

U. PORTO

FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

M 2020

PROCESSAMENTO TÉRMICO E CARACTERIZAÇÃO DE UM AÇO ESTRUTURAL REFORÇADO COM PARTÍCULAS DE WC E TIC

JOÃO DE SOUSA DIAS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA

À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM 21 DE OUTUBRO DE 2020

ORIENTADORA

PROFESSORA DOUTORA LAURA MARIA MELO RIBEIRO

<i>CANDIDATO</i>	João de Sousa Dias	<i>Código</i>	201503898
<i>TÍTULO</i>	Processamento térmico e caracterização de um aço estrutural reforçado com partículas de WC e TiC		
<i>DATA</i>	21 de Outubro de 2020		
<i>LOCAL</i>	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto - 09:00h		
<i>JÚRI</i>	<i>Presidente</i>	Manuel Fernando Gonçalves Vieira	DEMM/FEUP
	<i>Arguente</i>	Aníbal José Reis Guedes	DEM-Uminho
	<i>Orientadora</i>	Laura Maria Melo Ribeiro	DEMM/FEUP

Resumo

Este trabalho teve como principal objetivo o estudo dos tratamentos térmicos e da resistência ao desgaste abrasivo de um aço não ligado de baixo carbono reforçado localmente por cerâmicos. Este encontra-se inserido no projeto IN-SITU-CAST, que se encontra em desenvolvimento em cooperação com a FERESPE. A aplicação de reforços cerâmicos a peças metálicas é realizada com o intuito de aumentar a resistência ao desgaste e dureza local, permitindo manter a ductilidade do resto da peça. A aplicação dos reforços durante o vazamento permite uma redução das etapas de produção e do preço da peça.

Sendo assim, foi selecionado para material base uma liga atualmente produzida pela FERESPE, o aço vazado não ligado de baixo carbono EN GP280GH. Os reforços escolhidos foram pastilhas de carboneto de tungstênio e de carboneto de titânio, com cerca de 60% de ferro como ligante, sendo aplicados durante o vazamento

O processamento térmico escolhido foi a normalização, sendo realizada segundo a norma do material para aplicações em componentes de pressão (EN 10213:2007). Neste estudou-se o efeito da variação da duração do tratamento, tendo-se escolhido uma temperatura e três intervalos diferentes.

Os reforços de WC apresentaram uma boa resposta ao tratamento térmico, mantendo a sua dureza e resistência ao desgaste abrasivo. A interface destes materiais, apesar de demonstrar uma boa dureza, apresentou uma resistência ao desgaste baixa.

Os reforços de TiC mantiveram uma dureza constante em todas as normalizações. Apesar disto, o reforço demonstrou uma resistência ao desgaste inesperadamente baixa, podendo estar relacionado com a presença de porosidade e arrancamento de partículas.

A presença dos reforços no metal base EN GP280GH resultou também num aumento da sua dureza, sendo maior com TiC. Com o aumento da duração dos tratamentos verificou-se um baixar desta dureza, não tendo sido identificada nenhuma correlação com a resistência ao desgaste.

Palavras-chave: Aço estrutural, Carboneto de tungstênio, Carboneto de titânio, Tratamentos térmicos, Resistência ao desgaste microabrasivo.

Abstract

This work had as its main objective the study of heat treatments and abrasive wear resistance of a low carbon steel locally reinforced by ceramics composites. It finds itself as part of the IN-SITU-CAST project, developed in cooperation with FERESPE. The addition of ceramic reinforcements is performed as a way to improve local abrasion resistance and hardness, while maintaining the overall ductility of the component. Furthermore, the application of local reinforcements during the casting process also lead to less fabrication steps and a lower price per component.

The chosen base material was the EN GP280GH low carbon cast steel, currently produced by FERESPE. The reinforcements used were tungsten carbide and titanium carbide inserts, with about 60% iron binder, being sintered during the casting of the steel.

The selected heat treatment was the normalization, being carried out in accordance with the material's standard for application in pressure vessels (EN 10213:2007). Here the influence of the treatment's soak time was studied under a set temperature and 3 different durations.

The WC reinforcements showed an excellent response to the heat treatment, keeping its high hardness and abrasive wear resistance. Their interface, while also having good hardness, did not exhibit as good of a wear resistance.

The TiC reinforcements kept a constant hardness during all normalizations. Despite this, these reinforcements showed an unexpectedly low abrasive wear resistance, being this possibly related to the porosities present in the material and particle removal.

The presence of the reinforcements also caused an increase of the base metal hardness, being higher in the presence of TiC. With an increase in treatment duration the base metal hardness declined, while there wasn't found any correlation with the abrasion resistance.

Keywords: Structural steels, Tungsten carbide, Titanium carbide, Heat treatments, Micro-abrasion wear resistance.

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer de um modo especial à Professora Doutora Laura Maria Melo Ribeiro pela orientação, todo o apoio e disponibilidade que sempre prestou ao longo deste trabalho.

Agradeço também de igual forma à engenheira Aida Beatriz Moreira pelo seguimento e todo o tempo dedicado e preocupação, assim como por toda a disponibilidade e conhecimento que me transmitiu durante este período.

À FERESPE e aos seus colaboradores, especialmente ao engenheiro Pedro Lacerda, pela oportunidade que me concedeu na forma do projeto que possibilitou o desenvolvimento desta dissertação.

A todos os professores e funcionários do DEMM, em particular ao Sr. Ramiro pela sua ajuda nas oficinas em todas as alturas e tremenda habilidade.

Ao DEM, na forma de todos os professores e funcionários do laboratório de lubrificantes por disponibilizarem a utilização dos seus equipamentos e pelo excelente ambiente.

A todos os amigos que fiz nestes últimos cinco anos, em especial ao António, à Inês e à Joana, que desde sempre estiveram comigo e me apoiaram.

And a sincere thank you to my dearest friends Merel, Maurice, Sarah and Wessel, for being a lot more than they imagine, and always making me believe in myself even during my worst moments.

Por fim, quero agradecer aos meus pais e avós pela sua exemplaridade e confiança que sempre depositaram em mim, e por esta grande oportunidade que me puderam ofereceram, pela qual sempre estarei grato.

Este trabalho foi realizado no âmbito do projeto IN-SITU-CAST - Produção in-situ de compósitos de matriz metálica em componentes vazados para aplicações resistentes ao desgaste, com referência POCI-01-0247-FEDER-033417, cofinanciado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER), através do Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (COMPETE 2020) e do Portugal 2020

Cofinanciado por:



Índice geral

RESUMO	I
PALAVRAS-CHAVE	I
ABSTRACT	II
KEYWORDS	II
AGRADECIMENTOS	III
ÍNDICE DE TABELAS	IX
ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	X
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. ENQUADRAMENTO.....	1
1.2. OBJETIVOS	1
1.3. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1. MATERIAL BASE	2
2.1.1. <i>Aços não ligados de baixo carbono</i>	3
2.1.1.1. Aço GP280GH (EN 10213:2007)	5
2.1.1.2. Tratamento térmico de normalização	6
2.2. MATERIAIS DE REFORÇO	8
2.2.1. <i>Compósitos de matriz metálica e carboneto de tungstênio</i>	10
2.2.2. <i>Compósitos de matriz metálica e carboneto de titânio</i>	12
2.3. REFORÇOS EM COMPONENTES OBTIDOS POR FUNDIÇÃO	14
2.3.1. <i>Propriedades mecânicas de componentes vazados reforçados</i>	15
2.3.2. <i>Influência dos elementos do reforço na matriz ferrosa</i>	17
3. MATERIAIS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	19
3.1. MATERIAIS	19
3.1.1. <i>Vazamento dos provetes</i>	20
3.1.2. <i>Corte e amostragem</i>	20
3.2. TRATAMENTOS TÉRMICOS	21
3.2.1. <i>Normalização do aço vazado GP280GH (EN 10213:2007)</i>	22
3.3. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E MECÂNICA.....	24
3.3.1. <i>Preparação metalográfica</i>	24
3.3.2. <i>Microscopia ótica e eletrônica de varrimento</i>	24
3.3.3. <i>Ensaio de dureza</i>	24

3.3.4.	<i>Ensaios de desgaste microabrasivo</i>	25
4.	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	26
4.1.	AMOSTRAS DE AÇO REFORÇADO COM PARTÍCULAS DE WC	26
4.1.1.	<i>Análise microestrutural</i>	26
4.1.1.1.	Reforço	27
4.1.1.2.	Interface	30
4.1.1.3.	Metal base.....	37
4.1.2.	<i>Resultados dos ensaios de dureza</i>	38
4.1.2.1.	Reforço	41
4.1.2.2.	Interface	42
4.1.2.3.	Metal base.....	42
4.1.3.	<i>Resistência ao desgaste microabrasivo do aço reforçado com WC</i>	43
4.2.	AMOSTRAS DE AÇO REFORÇADO COM PARTÍCULAS DE TIC.....	45
4.2.1.	<i>Análise microestrutural</i>	45
4.2.1.1.	Reforço	45
4.2.1.2.	Interface	48
4.2.1.3.	Metal base.....	50
4.2.2.	<i>Dureza</i>	50
4.2.2.1.	Reforço	53
4.2.2.2.	Metal base.....	53
4.2.3.	<i>Resistência ao desgaste microabrasivo</i>	54
5.	CONCLUSÕES	56
6.	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	57
7.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58
	ANEXO A: RESULTADOS DOS ENSAIOS DE DESGASTE PARA AS AMOSTRAS REFORÇADAS POR WC	61
	ANEXO B: RESULTADOS DOS ENSAIOS DE DESGASTE PARA O METAL BASE SEM REFORÇO	64
	ANEXO C: ANÁLISE MICROESTRUTURAL DA INTERFACE DAS AMOSTRAS REFORÇADAS POR TIC	65
	ANEXO D: RESULTADOS DOS ENSAIOS DE DESGASTE PARA AS AMOSTRAS REFORÇADAS POR TIC.	66

Índice de figuras

FIGURA 1: ESQUEMA DA SOLIDIFICAÇÃO DENDRÍTICA COLUNAR E EQUIAXIAL [9].	3
FIGURA 2: MICROESTRUTURAS DE UM AÇO DE BAIXO CARBONO VAZADO (A) AS-CAST (B) APÓS NORMALIZAÇÃO [17].	4
FIGURA 3: A) FERRITE WIDMANSTÄTTEN EM AÇO HSLA (HIGH-STRENGTH LOW-ALLOY) (NITAL); B) FERRITE ACICULAR EM AÇO DE BAIXO CARBONO PARA SOLDADURA (NITAL, AMPLIAÇÃO 500X) [19].	5
FIGURA 4: DIAGRAMA DE FASE FE-C COM INTERVALO TÍPICO DE TEMPERATURAS DE NORMALIZAÇÃO PARA AÇOS NÃO LIGADOS [23].	7
FIGURA 5: CICLOS TÉRMICOS DE NORMALIZAÇÃO E RECOZIMENTO, E RESPECTIVA MICROESTRUTURA RESULTANTE [23].	7
FIGURA 6: DUREZA DO COMPÓSITO WC-CO EM FUNÇÃO DA PERCENTAGEM DE LIGANTE (CO) E DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS DE WC [26].	9
FIGURA 7: MICROESTRUTURAS DE UM COMPÓSITO WC-10%CO COM DIFERENTES TAMANHOS DE PARTÍCULAS DE WC [27].	11
FIGURA 8: IMAGEM SEM DE UM COMPÓSITO DE MATRIZ DE AÇO AUSTENÍTICO REFORÇADA COM PARTÍCULAS DE TIC (60WT.% TIC) [32].	13
FIGURA 9: ZONA DE INTERFACE DE UM COMPÓSITO DE WC-FERRO BRANCO (<i>EX-SITU</i>) (ADAPTADO DE [49]).	15
FIGURA 10: INTERFACE DE UM COMPÓSITO DE WC-AÇO (<i>EX-SITU</i>) (ADAPTADO DE [45]).	15
FIGURA 11: PERFIL DE MICRODUREZA AO LONGO DE UM AÇO REFORÇADO POR UM COMPÓSITO WC-FE [45].	16
FIGURA 12: RESULTADOS DE ENSAIOS DE DESGASTE ABRASIVO A SECO PARA REFORÇOS WC-FE (IN-SITU E EX-SITU) E UM AÇO MARTENSÍTICO [40].	17
FIGURA 13: COMPARAÇÃO DAS TAXAS DE DESGASTE DE COMPÓSITOS COM DIFERENTES FRAÇÕES VOLÚMICAS DE WC E METAL BASE (FERRO FUNDIDO CINZENTO) [41].	17
FIGURA 14: A) MICROESTRUTURA HIPOEUTECTÓIDE DE FERRITE-PERLITE (AISI/SAE 1040); B) MICROESTRUTURA EUTECTÓIDE PERLÍTICA (AISI/SAE 1080); C) MICROESTRUTURA HIPEREUTECTÓIDE DE CEMENTITE-PERLITE (FE-1,4%C) [13].	18
FIGURA 15: ESQUEMA DA CAVIDADE MOLDANTE COM OS COMPACTOS EM VERDE (ADAPTADO DE [37]).	20
FIGURA 16: ESQUEMA REPRESENTATIVO DOS PROVETES VAZADOS, COM DIMENSÕES NOMINAIS EM MM E CORTES REALIZADOS (TRACEJADO): A) VISTA DE TOPO; B) VISTA LATERAL.	21
FIGURA 17: FORNO UTILIZADO PARA OS TRATAMENTOS TÉRMICOS (A: ENTRADA DO FLUXO DE ÁRGON; B: SUPORTE DE AMOSTRA; C: COMPRIMENTO DO SUPORTE DE AMOSTRA; D: TERMOPAR DO FORNO).	22
FIGURA 18: CURVA DE ARREFECIMENTO DE UMA AMOSTRA.	23
FIGURA 19: ESQUEMA DO EQUIPAMENTO DE DESGASTE MICROABRASIVO, COM A AMOSTRA REPRESENTADA A ESCURO.	26

FIGURA 20: ESQUEMA DAS ZONAS ANALISADAS EM CADA AMOSTRA REFORÇADA.	26
FIGURA 21: MICROESTRUTURAS EM MO DA ZONA DE REFORÇO DOS COMPÓSITOS COM WC APÓS ESTÁGIOS CRESCENTES DE NORMALIZAÇÃO (NITAL 4%, AMPLIAÇÃO 200X).	27
FIGURA 22: MICROESTRUTURAS COM MAIOR AMPLIAÇÃO DA ZONA DE REFORÇO DOS COMPÓSITOS COM WC APÓS ESTÁGIOS CRESCENTES DE NORMALIZAÇÃO (NITAL 4% + PICRAL 4% (1:1), AMPLIAÇÃO 1000X).	29
FIGURA 23: IMAGENS SEM DA MATRIZ DO REFORÇO DOS COMPÓSITOS COM WC APÓS ESTÁGIOS CRESCENTES DE NORMALIZAÇÃO (AMPLIAÇÃO 25000X).	30
FIGURA 24: MICROESTRUTURAS EM MO DA ZONA DE INTERFACE DE PLACAS DOS COMPÓSITOS COM WC APÓS ESTÁGIOS CRESCENTES DE NORMALIZAÇÃO (NITAL 4%, AMPLIAÇÃO 200X).	31
FIGURA 25: MICROESTRUTURAS COM MAIOR AMPLIAÇÃO DA ZONA DE INTERFACE DE PLACAS DOS COMPÓSITOS COM WC APÓS ESTÁGIOS CRESCENTES DE NORMALIZAÇÃO (NITAL 4% + PICRAL 4% (1:1), AMPLIAÇÃO 1000X).	32
FIGURA 26: IMAGENS SEM DA ZONA DE INTERFACE DE PLACAS DOS COMPÓSITOS COM WC APÓS ESTÁGIOS CRESCENTES DE NORMALIZAÇÃO (AMPLIAÇÃO 5000X).	33
FIGURA 27: MICROESTRUTURAS EM MO DA ZONA DE INTERFACE DENDRÍTICA DOS COMPÓSITOS COM WC APÓS ESTÁGIOS CRESCENTES DE NORMALIZAÇÃO (NITAL 4%, AMPLIAÇÃO 200X).	35
FIGURA 28: MICROESTRUTURAS A ELEVADA AMPLIAÇÃO DA ZONA INTERFÁSICA DE PLACAS DOS COMPÓSITOS COM WC APÓS ESTÁGIOS CRESCENTES DE NORMALIZAÇÃO (NITAL 4% + PICRAL 4% (1:1), AMPLIAÇÃO 1000X).	36
FIGURA 29: IMAGENS SEM DA INTERFACE DE PLACAS DOS COMPÓSITOS COM WC APÓS ESTÁGIOS CRESCENTES DE NORMALIZAÇÃO (AMPLIAÇÃO 5000X).	37
FIGURA 30: INFLUÊNCIA DO AUMENTO DO ESTÁGIO DE NORMALIZAÇÃO NA MICROESTRUTURA DO METAL BASE DAS AMOSTRAS REFORÇADAS POR COMPÓSITOS COM WC (EN GP280GH) (NITAL 4%, AMPLIAÇÃO 200X).	38
FIGURA 31: RESULTADOS DE DUREZA DE AMOSTRAS COM REFORÇO DE WC NO ESTADO AS-CAST E NORMALIZADAS.	38
FIGURA 32: PERFIS DE DUREZAS (HVO,1) DAS AMOSTRAS REFORÇADAS COM WC (AZUL - METAL BASE; VERDE - INTERFACE DENDRÍTICA; AMARELO – INTERFACE DE PLACAS; VERMELHO – REFORÇO).	40
FIGURA 33: RESULTADOS DOS ENSAIOS DE RESISTÊNCIA AO DESGASTE ABRASIVO NAS AMOSTRAS REFORÇADAS POR WC.	43
FIGURA 34: MICROESTRUTURAS EM MO DA ZONA DE REFORÇO DOS COMPÓSITOS COM TIC APÓS ESTÁGIOS CRESCENTES DE NORMALIZAÇÃO (NITAL 4%, AMPLIAÇÃO 200X).	46
FIGURA 35: IMAGENS SEM DAS ZONAS BRANCAS COM CARBONETOS TERNÁRIOS NAS AMOSTRAS REFORÇADAS COM TIC APÓS ESTÁGIOS CRESCENTES DE NORMALIZAÇÃO (AMPLIAÇÃO 2000X).	47
FIGURA 36: MICROESTRUTURAS EM MO DA ZONA DE INTERFACE DOS COMPÓSITOS COM TIC APÓS ESTÁGIOS CRESCENTES DE NORMALIZAÇÃO (NITAL 4%, AMPLIAÇÃO 200X).	49
FIGURA 37: INFLUÊNCIA DO AUMENTO DO ESTÁGIO DE NORMALIZAÇÃO NA MICROESTRUTURA DO METAL BASE DAS AMOSTRAS REFORÇADAS POR COMPÓSITOS COM WC (NITAL 4%, AMPLIAÇÃO 200X).	50

FIGURA 38: RESULTADOS DOS ENSAIOS DE DUREZA RELATIVOS ÀS AMOSTRAS REFORÇADAS POR TIC (HV30).....	51
FIGURA 39: PERFIS DE DUREZAS DAS AMOSTRAS REFORÇADAS COM TIC (AZUL - METAL BASE; VERDE - INTERFACE; VERMELHO – REFORÇO).	52
FIGURA 40: RESULTADOS DOS ENSAIOS DE RESISTÊNCIA AO DESGASTE ABRASIVO NAS AMOSTRAS REFORÇADAS POR TIC.	54
FIGURA A.1: GRÁFICOS DE DESGASTE PARA O REFORÇO DAS AMOSTRAS COM WC E RESPETIVA EQUAÇÃO DE TENDÊNCIA, ONDE $M = K_s$	61
FIGURA A.2: GRÁFICOS DE DESGASTE PARA A INTERFACE DAS AMOSTRAS COM WC E RESPETIVA EQUAÇÃO DE TENDÊNCIA, ONDE $M = K_s$	62
FIGURA A.3: GRÁFICOS DE DESGASTE PARA O METAL BASE DAS AMOSTRAS COM WC E RESPETIVA EQUAÇÃO DE TENDÊNCIA, ONDE $M = K_s$	63
FIGURA B.1: GRÁFICOS DE DESGASTE PARA O METAL BASE SEM REFORÇO E RESPETIVA EQUAÇÃO DE TENDÊNCIA, ONDE $M = K_s$	64
FIGURA C.1: IMAGENS SEM DA INTERFACE NAS AMOSTRAS REFORÇADAS COM TIC APÓS ESTÁGIOS CRESCENTES DE NORMALIZAÇÃO (AMPLIAÇÃO 2000X).	65
FIGURA C.2: MICROESTRUTURAS DA ZONA DE REFORÇO DOS COMPÓSITOS COM TIC APÓS ESTÁGIOS CRESCENTES DE NORMALIZAÇÃO (NITAL 4%, AMPLIAÇÃO 50X)	65
FIGURA D.1: GRÁFICOS DE DESGASTE PARA O REFORÇO DAS AMOSTRAS COM TIC E RESPETIVA EQUAÇÃO DE TENDÊNCIA, ONDE $M = K_s$	66
FIGURA D.2: GRÁFICOS DE DESGASTE PARA O METAL BASE DAS AMOSTRAS COM TIC E RESPETIVA EQUAÇÃO DE TENDÊNCIA, ONDE $M = K_s$	67

Índice de tabelas

TABELA 1: COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO GP280GH (% MÁSSICA) [21].	5
TABELA 2: PROPRIEDADES MECÂNICAS DO AÇO GP280GH À TEMPERATURA AMBIENTE PARA DIFERENTES TRATAMENTOS TÉRMICOS [21].	6
TABELA 3: PROPRIEDADES DE ALGUNS COMPÓSITOS COM WC E SEUS CONSTITUINTES [20].	10
TABELA 4: PROPRIEDADES DE ALGUNS COMPÓSITOS DE TIC E SEUS CONSTITUINTES [20, 32, 35].	12
TABELA 5: COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS VAZAMENTOS DO AÇO DE BAIXO CARBONO GP280GH (% MÁSSICA).	20
TABELA 6: CONDIÇÕES DE TRATAMENTO TÉRMICO DAS AMOSTRAS DE AÇO GP280GH.	23
TABELA 7: QUANTIFICAÇÃO DOS CARBONETOS PRESENTES NO REFORÇO (% VOLÚMICA).	28
TABELA 8: COMPOSIÇÃO QUÍMICA EM PERCENTAGEM ATÓMICA DAS ZONAS ASSINALADAS NA ZONA DO REFORÇO DA AMOSTRA COM WC NORMALIZADA DURANTE 0,5 H.	29
TABELA 9: COMPOSIÇÃO QUÍMICA EM PERCENTAGEM ATÓMICA DAS ZONAS ASSINALADAS NA INTERFACE DE PLACAS DA AMOSTRA COM WC NORMALIZADA DURANTE 0,5 H.	34
TABELA 10: COMPOSIÇÃO QUÍMICA EM PERCENTAGEM ATÓMICA DAS ZONAS ASSINALADAS NA INTERFACE DENDRÍTICA DA AMOSTRA COM WC NORMALIZADA DURANTE 0,5 H.	37
TABELA 11: RESULTADOS DOS ENSAIOS DE MICRODUREZA RELATIVOS A ALGUMAS FASES DO REFORÇO (HV0,1).	41
TABELA 12: RESULTADOS DOS ENSAIOS DE MICRODUREZA RELATIVOS A ALGUMAS FASES DA INTERFACE DAS AMOSTRAS COM WC (HV0,1).	42
TABELA 13: RESULTADOS DOS ENSAIOS DE MICRODUREZA RELATIVOS AO METAL BASE DAS AMOSTRAS COM WC (HV0,1).	43
TABELA 14: COMPOSIÇÃO QUÍMICA EM PERCENTAGEM ATÓMICA DAS ZONAS ASSINALADAS NO REFORÇO DA AMOSTRA COM TIC NORMALIZADA DURANTE 0,5 H.	48
TABELA 15: RESULTADOS DOS ENSAIOS DE MICRODUREZA RELATIVOS AO REFORÇO DAS AMOSTRAS COM TIC (HV0,1).	53
TABELA 16: RESULTADOS DOS ENSAIOS DE MICRODUREZA RELATIVOS AO METAL BASE DAS AMOSTRAS COM TIC (HV0,1).	54

Abreviaturas e símbolos

SHS: Síntese por combustão autossustentável a alta temperatura

WC: Carboneto de tungstênio

TiC: Carboneto de titânio

MO: Microscopia ótica

SEM: Microscopia eletrônica de varrimento

EDS: Microanálise por dispersão de energia

Fe: Ferro

W: Tungstênio

C: Carbono

Ti: Titânio

Mn: Manganês

Cr: Cromo

Si: Silício

XRD: Difração de raios-X

1. Introdução

1.1. Enquadramento

O tema desta dissertação foi proposto no âmbito do projeto IN-SITU-CAST em desenvolvimento no DEMM, realizado em parceria com a FERESPE, Lda. Este projeto consiste no estudo da produção de peças de fundição com reforços de compósitos cerâmicos localizados, obtidos durante o vazamento. Tal metodologia é considerada inovadora relativamente à forma mais comum de aplicação destes reforços, realizada numa etapa adicional após o fabrico das peças.

O aço utilizado pela FERESPE neste projeto é sujeito a tratamento térmico previamente à sua comercialização. Torna-se assim relevante o estudo deste processamento quando aplicado a uma peça com o reforço cerâmico, assim como o seu efeito em todas as partes do sistema. A aplicação dos reforços cerâmicos é realizada com o intuito da melhoria da resistência ao desgaste abrasivo e dureza em locais específicos, mantendo-se a ductilidade e tenacidade do metal base. Estes materiais podem assim encontrar futuras aplicações em peças de elevada exigência como dentes de pás de escavadoras e bombas de condução de fluídos.

1.2. Objetivos

Considerando o intuito da aplicação dos reforços cerâmicos em peças metálicas, esta dissertação foca-se no estudo do efeito do tratamento térmico na microestrutura de peças reforçadas vazadas em aço. Sendo assim, os principais objetivos deste trabalho são os seguintes:

- Realização de normalizações, sob diferentes condições, para o estudo da resistência ao desgaste abrasivo do aço GP280GH reforçado por compósitos com partículas de WC e TiC;
- Análise do impacto do tratamento térmico de normalização na microestrutura “*as-cast*” e nas propriedades mecânicas, nomeadamente dureza e resistência ao desgaste abrasivo do aço reforçado.

1.3. Estrutura da dissertação

A presente dissertação encontra-se dividida em quatro partes principais. Neste primeiro capítulo é feita uma introdução ao enquadramento e objetivos do trabalho. No segundo capítulo é exposta uma revisão bibliográfica do tema onde se abordam os conceitos teóricos dos materiais e os tratamentos térmicos a aplicar. No terceiro capítulo apresentam-se os materiais e procedimento experimental, onde são descritos os materiais, métodos experimentais e equipamentos utilizados. No quarto capítulo apresentam-se e discutem-se os resultados obtidos referentes à caracterização microestrutural e mecânica. No último capítulo, expõem-se as conclusões gerais resultantes de todo o trabalho, juntamente com sugestões para trabalhos futuros.

2. Revisão bibliográfica

2.1. Material Base

O aço é uma liga de ferro e carbono, contendo geralmente outros elementos adicionais, denominados elementos de liga, e onde o teor carbono não ultrapassa os 2%. Os aços vazados são, como o nome indica, uma categoria de aços utilizada em componentes produzidos por fundição. Aqui uma liga no estado líquido é vazada para o interior de uma cavidade moldante, adquirindo uma geometria próxima da final após a sua solidificação. A flexibilidade dimensional dos produtos processados por fundição torna este processo de fabrico extremamente versátil, sendo aplicado na produção de peças para a indústria mineira e de construção, ferrovia, tubagens e válvulas, entre outras [1, 2].

Os aços vazados são, como o nome indica, aços destinados a componentes produzidos por fundição. Apresentam tanto composição química como propriedades mecânicas ligeiramente diferentes dos aços equivalentes obtidos por conformação. Tal deve-se às diferentes condições de processamento, podendo, por exemplo, as fundições não possuir equipamentos de desoxigenação por vácuo utilizados normalmente nas siderurgias. Os aços vazados apresentam assim uma acrescida percentagem de silício e manganês devido ao método utilizado na desoxigenação do banho e na melhoria da fluidez, como também uma igual soldabilidade e potencial para tratamento térmico [3-6].

Outra característica dos aços de fundição é a microestrutura dendrítica e tamanho de grão elevado, resultantes do processo de solidificação. Na generalidade, a microestrutura formada durante a solidificação, como representado na figura 1, é indesejada, originando segregações e porosidades. Assim, é comum a aplicação de um tratamento térmico de homogeneização após a solidificação. Este é realizado de forma a mitigar ou mesmo eliminar as segregações químicas, realizando-se a elevadas temperaturas (1090 °C a 1300 °C). É um tratamento que pode durar várias horas até vários dias, de modo a permitir uma boa difusão atómica [4, 7, 8].

Apesar disto, sendo um tratamento térmico de elevada temperatura, durante um longo período, este é por vezes evitado industrialmente devido ao seu avultado custo. São normalmente aplicados métodos mais económicos para minimizar as segregações durante a solidificação dos aços, tais como a minimização das secções das peças e o aumento da velocidade de arrefecimento. O uso de afinadores de grão é também comum, originando microestruturas dendríticas mais finas, que requerem menor estágio durante o tratamento térmico de homogeneização [4, 7, 8].

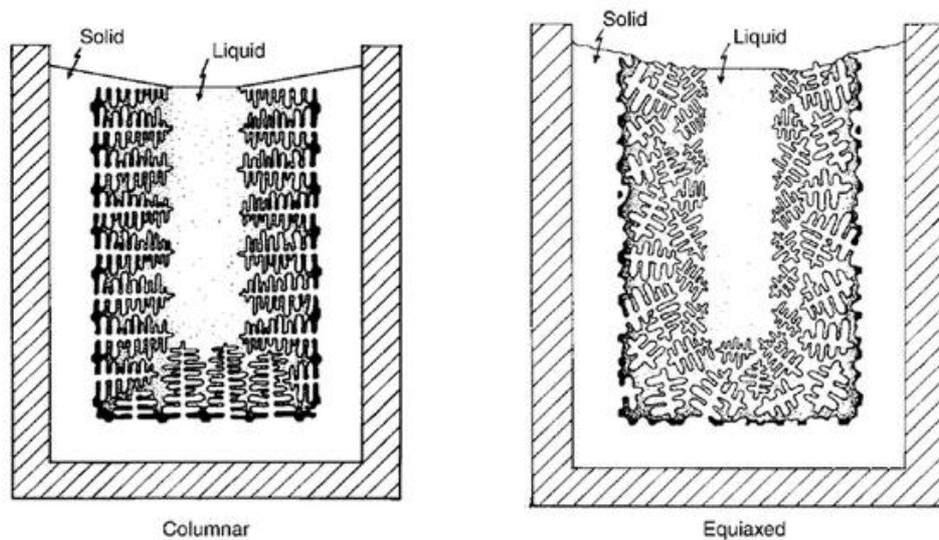


Figura 1: Esquema da solidificação dendrítica colunar e equiaxial [9].

2.1.1. Aços não ligados de baixo carbono

A classificação de aços não ligados engloba todos os aços que contêm percentagens residuais de elementos de liga, com exceção do silício e manganês utilizados para dessulfuração e desoxigenação. Dos aços não ligados, os aços de baixo carbono são a categoria com o menor teor deste elemento, não excedendo 0,25%. Os elementos de liga geralmente presentes nestes aços são o manganês (de 0,5 a 1%), o enxofre e o fósforo (ambos até 0,05%). Elementos químicos como o níquel, crômio, cobre e molibdênio também podem ser encontrados em teores residuais. As propriedades resultantes da baixa percentagem de carbono e elementos de liga torna estes aços extremamente versáteis, economicamente apelativos e de fácil fabricação/trabalho. Os aços não ligados de baixo carbono encontram uma grande variedade de aplicações. As mais comuns são na forma de chapa estrutural e tubular, carris ferroviários, e produtos vazados gerais. Esta classe de aços é também aplicada em alguns componentes vazados para a indústria automóvel, e em componentes endurecidos por cementação [2, 4, 10].

