

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE CARBONETOS FORMADOS A PARTIR DE FERRO-LIGAS POR FUSÃO A ARCO ELÉTRICO

E. S. Palermo, H. S. Godoy, G. I. Pontin, G. M. P. do Egito, J. Gallego*

Universidade Estadual Paulista – UNESP, Campus de Ilha Solteira,

Departamento de Engenharia Mecânica, Ilha Solteira, SP

*e-mail: gallego@dem.feis.unesp.br

RESUMO

Os carbonetos são compostos químicos estáveis, formados em altas temperaturas com a combinação química entre elementos metálicos com o carbono. Os carbonetos podem atuar em importantes mecanismos de endurecimento dos materiais, como o refino de grão, a precipitação de segunda fase na matriz e o aumento na resistência ao desgaste abrasivo. No presente trabalho foi investigada a formação de carbonetos de cromo, titânio, vanádio, nióbio, tungstênio e molibdênio, a partir da fusão de ferro-ligas com uma tocha GTAW usando um cadinho de cobre resfriado. Uma extensiva caracterização microestrutural e mecânica foi realizada nas amostras fundidas. A morfologia e dureza das partículas foram afetadas pela natureza química dos formadores de carbonetos, sendo observados carbonetos grosseiros com centenas de micrometros e durezas até HV 2300. A formação de carbonetos com diferentes estequiometrias e a elevada dureza do metal de solda foi discutida para potenciais aplicações tecnológicas, entre as quais como reforço em revestimentos resistentes ao desgaste abrasivo.

Palavras-chave: soldagem, ferro-ligas, carbonetos, microestrutura, microdureza.

INTRODUÇÃO

A deposição de revestimentos metálicos reforçados por carbonetos tem sido uma técnica bastante efetiva para a preservação de peças e componentes mecânicos sujeitos aos mecanismos de desgaste em setores como o

sucroalcooleiro, mineral e siderúrgico [1-3]. Entre as principais características dos carbonetos se destacam a alta dureza e elevado ponto de fusão, características atribuídas à estabilidade termodinâmica das ligações químicas entre o elemento metálico e o carbono [4,5]. Entre as diversas formas possíveis de se obter tais partículas, a soldagem é uma técnica que tem sido muito utilizada para a prevenção e a recuperação de componentes sujeitos aos mecanismos do desgaste, especialmente quando são peças complexas e de custo elevado [6-8]. Metais de adição contendo cromo e carbono tem sido bastante utilizado em revestimentos duros depositados por soldagem. Por outro lado, existem outros elementos formadores de carbonetos podem apresentar propriedades mecânicas similares ou superiores ao cromo, como o molibdênio, o nióbio, o titânio, o vanádio e o tungstênio [4], os quais foram objeto de estudo no presente trabalho.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a preparação amostras foram utilizados ferro-ligas a base de cromo, molibdênio, nióbio, titânio, vanádio e tungstênio, fornecidos na forma granulada. Após trituração os mesmos foram classificados por peneiramento, sendo usado o material passante por peneira com abertura 0,6mm (MESH 30). A composição química dos ferro-ligas é apresentada na Tabela 1. Para a formação de carbonetos houve a necessidade de adicionar carbono aos ferro-ligas, exceto o ferro-cromo. O cálculo envolveu uma estequiometria metal:carbono na razão 1:1, com 10% para eventuais perdas [9]. Assim, a adição de grafite variou entre 5 gramas para o ferro-tungstênio e 20 gramas para o ferro-vanádio. Água destilada e silicato de sódio (1%p) foram cuidadosamente adicionados para vitrificação da mistura.

Tabela 1: Composição química dos ferro-ligas utilizados (% massa).

amostra	C	Cr	Fe	Mo	Nb	Ti	V	W	outros
Fe-Cr	7,75	55,20	33,49	-	-	-	-	-	3,56
Fe-Mo	0,09	-	38,19	60,19	-	-	-	-	1,53
Fe-Nb	0,09	-	29,90	-	64,70	-	-	-	5,31
Fe-Ti	0,02	-	62,24	-	-	28,47	-	-	9,27
Fe-V	0,11	-	15,53	-	-	-	80,04	-	4,32
Fe-W	0,12	-	26,53	0,75	-	-	-	70,14	2,46

Cada uma das misturas foi depositada em uma coquilha de cobre resfriada com água corrente, sendo a fusão das mesmas promovidas por uma tocha TIG/GTAW acoplada a uma fonte elétrica multiprocesso. O processo de soldagem a arco elétrico com proteção gasosa (GTAW) empregou eletrodo W-2%Th com diâmetro 3,25 mm e polaridade negativa, vazão média de argônio 15 litros por minuto e bocal de proteção nº 10. A tensão média aplicada foi 29 volts, sendo necessários ajustes da corrente de soldagem dependendo da mistura. A fusão foi realizada manualmente até a obtenção de pequenas peças/gotas metálicas da mistura fundida.

