SOBRE A CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DOS FERROS FUNDIDOS BRANCOS ALTO CROMO E MOLIBDÊNIO¹

Sandro Mauro de Carvalho² Marcelo Camargo Severo de Macedo³ José Daniel Biasoli de Mello⁴ Cherlio Scandian⁵

Resumo

Foram estudadas cinco famílias de ligas com relação Cr/C=10 e teores de molibdênio iguais a 0, 3, 6 e 9 % em peso, sendo que para cada família de liga foram elaboradas três composições hipoeutéticas (16, 20 e 24% Cr), uma eutética (28% Cr) e uma hipereutética (32% Cr). Com o objetivo de avaliar o efeito do Cr e do Mo nas ligas, foram realizados ensaios de dureza, difração de raios-X, metalografia quantitativa e qualitativa (microscopia óptica e eletrônica de varredura). As fases encontradas nas ligas isentas de Mo foram ferrita e/ou martensita mais M_7C_3 para as hipoeutéticas e ferrita mais carboneto M_7C_3 nas ligas eutéticas e hipereutéticas. A adição de Mo nas composições hipoeutéticas favorece a formação das fases M_6C e austenita. Já as ligas de composição eutética, hipereutética e a liga com 24% Cr e 9 % Mo apresentaram a formação dos dois tipos de carboneto em matriz de ferrita.

Palavras-chave: Ferro fundido branco ao cromo; Molibdênio; Microestrutura.

¹ Trabalho a ser apresentado no 60° Congresso Anual da ABM – Internacional – 25 a 28 de Julho – Belo Horizonte – MG –Brasil

² MSc - PPGEM, UFES – ES

³ Professor Dr. PPGEM/UFES - ES - membro da ABM

⁴ Professor Dr. LTM/FEM/UFU- MG - membro da ABM

⁵ Professor Dr. PPGEM/UFES – ES - membro da ABM

1 INTRODUÇÃO

A seleção de materiais resistentes à abrasão é baseada, principalmente, em suas características mecânicas. A dureza é geralmente considerada uma propriedade importante para aplicações que requeiram elevada resistência à abrasão. No entanto, apenas para materiais monofásicos e alguns tipos de aço essa correlação entre dureza e resistência à abrasão é verificada. Para estruturas polifásicas, tais como os aços e ferros fundidos ligados, os fatores determinantes são o teor de carbono, a tenacidade e a microestrutura associada. A adição de carbono e elementos de liga induz a formação de carbonetos especiais como carbonetos de carbonetos durante a solidificação é uma maneira bastante eficaz de aumentar a resistência à abrasão destas ligas. A otimização destes efeitos é, no entanto, função do estado estrutural da matriz que o suporta. Normalmente, a melhor combinação de custos e resistência à abrasão é obtida com ligas constituídas de carbonetos duros e de uma matriz austeno–martensítica [1]

Certas propriedades influenciadas pelos elementos de liga nos ferros fundidos branco alto cromo (FFBAC) são de interesse em aplicações de desgaste abrasivo de alta severidade. O Mo, em particular, além de aumentar a temperabilidade da matriz, apresenta indícios de melhorar o desempenho em temperaturas importantes [2]. O desempenho dos FFBAC em uma dada aplicação é função, não somente da microestrutura e propriedades do material, mas, também, de parâmetros do tribosistema.

Este trabalho foi idealizado com base em um estudo realizado anteriormente onde foi feita a caracterização destas ligas para até 3% de Mo [3]. Porém, no presente estudo, as ligas contendo 6 e 9 % de Mo, também, são avaliadas.

Na seção 2, deste trabalho, será apresentada a metodologia empregada.

Os resultados e as discussões serão apresentados, respectivamente, na seção 3. Finalmente, as conclusões serão apresentadas na seção 4.

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 mm³ (Figura 1a). Os blocos foram cortados em serra circular a base de CBN (MEYER & BURGER S.A., Suiça. Modelo T53) com pequena velocidade de avanço (0,006 mm/s), alta rotação e bem refrigerado, a região escolhida para retirada das amostras está ilustrada na Figura 1b.

As amostras foram preparadas para metalografia quantitativa e qualitativa com o reagente Villela e Murakami modificado aquecido até o início de ebulição [4], 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). A contagem foi feita utilizando o software de domínio público Image J e o GSA desenvolvido na UFES.



Figura 1. a) Peça bruta de fundição com os canais e massalotes; b) Posicionamento dos cortes no bloco bruto de fusão.