O carbono é, para os aços não ligados, o elemento de maior importância e influência na sua microestrutura e propriedades mecânicas. O carbono participa na formação de vários microconstituintes tais como a cementite, perlite, bainite e martensite. A modificação destas microestruturas, e respetivas propriedades mecânicas, é possível por meio de tratamentos térmicos. A martensite pode ser obtida em aços de baixo carbono, mas com limitações práticas devido à baixa temperabilidade destes aços, sendo apenas formada em secções de reduzida espessura. Os aços de baixo carbono são geralmente produzidos e comercializados com microestruturas maioritariamente ferríticas [11-13]. O efeito da percentagem de carbono nestes aços será abordado em maior detalhe na secção 2.3.3.

Apesar de normalmente aplicados no estado normalizado ou recozido, os aços não ligados de baixo carbono são caracterizados pelo seu grande potencial de tratamento térmico. Podendo ser sujeitos a têmpera e revenido, normalização, recozimento, cementação e outros tratamentos de endurecimento superficial, estes aços apresentam uma grande gama de propriedades mecânicas e versatilidade. Para além das suas aplicações mais comuns já enunciadas, estes aços têm sido alvo de adicionais melhorias ao longo do tempo, mostrando-se capazes de serem aplicados em situações cada vez mais específicas. Por exemplo, através da adição de pequenas quantidades de elementos de liga torna-se possível a obtenção de aços de baixo carbono para aplicações mais exigentes. Uma destas trata-se de componentes sob pressão, onde para além de uma determinada resistência mecânica, é necessário boa tenacidade e soldabilidade [4, 14].

Devido à baixa percentagem de carbono e elementos de liga estes aços apresentam uma microestrutura hipoeutectóide, constituída, no seu estado de equilíbrio, por ferrite e colónias de perlite. O tamanho de grão da ferrite depende essencialmente do processamento e tratamento térmico, sendo a morfologia da perlite sobretudo afetada pela velocidade de arrefecimento. As microestruturas mais grosseiras típicas do estado *as-cast* são afinadas através de tratamentos térmicos de normalização, como representado na figura 2 [15, 16].

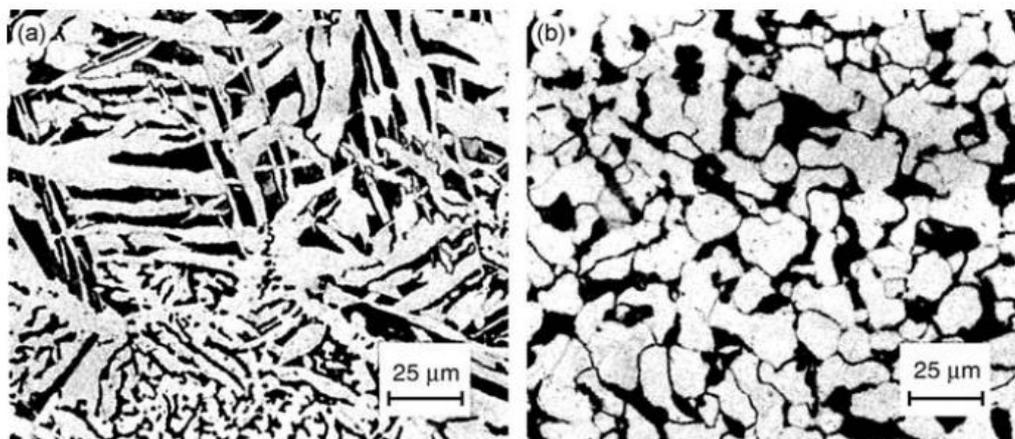


Figura 2: Microestruturas de um aço de baixo carbono vazado (a) *as-cast* (b) após normalização [17].

Também é possível a obtenção de microestruturas menos usuais, tais como a ferrite Widmanstätten e ferrite acicular. Estes dois tipos de ferrite são caracterizados por cinéticas de transformação associadas a sobrearrefecimentos elevados, que, resultam numa reduzida taxa de difusão do carbono e de elementos substitucionais. Isto promove um crescimento dos grãos de ferrite direcionado para o interior dos grãos austeníticos. Apesar das cinéticas de transformação serem semelhantes, a ferrite Widmanstätten difere da ferrite acicular no seu local de formação. A primeira inicia-se nas fronteiras de grão austenítico enquanto que a segunda cresce a partir de inclusões não metálicas no interior destes grãos. Exemplos destas microestruturas encontram-se representados na figura 3 [15, 18, 19].

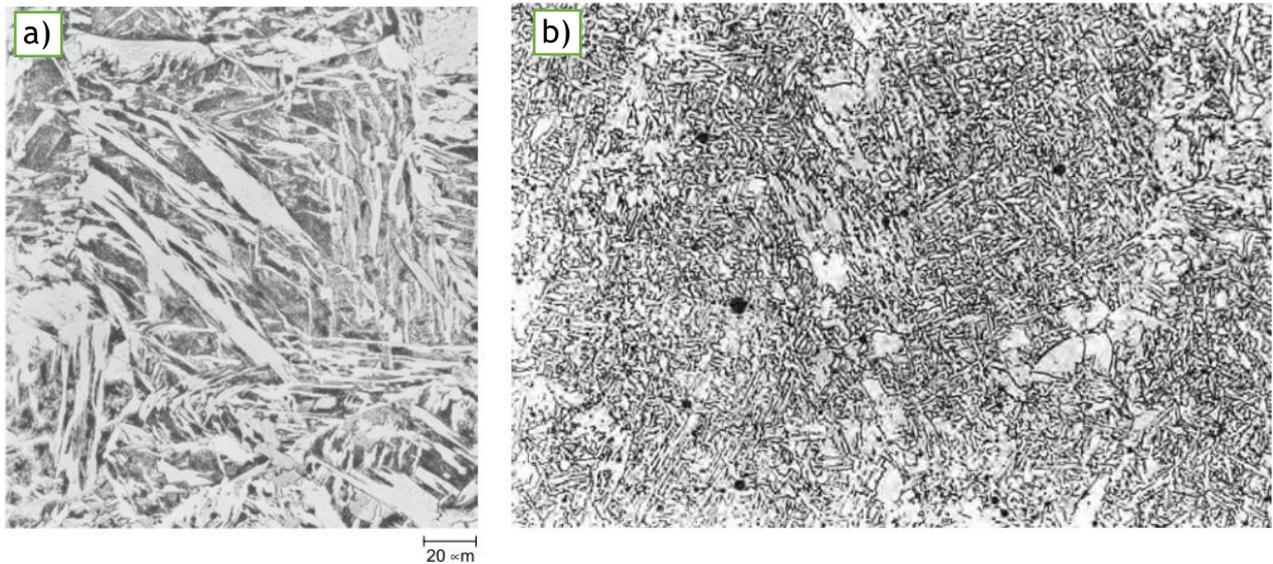


Figura 3: a) Ferrite Widmanstätten em aço HSLA (high-strength low-alloy) (nital); b) Ferrite acicular em aço de baixo carbono para soldadura (nital, ampliação 500x) [19].

2.1.1.1. Aço GP280GH (EN 10213:2007)

O aço EN GP280GH é um aço vazado não ligado e de baixo carbono geralmente utilizado em componentes sob pressão, tais como válvulas, recipientes, bombas e tubagens, onde a resistência à corrosão não é um fator limitante. Este é especialmente apelativo pela sua excelente soldabilidade [20].

Para estas aplicações, a norma EN 10213:2007 define a composição química do aço de acordo com o apresentado na tabela 1. Esta norma também define as propriedades físicas do aço, tais como a densidade ($7,8 \text{ kg/dm}^3$) e o coeficiente de expansão térmica médio ($12,8 \mu\text{m}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, de 20 a 100 °C, e $14,5 \mu\text{m}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, de 20 a 500 °C). Na tabela 2 encontram-se adicionalmente as propriedades mecânicas esperadas, sendo estas dependentes do tratamento térmico indicado na mesma norma [20, 21].

Tabela 1: Composição química do aço GP280GH (% mássica) [21].

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	V
0,18 a 0,25	0,6 max.	0,80 a 1,20	0,030 max.	0,020 max. ^(a)	0,30 max. ^(b)	0,12 max. ^(b)	0,40 max. ^(b)	0,30 max. ^(b)	0,03 max. ^(b)

(a) para peças vazadas de espessura <28 mm, é permitido 0,030 S %

(b) $\text{Cr}+\text{Mo}+\text{Ni}+\text{V}+\text{Cu} \leq 1,00\%$

Tabela 2: Propriedades mecânicas do aço GP280GH à temperatura ambiente para diferentes tratamentos térmicos [21].

Tratamento térmico	Espessura, t (mm)	Ensaio de tração			Ensaio de choque	Ensaio de dureza
		Rp0,2 (MPa) min.	Rm (MPa)	A (%)	KV (J)	HV
Normalização	t ≤ 100	280	480 a 640	22	27	144 a 160
Têmpera + Revenido	t ≤ 100	280	480 a 640	22	35	154 a 170

2.1.1.2. Tratamento térmico de normalização

Os tratamentos térmicos são um conjunto de operações que têm como finalidade a modificação da microestrutura, com o propósito de se obterem propriedades (dureza, tenacidade, maquinabilidade) requeridas para uma dada aplicação. As alterações microestruturais podem resultar de um ou mais tratamentos térmicos, sendo controlado o aquecimento, estágio, arrefecimento e a atmosfera [8, 11, 22].

A normalização é um tratamento térmico de prática comum nos aços não ligados de baixo carbono, sendo aplicada tanto em aços de fundição como de conformação plástica. O resultado deste tratamento varia consideravelmente de acordo com o aço em que é aplicado. Podendo aumentar ou diminuir a resistência mecânica e a dureza, dependendo do historial térmico e mecânico do aço, a função da normalização pode, por vezes, sobrepor-se à do recozimento, alívio de tensões e até de endurecimento. Melhoria da maquinabilidade, afinação do tamanho de grão, homogeneização da microestrutura, e modificação de tensões residuais são algumas das razões pelas quais a normalização é um tratamento térmico vastamente realizado nos aços. Este tem como objetivos a produção de uma microestrutura uniforme e de menor tamanho de grão, assim como uma melhoria da maquinabilidade e resposta a tratamentos de endurecimento [11, 22-24].

O tratamento térmico de normalização define-se como sendo um ciclo térmico de austenitização com o objetivo de obtenção de uma microestrutura fina e homogênea, terminando geralmente com um arrefecimento em ar calmo. Tipicamente o aquecimento é realizado a uma temperatura cerca de 55 °C acima da linha de limite crítico de austenitização, Ac3 para aços hipoeutectóides, como demonstrado na figura 4. A partir desta figura, verifica-se que a temperatura de austenitização está correlacionada com a percentagem de carbono do aço, diminuindo com o aumento do carbono. A transformação austenítica inicia-se pela nucleação e crescimento desta fase a partir das zonas perlíticas pré-existentes. Apesar do tempo de austenitização diminuir com o aumento da temperatura de estágio, na prática, não se excede os 55 °C acima de Ac3. Esta é uma prática comum para minimizar a possibilidade de ocorrência de distorções, fissuração, oxidação e descarburização assim como impedir o crescimento de grão. Na figura 5 encontram-se representados ciclos térmicos típicos da normalização e do recozimento. A

maior velocidade de arrefecimento aplicada na normalização resulta, na prática, em microestruturas perlíticas mais finas e de maior resistência.

Durante o tratamento térmico, a elevada temperatura conduz a uma uniformização do carbono na austenite, sendo difundido a partir das zonas de maior concentração de perlite. Mesmo após a transformação completa em austenite, alguns carbonetos que não a cementite podem permanecer na microestrutura dado a sua elevada temperatura de dissolução. Durante a normalização, os elementos químicos de maior tamanho segregados, como o manganês, demonstram um menor coeficiente de difusão em comparação com o carbono, permanecendo nas zonas dendríticas originais. Esta diferença composicional é apenas removível recorrendo-se a um recozimento de homogeneização. Ao contrário deste tratamento, que leva à difusão de elementos substitucionais como o manganês, a normalização geralmente apenas permite a difusão de elementos intersticiais como o carbono, devido à sua maior mobilidade [8, 11, 22-24].

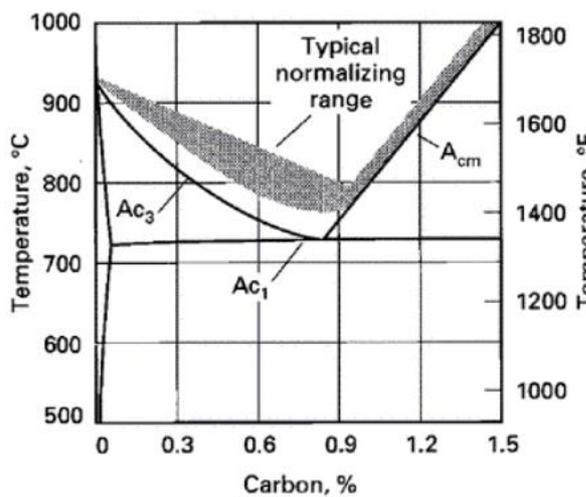


Figura 4: Diagrama de fase Fe-C com intervalo típico de temperaturas de normalização para aços não ligados [23].

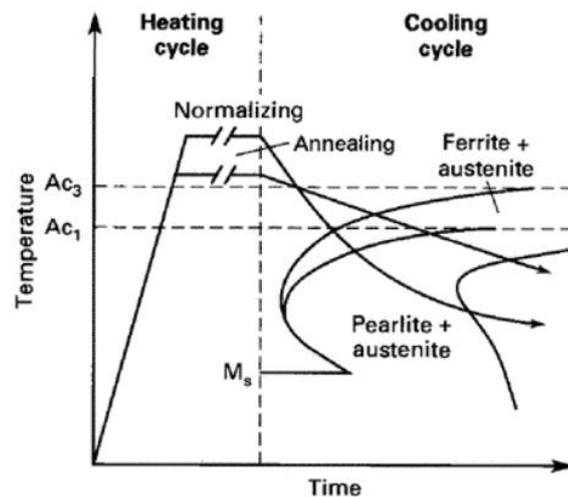


Figura 5: Ciclos térmicos de normalização e recozimento, e respetiva microestrutura resultante [23].

As propriedades mecânicas dos aços normalizados variam principalmente de acordo com sua composição química e velocidade de arrefecimento aplicada, sendo esta última escolhida de acordo com a dimensão da peça. Dependendo das propriedades mecânicas requeridas, a normalização pode até mesmo substituir métodos de endurecimento convencionais, como a têmpera. Esta exceção apenas deve ser considerada quando a têmpera não é exequível devido a problemas de distorção, fissuração e alterações dimensionais [23].

No ciclo térmico da normalização existem 3 parâmetros temporais que devem ser controlados de modo a garantir um bom resultado: a velocidade de aquecimento, o tempo de estágio e a velocidade de arrefecimento. A velocidade de aquecimento não é geralmente crítica para estes tratamentos, devendo apenas ser considerada em peças de grande secção onde a criação de tensões internas pode causar distorções. O tempo de

estágio deve ser o suficiente para garantir uma completa homogeneização da austenite. A duração desta etapa deve ser tal que permita a dissolução dos carbonetos estáveis, ou a difusão dos seus átomos constituintes. Em termos práticos, é apenas necessário um tempo suficiente para a austenitização total da peça, sendo regra comum 1 hora por polegada de espessura. Verifica-se, no entanto, que este tempo pode ser, por vezes, diminuído, obtendo-se austenitizações adequadas com um menor gasto de energia. Nos casos em que a normalização tem o intuito de homogeneizar microestruturas dendríticas com segregações, são benéficos maiores estágios de austenitização [11, 22, 23].

A velocidade de arrefecimento tem uma influência significativa tanto para a quantidade de perlite formada, como para a distância interlamelar deste constituinte. Quando são aplicadas velocidades de arrefecimento mais elevadas verifica-se uma maior quantidade de perlite na microestrutura final, apresentando lamelas finas e com um menor espaçamento. Esta combinação de características microestruturais confere ao aço não só maior resistência mecânica como também uma maior dureza. Peças com diferentes secções serão sujeitas a velocidades de arrefecimento diferentes, resultando em diferenças de dureza e resistência mecânica. A velocidade de arrefecimento pode ser aumentada pelo recurso de ar ventilado. Isto, para além de melhorar as propriedades já referidas, diminui também o tempo necessário para que a peça possa ser manipulada após removida do forno. Adicionalmente, é possível aplicar um arrefecimento mais rápido em água após o aço se encontrar a uma temperatura abaixo de A_{r1} (temperatura crítica inferior durante o arrefecimento). Porém, nem sempre é praticável devido à massividade das peças e risco de distorções e tensões internas. A microestrutura resultante deste procedimento é semelhante à do arrefecimento ao ar, com a exceção da presença de alguns precipitados [22, 23].

Nos aços vazados a normalização permite também a quebra e afinamento das microestruturas dendríticas, dando origem a uma microestrutura uniforme, de mais fácil maquinagem, e com melhor resposta a tratamentos térmicos. Devido a estes efeitos, a normalização é geralmente realizada nos aços vazados como um passo prévio aos tratamentos térmicos de endurecimento, ou após a soldadura. No contexto destes materiais a normalização é um tratamento térmico altamente atrativo. Para além dos menores tempos de estágio do que os recozimentos de homogeneização, os arrefecimentos praticados são menos dispendiosos que os praticados em têmperas [2, 23].

2.2. Materiais de reforço

Os materiais de reforço aplicados neste trabalho são compósitos de matriz metálica. Estes são, como o nome indica, compósitos com uma matriz metálica, envolvendo partículas cerâmicas de elevada dureza. A família de compósitos de matriz metálica inclui materiais como os cermets, utilizados em aplicações de corte e desgaste. Os cermets, também denominados por carbonetos cementados, são uma classe de compósitos de matriz metálica que apresentam uma elevada percentagem de fase

cerâmica (acima de 75%). A presença deste reforço confere aos materiais uma elevada dureza, sendo os compósitos de matriz metálica mais utilizados em ferramentas de corte. Porém, a sua elevada fragilidade e preço levam a que o seu emprego seja normalmente restrito às zonas mais críticas de um componente, mantendo-se assim também a tenacidade geral da peça [25, 26].

As matrizes metálicas de utilização mais comum são o cobalto, ferro, níquel e o molibdénio. Como materiais de reforço, utilizam-se os carbonetos e nitretos de tântalo, titânio, tungsténio e molibdénio. A ligação das partículas cerâmicas com o metal, sendo um processo complexo, depende de fatores como solubilidade, molhabilidade e interação de fase entre os materiais utilizados. O compósito torna-se assim bastante atrativo pela sua elevada resistência química, térmica e ao desgaste por abrasão, garantidos pela fase cerâmica, em conjunto com a ductilidade, tenacidade e resistência ao choque térmico conferidos pela matriz metálica [25, 27, 28].

Apesar da dureza, tenacidade e ductilidade, de entre outras propriedades, estarem diretamente relacionadas com o tipo de reforço e matriz, a influência de certos fatores está sempre presente, independentemente dos materiais. A dureza é dependente não só do tipo de reforço e matriz utilizados, mas também da relação reforço/matriz e do tamanho das partículas cerâmicas. Observa-se que, de uma forma geral, quando maior for esse rácio, maior será a dureza do compósito, pois maior é a área ocupada pela fase de maior dureza. A influência do tamanho das partículas de reforço também é notável, sendo que, quanto menor o seu tamanho, maior é a dureza do compósito. O efeito destes fatores na dureza pode ser analisado na figura 6 para um compósito WC-Co [25, 26].

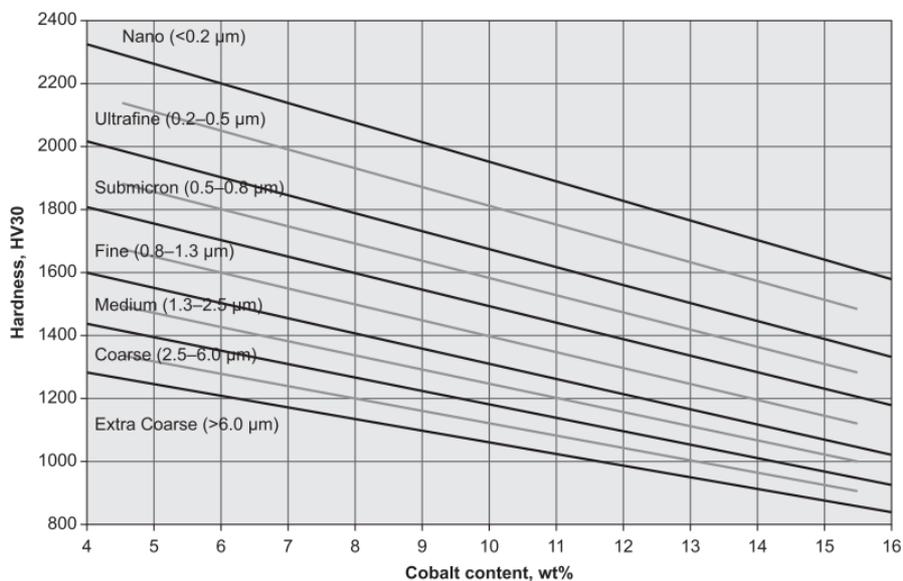


Figura 6: Dureza do compósito WC-Co em função da percentagem de ligante (Co) e do tamanho das partículas de WC [26].

Sendo de certa forma inversamente proporcional à dureza, a tenacidade e ductilidade são também dependentes da quantidade e tamanho da fase de reforço. Estas propriedades são essenciais para o caso dos compósitos de matriz metálica, materiais relativamente frágeis, que demonstram falha por mecanismos de fratura. A tenacidade e ductilidade destes materiais são tanto maiores quanto a menor a relação reforço/matriz e quanto maior o tamanho de partículas do reforço [25, 26].

2.2.1. Compósitos de matriz metálica e carboneto de tungstênio

Desde o seu primeiro emprego como reforço de uma matriz metálica por K. Schroeter em 1923 [29], que o WC demonstra um grande potencial para aplicação em materiais compósitos. Sendo um cerâmico de elevada dureza, temperatura de fusão e resistência ao desgaste, o WC encontra a sua maior utilização nos compósitos de matriz metálica reforçada por cerâmicos (ou metal duro). Estes materiais apresentam uma excelente resistência à abrasão e elevada dureza, tendo por outro lado uma maior tenacidade garantida pela matriz metálica. Foi este conjunto de propriedades únicas, entre metais e cerâmicos, que permitiu estes materiais revolucionarem a indústria das ferramentas de trabalho metálico no século XX, sendo esta a sua aplicação de maior relevo. Outras aplicações comuns dos compósitos de WC incluem as ferramentas para conformação mecânica, indústria mineira, construção, e fabrico de peças para desgaste. Algumas propriedades destes compósitos e dos seus constituintes mais comuns estão apresentadas na tabela 3 [25, 26, 29].

Tabela 3: Propriedades de alguns compósitos com WC e seus constituintes [20].

	Dureza (HV)	Intervalo de fusão (°C)	Densidade (g/cm ³)	Módulo de Young (GPa)	Coef. de exp. térmica $\mu\text{m}/\text{m}^*\text{K}$
WC-Co ^{a)}	762-2150	1475-1490	11,4-15,4	380-713	4,3-6,9
WC-Ni ^{b)}	1240-1680	1400-1430	14,1-14,9	559-637	4,8-5,6
WC	3100-3600	2820-2920	15,3-15,9	600-670	4,5-7,1
Co	160-370	1480-1500	8,8-8,9	199-215	11,5-14,0
Ni	80-300	1440-1470	8,83-8,95	190-220	12-13,5

^{a)} relativo a compósitos com 73 a 96% WC

^{b)} relativo a compósitos com 89 a 94% WC

A produção do WC dá-se tradicionalmente pela redução do óxido de tungstênio seguida de uma carburização, resultando em partículas com tamanhos entre 0,5 e 30 μm . Após separação por tamanhos de partícula, os pós são misturados com o ligante metálico, seguindo-se depois as etapas comuns da pulverometalurgia - compactação e sinterização. A percentagem de ligante utilizada para compósitos com WC comerciais encontra-se geralmente entre 3 e 25% [29, 30].

A sinterização destes compósitos, entre 1320 e 1500 °C, realiza-se na presença do ligante em fase líquida, resultando assim no preenchimento de todas as porosidades. Esta, trata-se de uma etapa importante para a definição das propriedades destes materiais, podendo ocorrer tanto a alteração da morfologia e do tamanho das partículas de reforço como a variação da percentagem de carbono no WC. Tipicamente mantida entre margens apertadas ($\pm 0.04\%$), o controlo desta percentagem evita a formação de carbonetos muito frágeis como a fase η ($\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$) em sistemas com baixo teor de carbono. Para além da formação destes carbonetos, pode também ocorrer a oxidação dos pós, sendo ambos resultados indesejáveis. O controlo é assim tradicionalmente conseguido pela utilização de atmosferas protetoras e de pós com baixa percentagem de oxigénio, reduzindo a possibilidade de oxidação e reações com o carbono [26, 27, 29].

Apesar dos estudos iniciais indicarem o cobalto como a matriz ligante mais adequada, estão atualmente em investigação diversas alternativas. A excelente compatibilidade do cobalto deve-se principalmente à elevada molhabilidade do WC por este metal, originando compósitos de elevada qualidade (boa ligação WC/Co e sem porosidades). Apesar disto, o crescente preço do cobalto, como resultado da instabilidade política nas zonas de extração e da utilização em baterias de lítio, em conjunto com a sua toxicidade, está a originar novos esforços para a sua substituição. De entre os materiais mais promissores para a substituição do cobalto, o níquel e o ferro têm sido apresentados como os de maior potencial [25, 31].

A microestrutura de muitos compósitos reforçados por WC caracteriza-se pela sua natureza predominantemente bifásica, e pela baixa porosidade resultado da sinterização em fase líquida. Nestas microestruturas, a fase cerâmica de WC encontra-se bem definida, na figura 7, onde também são visíveis diferentes tamanhos de partículas [25-27].



Figura 7: Microestruturas de um compósito WC-10%Co com diferentes tamanhos de partículas de WC [27].

2.2.2. Compósitos de matriz metálica e carboneto de titânio

O TiC é também, um material cerâmico de elevada dureza, ponto de fusão e resistência térmica, e baixa densidade (ver tabela 3), amplamente utilizado em materiais para aplicações de elevada resistência ao desgaste abrasivo. Desde a primeira tentativa de aplicação na forma de um compósito de matriz metálica em ferramentas de corte em 1929, que este material tem atraído o interesse industrial. Isto provém do facto de as propriedades do TiC, como a dureza, permitirem teoricamente a obtenção de um compósito extremamente duro e de elevada resistência ao desgaste. Os compósitos de TiC apresentam maior intervalo de fusão, maior resistência química e à oxidação, menor densidade que os compósitos de WC, e uma aceitável relação resistência mecânica/tenacidade. Estas propriedades, em conjunto com o menor custo de matéria-prima, torna os compósitos de TiC bastante apelativos face aos compósitos análogos de WC. Para além das utilizações mais comuns destes compósitos em ferramentas de corte e componentes de desgaste, são também aplicados em produtos de elevada performance que requerem elevada resistência à corrosão e a altas temperaturas, aliada a uma boa resistência ao desgaste. As propriedades físicas e mecânicas dos compósitos reforçados por TiC e seus constituintes encontram-se presentes na tabela 4 [32-34].

Tabela 4: Propriedades de alguns compósitos de TiC e seus constituintes [20, 32, 35].

	Dureza (HV)	Densidade (g/cm ³)	Res. à rutura transversal (MPa)	Coefficiente de expansão térmica $\mu\text{m}/\text{m}^{\circ}\text{K}$
TiC	2500-3200	4,81-5,01	275-450	6,6-7,4
80TiC-20NiMo ^{a)}	1600-1700	5,4-5,5	1140-1260	8,0-8,8
50TiC-40Ni (+10% Mo) ^{a)}	890	6,40	1680	-
50TiC-34Ni (+16% Mo) ^{a)}	1050	6,42	1600	-
60TiC-40Martensite (5% Ni) ^{a)}	1280	5,76	1840	-
60TiC-40Austenite (14% Ni) ^{a)}	1060	5,83	2400	-
TiC-Fe ^{b)}	200-730	-	-	-

^{a)} compósitos obtidos por métodos de pulverometalurgia

^{b)} compósitos (0 a 50% Fe) obtidos por reações in-situ

Devido ao elevado calor de formação do TiC, o método primário de produção destes pós comerciais é pela redução do TiO₂ através do carbono. Este processo dá-se especificamente pelo negro de carbono (*carbon black*), a temperaturas entre 1700 e 2100 °C. Os pós obtidos apresentam uma grande variedade de tamanhos devido ao crescimento e aglomeração das partículas durante a reação de redução, sendo necessária uma posterior moagem e/ou separação. Outro método de produção possível, mas menos utilizado, é a síntese por combustão autossustentável a alta temperatura (SHS). Este

processo diferencia-se do anterior por ser um processo de combustão altamente exotérmico e de rápida velocidade, sendo por vezes de difícil controlo. Apesar disto, mostra-se um método mais económico e eficiente, produzindo de forma consistente menores tamanhos de partículas [36-38].

Tal como o WC, o emprego maioritário do TiC ocorre na forma de materiais compósitos. Nestes, o TiC é geralmente associado a matrizes metálicas, como o alumínio, cobalto, ferro e o níquel, sendo o níquel o mais comum devido à elevada molhabilidade com o TiC no estado líquido. Verifica-se também que a adição de molibdénio ao níquel reduz o ângulo de molhabilidade, resultando num compósito com melhores propriedades mecânicas. Apesar de serem considerados desvantajosos em relação aos compósitos mais comuns de WC-Co, as melhorias no processamento dos compostos de TiC têm originado métodos de produção mais rentáveis. Atualmente, os dois métodos mais comuns para a produção deste tipo de compósitos são a pulverometalurgia, a sinterização em fase líquida abordada no tópico anterior, e os processos de fundição [33, 34, 39].

As microestruturas encontradas nos compostos de TiC são de natureza essencialmente bifásica. Nestas, os carbonetos tomam a forma de pequenas partículas esféricas, com uma cor mais escura que a matriz circundante, como visível na figura 8. Pode-se verificar também a possibilidade de dissolução parcial de alguns carbonetos nestes materiais, resultando, em termos microestruturais, em partículas com formas concavas. Pela sinterização em presença de fase líquida, estas microestruturas, similarmente às dos compósitos de WC, apresentam baixa porosidade [32, 35].

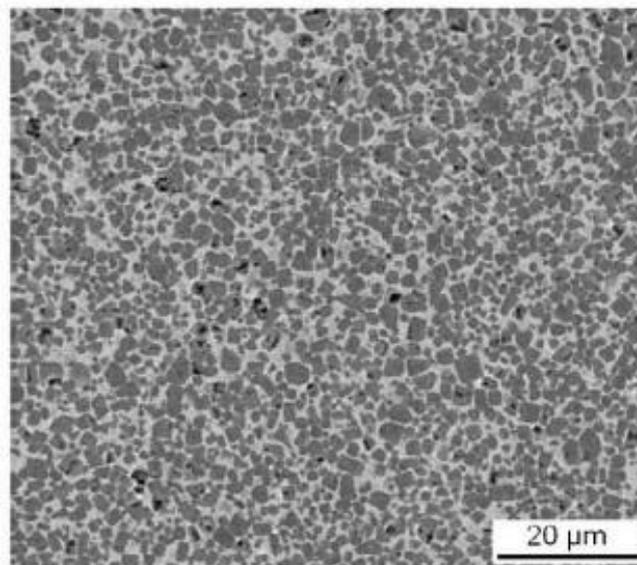


Figura 8: Imagem SEM de um compósito de matriz de aço austenítico reforçada com partículas de TiC (60wt.% TiC) [32].