Pequenas amostras foram preparadas para análise microestrutural. Após embutimento em resina de cura a quente (baquelite) as superfícies foram lixadas até a grana #1200 e polidas com pasta de diamante 1 μm , permitindo a observação no microscópio. A identificação das fases nos revestimentos foi determinada com um difratômetro SIEMENS DL-5005 equipado com tubo de cobre ($\text{Cu K}\alpha = 1,5405 \text{ \AA}$) e monocromador de grafite. A intensidade difratada pelas amostras foi registrada no intervalo entre 30 a 100°, varrida com velocidade de 2° por minuto. A identificação das fases foi baseada em fichas cristalográficas CIF disponíveis no banco de dados do Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) [10], utilizando o aplicativo livre MAUD para interpretação dos difratogramas [11].

Por meio de um ultramicrodurômetro digital Shimadzu, modelo DUH 211S, foram obtidas medidas de microdureza Vickers, do *Indentation Modulus* E_{it}^* e a razão η_{it} entre o trabalho reversível (elástico) e o trabalho total para a indentação Vickers. Estes parâmetros são definidos na norma ISO 14577 [12]. A carga máxima utilizada para os ensaios foi 1000 mN, mantida durante 5 segundos. Para fins estatísticos foram realizadas séries com 7 medidas, no mínimo, sendo descartadas a menor e a maior medição. A dispersão foi estabelecida pelo erro-padrão para um nível de significância de 5%.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Fusão das misturas: O processo de soldagem a arco elétrico com proteção gasosa (GTAW) foi capaz de fundir a mistura e gerar gotas metálicas, como as mostradas nas macrografias da Figura 1. As peças apresentaram formato ovalizado, com 10 a 20 mm de comprimento. A proteção gasosa dada pelo fluxo de argônio

não foi efetiva para todas as soldagens realizadas. Notou-se maior dificuldade na soldagem das amostras de ferro-titânio e ferro-vanádio. Nessas amostras a energia livre para formação de óxidos é sensivelmente menor que a necessária para a formação dos respectivos carbonetos, tornando as misturas mais susceptíveis à oxidação [13]. Combinado a isso, a fusão das misturas demandou menos potência elétrica para as amostras Fe-Cr, Fe-Mo e Fe-W (~190 A), sendo maiores as demandas para as misturas Fe-Nb, Fe-Ti e Fe-V (~230 A).

