

UTILIZAÇÃO DE SIMULAÇÕES TERMODINÂMICAS COMO FERRAMENTA AUXILIAR NO DESENVOLVIMENTO DE LIGAS FERROSAS PARA SOLDA DE REVESTIMENTO DURO

E.O. Correa²
N.G. de Alcântara³
D.G. Tecco⁴
R.V. Kumar⁵

Resumo

Neste trabalho, simulações termodinâmicas foram usadas para investigar a solidificação de uma liga Fe-Cr-C-Nb para solda de revestimento duro desenvolvida para revestir, por soldagem, componentes sujeitos ao desgaste abrasivo severo. A caracterização microestrutural da liga mostrou que as simulações teóricas, utilizadas para prever as fases presentes e suas respectivas frações volumétricas, usando o módulo Scheil do programa MT-DATA obteve resultados com excelente concordância no caso da solidificação da liga em altas taxas de resfriamento (20-30 Ks⁻¹). Os resultados obtidos neste estudo indicam que a utilização destas simulações, pode proporcionar um bom entendimento do comportamento das ligas durante solidificação e, conseqüentemente, permitir a otimização da composição das mesmas durante os estágios iniciais de desenvolvimento de tal forma a maximizar a resistência ao desgaste com a menor quantidade de elementos de adição. Com isto torna-se possível uma diminuição do tempo e do custo de fabricação dos eletrodos para solda de revestimento duro.

Palavras-chaves: Desenvolvimento; Ligas para solda de revestimento; Simulação termodinâmica.

THERMODYNAMIC SIMULATION AS AN ASSISTANT TOOL IN THE DEVELOPMENT OF IRON BASED HARDFACING MATERIALS

Abstract

A thermodynamic model was used to investigate the solidification of a hardfacing material in Fe-Cr-C-Nb system and, developed for cladding components subjected to severe abrasive wear by welding. Microstructural characterization of the alloy showed that the theoretical simulations carried out to predict the amount and volume fraction of the phases using the module Scheil of MT-DATA Software gave very realistic results in the case of the rapid solidification of the hardfacing alloy. The results obtained in this study therefore indicate that the utilization of this tool may provide a good understanding of alloys solidification mechanisms and enable the refinement of alloy composition during the early stages of hardfacing materials development, leading to a decreasing of overall cost and time of manufacturing of hardfacing electrodes.

Key words: Development; Hardfacing material; Thermodynamics simulations.

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

² *Doutor em Engenharia de Materiais, Prof. Adjunto da Universidade Federal de Itajubá (Unifei)*

³ *Ph.D em Engenharia de Materiais, Prof. Adjunto Depto de Materiais (DEMA) – UFSCar/CCDM*

⁴ *PhD em Engenharia Mecânica, Industrial Manager Welding alloys – UK*

⁵ *PhD in Materials Science, Senior Lecturer of University of Cambridge*

1 INTRODUÇÃO

Está bem estabelecido que variações no teor dos elementos de liga adicionados tem um efeito significativo sobre a natureza e fração volumétrica dos carbonetos e da austenita retida durante a solidificação de ligas ferrosas de revestimento duro. Estas mudanças microestruturais desempenham um importante papel sobre a susceptibilidade do metal de solda ao trincamento e sobre as propriedades de desgaste abrasivo.^[1] Nesse sentido, correlacionar a quantidade adicionada dos elementos de liga com a fração volumétrica de equilíbrio das fases carbonetos e da matriz de tal forma a melhorar as propriedades de desgaste, é um dos problemas que constantemente precisa ser considerado durante o desenvolvimento de ligas para solda de revestimento duro.

Uma técnica experimental muito útil usada para investigar a solidificação de ligas consiste na utilização de análises térmicas e interrupção da solidificação por congelamento das amostras. No entanto, a aplicação desta técnica requer equipamentos tais como fornos cadinho, medidores de temperatura etc.; o que torna o estudo da solidificação normalmente mais longo e mais caro. Além disso, os resultados podem não apresentar uma precisão adequada uma vez que a solidificação é um processo contínuo e rápido e, nestas técnicas, a solidificação é dividida em várias etapas.

