

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE CAMPINAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

ESTRUTURA BRUTA DE FUSÃO DE
AÇO-FERRAMENTA CONTENDO NÍOBIO

Autora : Elaine Tereza Makray

Orientador : Ettore Bresciani Filho

Tese submetida à Comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia de Campinas - UNICAMP como parte dos requisitos necessários para obtenção do Grau de DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA.

Campinas, SP - Brasil

Setembro de 1983

24

Ad Zsolt !

AGRADECIMENTOS

Sem dúvida, ao meu orientador Ettore Bresciani Filho pela dedicação e apoio, sem os quais a elaboração do trabalho de tese teria sido muito dificultada.

À Ana Maria Martínez Nazar, pela coorientação e inestimável ajuda no desenvolvimento do trabalho experimental.

Ao Ivan G.S. Falleiros, pela enorme contribuição em análises e discussões, a tal ponto que sem ela a tese não teria a mesma forma final.

À Rita H.B. Jacón cuja dedicação e ajuda no trabalho de metalografia são inestimáveis, mas inestimáveis.

Ao Paulo Roberto Zampieri, pela ajuda na construção do aparelho e intermináveis discussões.

Ao Renato Papaleo, ao Tibério Cescon e ao Wilfried Kurz, também por muitas discussões e sugestões.

As muitas outras pessoas que direta ou indiretamente muito contribuíram para a realização desse trabalho, como a paciência de Zsolt, Milena e João Filipe Makray, os trabalhos de datilografia da Odette Ropello, da Margarida Seixas Maia e da Taka Ota, os de fotografia de João Aídar Filho e do Mário Walter, os de desenho de Marcos Padula e do Wilton Furquim, os de oficina do Edson Aparecido Gil Neto e do Laerte Struziato e companheiros, ah, e a muito mais gente que não lembro agora.

À CBMM - Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração e ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pelo financiamento oferecido.

Ao IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas SA. e a
Eletrometal Aços Fínos SA. pelo fornecimento das amostras de
aço.

Aos meus pais, amigos e amigas . . .

ÍNDICE

	página
Agradecimentos	iv
Resumo	ix
Abstract	xi
CAPÍTULO I - <u>INTRODUÇÃO</u>	
1. Objetivo - - - - -	02
2. Justificativas - - - - -	02
3. Características dos Aços Rápidos - - - - -	06
3.1. Introdução - - - - -	06
3.2. Características gerais dos aços-ferramenta - - -	07
3.3. Desenvolvimento dos aços rápidos - - - - -	11
3.4. Composição química e microestrutura dos aços rápidos	16
3.5. Principais propriedades dos aços rápidos - - - -	26
3.6. Produção e tratamentos térmicos dos aços rápidos -	29
3.6.1. Produção - - - - -	29
3.6.2. Tratamentos térmicos - - - - -	32
3.7. Resumo das principais aplicações dos aços rápidos -	40
4. O Nióbio como Substituto dos Elementos de Liga em Aços-Ferramenta - - - - -	42
5. Referências do Capítulo I - - - - -	54
CAPÍTULO II - <u>SOLIDIFICAÇÃO DOS AÇOS RÁPIDOS</u>	
1. Introdução - - - - -	59
2. Análise Térmica - - - - -	60
3. Diagramas de Fase - - - - -	70
4. Processo de Solidificação - - - - -	91
4.1. Reação de precipitação da ferrita δ e subsequente	

transformação no eutetóide δ - - - - -	98
4.2. Reação peritética - - - - -	102
4.3. Reação de formação dos carbonetos - - - - -	108
4.4. Influência do teor dos elementos de liga e da variação de velocidade de resfriamento na mor- fologia dos aços rápidos ao molibdênio - - - - -	114
4.4.1. Influência na reação de precipitação dos carbo- netos - - - - -	114
4.4.2. Efeito dos elementos de liga na solidificação dos aços rápidos - - - - -	129
4.4.3. Influência dos tratamentos térmicos - - - - -	138
4.4.4. Influência do nióbio como elemento de liga - - - - -	144
5. Resumo da Teoria sobre Crescimento de Eutéticos - - - - -	150
5.1. Introdução - - - - -	150
5.2. Conceito de zona de crescimento conjunto - - - - -	152
6. Referências do Capítulo II - - - - -	165

CAPÍTULO III - DESCRIÇÃO DAS EXPERIÊNCIAS

1. Objetivos das Experiências - - - - -	174
1.1. Estudo do aço rápido de referência - - - - -	174
1.2. Estudo do aço rápido M2 modificado pela substitui- ção total do tungstênio por nióbio (06) e também pela substituição parcial do tungstênio por nió- bio (24 e 33) - - - - -	175
2. Projeto e Construção do Aparelho para Análise Térmica - - - - -	177
3. Preparação dos Corpos de Prova - - - - -	186
4. Métodos de Ensaio - - - - -	187
4.1. Fusão e solidificação das amostras - - - - -	187
4.2. Obtenção de amostras por congelamento - - - - -	190

4.3. Métodos de análise da microestrutura - - - - -	191
5. Referências do Capítulo III - - - - -	196

CAPÍTULO IV - APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

1. Estudo de Método de Análise como Aço de Referência -	198
1.1. Introdução - - - - -	198
1.2. Ensaio com o aço rápido tipo M2 - - - - -	198
1.2.1. Curva de solidificação - - - - -	199
1.2.2. Microestrutura - - - - -	202
2. Influência da Substituição de Tungstênio por Nióbio - -	205
2.1. Curvas de resfriamento - - - - -	205
2.2. Microestruturas - - - - -	206
2.2.1. Estrutura bruta de fusão - - - - -	206
2.2.2. Estrutura das amostras congeladas - - - - -	228
2.3. Sequência e mecanismo de solidificação - - - - -	255
3. Influência do Teor Relativo Tungstênio/Nióbio - - -	260
3.1. Curvas de resfriamento - - - - -	260
3.2. Microestrutura - - - - -	264
3.2.1. Estrutura bruta de fusão - - - - -	264
3.2.2. Estrutura das amostras congeladas - - - - -	264
3.3. Sequência de solidificação - - - - -	286
4. Referências do Capítulo IV - - - - -	290

CAPÍTULO V - CONCLUSÕES E LINHAS DE PESQUISA DECORRENTES

Conclusões - - - - -	292
Sugestões para Trabalhos Futuros - - - - -	295

RESUMO

O desenvolvimento tecnológico e a crise dos metais forçam os pesquisadores a procurarem soluções alternativas para os materiais até agora utilizados. O nióbio, por ser um metal relativamente abundante, surge como uma opção viável de elemento substitutivo em vários setores. Um deles, ainda em fase de exploração, é o dos aços-ferramenta. Para que se conheça qual a melhor forma de atuação desse metal como elemento de liga, é necessário estudar como se desenvolve o processo de solidificação de um novo aço produzido. Para tanto, foi construído um aparelho de análise térmica, e os aços analisados foram o aço rápido do tipo M2 como referência e três aços modificados, onde o tungstênio foi total ou parcialmente substituído por nióbio. As técnicas de análise utilizadas foram a análise térmica (onde o comportamento da amostra durante o resfriamento a uma velocidade pré-determinada é registrado através de uma curva tempo-temperatura, depois que a amostra é aquecida, fundida e superaquecida) e o congelamento de amostras em temperaturas convenientes, de maneira a correlacionar microestrutura com as reações observadas na curva de solidificação. Esses métodos permitiram a sugestão das reações de solidificação e do mecanismo através do qual elas se manifestam.

Verificou-se que a substituição total de tungstênio por nióbio transforma a estrutura do aço rápido M2 num eutético de ferrita e carboneto de nióbio, com uma fase idiomórfica primária de carboneto de nióbio e outra de contorno de grão,

composta de carbonetos e intermetálicos dos outros elementos de liga. A solidificação se dá numa faixa bem estreita de temperaturas, de tal forma que a liga se comporta como um eutético de fases complexas. O mecanismo de solidificação proposto é baseado no conceito de zona de crescimento conjunto.

A substituição parcial do tungstênio por nióbio resultou em aços que se comportam durante o resfriamento de forma semelhante aos aços rápidos, pois a solidificação se dá em várias reações.

ABSTRACT

Technological development and shortage of metals require new alternatives for materials in current use. Niobium is one of the metals in abundance nowadays, and its utilization is conquering many fields. One of them, being still in exploration, is the tool steels sector.

In order to get a better understanding on how to make substitutions of the many alloy elements in steel by niobium, it is necessary to know how the solidification process develops. To attain this objective, which is the main reason of this work, a thermal analysis apparatus was built. The steel in study was the M2 type high speed steel, where tungsten was partial and totally substituted by niobium. The techniques employed were thermal analysis (where the sample is heated, melted and after a superheating, is left to cool and solidify in a pre-determined rate, with its time-temperature curve registered), and freezing of samples at convenient temperatures, so that the microstructural changes could be analysed during the cooling process. These studies resulted in a proposition for the reaction sequence and mechanism of solidification for the modified steels.

It was verified that the total substitution of tungsten by niobium transforms the M2 high speed steel in a ferrite-niobium carbide eutectic, with a primary niobium carbide isomorphous phase and a grain boundary phase constituted of other alloy carbide and intermetallics. The solidification mechanism suggested is based in the coupled zone concept.

The partial substitution of tungsten by niobium resulted in steels that behave in the same way as high speed steels, in the sense of the solidification process developing in many reactions.

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

1. Objetivo
2. Justificativas
3. Características dos aços rápidos
4. O nióbio como elemento de liga alternativo
5. Referências

1. OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo estudar o processo de solidificação e a microestrutura resultante de aços rápidos contendo nióbio como substituto parcial ou total do tungstênio, de forma a correlacionar a morfologia com a sequência de reações de solidificação dos aços modificados.

2. JUSTIFICATIVA DE UTILIZAÇÃO DO NIÓBIO COMO ELEMENTO DE LIGA ALTERNATIVO

O desenvolvimento e formulação dos aços rápidos data de uma época em que a crise de escassez dos materiais ainda não se fazia sentir. Atualmente, as pesquisas estão se dirigindo no sentido de diminuir ou pelo menos de substituir os metais que estão em risco de ter as suas reservas significativamente reduzidas a curto e médio prazos. PRATES⁽¹⁾, KEOWN⁽²⁾ e VAN VLACK⁽³⁾ entre outros, em análises recentes, observam que será necessário utilizar toda a imaginação e criatividade no sentido de se ajustar o desenvolvimento tecnológico às reservas existentes em todos os setores, não só no de materiais. Na área dos metais, um exercício de previsão dos prazos estimados para a exaustão das reservas conhecidas de alguns materiais (conforme Tabela 1.1) mostra que as reservas dos principais elementos de liga dos aços rápidos (W, Mo e V) tem cerca de 50 a 200 anos para se consumirem, na atual taxa de demanda. Como solução, é necessário que se promova a substituição dos metais superutilizados, aliada à reciclagem racional de material disponível. Porém, para que a substituição seja

possível, é necessário identificar quais são os requisitos tecnológicos para que essa mudança possa ser implantada. Entre esses, pode-se citar⁽³⁾ :

- a) a adaptação do material alternativo ao produto final,
- b) a reformulação do projeto do produto final para acomodar as características diferentes do material alternativo,
- c) a modificação do processo de produção e das ferramentas necessárias,
- d) a aplicação de testes completos para verificação da possibilidade de substituição. Esses testes tanto podem ser de natureza prática, onde o material alternativo é posto diretamente nas condições de serviço, quanto de natureza teórica, onde as consequências de uma alteração são estudadas a nível científico.

O nióbio, por ser um metal de emprego relativamente recente, ainda está na fase de desenvolvimento de utilização. Como se verifica na tabela 1.1, o seu suprimento está garantido por um período de tempo bem superior ao dos outros metais de uso mais comum.

Nas décadas de 20 e 30 houve uma tentativa de introdução de nióbio em aços inoxidáveis e aços ferramenta e, embora tais aços apresentassem um desempenho que se equiparava aos aços equivalentes sem nióbio, não houve uma aceitação real desses novos aços, provavelmente porque na época não havia uma grande vantagem em termos econômicos⁽⁴⁾. Apesar disso, o aço 347 é utilizado até hoje. Atualmente o nióbio vem sendo introduzido como substituto de elementos de liga numa grande variedade de aços, devido à sua disponibilidade no mercado e seu custo

relativamente baixo⁽⁵⁾ (tabela 1.2).

A preparação de ligas com diversos teores de tungstênio e nióbio foi realizada no IPT, sendo verificado que a variação da microestrutura bruta de fusão e, por consequência, das propriedades mecânicas, foi bastante grande. Tornou-se então necessário um estudo mais aprofundado do mecanismo de atuação do nióbio nos aços rápidos, com vistas a se poder introduzir modificações futuras na composição e produzir uma liga comercialmente viável.

Não se tentou analisar o comportamento dos diferentes elementos de liga a partir de pequenas adições a um aço carbono simples, pois esse método torna-se quase inviável devido ao grande número de combinações possíveis. A quantidade de elementos de liga, em teores relativamente elevados, fez com que se optasse por uma análise comparativa com trabalhos semelhantes encontrados na literatura.

Tabela 1.1 - Prazos estimados para a exaustão das reservas atualmente conhecidas de alguns metais ⁽¹⁾.

Prazos a partir de 1980 (em anos)					
10 a 20	20	50	50 a 200	200 a 400	400 a 600
estanho	cobre		tungstênio	cromo	ferro
prata	zinco		molibdênio	níquel	manganês
mercúrio	chumbo		vanádio	cobalto	titânio
ouro	platina		antimônio	alumínio	nióbio

Tabela 1.2 - Custo dos principais elementos de liga dos aços rápidos em fevereiro de 1983 (cotação média) ⁽⁵⁾.

Fe - liga	Fe-liga (Cr\$/kg)	% elemento de liga média	elemento de liga (preço aproximado) (Cr\$/kg)	custo relativo elemento liga: nióbio
Fe-Mo	5.600	60	9.300	7,7
Fe-W	5.800	40	14.500	12,1
Fe-V	7.600	60	12.770	10,6
Fe-Cr	250	60	420	0,35
Fe-Nb	700	60	1.200	1

3. CARACTERÍSTICAS DOS AÇOS RÁPIDOS

3.1 - Introdução

Os aços-ferramenta são aços carbono e aços-liga que apresentam características especiais de resistência mecânica - particularmente dureza e resistência ao desgaste - necessárias à sua utilização na constituição de ferramentas de produção. Essas ferramentas operam em condições variadas de temperatura e de solicitação mecânica (estática e dinâmica), em contato com diferentes materiais das peças sob fabricação, lubrificantes e refrigerantes do processo.

A divisão em categorias (segundo a classificação AISI-SAE) é feita de acordo com algumas de suas características principais, ou seja, esses aços são agrupados nos tipos seguintes (designação principal entre parênteses)^(6,7):

aços temperáveis em água (W); aços resistentes ao choque (S); aços para trabalho a frio, temperáveis em óleo (O), temperáveis ao ar (A), com alto carbono e alto cromo (D); aços para trabalho a quente, à base ou de cromo ou de tungstênio ou de molibdênio (H); aços especiais, de baixa liga (L), com carbono e tungstênio (F) e para moldes (P); e os aços rápidos, ao tungstênio (T) e ao molibdênio (M).

Os vários tipos de aços disponíveis para ferramentas diferem significativamente em propriedades e finalidades. O comportamento em relação aos tratamentos térmicos também é diferente de tipo para tipo.

Normalmente, a resistência ao desgaste aumenta com o teor de carbono e com a dureza. Essa última propriedade é favorecida por certos elementos formadores de carbonetos como vanádio, tungstênio, molibdênio e cromo. A tenacidade máxima está usualmente associada com durezas intermediárias e teores moderadamente baixos de elementos de liga. Por outro lado, os aços duros, para corte ou resistentes ao desgaste, tem uma tenacidade usualmente baixa. Teores em liga médios ou elevados são necessários para que a dureza se mantenha em temperaturas elevadas, como nos aços para matriz em trabalho a quente.

3.2 - Características gerais dos aços ferramenta

Os aços do tipo W (temperáveis em água) tem um baixo teor em liga, o que resulta após tratamento térmico numa peça com a camada superficial endurecida e fina com um centro tenaz. São aços temperados em água ou solução salina, e estão sujeitos a empenamento ou fissuração durante o tratamento térmico. Se aquecidos excessivamente durante o serviço (em temperaturas a cerca de 180°C ou acima) amolecem rapidamente perdendo suas propriedades. O vanádio é adicionado em alguns tipos com a finalidade de melhorar levemente a uniformidade de endurecimento, de deixar a estrutura com um tamanho de grão menor e com uma tenacidade melhor numa faixa mais ampla de condições de tratamento térmico. O cromo é adicionado em outros tipos para aumentar ligeiramente a profundidade de endurecimento. Esses aços são utilizados em lotes pequenos de produção, em todos os tipos de ferramentas e matrizes. A capa

cidade de endurecer em pequena profundidade os torna adaptáveis particularmente para matrizes de trabalho a frio.

Os do tipo S (resistentes a choque) contêm menos carbono e um teor de liga mais alto, tendo em consequência maior tenacidade que os do tipo W, porém com resistência ao desgaste mais baixa. São utilizados em ferramentas sujeitas a choque, como punções, ferramentas pneumáticas, talhadeiras, lâminas de tesoura. Devido aos requisitos de temperatura de austenitização moderadamente alta e resfriamento rápido, esses aços estão sujeitos a empenar durante o tratamento térmico.

Os do tipo O (para trabalho a frio) tem uma temperabilidade maior, e são temperados em óleo. Sofrem, portanto, menos distorções durante o tratamento térmico do que os temperáveis em água. Em muitos casos esses aços endurecem por toda a seção, embora a sua principal vantagem seja a de não empenar e possuir uma suscetibilidade menor a fissuras durante o tratamento térmico, especialmente se na ferramenta existem cantos vivos ou seções irregulares.

Os do tipo A (para trabalho a frio, temperáveis ao ar) sofrem um mínimo de empenamento durante o tratamento térmico, tendo nesse sentido um comportamento melhor do que os temperáveis em óleo. Matrizes fabricadas de aço tipo O que poderiam fissurar durante a têmpera em óleo, podem ser manuseadas com segurança quando são de aço tipo A, principalmente as de forma complicada.

Os do tipo D (trabalho a frio, com altos teores de

carbono e cromo), são mais resistentes ao desgaste que os do tipo A, e são utilizados quando existe a necessidade de matrizes para longo tempo de trabalho. Devido ao fato desses aços serem muito resistentes ao desgaste, há uma grande dificuldade em usiná-los e esmerilhá-los devendo-se, portanto, deixar o mínimo possível de trabalho de usinagem para após o tratamento térmico. Como esse tipo de aço é resfriado ao ar, há poucos problemas com empenamento ou fissuração durante tratamento térmico.

Os do tipo H (trabalho a quente) tem elementos de liga base como cromo, tungstênio e molibdênio. Os do tipo ao cromo são temperáveis ao ar, sofrendo pouca distorção durante o tratamento térmico, enquanto que os baseados em tungstênio e molibdênio são temperáveis em ar ou óleo, exibindo uma tendência maior para empenar quando temperados em óleo. Ferramentas feitas desse tipo de aço tem uma resistência ao desgaste moderada, porém são muito mais resistentes ao amolecimento pelo calor do que os tipos anteriores. Os aços ao molibdênio e ao tungstênio são geralmente mais resistentes ao calor do que os ao cromo, embora sejam mais susceptíveis a choque térmico. Uma grande variedade de ferramentas para trabalho a quente é feita desses aços, como matrizes para fundição sob pressão, partes de prensas de extrusão e outros tipos de matrizes para aplicações que envolvam trabalho a quente e choque mecânico.

Os do tipo L (especiais de baixa liga) tem a característica de endurecer em maior profundidade que os aços do ti-

po W, com propriedades semelhantes aos aços mais simples do tipo O. São aços para ferramentas de uso geral, embora tenham uma tendência maior de empenar durante o tratamento térmico. Um dos aços do tipo L contém níquel, tendo maior tenacidade em detrimento da resistência ao desgaste.

Os do tipo F (especiais ao carbono e tungstênio) são denominados aços de acabamento e tem uma resistência ao desgaste relativamente alta quando temperados em água. São, portanto, difíceis de serem usinados e esmerilhados. A sua aplicação é limitada a matrizes para trefilação a frio de arames, barras ou tubos, e ferramentas de acabamento.

Os do tipo P (especiais para moldes), tem pouca aplicação além de aço para moldagem de plásticos. A usinabilidade desses aços diminui com o aumento do teor de ligas, e os tipos que contém níquel apresentam uma tenacidade maior que a dos outros.

Os aços rápidos do tipo T e do tipo M são utilizados como ferramentas para corte de metal. Adiciona-se vanádio e carbono em algumas categorias para aumentar a resistência ao desgaste, e cobalto em outras para aumentar a dureza a quente, embora isso resulte numa diminuição de tenacidade. Como o aço base do presente trabalho pertence a esse tipo de aços ferramenta (é o aço rápido tipo M2), eles serão descritos com maiores detalhes com referência a propriedades, usos e tratamentos térmicos.

As ferramentas e elementos de máquinas manufaturados de aços-ferramenta estão sujeitos frequentemente a tensões elevadas em operação. Além disso, a peça metálica ainda conserva algumas tensões internas resultantes da fabricação e do tratamento térmico. Para minimizar os efeitos das tensões internas deve-se, sempre que possível, eliminar os cantos vivos; a peça deve ser projetada com seções uniformes de maneira que todas as partes resfriem com aproximadamente a mesma velocidade durante o tratamento térmico. Durante a fabricação, pode-se formar uma camada superficial descarbonetada, que deve ser eliminada antes dos tratamentos térmicos para evitar fissuras durante a têmpera, além de não prejudicar o desempenho da ferramenta durante o uso.

3.3. - Desenvolvimento dos aços rápidos

Quando o desenvolvimento das técnicas de fabricação de aço permitiu que ele se tornasse facilmente disponível para aplicações estruturais, os problemas associados com o seu corte se tornaram cada vez mais prementes. A madeira, que até então era o material utilizado para fins estruturais, era fácil de ser trabalhada. Porém, cortar e furar aço-carbono com ferramentas de aço-carbono não dava muito resultado: as bordas cortantes das ferramentas perdiam rapidamente sua dureza, devido ao calor gerado por atrito durante as operações de usinagem.

Essa situação levou os metalurgistas a investigarem vários tipos de ligas. As pesquisas de MUSHET⁽⁸⁾ em 1861, levaram à definição de um aço-liga com a seguinte composição:

Elemento	C	Mn	W
%	2	2,5	7

Esse aço, entretanto, não aumentou muito o desempenho das ferramentas em oficinas. A sua capacidade de cortar era sem dúvida superior a dos aços-carbono, mas o incremento de qualidade era tão pequeno que não chegou a significar um passo decisivo nas pesquisas. Esse aço tem, entretanto, uma certa importância histórica, pois representa um dos primeiros aços-liga, e foi o precursor do que viria a ser um aço rápido.

O primeiro aço rápido foi desenvolvido por TAYLOR e WHITE⁽⁹⁾, em 1898. A principal contribuição desse trabalho não foi a composição do aço que foi selecionada por eles, e sim o desenvolvimento de um método de tratamento térmico. TAYLOR e WHITE verificaram que um aço do tipo do MUSHET adquiria uma capacidade de corte excelente se a temperatura de austenitização fosse mais alta do que a utilizada até então. Verificaram também que a capacidade de corte aumentava à medida que essa temperatura se elevava, chegando a um máximo logo abaixo do ponto de fusão (aproximadamente 1200°C).

A composição do aço sugerida por TAYLOR e WHITE foi a de :

Elemento	C	Si	Mn	Cr	W
%	1,85	0,15	0,30	3,8	8,0

No desenvolvimento das pesquisas combinou-se carbono, cromo e tungstênio em vários teores, a fim de procurar o me-

lhor desempenho das ferramentas de corte.

O aço rápido que iria dominar o mercado por muito tempo apareceu em 1903⁽¹⁾, e foi o protótipo dos aços rápidos modernos, cuja composição era:

Elemento	C	Cr	W
%	0,70	4,0	14,0

O estágio de desenvolvimento seguinte, que ainda está em progresso, envolve a introdução de quantidades variáveis de novos elementos nos aços rápidos.

Em 1904, MATHEWS⁽¹⁾ mostrou que a adição de vanádio melhorava o desempenho, recomendando a adição de 1% desse elemento no aço. O primeiro aço com vanádio que teve sucesso comercial foi um cuja formulação continha 9% Mo e 2% V. Após a Segunda Grande Guerra, alguns aços ao tungstênio e ao molibdênio chegaram a apresentar 4 a 5% V⁽¹⁰⁾.

A adição de enxofre aos aços ferramenta para melhorar a usinabilidade foi iniciada em princípios da década de quarenta, e aos aços rápidos, na década de cinquenta⁽¹⁰⁾. Nessa mesma época, a melhoria das condições de controle de processos metalúrgicos de fundição e tratamento térmicos permitiu que o teor de elementos de liga, assim como a relação carbono : elementos de liga pudessem ser aumentados, o que teve como consequência aços-rápidos com dureza de até 70 Rockwell C⁽¹²⁾.

No início, os aços rápidos eram fabricados em fornos de cadinho, mas em 1906⁽¹⁰⁾ foi introduzido o método de fusão elétrica, que foi substituindo gradualmente o método por cadinho, empregado quase que de forma artesanal. Nesse mesmo ano, foi desenvolvido um aço rápido tendo uma composição que ape-

sar do baixo teor de vanádio corresponde à atual categoria AISI tipo T1 ou seja⁽¹⁰⁾ :

Elemento	C	Cr	V	W
%	0,67	4,0	0,3	18,9

O passo seguinte mais significativo no desenvolvimento dos aços rápidos foi a introdução do cobalto como elemento de liga, aumentando bastante a capacidade de corte da ferramenta. Tal se deu em 1912, quando BECKER⁽¹³⁾ propôs a adição de 3 a 5% Co. Em 1923 esse teor foi elevado para aproximadamente 12%.

Por muitos anos, a composição dos aços rápidos foi baseada no tungstênio, e o suprimento desse metal tinha função estratégica na produção dos aços. Durante as duas Grandes Guerras, a situação do suprimento de tungstênio, que já era instável, ficou bastante desequilibrada, afetando tanto o preço quanto a quantidade disponível desse metal. Tornou-se necessário, então, pesquisar novos tipos de aços rápidos que contivessem um baixo teor desse elemento.

Anteriormente, por volta do início do século, TAYLOR⁽⁹⁾ já havia sugerido que o tungstênio poderia ser substituído por molibdênio. A regra seria que 2% em peso de tungstênio seria equivalente, em termos de desempenho, a 1% de molibdênio. No entanto, esse fato não foi muito utilizado, embora durante a Primeira Guerra um aço contendo 8% Mo e 2% W foi desenvolvido, apesar de não ter a credibilidade dos usuários de aços para ferramentas. A razão principal dessa receptividade negativa é que os aços rápidos ao molibdênio mos-

tram uma tendência maior à descarbonetação, além duma maior sensibilidade ao superaquecimento. Quando a disponibilidade do tungstênio voltou ao normal, após o fim da Primeira Grande Guerra, os aços da categoria T (ao tungstênio) voltaram a ser os mais utilizados.

O uso de molibdênio foi estimulado quando grandes depósitos foram descobertos nos Estados Unidos, por volta de 1930. O aço rápido AISI tipo M2, que é o mais utilizado da categoria M (ao molibdênio), data dessa época.

Quando irrompeu a Segunda Guerra Mundial em 1939, houve novamente racionamento de tungstênio, o que obrigou os consumidores a utilizar novamente os aços ao molibdênio. Desta vez, no entanto, esses aços acabaram por conquistar o mercado. Uma das razões foi o fato de que no intervalo entre as duas Grandes Guerras foram desenvolvidas técnicas de tratamentos térmicos que eliminavam os dois pontos fracos dos aços ao molibdênio, ou seja, os riscos de descarbonetação e superaquecimento. Tal se deu pelo desenvolvimento de fornos com banhos de sal, aquecidos eletricamente, em substituição aos fornos a combustível. Além do mais, apareceram no mercado instrumentos mais precisos, permitindo o melhor controle das temperaturas desses banhos de sal.

Os aços rápidos ao molibdênio foram conquistando mercado aos poucos, desde o início da década de 40, ocupando as áreas anteriormente dominadas pelos aços ao tungstênio. Atualmente existe uma grande variedade de aços rápidos disponíveis comercialmente.

3.4 - Composição química e microestrutura dos aços rápidos

Aços rápidos são aços-ferramenta de alta liga de tungstênio, molibdênio, cromo, vanádio e cobalto, assim designados pela sua capacidade de usinar metais com velocidades de corte maiores do que as possíveis com aços ferramenta ao carbono ou de baixa e média ligas.

A capacidade de corte de uma ferramenta de aço rápido não se altera mesmo quando a temperatura do gume, por efeito do atrito provocado pelo trabalho de usinagem, atinge 550 a 600°C. Essa característica do aço rápido permite o uso de ferramentas durante períodos contínuos, relativamente longos, sem alteração dos ângulos de corte.

Os tipos convencionais de aços rápidos estão representados, quanto à sua composição nominal, na tabela 1.3. Em princípio, há duas categorias de aços rápidos: a categoria "T", que compreende os tipos predominantemente ao tungstênio, e a categoria "M", dos tipos predominantemente ao molibdênio. Por sua vez, essas duas categorias podem ser divididas em duas subcategorias contendo cobalto. Os aços rápidos contêm ainda cromo e vanádio. Aos tipos indicados na tabela 1.3 têm-se juntado recentemente outros, que serão apresentados adiante.

Pela tabela 1.3 nota-se que todos eles apresentam teor elevado de carbono e de elementos de liga (o teor de tungstênio pode chegar a 20%, molibdênio até 8-9%, vanádio até 5% e cobalto até 12%, quando presente).

Todos os aços rápidos, podem endurecer a um mínimo de dureza 63 Rockwell C⁽¹³⁾.

Tabela 1.3 - Composição nominal dos aços rápidos⁽¹⁴⁾

AISI	C	Cr	Mo	W	V	Co
Tipo ao Tungstênio						
T1	0,70	4,00	...	18,00	1,00	...
T2	0,85	4,00	...	18,00	2,00	...
T3	1,05	4,00	...	18,00	3,00	...
T4	0,75	4,00	...	18,00	1,00	5,00
T5	0,80	4,00	...	18,00	2,00	7,00
T6	0,80	4,50	...	20,00	1,50	12,00
T7	0,75	4,00	...	14,00	2,00	...
T8	0,80	4,00	...	14,00	2,00	5,00
T9	1,20	4,00	...	18,00	4,00	...
T15	1,50	4,00	...	12,00	5,00	5,00
Tipo ao Molibdênio						
M1	0,80	4,00	8,50	1,50	1,00	...
M2	0,85	4,00	5,00	6,25	2,00	...
M3	1,00	4,00	5,00	6,00	2,70	...
M4	1,30	4,00	4,50	5,50	4,00	...
M6	0,80	4,00	5,00	4,00	1,50	12,00
M7	1,00	4,00	8,75	1,75	2,00	...
M8	0,80	4,00	5,00	5,00	1,50	1,25 Nb
M10	0,85	4,00	8,00	...	2,00	...
M15	1,50	4,00	3,50	6,50	5,00	5,00
M30	0,80	4,00	8,00	2,00	1,25	5,00
M34	0,90	4,00	8,00	2,00	2,00	8,00
M35	0,80	4,00	5,00	6,00	2,00	5,00
M36	0,80	4,00	5,00	6,00	2,00	8,00

Os efeitos individuais dos elementos de liga de forma resumida, são os seguintes⁽¹⁵⁻¹⁷⁾:

Carbono - o carbono é importante para a transformação martensítica, o processo de endurecimento e a dureza final do aço. É o elemento formador dos carbonetos complexos que conferem aos aços rápidos suas propriedades especiais. Normalmente seu teor varia entre 0,70 a 1,30% (podendo chegar a 1,60%). À medida que o teor de carbono aumenta, aumenta a formação de carbonetos complexos, o que possibilita a obtenção de melhores dureza e resistência ao desgaste finais. Por outro lado, carbono mais elevado causará uma maior retenção da austenita no estado temperado, o que exigirá um maior número de ciclos de revenido. A dureza aumenta rapidamente com teores de carbono até 1%, sendo que acima dessa concentração um aumento sensível da dureza é pouco notado, afetando mais a ductilidade e a forjabilidade, que diminuem. Como as temperaturas dos tratamentos térmicos dos aços rápidos são altas, deve-se tomar cuidado para que o teor de carbono na superfície do aço não seja alterado, quer por descarbonetação quer por carbonetação. A descarbonetação é evidentemente desvantajosa, porque a dureza do gume cortante das ferramentas será menor além de apresentar trincas de têmpera. A carbonetação, pelo contrário, poderá ser vantajosa, sobretudo se a resistência ao desgaste for uma exigência importante.

Tungstênio e Molibdênio - o tungstênio está sempre presente nos aços rápidos. O molibdênio é introduzido como

substituto gerando a outra classe de aços rápidos. Ambos formam o carboneto M_6C , (M = metal) responsável pela elevada resistência ao desgaste e dureza a quente desses aços. Como o molibdênio tem um peso atômico menor que o do tungstênio (cerca de metade), ao ser adicionado na mesma porcentagem em peso, produzirá o dobro de átomos para ligar-se ao carbono do aço. Nessas condições, usa-se 1% de molibdênio para se substituir 1,6% a 2,0% de tungstênio. Adições de até 15% de tungstênio melhoram notavelmente a dureza a quente; a eficiência de corte cresce linearmente com o teor de tungstênio até 20%. Esse elemento forma também um carboneto duplo, tornando-se um dos elementos efetivos no mecanismo de endurecimento secundário, devido a formação de precipitados de M_2C . A medida que o teor de tungstênio aumenta, a quantidade desse elemento e de carbonetos complexos dissolvidos na matriz austenítica também cresce. É importante observar que se o teor de carbono se mantiver constante, quantidades crescentes de tungstênio promoverão o reaparecimento de ferrita, causando a sua permanência em grandes quantidades à temperatura do resfriamento, após a têmpera. Isso faz com que a dureza caia abruptamente. O molibdênio se comporta de mesma maneira, tendo como desvantagem uma maior tendência à descarbonetação nos aços em que está presente, exigindo um maior controle nas operações de tratamento térmico. A austenita residual desses aços rápidos ao molibdênio é menos estável que a dos aços ao tungstênio, resultando em temperaturas de revenido ligeiramente inferiores. Do mesmo modo, a dureza a quente é ligeiramente inferior.

Vanádio - esse elemento é adicionado usualmente na faixa de 2 a 3%, podendo chegar a 5% para aplicações especiais. O teor de vanádio precisa acompanhar bem de perto o teor de carbono: para cada 1% de vanádio adicionado, precisa-se aumentar o teor de carbono em 0,25%, isso porque há uma faixa estreita de composição onde as propriedades são satisfatórias. Quando o teor de carbono é fixo, o de vanádio, acima de um certo limite, causa rápida queda da dureza do aço, pela formação crescente de apreciáveis quantidades de ferrita. Maiores adições de carbono criam dificuldades no forjamento e problemas pela retenção da austenita. O carboneto de vanádio é o carboneto mais duro encontrado nos aços rápidos. Os aços com alto teor de carbono e vanádio, que formam grande quantidade desse carboneto extra-duro, conhecidos também como aços super rápidos, são os que possuem melhor resistência ao desgaste, donde a sua grande eficiência de corte. Essa grande resistência ao desgaste torna, entretanto, esses aços mais difíceis de serem afiados devendo-se, preferivelmente, afiá-los com rebolos impregnados de diamante.

Cromo - esse elemento aparece nos aços rápidos em teores sempre em torno dos 4%. Esse teor é o que atribui as melhores propriedades, sendo o responsável pela alta temperabilidade dos aços. O cromo, assim como o tungstênio e o molibdênio, retarda a precipitação dos carbonetos quando da têmpera, melhora as propriedades de corte e reduz a oxidação superficial. Esse último é tão importante que a eliminação de cromo aumentaria a tendência à oxidação de um fator 8. O cromo está presente em forma de carbonetos e é o mais solúvel no aço após o

recozimento. Quando se austenitiza o aço para o endurecimento, todo o carboneto de cromo dissolve-se na austenita, tornando-se uma das principais fontes causadoras de martensita na ferramenta, após a têmpera. Ele também inibe a precipitação dos carbonetos durante o endurecimento secundário, sendo que esse efeito faz com que a dispersão de carbonetos na matriz seja fina, e a matriz fique mais rica em elementos de liga.

Cobalto - adições desse elemento são feitas até 15%, mas a faixa usual é de 5 a 10%. Seu principal efeito é aumentar a dureza a quente elevando, em consequência, a eficiência de corte durante as operações de usinagem, quando o gume da ferramenta atinge altas temperaturas. A figura 1.1, por intermédio de curvas de comportamento de aços ao tungstênio, ao tungstênio-cobalto e ao molibdênio a diferentes temperaturas de serviço, comprova essa afirmativa. A adição de cobalto aumenta também a temperatura de endurecimento secundário e permite o uso de velocidades de corte maiores. Entretanto, reduz a tenacidade e a resistência à decarbonetação durante o tratamento térmico. Os aços rápidos com cobalto são considerados excelentes nas operações de desbaste ou de corte muito profundo, sem serem melhores para os cortes de acabamento em que a temperatura não se eleva muito. Em anos recentes, foram criados os aços rápidos ao cobalto de alta dureza, capazes de adquirir mediante tratamento térmico, dureza de 69 a 70 Rockwell C. Os principais tipos estão na tabela 1.4. Esses aços desenvolvem durezas de serviço fora do comum, além de retenção da dureza a temperaturas mais elevadas, permitindo

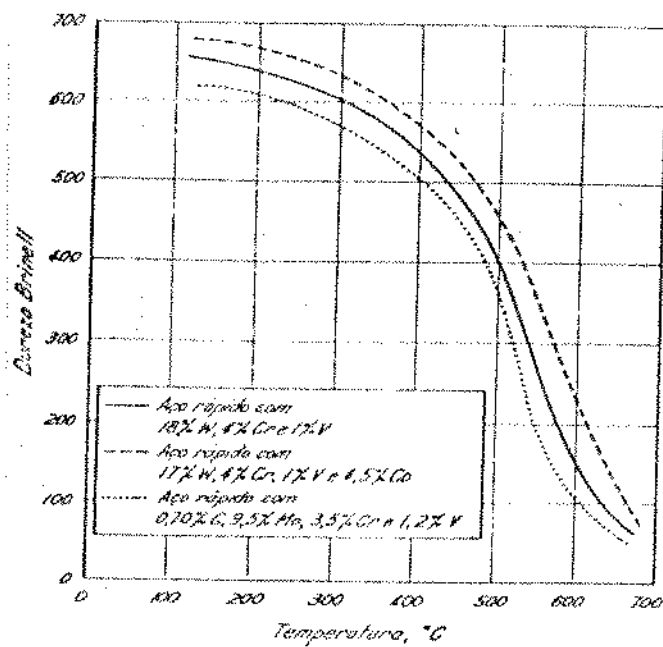


Figura 1.1 - Dureza a quente de três tipos de aços rápidos⁽¹⁵⁾.

condições mais severas de corte. Tais características permitiram o uso desses aços rápidos ultra-duros na usinagem de aços tratados termicamente com dureza de 40 a 55 Rockwell C, ligas de titânio e outros materiais empregados na indústria aeroespacial, além de ligas a base de níquel e cobalto, difíceis de usinar e utilizadas em motores a jato e outras aplicações que exigem resistência ao calor. Esses aços tem sido empregados na confecção de brocas, fresas de topo, brochas, machos de tarraxa e peças semelhantes.

Tabela 1.4 - Composição nominal de aços rápidos ao cobalto de alta dureza⁽¹⁵⁾.

Designação AISI	Composição nominal, %					
	C	W	Mo	Cr	V	Co
M-41	1,10	6,75	3,75	4,25	2,00	5,00
M-42	1,10	1,50	9,50	3,75	1,15	8,25
M-43	1,20	2,75	8,00	3,75	1,60	8,25
M-44	1,15	5,25	6,50	4,25	2,00	12,00
M-45	1,25	8,25	5,00	4,25	1,60	5,50
M-46	1,25	2,00	8,25	4,00	3,20	8,25

Outros elementos - O enxofre é adicionado em teores de 0,07% até 0,12%, para melhorar a usinabilidade dos aços rápidos após o recozimento. Os teores de silício e manganês estão geralmente em torno de 0,3%. O silício é tolerado em até

1%, acima do que causa fragilidade. O aumento de manganês leva à retenção de austenita e também à formação de trincas. O único efeito de cobre é que em concentrações acima de 0,5% causa fragilidade a quente e crescimento de grão. O níquel foi considerado como indesejável nos aços rápidos, pelo fato de ser um forte estabilizador de austenita, mas foi mostrado⁽¹⁹⁾ que resultados satisfatórios com adição de até 3% podem ser conseguidos, desde que os tratamentos subsequentes levem em conta o aço em particular: múltiplos revenidos ou resfriamento sub zero podem ajudar a decompor a austenita estabilizada, e as características de endurecimento secundário podem ser melhoradas. O alumínio pode ser usado para substituir o tungstênio ou molibdênio⁽²⁰⁾, em teores de até 1,5%. Uma das principais desvantagens do uso de aços com alumínio é a formação de uma camada de alumina na superfície da peça fundida. O tântalo não se comporta como o vanádio, embora forme o mesmo tipo de carboneto. A formação de carboneto de tântalo tem efeito no endurecimento secundário. O titânio pode ser adicionado para substituir parte ou todo vanádio, formando uma dispersão fina de partículas de TiC . Porém, como acontece com o alumínio, a oxidação durante a fusão e lingotamento é um problema, que pode ser sobrepujado pela proteção da peça por vácuo ou gás inerte. O boro se adiciona em pequenas quantidades; acima de 0,25% (que substitui 0,12% de carbono), resulta em fragilização do aço. A adição de nitrogênio geralmente se faz na superfície da ferramenta acabada na forma de uma camada nitretada; quando é usado como elemento de liga, o que resta após a fabricação (de 0,10% e 0,15%) inibe o crescimento de grão da

austenita, melhora a dureza a quente e aumenta a faixa de temperatura dos tratamentos térmicos. O zircônio é algumas vezes adicionado aos aços ao molibdênio para contrabalançar a tendência de aumento de grão durante o revenido, em teores da ordem de 0,05 a 0,1%⁽²¹⁾. A adição de nióbio⁽²²⁾ aos aços ferramenta ajuda na estabilidade, composição e distribuição dos carbonetos, melhorando as propriedades do gume a um custo bem menor do que vanádio e molibdênio; o carboneto estável formado é que torna o nióbio um elemento de liga desejável, por deixar o aço com maior resistência à fadiga; na tabela 1.5, estão listadas as durezas Vickers de vários carbonetos puros, onde se pode notar que NbC puro tem a mesma dureza que WC. A presença de nióbio como elemento de liga alternativo será discutida adiante.

Tabela 1.5 - Dureza de diversos carbonetos ⁽²²⁾

	carboneto	dureza Vickers
carboneto puro	TaC	1800
	NbC	2400
	TiC	2500
	VC	2800
	W ₂ C	3000
	WC	2400
	Cr ₃ C ₂	1300
	Cr ₂₃ C ₆	1300
carbonetos de aço-ferramenta	M ₆ C	1100 a 1650
	MC	1800 a 2200
	Matriz	680 a 920

3.5 - Principais propriedades de aços rápidos

Os aços rápidos, devido ao alto teor de elementos de liga que resulta em carbonetos complexos precipitados na estrutura tratada, podem endurecer a um mínimo de 63 Rockwell C. Sua temperatura de austenitização é muito elevada, geralmente cerca de 650°C abaixo do seu ponto de fusão, o que exige cuidados especiais no seu aquecimento. A estrutura temperada apresenta uma granulação 8 ASTM ou mais fina⁽¹⁴⁾. Sua temperabilidade é excelente, a ponto de peças de até 30cm de diâmetro endurecerem através de toda seção. Caracterizam-se ainda por apresentar endurecimento secundário acentuado, entre as temperaturas de revenido de 500 a 600°C . A máxima dureza pode ser obtida pelo resfriamento em ar tranquilo, mas como veremos adiante, não é o tratamento mais indicado. As peças de aços rápidos não tem muita tendência a trincar ou empenar durante o tratamento térmico, quando manuseados com cuidado⁽¹⁴⁾. Como consequência, podem ser feitas ferramentas de forma complicada ou irregular.

As principais propriedades comuns aos aços rápidos são⁽¹⁵⁾:

- alta dureza em temperatura ambiente,
- elevada dureza a quente,
- endurecimento secundário,
- alta resistência ao desgaste,
- temperatura de têmpera perto da temperatura de fusão.

Analisando essas propriedades, tem-se:

- dureza à temperatura ambiente - é a propriedade obrigatória, visto que a dureza da ferramenta deve ser superior à dureza da peça que vai ser usinada ou cortada. A dureza depende bastante do teor de carbono, mas nos aços rápidos depende também do teor de elemento de liga. A maioria das ferramentas é usada à máxima dureza que se pode obter.

- dureza a quente - devido ao calor das condições de serviço e também ao calor gerado durante as operações de usinagem, esta é uma propriedade altamente desejável. Dureza a quente, ou dureza ao rubro, é a propriedade do aço rápido de resistir ao efeito do amolecimento por calor, ou seja, manter elevada resistência mecânica mesmo em temperatura de 550 a 600°C. Na tabela 1.6, são mostradas as durezas a quente de alguns tipos de aços rápidos. A composição química é fator determinante dessa propriedade, sendo os elementos responsáveis o tungstênio em primeiro lugar, o molibdênio a seguir, e depois o cobalto, o cromo e o vanádio.

- endurecimento secundário - aparecimento de uma dureza secundária é fenômeno típico de muitos aços altamente ligados, mais acentuado nos aços rápidos, onde se desenvolve principalmente na faixa de temperaturas entre 550 a 565°C, sendo atribuído a uma combinação de dois processos:

- 1 - transformação da austenita retida em martensita, durante o resfriamento do revenido e
- 2 - precipitação de uma dispersão extremamente fina de carbonetos de liga, contendo principalmente

Tabela 1.6 - Dureza a quente de alguns aços rápidos (15)

Tipo	Composição %						Dureza Rockwell C			
	C	Cr	V	W	Mo	Co	A temperatura ambiente	A 593°C	A 620°C	A 635°C
M1	0,80	4,00	1,00	1,50	8,00	-	66	63	57,5	-
M2	0,85	4,00	2,00	6,00	5,00	-	65,5	62,5	58,0	56,5
M3	1,00	4,00	2,75	6,00	5,00	-	66	62,5	56,5	-
M10	0,85	4,00	2,00	-	8,00	-	65,5	62	57	-
M35	0,85	4,00	2,00	6,00	5,00	5,00	66,5	63	57,5	-
T1	0,70	4,00	1,00	18,00	-	-	66	62,5	57,5	-
T2	0,85	4,00	2,00	18,00	-	-	65,5	63	59,5	59
T9	1,20	4,00	4,00	18,00	-	-	66	64	61,5	60
T4	0,75	4,00	1,00	18,00	-	5,00	66	64	57,5	-
T5	0,80	4,00	2,00	18,00	-	8,00	65,5	63	60	59,5
T6	0,80	4,50	1,50	20,00	-	12,00	65,5	63	61,5	60
T8	0,80	4,00	2,00	14,00	-	5,00	66	63,5	60,5	59

vanádio, tungstênio e molibdênio, na forma dos carbonetos W_2C , Mo_2C e VC .

Na figura 1.2 é mostrada a diferença de resistência ao revenido para três tipos de aço, onde se observa como se manifesta o fenômeno do endurecimento secundário para o aço rápido.

- resistência ao desgaste - é um requisito muito importante, pois o desgaste pode causar falhas em muitos tipos de ferramenta. A resistência à abrasão a quente é a propriedade que retarda o desgaste do gume da ferramenta sob severas condições de trabalho. Essa propriedade é resultado da elevada dureza e grande quantidade de carbonetos complexos, extremamente duros e distribuídos uniformemente na matriz. Outros fatores estranhos ao material que também afetam a resistência ao desgaste são o tipo de lubrificantes, o tipo de operação e o calor gerado durante a operação. Um dos problemas dos aços rápidos é a sua reduzida tenacidade, que é consequência da elevada dureza.

3.6 - Produção e tratamentos térmicos dos aços rápidos

3.6.1 - Produção

A meta principal do desenvolvimento das técnicas de fabricação dos aços rápidos tem sido a produção desses aços com uma matriz homogênea e uma distribuição regular de partículas pequenas de carbonetos. A segregação dos carbonetos tem sido responsável por inúmeras falhas, e a necessidade de uma

Dureza em temperatura ambiente
após o revenido (R_C)

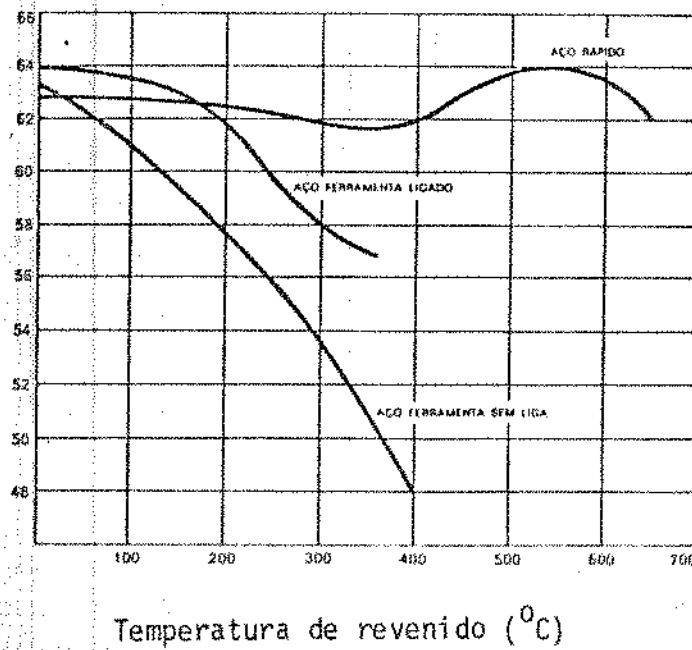


Figura 1.2 - Comparação de resistência ao revenido para três tipos de aço-ferramenta⁽²³⁾.

melhora tem sido sentida basicamente nessa direção.

O processo mais usado antigamente era o de cadinho, que foi desaparecendo gradualmente para dar lugar ao forno de alta frequência, embora o forno a arco seja usado para produzir peças grandes. A fundição a vácuo também tem sido utilizada na produção de materiais caros como os aços rápidos. A segregação dos carbonetos é menor por esse último processo, mas essa melhora de estrutura é muito dependente do tamanho da peça a ser produzida⁽¹⁶⁾.

Atualmente existem processos que refinam a estrutura do lingote, no sentido de torná-lo mais uniforme: são técnicas aplicadas após os processos normais de produção do fundido. Uma delas é o refino por eletroescória⁽¹⁷⁾, onde o lingote produzido anteriormente é refundido progressivamente, passando através de uma escória líquida. A escória, de propriedades especialmente selecionadas, remove as inclusões da liga, que a atravessa em estado líquido. O resfriamento super rápido, realizado por refrigeração à água do molde, resulta num lingote praticamente isento de segregação. Outra forma de conseguir uma microestrutura uniforme é através da metalurgia do pó⁽²⁴⁾: a velocidade de resfriamento das partículas de pó é extremamente elevada, tendo como resultado suprimir a formação dos carbonetos complexos sob a forma de uma rede de eutéticos, danosa para a manutenção das propriedades mecânicas. A precipitação dos carbonetos se dá numa forma isolada e fina, que se conserva como tal no produto compactado final.

3.6.2 - Tratamentos térmicos

Para uma compreensão melhor dos tempos em temperatura dos tratamentos térmicos, pode-se analisar a curva TTT de um aço rápido, da categoria T1, figura 1.3. Verifica-se notável deslocamento do cotovelo das curvas na zona correspondente à formação de perlita fina para cima e para a direita. Nota-se também um intervalo de temperatura na faixa de 350 a 600°C no qual não há indícios de transformação da austenita metaestável, mesmo quando o tempo de permanência em temperatura é da ordem de semanas. O término da transformação da martensita se dá abaixo de 0°C (-100°C) com um máximo de 92% transformado. Em alguns casos se faz esse resfriamento sub zero, mas o método normal de decomposição da austenita restante à temperatura ambiente é por múltiplo revenido, como se verá a seguir.

O bom desempenho de uma ferramenta de aço rápido depende em grande parte da têmpera e do revenido. O tempo de permanência na temperatura de tratamento também é muito importante. Os aços rápidos devem ser totalmente recozidos após forjamento ou quando outro tratamento térmico para aumentar a dureza vai ser aplicado. Para minimizar a descarbonetação, esse recozimento deve ser feito em atmosfera protetora. Quando o aço chega na faixa de temperaturas recomendada (em geral de 815 a 900°C), ele deve ser deixado por um certo período de tempo, e depois resfriado lentamente no forno numa velocidade de resfriamento não superior a 4,5°C/h, até atingir 650°C, a partir de quando o resfriamento pode ser mais rápido⁽²⁶⁾.

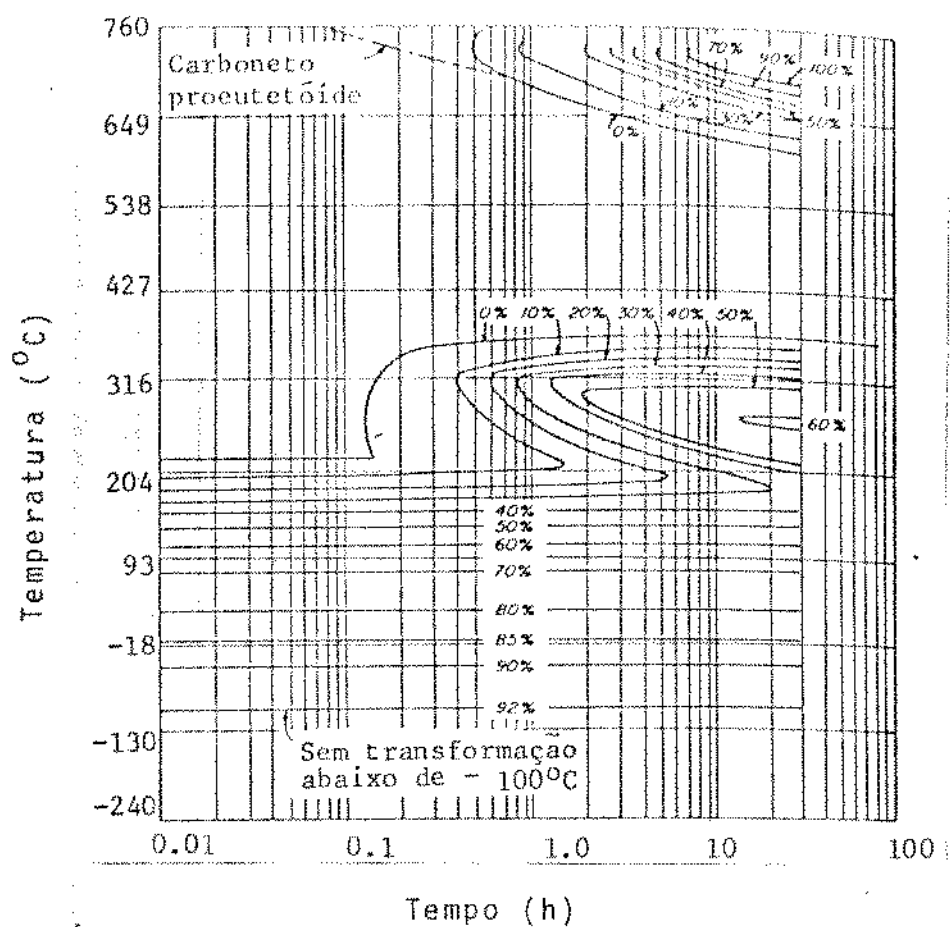


Figura 1.3 - Curva TTT para o aço rápido T₁, à temperatura de austenitização de 1290°C⁽²⁵⁾.

O aquecimento dos aços rápidos para tempera é feito em dois estágios⁽²⁶⁾:

- 1 - pré-aquecimento, para eliminar choques térmicos, que causariam ruptura ou empenamento, e prevenir descarbonetação. Esse pré-aquecimento elimina também as tensões geradas durante a usinagem prévia ou outra condição anterior. Muitas vezes recomenda-se um duplo pré-aquecimento, principalmente quando se usam fornos de banho de sal, pois neles o aquecimento rápido das ferramentas poderia causar apreciável choque térmico. Além disso, o duplo pré-aquecimento é recomendado para evitar descarbonetação e crescimento excessivo do tamanho de grão. Num primeiro forno, a temperatura estaria entre 540 e 650°C, e num segundo, de 845 a 870°C, e para os do tipo M, de 730 a 845°C. Quando as ferramentas são pequenas e de formas simples, o pré-aquecimento não é necessário, e as ferramentas podem ser postas diretamente no forno para austenitização.
- 2 - aquecimento a alta temperatura, ou austenitização. As propriedades de resistência em altas temperaturas e habilidade de corte dependem da dissolução dos carbonetos complexos durante a austenitização. Esses carbonetos só se dissolvem quando o aço é aquecido a temperaturas perto da fusão. Portanto, é necessário um controle cuidadoso, para evitar a "queima" (fusão parcial) da

ferramenta. É importante que a maioria dos carbonetos se dissolvam na austenita, pois assim a martensita resultante da têmpera terá um alto teor de ligas, aumentando apreciavelmente a dureza a quente dos aços rápidos. O tempo de permanência em temperatura também é importante, pois os carbonetos dissolvem-se a velocidades diferentes. O mais rápido é o carboneto rico em cromo, e os outros são muito mais lentos.

A tabela 1.7.dā as temperaturas recomendadas de austenitização, conforme os tipos. Nota-se que essa temperatura é sempre superior a 1100°C , e muitas vezes a 1200°C . Temperaturas altas aumentam a dissolução dos elementos de liga, a resistência à têmpera e a dureza a quente, mas a tenacidade diminui. Nas temperaturas normais de austenitização, os aços rápidos contêm cerca de 7 a 12,5% de excesso de carbonetos, que podem ser diferentes quanto à composição. Esse fato é responsável pela variação de eficiência de corte dos diversos tipos de ferramenta. A matriz austenítica caracteriza-se, porém, por apresentar níveis uniformes do carbono e elementos de liga, o que traz como consequência características semelhantes no resfriamento e revenido subsequente.

O resfriamento, ou têmpera, pode ser feito em ar, óleo ou banho de sal ou de chumbo. Entretanto, a normalização não é recomendada, pois há formação de uma casca de óxido e trincas durante o resfriamento. Usam-se, então, banhos de óleo ou sal, onde a peça é mantida até completa homogeneização da temperatura ($\pm 560^{\circ}\text{C}$)⁽¹⁶⁾, e depois sim, resfriada ao

Tabela 1.7 - Temperaturas e velocidades normais de austenitização e têmpera, com as características gerais após tratamento (15).

