

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

Tese de: MESTRADO

Título da Tese: "EFEITOS DO CARBONO, CROMO E MOLIBDÊNIO NA SOLIDIFICAÇÃO DE FERROS FUNDIDOS BRANCOS COM ALTO TEOR DE CROMO".

Autor: Amilton Sinatora

Orientador: Prof. Dr. Paulo Roberto Mei

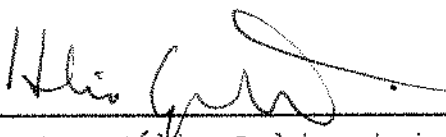
*Está anexa a este expediente a redação final da tese defendida pelo Eng. Amilton Sinatora*

Aprovado por

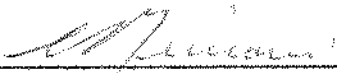
*e aprovada pela comissão julgadora em 16/12/86*



Prof. Dr. Paulo Roberto Mei, Presidente



Prof. Dr. Hélio Goldenstein



Prof. Dr. Ettore Bresciani Filho

Campinas, 16 de Dezembro de 1986

EFEITO DO CARBONO, CROMO E MOLIBDÊNIO NA SOLIDIFICAÇÃO  
DE FERROS FUNDIDOS BRANCOS COM ALTO TEOR DE CROMO

AMILTON SINÁTORA

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

EFETTO DO CARBONO, CROMO E MOLIBDÊNIO NA SOLIDIFICAÇÃO DE FERROS  
FUNDIDOS BRANCOS COM ALTO TEOR DE CROMO

Amilton Sinãtora

Trabalho apresentado à Comissão de Pós-  
Graduação da Faculdade de Engenharia de  
Campinas como parte dos requisitos ne-  
cessários para a obtenção do título de  
Mestre em Engenharia Mecânica.

- CAMPINAS -

DEZEMBRO DE 1986

**UNICAMP**  
**BIBLIOTECA CENTRAL**

## AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Paulo Roberto Mei pela orientação e incentivo no desenvolvimento desta dissertação.

Ao Professor Dr. Hêlio Goldenstein, ao Engenheiro (M.E.) - Eduardo Albertin e ao Engenheiro Ricardo Fuoco, pela oportunidade e estímulo para desenvolver o presente trabalho, pelo acompanhamento na parte experimental bem como, e principalmente, pelas inúmeras sugestões e discussões que valorizam a presente dissertação;

Ao CNPq pela Bolsa de Mestrado, à Escola Politécnica e à Divisão de Metalurgia do IPT pelas facilidades ao trabalho experimental;

Aos Professores Doutores Francisco Ambrósio Filho, André Paulo Tschiptschin e Ivan Gilberto Sandoval Falleiros pelas críticas do texto e sugestões;

Ao técnico metalúrgico Claudio Geraldo Schon pelo acompanhamento crítico do trabalho desde a elaboração das ligas até a revisão do texto final;

Aos técnicos José Ademir Francisco e Gilberto Marcelino dos Santos pela preparação das ligas. Aos técnicos Alzira Vicente de Oliveira Correa e Rubens Fernandes Marton pela preparação metalográfica.

Aos desenhistas Paulo Roberto Ribeiro e Doroty Mussaki pelos desenhos;

Aos Srs. Mário Teixeira Cozer e Jonas Batista dos Santos pela montagem do texto;

E, em especial, às secretárias Marisa Crude, Marta Veris Oliveros e Sonia Regina Siqueira que cumpriram a ingrata tarefa de fazer do ininteligível uma dissertação de mestrado.

## RESUMO

Na revisão da literatura, discutem-se os diagramas ternários Fe-Cr-C na região correspondente aos Ferros Fundidos Brancos de Alto Cromo e se propõe um modelo para a sequência de solidificação e para as principais características dos microconstituintes destas ligas contendo ou não molibdênio.

Efetuarão-se experimentos de solidificação em amostras de 30mm de diâmetro, medindo-se as temperaturas dos patamares de formação da austenita e do eutético, o número de partículas de carboneto no volume eutético e no volume total, a fração volumétrica de austenita primária e o espaçamento entre braços de dendritas. Estas medidas foram efetuadas em ligas com 15% ou 20% de cromo com teores de carbono 2,3 ; 3,0 e 3,6%. Para cada teor de carbono estudado adicionou-se 1,5 e 2,5% de molibdênio.

Verificou-se que a elevação do teor de carbono levou a diminuição das temperaturas dos patamares de formação da austenita e do eutético, ao abaixamento do número de partículas no volume eutético, à elevação do número de partículas no volume total, bem como a diminuição da fração volumétrica da austenita primária e do espaçamento entre braços de dendrita.

A adição de molibdênio provocou a diminuição das temperaturas dos patamares de formação da austenita e do eutético, a diminuição do número de partículas no volume total e no volume eutético e o aumento da fração volumétrica de austenita primária.

Quando se comparou as ligas com 15% e as ligas com 20% de cromo verificou-se a elevação das temperaturas dos patamares de formação do eutético, a elevação do número de partículas no volume total e no volume eutético e a diminuição da fração volumétrica de austenita primária nas ligas com 20% de cromo.

## ABSTRACTS

The ternary Fe-Cr-C diagrams, as applied to the solidification of high Cr white Cast Iron, were reviewed.

A model was proposed for the solidification sequence and for the main microconstituents characteristics of these alloys containing or not molybdenum.

Solidification experiments were performed on 30 mm diameter samples. The austenite and eutectic arrest temperatures, the number of eutectic carbide particles on the total and eutectic volume, the fraction of primary austenite and the number of secondary dendrite arms were measured. These measurements were performed on alloys containing 15 and 20% chromium, with 2,3; 3,0 and 3,6% carbon. For each carbon content 1,5 or 2,5% molybdenum were added.

It was observed that the increase of the carbon content resulted in a lower austenitic and eutectic formation arrest temperatures, in a reduced number of carbide particles in eutectic volume as well as in a lower volumetric fraction of primary austenite and dendrite arm spacing.

The molybdenum addition led to a lower austenite and eutectic formation arrest temperatures, a lower number of the carbide particles in total and in eutectic volume, and a higher primary austenite volumetric fraction.

When alloys containing 15 and 20% chromium were compared, was observed the elevation of the eutectic arrest temperatures as well as the elevation of the number of particles in the total volume and in the eutectic volume and the lowering of the primary austenite volumetric fraction in the 20% Cr alloy.

# I N D I C E

	Pág.
Capítulo 1 - Introdução .....	1
Capítulo 2 - Sequência de Solidificação dos Ferros Fundidos Brancos de Alto Cromo.....	3
. Diagrama Fe-C.....	3
. Diagrama Fe-Cr .....	4
. Diagrama Cr-C .....	5
. Diagrama Ternário Fe-Cr-C .....	8
. Sequência de Solidificação e Microestrutura.....	13
Capítulo 3 - Aspectos Característicos dos Microconstituintes Formados na Solidificação dos Ferros Fundidos Brancos de Alto Cromo.....	18
. Austenita Primária.....	18
. Eutético Austenita-M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> .....	21
. Fração Volumétrica de Carbonetos Eutéticos.....	24
. Composição Química dos Carbonetos.....	26
Capítulo 4 - Efeito da Adição de Molibdênio na Microestrutura de Solidificação das Ligas Fe-Cr-C com Alto Cromo.....	30
. Natureza e Características das Fases Formadas.....	30
. Quantidade e Distribuição dos Carbonetos M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> .....	34
Capítulo 5 - Materiais e Métodos .....	39
Capítulo 6 - Apresentação e Discussão dos Resultados - Caracterização das Ligas.....	44
. Análise Química .....	44
. Macroestrutura.....	46
. Microestrutura - Ligas sem Molibdênio.....	47
. Microestrutura - Ligas com 1,5 ou 2,5% de Molibdênio.....	52
Capítulo 7 - Apresentação e Discussão dos Resultados - Metalografia Quantitativa e Análise Térmica.....	55

.7.1 - Ligas com 15% de Cromo sem Molibdênio.....	55
.7.2 - Ligas com 15% de Cromo contendo 1,5 e 2,5% de Molib dênio.....	65
.7.3 - Ligas com 20% de Cromo.....	73
.7.4 - Ligas com 20% de Cromo contendo 1,5 e 2,5% de Molib dênio.....	80
.7.5 - Efeito do Teor de Cromo em Ligas com 1,5 ou 2,5% de Molibdênio.....	86
.7.6 - Resumo.....	90
<i>Capítulo 8 - Conclusões</i> .....	97
<i>Sugestões para Trabalhos Futuros</i> .....	99
<i>Bibliografia</i> .....	100
<i>Anexo</i> .....	108



CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO

Nas indústrias de mineração, cimento, cerâmica e outras que lidam com materiais de alta dureza, realizando operações de cominuição, peneiramento, bombeamento, transporte, etc, o tipo de desgaste que provoca mais despesas com reposição de peças e equipamentos é o devido ao contato do metal contra abrasivos não metálicos, ou seja, o desgaste abrasivo.

Nos componentes onde se exige alta resistência ao desgaste abrasivo empregam-se aços, ferros fundidos brancos comuns, ferros fundidos ligados ao Ni-Cr e ferros fundidos brancos com alto cromo (1, 2).

O desenvolvimento de equipamentos para mineração como moinhos de bolas e de barras de grandes dimensões, moinhos de martelos e de impacto, exige que os materiais apresentem, além de elevada resistência ao desgaste, tenacidade cada vez maior. Este fato leva ao emprego crescente dos ferros fundidos brancos de alto cromo.

A resistência ao desgaste e a tenacidade dos ferros fundidos brancos de alto cromo são determinadas pela microestrutura, em particular, pela microestrutura de solidificação. Entretanto, o número de artigos dedicados à compreensão da microestrutura de solidificação destes materiais é pequeno, destacando-se os trabalhos de Maratray (3, 4, 5) e mais recentemente os de Durpin (6), Biasoli de Mello (7) e Matsubara (8).

