

EFEITO DA ADIÇÃO DE Nb NA MICROESTRUTURA DE FERRO FUNDIDO BRANCO ALTO CROMO HIPEREUTÉTICO*

Dimas de Andrade Pacheco¹
Geralda Cristina Durães de Godoy²
Cláudio Gonçalves de Oliveira³
Loudiana Mosqueira Antônio⁴
Mário José Bueno⁵

Resumo

O estudo do efeito da adição de nióbio em um ferro fundido branco alto cromo tratado termicamente com 25%Cr e 3%C foi estudado neste trabalho por microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X. Partindo de uma liga hipereutética, a adição de 2% de nióbio foi definida considerando que todo Nb adicionado se encontraria na forma de carbonetos de nióbio, NbC, e com o objetivo de obter uma microestrutura próxima à eutética. A adição promoveu um refinamento da microestrutura, sendo que uma fração volumétrica de 27% de carbonetos M_7C_3 foi observada. Carbonetos grosseiros, inicialmente formados, não são facilmente observados. Uma microestrutura formada por NbC e eutético, M_7C_3 + matriz (austenita ou martensita), foi obtida. Os carbonetos de nióbio formados são encontrados principalmente na forma compacta. É esperado, portanto, que, a liga com adição de 2% de nióbio apresente melhor resistência ao desgaste abrasivo que a liga sem nióbio, em razão dos carbonetos primários, frágeis e grosseiros, terem sido praticamente suprimidos após a adição de Nb e uma microestrutura mais refinada tenha sido obtida.

Palavras-chave: Ferro fundido branco alto cromo; hipereutético; nióbio; tribologia; desgaste abrasivo; mineração.

EFFECT OF Nb ADDITION ON THE MICROSTRUCTURE OF HIPEREUTETIC HIGH CHROMIUM WHITE CAST IRON

Abstract

The effect of niobium addition on heat treated high chromium white cast containing 25wt% Cr and 3wt% C was studied in this work by optical microscopy, scanning electron microscopy and X-ray diffraction. Starting from a hypereutectic alloy, the addition of 2% niobium was established considering that all Nb would be found as NbC, niobium carbides, and aiming a microstructure close to the eutectic one. The addition refined the microstructure, with a carbide volume fraction of 27% being observed. Coarse carbides, initially formed, are hardly observed. A microstructure formed by NbC and eutectic microstructure, M_7C_3 + matrix (austenitic or martensitic), was obtained. Niobium carbides are mostly found in the compact form. It is expected, therefore, that the alloy with Nb addition exhibits better abrasive wear resistance than the alloy without addition, on account of the primary carbides, brittle and coarse, have been suppressed after niobium addition and a more refined microstructure has been obtained.

Keywords: High chromium white cast iron; hypereutectic; niobium; tribology; abrasive wear; mining.

¹ Engenharia Metalúrgica, Mestrando, DEMET, UFMG, Belo Horizonte – MG, Brasil.

² Engenharia Metalúrgica e de Minas, Doutora, Professora Titular, DEMET, UFMG, Belo Horizonte – MG, Brasil.

³ Engenharia de Materiais, Mestre, Doutorando, DEMET, UFMG, Belo Horizonte – MG, Brasil.

⁴ Engenharia Metalúrgica, Mestranda, DEMAT, CEFET MG, Belo Horizonte – MG, Brasil.

⁵ Ciência e Tecnologia de Radiações, Minerais e Materiais, Mestre, Doutorando, DEMET, UFMG, Belo Horizonte – MG, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Os ferros fundidos branco alto cromo (FFACr) são amplamente utilizados em aplicações onde a resistência ao desgaste abrasivo é essencial e a capacidade necessária para suportar impacto é moderada [1]. Na mineração são aplicados nas mais diversas condições de desgaste, como britagem, moagem, calhas, chutes e bombeamento de polpa. Os FFACr podem assumir uma microestrutura hipoeutética, eutética ou hipereutética. Sua microestrutura hipereutética é formado por carbonetos primários M_7C_3 e regiões de eutético (austenita e M_7C_3) [1,2]. A resistência à abrasão dessas ligas é principalmente atribuída à presença destes carbonetos de alta dureza, entre 1200 e 1800 HV. Entretanto, os carbonetos primários, presentes na microestrutura hipertética, são grosseiros e frágeis e podem influenciar negativamente o desempenho ao desgaste abrasivo, principalmente em situações de alto impacto [1–3], onde o mecanismo de fratura frágil pode diminuir a resistência ao desgaste abrasivo desses materiais. Geralmente, uma melhor resistência ao desgaste abrasivo é obtida nos FFACr quando uma microestrutura eutética é observada, com uma fração volumétrica de carbonetos M_7C_3 de aproximadamente 30% [3–7].