2.3. Reforços em componentes obtidos por fundição

Os compósitos de matriz metálica reforçada por partículas cerâmicas são materiais associados a uma elevada resistência mecânica e ao desgaste abrasivo, quando comparados com os seus materiais base. Nas últimas décadas estes materiais compósitos têm recebido uma crescente atenção, já que são vistos como uma forma de melhorar a resistência ao desgaste abrasivo de ligas metálicas. Cada vez mais o seu desenvolvimento atual tem passado pela aplicação em materiais base de uso comum, como o ferro fundido e aços. Vários métodos de produção foram desenvolvidos com diferentes níveis de sucesso, sendo os dois mais comuns a pulverometalurgia e a fundição. Apesar da pulverometalurgia ser o método de produção mais vulgarmente utilizado no fabrico deste tipo de compósitos, apresenta diversas desvantagens, como elevado custo associado e dificuldades de adaptação da produção em grande escala e de grandes volumes de produção [40-43].

A produção de componentes de fundição reforçados durante o vazamento, por outro lado, apresenta-se como um método de fácil adaptação e execução industrial. Para a aplicação deste tipo de processamento podem ser adotados dois métodos distintos: *in-situ* e *ex-situ*. Os métodos *ex-situ* consistem na introdução direta do reforço compósito, na sua forma final, na moldação/metal líquido. Os métodos *in-situ* são, por outro lado, métodos de processamento mais complexos. A produção do reforço cerâmico ocorre aquando do vazamento, onde a adição de determinados elementos químicos (reagentes), em contacto com a elevada temperatura do metal líquido, resulta na formação do material cerâmico e obtenção do reforço desejado. Um exemplo dos métodos *in-situ* é a síntese por combustão autossustentável a alta temperatura (SHS), que pode ser utilizada para a formação de partículas de TiC no fabrico de zonas de reforço. Este método baseia-se, essencialmente, numa reação de combustão de um conjunto de pós reagentes, quando em contacto com o banho metálico a elevada temperatura. A natureza auto-propagante desta reação provém da energia térmica libertada pela reação de combustão ser suficiente para propagar esta reação ao longo dos reagentes. Este método demonstra ser simples, de baixo custo e capaz de produzir partículas de tamanho reduzido e de elevada pureza. Porém, este método apresenta algumas desvantagens reveladas por estudos práticos, como a dificuldade do controlo da velocidade de reação e a possibilidade de porosidades no reforço pela libertação de gases, quando produzido durante o vazamento [37, 38, 40, 44-47].

Em termos de microestrutura, ambos os processos *in-situ* e *ex-situ* produzem resultados semelhantes. A microestrutura caracteriza-se por uma zona de reforço, zona de interface/ligação e o metal base, sendo as duas primeiras altamente distintas em relação ao material base. Em materiais base ferrosos, a zona de interface, quando existente, caracteriza-se geralmente pela presença de carbonetos e outras fases resultantes da reação entre os dois materiais. Isto ocorre como resultado da difusão do carbono e dos elementos carborígenos normalmente presentes nos reforços, levando à formação de carbonetos como se verifica na figura 9 para um sistema WC-Aço. No estudo de aços reforçados por WC, Zhang *et al.* [45] identificaram adicionalmente duas zonas distintas na interface, visíveis na figura 10. A primeira zona, mais próxima do reforço,

caracteriza-se pela presença de carbonetos de forma alongada, resultantes da decomposição das partículas de WC originais, A segunda zona, mais próxima do metal base, e mais afetada pelas elevadas temperaturas, é composta em grande parte por material da matriz do reforço que sofreu fusão durante o vazamento [37, 40, 44, 45, 47-49].

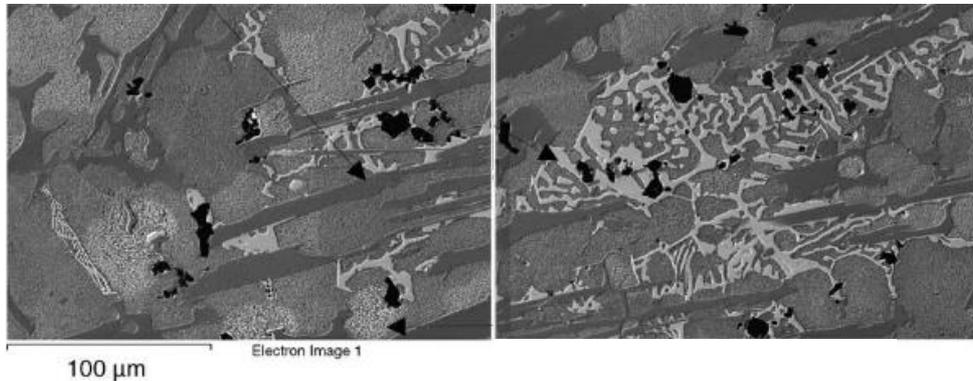


Figura 9: Zona de interface de um composto de WC-ferro branco (*ex-situ*) (adaptado de [49]).

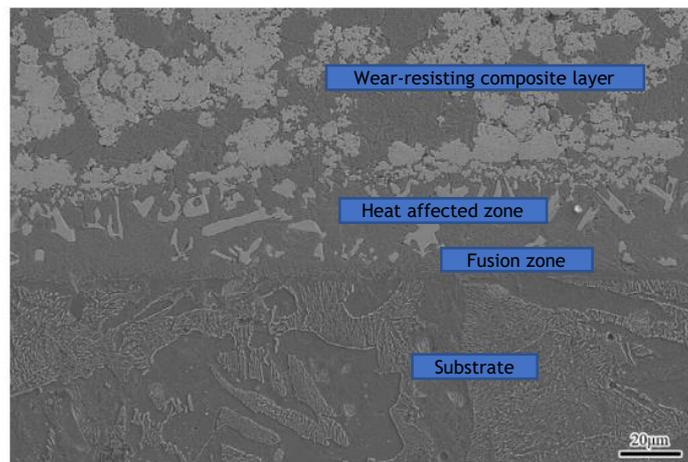


Figura 10: Interface de um composto de WC-aço (*ex-situ*) (adaptado de [45]).

2.3.1. *Propriedades mecânicas de componentes vazados reforçados*

Como anteriormente referido, a introdução de um reforço localizado numa peça vazada tem por objetivo a melhoria das suas propriedades mecânicas, especificamente dureza e resistência ao desgaste em zonas sujeitas a maior desgaste. A melhoria destas propriedades vai, no entanto, depender do tipo e da quantidade de fases cerâmicas no reforço (partículas originais e fases formadas pela reação com o metal líquido). Verifica-se que a introdução de um reforço localizado, para além de se traduzir numa melhoria das propriedades mecânicas dessa zona, conduz também a um aumento considerável das propriedades na zona da interface. Isto poderá dever-se à difusão do carbono e outros elementos químicos e que resulta na formação de microestruturas mais resistentes. Apesar da microestrutura formada na interface estar dependente dos elementos químicos

presentes, esta apresenta geralmente duas características inerentes da presença próxima do reforço: maior quantidade de perlite e de carbonetos (abordado em mais detalhe na secção 2.3.2.) em relação ao metal base. Sendo que maiores percentagens destes constituintes resultam em melhores propriedades mecânicas na interface, assim, quanto maior for a difusão atômica e interação do metal base com o reforço, maior será o endurecimento desta zona [40, 45, 46, 48, 49].

A influência do reforço é facilmente identificada através de um perfil de durezas, como o exemplo apresentado na figura 11 relativo a uma amostra reforçada por um compósito WC-Fe. Neste perfil é evidente a diferença de dureza entre o reforço e o material base. A interface apresenta valores intermédios devido à modificação microestrutural, estando ainda representadas as duas zonas distintas também já referidas.

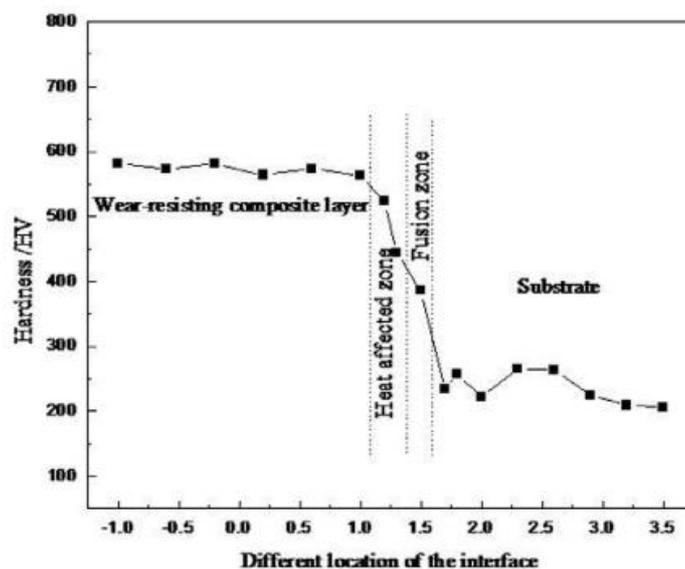


Figura 11: Perfil de microdureza ao longo de um aço reforçado por um compósito WC-Fe [45].

Tal como a dureza, a resistência ao desgaste abrasivo da zona reforçada é várias vezes superior ao metal base, mesmo quando comparada a ligas especiais como os aços ferramenta, como se mostra na figura 12. Nesta figura, observa-se adicionalmente que os dois métodos de produção do reforço, *ex-situ* e *in-situ*, garantem uma resistência ao desgaste semelhante. A resistência ligeiramente maior do compósito *in-situ* é, no entanto, atribuída ao menor tamanho das partículas de WC. Ao contrário da dureza, a resistência ao desgaste abrasivo nem sempre se relaciona diretamente com a quantidade de fase cerâmica presente. Apesar do aumento da percentagem da fase cerâmica se traduzir num aumento da resistência à abrasão, um aumento excessivo na quantidade destas partículas pode-se traduzir numa redução da resistência ao desgaste. Foi observado em alguns sistemas reforçados por WC [41], que o aumento desta fase, apesar de inicialmente benéfico, se traduziu numa diminuição da resistência à abrasão, representado na figura 13. Isto atribui-se ao facto de o aumento da percentagem de reforço resultar numa diminuição da percentagem de matriz metálica, que serve de suporte da fase cerâmica, impedindo o seu arrancamento durante o desgaste. É referido que se o volume de

partículas de reforço for demasiado elevado (>36%), a reduzida quantidade de matriz pode comprometer capacidade de reforço, diminuindo a resistência à abrasão do compósito [40, 41, 43, 45, 46, 48, 50].

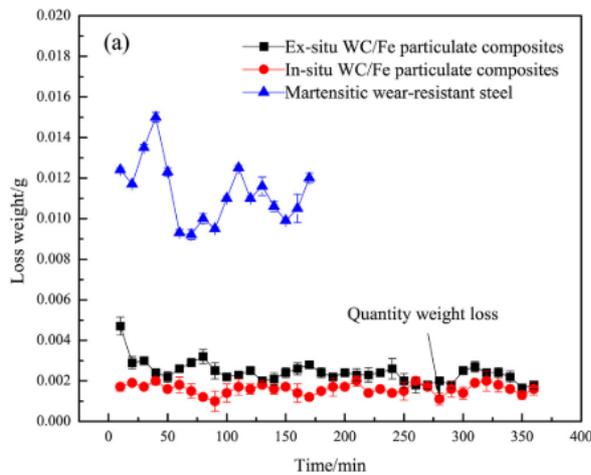


Figura 12: Resultados de ensaios de desgaste abrasivo a seco para reforços WC-Fe (in-situ e ex-situ) e um aço martensítico [40].

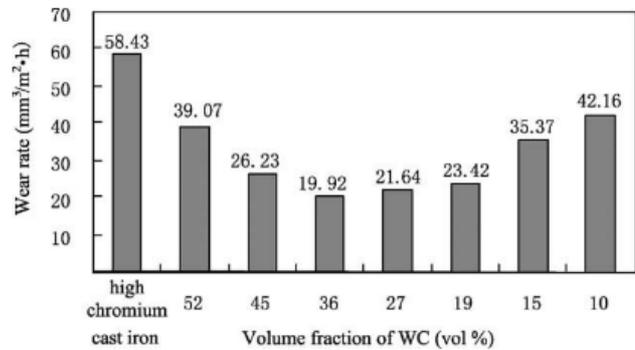


Figura 13: Comparação das taxas de desgaste de compósitos com diferentes frações volúmicas de WC e metal base (ferro fundido cinzento) [41].

2.3.2. Influência dos elementos do reforço na matriz ferrosa

As elevadas temperaturas presentes durante o vazamento, em conjunto com a fusão da matriz do compósito previamente referida, podem originar alterações consideráveis no modo de solidificação da zona de reforço e da zona de interface. Isto ocorre como resultado da difusão dos elementos que constituem o reforço, que poderão atuar como elementos de liga no metal base. A presença destes elementos, tanto na forma de elementos de liga ou residual, pode afetar profundamente a produção e desempenho em serviço dos produtos finais. O seu efeito pode ser adicionalmente afetado pela presença de outros elementos químicos, podendo resultar em interações complexas. Considerando que ligas de maior pureza são mais sensíveis ao aumento da percentagem dos elementos de liga, o efeito da presença do reforço vai depender principalmente do seu material e do metal base. Desta forma, será abordada nos seguintes pontos a influência da adição de carbono, tungstênio e titânio nos aços não ligados de baixo carbono, sendo estes os principais elementos que constituem os reforços em estudo [12, 37, 45, 49].

- **Carbono**

Como já referido na secção 2.1.1, o carbono é, para muitos aços, um dos elementos da composição química de maior importância. O aumento da percentagem de carbono nos aços leva, de uma forma geral, a um aumento da dureza, resistência mecânica e temperabilidade. Este aumento é, no entanto, acompanhado por uma diminuição da tenacidade e ductilidade, assim como, da maquinabilidade e soldabilidade [11-13, 51].

De um modo geral observa-se que um aumento do teor de carbono produz microestruturas com maior quantidade de carbonetos, na forma de cementite ou perlite no caso dos aços não ligados e em condições próximas de equilíbrio. Em termos práticos, a maior resistência mecânica dos aços de médio e alto carbono está associada à maior quantidade de carbonetos [13, 16, 52, 53].

Os aços podem ser classificados segundo a percentagem de carbono: hipoeutectóides, até 0,77% C, caracterizados por grãos de ferrite proeutectóide, rodeados por colônias de perlite eutectóide; eutectóides, com cerca de 0,77% C, com estrutura perlítica; hipereutectóides, até 2% C, caracterizados por cementite proeutectóide e perlite eutectóide [13, 52]. Encontram-se na figura 14 três microestruturas representativas dos três tipos de aços abordados anteriormente.

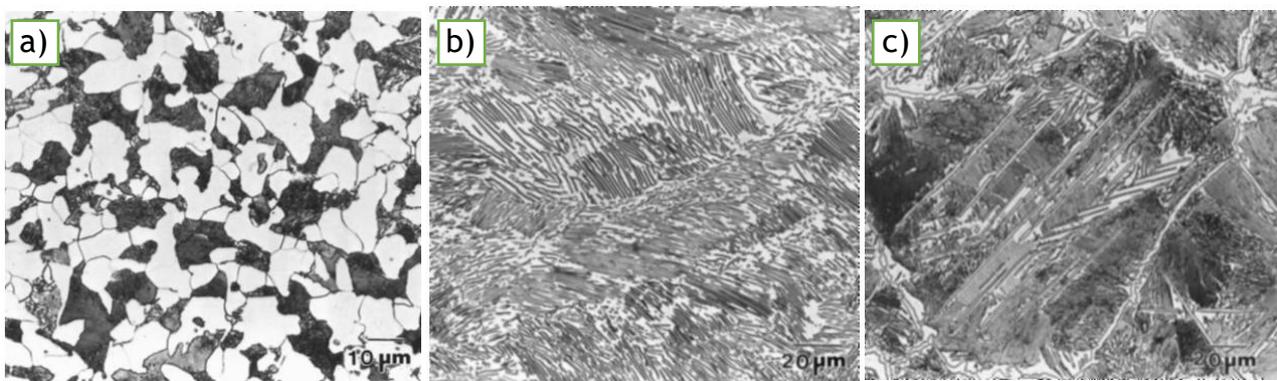


Figura 14: a) Microestrutura hipoeutectóide de ferrite-perlite (AISI/SAE 1040); b) Microestrutura eutectóide perlítica (AISI/SAE 1080); c) Microestrutura hipereutectóide de cementite-perlite (Fe-1,4%C) [13].

- **Tungsténio**

O tungsténio encontra grande parte da sua aplicação como um dos elementos de liga mais importantes para os aços de aplicações de desgaste, sendo um elemento carborígeno e atuando também como estabilizador da ferrite. No caso dos aços, tal efeito resulta na deslocação do ponto eutectóide para menores percentagens de carbono e no aumento da temperatura de transformação eutectóide. A sua adição leva à formação de carbonetos de tungsténio ou carbonetos complexos ricos noutros elementos carborígenos, tais com o molibdénio, vanádio ou ferro. Os carbonetos mais comuns verificados no sistema Fe-W-C são os de estequiometria M_6C , M_3C e M_2C (onde M pode ser Fe e/ou W). O aumento do teor em W caracteriza-se principalmente pelo aumento da dureza do aço, especialmente a temperaturas elevadas, sendo resultado da quantidade de carbonetos formados. A sua adição promove também a formação de estruturas de grão reduzido, endurecimento por solução sólida e redução da distância interlamelar caso se forme perlite [12, 40, 53-56].

- **Titânio**

O titânio é um elemento fortemente carborígeno quando comparado com outros elementos desta categoria, sendo primariamente utilizado nos aços como desoxigenante. Apresenta também um efeito limitador no crescimento do grão, originando a formação de carbonetos ou nitretos de titânio, e retardando o crescimento do tamanho de grão austenítico. Tal como o tungstênio, é um forte estabilizador da ferrite, diminuindo a percentagem de carbono do ponto eutectóide e aumentando a temperatura desta transformação. Quando adicionado em maior quantidade promove a formação de carbonetos ligados que, a altas temperaturas, substituem os carbonetos de ferro. A formação de carbonetos de titânio leva adicionalmente a uma diminuição do carbono em solução, resultando numa redução da quantidade de perlite formada. A presença destes carbonetos, e o menor tamanho de grão, resultam numa melhoria das propriedades mecânicas da liga [12, 53, 55, 57, 58].

3. Materiais e procedimento experimental

Neste capítulo serão descritos os materiais e os procedimentos experimentais utilizados ao longo do trabalho, de acordo com os objetivos estabelecidos.

3.1. Materiais

Como referido anteriormente, este trabalho teve como objetivo o estudo da influência de tratamentos térmicos num aço vazado de baixo carbono reforçado localmente por uma zona de compósito. Os materiais cerâmicos utilizados no reforço foram o WC e o TiC, estando o seu método de processamento descrito em mais detalhe nos artigos elaborados por Moreira *et al.* [37, 59]. Os reforços com partículas de WC foram produzidos aplicando o método *ex-situ* de infiltração do metal líquido num compacto em verde, constituído por uma mistura de pós de WC e Fe, inserido na moldação. Já os reforços com partículas de TiC foram produzidos através de metodologia *in-situ*, sendo o compacto em verde, inserido na moldação, constituído por pós de Ti, Al e grafite, que reagem a temperaturas elevadas, formando as partículas de TiC. Todos os pós foram misturados e compactados no DEMM, no âmbito do projeto em que se enquadra este trabalho. A liga escolhida para material base foi um aço não ligado de baixo carbono, produzido pela FERESPE. O aço não ligado de baixo carbono segue a designação europeia EN GP280GH sendo produzido em conformidade com a norma EN 10213:2007 de componentes para aplicações sob pressão.

3.1.1. Vazamento dos provetes

A preparação do banho metálico e vazamento dos provetes foram realizados nas instalações da FERESPE. Todos os vazamentos foram realizados em moldações de areia autossecativa, com pintura refrataria de base alcoólica. Após a colocação manual dos compactos nas cavidades moldantes, estes foram fixos de forma a garantir que não se moviam durante o vazamento. O esquema da cavidade moldante encontra-se representado na figura 15. A gama da composição química dos banhos, encontra-se na tabela 5. Foram realizados dois vazamentos para os aços de baixo carbono GP280GH, sendo o primeiro correspondente às amostras 5 a 8, e o segundo às amostras 1 a 4.



Figura 15: Esquema da cavidade moldante com os compactos em verde (adaptado de [37]).

Tabela 5: Composição química dos vazamentos do aço de baixo carbono GP280GH (% mássica).

Vazamento	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	V	Cu	N
1	0,217	0,449	0,925	0,0138	0,0121	0,0453	0,0214	0,0011	0,0124	0,0239	0,0117
2	0,204	0,452	0,817	0,0138	0,0121	0,0453	0,0214	0,0011	0,0124	0,0239	0,0117

3.1.2. Corte e amostragem

Cada provete vazado foi cortado em cinco amostras por disco abrasivo de carboneto de silício, sendo todas posteriormente retificadas. As dimensões de cada provete e do seu reforço, assim como as localizações dos cortes encontram-se esquematizadas na figura 16. A elevada dureza dos reforços e a heterogeneidade das amostras levou também à necessidade de alguns cuidados durante o corte e preparação. Nestas etapas o sobreaquecimento pode levar não só à alteração da microestrutura, mas também à indução de tensões devido às diferentes taxas de expansão térmica dos materiais. Desta forma foram tidos cuidados para evitar o sobreaquecimento durante o corte, pela utilização de fluido refrigerante/lubrificante e de pequenos avanços de corte.

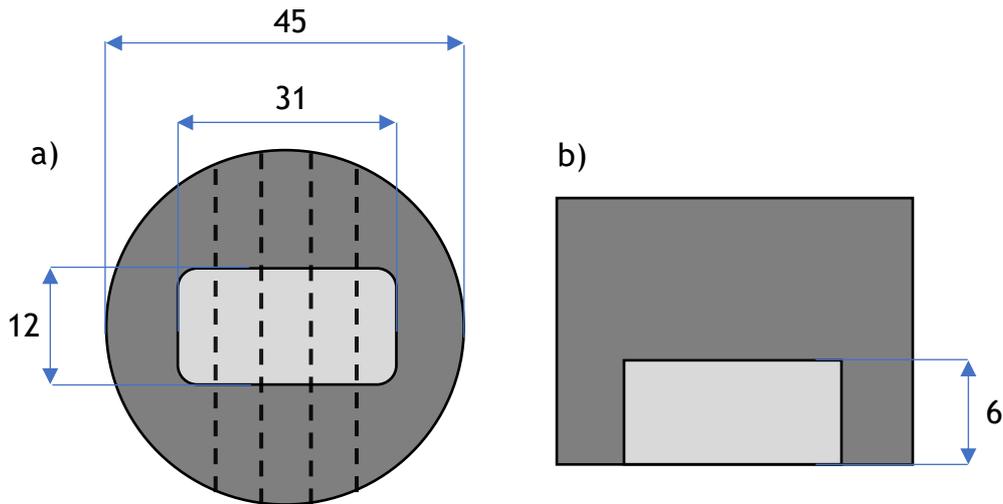


Figura 16: Esquema representativo dos provetes vazados, com dimensões nominais em mm e cortes realizados (tracejado): a) vista de topo; b) vista lateral.

3.2. Tratamentos térmicos

Todos os tratamentos térmicos foram realizados nas oficinas do DEMM num forno vertical de atmosfera controlada. De forma a proteger as amostras da oxidação a alta temperatura recorreu-se à utilização de um fluxo de argón durante todo o ciclo térmico. Isto foi realizado através de um tubo ligado à base do forno, como representado na figura 17. Tendo em conta a maior densidade do argón em relação ao ar, iniciou-se o fluxo 5 minutos antes do tratamento térmico, de forma a garantir uma proteção adequada desde o seu início.

A colocação de cada amostra no interior do forno foi efetuada com recurso a um arame (ver figura 17) que permitiu posicionar a amostra o mais próximo possível do termopar do forno, permitindo assim um controlo mais preciso da temperatura. Verificou-se que a diferença entre a temperatura medida pelo forno e por um termopar externo ao nível da amostra foi praticamente nula durante o ciclo térmico (± 2 °C).



Figura 17: Forno utilizado para os tratamentos térmicos (A: entrada do fluxo de argon; B: suporte de amostra; C: comprimento do suporte de amostra; D: termopar do forno).

3.2.1. Normalização do aço vazado GP280GH (EN 10213:2007)

Segundo a norma de material do GP280GH para componentes sob pressão EN 10213:2007, pode-se aplicar uma normalização, realizada entre 870 e 980 °C, ou uma têmpera e revenido. Na FERESPE, este aço mesmo quando tratado por têmpera e revenido é sujeito ao tratamento de normalização de modo a homogeneizar e afinar a microestrutura. Assim, este foi o tratamento térmico selecionado para estudo. Foi escolhida a temperatura de 930 °C (valor médio do intervalo indicado pela norma) para austenitização e arrefecimento ao ar sem agitação.

Decidiu-se variar a duração do estágio de austenitização entre 0,5 h; 1,25 h e 3,125 h. Os tempos escolhidos permitiram possibilitar o estudo de um curto estágio, adequado ao tamanho das amostras, bem como um estágio longo, semelhante ao realizado pela FERESPE em peças de maiores dimensões. Os tempos escolhidos permitiram também a análise do efeito na sanidade do compósito formado, qualidade da ligação, microestrutura e propriedades mecânicas.

Pode-se analisar na tabela 6 o resumo das condições de tratamento térmico estudadas para cada tipo de reforço, assim como a designação das amostras.

Tabela 6: Condições de tratamento térmico das amostras de aço GP280GH.

Material	Normalização	
	Temperatura (°C)	Tempo (h)
Aço/WC	As-cast	
	930	0,5
		1,25
		3,125
Aço/TiC	As-cast	
	930	0,5
		1,25
		3,125

De forma a quantificar a velocidade de arrefecimento das amostras após o estágio de austenitização, foi traçada a curva de arrefecimento com base nos dados recolhidos por um termopar tipo K acoplado a um sistema de aquisição de dados Testo 735. A curva obtida encontra-se na figura 18, tendo sido calculadas duas velocidades representativas de duas partes da curva. Após a saída do forno, verificou-se um arrefecimento médio de cerca de 185 °C/min entre 600 e 300 °C, diminuindo para aproximadamente 7 °C/min entre 100 e 50 °C. O arrefecimento demorou aproximadamente 21 minutos desde a temperatura de 930 °C, até à temperatura de 20 °C.

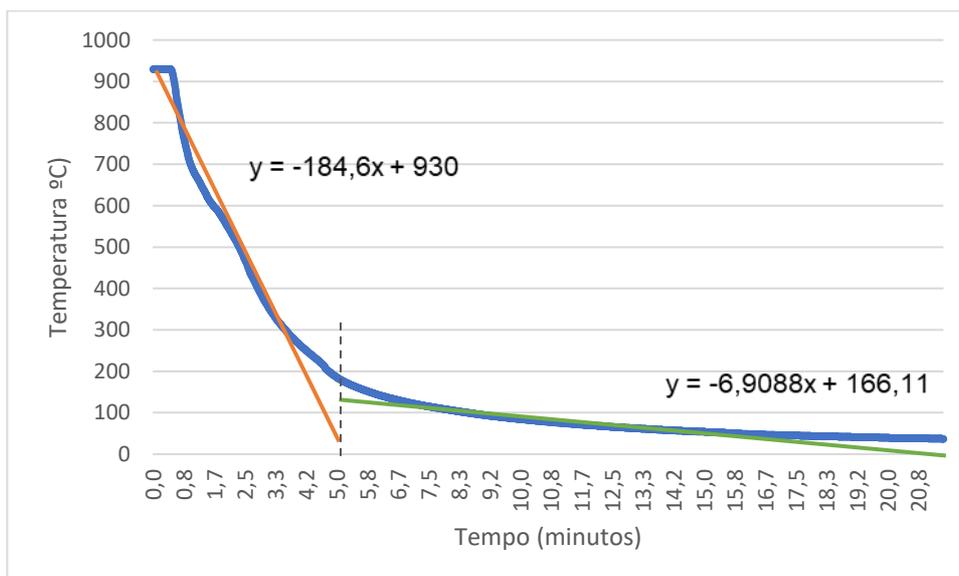


Figura 18: Curva de arrefecimento de uma amostra.

3.3. Caracterização microestrutural e mecânica

3.3.1. Preparação metalográfica

As amostras foram preparadas para observação em microscopia ótica (MO) e eletrônica de varrimento (SEM). Esta preparação consistiu em duas etapas: o desbaste, efetuado com lixas de carboneto de silício de 180, 320, 400, 600 e 1000 mesh com água, e o acabamento, com suspensões de diamante de 6 e 1 μm . Entre cada passo de desbaste e acabamento as amostras foram limpas em ultrassons de modo a remover qualquer sujidade ou partículas na sua superfície.

Para a análise por MO foram realizados ataques químicos com Nital 4% e Picral 4% de modo a revelar a microestrutura das amostras.

3.3.2. Microscopia ótica e eletrônica de varrimento

A caracterização microestrutural foi realizada por MO e SEM. Para a caracterização por MO recorreu-se a um microscópio Leica DM 4000M, com sistema de aquisição de imagem digital Leica DFC 420, sendo a captura de imagens feita por meio do software Leica Application Suite (v.4.4.0). A análise quantitativa das microestruturas foi realizada com uma ampliação de 200x, tendo sido analisados 20 campos por zona. Para a análise destes resultados utilizou-se o software de quantificação ImageJ (v.1.52).

A análise por SEM foi realizada nas instalações do CEMUP, com recurso a um microscópio eletrónico de varrimento ambiental FEI Quanta 400FEG, operado a 15 kV. As imagens foram obtidas em modo de eletrões retrodifundidos (BSE), tendo sido também realizadas análises de composição química por microanálise por dispersão de energia (EDS).

3.3.3. Ensaios de dureza

Os ensaios de micro-dureza foram realizados segundo a norma ISO 6507 (dureza Vickers), recorrendo-se a um micro-durímetro Struers Duramin com software de medição. Foram realizados 6 ensaios nos diferentes constituintes e 1 perfil de durezas em cada amostra, englobando o metal base, a interface e a zona reforço. A carga escolhida foi 100 gf, sendo a duração de aplicação 15s.

Os ensaios de macrodureza foram realizados com um durómetro DuraVision DV 20 e software Ecos Workflow (v.2.25.5.0) de acordo com a norma acima referida, sendo aplicada uma carga de 30 kgf durante 15s. Realizaram-se medições nas três grandes regiões distintas: metal base, interface e reforço, tendo sido realizados três ensaios em cada região.

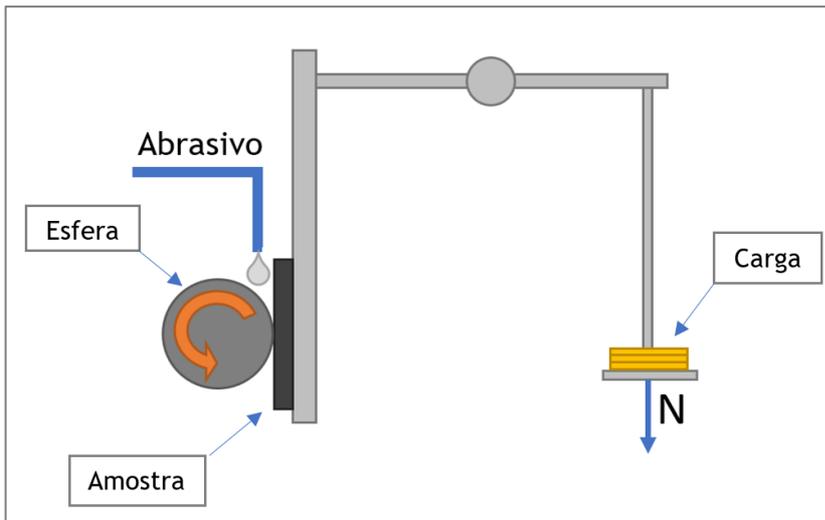
Previamente aos ensaios de dureza, os equipamentos foram testados com dois padrões de dureza, tendo sido realizados 4 ensaios. Para o equipamento de macrodureza foi utilizado um padrão de 240 HV30, tendo este apresentado um valor médio de 240 HV30 e um desvio de 0,5 HV30. No caso da microdureza, apenas foi possível utilizar um padrão de 248 HV1, que apresentou um valor médio de 252 HV1 e um desvio de 3,3 HV1.