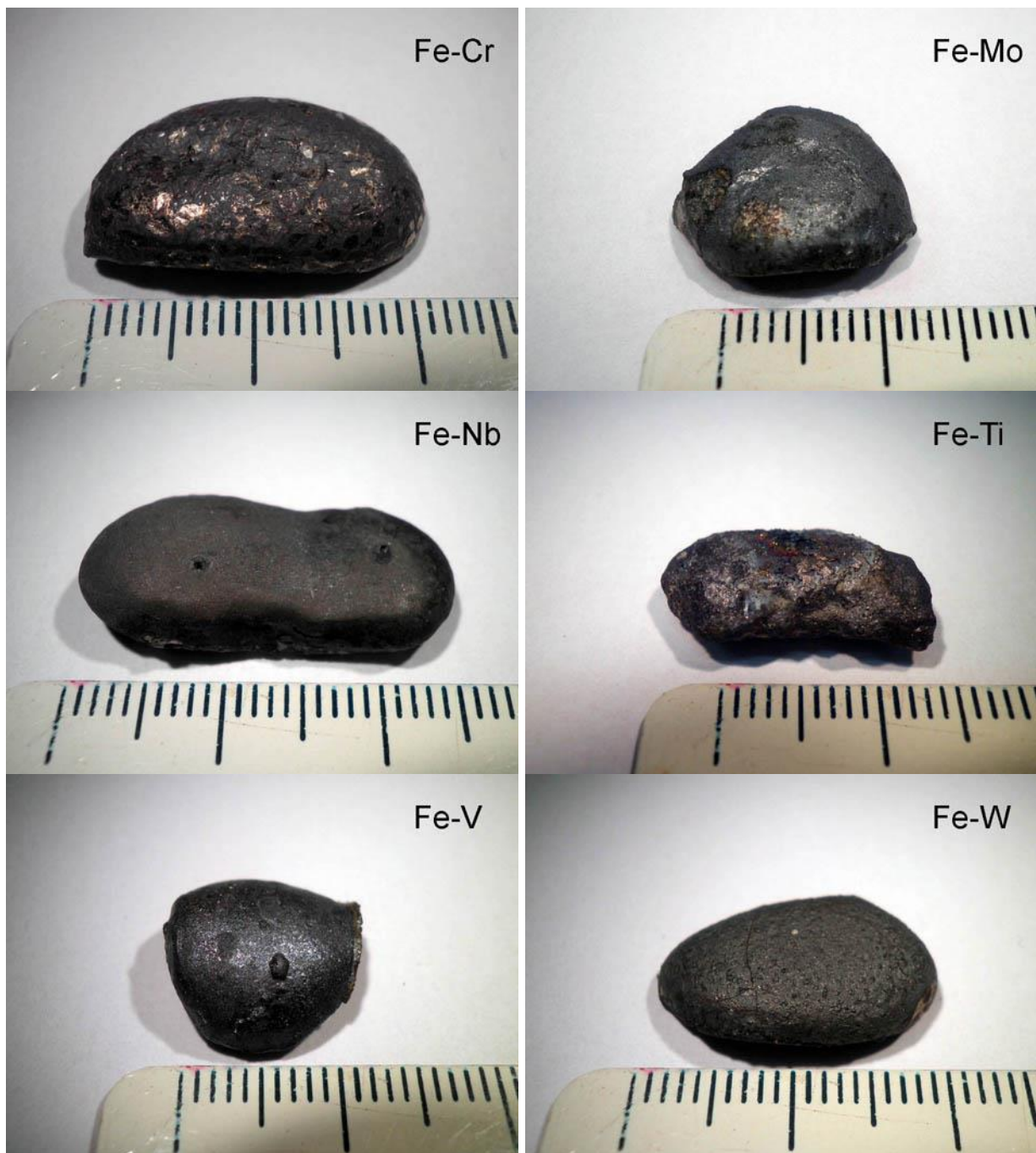


Figura 1: Macrografias das peças obtidas após fusão das misturas por soldagem GTAW. Fe-Cr (a); Fe-Mo (b); Fe-Nb (c); Fe-Ti (d); Fe-V (e); Fe-W (f).

Microestrutura das peças fundidas: A microestrutura das peças fundidas foi bastante variada entre os diferentes ferro-ligas, como mostra a Figura 2. O Fe-Cr apresentou partículas grosseiras com morfologia prismática alongada, Fig. 2(a), enquanto que o metal de solda Fe-Mo mostrou longas dendritas com ramificações secundárias finas, Fig. 2(b). O ferro-nióbio, Fig. 2(c), e ferro-titânio, Fig. 2(d), mostraram a formação de partículas com morfologia globular, sendo estas menores no Fe-Ti. As amostras Fe-V eram compostas por microestrutura dendrítica, Fig. 2(e), sendo observadas partículas grosseiras, normalmente maiores que 50 μm no metal de solda Fe-W, Fig. 2(f).

A análise por difração de raios-X mostrou que a estrutura das amostras era complexa, composta por diversas fases, como se pode verificar na Figura 3. Além da formação de carbonetos foi também verificada a formação de cementita em todas as amostras analisadas. No metal de solda Fe-Cr, Fig. 3(a), houve a formação massiva de carbonetos de cromo Cr_7C_3 (ICSD 76799) e Cr_{23}C_6 (ICSD 62667) e do carboneto de ferro Fe_3C (ICSD 38308), não tendo sido observado vestígios de oxidação. A Fig. 3(b) mostra que os principais compostos formados na amostra Fe-Mo são os carbonetos Mo_2C (ICSD 246147) e $\text{Fe}_{21}\text{Mo}_2\text{C}_6$ (ICSD 156150) e óxidos $(\text{Fe},\text{Mo})\text{O}$ (ICSD 44995) e $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ (ICSD 27216), além da cementita. Na amostra Fe-Nb, Fig. 3(c), foram identificados carbonetos de nióbio cúbicos do tipo $\text{NbC}_{0.76}$ (ICSD 163741) e a fase de Laves NbFe_2 (ICSD 188263), além dos intermetálicos tetragonais Fe_3Nb (ICSD 188244) e Nb_3Fe (ICSD 188239). Não houve evidência de oxidação nesta amostra. O metal de solda Fe-Ti, Fig. 3(d), mostrou significativa oxidação com a formação de TiO_2 (ICSD 36409), mas houve a formação de carbonetos de titânio cúbico do tipo $\text{TiC}_{0.62}$ (ICSD 95559) e cementita. O difratograma Fe-V, Fig. 3(e), evidenciou a presença de um intermetálico cúbico rico em vanádio $\text{Fe}_{0.8}\text{V}_{1.2}$ (ICSD 634032) e carboneto de vanádio $\text{Fe}_3\text{V}_3\text{C}$ (ICSD 617880). Outros tipos de carbonetos de vanádio foram encontrados em menor fração volumétrica, mas também foi verificada a presença de óxido do tipo V_2O_5 (ICSD 24042). A amostra Fe-W, Fig. 3(f), apresentou uma microestrutura constituída por carbonetos de tungstênio WC (ICSD 246150) e $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ (ICSD 43230), além de outras estequiometrias de carbonetos mistos de ferro e tungstênio. Também foi identificada a presença de óxidos complexos Fe_2WO_6 (ICSD 1146) no metal de solda analisado. A identificação de óxidos nos variados metais de solda sugere que

o processo de soldagem GTAW não proporciona uma proteção eficaz da poça de fusão, considerando-se a elevada afinidade química entre os metais testados com o oxigênio – na maioria das vezes esta interação química é mais forte inclusive do que com o carbono [13].