A adição de nióbio, assim como outros elementos formadores de carbonetos, é um recurso que pode ser utilizado para melhoria das propriedades dos FFACr. O nióbio promove o refinamento da microestrutura hipereutética, pela depleção de carbono no líquido devido a formação de carbonetos NbC, mais finos e de maior dureza que os M_7C_3 . Alterações na morfologia, fração volumétrica e tamanho dos carbonetos primários também são observadas. Os FFACr apresentam melhor resistência ao desgaste, em diferentes condições e testes, após a adição de Nb [3,7–9]. Melhorias na resistência à abrasão também são obtidas por tratamento térmico, produzindo uma transformação da austenita em martensita [1,10].

O objetivo desse trabalho é, por meio da adição de nióbio, obter uma microestrutura eutética refinada em um ferro fundido branco alto cromo hipereutético, reduzindo assim a quantidade de carbonetos M_7C_3 primários frágeis e deletérios à resistência ao desgaste abrasivo.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As ligas estudadas foram produzidas em forno de indução e fundidas em barras de 75x25x12,7mm. A composição da liga inicial, sem adição de nióbio, foi baseada em ligas hipereutéticas, ASTM A532 classe III tipo A, utilizadas na mineração como placas de desgaste e apresentam bom rendimento operacional. O teor de nióbio a ser adicionado foi definido afim de se buscar uma microestrutura eutética [3], considerando que o nióbio adicionado formará carbonetos NbC e sua presença nas outras fases será insignificante. A composição química das ligas, sem e com adição de Nb, está apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição química em % massa das ligas estudadas

	C	Cr	Mn	Cu	Ni	Si	Mo	Nb
FFACr	3,1	25,0	0,9	0,1	0,8	1,0	0,1	-
FFACrNb	3,1	24,6	0,8	0,1	1,1	1,1	0,1	2,0

Um tratamento térmico que consiste em recozimento a 730°C por 2,5 horas; seguido de desestabilização da austenita a 1020°C por 2,5 horas (diminuindo o carbono em

solução pela formação de carbonetos secundários e resultando no aumento da temperatura M_s e M_f [1]; resfriamento forçado a ar; e revenimento a 250°C por 2 horas foi realizado nas duas ligas. A rampa de aquecimento e resfriamento utilizada, exceto para o resfriamento forçado a ar, foi de 110°C/h.

A caracterização estrutural das ligas foi realizada por difratometria de Raios X (DRX), microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras preparadas para as técnicas acima foram retiradas de cortes transversais próximo ao centro das barras fundidas. A preparação seguiu as seguintes etapas: embutimento, lixamento, polimento e ataque químico, quando necessário. O reagente Vilela (1g ácido pícrico, 5ml HCl concentrado, 100ml álcool etílico PA) foi utilizado para o ataque químico. Para cálculo da fração volumétrica dos carbonetos, M_7C_3 Nital 10% foi utilizado como reagente.

A caracterização da estrutura cristalina das ligas foi realizada utilizando difratômetro PANALYTICAL, modelo Empyrean, detector de estado sólido X'Celerator e radiação de $CuK\alpha$ ($\lambda K\alpha = 1,54184 \text{ \AA}$ e $\lambda K\alpha_1 = 1,54056 \text{ \AA}$).