Tipo		Têmpera			Características Gerais				
Aço	Classificação AISI-SAE	Temperatura °C	Meio	Profundidade de endurecimento	Propriedade de deformabilidade	Tenacidade	Resistência ao desgaste	Resistência ao amolecimento pelo calor	Usinabilidade
W	T1	1260 a 1300	Óleo						
	T2	1275 a 1300	ar e						
	T3	1232 a 1274	banho	Grande	Boa	Baixa	Muito boa	Muito boa	Regular
	T7	1275 a 1300	de sal						
W-Co	T4	1288 a 1316	Óleo						
	T5	1288 a 1316	ar e						
	T6	1288 a 1316	banho	Grande	Boa	Baixa	Muito boa	Excelente	Regular
	T8	1275 a 1300	de sal						
Mo	M1	1177 a 1218							
	M2	1204 a 1245	Óleo						
	M3	1204 a 1245	ar e	Grande	Boa	Baixa	Muito boa	Muito boa	Regular
	M4	1204 a 1232	banho						
	M10	1177 a 1218	de sal						
Mo-Co	M6	1204 a 1232							
	M30	1204 a 1232	Óleo						
	M34	1204 a 1232	ar e	Grande	Boa	Baixa	Muito boa	Excelente	Regular
	M35	1204 a 1232	banho						
	M36	1204 a 1245	de sal						

ar para a obtenção da martensita. A transformação martensítica se dá abaixo de 220°C , e a temperatura deve ser baixada até pelo menos 120 a 150°C e, para ferramentas de pequenas dimensões, a temperaturas consideravelmente mais baixas, antes da operação de revenido.

O aço rápido temperado consiste de martensita tetragonal altamente ligada (58 a 80%), austenita retida altamente ligada (15 a 30%)⁽²⁶⁾ e carbonetos não dissolvidos (5 a 12%)⁽³⁷⁾. A martensita caracteriza-se por possuir tensões internas elevadas, ser dura, frágil e dimensionalmente instável. Para que esses defeitos sejam corrigidos, sem prejudicar a dureza, procede-se ao revenido.

A operação de revenido consiste em aquecer o aço, uma ou diversas vezes, a temperaturas entre 540 a 595°C . É durante esse aquecimento que o aço desenvolve a dureza secundária, como já foi visto. O aquecimento para o revenido deve ser lento, e o tempo recomendado é que a peça fique no mínimo duas horas à temperatura do revenido, com tempos proporcionalmente mais longo para peças de maiores seções.

Normalmente, os aços rápidos são sujeitos a dois revenidos, de duração aproximada de duas horas cada na temperatura de tratamento. É essencial que a combinação tempo-temperatura do primeiro revenido seja adequada para a transformação de austenita. Portanto, algumas vezes esse primeiro revenido é um pouco mais demorado e a uma temperatura ligeiramente mais alta que o segundo, pois o segundo é feito para reverter a martensita recém-formada no revenido anterior. O duplo revenido aumenta a tenacidade e a eficiência de corte das fer

ramentas. Um novo revenido é recomendado sempre que houver necessidade de realizar operações de endireitamento ou retificação. Na figura 1.4 observa-se o efeito da temperatura de revenido na dureza em três tipos de aços rápidos.

Para algumas aplicações faz-se às vezes uma têmpera para formação de bainita, e que consiste em interromper o resfriamento a cerca de 260°C e manter essa temperatura por 4h, esfriando depois à temperatura ambiente. Esse tratamento produz uma estrutura com aproximadamente 55% de bainita, o restante sendo austenita retida. Os revenidos subsequentes transformam essa austenita em martensita e diminuem um pouco a dureza da bainita. Essa estrutura faz com que o aço tenha uma maior eficiência de corte, mas não tem grande aplicação comercial, pois a melhora não é muito significativa.

Outro tratamento térmico aplicado aos aços rápidos é o tratamento sub zero, para transformar a austenita retida. A ferramenta é resfriada a cerca de -100°C , e o que deixa de ser transformado é aproximadamente 8% de austenita. Esse resfriamento deve ser feito em continuidade ao resfriamento normal, para que não ocorra o fenômeno chamado de estabilização da austenita retida. A melhoria das propriedades de corte pelo resfriamento sub zero ainda não está bem determinada, e esse tratamento não é muito utilizado comercialmente.

Dos tratamentos termoquímicos, a cementação não é muito recomendada, porque a camada produzida é extremamente frágil. Entretanto, é aplicável em alguns casos onde a resistência ao desgaste é de maior importância, desde que não haja impacto ou concentração de tensões. Para o mesmo nível de du-

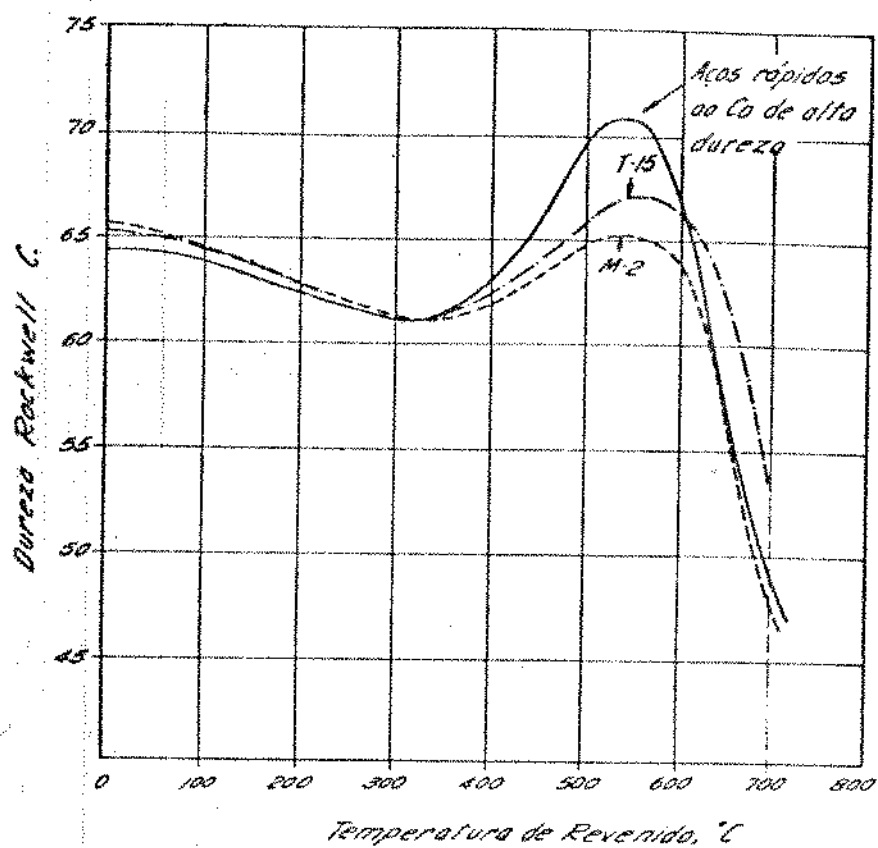


Figura 1.4 - Dureza em função da temperatura de revenido para três tipos de aços rápidos (18).

reza, a camada cementada não tem a mesma resistência ao calor, porque nela o carboneto que predomina na microestrutura é o Fe_3C , ao invés dos carbonetos complexos característicos dos aços rápidos.

A nitretação líquida é mais usada para os aços rápidos pois produz uma camada mais dútil com um teor de nitrogênio mais baixo. Esse tratamento conduz a formação de uma camada superficial de dureza excepcional, melhorando também a resistência à corrosão. O aço nitretado apresentará também uma maior resistência ao desgaste e um baixo coeficiente de atrito, aumentando a vida útil da ferramenta.

Outro tratamento utilizado é o de vapor, que produz uma camada uniforme e mole de óxido de ferro na superfície da ferramenta acabada. Essa camada tem a propriedade de reter o lubrificante e evitar a descamação, aumentando, em alguns casos, a vida útil da ferramenta.

3.7 - Resumo das principais aplicações dos aços rápidos⁽¹⁴⁾

Não há razão técnica para a recomendação de um aço do tipo T ou M quando estes são equivalentes. As propriedades importantes, que são a dureza a quente, resistência ao desgaste e tenacidade são praticamente as mesmas. A resposta aos tratamentos térmicos e mecânicos é bastante semelhante quando os teores de vanádio e cobalto são aproximadamente os mesmos. Os aços ao molibdênio são mais susceptíveis à descarbonetação durante o tratamento térmico, mas se este foi aplicado em atmosfera controlada ou em banhos de sal essa desvantagem deixa de ser um fator decisivo na seleção de um aço para dada ferra

menta. Os aços rápidos ao molibdênio tem sido preferidos, pois seu custo inicial é mais baixo, e os custos de fabricação e tratamento térmico são quase iguais.

Quatro tipos, T1, M1, M2 e M10, são os responsáveis por quase 90% dos aços rápidos mais comumente usados para ferramentas. Eles não apresentam, entretanto, excepcionais características de resistência ao desgaste e de dureza a quente. Alguns aços de finalidades especiais de cada grupo, como por exemplo o T6, T7, T8, T15, M6, M35 e M36 não tem equivalentes. As suas composições, propriedades e preços são tais que a seleção de cada um para aplicação específica é imediata sem competição com nenhum outro tipo.

As ferramentas que são feitas com aços rápidos são principalmente as ferramentas cortantes, como "bits" de usinagem, brocas, alargadores de furo, machos de tarraxa, brochas e fresas embora em alguns casos sejam usados também em matrizes e fieiras. Os aços rápidos são também utilizados como componentes estruturais que tenham de suportar carga elevada em altas temperaturas, como mancais para aviação e partes de bombas.

4. O NIÓBIO COMO SUBSTITUTO DOS ELEMENTOS DE LIGA EM AÇOS-FER- RAMENTA

O nióbio está no mesmo grupo dos elementos de liga formadores de carbonetos, como se observa nas colunas 4,5 e 6 B da tabela periódica: está na mesma coluna que o vanádio, o que indica que a substituição de vanádio por nióbio é a mais direta, devido as características químicas semelhantes. Outro fator que afeta bastante a substituição de um elemento por outro é a razão estequiométrica metal: carbono do carboneto formado. A importância dessa razão é ilustrada na tabela 1.8, onde se verifica que os carbonetos M_6C são os que requerem a menor quantidade de carbono para a sua formação, deixando o restante para a formação de outros carbonetos e para o endurecimento da matriz. Sob esse aspecto, a substituição de vanádio por nióbio é vantajosa, pois o nióbio requer menos carbono para a formação do carboneto típico NbC do que o vanádio para o VC. (Uma discussão das características dos diversos carbonetos encontrados nos aços rápidos é apresentada no Capítulo II).

Na tabela 1.9 são indicadas as durezas dos carbonetos, na forma pura e na forma complexa encontrada nos aços rápidos. Nota-se que um dos efeitos da solubilidade dos diversos elementos de liga nos carbonetos é o de diminuir sua dureza. Com isso, embora o NbC tenha uma dureza inferior à do VC, a substituição de vanádio por nióbio nos aços rápidos rende partículas MC de dureza maior, pois o NbC é um carboneto praticamente puro⁽¹⁴⁾, enquanto que o MC com vanádio, não.

Tabela 1.8 - Razão estequiométrica metal: carbono para os carbonetos típicos dos aços rápidos

Carboneto	Composição típica	Razão M:C
M_6C	$Fe_4 W_2 C$	49,2:1
	$Fe_3 Mo_3 C$	37,9:1
M_2C	$Mo_2 C$	15,9:1
$M_{23}C_6$	$Cr_{23}C_6$	16,4:1
MC	VC	4,2:1
	V_4C_3	5,6:1
	NbC	7,7:1

Tabela 1.9 - Dureza de carbonetos (Vickers) ⁽⁴⁾.

	Carboneto	Dureza
Carbonetos puros	$W_2 C$	3000
	VC	2800
	TiC	2500
	NbC	2400
	WC	2400
	TaC	1800
	$Cr_{23}C_6$	1300
Carbonetos Complexos	M_6C	1100 a 1650
	MC	1800 a 2200
Matriz		680 a 920

O alto ponto de fusão do carboneto de nióbio ($3613 \pm 26^{\circ}\text{C}$)⁽²⁷⁾ lhe confere alta estabilidade. A solubilidade no ferro é baixa (0,98% em peso a 1310°C)⁽²⁷⁾. Essas características favorecem o uso de nióbio como um estabilizador em aços inoxidáveis, por fixar o carbono evitando a precipitação de carboneto de cromo, responsável pelo fenômeno de corrosão intergranular; outra consequência é o aumento de resistência à fluência em aços de alta liga, além de agir como refinador de grão e aumentar a resistência dos aços microligados. Embora o nióbio seja um elemento de liga importante e muito utilizado nas categorias de aço citadas acima, o seu emprego nos aços rápidos não é muito comum, havendo somente um aço da série ao molibdênio (o M8) que o contém. O estudo da viabilidade da sua utilização como substituto dos principais elementos de liga vem ganhando, ultimamente, uma importância cada vez maior.

Por formar um carboneto semelhante, a substituição do vanádio por nióbio tem sido mais estudada⁽²⁸⁻³¹⁾, e a conclusão é que a substituição parcial é a mais conveniente. O trabalho pioneiro de BROOK e CROMPTON⁽³⁰⁾ mostrou que aços do tipo M2 contendo nióbio podem ser produzidos e tratados termicamente utilizando a mesma técnica que a da produção do M2. KEOWN e outros⁽³¹⁾ pesquisaram quais são as modificações que o aço M2 sofre ao ter o seu teor de vanádio parcial ou totalmente substituído por nióbio. O tratamento térmico dos lingotes seguiu as práticas usuais de tratamento para aços rápidos. Variou-se a temperatura de têmpera para os diversos aços com combinações de teores de vanádio e nióbio. Como exemplo, a variação da dureza e do tamanho de grão em função da temperatu-

ra de têmpera é ilustrada na figura 1.5, para um  o com 2% Nb e sem vanádio. Verifica-se que a dureza chega a um máximo, diminuindo lentamente depois. Por outro lado, o tamanho de grão aumenta bastante com o aumento da temperatura de têmpera, o que não é muito desejável para os  os rápidos. A propriedade do nióbio de ser refinador de grão se reflete nesse ensaio, pois em geral os  os com nióbio apresentaram um tamanho de grão menor em comparação com os outros (e em geral com o M2 normal), considerando temperaturas equivalentes.

A figura 1.6 mostra a resposta dos vários  os em relação ao endurecimento secundário. Nesse ensaio, onde foi realizado somente um revenido (em geral os  os rápidos recebem dois ou mais), a melhor resposta foi conseguida com a composição 1% V - 1% Nb. O exame da microestrutura mostrou que com o aumento do teor de nióbio houve um aumento do tamanho dos carbonetos angulares presentes. A análise dos diferentes tipos de carbonetos   apresentada na tabela 1.10. Nota-se que a adição de nióbio influencia bastante a composição dos carbonetos presentes na microestrutura. A análise da matriz confirmou a observação de BROOK e CROMPTON de que o carboneto de nióbio e o nióbio são insolúveis. A análise da microestrutura bruta de fusão indicou a presença dos carbonetos do tipo 4 e 5, somente. A identificação desses carbonetos foi realizada num trabalho subsequente⁽⁴⁾, onde foi mostrado que os carbonetos 1, 2 e 5 são do tipo M_6C , cada um com uma composição diferente, e que o carboneto 3 é o MC rico em vanádio e o 4   o MC rico em nióbio. A ação do nióbio foi então a de substituir o carboneto

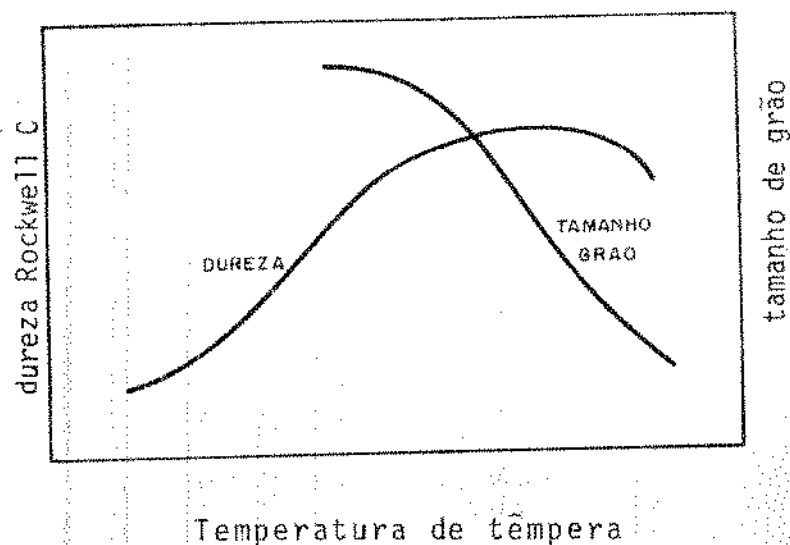


Figura 1.5 - Efeito da temperatura de têmpera na dureza e no tamanho de grão no aço rápido M2 sem vanádio e com 2% Nb⁽³¹⁾.

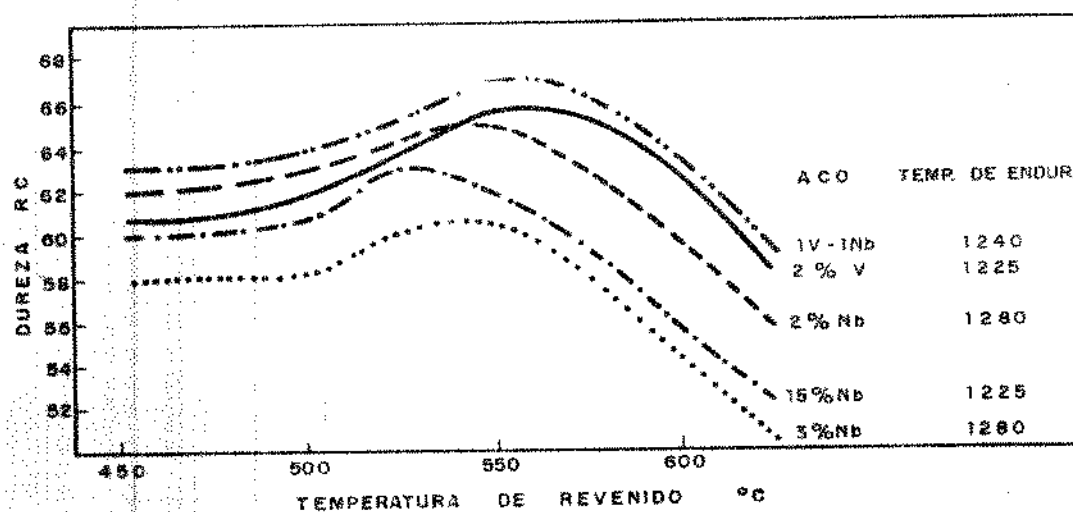


Figura 1.6 - Efeito da temperatura de revenido (endurecimento secundário) para os diversos aços do tipo M2 modificados com nióbio⁽³¹⁾.

de vanádio pelo de nióbio e a de substituir dois carbonetos M_6C diferentes por um terceiro de composição diversa da dos dois anteriores.

Tabela 1.10 - Elementos presentes nos carbonetos dos aços M2 modificados com nióbio⁽³¹⁾.

Tipos de carbonetos	Quantidade detectada do elemento				Tipo de aço
	grande	média	pequena	traços	
1	Fe	W	Mo, V	Cr	com vanádio
2	-	V, W, Fe	Mo	Cr	
3	V	Mo, W, Fe	-	Cr	
4	Nb	-	W, Fe	Cr	com vanádio
5	-	Mo, W, Fe	Cr	-	e nióbio

A conclusão importante é que o nióbio pode substituir os outros elementos de liga sem reduzir a fração volumétrica de carbonetos, que são essenciais para os aços rápidos. Porém, como já havia sido verificado anteriormente⁽³⁰⁾, o NbC não se dissolve durante a austenização, e não fica, portanto, disponível para a precipitação durante o revenido. A análise da matriz mostrou que não existe nióbio dissolvido, e que portanto o endurecimento secundário é efeito da precipitação de carbonetos dos outros elementos de liga. Esse efeito os torna indispensáveis na formulação de um aço rápido ao nióbio. A combinação de 1% V e 1% Nb, que resultou na melhor resposta ao revenido, teve como vantagem adicional a solubilida-

de mais baixa de carbono na matriz. Tal fato se reflete no aumento da fração volumétrica de carbonetos e no aumento de temperatura da transformação martensítica. A maior quantidade de carbonetos pode resultar num aumento de resistência ao desgaste e temperatura M_s mais alta, na diminuição de austenita retida. A adição de nióbio nas ligas eleva a temperatura de fusão, o que permite que se aumente a temperatura de austenitização.

KEOWN⁽³¹⁾ observa que, se for utilizado o mesmo critério de substituição de elementos de liga pelo equivalente em números de átomos, o equivalente a 5% Mo seria 5% Nb, e a 6% W seria 3% Nb. Entretanto, como a solubilidade do NbC na matriz é muito mais baixa que a dos outros carbonetos, é provável que o teor necessário para a substituição seja mais baixo ainda. Nesse trabalho, a substituição de vanádio por nióbio foi feita na base de 1:1 em peso com bons resultados, enquanto que por equiparação de número de átomos seria necessário duas vezes mais nióbio do que vanádio em peso.

Para a determinação do teor ideal de elemento de liga na composição dos aços rápidos, foi introduzido⁽³²⁾ o conceito de estequiometria dos carbonetos. Por esse tratamento, afirma-se que os aços ferramenta adquirem suas condições ótimas quando o carbono e os elementos de liga estão presentes em proporção estequiométrica. Embora a predição por esse método seja satisfatória, ainda não leva em consideração que os carbonetos presentes nos aços rápidos são de composição complexa e variável, e que os carbonetos que precipitam durante o endurecimento secundário também são pouco conhecidos⁽³³⁾. Os cálculos estequiométricos, realizados para os carbonetos de com

posição mais simples, já foram apresentados na tabela 1.8.

Na pesquisa da substituição de molibdênio por nióbio⁽³⁴⁾, o teor de liga foi ajustado na base de 1:1, devido à semelhança dos pesos atômicos. Após a fundição e tratamento térmico dos aços experimentais foi realizado um exame metalográfico, bem como medidas de dureza. A análise da microestrutura mostrou que há uma boa distribuição de carbonetos relativamente grandes e globulares. Os resultados desse trabalho podem ser resumidos na tabela 1.11 onde se verifica qual foi a faixa de durezas após austenitização e têmpera, e a análise dos elementos presentes na matriz e nos carbonetos maiores da microestrutura. O resultado mais significativo é o da substituição total de molibdênio por nióbio, tendo como consequência uma matriz ferrítica. O nióbio é um forte estabilizador de ferrita, o que se transforma num problema quando da adição de teores elevados desse elemento. A análise média dos carbonetos mostrou que no aço contendo somente nióbio o carboneto principal é o de nióbio. Nos outros, o teor de nióbio nos carbonetos diminui, indicando a presença de outros tipos de carbonetos. O teor de ferro nos carbonetos é bastante alto, reflexo provavelmente da contribuição da matriz na análise. Novamente se observa a ausência de nióbio na matriz, e que o endurecimento secundário se deve, portanto, à presença dos outros elementos de liga presentes na matriz.

A viabilidade da substituição de tungstênio por nióbio foi estudada inicialmente por CESCONE e PAPALEO⁽³⁵⁾. Não foi utilizado o critério de equivalência em peso para a subs-

Tabela 1.11 - Resultados das análises do aço M2 onde o molibdênio foi total ou parcialmente substituído por nióbio⁽³⁴⁾.

Teores (%) de Mo e Nb		Dureza (RC)	Microanálise das amostras após austenitização						
				Fe	W	Mo	Cr	V	Nb
5	0	63-64	Matriz	83	4,5	3,5	3,9	1,7	-
	Carbonetos		37	36	20	3,1	4,3	-	
0	5	25(ferrítico)	Matriz	81	6,3	-	4,1	2,2	0
	Carbonetos		11	6,0	-	0,9	7,0	73	
2	3	60-62	Matriz	84	6,3	2,0	4,6	1,8	0
	Carbonetos		44	8,0	2,3	2,7	3,4	37	
1	3	58 a 68	Matriz	84	6,0	2,0	4,1	1,9	0
	Carbonetos		54	8,0	1,0	2,9	3,5	26	
1	4	-	Matriz	87	6,3	1,1	4,3	1,9	0
	Carbonetos		9,2	4,0	3,0	0,4	3,2	82	

tituição de um elemento por outro na maioria das ligas preparadas, onde foi mantida a soma das porcentagens em peso de nióbio e tungstênio igual a 6%. A dureza das diversas ligas foi medida, e os resultados são apresentados na tabela 1.12. Verifica-se que nenhum dos aços conseguiu alcançar a dureza do M2, e que a matriz dos aços com mais de 4% de nióbio é ferrítica.

A resposta ao tratamento térmico e a forjabilidade dessas ligas foi o passo seguinte do estudo da viabilidade da substituição de tungstênio por nióbio⁽³⁶⁾. As ligas com matriz ferrítica foram descartadas por não apresentarem resposta ao tratamento. As durezas medidas estão listadas na última coluna da tabela 1.12. Foram levantadas as curvas de revenido para ligas de maior dureza, em três temperaturas de austenitização: a que deu a melhor resposta foi a obtida após austenitização de 1240°C. Em todas as ligas estudadas, o teor de carbono foi mantido igual ao do M2 convencional, ou seja, 0,85%. Porém, o nióbio utiliza grande parte do carbono para a formação do NbC, não restando muito para a matriz e os demais carbonetos. Fez-se necessário suprir o aço de uma maior quantidade de carbono, e em especial, 0,13% C para cada 1% Nb. As novas ligas preparadas comprovaram o acerto desse aumento de teor de carbono: como exemplo a liga com 2% W e 4% Nb que alcançou dureza máxima de 49 Rockwell C, com 1% de carbono teve a dureza elevada para 62.5 Rockwell C. A temperatura de austenitização dessas ligas com teor mais alto de carbono foi um pouco mais baixa do que as outras, para evitar o início de fusão. Tal efeito parece contrabalançar o da adição de nióbio,

que eleva a temperatura de início de fusão.

As curvas de revenido mostram claramente o efeito do balanceamento do teor de carbono (Figura 1.7). Nesse trabalho mostrou-se que é possível, pelo menos no que tange ao tratamento térmico, substituir-se parcialmente o tungstênio e vanádio por nióbio, pois foram atingidas durezas compatíveis com as requeridas para aços-ferramenta (norma ASTM A-600)⁽³⁷⁾.

Tabela 1.12 - Dureza dos aços tipo M2 onde o tungstênio foi parcial ou totalmente substituído por nióbio^(35,36)

Teores (%) de W e Nb			Dureza (Rockwell C)	
			após austenitização	após austenitização e duplo revenido
6	0	(M2)	64,5	- 65
2	2		59,7	58,5
3	2		9,3	62,5
2	3		60,1	60,5
3	3		59,2	57
2	4		50,0	47
0	6		24,9	96 Rockwell B
3	6		23,7	98 Rockwell B

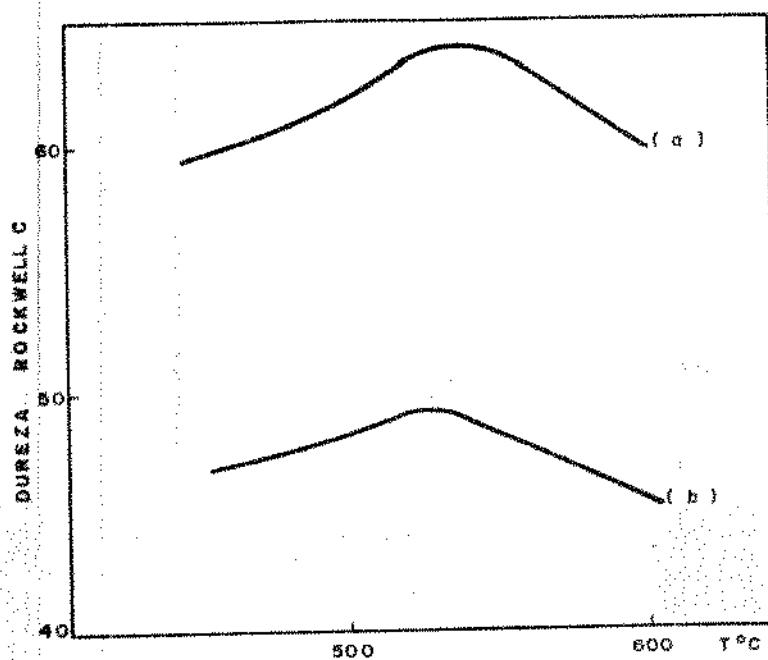


Figura 1.7 - Curvas de revenido após duplo revenimento de duas horas cada, no aço com 2% W e 4% Nb:

- a) 1% C e temperatura de austenitização 1200°C;
- b) 0,85% C e temperatura de austenitização 1240°C⁽³⁶⁾.

5. REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO I

- (1) PRATES, M.C.F., - Escassez de Metais: A Próxima Crise - Cadernos de Tecnologia e Ciência, p. 50.
- (2) KEOWN, S.R., entre outros, - Future Metal Strategy Proceedings - The Metals Soc., Londres, 1979.
- (3) VAN VLACK, L., - Materials Technology of 2000 - Conferência apresentada no 5º CBECIMAT, Porto Alegre, R.S., dez. 1982.
- (4) HEISTERKAMP, F., KEOWN, S.R., - Columbium in in High Speed Tool Steels. - AIME Annual Meeting, fev. 1980, Las Vegas, USA - Symposium on "New Developments in the Processing and Properties of High Speed Tool Steels".
- (5) ABRAMFE - Associação Brasileira dos Produtores de Ferro Liga - comunicação pessoal.
- (6) WILSON, F.W., HARVEY, P.D., - Tool Engineers Handbook, 2nd ed. ASTME, Mc Graw Hill, 1959, USA, pp. 14.2-14.11.
- (7) ROBERTS, G.A., CARY, R.A., - Tool Steels, 4th ed., ASM, 1980, USA, pp. 227-229.
- (8) OSBORNE, F.M., - The Story of Mushets (Nelson), Citado na referência (17).
- (9) TAYLOR, F.W., WHITE, M., - 1898, Bethlehem Iron Company citado na referência (17).
- (10) ROBERTS, G.A., - Vanadium in High Speed Steels - Trans. Met. Soc. AIME, vol. 236, 1966, p. 950.
- (11) MATHEWS, I.A., - Crucible Steel Co. Citado na referência (17).

- (12) HANDYSIDE, J.R., e outros - Metals Progress, vol. 83, 1963, p. 78. Citado na referência (10).
- (13) BECKER, O.M., - High Speed Steels, 1910. Citado na referência (17).
- (14) Metals Handbook, ASM, 8th ed., vol. 1.19, p. 672.
- (15) CHIAVERINI, V., - Aços e Ferros Fundidos - 4^a ed., ABM, 1981, pp. 283-290.
- (16) HOYLE, G., - Recent Developments in High Speed Steels - Met. Reviews, vol. 9, 1964, p. 49.
- (17) HOBSON, G., TYAS, D.S., - High Speed Steels, - Metals and Materials, vol. 2, 1968, p. 144.
- (18) SWINEHART, H.J., - Cutting Tool Material Selection - ASTME, Dearborn, Mich. USA, 1968, p. 41. Citado na referência (15).
- (19) HEHEMANN, R.F., TROIANO, A.R., - Iron Age, 1958, vol. 182 (25) p. 9, vol. 182 (26), p. 52. Citado na referência (16).
- (20) MITSCHÉ, R., FELGEL-FARNHOLZ, O., - Maschinenbau u. Warmwistchaft, 1953, vol. 8 (7), p. 194, vol. 8 (8), p. 224. Citado na referência (16).
- (21) GELLER, Yu. A - Tool Steels - Mir Publishers, ed. inglesa, 1978, p.427.
- (22) HEISTERKAMP, F., KEOWN, S.R., - Niobium Moves into

- High Speed Tool Steels, Metals and Materials, oct. 1978.
- (23) Aços Villares: Catálogo sobre Aços Rápidos.
- (24) KIRK, F.A., - High Speed Steel Manufacture: A Special Industry with Problems to Match - Iron and Steel International, april 1980, p. 87.
- (25) ROBERTS, G.A., e outros, . Tool Steels, ASM, 3nd ed. 1962, p. 612.
- (26) Metals Handbook, ASM, 8th ed., vol. 2, 19, pp. 235-236.
- (27) GUHA, J.P., KOLAR, D., - Systems of Niobium Monocarbide with Transition Metals, - J. Less Common Metals, vol. 29, 1972, p. 33.
- (28) SOUZA, M.H.C. e outros. Uso de Níobio como Substituto ao Vanádio em Aços Rápidos - Metalurgia ABM, vol. 38 (290). 1982, p.19.
- (29) HEISTERKAMP, .F., - Niobium Moves into High Speed Tool Steels - Metals & Materials, oct. 1978.
- (30) BROOK, G.B., CROMPTON, J.M.G., - Fulmer Report R 319/4, 1971. Citado na referência (29).
- (31) KEOWN, S.R. e outros, - Replacement of Vanadium by Niobium in S6-5-2 High Speed Tool Steels - Metals Tech. fev. 1980.
- (32) STEVEN, G. e outros, - High Performance High Speed Steels by Design - Trans. ASM, vol. 57, 1964, p. 925.
- (33) KEOWN, S.R., - The Physical Metallurgy of High Speed Tool Steels - Fagersta Tech. Bulletin. The 1981, Fagersta

High Speed Steel Symposium, 1981, p. 29

- (34) WITTENBERG, R., - M. Met Thesis - Univ. Sheffield, 1979.
Citado na referência (4).
- (35) CESCO, T., PAPALEO, R., - Estrutura Bruta de Fusão de
Materiais para Aços Ferramenta contendo Nióbio - Metalur
gia ABM, vol. 38 (293), 1982, p. 221.
- (36) CESCO, T., PAPALEO, R., - Forjabilidade e Resposta ao
Tratamento Térmico de Aços Ferramenta contendo Nióbio -
Metalurgia ABM, vol. 38 (298), 1982, p. 525.
- (37) KAYSER, F., COHEN, M. - Carbides in High Speed Steel -
Their Nature and Quantity - Metal Progress, june 1952, p. 79.

CAPÍTULO II

SOLIDIFICAÇÃO DOS AÇOS RÁPIDOS

1. Introdução
2. Análise térmica
3. Diagramas de fase
4. Processo de solidificação
5. Pequena teoria sobre crescimento de eutéticos
6. Referências

1 . INTRODUÇÃO

As propriedades de um material metálico dependem da estrutura bruta de fusão que por sua vez é consequência direta do processo de solidificação. Ao fim da solidificação, um aço ligado não é mais, como no líquido, uma solução homogênea dos diversos elementos de liga. Os aços rápidos contêm, além de carbono, teores significativos de tungstênio, molibdênio, vanádio e cromo, e, muitas vezes, silício e cobalto. Essa composição complexa cria uma dificuldade considerável na determinação da influência de cada elemento na microestrutura final. Assim, a estrutura bruta de fusão é caracterizada por ser altamente heterogênea : a solidificação se dá geralmente através de várias reações, numa faixa ampla de temperatura (da ordem de 100 a 200°C) e a segregação é bastante severa no interior da zona pastosa .

Nas primeiras pesquisas sobre solidificação de aços rápidos, o interesse se concentrava em aços com alto teor de tungstênio , por ser esse o tipo de maior utilização comercial, principalmente o do tipo T1⁽¹⁾, cuja composição básica é de 18% W, 4% Cr e 1,0% V. Depois a atenção foi se voltando para os aços ligados com molibdênio⁽²⁾. Em quase todos os casos, observou-se que a sequência de solidificação se dá de forma semelhante, tanto para os aços ao tungstênio quanto para os ao molibdênio. Portanto, na presente revisão bibliográfica, é dada uma ênfase maior aos estudos relativos à solidificação do aço rápido ao molibdênio do tipo M2, pois além de ter um processo de solidificação similar aos demais aços rāpi

dos, ele é o aço base de referência dos aços modificados com nióbio.

Um dos métodos de análise experimental empregados no presente estudo foi o de análise térmica, ajudado pelo de análise térmica diferencial. Para entender o princípio de funcionamento, vantagens e desvantagens desse método ele é apresentado a seguir, antes da discussão sobre o processo de solidificação dos aços rápidos.

2. ANÁLISE TÉRMICA

Denomina-se análise térmica⁽³⁾ ao processo pelo qual se determinam as temperaturas nas quais ocorrem mudanças no arranjo atômico de um material (reações de transformação), que são acompanhadas normalmente por uma variação abrupta de energia interna. Essa variação modifica a razão pela qual uma amostra sofre o efeito de um meio cuja temperatura está variando de uma forma conhecida. Essencialmente, a análise consiste na observação cuidadosa do histórico da temperatura da amostra enquanto ela é aquecida ou resfriada, através de um gráfico tempo-temperatura obtido por um sistema de medida conectado à amostra em estudo. O calor liberado ou absorvido durante a reação provoca um desvio na curva que, dependendo da fração volumétrica da fase que está mudando de estado, se apresenta como um patamar ou uma inflexão (no caso em que a fração volumétrica é baixa). Como exemplo, a curva de solidificação obtida por análise térmica do aço rápido do tipo M2⁽⁴⁾ é apresentada

na figura 2.1. Nesta, observa-se que a solidificação se dá através de tres reações que se manifestam nitidamente sob a forma de patamares na curva, e de uma (entre a segunda e a última reações) que aparece como uma inflexão. BACKERUD e PFEIFER⁽⁵⁾ apresentam um diagrama da fração da fase sólida que se forma durante a solidificação do aço rápido tipo M2. Desse gráfico (Figura 2.2) depreende-se que aproximadamente 70% do líquido se solidifica na primeira reação, cerca de 14% na segunda, 2% na terceira (fração volumétrica relativamente baixa) e os restantes 14% na última reação.

Os equipamentos essenciais requeridos para análise térmica são :

- a) um forno com a possibilidade de aquecer a amostra e de permitir que essa amostra se resfrie a uma velocidade constante ;
- b) um aparelho , ou conjunto de aparelhos, que faça a medida e registre a variação de temperatura em função do tempo.

O conjunto do ítem b geralmente consiste de um termopar conectado a um registrador que amplifica e transforma o sinal enviado pelo termopar numa curva da milivoltagem medida em função do tempo. O termopar deve⁽³⁾ ser verificado frequentemente por calibração com o ponto de fusão de metais puros; ter uma junção de referência a 0°C, ou ser acoplado a um registrador com supressão de zero automática; ter diâmetro externo o mais baixo possível (da ordem de 1,0 mm) para evitar diferenças sensíveis entre a temperatura real e a temperatura registrada; e ter fios do menor tamanho possível para evitar perda de ener-

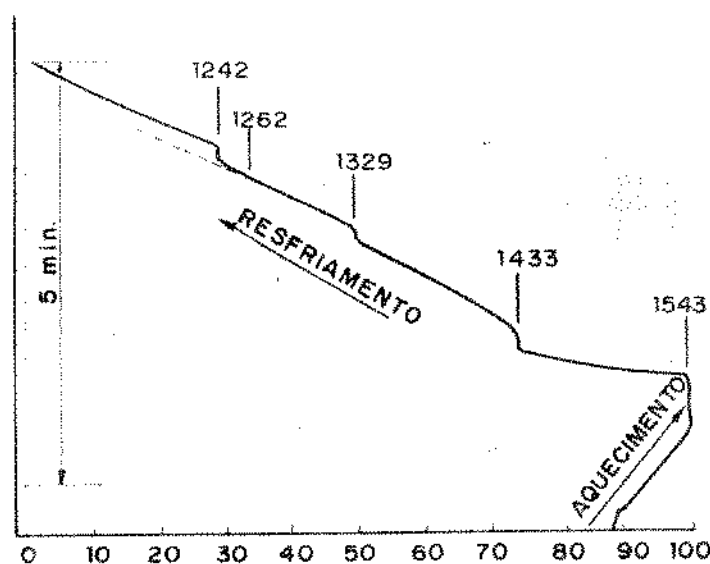


Figura 2.1 - Curva de solidificação típica do aço rápido M2, mostrando as temperaturas de ocorrência das reações (4).

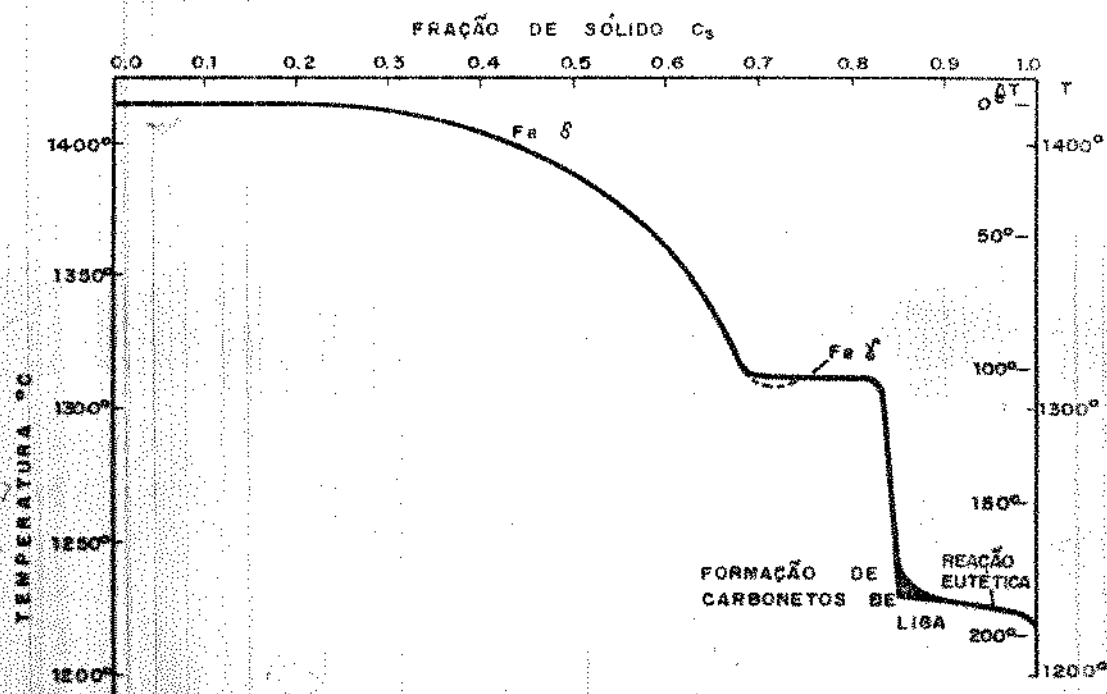


Figura 2.2 - Fração volumétrica solidificada a cada reação, para o aço rápido M2 (5).

gia por condução. Todo o conjunto deve ser ligado ao terra para evitar interferências elétricas decorrentes do trabalho em alta temperatura.

KEHL⁽⁶⁾, ao apresentar o método em seu livro, observa que a curva que se obtém no aparelho de análise térmica, no caso ideal, deveria ter os pontos de início e fim de reação bem definidos, ou seja, a mudança de inclinação da curva deveria ser brusca. No caso de um metal puro o segmento de curva correspondente à reação também deveria ser paralelo ao eixo do tempo. Porém, na prática, mesmo para um metal puro, somente uma parte dessa região paralela se apresenta relativamente reta, sendo que na curva de aquecimento a inclinação é maior do que na de resfriamento. Como consequência, utiliza-se geralmente a curva de resfriamento para esse tipo de análise. Esse arredondamento da região correspondente à reação é em grande parte devido às condições do equipamento e às técnicas empregadas para a obtenção de dados, embora também possa ser causado por impurezas⁽⁷⁾ (Figura 2.3).

Quando o metal que está sendo analisado é uma liga, o efeito de arredondamento torna-se bem evidente. As reações passam a ocorrer numa faixa de temperaturas e, como resultado, a parte da curva correspondente à reação não mais se apresenta paralela ao eixo do tempo. Além disso, superresfriamento e microsegregação ("coring") durante a solidificação, assim como a taxa de resfriamento, também alteram a forma da curva⁽⁷⁾, conforme se observa na figura 2.4.

As ligas eutéticas, por terem um comportamento durante a solidificação semelhante a um metal puro, apresentam o

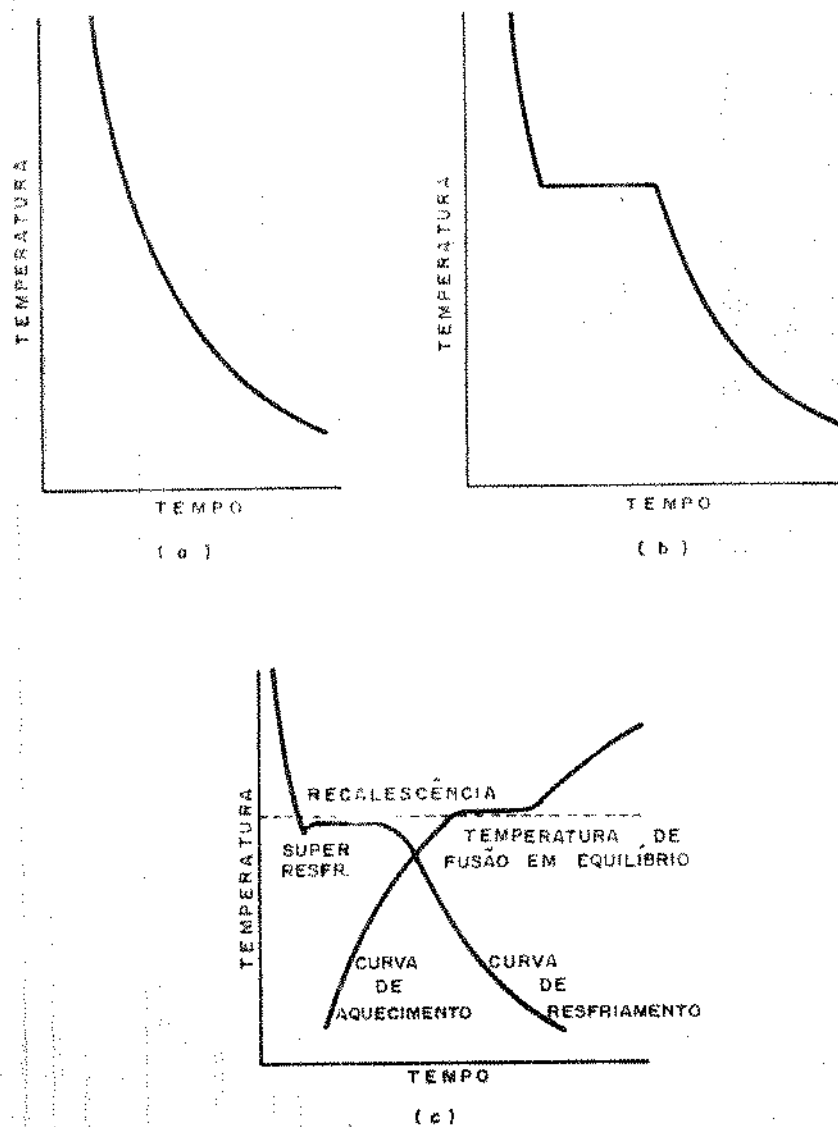


Figura 2.3 - Curvas de solidificação⁽⁷⁾ :

- (a) curva de resfriamento sem mudança de estado
- (b) curva de resfriamento ideal de um metal puro
- (c) curvas de aquecimento e resfriamento para um metal puro

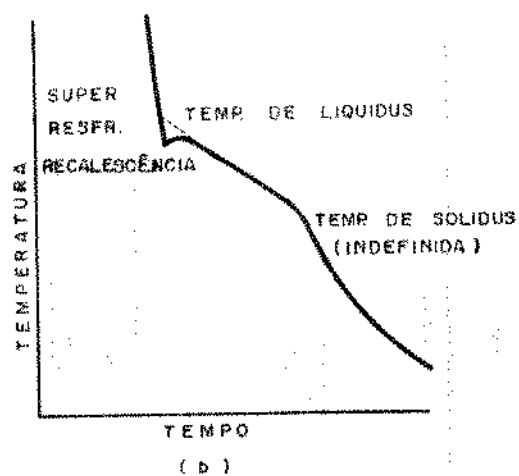
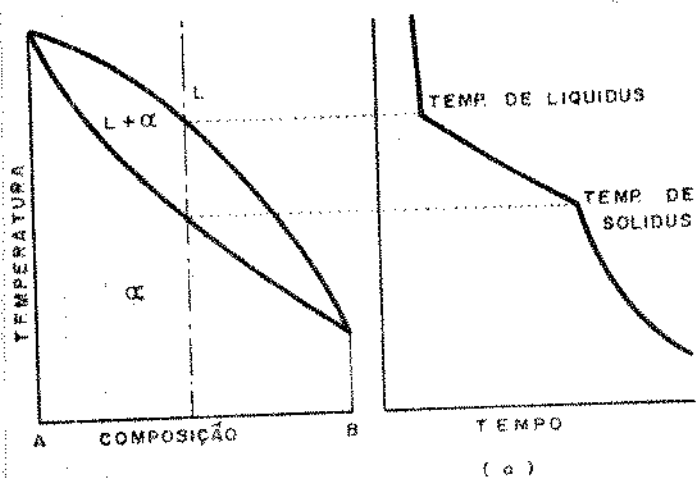


Figura 2.4 - Curvas de resfriamento para uma liga que forma solução sólida:

- (a) ideal ;
- (b) normal⁽⁷⁾

patamar de reação paralelo ao eixo do tempo. As reações peritéticas apresentam um patamar relativamente curto, e as porções arredondadas são maiores.

A análise térmica é útil na localização das curvas de líquidos e da maioria das reações isotérmicas. Ela já não é tão eficiente quando a tendência para o superresfriamento ou superaquecimento é excessiva, ou quando a fração volumétrica da fase que está sofrendo a reação é baixa. Nesse último caso, pode-se utilizar um método mais sensível de análise térmica: Com a ajuda de um segundo termopar pode-se obter uma análise térmica diferencial. Nela, a variação de energia interna é percebida pela diferença de temperatura entre a amostra e um corpo de referência que esteja sofrendo a mesma influência térmica do ambiente que a amostra, e que não esteja, todavia, mudando de estado. Tal referência pode ser uma amostra de metal base puro (no presente caso, de ferro) cuja temperatura de fusão é mais alta e, portanto, na faixa de temperaturas em estudo a referência não sofre reação nenhuma; ou então o próprio cadinho, que acompanha de maneira relativamente próxima o histórico de temperaturas da amostra. A análise térmica diferencial é um processo mais sensível de se registrar as variações de energia interna decorrentes das reações de solidificação. As reações que fornecem um patamar na curva de solidificação apresentam um pico bem definido na curva diferencial: a mudança notável na inclinação da curva diferencial indica o início da reação, enquanto que o pico indica o fim. As que são representadas por uma inflexão na curva de solidificação aparecem como um patamar na diferencial, ou então por

uma inflexão, caso a fração volumétrica que está sofrendo a reação seja muito baixa. Essa inflexão é, porém, bem melhor delineada do que a correspondente da curva de solidificação não diferenciada. Com esses dois tipos de registro do resfriamento, aliados aos efeitos de variação da velocidade de resfriamento, pode-se acompanhar o comportamento da amostra e verificar através de quantas reações se dá o seu processo de solidificação. Como exemplo do tipo de curva que se obtém, é mostrado na figura 2.5 a curva diferencial do ferro, para as transformações do estado sólido austenita $\rightarrow$ ferrita não magnética a 910°C e de ferrita não magnética para magnética, a 768°C .

As curvas são deslocadas em relação à temperatura real devido à velocidade de resfriamento ou aquecimento e também à tendência que o material tem em "atrasar" a resposta à modificação de temperatura.

A velocidade de resfriamento também é um fator importante para se obter uma curva nítida, pois quando a velocidade é relativamente alta, a sensibilidade do registrador não é muitas vezes suficiente para registrar os acidentes da curva correspondentes às reações.

O arranjo experimental que comporta a amostra para análise térmica pode ter um dispositivo que permite que o resfriamento ou aquecimento sejam interrompidos a qualquer instante: é a técnica de congelamento da microestrutura da amostra numa temperatura pré determinada. Tal congelamento, por ser uma operação muito rápida, preserva em grande parte as características morfológicas ou seja, a forma e distribuição das fases e seus

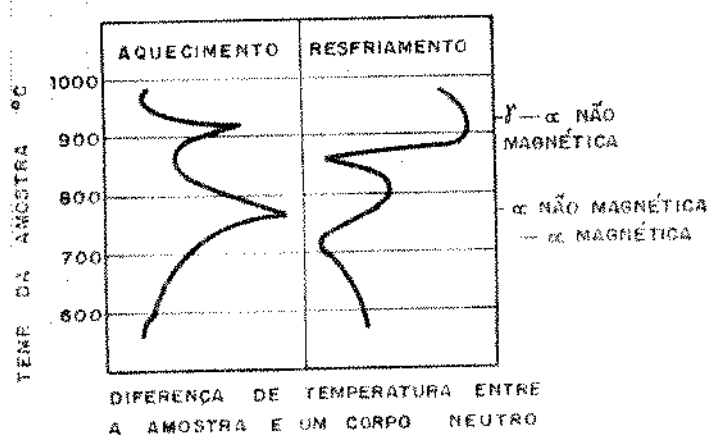


Figura 2.5 - Curvas diferenciais de aquecimento e resfriamento para o ferro puro (reações do estado sólido)⁽⁶⁾.

componentes, que a microestrutura apresentava quando da interrupção do processo⁽⁵⁾. A operação consiste em deixar que a amostra mergulhe num recipiente contendo uma solução salina ou mesmo água (na temperatura próxima da de solidificação). Se possível, esse líquido deve ser agitado, para aumentar a eficiência da troca de calor.

Embora o resfriamento seja bastante rápido, ele não impede que as reações de solidificação e mesmo as transformações de estado sólido se deem; a morfologia também pode resultar ligeiramente diferente, pois a velocidade de resfriamento influi bastante em todo o processo, como será comentado adiante.

A segregação dos elementos de liga também não é impedida, ou seja, mesmo com o congelamento (resfriamento rápido), o último líquido a solidificar é altamente concentrado⁽⁸⁾.

Muitos dos problemas encontrados na fabricação dos aços rápidos estão associados com essa segregação dos elementos de liga, difícil de ser evitada durante o processo de solidificação. O conhecimento prévio das reações que podem ocorrer no sistema, mesmo que o processo não se realize em equilíbrio, ajuda no estudo e no reconhecimento dos dados fornecidos pela análise térmica. Porém, a complexidade de alguns sistemas metálicos encontrados comercialmente (devido ao elevado número de elementos de liga) não permite que se construa na prática um diagrama de fases contendo a representação de todas as reações que estão ocorrendo, nem a influência que os diversos elementos de liga exercem sobre essas reações. Todavia, o conhecimento dos diagramas binários, ternários e os

pseudo-binários dos elementos pertinentes ao aço em estudo ajuda na avaliação das tendências gerais da sequência de reações, pela comparação e combinação dos diversos diagramas de forma a se obter uma previsão das fases passíveis de serem encontradas no aço solidificado.

3 . DIAGRAMAS DE FASE

A microestrutura de um aço rápido comercial como a dos tipos T1 e M2 que são os mais utilizados⁽⁹⁾, é constituída por diversas fases, algumas delas em decorrência do resfriamento rápido do metal, fora das condições de equilíbrio termodinâmico do sistema. A composição química também complica o processo, por existirem no mínimo 5 componentes interferindo na solidificação. Mesmo assim, o acompanhamento da sequência de reações por um diagrama de fases pode ser conveniente no sentido de permitir a visualização das fases possíveis de serem encontradas para uma determinada conjunção de temperaturas e composições.

Os diagramas binários, como os apresentados por HANSEN⁽¹⁰⁾, não são muito elucidativos, pois no sistema multi componente dos aços rápidos a presença de compostos binários simples é pouco observada. A maioria dos constituintes da microestrutura é de composição complexa, por dissolver quantidades variadas dos outros elementos de liga. Além disso, a liga base para qualquer consideração seria o ferro-carbono, a partir da qual poderia ser estudada a influência da adição dos outros elementos de liga. Com essa idéia, KUO⁽¹¹⁾, no último

trabalho da série sobre a metalografia da ferrita δ , apresenta os diagramas ternários gerais e as características comuns dos sistemas Fe - M - C, onde M representa W, Mo, V e Cr. Apesar do sistema ternário ser ainda bem mais simples que o sistema de um aço rápido, já se pode verificar quais são as consequências que a adição desses metais M ao sistema binário Fe-C acarretam : há a formação de um carboneto complexo em alta temperatura, além de aumentar o campo ferrítico às expensas da região austenítica. Esse efeito pode ser observado nas figuras 2.6, onde são apresentadas secções do diagrama Fe-M-C a constante M. Essas secções ainda são semelhantes ao diagrama Fe-C, porém à medida que o teor do estabilizador de ferrita M aumenta, a região monofásica A (austenita) diminui até finalmente desaparecer, enquanto que a região trifásica A+F+C (austenita, ferrita e cementita) se expande. O mesmo acontece com a região A + F, apesar dessa modificação requerer um teor mais alto de elemento de liga para acontecer. As linhas pontilhadas dos diagramas 2.6c e 2.6d representam outras possibilidades de linhas divisórias dos campos das fases.

O efeito de um estabilizador de austenita, o carbono, pode ser observado nas figuras 2.7 : nesse caso, as regiões F e A + F diminuem e acabam por desaparecer à medida que aumenta o teor de carbono. Novamente, as linhas pontilhadas representam linhas divisórias alternativas.