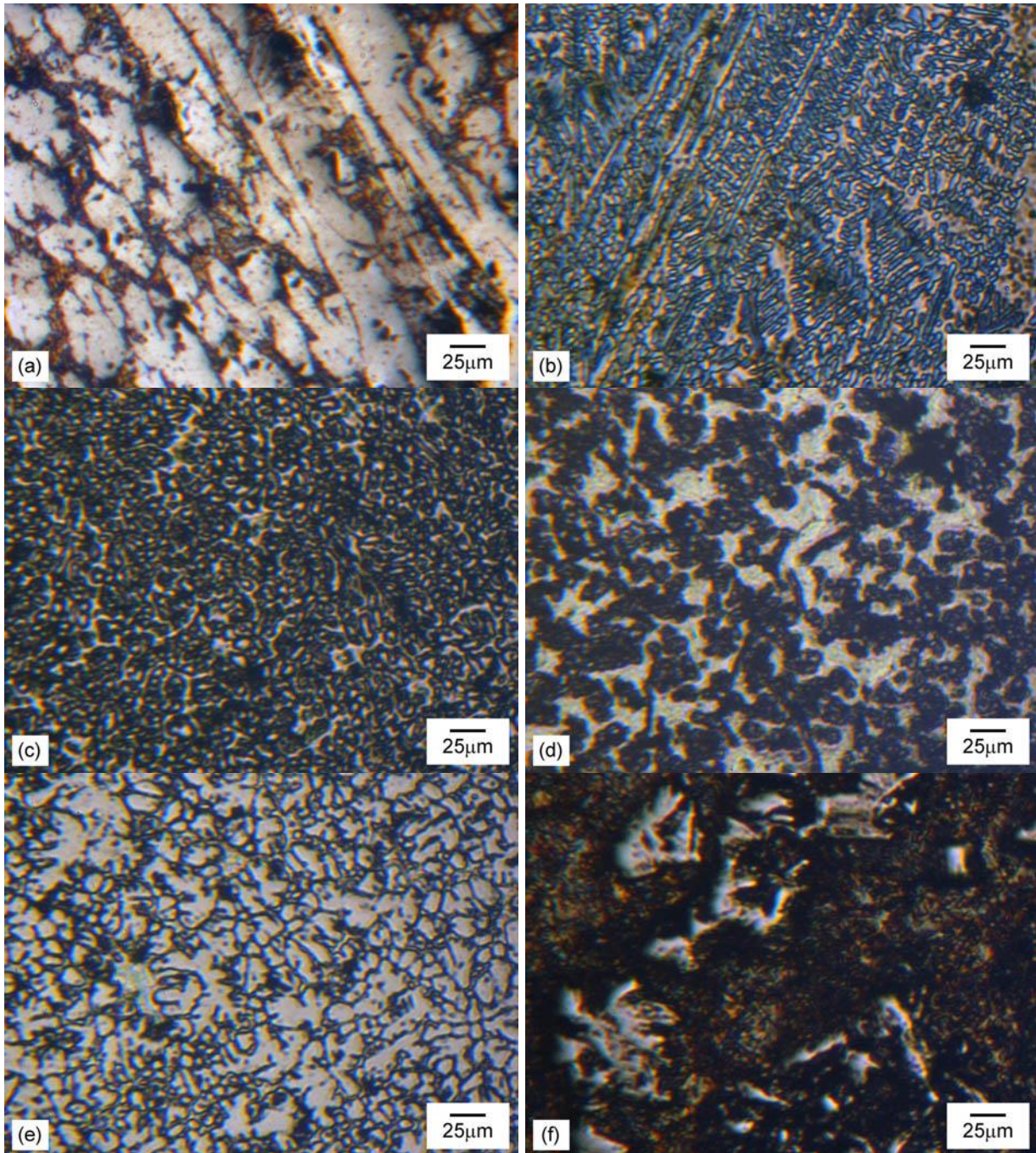


Figura 2: Micrografias ópticas das peças obtidas após fusão das misturas por soldagem GTAW. Fe-Cr (a); Fe-Mo (b); Fe-Nb (c); Fe-Ti (d); Fe-V (e); Fe-W (f). Aumento nominal de 220 vezes.