Um Microscópio LEITZ/LEICA METALLUX 2, com câmera LEICA DFC290 foi utilizado para caracterização por microscopia ótica. Já para microscopia eletrônica de varredura, foi utilizado o equipamento FEI Inspect® S50. Análise complementar foi realizada por Espectrômetro de Energia Dispersiva (EDS) EDAX Genesis®, acoplado ao MEV. A fração volumétrica dos carbonetos M_7C_3 e NbC e o tamanho médio dos carbonetos de nióbio foram calculados usando o software ImageJ [11].

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O efeito da adição de nióbio na microestrutura de um FFAC hipereutético é mostrado na Figura 1. Na liga FFACr, Figura 1 a, são observados carbonetos primários e eutéticos M_7C_3 e uma matriz martensítica. Os carbonetos primários grosseiros, facilmente observados para FFACr, não são observados após a adição de nióbio, FFACrNb, Figura 1 b. A adição de Nb tornou a microestrutura mais fina. Foi observado na liga FFACrNb uma microestrutura formada por carbonetos NbC, carbonetos M_7C_3 eutéticos e duas matrizes diferentes, uma martensítica, mais escura, e outra austenítica.

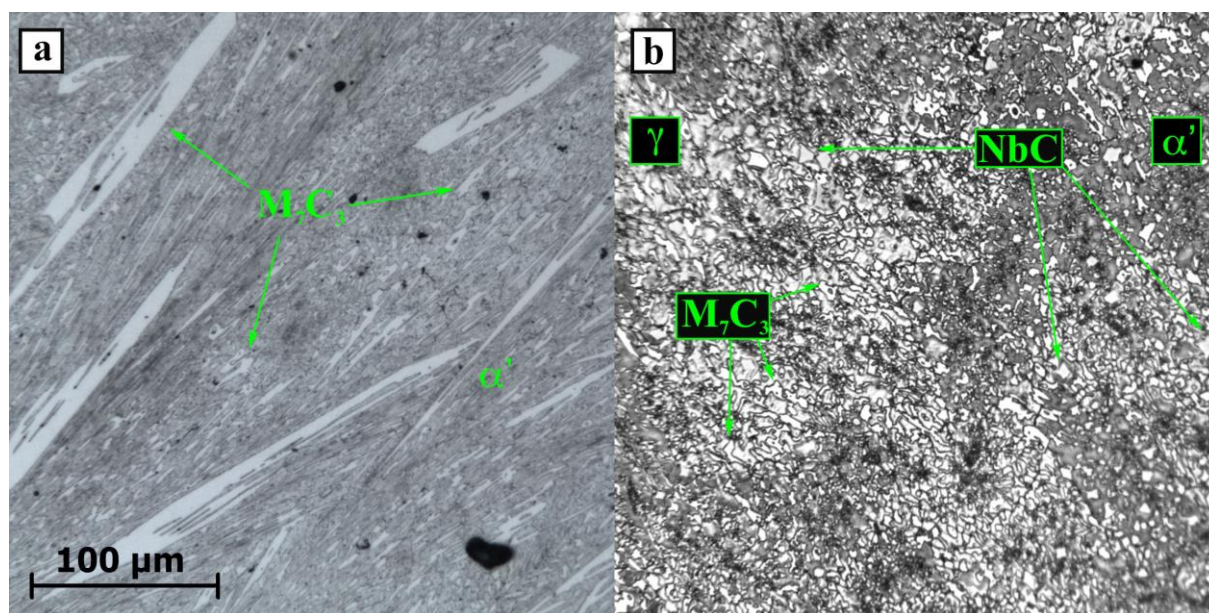


Figura 1 – Efeito da adição de nióbio na microestrutura hipereutética: (a) FFACr e (b) FFACrNb

Os resultados obtidos por DRX, Figura 2, corroboram com a microscopia óptica. A adição de nióbio na liga 2 levou a formação de NbC. Além disso, os resultados indicam que o tratamento térmico não proporcionou uma transformação total da austenita (Fe_{CFC}), principalmente para a liga 2, sendo observado Fe_{CCC} (martensita), Fe_{CFC} (austenita) e M_7C_3 , nas duas ligas. Para liga 1, foi observado a presença de carbonetos secundários. Esses podem ser vistos na Figura 3, micrografia obtida por microscopia óptica da liga FFACr.