Devido a estes problemas ao se utilizar técnicas experimentais, as simulações termodinâmicas têm sido frequentemente usadas para o estudo teórico da solidificação de vários sistemas de ligas, principalmente em processos sob condições de equilíbrio termodinâmico (ex.: fundição em areia). No entanto, pouco tem sido estudado sobre o processo de solidificação fora de equilíbrio, por exemplo, nos processos de soldagem.

Portanto, este trabalho descreve a utilização de simulações termodinâmicas como ferramenta auxiliar no desenvolvimento de uma liga pra solda de revestimento duro. Estas simulações fornecem uma boa base para o entendimento da solidificação da liga. Como resultado, se tem uma melhor otimização da composição da liga, por exemplo, pela redução da quantidade de fases inter-metálicas, as quais podem diminuir a resistência ao desgaste das ligas de revestimento. Um comportamento realístico da solidificação pode ser obtido usando dados cinéticos e termodinâmicos; contanto que posteriormente os mesmos possam ser validados experimentalmente. No caso de ligas para solda de revestimento duro, dado que a energia de soldagem é relativamente alta e que o metal de solda experimenta altas taxas de resfriamento, a microestrutura obtida está fora do equilíbrio termodinâmico. Para se levar em conta a solidificação fora do equilíbrio característica dos processos de soldagem, foi escolhido o modulo Scheil presente no programa MT-DATA junto com os bancos de dados termodinâmicos *plus and sub-sgtes*.^[2] Na simulação Scheil, os cálculos são feitos considerando que a difusão não ocorre no sólido precipitado e que há uma mistura perfeita do líquido; o que é adequado para o resfriamento rápido do metal de solda.^[3]

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Fabricação dos Consumíveis

O consumível usado na deposição das soldas de revestimento duro foram arames tubulares com diâmetro de 2,8 mm. Para a fabricação dos arames da liga experimental foram usados os pós Fe-Cr, Fe-Nb, Si-Mn, etc.

A mistura de pós foi processada num misturador vibratório em 42 rpm por 1 hora e em seguida, inseridas para dentro de uma fita metálica, como ilustrado na Figura 1, para a fabricação do arame tubular. O processo de fabricação dos arames é bastante versátil. Primeiramente, a tira metálica é conformada na forma de “U” e que para dentro da qual é inserida a mistura de pó. Em seguida, após passar por vários conjuntos de rolos, a mesma é fechada em um formato de “O” para o diâmetro desejado do arame.

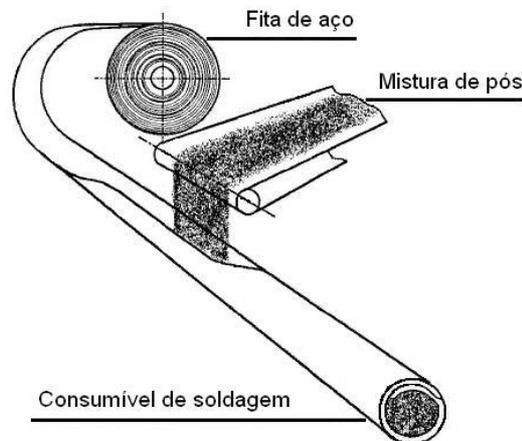


Figura 1. Desenho esquemático do processo de fabricação do arame (cortesia Welding Alloys)

2.2 Soldagem

Foram realizadas as soldas de revestimento duro para cada liga sobre o substrato de aço 1025, utilizando o processo de soldagem automatizada arame tubular arco aberto. Os cordões de solda foram depositados sobre o substrato de tal forma a se produzir um revestimento duro com oito camadas (aproximadamente 20 mm de altura).

A obtenção de um revestimento duro com oito camadas teve a finalidade de eliminar completamente o efeito da diluição sobre a microestrutura nas camadas superiores do revestimento e reproduzir, com a maior fidelidade possível, a aplicação de solda de revestimento duro em grandes componentes da indústria de cimento e mineral (ex. mesas e rolos de moinhos verticais). A Tabela 1 mostra os parâmetros de soldagem utilizados para as soldas de revestimento duro.