Em função do exposto propõe-se o presente trabalho, com o objetivo de identificar os efeitos dos teores de cromo, carbono e molibdênio na estrutura de solidificação dos ferros fundidos brancos com alto cromo. Pretende-se determinar a influência destes elementos na fração volumétrica dos carbonetos eutéticos e da austenita, no número de carbonetos por unidade de linha e no espaçamento entre braços secundários de dendrita. Será determinada também dureza das amostras.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS - Capítulo 1

- (1) TSCHIPTSCHIN, A.P. & GOLDENSTEIN, H. - Aços e Ferros Fundidos Resistentes à Abrasão. Publicação interna da FAÇO-Fábrica de Aço Paulista. São Paulo, 1983, 34p.
- (2) ALBERTIN, E., AMEROSIO FILHO, F., FILHO, R., GOLDENSTEIN, H. & SINATORA, A. "Ferros fundidos brancos resistentes ao desgaste abrasivo". Trabalho apresentado no III CONBRAFUND, São Paulo, 1985, 31 p.
- (3) MARATRAY, F. & USSEGLIO-NANOT, R. - "Factors affecting the structure of chromium and chromium-molybdenum white irons". Climax Molybdenum Co., 1970, 32 p.
- (4) MARATRAY, F. & BECHET, S. - "Fundiciones blancas de alto contenido en cromo resistentes a la abrasion", Colada, Vol. 12, nº 9, 1970, pp. 183-192.
- (5) MARATRAY, F. & USSEGLIO NANOT, R. Atlas. Courbes de Transformations de Fontes Blanches au Chrome et au Chrome-Molybdéne. Climax Molybdenum S.A., Paris, 1970, 136 p.
- (6) DUPIN P., SAVENA, J. & SCHISSLER, J.M. "A structural study of chromium white cast irons". Transactions AFS, Vol. 154, 1982, pp. 711-718.
- (7) DE MELLO, J.D.B. - "Structures Metalurgiques et Caracterisation de l'abrasion des Fontes Blanches au Chrome". Tese de Doutorado. Grenoble, França. 1983, 141 p.
- (8) MATSUBARA, Y., KEISAKU, O. & MATSUDA, K. - "Influence of alloying elements on the eutectic structures of high chromium cast irons". IMONO, 51, Vol. 8, pp.545-550.

- SEQUÊNCIA DE SOLIDIFICAÇÃO DOS FERROS FUNDIDOS BRANCOS DE ALTO CROMO

Para o estudo das seqüências de solidificação dos ferros fundidos brancos de alto cromo utiliza-se o diagrama ternário Fe-Cr-C. Este diagrama é limitado pelos três diagramas binários: Fe-C, Cr-C e Fe-Cr. Os campos de existência das fases e as reações que ocorrem nestes sistemas condicionam os campos e reações do sistema ternário. Apresenta-se a seguir uma breve descrição dos diagramas binários.

- Diagrama Ferro-Carbono

Existem dois sistemas ferro-carbono: um correspondente à existência da grafita (Fe-G) e outro correspondente à existência do carbono de ferro ( $Fe_3C$  - cementita). O primeiro é termodinamicamente estável e o segundo metaestável. Os dois diagramas na forma como são aceitos atualmente (1) estão mostrados na Figura 2.1. Em todos os diagramas as porcentagens são em peso.

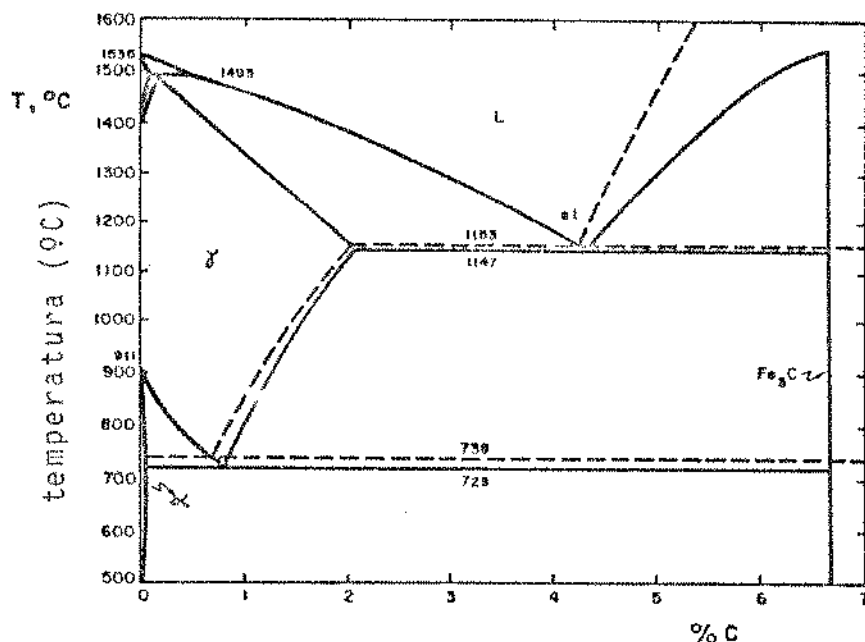


Figura 2.1 - Diagrama de Equilíbrio Fe-C. (1)

Em um trabalho recente, Thorpe e Chicco (2), usando análise térmica diferencial com baixas velocidades de aquecimento (da ordem de  $0,625^{\circ}C/min$ ), determinaram temperaturas e composições um pouco diferentes das anteriormente estabelecidas para os equilíbrios austenita-grafita, austenita- $Fe_3C$ , bem como para os eutéticos dos siste

mas estável e metaestável. A Tabela 2.1 mostra os resultados obtidos por aqueles autores, em comparação com os valores apresentados no Metals Handbook, e que são devidos a Chipman (3).

Tabela 2.1 - Equilíbrios Austenita-Grafita e Austenita-Fe<sub>3</sub>C; Eutéticos Estável e Metaestável

Equilíbrio	C (%)	T (°C)	Referência
Y - G	2,08	1154	3
	2,03	1155	2
Y-Fe <sub>3</sub> C	2,11	1148	3
	2,06	1147	2
L = Y + G	4,26	1154	3
	4,39	1150	2
L = Y+Fe <sub>3</sub> C	4,30	1148	3
	4,42	1147	2

Para o presente estudo, o diagrama Fe-C que interessa é o metaestável (ferro-cementita), uma vez que nos ferros fundidos brancos não se forma grafita. Dois aspectos característicos deste diagrama são a extensão do campo de formação da austenita como fase primária na solidificação (desde 0,6% C até 4,3% C) e a reação eutética para cerca de 4,3% de carbono. Estas características irão projetar-se no diagrama ternário, determinando: a) a extensão inicial do campo de composições onde ocorrerá precipitação de austenita na solidificação; e, b) o caráter da reação de 3 fases que ocorre no final da solidificação para ligas com teores de cromo relativamente baixos, onde se forma carboneto M<sub>3</sub>C:  $L = \gamma + M_3C$

#### - Diagrama Ferro-Cromo

No sistema ferro-cromo a solidificação ocorre com a formação de ferrita diretamente do líquido em toda a extensão do campo de composições, como se vê na Figura 2.2. Esta característica determina, no sistema ternário, para baixos teores de carbono, apenas a formação

de ferrita a partir do líquido até 100% de cromo.

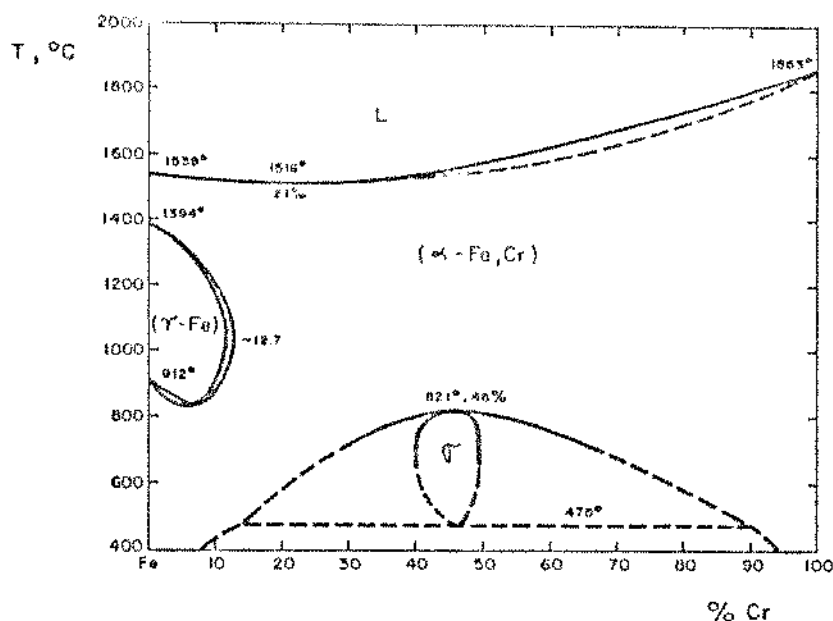


Figura 2.2 - Diagrama de Equilíbrio Fe-Cr (1)

### - Diagrama Cromo-Carbono

O diagrama cromo-carbono é apresentado na Figura 2.3. Até 3,76% de carbono a fase primária na solidificação é a solução sólida rica em cromo,  $\alpha$ . A 1532°C e 3,76% de carbono, forma-se o eutético  $\alpha + Cr_{23}C_6$ . Entre 3,76 e 4,5% de carbono forma-se  $Cr_{23}C_6$  diretamente do líquido.

No sistema ternário, a composição e temperatura correspondente ao eutético do sistema Cr-C determinam o maior teor de carbono para o qual ocorre formação de  $\alpha$  diretamente do líquido. Nos sistema ternário a superfície que se origina da linha que une os pontos eutéticos e pós-peritético (4,5%, 1577°C) do binário prolonga-se em direção às composições mais ricas em ferro correspondentes à solidificação de  $M_{23}C_6$  diretamente do líquido. Finalmente, a direita da linha que se projeta do ponto pós-peritético em direção a teores maiores de ferro, forma-se  $M_7C_3$  diretamente do líquido.