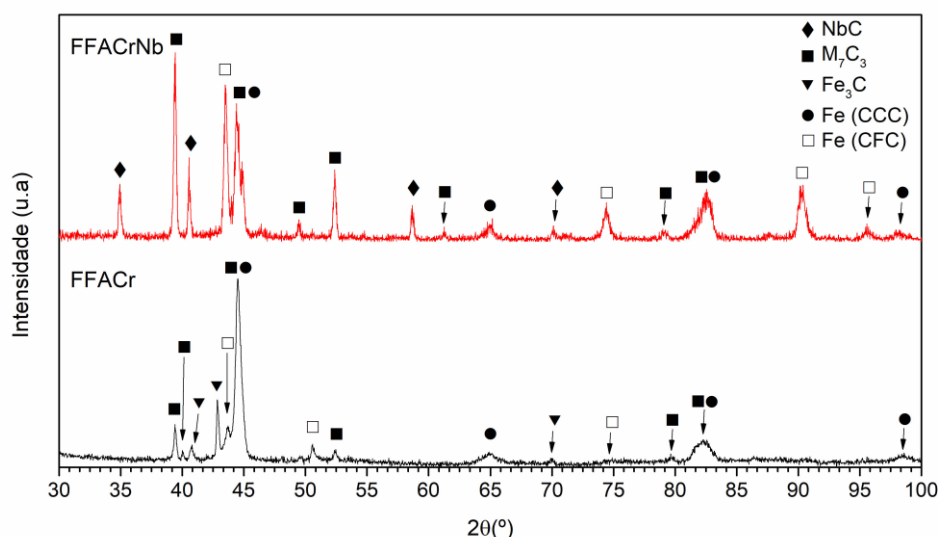


Figura 2 – Gráfico normalizado de Difração de Raios X das ligas FFACr e FFACrNb

O teor de austenita retida após a têmpera a ar forçado é muito dependente do teor de carbono na matriz após a desestabilização, que depende fortemente da temperatura da desestabilização e da seção da peça. A eficiência do tratamento térmico, buscando uma matriz martensítica, pode ser melhorada diminuindo a temperatura de tratamento. Uma menor temperatura de desestabilização levaria a um menor teor de carbono na austenita e, conseqüentemente, uma temperatura M_s maior, o que facilitaria a transformação martensítica em têmpera a ar [1]. O efeito da temperatura de desestabilização no teor da austenita retida é menos perceptível em peças de maior seção devido a precipitação adicional de carbonetos secundários durante o lento resfriamento [12].

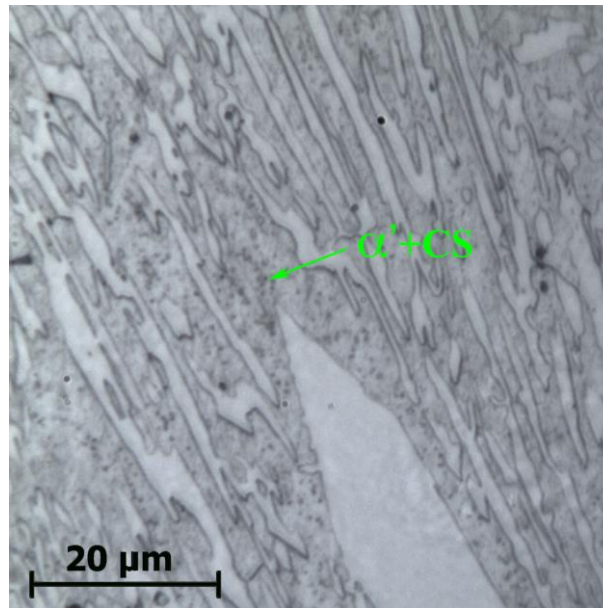


Figura 3 – Detalhe da microestrutura da liga FFACr sem adição de nióbio

A imagem obtida por elétrons retroespalhados da liga FFACrNb por MEV é mostrada na Figura 4 a. Os carbonetos de nióbio são facilmente observados. A distribuição dos NbC é homogênea e encontram-se principalmente em sua forma compacta. Além dos carbonetos compactos, um segundo tipo de NbC, alongados e finos, é observado. Diferentemente dos carbonetos compactos, que são formados a temperatura superior ao da transformação eutética, esses são formados pela segregação de Nb no líquido durante a solidificação [13,14]. A presença destes pode estar ligada as dimensões do corpo de prova fundido, que promovem uma alta taxa de resfriamento da peça fundida. O espectro de EDS do carboneto NbC é mostrado na Figura 4 b. O Ti observado pode ser proveniente de contaminação durante o processo de fusão da liga. Os demais elementos, presentes em menor quantidade no espectro, se devem ao fato de a resposta do método conter informações provenientes de regiões mais internas.