Tabela 1. Parâmetros de soldagem utilizados para deposição das camadas

Voltagem	28 a 31 V
Corrente de soldagem	450 a 500 A
Polaridade do eletrodo	positiva
Velocidade de alimentação do arame	4,5 m/min
Velocidade de soldagem	1,5 m/min
Pré-aquecimento	não
Ângulo do eletrodo	$\cong 10^\circ$ da superfície da chapa
Stick-out	30 mm
Distância entre os cordões (step over)	6 mm
Tipo de cordão	Reto (sem oscilação)
Taxa de deposição	$\cong 7,5$ kg/h

A faixa de composição química média, obtida por espectrometria de emissão ótica, das camadas superiores da solda de revestimento duro estudada é mostrada na Tabela 2. A liga de revestimento duro denominada CNO contém a adição de nióbio, bem como um teor de cromo elevado.

Tabela 2. Faixa de composição química do metal de solda (balanço Fe) nas camadas superiores do revestimento duro. (% em peso). Valores médios obtidos em 6 medidas.

Arame eletrodo	C	Si	Mn	Cr	Ni	Nb	Ti	V
CNO	5	0,9	0,7	22	...	6,5

2.3 Caracterização Microestrutural

Os corpos de prova para avaliação microestrutural foram retirados na seção transversal do material soldado, perpendicularmente à direção de soldagem. A avaliação microestrutural dos corpos de prova foi realizada utilizando microscopia ótica, análise de imagem e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Todos os corpos de prova foram atacados com reagente de Villela. Espectrometria por energia dispersiva (EDS) disponível no MEV permitiu a obtenção de micro-análise qualitativa de fases presentes.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Estudo da Solidificação

A Figura 2 mostra a seqüência de solidificação da liga estudada calculada pelo MTDATA assumindo condições fora do equilíbrio. Pela figura, pode-se notar que a solidificação começa em 1971°C com a precipitação de carbonetos NbC, muito provavelmente nucleados heterogeneamente a partir de impurezas presentes no líquido (ex. Al_2O_3).^[4-6]

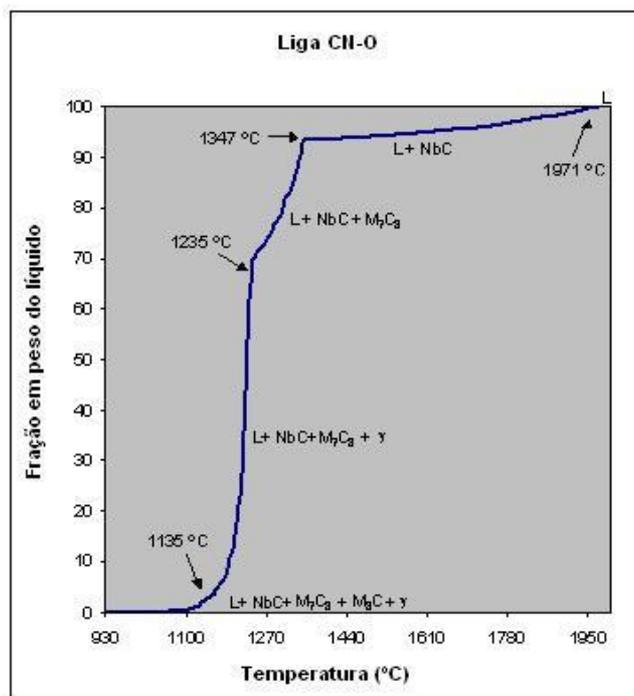
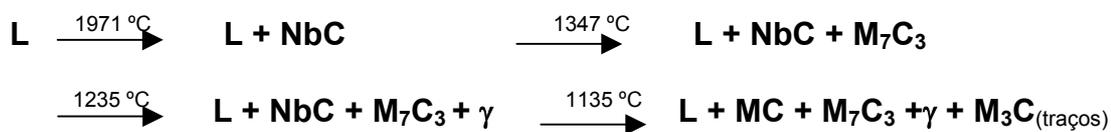