A determinação de diagramas com um número maior de elementos de liga é complicada por dificuldades de ordem prática, pois aumenta consideravelmente o número de ensaios necessários para se delinear os contornos de fase do diagrama,

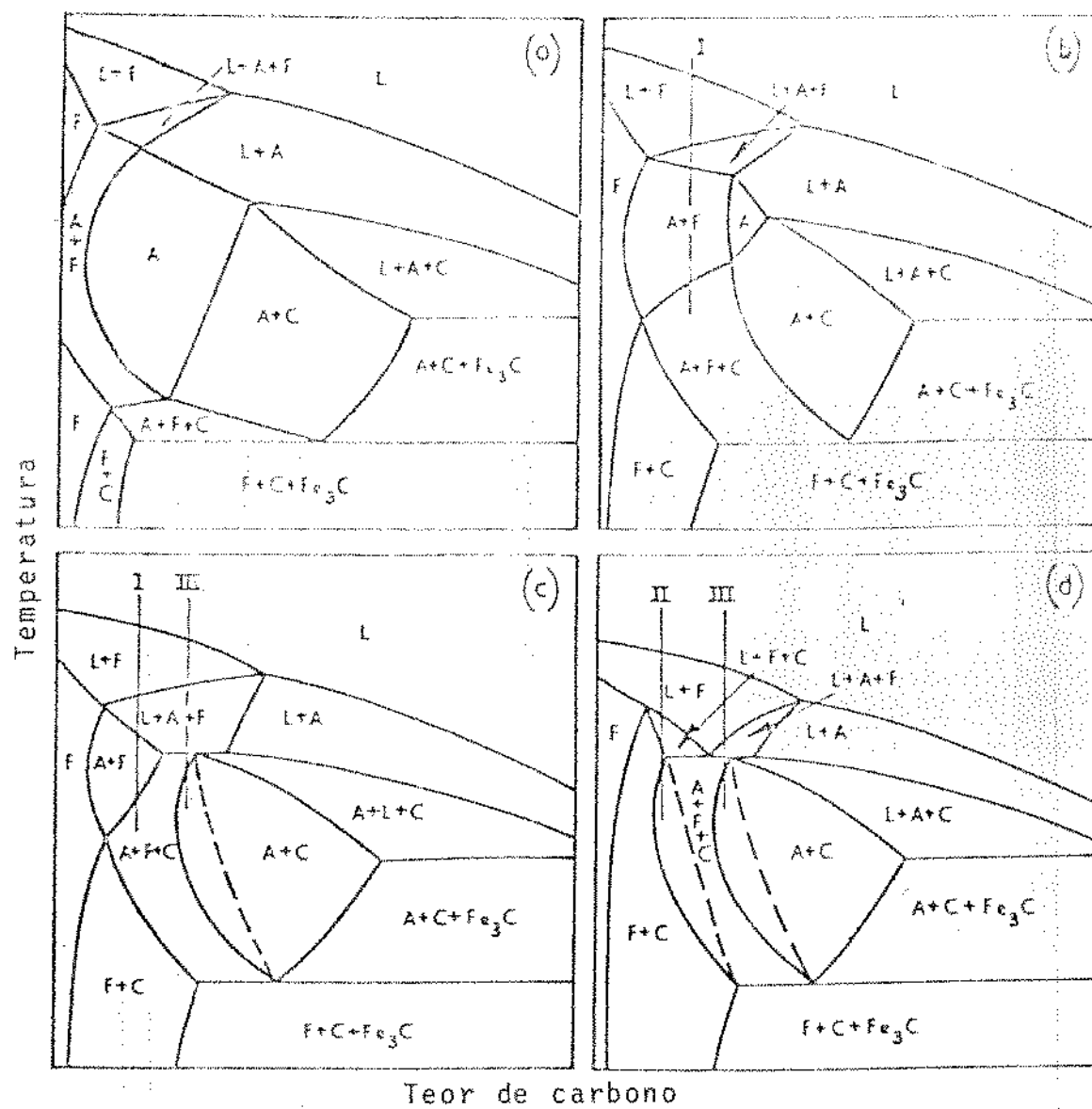


Figura 2.6 - Seções verticais de diagramas de fase a constante M (metal), aumentando de (a) para (d) [11]

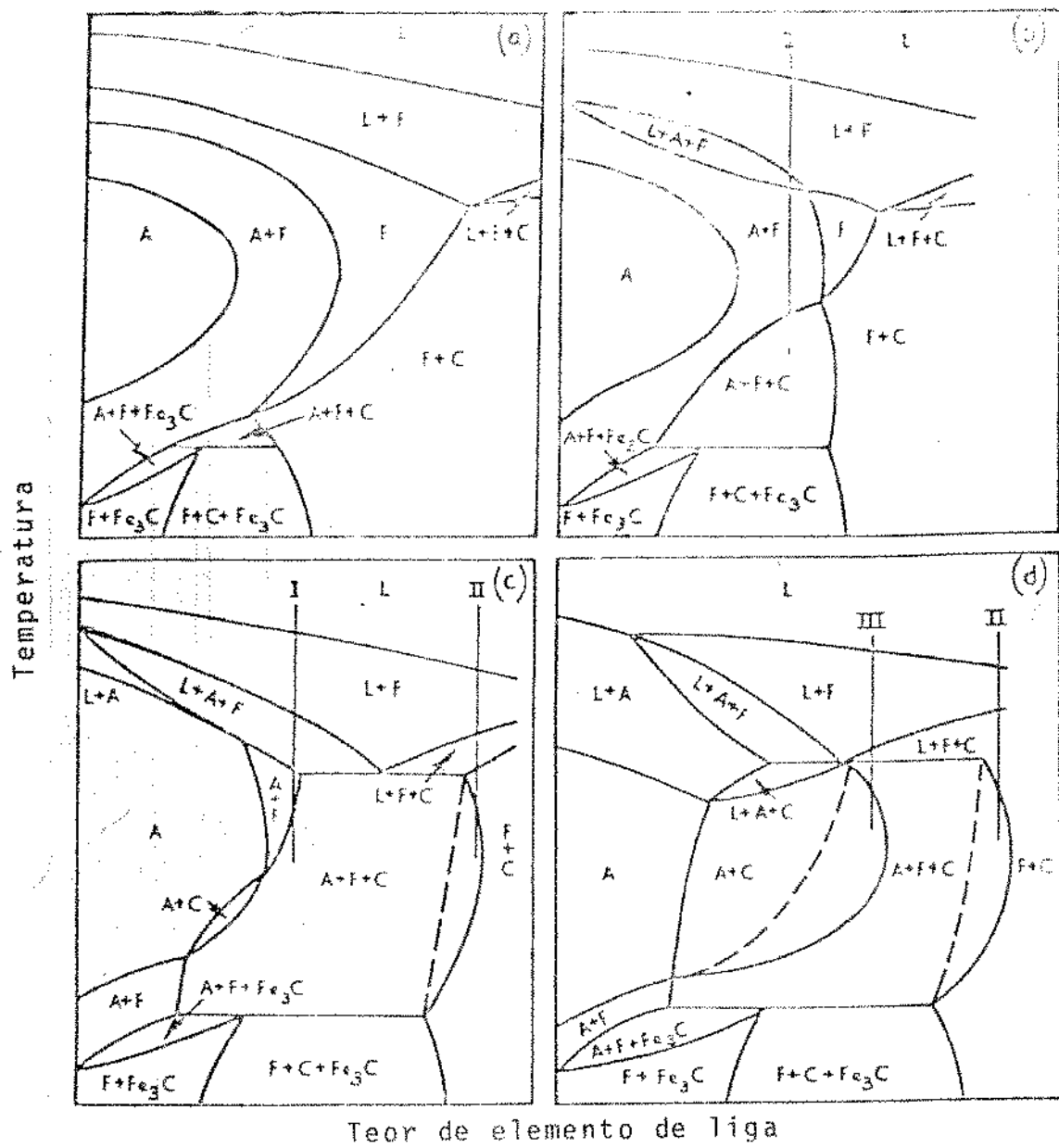


Figura 2.7 - Seções verticais de diagramas de fase a carbono constante, aumentando de (a) para (b) [11]

além do tempo de manutenção da amostra em temperatura ser elevado para que o sistema atinja equilíbrio⁽¹²⁾. Fica então mais simples construir isotermas desses diagramas, para a determinação das fases presentes e da faixa de estabilidade das mesmas. Pode-se inclusive fazer um estudo termodinâmico de sistemas ternários simples, como o realizado por UHRENIUS⁽¹³⁾ para o sistema Fe - W - C : esse trabalho foi baseado em verificações experimentais anteriores^(14,15), onde se obteve as isotermas a 1000°C para os sistemas Fe - Mo - C, Fe - W - C, assim como as fases que estão em equilíbrio para várias combinações de fração molar de tungstênio e cromo (Figuras 2.8 a 2.10). Nota-se que a matriz a essa temperatura é a austenita, pois o teor dos elementos de liga metálicos não é suficiente para estabilizar a ferrita.

Outra forma de conjugar os efeitos dos elementos de liga numa secção isotérmica é ilustrada nas figuras 2.11 e 2.12, onde os diagramas binários são montados ao redor da secção isotérmica, mostrando a correlação entre as fases existentes no sistema binário e as encontradas numa certa temperatura no sistema ternário. Note-se que a escala das temperaturas é adaptada para a melhor compreensão do gráfico; o extremo correspondente aos teores altos em carbono não é representado, por não ser interessante no estudo de aços⁽¹⁶⁾. Verifica-se, em todos os diagramas apresentados, o grande número de fases presentes, muitas delas carbonetos do tipo M_xC_y , onde M representa um ou mais elementos metálicos do sistema.

Embora a solidificação dos aços rápidos seja normalmente fora de equilíbrio termodinâmico, isto é, não há tempo

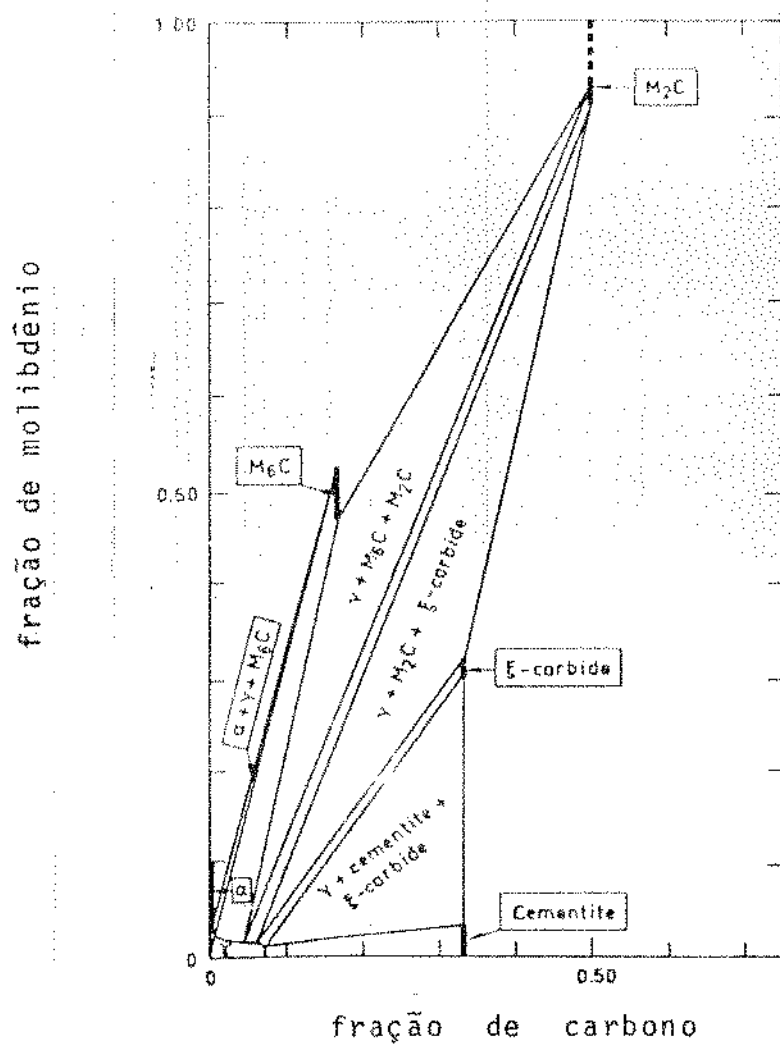


Figura 2.9 - Seção isotérmica do sistema Fe - Mo - C a 1000°C (14)

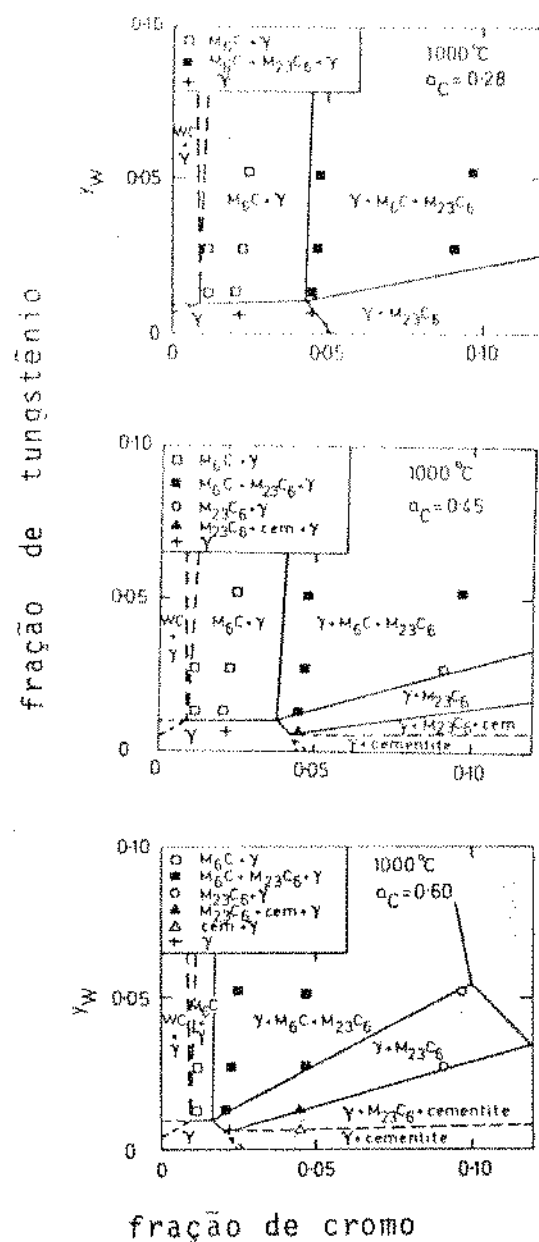


Figura 2.10 - Comparação entre as fases em equilíbrio para o sistema Fe - W - Cr - C a 1000°C, para diversas atividades de carbono⁽¹⁵⁾

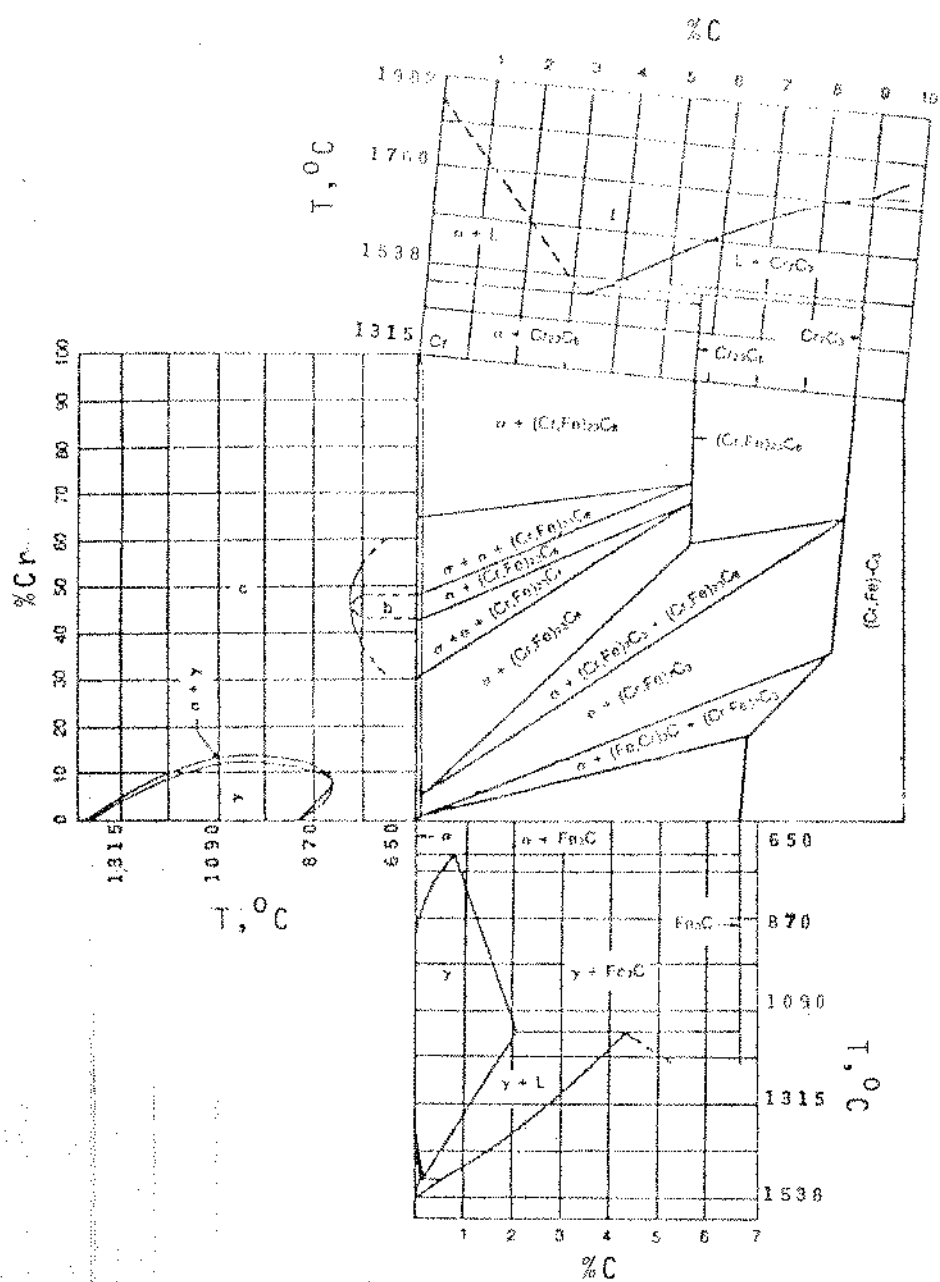


Figura 2.11 - Diagramas de equilíbrio Fe - Cr - C; seção isotérmica a 650^oC para ligas recozidas⁽¹⁶⁾

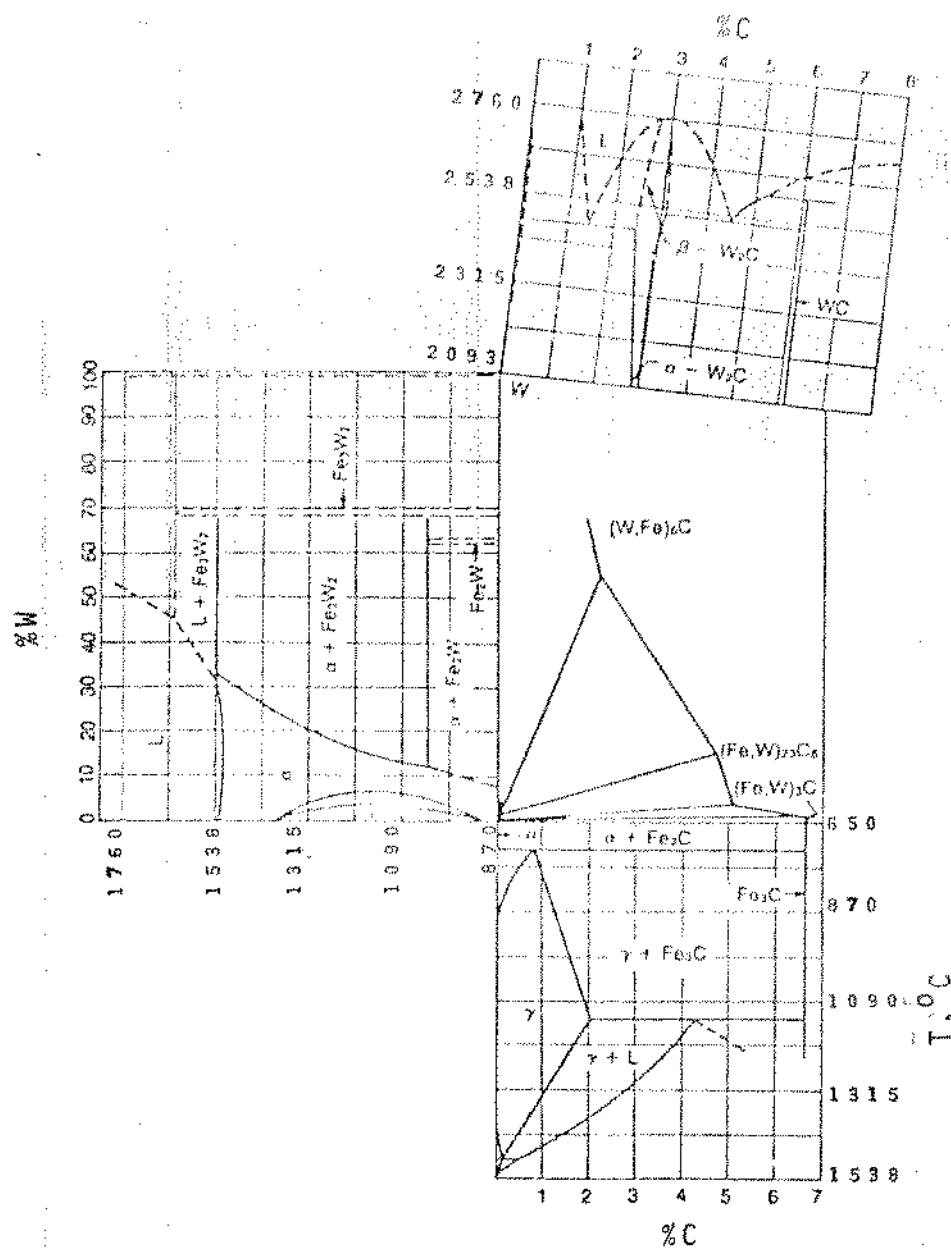


Figura 2.12 - Diagramas de equilíbrio Fe - W - C ; seção isotérmica a 650°C para ligas recozidas (16)

para que as reacões intermediárias de solidificação se completem, os carbonetos apresentados nesses diagramas são os mesmos encontrados na observação e análise da microestrutura de um aço rápido comercial. Nas pesquisas sobre diagramas de fase, o maior enfoque é dado à apreciação de solubilidade e de equilíbrio entre a austenita e os carbonetos formados. COLLINS⁽¹⁷⁾, ao apresentar o diagrama pseudo-binário de Fe - V - C a 0,5% V, verifica que o aumento do teor de vanádio tem como efeito diminuir o campo austenítico, além de deslocar o diagrama Fe - C para a direita. Os carbonetos que aparecem nesse sistema ternário simples são o V_4C_3 e Fe_3C . Reunindo as informações de todos os diagramas apresentados, pode-se fazer um resumo dos carbonetos possíveis de serem encontrados nos aços do presente trabalho, cujas composições estão na faixa de 0,85% a 1,0% C; 0 a 6% W; 1 a 2% V; 0 a 6% Nb, além de 5% Mo e 4% Cr. Esses carbonetos são⁽¹⁸⁻²¹⁾ : M_6C , M_2C , MC , $M_{23}C_6$, onde M representa os átomos de metal. O M_6C é um carboneto rico em tungstênio e molibdênio, de estrutura cúbica de face centrada (cfc), cuja composição oscila entre $Fe_2(W,Mo)_4C$ a $Fe_4(W,Mo)_2C$, dissolvendo uma quantidade variável dos outros elementos de liga. O MC corresponde ao VC ou V_4C_3 , cfc, dissolvendo também outros elementos de liga, como acontece com todos os carbonetos complexos dos aços rápidos. O $M_{23}C_6$, cfc, é rico em cromo, do tipo $(Fe,Cr)_{23}C_6$ ou $(Fe,Cr,W)_{23}C_6$. O M_2C é um carboneto rico em molibdênio, hexagonal, do tipo Mo_2C . É um carboneto metaestável, que se decompõe mediante tratamento térmico em M_6C e MC . Dependendo da composição do aço, algumas vezes aparece o carboneto WC, porém somente quando o teor de tungstênio é mui

to alto. Com a adição de nióbio ao sistema, forma-se também o NbC, cfc, que dissolve muito pouco dos outros elementos de liga e, desses, quase que somente o vanádio⁽²²⁾.

Como foi mostrado, a adição de elementos de liga ao sistema Fe-C já resulta numa profusão de fases intermediárias, cuja tendência é aumentar ou se modificar à medida que novas combinações são feitas. Faz-se então necessário simplificar o estudo no sentido de se fixar a maior parte dos componentes num determinado teor, variando-se somente um deles.

Assim, obtem-se diagramas do tipo proposto por MURAKAMI e HATTA⁽²³⁾ para a secção quasi-binária do sistema Fe-W-Cr-C, a 18% W e 4% Cr. Esse diagrama, figura 2.13, é correspondente ao aço rápido do tipo T1, e foi modificado por KUO⁽²⁴⁾ e GOLDSCHMIDT⁽²⁵⁾. O primeiro alterou alguns contornos de fase, baseando-se na observação da microestrutura nas vizinhanças do contorno. O segundo, ao estudar o equilíbrio entre as fases durante o resfriamento, verificou que a fase α em alta temperatura é uma fase instável, e que é difícil definir um equilíbrio verdadeiro nessa região; considerando a complexidade dos processos de nucleação envolvidos nos aços rápidos, bem como as influências de fortes formadores de carbonetos na precipitação, ficou mais fácil de perceber a instabilidade do equilíbrio ferrita/austenita. No diagrama de equilíbrio, esse fenômeno pode ser representado pela aproximação entre os contornos das fases $\alpha + \eta$ (ferrita e carboneto tipo M_6C) e $\gamma + \eta$ (austenita e M_6C), como indicado pela seta. Nesse diagrama também não é levada em conta a influência do vanádio, e em geral se considera que o seu efeito é o de deslocar o diagrama para

a direita, em virtude do vanádio consumir carbono⁽¹⁾.

O estudo da sequência de solidificação por análise do aço rápido T1^(1,2,26), mostra que as reações que ocorrem durante o resfriamento são as seguintes:

- i) líquido + ferrita δ
- ii) líquido + ferrita δ + austenita
- iii) líquido + ferrita δ + austenita + carbonetos
líquido + austenita + carbonetos
- iv) ferrita δ + austenita + carbonetos (reação do estado sólido).

Apesar desse processo não acontecer em equilíbrio, o acompanhamento do resfriamento dessa liga pela figura 2.13, a 0,75% C que é o teor desse elemento para o aço T1, indica que há uma concordância razoável entre as etapas do processo em equilíbrio e o resfriamento real.

A introdução de mais um elemento de liga ao sistema, o molibdênio, se reflete em algumas alterações no diagrama. Como o molibdênio e o tungstênio se comportam de maneira semelhante quanto à formação de carbonetos, a sequência de solidificação é praticamente a mesma⁽⁴⁾, embora as temperaturas de ocorrência das reações sejam mais baixas para os aços ao molibdênio. Um diagrama quase binário da secção a 6% W, 5% Mo, 2% V e 4% Cr, foi apresentado por HORN e BRANDIS⁽²⁴⁾ (figura 2.14) e corresponde à composição do aço rápido M2. Esse diagrama é bem semelhante ao da figura 2.13 para o aço T1, a menos de algumas regiões: a área correspondente à líquido + austenita + carboneto, à direita do diagrama, é menor para o aço

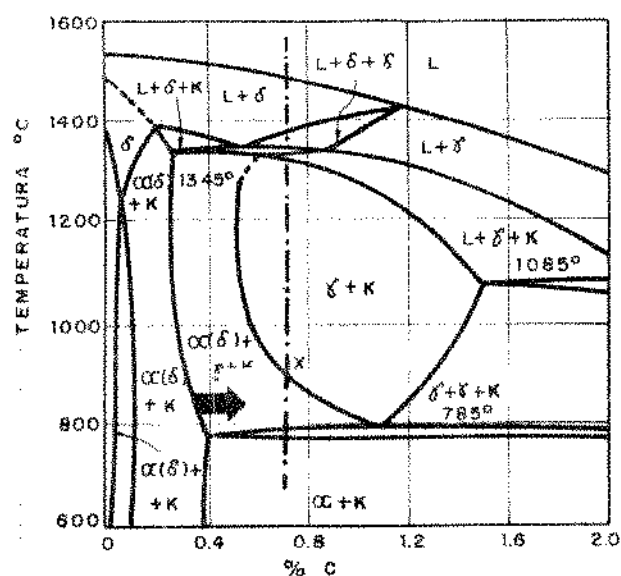


Figura 2.13 - Seção do diagrama Fe - W - Cr - C a 18% W e 4% Cr, correspondente ao aço rápido T1⁽²⁵⁾

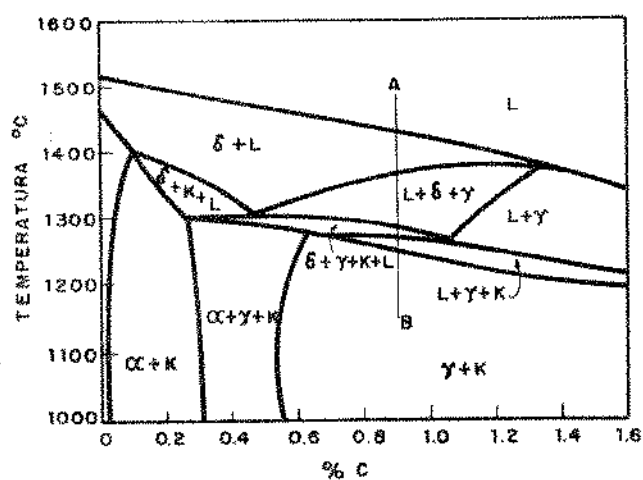


Figura 2.14 - Seção do diagrama Fe - W - Mo - Cr - C a 6% W, 5% Mo, 2% V e 4% Cr, correspondente ao aço rápido do tipo M2

rápido ao molibdênio, cedendo espaço para a região de austenita + carboneto.

O acompanhamento do resfriamento de um aço com 0,85%C, composição nominal do M2, indica, pelo diagrama, a seguinte sequência de reações⁽⁴⁾ :

- i) líquido + ferrita δ
- ii) reação peritética : líquido + δ $\rightarrow$ austenita
- iii) líquido $\rightarrow$ carbonetos
- iv) reação eutética : líquido + γ + carbonetos

Verifica-se, conforme observação anterior, que a sequência de solidificação é semelhante à do aço rápido T1. Ao se acompanhar as linhas de resfriamento, X para o aço rápido T1, e AB para o aço rápido M2, verifica-se também que essas reações se realizam em mais etapas do que os sistemas binários simples. Como exemplo, a transformação de ferrita δ em austenita, que nos sistemas binários simples se dá por uma reação peritética invariante, nesses sistemas essa transformação da ferrita se dá através da reação peritética e continua ainda durante a precipitação dos carbonetos complexos.

A reação eutética, que também ocorre numa faixa de temperatura, tem uma morfologia de aparência ledeburítica, pois é constituída por lamelas de carbonetos complexos dispostas na matriz.

Quando se pensa em utilizar o nióbio como substituto total ou parcial de um dos elementos de liga dos aços rápidos, se adiciona um elemento a mais ao já difícil e complic-

do problema de avaliação de reações através dos diagramas de fase. O sistema passa a contar com sete elementos majoritários, a saber : ferro, carbono, tungstênio, molibdênio, cromo, vanádio e nióbio, além das impurezas aceitáveis e normais nos aços, como silício, nitrogênio, manganês e fósforo, entre outras. Os diagramas que apresentariam com uma certa proximidade as fases possíveis seriam, no mínimo, diagramas quase-ternários em secções a um teor constante dos outros elementos de liga. Porém a complexidade aumenta muito sem ser compensada pela acuidade das observações, pois são muitas fases presentes, sofrendo a influência de combinações de outras fases, o que torna a avaliação das tendências menos digna de confiança. Mesmo assim ainda é possível de se verificar, através de suposições simplificadas, qual seria a influência do nióbio nos diagramas de equilíbrio.

Sabe-se que o nióbio é um forte estabilizador de ferrita, e que tem grande afinidade por carbono. Tais observações se refletem nos diagramas de fase sob a forma de diminuições no campo austenítico, além de deslocamento das curvas para a direita, pelo consumo de carbono. GOLDSCHMIDT⁽²⁸⁾ fornece predições de sistemas metálicos ternários baseados em nióbio, a 1000°C, onde se verifica que os sistemas V, Nb, Mo e Mo, Nb, W formam soluções sólidas, enquanto que nos outros sistemas metálicos (principalmente os com ferro) há formação de outras fases conforme a composição relativa. GOLDSCHMIDT⁽²⁹⁾, num outro trabalho, apresenta o diagrama Fe - Nb, cuja secção rica em ferro é apresentada na figura 2.15. Porém nos aços o nióbio está combinado preferencialmente com o carbono, in-

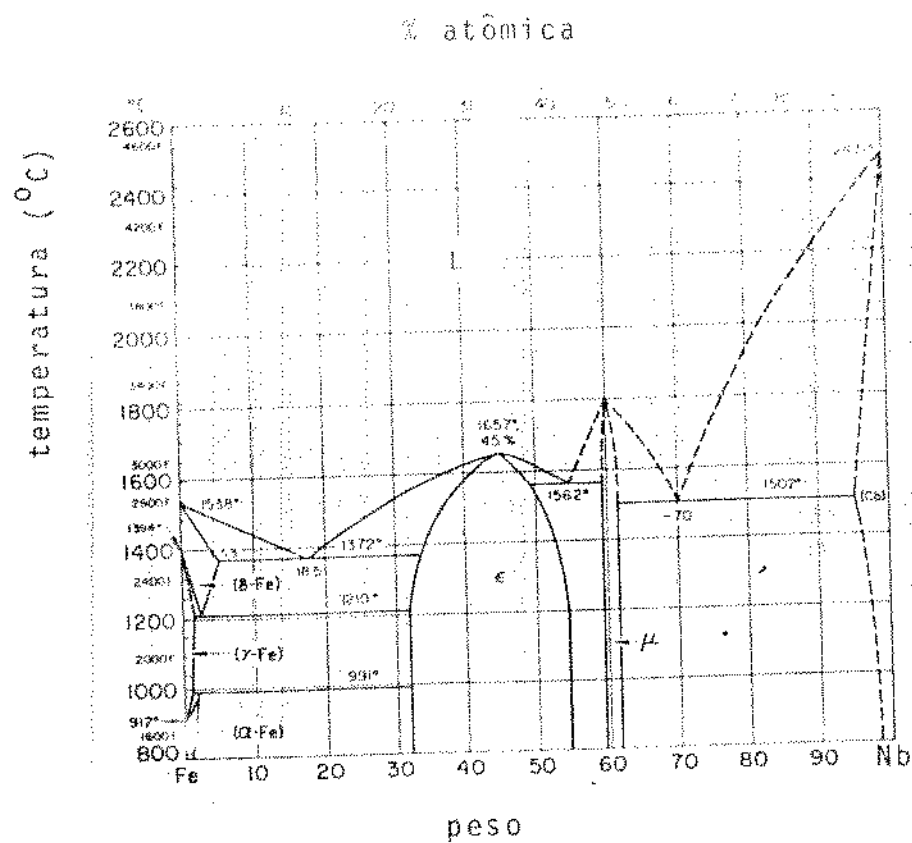


Figura 2.15 - Diagrama de fase do sistema Fe - Nb⁽²⁹⁾

troduzindo modificações no diagrama. SHURIN e outros⁽³⁰⁾ estudaram o sistema Fe - NbC e mostraram que esse sistema tem uma secção quase-binária Fe - Nb C_{0,8}, apresentada na figura 2.16. Embora os limites de fase desse último diagrama não sejam bem definidos, uma comparação entre esse e o anterior mostra que a forma geral do diagrama é a mesma, em termos dos limites dos campos das fases. Os compostos são diferentes, pois se no primeiro se encontram as formas alotrópicas do ferro em equilíbrio com compostos intermetálicos de ferro e nióbio, no segundo o outro componente é sempre o NbC. Nesse último diagrama quase-binário existe um ponto eutético a $1450 \pm 20^{\circ}\text{C}$ (líquido $\rightarrow \delta + \text{NbC}$ com 7,8% NbC) e uma reação peritética a $920 \pm 10^{\circ}\text{C}$ ($\gamma + \text{NbC} \rightarrow \alpha$). Os autores observaram também que o teor de NbC não influi na temperatura de transformação $\delta \rightleftharpoons \gamma$, que é constante a 1400°C . A máxima solubilidade de NbC em δ a 1450°C foi determinada como sendo 2%, e em α , a solubilidade é menor que 0,5%. A análise da amostra por raio X apresentou somente Fe e NbC, confirmando que o sistema pode ser considerado como um sistema binário entre esses dois materiais. Verificou-se que as ligas com até 2% de NbC apresentaram duas fases em solução sólida (NbC e α) enquanto que para teores maiores a microestrutura é constituída pelo eutético de $\alpha + \text{NbC}$ e cristais primários. No caso da liga ser hipereutética, os cristais primários são cristais de NbC de morfologia dendrítico-facetada. Foi observado que o NbC do eutético tem a forma de plaquetas, ou também de discos, com relação comprimento : espessura da ordem de 60:1 até 130:1.

Num trabalho anterior, GUHA e KOLAR⁽³¹⁾, no estudo das rela-

ções de fase entre ferro e carboneto de nióbio, construíram o diagrama de fases NbC - Fe, mostrado na figura 2.17, muito simplificado. A observação das diversas ligas estudadas mostrou que praticamente não existe solubilidade entre essas fases (nesse trabalho, a solubilidade do Fe em NbC a 1310°C é dada como sendo de 1,8% em peso, enquanto que a do NbC em Fe é de 0,98%). A temperatura do eutético foi fixada a $1310 \pm 10^{\circ}\text{C}$, um valor bem inferior ao citado por SHURIN⁽³⁰⁾. A composição do eutético foi situada em $90,5 \pm 0,5\%$ Fe por análise metalográfica, e 91,2% Fe por microsonda, o que deixa essa liga eutética mais rica em NbC do que a de SHURIN.

Dos outros sistemas estudados⁽³¹⁾ (NbC - Cr, NbC - Ni e NbC - Co) o mais interessante é o que contém cromo, por ser este outro elemento de liga do aço rápido modificado do presente trabalho. Foi verificado que a solubilidade do cromo em carboneto de nióbio é também bastante baixa (2,8 % a 1110°C) e a do NbC em cromo (0,8% a 1110°C) é menor ainda que a de NbC em ferro.

FEDOROV e outros⁽³²⁾ construíram o diagrama ternário Fe-Nb-C a 1050°C (figura 2.18) do qual se observa que na faixa de composições do presente trabalho as fases existentes são ferro e carboneto de nióbio, e que a solubilidade dos três elementos entre si é muito baixa, além de não haver nenhum composto que congregue os três elementos.

Todavia, esses diagramas encontrados na literatura fornecem a composição das fases em equilíbrio, o que não é o que acontece no caso das ligas comerciais, onde entra também

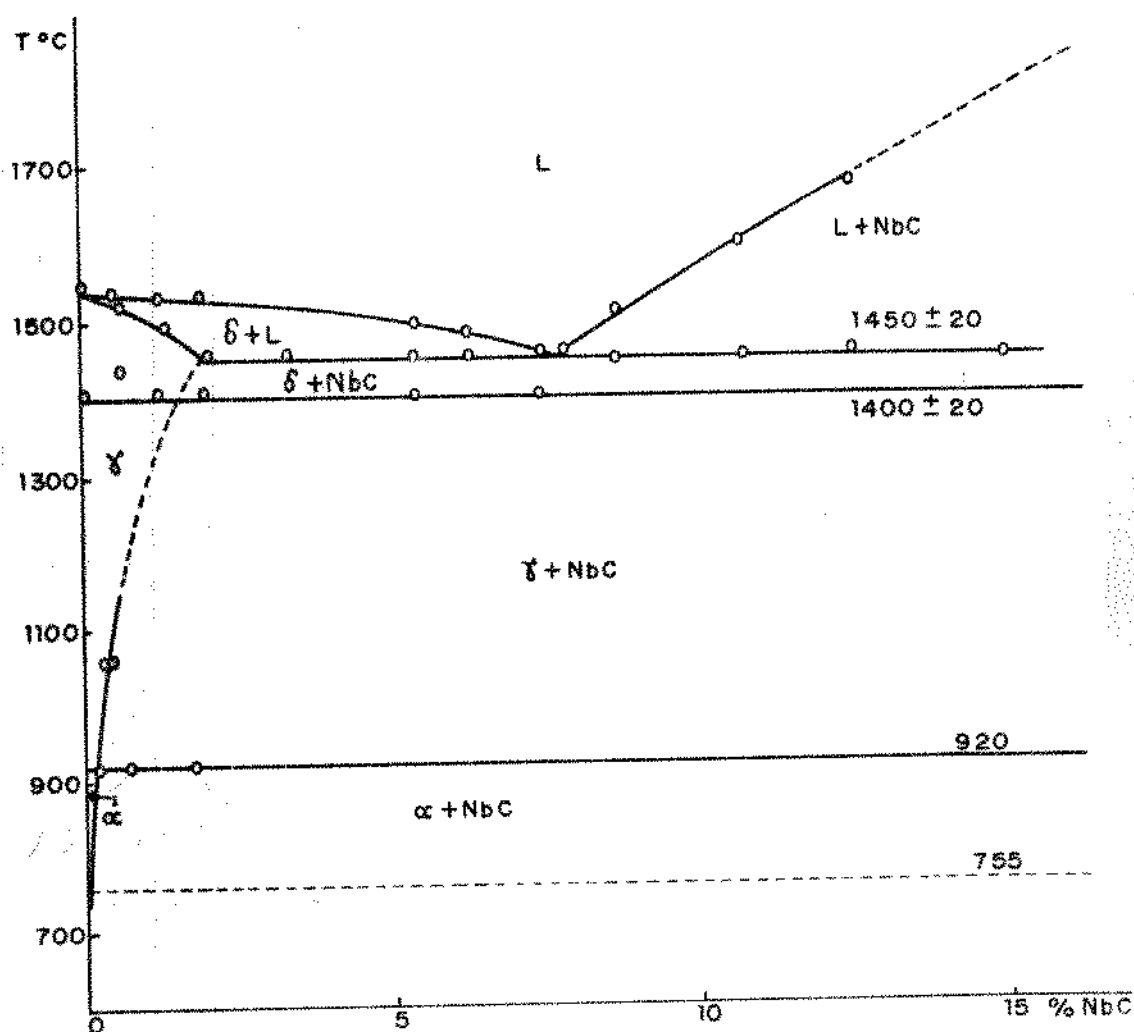


Figura 2.16 - Diagrama de fase do sistema Fe - NbC, determinado por SHURIN⁽³⁰⁾

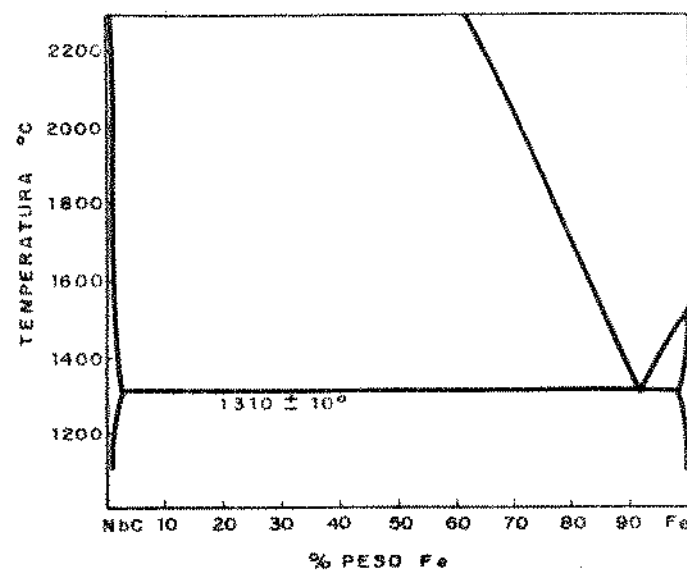


Figura 2.17 - Diagrama de fase do sistema Fe - NbC, determinado por GUHA e KOLAR⁽³¹⁾

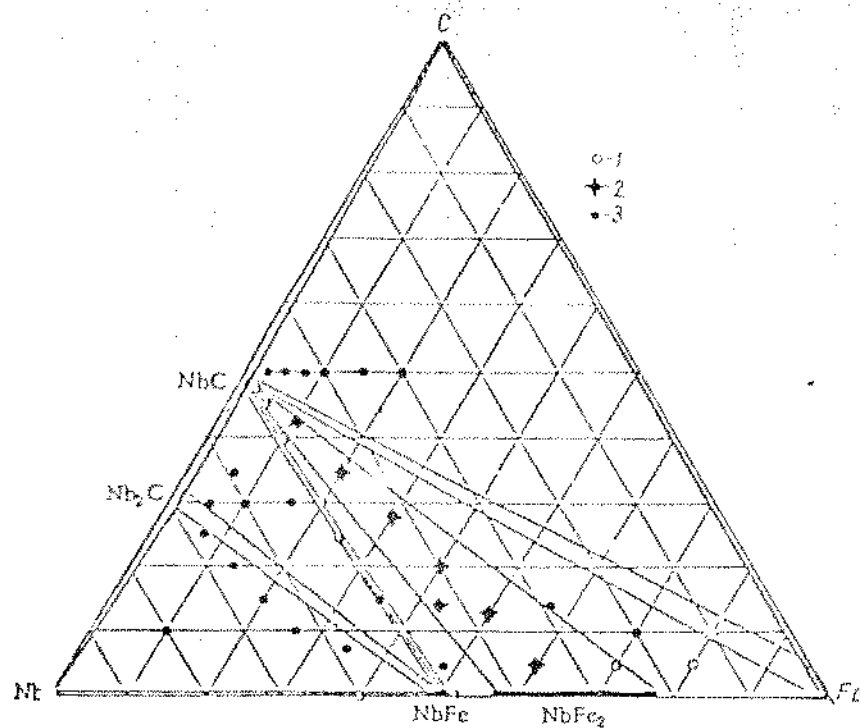


Figura 2.18 - Diagrama de fase ternário do sistema Nb-Fe-C a 1050°C (1) monofásico; (2) bifásico (3) trifásico (32)

o fator distribuição das fases e segregação dos elementos de liga durante a solidificação.

4 . PROCESSO DE SOLIDIFICAÇÃO

As condições que determinam a distribuição de carbonetos no produto final são estabelecidas logo no primeiro estágio, ou seja, durante a produção do lingote do aço rápido. Após o vazamento, a solidificação se dá mais rapidamente perto das paredes do molde do que no centro, resultando num tamanho de grão maior na região central. A aparência da rede de carbonetos depende bastante da velocidade de solidificação : quanto mais alta, menor é o espaçamento entre as malhas, o que resulta numa morfologia diferenciada do produto acabado, após os tratamentos térmicos e mecânicos. Forjamento e laminação quebram a rede de carbonetos, e quando essas operações são repetidas um certo número de vezes, a distribuição das partículas de carboneto se torna mais uniforme.

Os efeitos adversos da segregação de carbonetos são exagerados frequentemente, e é difícil de se obter uma evidência prática desses efeitos. Porém, a prática mostra que uma segregação severa pode ser causa das seguintes desvantagens (33);

- usinabilidade reduzida;
- aparecimento de fissuras e empenamentos durante o tratamento térmico;
- fragilidade após a têmpera, o que resulta na que

bra das bordas da peça (isso se aplica principalmente à direção longitudinal do lingote;

- menor vida da ferramenta.

Para que seja possível entender como surge esse tipo de microestrutura, é necessário que se verifique quais são as variáveis do processo de solidificação dos aços rápidos ou seja, as reações que ocorrem durante o processo, e qual a influência dos diferentes elementos de liga nesse processo.

Através das técnicas de análise térmica e metalográfica, o processo de solidificação do aço rápido tipo T1 tem sido bem determinado (1,2,24,26,34). A metalurgia dos aços rápidos ao tungstênio/molibdênio é bastante similar à dos aços ao tungstênio, devido à semelhança dos sistemas ternários Fe - W - C e Fe - Mo - C. Mesmo assim, há diferenças significativas entre os aços rápidos T1 e M2: a análise térmica mostra que as temperaturas de reação são mais baixas para o M2⁽¹⁾ e que a morfologia dos carbonetos eutéticos de contorno de grão é marcadamente diferente (1,35).

Portanto, na série de experimentos em relação ao aço rápido M2 (4,5,34-36), os autores se dedicaram a pesquisar mais detalhadamente o processo de solidificação desse aço, correlacionando as características da microestrutura com as reações de solidificação que as originaram. Esses autores, entre outros, mostram que a estrutura bruta de fusão do aço rápido, é caracterizada por ser altamente heterogênea, devido às seguintes reações:

1) $2Fe + W \rightarrow Fe_2W$ (1)

- 1 - A primeira fase sólida que se forma é a ferrita δ . A sua aparição se dá quando certo número de cristais relativamente puros nucleiam perto ou na parede do cadinho⁽³⁵⁾; a seguir esses cristais crescem em direção ao centro na forma de dendritas à temperatura constante (cerca de 1415°C ⁽⁵⁾ a 1435°C ⁽⁴⁾). Quando todo o volume da amostra é preenchido por esse esqueleto de dendritas, o processo de crescimento continua pelo engrossamento dos ramos em temperaturas cada vez mais baixas; esse fato provoca a concentração de elementos no metal líquido restante refletindo na composição das sucessivas camadas solidificadas ao redor das dendritas que também apresentam, em consequência, teores crescentes de elementos de liga.
- 2 - O abaixamento da temperatura e o enriquecimento do líquido restante, nos espaços interdendríticos, em carbono e outros elementos de liga, provoca a solidificação desse líquido na forma de austenita ao invés de ferrita, através de uma reação peritética. Para o M2, isso acontece nas temperaturas de 1312°C ⁽⁵⁾ a 1330°C ⁽⁴⁾. Após essa transformação as dendritas continuam a crescer lateralmente, deixando o líquido remanescente com uma concentração de elementos de liga cada vez mais alta. Durante esse estágio do processo de solidificação, pode ocorrer realimentação de líquido nos canais interdendríticos, causando uma

macrosegregação severa. Esse é o caso dos lingotes com estruturas predominantemente colunares.

- 3 - Na continuação do processo de solidificação chega-se a um ponto do diagrama de fase onde os carbonetos metálicos do tipo M_6C e MC começam a precipitar. Embora os diagramas de fase para essas ligas complexas não sejam conhecidos em detalhes, tem-se notado que para vários aços rápidos essa reação se dá numa faixa de temperatura da ordem de 1260-1300^(1,4,5,35).
- 4 - Resfriando-se ainda mais a amostra, o líquido restante nos espaços interdendríticos solidifica-se finalmente através duma reação eutética resultando numa estrutura ledeburítica. A temperatura em que essa reação ocorre varia com a composição da liga; para o aço M2, essa temperatura é da ordem de 1226°C⁽⁵⁾ a 1240°C⁽⁴⁾.
- 5 - A fase δ , remanescente da reação peritética, se decompõe numa mistura dispersa de austenita e carbonetos, denominada eutetoide δ ^(24,36). Para o aço T1, essa reação ocorre a 1340-1320°C, enquanto que para o M2, a 30-40°C abaixo⁽³⁴⁾.
- 6 - A medida que o resfriamento continua, abaixo da linha de solidus, há uma precipitação de carbonetos finos por toda a matriz austenítica, preferencialmente nos lugares de energia mais alta, como

nos contornos de grão⁽³⁵⁾.

Os grãos dessa estrutura tem, então, três camadas concêntricas :

- 1 - O centro, de uma estrutura de duas fases (eutóide δ), que depende da composição do aço rápido.
- 2 - Uma camada intermediária, que durante a solidificação é formada por cristais de austenita pela reação peritética. Com um resfriamento rápido, ela se transforma em martensita e austenita residual.
- 3 - Uma camada externa, que durante a solidificação tem uma estrutura eutética de duas fases, austenita e carbonetos, e após o resfriamento, martensita e carbonetos.

Em resumo, as reações de solidificação (em condições de não equilíbrio) que ocorrem para o aço rápido M2 são as seguintes: (4,5).

REAÇÃO 1 - precipitação da ferrita δ , de 1415 a 1435°C

Líquido $\rightarrow$ ferrita δ .

REAÇÃO 2 - peritética, de 1312 a 1330°C

Líquido + ferrita $\delta \rightarrow$ austenita.

REAÇÃO 3 - precipitação de carbonetos, de 1260 a 1300°C

Líquido $\rightarrow$ M_6C e ou MC , dependendo da composição do aço.

REAÇÃO 4 - eutética (solidificação completa), de 1226 a 1240°C
 líquido $\rightarrow$ austenita + M_6C + MC (ledeburita).

A curva de resfriamento típica é a da Figura 2.1, mostrando os patamares e a inflexão onde ocorrem as reações.

Num sistema com seis componentes como o aço M_2 , os termos peritético e eutético usados para descrever as reações (2) e (4) são empregados para indicar a natureza do processo de transformação, e não implicam no equilíbrio invariante existente em sistemas mais simples. A reação peritética, por exemplo, ocorre numa faixa de temperaturas e inclui, provavelmente, a precipitação de carbonetos na interface ferrita-austenita quando se atinge os níveis inferiores dessa faixa de temperatura. Da mesma maneira, a solidificação eutética do líquido interdendrítico envolve a formação de pelo menos dois tipos de carbonetos, que se cristalizam provavelmente a temperaturas diferentes.

Com as devidas ressalvas, BÄCKERUD e PFEIFER⁽⁵⁾ construíram a curva que mostra como varia a fração de sólido com a temperatura durante o processo de solidificação (Figura 2.2). Observa-se que aproximadamente 70% do líquido se solidifica na primeira reação. Como resultado das condições termodinâmicas a que cada fase em formação está sujeita, a velocidade de formação dessas fases também varia durante o processo. Uma derivada da curva de resfriamento, com as correções devidas às mudanças de taxa de transferência de calor, é apresentada na figura 2.19, onde se verifica que há uma mudança drástica da taxa de crescimento das fases durante o patamar de reação para as temperaturas intermediárias, o que mostra que a rea

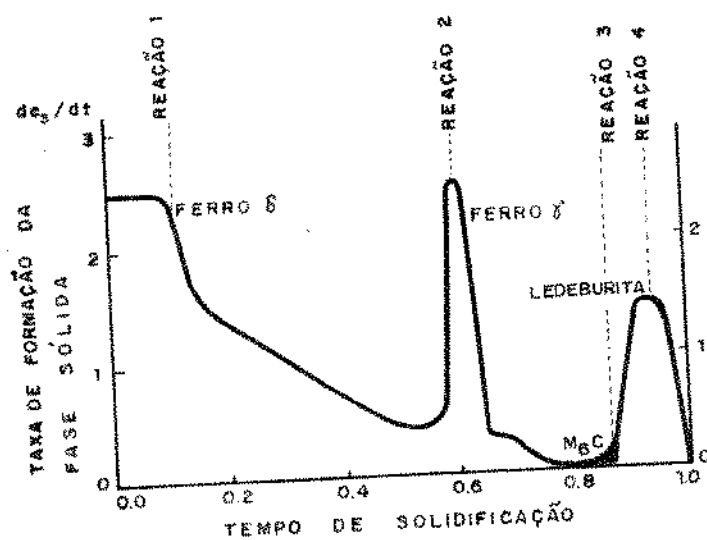


Figura 2.19 - Taxa de formação da fase sólida durante os diferentes estágios do processo de solidificação (5)

ção se realiza quase que completamente durante o patamar.

4.1 - Reação de precipitação da ferrita δ e subsequente transformação no eutetóide δ

Durante a solidificação de um lingote comercial, considera-se⁽³⁶⁾ que o início da solidificação se dá através dos seguintes mecanismos:

- a) Pequenos pedaços de cristais dendríticos, formados na parede do molde, são carregados pela corrente de metal líquido, e são distribuídos uniformemente pelo lingote.
- b) Quando as temperaturas do molde e do metal líquido são suficientemente altas, essas partículas de dendritas são refundidas, e os cristais colunares se formam a partir de partículas que se solidificam diretamente da zona coquilha da.
- c) Enquanto isso, os cristais que não são refundidos crescem no interior da massa líquida, formando uma estrutura equiaxial, de morfologia dendrítica de ramificação curta ou granular.

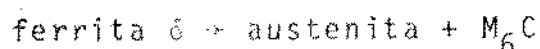
Quando o metal é fundido e solidificado no mesmo cadinho (como o que em geral acontece nos experimentos acadêmicos), o mecanismo mais atuante é o de formação de cristais na parede do molde e subsequente crescimento colunar⁽³⁷⁾.

KUO⁽²⁴⁾, para examinar a precipitação da ferrita δ no aço rápido do tipo T1, aqueceu uma amostra de aço até acima da fusão completa (1500°C) e outra até 1350°C , congelando-as em seguida. A observação das microestruturas resultantes mos

trou que a morfologia dendrítica era semelhante, embora a de 1500°C tivesse as fases de menores dimensões. Concluiu-se então que a ferrita δ se forma primariamente a partir do líquido durante a solidificação. À medida que o resfriamento continua, outras reações vão se desenvolvendo, e a ferrita δ remanescente dessas reações se decompõe, em temperaturas mais baixas, num aglomerado de austenita e carbonetos, com a aparência típica de perlita, denominado eutetóide δ (38).

KUO estudou a reação de formação do eutetóide δ para vários aços (11,24,38-40). Num dos trabalhos (24), foi analisada a reação de formação do eutetóide δ para o aço rápido do tipo T1, com dois teores diferentes de carbono. Como a ferrita δ mantém em solução sólida mais tungstênio (e também mais cromo e vanádio) do que a austenita, o desaparecimento dela durante o resfriamento conduzirá não somente à formação de austenita como também à precipitação do carboneto M_6C . Esse carboneto resulta da necessidade de acomodar todo o tungstênio e o molibdênio deixados pela ferrita pre-existente. Como o carbono nessa temperatura elevada tem uma velocidade de difusão extremamente alta, o seu suprimento é facilmente mantido levando a uma contínua formação de carboneto M_6C durante a decomposição da ferrita δ . Entretanto, a velocidade de difusão do tungstênio é baixa, e a formação do M_6C se interrompe num dado momento. Enquanto isso, devido a falta do tungstênio, que é um elemento formador de ferrita, a ferrita δ que está em contato com o carboneto M_6C se transforma em austenita com baixo teor de tungstênio dissolvido. Isso causa um acúmulo de tungstênio na ferrita circundante, de maneira a atingir o

teor necessário para a formação de novas partículas de carbonetos. Esse processo se repete, e um agregado de austenita e carboneto M_6C se forma a partir da decomposição da ferrita δ , num processo tipo eutetóide ou seja:



O fator que controla essa reação é o coeficiente de difusão do tungstênio na ferrita.

Essa reação eutetóide não acontece quando o teor de carbono do aço é mais elevado, pois toda a ferrita δ é consumida na reação peritética, que é a seguinte da solidificação, como será mostrado adiante.

As condições necessárias para que exista a reação de formação do eutetóide δ são, então⁽¹¹⁾:

- a) a formação da ferrita δ , de alta temperatura, que é favorecida por um estabilizador de ferrita (elementos de liga metálicos);
- b) a precipitação de um carboneto de elemento de liga nessa ferrita, em temperaturas intermediárias.

Embora a austenita seja um dos produtos dessa reação, ela não é necessariamente a fase estável ao fim da transformação.

O elemento de liga que permite que essa reação seja possível em aços deve ser capaz de promover a formação da ferrita δ e formar um carboneto estável em altas temperaturas. Todos os elementos que pertencem aos grupos de transição 4, 5

51851BC

e 6 da Tabela Periódica (Ti, Zr, Hf; V, Nb, Ta; Cr, Mo, W) preenchem esses requisitos. Todavia, é pouco provável que os elementos de liga que tem baixa solubilidade na ferrita, como o titânio e o nióbio, promovam a formação do eutetóide δ , por não estarem em solução na ferrita.

Quando o processo de resfriamento é interrompido abruptamente, como acontece durante as experiências de congelamento, a ferrita δ , que é instável a temperaturas mais baixas, tende a se transformar em austenita de Widmanstätten^(41, 42). Tal estrutura somente aparece em condições drásticas de resfriamento a partir de temperaturas elevadas, pois na amostra idêntica, congelada a partir de uma temperatura mais baixa, já não apresenta essa característica.

Já foi observado que as reações de solidificação que ocorrem com o aço rápido tipo T1 são basicamente as mesmas que ocorrem com o M2. Entretanto, Mc LAUGHLIN⁽³⁵⁾ enfatiza que a grande diferença entre essas duas categorias é que o aço rápido M2 não apresenta os subprodutos típicos da reação eutetóide. Enquanto que no aço T1 a região central do grão tem uma alta concentração de carbonetos decorrentes da decomposição da ferrita δ , no aço M2 essa região de alta concentração aparece somente em algumas áreas isoladas. Para esse último aço, a precipitação de carbonetos se dá de forma fina por toda a matriz austenítica, com uma certa preferência pelos contornos de grão.