3.3.4. *Ensaios de desgaste microabrasivo*

Para a realização dos ensaios de desgaste microabrasivo recorreu-se a um equipamento tribológico comercial Plint TE66 do tipo *ball-cratering* esquematizado na figura 19. Os ensaios foram executados de acordo com a norma ISO 26424:2008, sendo escolhida uma velocidade de 80 rpm, uma carga de 0,25 N e quatro distâncias de escorregamento, aproximadamente 8, 16, 24 e 31 m. Previamente aos ensaios, as amostras foram polidas até à suspensão de 1 μm . Para abrasivo utilizou-se uma suspensão aquosa de carboneto de silício, de granulometria de grau F1200, com uma concentração de 0,35 g/cm³. Foi também adicionado ao abrasivo NaNO₂ (0,01 g/cm³) de forma a mitigar a oxidação das amostras durante os ensaios. De modo a possibilitar a criação de retas de desgaste, foram realizadas 4 distâncias de escorregamento, por cada região de relevo (reforço, interface e base), sendo cada ensaio repetido 3 vezes por amostra. Para as amostras reforçadas com TiC não foi analisada a zona de interface/reação devido a esta não se encontrar presente.

Foram utilizadas esferas de aço ferramenta com 25 mm de diâmetro e com uma dureza de 60 HRC. Previamente a cada ensaio, a esfera foi atacada quimicamente com Nital 4% durante aproximadamente 5 s. Isto aumenta a sua rugosidade e, deste modo, garante a adesão da esfera à superfície da amostra, consequentemente, melhorando a fiabilidade e repetibilidade do ensaio. Entre cada ensaio a esfera foi limpa, de forma a mitigar a criação de pistas de desgaste na esfera.

A taxa de desgaste (K_s) foi calculada segundo a equação 1, onde S é a distância de desgaste (mm) e N , a carga aplicada (N). O volume (V) de material removido foi calculado segundo a equação 2, onde b é o diâmetro da pista de desgaste (mm) e R o diâmetro da esfera (mm). O diâmetro de cada pista (ou cratera) foi medido de acordo com a norma, tendo sido realizadas duas medições por ensaio, uma paralela e outra perpendicular à direção de desgaste.



$$K_s = \frac{V}{S * N} \text{ (Eq. 1)}$$

$$V = \pi * \frac{b^2}{64 * R} \text{ (Eq. 2)}$$

Figura 19: Esquema do equipamento de desgaste microabrasivo, com a amostra representada a escuro.

4. Apresentação e discussão dos resultados

Neste capítulo será feita a apresentação e discussão dos resultados de acordo com o tipo de reforço, e de acordo com a ordem estabelecida nos objetivos.

4.1. Amostras de aço reforçado com partículas de WC

4.1.1. Análise microestrutural

A análise microestrutural foi realizada de um modo focado nas 3 zonas principais encontradas em todas as amostras reforçadas por WC: o reforço, a interface e o metal base, esquematizados na figura 20. Na zona de interface identificaram-se adicionalmente 2 estruturas distintas, sendo estas denominadas de zona de placas e zona dendrítica, também representadas na mesma figura.

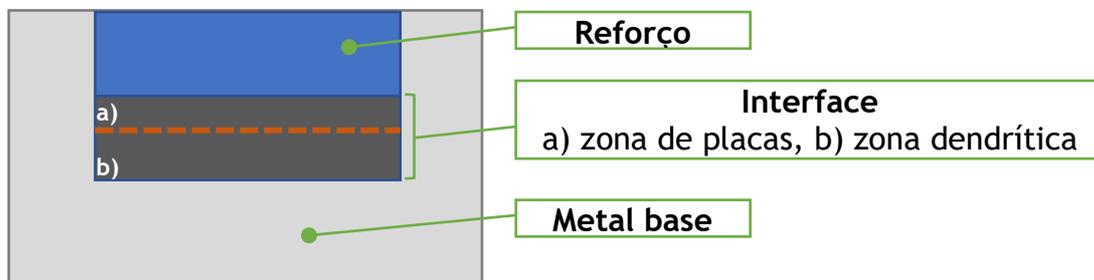


Figura 20: Esquema das zonas analisadas em cada amostra reforçada.

4.1.1.1. Reforço

Sendo a zona de maior importância, a análise metalográfica iniciou-se pelo reforço. Na figura 21 pode-se observar as microestruturas referentes ao reforço das amostras, sob crescentes tempos de normalização. Nestas, verifica-se a presença das partículas de WC originais (A), a azul claro, com formas poligonais, e tamanho que pode exceder os 100 μm . A matriz (B) apresenta no estado *as-cast* uma variedade de fases diferentes. Tal facto comprova a ocorrência de difusão atômica e ligação metalúrgica durante o vazamento, entre o reforço e o metal. As partículas de WC fornecem carbono e tungsténio, resultando numa matriz ferrosa sobressaturada e com carbonetos precipitados.

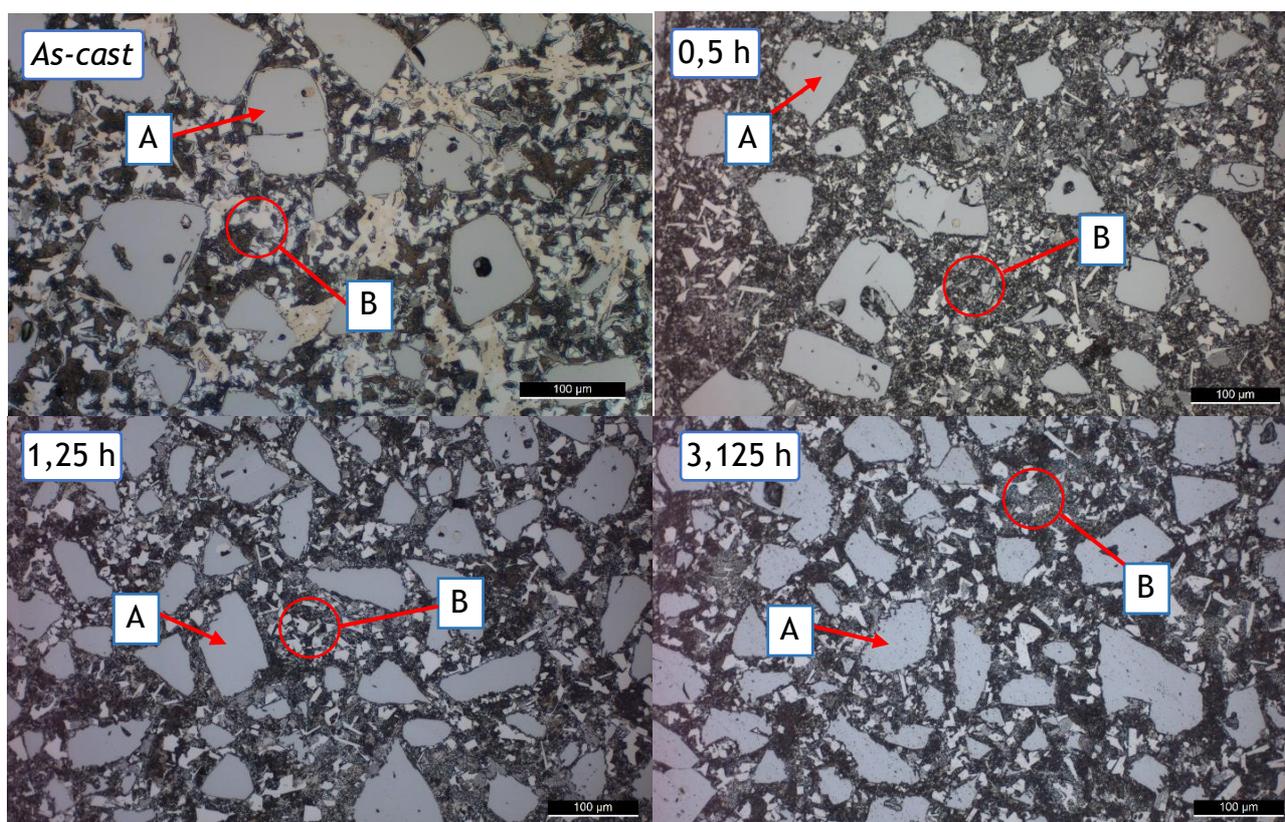


Figura 21: Microestruturas em MO da zona de reforço dos compósitos com WC após estágios crescentes de normalização (nital 4%, ampliação 200x).

Através das imagens de maior ampliação, na figura 22, é possível identificar diferentes fases presentes na matriz. Na amostra *as-cast*, a matriz apresenta uma grande quantidade de novas partículas poligonais (a branco) (C), formadas durante o vazamento, inseridas numa matriz mais escura. Estas novas partículas serão identificadas mais à frente como possíveis carbonetos, sendo a partir daqui referidos como “novos carbonetos”. Tanto os carbonetos originais como estas novos formados apresentam-se rodeados por uma orla cinzenta no estado *as-cast*. Esta zona diferenciada não foi possível identificar nas análises de SEM posteriores, apresentando um contraste idêntico à matriz. Verificou-se que a realização da normalização resultou a remoção completa da orla cinzenta, não se encontrando presente em nenhuma das amostras tratadas termicamente. Devido a isto,

pode-se considerar que esta se trata de uma fase formada a elevadas temperaturas (>930 °C), ou altamente estável que requer arrefecimentos lentos, ambas condições presentes no vazamento. A componente escura da matriz mostrou-se de difícil identificação por MO devido à elevada sensibilidade aos ataques químicos utilizados, que sugere a existência de uma grande quantidade de fronteiras. A análise microestrutural revelou também a existência de colónias de estrutura lamelar e globular muito finas, indicando assim a presença de uma perlite. A bibliografia refere a presença de ferrite, W_2C , Fe_3W_3C e perlite na matriz de compósitos de ferro reforçados por WC [40].

Com a crescente duração do tratamento de normalização não se verificou nenhuma alteração considerável dos novos carbonetos, o que indica uma elevada estabilidade destes a 930 °C. Devido à coloração similar das partículas de WC originais e dos novos carbonetos não foi possível quantificar cada um destes separadamente. No entanto realizou-se uma quantificação de todos os carbonetos (qualquer fase clara) relativamente à base escura da matriz. Pelos resultados obtidos, presentes na tabela 7, verificou-se uma diminuição da quantidade de carbonetos presentes com o aumento da duração da normalização, o que também vai de acordo com o observado em termos microestruturais.

Tabela 7: Quantificação dos carbonetos presentes no reforço (% volúmica).

<i>As-cast</i>	0,5 h	1,25 h	3,125 h
57,2±1,8	50,3±2,3	49,7±2,1	45,6±1,6

A normalização modificou também as zonas escuras da matriz, tornando estas mais dispersas e repletas de finos carbonetos brancos de formas irregulares e não poligonais. Para tempos crescentes de normalização verifica-se uma diminuição da quantidade desta fina dispersão de carbonetos. A matriz adquire também uma coloração mais clara e, para a normalização de 3,125 h, algumas diferenças que indicam possivelmente uma estrutura de grãos perlíticos. Ambas estas características reforçam a suposição anterior da existência de uma base perlítica, sendo ambas traços comuns deste tipo de microestrutura.

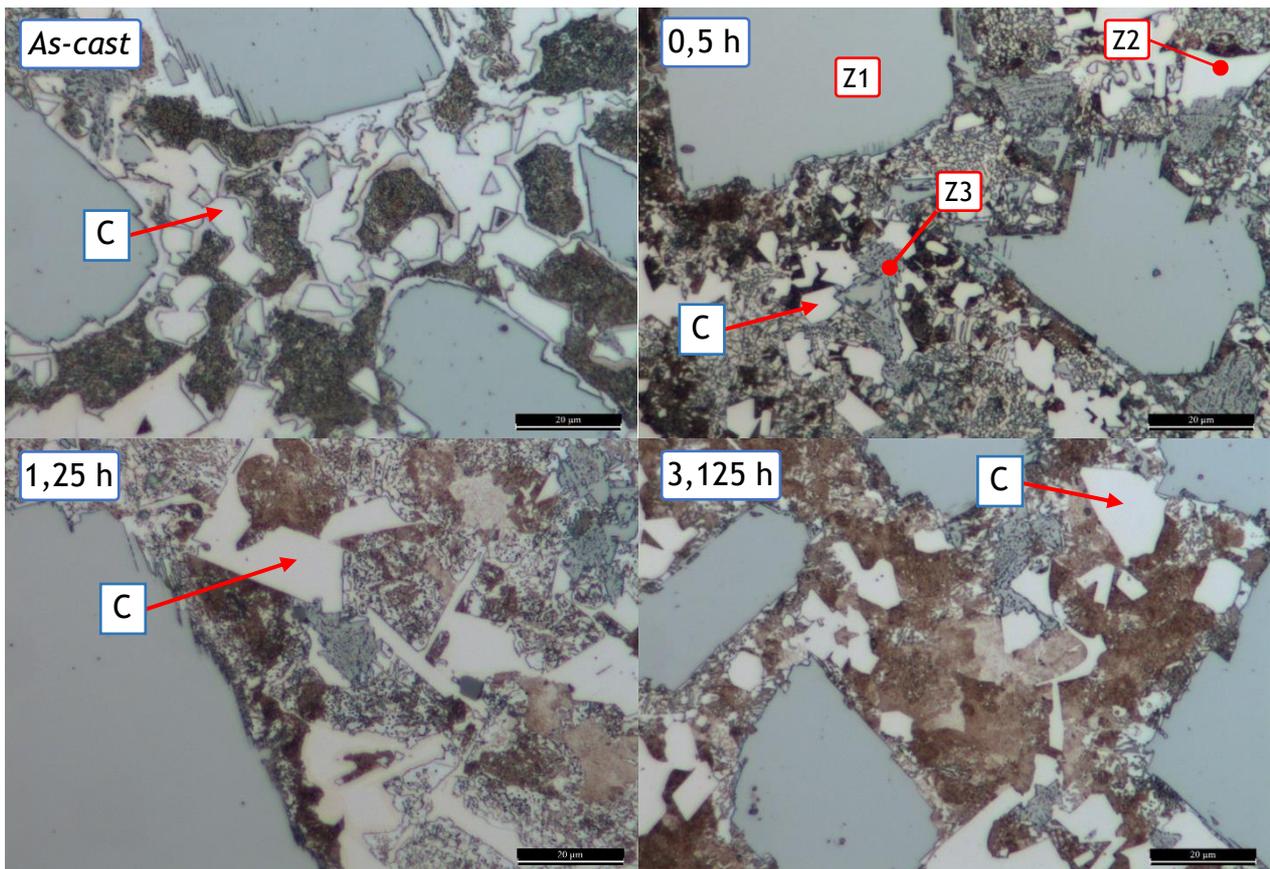


Figura 22: Microestruturas com maior ampliação da zona de reforço dos compósitos com WC após estágios crescentes de normalização (nital 4% + picral 4% (1:1), ampliação 1000x).

As zonas indicadas na figura 22 foram posteriormente analisadas por EDS, encontrando-se os resultados presentes na tabela 8. A zona Z1 demonstrou apenas presença de W e C, estando o primeiro elemento em maior quantidade, reforçando tratar-se dos carbonetos originais de WC. As novas partículas em Z2 apresentaram quantidades próximas de W e Fe (~45%at) e uma menor quantidade de C (10%at). Apesar dos valores ligeiramente elevados de W e Fe, esta zona demonstra uma relação elemental próxima da encontrada nos carbonetos Fe_3W_3C , comuns em compósitos de WC. Finalmente, a Z3 refere-se às pequenas partículas de contraste semelhante aos carbonetos originais. Esta apresentou uma menor quantidade de Fe e C que a zona anterior (34%at e 19%at respetivamente) mas uma percentagem superior de W (47%at). Enquanto que esta relação elemental não se enquadra com nenhum carboneto da bibliografia, se considerarmos que, devido ao tamanho pequeno destas partículas, o Fe presente provem da matriz, a relação W-C pode apontar para que este seja possivelmente um carboneto W_2C [40].

Tabela 8: Composição química em percentagem atómica das zonas assinaladas na zona do reforço da amostra com WC normalizada durante 0,5 h.

	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6
C	22,38	10,31	19,06	6,83	6,3	9,47
W	77,62	45,05	47,09	2,64	2,74	10,47
Fe	-	44,64	33,85	90,5	90,95	80,06

As imagens SEM da matriz, em modo de elétrons retrodifundidos, presentes na figura 23, permitem confirmar a precipitação de carbonetos finos no tratamento de normalização. Estes (D) apresentam uma tendência para crescer com o aumento da duração do tratamento. Apesar de se observar uma estrutura lamelar no estado *as-cast*, podendo esta ser perlite parcialmente globulizada, esta não é identificada para tempos mais longos de normalização, conforme também verificado em MO. As zonas analisadas por EDS indicadas na figura 23, revelaram uma elevada quantidade de Fe na matriz (de 80 a 90%at.). Enquanto que Z4 e Z5 são quimicamente idênticas, Z6 revelou uma maior quantidade de C e W, aproximadamente 10%at de cada. Apesar da matriz não se equiparar a nenhuma microestrutura comum, tanto esta como a sua composição química encontra-se de acordo com microestruturas troostitas perlíticas extremamente finas presentes na bibliografia [60, 61].

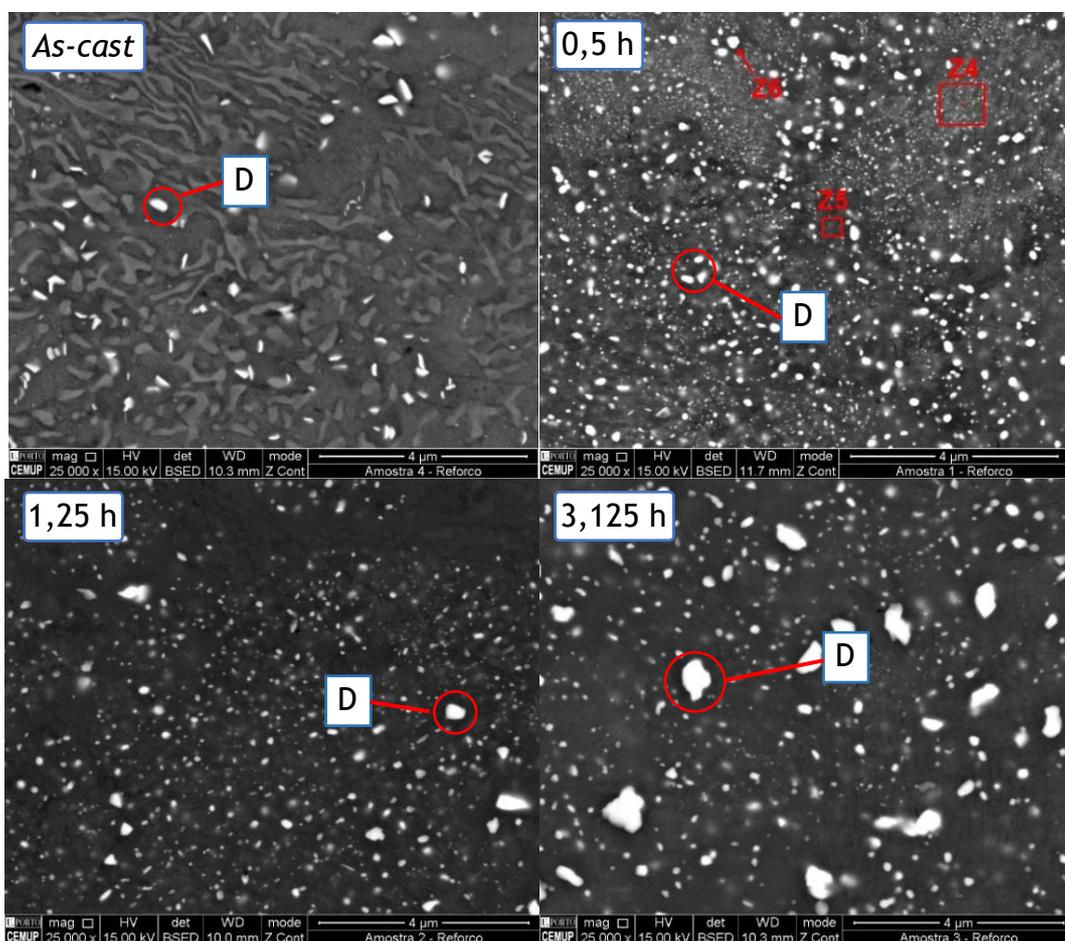


Figura 23: Imagens SEM da matriz do reforço dos compósitos com WC após estágios crescentes de normalização (ampliação 25000x).

4.1.1.2. Interface

A zona de interface é caracterizada pela ausência completa de partículas originais de WC, e pela presença de novos carbonetos com morfologias diferentes. A interface é formada como resultado da fusão da matriz do reforço e difusão atômica de C e W a partir

das partículas de WC durante o vazamento e solidificação. Conforme já referido, a interface apresenta duas zonas distintas, denominadas neste trabalho de zona de placas e zona dendrítica.

- **Zona de placas**

Como se observa pela figura 24, entre as linhas tracejadas, a zona de placas caracteriza-se por uma elevada quantidade de carbonetos na forma de placas (“laths”), agulhas e polígonos regulares, apresentando uma matriz semelhante à matriz do reforço. Esta zona encontra-se presente em todas as amostras, tendo uma espessura variável entre 100 e 700 μm . De acordo com a bibliografia, a morfologia característica é formada devido à influência térmica causada pela elevada proximidade do reforço com o banho metálico. Devido ao maior tempo a altas temperaturas, há difusão de C e W a partir das partículas de WC, precipitando na forma destes carbonetos durante o arrefecimento [45, 49].

Em termos da influência do tratamento térmico de normalização nesta zona microestrutural, não foram identificadas alterações de significativas em função do estágio de normalização.

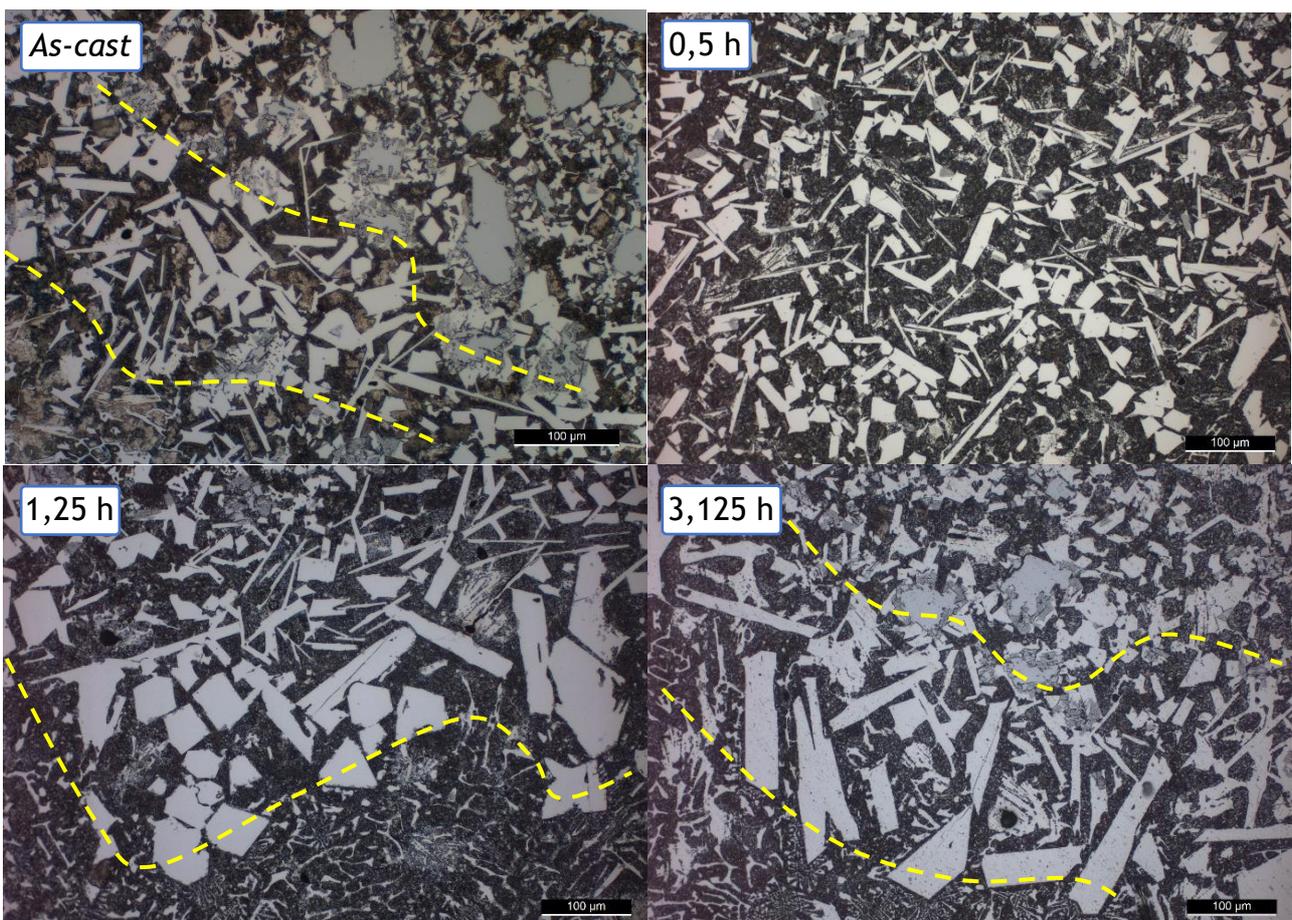


Figura 24: Microestruturas em MO da zona de interface de placas dos compósitos com WC após estágios crescentes de normalização (nital 4%, ampliação 200x).

Pelas imagens de maior ampliação presentes na figura 25, é possível observar com mais detalhe a matriz da zona de placas. No estado *as-cast* a matriz (E) apresenta uma morfologia idêntica à matriz da zona de reforço, sendo visíveis zonas globulizadas e lamelares. Como a matriz do reforço, a matriz da zona de placas também demonstra uma resposta semelhante ao tratamento térmico, formando-se uma fina dispersão de carbonetos com morfologias diferentes após 0,5 h de normalização. Ao contrário da zona do reforço, esta não apresenta uma alteração de relevo com o aumento da duração do tratamento, mantendo uma grande parte destes carbonetos finos mesmo após 3,125 h. No entanto, uma influência do tratamento notável verifica-se pela formação de pequenas partículas, idênticas às de Z2, com o aumento do tempo. Estas encontram-se distribuídas de uma forma homogênea pela matriz e mostram até formar-se adjacentermente aos carbonetos em forma de placas como visível na figura 25 (1,25 h).

Adicionalmente, é possível verificar, tanto na figura 24 como na 25, a existência de algumas fissuras na zona de placas. Estas encontraram-se presentes em todas as amostras, estando, no entanto, em menor quantidade na amostra *as-cast*. Apesar de geralmente ocorrerem no interior dos carbonetos em forma de placas, alinhadas longitudinalmente, algumas fissuras propagam-se pela matriz e carbonetos, atravessando diferentes zonas do compósito. Esta ocorrência identifica estes carbonetos como sendo partículas de elevada fragilidade e concentradoras de tensões.

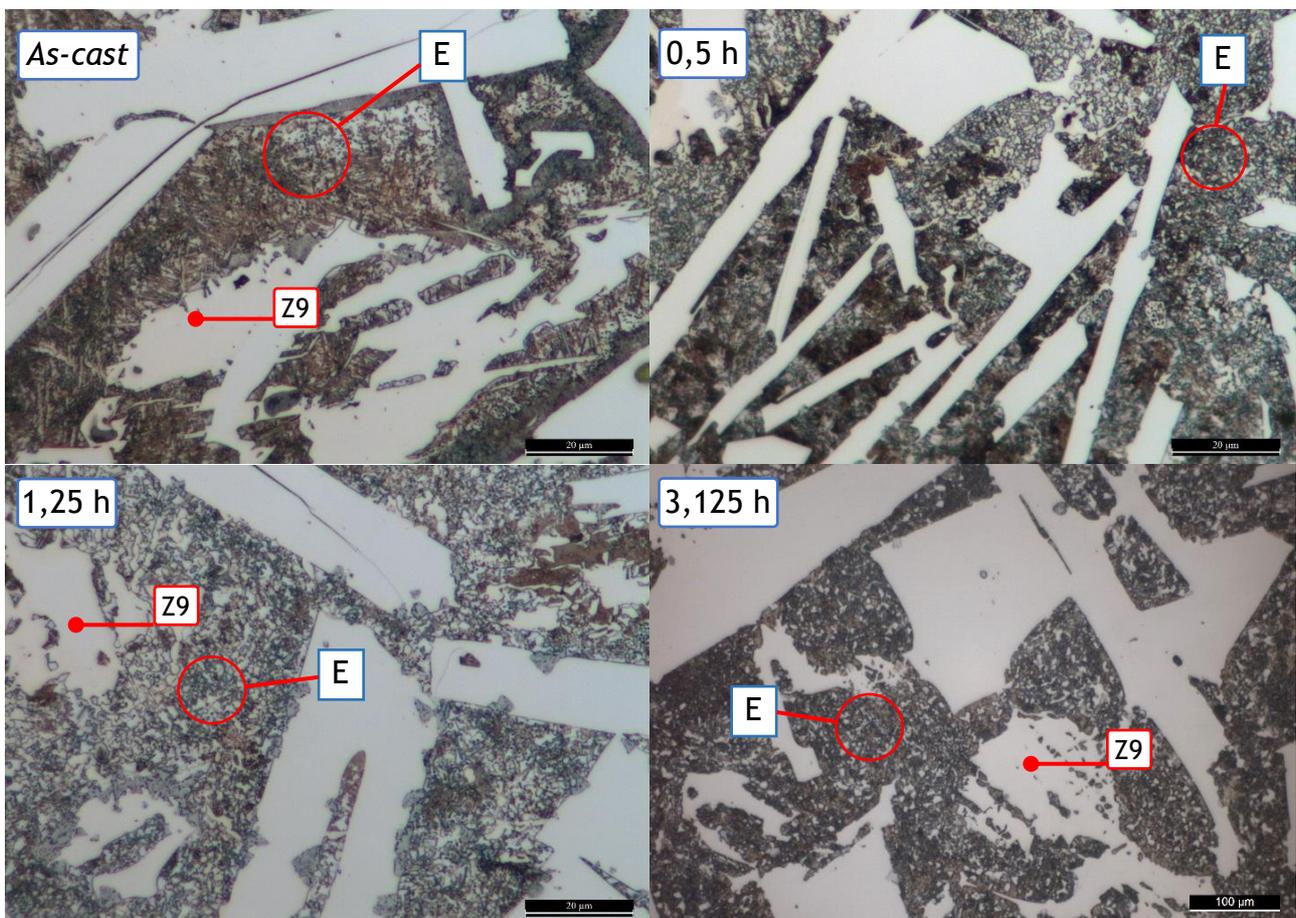


Figura 25: Microestruturas com maior ampliação da zona de interface de placas dos compósitos com WC após estágios crescentes de normalização (nital 4% + picral 4% (1:1), ampliação 1000x).

Recorrendo-se às imagens de SEM na figura 26, nota-se, no entanto, algumas modificações resultantes da normalização. No estado *as-cast*, a matriz demonstra uma morfologia semelhante à matriz da zona do reforço, com pequenos carbonetos brancos (F). Com o aumento do estágio, para além do crescimento, verifica-se a precipitação de novas partículas com formas alongadas, como é visível para os tempos 1,25 h e 3,125 h.