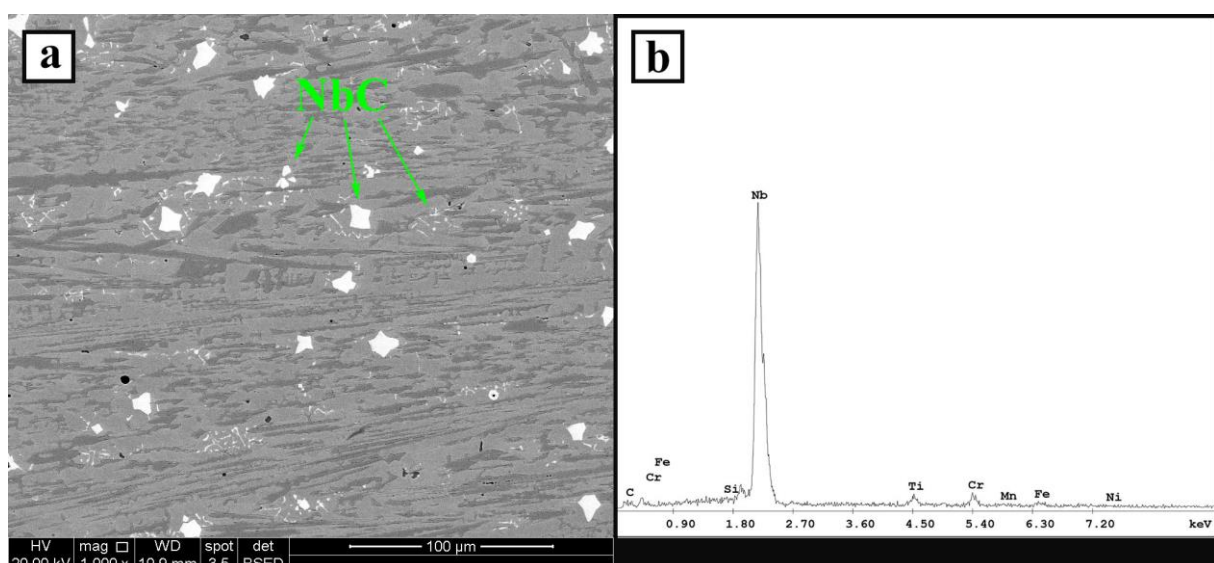


Figura 4 – Micrografia MEV por elétrons retroespalhados da Liga 2 (a) e EDS de NbC(b)

A fração volumétrica dos carbonetos M_7C_3 e NbC, assim como o tamanho médio dos carbonetos compactos, são apresentados na Tabela 2. A adição de nióbio levou a uma redução da fração volumétrica de carbonetos, de 41 para 27%. A adição também proporcionou a precipitação de uma fração volumétrica de 2,5% de carbonetos de nióbio, sendo que 64% desses na forma compacta. O tamanho médio destes foi $0,07\text{mm}^2$, de tamanho próximo aos M_7C_3 refinados, como pode ser observado na Figura 4 a. A adição de nióbio promove a redução do teor de carbono no líquido durante a solidificação, reduzindo assim a fração volumétrica e o tamanho dos carbonetos primários M_7C_3 [8].