4.2 . Reação peritética

Com o abaixamento da temperatura, uma outra reação segue a da formação da ferrita δ , ou seja, a reação de formação da austenita. Como já foi citado, é uma reação do tipo peritético, que de uma forma geral pode ser escrita :

$\text{líquido} + \text{fase sólida primária} \rightarrow \text{fase sólida secundária}$

A fase sólida secundária cresce normalmente na periferia da fase primária, daí o nome peritético. Essa reação é relativamente rápida e governada pela difusão na fase líquida. A situação muda completamente quando a 1ª fase é coberta totalmente pela segunda. A reação somente continua, então, se houver difusão através da fase secundária. Como a difusão no estado sólido é muito mais lenta que no estado líquido, a velocidade de reação diminui bastante, e quase sempre a reação peritética não tem tempo de se completar.

FREDRIKSSON⁽⁴³⁾ estudou o mecanismo da reação peritética em aços rápidos do tipo M2 e num aço de alta liga de cromo com teores variáveis de carbono. A solidificação foi feita num equipamento de solidificação direcional, e a amostra congelada numa solução salina no decorrer das várias etapas do resfriamento. O sólido formado do líquido remanescente, no momento do congelamento, ficou com uma estrutura fina, facilmente diferenciável da morfologia de antes da interrupção do processo. A reação peritética é uma reação que apresenta alguma dificuldade para ser estudada, pois não é fácil de se congelar a estrutura solidi-

ficada devido à alta difusibilidade do carbono nessa temperatura.

Os elementos de liga do aço favorecem a formação da ferrita ou da austenita e portanto afetam de maneira diversa a reação peritética nos vários tipos de aços. Deve-se notar que nessa reação a fase secundária deve ter uma composição entre a do líquido e a da fase primária. Portanto, para um elemento de liga iniciar a reação por si só, ele deve ser um estabilizador de austenita. A não ser o carbono, não havia outro elemento que fosse um forte estabilizador de austenita nos aços estudados, o que teve como consequência o fato de nem sempre a austenita cobrir toda a interface entre a ferrita e o líquido. Ao contrário do esperado, a transformação somente foi completa quando se utilizou uma velocidade de resfriamento mais alta. Nesse caso, a transformação da austenita no interior dos braços das dendritas de ferrita se deu pela formação da austenita de Widmanstätten. Foi observado também que com o aumento da velocidade de resfriamento, houve um abaixamento na temperatura de início da reação peritética. A difusão dos elementos de liga no interior da ferrita é insignificante quando a velocidade de resfriamento é muito alta; essa observação pode explicar o porque da reação ter se completado nessa velocidade e não nas velocidades mais baixas: como os elementos de liga são estabilizadores de ferrita e não iniciam a reação peritética por eles mesmos, uma velocidade de reação baixa permite que esses elementos se segreguem para a ferrita restante, tornando-a mais estável.

Outra reação notável foi o aparecimento de uma fase

líquida na interface ferrita/austenita, devido a uma reação metatética $\alpha \rightarrow \gamma + L$ também explicável pelo efeito de segregação dos elementos estabilizadores de ferrita: após o início da reação peritética, o espaço interdendrítico tem uma composição semelhante à do líquido, pois a austenita dissolve menos elementos de liga que a ferrita. A interface α/γ fica com um teor mais alto de tungstênio e cromo, o que provoca a refusão dessa região. À velocidade mais alta, quando a transformação se completa, não ocorre refusão, pois não há tempo de haver segregação.

A observação das microestruturas obtidas, aliada a alguns cálculos de balanço de massa e equilíbrio termodinâmico, mostrou que existe a possibilidade de que continue se formando ferrita a partir do líquido mesmo durante a reação peritética. Porém, essa reação só acontece quando o teor de carbono está abaixo de um valor crítico. Para teores acima, a reação que ocorre na interface é a metatética.

Os cálculos, porém, foram baseados em muitas simplificações: admitiu-se liga ternária, um comportamento de solução diluída e que os valores das constantes de equilíbrio são independentes de temperatura.

Apesar disso, os vários tipos de comportamento da reação peritética puderam ser previstos, o que leva FREDRIKSSON a concluir que o fenômeno é muito mais função da presença de elementos de liga que são estabilizadores de ferrita, como V, Mo e W, do que de propriedades dependentes de temperatura ou de número elevado de elementos de liga.

Mc LAUGHLIN e outros⁽³⁵⁾ sugerem que a reação peritética

tica se dá em duas partes: a primeira é a reação que ocorre a 1330°C , para o M2, onde a maior parte do líquido que circunda a ferrita δ reage formando austenita. A segunda parte é a da reação que ocorre no centro das dendritas, ou seja, a transformação da ferrita em austenita mais o microconstituente carboneto. A medida que o processo de solidificação continua, os carbonetos se dissolvem na austenita. Ocorre, então, que a fase carboneto do centro das dendritas desaparece completamente durante o resfriamento, restando apenas austenita com um teor uniforme de carbono e elementos de liga. Nesse trabalho, pode-se observar a interface α/γ para diversas amostras congeladas em temperaturas decrescentes: quando o congelamento foi realizado a uma temperatura acima da reação peritética, essa interface é rendilhada (produto da velocidade de resfriamento muito elevada), enquanto que na amostra congelada a uma temperatura abaixo da reação, a interface é plana e a região do centro do grão é bem menor (Figuras 2.20 e 2.21). Essa mesma diferenciação de morfologia de antes e depois do congelamento pode ser observada em figuras semelhantes no trabalho de KUO sobre o eutetóide δ para o aço T1⁽²⁴⁾.

Num trabalho mais recente, FREDRIKSSON e NYLEN⁽⁴⁴⁾ denominam essas duas etapas dessa reação de solidificação por reação peritética e transformação peritética. A diferença é que na primeira as três fases estão em contato, enquanto que na segunda, o líquido e a fase primária estão separados pela secundária, e a reação prossegue por difusão na fase sólida. Portanto, a reação peritética é bem mais rápida que a transformação. O estudo foi baseado na observação da reação peritética

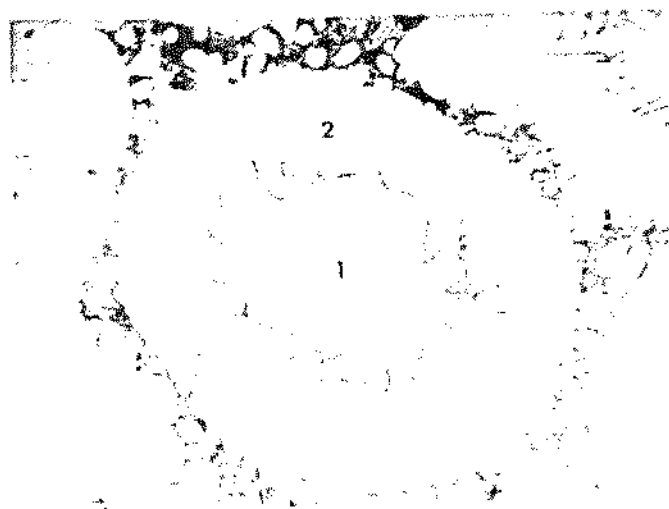


Figura 2.20 - Amostra de aço rápido M2 congelada a 1400°C antes da reação peritética. Nota-se no centro do grão a ferrita (1) circundada pela austenita (2), com a interface rendilhada devido à formação da austenita de Widmanstätten⁽³⁵⁾

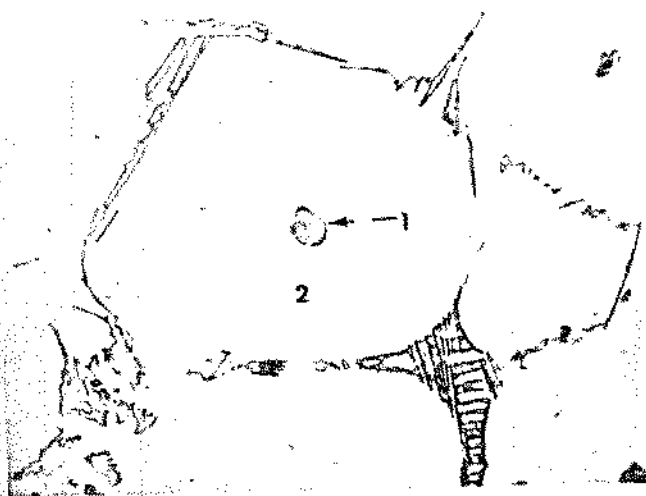


Figura 2.21 - Amostra de aço rápido M2 congelada a 1300°C (após a reação peritética). A região do centro do grão, corresponde à ferrita (1) apresenta uma interface lisa e suave com a austenita (2)⁽³⁵⁾

em sistemas binários simples, através da técnica de solidificação unidirecional. O aparelho permitia que na mesma amostra se obtivesse as microestruturas de cada fase do resfriamento, pois na parte inferior um resfriamento com água mantinha a amostra em temperatura ambiente, enquanto que um forno mantinha um gradiente de temperatura no meio da amostra, e a parte superior líquida. Após certo tempo de passagem por dentro do forno, sujeita ao gradiente de temperatura, a amostra era congelada quando sobravam somente alguns centímetros de líquido no topo.

A observação da microestrutura, perto da região correspondente à ocorrência da reação peritética, mostra que a fase primária, que já havia precipitado, é parcialmente dissolvida pela difusão do soluto através do líquido do contorno da fase secundária, em direção ao contorno da primária. Inicialmente, o efeito da difusão no sólido é desprezível, por ocorrer a uma velocidade muito mais baixa. No mesmo artigo, FREDRIKSSON e NYLÉN calcularam a espessura da camada da fase secundária para esses sistemas peritéticos, em função da velocidade de resfriamento.

O resultado mostrou que a espessura da camada diminui com o aumento da velocidade de solidificação, como seria de se esperar. Uma comparação com os resultados experimentais mostra uma concordância razoável. As diferenças são devidas ao fato de não ter sido considerado o gradiente de temperatura imposto na experiência, cujo efeito seria o de aumentar a espessura da camada da segunda fase. Os dados termodinâmicos, que foram avaliados dos diagramas de fase, também são duvidosos e

tem grande influência nos cálculos.

Durante o resfriamento subsequente, a camada da fase secundária continua a crescer, e esse processo se dá tanto por difusão no sólido quanto pela precipitação dessa fase secundária diretamente do líquido. Em alguns casos, dependendo da velocidade de resfriamento, a precipitação diretamente do líquido é mais favorável (no caso de resfriamento muito lento) e não se observa o crescimento da fase secundária ao redor da primária. (Foi verificado que o fator que provavelmente governa o modo de precipitação é a tensão superficial entre as fases). Essa segunda forma de "reação peritética" ainda não foi muito estudada.

4.3 . Reação de formação dos carbonetos

Ao fim da solidificação, a temperatura está tão baixa, e o líquido tão rico em elementos de liga devido à segregação, que se inicia a precipitação de carbonetos no contorno de grão. A maior parte se dá através de uma reação eutética, onde o líquido restante se solidifica sob a forma de austenita e carbonetos complexos. Para o aço M2, a solidificação se dá em duas reações separadas por cerca de 20°C ^(4,45): o carboneto MC se forma a partir do líquido a cerca de 1262°C , seguido pela reação eutética a 1242°C .

O tipo de carboneto formado nas duas reações é determinado pelos elementos de liga e pela severidade da segregação, que é influenciada diretamente pela reação peritética, além de variar também com a velocidade de resfriamento.

Devido à complexidade das características tanto dos carbonetos quanto da solidificação dos aços rápidos em si, introduziu-se o conceito de tungstênio equivalente nos primeiros estudos sobre solidificação de aços rápidos⁽¹⁾. Com esse artifício, era possível utilizar o diagrama de fase ternário Fe - W - C para a determinação da estrutura dos aços rápidos contendo tungstênio como elemento de liga principal. O sistema ternário Fe - W - C, como visto anteriormente, apresenta a reação eutética:



Porém, essa reação para os aços rápidos, altamente ligados, é muito mais complexa: frequentemente ocorre a precipitação de dois ou três dos carbonetos MC, M_6C e M_2C , além do M_{23}C_6 , numa faixa de temperaturas e não numa temperatura invariante como acontece nos sistemas simples.

A morfologia do eutético formado depende também da composição química^(46,47) (ver Figura 2.22). Há o tipo espinha de peixe, no qual os carbonetos precipitados ficam em forma de ramos crescendo a partir de um ramo principal central. Essa estrutura aparece em aços com alto teor de tungstênio (mais de 12%). Há o tipo em leque, aonde os carbonetos de estrutura lamelar se abrem a partir de um ponto. Essa estrutura é a mais comum em aços da categoria "M", com teores mais baixos de tungstênio, ou em aços com 12% W e alto teor de vanádio. Um terceiro tipo de morfologia, que é um arranjo de carbonetos isolados (principalmente de vanádio) aparece em todos

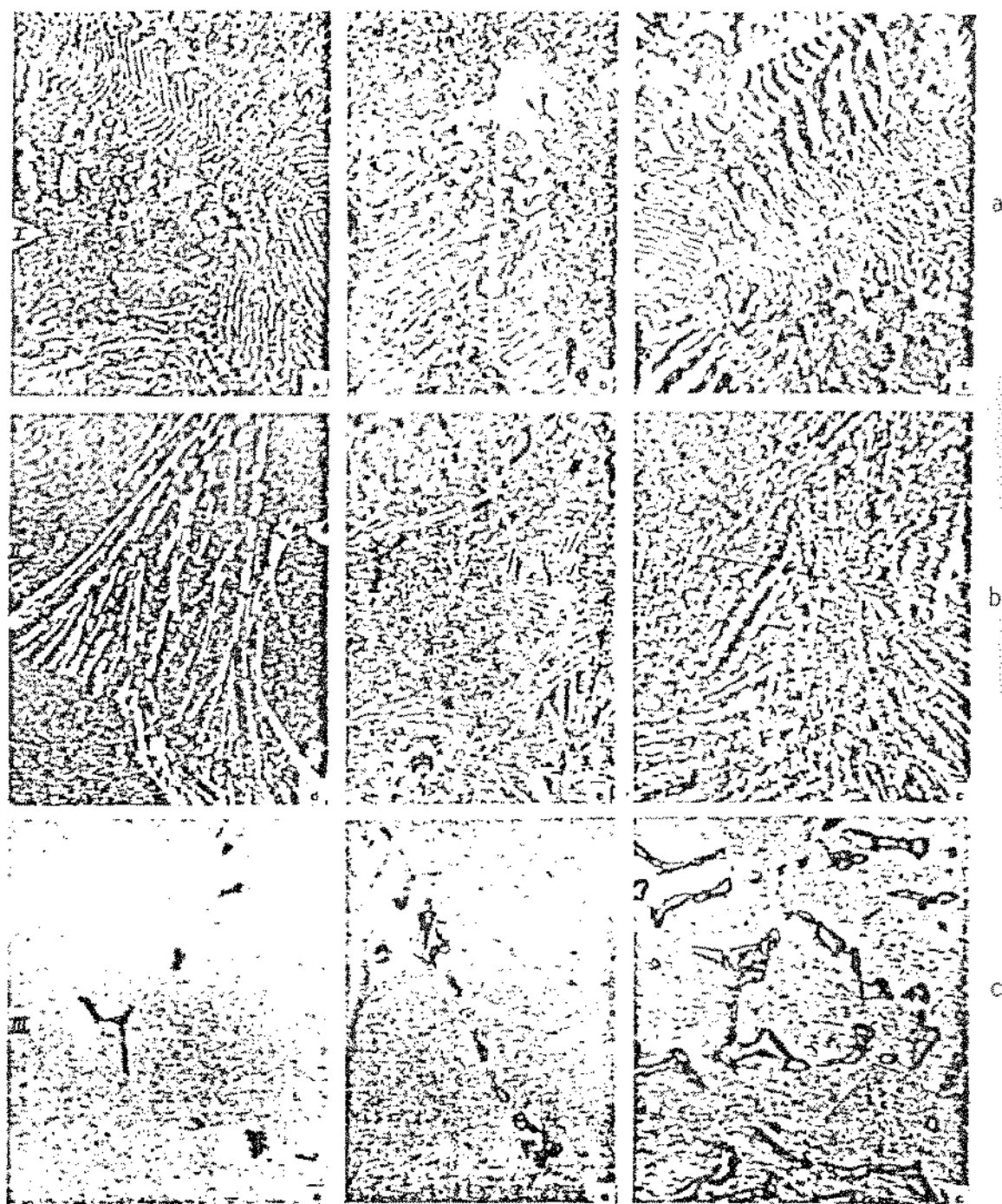


Figura 2.22 - Morfologia dos diferentes tipos de eutéticos (46)

a) espínha de peixe

b) em leque

c) isolados

os aços, preferencialmente nos resfriados lentamente ao ar. A formação dos dois primeiros tipos de estruturas depende muito mais da composição do que das condições de resfriamento.

No caso do carboneto em forma de espinha de peixe, essa morfologia observada decorre da análise da imagem de um plano da amostra. O tratamento dado por KAL'NER e outros⁽⁴⁸⁾ tornou possível verificar que : esses carbonetos eutéticos tem um feixe de plaquetas que se juntam e interceptam formações fibrosas; os carbonetos típicos da área periférica da ledeburita tem a forma de inclusões grandes e irregulares; a colônia eutetóide consiste de dendritas de austenita revestidas por uma casca fina de carbonetos: essa casca é formada por colunas de orientação cristalográfica idêntica, que crescem bem próximas.

O exame das microfotografias de amostras do aço M2 obtidas por outros autores^(1,4,5,35-46) e neste trabalho, mostra que a morfologia do eutético é a do tipo em leque, acicular, e é característica desse aço rápido para uma ampla faixa de condições de resfriamento. Essa morfologia, que no plano se assemelha a agulhas, no espaço é constituída por plaquetas que estão conectadas entre si⁽⁴⁾.

A composição média dos carbonetos que constituem o eutético do contorno de grão foi analisada em diversos trabalhos^(4,46,48,49). Em particular, para o aço M2 a análise das partículas dos diferentes carbonetos (conforme tabela 2.1) da estrutura bruta de fusão mostra que o carboneto M_6C é constituído principalmente de ferro, tungstênio e molibdênio; o MC basicamente de vanádio e o M_2C de tungstênio e molibdênio.

As tres primeiras linhas se referem aos dados fornecidos por FREDRIKSSON e NICA⁽⁴⁹⁾ enquanto que as duas últimas, aos de BARKALOW⁽⁴⁾.

Tabela 2.1 - Composição dos carbonetos eutéticos^(4,49)

elemento (%) carboneto	W	V	Mo	Cr	Fe
M_6C ⁽⁴⁹⁾	36,0	4,0	23,3	4,6	32,6
M_2C ⁽⁴⁹⁾	43,0	11,3	31,9	6,7	4,1
MC ⁽⁴⁹⁾	21,6	42,5	14,0	6,7	3,5
M_6C+MC ⁽⁴⁾	35,0	13,7	30,5	7,0	7,4
M_6C ⁽⁴⁾	29,4	4,2	25,5	4,8	31,7

Este último, ao analisar o carboneto do eutético em leque, sugere que essa microestrutura é composta por mais uma fase, uma mistura de M_6C e MC.

Pode-se encontrar também a morfologia espinha de peixe no aço M2, correspondente ao carboneto M_6C , cuja composição (última linha da tabela) é semelhante ao M_6C da morfologia em leque (primeira linha da tabela). BRANDIS e outros⁽¹⁷⁾ apresentam a tabela 2.2 onde se pode notar as diferenças de composição entre os carbonetos complexos do aço M2 e os carbonetos binários e ternários simples correspondentes.

Tabela 2.2 - Composição dos carbonetos complexos do aço rápido M2 em comparação com os carbonetos binários e ternários simples^[47]

elemento(%) carboneto	C	Cr	W	Mo	V	Fe	Σ W+Mo+V
VC	19	-	-	-	81	-	81
MC	14	4	21	12	45	4	78
Mo ₂ C	6	-	-	94	-	-	94
M ₂ C	6	8	40	28	12	6	80
Fe ₄ W ₂ C	2	-	61	-	-	37	61
M ₆ C	2	4	35	20	3	36	58

Verifica-se que o teor do metal contido no carboneto complexo é bem menor do que no simples, cedendo lugar aos outros elementos de liga (a menos do Fe no M₆C, cujo teor permanece praticamente inalterado; provavelmente, a disponibilidade de ferro é responsável pela manutenção desse teor).

A influência do teor dos elementos de liga, bem como da velocidade de resfriamento no processo de solidificação é melhor apresentada em tres partes : numa as alterações que ocorrem especificamente nas últimas reações de solidificação, ou seja, na precipitação dos carbonetos, noutra, os efeitos sobre o processo de solidificação em geral; por último, embora sendo fator primordial na determinação das propriedades fi

nais do aço, a morfologia resultante da solidificação pode ser (e é) modificada por processos posteriores, de tratamentos térmicos e mecânicos. Também para esses processos, a variação do teor de liga tem consequências diferenciadas, e que serão apresentadas na última parte desse item.

4.4 . Influência do teor dos elementos de liga e da variação da velocidade de resfriamento na morfologia dos aços rápidos ao molibdênio

4.4.1. Influência na reação de precipitação dos carbonetos

FREDRIKSSON e BRISING⁽⁵⁰⁾ estudaram a influência conjunta do teor de carboneto e velocidade de resfriamento na formação dos carbonetos em aços rápidos do tipo M2. Verificaram que com velocidade baixa (0,05 cm/min) e um teor de carbono relativamente baixo (0,76%), a reação eutética é iniciada com a precipitação do carboneto M_6C , com uma estrutura do tipo espinha de peixe. Com o abaixamento da temperatura, a reação continua até que o carboneto tipo MC começa a se formar, por outra reação eutética. A formação posterior do carboneto MC é provavelmente devida à segregação diferenciada dos elementos da liga. As fases sólida e líquida foram analisadas e, por comparação, verificou-se que os elementos vanádio e cromo segregam para o líquido durante a reação eutética de formação do M_6C , enquanto que molibdênio e tungstênio se dirigem para a fase sólida. Portanto, o enriquecimento do líquido em vanádio favorece o aparecimento do MC após a primeira reação eutética.

tica. Com a mesma velocidade, porém com um teor mais alto de carbono (1,10%), o primeiro carboneto a se formar é o M_2C com a morfologia em leque. O cromo e o molibdênio segregam para o líquido durante a reação eutética, enquanto que o tungstênio e o vanádio se localizam na fase sólida. A comparação com o aço de baixo teor de carbono mostrou ser provável que o vanádio tem uma grande solubilidade no M_2C e baixa no M_6C . Com um teor mais alto ainda de carbono (1,59%), ocorreu o mesmo. Com velocidades de resfriamento mais altas (0,54 e 5,4 cm/min) a experiência mostrou que o tungstênio, o cromo e o molibdênio são rejeitados para o líquido durante a reação eutética de formação do MC, enquanto que o vanádio é absorvido por ela. A cerca de 14°C abaixo, iniciou-se outra reação eutética de precipitação do M_2C .

Uma comparação entre os experimentos com velocidades de resfriamento diferentes mostrou que a concentração do vanádio, molibdênio e tungstênio e cromo no líquido é mais alta nas velocidades maiores. A razão dessa constatação parece ser que a segregação desses elementos aumenta com o aumento da velocidade de solidificação, devido ao fato de que a difusão na fase sólida diminui com o aumento da velocidade de resfriamento. Quanto mais alto for o teor de vanádio no líquido restante, mais favorecida é a reação eutética formadora do carboneto MC. Isso pode explicar o porque dessa reação ser a primeira quando as velocidades de solidificação são mais altas. Além do mais, o carboneto MC tem alto teor de carbono e, como consequência, é mais provável que a quantidade de austenita solidificada continue a aumentar por si mesma fornecendo carbono

ao MC que está se formando em outro ponto. O efeito da velocidade de resfriamento é muito pronunciado: numa velocidade mais baixa o aparecimento dos primeiros carbonetos sempre produz uma estrutura eutética regular; numa velocidade alta o primeiro a se formar é sempre o carboneto MC, e uma estrutura eutética regular só aparece quando os outros carbonetos começam a precipitar.

Nas ligas completamente solidificadas, os eutéticos M_6C e MC dominam, independente da velocidade de resfriamento. A quantidade total da estrutura eutética é influenciada pela reação eutética de tal modo que o volume total diminui com o aumento do carboneto MC. Essa fração volumétrica é também influenciada pela quantidade de ferrita primária que ainda resta no início da reação eutética que é reflexo do teor de carbono. De uma maneira geral, como seria de se esperar, a fração volumétrica da estrutura eutética aumenta com o teor de carbono.

Em resumo, as influências da velocidade e do teor de carbono podem ser sintetizadas na tabela 2.3.

As experiências também mostraram que o eutético do M_2C pode ter diferentes morfologias, dependendo da velocidade e da composição, variando do tipo em leque ao lamelar e fibroso.

A fração volumétrica de cada carboneto em relação à quantidade total de carbonetos é apresentada na figura 2.23, em função do teor de carbono. Verifica-se novamente que a quantidade de M_6C decresce rapidamente com o aumento do teor de carbono, enquanto que a de M_2C aumenta até um certo ponto. A de MC permanece praticamente independente do teor de carbono.

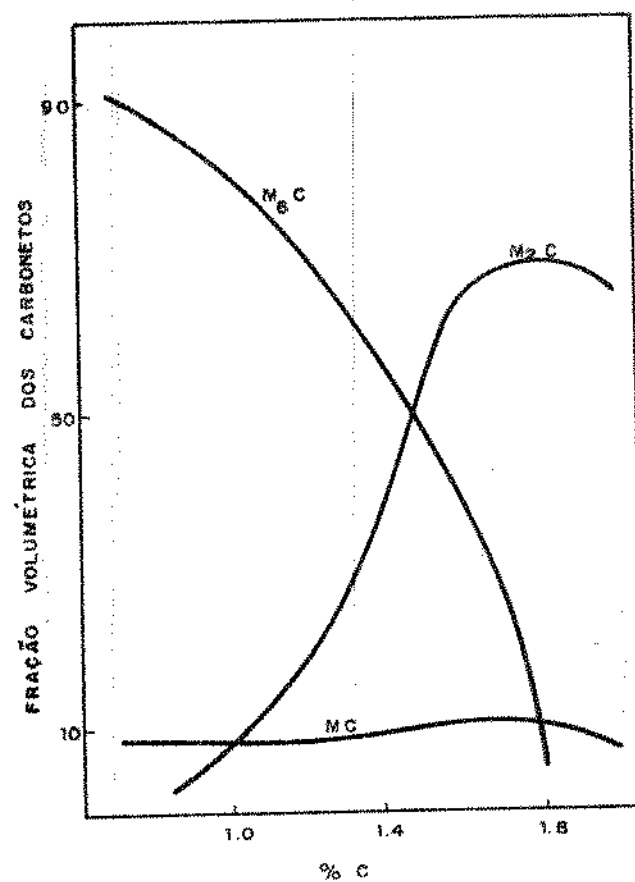


Figura 2.23 - Influência do teor de carbono no tipo e quantidade de carbonetos complexos para o aço rápido

M2

Tabela 2.3 - Carbonetos no M2 versus velocidade de resfriamento e teor de carboneto (resumido da referência (50))

teor de carbono(%) velocidade relativa	0,76	0,89	1,10	1,59
baixa	M_6C , 20°C abaixo MC	M_2C	M_2C , seguido por pouco M_6C	M_2C , MC
média	MC 14°C abaixo M_2C	MC 14°C abaixo M_2C	MC seguido por M_2C	20°C abaixo M_2C
alta	M_2C	MC seguido pe- lo M_2C	MC e M_2C	MC

A fração volumétrica dos carbonetos em função do teor de vanádio foi medida por BLICKWEDE e outros⁽⁵¹⁾ e ROBERTS⁽⁵²⁾: na figura 2.24 observa-se que a porcentagem volumétrica do carboneto M_6C diminui após atingir um máximo a 2% de vanádio; quanto ao MC, há um aumento linear da sua quantidade com o teor de carbono.

Verificou-se também⁽⁵²⁾ que o tamanho médio das partículas do carboneto MC aumenta de um fator de 2, do mais baixo ao mais alto teor de vanádio. O tamanho da partícula de M_6C é relativamente independente do teor de vanádio.

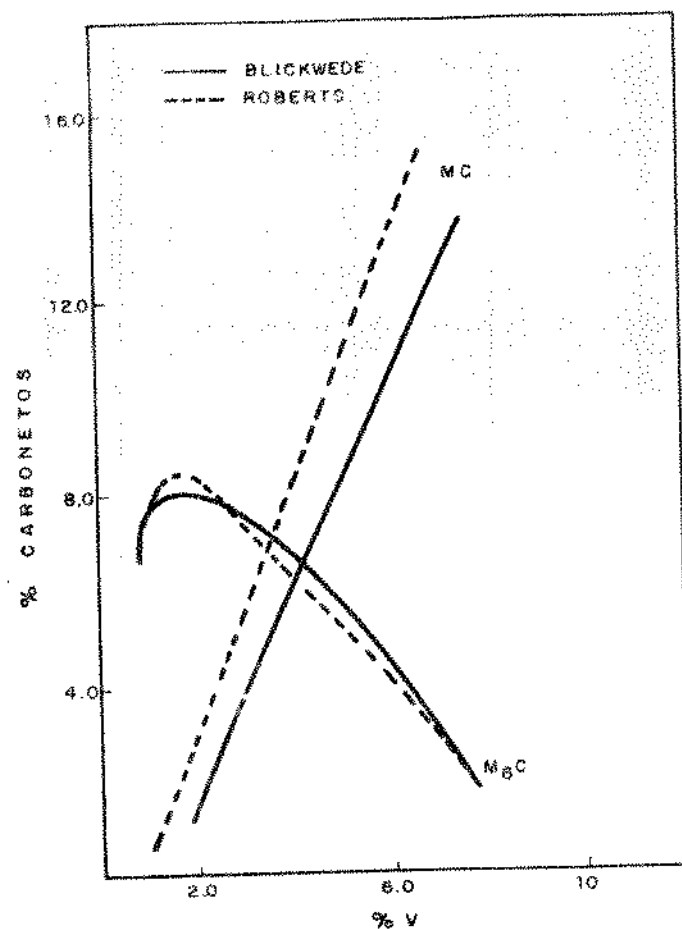
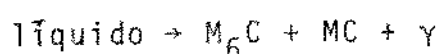
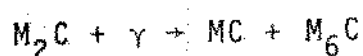


Figura 2.24 - Fração volumétrica de carbonetos complexos em função do teor de vanádio para o aço rápido M2

O fato de não aparecer o carboneto M_2C na estrutura final do eutético é explicado pelo fato do M_2C ser um carboneto metaestável, que se decompõe em M_6C e MC ⁽²⁰⁾. Tal idéia, sugerida por BARKALOW⁽⁴⁾ ao analisar a composição do eutético, foi ratificada por GALDA e KRAFT⁽⁵³⁾ onde foi proposto que as plaquetas do eutético são formadas por uma reação eutética de quatro fases, do tipo :



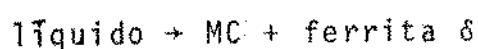
Com base nessas idéias, FREDRIKSSON e outros⁽²⁰⁾ estudaram a decomposição do carboneto M_2C nos aços rápidos. Observaram que a reação se parece com uma reação peritetóide, pois a formação de partículas de M_6C se dá na interface M_2C/γ ; que o MC aparece no interior da plaqueta de M_2C , e que o processo continua por difusão na fase sólida. Portanto, a velocidade de decomposição é função indireta da velocidade de resfriamento: se a solidificação é relativamente rápida, as plaquetas são mais finas, oferecendo uma área de interface maior para a reação e tendo uma espessura menor a ser percorrida por difusão. Verificaram também que o produto da decomposição ocupa um volume maior do que a fase M_2C inicial, o que sugere que a matriz austenítica também toma parte na reação, que poderia ser classificada como quasi-peritetóide :



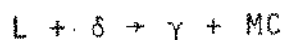
Tal hipótese é ratificada pelo balanço material dos elementos envolvidos na reação.

FREDRIKSSON e NICA⁽⁴⁹⁾ estudaram, através da técnica

de solidificação unidirecional, a influência dos elementos vanádio, carbono e silício, além da velocidade de resfriamento. Verificaram que o aumento do teor de vanádio favorece a formação do carboneto MC. Todavia, quando o teor de vanádio é muito alto (4%) e o de carbono relativamente baixo (0,85%), a sequência de solidificação se modifica, havendo a reação eutética:



para só então depois se formar austenita através da reação complexa:



A solidificação termina com a reação eutética normal formando $\text{M}_6\text{C} + \text{M}_2\text{C}$.

A morfologia dos eutéticos formados é a espinha de peixe para o M_6C , cristais isolados para o MC e lamelar, para o M_2C .

Com o teor normal de carbono do aço M2 (0,85%) o carboneto M_2C é favorecido pelo aumento do teor de vanádio, e domina sobre o M_6C quando esse teor está acima de 1,9% V, sendo que quanto mais alta for a velocidade de resfriamento menos vanádio é necessário para que a formação do M_2C seja favorecida. Um alto teor de vanádio pode favorecer também a precipitação do carboneto M_6C , dependendo da composição do líquido após a precipitação do carboneto MC. O M_2C que se forma depende provavelmente da segregação de vanádio e molibdênio após a precipitação do M_6C . Quando o teor de vanádio é constante, e aumen

ta-se o teor de carbono, o efeito é o mesmo⁽⁵⁾.

A sequência de precipitação de carbonetos em função dos teores de carbono e vanádio pode ser resumida na tabela 2.4.

Tabela 2.4 - Formação de carbonetos em função do teores de vanádio e carbono (resumido da referência (49))

% V % C	Atē 1,44	1,71	1,9	3,15	3,81
0,85	M_6C , 14°C abai- xo: $MC + M_6C$	MC , em seguida, $M_6C + M_2C$		MC em segui- da, M_2C	$MC + \delta$ 30°C abaixo $L + \delta \rightarrow MC$ em seguida $M_6C + M_2C$
1,2	MC , seguido por MC		MC , seguido por M_2C		
1,5	MC , seguido por M_2C				

Para um teor de carbono constante, pode-se observar o comportamento da quantidade de carbonetos em função do teor de vanádio na figura 2.25.

A variação do teor de silício mostra que o seu efeito principal é o de favorecer a formação do carboneto M_6C ao invés do M_2C , e que não influencia na formação do MC (47,49,54) (vide figura 2.26).

A adição de silício é interessante até um certo teor,

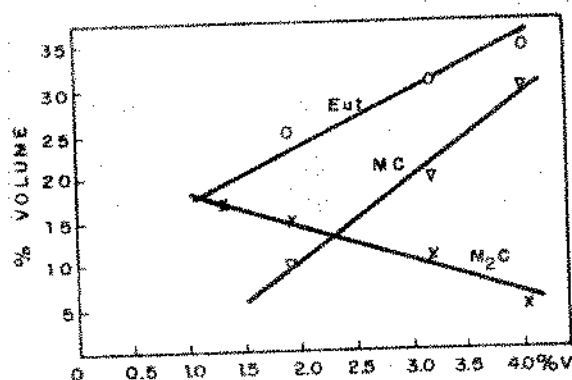
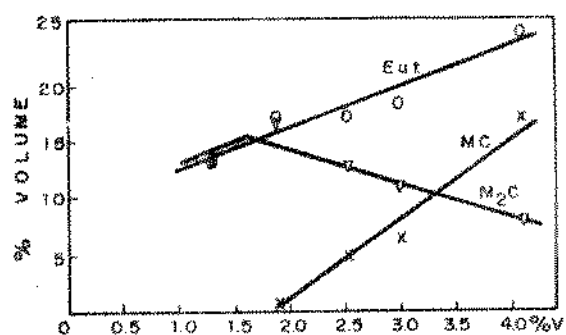


Figura 2.25 - Efeito do vanádio na distribuição dos carbonetos complexos para o aço rápido M2, a carbono constante : a) 1,2% C, b) 1,5% C⁽⁴⁹⁾

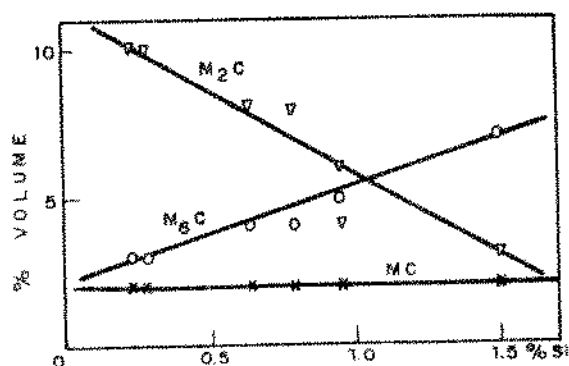


Figura 2.26 - Efeito do silício na distribuição dos carbonetos complexos para o aço rápido M2⁽⁴⁹⁾

pois esse elemento favorece a decomposição do carboneto M_2C . Ao se decompor, esse carboneto forma carbonetos M_6C com distribuição mais fina do que a do M_6C que se precipita diretamente do líquido. Como consequência desse refino por modificação de teor de liga, melhora-se a usinabilidade do aço⁽⁴⁷⁾.

O nitrogênio tem um efeito final em relação à formação de carbonetos semelhante ao do silício⁽⁴⁷⁾, porém o mecanismo de ação é diferente. O silício, por diminuir a rejeição de elementos de liga para o líquido, deixa-o com um teor de vanádio baixo, o que diminui ou impede a formação de M_2C , que precisa do vanádio para precipitar⁽⁴⁹⁾. O nitrogênio por outro lado, consome o vanádio formado VCN, e o efeito final é também de favorecer a formação do M_6C . A adição de titânio ou nióbio, embora esses formem carbonetos do tipo MC, também favorece a formação do M_6C , pois não tem o mesmo efeito que o vanádio na formação do M_2C ⁽⁴⁷⁾.

Somente desses estudos apresentados, entre outros, verifica-se que a precipitação dos carbonetos eutéticos é influenciada pela composição das ligas e também pela segregação dos diferentes elementos de liga durante a formação da ferrita e da austenita. Foi observado experimentalmente que os vários tipos de carbonetos precipitam durante a reação eutética, normalmente numa sequência. Essa sequência depende da solubilidade dos diferentes elementos nos diferentes carbonetos, e pode ser explicada a partir da segregação durante a reação peritética. Os elementos vanádio, molibdênio, tungstênio e cromo são incorporados nos carbonetos MC, M_2C e M_6C , sendo que nenhum desses é um carboneto de cromo típico (como é

o $M_{23}C_6$). As medidas com microsonda mostram que o teor de cromo nos três carbonetos é aproximadamente o mesmo, e baixo⁽⁴⁹⁾. Foi admitido, então, que cromo não influencia a sequência de precipitação. Como as relações termodinâmicas desses carbonetos são desconhecidas, a seguinte discussão foi baseada nos diagramas ternários e nas verificações com microsonda da composição dos carbonetos. Ainda de acordo com FREDRIKSSON e NICA⁽⁴⁹⁾, tem-se que :

*Os teores de molibdênio e vanádio são mais altos no carbonetos M_2C do que no M_6C . O teor de tungstênio também é um pouco mais alto no M_2C . Poder-se-ia concluir que esses elementos favorecem a precipitação do carboneto M_2C . Porém como já foi discutido, o M_2C não é um carboneto estável, mas sim o M_6C . Daí pode-se deduzir que o tungstênio estabiliza o M_6C em relação ao M_2C .

*Comparando o carboneto MC com os outros dois (M_2C e M_6C) nota-se que o único elemento que favorece sua formação é o vanádio. O teor deste elemento no MC é muito alto em relação ao teor de vanádio nos carbonetos M_2C e M_6C , e também é bastante alto em relação aos teores de tungstênio e molibdênio no MC.

*As experiências mostram que o aumento de carbono favorece a precipitação do M_2C em comparação ao M_6C . Isso é esperado, pois um aumento de carbono favorece a precipitação do carboneto com uma relação maior entre o teor de carbono e o teor dos elementos de liga.

*A segregação dos vários elementos aumenta com o

aumento da velocidade de solidificação. Isso faz com que o efeito seja o mesmo que a elevação do teor de liga, ou seja, favorece a formação do carboneto M_2C . A formação do carboneto M_6C é favorecida por uma velocidade de solidificação baixa.

*Quanto à atuação do silício, como este aumenta a atividade do carbono no ferro, um teor mais alto de silício deveria ter o mesmo efeito que um aumento de carbono, favorecendo a precipitação dos mesmos carbonetos. Mas foi verificado que o silício favorece o M_6C . Isso pode ser correlacionado com o fato do silício reduzir a segregação de molibdênio, tungstênio e vanádio no líquido antes da precipitação dos carbonetos. Esse efeito, por sua vez, é relacionado ao fato do silício estabilizar a ferrita. A segregação de molibdênio e vanádio é muito menor durante a formação da ferrita do que da austenita, pois o coeficiente de partição de molibdênio e vanádio é mais alto para a relação ferrita/líquido do que entre austenita/líquido. Portanto, uma quantidade maior de ferrita reduz a segregação de molibdênio e vanádio, favorecendo a precipitação do carboneto M_6C .

Para se entender a sequência de precipitação durante a reação eutética, seria necessário conhecer o equilíbrio de fase no sistema de vários componentes, e também a segregação dos elementos de liga durante a formação da ferrita, austenita e durante as primeiras reações eutéticas. Como não se dispõe dessas informações, só é possível fazer uma análise qualitativa. Pode-se então concluir que a precipitação dos carbonetos durante a solidificação depende de três fatores:

- 1 - diminuição da solubilidade a medida que a temperatura baixa;
- 2 - aumento do teor de carbono no líquido devido a formação de ferrita e austenita;
- 3 - aumento no teor de liga no líquido devido a segregação durante a formação de ferrita ou austenita;

Portanto, a formação de cada tipo de carboneto complexo é favorecida por determinados elementos de liga, ou seja:

M_6C : W, Si, N

M_2C : Mo, Cr, V

MC : V, Nb, Ti

Durante o resfriamento ocorre uma mudança contínua na composição do líquido e na solubilidade dos diversos carbonetos. Pode acontecer que o líquido contendo vanádio, molibdênio e tungstênio tenha uma composição tal que o vanádio obrigue a formação do carboneto MC, o molibdênio a formação do M_2C e o tungstênio a precipitação do M_6C ; nesse caso, os três se formariam, independentemente da ordem em que ocorrer a reação de solidificação.

De uma forma geral, os elementos de liga intervêm não só na formação dos carbonetos como também na própria sequência de solidificação.

4.4.2. Efeito dos elementos de liga na solidificação dos aços rápidos

a) Influência de vanádio e carbono

BARKALOW e outros⁽⁴⁾ pesquisaram o efeito da variação dos teores de vanádio e carbono no processo de solidificação. Os efeitos da variação dos teores de carbono nas reações de solidificação podem ser apreciados nas figuras 2.27 e 2.28. Verificaram que a elevação do teor de carbono tem três efeitos : o de abaixar as temperaturas de início e término da solidificação, e a de elevar a temperatura de início da reação peritética. Isso tem como consequência a diminuição e, por fim, o desaparecimento do intervalo entre as curvas de liquidus e a reação peritética (figura 2.27). A morfologia resultante também se modifica um pouco, sendo que o aumento do teor de carbono reduz a estrutura contínua das dendritas a um arranjo isolado e não conectado de grãos. A quantidade de carbonetos aumenta, resultando numa matriz com pureza maior.

A adição de vanádio ao aço M2 estabiliza mais a ferrita, ao contrário do efeito estabilizante de austenita dado pelo carbono. As temperaturas de início e término da solidificação são pouco afetadas, mas a reação peritética tem sua temperatura de início fortemente abaixada, chegando a um ponto que a reação de formação do carboneto MC se dá antes dela^(5,50). Dessa forma, a matriz fica bastante enriquecida nos outros elementos de liga. Porém, como a solubilidade de les é limitada, há a formação de compostos intermetálicos, que

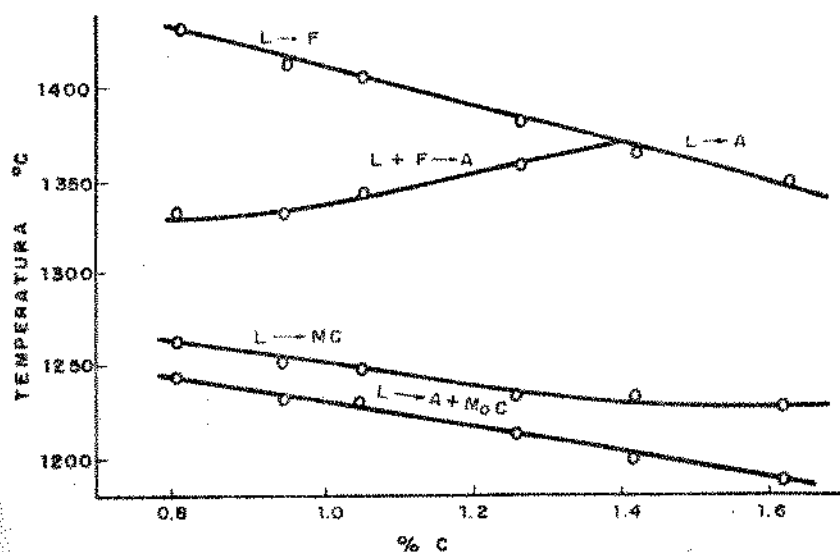


Figura 2.27 - Temperatura das reações em função do teor de carbono⁽⁴⁾

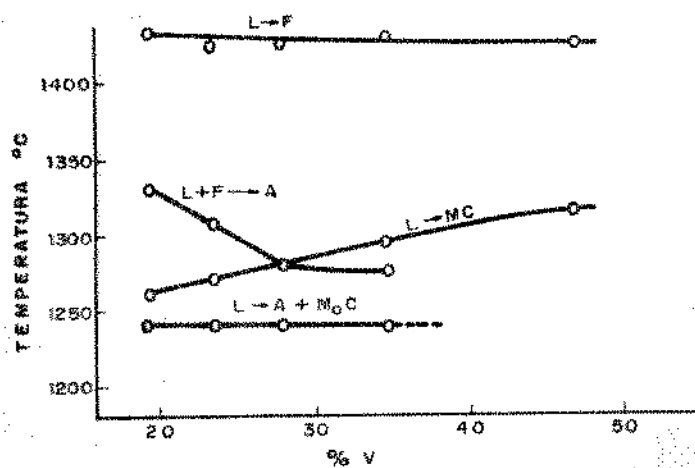


Figura 2.28 - Temperatura das reações em função do teor de vanádio⁽⁴⁾

não são fases desejáveis nos aços rápidos, pois dissolvem-se rapidamente durante o aquecimento e estabilizam a ferrita. BLICKWEDE e outros⁽⁵¹⁾ limitaram a faixa de teores utilizáveis de carbono e vanádio para o aço base M2 levando em conta que :

- *a relação C:V deve ser alta o suficiente para evitar a formação de compostos intermetálicos;

- *essa relação não pode ser muito alta, caso contrário restaria muita austenita retida após a têmpera;

- *se o teor de carbono é muito alto, é praticamente impossível trabalhar o aço;

- *se o teor de vanádio é muito baixo, forma-se ferrita δ nos contornos de grão da austenita durante aquecimento, e não há formação do carboneto MC para conferir ao material resistência ao desgaste e inibir o crescimento de grão.

Com base nessas premissas, foi construído o gráfico das combinações utilizáveis de carbono e vanádio (Figura 2.29). Embora a parte interna da região triangular seja potencialmente aproveitável, o aparecimento de austenita retida limita as composições ótimas à banda em diagonal dessa figura. Nessa região, a composição de vanádio e carbono ainda pode ser ligeiramente variada, embora sem sair da faixa $V:C = 0,25$ a $0,30$, de maneira a ser obter a quantidade desejada do carboneto MC sem alterar a matriz.

A presença de outros carbonetos complexos desejáveis no aço rápido (o M_6C , no caso) limita ainda mais a composição ideal. A porcentagem em volume do carboneto M_6C em função do

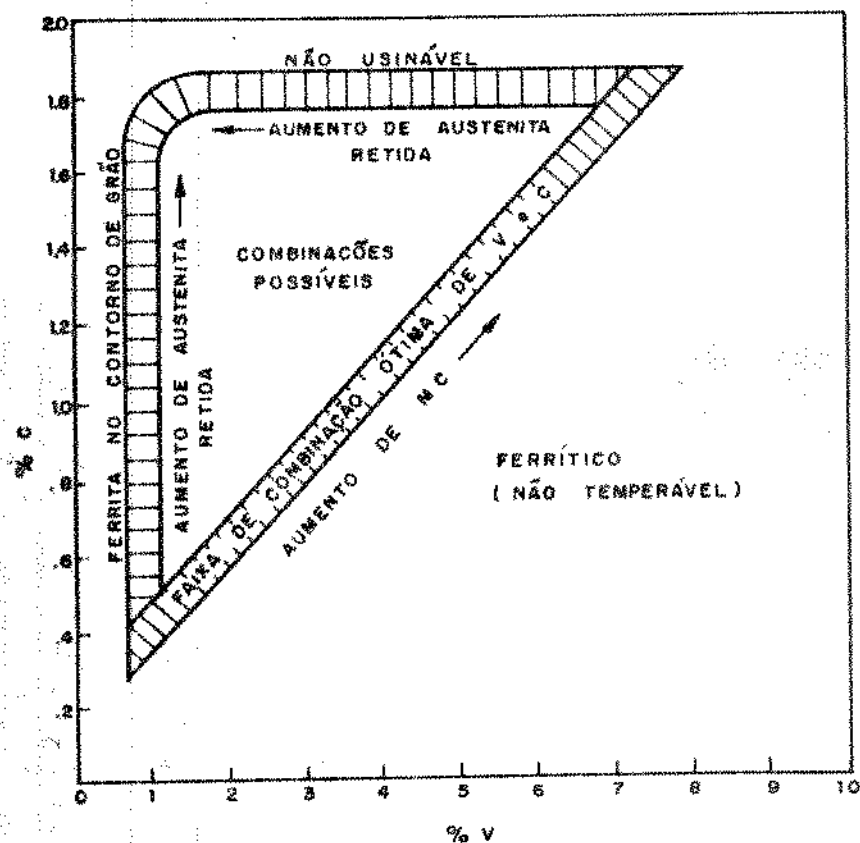


Figura 2.29 - Correlação entre os teores de vanádio e carbono para um aço rápido do tipo M2⁽⁵¹⁾

teor de vanádio diminui após atingir um máximo de 2% V⁽⁵²⁾, o que acaba por determinar a composição ótima do aço rápido M2.

b) Influência de molibdênio e tungstênio

GALDA E KRAFT⁽⁵³⁾ pesquisaram o efeito do molibdênio e do tungstênio na solidificação de aços rápidos. Foram realizadas quatro séries de experimentos, com a variação de composição conforme a figura 2.30. O aço comum às séries 3 e 4 é o aço rápido do tipo M10.

Na série 1, aumentou-se o teor de molibdênio do aço rápido M2, de 5% até 8% Mo, mantendo-se os demais teores. Na série 2 foi variado o teor de tungstênio, de 0% a 6%, ainda com os demais elementos de liga num valor constante e igual ao da composição nominal do aço rápido M2. Para os aços da série 3, o tungstênio foi retirado da composição e variou-se novamente o teor de molibdênio de 5 a 8%. Na série 4, foi variado em conjunto o teor de molibdênio e tungstênio.

Os resultados das séries (1) e (3) foram utilizados para determinar os efeitos da variação de molibdênio no processo de solidificação, e os efeitos da variação da relação Mo:W foram estudados nas séries (2) e (4).

Os diagramas resultantes podem ser apresentados nas

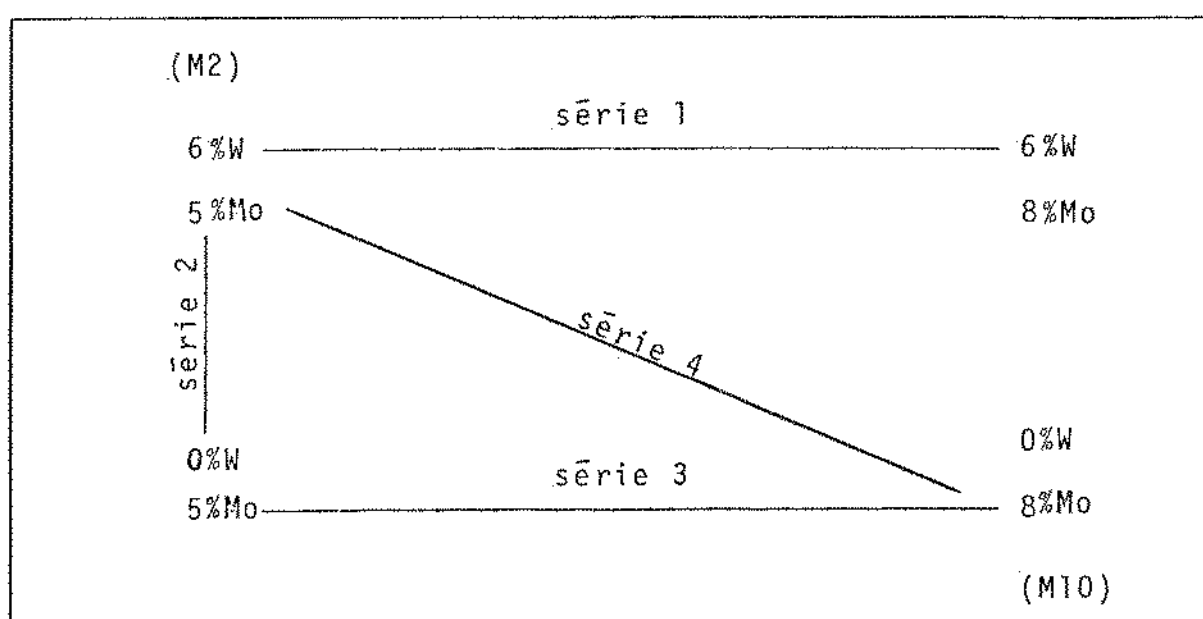


Figura 2.30 - Esquema do delineamento das experiências de GALDA e KRAFT⁽⁵³⁾

figuras 2.31 a 34 e da figura 2.31 observa-se que :

*O efeito mais importante da adição de molibdênio ao aço M2 é o abaixamento pronunciado de temperatura de início da reação peritética, até que por volta de 8% Mo a reação parece não ocorrer mais. Esse resultado seria de se esperar, pois o molibdênio tem uma estrutura ccc e tende a estabilizar a ferrita enquanto que retarda a formação da austenita cfc.

*A adição de molibdênio diminui levemente a temperatura de líquido (L → ferrita), mas a cristalização primária de ferrita δ ocorre em todas as séries de ligas.

*As outras duas reações seguintes não são afetadas essencialmente pela adição de molibdênio.

Dos resultados constantes das Figuras 2.32 e 2.33 , nota-se que os efeitos de molibdênio e tungstênio parecem ser quantitativamente similares, ou seja :

*A temperatura de líquido não é muito alterada pela adição de qualquer um dos dois, sendo que na série 3 (aumento do teor de molibdênio) há um ligeiro decréscimo de temperatura da reação com o aumento de molibdênio.

*De uma maneira similar ao visto para molibdênio na série 1, a adição de tanto o molibdênio quanto o tungstênio causa um grande abaixamento na temperatura da reação peritética.

*A temperatura de formação do carboneto MC diminui com a adição de molibdênio, mas não se modifica com a variação do teor de tungstênio.

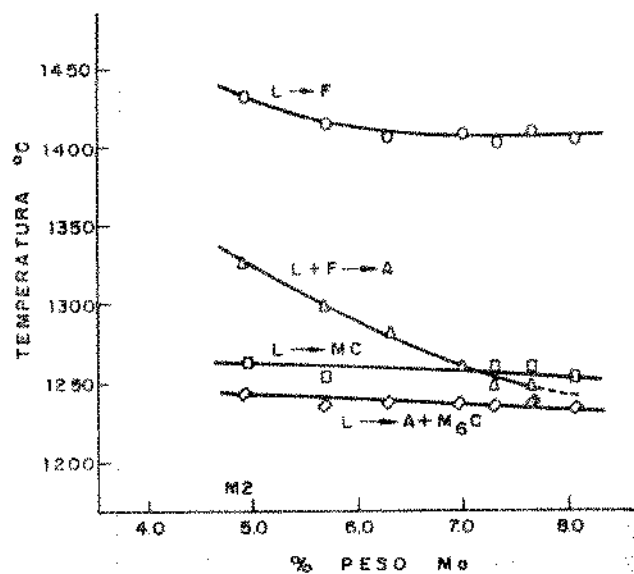


Figura 2.31 - Diagrama pseudo-binário para as ligas da série 1 [53]

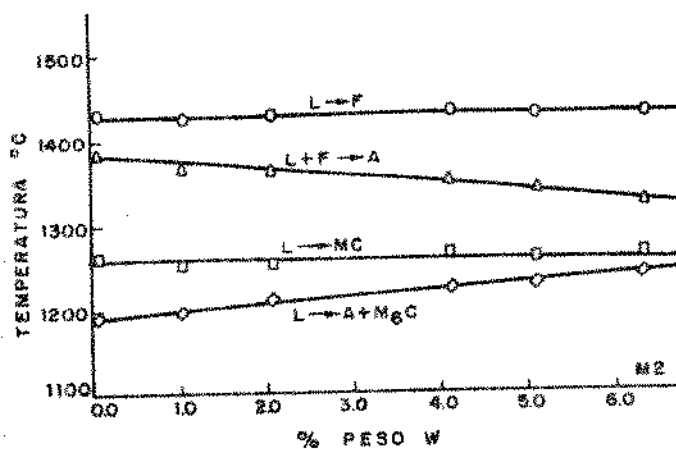


Figura 2.32 - Diagrama pseudo-binário para as ligas da série 2 [53]

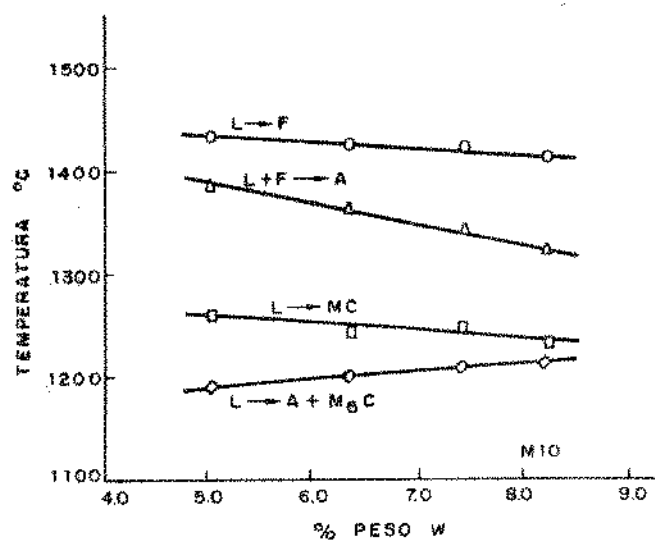


Figura 2.33 - Diagrama pseudo-binário para as ligas da série 3⁽⁵³⁾

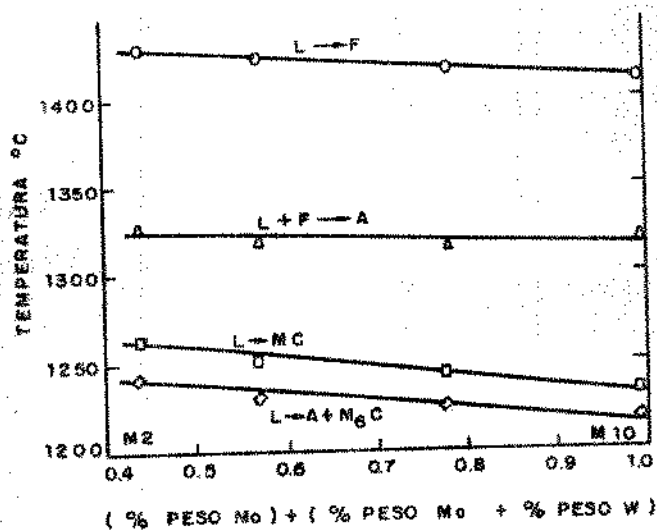


Figura 2.34 - Diagrama pseudo-binário para as ligas da série 4⁽⁵³⁾

*A adição de molibdênio ou tungstênio aumenta a temperatura de início da reação eutética. Desde que esses dois metais são os elementos predominantes no carboneto M_6C , parece lógico que o aumento de seus teores tendem a elevar a temperatura em que ocorre a reação eutética.