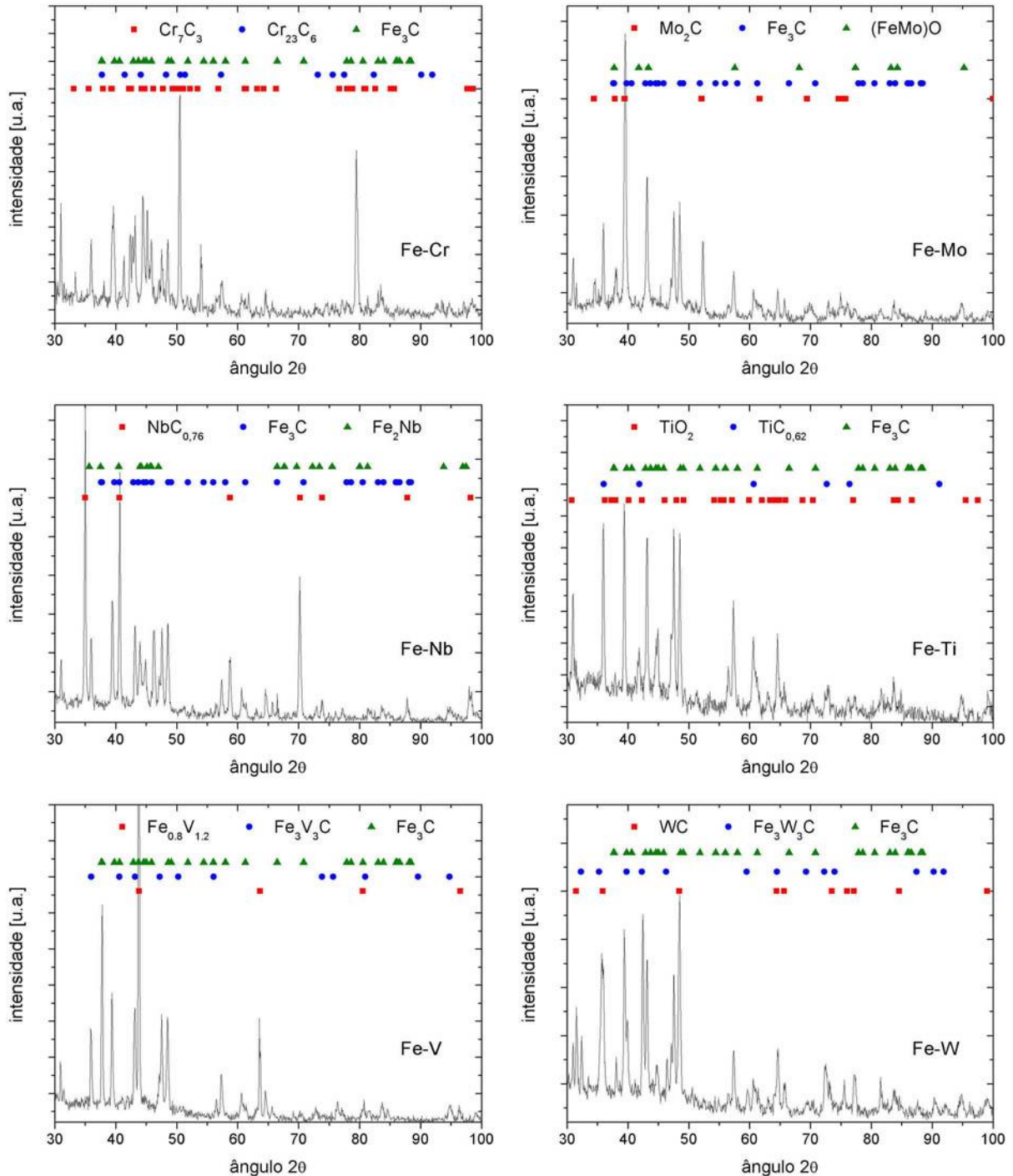


Figura 3: Difração de raios-X das peças obtidas após fusão das misturas por soldagem GTAW. Fe-Cr (a); Fe-Mo (b); Fe-Nb (c); Fe-Ti (d); Fe-V (e); Fe-W (f).

Propriedades mecânicas das peças fundidas: Os ensaios de microindentação instrumentada possibilitaram determinar algumas características do comportamento mecânico dos metais de solda investigados. Os resultados obtidos são sumarizados na Tabela 2 e foram obtidos a partir das curvas de carregamento-descarregamento mostradas na Figura 4.