Os resultados da análise EDS das zonas assinaladas na figura 26 encontram-se na tabela 9. A composição dos carbonetos na forma de placas (Z7), aponta para uma possível estequiometria do tipo Fe_3W_3C , sendo quimicamente idênticos aos carbonetos da zona Z2 do reforço. Como esperado, a matriz em Z8 também reportou uma composição praticamente igual à sua homóloga do reforço em Z4 e Z5. As zonas Z9, Z10 e Z11 são compostas por percentagens semelhantes de C, W e Fe, (aprox. 14, 6 e 81%at), apresentando a primeira uma menor quantidade de Fe e maior quantidade de C (16 e 78%at). Estas fases, indicadas também nas imagens de MO a amarelo claro, não correspondem a nenhuma estequiometria representativa de carbonetos de tungsténio. No entanto, a sua maior quantidade de C e Fe em relação à matriz, aliada à sua resistência ao ataque químico pode indicar que esta se trata de uma cementite com um teor de W acima do normal. A bibliografia faz referência a cementite de sistemas Fe-W-C com uma composição próxima das fases aqui presentes (2,4%at W, 22,7% C e 75,7%at Fe) [56].

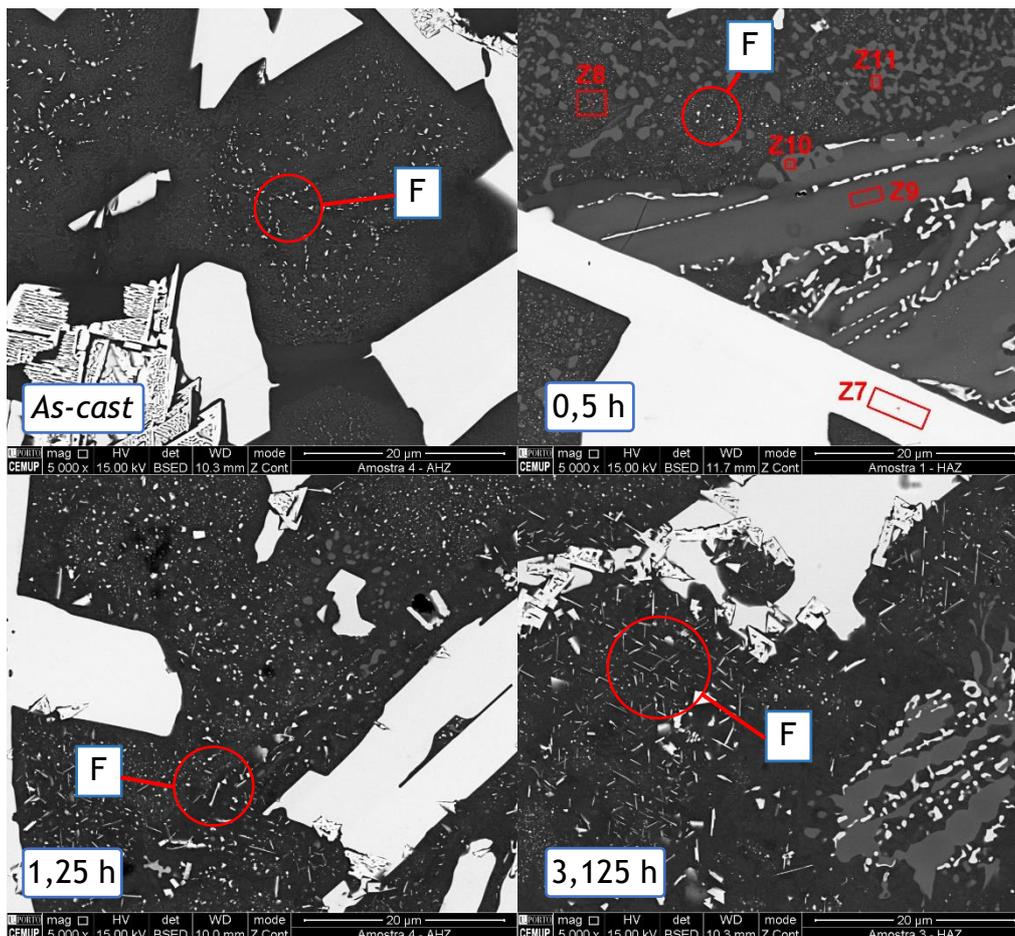


Figura 26: Imagens SEM da zona de interface de placas dos compósitos com WC após estágios crescentes de normalização (ampliação 5000x).

Tabela 9: Composição química em percentagem atômica das zonas assinaladas na interface de placas da amostra com WC normalizada durante 0,5 h.

	Z7	Z8	Z9	Z10	Z11
C	8,12	6,2	15,83	12,26	13,27
W	48,47	3,08	5,93	4,99	5,96
Fe	43,42	90,72	78,24	82,74	80,77

- **Zona dendrítica**

A zona dendrítica é consideravelmente maior que a zona de placas chegando a atingir espessuras de 1,5 a 2 mm em algumas amostras. Como se verifica na figura 27, esta apresenta uma microestrutura com uma elevada quantidade de carbonetos dendríticos, estando de acordo com o referido na bibliografia sobre sistemas Fe-W-C semelhantes. Os três constituintes principais identificados nesta zona são os carbonetos dendríticos muito finos (G), as partículas mais grosseiras idênticas às identificadas anteriormente em Z9 (H) e a matriz, sendo esta idêntica à matriz da zona de placas. A bibliografia identifica a zona dendrítica como sendo resultante da dissolução do C e W, a partir do WC, no metal fundido. Devido a fenómenos de sedimentação e diferença de densidade, as fases formadas observam-se em maior quantidade na zona superior ao reforço (interface), enquanto que as partículas de WC permanecem na base das amostras (zona de reforço)[45, 56].

Em termos de tratamento térmico, verificou-se que estágios maiores resultam numa maior dissolução dos carbonetos dendríticos. Isto demonstra que os carbonetos dendríticos são menos estáveis, e possível de dissolver a 930 °C. Apesar disto, verificou-se adicionalmente a existência de outros conjuntos dendríticos de aparência idêntica, mas não afetados pela normalização, podendo isto indicar a existência de 2 tipos de carbonetos nas dendrites, com diferentes estabilidades.

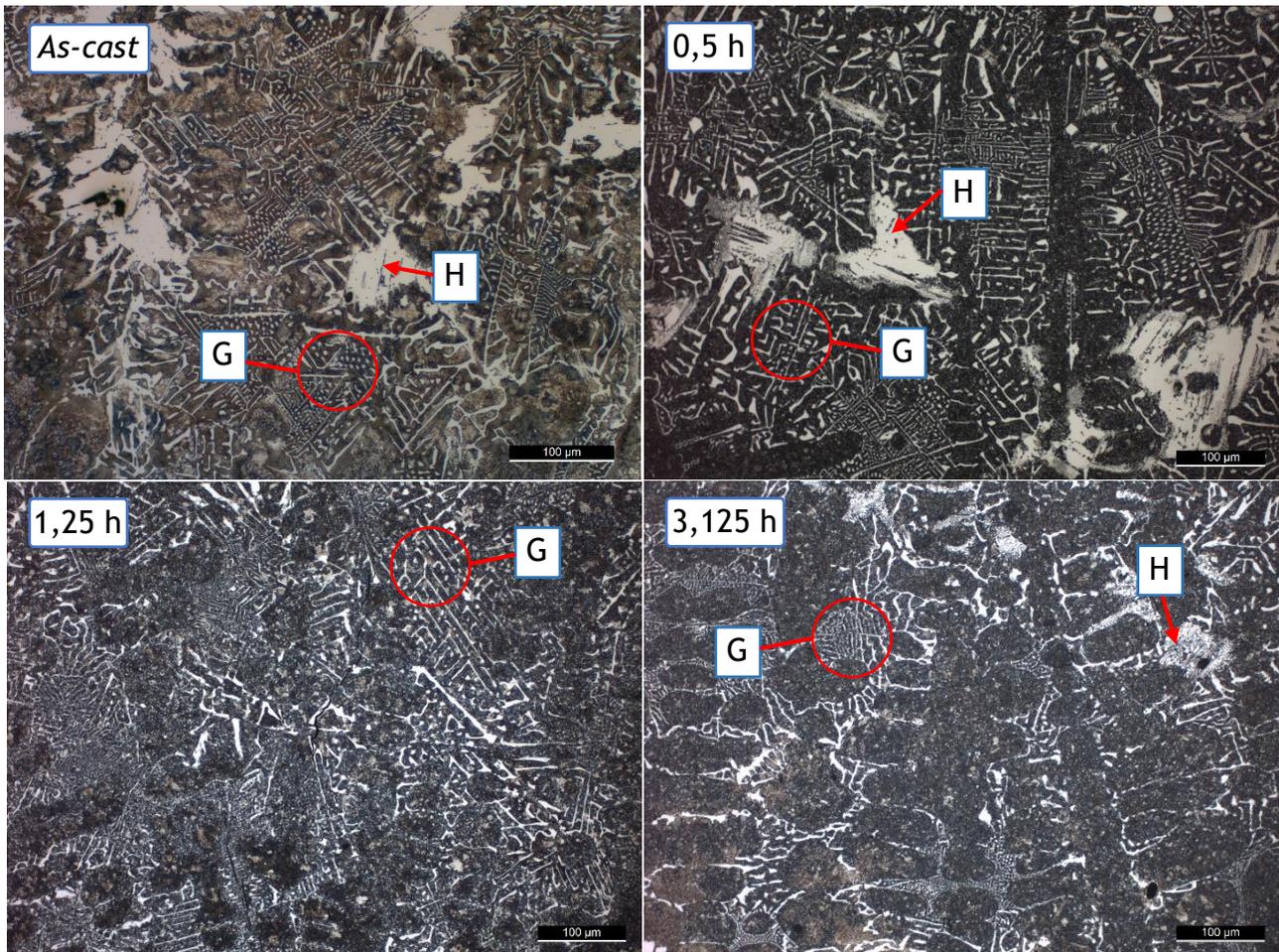


Figura 27: Microestruturas em MO da zona de interface dendrítica dos compósitos com WC após estágios crescentes de normalização (nital 4%, ampliação 200x).

Analisando as microestruturas a ampliação mais alta, presentes na figura 28, verifica-se que a matriz da zona dendrítica da amostra *as-cast* apresenta perlite lamelar. Como já referido, com o aumento da duração do estágio deu-se uma diminuição das dendrites mais finas, aliado ao aparecimento de uma dispersão de carbonetos na matriz. Para além disto, verificou-se o aparecimento de pequenas partículas semelhantes às presentes em Z2 para as maiores durações de normalização, de uma forma idêntica á ocorrida na zona de placas.

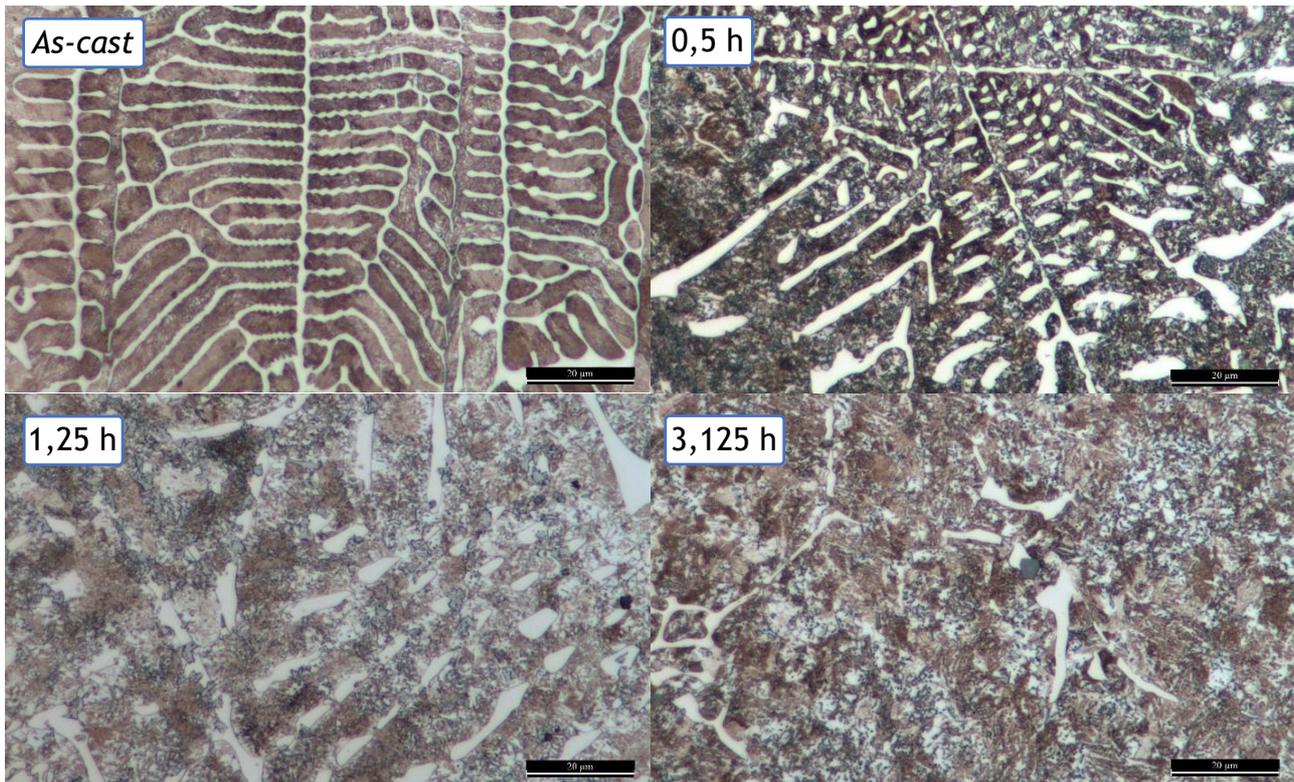


Figura 28: Microestruturas a elevada ampliação da zona interfásica de placas dos compósitos com WC após estágios crescentes de normalização (nital 4% + picral 4% (1:1), ampliação 1000x).

As imagens de SEM da zona dendrítica encontram-se na figura 29. Nestas, confirma-se a presença de uma estrutura perlítica lamelar na matriz da amostra *as-cast*. Com o aumento da duração do tratamento térmico notou-se uma resposta semelhante às restantes matrizes já estudadas, levando à precipitação de carbonetos finos (I). Assim como na zona de placas, alguns destes apresentam-se sob formas alongadas para os maiores estágios. As imagens de SEM permitem também observar nos tratamentos mais longos dendrite com uma aparência partida e em processo de dissolução (J), como verificado nas amostras normalizadas durante 1,25 e 3,125 h.

Os resultados da análise EDS da amostra normalizada por 0,5 h, presentes na tabela 10, aponta as dendrites (Z12) como sendo potencialmente Fe_3W_3C , tendo uma composição química idêntica aos novos carbonetos formados na zona de reforço e aos carbonetos longos na zona anterior. Como indicado anteriormente, a zona dendrítica possui as mesmas partículas grosseiras de cementite que a zona de placas. A análise destas (Z13) revela quantidades idênticas de C, W e Fe, mas também a presença de Cr e Mn (1,7 e 1,2%at). Devido à elevada interação entre a interface e o banho metálico, estes dois últimos elementos podem ter origem no metal líquido, estando ambos contemplados na sua composição química (tabela 5). A zona mais clara Z14, adjacente a algumas zonas de cementite (Z13), apresenta uma composição idêntica, com a exceção de não conter Mn. Como nas zonas anteriores, a matriz, representada em Z15, apresenta uma grande quantidade de Fe (93%at), com baixo C (6%at) e W (1%at). A menor percentagem de C e W nesta zona em comparação com as anteriores pode-se explicar pela maior distância ao reforço, dificultando especialmente a difusão de W.

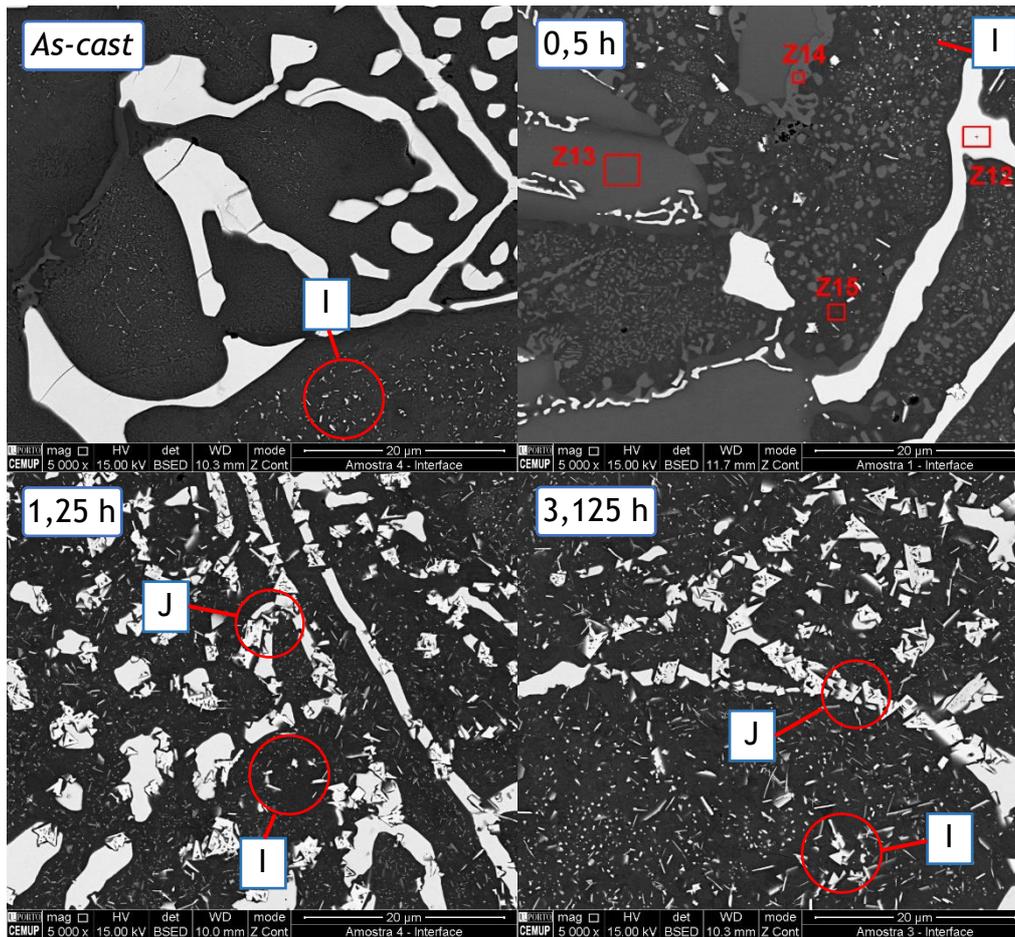


Figura 29: Imagens SEM da interface de placas dos compostos com WC após estágios crescentes de normalização (ampliação 5000x).

Tabela 10: Composição química em percentagem atômica das zonas assinaladas na interface dendrítica da amostra com WC normalizada durante 0,5 h.

	Z12	Z13	Z14	Z15
C	10,78	15,89	14,25	5,75
W	43,34	5,1	5,41	1,03
Fe	45,88	76,14	78,55	93,22
Cr	-	1,69	1,79	-
Mn	-	1,18	-	-

4.1.1.3. Metal base

Finalmente foi analisada a microestrutura do aço não ligado de baixo carbono que foi vazado como material base, de modo a verificar até que ponto sofreu influência do reforço. Pelas imagens presentes na figura 30 confirma-se que o tratamento de normalização realizado resultou na microestrutura ferrítico-perlítica esperada, tendo sido os grãos grosseiros da amostra *as-cast* substituídos por grãos finos em qualquer dos tratamentos realizados. No estado *as-cast* é de notar também a inexistência de uma microestrutura dendrítica, indicando um bom controlo da composição química do aço.

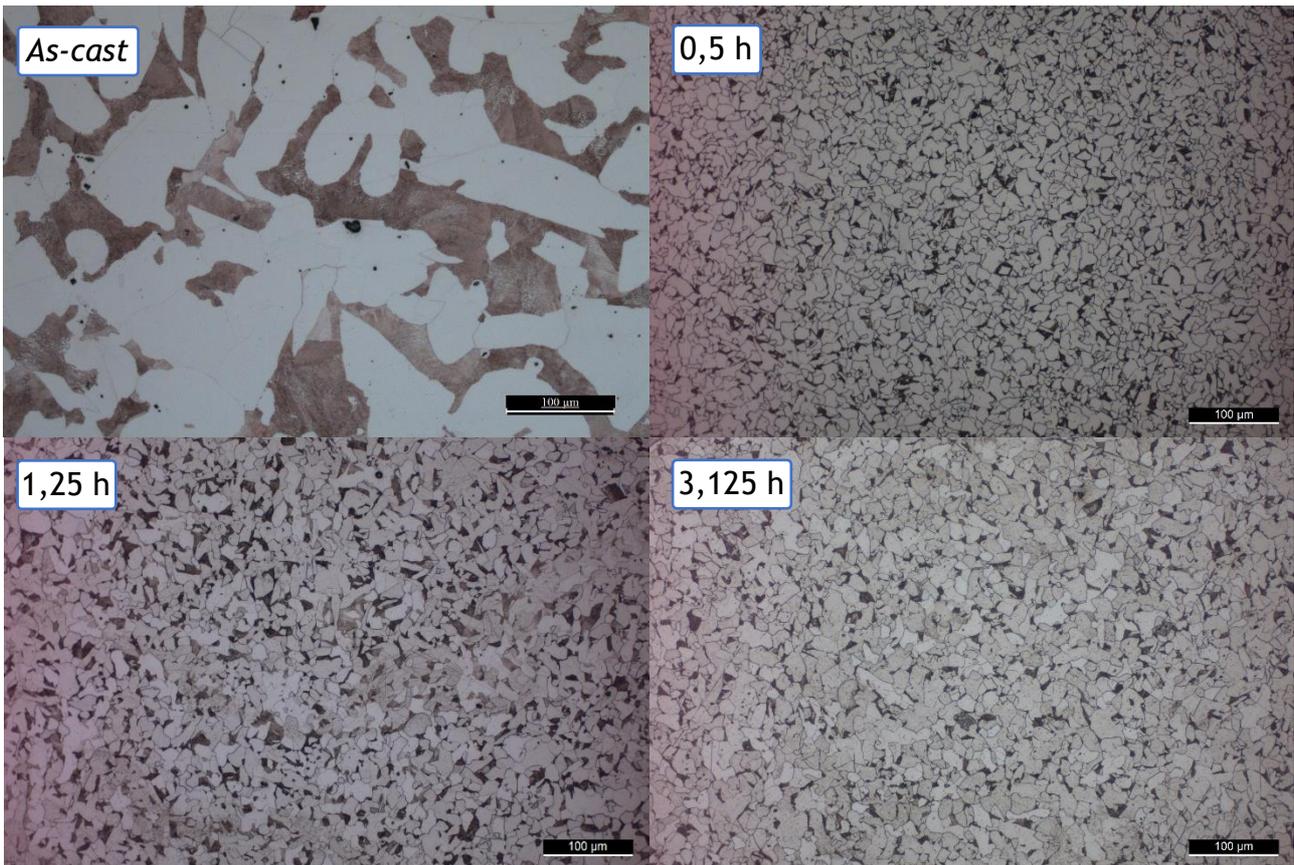


Figura 30: Influência do aumento do estágio de normalização na microestrutura do metal base das amostras reforçadas por compostos com WC (EN GP280GH) (nital 4%, ampliação 200x).

4.1.2. Resultados dos ensaios de dureza

O resumo dos resultados dos ensaios de dureza das amostras reforçadas por WC e correspondentes desvios encontram-se presentes na figura 31.

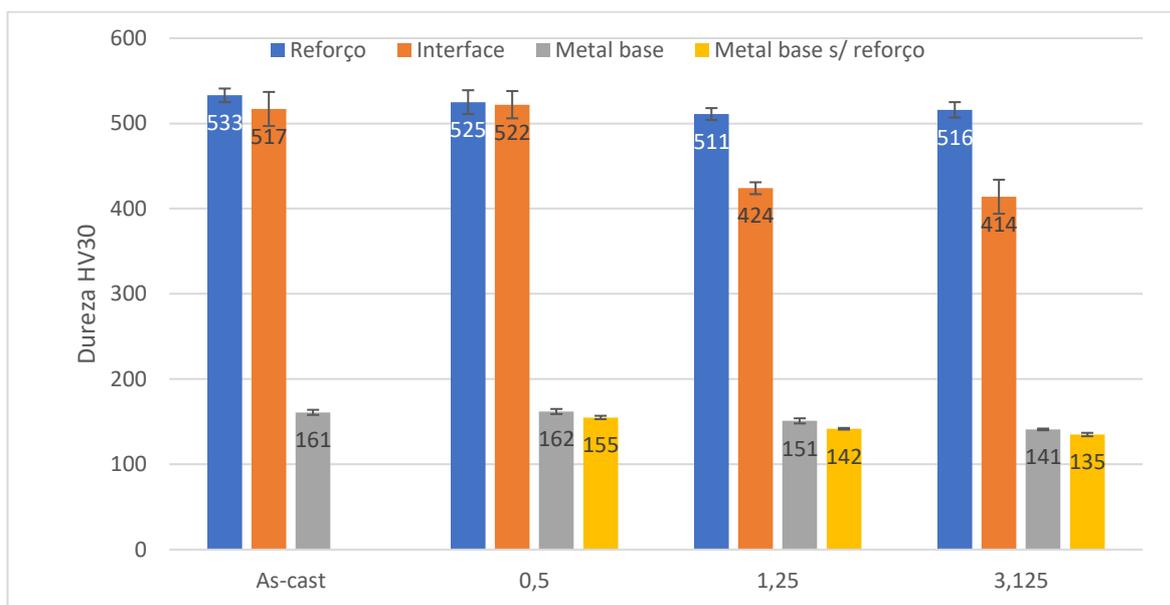


Figura 31: Resultados de dureza de amostras com reforço de WC no estado *as-cast* e normalizadas.

Analisando os resultados, verifica-se que as durezas obtidas seguem, de uma forma geral, o desenvolvimento esperado. A zona do reforço apresenta a dureza máxima de 533 HV30 no estado *as-cast*, diminuindo ligeiramente após normalização. A duração do tratamento não demonstra uma grande influência nesta parte das amostras, sendo a maior perda de dureza de apenas 22 valores. Esta variação ligeira está de acordo com a elevada estabilidade das partículas iniciais de WC, dos novos carbonetos, e da precipitação dos carbonetos finos na matriz observados em SEM. A dureza da interface, apesar de inicialmente próxima dos valores do reforço com o primeiro tratamento de 0,5 h, diminui consideravelmente para os maiores tempos de tratamento. Isto pode ser diretamente resultado tratamento tendo causado uma degradação das estruturas de carbonetos dendríticos para tempos crescentes. A dureza do metal base encontra-se próxima do intervalo estipulado pela norma de 144-160 HV. A diminuição da dureza com o aumento do tempo de normalização pode ser o resultado de um crescimento de grão ligeiro durante os tratamentos mais longos. No entanto, o aumento de dureza esperado pela diminuição do tamanho de grão entre o estado *as-cast* e de normalização de 0,5 h, não se verifica na prática. Sendo que a norma do material não faz referência a valores para o estado *as-cast*, apenas será possível supor acerca das causas para estas durezas semelhantes. As microestruturas do metal base apresentadas anteriormente na figura 30, mostram que, apesar dos grãos ferríticos grosseiros da amostra *as-cast*, esta também apresenta colónias de perlite de tamanho considerável. Uma justificação para a elevada dureza do aço *as-cast* pode residir nestas colónias de grande tamanho, que, apesar de rodeadas de grãos ferríticos grosseiros, oferecem também uma grande área de maior resistência.

Foi realizado adicionalmente um perfil de microdureza por amostra de forma a melhor entender a evolução da dureza ao longo da secção transversal dos reforços. Através destes, presentes na figura 32, é possível visualizar um aumento considerável da dureza em todas as amostras, desde o metal base até ao reforço. Os resultados apontam também para a elevada heterogeneidade de microestruturas já observada, e a forma de como esta resulta numa grande variação de durezas mesmo dentro da mesma zona. Isto é de especial relevo no reforço onde a diferença de dureza entre a matriz e as partículas de reforço é mais elevada.

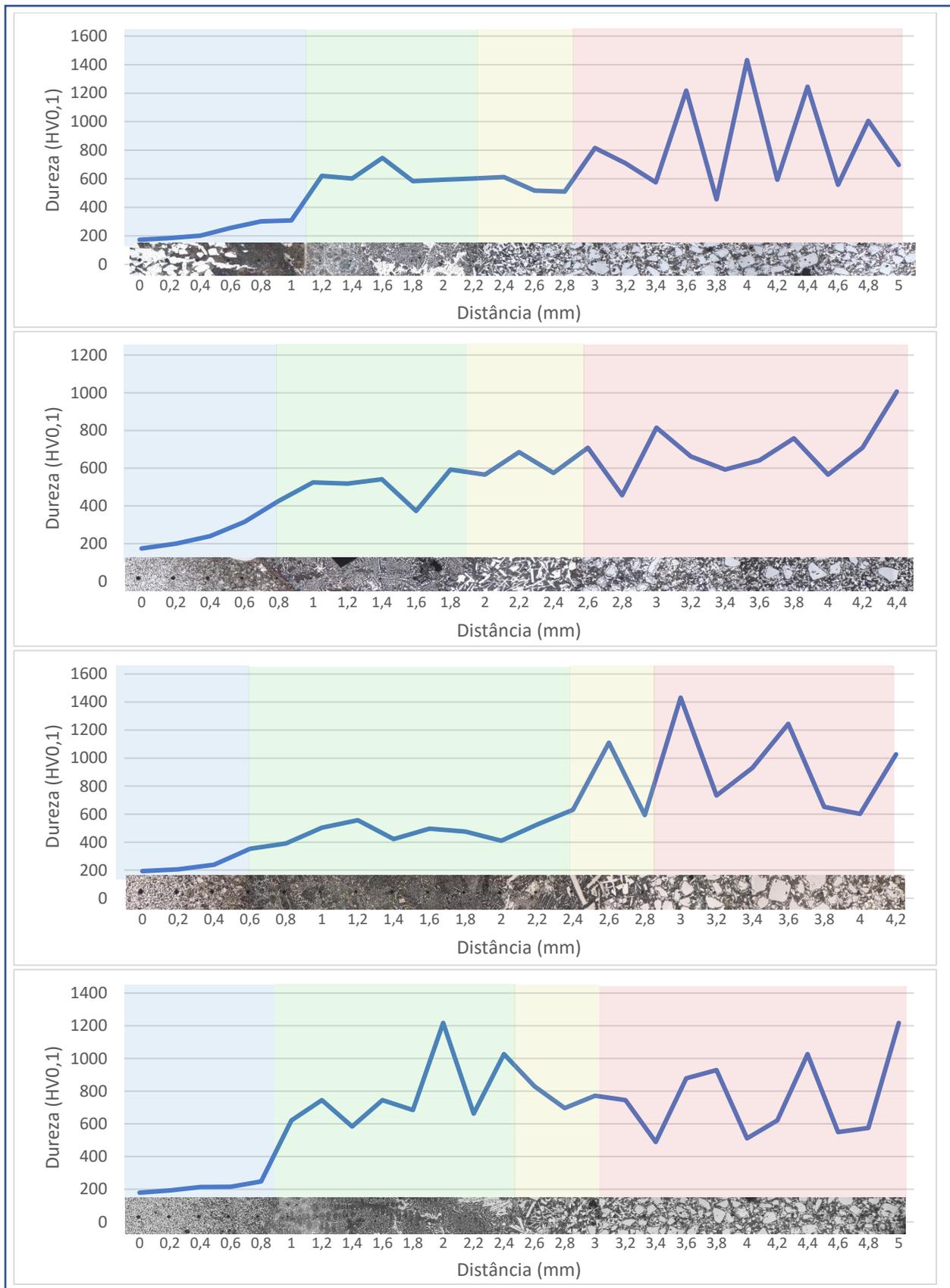


Figura 32: Perfis de durezas (HV0,1) das amostras reforçadas com WC (azul - metal base; verde - interface dendrítica; amarelo - interface de placas; vermelho - reforço).