Ligas	Análise Química (% em peso)								
LIYas	Cr	C	Мо	Si	Mn	Ni			
16-0	17,16	1,82	0,0588	0,808	0,808 0,307				
16-3	16.09	1.52	3.05	0.862	0.298	0.0951			
16-6	16.07	1.73	6.05	0.847	0.281	0.108			
16-9	15,79	1,65	8,64	0,827	0,281	0,14			
20-0	21,39	2,1	0,0282	1,06	0,317	0,0986			
20-3	19.62	1.97	3.44	0.928	0.268	0.108			
20-6	19.44	2	6.5	0.992	0.288	0.118			
20-9	19,68	2,13	8,69	1,04	0,269	0,148			
24-0	24,86	2,2	0,0276	1,21	0,312	0,113			
24-3	23.44	2.36	3.2	1.21	0.306	0.118			
24-6	23.36	2.24	6.22	1.22	0.285	0.139			
24-9	23,56	2,46	9,54	1,28	0,317	0,111			
28-0	28,71	2,52	0,089	1,45	0,311	0,127			
28-3	27.46	2.61	3.31	1.41 0.296		0.116			
28-6	27.77	2.74	6.38	1.47	0.305	0.106			
28-9	27,74	2,75	9,73	1,5	0,283	0,112			
32-0	32,59	3,08	0,0484	2,02 0,328		0,142			
32-3	31.94	3.34	3.93	1.65 0.297 (0.122			
32-6	32.59	3.38	7.11	1.69	0.301	0.0917			
32-9	31,81	3,34	9,01	1,62	0,276	0,0998			

Tabela 1. Composição química dos principais elementos das ligas no estado bruto de fusão.

Foi realizada difração de raios-X, com radiação de Cu K α , para investigar as fases presentes.

Os valores das durezas foram obtidos a partir de sete medições por amostra, em durômetro Vickers com carga de 10 Kgf, que são apresentadas na Figura 4.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Observando em microscópio óptico as ligas atacadas com murakami modificado, foi verificado conforme Maratray e Usseglio-Nanot [5] que a quantidade da fase γ , formada durante a solidificação, influencia na morfologia do eutético. O carboneto

 M_7C_3 tende a formar-se na região intergranular como uma rede de carbonetos eutéticos bem finos quando o volume residual, após a solidificação da fase γ é pequeno [5]. Estes carbonetos intergranulares (figura 2a) associados ao agregado eutético não apresentam uma distribuição contínua nos contornos de grão e desaparecem quando a taxa de carbonetos ultrapassa 20% em média. Lembrando que esta não continuidade é contestada por Powell e Heard [7].

Entre 20 e 30% de carbonetos, em média, o agregado eutético é constituído de lamelas radiais de carbonetos, cujos centros destes raios são os "corações" dos espaçamentos interdendríticos sobre uma matriz austenítica ou algum produto de transformação desta (figura 2b). O agregado deixa de formar esta estrutura radial, para assumir um aspecto lamelar (figura 2c), quando a fase γ não entrava mais a formação do eutético. Logo que a fração de carbonetos atinge entre 35 e 40% os carbonetos primários aparecem sob a forma de grandes cristais hexagonais (Figuras 2d e 4) [5, 6].



Figura 2. Evolução da morfologia dos carbonetos tipo M_7C_3 à medida que a fração volumétrica destes aumenta. a) Liga hipoeutética com 9,9% de M_7C_3 ; b) Liga hipoeutética com 26,2% de M_7C_3 ; c) liga eutética com 33,3% de M_7C_3 ; d) liga hipereutética com 38,4% de M_7C_3 (ataque químico com reagente Murakami modificado).

ncuiu	0).											
		% Volumétrica										
%		M7C3			Matriz			Eutético M ₆ C + Matriz				
		% Mo			% Мо				%Mo			
	0	3	6	9	0	3	6	9	3	6	9	
16	9,9	13,3	14,5	-	90,1	85,7	75,9	-	0,1	9,6	-	
20	19,1	19,4	19,5	14,1	80,9	77,23	70,5	59,1	3,4	10,0	26,8	
24	26,2	27,1	26,7	15,9	73,8	67,5	58,8	38,3	5,34	14,5	45,8	
28	33,3	34,4	35,8	22,1	66,7	-	53	33,1	-	11,2	44,8	
32	38,4	43,5	35,8	32,1	61,6	-	40,6	27,7	-	23,6	40,2	

Tabela 2. Frações volumétricas dos carbonetos tipo M_7C_3 , do eutético M_6C +matriz e da Matriz (- não foi medido).

Para a mesma quantidade de Mo, a fração volumétrica total de carbonetos aumenta proporcionalmente com os teores de C e Cr. A relação abaixo fornece, com um desvio padrão de 2.13%, a percentagem de carbonetos K, em relação ao C e ao Cr [5, 6]:

%K = 12.33 (%C) + 0.55 (%Cr) – 15.2

As ligas com 9% em peso de Mo não seguem mais a relação acima citada proposta por Maratray [5] (Tabela 2).