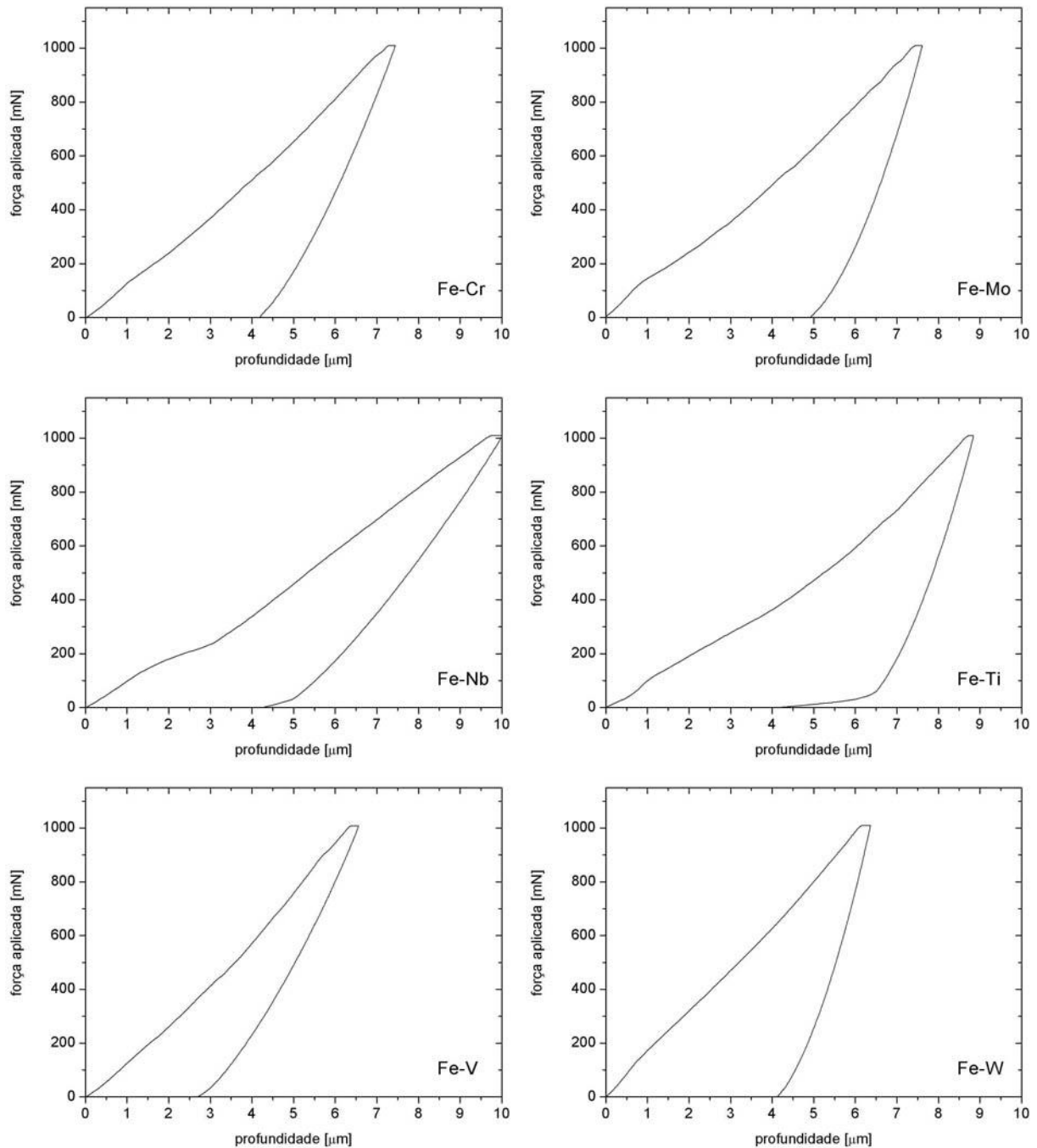


Figura 4: Exemplos de ensaios de microindentação instrumentada (carga/descarga) com carga máxima de 1000 mN, sob taxa de carregamento de 70 mN/s. Amostras: Fe-Cr (a); Fe-Mo (b); Fe-Nb (c); Fe-Ti (d); Fe-V (e); Fe-W (f).

Os valores de microdureza Vickers variaram entre HV1200 e HV2290. Apesar de elevadas estes valores são menores que os reportados por Ivanko [14], conforme indicado na Tabela 3. A diferença foi atribuída ao fato que este pesquisador investigou carbonetos puros, enquanto que as amostras fundidas a partir da

misturas de ferro-ligas mostraram microestruturas complexas que continham várias outras fases.