Tabela 2 – Fração volumétrica dos carbonetos M_7C_3 e NbC e tamanho médio e fração dos NbC compactos

	Fração Volumétrica M_7C_3	Fração Volumétrica NbC	Tamanho médio NbC compactos (10^{-2}mm^2)	Fração NbC compactos
FFACr	41 ± 4	-	-	-
FFACrNb	27 ± 3	$2,5 \pm 0,5$	$7,0 \pm 0,1$	64 ± 2

A supressão dos carbonetos primários M_7C_3 , o refinamento da microestrutura e a precipitação dos carbonetos de nióbio NbC, de maior resistência que os primeiros, são considerados fatores que melhoram a resistência ao desgaste abrasivo dos ferros fundidos branco alto cromo (1,3,7–9,13), portanto benéficos a liga produzida para uso em aplicações onde ocorre desgaste abrasivo, como em mineração.

4 CONCLUSÃO

A adição de 2% de nióbio em um FFACr com 25%Cr e 3%C proporcionou a mudança de uma microestrutura hipereutética para próxima da eutética. Essa adição também promoveu o refinamento dos carbonetos M_7C_3 , principalmente dos carbonetos primários, e da microestrutura do FFACrNb, pela precipitação de NbC. A precipitação dos carbonetos de nióbio, com a adição de 2%, se deu principalmente em sua forma compacta.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao apoio da Fapeming e do CNPq e a Capes pela bolsa. Agradecemos ao Departamento de Engenharia Metalúrgica da UFMG, ao Departamento de Engenharia Mecânica da UFMG e ao PROEX – Pró-Reitoria de Extensão da UFMG pelo suporte dado na realização do trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 Tabrett CP, Sare IR, Ghomashchi MR. Microstructure-property relationships in high chromium white iron alloys. Int Mater Rev. 1996;41(2):59–82.
- 2 Wiengmoon A, Chairuangsi T, Brown A, Brydson R, Edmonds D V., Pearce JTH. Microstructural and crystallographical study of carbides in 30wt.%Cr cast irons. Acta Mater. 2005;53(15):4143–4154.
- 3 Chung RJ, Tang X, Li DY, Hinckley B, Dolman K. Microstructure refinement of hypereutectic high Cr cast irons using hard carbide-forming elements for improved wear resistance. Wear. 2013;301(1–2):695–706.
- 4 Sare IR. Abrasion resistance and fracture toughness of white cast irons. 1979;412–419.

- 5 Zum Gahr KH, Scholz WG. Fracture toughness of white cast irons. *Jornal of Metals*. 1980; 32(10):38-44.
- 6 Fulcher JK, Kosel TH, Fiore NF. The effect of carbide volume fraction on the low stress abrasion resistance of high Cr-Mo white cast irons. *Wear*. 1983 Feb;84(3):313–325.
- 7 He-Xing C, Zhe-Chuan C, Jin-Cai L, Huai-Tao L. Effect of niobium on wear resistance of 15%Cr white cast iron. *Wear*. 1993;166(2):197–201.
- 8 Zhi X, Xing J, Fu H, Xiao B. Effect of niobium on the as-cast microstructure of hypereutectic high chromium cast iron. *Mater Lett*. 2008;62(6–7):857–860.
- 9 Filipovic M, Kamberovic Z, Korac M, Gavrilovski M. Microstructure and mechanical properties of Fe-Cr-C-Nb white cast irons. *Mater Des*. 2013;47:41–48.
- 10 Radulovic M, Fiset M, Peev K, Tomovic M. The influence of vanadium on fracture toughness and abrasion resistance in high chromium white cast irons. *J Mater Sci*. 1994;29(19):5085–5094.
- 11 Schindelin J, Rueden CT, Hiner MC, Eliceiri KW. The ImageJ ecosystem: an open platform for biomedical image analysis. *Mol Reprod Dev*. 2015;82(7–8):518–529.
- 12 Maratray F, Poulalion A. Austenite Retention in High Chromium White Irons. *Trans American Foundrymen's Society*. 1982;90:795-804.
- 13 Filipovic M, Kamberovic Z, Korac M, Jordovic B. Effect of Niobium and Vanadium Additions on the As-Cast Microstructure and Properties of Hypoeutectic Fe–Cr–C Alloy. *ISIJ Int*. 2013;53(12):2160–2166.
- 14 Coelho GC, Golczewski JA, Fischmeister HF. Thermodynamic calculations for Nb-containing high-speed steels and white-cast-iron alloys. *Metall Mater Trans A*. 2003;34(9):1749–1758.