As fases detectadas através de difração de raios-X se encontram na Tabela 3. Nas ligas 16-0 e 20-0, somente duas fases foram identificadas na difração de raios-X, carbonetos do tipo M_7C_3 e ferrita. No MEV (Figura 3) foi observada uma estrutura consistindo de dendrita e carboneto eutético do tipo M_7C_3 no espaço interdendrítico. No interior das dendritas, o centro é ferrita e pode ser notado que existe uma estrutura na borda, a qual revelada em aumentos maiores apresenta um aspecto lamelar tipo perlítico de M_7C_3 e ferrita, semelhante ao encontrado por Maratray [5]. Já a liga hipoeutética 24-0 apresentou uma dureza maior (Figura 4) sugerindo matriz martensítica, provavelmente, com alguma perlita.

%Cr	Fases Presentes							
	0% Mo	3% Mo	6% Mo	9% Mo				
16	$M_7C_3 e \alpha$	γ + α ου α'; M ₇ C ₃ e M ₆ C	γ + α ου α'; M ₇ C ₃ e M ₆ C	γ + α ου α'; M ₇ C ₃ e M ₆ C				
20	$M_7C_3 e \alpha$	γ + α ου α'; M ₇ C ₃ e M ₆ C	γ + α ου α'; M ₇ C ₃ e M ₆ C	γ + α ου α'; M ₇ C ₃ e M ₆ C				
24	α; α' e M ₇ C ₃	γ + α ου α'; M ₇ C ₃ e M ₆ C	γ + α ου α'; M ₇ C ₃ e M ₆ C	α ; M ₇ C ₃ e M ₆ C				
28	$\alpha \in M_7C_3$	α ; M ₇ C ₃ e M ₆ C	α ; M ₇ C ₃ e M ₆ C	α ; M ₇ C ₃ e M ₆ C				
32	$\alpha \in M_7C_3$	α ; M ₇ C ₃ e M ₆ C	α ; M ₇ C ₃ e M ₆ C	α ; M ₇ C ₃ e M ₆ C				

 Tabela 3.
 Fases observadas na difração de raios-X.



Figura 3. Imagem no MEV da liga 16-0, (a) ampliada 2000x; (b) Estrutura lamelar na borda da dendrita e entre os carbonetos eutéticos $M_7C_{3.}$

As ligas eutéticas e hipereutéticas sem Mo apresentaram na difração de raios-X picos de ferrita e de carbonetos do tipo M_7C_3 . Analisando os resultados de dureza dessas ligas (Figura 4), os mesmos são similares aos das ligas 16-0 e 20-0, apesar de terem uma maior quantidade de carbonetos do tipo M_7C_3 .

Este trabalho mostra, também, que a adição de Mo acarreta na formação do carboneto M_6C para a razão Cr/C = 10 e não a do carboneto M_2C contrariando, assim, a literatura clássica [5] e confirmando de Mello [3].

Para as ligas hipoeutéticas, o Mo favorece ao surgimento de carbonetos eutéticos M_6C e de fase γ , como mostram as micrografias (Figura 5) e difratogramas de raios-X, o que acarreta num aumento de dureza (Figura 4). O carboneto M_6C apresenta uma morfologia do tipo lamelar que pode ser chamada de celular, uma vez que esta é formada por células descontínuas de lamelas alternadas (Figura 6), localizando-se nos espaços interdendríticos. À medida que aumenta a percentagem em peso de Mo, a fração volumétrica do eutético deste carboneto aumenta e a média da fração volumétrica de M_7C_3 e a quantidade de matriz diminui. Nas ligas hipoeutéticas, a quantidade de fase γ aumenta até 6% de Mo, para 9% é observado uma queda desta fase chegando até ao desaparecimento da mesma no caso da liga 24-9 (Figura7); o que é confirmado pela queda da dureza da liga em questão (figura 4).



Figura 4. a) Influência do Mo na dureza HV₁₀; b) Influência do Cr na dureza HV₁₀.

Para as ligas eutéticas e hipereutéticas a adição de Mo, também, favoreceu ao surgimento de carbonetos eutéticos do tipo M_6C , porém não estimulou a presença da fase γ . Aumentando a quantidade de Mo, é observado um aumento na dureza, possivelmente pelo endurecimento por solução sólida da matriz, causada pelo Mo na ferrita e/ou pelo aumento da fração volumétrica de carbonetos.



Figura 5. Micrografias das ligas com 20, 28 e 32%Cr, com teores 0, 3, 6 e 9%Mo (aumento 200x).



Figura 6. a) Liga 32-9; b) Liga 32-6.



Figura 7. Difratogramas de raios-X para as ligas com 24%Cr e teores de 0, 3, 6 e 9% Mo.