Tabela 2: Resultados dos ensaios de microindentação instrumentada.

amostra	HV	E_{it}^* [GPa]	η_{it} [%]	HV/ E_{it}^*
Fe-Cr	1579 ± 48	13,0 ± 0,7	40,3 ± 2,1	1,2 ± 0,1
Fe-Mo	1322 ± 132	15,2 ± 0,2	27,9 ± 1,4	0,8 ± 0,1
Fe-Nb	1600 ± 233	5,2 ± 0,5	49,3 ± 2,7	2,7 ± 0,5
Fe-Ti	1200 ± 157	13,8 ± 1,2	30,5 ± 2,3	0,9 ± 0,1
Fe-V	2290 ± 70	14,2 ± 1,1	48,1 ± 4,2	1,6 ± 0,1
Fe-W	1657 ± 345	22,9 ± 3,7	33,6 ± 1,7	0,8 ± 0,1

Tabela 3: Microdureza Vickers de carbonetos puros (ref. [14] e variação Δ dos valores de microdureza experimentais deste trabalho.

carboneto	HV (ref.[14])	HV	Δ [%]
Cr ₃ C ₂	2060 ± 170	1579 ± 48	23,3
Mo ₂ C	1640 ± 200	1322 ± 132	19,4
NbC	2140 ± 225	1600 ± 233	25,2
TiC	2640 ± 200	1200 ± 157	54,5
VC	2190 ± 170	2290 ± 70	-4,5
WC	1840 ± 200	1657 ± 345	9,9

A análise de variância (ANOVA) confirmou que as diferenças entre as microdurezas HV, o Módulo E_{it}^* e a quantidade relativa para trabalho reversível na indentação η_{it} para as peças obtidas após fusão das misturas por soldagem GTAW foram estatisticamente significativas. O desenvolvimento de revestimentos resistentes ao desgaste aplicados por soldagem requer uma microestrutura composta por uma matriz tenaz, reforçada por partículas de segunda fase extremamente duras. A solução tecnológica atual consiste em uma matriz ferrosa reforçada por carbonetos de cromo compõe a solução tecnológica para os reparos relacionados ao desgaste abrasivo. A razão entre a dureza e o módulo de elasticidade efetivos HV/ E_{it}^* , Figura 5, tem sido indicada pela literatura como um parâmetro importante para a caracterização das propriedades tribológicas de revestimentos endurecidos [15-17] Ela está relacionada com a fração de energia reversível (elástica) dissipada durante a penetração do indentador.[17]. Há indicativos que materiais com maiores valores de HV/ E_{it}^* e η_{it} apresentem uma

resistência superior ao desgaste, o que será melhor avaliado na continuidade dos experimentos.

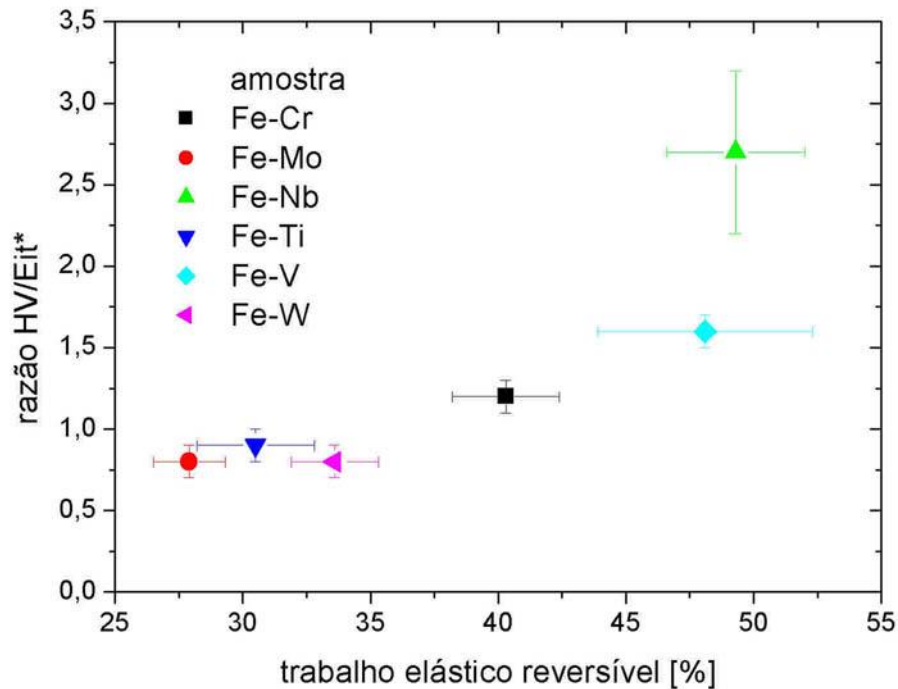


Figura 5: Variação da razão HV/E_{it}* com a fração de trabalho reversível η_{it} para as indentações feitas nas peças obtidas após fusão das misturas por soldagem GTAW.

CONCLUSÕES

A técnica de soldagem GTAW produziu peças metálicas contendo carbonetos formados a partir de diferentes ferro-ligas. A complexa microestrutura mostrou carbonetos com diferentes estequiometrias, sendo comum a elevada dureza. Tais características possibilitam o uso dessas partículas no reforço de revestimentos resistentes ao desgaste abrasivo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES e UNESP pela concessão de bolsas e auxílios que viabilizaram a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

[1] LIMA, A. C.; FERRARESI, V. A. Análise da microestrutura e da resistência ao desgaste de revestimento duro utilizado pela indústria sucroalcooleira. Soldagem e Inspeção, São Paulo, v. 14, p. 140-150, 2009.