Figura 2. Simulação Scheil mostrando a solidificação da liga

A solidificação prossegue com o aumento gradativo da fração volumétrica de NbC até que a liga atinge a temperatura de aproximadamente 1347°C. A partir desta temperatura inicia-se uma precipitação massiva de M_7C_3 primários e esta precipitação permanece até aproximadamente 1235°C. A formação de austenita junto com a precipitação de mais M_7C_3 para a formação da mistura eutética começa em 1235°C, com a fração de líquido remanescente em aproximadamente 65%. Abaixo desta temperatura, a formação de NbC não é mais esperada. A formação da fase M_3C é prevista entre 1135°C e 935°C (fração de líquido restante: ~2%) junto com mais austenita e M_7C_3 . Nota-se que o aparecimento da fase M_3C pode não ocorrer na prática uma vez que a quantidade de líquido na etapa final da solidificação é bem pequena.

A partir dos resultados obtidos na simulação Scheil-MTDATA, a solidificação da liga Fe-Cr-C-Nb pode ser resumida da seguinte forma:



Não é prevista nenhuma transformação no estado sólido abaixo de 935°C e a austenita permanece retida até a temperatura ambiente juntamente com as outras fases estáveis formadas durante a solidificação.^[7]

A Figura 3 ilustra a proporção das fases termodinamicamente estáveis formadas durante a solidificação da liga e por esta podemos notar que, ao término da solidificação, a fração em peso teórica calculada de carbonetos NbC é de aproximadamente 7%, de M_7C_3 39% e de austenita 53%, sendo a fração de M_3C de apenas 1%.

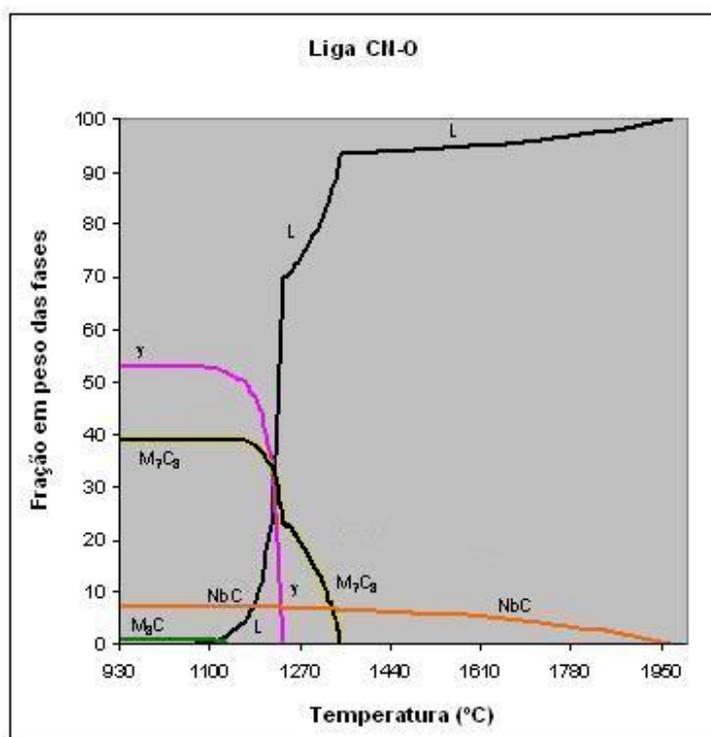


Figura 3. Fração em peso das fases formadas após solidificação

3.2 Microestrutura

Uma análise microestrutural da superfície polida da liga CNO através de microscopia ótica revelou a presença de uma fase fina denominada A, distribuída aleatoriamente na matriz (Figura 4). Resultados da análise de energia dispersiva indicaram que esta fase é rica em Nb. A Tabela 3 mostra o resultado da análise química semi-quantitativa da fase A identificada na Figura 4.

Após o ataque químico, pode-se ver a partir da Figura 5, a presença de uma grande quantidade de partículas claras predominantemente na forma de agulhas (fase B). Resultados de microanálise (Tabela 3) junto com a morfologia da fase indicam que estas partículas são carbonetos de cromo M₇C₃ primários ricos em cromo.