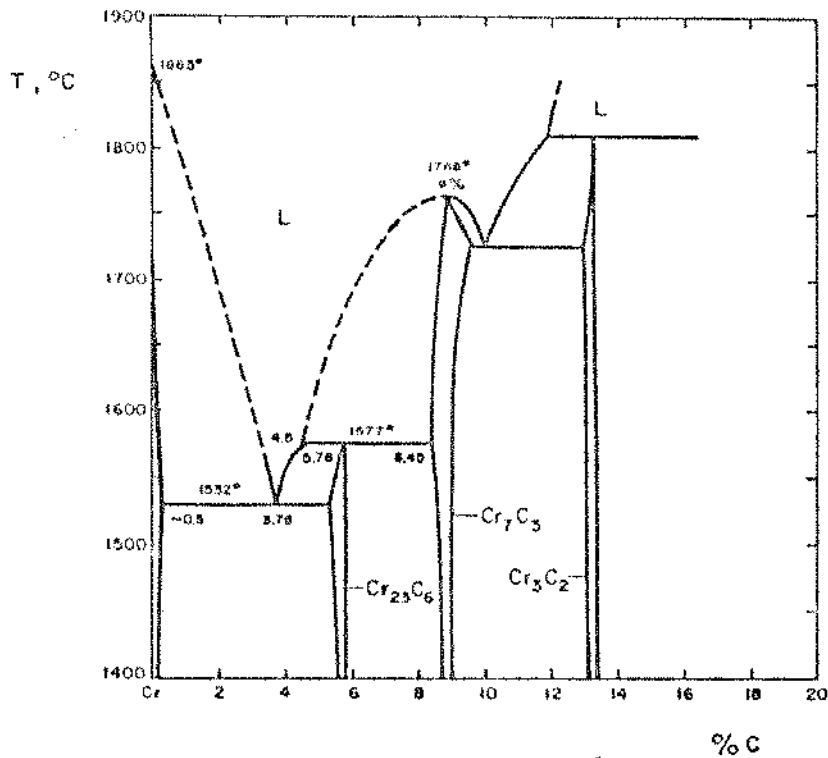


Figura 2.3 - Diagrama de Equilíbrio Cr-C (1)

A Figura 2.4 (4) mostra a superfície líquida do sistema Fe - Cr - C delimitada pelos sistemas binários Fe-C, Cr-C e Fe-Cr. Nota-se que as fases formadas e as reações de solidificação são condicionadas pelos correspondentes sistemas binários, como discutido anteriormente.

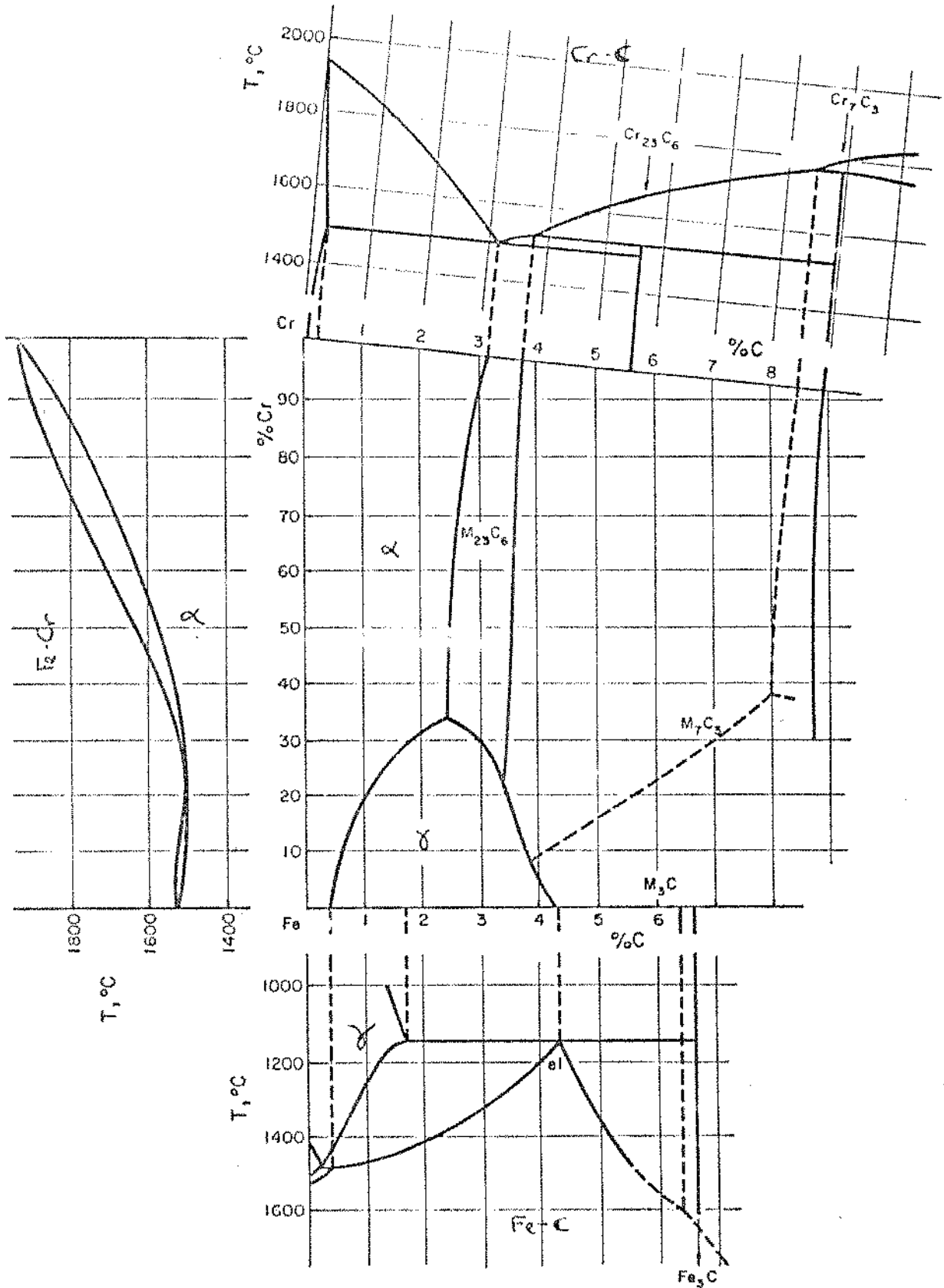


Figura 2.4 - Superfície Liquidus do Sistema Fe-Cr-C delimitada pelos Sistemas Binários (4)

- Diagrama Ternário (Fe-Cr-C)

Existem várias versões do diagrama Fe-Cr-C, especialmente da região rica em ferro (4, 5, 6, 7 e 8), com diferenças muito grandes entre si, no tocante ao número de fases presentes, extensão dos campos das fases, caráter das reações envolvendo três fases, composições e temperaturas das reações de 4 fases. Detalhes das reações envolvendo 3 e 4 fases, encontram-se no Anexo I.

Bungardt et alii (4) propuseram para o sistema Fe-Cr-C a superfície líquidus apresentada na Figura 2.5.

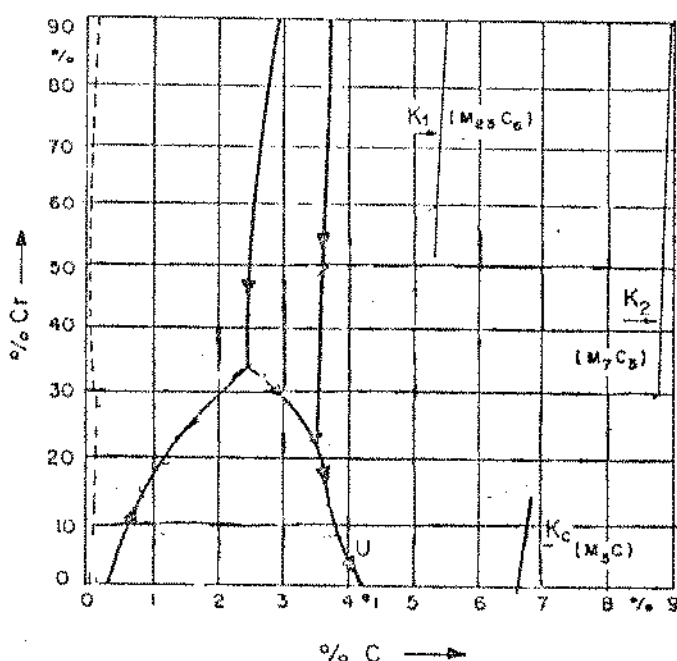


Figura 2.5 - Superfície Líquidus do Sistema Ternário Fe-Cr-C proposta por Bungardt(4)

Na Tabela 2.2 indica-se o caráter das reações envolvendo 4 fases, bem como as temperaturas e composições em que elas ocorrem, segundo estes autores.

Tabela 2.2 - Reações Envolvendo 4 Fases Segundo Bungardt (4).

Reações	Caráter	Composição		Temperatura (°C)
		%C	%Cr	
$L + \alpha = \gamma + M_{23}C_6$	Peritética Tipo II	2,7	32	1275
$L + M_{23}C_6 = \gamma + M_7C_3$	Peritética Tipo II	3,2	23	1255
$L + M_7C_3 = \gamma + M_3C$	Peritética Tipo II	3,8	8	1177



São características importantes do diagrama mostrado na Figura 2.5, a coexistência de  $M_{23}C_6$  e austenita ( $\gamma$ ), indicada pela linha LQ, e a inexistência de fase grafita no diagrama.

Griffing et alli (5) obtiveram a projeção da superfície líquidus mostrada na Figura 2.6.

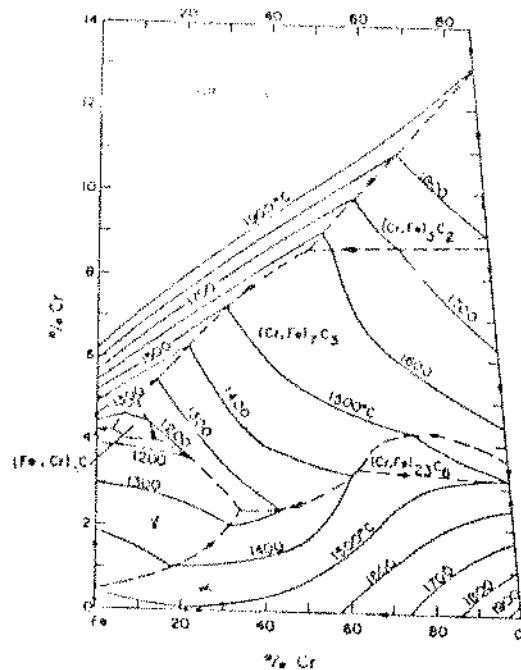


Figura 2.6 - Superfície Líquidus do Sistema Ternário Fe-Cr-C proposta por Griffing (5)

Na Tabela 2.3, apresenta-se um resumo das reações envolvendo 4 fases.