*A adição de molibdênio ou tungstênio tem como efeito global a diminuição da diferença de temperatura entre as reações de formação de carbonetos.

As curvas de resfriamento dos aços M2 e M10 são quase idênticas, de maneira que, conforme observa-se na figura 2.34, o efeito da reposição de tungstênio por molibdênio é muito pequeno, e aparece como um ligeiro abaixamento das temperaturas de início de todas as reações. Nessa série, a quantidade em átomos de molibdênio mais tungstênio é mantida constante. Notou-se que não há uma diferença entre as estruturas interdendríticas dessa série, a não ser o aumento de carbonetos MC isolados devido ao aumento da relação Mo:W.

Desse trabalho, GALDA e GRAFT⁽⁵³⁾ concluíram que todos os aços rápidos com as composições estudadas por eles tem basicamente o mesmo processo de solidificação e que a microestrutura resultante também não exibe muitas diferenças. Verificaram que o molibdênio e o tungstênio têm efeitos semelhantes na solidificação e que a morfologia de carboneto em leque é a típica dessas ligas. O fato da substituição de tungstênio por molibdênio aumentar a quantidade de carbonetos MC confirma que o molibdênio não é um formador de carbonetos tão forte quanto o tungstênio, sobrando mais carbono para o vanádio.

(A tendência de formação de carbonetos aumenta na seguinte ordem⁽⁵⁵⁾ : Mn, Cr, Mo, W, Ta, V, Nb, Zr e Ti)

A estrutura bruta de fusão é bastante modificada pelos tratamentos térmicos posteriores, o que introduz mais um fator no estudo das influências:

4.4.3 . Influência dos tratamentos térmicos

Num estudo antigo sobre a quantidade e o tipo dos carbonetos dos aços rápidos, KAYSER e COHEN⁽¹⁸⁾ estudaram a constituição de vários tipos de aços rápidos após tratamentos térmicos. A finalidade foi a de observar como se distribuíam os carbonetos em função do teor de elemento de liga no aço e do tratamento térmico aplicado. E observaram que :

- *no geral, os aços rápidos ao tungstênio tem uma porcentagem maior de carbonetos do que os ao molibdênio, principalmente no estado temperado comercial;

- *o carboneto predominante é o M_6C , embora nos grupos com alto teor de carbono e de vanádio a porcentagem volumétrica do MC se torne igual ou maior à do M_6C ;

- *todos os aços no estado recozido tem cerca de 10% de $M_{23}C_6$, que se dissolve durante a austenitização;

- *os carbonetos M_6C e MC se dissolvem parcialmente durante essa operação;

- *todos os aços dissolvem praticamente a mesma porção de carbonetos, apesar da variação da quantidade que permanece

não dissolvida depois da têmpera : essa quantidade varia de 7% para o aço com menor teor em volume de elementos de liga (M10) a até 12 1/2% para o T15; a matriz contém, após a austenitização 7 a 10% de M_6C , 9 a 11% de $M_{23}C_6$, 1 a 3% de MC , o que resulta em 18 a 22% de carbonetos dissolvidos;

*A rede de eutéticos que se forma no contorno do grão, que é contínua e envolve as dendritas da matriz, tem uma fração volumétrica relativamente alta após o recozimento (25 a 30%), e é responsável pela má qualidade das propriedades mecânicas.

Hã duas formas de eliminar esses carbonetos para que se consiga melhorar consideravelmente as propriedades mecânicas: trabalho a quente com grande redução como forjamento e laminação, ou recozimento para homogeneização, de maneira a formar carbonetos angulares por difusão. As operações subsequentes de austenitização, têmpera e revenido tornam-se mais fáceis e efetivas, no sentido de deixar o aço com as qualidades requeridas para a ferramenta final.

No estudo da reação dos carbonetos em relação aos tratamentos térmicos, a análise dos dados por BRIDGE e outros⁽¹⁹⁾, para o aço rápido do tipo M50, revela que as quantidades de M_2C , M_6C e $M_{23}C_6$ alcançam um máximo numa temperatura subcrítica (cerca de 780°C). O carboneto metaestável M_2C precipita abaixo da temperatura crítica (850°C), sendo que acima dessa temperatura o M_2C residual continua presente, perdurando até a maior temperatura a que se chegou na experiência (1132°C). A velocidade de dissolução do M_2C metaestável é maior que a dos carbonetos $M_{23}C_6$ e M_6C , sendo que o $M_{23}C_6$ dissolve-se mu

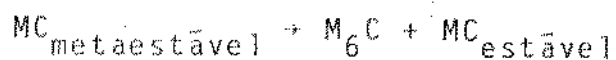
to mais rápido do que o M_6C . A composição do carboneto precipitado metaestável M_2C é diferente da do residual; o M_2C metaestável contém mais ferro e cromo e menos molibdênio.

Pesquisando o comportamento em relação ao revenido, observou-se que após um revenido a $150^{\circ}C$, não houve mudanças detetáveis: a dureza, porcentagem em peso, tipos de carbonetos e a quantidade de austenita retida continuam essencialmente as mesmas que no estado pós têmpera. A transformação da austenita retida ocorre nas temperaturas de revenido da faixa de 540 a $560^{\circ}C$, sendo que além de $620^{\circ}C$ não se nota mais austenita.

O estudo desse aço rápido (M50) que não contém tungstênio, mostra que esse é o elemento crítico necessário para estabilizar o carboneto M_6C , pois esse aço contém somente os carbonetos M_2C e MC como carbonetos estáveis.

KAYSER e COHEN⁽¹⁸⁾ observaram que o carboneto $M_{23}C_6$ dissolve-se completamente com austenitização abaixo de $1150^{\circ}C$, fornecendo o carbono em solução que é o responsável pelo endurecimento martensítico do aço rápido quando do resfriamento, após austenitizações a temperaturas relativamente baixas. Como resultado da austenitização comumente adotada nas condições de produção industrial, todos os aços dissolvem aproximadamente o mesmo volume de carbonetos. Essa regularidade é devida, provavelmente, ao fato de que o desenvolvimento de cada um dos aços, com o decorrer do tempo, foi feito de maneira a combinar empiricamente a composição e o tratamento térmico, numa tentativa de assegurar características de endurecimento e revenido semelhantes.

Estudando a morfologia, após austenitização do aço tipo M2 com um teor baixo de carbono (0,17%), BUNIN e outros⁽⁵⁶⁾ observaram que o carboneto equiaxial resistente é o MC. Outro carboneto lamelar aparece, com a rede cristalina semelhante ao MC porém com um teor de vanádio mais baixo. Com aquecimento a 1100°C, o carboneto lamelar sofre uma transformação: uma parte entra em solução, enquanto que outra parte permanece na matriz na forma de inclusões globulares e no contorno de grão. Em alguns casos um carboneto lamelar se agrupa em torno do carboneto MC, que é bastante estável. A nova fase formada contém também o carboneto M_6C . Essa fase se forma durante o aquecimento, numa reação do tipo:



Como resultado dessa transformação, a matriz fica empobrecida de tungstênio e molibdênio. Mantendo o aço em alta temperatura, após a dissolução do MC metaestável, as partículas tendem a esferoidizar e coalescer, e há também um aumento na quantidade de carboneto MC estável devido à solução parcial do M_6C . Nesse caso a composição dos carbonetos não muda; a transformação do MC metaestável em M_6C e MC estável é devida à instabilidade daquele carboneto que estava muito rico em tungstênio e molibdênio.

Outra forma de quebrar a estrutura eutética do contorno de grão é através do tratamento conhecido por pré-esferoidização. Quando se deseja utilizar a ferramenta na forma bruta de fusão, o seu desempenho é bastante prejudicado por

ter propriedades mecânicas inferiores devido à rede de contorno de grão. HOYLE e INESON⁽¹⁾ verificaram que o aquecimento do material a uma certa temperatura e manutenção dessa condição por cerca de 30 min elimina a estrutura eutética, produzindo carbonetos angulares com uma distribuição que não deteriora as propriedades mecânicas. Essa temperatura de pré-esferoidização é correlacionada com a temperatura da reação peritética. Porém, um outro trabalho⁽⁵⁷⁾ situa essa operação numa temperatura bem abaixo (cerca de 150°C) da reação eutética. De qualquer maneira, este não é um tratamento muito utilizado, pois a faixa de temperaturas de tratamento é relativamente estreita e próxima da do ponto de fusão⁽⁵⁸⁾, o que torna o processo difícil de ser controlado para o tratamento de lingotes.

Ainda durante a fundição, pode-se modificar a microestrutura por técnicas de refino de grão. WATMOUGH e GOUWENS⁽⁵⁹⁾ observaram que os aços rápidos (no caso, o do tipo T1) não sofrem um refino significativo por vibração mecânica, e que se obtém um bom resultado com moldes coquilhados. Desta forma, com a obtenção de uma distribuição fina de carbonetos, foi possível aumentar o teor de carbono, vanádio e outros formadores de carbonetos, os quais, conforme comentado anteriormente, são os responsáveis pelas propriedades especiais dos aços-ferramenta. WATMOUGH e GOUWENS verificaram que o aumento do teor de carbono e vanádio numa liga produzida por essa técnica de refino ainda rende uma liga trabalhável após o recozimento, apesar o alto teor de carbono (3 a 3,5%) e de vanádio (10%). Essa porcentagem está além do teor delimitado por BLICKWEDE e outros⁽⁵¹⁾, dentro da zona não usinável (ver

Figura 2.29). O refino pela adição de outros elementos formadores de carbonetos (titânio e cobalto) trouxeram problemas em algumas ligas. O cobalto, embora aumente a dureza a quente, tem uma tendência maior do que a do vanádio para abaixar a tenacidade do material⁽⁵²⁾, além de ser grande estabilizador de austenita. Um alto teor de elementos de liga em relação ao carbono, como aconteceu na liga com 10%V, 3% C e 5% Ti, deixou o material não temperável. Tal se deu pois faltou carbono para combinar com vanádio e titânio, e a presença deles na matriz estabilizou-a sob a forma de ferrita. Por outro lado quando o teor de titânio e vanádio é menor do que o necessário para combinar com o carbono, o problema é a austenita retida, o que resulta numa dureza baixa do material. Portanto, nesse trabalho confirmou-se que, mesmo além da faixa citada, a correlação de BLICKWEDE e outros⁽⁵¹⁾ é correta, ou seja, a proporção ideal entre vanádio e carbono é da ordem de 0,25 a 0,30.

Outro problema observado na microestrutura desses aços com teor elevado de elementos de liga foi a presença de carbonetos primários relativamente grandes quando o teor de vanádio era muito alto (15%). Esse microconstituente não é interessante para o desempenho do material como ferramenta, além do que o aumento do teor de elementos de liga aumenta a fração volumétrica do eutético de contorno de grão. Para minorar esse inconveniente, foi adotado o tratamento de pré-esferoidização.

O teste final de desempenho das ferramentas com alto teor de elementos de liga e carbono foi o teste mecânico,

o qual provou que essas ferramentas possuem uma capacidade de corte extraordinária sendo, em alguns casos, melhor do que a da ferramenta forjada. Essa excelência em desempenho foi atribuída à alta fração volumétrica da fase carboneto, que é a mais resistente ao desgaste.

4.4.4. Influência do nióbio como elemento de liga

Conforme comentado no capítulo I, a introdução do nióbio como elemento de liga nos aços rápidos é relativamente recente. As pesquisas sobre o seu comportamento na liga ainda estão na fase exploratória, no sentido em que esse elemento é adicionado aos aços em substituição a um ou mais elementos tradicionais, observando-se o que acontece. Após essa fase preliminar iniciou-se a análise das modificações morfológicas de correntes da introdução do nióbio na liga.

Um dos trabalhos pioneiros dessa etapa foi o de SOUZA e outros⁽⁶⁰⁾, ao estudarem o comportamento do nióbio como substituto do vanádio num aço rápido ao molibdênio, com 1,3% C; 4,25%Cr; 4,5% Mo; 8% W; 2,7%V e 10% Co. Variou-se o teor de carbono de 0,87 a 1,35%, e a substituição de nióbio por vanádio obedeceu o critério 1:1 em peso.

As observações principais foram :

*a modificação da morfologia do carboneto de contorno de grão que passou do tipo em leque para o tipo espinha de peixe. Essa mudança de morfologia foi acompanhada pelo desaparecimento do carboneto M_2C , contando com a presença do M_6C somente, ratificando o conceito apresentado por BRANDIS e ou

tros⁽⁴⁷⁾ sobre o efeito do nióbio na estabilidade do carbone to M_6C ;

*o aparecimento de partículas idiomórficas relativamente grandes, correspondentes ao carboneto NbC.

*a presença do NbC também num eutético de contorno de grão, mais grosseiro que o eutético normal dos aços rápidos sem nióbio;

*a distribuição dos carbonetos de nióbio numa barra laminada foi mais homogênea do que a do de vanádio, sugerindo que a nucleação dos carbonetos de nióbio se dá numa temperatura mais alta do que a do carboneto de vanádio;

*o endurecimento secundário não foi tão eficiente nos aços com nióbio e sem vanádio, como observado também nos trabalhos comentados no capítulo I, confirmando que a melhor alternativa é a combinação dos teores de vanádio e nióbio. No caso, o melhor resultado foi conseguido com 1,68% Nb e 0,78%V.

*o desempenho de aços com nióbio ou com vanádio e nióbio foi superior ao do aço com vanádio, nos ensaios de usinabilidade efetuados.

Hã ainda outros trabalhos em andamento, dando continuidade ao estudo da substituição de vanádio por nióbio, verificando a influência da variação do teor de carbono⁽²²⁾.

Para o estudo da viabilidade da substituição de tungstênio por nióbio⁽⁶¹⁾, foram preparados vários lingotes onde o tungstênio do aço rápido M2 foi parcial ou totalmente substituído por nióbio. Devido aos resultados satisfatórios obti-

dos anteriormente⁽⁶⁰⁾ quando da substituição de vanádio por nióbio, o aço de partida foi o 6W - 5Mo - 1V - 1 Nb ao invés do clássico 6W - 5Mo - 2V.

A substituição de W por Nb não foi feita segundo o critério de equivalência em peso, e sim mantendo a soma das porcentagens igual aos 6% de tungstênio originais na maioria das ligas pesquisadas.

A observação da morfologia de algumas ligas no estado temperado mostrou que há uma grande variação nos carbonetos observados:

- *as ligas com 4% ou mais de nióbio apresentam carbonetos primários idiomorfos de grandes dimensões, que a análise por microsonda indicou serem NbC basicamente puro;

- *as ligas com 4% ou menos de nióbio apresentaram um eutético graúdo, formado por carbonetos ricos nos outros elementos de liga e isentos de nióbio;

- *com 3% ou menos de nióbio observou-se nas ligas estudadas um eutético lamelar fino, formado basicamente por carbonetos de nióbio contendo vanádio;

- *todas as ligas apresentaram, no estado bruto de fusão, outros carbonetos agrupados ou isolados e de pequenas dimensões, contendo teores variados dos diferentes elementos de liga, dependendo da composição do aço de origem;

- *a análise da matriz revelou que a sua composição permaneceu essencialmente constante e, também desta vez, não se verificou a presença de nióbio.

As pesquisas de substituição de elementos de liga por nióbio se estendem a outros aços-ferramenta além dos aços rápidos. THOMPSON⁽⁶²⁾ e CESCÓN⁽⁶³⁾, utilizando o conceito de "aços matrix" apresentado por ROBERTS⁽⁵²⁾, desenvolveram uma série de aços dessa categoria onde o nióbio foi utilizado como elemento formador de carbonetos. As ligas foram fabricadas e o lingote resultante recebeu trabalho a quente, foi forjado, recozido e o tratamento térmico constou de austenitização, têmpera e duplo revenido, variando-se as temperaturas do mesmo. As composições eram correspondentes às composições da matrix do aço rápido M2: o teor de tungstênio de cerca de 2%, molibdênio 3% e cromo 4,5%. No trabalho de CESCÓN, onde foi analisado o maior número de ligas, variou-se o teor de vanádio na série ao vanádio de 2,5 a 9,7%, enquanto que na série ao nióbio esse teor era constante e de cerca de 1%, o nióbio variando de 2,1 a 6,6%.

O exame da microestrutura bruta de fusão mostrou que:

- *as ligas apresentam carbonetos do tipo MC, sendo que os de nióbio tem características bem diferentes dos de vanádio;

- *as ligas ao nióbio apresentam um eutético de carboneto de nióbio, com morfologia fortemente influenciada pela velocidade de resfriamento; para teores acima de 3% surgem carbonetos primários idiomórficos, cujo tamanho aumenta com o teor de nióbio;

- *a quantidade de carboneto MC aumenta com o teor de vanádio nas ligas ao vanádio, e a distribuição desse car-

boneto é preferencialmente interdendrítica para os teores mais baixos, e uniforme para os teores mais elevados.

Após os tratamentos mecânicos e térmicos observou-se que o tamanho dos carbonetos da série ao nióbio era relativamente grande, e que aumentava com o teor desse elemento. Os carbonetos da série ao vanádio mantiveram suas dimensões praticamente independentes do teor de liga. Devido à formulação dos aços-matriz, foi encontrado muito pouco do carboneto M_6C na estrutura bruta de fusão, que se dissolveu durante os tratamentos térmicos.

As durezas obtidas foram compatíveis com as requeridas para esse tipo de aços⁽⁶³⁾ os aços ao nióbio apresentaram dureza máxima na faixa 63-66 Rockwell C, porém na série ao vanádio somente a liga com o menor teor alcançou dureza suficiente (65,5 Rockwell C). O autor do trabalho atribuiu a baixa dureza das demais ligas ao fato do teor de carbono ser muito baixo em relação ao teor de vanádio.

Como resultado dos ensaios realizados ficou a sugestão de que: maiores quantidades de vanádio melhorariam a resposta ao tratamento térmico das ligas ao nióbio; o tamanho do carboneto primário de nióbio restringe o seu teor até cerca de 3%, pelo menos até que se desenvolva um processo para reduzir o tamanho deles.

Essa restrição de teores de nióbio se estende para outros tipos de aço-ferramenta⁽⁶⁴⁾, onde a liga preparada com a menor adição é a que rende os melhores resultados.

Outro fator a ser considerado no desenvolvimento dos aços-matriz é eliminação do carboneto M_6C . Esse carboneto, con

siderado importante para os aços rápidos, por ter uma alta relação metal : carbono apresenta essa mesma propriedade como desvantagem num contexto onde o preço dos metais se eleva continuamente⁽⁶³⁾. Portanto, os elementos de liga formadores de carboneto que se tornam mais interessantes são os que fornecem um volume elevado de partículas duras ao custo mais baixo, mesmo que isso signifique um aumento no teor de carbono.

Como se verifica ao apreciar o andamento das pesquisas de utilização do nióbio, os resultados ainda não são conclusivos. Falta uma análise mais profunda do comportamento do nióbio e do carboneto de nióbio nessas ligas, ou seja, o mecanismo de interação entre esses novos compostos e o sistema já estudado do aço rápido M2. No presente trabalho, escolheu-se como ponto de análise central o estudo da influência do nióbio no processo de solidificação e na morfologia resultante do aço rápido tipo M2, quando esse elemento substitui total ou parcialmente o tungstênio da formulação original.

5 - RESUMO DA TEORIA SOBRE CRESCIMENTO DE EUTÉTICOS

5.1 - Introdução

Devido às características especiais encontradas nos aços modificados estudados, fez-se necessário aprofundar o conhecimento de alguns aspectos do mecanismo de crescimento dos eutéticos binários para, com uma certa extrapolação, propor uma explicação de como se desenvolve o processo de solidificação de um dos aços modificados.

Resumidamente⁽⁶⁵⁾, a frente de crescimento (para solidificação unidirecional) de um eutético binário depende das impurezas presentes: quando a liga é pura, a frente de crescimento é planar; porém se existem pequenas impurezas, a velocidade de solidificação começa a ter importância e a frente de crescimento começa a degenerar para células ou colônias eutéticas. A severidade dessa degeneração da frente de solidificação aumenta com a quantidade de impurezas presentes e com a velocidade de resfriamento.

No caso das ligas comerciais, devido aos fatores apresentados, é difícil a observação de uma liga eutética cujo crescimento tenha sido planar: o que se verifica é a formação de colônias ou grãos eutéticos. Normalmente a composição se encontra fora da composição eutética, o que leva à formação de uma fase primária até que o líquido atinja a composição que permita a precipitação do eutético.

Como acontece com todos os processos de solidificação, a reação eutética ocorre por nucleação e crescimento das fases. Há diversas teorias de como se inicia e se propaga esse processo, e a microestrutura resultante é consequência do mecanismo de formação.

ELLIOTT⁽⁶⁶⁾, entre outros, faz uma revisão dos trabalhos mais representativos em solidificação de eutéticos, onde descreve as principais morfologias de eutéticos, os mecanismos propostos para explicar a nucleação e crescimento das fases e os fatores principais que intervêm nesse processo.

OHNO⁽⁶⁷⁾ comenta que embora se considere que as estruturas eutéticas geralmente se formam por fases que nucleiam quase que simultaneamente, crescendo cooperativamente, o que acontece na realidade é que uma dessas fases nucleia primeiro e cresce preferencialmente dentro do líquido; a outra fase se forma nas laterais dos braços da primeira. Esse processo de crescimento é semelhante ao crescimento celular e dendrítico das soluções sólidas⁽⁶⁸⁾. Na maioria dos sistemas eutéticos, a primeira fase a se formar é a que tem a temperatura de fusão mais alta. Caso a composição esteja ligeiramente fora da eutética, há a precipitação de uma fase primária até que temperatura e composição se ajustem de maneira a permitir a formação do eutético. Pela observação de fotografias coloridas da microestrutura (luz polarizada ou um ataque específico) pode-se perceber quando a formação do eutético é afetada pela fase primária: quando as cores são diferentes num mesmo grão ou colônia, as direções de crescimento da fase primária e do eutético são independentes entre si, sugerindo que os cristais primários não interferem na formação do eutético; por outro lado, quando as cores são as mesmas dentro de um mesmo grão ou colônia, a direção de crescimento é a mesma que a da fase primária, sugerindo que a fase eutética se originou na superfície da primária, adquirindo a mesma orientação.

Das teorias de formação e crescimento de ligas com composição próxima da eutética, vale ressaltar o conceito de zona de crescimento conjunto.

5.2 - Conceito de zona de crescimento conjunto

Num sistema eutético binário, a zona de crescimento conjunto é definida como sendo a faixa de temperatura e composições abaixo da temperatura eutética aonde as duas fases do eutético podem crescer conjuntamente⁽⁶⁹⁻⁷¹⁾.

A figura 2.35 mostra a forma dessa zona para um sistema eutético AB hipotético, onde a zona de crescimento conjunto é representada pela área hachurada. Por ser uma região localizada abaixo da temperatura eutética, o líquido correspondente está saturado das duas fases. A forma dessa zona é determinada pela variação da velocidade de crescimento com o subresfriamento e a composição das fases envolvidas⁽⁶⁹⁾. Essa velocidade de crescimento tem dois valores distintos para uma mesma fase, dependendo se essa fase cresce como primária ou como secundária (isto é, se o seu crescimento acompanha o da primária). A figura 2.36 apresenta curvas de velocidade de crescimento a uma temperatura constante T_1 , para um sistema binário hipotético, conforme o diagrama de fase da figura. Entre as composições C_1 e C_2 a velocidade de crescimento das duas fases é semelhante, independente de qual é a primária ou secundária, o que resulta num crescimento conjunto. Fora da zona de crescimento conjunto, uma das fases cresce mais rapidamente do que a outra. A linha de composição C_0 é o lugar geométrico dos pontos equidistantes dos prolongamentos das linhas de líquidos, e corresponde ao líquido com o mesmo teor em excesso das

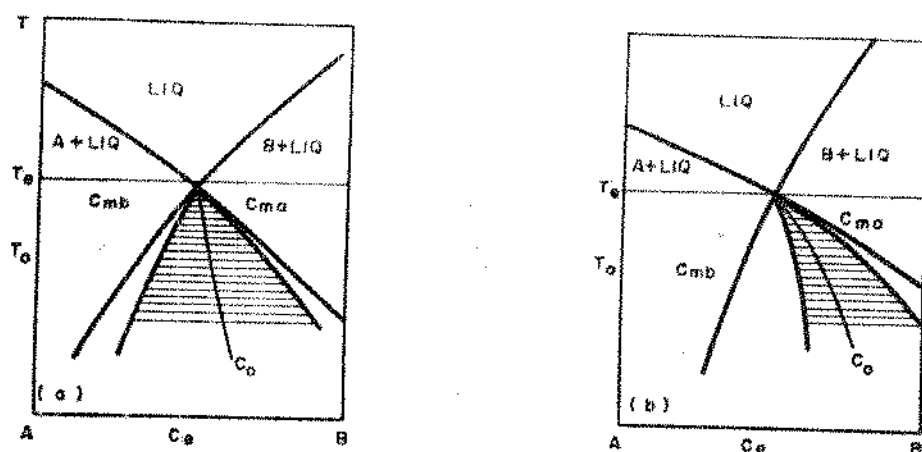


Figura 2.35 - Representação esquemática de exemplos de zonas de crescimento conjunto (região hachurada) possíveis de serem encontradas em sistemas metálicos [70]

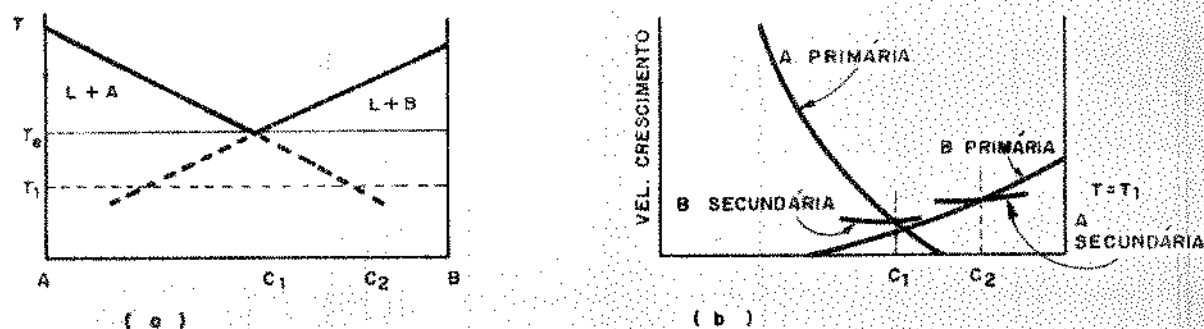


Figura 2.36 - (a) Diagrama de fase para um sistema eutético simples

(b) Curvas de velocidade de crescimento hipotéticas à temperatura T_1 [71]

fases A e B.

Pode-se fazer uma distinção entre dois tipos principais de zona de crescimento conjunto⁽⁷⁰⁾, como indicam as figuras 2.35: numa, 2.35.a, o diagrama de fase é relativamente simétrico, isto é, o ponto de fusão das duas fases é próximo, enquanto que na outra, 2.35.b, o eutético é mais rico na fase cujo ponto de fusão é mais baixo, em virtude da disparidade das temperaturas de fusão. Nesse segundo diagrama, que é bem assimétrico, a linha de Co pode se afastar bastante da composição do eutético, e acontece muitas vezes que a zona de crescimento conjunto não contém a composição eutética em nenhuma temperatura abaixo da eutética. Esses dois tipos de comportamento de crescimento dos eutéticos, que se refletem nesses dois tipos de zona de crescimento conjunto tem consequência importantes na microestrutura da liga: uma das classificações gerais de eutéticos os separa em normais e anômalos^(66,67,70). A microestrutura normal apresenta uma morfologia lamelar (de uma forma geral, são placas intercaladas das duas fases), ou fibrosa (fibras cilíndricas ou em forma de fita, paralelas, de uma fase embebida na matriz da outra) ou ainda globular (onde uma das fases se dispõe em glóbulos discretos na matriz formada pela outra). Um esquema geral das microestruturas normais é apresentado na figura 2.37; esses tipos de microestrutura estão associados normalmente com o diagrama de fase simétrico. O critério básico, entretanto, é que uma estrutura normal deriva do crescimento simultâneo das duas fases a partir do líquido e que, durante todo o processo de solidificação, as duas fases tem um contato entre si e com o líquido.

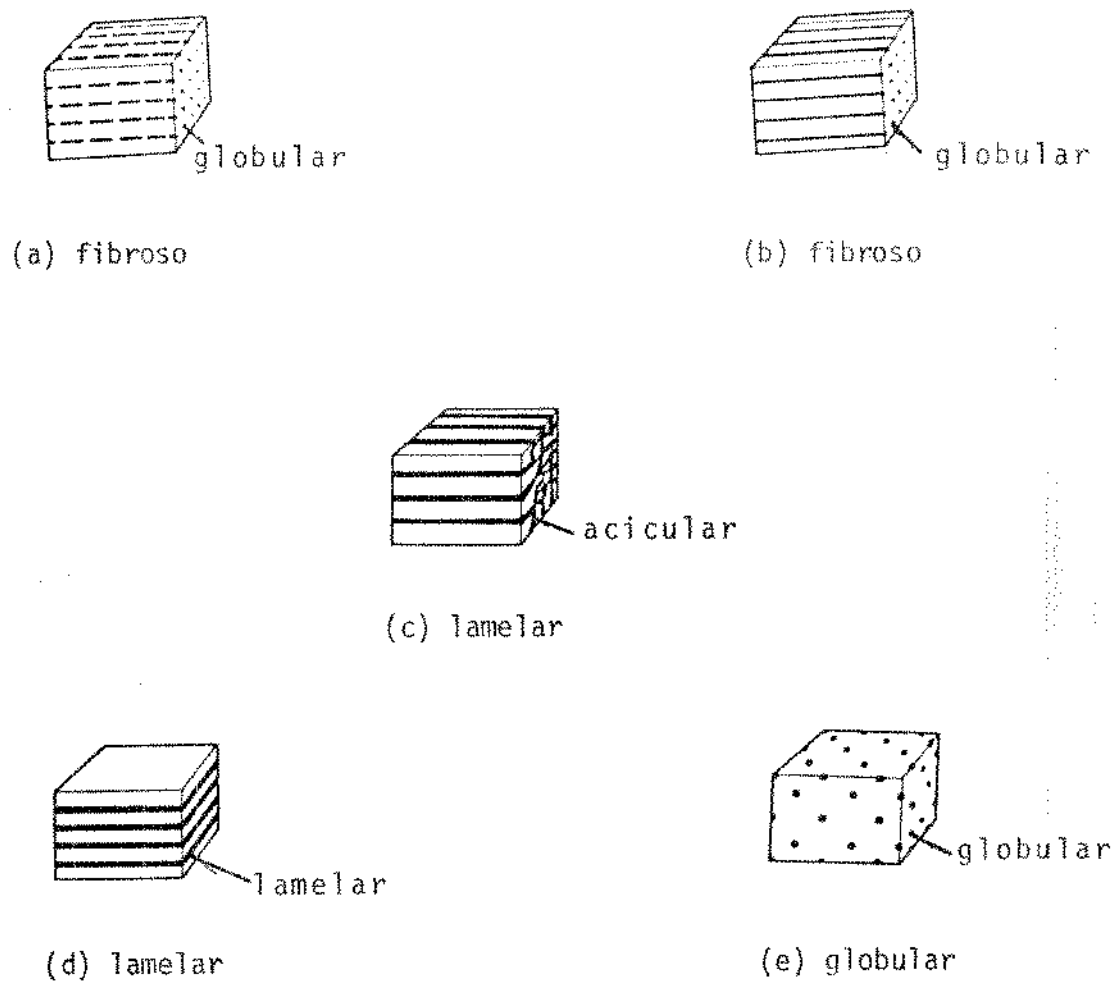


Figura 2.37 - Esquema dos tipos de morfologia dos eutéticos normais⁽⁶⁷⁾

do⁽⁷²⁾. A condição de crescimento pode ser revelada por congelamento do processo antes que ele se complete, e pela observação da frente de solidificação. Por outro lado, uma microestrutura anômala é associada ao segundo tipo de diagrama de fase. O que aconteceu é que o mecanismo de formação é diferente, pois a fase cujo ponto de fusão é mais alto nucleia mais facilmente do que outra. A precipitação dos cristais da fase B (no exemplo da figura 2.35.b) leva a composição do líquido para fora da zona de crescimento conjunto, em direção à linha Cmb, e a precipitação e crescimento de A devolve a composição do líquido às vizinhanças da composição do eutético, porém não para a zona de crescimento conjunto. Portanto, as duas fases se formam simultaneamente do líquido, porém não à mesma velocidade. A fase A normalmente tem uma taxa de crescimento mais baixa⁽⁷³⁾, de forma que os cristais de B crescem livremente no líquido, enquanto que a fase A precisa nuclear continuamente para manter a composição do líquido. A estrutura eutética resultante se compõe de uma mistura íntima de cristais, porém sem a regularidade das estruturas normais. Os exemplos clássicos são as microestruturas de Al-CuAl₂ (Figura 2.38), como eutético normal, e a de Al-Si (Figura 2.39) como de microestrutura anômala.

Caso a liga esteja fora da composição eutética, a microestrutura apresenta partículas da fase primária dispersas no eutético. Nesse caso observa-se frequentemente um outro detalhe na microestrutura, onde a fase primária é envolvida por uma camada da segunda fase, como um halo. SUNDQUIST e outros⁽⁷⁴⁾ interpretaram a formação de halo numa liga como sendo

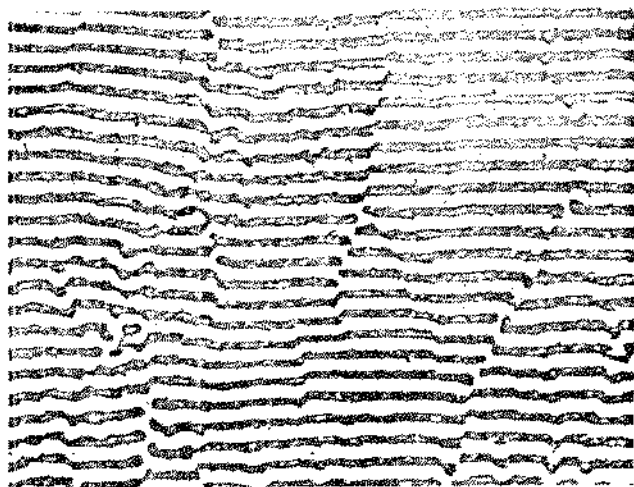


Figura 2.38 - Estrutura lamelar normal, do eutético binário
 $\text{Al} - \text{CuAl}_2$ ⁽⁶⁶⁾



Figura 2.39 - Estrutura acicular anômala, do eutético binário
 Al-Si ⁽⁶⁶⁾

consequência da capacidade de uma das fases agir como boa ou má nucleante da outra; se uma fase α , por exemplo, nucleia uma fase β com pouco ou nenhum subresfriamento (ou seja, nucleia β de forma eficiente) é bem provável que β seja má nucleante de α . Essa afirmação pode ser entendida pelo acompanhamento do processo na figura 2.40: se uma liga hipereutética de composição C_2 está sendo resfriada a partir do líquido, a fase primária β começa a precipitar a partir de uma certa temperatura abaixo de T_{L2} . A composição do líquido acompanha a linha de liquidus e, se β é má nucleante de α , a composição do líquido continua seguindo a extensão da linha de liquidus até que o superesfriamento é suficiente e uma temperatura $T_{\alpha\beta}$ é atingida, onde α começa a ser nucleada por β . A fase α cresce em torno de β , formando um halo. À medida que se dá a precipitação de α , a composição do líquido retorna para perto de C_E (composição do eutético), e o calor latente fornecido pela solidificação de α eleva a temperatura para T_E , e, nesse ponto, se inicia o crescimento conjunto das duas fases. A mesma coisa acontece com uma liga hipoeutética, com α como fase primária. Mesmo que se admita que α é boa nucleante de β , o subresfriamento que existe, embora pequeno, resulta num halo de β em torno de α . A conclusão desse trabalho é que a formação do halo é devida ao superesfriamento e à diferença de temperatura de nucleação das fases. Portanto, quanto maior for o subresfriamento necessário para a nucleação da fase secundária, maior será a largura do halo formado, ou seja, por esse raciocínio o maior halo é o que corresponde ao da fase boa nucleante em torno da má. Essa explicação é baseada na hipótese de que o

crescimento conjunto se dá somente na temperatura e na composição do eutético. Nesse caso, a formação de estruturas normais (lamelares, fibrosas) é resultado da nucleação de uma fase por outra. O aparecimento de estruturas desordenadas (anômalas) é explicado como sendo resultado da nucleação do eutético por impurezas. Porém conforme já comentado, o fenômeno de crescimento conjunto se dá numa faixa mais ampla de composições, o que origina uma outra explicação, embora o mecanismo seja parecido: KOFLER⁽⁶⁹⁾ propõe que o halo se forma quando a precipitação da fase primária afasta a composição do líquido para fora da zona de crescimento conjunto, isso para uma dada composição e subresfriamento. Pode-se acompanhar o desenvolvimento desse processo pelo diagrama de fase da figura 2.41, semelhante ao anterior porém com a indicação da região de crescimento conjunto. Da mesma maneira anterior, a liga de composição C_1 ao ser resfriada, dá lugar à nucleação e crescimento da fase α com um certo subresfriamento. A composição do líquido segue a linha de liquidus até a extensão metaestável. Numa composição $C_{\beta\alpha}$ a uma temperatura $T_{\beta\alpha}$, α nucleia β . Como a composição do líquido está contida na zona de crescimento conjunto, o crescimento do eutético tem início imediato, sem necessidade de formação de halo. Por outro lado, se a liga de composição C_2 está sendo resfriada, a nucleação da fase β leva a composição do líquido até a extensão metaestável de temperatura $T_{\alpha\beta}$ e composição $C_{\alpha\beta}$, que está fora da zona de crescimento conjunto. Nessas condições, α tem velocidade de crescimento superior a β , o que resulta num halo em torno de β até que a composição se desloque para dentro da zona de crescimen

to conjunto. Portanto, a formação do halo depende muito pouco do subresfriamento. Essa independência fica mais evidente quando se estuda o crescimento de eutéticos facetados e não-facetados: se dependesse da facilidade de nucleação, a fase primária não-facetada teria um halo grande da fase facetada, e na situação inversa, o halo seria muito pequeno, se houvesse, da fase não-facetada em torno da facetada. Isso porque em geral a fase facetada é uma boa nucleante, enquanto que a não-facetada é má nucleante⁽⁷³⁾. A análise de KOFLER prediz o contrário, que é o que é observado na prática. Em geral, a velocidade de crescimento da fase não facetada é maior do que a da facetada para um mesmo subresfriamento⁽⁷¹⁾, resultando num diagrama com zona de crescimento conjunto semelhante ao da figura 2.41. FISHER e KURZ⁽⁷⁵⁾ sugerem que essa diferença entre as velocidades de crescimento está ligada às dificuldades que o sistema encontra para otimizar a sua morfologia, devido à maior estabilidade da interface facetada e a anisotropia das velocidades de crescimento das diferentes faces. No diagrama, a fase β representa a fase facetada, de crescimento mais lento. Como a zona de crescimento conjunto para um sistema facetado/não-facetado é deslocada para o lado da extensão metaestável da linha de liquidus da fase não facetada, o halo se forma quando a fase primária é a facetada, e não o contrário (no exemplo, seria a liga de composição C_2 resfriando) ou seja, somente há formação de halos da fase não-facetada em torno da facetada⁽⁷¹⁾.

A conclusão desses trabalhos^(71,75) é que o superesfriamento praticamente não influi nesse mecanismo de cresci -

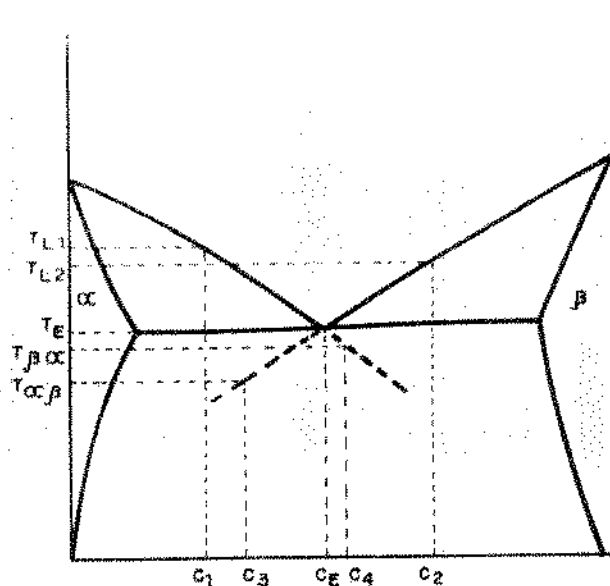


Figura 2.40 - Diagrama de fase hipotético: α nucleia eficientemente β e β é má nucleante de α ⁽⁷¹⁾

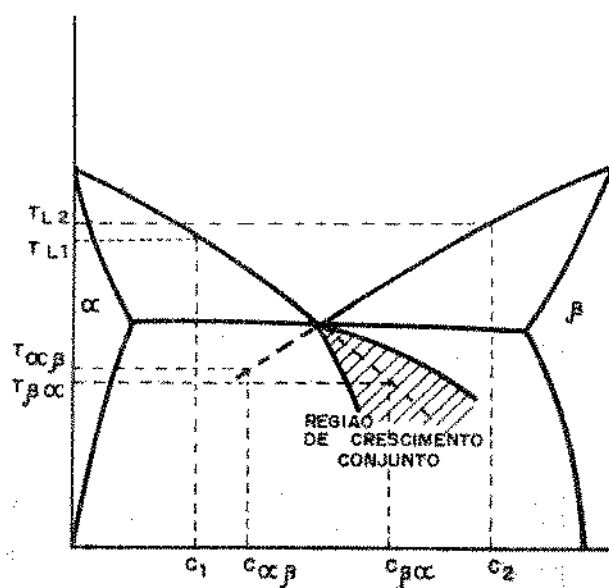


Figura 2.41 - Diagrama de fase hipotético para um sistema eutético facetado/não facetado. β , a fase facetada, é boa nucleante: a zona de crescimento conjunto é inclinada para o lado β do diagrama ⁽⁷¹⁾

mento de fases, mas sim a velocidade de crescimento de uma fase em relação à outra. LAKELAND e HOGAN⁽⁷⁰⁾ utilizaram esse conceito de zona de crescimento conjunto para analisar a solidificação dos ferros fundidos cinzentos. O tipo de microestrutura obtido é correlacionado com o diagrama de fases e a respectiva zona de crescimento conjunto, que no caso do sistema Fe-C é do tipo deslocada para o lado mais rico em carbono. O processo de resfriamento é acompanhado através da variação de temperatura e composição no diagrama: o funcionamento teórico da zona de crescimento conjunto conforme a análise de KOFLER⁽⁶⁹⁾ e GIGLIOTTI⁽⁷¹⁾ é verificado na prática, para ligas de composição hiper, hipo e eutéticas. O comportamento da liga hipereutética é a que, por analogia, interessa mais diretamente ao presente estudo. É comentado que nessas ligas os veios ou nódulos de grafita estão sempre cercados por um halo ou dendritas de austenita. O mecanismo de formação pode ser acompanhado pela figura 2.42: durante o resfriamento, a precipitação de grafita se inicia no ponto A, e durante o crescimento dessa fase primária, a composição do líquido segue a linha de liquidus até abaixo de T_e . Tem lugar então a nucleação heterogênea de austenita perto da grafita, no ponto B, pois o líquido das proximidades dessa fase tem um teor baixo de carbono. Como a composição está fora da zona de crescimento conjunto, o crescimento da austenita pode se dar sob forma dendrítica. O crescimento dessas dendritas leva a composição para dentro da região de crescimento conjunto, onde se dá a nucleação e o crescimento do eutético em condições que dependem da supersaturação do líquido e de impurezas presentes. Em par

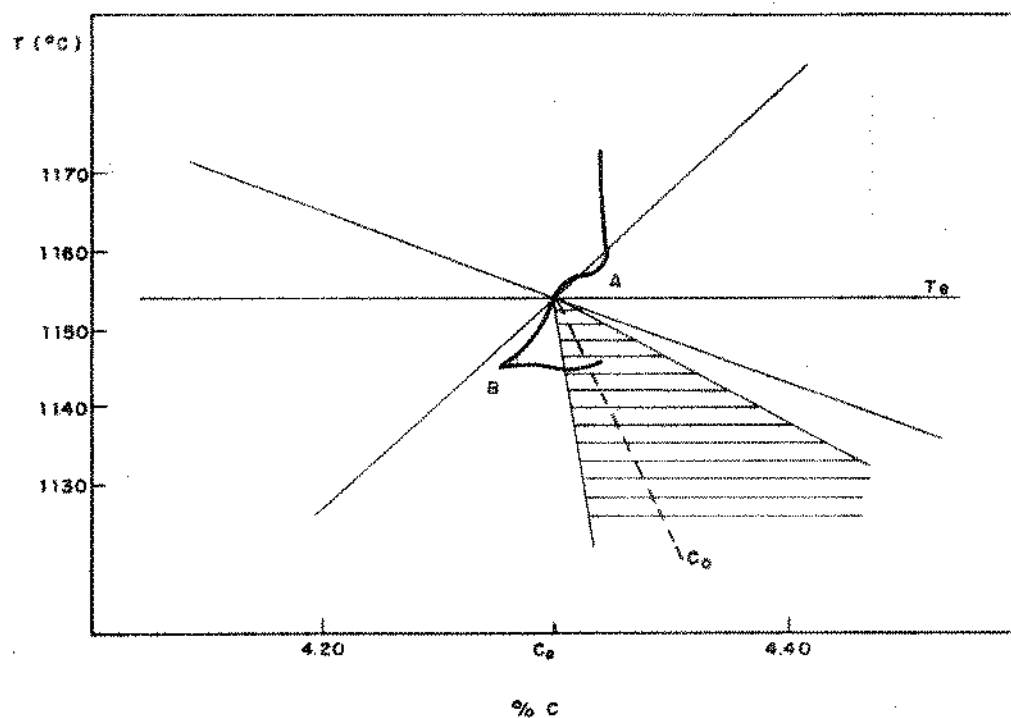


Figura 4.42 - Representação do resfriamento de uma liga Fe-C hipereutética⁽⁷⁰⁾

ticular, essa abordagem fornece uma explicação para a presença de dendritas primárias envolvendo a fase primária, os nódulos ou veios de grafita. SPITTLE⁽⁷⁶⁾ também se refere ao fato de que os sistemas facetados/não facetados apresentam de forma geral a existência das duas fases primárias, uma delas como um halo em torno da outra.

No estudo do aço do presente trabalho os mecanismos apresentados acima fornecem uma explicação básica para o processo de solidificação, pois a complexidade do sistema é maior. A presença dos outros elementos de liga pode alterar não só a sequência de reações de solidificação como também a temperatura em que elas estão ocorrendo.

6. REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO II

- (1) HOYLE, G., INESON, E., - Modification of the Cast Structure of High Speed Steel - J.I.S.I., nov. 1959, p. 254.
- (2) HOBSON, G., TYAS, D.S., - High Speed Steels - Metals and Materials, may 1968, p. 144.
- (3) SMOTHERS, W.J., CHIANG, Y., - Differential Thermal Analysis Theory and Practice - Chemical Publishing Co., Inc., New York, NY, 1958.
- (4) BARKALOW, R.H. e outros. Solidification of M2 High Speed Steel - Met. Trans., vol. 3, 1972, p.919.
- (5) BÄCKERUD, L., PFEIFER, H.U., - Structure Development in Some Tool Steels During the Solidification Process - Scand. J. Metall., vol. 1, 1972, p. 159.
- (6) KEHL, G.L., - The Principles of Metallographic Laboratory Practice - Mc Graw Hill Book Co., 3^a ed. NY, 1949, pp. 385-398.
- (7) RHINES, F.N., - Phase Diagrams in Metallurgy - Mc Graw Hill Book Co., 1^a ed. NY, 1956, pp. 294-302.
- (8) HULTGREN, A., - Crystallisation and Segregation Phenomena in 1,10 per cent Carbon Steel Ingots of Smaller Sizes - J.I.S.I., vol. 70, 1929, p.69.
- (9) ELETROMETAL AÇOS FINOS S.A. - Comunicação pessoal.
- (10) HANSEN, M., - Constitution of Binary Alloys - Mc Graw Hill Book Co., NY, p. 195.
- (11) KUO, K., - Metallography of Delta - Ferrite - Part V -

δ Eutectoid and the Constitution Diagram of the Fe-M-C-System - J.I.S.I., nov. 1955, p. 218.

- (12) ANDREWS, K.W. e outros - Constitution Diagrams for Cr-Mo-V Steels - J.I.S.I., vol. 210 (5), 1972, p. 337.
- (13) UHRENIUS, B., - Calculation of Phase Equilibria in the Fe-W-C System - CALPHAD IX, vol. 4 (3), 1980, p. 173.
- (14) UHRENIUS, B., - An Experimental and Thermodynamic Study of Carbide/Austenite Equilibria in Fe-Cr-W-C Alloys - Metal Sci., march 1977, p. 73.
- (15) UHRENIUS, B., - A Thermodynamic Evaluation of Carbide Solubilities in the Fe-Mo-C, Fe-W-C and Fe-Mo-W-C Systems at 1000⁰C - Metal Sci., vol. 9, 1975, p. 67.
- (16) ROBERTS, G.A., CARY, R.A., - Tool Steels, ASM, 4^a ed., 1980, pp. 183-193.
- (17) COLLINS, M.J., - Technical Note: Fe-V-C diagram - J.I.S.I., april 1972, p. 284.
- (18) KAYSER, F., COHEN, M., - Carbides in High Speed Steel - Their Nature and Quantity - Metal Progress, june 1952, p. 79.
- (19) BRIDGE, E. e outros - Carbides in M-50 High Speed Steel Met. Trans., vol. 2, 1971, p. 2209.
- (20) FREDRIKSSON, H. e outros - The Decomposition of the M₂C Carbide in High Speed Steel - Scand J. Metall. vol. 8, 1979, p. 115.
- (21) BLICKWEDE, D.J., COHEN, M. - The Isolation of Carbides from High Speed Steel - Metals Trans., vol. 185, 1949, p. 578.

- (22) HEISTERKAMP, F., KEOWN, S.R., - Columbium in High Speed Tool Steels - AIME, Annual Meeting, fev. 1980, Las Vegas, USA. Symposium on New Developments in the Processing and Properties of High Speed Tool Steels.
- (23) MURAKAMI, T., HATTA, A., - Science Reports of the Tohoku Imperial University, 1st ser., 1936, Honda Anniversary Volume, p. 882. Citado na ref. (24).
- (24) KUO, K., - Metallography of Delta - Ferrite - Part II, Formation of δ Eutectoid in 18.4.1 Type High Speed Steel, J.I.S.I., vol. 181, 1955, p. 128.
- (25) GOLDSCHMIDT, H.J., - A High Temperature X-Ray Study on High Speed Steel - Part II - Transformations During Tempering and Some Considerations on Martensite - Type Reactions, J.I.S.I., vol. 186, 1957, p. 79.
- (26) RAVIZZA, P., - Considérations sur Quelques Facteurs Influençant les Phénomènes de Coalescence des Carbures dans les Aciers Fortement Alliés - Mem. Sci. Revue Metalurgie, vol. 60 (1), 1963, p.30.
- (27) HORN, E., BRANDIS, H., TEW Techn. Ber., vol. 11, 1971, p. 47. Citado na referência 47.
- (28) GOLDSCHMIDT, H.J., - Phase Constitutions of Transition Metals - J. Less Common Metals, vol. 2, 1960, p. 138.
- (29) GOLDSCHMIDT, H.J., - New Intermediate Phases in the Iron - Niobium System - Research, vol. 10, 1957, p. 289.
- (30) SHURIN, A.K. e outros - Diagramas de Equilíbrio de Fase e de Propriedades Mecânicas do Sistema Ferro-Carboneto

de Nióbio - Akad. Nauk. Ukr. SSR. Metallofiz, vol. 71, 1978, p. 23.

- (31) GUHA, J.P. KOLAR, D., - Systems of Niobium Monocarbide with Transition Metals - J. Less Common Metals, vol. 29, 1972, p. 33.
- (32) FEDOROV, T.F. e outros - Phase Equilibria in the Ternary Systems Zr-Co-C and Nb-Fe-C - Soviet Powder Metallurgy and Metals Ceramics, vol. 12 (63), 1965, p.1010.
- (33) Fagersta - High Speed Steels Facts and Figures-catálogo técnico, Fagersta, Suécia, 1973.
- (34) GELLER, Yu. A - Tool Steels, Mir Publishers, Moscow, ed. inglesa, 1978, p. 379.
- (35) Mc LAUGHLIN, J. e outros - Characterization of the Solidification Structures within the Dendritic Core of M2 High Speed Steel - Met. Trans. vol 8A, 1977, p. 1787.
- (36) GUNJI, K. e outros - Solidification Structure of High Speed Tool Steel - Trans. I.S.I.J., vol. 14, 1974, p.257.
- (37) FLEMINGS, M.C., - Solidification Processing - Mc Graw Hill New York, 1974, pp. 134-167.
- (38) KUO, K., - Metallography of Delta-Ferrite - Part I - J.I.S.I., vol. 176, 1954, p. 433. Citado na ref. (24).
- (39) KUO, K., - Metallography of Delta-Ferrite - Part III - Isothermal Transformation of Delta-Ferrite in a Low Carbon 27-5-1.5 Cr-Ni-Mo Corrosion Resistant Steel - J.I.S.I., oct. 1955, p. 134.

- (40) KUO, K., - Metallography of Delta-Ferrite - Part IV - Decomposition of Delta-Ferrite between 650°C and 1000°C in a Low Carbon 18/10/3 Cr-Ni-Mo Corrosion Resisting Steel, J.I.S.I., nov. 1955, p. 213.
- (41) HAMMAR, Ö., SVENSSON, V., - Influence of Steel Composition on Segregation and Microstructure During Solidification of Austenitic Stainless Steels - Solidification and Casting of Metals - Proceedings... The Metals Soc., Londres, Inglaterra, 1979, p.401.
- (42) FREDRIKSSON, H., - The Solidification Sequence in an 18-8 Stainless Steel, Investigated by Directional Solidification Met. Trans., vol. 3, 1972, p. 2989.
- (43) FREDRIKSSON, H., - The Mechanism of the Peritectic Reaction in Iron-Base Alloys - Metal Sci. vol. 10 (3), 1976, p. 77.
- (44) FREDRIKSSON, H., NYLÉN, T., - Mechanism of Peritectic Reactions and Transformations - Metal Sci., vol. 16 (6), 1982, p. 283.
- (45) SNYDER, J. - M.S. Thesis, Lehigh Univ., 1973. Citado ref. (37).
- (46) GELLER, Yu.A., MININZON, R.D., - Eutectics in High Speed Steels - Stal in English, june 1970, p. 475.
- (47) BRANDIS, H. e outros - Metallkundliche Betrachtung der Carbide in Schnellarbeitsstählen - TEW Techn. Ber. , vol. 7 (2), 1981, p. 115.
- (48) KALNER, V.D. e outros - Investigation of Carbide Phases in

High Speed Steels R18 e R6 MS - Met. Sci. Heat Treat.,
vol. 18 (11-12), 1976, p. 944.

- (49) FREDRIKSSON, H., NICA, M., - The Influence of Vanadium, Silicon and Carbon on the Eutectic Reaction in M2 High Speed Steels - Scand. J. Metall., vol. 8, 1976, p.243.
- (50) FREDRIKSSON, H., BRISING, S., - The Formation of Carbides During Solidification of High Speed Steels - Scand. J. Metall., vol. 5, 1976, p. 268.
- (51) BLICKWEDE, D.J. e outros - The Effect of Vanadium and Carbon on the Constitution of High Speed Steels - Trans. ASM, vol. 42, 1950, p. 1161.
- (52) ROBERTS, G.A., - Vanadium in High Speed Steels - Trans. Met. Soc. AIME, vol. 236, 1966, p. 950.
- (53) GALDA, E.J., KRAFT, R.W., - The Effects of Mo and W on Solidification of High Speed Steels - Met. Trans., vol. 5, 1974, p. 1727.
- (54) SCHLATTER, R., STEPANIC, J., - Silicon Additions Improve High Speed Steels - Metal Progress, june 1976, p. 56.
- (55) CHADWICK, G.A., - Metallography of Phase Transformations Butterworth e Co Ltd, Londres, 1972.
- (56) BUNIN, K.P. e outros - The Carbide Transformation in the Fe-V-W-Mo-Cr-C System - Met. Sci. Heat Treat., vol. 20 (9), 1978, p. 775.
- (57) RANDAK, A., KURZEJA, J., - H.G. Tentges Arch. Eisen., vol. 36 (10), 1965, p. 725. Citado na ref. (2).
- (58) HOYLE, G., - Recent Developments in High Speed Steels -

- Met. Reviews, vol. 9 (33), 1964, p. 49.
- (59) WATMOUGH, T., GOWENS, P.R., - Cast High Speed Steels - Trans. Am. Foundrymen's Soc., vol. 74, 1967, p. 769.
- (60) SOUZA, M.H.C. e outros - Uso de Nióbio como Substituto ao Vanádio em Aços Rápidos - Metalurgia ABM, vol. 38 (290), 1982, p. 19.
- (61) CESCÓN, T., PAPALÉO, R., - Estrutura Bruta de Fusão de Materiais para Aços-Ferramenta contendo Nióbio - Metalurgia ABM, vol. 38 (293), 1982, p. 221.
- (62) THOMPSON, J. e outros, - Alloy Substitution in M2 High Speed Steel - Towards Improved Performance of Tool Materials - Proceedings..., Teddington, Inglaterra, abril 1981, p. 37.
- (63) CESCÓN, T., - Desenvolvimento de Aços-Rápidos contendo Nióbio Baseados no Conceito de "Matrix Steel", Metalurgia ABM, vol. 39 (304), 1983, p. 141.
- (64) ISORÉ, A.J. e outros - Avaliação do Efeito da Substituição Parcial do Vanádio e do Molibdênio por Nióbio num Aço-Ferramenta DIN W-Nr. 12714 - trabalho apresentado no XXXVII Congresso Anual da ABM, Rio de Janeiro, jul. 1982.
- (65) FLEMINGS, M.C., - Solidification Processing - Mc Graw Hill, N.Y., 1974, pp. 177-191.
- (66) ELLIOTT, R., - Eutectic Solidification - International Metals Reviews, sept. 1977, p. 161.
- (67) OHNO, A., - The Solidification of Metals - Chijin Shokan Co. Ltd, Japão 1976, pp. 132-141.