A fase A pode ser facilmente distinguida (fase cinza claro) na figura 5 e é importante notar que estas partículas estão predominantemente rodeadas pela matriz, mas, no entanto, podem também ser encontradas ao longo ou dentro da fase carboneto M₇C₃ primário (fase B).

Pode ser visto também pela figura que a matriz eutética (M) indica a presença de duas fases sendo uma mais resistente ao ataque (provavelmente M₇C₃ eutéticos finos) e a outra mais intensamente atacada (austenita).

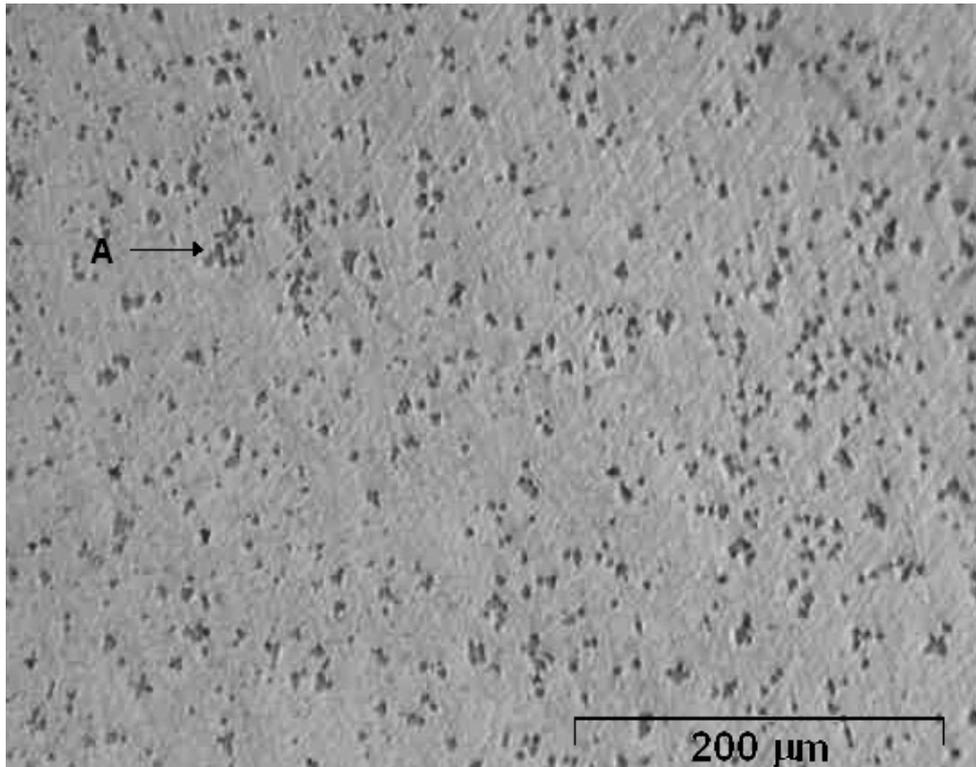


Figura 4. Micrografia ótica da superfície polida da liga CNO. Destaca-se a presença de partículas finas distribuídas aleatoriamente na matriz (fase A)

Tabela 3 Composição química (%) obtida das fases presentes na liga, ignorando o teor de carbono

Fase	A	B	M (region 1)	M (region 2)
Si	-	-	1,20	0,87
Nb	78,77	0,49	0,51	1,10
V	0,05	-	-	-
Cr	10,85	60,01	28,31	53,60
Mn	-	-	2,26	-
Fe	6,43	38,34	67,72	44,43
Ti	2,67	-	-	-