Tabela 2.3 - Reações Envolvendo 4 Fases segundo Griffing (5)

Reações	Caráter	Composição		Temperatura (°C)
		%C	%Cr	
$L + M_{23}C_6 = \alpha + M_7C_3$	Peritética Tipo II	3,7	60	1415
$L + \alpha = \gamma + M_7C_3$	Peritética Tipo II	2,4	34	1275
$L + M_7C_3 = \gamma + M_3C$	Peritética Tipo II	4,1	14	1162

Nota-se em relação à proposição de Bungardt et alli (4) duas diferenças principais. No diagrama de Griffing et alli (5) não há coexistência de austenita e  $M_{23}C_6$ , já que este carboneto é eliminado

pela reação a  $1415^{\circ}\text{C}$ . A observação do equilíbrio  $\gamma\text{-M}_{23}\text{C}_6$  por Bungardt et alli (4) é atribuída por Grigging et alli (5) a transformações no estado sólido durante o resfriamento da amostra. A segunda diferença é que os autores verificaram a existência do equilíbrio austenita-grafita, para pequenas porcentagens de cromo. Ocorreria, segundo Griffing et alli (5), a reação:  $\text{L} + \text{M}_3\text{C} = \gamma + \text{Grafita}$ .

Jackson (6) obteve a projeção da curva líquidus mostrada na Figura 2.7 e que vem sendo utilizada por um grande número de pesquisadores envolvidos com ligas Fe-Cr-C para aplicações comerciais.

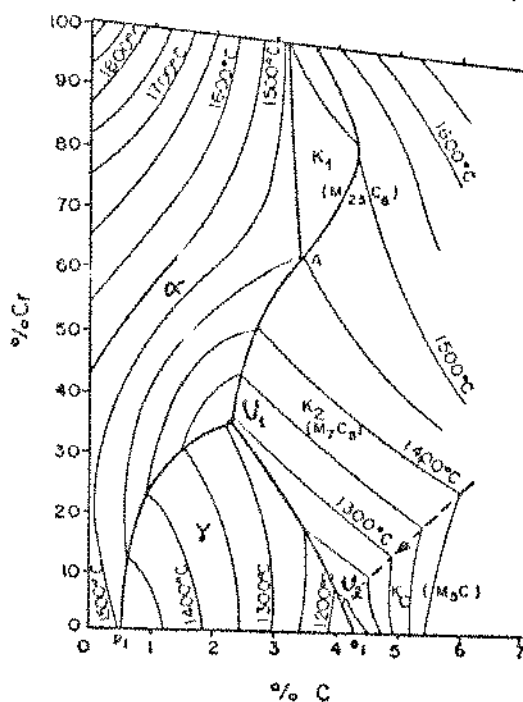


Figura 2.7 - Superfície Liquidus do Sistema Ternário Fe-Cr-C proposta por Jackson (6)

A Tabela 2.4 apresenta as reações envolvendo 4 fases.

Tabela 2.4 - Reações Envolvendo 4 Fases segundo Jackson (6)

Reações	Caráter	Composição		Temperatura (°C)
		%C	%Cr	
$\text{L} + \text{M}_{23}\text{C}_6 = \alpha + \text{M}_7\text{C}_3$	Peritética Tipo II	3,4	61,5	1449
$\text{L} + \alpha = \gamma + \text{M}_7\text{C}_3$	Peritética Tipo II	2,3	35	1292
$\text{L} + \text{M}_7\text{C}_3 = \gamma + \text{M}_3\text{C}$	Peritética Tipo II	4,1	5	1184

Jackson, do mesmo modo que Griffing (5), não constatou o equilíbrio entre  $M_{23}C_6$  e austenita proposto por Bungardt (4).

Verifica-se na Figura 2.7 que Jackson não considera o equilíbrio austenita-grafita, observado por Griffing (5), e sim austenita- $M_3C$ . Provavelmente tal fato levou este autor a designar como metaestável o sistema Fe-Cr-C obtido.

A figura 2.8 mostra a superfície líquidus do sistema Fe-Cr-C, obtida por Thorpe e Chicco (7).

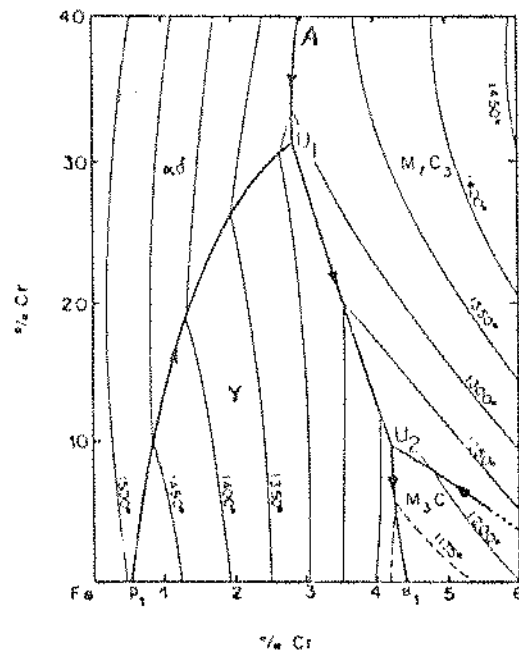


Figura 2.8 - Superfície Liquidus do Sistema Ternário Fe-Cr-C proposta por Thorpe e Chicco (7)

A Tabela 2.5 apresenta as reações envolvendo 4 fases, observadas por estes autores.

Tabela 2.5 - Reações envolvendo 4 Fases segundo Thorpe e Chicco (7)

Reações	Caráter	Composição		Temperatura (°C)
		%C	%Cr	
$L+Y = \alpha+M_7C_3$	Peritética Tipo II	2,81	31,7	1289
$L+M_7C_3 = \gamma+M_3C$	Peritética Tipo II	4,22	9,73	1183

A superfície liquidus determinada por Thorpe e Chicco assemelha-se àquela devida a Jackson.

Verifica-se, por outro lado, na Figura 2.8, que a linha  $U_1-U_2$  está deslocada para teores mais elevados de carbono em relação a mesma linha da Figura 2.7.

Existem ainda duas diferenças importantes. A linha  $A-U_1$  na Figura 2.7 indica uma reação peritética monovariante, enquanto que na Figura 2.8 indica uma reação eutética monovariante. A segunda diferença é que a linha que chega em  $U_2$  na Figura 2.7 vem de teores de alto cromo e na Figura 2.8 ela vem de teores baixos em cromo.

Devido à importância do sistema Fe-Cr-C são apresentados, na Tabela 2.6, os resultados obtidos pelos diversos autores em termos de composições e temperaturas para as reações envolvendo 4 fases, na região rica em ferro.

Tabela 2.6 - Composições e Temperaturas das Reações Envolvendo 4 Fases

Reação	Composição		Temperatura (°C)	Autor
	%C	%Cr		
$L+\alpha = \gamma+M_{23}C_6$	2,7	32	1275	Bungardt et alli (4)
$L+\alpha = \gamma+M_7C_3$ (Peritética Tipo II)	2,4	34	1275	Griffing et alli (5)
	2,4	34	1292	Jackson (6)
	2,81	31,7	1289	Thorpe e Chicco (7)
$L+M_7C_3 = \gamma+M_3C$ (Peritética Tipo II)	3,8	8	1177	Bundardt et alli (4)
	4,1	14	1162	Griffing (5)
	4,1	0	1184	Jackson (6)
	4,22	9,7	1183	Thorpe e Chicco (7)

A diferença mais notável entre os resultados apresentados na Tabela 2.6, refere-se ao equilíbrio proposto por Bungardt, ( $L+\alpha = \gamma+M_{23}C_6$ ) em contraposição ao equilíbrio  $L+\alpha = \gamma+M_7C_3$ , observado experimentalmente pelos demais autores. Entretanto, revisões de Rivlin (8)

e Minkoff (11) admitem a primeira reação como correspondente ao equilíbrio de fases no sistema Fe-Cr-C.

Destaca-se também na Tabela a grande dispersão dos teores de cromo atribuídos a formação de  $M_7C_3$ .

Em trabalhos de caráter tecnológico (12, 13, 14) a superfície líquida proposta por Jackson é a mais utilizada.

### - Sequência de Solidificação e Microestruturas

Na Figura 2.9 indicam-se diversas ligas, sobre a superfície líquida proposta por Jackson (6). Descrevem-se, a seguir, as sequências de solidificação destas ligas e as microestruturas resultantes.

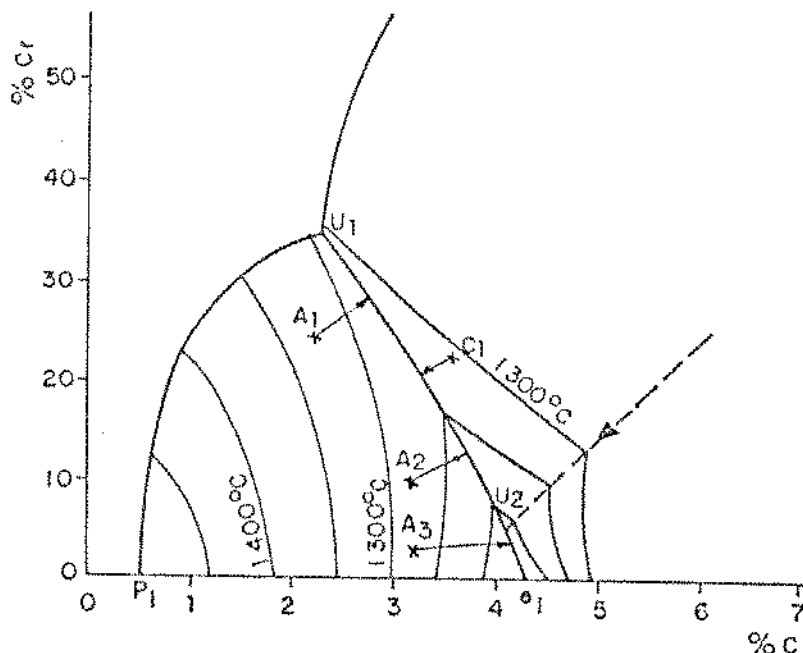


Figura 2.9 - Superfície Liquidus do Sistema Fe-Cr-C Mostrando Esquemáticamente o Caminho de Solidificação de algumas Ligas

#### . LIGA A1:

A solidificação inicia-se com a formação de austenita. O líquido se enriquece em carbono e cromo até atingir a linha  $U_1-U_2$ , quando começa a ocorrer a reação eutética monovariante  $L = \gamma + M_7C_3$ . Esta reação prossegue, com a composição do líquido seguindo a calha em direção a  $U_2$ , até o líquido se esgotar. A microestrutura será cons

tituída de dendritas de austenita e eutético  $\gamma/M_7C_3$ .