- (68) Idem, pp. 38-48.
- (69) KOFLER, A., - J. Austral Inst. Metals, 1965, vol. 10, p. 132. Citado na ref. (71).
- (70) LAKELAND, K.D., HOGAN, L.M., - The Coupled Zone Concept Applied to Solidification of Cast Irons - The Solidification of Metals, The Iron Steel Institute, Inglaterra, 1967, p. 213.
- (71) GIGLIOTTI, F.X. e outros, - Halo Formation in Eutectic Alloy Systems - Met. Trans., vol. 1, 1970, p. 891.
- (72) HOGAN, L.M., - J. Austral Inst. Metals, vol. 9, 1964, p. 228. Citado na referência (70).
- (73) HUNT, J.D., JACKSON, K.A., - The Dendrite- Eutectic Transition - Trans. Met. Soc. AIME, vol. 239, 1967, p. 864.
- (74) SUNDQUIST, B.E. e outros, - The Structure of Eutectics, J. Inst. Metals, vol. 91, 1962-63, p. 204.
- (75) FISHER, D. J., KURZ, W., - Coupled Zones in Faceted/non Faceted Eutectics - Solidification and Casting of Metals- Proceedings..., The Metals Soc., Inglaterra, 1977, p. 57.
- (76) SPITTLE, J.A., - The Effects of Composition and Cooling Rate on the as Cast Microstructures of Zn-Ti Alloys - Metallography - vol. 5, 1972, p. 423.

CAPÍTULO III

DESCRIÇÃO DAS EXPERIÊNCIAS

1. Objetivos das experiências
2. Projeto e construção do aparelho para
análise térmica
3. Preparação dos corpos de prova
4. Métodos de ensaio
5. Referências

1 . OBJETIVOS DAS EXPERIÊNCIAS

Como o aço proposto para estudo é uma liga complexa, e não existem dados experimentais disponíveis para uma análise quantitativa e comparativa, determinou-se um procedimento experimental visando extrair o maior número possível de informações para a discussão final.

Os objetivos das experiências foram definidos como sendo :

1.1 . Estudo do aço rápido de referência (AISI tipo M2, cuja composição se encontra na tabela 3.1):

- a) obtenção da curva de solidificação para várias velocidades de resfriamento;
- b) comparação das curvas obtidas com as curvas de solidificação desse aço encontradas na literatura, para verificação de eficiência do aparelho e desenvolvimento da técnica de obtenção das curvas com velocidade constante durante o resfriamento;
- c) obtenção de curvas diferenciais de resfriamento, para confirmação do número de reações que estão ocorrendo;
- d) congelamento de amostras após as reações de solidificação numa velocidade de resfriamento escolhida, com a finalidade de observar a microestrutura resultante de cada reação, bem como as modificações morfológicas;
- e) análise e comparação dos dados obtidos com as informações fornecidas pela literatura.

1.2 Estudo do aço rápido 12 modificado pela substituição total do tungstênio por nióbio (aço denominado 06) e também pela substituição parcial de tungstênio por nióbio (aços denominados 24 e 33), cujas composições, assim como a do 06, se encontram na tabela 3.1).

- a) obtenção de curvas de solidificação para várias velocidades de resfriamento, a fim de determinar as temperaturas de ocorrência de reação;
- b) obtenção de curvas diferenciais de solidificação para confirmar o número de reações que estão ocorrendo;
- c) após a escolha de duas velocidades de resfriamento, obtenção de amostras por congelamento após as reações de solidificação ou então a intervalos fixos em temperaturas decrescentes a partir da primeira reação de solidificação, com a finalidade de observar as modificações morfológicas resultantes, identificando as reações ocorridas;
- d) repetição dos ensaios para verificação de reprodutibilidade;
- e) análise das fases presentes nas amostras, através de microscopia ótica e eletrônica, raio X e microdureza;
- f) discussão dos resultados com a finalidade de propor uma sequência e um mecanismo de solidificação para o aço em que o tungstênio foi totalmente substituído pelo nióbio.

Tabela 3.1 - Composição dos aços (% em peso)

Aço	w	Nb	Mo	Cr	V	C
M2	6,12	-	4,93	3,95	1,70	1,01
06	0,12	6,10	5,33	4,11	1,04	0,84
24	1,96	4,03	5,25	4,03	0,98	0,82
33	3,04	3,04	5,25	4,01	0,91	0,80

Observação : a sistemática de analisar o comportamento dos elementos de liga a partir de pequenas adições a um aço-carbono simples não é possível de ser adotada, por ser dispendiosa e demorada, devido ao grande número de combinações possíveis.

2 . PROJETO E CONSTRUÇÃO DO APARELHO PARA ANÁLISE TÉRMICA

Para a realização da parte experimental, tornou-se necessário projetar e construir um aparelho que pudesse fornecer os dados necessários de forma simples e direta. Tomou-se como base o arranjo experimental descrito por BÄCKERUD e PFEIFER⁽¹⁾. O arranjo foi adaptado, tendo sempre em vista as necessidades de isolamento térmico do sistema e de um esquema que permitisse a rápida queda da amostra em água gelada quando assim se fizesse necessário. O projeto do arranjo definitivo, assim como uma foto da montagem final, podem ser observados nas figuras 3.1 a 3.5. Esse arranjo, que foi o resultado de algumas modificações no sentido de otimizar o projeto inicial, consta de :

- a) uma campânula cilíndrica de quartzo, revestida internamente com um feltro de grafita, com a dupla finalidade de proteger o quartzo e dar um melhor isolamento térmico ao sistema. Essa campânula, aberta na base, tem três entradas superiores: uma lateral, para a entrada do gás protetor, argônio, e duas verticais, por onde são inseridos os termopares. O gás de proteção é de faz imprescindível devido às altas temperaturas alcançadas, para evitar oxidação e decarbonetação da amostra, assim como a oxidação do feltro e do "susceptor" de grafita cuja descrição será dada adiante. A campânula de quartzo, sendo aberta na parte inferior e não tendo vedação no contato com a mesa, permite a saída do gás;

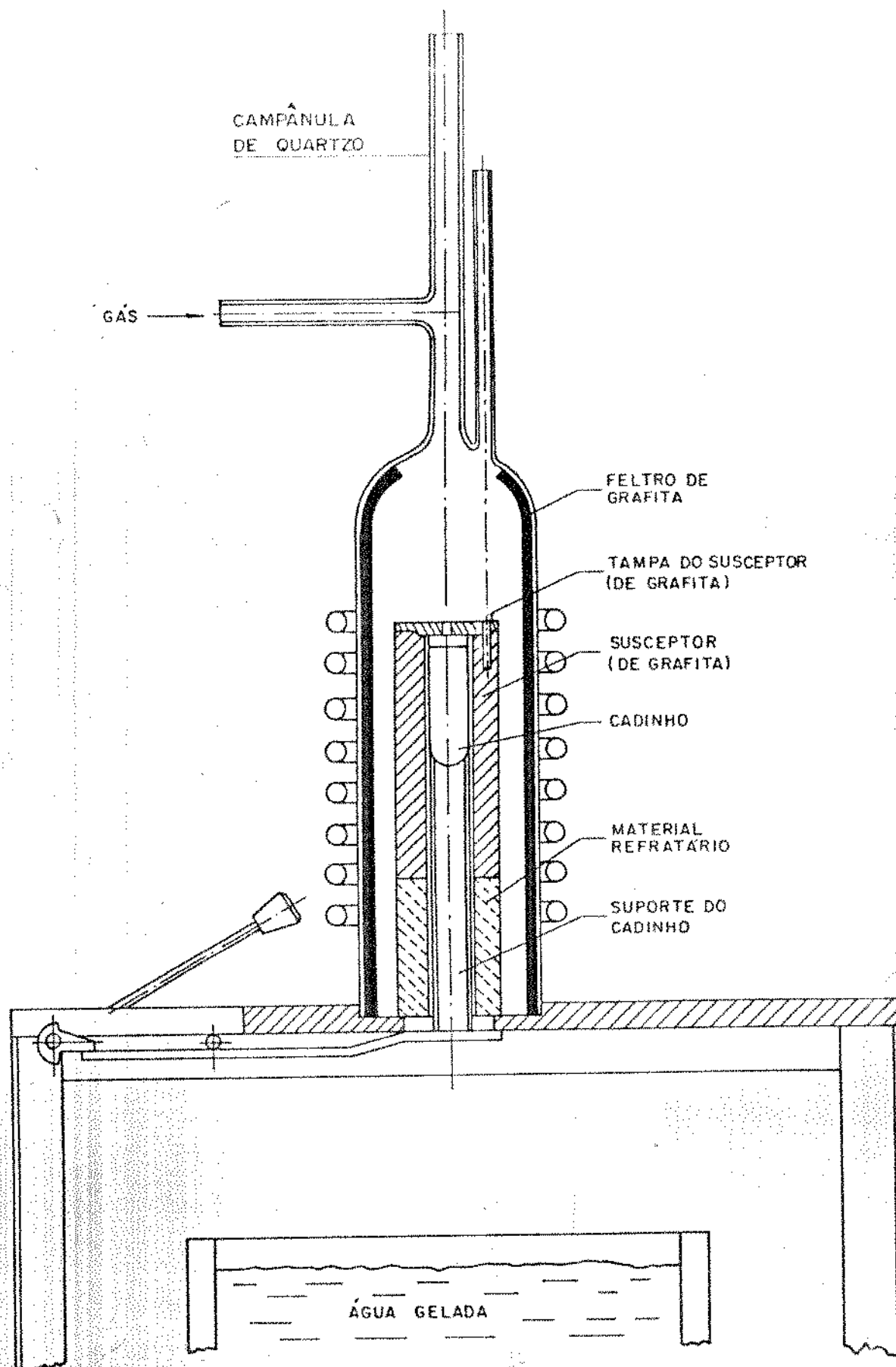
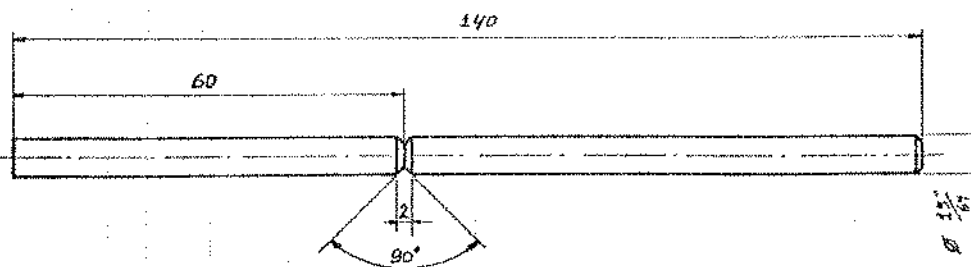
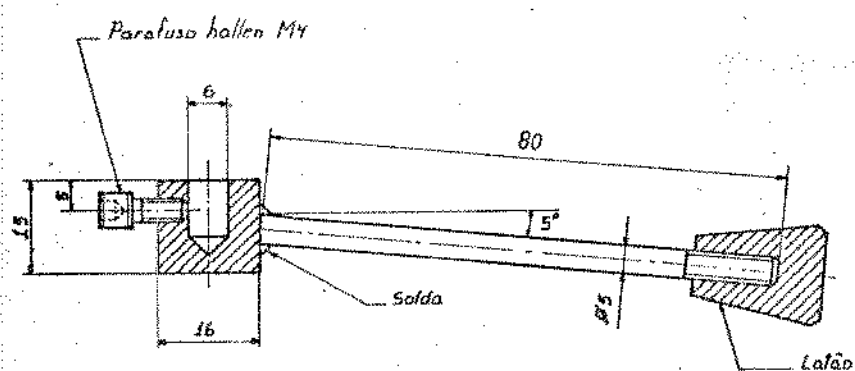


Figura 3.1 - Arranjo experimental para análise térmica



Eixo

Mat.	Aço 1040 ABNT
Quant.	1 peça
esc.	1:1



esc.	1:1	Mat.	Aço 1040 ABNT	Quant.	1 peça
alavanca					

Figura 3.4 - Eixo e alavanca

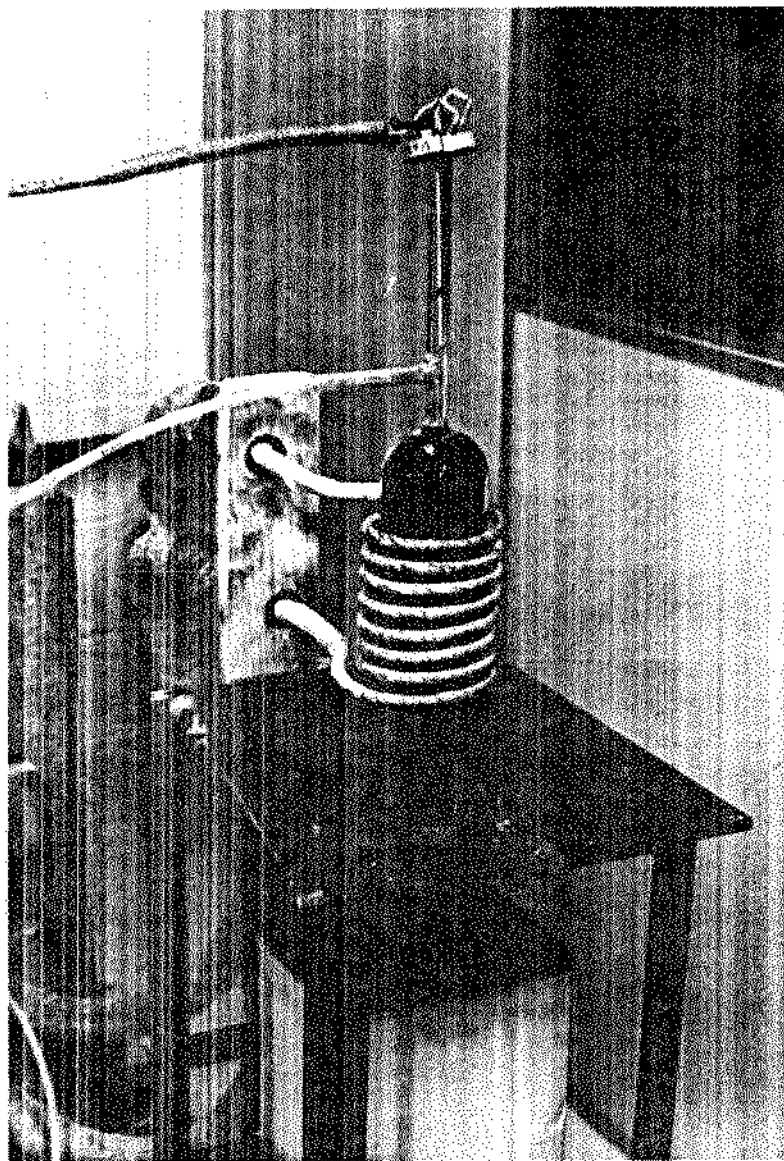


Figura 3.5 - Vista do arranjo experimental. A fonte geradora de energia e o registrador de temperatura localizam-se à esquerda do aparelho.

b) um cadinho de alumina, que contém a amostra de aço e se encaixa dentro do susceptor de grafita, que por sua vez se apoia num bloco de material refratário. O susceptor é um tubo cilíndrico de grafita, com um furo central passante onde se acomoda o cadinho de alumina. Esse elemento se mostrou necessário, durante as experiências preliminares, para a realização do acoplamento magnético. Sabe-se que as condições ótimas de acoplamento se dão quando o material a ser aquecido ocupa toda a área transversal interna entre as espiras. No caso, a amostra metálica não poderia ser muito larga, pois o resfriamento rápido ao qual seria sujeita posteriormente não se efetivaria de maneira muito uniforme por toda a seção, prejudicando a análise. Houve também necessidade de espaço no interior da campânula de quartzo para o isolamento térmico. Foi preciso, então, que se utilizasse desse susceptor para que a amostra, ao menos inicialmente, fosse aquecida por condução. O bloco de material refratário fabricado com cimento refratário de alumina também é um tubo cilíndrico com furo central passante, e tem a finalidade de fornecer um isolamento térmico entre o susceptor e a mesa do arranjo. Os furos do susceptor e do bloco foram feitos para que a amostra, juntamente com o cadinho de alumina, pudesse deslizar para baixo. Para que o cadinho se mantivesse numa altura conveniente em relação às espiras de aquecimento há um apoio no interior do bloco refratário e do susceptor, na forma de um tubo de alumina com o mesmo diâmetro do cadinho. Tal tubo é livre, e desliza juntamente com o cadinho durante a operação de congela-

mento.

- c) dois termopares de platina/platina 10% ródio, um dos quais mede a temperatura da amostra metálica e o outro a temperatura do susceptor de grafita, o qual funciona como referência para a análise diferencial. Esses termopares são protegidos por uma cápsula de alumina de paredes bem finas (diâmetro externo de 2,0 mm e interno de 1,7 mm) para minimizar os efeitos de atraso na leitura de temperatura. O diâmetro do fio do termopar é de 0,35 mm, pois se recomenda que esse diâmetro não exceda 1,0 mm sob pena de alterar a precisão da leitura^(2,3). O termopar que é inserido no centro da amostra fornece, através de um registrador, a curva tempo-temperatura. Como as reações de solidificação dos aços ocorrem acima de 1000 °C, escolheu-se a escala de leituras de 1000 a 1600 °C. O sistema de medidas do registrador foi calibrado com a temperatura de fusão de cobre e níquel comercialmente puros. O aparelho tem supressão de zero automática.
- d) os componentes do aparelho se apoiam numa mesa de latão, material que foi escolhido por minimizar o acoplamento eletromagnético e permitir as adaptações necessárias, além de resistir à temperatura. Essa mesa tem um rebaixo no centro, onde se apoia a campânula de quartzo, e um furo no centro do rebaixo, que permite a passagem da amostra. Esse furo fica normalmente fechado por uma lingueta móvel, acionada por uma manivela. A mesa está fixa numa base de ferro, que tem uma prateleira em altura conveniente para suportar o recipiente de água gelada nas experiências de congelamento

de amostras;

c) uma bobina de indução refrigerada, para o aquecimento da amostra, que é conectada a uma fonte de radiofrequência de 15 kW. As espiras estão ao redor da campânula de quartzo e fixadas numa trave de madeira presa na lateral da base de ferro.

Na primeira fase das experiências utilizou-se uma campânula de quartzo de diâmetro maior (80 mm) do que o tomado como definitivo (60 mm), e também foi necessário um susceptor de grafita. Todavia, as condições de acoplamento estavam no limite da capacidade da fonte de indução. A finalidade da troca foi, então, a necessidade de se concentrar mais o calor, para que fosse possível obter um maior superaquecimento na amostra. A mesa fabricada inicialmente era de aço doce e foi trocada pela de latão pois aquela se aquecia em demasia por indução.

3. PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Amostras dos aços M2, 06, 24 e 33 foram usinados a partir de lingotes cedidos pela Eletrometal Aços Finos S.A (o aço de referência, M2) e pelo IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas S.A. (os aços modificados). São amostras cilíndricas, com 10 mm de diâmetro e 30 mm de altura, com um furo central numa das extremidades para acomodação do termopar.

No estudo desenvolvido por SOUZA e outros⁽⁴⁾ foi mostrada a viabilidade da substituição parcial do vanádio por nióbio no aço rápido M2, pois o nióbio forma carbonetos do tipo MC (o mesmo que o vanádio). Em função desse estudo, os aços modificados utilizados no presente trabalho tem 1% V ao invés de 2% V, que é o teor nominal de vanádio no M2.

4. MÉTODOS DE ENSAIO

4.1 - Fusão e solidificação das amostras

Após a colocação da amostra dentro do cadinho de alumina do arranjo experimental, um ou dois termopares são inseridos e é realizada uma limpeza da atmosfera com argônio. A saída do gás se dá pela base da campânula de quartzo, pois não há vedação no contato com a mesa.

A uma vazão mais baixa de argônio, o suficiente para manter a atmosfera, a amostra é aquecida. A velocidade de aquecimento por indução inicial é relativamente baixa, pois se utiliza 50% da potência da fonte de radiofrequência para evitar problemas com choques térmicos e dilatação. (Nas primeiras experiências se utilizou uma potência mais alta no início do aquecimento, e ocorreu que algumas vezes o cadinho de alumina rachou, permitindo o vazamento da amostra quando esta se fundia). Quando a temperatura do aço chega a cerca de 1000°C , aumenta-se a potência até 85% aproximadamente, e espera-se a completa fusão da amostra, dando-se também tempo para que haja um superaquecimento de em média 100°C .

A amostra permanece nessa temperatura por alguns minutos para homogeneização. Em seguida, a potência da fonte é reduzida de maneira a permitir que o aço se resfrie através da faixa de solidificação com uma determinada velocidade de resfriamento. A manutenção da velocidade de resfriamento aproximadamente constante é conseguida por abaixamentos discretos da potência da fonte de indução, em tempos e valores de potência

determinados experimentalmente.

Durante o resfriamento, registra-se a curva tempo-temperatura, onde as principais reações de solidificação são marcadas por patamares verticais nessa curva, e outras reações por uma inflexão.

A velocidade de resfriamento é dada por uma média das inclinações dos segmentos de reta entre cada patamar da curva registrada, conforme é mostrado na figura 3.6.

Pode-se registrar também a curva que dá a diferença entre as temperaturas da amostra e do susceptor, obtendo-se um gráfico no registrador onde as reações se manifestam por um pico na horizontal. O esquema de ligação elétrica para a obtenção dos dois gráficos é esquematizado na figura 3.7. Pode-se observar como funcionam as ligações dos termopares para os dois tipos de leitura: o aparelho que fornece a curva de solidificação recebe os sinais diretamente do termopar inserido na amostra, enquanto que o outro registrador recebe a diferença dos sinais enviados pelos termopares inseridos na amostra e no corpo de referência (no caso, o susceptor). A curva de solidificação que se obtém quando se utiliza esse circuito de ligações tem o sinal mais fraco do que quando não se está medindo a temperatura diferencial, o que não prejudica a verificação da ocorrência dos acidentes da curva, importantes para a comparação com os outros que ocorrem simultaneamente na curva diferencial.

Não foi possível registrar curvas diferenciais para todas as velocidades de resfriamento, pois o método de controlar essa velocidade (por abaixamentos discretos da potência)

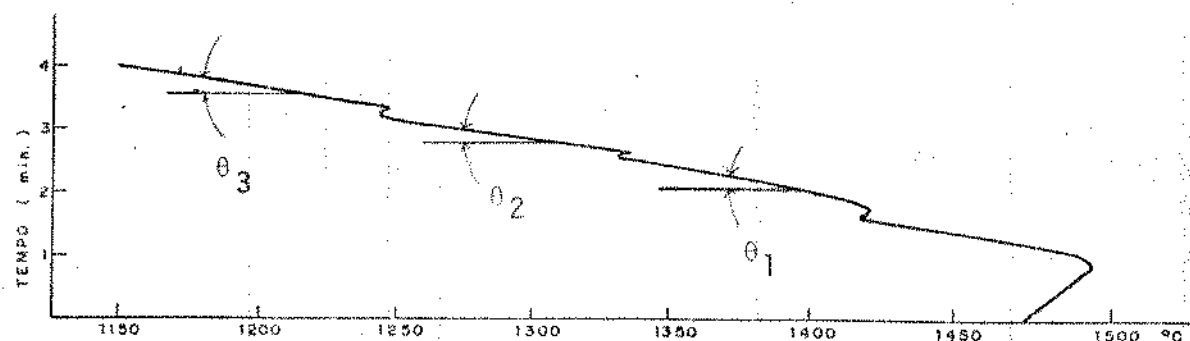


Figura 3.6 - Exemplo de cálculo de velocidade média de resfriamento (V)

$$V = \frac{\text{tg } \theta_1 + \text{tg } \theta_2 + \text{tg } \theta_3}{3} = 130^\circ\text{C/min}$$

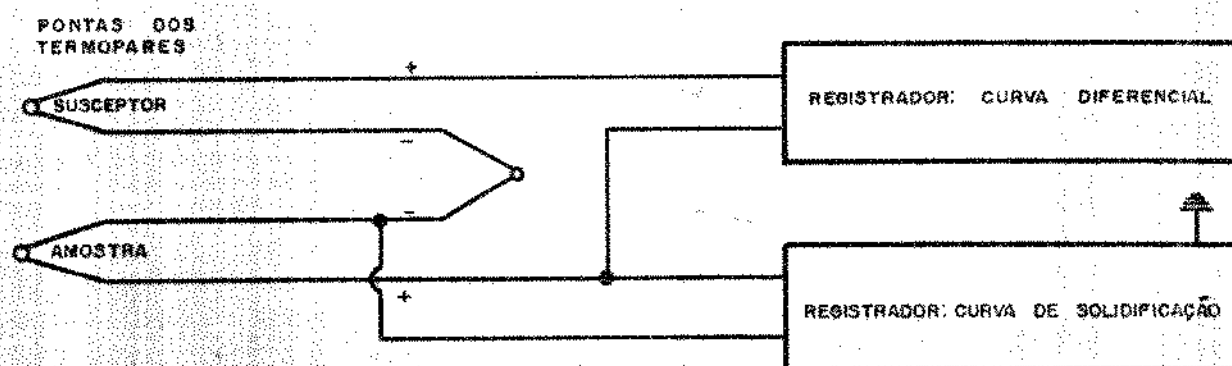


Figura 3.7 - Esquema de ligação das termopares para a obtenção das curvas de solidificação e diferencial.

também produz picos no gráfico, prejudicando a análise da curva obtida.

4.2 - Obtenção de amostras por congelamento

O congelamento, ou interrupção do processo de solidificação, é realizado pelo mergulho da amostra em água gelada, quando esta se encontra na temperatura previamente determinada. Para o presente estudo, optou-se por interromper o resfriamento após as reações de solidificação.

Para o aço 06, devido à peculiaridade da curva obtida, foram retiradas amostras em torno do patamar de solidificação e também em temperaturas decrescentes a partir desse patamar. Foram escolhidas duas velocidades de resfriamento, e as temperaturas de congelamento para cada uma delas foram:

- a) velocidade de resfriamento de $150^{\circ}\text{C}/\text{min}$: 1435°C (líquido), 1430°C (meio e fim do patamar de solidificação), 1380 , 1330 , 1280 e 1230°C .
- b) velocidade de resfriamento de $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$: 1430°C (meio do patamar de solidificação), 1400 , 1380 , 1330 , 1280 e 1230°C .

A escolha do intervalo de 50°C em temperaturas decrescentes a partir do patamar foi arbitrária, sendo que na velocidade de resfriamento mais baixa congelou-se uma amostra a 1400°C para a observação do progresso da reação eutética.

Nas duas velocidades, uma amostra foi deixada esfriar sem interferência dentro do aparelho até temperatura ambiente.

Devido a uma certa escassez de material, foram esco

lhidas apenas algumas temperaturas principais em cada velocidade para os ensaios de reprodutividade. Tal fato não tem, todavia, muita importância, pois cada amostra congelada é, de maneira geral, a repetição da amostra anterior, pois a microestrutura, uma vez solidificada, sofre sempre as mesmas (quando existem) reações de estado sólido. Portanto, à medida que a solidificação progride, a fase que já precipitou se repete nas amostras congeladas em temperaturas inferiores.

Para os aços 24 e 33, cujo estudo foi realizado em função da melhor compreensão do processo de solidificação do aço 06, foram congeladas amostras à velocidade de resfriamento de $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$, em várias temperaturas (listadas a seguir) para o acompanhamento do progresso do processo de solidificação.

- para o aço 24 : 1423, 1410, 1336 , 1131 e 1200°C

- para o aço 33 : 1426, 1404, 1350 , 1224 e 1214°C

As temperaturas foram escolhidas a partir da obtenção da curva de resfriamento, de maneira a congelar a amostra logo após as reações de solidificação.

Também nesse caso, uma amostra de cada aço foi deixada esfriar sem interferência dentro do forno.

As amostras esfriadas sem interferência são utilizadas na verificação dos efeitos que a interrupção rápida do processo acarretam na microestrutura final.

4.3 - Métodos de análise da microestrutura

Após a obtenção das amostras, os corpos de prova para exame metalográfico foram preparados conforme o seguinte

procedimento :

- a) a amostra foi seccionada na posição desejada, na maioria das vezes na secção transversal e em alguns casos, longitudinal e embutida em baquelite;
- b) segue-se o lixamento mecânico úmido, em lixas de carboneto de silício em gramas sucessivas de 220, 320, 400 e 600, após o que se faz o polimento com pasta de diamante com diâmetro de 6,3 e 1 μ m;
- c) foram feitos alguns tipos de ataque químico (5,6,7), para a verificação de quais detalhes da microestrutura eram realçados. Foi escolhido inicialmente um ataque com nital a 2% por cerca de 30s, seguido de outro ataque com solução saturada de permanganato de potássio em hidróxido de sódio a 10%, por 3 a 5 s. O permanganato colore os carbonetos presentes na microestrutura, permitindo um contraste maior entre as fases. Posteriormente, devido à necessidade de observação da transformação de ferrita em austenita, as amostras foram atacadas novamente com uma solução de nital mais concentrada (5%) e por um período de tempo mais longo (8 a 10 min). A necessidade de observação dos outros tipos de carbonetos levou a se realizar um ataque eletrolítico com ácido crômico 1% por 3 a 5 s a 3 V.
- d) para a análise das fases presentes por microscopia eletrônica, as amostras foram preparadas com polimento de relevo por agitação num banho de alumina, e em outros casos, a microestrutura teve um contraste melhor com ataque do reagente de Vilella.

As observações de microestrutura foram realizadas num

banco metalográfico Olympus modelo PME , onde foram obtidas as fotografias de menor aumento apresentadas no trabalho. Foi utilizada iluminação direta.

A análise dos elementos componentes das diversas fases, bem como observação e fotografia da microestrutura com maior aumento foram realizadas parte num microscópio eletrônico Stereoscan S4-10 da Cambridge e parte num Jeol 5XA-5A. Os detalhes da microestrutura foram estudados por mapeamento de distribuição dos elementos de liga e perfis de análise desses elementos ao longo de uma linha de referência. A composição qualitativa também foi conseguida por análise pontual em cada uma das fases.

Em auxílio ao reconhecimento de fases, foram realizados alguns ensaios de microdureza com a intenção de, além de medir a microdureza das fases presentes, verificar a natureza da matriz dos aços modificados. Utilizou-se um microduremetro Leitz-Wetzlar (Durimet), e a microdureza medida é a Vickers (carga de 50g por 30s).

Para a verificação da estequiometria do carboneto de nióbio, dos outros carbonetos presentes e também da matriz , realizou-se uma análise por raio X, num difratômetro Philips PW 11.40. Na análise por raio X, a amostra é estudada como num todo, e o gráfico registrado dá a intensidade do feixe difratado em função do ângulo de difração, geralmente indicado por 2θ . Tendo como dado o comprimento de onda do raio incidente (no caso, $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$, correspondente ao comprimento de onda do filamento de cobre) pode-se, através da lei de Bragg, calcular a distância entre os planos adjacentes do

cristal :

$$n\lambda = 2 d \sin \theta \rightarrow d = \frac{n\lambda}{2 \sin \frac{2\theta}{2}}$$

Não se espera que substâncias químicas diferentes formem cristais em que a distância interplanar seja idêntica em todas as direções análogas. Assim, num estudo completo onde a amostra assume todas as direções angulares possíveis no caminho do raio X (como acontece numa estrutura policristalina), o resultado é único para cada substância. Os compostos são, então, identificados através da comparação entre a sequência de distâncias interplanares (d) obtidas e suas intensidades relativas (I/I_0) e os dados de padrões desses compostos previamente identificados. As amostras de aço modificado analisadas foram as que esfriaram sem interferência dentro do forno, embora também tenha sido analisada uma amostra do aço modificado 06 congelada ao fim do patamar de reação de solidificação.

Tentou-se realizar uma avaliação quantitativa da porcentagem volumétrica das fases presentes (principalmente dos carbonetos) através de um sistema analisador de imagens, localizado no IPEN (Instituto de Pesquisa Energéticas de São Paulo). Porém, a calibração do aparelho, em termos de contraste de fases, não permitiu que essa técnica fosse utilizada para porcentagens volumétricas muito baixas, pois a variação de contraste acrescentaria um erro relativo muito grande.

Esse método consiste na medição das áreas da microes

trutura realçadas por um ataque químico seletivo, que as evidencia em relação aos outros detalhes presentes. A maior dificuldade da preparação da amostra reside em encontrar o tipo de solução que ataque especialmente uma certa fase, sem alterar a tonalidade das outras. Durante a análise o problema consiste em manter o contraste relativo entre fases constantes, principalmente se a fase que está sendo medida tem fração volumétrica baixa. Foi possível realizar algumas análises para o aço rápido de referência, porém a grande variação de medidas implicou na desistência da utilização desse método de análise para os aços modificados.

5 - REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO III

- (1) BÄCKERUD, L., PFEIFER, H.U. - Structure Development in Some Tool Steels During the Solidification Process - Scand. J. Metall., vol. 1, 1972, p. 159.
- (2) KEHL, G.L. - The Principles of Metallographic Laboratory Practice - Mc. Graw Hill Book Co, 30 ed., N.Y., 1949, pp. 385 - 398.
- (3) SMOTHERS, W.J., CHIANG, Y., - Differential Thermal Analysis: Theory and Practice - Chemical Publishing Co., Inc., N.Y., 1958.
- (4) SOUZA, M.H.C. e outros - Uso de Nióbio como substituto ao Vanádio em Aços Rápidos - Metalurgia ABM, vol.38 (290), 1982, p. 19.
- (5) BLICKWEDE, D.J. e outros - The Effects of Vanadium and Carbon on the Constitution of High Speed Steel. Trans.ASM, vol. 42, 1950, p. 1161.
- (6) KUO, K. - Metallography of Delta - Ferrite - Part. II - Formation of Delta Eutectoid in 18.4.1 - Type High - Speed Steels - J.I.S.I, vol. 181, 1955, p. 128.
- (7) METALS HANDBOOK, ASM, 80 ed., vol.8, 1973, pp. 94 - 99.

CAPÍTULO IV

APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

1. Estudo dos métodos de análise com os aços de referência
2. Influência da substituição de tungstênio por nióbio
3. Influência do teor relativo tungstênio/nióbio
4. Referências

1. ESTUDO DOS MÉTODOS DE ANÁLISE COM O AÇO DE REFERÊNCIA

1.1. Introdução

É prática comum nos trabalhos em metalurgia analisar o fenômeno em estudo através de duas técnicas, de maneira a não só complementar as informações obtidas, como também confirmar as observações realizadas. Portanto, conforme apresentado no capítulo anterior, o processo de solidificação dos aços modificados ao nióbio foi estudado através da obtenção das curvas de resfriamento dos mesmos, aliada à observação e análise da microestrutura após cada reação de transformação. Desta forma, a apresentação dos resultados será realizada em duas etapas, correspondentes aos dois modos de análise.

1.2. Ensaaios com aço rápido tipo M2

Inicialmente, após a etapa de projeto e montagem do aparelho de análise térmica, foram realizados vários ensaios com o aço rápido de referência, o da categoria M2. A finalidade desse estudo introdutório foi a de verificar o funcionamento do aparelho desenvolvido, através da comparação dos dados obtidos com os descritos na literatura. Esta etapa foi importante para a determinação das velocidades de resfriamento a serem utilizadas no estudo dos aços modificados, bem como no desenvolvimento das técnicas de análise de microestrutura.

A curva de solidificação e a sequência de solidificação obtidas serão apresentadas sumariamente, pois as mesmas já foram analisadas extensamente no capítulo II.

1.2.1. Curva de solidificação

Devido às características da aparelhagem experimental como um todo (arranjo para análise térmica e fonte geradora de energia), a curva de solidificação obtida nas primeiras experiências (figura 4.1) não fornecia todos os detalhes citados em outros trabalhos^(1,2), ou seja, a inflexão entre as duas últimas reações de solidificação não aparecia na curva obtida. Essa velocidade de resfriamento era obtida pelo abaixamento total e imediato da potência da fonte, a partir da temperatura de superaquecimento (na faixa de 50 a 100°C acima da temperatura de fusão). Nesse caso, a velocidade de resfriamento era relativamente alta (130°C/min) e foi dada como causa da não observação do detalhe da curva. A obtenção de curvas de resfriamento a velocidades mais baixas requereu o desenvolvimento de uma técnica de abaixamento da potência da fonte por valores discretos, de maneira a manter a inclinação da curva desenhada pelo registrador com um valor constante, entre os patamares de reação. Das várias curvas obtidas, a que mostrou melhor constância de velocidade e a inflexão procurada é a apresentada na figura 4.2 curva (a), com velocidade de resfriamento de 50°C/min. Foram registradas as curvas de resfriamento de amostras do aço M2 por várias vezes, e verificou-se que os patamares correspondentes às reações de solidificação são reprodutíveis, dentro de uma faixa de $\pm 3^\circ\text{C}$ no máximo. As temperaturas de ocorrência das reações de solidificação do aço rápido M2 foram comparadas com as obtidas em outros trabalhos⁽¹⁻³⁾, de forma a verificar a acuidade das informações fornecidas pelo arranjo experimental utilizado. Uma

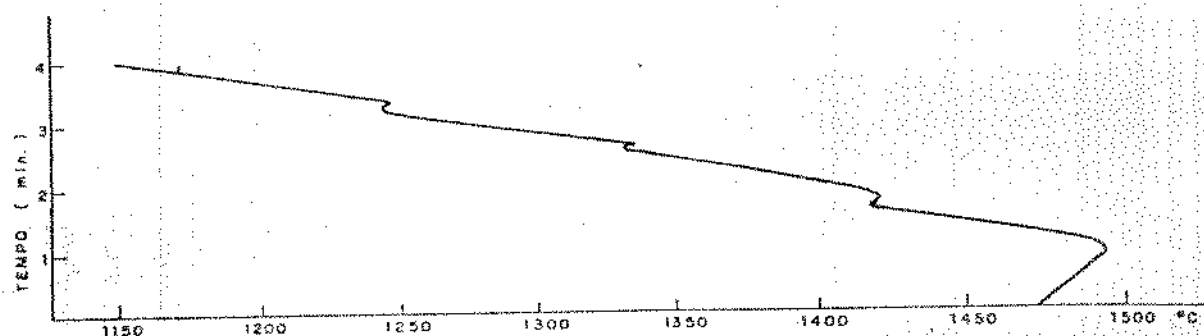


Figura 4.1 - Curva de solidificação do aço rápido M2 -
velocidade de resfriamento = $130^{\circ}\text{C}/\text{min.}$

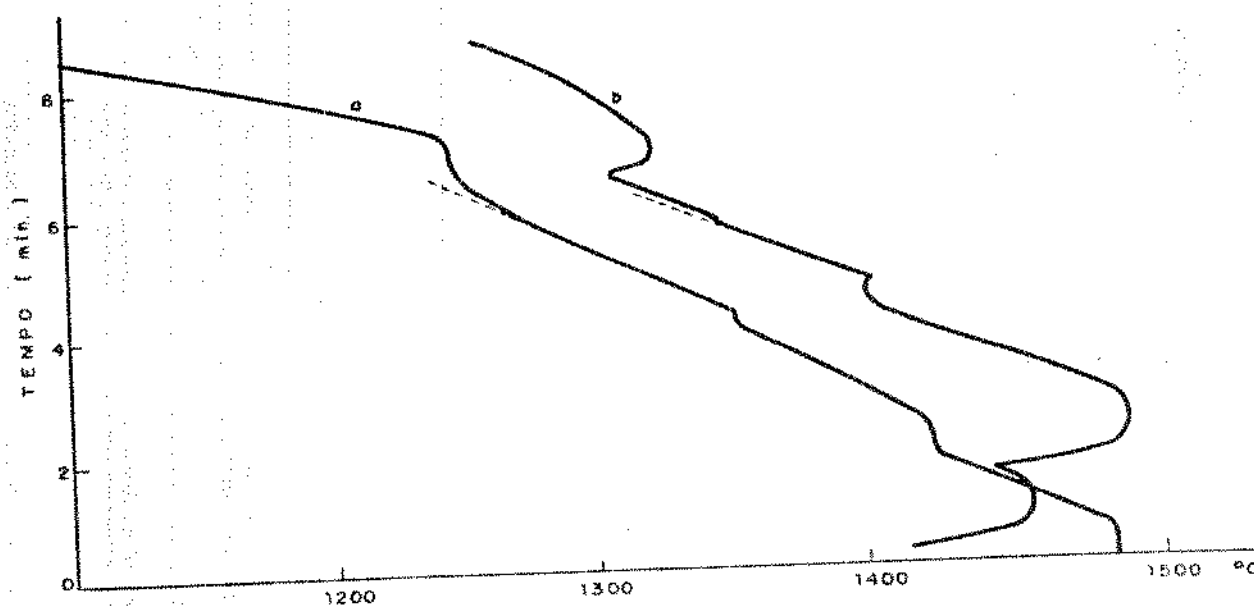


Figura 4.2 - Curvas de solidificação do aço rápido M2 -
velocidade de resfriamento = $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$
(a) solidificação ; (b) diferencial

comparação das temperaturas é apresentada na tabela 4.1, onde é representada a sequência de solidificação desse aço.

Nota-se que, embora haja uma certa variação entre as temperaturas de reação apresentadas pelos diversos autores, a faixa de solidificação é de cerca de 180°C , e os resultados obtidos no presente trabalho são compatíveis com os anteriores.

A ocorrência dessas reações é confirmada pela análise térmica diferencial, que fornece tres picos distintos e um patamar, correspondentes às quatro reações de solidificação. A curva (b) da figura 4.2 ilustra o tipo de gráfico obtido com a análise térmica diferencial, e a correlação que existe entre as duas curvas. Portanto, o arranjo utilizado fornece resultados confiáveis, e se presta a fornecer o tipo de dado necessário para o estudo da sequência de solidificação dos aços modificados com nióbio.

1.2.2. Microestrutura

A estrutura bruta de fusão do aço rápido M2 obtida por resfriamento sem interrupção dentro do aparelho de análise térmica (apresentada na figura 4.3) também reproduz as microestruturas mostradas em outros trabalhos⁽¹⁻⁴⁾. Essa microestrutura consiste numa matriz do produto de transformação da austenita e numa rede de eutéticos complexos no contorno de grão. As modificações impostas pelas reações de solidificação na microestrutura foram acompanhadas pelo congelamento da amostra em temperaturas pré determinadas, conforme descrito no capítulo III. Essa fase do trabalho foi importante pois permitiu desenvolver as técnicas de análise de microestrutura

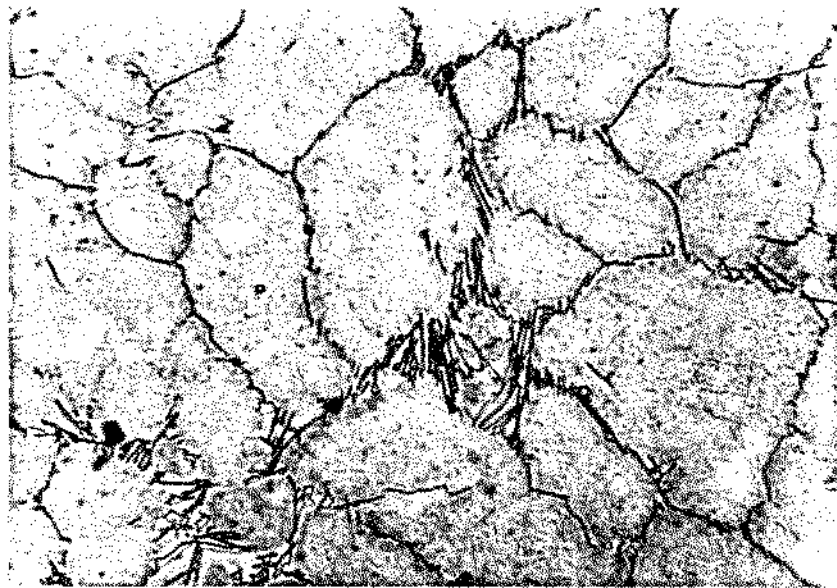


Figura 4.3 - Estrutura bruta de fusão do aço rápido M2 - 100 X - ataque: HCl e HNO_3 em H_3COH .

Nota-se a rede de eutético de carbonetos em forma de leque no contorno de grão, muitas vezes acompanhadas de carbonetos globulares.

Tabela 4.1 - Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) das reações de solidificação do aço rápido M2

Reações Autor	Líquido $\rightarrow$ Fe δ	Líquido + Fe δ $\rightarrow$ Fe γ	Líquido $\rightarrow$ carbonetos	Líquido $\rightarrow$ γ + carbonetos	%C	Velocidade de resfriamento ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)
Bäckerud ⁽¹⁾	1415	1312	1250	1226	0,84	6
Barkalow ⁽²⁾	1433	1329	1226	1242	0,82	100
Fredriksson ⁽³⁾	1430	1305	-	1262	0,89	6
Makray	1416	1340	-	1241	1,01	120
Makray	1420	1354	1271	1244	1,01	50

(ataques químicos específicos, reconhecimento de fases no microscópio ótico e eletrônico, medida da ordem de grandeza da microdureza dos diversos constituintes da microestrutura) , pois a morfologia observada na sequência de amostras congeladas em temperaturas decrescentes foi em todos os aspectos semelhante às apresentadas em trabalhos sobre a solidificação do aço M2^(3,5). Por esse motivo, as microfotografias referentes a essa série de experimentos não são apresentados. Novamente verificou-se que o arranjo utilizado atende às condições experimentais desejadas para a análise que se pretende fazer da solidificação dos aços modificados com nióbio.

2. INFLUÊNCIA DA SUBSTITUIÇÃO DE TUNGSTÊNIO POR NIÓBIO

2.1. Curvas de resfriamento

As várias curvas de resfriamento do aço 06, obtidas com diferentes velocidades de resfriamento, mostraram que a solidificação desse aço se dá numa faixa bastante estreita de temperaturas (em torno de 1420 - 1430°C). A curva típica é apresentada na figura 4.4. Mesmo à velocidade mais baixa utilizada nos ensaios (25°C/min) esse patamar é o único acidente que se apresenta na curva de resfriamento. Tal fato é corroborado pela curva de análise térmica diferencial, pois nela se observa apenas um pico, e mais nenhuma singularidade em temperaturas inferiores. A figura 4.5 mostra as duas curvas em conjunto.

O outro pico que aparece (o primeiro de baixo para cima, que também é encontrado na curva diferencial do aço rápido M2) é consequência do abaixamento da potência da fonte

geradora de energia e a sua amplitude reflete o grau de diminuição de potência imposto ao sistema. Isto é, quanto menor a potência final após o abaixamento (ou seja, quanto maior a velocidade de resfriamento) maior a amplitude desse primeiro pico.

Os ensaios de registro de curvas de resfriamento, direta e diferencial foram repetidos, confirmando-se as mesmas informações.

Tendo em vista esse dado inicial, ou seja, que a solidificação se concretiza numa faixa estreita de temperaturas, pode-se sugerir que o aço 06 se solidifica através de uma reação eutética ou peritética. As outras duas formas de reação à temperatura constante (reações metatética e sintética) não são típicas do sistema ferro-carbono, mesmo com elementos de liga, nem do sistema ferro-carboneto de nióbio, conforme os diagramas apresentados no capítulo anterior. Em princípio, tendo em vista as características do sistema Fe-NbC, a reação mais provável é a do tipo eutética. Porém, somente a observação da morfologia e das transformações da microestrutura durante o resfriamento é que podem ajudar a definir o tipo de reação mais provável. É claro que a utilização dos termos eutético e peritético para um sistema complexo como um aço com vários elementos de liga não implica numa transformação simples como a que acontece para os sistemas binários.

2.2. Microestruras

2.2.1. Estrutura bruta de fusão

A substituição do tungstênio pelo nióbio, que é um

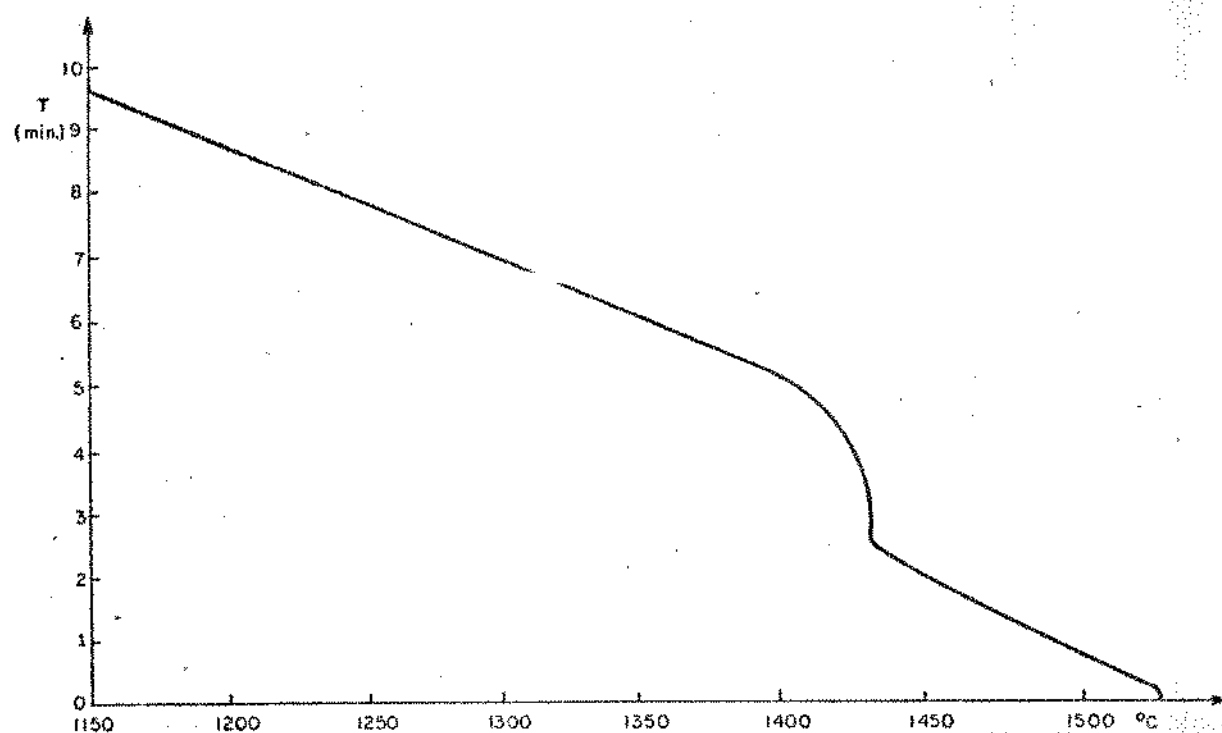


Figura 4.4 - Curva de solidificação do aço modificado 06 -
velocidade de resfriamento = $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

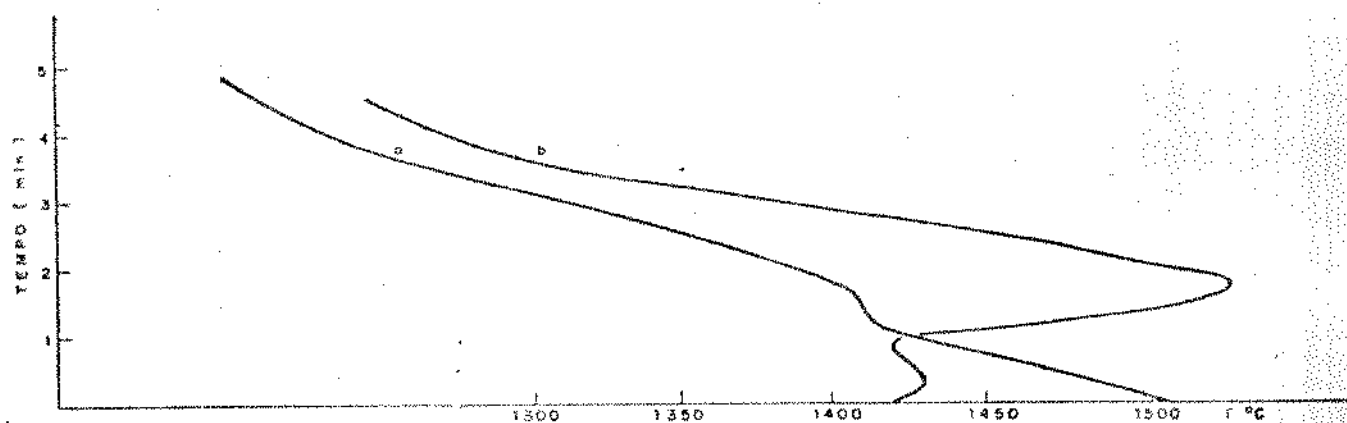


Figura 4.5 - Curvas de solidificação do aço modificado
06 - velocidade de resfriamento = $80^{\circ}\text{C}/\text{min}$.
(a) solidificação; (b) diferencial

forte estabilizador de ferrita e forte formador de carbonetos, produz uma profunda modificação na microestrutura do aço M2. A estrutura bruta de fusão desse aço (apresentada na figura 4.3) se modifica quando da intercambiação de elementos, resultando numa morfologia totalmente diversa (figura 4.6), em condições semelhantes de resfriamento.

A observação da microestrutura do aço 06 nos leva a constatar a presença de uma fase primária, facetada, idiomórfica, dispersa numa matriz composta de dendritas não facetadas, e colônias de morfologia típica de eutético. Alguns contornos de grão ainda apresentam um outro constituinte de aparência semelhante ao constituinte do contorno de grão do aço rápido M2. Essa fase, numa avaliação visual comparativa, tem uma fração volumétrica muito baixa (menos de 1%). A comparação é feita com os dados do M2, onde a fração volumétrica dos carbonetos de contorno de grão está na faixa de 7 a 12%, conforme medidas realizadas no sistema de análise automática de imagens. Os dados fornecidos por KAYSER e COHEN⁽⁶⁾ são semelhantes, embora sejam para amostras temperadas.

A identificação dessas fases foi fornecida por análises em microscópio eletrônico e por difratometria por raio X. O resultado das análises por varredura com microsonda pode ser sumarizado nas figuras 4.7 a 4.10, onde são mostrados os perfis dos elementos ao longo das linhas de referência através das fases. A análise qualitativa da matriz mostra que, além de ferro, ela tem dissolvidos molibdênio, vanádio e cromo, e é praticamente livre de nióbio. Quanto às outras fases presentes, a análise mostra que :



Figura 4.6 - Estrutura bruta de fusão do aço modificado 06 - 100 X - ataque : nital + KMnO_4 ; velocidade de resfriamento: $150^\circ\text{C}/\text{min}$.

Nota-se a fase primária (partículas de NbC, escuras e grandes) dispersa na matriz do eutético de ferrita (fase clara) e NbC (linhas escuras, ponteadas). Esse campo em especial não mostra a fase de contorno de grão, que pode ser observada, por exemplo, na figura 4.22, ao redor de um grão à esquerda.

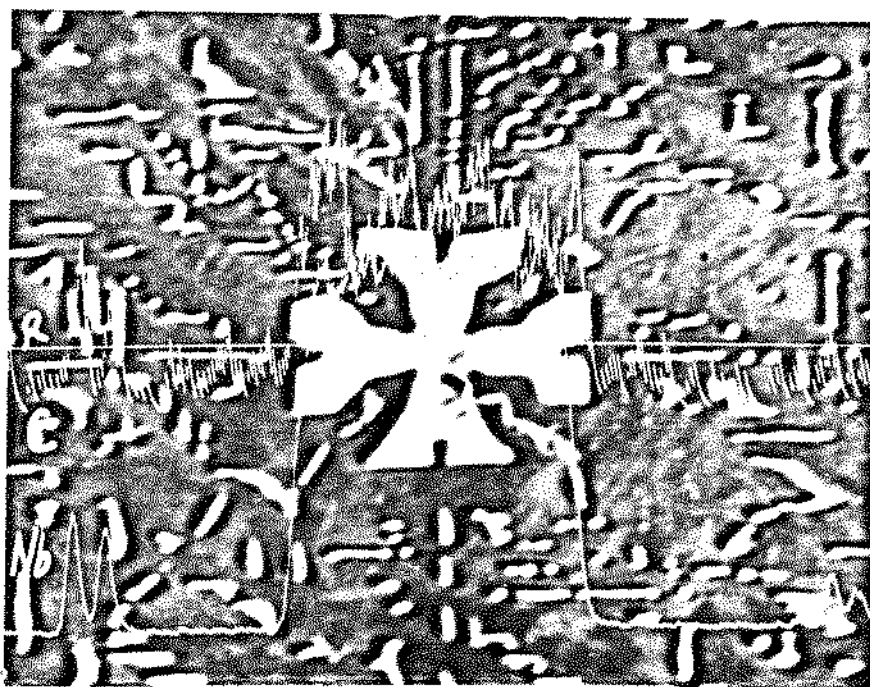


Figura 4.7 - Análise por microsonda do carboneto de nióbio primário, ao longo da linha R (com os perfis de carbono e nióbio, sendo que essa fase não contém praticamente nenhum outro elemento dissolvido).

Aumento = 1000X



Figura 4.8.a - Análise por microsonda do carboneto de nióbio e da matriz do eutético (perfis de carbono e nióbio ao longo de R).

Aumento = 3000X.

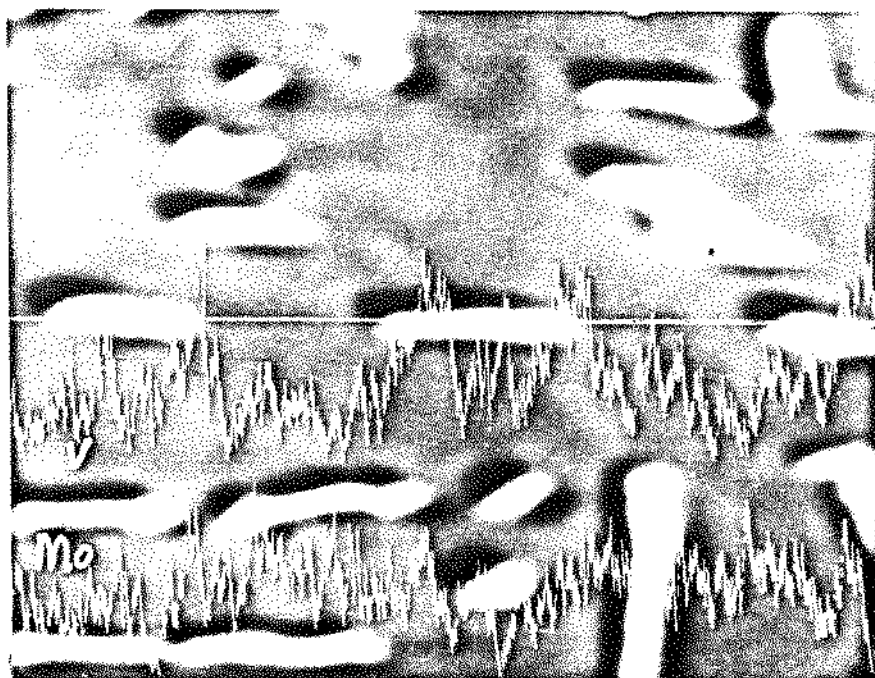


Figura 4.8.b - Análise por microsonda do carboneto de nióbio e da matriz do eutético (perfis de vanádio e molibdênio).

Nota-se que embora o NbC da fase primária não contenha outros elementos de liga, o NbC do eutético contém uma pequena quantidade de vanádio, com concentração aparentemente maior nas bordas da partícula.