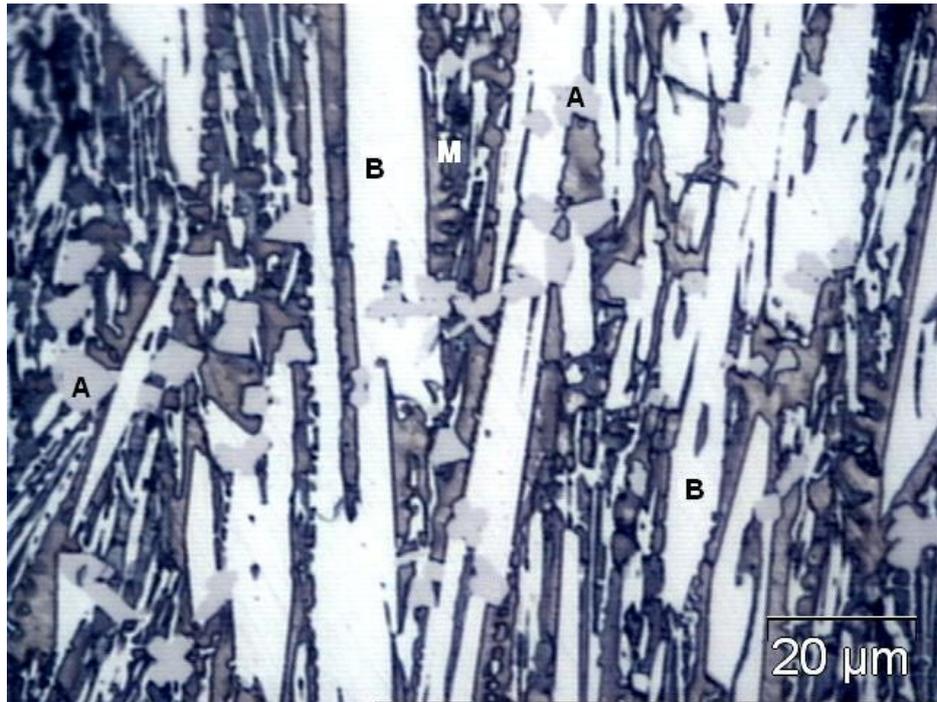


Figura 5. Micrografia da liga após ataque mostrando os carbonetos NbC finos (fase A), as agulhas de carbonetos M_7C_3 primários (fase B) e a matriz eutética (M)

A Figura 6 mostra a micrografia da liga utilizando MEV. Esta observação permitiu identificar com melhor contraste as fases presentes e tentar identificar a fase fina M_3C . Não foi detectada a presença desta fase, o que já era esperado devido ao alto teor de cromo da liga. Pode-se observar também mais claramente que a matriz apresenta duas fases distintas. A morfologia das fases e a composição química obtida por EDS para esta região (Tabela 3) indicam que a matriz é realmente uma mistura eutética γ/M_7C_3 . As partículas da fase A aparecem claras indicando a presença de um ou mais elementos com número atômico alto, no caso o nióbio; o que confirma que as mesmas são carbonetos NbC.

Os resultados da análise de imagem para a determinação da fração volumétrica das fases são mostrados na Tabela 4. Por estes, a fração volumétrica média da fase M_7C_3 é de aproximadamente 40%; da fase NbC é de 6,8% e da fase austenita aproximadamente 53%.

Portanto, como pôde ser visto a partir dos resultados da caracterização microestrutural, as principais fases previstas na solidificação da liga (Figura 2) foram precisamente identificadas. Pode ser visto também que os resultados práticos de fração volumétrica mostrados na Tabela 4 apresentaram boa concordância com os resultados teóricos obtidos pela simulação da fração volumétrica (Figura 3). Assim, a aplicação do modelo de simulação Sheil do MTDATA permitiu a obtenção de resultados bastante realísticos da solidificação da liga de revestimento CNO