. LIGA A2:

A solidificação desta liga começa com a formação de austenita e prossegue, da mesma maneira que a anterior, com a reação eutética ao longo da calha  $U_1-U_2$ . Havendo líquido suficiente a composição atinge o ponto  $U_2$ , ocorrendo a reação peritética tipo II,  $L+M_7C_3 = \gamma+M_3C$ .

A microestrutura resultante desta sequência de solidificação seria constituída de:  $\gamma$  primária, eutético  $\gamma + M_7C_3$  e  $\gamma + M_3C$ , resultantes da reação peritética. Eventualmente todo o  $M_7C_3$  poderia ser consumido pela reação peritética resultando em uma microestrutura contendo austenita (primária: do eutético, e do peritético) e  $M_3C$ .

Havendo líquido remanescente após o consumo de todo o  $M_7C_3$ , a solidificação se completaria através da reação eutética ao longo da calha  $U_2 - e_1$ :  $L = \gamma + M_3C$ . A microestrutura resultante desta última reação é tipicamente ledeburítica.

Segundo Thorpe e Chicco (9), a reação  $L + M_7C_3 = \gamma + M_3C$  seria bloqueada logo no início pela camada de  $M_3C$  formada, pois a reação, para prosseguir, envolveria a difusão de cromo e carbono através do  $M_3C$ . Desta forma, a solidificação se completaria com a transformação do líquido em  $\gamma + M_3C$ , com a típica morfologia de ledeburita (9).

Além das reações monovariantes peritética e eutética acima descritas, alguns autores (9, 10) propõem reações no estado sólido como responsáveis pela formação do  $M_3C$ .

. LIGA A3:

A solidificação se inicia com a formação de austenita até que o líquido atinja a composição da calha  $U_2e_1$ , onde a solidificação prossegue com a formação do eutético  $\gamma + M_3C$ , até seu término (9). A microestrutura resultante é formada de dendrita de  $\gamma$  e ledeburita.

. LIGA C1:

A solidificação se inicia com a formação de carbonetos primários na forma de prismas hexagonais de  $M_7C_3$ , muitas vezes com um orifício no centro. A composição do líquido se desloca até a calha U1-U2 onde a solidificação prossegue com a formação de eutético, eventualmente atingindo a composição da reação U2. A microestrutura será composta de carbonetos primários e eutético  $\gamma/M_7C_3$ .

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS - Capítulo 2

- (1) METALS Handbook, Vol. 8, 1976, 9<sup>th</sup> ed., American Society for Metals, pp.
- (2) CHICCO, B. & THORPE, W.R. - "Experimental Determination of Austenite Phase Boundaries of the Fe-C System". Metallurgical Transactions A, Vol. 13 A, 1982, pp.1293-1297.
- (3) CHIPMAN, J. Metallurgical Transactions, Vol. 3, 1972, pp. 55-63, citado na Ref. 2.
- (4) BUNGARDT, K.; KUNZE, E. & HORN, E. - "Untersuchung über den Aufbau des Systems Eisen-chrom-kohlenstoff". Arch. für Eisenhüttenwesen, Vol. 29, nº 3, März, 1958, p.193 - 203.
- (5) GRIFFING, N.R., FORGENG, W.D.; & HEALY, G.V. - "C-Cr-Fe liquidus surface". Transactions AIME, Vol. 224, 1962, pp. 148-159.
- (6) JACKSON, R.S. - "The austenite liquidus surface and constitutional diagram for the Fe-Cr-C metastable system". Journal of the Iron and Steel Institute, Vol. 208, 1970, pp. 163-167.
- (7) THORPE, W.R. & CHICCO, B. - "The Fe-rich corner of the metastable C-Cr-Fe liquidus surface". Metall. Transactions A., Vol. 16A, pp. 1541-1549.
- (8) RIVLIN, V.G. - "Critical review of constitution of carbon-chromium-iron and carbon-iron-manganese system". International Metals Reviews, Vol. 29, nº 4, 1984, pp. 229-327.



- (9) THORPE, W.R. & CHICCO, B. - "On the formation of duplex eutectic carbides in commercially important white irons". Materials Science and Engineering, Vol. 51, 1981, pp. 11-19.
- (10) POWELL, G.L.F. - "Morphology of eutectic  $M_3C$  and  $M_7C_3$  in white iron castings". Metals Forum, Vol. 3, nº 1, 1980, pp. 37-42.
- (11) MINKOFF, I. The Physical Metallurgy of Cast Iron. Wiley-Interscience Publication 1983.
- (12) MARATRAY, F. "Choice of appropriate compositions for chromium-molybdenum white irons". Transactions AFS, Vol. 17, 1971, pp. 121-124.
- (13) PARKS, J.L. "Characteristics of as-cast and subcritically heat-treated high-chromium-molybdenum white irons for thick-section castings". Transactions AFS, Vol. 97, 1978, pp. 93-102.
- (14) GOOSENS, L.J.M., CARPINETTI COSTA, P.H. & SOUZA SANTOS, A.B. - "Observações sobre as influências do teor de carbono em ferros fundidos brancos com 15% Cr e 3% Mo". Apresentado no XXXIII Congresso Anual da ABM, São Paulo, julho 1978.

- ASPECTOS CARACTERÍSTICOS DOS MICROCONSTITUINTES FORMADOS NA SOLIDIFICAÇÃO DOS FERROS FUNDIDOS BRANCOS DE ALTO CROMO

- Austenita Primária

A austenita primária solidifica-se na forma de dendritas. Ocorre refinamento das dendritas com o aumento do teor de carbono. Este efeito foi observado por Goosens et alli (1) em ligas de 15% de cromo e carbono entre 2,4 e 2,8%, tendo sido atribuído à diminuição do intervalo de solidificação com o aumento do teor de carbono.

A porcentagem de cromo na austenita primária aumenta com o aumento da relação %Cr/%C, como mostra a Figura 3.1 (2). A equação 3.1 expressa este aumento com um desvio padrão de 2,11% (2):

$$\%Cr = 1,95 (\%Cr/\%C) - 2,47 \quad (\text{Eq. 3.1})$$

A elevação do teor de cromo na matriz traz como consequência o aumento da temperabilidade do material e o abaixamento da temperatura de início de formação da martensita ( $M_s$ ).

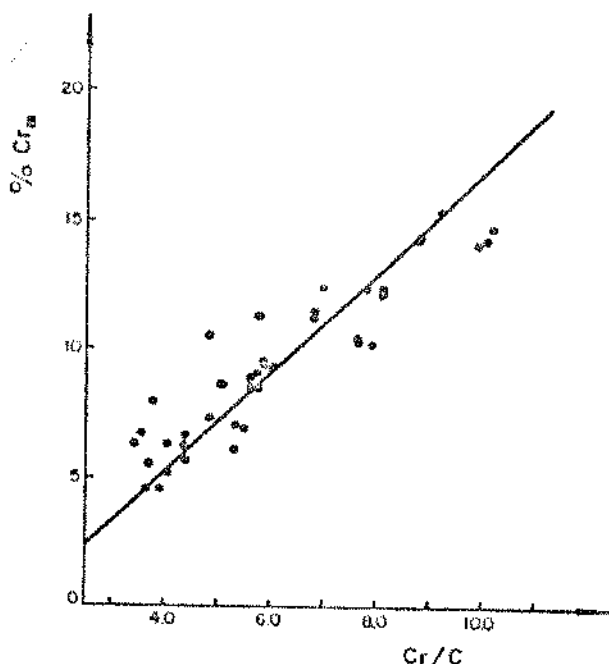


Figura 3.1 - Efeito da Relação %Cr/C no Teor de Cromo da Matriz (2)

A Figura 3.2 mostra os perfis de concentração de cromo, carbono e silício obtidos por microsonda eletrônica numa dendrita de austenita para uma liga com 17,6% de cromo, 2,0% de carbono, 0,48% de silício, 0,02% de fósforo e 0,02% de enxofre (3). Verifica-se o aumento dos teores de cromo e carbono à medida em que se passa do centro para a periferia da dendrita. Nas regiões adjacentes aos carbonetos ocorre queda nos teores destes elementos. O aumento inicial dos teores de cromo e de carbono poderia ser explicado com base na sequência de solidificação desta liga.

