.D. de Mello, M. Durand-Charre and Hamar-Thibault, Metallurgical Transactions A, 14A (1983) 1793-1801.
- 5 Maratray and R. Usseglio-Nanot, Factours affectant la structure des fontes blanches au chrome-molybdène. 1<sup>o</sup> ed. Paris, France: Climax Molybdenum (1972) 5-32.
- 6 C. Scandian, J. D. B De Mello, M. C. S. de Macêdo, E. Albertin, Efeito do Mo na microestrutura dos ferros fundidos brancos alto cromo tratados termicamente a diferentes tempos a  $700^\circ\text{C}$ , 60<sup>o</sup> Congresso da ABM (2005)
- 7 W.K.Collins and J.C.Watson, Materials Characterization, 24 (1990) 379-386.