4 CONCLUSÕES

As ligas hipoeutéticas 16-0 e 20-0 apresentaram uma estrutura de dendritas com ferrita no centro e uma estrutura tipo lamelar bem refinada nas bordas constituídas de carbonetos M_7C_3 + ferrita e carbonetos eutéticos M_7C_3 no espaçamento interdendrítico.

A liga 24-0, como as duas hipoeutéticas citadas acima, também, apresentou duas

fases na difração de raios-X, porém sua dureza sugere uma matriz martensítica com alguma ferrita.

A adição de 3, 6 e 9 %Mo para relação Cr/C=10 acarreta na formação de carbonetos eutéticos do tipo M_6C , contrariando Maratray [5] e confirmando de Mello [3]. Aumentando o teor de Mo nas ligas hipoeutéticas temos um aumento crescente da dureza destas ligas devido a presença de fase γ e de carbonetos eutéticos M_6C , exceto para a liga 24-9. Os difratogramas de raios-X mostram que a quantidade

desta fase atinge um máximo com 6% de Mo reduzindo em seguida para 9% de Mo, chegando a desaparecer no caso da liga 24-9. Foi observado nesta liga uma queda na dureza, sugerindo uma transformação da matriz para ferrita.

A fração volumétrica de carbonetos do tipo M_7C_3 para as ligas com 9 % de Mo não segue a relação proposta por Maratray [5].

As ligas Hipereutéticas e eutéticas são ferríticas para todos os teores de Mo, mas a medida que aumentamos a quantidade de Mo a dureza aumenta de 396 HV_{10} (0%Mo) para 595 HV_{10} , possivelmente pelo endurecimento por solução sólida da matriz, por difusão do Mo na ferrita, ou pela diminuição da matriz presente, ou ambos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 J.B. de Mello, ABM, 41 (1985) 563-568.
- 2 M. Ikeda, T. Umeda, C. P. Tong, T. Suzuki, N. Niwa and O. Kato, ISIJ International, 32 (1992) 1157-1162.
- 3 J.D. de Mello, M. Durand-Charre and Hamar-Thibault, Metallurgical Transactions A, 14A (1983) 1793-1801.
- 4 W.K.Collins and J.C.Watson, Materials Caharacterization, 24 (1990) 379-386.
- 5 Maratray et R. Usseglio-Nanot, Facteurs affectant la structure des fontes blanches au chrome-molybydène. 1° ed. Paris, France; Climax Molybdenum (1972) 5-32.
- 6 C. P. Tabrett, I. R. Sare, and M. R. Ghomashchi, International materials Reviews, 41 (1996) 59-82.
- 7 G. L. F. Powell and L. S. Heard, Proceedings 34th Conference Austra/asian Institute of Metals (1981),58-62.
- 8 W. R. Thorpe and B. Chicco, Metallurgical Transactions A, 16A (1985) 1541-1549.

ON THE MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION OF HIGH CHROMIUM-MOLYBDENIUM WHITE CAST IRON¹

Sandro Mauro de Carvalho² Marcelo Camargo Severo de Macedo³ José Daniel Biasoli de Mello⁴ Cherlio Scandian⁵

Abstract

Five kind of alloys were studied with different molybdenum contents (0, 3, 6 and 9 wt%) and a fixed Cr/C ratio (=10). For each molybdenum content 3 hypoeutectic (16, 20 and 24 wt% Cr), 1 eutectic (28 wt% Cr) and 1 hypereutectic (32 %wt Cr) alloys were elaborated. The effect of Cr and Mo contents were evaluated with different techniques (hardness, X rays diffraction, optical microscopy and SEM). Only two phases were found in the Mo free alloys, the matrix and M_7C_3 carbide. The matrix of two hypoeutectic compositions (16 and 20 wt% Cr) is ferrite and for 24 wt% Cr is martensite. For the eutectic and hypereutectic alloys, the matrix is ferrite. Besides the presence of M_7C_3 carbide and ferrite, the Mo addition to the hypoeutectic alloys favors the formation of M_6C and austenite phases. On the other hand, the 24 wt% Cr (with 9 wt% Mo) alloy, the eutectic and hypereutectic compositions show the presence of the two carbides and ferrite matrix.

Key-words: High chromium white cast iron; Molybdenum; Microstructure.

¹ 60th ABM Congress – International – 25-28 July 2005 – Belo Horizonte – MG – Brazil

² MSc, PPGEM, UFES – ES – Brazil

³ Dr., PPGEM/UFES – ES – Brazil – Member of ABM

⁴ Dr., LTM/FEM/UFU – MG – Brazil – Member of ABM

⁵ Dr. ,PPGEM/UFES – ES – Brazil – Member of ABM