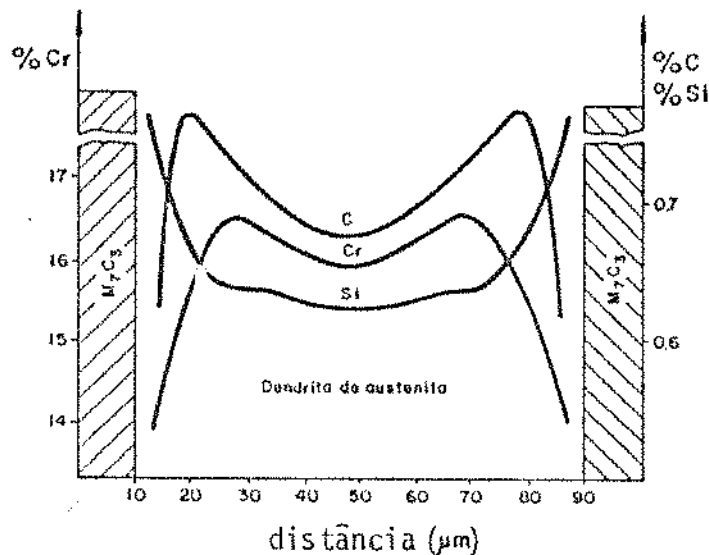


Figura 3.2 - Perfis de Distribuição de Cromo, Carbono e Silício na Dendrita de Austenita

Com o abaixamento da temperatura, o sólido e o líquido em equilíbrio se enriquecem em soluto (Figura 3.3a), levando à formação de camadas de austenita cada vez mais ricas em cromo e carbono. Não havendo tempo para homogenização total da dendrita, aparece um gradiente de soluto, ou seja, uma estrutura "zonada", como ilustrado na Figura 3.3b.

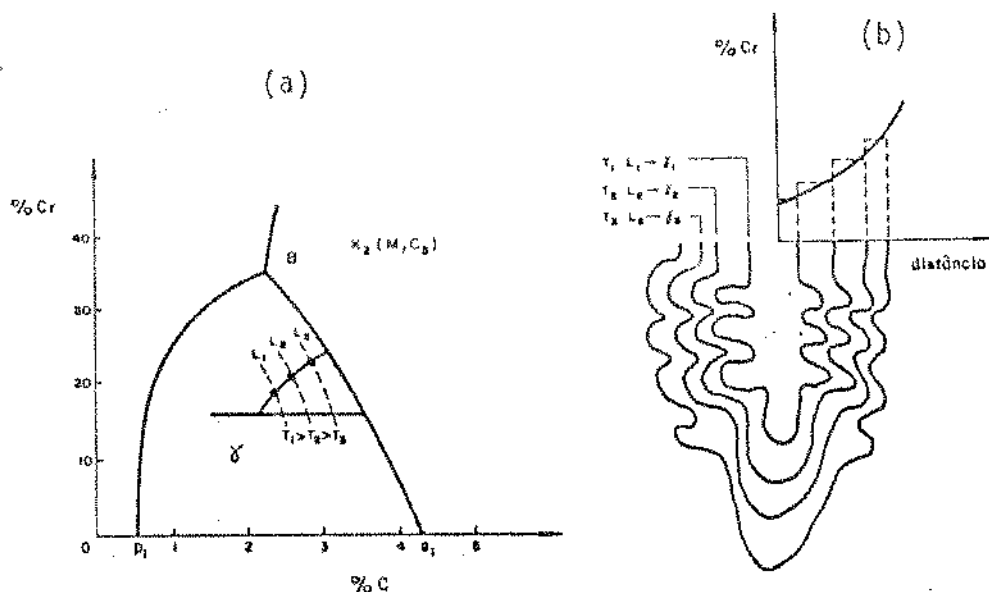


Figura 3.3 - Esquema de Solidificação de uma Dendrita Primária de Austenita no Sistema Fe-Cr-C.  
 (a) Caminho de Solidificação;  
 (b) Formação de Camadas com Teores Crescentes de Cromo.

O decréscimo dos teores de cromo e carbono observados na proximidade dos carbonetos eutéticos, mostrado na Figura 3.2, não é comentado pelo autor (3). Entretanto, poderia ser explicado pela difusão destes elementos para o carboneto durante o resfriamento, no estado sólido. O abaixamento do teor de carbono no contorno das dendritas poderia ainda ser intensificado pela concentração de silício nesta mesma região (Fig. 3.2), aumentando a atividade de carbono.

Na Figura 3.4 apresentam-se os perfis de concentração para o fósforo e enxofre. Estes dois elementos, bem como o silício, são rejeitados na solidificação tanto pela austenita quanto pelo carboneto, o que explica a abrupta elevação do teor destes elementos próximo da interface austenita/carboneto na região do líquido residual.

Os elevados teores de silício e fósforo, bem como os reduzidos teores de cromo e carbono na interface austenita/carboneto, mostrados nas Figuras 3.2 e 3.4 contribuem para a ocorrência de produtos de transformação da austenita por difusão nestas regiões, em ligas brutas de solidificação (3, 4).

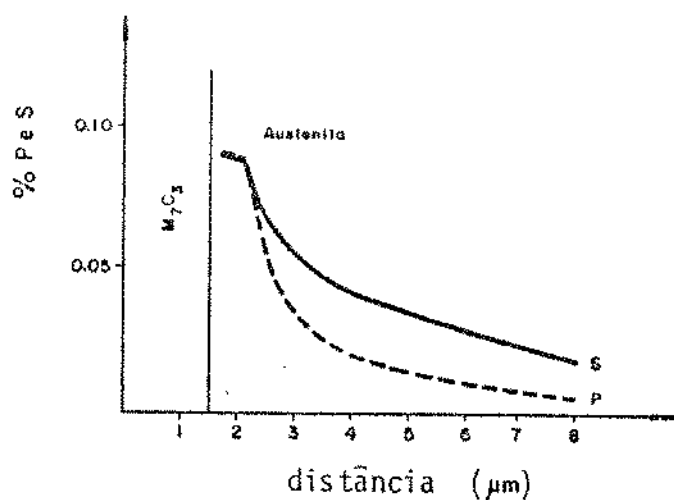


Figura 3.4 - Perfis de Distribuição de Enxofre e Fósforo na Dendrita de Austenita (3)

A análise de uma liga, próxima da composição eutética, com 17,9% de cromo, 3,29% de carbono, 0,76% de silício, 0,029% de enxofre e 0,045% de fósforo (3) resultou em perfis semelhantes aos mostrados na Figura 3.2. Da mesma maneira que no caso anterior as menores concentrações destes elementos foram observadas nas regiões adjacentes aos carbonetos, sugerindo novamente que tenha ocorrido difusão para os carbonetos eutéticos.

#### - Eutético Austenita - $M_7C_3$

A morfologia do eutético é motivo de controvérsia.

Segundo Maratray e Nanot (2) a quantidade de austenita primária formada na solidificação determina a microestrutura do eutético. Segundo estes autores, quando a fração volumétrica de austenita primária é elevada, o carboneto tende a "segregar" ao longo dos contornos de grão. Esta microestrutura corresponde a de um eutético divorciado, no qual a fase austenita do eutético se deposita sobre a austenita primária, ficando o carboneto na forma de plaquetas alongadas.

Estê comportamento é observado em outros sistemas sempre que a fração volumétrica da fase primária é elevada (5, 6) como por exemplo nos aços 6%Cr, 1%C, 1%Mo, onde podem formar-se filmes contínuos de carbonetos (7). Se a fração volumétrica de carbonetos atinge 20 a 30%, o eutético passa a apresentar carbonetos lamelares que se estendem até a austenita primária a partir de pontos situados no centro dos espaços interdendríticos (2). Esta morfologia do eutético poderia ser descrita como células ou colônias eutéticas. Uma terceira morfologia descrita por Maratray ocorre em ligas nas quais a austenita não condiciona a formação do eutético, como em ligas próximas da composição eutética. Maratray (2) descreve estas estruturas como lamelares.

Jackson (8), bem como Dodd e Parks (9) classificam a morfologia do eutético  $\gamma$ - $M_7C_3$  como descontínua em comparação com a do eutético  $\gamma$ - $M_3C$ . Estes autores atribuem a esta diferença de morfologia as melhores propriedades de impacto dos ferros fundidos brancos de alto cromo em relação aos ferros fundidos brancos comuns.

Entretanto a remoção da austenita por ataque profundo permitiu (10, 11) a observação direta da estrutura de carbonetos eutéticos com microscópio eletrônico de varredura. Verificou-se que o carboneto é interconectado dentro de cada célula eutética e interpenetra-se com a austenita de forma muito semelhante ao silício do eutético em ligas Al-Si modificadas, como mostra o esquema da Figura 3.5 (13).



Figura 3.5 - Morfologia dos Eutéticos Austenita-Cementita ( $M_3C$ ) e Austenita ( $M_7C_3$ ) (13)

Matsubara (12), estudando a morfologia do eutético  $\gamma\text{-M}_7\text{C}_3$ , através de solidificação direcional, observou que em ligas ligeiramente hipoeutéticas a colônia eutética apresentava, na sua região central, carbonetos globulares, seguindo-se uma região de carbonetos na forma de fitas e, no contorno da colônia, uma região de carbonetos grossos. Em ligas com 30 e 40% de cromo os carbonetos globulares substituíam a maior parte dos carbonetos na forma de fitas (12). Nas ligas hipereutéticas, o centro da colônia era ocupado por um carboneto primário hexagonal e o restante da configuração da colônia era semelhante à das ligas eutéticas. As colônias observadas em seção transversal apresentavam glóbulos ou fitas. Ao serem observadas num plano paralelo à direção de crescimento os carbonetos revelavam-se como bastonetes ou prismas de seção hexagonal correspondendo aos glóbulos e plaquetas recurvadas, correspondendo às fitas.

O mesmo autor (12) verificou que o aumento do teor de cromo de 15 para 30% levou a uma diminuição do diâmetro da célula eutética e simultaneamente à diminuição do espaçamento entre carbonetos na borda da célula eutética, como mostram as Figuras 3.6 e 3.7. Estes dois efeitos ocorrem devido à diminuição do intervalo de solidificação eutética. Não se aplica o aumento posterior das variáveis medidas com a elevação do teor de cromo para 40%.