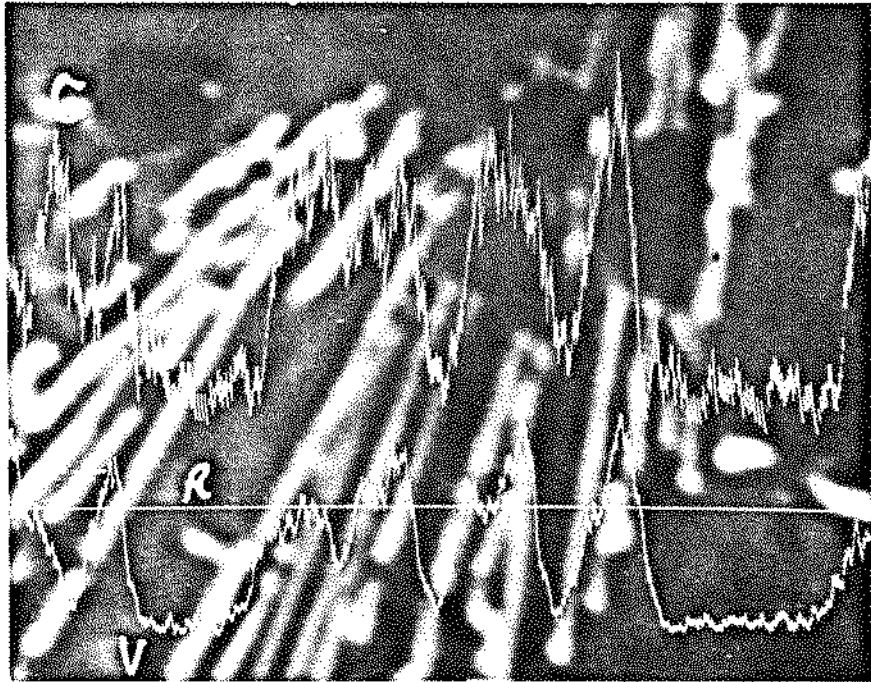


Figura 4.9.a -Análise por microsonda do eutético típico do contorno de grão, de morfologia semelhante ao eutético em leque do aço rápido M2. (perfis de carbono e vanádio ao longo de R)

Aumento = 3000X.

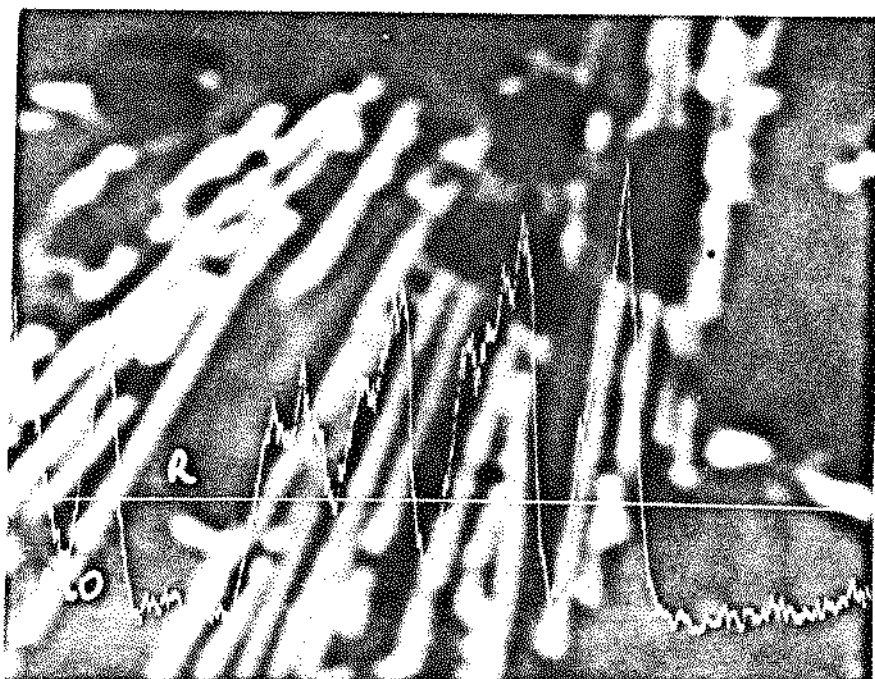


Figura 4.9.b - Idem figura 4.9.a, com perfil de molibdênio

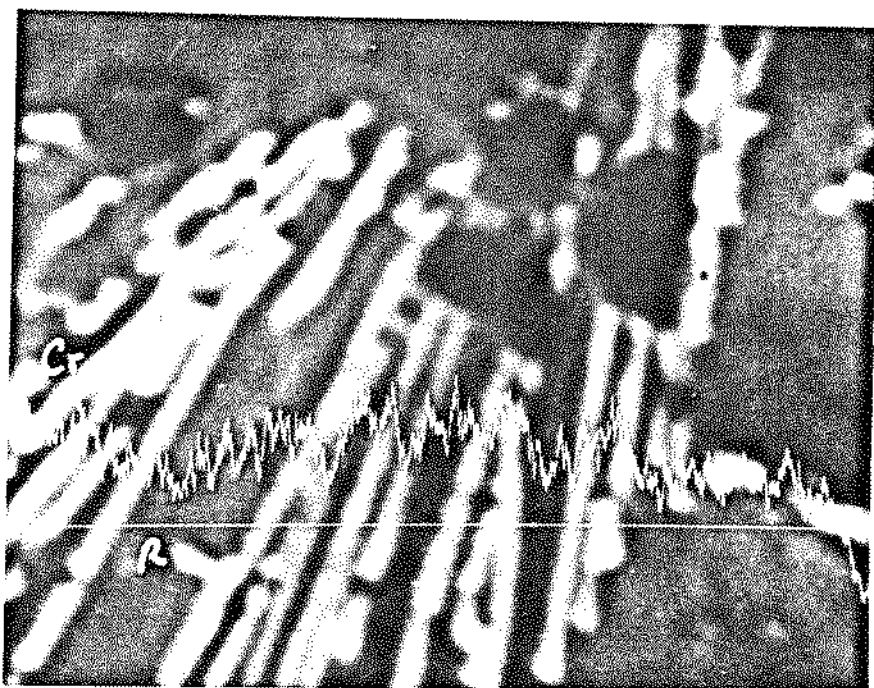


Figura 4.9.c. - Idem figura 4.9.a, com perfil de cromo

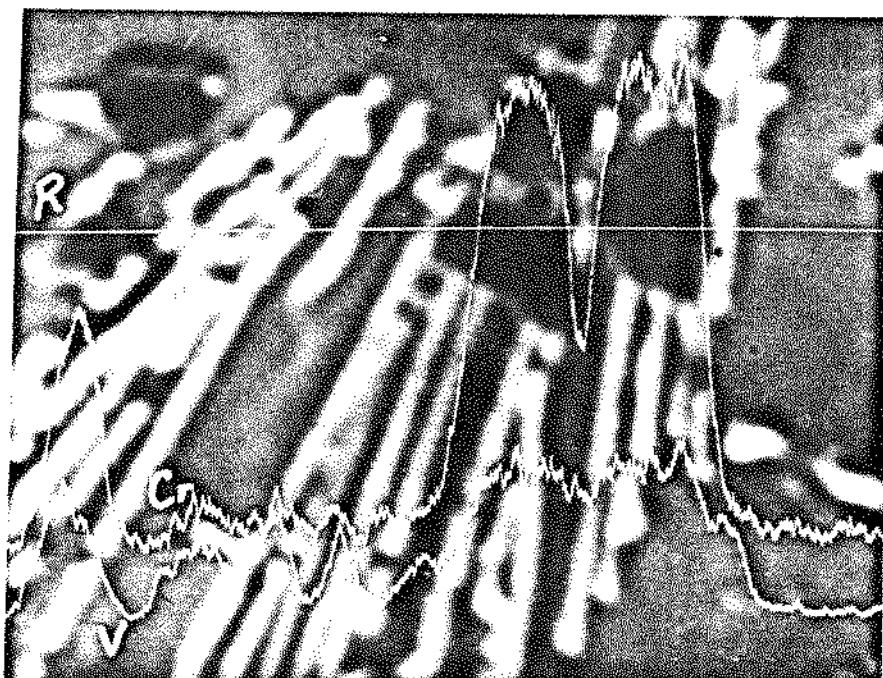


Figura 4.10.a. - Análise por microsonda da inclusão metálica (perfis de cromo e vanádio ao longo de R).

Aumento = 3000X.

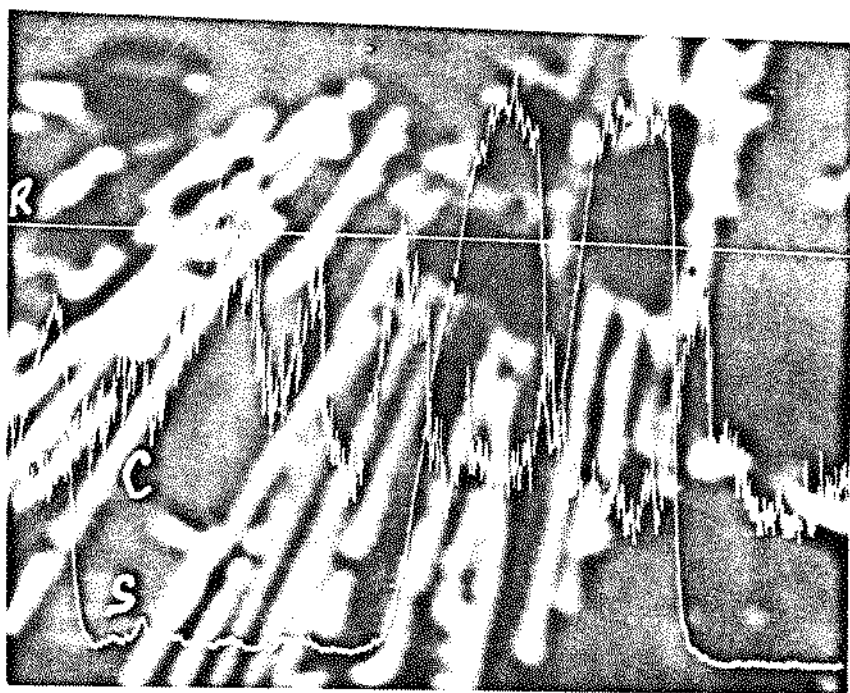


Figura 4.10.b. - Idem figura 4.10.a, com perfis de carbono e enxofre.

- a fase primária é carboneto de nióbio, praticamente puro;
- a fase de aparência eutética embebida na matriz também é carboneto de nióbio, com algum vanádio dissolvido;
- há vanádio, molibdênio, cromo e enxofre numa inclusão metálica globular junto às fases de contorno de grão;
- a fase de contorno de grão contém dois tipos de carbonetos: um de molibdênio, vanádio e ferro de morfologia eutético lamelar degenerada (algumas vezes em forma de leque), e outro carboneto angular, composto basicamente de molibdênio.

Todas essas fases tem uma quantidade variável dos outros elementos de liga dissolvidos. Esses dados voltam a confirmar os resultados⁽⁷⁾ já citados no capítulo II.

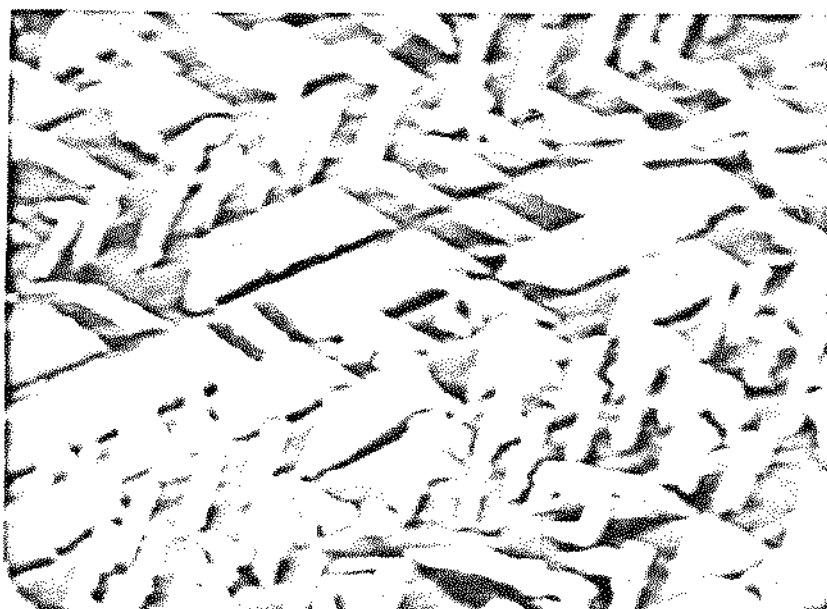
Em auxílio ao reconhecimento de fases, foram realizados alguns ensaios de microdureza, onde se verificou que a matriz é bem mole (dureza 200 Vickers) em relação ao carboneto de nióbio (2400 Vickers). A microdureza foi medida em várias amostras, mesmo nas congeladas durante o resfriamento, e o valor encontrado foi o mesmo. Tal fato indica que a matriz é ferrítica, e que não passou pela fase austenítica em altas temperaturas, caso contrário o congelamento, que é equivalente a uma têmpera, teria rendido uma matriz de dureza bem mais elevada.

A avaliação das análises de microestrutura apresenta até agora mostra que a distribuição dos elementos de liga

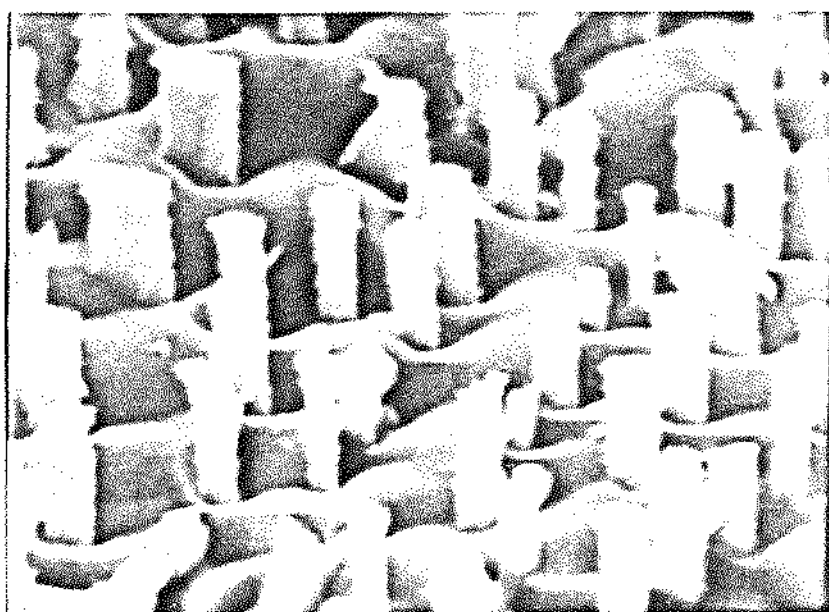
é semelhante à do aço de referência (a menos do carboneto de nióbio, pois o nióbio não está na formulação desse aço M2). Ou seja, uma matriz com elementos de liga dissolvidos, porém com a maior parte deles segregados para o contorno de grão.

A maior influência é devida indiretamente à presença do nióbio, pois esse elemento, por ser um forte formador de carbonetos que se precipitam logo no início da solidificação, deixa o restante da liga com um teor de carbono muito baixo. Como consequência direta, a matriz é ferrítica e a fração volumétrica dos outros carbonetos complexos típicos dos aços rápidos é muito baixa. Verifica-se que não se encontrou um carboneto típico de vanádio entre os constituintes da fase de contorno de grão, também pelo fato de que o teor de vanádio no aço modificado é menor (metade) do que o do aço de referência. A presença de uma inclusão metálica de elementos formadores de carbonetos no contorno de grão também é indicativa da presença de carbono.

A morfologia do carboneto de nióbio embebido na matriz se assemelha bastante à de eutéticos binários normais, de estrutura fibrosa. Um ataque mais profundo da matriz deixa em relevo essa fase. Nas figuras 4.11 pode-se observar a morfologia do NbC do eutético: a maior parte é constituída por fibras, embora existam algumas placas relativamente estreitas. Algumas dessas fibras tem inícios de ramificações (Figura 4.11b) originadas muito provavelmente pelo crescimento desordenado das mesmas. Todavia, a presença de vários outros elementos de liga perturba a regularidade da microestrutura e o que se observa é que embora dentro de um mesmo grão haja uma



*Figura 4.11.a-Aspecto morfológico do carboneto de nióbio
do eutético, 1800 X*



*Figura 4.11.b-Aspecto morfológico do carboneto de nióbio
do eutético, 4400 X .*

orientação preferencial das fibras, elas são muitas vezes descontinuas. A morfologia é aparentemente mais regular do que a apresentada pela liga Fe-NbC⁽⁸⁾, de composição próxima à do eutético (figura 4.12). A orientação das fibras do NbC do eutético é a mesma do crescimento da fase primária, e a análise de uma micro fotografia colorida dessa microestrutura (Figura 4.13) confirma essa observação. Portanto, para um mesmo grão, verifica-se que o mecanismo de crescimento dessa fase de aparência eutética depende da fase primária⁽⁹⁾.

A principal diferença entre as amostras solidificadas em velocidades de resfriamento diferentes é a morfologia do carboneto de nióbio primário. À velocidade mais baixa estudada (50°C/min) os carbonetos de nióbio se apresentam bastante segregados para a periferia e em torno do furo do termopar (figura 4.14), além de apresentarem um crescimento colunar. À velocidade mais alta, a distribuição dessa fase primária é mais homogênea na secção transversal da amostra, e as partículas são isoladas (figura 4.6). Essa diferença poderia ser explicada levando-se em conta que o resfriamento do cadinho em relação à amostra se dá de maneira mais rápida na velocidade de resfriamento menor, resultando num gradiente de temperatura mais alto na periferia, facilitando a nucleação da fase primária nessa região. A observação de curvas diferenciais para diversas velocidades de resfriamento (figura 4.15) mostra que o pico correspondente ao abaixamento de potência tem uma amplitude maior no resfriamento mais lento (isto é, o ΔT é maior).

Por outro lado, à velocidade de resfriamento mais alta o pico de abaixamento tem uma amplitude baixa, enquanto que

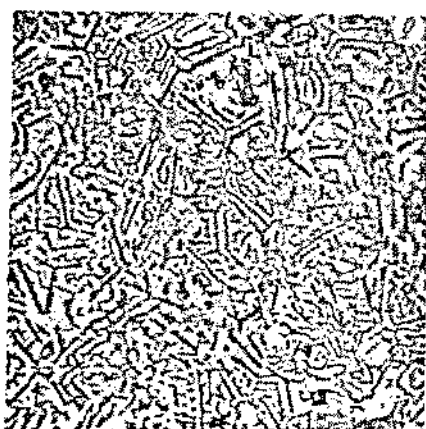


Figura 4.12 - Estrutura bruta de fusão de uma liga Fe - NbC
com 8% NbC - 300X⁽⁸⁾

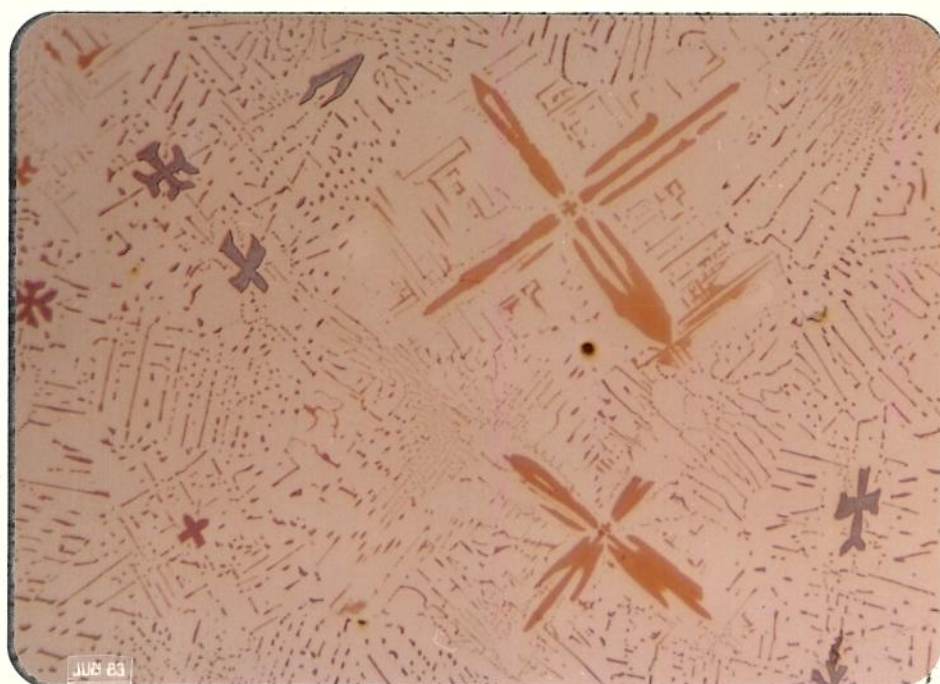


Figura 4.13 - Estrutura bruta de fusão do aço modificado 06 mostrando a interdependência entre o carboneto primário e o do eutético pela semelhança das cores no mesmo grão - 54X ataque : nital + KMnO_4



Figura 4.14 - Estrutura bruta de fusão do aço modificado 06 - 100X, ataque : nital + KMnO_4 ; velocidade de resfriamento = $50^\circ\text{C}/\text{min}$.

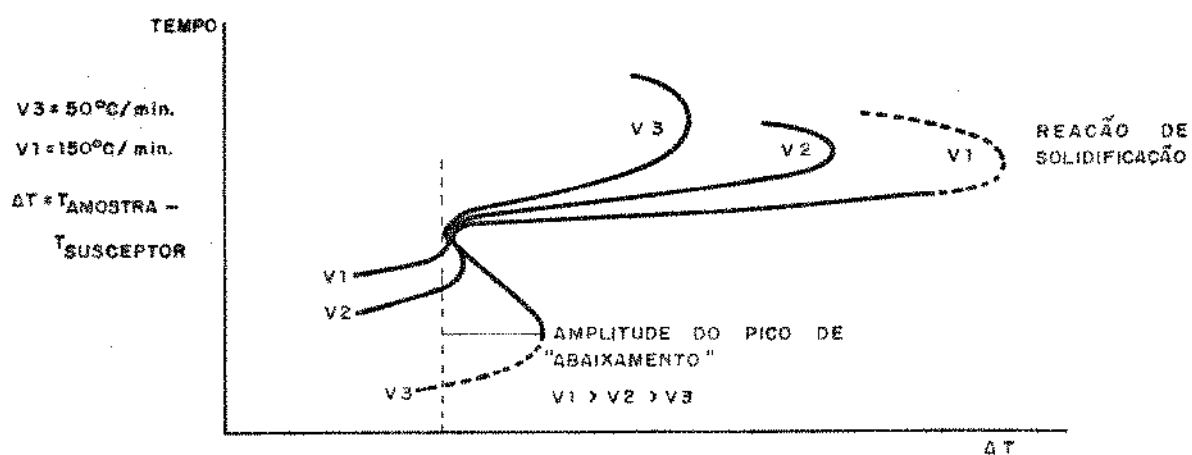


Figura 4.15 - Curvas diferenciais ao aço 06 para diversas velocidades de resfriamento, onde é mostrado que quanto menor a velocidade de resfriamento da amostra, maior é a diferença inicial de temperatura entre a referência (susceptor) e a amostra.

a do pico de solidificação é alta, o que resulta na formação de muitos centros de nucleação por toda amostra, devido ao abaixamento brusco da temperatura. Essa fase primária fica dispersa nesse caso, ao contrário do que ocorre à velocidade mais baixa onde a fase primária tem tempo de crescer formando a estrutura dendrítico-facetada colunar.

Observa-se também que as dimensões das dendritas da matriz são maiores para o resfriamento mais lento, pois há tempo para o crescimento.

2.2.2. Estrutura das amostras congeladas

A observação das amostras congeladas em temperaturas decrescentes (conforme a sequência indicada na figura 4.16) mostra que não há modificações na microestrutura para temperaturas a partir de 1380°C para duas velocidades de resfriamento. Verifica-se agora que a reação de solidificação que está ocorrendo não tem características de reação peritética. Os estudos sobre essa reação^(3,10) mostram que durante o seu desenvolvimento há sempre uma fase secundária crescendo ao redor da primária, no sentido do contorno para o centro do grão. Tal estrutura não é observada nem na amostra retirada no meio do patamar de solidificação (figuras 4.18). O que se observa é que a morfologia das amostras congeladas ao redor do patamar de solidificação (no líquido, ao meio e ao fim do patamar) é similar para todas as amostras, independente se a microestrutura já havia se solidificado ou não no momento do congelamento. É claro que neste caso há uma diferença de dimensão das mesmas: o que ainda era líquido tem uma textura muito mais fina em comparação com o que já havia solidificado.

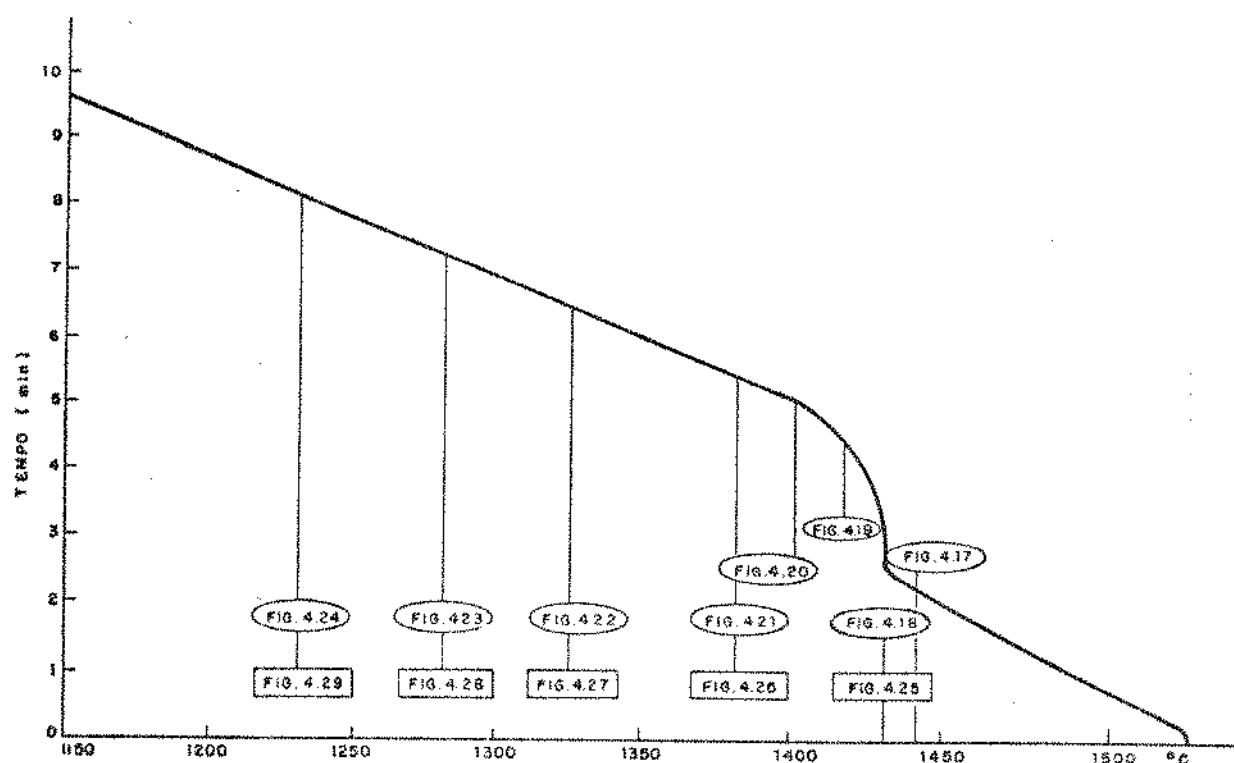


Figura 4.16 - Esquema indicativo das temperaturas de congelamento de amostras do aço 06, cujas microfotografias são mostradas nas figuras indicadas (ataque: nital + KMnO_4)

- velocidade de resfriamento = 50°C/min
 - velocidade de resfriamento = 150°C/min

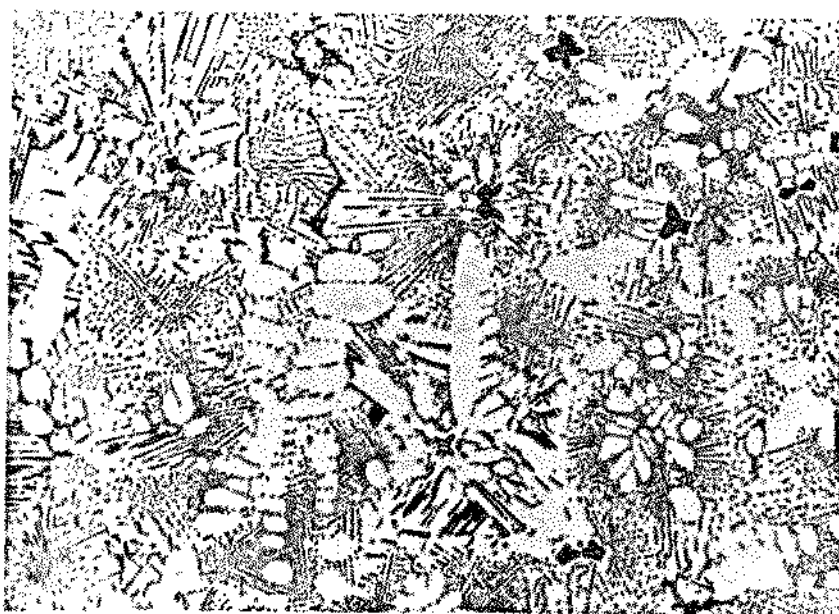


Figura 4.17 - Amostra do 06 congelada a 1435°C (líquido) - 108X; velocidade de resfriamento = $150^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Nota-se a fase primária de NbC (partículas escuras) com menores dimensões que a da figura 4.6.

Verifica-se também que as proporções do eutético de ferrita e NbC são diferentes, pois não há tempo para o crescimento.



Figura 4.18.a-Amostra do Q6 congelada a 1430°C (meio do patamar) - velocidade de resfriamento = $150^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 216X.

Nota-se bem a morfologia facetada da dendritas da fase primária, em comparação com a não-facetada (arredondada) das dendritas de ferrita.



Figura 4.18.b - Amostra do 06 congelada a 1430°C (meio do patamar)-velocidade de resfriamento = $150^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 54X - nesta microfotografia nota-se que há uma região que havia se solidificado (à direita) e outra que ainda era líquido (à esquerda) quando do congelamento, pois a diferença de textura do eutético é bem nítida. Verifica-se também que a região solidificada corresponde às vizinhanças da fase primária.

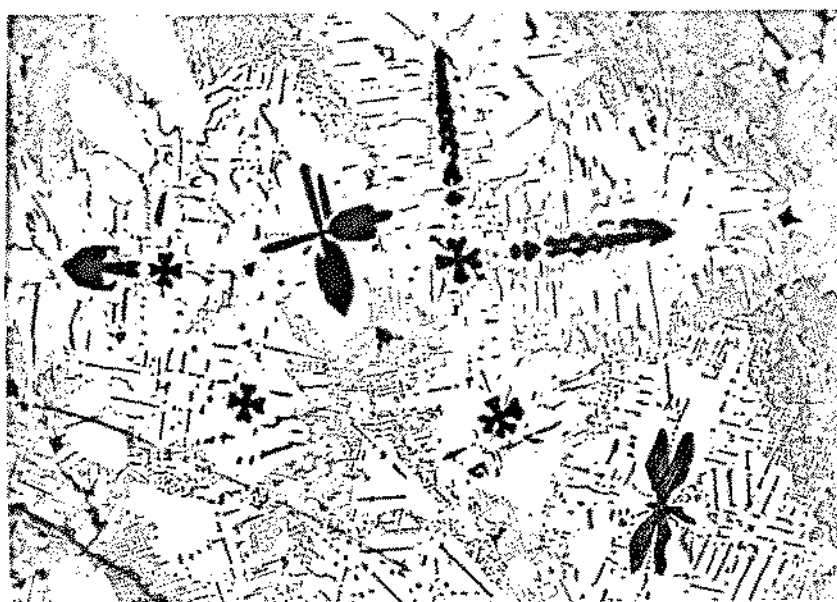


Figura 4.19 - Amostra do 06 congelada a 1430°C (meio do patamar) - $108\times$, $150^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Não se nota diferença entre as amostras congeladas ao meio e ao fim do patamar. A diferença de textura entre o centro e as bordas laterais da microfotografia mostram, novamente, as zonas que estavam sólidas (no centro) e líquidas (bordas) no momento do congelamento.



Figura 4.20 - Amostra do Ob congelada a 1400°C , $54\times$, $150^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Esta microfotografia mostra que ainda hã pequenas zonas de líquido a essa temperatura no momento do congelamento. Como exemplo, a região indicada pela seta.

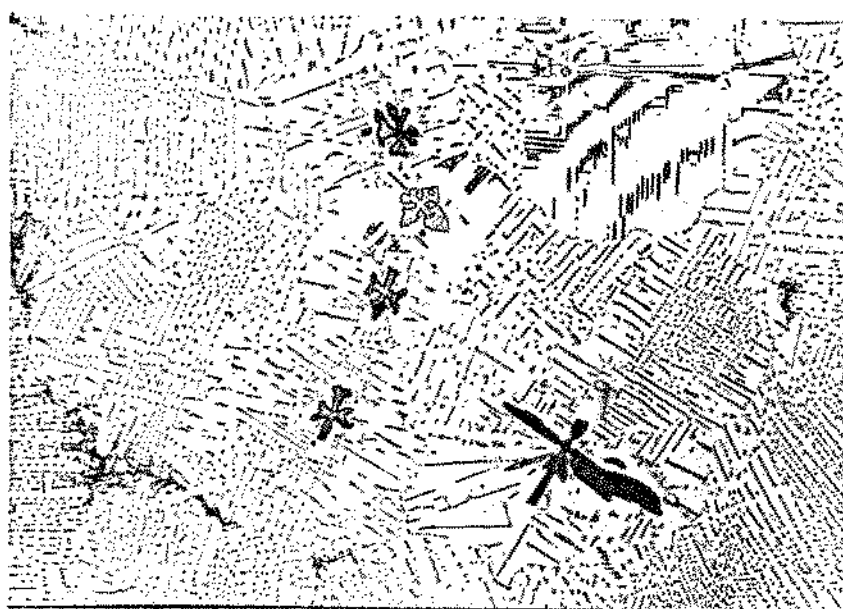


Figura 4.21 - Amostra do 06 congelada a 1380°C , $150^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 54X. Nessa amostra não se observa mais zonas líquidas, e a microestrutura já é a mesma encontrada na amostra deixada esfriar dentro do forno (Figura 4.6). Como a reação de formação da matriz ocorre à temperatura praticamente constante, não há diferença de dimensões entre a amostra congelada e a esfriada dentro do forno, para uma mesma velocidade de resfriamento.

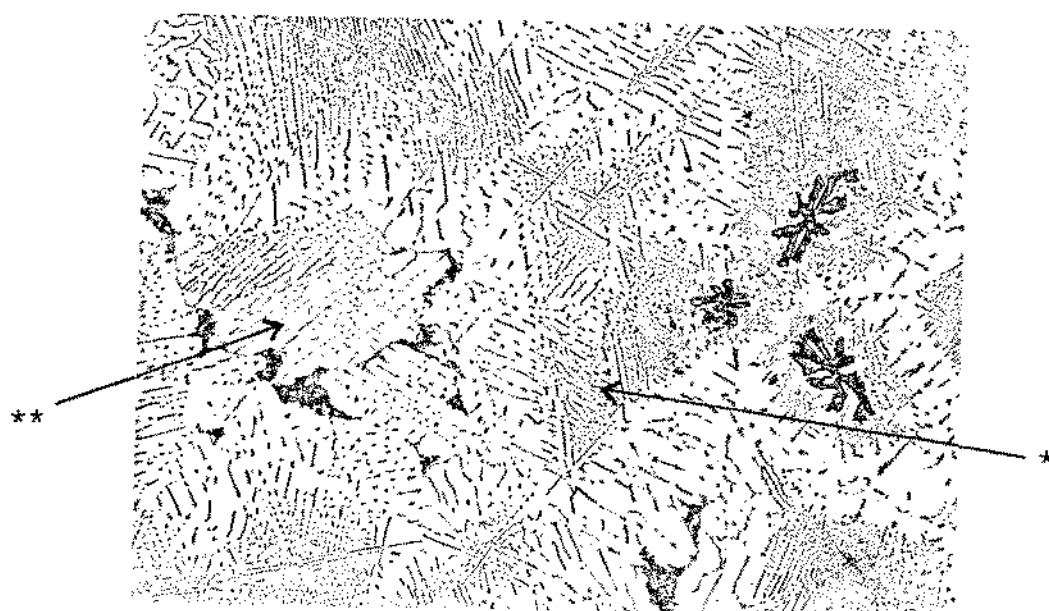


Figura 4.22 - Amostra do 06 congelada a 1330°C , $150^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 54X. Observam-se as colônias de eutéticos, muitas vezes com contornos geométricos (como em *) ou então envolvidas pelo constituinte de contorno de grão (como em **).



Figura 4.23.a-Amostra do 06 congelada a 1280°C , $150^{\circ}\text{C}/\text{min}$;
54X.



Figura 4.23.b-Amostra do 06 congelada a 1280°C , $150^{\circ}\text{C}/\text{mín}$;

216X - detalhe da constituinte de contorno de grão :

* - carboneto de molibdênio

** - carboneto de ferro e molibdênio (e vanádio)



Figura 4.24 - Amostra do 06 congelada a 1230°C , $216\times$, $150^{\circ}\text{C}/\text{min}$ - detalhe do constituinte de contorno de grão mostrando a morfologia dos carbonetos complexos (lamelar degenerada) e a fase intermetálica (partículas escuras na periferia do eutético). Nota-se também que existe uma faixa estreita diferenciada da matriz do redor do eutético de contorno de grão.

- * - carboneto de molibdênio
- ** - carboneto de ferro e molibdênio (e vanádio)
- *** - inclusão metálica



Figura 4.25.a - Amostra do 06 congelada a 1430°C , (meio patamar)
54X; velocidade de resfriamento : $50^{\circ}\text{C}/\text{mín.}$
meio da amostra.



Figura 4.25.b - Amostra do 06 congelada a 1430°C , (meio do patamar) 54X; velocidade de resfriamento : $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$.
periferia. Verifica-se que a morfologia da fase primária é colunar para essa velocidade, e não isolada como na figura 4.18 b, para velocidade de resfriamento mais alta.



Figura 4.26.a - Amostra do 06 congelada a 1380°C , $54\times$; $50^{\circ}\text{C}/\text{mín.}$ meio da amostra. Da mesma forma que a velocidade de mais alta, a amostra já estava totalmente solidificada a essa temperatura.

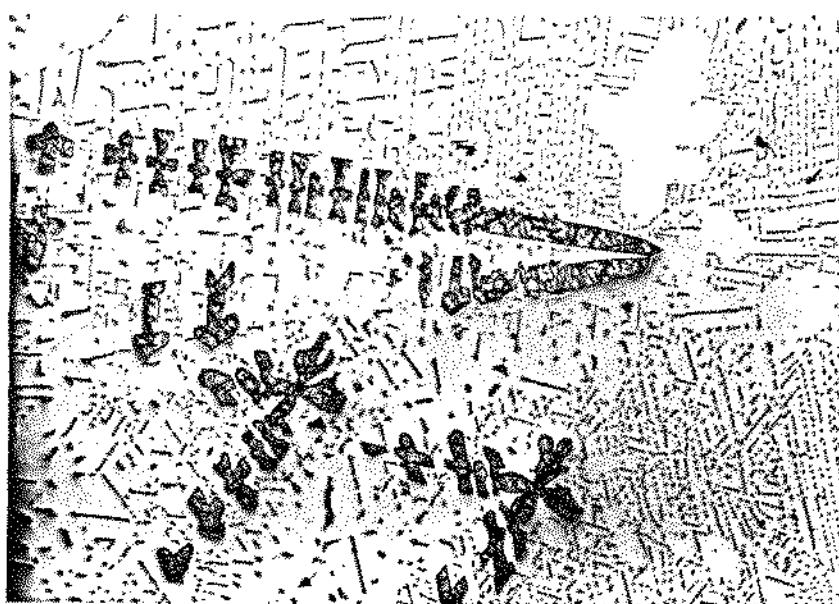


Figura 4.26.b. - Amostra do 06 congelada a 1380°C , $54\times$; $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Detalhe da periferia, onde se observa a morfologia dendrítico - colunar do NbC primário.



Figura 4.27 - Amostra do 06 congelada a 1330°C ; $54\times$; $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ - detalhe da periferia do fundo da amostra. Embora não tenha sido apresentado uma macrofotografia das amostras, a observação da mesmas mostra que existe uma forte segregação de NbC para o fundo e para as bordas a essa velocidade de resfriamento.



Figura 4.28 - Amostra do 06 congelada a 1280°C ; $54\times$; $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$,
mostrando a fase de contorno de grão à esquerda.

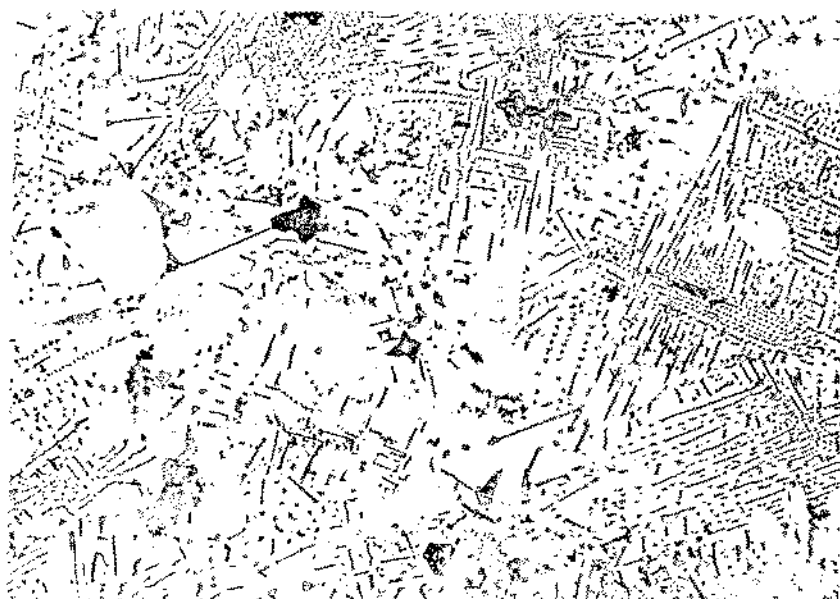


Figura 4.29.a - Amostra do 06 congelada a 1230°C , $50^{\circ}\text{C}/\text{mín}$,
54X.



Figura 4.29.b - Amostra do 06 congelada a 1230°C , $50^{\circ}\text{C}/\text{mín}$; 216X - detalhe do constituinte de contorno de grão, mostrando o carboneto de morfologia lamelar degenerada (de molibdênio e ferro (e vanádio), o composto intermetálico (partículas escuras), um carboneto globular de molibdênio (*) e a faixa estreita diferenciada da matriz que circunda esse constituinte de contorno de grão(**).

A estrutura após a solidificação apresenta também uma variação de proporções entre os componentes da fase eutética, decorrência do crescimento desordenado dos grãos, pois o resfriamento não foi realizado de forma controlada.

Desta forma, pode-se dizer que a reação de solidificação do aço modificado 06 tem características de uma reação eutética. Na figura 4.20, da amostra congelada a 1400°C , ainda se observa uma pequena zona líquida remanescente, o que indica que essa reação eutética se dá numa faixa de temperaturas. Devido ao grande número de elementos de liga, com teor relativamente elevado, tal comportamento é de se esperar, assim como acontece com as reações peritéticas dos aços rápidos M2 e T1, cujos diagramas de fase apresentados no Capítulo II mostram que essa reação também se dá numa faixa estreita de temperaturas. O fato de não se observar austenita (nem seus produtos de transformação) em nenhuma das amostras do aço modificado 06, é fator indicativo de que a reação não é do tipo peritético. Os contornos das fases que teriam sofrido reação peritética seriam revelados após um ataque com nital a 6%, por uns 10 min⁽¹⁾ (conforme aconteceu com os aços modificados 24 e 33, cuja apresentação e análise dos dados vem a seguir, no Item 3). HILLERT⁽¹²⁾, num artigo sobre reações peritéticas e eutéticas para sistemas ternários, observa que ambas podem acontecer nas vizinhanças do ponto peritético, dependendo de qual sistema binário a composição se aproxima mais. Existe um ponto de transição onde a reação de solidificação, que teria um caráter geral peritético, poderia se desenvolver localmente sob a forma eutética ou até metatética. No presente traba

lho, onde se conjugam os sistemas Fe-C com elementos de liga e baixo teor de carbono (região de reação peritética) e Fe-NbC (na região de reação eutética) poderia haver uma transição semelhante à descrita por HILLERT. Porém, os traços deixados na microestrutura por uma reação peritética não foram observados, ratificando-se o caráter eutético da reação.

A primeira etapa da solidificação é a precipitação do carboneto de nióbio, pois os contornos das dendritas não sofrem interferências de nenhuma outra fase durante o crescimento. A segunda etapa é a formação da matriz de ferrita, cujas dendritas tem o crescimento limitado apenas pelos carbonetos de nióbio primários. A formação do eutético de nióbio é quase que simultânea com a das dendritas da matriz, conforme pode-se notar na figura 4.19, e o início da precipitação é em torno do carboneto primário.

A última fase a se formar é a dos carbonetos com plexos de contorno de grão. Devido à baixa fração volumétrica desta última fase, ficou difícil determinar se essa reação ocorre conjuntamente com as descritas acima, ou se ocorre a temperaturas mais baixas, a exemplo do que acontece para o $M_2^{(1,2)}$. Mesmo a observação dessa fase de contorno de grão através do microscópio eletrônico não permitiu constatar uma diferença marcante na morfologia dessa fase para temperaturas abaixo de 1380°C . Essas mesmas observações valem para as amostras congeladas a $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Para que se pudesse confirmar a estequiometria dos compostos presentes no aço 06, procedeu-se à análise por difratometria de raio X em duas amostras da série resfriada a

150°C/min. Uma delas, a congelada ao fim do patamar de solidificação, forneceu vários picos a menos que a outra, que foi a deixada esfriar dentro do aparelho. Os espectros obtidos são mostrados nas figuras 4.30 e 4.31. A identificação dos picos foi realizada por comparação com os dados do fichário do JCPDS⁽¹³⁾, além de dados fornecidos por outro trabalho⁽¹⁴⁾.

Dos compostos comparados (várias combinações de carbonetos e compostos intermetálicos, além dos elementos, num total de 52) verificou-se que as amostras contêm carbonetos de nióbio sob a forma de NbC (estrutura cúbica de face centrada) e ferrita (Fe- α , cúbica). Além desses, a outra amostra apresentou mais picos, e alguns deles não puderam ser identificados com os padrões disponíveis. Mesmo assim, os que foram identificados foram os correspondentes à alumina, pois na seção transversal analisada havia parte do tubo de proteção do termopar. A comparação com os padrões somente permitiu verificar que esses picos não são nem de nióbio nem de vanádio elementares, e nem há austenita (Fe- γ), presente. Também não se encontrou carbonetos de cromo, de ferro, de molibdênio, de vanádio, de ferro e molibdênio. O fichário não dispõe de dados sobre os parâmetros dos carbonetos complexos, mesmo porque a sua composição é variada, dependendo dos teores dos elementos de liga. Embora desta forma não tenha sido possível identificar os compostos de contorno de grão, foi possível verificar que a amostra congelada ao fim do patamar continha somente dois compostos sob forma cristalina que já haviam solidificado: a ferrita e o carboneto de nióbio. Esse tipo de resultado revelou que a análise por raio X poderia ser utilizada para se verificar em

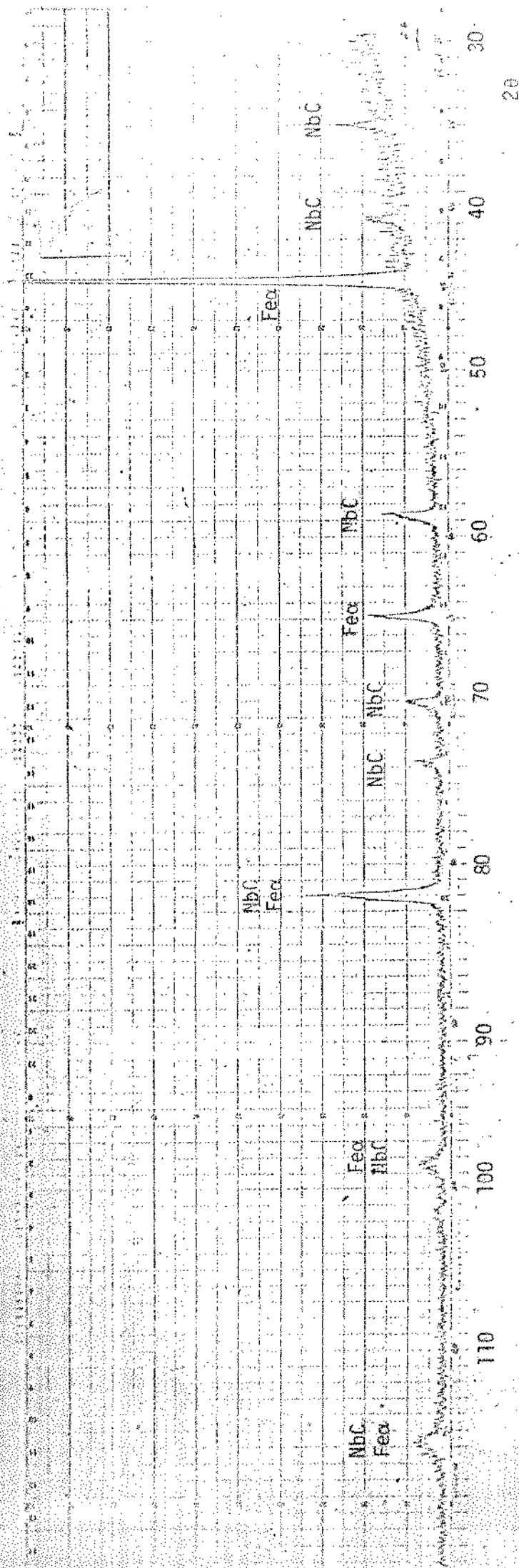


Figura 4.30 - Perfil de emissão de raio X para a amostra do aço modificado 06 congelada ao fim do patamar de solidificação

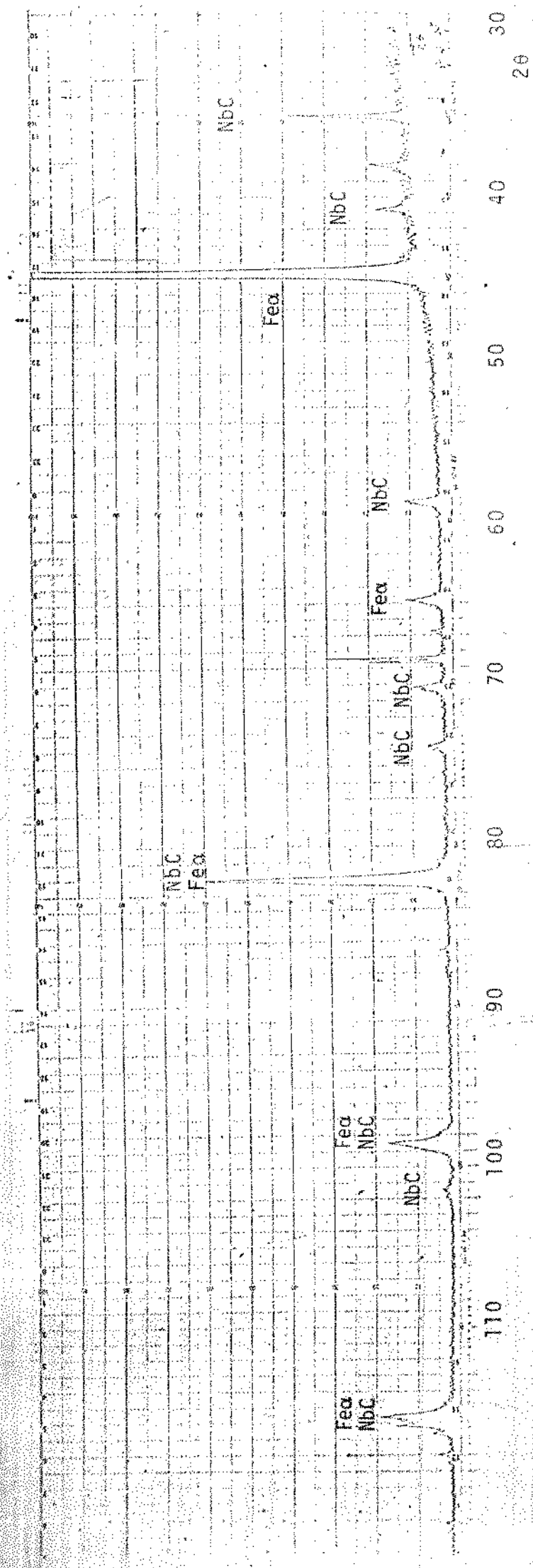


Figura 4.31 - Perfil de emissão de raio X para a amostra de aço modificado 06 deixado esfriar dentro do forno

que temperatura de congelamento apareceriam mais picos que , mesmo não identificados, são indicativos da cristalização da fase de contorno de grão.

Realizou-se a análise da amostra congelada a 1380°C , que já apresentou os picos extras não identificados, conforme se verifica na figura 4.32. Desta forma, pode-se admitir que os componentes da fase de contorno de grão se precipitam dentro da faixa estreita de temperatura de solidificação do aço 06.

Para que se possa ter uma idéia do tipo de carbonetos formados no contorno de grão, pode-se pensar numa liga de aço com baixo teor de carbono, pois esse elemento é consumido quase que totalmente pelo nióbio. A análise por raio X já havia indicado que a estequiometria desse carboneto é NbC . Portanto, se os 6% de nióbio estão sob a forma de NbC , esse carboneto consome cerca de 0,77% de carbono, deixando apenas 0,08% C para a formação dos outros carbonetos e para a matriz. Os estudos sobre a influência do teor de elementos de liga apresentados no capítulo II podem ser utilizados somente se forem tomados alguns cuidados, pois o teor de carbono disponível é bem mais baixo do que os pesquisados naqueles trabalhos. Porém, a observação da região desses carbonetos em maior aumento (conforme, por exemplo, a figura 4.29.b), mostra que existe uma faixa em torno dos mesmos que apesar de ser estreita, tem uma frente de crescimento no sentido líquido-sólido. Não foi possível medir a microdureza dessa região, por ser muito pequena, mas a morfologia e o teor de liga presente (por ser próximo à fase líquida) indicam que há grande probabilidade dessa fase ser produto de transformação da austenita, seme

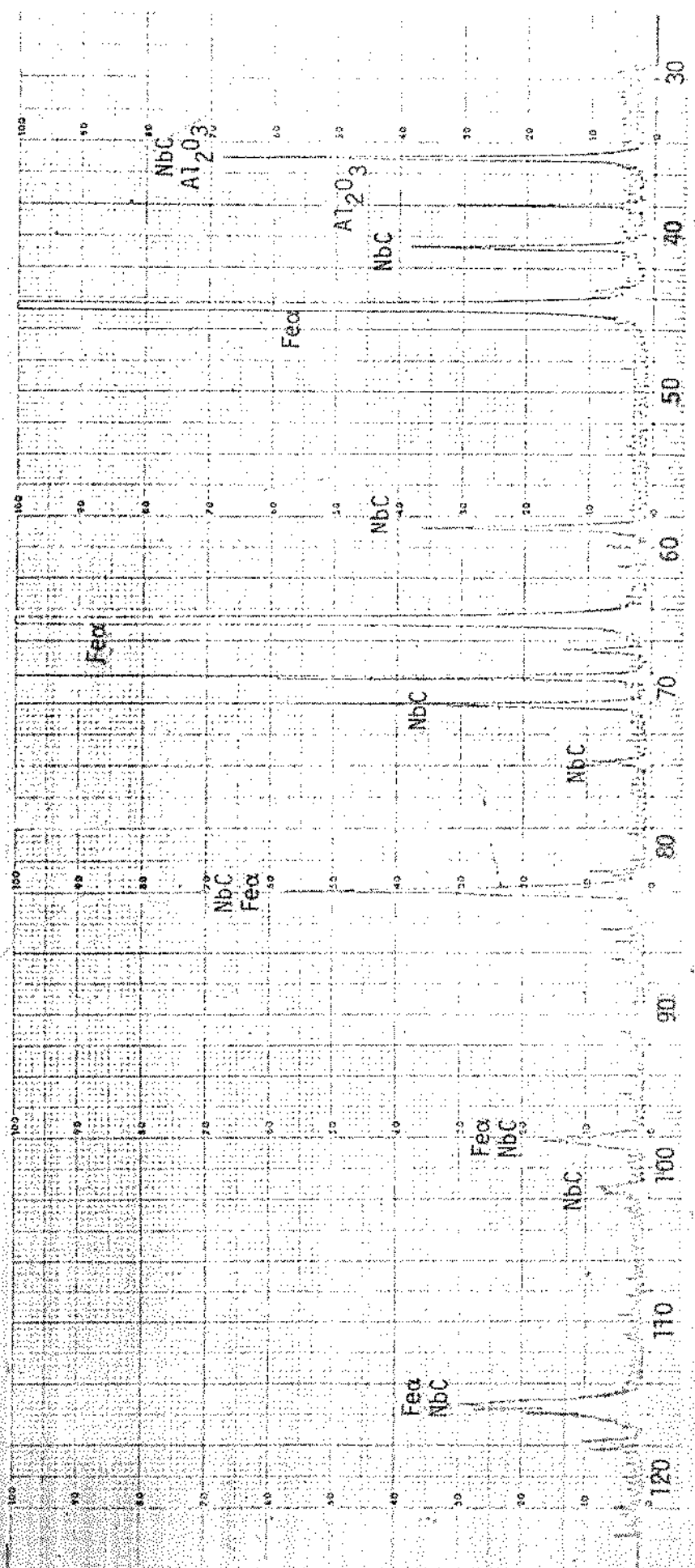


Figura 4.32 - Perfil de emissão de raio X para a amostra do aço modificado 06 congelada
a 1380°C

lhante à fase formada pela reação peritética para o aço M2. Portanto, nessa microregião, as condições são similares às encontradas durante a solidificação da última fase para os aços rápidos, embora o tipo de carboneto formado não tenha a morfologia típica dos carbonetos dos aços rápidos mais comuns⁽¹⁵⁾. Ela se assemelha mais à morfologia lamelar degenerada dos carbonetos do tipo M_2C estudados por Fredriksson⁽¹⁶⁾. Embora esse carboneto seja metaestável, na formulação comum dos aços rápidos, alguns trabalhos^(5,17) mostram que ele pode ser encontrado, para altas velocidades de resfriamento (não há tempo para a decomposição) ou em alta concentração de elementos de liga que o estabilizem.

2.3 . Sequência e mecanismo de solidificação

A análise dos resultados fornecidos pelas duas técnicas de acompanhamento do processo de solidificação permite que se proponham as etapas pelas quais se dá a reação de solidificação do aço modificado 06:

1ª etapa - cristalização do carboneto de nióbio primário, de crescimento dendrítico - facetado, cuja morfologia depende da velocidade de resfriamento.