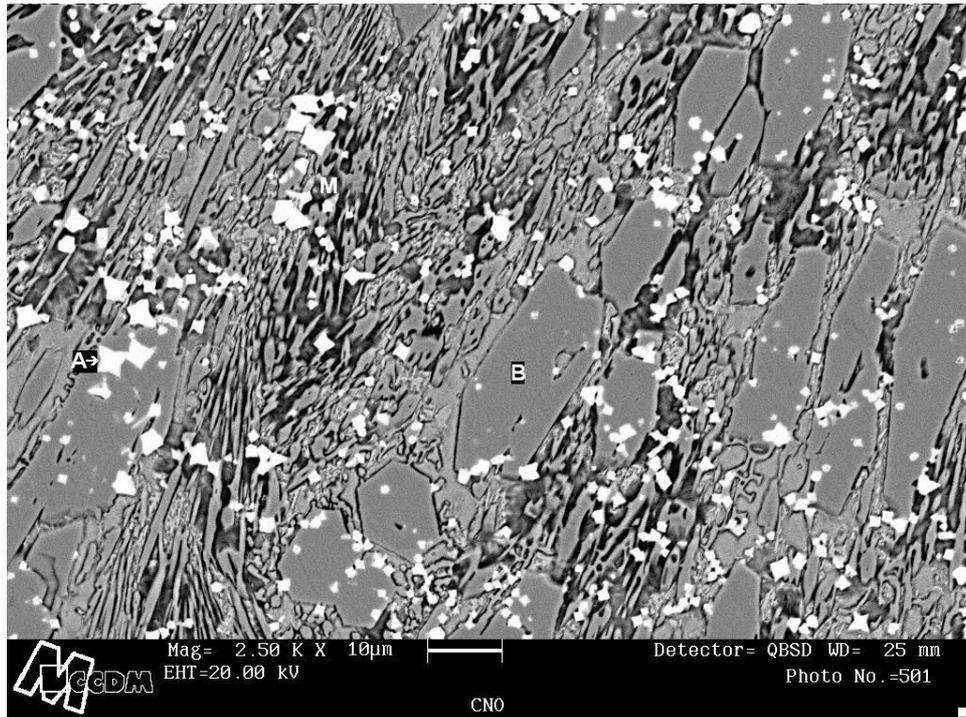


Figura 6. Micrografia via MEV da liga CNO mostrando as fases em melhor contraste

Tabela 4. Resultados de análise de imagem

Função estatística	Liga CNO		
	fase A (NbC) %	fase B (M ₇ C ₃) %	fase γ (Austenita) %
Unidade	%	%	%
Contagem	15	15	15
Média	6,77	39,66	53,57
Desvio Padrão	0,89	2,82	2,82

4 CONCLUSÕES

O presente trabalho mostrou que a aplicação de simulações termodinâmicas teóricas usando o módulo Scheil do programa MTDATA para prever o comportamento da solidificação de ligas para solda de revestimento duro forneceu resultados bastante realísticos. Portanto, estas simulações pode ser uma ferramenta útil e econômica a ser usada pelos engenheiros durante o desenvolvimento de novas ligas para revestimento duro resistente ao desgaste abrasivo.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Empresa Welding Alloys – Inglaterra pelo fornecimento dos consumíveis e pela utilização do equipamento de soldagem Arco Aberto e ao CNPq pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 Scandella, F and Scandella, R., 2004, "Development of Hardfacing Materials in Fe-Cr-Nb-C System for use under Highly Abrasive Conditions", *Materials Science and Technology*, vol. 20, United Kingdom, pp. 93-105.
- 2 User's Guide to MT-DATA 4.70, 2003, National Physical Laboratory (NPL), Teddington, UK.
- 3 Porter, D. A. and Easterling, K.E., 1992, "Phase Transformations in Metals and Alloys", 2nd edition, 208, London, Chapman & Hall.
- 4 Atamert, S. and Bhadeshia, H.K.D.H., 1990, "Microstructure and Stability of Fe-Cr-C Hardfacing Alloys", *Materials Science and Engineering*, vol. 130, pp. 101-11.
- 5 Atamert, S., 1988, "Stability, Wear Resistance, and Microstructure of Iron, Cobalt and Nickel-based Hardfacing Alloys", Ph.D. thesis, The University of Cambridge, UK, pp. 149-177.
- 6 Avery, H.S. and Chapin, H.J., 1952, "Hardfacing Alloys of the Chromium-Carbide Type", *Welding Journal*, vol 49 (3), pp. 175-182.
- 7 *Metals Handbook*, 1983, "Metallography and Phase Diagrams", vol. 8, 9th edn, American Society for Metals, Metals Park, OH, p. 402.