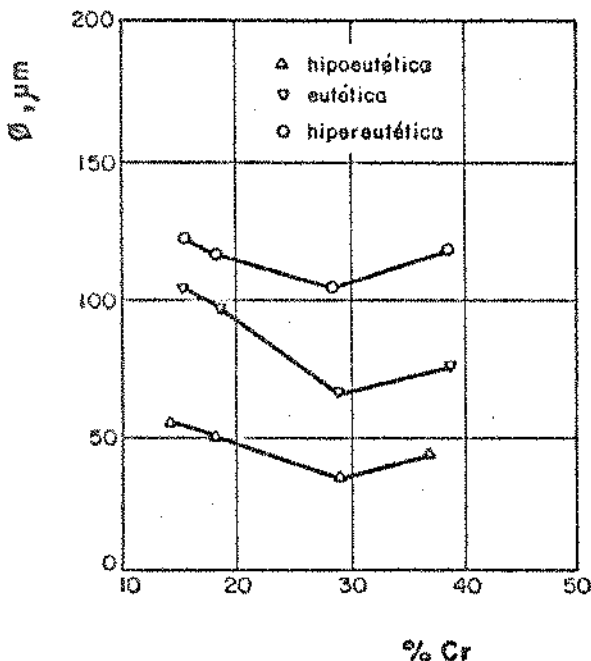


Figura 3.6 - Efeito do Teor de Cromo no Diâmetro da célula eutética ( $\varnothing$ ) (12)

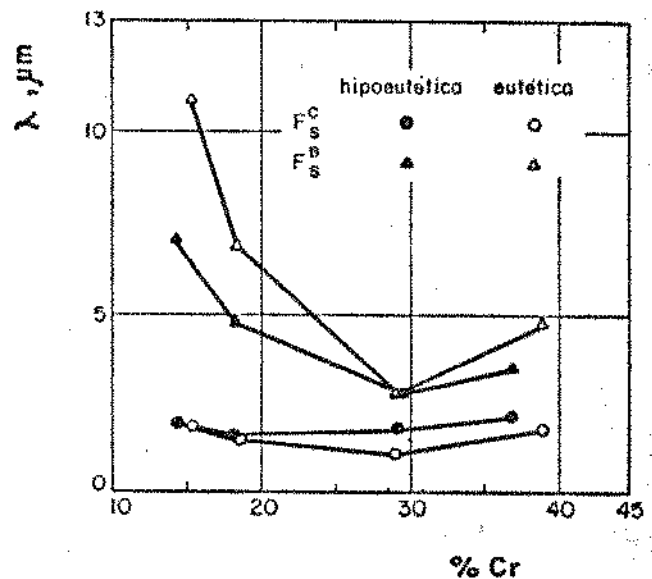


Figura 3.7 - Efeito do Teor de Cromo no Espaçamento entre carbonetos ( $\lambda$ ):  
 $F_S^C$  - no centro;  $F_S^B$  - no contorno da célula eutética (12)

Embora Matsubara não tenha discutido o efeito do carbono, as suas medidas experimentais, apresentadas nas Figuras 3.6 e 3.7, permitem concluir que a elevação do teor de carbono aumenta o diâmetro da colônia eutética, bem como a distância entre carbonetos no contorno da célula.

Hoffmeister (13) mediu o comprimento de carbonetos eutéticos em ligas contendo 3% de carbono, 14% de cromo e 0,35% de molibdênio, para diversas distâncias em relação à superfície de peças espessas. Verificou que com o aumento desta distância maiores se tornavam o comprimento dos carbonetos e simultaneamente o espaçamento entre braços secundários de dendritas. Isto sugere que o maior comprimento dos carbonetos devia-se ao maior espaço para o desenvolvimento das células eutéticas.

Outros autores verificaram que a morfologia do eutético era tanto mais refinada quanto maior a velocidade de resfriamento (1, 11).

Nota-se, na análise da literatura, que existem três abordagens distintas, todas refletindo uma parcela dos fenômenos que condicionam a morfologia do eutético. Uma abordagem, devida a a Maratray (2) e Hoffmeister (13), baseia-se na partição do espaço durante a solidificação. Deste ponto de vista, o volume de austenita e sua frequência de ramificação permitem um maior ou menor crescimento do agregado eutético. Outra abordagem atribui mudanças de forma do eutético a diferenças de composição química das ligas; em particular ao efeito do teor de cromo refinando o eutético  $M_7C_3$  (12). Por fim, atribui-se a maiores velocidades de resfriamento o efeito de refino da estrutura eutética (1, 11).

#### - Fração Volumétrica de Carbonetos Eutéticos

À medida que se eleva a porcentagem de carbono ou de cromo aumenta a fração volumétrica de eutético e conseqüentemente a fração volumétrica de carbonetos na estrutura. A fração volumétrica de carbonetos formados na solidificação influencia a resistência ao desgaste abrasivo. Segundo Zum-Gahr (14) o aumento da fração volumétrica de carbonetos leva a uma progressiva melhoria da resistência ao des-



gaste com um máximo próximo de 30% em volume de carbonetos. Esse efeito seria devido à crescente proteção da matriz metálica, pelos carbonetos, até cerca de 30% em volume; a partir deste ponto passaria a predominar a fragilidade intrínseca dos carbonetos, levando à diminuição da resistência ao desgaste. O efeito da fração volumétrica de carbonetos na resistência ao desgaste dos ferros fundidos brancos com altos teores de cromo levou a que se buscassem relações empíricas entre a composição química e a fração volumétrica de carbonetos.

Maratray e Nanot (2) determinaram a equação 3.2 utilizando metalografia quantitativa clássica, em 42 ligas, com carbono entre 2,2 e 4,2%; cromo entre 12 e 32%; molibdênio até 2% e relações %Cr/%C entre 5 e 10.

$$V_{VK} = 12,33 (\%C) + 0,55 (\%Cr) - 15,2 \quad (\text{Eq. 3.2})$$

Em trabalho posterior (15) os mesmos autores determinaram uma equação semelhante utilizando metalografia quantitativa automática, nas mesmas faixas de composição:

$$V_{VK} = 11,3 (\%C) + 0,5 (\%Cr) - 13,4 \quad (\text{Eq. 3.3})$$

Shobolov e colaboradores (16) estudando ligas com carbono entre 2,8 e 3,2%; silício entre 0,4 e 1%; manganês entre 2 e 3% e cromo entre 16 e 20%, verificaram que a fração volumétrica de carbonetos podia ser determinada pela fórmula:

$$V_{VK} = 14,45 - 5,87 (C_e) + 2,71 (C_e)^2 \quad (\text{Eq. 3.4})$$

onde:

$$C_e = \%C + 0,3(\%Si) - 0,03(\%Mn) + 0,07(\%Ni) + 0,05(\%Cr) \quad (\text{Eq. 3.5})$$

Zun-Gahr (14) determinou, através de metalografia quantitativa automática, a fração volumétrica de carbonetos de 15 ligas, com carbono entre 1,4 e 4%, cromo entre 12 e 25%, molibdênio 2,5% e relações %C/%Cr próximas a 6.

A partir dos resultados deste autor é possível calcular a equação 3.6 que tem um erro padrão de 2 %:

$$V_{VK} = 9,6 (\%C) + 0,9 (\%Cr) - 16,7 \quad (\text{Eq. 3.6})$$

Esta equação determina menores frações volumétricas de carbonetos do que as equações 3.2 e 3.3. Esta discrepância provavelmente se deve ao fato de Maratray et al. terem empregado ligas num campo de composições mais amplo do que Zum-Gahr.

### - Composições Químicas dos Carbonetos

A Figura 3.8 mostra a variação da composição química dos carbonetos  $M_7C_3$  em função da relação Cr/C. Verifica-se que o aumento da relação %Cr/%C eleva a porcentagem de cromo no carboneto, até valores próximos da fórmula  $(Cr_5Fe_2)C_3$ . Nota-se ainda que o valor mínimo de cromo neste carboneto está próximo da fórmula  $(Cr_2Fe_5)C_3$ .

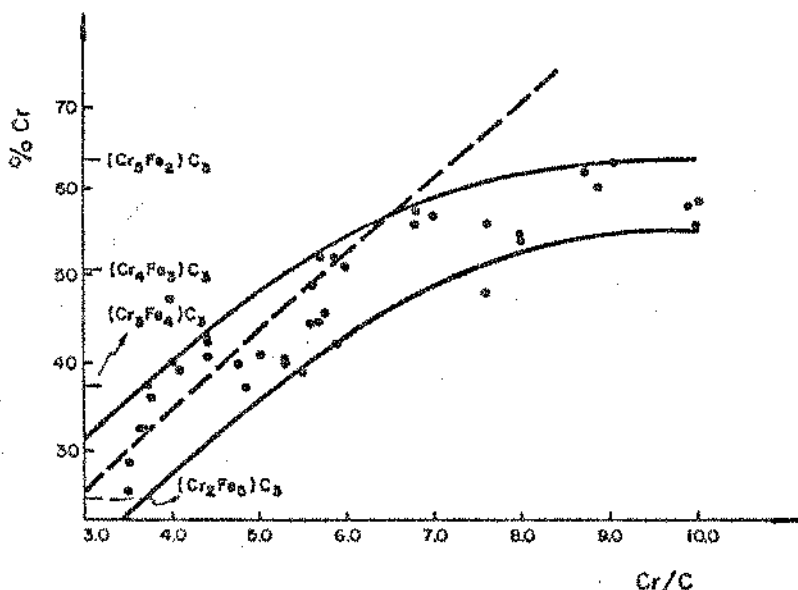


Figura 3.8 - Efeito da Relação %Cr/%C na Composição Química dos Carbonetos Eutéticos (2)

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS - Capítulo 3

- (1) GOOSSENS, L.J.M., CARPINETTI COSTA, P.H., SOUZA SANTOS, A.B. - "Observações relativas às influências do teor de carbono em ferros fundidos brancos com 15% Cr e 3% Mo", Congresso Anual da ABM, julho de 1978, São Paulo.
- (2) MARATRAY, F. & USSEGLIO-NANOT, R. - "Factors affecting the structure of chromium and chromium-molybdenum white irons". Climax Molybdenum Co., 1970, 32 p.
- (3) DUPIN, P., SAVENA, J. & SCHISSLER, J.M. "A structural study of chromium white cast irons". Transactions AFS, Vol. 154, 1982, pp. 711-718.
- (4) CARPINETTI COSTA, P.H. "Efeito do Nióbio em Ferros Fundidos Brancos Ligados ao Cromo e Molibdênio". Dissertação de Mestrado apresentada à Escola Politécnica da USP, 1985, 110 p.
- (5) COLLINS, W.T.; MONDOLFO, L.F. "Divorced Eutectic". Transaction Metallurgical Society AIME, Vol. 233, 1965, pp. 1671-1676.
- (6) CHALNERS, B. Principles of Solidification. New York, John Wiley & Sons, 1964.
- (7) DIESBOURGH, D.E. & BORIK, F. - "Optimizing abrasion resistance and toughness in steels and irons for the mining industry". Materials for the Mining Industry, 1974, pp. 15-41.
- (8) JACKSON, R.S. - "Metallurgical and production aspects of high chromium cast irons for abrasion resisting applications". British Foundryman, Vol. 67, nº 2, pp.34-41.