2ª etapa - formação da ferrita δ , de crescimento dendrítico não - facetado, em torno do carboneto primário e muitas vezes livre no líquido.

3ª etapa - formação do eutético de carboneto de nióbio.

4ª e última etapa - precipitação dos carbonetos complexos e intermetálicos no contorno de grão.

Essas quatro etapas da reação de solidificação ocorrem numa faixa estreita de temperaturas, de cerca de 1430 a 1400°C, sendo que a maior fração volumétrica solidificada, correspondente às duas primeiras e parte da terceira etapas, ocorre à temperatura praticamente constante e em torno dos 1430°C.

O mecanismo da solidificação pode ser proposto com base no conceito de zona de crescimento conjunto, apresentado no capítulo II. Embora o número de componentes do aço 06 o coloque longe de um sistema binário simples, a observação e avaliação da microestrutura desse aço permite que se utilize esse conceito sem, no entanto, deixar de levar em consideração os efeitos dos outros elementos de liga.

Como ponto de partida, pode-se tomar o diagrama de fases Fe - NbC determinado por SHURIN e outros⁽⁸⁾ (figura 4.33). O confronto entre esse diagrama e as observações obtidas nos trabalhos de substituição de elementos de liga do aço por nióbio⁽⁷⁾ mostra que a região correspondente à matriz austenítica é confinada para a esquerda do diagrama, para teores de NbC abaixo de 4,5%. Além disso, outra interferência provável da presença dos outros elementos de liga é a de diminuir o teor de NbC do eutético, pois eles também consomem carbono. Levando-se em conta essas considerações, poder-se-ia indicar a zona de crescimento conjunto como a região hachurada na figura 4.33. É importante frisar que essa área não foi determinada experimentalmente, ela é apenas uma indicação da sua localização mais provável, deslocada para o lado mais rico em NbC, que é a fase facetada. Seguindo o mesmo tipo de raciocínio apresentado por LAKELAND e HOGAN⁽¹⁸⁾, o resfriamento do

aço modificado 06 pode ser representado pela linha R indicada no diagrama, fornecendo a seguinte sequência :

1º - A nucleação da fase primária, NbC, se inicia no ponto A, a cerca de 1430°C . (BLACKMORE e outros⁽¹⁹⁾, ao analisarem microestruturas bastante semelhantes em aços fundidos com adições de elementos formadores de carbonetos, também concluem que esses carbonetos grosseiros precipitam do líquido). Durante o crescimento dessa fase, o resfriamento segue a linha de liquidus até o ponto B, abaixo da temperatura eutética. Nessa temperatura, a ferrita começa a nuclear, em torno da fase primária.

2º - Como a composição está fora da zona de crescimento conjunto, o crescimento dessa ferrita continua, sob a forma dendrítica. Esse crescimento leva a composição para dentro da zona de crescimento conjunto, onde se dá a precipitação do eutético de NbC e ferrita.

A figura 4.34 mostra um detalhe da microestrutura onde são bem visíveis a fase primária, o halo de crescimento dendrítico, e a estrutura eutética em torno. Essa última etapa se dá até cerca de 1400°C , onde o líquido restante de baixa fração volumétrica, rico nos outros elementos de liga, precipita-se no contorno de grão.

O fato de não existirem outras fases além das descritas é uma indicação de que esse mecanismo fornece uma explicação razoável para a solidificação desse aço modificado. Ele, porém, não se aplica à solidificação dos outros aços com teores mais baixos de nióbio e mais alto de tungstênio, como

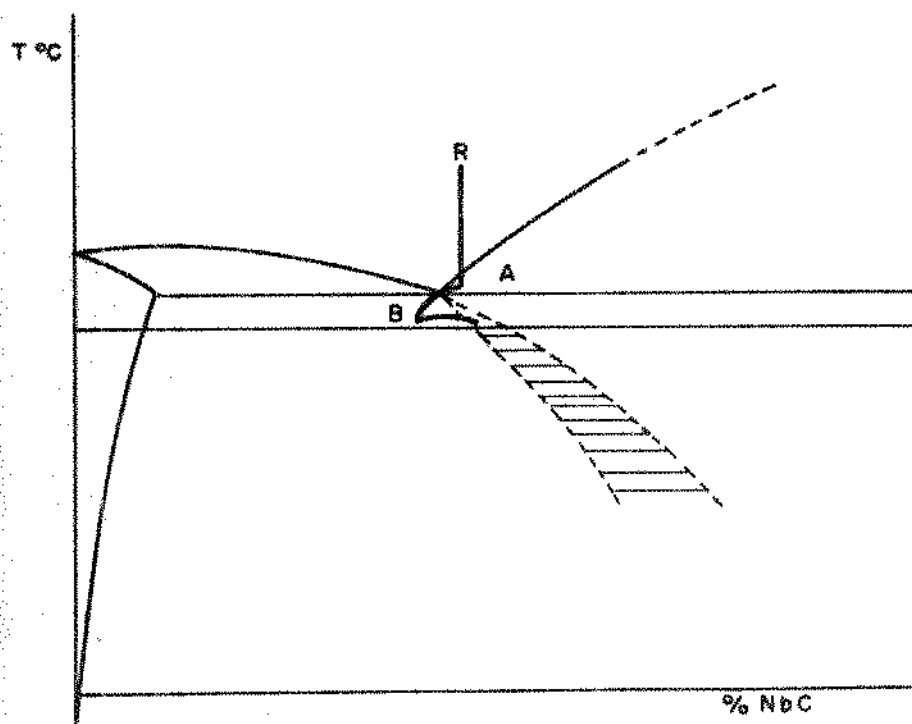


Figura 4.33 - Diagrama de fases do sistema Fe NbC mostrando a zona hipotética de crescimento conjunto (hachurada) e sequência de solidificação, indicada pela linha R. (adaptado de [8])

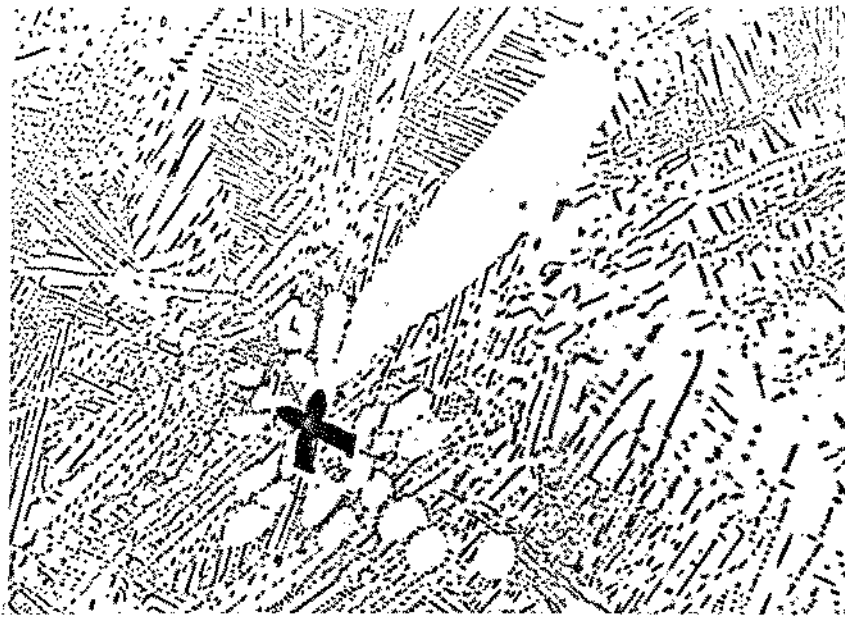


Figura 4.34 - Detalhe da microestrutura do aço modificado 06 , onde se observa o carboneto de nióbio primário ("cruz" escura) circundado pelo halo de ferrita (região clara).

será mostrado a seguir.

3. INFLUÊNCIA DO TEOR RELATIVO TUNGSTÊNIO/NÍOBIO

3.1. Curvas de resfriamento

As várias curvas de solidificação obtidas para os aços 24 e 33 indicam que a solidificação desses aços se dá numa faixa bem mais ampla de temperaturas, de cerca de 200°C , e através de quatro reações. Nota-se que a solidificação se dá principalmente nas duas reações iniciais, havendo mais duas reações a temperaturas mais baixas. As curvas mais representativas estão nas figuras 4.35 e 4.36, e as temperaturas de reação observadas são :

para o aço 24 : 1426 , 1420 , 1323 e 1218°C ;

para o aço 33 : 1429 , 1413 , 1338 e 1220°C .

As curvas diferenciais de solidificação apresentam dois picos iniciais, seguidos por duas inflexões a temperaturas mais baixas, confirmando a existência de quatro reações, (figuras 4.37 e 4.38).

Nota-se que a diminuição do teor de níobio e o aumento do teor de tungstênio nesses aços modificados leva a curva de resfriamento a se assemelhar à do aço M2, no sentido de que a solidificação se desdobra em várias reações. Verifica-se que principalmente as duas reações iniciais acontecem com um

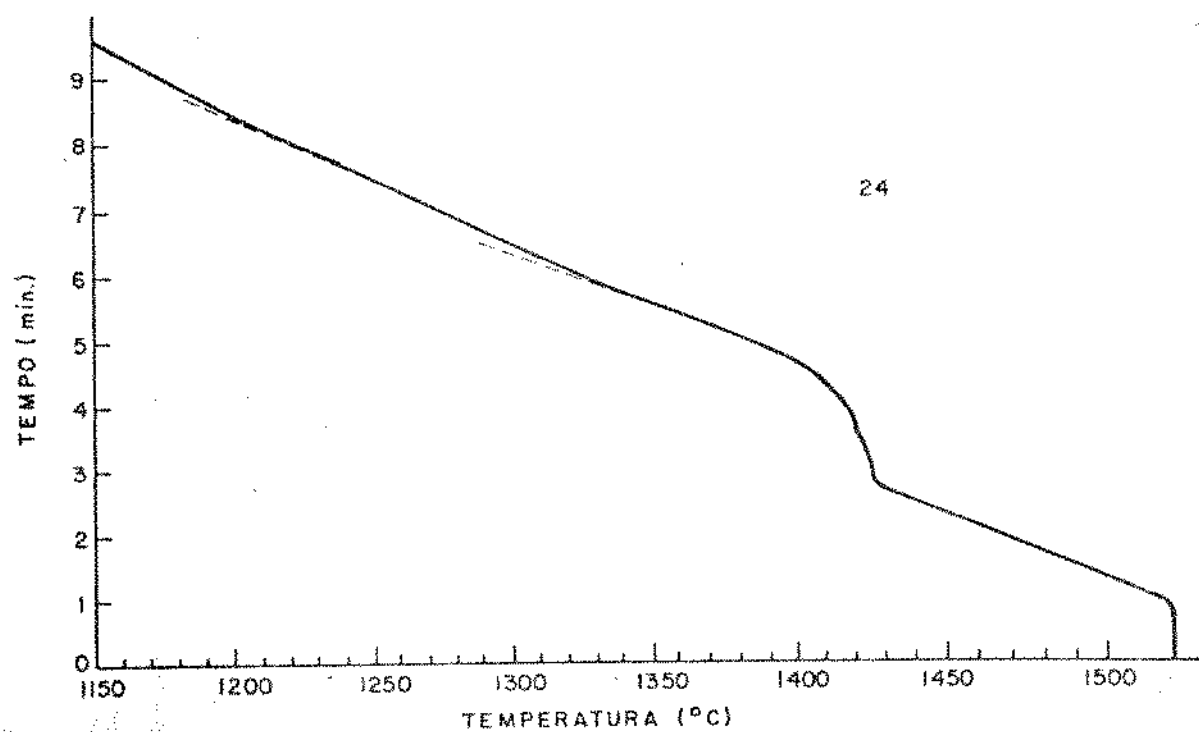


Figura 4.35 - Curva de solidificação do aço modificado 24 -
velocidade de resfriamento = $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$

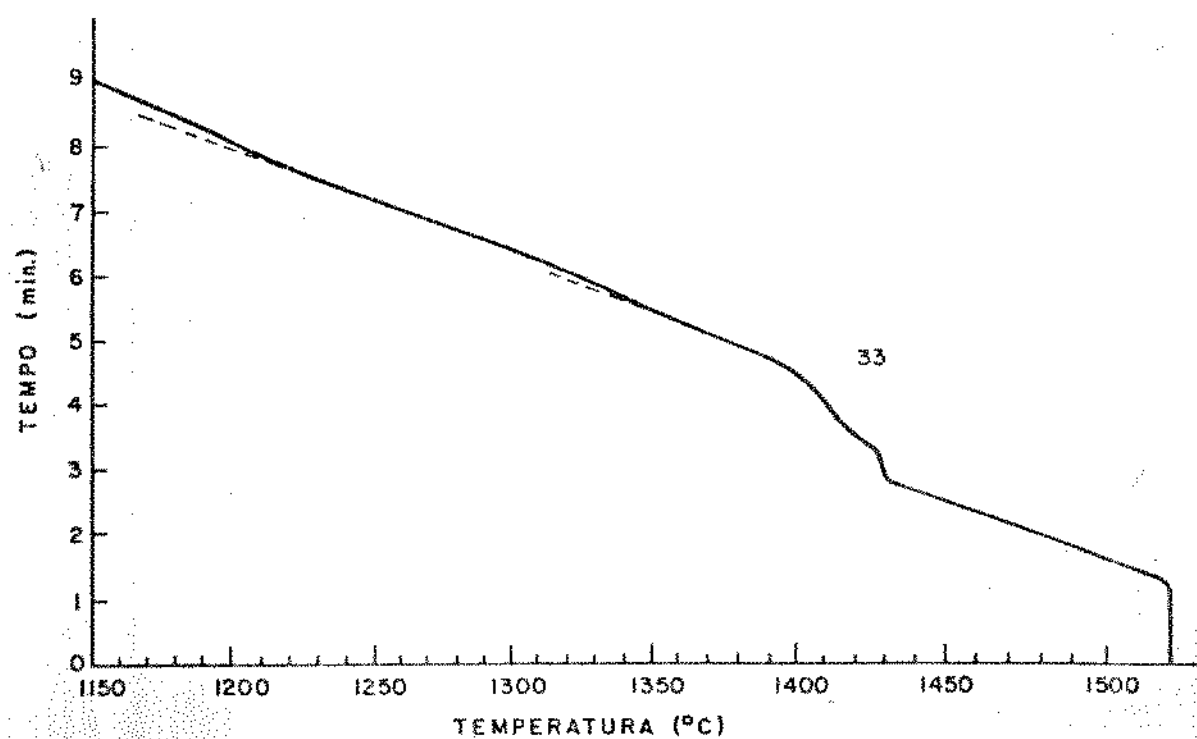


Figura 4.36 - Curva de solidificação do aço modificado 33 -
velocidade de resfriamento = $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$

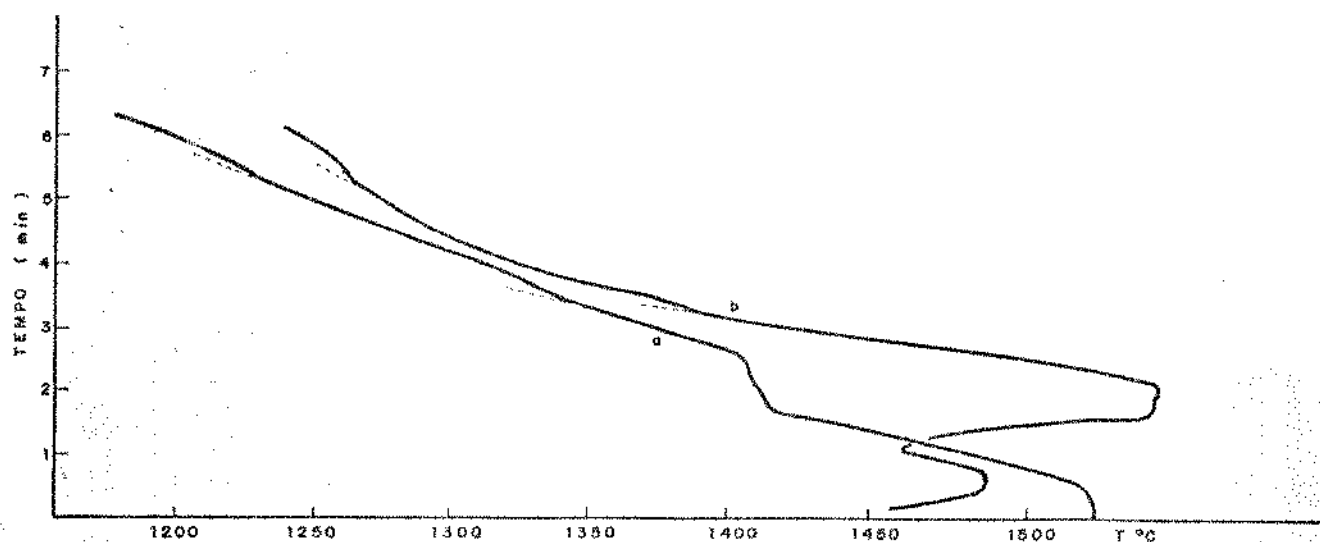


Figura 4.37 - Curvas de solidificação do aço modificado 24 -
 velocidade de resfriamento = $80^{\circ}\text{C}/\text{min}$;
 (a) solidificação; (b) diferencial

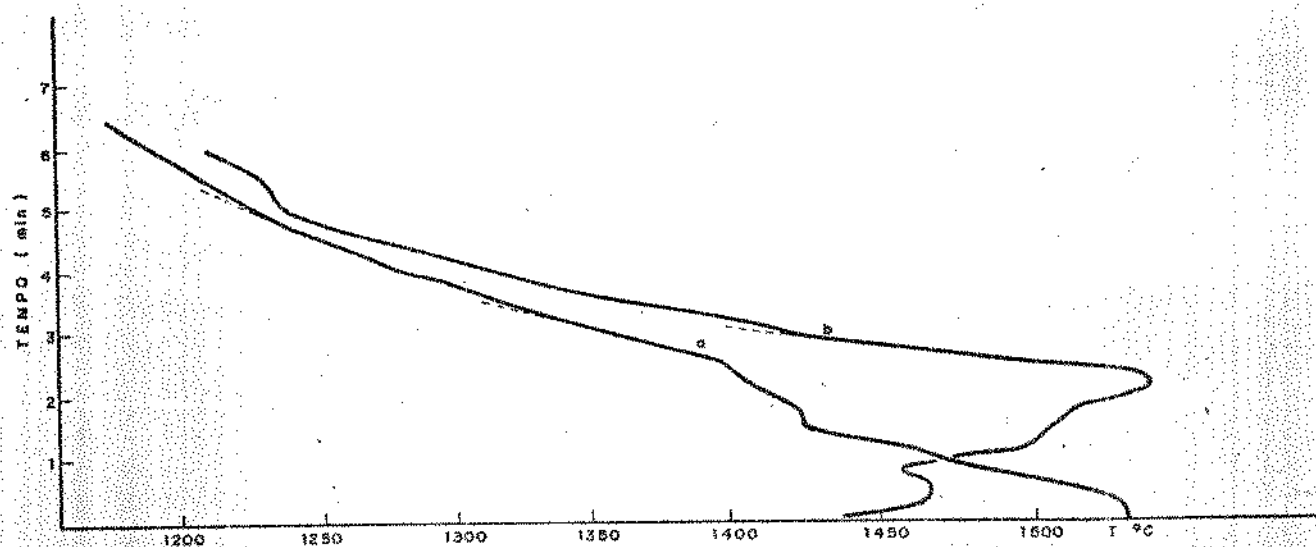


Figura 4.38 - Curvas de solidificação do aço modificado 33 -
 velocidade de resfriamento = $80^{\circ}\text{C}/\text{min}$,
 (a) solidificação ; (b) diferencial

intervalo maior de temperaturas.

3.2. Microestrutura

3.2.1. Estrutura bruta de fusão

A substituição parcial do tungstênio por nióbio modifica a morfologia do aço rápido M2, e a comparação entre as microestruturas dos quatro aços estudados no presente trabalho permite verificar que (conforme figuras 4.39 a 4.42) :

- *a fase primária, reconhecida pela microsonda como sendo carboneto de nióbio, toma proporções menores à medida que aumenta a porcentagem de tungstênio e diminui a de nióbio;

- *a matriz, que é totalmente ferrítica no aço 06, apresenta produtos de transformação da austenita nos aços 24 e 33, sendo que o 33 quase não apresenta ferrita. Essa observação é baseada na verificação de microdureza, que é diferente para as duas fases;

- *a rede de carbonetos de contorno de grão é mais densa no aço M2, diminuindo à medida que se aumenta o teor de nióbio;

- *a fração volumétrica do eutético de NbC e ferrita diminui com o aumento do teor de tungstênio.

- *a morfologia do eutético de NbC e ferrita não se altera com o aumento de tungstênio e a diminuição de nióbio.

3.2.2. Estrutura das amostras congeladas

A observação das amostras congeladas após a ocorrên-

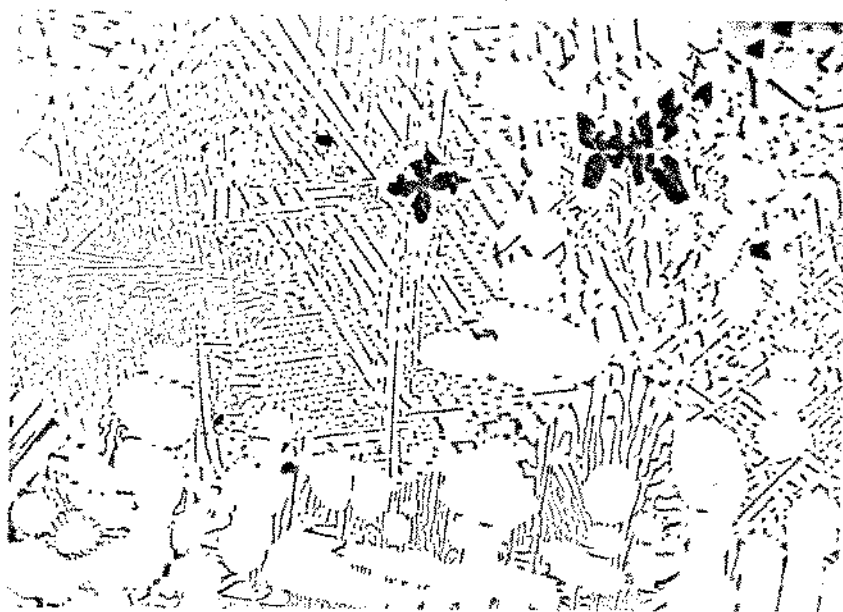


Figura 4.39 - Estrutura bruta de fusão do aço modificado 06 - 54X, praticamente um eutético de ferrita e carboneto de nióbio, com inclusões da fase primária de carboneto de nióbio e ferrita.



Figura 4.40 - Estrutura bruta de fusão do aço modificado 24 - 54X. Verifica-se que as dimensões da fase primária diminuíram, enquanto que a proporção entre região de matriz ferrítica/região de eutético aumentou.



Figura 4.41 - Estrutura bruta de fusão do aço modificado 33-54X. Praticamente não se observa mais carbonetos de nióbio primários e as regiões de eutético de NbC diminuíram, cedendo lugar para a matriz ferrítica e a fase eutética do contorno de grão.

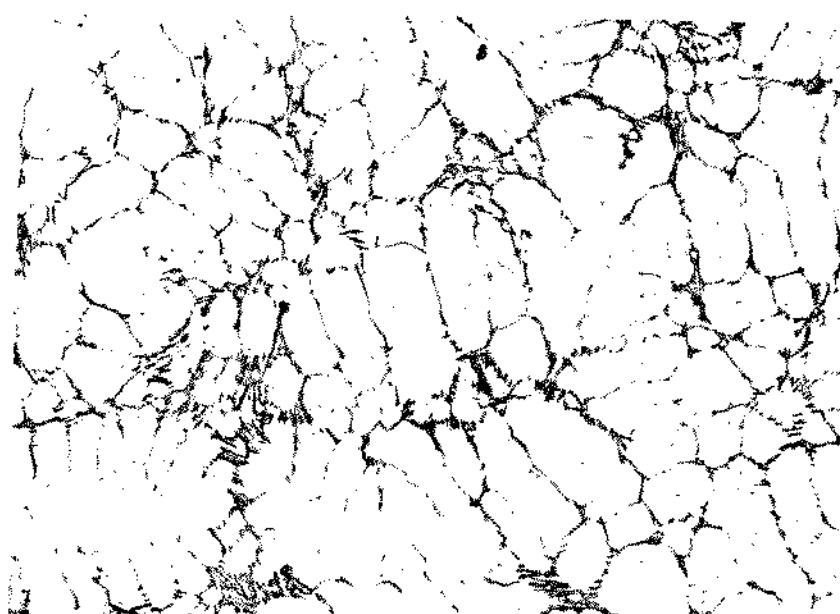


Figura 4.42 - Estrutura bruta de fusão do aço rápido M2 - 54X, com um menor aumento do que a da figura 4.3.

cia das reações, em temperaturas conforme as indicações da figura 4.43 para o aço 24 e da figura 4.49 para o aço 33, sugere que, para os dois aços, a primeira fase a se solidificar é a do carboneto de nióbio, pois o seu crescimento se dá livre no líquido. De uma forma semelhante à do aço 06, a ferrita se forma quase que a mesma temperatura que o eutético de carboneto de nióbio, na segunda reação de solidificação. A terceira reação que ocorre tem uma morfologia muito semelhante à das reações peritéticas apresentadas no capítulo II. O fato do grão da matriz (figuras 4.47 e 4.53) ter vizinhança com líquido pode indicar que essa é uma reação peritética e não uma transformação do estado sólido. SHURIN⁽⁸⁾ apresenta uma reação peritetóide para o sistema Fe-NbC, porém a temperatura de ocorrência é bem mais baixa. Para que se pudesse separar os efeitos de ocorrência da reação antes e depois do congelamento, foi tomado como indicação a frente de crescimento da fase, já discutida no capítulo anterior. Desta maneira, quando a reação se dá antes do congelamento, a frente é plana⁽⁴⁾. A amostra retirada à temperatura intermediária entre a 2ª e a 3ª reações (figuras 4.46 e 4.52) mostra a frente de crescimento semelhante à austenita de Widmanstätten precipitada em alta velocidade de crescimento⁽²⁰⁾, ao passo que na temperatura seguinte do resfriamento, a frente é relativamente plana (figuras 4.47 e 4.53). A quarta e última reação de solidificação é a da precipitação dos carbonetos complexos dos outros elementos de liga no contorno do grão. Comparando-se as figuras 4.48 e 4.54 (correspondentes à estrutura após a solidificação completa mas ainda em alta tempera-

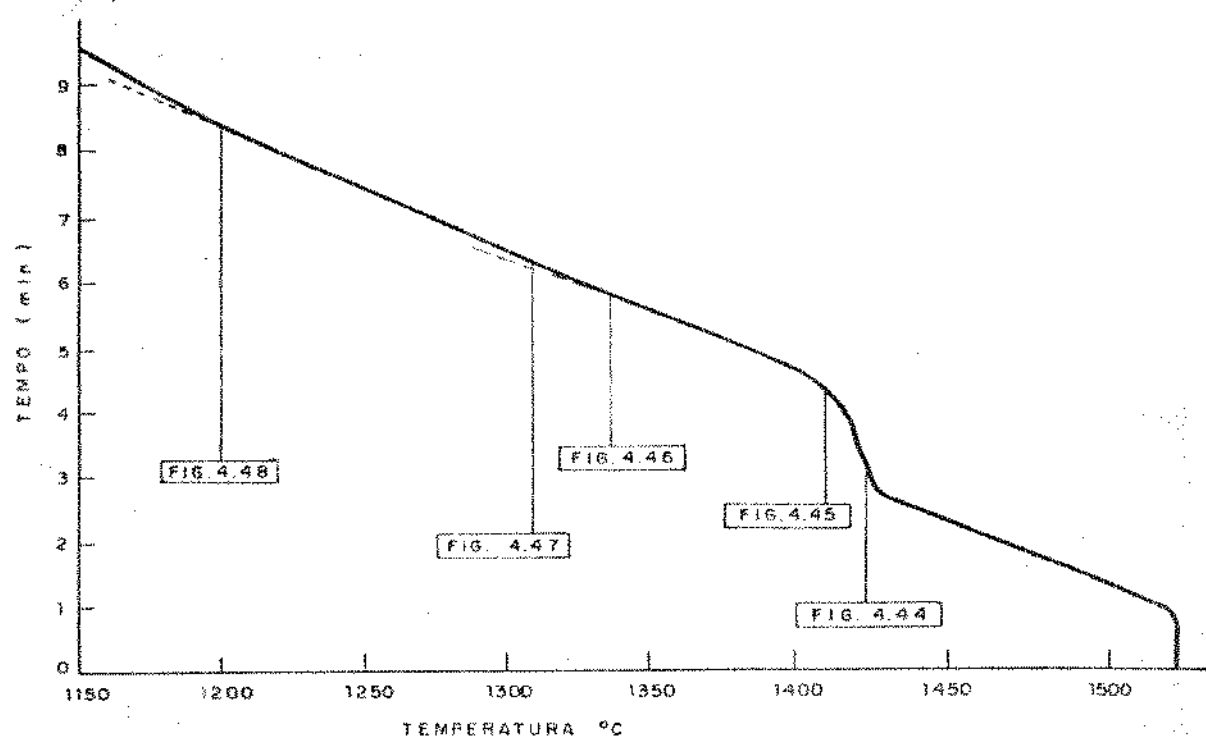


Figura 4.43 - Esquema ilustrativo das temperaturas de congelamento de amostras para o aço modificado 24, cujas microestruturas são apresentadas nas figuras indicadas, com aumento de 216X. (ataque nital + KMnO_4)



Figura 4.44 - Amostra do 24 congelada a 1423°C . É uma microestrutura semelhante à bruta de fusão, porém de textura muito mais fina.

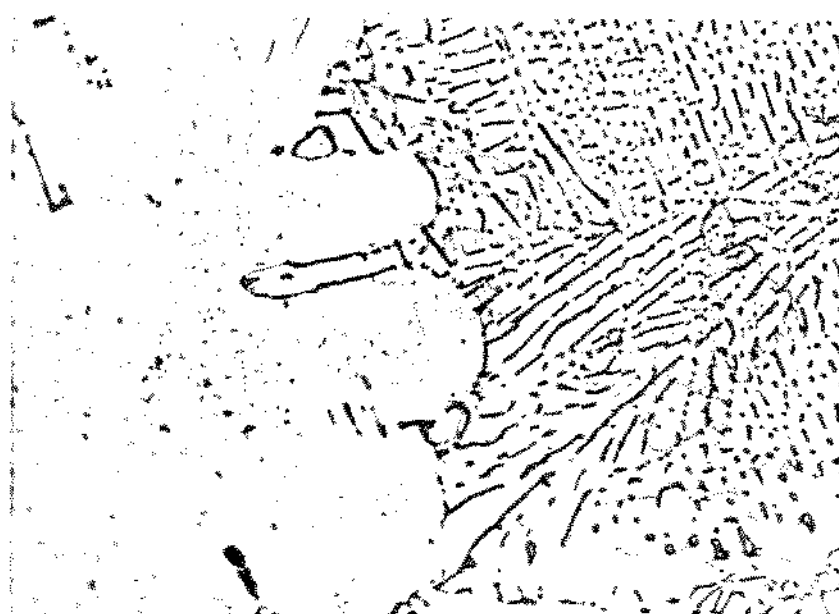


Figura 4.45 - Amostra do 24 congelada a 1410°C . A comparação com a figura anterior mostra que a essa temperatura o eutético de NbC já estava solidificado no momento do congelamento.

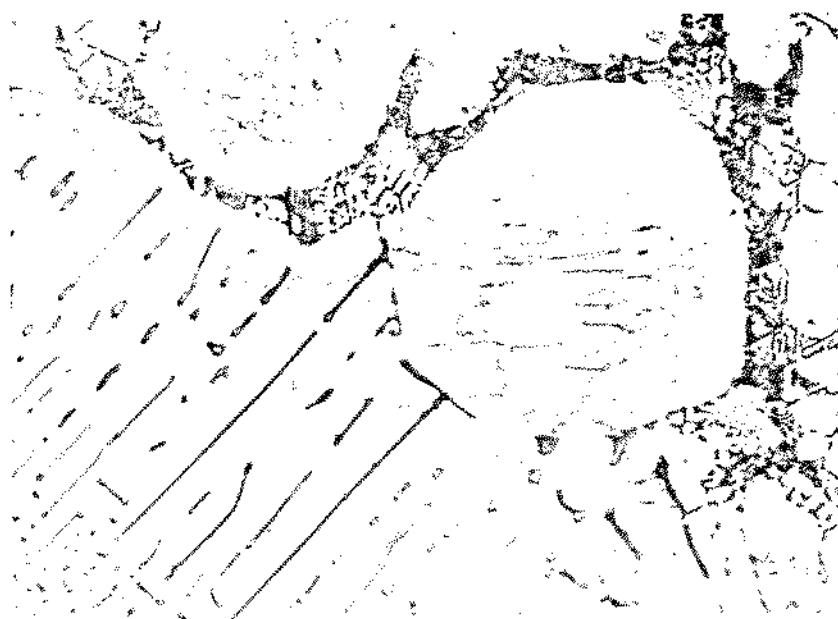


Figura 4.46 - Amostra do 24 congelada a 1336°C . Observa-se que o grão de ferrita (à direita) é constituído por duas fases: uma, no centro do grão, é envolvida por outra que tem uma frente de crescimento rendilhada no sentido da borda do grão para o centro. A borda é circundada por uma fase escura, de textura fina (líquido, no momento do congelamento).

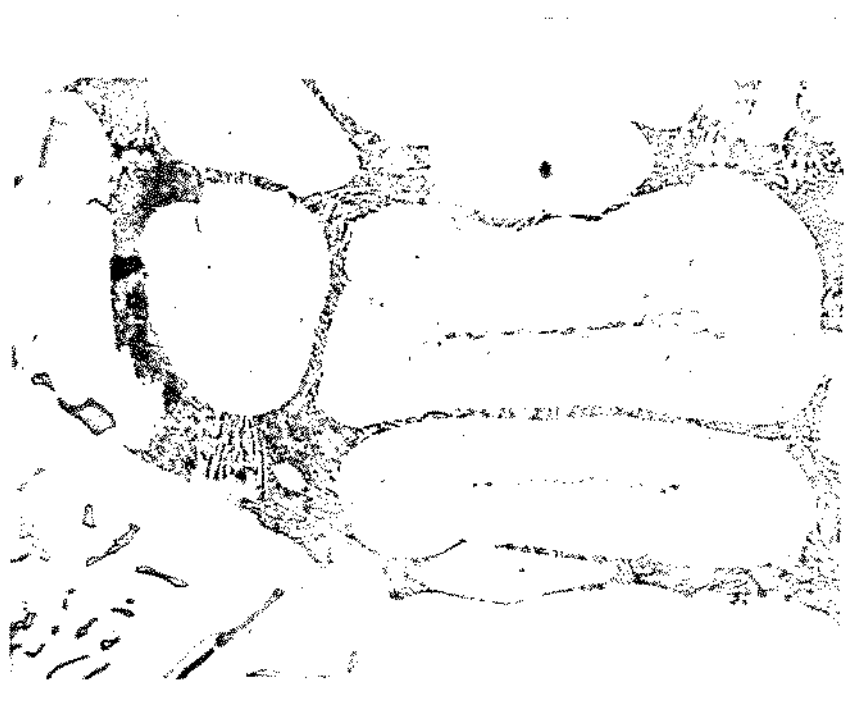


Figura 4.47 - Amostra do 24 congelada a 1310°C . Verifica-se que a parte central do grão praticamente desapareceu, mostrando que existe uma reação de transformação de fases.



Figura 4.48 - Amostra do 24 congelada a 1200°C . A essa temperatura, a diferença de textura da fase de contorno de grão em relação à figura anterior mostra o momento de solidificação dessa fase. Nota-se também que as linhas de fronteira de fase do grão central são planares.

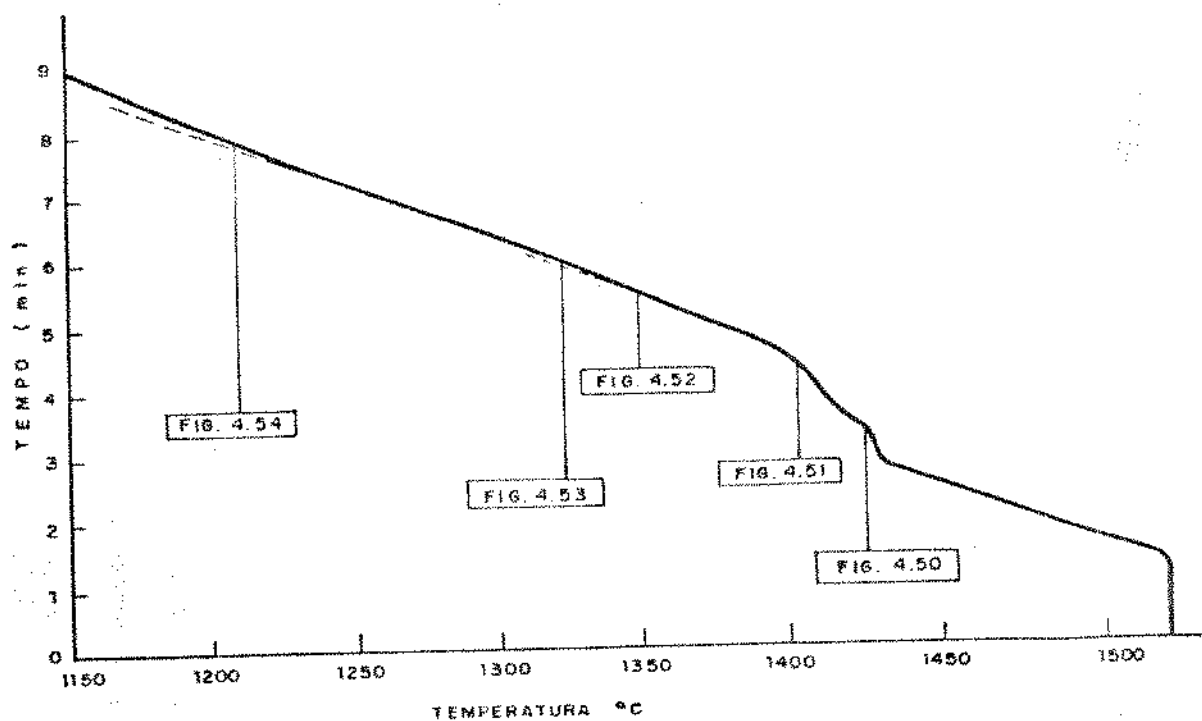


Figura 4.49 - Esquema ilustrativo das temperaturas de congelamento de amostras para o aço modificado 33, cujas microestruturas são apresentadas nas figuras indicadas, com aumento de 216X. (ataque nital + KMnO_4)

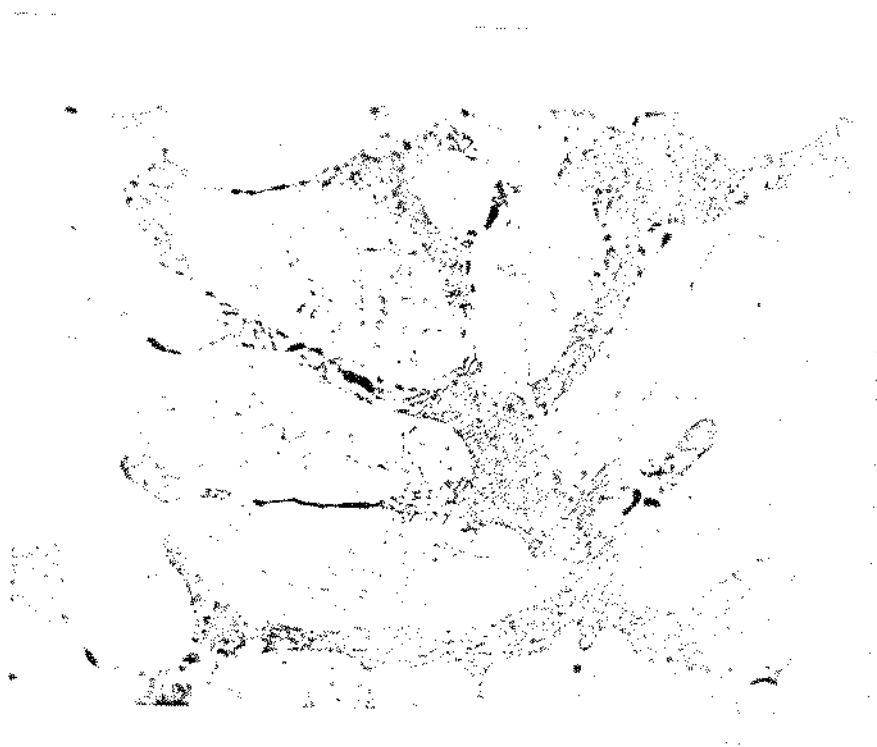


Figura 4.50 - Amostra do 33 congelada a 1426°C.



Figura 4.51 - Amostra do 33 congelada a 1404°C . A essa temperatura, o eutético de NbC está se precipitando. Observando-se a figura 4.49, a temperatura de congelamento dessa amostra é bem próxima da de reação, e pode-se notar nesta figura que a região superior do eutético tem uma textura mais fina que a inferior, mostrando que a reação ainda não havia se completado no momento do congelamento.



Figura 4.52 - Amostra do 33 congelada a 1350°C . Da mesma forma que para o 24, verifica-se que o grão é constituído por duas fases, e que existe um "movimento" de transformação no sentido da borda para o centro do grão (área clara avançando sobre a escura). A frente de crescimento acidentada sugere que a transformação se deu em alta velocidade.



Figura 4.53 - Amostra do 33 congelada a 1224°C . Nota-se o mesmo "movimento" de avanço da periferia para o centro, porém a frente de crescimento é diferente, indicando que no momento do congelamento a reação já estava em andamento, e não desencadeada por essa operação, como aconteceu com a amostra da figura anterior.



Figura 4.54 - Amostra do 33 congelada a -1214°C .

tura) com as figuras 4.40 e 4.41 (estruturas brutas de fusão) para os dois aços, nota-se que ainda há reações que ocorrem no estado sólido, formando colônias que se estendem tanto pela matriz livre quanto pela ocupada pelo eutético de ferrita e carboneto.

Para que se pudesse confirmar a natureza das duas fases da matriz, foram realizados testes de microdureza com amostras congeladas após a reação peritética para os dois aços. Verificou-se que a região interna do grão (correspondente à ferrita δ de altas temperaturas) tem uma dureza relativamente baixa (cerca de 300 Vickers) enquanto que a região da borda (correspondente à austenita de altas temperaturas) tem uma dureza maior (cerca de 750 Vickers). Essa diferença confirma a distinção entre as duas fases, pois a austenita é mais dura porque o congelamento corresponderia a uma têmpera. Essa diferença de durezas pode ser observada na figura 4.55 onde as fibras de carboneto de nióbio estão mais destacadas na região escura, correspondente à ferrita δ de alta temperatura, de baixa dureza. A área clara, mais dura, resiste melhor ao desgaste pelo polimento.

Foram realizadas análises por difratometria de raio X nas amostras deixadas esfriar dentro do forno, para os dois aços. Os espectros, apresentados nas figuras 4.56 e 4.57, mostram basicamente os mesmos picos encontrados para o aço 06, resfriado nas mesmas condições, indicando que os três aços tem basicamente os mesmos componentes. Há, é claro, diferença nas amplitudes dos mesmos, cuja causa seria basicamente a proporção variável entre os componentes da matriz. A similitude dos picos indica também que a fase de contorno de grão tem os mes

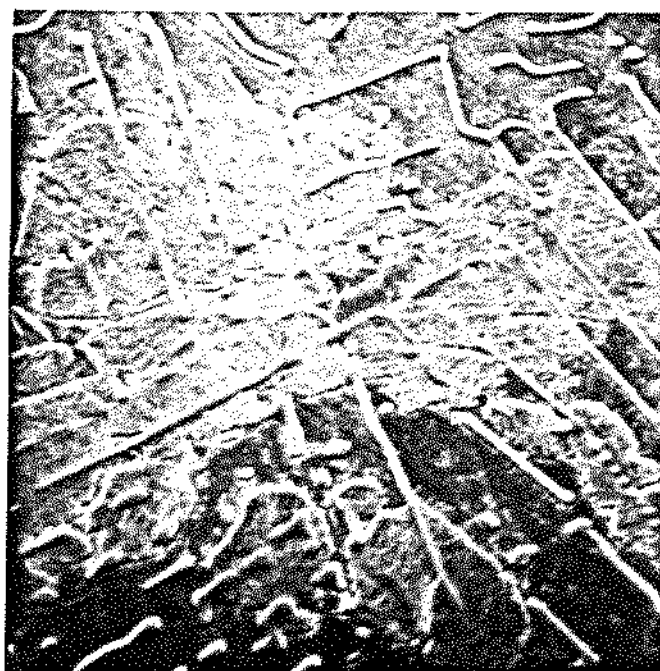


Figura 4.55 - Detalhe da microestrutura do aço modificado 33, da amostra congelada a 1350°C onde se observa a diferença de durezas entre a fase clara (austenita de alta temperatura) e a escura (ferrita) pela resistência ao desgaste durante o polimento, pois a fase dura (fibras claras de NbC) se destaca bem mais na fase mole (ferrita).

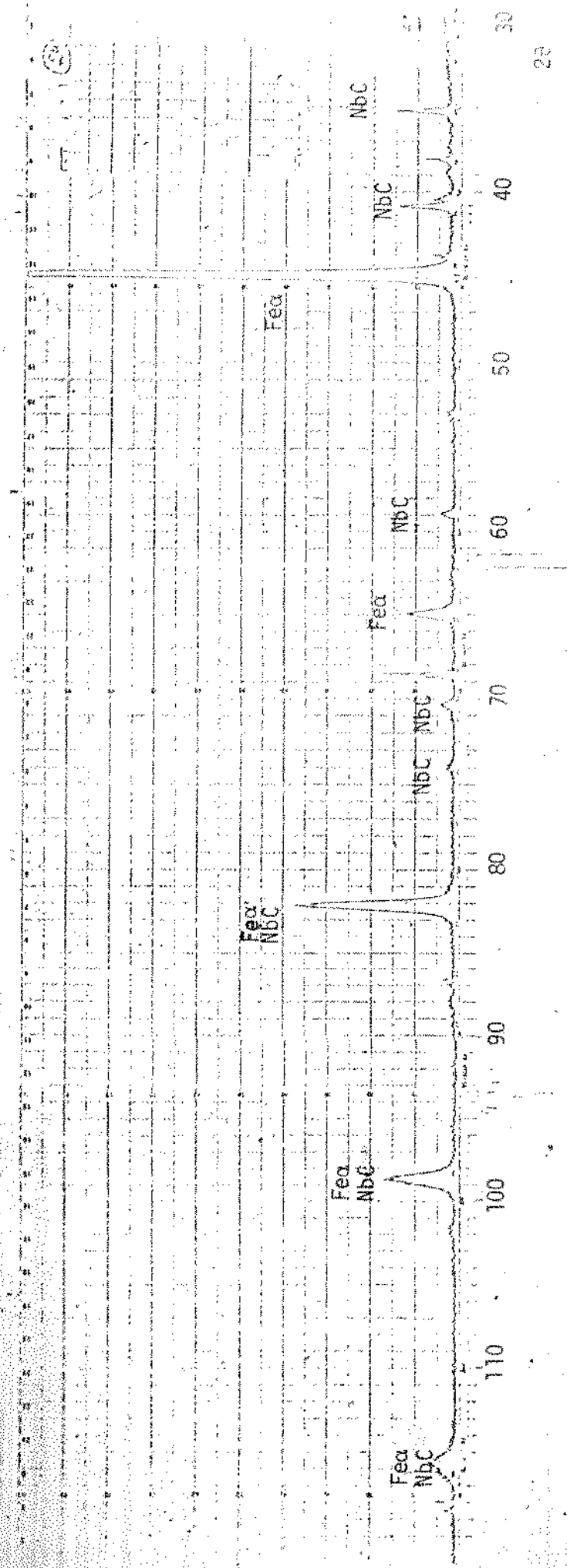


Figura 4.56 - Perfil de emissão de raio X para a amostra do aço modificado 24 deixado esfriar dentro do forno

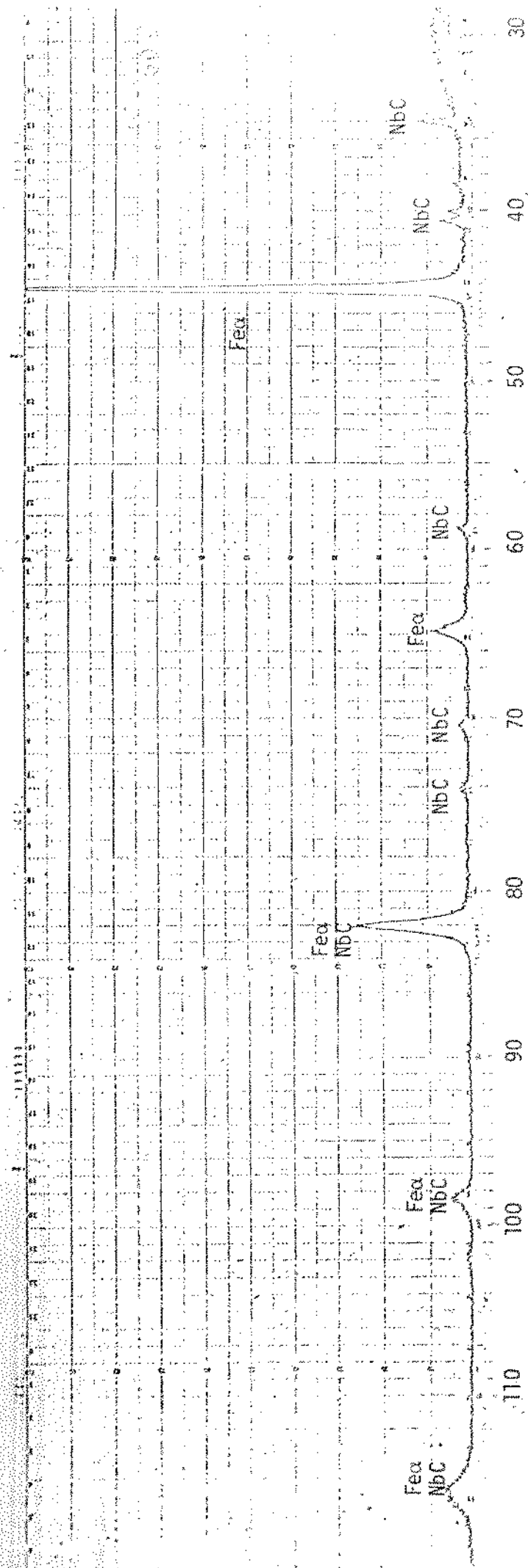


Figura 4.57 - Perfil de emissão de raio X para a amostra do aço modificado 33 deixada esfriar dentro do forno

mos componentes para as três ligas.

3.3. Sequência de solidificação

Não se buscou determinar um mecanismo de solidificação para os aços modificados 24 e 33, pois a intenção de se estudar essas duas ligas era a de verificar a ocorrência do eutético NbC - Fe em outras composições, de maneira a corroborar a observação experimental de se encontrar no aço 06 uma liga de composição muito próxima da de um eutético polifásico.

A forma como as reações vão se afastando, isto é, vão acontecendo em temperaturas mais baixas do que a do aço 06, também mostra que existe a possibilidade de haver um ponto correspondente a um eutético para uma composição em torno da do 06.

Como resultado das observações anteriores, a sequência de solidificação sugerida para os aços 24 e 33 é a seguinte:

Reação	temperatura (°C)	
	24	33
Líquido → NbC	1426	1429
Líquido → Fe δ	1420	1413
Líquido → Fe δ + NbC (eutética)	1420	1413
Líquido + Fe δ → Fe γ (peritética)	1323	1338
Líquido + carbonetos complexos + Fe γ	1218	1220

Verifica-se que o aumento do teor de tungstênio e a diminuição do de nióbio se refletem no abaixamento da tempera

tura da reação de precipitação do eutético Fe-NbC e no aumento da temperatura de ocorrência da reação peritética, sendo ambos os efeitos consequência do aumento do teor de carbono disponível no líquido.

4. REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO IV

- (1) BÄCKERUD; L., PFETTER, H-U. - Structure Development in Some Tool Steels During the Solidification Process-Scand. J. Metall., vol.1, 1972, p. 159.
- (2) BARKALOW, R. H. e outros - Solidification of M2 High Speed Steel - Met. Trans., vol. 3, 1972, p.919.
- (3) FREDRIKSSON, H. - The Mechanism of the Peritectic Reaction in Iron - Base Alloys - Metal Sci., vol. 10(3) , 1976, p. 77.
- (4) Mc LAUGHLIN J. e outros - Characterization of the Solidification Structures within the Dendritic Core of M2 High Speed Steel - Met. Trans., vol. 8A, 1977, p. 1787.
- (5) FREDRIKSSON; H., BRISING. S. - The Formation of Carbides During Solidification of High Speed Steels - Scand. J. Metall., vol 5, 1976, p. 268.
- (6) KAYSER, F., COHEN, M. - Carbides in High Speed Steel - Their Nature and Quantity - Metal Progress, june 1952 , p. 79 .
- (7) CESCÓN, T., PAPALEO, R. - Estrutura Bruta de Fusão de Materiais para Aços - Ferramenta Contendo Nióbio - Metalurgia ABM, vol. 38 (293), 1982, p. 221.
- (8) SHURIN, A.K. e outros - Diagramas de Equilíbrio de Fase e de Propriedades Mecânicas do Sistema Ferro-Carboneto de Nióbio - Akad. Nauk. Ukr. SSR Metallofiz. vol 71, 1978 , p.23.

- (9) OHNO, A. - The Solidification of Metals - Chijin Shokan Co, Ltd. Japão, 1976, pp. 132-141.
- (10) FREDRIKSSON, H, NYLÉN, T. - Mechanism of Peritectic Reaction and Transformations - Metal Sci, vol. 16(6), 1982, p. 283.
- (11) KUO, K. - Metallography of Delta-Ferrite - Part II - Formation of δ - Eutectoid in 18.4.1 Type High Speed Steel , JISI, vol. 181, 1955, p. 128.
- (12) HILLERT, M. Eutectic and Peritectic Solidification - Solidification and Casting of Metals - Proceedings... - The Metals Society - Londres - Inglaterra, 1979, p.81.
- (13) Powder Diffraction File Search Manual (Inorganic) - Joint Committee on Powder Diffraction Standards - 1973 - USA.
- (14) DURNIN, J., RIDAL, K.A. - Determination of Retained Austenite in Steel by X-Ray Diffraction - JISI, Jan - 1968, p.60.
- (15) GELLER, Yu. A. - MININZON, R.D. - Eutectics in High Speed Steels - Stal in English , june 1970, p.475.
- (16) FREDRIKSSON, H. e outros - The Decomposition of the M_2C Carbide in High Speed Steel - Scand. J. Metall., vol. 8 , 1979, p.115.
- (17) FREDRIKSSON, H., NICA, M. - The Influence of Vanadium , Silicon and Carbon on the Eutectic Reaction in M_2 High Speed Steels - Scand. J. Metall., vol.8, 1976, p.243.
- (18) LAKELAND, K. D., HOGAN. L. M. - The Coupled Zone Concept Applied to Solidification of Cast Irons - The Solidifica

tion of Metals, The Iron and Steel Institute - Inglaterra, 1967, p.213.

- (19) BLACKMORE, P.A. e outros - Development of Composite in Cast Steels by Liquid Metal Treatment - Solidification and Casting of Metals - Proceedings ... - The Metals Society - Londres, Inglaterra, 1979, p. 533.
- (20) HAMMAR, Ö, SVENSSON, U. - Influence of Steel Composition on Segregation and Microstructure During Solidification of Austenitic Stainless Steels - Solidification and Casting of Metals. Proceedings... - The Metals Society - Londres, Inglaterra, 1979, p. 401.

CAPÍTULO V

- Conclusões
- Linhas de pesquisa decorrentes

CONCLUSÕES

1. A substituição total de tungstênio por nióbio (na liga 06) altera completamente a estrutura bruta de fusão do aço rápido M2: o aço modificado apresenta uma fase primária de carbonetos de nióbio relativamente grandes, de crescimento dendrítico facetado; a matriz é totalmente ferrítica, de morfologia dendrítica não facetada, tomada quase que totalmente por um eutético binário de NbC e Fe. O M2, por outro lado, apresenta uma rede de carbonetos complexos dispostos nos contornos de grão da matriz martensítica.
2. O aço modificado 06 solidifica-se numa faixa estreita de temperaturas, entre 1430 a 1400°C, comportando-se como um eutético de fases complexas, enquanto que o processo de solidificação do M2 se desenvolve em quatro reações, numa faixa de temperaturas de cerca de 180°C
3. A principal influência da variação da velocidade de resfriamento para a liga 06 é em relação à morfologia do carboneto de nióbio primário: a forma dendrítico-idiomórfica isolada que se observa à velocidade mais alta se torna colunar à velocidade mais baixa. Há também uma segregação para as paredes do cadinho à velocidade mais baixa, enquanto que à mais alta a distribuição é mais uniforme pela seção transversal da amostra.
4. Em função dos resultados obtidos, estabeleceu-se as seguintes etapas para a reação eutética de solidificação do aço 06: precipitação do carboneto de nióbio primário; formação de ferrita; formação do eutético binário de carboneto de

nióbio e ferrita; e finalmente a formação dos carbonetos complexos e intermetálicos do contorno de grão.

5. O mecanismo de solidificação do aço modificado 06 pode ser explicado pela teoria de zona de crescimento conjunto. No caso, a liga de composição ligeiramente acima da eutética se solidifica pela formação da fase primária não metálica facetada (NbC), que é envolvida por um halo da outra fase primária ($\text{Fe-}\delta$) e que cresce até que a composição atinge a zona de crescimento conjunto, onde se forma o eutético.
6. Quando da substituição parcial do tungstênio por nióbio (ligas 24 e 33), o processo de solidificação se dá através de quatro reações, numa faixa de cerca de 200°C :
precipitação do carboneto de nióbio primário, a 1426°C para o aço 24 e a 1429°C para o 33;
precipitação da ferrita δ e do eutético de ferro e carboneto de nióbio, a 1420°C para o 24 e a 1413°C para o 33;
reação peritética entre o líquido e a ferrita δ formando austenita, a 1323°C para o 24 e 1338°C para o 33;
precipitação dos carbonetos complexos de contorno de grão, a 1218°C para o 24 e a 1220°C para o 33.
7. A diminuição do teor de nióbio e o aumento do teor de tungstênio se refletem na diminuição de regiões com eutético de nióbio e no aumento da fração volumétrica da rede de carbonetos complexos de contorno de grão, além do aumento gradual de austenita (em altas temperaturas) em relação à ferrita.
8. O aparelho de análise térmica construído é confiável, pois

fornece as mesmas temperaturas encontradas na literatura para o aço de referência, e os dados obtidos são reprodutíveis dentro de uma faixa de $\pm 3^{\circ}\text{C}$.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Estudar a estrutura eutética do aço 06 através da técnica de solidificação unidirecional, de forma a se determinar as características e propriedades desse eutético.
2. Estudar o processo de solidificação de aços em que o teor de nióbio em substituição ao tungstênio seja inferior a 2%.
3. Estudar as propriedades mecânicas dos aços-ferramenta com diversos teores de nióbio.