4.1.2.1. Reforço

Os valores médios e respectivos desvios de microdureza da zona do reforço encontram-se na tabela 11.

Tabela 11: Resultados dos ensaios de microdureza relativos a algumas fases do reforço (HV0,1).

	WC original	Novos carbonetos	Matriz
<i>As-cast</i>	1589±409	1253±183	451±54
0,5	1566±234	1299±51	419±12
1,25	1553±293	1244±81	428±8
3,125	1473±358	1225±153	489±29

Como se verifica na tabela anterior, tanto as partículas originais de WC como os novos carbonetos formados durante o vazamento apresentam elevada dureza acompanhadas de um elevado desvio. Ambos mostraram também uma boa resistência ao tratamento térmico, não havendo uma perda significativa da sua dureza pelo aumento do tempo de normalização. Observou-se que partículas de WC originais apresentaram sistematicamente 3 grandes grupos de dureza: 1200, 1500 e 2000 HV, sendo muitos dos resultados próximos de um destes 3. Isto indica possivelmente a presença de 3 tipos de estequiometrias diferentes nas partículas de WC originais. Verificou-se também que a dureza dentro de cada partícula não apresentou um grande desvio, indicando homogeneidade química dentro destas. Para a matriz, a normalização resultou inicialmente numa queda da dureza, possivelmente devido à dissolução da fase ao redor das partículas de WC originais. Apesar disto, o tratamento de 3,125 h demonstrou uma recuperação da dureza da matriz, possivelmente devido ao aumento da quantidade dos carbonetos precipitados. As durezas obtidas para todas as matrizes enquadram-se com o intervalo dos valores de perlites de elevado carbono estabelecidos pela bibliografia, reforçando a ideia estabelecida anteriormente da matriz se tratar maioritariamente de perlite extremamente fina, reforçada por uma dispersão de carbonetos [62, 63].

4.1.2.2. Interface

Os valores médios e respetivos desvios de microdureza das fases presentes na interface encontram-se na tabela 12.

Tabela 12: Resultados dos ensaios de microdureza relativos a algumas fases da interface das amostras com WC (HV0,1).

	Zona de placas		Zona dendrítica		
	Carb. na forma de placas	Matriz	Dendrites	Matriz	Cementite massiva
<i>As-cast</i>	1564±98	463±24	553±48	474±35	1304±42
0,5	1567±127	458±19	610±16	468±18	1193±16
1,25	1545±57	442±14	552±10	417±10	1102±49
3,125	1429±72	546±52	546±52	414±5	1190±27

Os resultados apresentados na tabela 12 demonstram de facto que a zona de placas é, de forma muito similar à zona de reforço, um sistema compósito onde um dos constituintes, os carbonetos na forma de placas, apresentam uma dureza muito mais elevada que a matriz. Apesar da análise de EDS sugerir uma estequiometria idêntica aos novos carbonetos formados no reforço, os carbonetos na forma de placas demonstraram nesta zona uma dureza mais elevada. Tal pode ser explicado pelo facto destes apresentarem neste caso dimensões maiores, garantindo que o ensaio de microdureza não é afetado por outras fases circundantes. Ambas as matrizes da zona dendrítica e de placas demonstram valores de dureza e desvios semelhantes entre si e com a matriz do reforço, estando isto de acordo com as fases encontradas na análise microestrutural. No entanto, nesta zona verifica-se uma diferença considerável na amostra normalizada por 3,125 horas. Uma possível causa para esta diferença pode ser encontrada nas imagens de MO, onde se verifica uma maior densidade de carbonetos dispersos na matriz da zona de placas, em comparação com a zona dendrítica. Outra justificação pode residir no simples facto de os ensaios da matriz da zona de placas terem sido realizados em zonas rodeadas por carbonetos grosseiros, enquanto que os ensaios da zona dendrítica foram realizados nos espaços interdendriticos, estando assim mais afastadas do efeito endurecedor da dissolução destas estruturas.

4.1.2.3. Metal base

Os valores médios e respetivos desvios de microdureza do aço não ligado de baixo carbono GP280GH base encontram-se na tabela 13. Devido à microestrutura de elevado tamanho de grão da amostra *as-cast*, não foi possível realizar os ensaios de microdureza de forma a englobarem várias fases. Da mesma forma também não foi possível analisar os diferentes constituintes do aço nas amostras tratadas termicamente devido ao tamanho de grão ser muito pequeno.

Tabela 13: Resultados dos ensaios de microdureza relativos ao metal base das amostras com WC (HV0,1).

	Metal base	Ferrite	Perlite
<i>As-cast</i>	-	155±8	249±6
0,5	163±9	-	-
1,25	159±3	-	-
3,125	154±5	-	-

Pela leitura da tabela apresentada, verifica-se que as microdurezas do aço das amostras tratadas termicamente mostram uma evolução e valores semelhantes às durezas já analisadas. Por outro lado, com a amostra *as-cast* é possível observar a diferença de dureza entre os dois principais constituintes do aço utilizado, a ferrite, fase mais dúctil, e a perlite, o constituinte mais duro.

4.1.3. Resistência ao desgaste microabrasivo do aço reforçado com WC

Os resultados dos ensaios de desgaste microabrasivo para as amostras reforçadas com WC encontram-se presentes na figura 33. Os valores de K_s foram obtidos a partir dos gráficos de desgaste, presentes no anexo A e B.

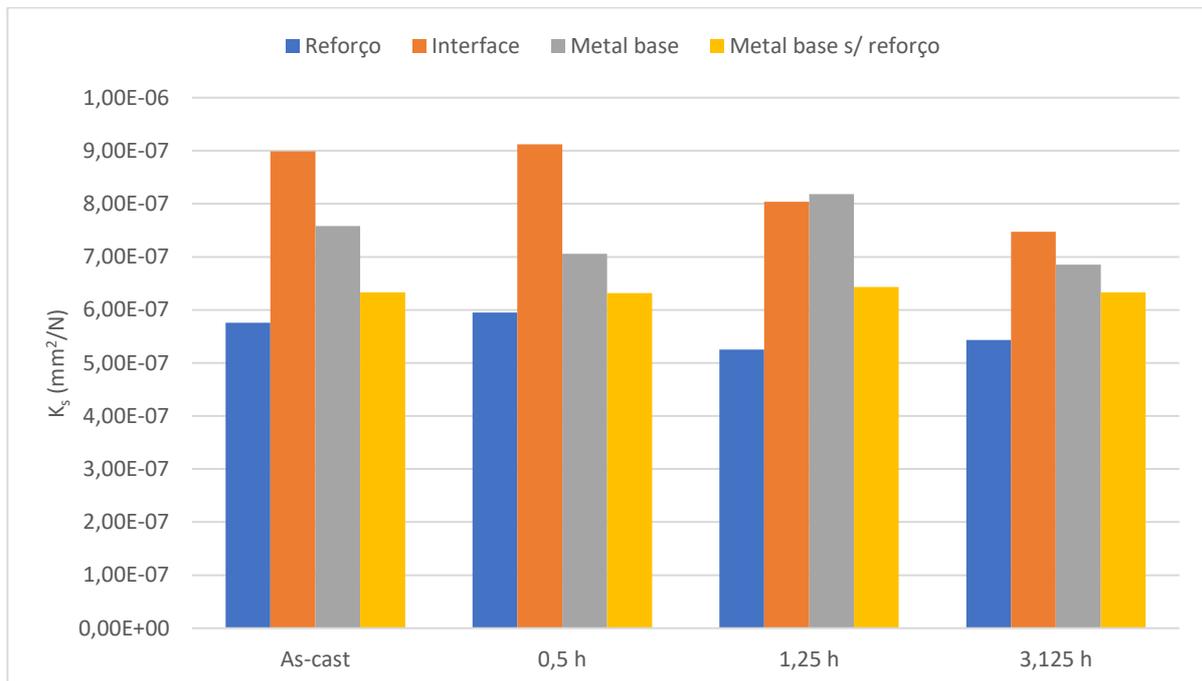


Figura 33: Resultados dos ensaios de resistência ao desgaste abrasivo nas amostras reforçadas por WC.

Pela análise dos resultados observa-se que, em todos os tratamentos, a zona do reforço é a que apresenta uma maior resistência ao desgaste abrasivo. A realização dos tratamentos de normalização de sucessivos tempos crescentes não afeta significativamente a resistência ao desgaste desta zona. Isto está de acordo com os valores

de dureza obtidos, sendo que a redução ligeira de K_s verificada pode estar correlacionada com a precipitação dos pequenos carbonetos observada na matriz.

Ao contrário do esperado, a elevada dureza da interface não se correlacionou com a resistência ao desgaste desta zona, apresentando estes resultados próximos ou inferiores ao metal base. A bibliografia indica, no entanto, que em certos materiais a resistência ao desgaste pode estar mais relacionada com a tenacidade e ductilidade, do que necessariamente à dureza. Várias observações experimentais indicam que melhorias na tenacidade podem por vezes levar a melhores resultados de desgaste, quando comparado com um simples aumento da dureza. Tendo em conta a elevada quantidade de fissuras encontradas na interface, que indica uma elevada fragilidade desta zona, pode-se assim justificar parcialmente o facto de a interface apresentar uma fraca resistência ao desgaste. Nesta zona, os tratamentos térmicos de normalização com estágios de 1,25 e 3,125 h causaram uma melhoria na resistência ao desgaste. Esta influência pode ser justificada pela análise das imagens de SEM da interface, onde se nota que a precipitação dos carbonetos finos na matriz ocorre em grande quantidade apenas nos dois últimos tratamentos, podendo dar a estes uma maior resistência [64, 65].

De uma forma contrária à dureza, a resistência ao desgaste abrasivo do metal base, tanto com e sem reforço, não apresenta nenhuma relação coerente com o aumento da duração do tratamento de normalização. Apesar da baixa quantidade de estudos da resistência ao desgaste para aços de baixo carbono na bibliografia, não sendo estes materiais para desgaste, não se encontra nesta nenhuma correlação direta e clara entre o tamanho de grão e a resistência ao desgaste. No entanto, um mecanismo observado nestes materiais que pode influenciar os resultados, trata-se da possibilidade de ocorrência de encruamento superficial durante os ensaios abrasivos, originando em todos os casos uma maior resistência ao desgaste do que a esperada [64, 66].

A elevada heterogeneidade das amostras, aliada ao facto de não serem conhecidos todos os mecanismos que levam à perda de material durante os ensaios de desgaste, torna difícil a justificação dos resultados anómalos da zona do reforço e do metal base. Sendo os resultados incoerentes com as durezas obtidas, especialmente as taxas de desgaste do metal base serem baixas, e da interface altas, mostra que devem ser tomadas com precaução, considerando os problemas de fiabilidade e repetibilidade que podem ocorrer nestes ensaios. Estudos posteriores da tenacidade, em conjunto com um maior número de ensaios de desgaste e análise das crateras, de forma a perceber os mecanismos de desgaste, pode levar a uma melhor compreensão dos resultados obtidos.

4.2. Amostras de aço reforçado com partículas de TiC

4.2.1. Análise microestrutural

A análise das amostras reforçadas por TiC focou-se nas suas zonas de reforço, metal base, e na área de interface entre estes dois. Ao contrário das amostras de aço reforçado com partículas de WC abordadas anteriormente, a microestrutura das amostras reforçadas por TiC apresentou uma maior heterogeneidade, não tendo uma sequência microestrutural bem definida.

4.2.1.1. Reforço

Na figura 34 estão representadas as microestruturas mais frequentes no reforço com o respetivo tratamento térmico, em conjunto com uma ampliação das partículas cerâmicas (aproximadamente 20*20 µm). Nesta zona verifica-se a existência de 3 constituintes principais, as partículas de TiC a azul claro, perlite mais escura e uma matriz branca. As partículas de TiC apresentam-se na forma de uma rede (K), podendo esta conter também perlite no seu interior (L), como se verifica em todas as amostras da figura 34. As zonas sem reforço e sem perlite (M) mostraram áreas variáveis, entre poucas dezenas de micrometros quadrados até perto de um milimetro quadrado. Não presente nas imagens, verificou-se ainda a existência de um grande número de poros no reforço, ocorrendo estes preferencialmente nas zonas sem reforço e sem perlite anteriormente referidas (M). Esta elevada heterogeneidade, tanto da fase de reforço como das zonas próximas, e existência de porosidades, é algo observado em todas as amostras. Tal pode ser o resultado da síntese por combustão autossustentável a alta temperatura que produz o reforço, aliada ao processo de fundição, sendo uma reação particularmente rápida e de difícil controlo. A existência de zonas com ou sem perlite pode ser atribuída ao facto de a reação não ter ocorrido de uma forma uniforme ao longo da secção transversal do reforço, resultando assim em zonas com excesso ou deficiência de carbono.

Em relação à influência do tratamento térmico de normalização, é claramente visível o efeito sobre a perlite grosseira presente na amostra *as-cast*, tendo provocado uma redução no tamanho das colónias em todas as normalizações realizadas. Por sua vez, a rede de partículas de TiC não demonstrou nenhuma alteração em grande escala mesmo para a maior duração de tratamento. Observou-se, no entanto, que a realização dos tratamentos gerou alguma aglomeração das partículas cerâmicas, como se pode notar nas imagens de elevada ampliação do reforço. Esta verificou-se mais sujeita a ocorrer em zonas da rede com um maior contacto entre as partículas, assim como para maiores tempos de normalização.

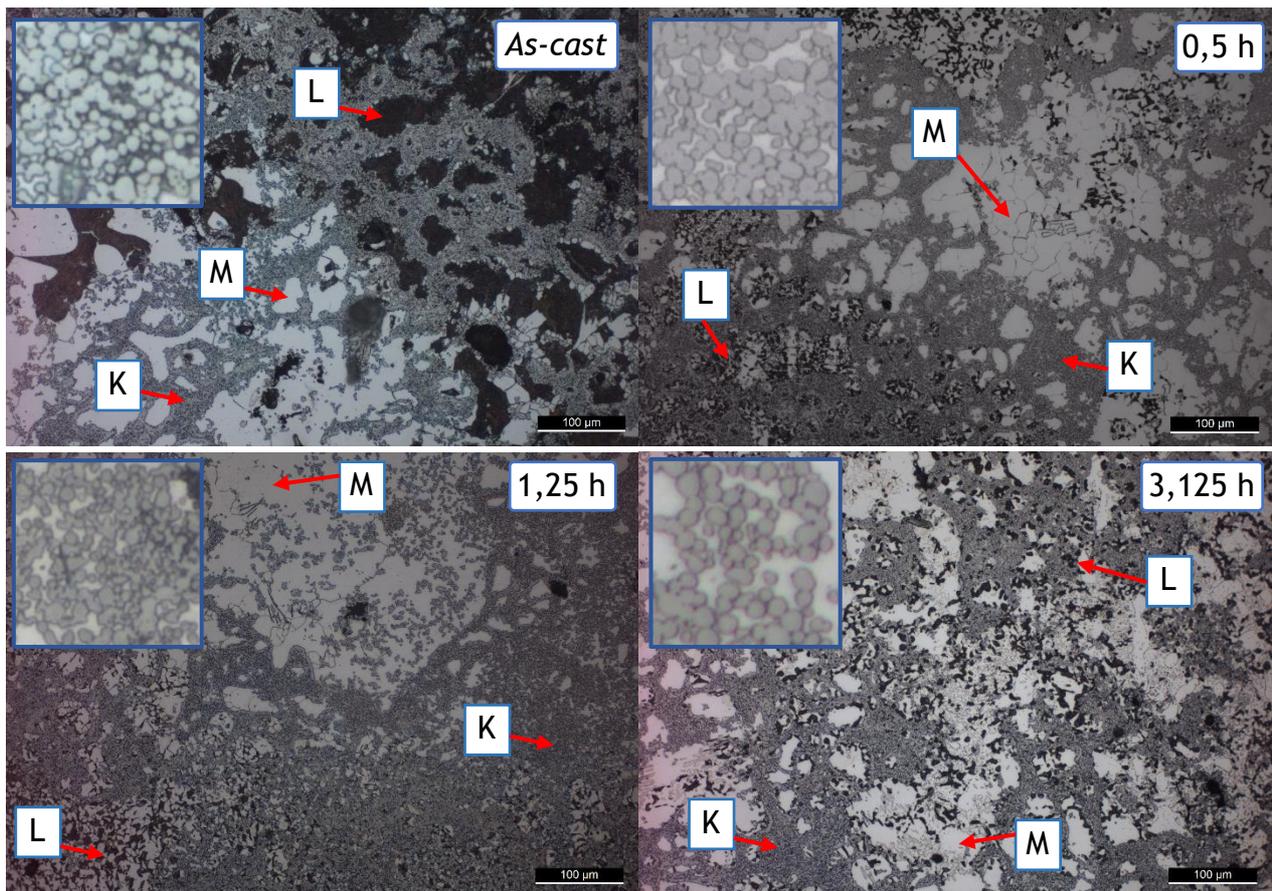


Figura 34: Microestruturas em MO da zona de reforço dos compostos com TiC após estágios crescentes de normalização (nital 4%, ampliação 200x).

- **Matriz**

As zonas sem reforço e sem perlite, referidas anteriormente, apresentaram em todas as amostras a possibilidade de conterem uma quarta fase, como se verifica pelas imagens da figura 35. Também visível em MO com um contraste semelhante, esta fase cinzenta (Z2) encontrou-se predominante na amostra *as-cast*, chegando por vezes a envolver as partículas de TiC resultando numa interface contínua entre estas. Como visível nas imagens da figura 35, esta verificou-se em menor quantidade nas amostras tratadas termicamente, sendo a sua forma mais arredondada para as maiores durações de tratamento. Apesar disto, o efeito da normalização sobre a sua grande quantidade na amostra *as-cast* não deverá ser tomado como norma sem a realização de posteriores testes a este sistema. Devido à elevada heterogeneidade dos reforços, a amostra *as-cast* foi a que apresentou a menor quantidade de reforço resultante da sua produção, assim como com maior percentagem de perlite e desta fase cinzenta a ser abordada. Isto pode de facto indicar que esta seja parte de uma zona de reação incompleta, onde os reagentes (Fe, C e Ti) se encontraram livres para formar outros produtos, que não o reforço, aumentando a sua quantidade.

Por análise EDS foi possível analisar a composição química das três zonas indicadas na figura 35 (0,5 h), encontrando-se os resultados na tabela 14. A matriz Z1, inicialmente

considerada ferrite pela sua aparência idêntica, apresentou-se rica em Fe (81%at) e Al (16%at), com algum Si (3%at), inserindo-a no campo da ferrite rica em alumínio, ou $\alpha(\text{Fe,Al})$ segundo algumas literaturas. Por outro lado, as partículas em Z2, abordadas anteriormente, revelam uma composição com elevada quantidade de Fe (70%at), algum Al e C (19%at e 9%at), e Mn e Cr residuais. Segundo a bibliografia, tal conjunto e quantidade de elementos aponta esta fase como sendo potencialmente um carboneto kappa (κ). Este trata-se de um carboneto ternário de estequiometria variável $(\text{Fe,Mn})_3(\text{Fe,Al})\text{C}_x$, mais comum em sistemas Fe-Al-C na forma de Fe_3AlC . A Z3, de contraste semelhante às partículas de TiC , mas com forma angular, apresentou essencialmente Ti na sua composição (66%at.), seguido de C (31%at.) e Fe (3%at.). Tal relação elementar pode sugerir que estas partículas tratem-se de um carboneto de titânio de estequiometria Ti_2C . Devido a questões de tempo, não foi possível realizar análise EDS às partículas da rede de TiC , não sendo assim possível comparar estes dois carbonetos com morfologia diferente. No entanto, a bibliografia apresenta o carboneto de titânio de estequiometria TiC , sempre sob a forma de pequenas partículas redondas, podendo assim a composição química justificar a diferença de forma entre os dois carbonetos da mesma família [67-71].

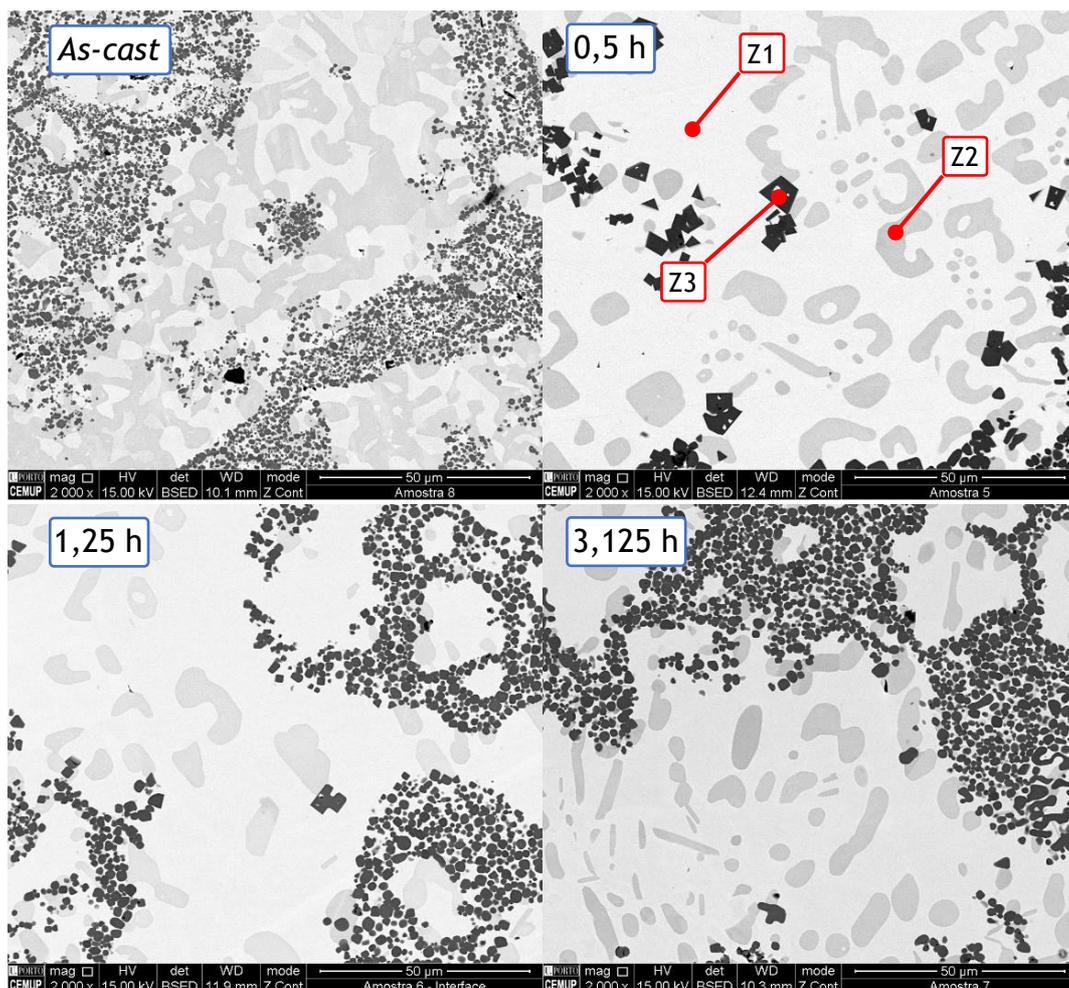


Figura 35: Imagens SEM das zonas brancas com carbonetos ternários nas amostras reforçadas com TiC após estágios crescentes de normalização (ampliação 2000x).

Tabela 14: Composição química em porcentagem atômica das zonas assinaladas no reforço da amostra com TiC normalizada durante 0,5 h.

	Z1	Z2	Z3
Fe	81,24	69,77	3,38
Al	15,64	19,43	
C	-	8,77	30,76
Ti	-	-	65,86
Si	3,12	-	-
Mn	-	1,32	-
Cr	-	0,7	-

4.2.1.2. Interface

Ao contrário das amostras reforçadas por WC, a interface das amostras com TiC não se encontrou definida de uma forma tão clara e contínua, tendo espessuras variáveis, desde menos de 100 μm até mais de 500 μm . Várias amostras apresentaram também fissuras predominantemente nesta zona, sendo consideradas resultantes do processo de produção. Como se observa na figura 36, verificou-se uma microestrutura da interface diferente entre a amostra *as-cast* e as tratadas termicamente (entre o tracejado). A interface de natureza perlítica encontrada apenas na amostra *as-cast* pode possivelmente ocorrer como resultado da menor quantidade de reforço presente nesta amostra, como abordado anteriormente. Por outro lado, nas amostras normalizadas a interface apresenta uma aparência clara, tendo adicionalmente um tamanho de grão maior que o metal base, como se verifica na figura 36. Considera-se que tal aparência possa indicar que a interface seja composta pela mesma ferrite rica em Al, observada anteriormente na matriz do reforço.

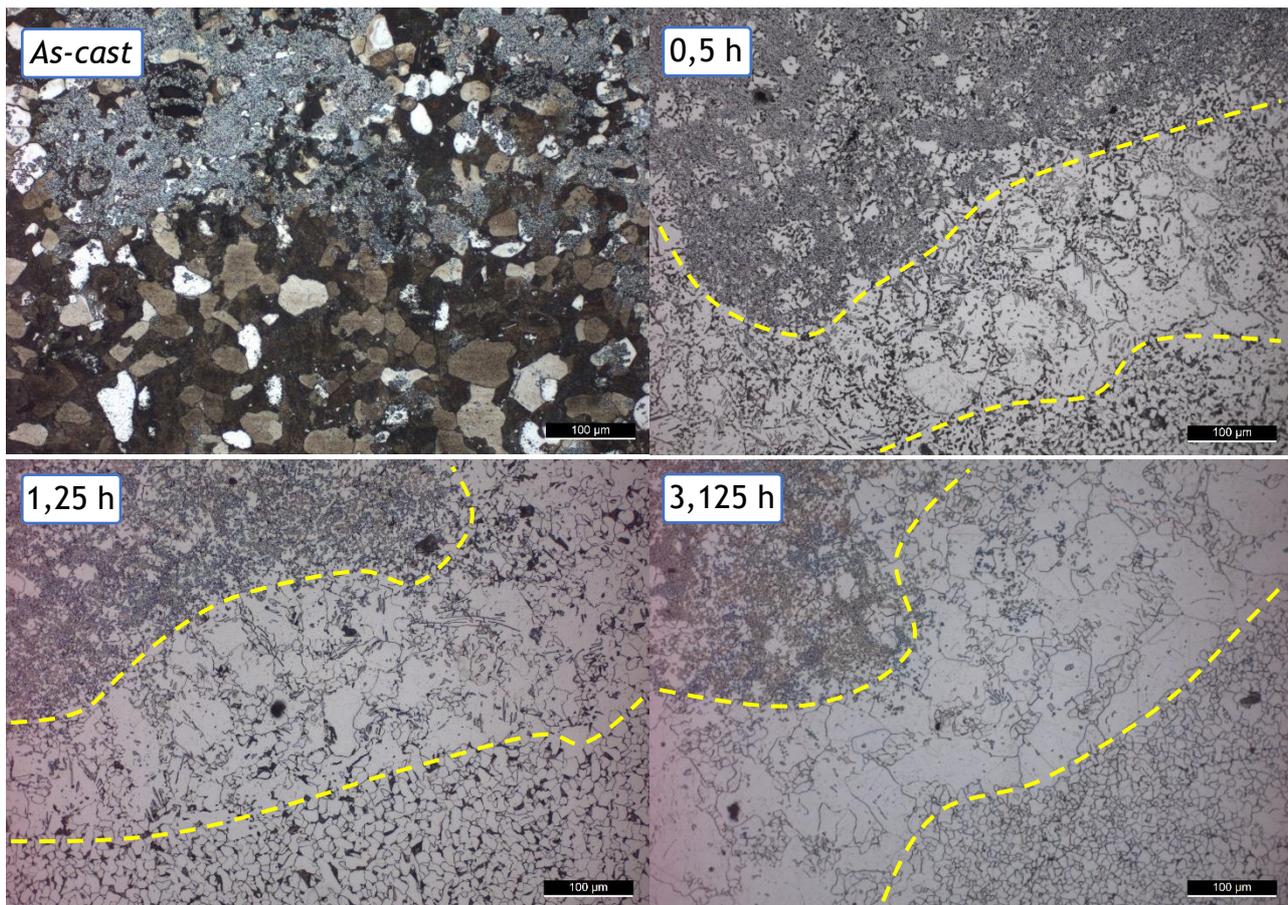


Figura 36: Microestruturas em MO da zona de interface dos compósitos com TiC após estágios crescentes de normalização (nital 4%, ampliação 200x).

Apesar de se observar uma diminuição na quantidade de perlite e carbonetos na interface para tempos maiores, esta pode não estar diretamente correlacionada com o tratamento, tendo em conta a variação química e microestrutural ao longo da secção transversal das amostras, referida anteriormente. Para além disto, a dissolução da perlite presente na interface levaria ao aumento da quantidade de carbonetos formados pelo excesso de carbono, ou à formação de uma nova microestrutura perlítica caso os elementos necessários para a formação dos carbonetos não estivessem presentes. Nenhum destes casos se verifica, sendo que não ocorre nenhuma alteração significativa no número e tamanho de carbonetos existentes, nem a formação de novas fases com carbono. Pode-se observar uma melhor representação da evolução da interface ao longo dos tratamentos no anexo C. Todas as amostras apresentam carbonetos geométricos, de composição idêntica ao abordados anteriormente na figura 35 (Z3), e uma fase com contraste semelhante, de morfologia de placas finas e por vezes paralelas. Esta fase encontra-se mais facilmente visível nas imagens de SEM também presentes no anexo C.

4.2.1.3. Metal base

As microestruturas do metal base vazado, aço não ligado de baixo carbono EN GP280GH, encontram-se presentes na figura 37. Assim como o aço vazado para as amostras reforçadas por WC, este apresenta nas amostras com TiC uma microestrutura ferrítico-perlítica, sendo o seu tamanho de grão também afinado consideravelmente com a realização da normalização. Para além disto, o metal base das amostras reforçadas por TiC apresenta uma baixa quantidade de partículas angulares de cor dourada. Estas tratam-se de nitretos de titânio, indicando a possibilidade de uma maior difusão dos elementos do reforço nestas amostras, em relação às reforçadas por WC. O titânio é um forte formador de nitretos, ocorrendo estas partículas durante o arrefecimento e solidificação do banho, podendo até ajudar a formação de microestruturas *as-cast* equiaxiais. Por comparação com as amostras reforçadas por WC, nota-se também que todas as amostras com TiC apresentam um tamanho de grão ligeiramente mais fino, podendo também ter como causa a maior influência do reforço [72].