- [2] FAGUNDES JÚNIOR, J. G.; MANERA, R. S.; TOKIMATSU, R. C.; VENTRELLA, V. A.; GALLEGU, J. Aplicação de cavacos de titânio para produção de revestimentos resistentes ao desgaste. *Soldagem e Inspeção*, São Paulo, v. 19, p. 264-270, 2014.
- [3] FAGUNDES JÚNIOR, J. G.; VENTRELLA, V. A. ; GALLEGU, J. Reciclagem de Cavacos de Titânio para a Deposição de Revestimentos Duros por Soldagem. *Soldagem e Inspeção*, São Paulo, v. 20, p. 117-127, 2015.
- [4] PIERSON, H. O. Handbook of refractory carbides and nitrides: properties, characteristics, and applications. Noyes publications, New Jersey, 1996, 340p.
- [5] ZUM GAHR, K.-H. Microstructure and Wear of Materials. Tribology Series, volume 10, 1987, 559p.
- [6] MELLOR, B.G. Surface coatings for protection against wear, Woodhead publishing limited, Cambridge, 2006, 448p.
- [7] WANG, X. H.; ZOU, Z. D.; QU, S. Y.; SONG, S. L. Microstructure and wear properties of Fe-based hardfacing coating reinforced by TiC particles. *Journal of materials processing technology*, v.168, p.89-94, 2005.
- [8] WANG, X. H.; ZHANG, M.; LIU, X. M.; QU, S. Y.; ZOU, Z. D. Microstructure and wear properties of TiC/FeCrBSi surface composite coating prepared by laser cladding. *Surface and coatings technology*, v. 202, p.3600-3606, 2008.
- [9] FAGUNDES JÚNIOR, J. G. Reciclagem de cavacos para a formação de Carbonetos de Titânio no Metal de Solda produzido por Soldagem GTAW em Aço-Carbono. 2015. 80p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho.
- [10] INORGANIC CRYSTAL STRUCTURE DATABASE (ICSD). Arquivos cristalográficos no formato CIF (Crystallographic Information Framework) disponíveis em <http://www.fiz-karlsruhe.de/icsd.html> . Acesso em Junho de 2016.
- [11] LUTTEROTTI, L.; MATTHIES, S.; WENK, H.-R. MAUD (Material Analysis Using Diffraction): a user friendly Java program for Rietveld Texture Analysis and more, *Proceeding of the Twelfth International Conference on Textures of Materials (ICOTOM-12)*, Vol. 1, 1599, 1999.
- [12] ISO 14577. Metallic materials – Instrumentation indentation test for hardness and materials parameters – Part 2: Verification and calibration of testing machines, International Standard Organization, 2002.
- [13] YEDONG, H.; ZHENGWEI, L.; HUIBIN, Q.; WEI, G. Standard free energy change of formation per unit volume: a new parameter for evaluating nucleation and

growth of oxides, sulphides, carbides and nitrides. *Materials Research and Innovation*, v.1, pp. 157-160, 1997.

[14] IVANKO, A. A. The Microhardness of Transition-Metal Carbides. In: G. V. Samsonov (Ed). *Refractory carbides. Studies in Soviet science*, Consultants Bureau, New York, 1974, pp. 367-370.

[15] GUBICZA, J. et al. Determination of the hardness and elastic modulus from continuous Vickers indentation testing. *Journal of Materials Science*, v. 31, 1996, pp. 3109-3114.

[16] PHARR, G. M. "Measurement of mechanical properties by ultra-low load indentation". *Materials Science and Engineering A*, v. A253, 1998, pp. 151–159.

[17] LEYLAND, A.; MATTHEWS, A. "On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour". *Wear*, v. 246, 2000, pp. 1–11.

MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION OF CARBIDES FORMED FROM FERRO-ALLOYS MELTING BY ELECTRIC ARC

Carbides are stable chemical compounds formed at high temperatures with a chemical combination of metals with carbon. Carbides have showed be important in strengthening mechanisms of materials, such as grain refining, precipitation hardening and improvement of resistance to abrasive wear. In the present work the formation of chromium, titanium, vanadium, niobium, tungsten and molybdenum carbides was investigated, from the melting of ferroalloys with a GTAW torch using a water-cooled copper crucible. A microstructural and mechanical characterization was performed in the prepared samples. The morphology and hardness of the carbides were affected by the carbide formers, being observed coarse carbides and hardness between 1200 to 2300 HV. The formation of carbides with different stoichiometries and hardnesses was discussed and present a fair potential for technological applications, such as hard reinforcement in hardfacings against abrasive wear.

Key-words: GTAW, ferro-alloys, carbides, microstructure, microhardness.