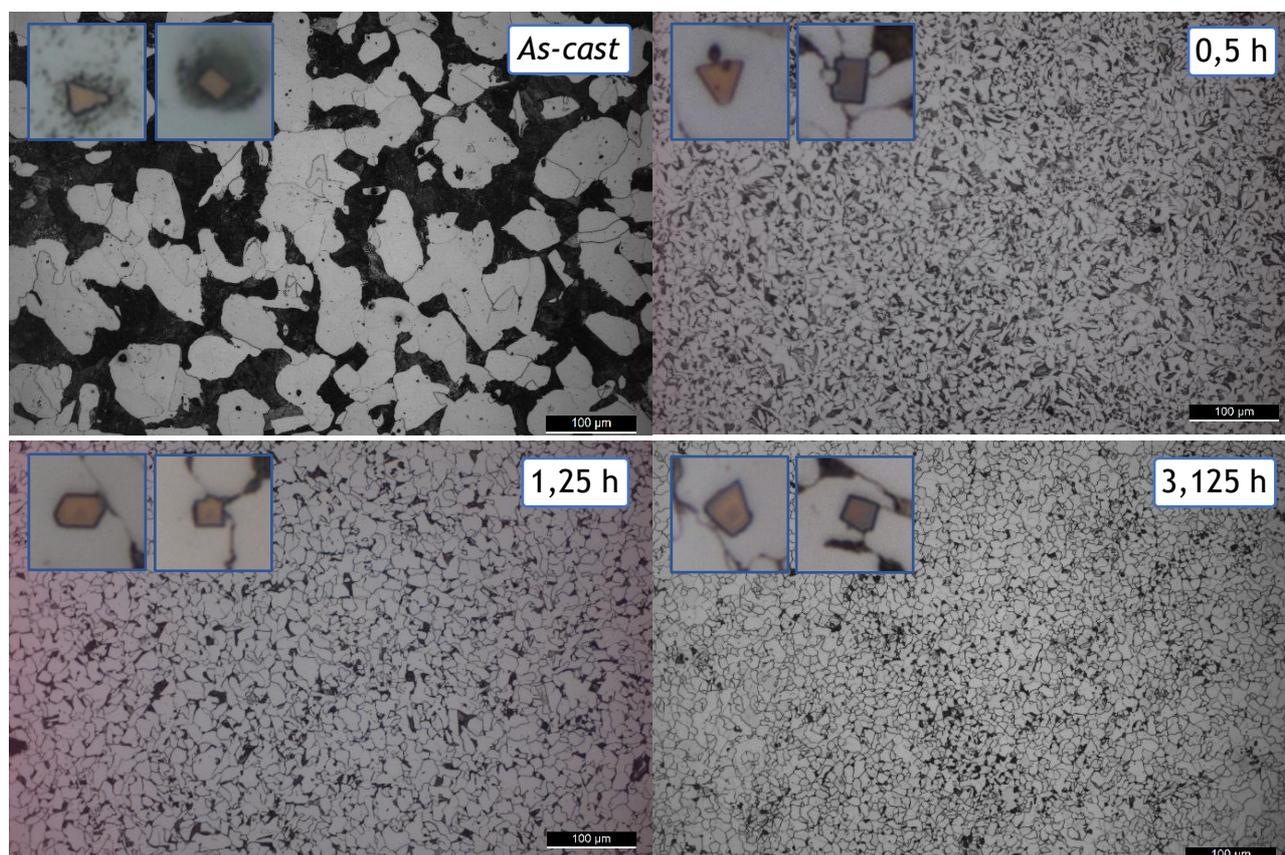


Figura 37: Influência do aumento do estágio de normalização na microestrutura do metal base das amostras reforçadas por compósitos com WC (nital 4%, ampliação 200x).

4.2.2. Dureza

Os resultados dos ensaios de dureza das amostras reforçadas por TiC, e correspondentes desvios, encontram-se presentes na figura 38.

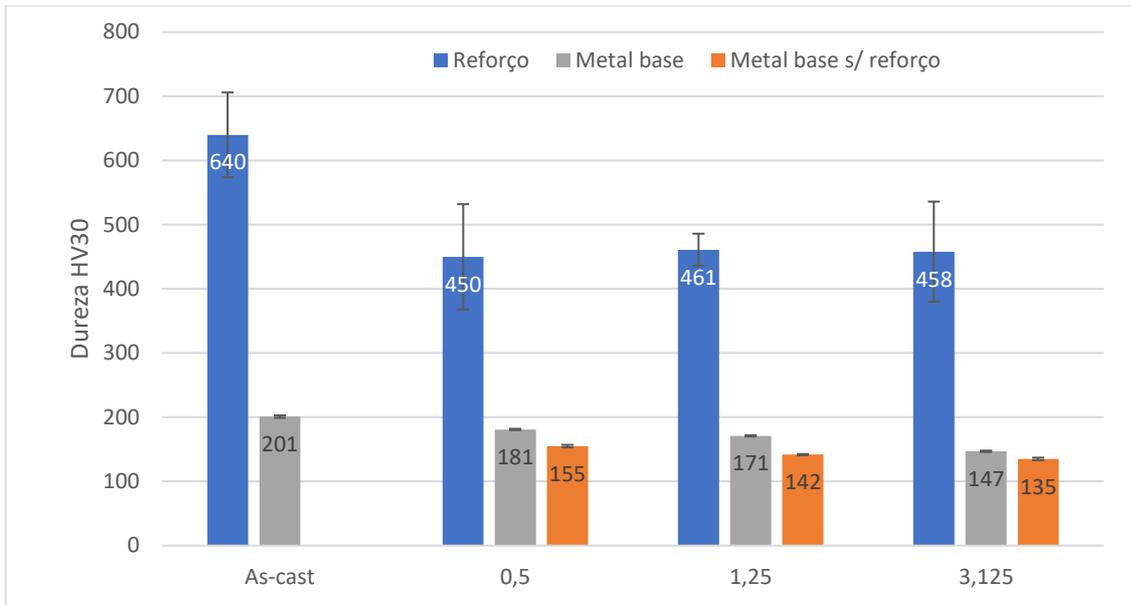


Figura 38: Resultados dos ensaios de dureza relativos às amostras reforçadas por TiC (HV30).

A análise dos resultados demonstra um claro efeito do tratamento térmico de normalização sobre o estado *as-cast*. A dureza máxima do reforço de 640 HV30, obtida neste estado, é reduzida para 450 HV30 com apenas uma normalização de 0,5 h. As normalizações de crescentes durações não mostraram nenhuma variação considerável na dureza do reforço. Esta dureza superior do reforço no estado *as-cast* pode ser explicada com recurso às microestruturas observadas anteriormente, sendo visível nestas uma maior quantidade de perlite e de carbonetos κ . A dureza constante das restantes amostras normalizadas encontra-se também de acordo com as microestruturas, não se tendo verificado nenhuma modificação considerável para além de uma ligeira agregação das partículas de TiC e um arredondamento dos carbonetos κ . A elevada heterogeneidade química e microestrutural dos reforços verifica-se também pelos resultados obtidos, apresentando todos um desvio maior que as amostras com WC.

No metal base, a diferença entre os valores de dureza do estado *as-cast* e normalizado encontra-se contraditória com a diminuição do tamanho de grão esperado para este tipo de aços. Para além de não haver um aumento, a dureza *as-cast* é a maior de todos os estados. Não se observando nenhuma diferença microestrutural fora do comum, como a presença de fases diferentes na amostra *as-cast*, pode-se apenas teorizar que a maior dureza resultada da influência química causada pela menor quantidade de reforço. A menor quantidade de TiC formada pode levar a uma maior quantidade de Ti, Al e C disponível para se difundir no metal base, especialmente este último elemento devido ao seu menor tamanho atómico.

Foram também realizados perfis de dureza de forma a melhor entender a evolução desta ao longo da secção transversal dos reforços. Através destes, presentes na figura 39, é possível visualizar o aumento da microdureza em todas as amostras, pela presença do reforço. No entanto, verifica-se também através destes a grande heterogeneidade microestrutural já abordada (secção 4.2.1), e a sua influência nos valores de microdureza.

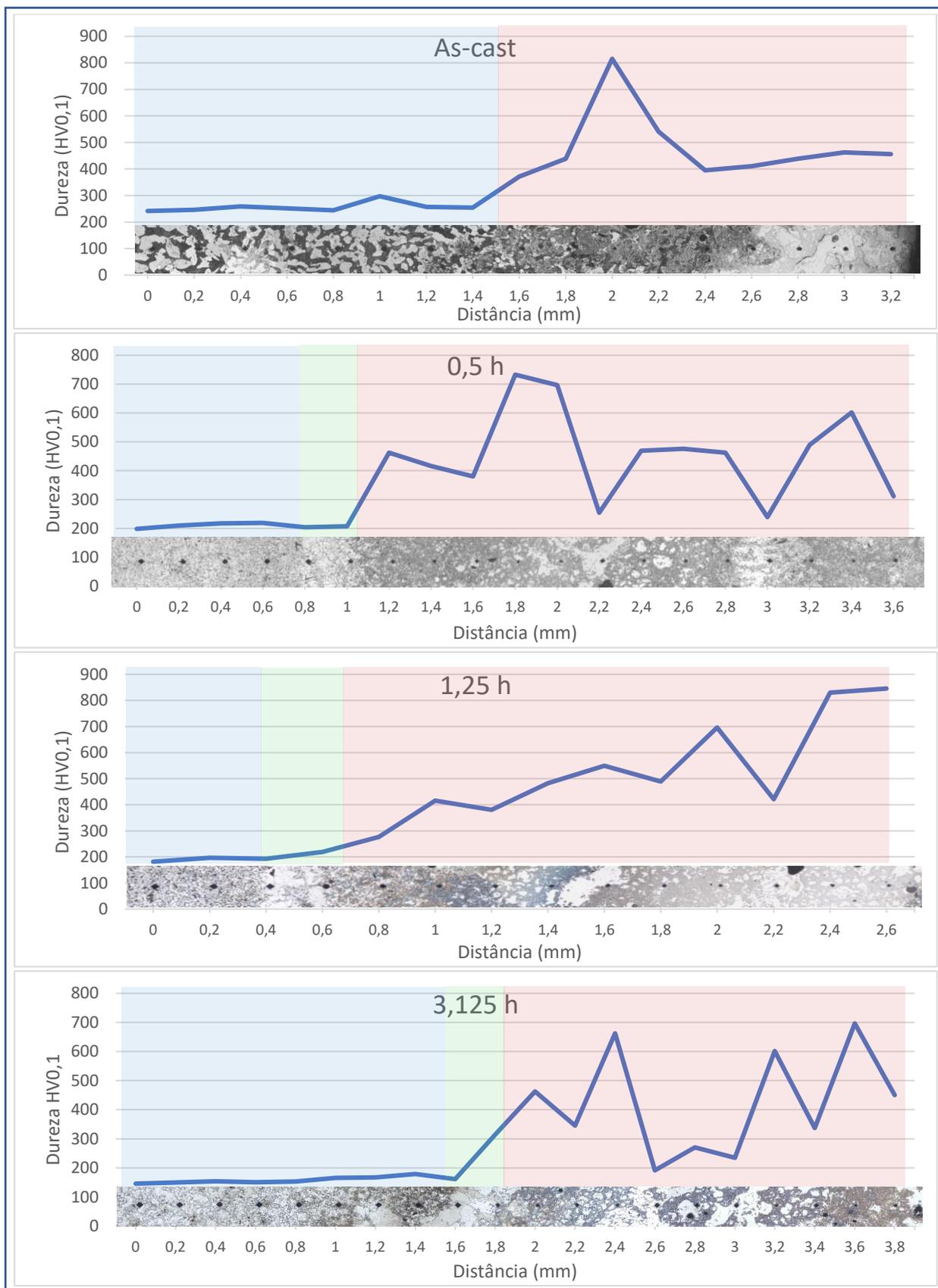


Figura 39: Perfis de durezas das amostras reforçadas com TiC (azul - metal base; verde - interface; vermelho - reforço).

4.2.2.1. Reforço

Os valores médios e respetivos desvios de microdureza da zona do reforço encontram-se na tabela 15.

Tabela 15: Resultados dos ensaios de microdureza relativos ao reforço das amostras com TiC (HV0,1).

	TiC	Ferrite rica em Al e carbonetos	Ferrite rica em Al	Perlite	Interface
<i>As-cast</i>	697±102	388±16	258±32	341±46	-
0,5	739±72	358±42	252±36	257±14	257±14
1,25	740±70	363±25	228±14	344±27	217±8
3,125	691±94	360±20	256±12	273±16	188±17

Como esperado, de todos os constituintes, o TiC revela-se como o de maior dureza. De uma forma geral este não apresenta uma grande variação média, podendo os diferentes valores e respetivos desvios ser resultantes dos diferentes tipos de matriz onde o cerâmico pode estar inserido (ferrite rica em Al, perlite, carbonetos κ). A matriz mais comum no reforço, a ferrite rica em Al (Fe,Al) não apresenta qualquer variação considerável em termos de dureza entre os estados de tratamento térmico, apresentando valores próximos dos reportados pela bibliografia [68, 73]. A sua dureza, quando comparada com a da ferrite do metal base presente mais a baixo (199 HV), torna claro o efeito endurecedor do alumínio na sua malha cristalina. Quando reforçada pelos carbonetos κ , a matriz apresenta um aumento de dureza de aproximadamente 100 HV0,1, estando os valores obtidos também de acordo com o intervalo bibliográfico [68, 71]. Verifica-se, no entanto, já uma desigualdade nestas zonas entre o estado *as-cast* e as amostras tratadas termicamente. No estado *as-cast*, a ferrite rica em Al e carbonetos apresentam, em média, uma dureza superior, podendo isto ser resultado da maior quantidade de carbonetos κ observados na microestrutura. A dureza da perlite presente no reforço não apresentou nenhum comportamento previsível com a realização dos tratamentos térmicos, podendo-se assumir que a incoerência de valores provém principalmente de variações químicas ao longo da secção dos reforços, resultando assim em perlites com mais ou menos carbono e/ou outros elementos. A interface, apesar de não presente na amostra *as-cast*, demonstrou uma perda de dureza com o aumento da duração das normalizações. Apesar de se verificar uma diminuição da quantidade de perlite nesta zona, que pode explicar os menores valores de dureza, esta pode não estar diretamente relacionada com o tratamento, tendo em conta também a grande variação microestrutural ao longo da secção da interface.

4.2.2.2. Metal base

Os valores médios e respetivos desvios de microdureza para o aço não ligado de baixo carbono GP280GH base encontram-se na tabela 16. Como nas amostras reforçadas por WC, devido à considerável diferença de tamanho de grão entre o estado *as-cast* e as

normalizações, não foi possível realizar os ensaios de microdureza de forma a englobarem as mesmas fases.

Tabela 16: Resultados dos ensaios de microdureza relativos ao metal base das amostras com TiC (HV0,1).

	Metal base	Ferrite	Perlite
<i>As-cast</i>	-	199±11	316±27
0,5	201±9	-	-
1,25	193±7	-	-
3,125	166±3	-	-

Os valores obtidos encontram-se de acordo com os resultados de dureza analisados anteriormente. Para além da diminuição da dureza para tempos crescentes de normalização, devido ao potencial crescimento de grão austenítico, identifica-se também um valor bastante superior ao esperado, tanto para a ferrite como para a perlite da amostra *as-cast*. Tendo em conta as microestruturas, e os valores das microdurezas já apresentados, pode-se justificar este endurecimento pela presença de Al, C e Ti no metal base, e o seu efeito na ferrite e cementite.

4.2.3. Resistência ao desgaste microabrasivo

Os resultados dos ensaios de desgaste microabrasivo para as amostras reforçadas com TiC encontram-se presentes na figura 40. Os valores de K_s foram obtidos a partir do declive das retas de ajuste aos pontos experimentais presentes no anexo D e B.

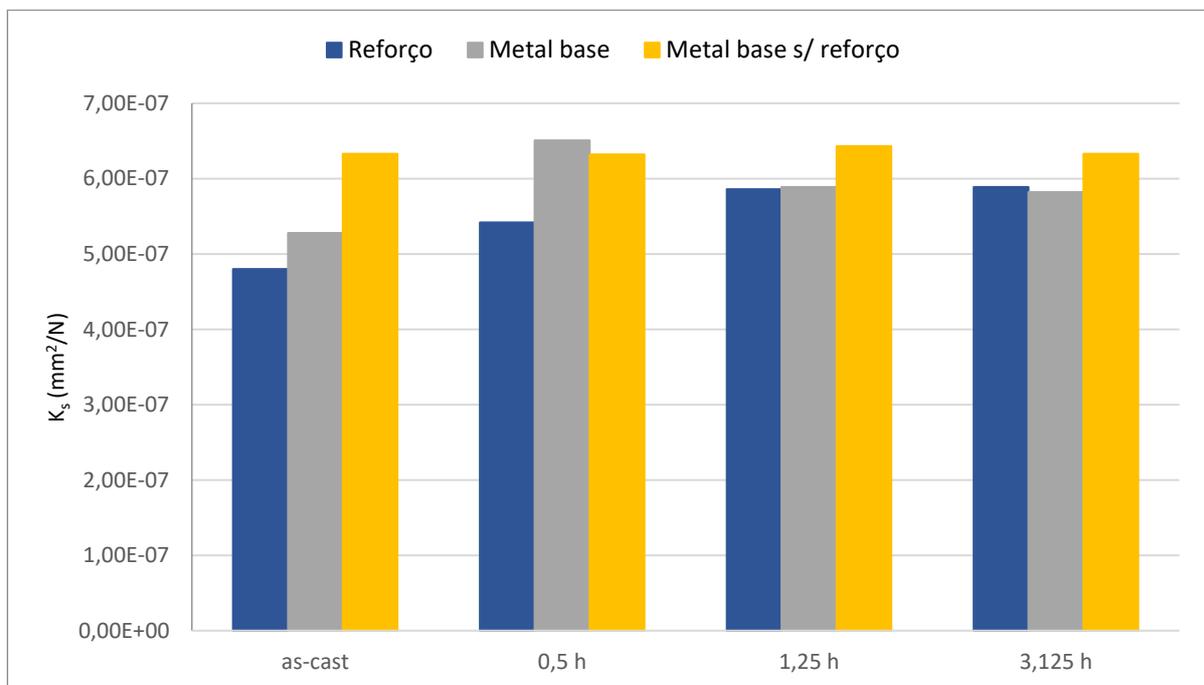


Figura 40: Resultados dos ensaios de resistência ao desgaste abrasivo nas amostras reforçadas por TiC.

Observando os resultados obtidos, torna-se notável a existência de um desvio considerável em relação aos valores esperados. Com estes verifica-se que o reforço de TiC apresenta uma resistência ao desgaste igual ou superior ao metal base onde foi inserido. Para além disso, o metal base onde o reforço se encontra presente demonstrou uma resistência ao desgaste superior ao seu análogo sem o reforço em todos os estados, exceto quando normalizado durante 0,5 h. Enquanto que o aumento da resistência ao desgaste do metal base com reforço, relativamente ao mesmo sem este, pode ser em parte justificado pelas durezas e microestruturas analisadas anteriormente, o mesmo não acontece com o reforço em si. Este, apesar de mostrar uma dureza um fator de vezes mais elevada que o material circundante, apresenta nos resultados de desgaste uma resistência relativamente baixa quando comparada com o metal base. Sendo que não foram encontradas microfissuras nem fases frágeis que poderiam diminuir a resistência ao desgaste abrasivo, como abordado anteriormente em 4.1.3., foi formulada uma hipótese com duas possíveis causas para a ocorrência destes resultados. Primeiramente, a elevada quantidade de porosidades encontradas em todas as amostras reforçadas por TiC pode resultar numa menor resistência ao desgaste, pela menor área disponível em contacto com a esfera. Para além disso, considerando o pequeno tamanho das partículas de reforço, em comparação com o abrasivo, e a matriz de baixa dureza, é possível que haja a ocorrência de um arrancamento substancial. O arrancamento das partículas do reforço, para além diminuir a quantidade de material resistente na superfície e aumentar o volume de material removido, pode gerar partículas de TiC livres que atuarão como abrasivo, aumentando adicionalmente a taxa de desgaste.

Analisando apenas a influência dos tratamentos térmicos, a zona do reforço demonstra uma diminuição na sua resistência ao desgaste com o aumento da duração da normalização. Microestruturalmente, isto encontra-se de acordo com o observado, verificando-se uma menor quantidade de carbonetos κ e alguma redução da perlite existente na matriz.

Tendo em conta os problemas de fiabilidade e repetibilidade que podem ocorrer nestes ensaios, e a disparidade dos valores aqui obtidos entre materiais, serão necessários mais estudos posteriores para melhor atestar a sua precisão. Como nas amostras anteriores, um maior número de ensaios de desgaste e análise das crateras pode levar a um melhor entender dos mecanismos de desgaste aqui ocorridos e a sua influência nos valores.

5. Conclusões

Este trabalho teve como foco a exploração de sistemas compósitos reforçados por WC e TiC obtidos por fundição, a sua resposta ao processamento térmico, e resultantes microestruturas, propriedades mecânicas e resistência ao desgaste. Apresentam-se de seguida as principais conclusões alcançadas.

- Os reforços de WC apresentaram uma boa resposta ao tratamento térmico de normalização, mantendo os seus valores de dureza e de resistência ao desgaste abrasivo;
- A dureza da interface das amostras reforçadas por WC diminuiu em tratamentos de maior duração, enquanto que a sua resistência ao desgaste melhorou ligeiramente;
- As principais alterações microestruturais resultantes do processamento térmico das amostras reforçadas por WC foram o afinamento da matriz perlítica, a precipitação de carbonetos finos, e o desaparecimento parcial da rede dendrítica na interface;
- A zona de reforço das amostras com TiC mostrou uma perda da dureza para tempos curtos de normalização, mantendo-se esta estável para tempos crescentes;
- A resistência ao desgaste obtida para o reforço de TiC não foi a esperada quando comparada com o aço base, mostrando diminuir para maiores estágios de normalização;
- A aplicação dos reforços no aço GP280GH origina um endurecimento máximo, em relação ao aço sem reforço, de 9 e 29% para as amostras com WC e TiC, respetivamente, sendo ambos os valores obtidos com uma normalização de 1,25 h;
- Apesar de maiores estágios de normalização resultarem em perdas de durezas para o metal base de ambos os reforços, não se identificou qualquer relação entre esta variável e a resistência ao desgaste.

6. Sugestões para futuros trabalhos

Tendo em conta o trabalho realizado e os resultados obtidos, podem ser apresentadas algumas sugestões para trabalhos futuros de modo a melhor compreender os sistemas em questão, e alcançar propriedades mais vantajosas:

- Estudo mais abrangente do desgaste abrasivo, com um maior número de ensaios, e estudo das crateras e mecanismos de desgaste;
- Realização de tratamentos térmicos para endurecimento, como têmperas e revenidos ou cementações, e analisar o seu efeito na sanidade das amostras, nas suas propriedades e microestruturas;
- Análises mais detalhadas das zonas de cada amostra, com recurso a ensaios de XRD, análise térmica e dilatométrica, de modo a melhor identificar as fases presentes, assim como as suas transformações resultantes de diferentes processamentos térmicos;
- Estudo das microfissuras encontradas nas amostras com WC, com realização de normalizações a diferentes taxas de aquecimento e arrefecimento, de modo a aferir se estas são resultantes do tratamento térmico ou da solidificação.

7. Referencias bibliográficas

1. Committee, A.S.M.I.H., 106.2.7 *Weldability*, in *ASM Handbook, Volume 15 - Casting*. ASM International.
2. Committee, A.S.M.I.H., 105. *Steel Castings Properties*, in *ASM Handbook, Volume 15 - Casting*. ASM International.
3. Smith, E.H., 7.3.20 *Cast Steel*, in *Mechanical Engineer's Reference Book (12th Edition)*. Elsevier.
4. Committee, A.S.M.I.H., 23. *Steel Castings*, in *ASM Handbook, Volume 01 - Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys*. ASM International.
5. Committee, A.S.M.I.H., 24.3.1.3 *Desulfurization*, in *ASM Handbook, Volume 15 - Casting*. ASM International.
6. Committee, A.S.M.I.H., 104.1 *Castability of Steel*, in *ASM Handbook, Volume 15 - Casting*. ASM International.
7. Krauss, G., *Solidification, segregation, and banding in carbon and alloy steels*. Metallurgical and Materials Transactions B, 2003. 34(6): p. 781-792.
8. Bramfitt, B.L. and A.O. Benscoter, 3.1.1.2 *Homogenizing*, in *Metallographer's Guide - Practices and Procedures for Irons and Steels*. ASM International.
9. Committee, A.S.M.I.H., 102.5 *Ingot Solidification*, in *ASM Handbook, Volume 15 - Casting*. ASM International.
10. Davis, J.R., 5.12.1 *Low-Carbon Steels*, in *ASM Specialty Handbook Carbon and Alloy Steels*. ASM International.
11. Dossett, J.L. and G.E. Totten, 8. *Heat Treating of Carbon Steels*, in *ASM Handbook, Volume 04D - Heat Treating of Irons and Steels*. ASM International.
12. Davis, J.R., 1.8.1 *Effects of Alloying Elements*, in *ASM Specialty Handbook Carbon and Alloy Steels*. ASM International.
13. Bramfitt, B.L. and A.O. Benscoter, 2.2 *The Iron-Carbon Phase Diagram*, in *Metallographer's Guide - Practices and Procedures for Irons and Steels*. ASM International.
14. Samuels, L.E., 5. *Low-Carbon Structural Steels*, in *Light Microscopy of Carbon Steels*. ASM International.
15. Bhadeshia, H. and R. Honeycombe, 3.5.3 *Growth Kinetics of Widmanstätten Ferrite*, in *Steels - Microstructure and Properties (4th Edition)*. Elsevier.
16. Campbell, F.C., 10.2 *Eutectoid Structures*, in *Elements of Metallurgy and Engineering Alloys*. ASM International.
17. Totten, G.E., *Steel Heat Treatment*. 1 ed. 2006, Boca Raton: CRC Press. 848.
18. Bhadeshia, H. and R. Honeycombe, 7.1 *Introduction*, in *Steels - Microstructure and Properties (4th Edition)*. Elsevier.
19. Krauss, G., 7.3.2 *Widmanstätten Ferrite*, in *Steels - Processing, Structure, and Performance (2nd Edition)*. ASM International.
20. *CES EduPack 2019 Software*. Granta Design Limited: Cambridge, UK.
21. Qualidade, I.P.d., *Aços vazados para aplicações sob pressão*. 2016, Instituto Português da Qualidade: Caparica, Portugal.
22. Campbell, F.C., 6.4 *Spheroidizing*, in *Metals Fabrication - Understanding the Basics*. ASM International.
23. Committee, A.S.M.I.H., 4.1 *Applications of Normalizing Based on Steel Classification*, in *ASM Handbook, Volume 04 - Heat Treating*. ASM International.
24. Committee, A.S.M.I.H., 1.2.1.2 *IT Diagrams (Decomposition of Austenite)*, in *ASM Handbook, Volume 04 - Heat Treating*. ASM International.
25. García, J., et al., *Cemented carbide microstructures: a review*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2019. 80: p. 40-68.
26. Samal, P.K. and J.W. Newkirk, 72.1 *Microstructure*, in *ASM Handbook, Volume 7 - Powder Metallurgy (2015)*. ASM International.

27. Samal, P.K. and J.W. Newkirk, *75.4 Microstructure Development and Size Control*, in *ASM Handbook, Volume 7 - Powder Metallurgy (2015)*. ASM International.
28. Committee, A.S.M.I.H., *10.1.2 Cermets Based on Metal Carbonitrides*, in *ASM Handbook, Volume 16 - Machining*. ASM International.
29. Davis, J.R., *5.2 Preparation of Tungsten Carbide Powder*, in *ASM Specialty Handbook Tool Materials*. ASM International.
30. Blau, P.J., *88.2 Manufacturing Methods*, in *ASM Handbook, Volume 18 - Friction, Lubrication, and Wear Technology*. ASM International.
31. Chang, S.-H. and P.-Y. Chang, *Investigation into the sintered behavior and properties of nanostructured WC-Co-Ni-Fe hard metal alloys*. *Materials Science and Engineering: A*, 2014. **606**: p. 150-156.
32. Hussainova, I., *Effect of microstructure on the erosive wear of titanium carbide-based cermets*. *Wear*, 2003. **255**(1): p. 121-128.
33. Durlu, N., *Titanium carbide based composites for high temperature applications*. *Journal of the European Ceramic Society*, 1999. **19**(13): p. 2415-2419.
34. Galevsky, G., et al., *Titanium Carbide: Nanotechnology, Properties, Application*. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2015. **91**: p. 012017.
35. Olejnik, E., et al., *The Effect of Fe Addition on Fragmentation Phenomena, Macrostructure, Microstructure, and Hardness of TiC-Fe Local Reinforcements Fabricated In Situ in Steel Casting*. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2019. **50**(2): p. 975-986.
36. Koc, R. and J.S. Folmer, *Carbothermal synthesis of titanium carbide using ultrafine titania powders*. *Journal of Materials Science*, 1997. **32**(12): p. 3101-3111.
37. Moreira, et al., *Microstructural Characterization of TiC-White Cast-Iron Composites Fabricated by In Situ Technique*. *Materials*, 2020. **13**: p. 209.
38. Song, M.S., et al., *Study of formation behavior of TiC ceramic obtained by self-propagating high-temperature synthesis from Al-Ti-C elemental powders*. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2009. **27**(3): p. 584-589.
39. Doğan, Ö.N., et al., *Wear of titanium carbide reinforced metal matrix composites*. *Wear*, 1999. **225-229**: p. 758-769.
40. Zhang, Z., et al., *Tribology characteristics of ex-situ and in-situ tungsten carbide particles reinforced iron matrix composites produced by spark plasma sintering*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017. **704**: p. 260-268.
41. Zhou, R., Y. Jiang, and D. Lu, *The effect of volume fraction of WC particles on erosion resistance of WC reinforced iron matrix surface composites*. *Wear*, 2003. **255**(1): p. 134-138.
42. Wang, Y., et al., *Cast sinter technique for producing iron base surface composites*. *Materials & Design*, 2000. **21**(5): p. 447-452.
43. You, X.Q., et al., *Microstructure and wear properties of tungsten carbide reinforced steel matrix composites*. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 2005. **15**: p. 1333-1340.
44. Fengjun, C. and W. Yisan, *Microstructure of Fe-TiC surface composite produced by cast-sintering*. *Materials Letters*, 2007. **61**(7): p. 1517-1521.
45. Zhang, Z., et al., *In situ synthesis WC reinforced iron surface composite produced by spark plasma sintering and casting*. *Materials Letters*, 2018. **210**: p. 227-230.
46. Zhong, L., et al., *In situ fabrication of titanium carbide particulates-reinforced iron matrix composites*. *Materials & Design*, 2011. **32**(7): p. 3790-3795.
47. Zhang, M.X., et al., *Study of formation behavior of TiC in the Fe-Ti-C system during combustion synthesis*. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2011. **29**(3): p. 356-360.
48. Shu, D., et al., *In situ synthesized high volume fraction WC reinforced Ni-based coating by laser cladding*. *Materials Letters*, 2017. **195**: p. 178-181.
49. Kambakas, K. and P. Tsakirooulos, *Solidification of high-Cr white cast iron-WC particle reinforced composites*. *Materials Science and Engineering: A*, 2005. **413-414**: p. 538-544.

50. Pagounis, E. and V.K. Lindroos, *Processing and properties of particulate reinforced steel matrix composites*. Materials Science and Engineering: A, 1998. **246**(1): p. 221-234.
51. Davis, J.R., *6.7 Alloying Elements*, in *ASM Specialty Handbook Carbon and Alloy Steels*. ASM International.
52. Davis, J.R., *17.2 Iron-Carbon Phase Diagram*, in *ASM Specialty Handbook Carbon and Alloy Steels*. ASM International.
53. Roberts, G., G. Krauss, and R. Kennedy, *4.4 Alloying Elements: Effects on Ferrite and Austenite Stability*, in *Tool Steels (5th Edition)*. ASM International.
54. Zhao, J., et al., *Effect of tungsten addition on the mechanical properties and corrosion resistance of S355NL forging steel*. Metals and Materials International, 2012. **18**(2): p. 217-223.
55. Campbell, F.C., *20.1 Effects of Alloying Elements*, in *Elements of Metallurgy and Engineering Alloys*. ASM International.
56. Antoni-Zdziobek, A., J.Y. Shen, and M. Durand-Charre, *About one stable and three metastable eutectic microconstituents in the Fe-W-C system*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2008. **26**(4): p. 372-382.
57. El-Faramawy, H., S. Ghali, and M. Eissa, *Effect of Titanium Addition on Behavior of Medium Carbon Steel*. Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, 2012. **11**: p. 1108-1112.
58. Dossett, J.L. and G.E. Totten, *2.10 Variability in Jominy Data Sets*, in *ASM Handbook, Volume 04A - Steel Heat Treating Fundamentals and Processes*. ASM International.
59. Moreira, A.B., et al., *Preparation and Microstructural Characterization of a High-Cr White Cast Iron Reinforced with WC Particles*. Materials, 2020. **13**(11): p. 2596.
60. Zulai, -L., et al., - *Dissolution of tungsten carbide particulates (WC) in the matrix of WC reinforced gray cast iron matrix composite*. - Acta Materiae Compositae Sinica, 2007. - **24**(- 2): p. - 13.
61. Verhoeven, J. and E. Gibson, *The divorced eutectoid transformation in steel*. Metallurgical and Materials Transactions A, 1998. **29**: p. 1181-1189.
62. Ordóñez , R., *STUDY OF THE AUSTENITE DECOMPOSITION AND FORMATION OF PROEUTECTOID CEMENTITE IN HYPER-EUTECTOID STEELS*. 2012.
63. Feng, L., et al., *Influences of Alloying Elements on Continuous Cooling Phase Transformation and Microstructures of Extremely Fine Pearlite*. Metals, 2019. **9**: p. 70.
64. Chintha, A.R., *Metallurgical aspects of steels designed to resist abrasion, and impact-abrasion wear*. Materials Science and Technology, 2019. **35**(10): p. 1133-1148.
65. Usmani, S., et al., *Effect of Carbide Grain Size on the Sliding and Abrasive Wear Behavior of Thermally Sprayed WC-Co Coatings*. Tribology Transactions, 1997. **40**(3): p. 470-478.
66. Zdravecká, E., *Effect of microstructure factors on abrasion resistance of high-strength steels*. Research in Agricultural Engineering, 2014. **60**: p. 115-120.
67. Sina, H., et al., *A study on the formation of iron aluminide (FeAl) from elemental powders*. Journal of Alloys and Compounds, 2015. **636**: p. 261-269.
68. Verona, M.N., D. Setti, and R.S.C. Paredes, *Microstructure and Properties of Fe₃Al-Fe₃AlC_x Composite Prepared by Reactive Liquid Processing*. Metallurgical and Materials Transactions B, 2018. **49**(2): p. 529-536.
69. Palm, M. and G. Inden, *Experimental determination of phase equilibria in the Fe-Al-C system*. Intermetallics, 1995. **3**(6): p. 443-454.
70. Seol, J.-B., *A Brief Review of κ -Carbide in Fe-Mn-Al-C Model Alloys*. Applied Microscopy, 2018. **48**: p. 117-121.
71. Sanders, W. and G. Sauthoff, *Deformation behaviour of perovskite-type phases in the system Fe-Ni-Al-C. I: Strength and ductility of Ni₃AlC_x and Fe₃AlC_x alloys with various microstructures*. Intermetallics, 1997. **5**(5): p. 361-375.
72. Kim, W.-Y., et al., *Thermodynamics of Titanium, Nitrogen and TiN Formation in Liquid Iron*. ISIJ International, 2007. **47**(8): p. 1082-1089.
73. Nagpal, P. and I. Baker, *Effect of cooling rate on hardness of FeAl and NiAl*. Metallurgical Transactions A, 1990. **21**(8): p. 2281-2282.

Anexo A: Resultados dos ensaios de desgaste para as amostras reforçadas por WC

- Zona do reforço

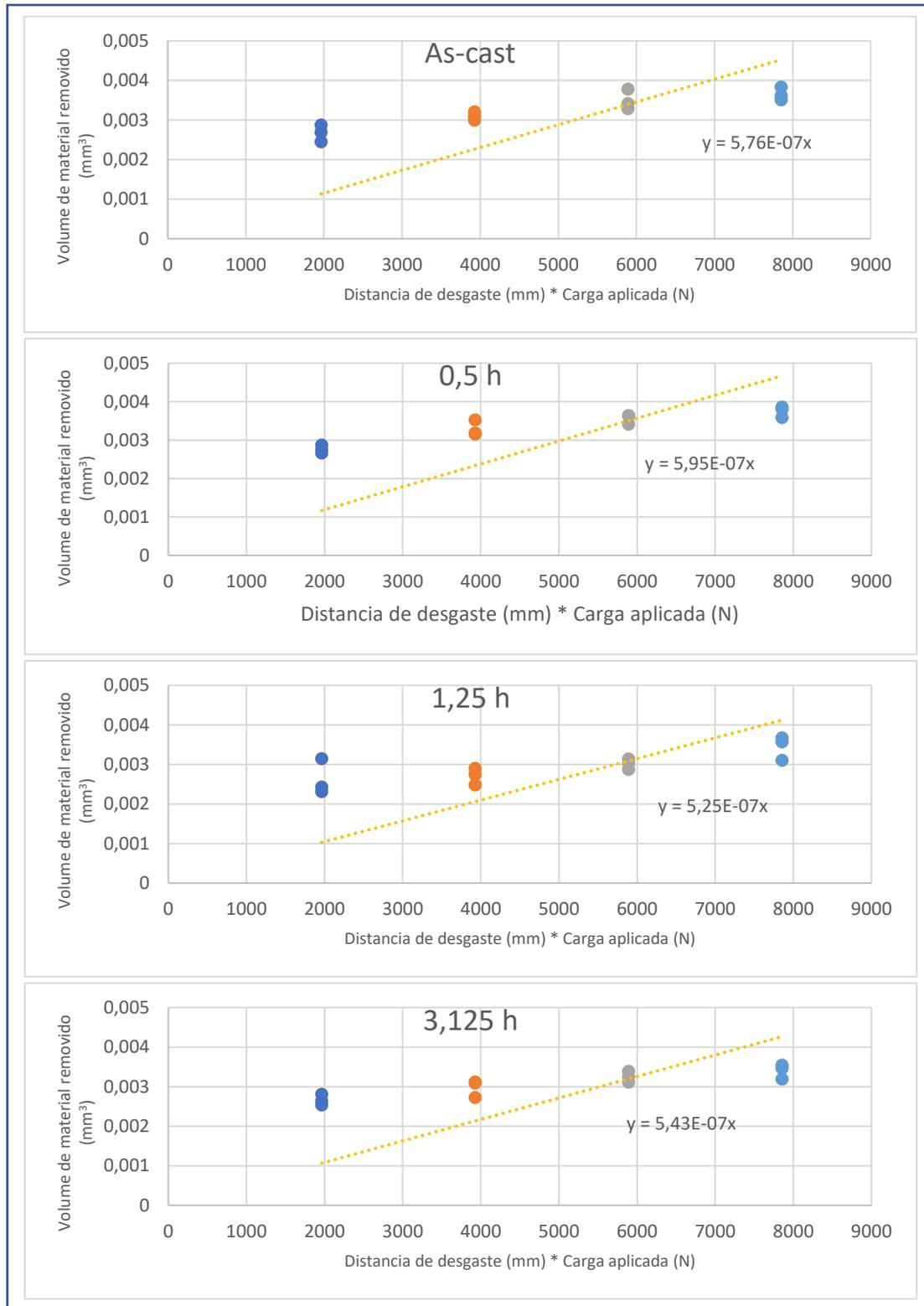


Figura A.1: Gráficos de desgaste para o reforço das amostras com WC e respetiva equação de tendência, onde $m = K_s$.

- Zona da interface

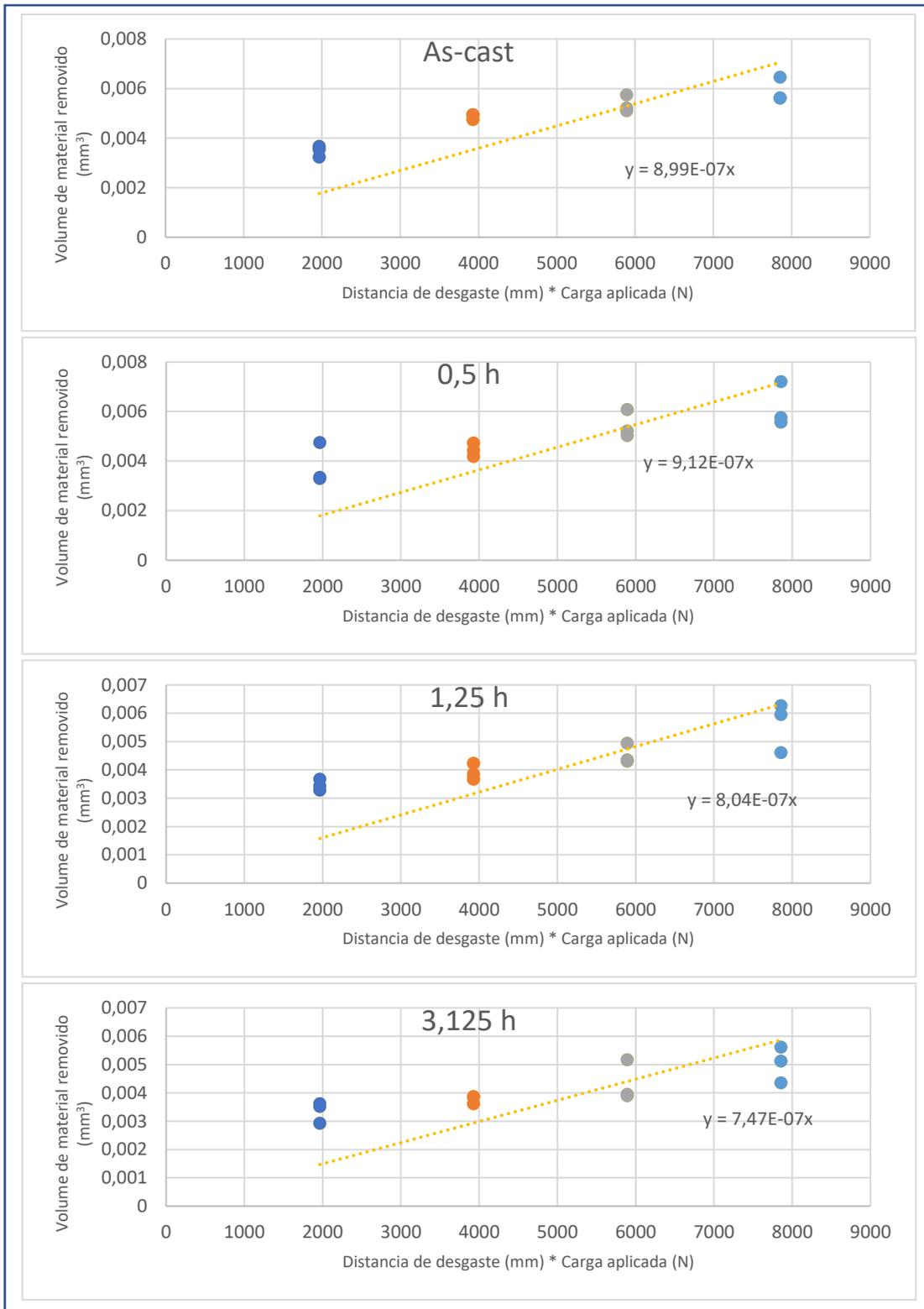


Figura A.2: Gráficos de desgaste para a interface das amostras com WC e respetiva equação de tendência, onde $m = K_s$.

- Metal base com reforço

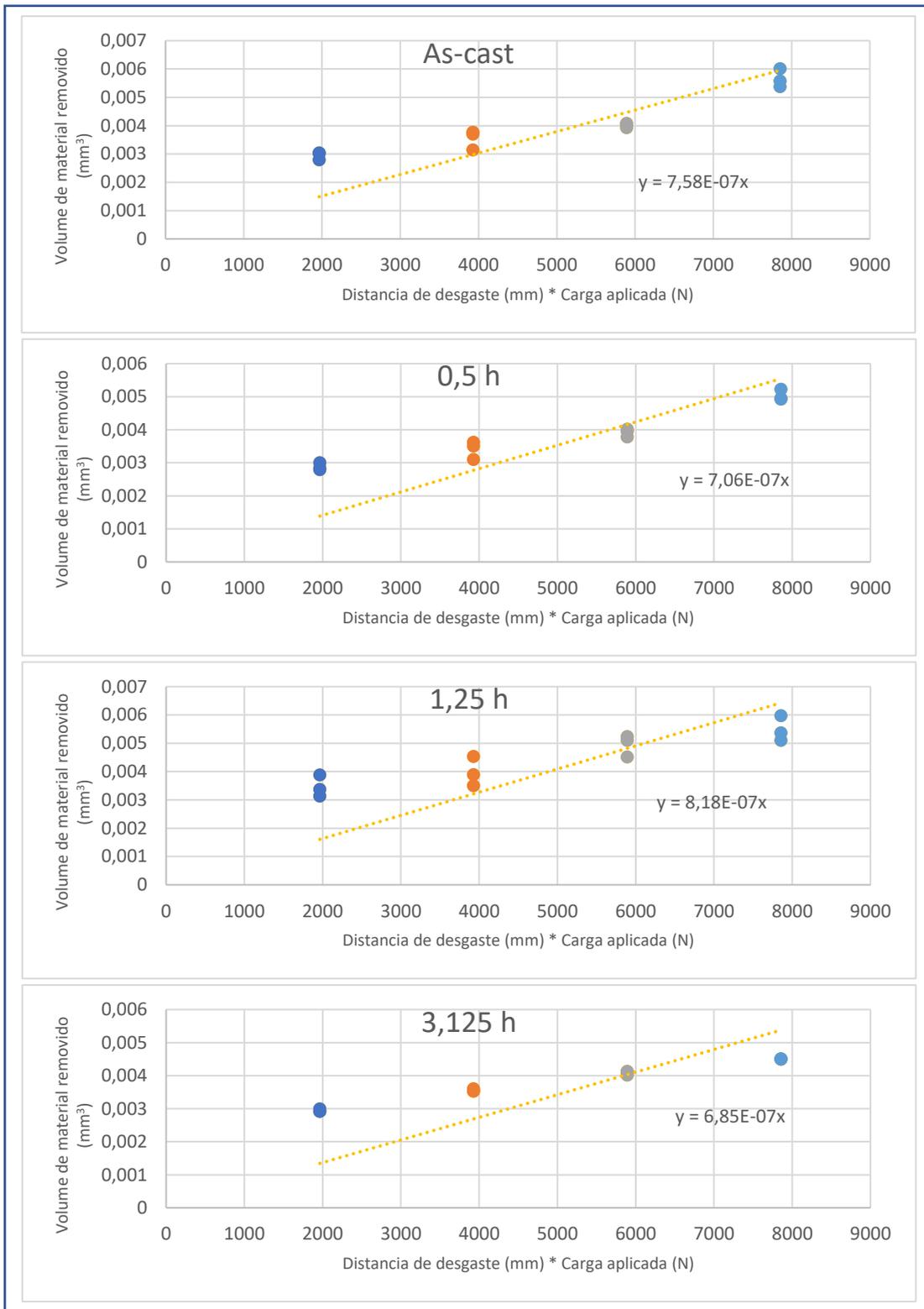


Figura A.3: Gráficos de desgaste para o metal base das amostras com WC e respectiva equação de tendência, onde $m = K_s$.

Anexo B: Resultados dos ensaios de desgaste para o metal base sem reforço

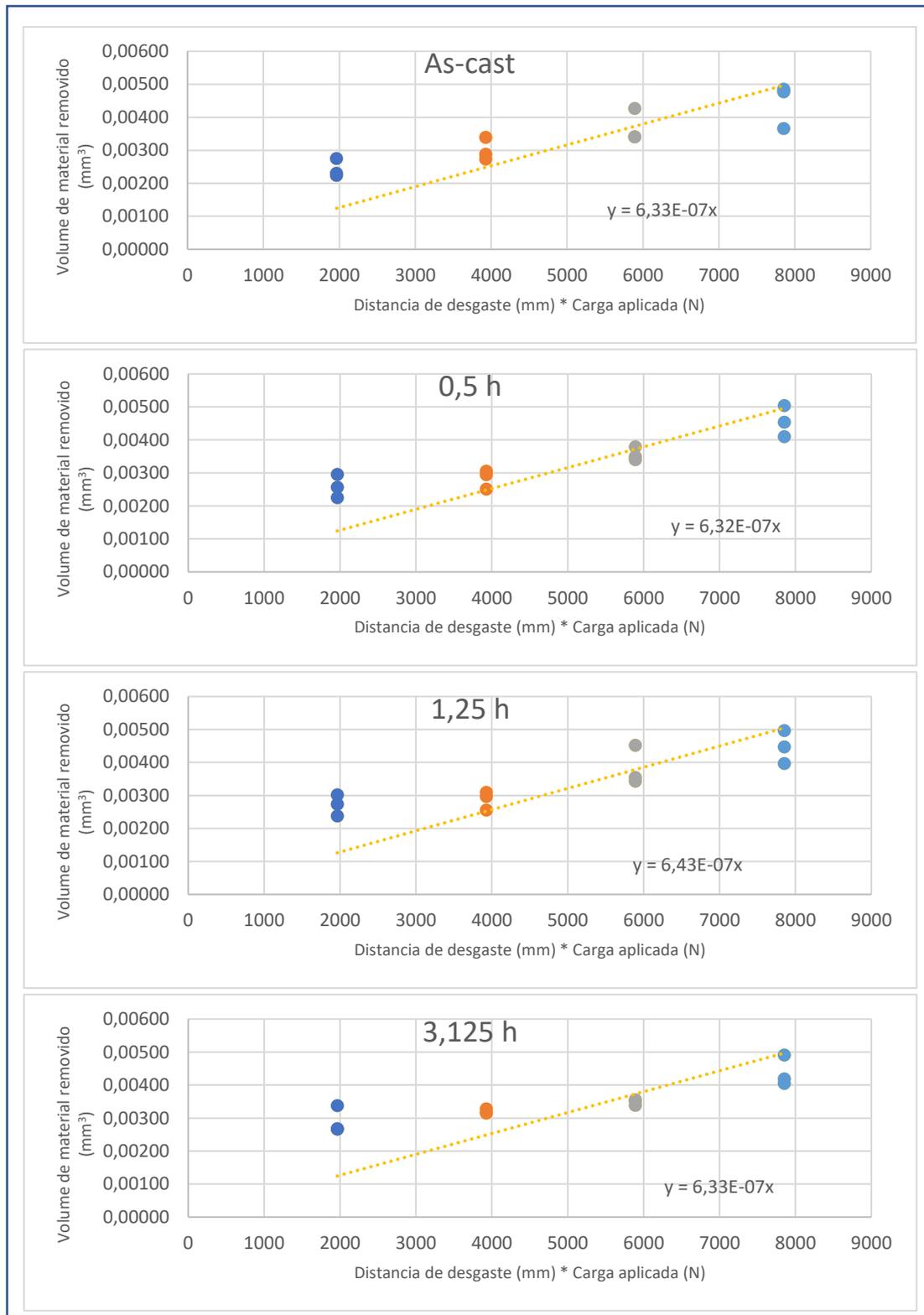


Figura B.1: Gráficos de desgaste para o metal base sem reforço e respetiva equação de tendência, onde $m = K_s$.

Anexo C: Análise microestrutural da interface das amostras reforçadas por TiC

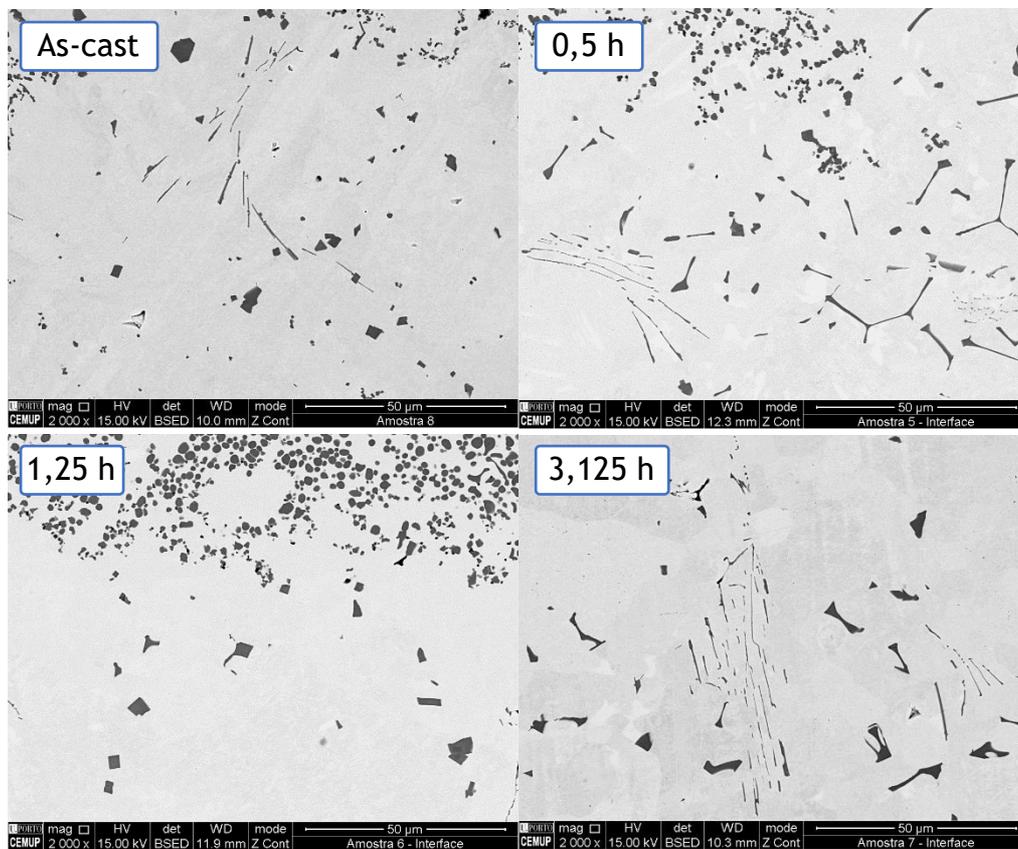


Figura C.1: Imagens SEM da interface nas amostras reforçadas com TiC após estágios crescentes de normalização (ampliação 2000x).

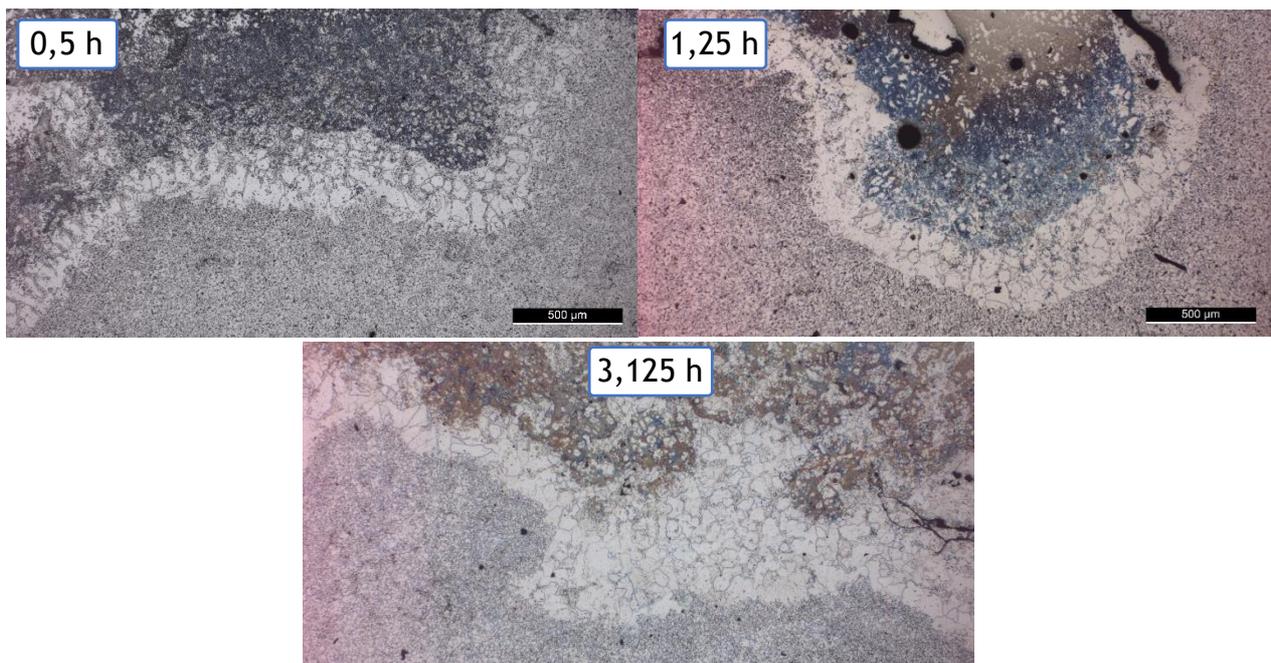


Figura C.2: Microestruturas da zona de reforço dos compostos com TiC após estágios crescentes de normalização (nital 4%, ampliação 50x)

Anexo D: Resultados dos ensaios de desgaste para as amostras reforçadas por TiC

- Zona do reforço

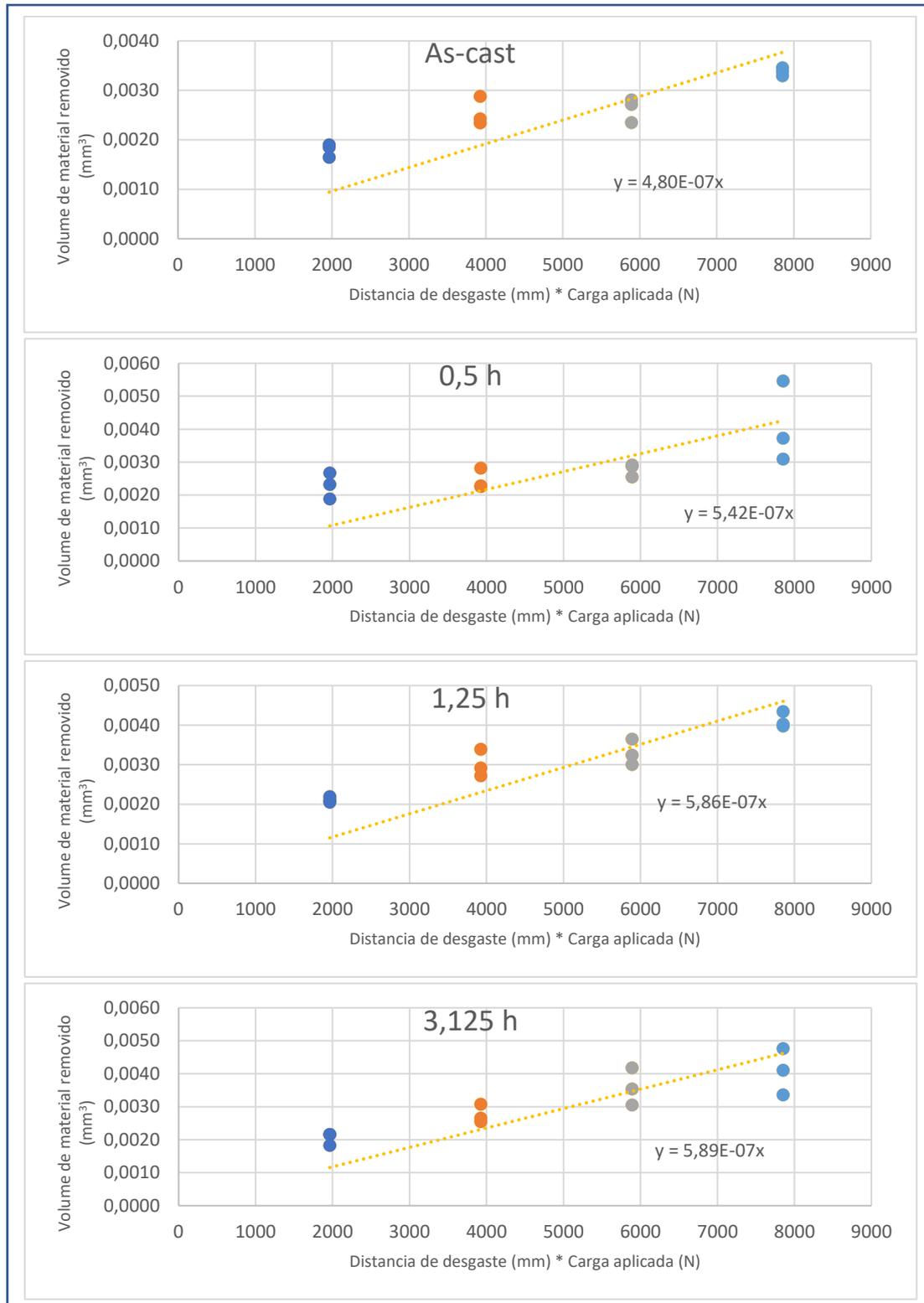


Figura D.1: Gráficos de desgaste para o reforço das amostras com TiC e respetiva equação de tendência, onde $m = K_s$.

- **Metal base com reforço**

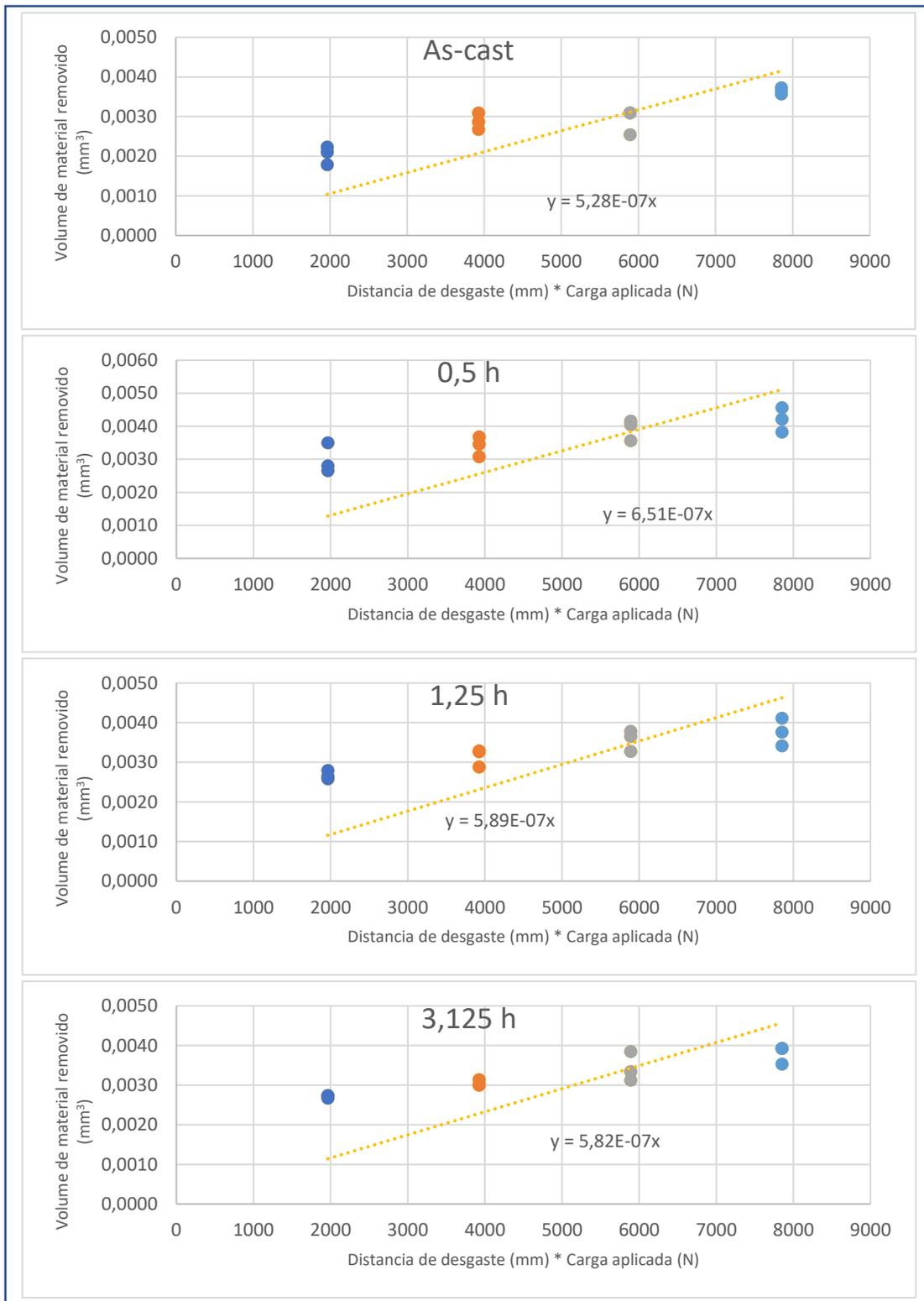


Figura D.2: Gráficos de desgaste para o metal base das amostras com TiC e respetiva equação de tendência, onde $m = K_s$.