- (9) DODD, J. & PARKS, J.L. - "Factors affecting the production and performance of thick section high chromium molybdenum alloy iron castings - part I: metallurgical considerations", AFS International Cast Metals Journal, Sept. 1980, pp. 47-58.
- (10) MARIANO R., VSCHÖN, C.G. - "Morfologia de carbonetos pró-eutéticos e eutéticos em ligas Fe-Cr-C". Apresentado no X Colóquio de Microscopia Eletrônica, São Paulo, 1985
- (11) POWELL, G.L.F. - "Morphology of eutetic  $M_3C$  and  $M_7C_3$  in white irons castings". Metals Forum, Vol. 3, nº 1, 1980, pp. 37-42.
- (12) MATSUBARA, Y., OGI, K. & MATSUDA, K. - "Eutetic solidification of high-chromium cast iron-eutetic structures and their quantitative analysis". Transactions AFS, Vol. 72, 1981, pp. 183-196.
- (13) BARTHEL, A., HOFFMEISTER, H. & SCHURMANN, E. - "Einfluss der chemischen Zusammensetzung und der Abkühlungsbedingungen auf den Gefugezustand von Gusseisen mit rd. 3% C und 14% Cr für Walzen". Archiv für das Eisenhüttenwesen, Vol. 45, nº 11, 1974, pp. 795-801.
- (14) ZUM GAHR, K.H., & ELDIS, G.T. - "Abrasive wear of white cast irons". Wear, Vol. 64, 1980, pp. 175-194.
- (15) MARATRAY, F., POULATON, A. & RABBE, P. "Contribution a l'etude des alliages Fe-Cr-C-Mo". In: Bulletin du Cercle d' Etudes des Métaux. Saint-Etienne, 1973, pp.11-54. Citado na referência 4.

- (16) SHOBOLOV, E.V., et alii. "Predicting the properties of chromium cast irons on the basis of the carbon equivalent". Metalovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov, n<sup>o</sup> 7, 1984, pp. 16-18.

CAPÍTULO 4- EFEITO DA ADIÇÃO DO MOLIBDÊNIO NA MICROESTRUTURA DE SOLIDIFICAÇÃO DAS LIGAS Fe-Cr-C COM ALTO CROMO

A grande maioria dos estudos referentes ao efeito de outros elementos nos ferros fundidos brancos com alto cromo concentra-se na ação destes elementos na temperabilidade (1 -5 ). Isto se deve ao fato de os ferros fundidos brancos com alto cromo serem tradicionalmente usados em aplicações onde se exige alta resistência ao desgaste, que cai sensivelmente quando se forma perlita (6). Por outro lado, a preocupação com o efeito dos elementos químicos na microestrutura de solidificação é relevante pois a estrutura de carbonetos e a quantidade de eutético formado não podem ser modificadas pelos tratamentos térmicos convencionais.

O molibdênio tem sido muito empregado como elemento de liga nos ferros fundidos brancos com alto cromo principalmente para aumentar a temperabilidade sem elevar substancialmente a temperatura de início de formação da martensita, não levando portanto ao aumento da quantidade de austenita retida após a têmpera. Por esta razão grande número de trabalhos têm sido realizados sobre o efeito do molibdênio nos tratamentos térmicos, ao passo que são escassos os estudos do efeito do molibdênio na microestrutura de solidificação das ligas Fe-Cr-C.

-Natureza e Características das Fases Formadas

Jellinghaus (7), em um dos poucos trabalhos sobre o efeito de cromo e molibdênio na estrutura de solidificação verificou que a adição conjunta destes elementos à ligas Fe-Cr-C provocava o abaixamento da temperatura da superfície liquidus. Concluiu também que os carbonetos poderiam ser  $Mo_2C$  ou  $M_6C$ , dependendo da relação %Cr%C e do teor de molibdênio da liga, como mostra a figura 4.1.

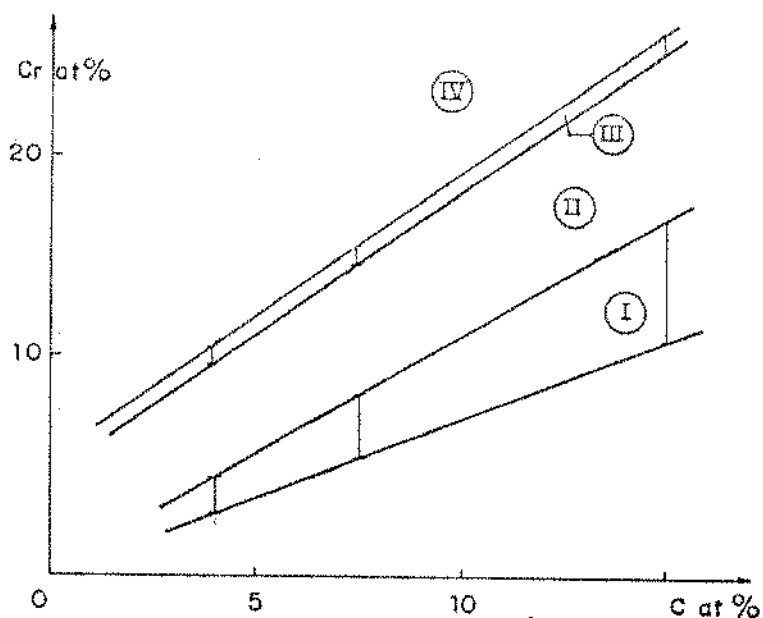


Figura 4.1 - Equilíbrio entre Fases no Sistema Fe-Cr-C-Mo a 700°C (10)

- |   |  |
|---|--|
| I) $\alpha$ , $Fe_3C$ , $Mo_2C$ , $M_7C_3$  | II) $\alpha$ , $M_7C_3$ , $Mo_2C$              |
| III) $\alpha$ , $M_7C_3$ , $Mo_2C$ , $M_6C$ | IV) $\alpha$ , $M_7C_3$ , $M_6C$ , $M_{23}C_6$ |

Nos teores de molibdênio usualmente empregados nos ferros fundidos brancos de alto cromo ocorreria, segundo Maratray (8), partição do molibdênio entre a austenita e os carbonetos ( $M_7C_3$  e  $Mo_2C$ ). A figura 4.2 indica aproximadamente a proporção em que o molibdênio se reparte entre estas fases. O autor (8) entretanto ressalta a grande dispersão dos resultados.

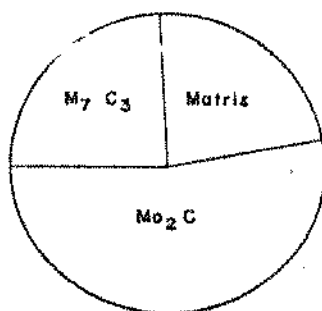


Figura 4.2 - ParticIPAção do Molibdênio entre a Austenita e o  $M_7C_3$  e  $Mo_2C$  (8)

O aumento de molibdênio na matriz em função do teor do molibdênio adicionado, segundo Maratray (8) é apresentado na figura 4.3., que corresponde à equação 4.1:

$$\%Mo_m = 0,23 (\%Mo)_{total} - 0,029 \quad (\text{eq. 4.1})$$

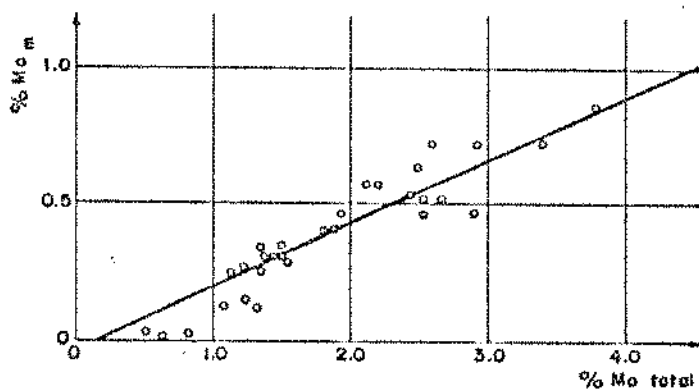


Figura 4.3 - Relação entre o Teor de Molibdênio Adicionado e o Teor de Molibdênio na Matriz (8)

A figura 4.4 mostra o aumento da concentração de molibdênio no  $M_7C_3$  em função do teor de molibdênio adicionado (8). Nota-se a grande dispersão das medidas.

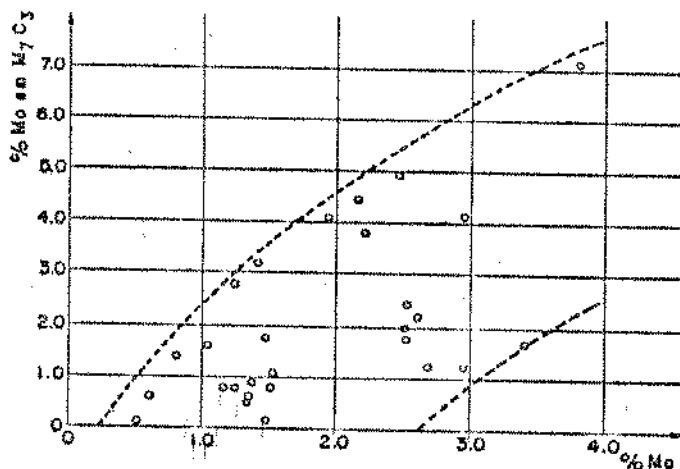


Figura 4.4 - Relação entre o Teor de Molibdênio Adicionado e o Teor de Molibdênio nos Carbonetos  $M_7C_3$



Finalmente, a figura 4.5 (8) mostra o aumento do teor de molibdênio na forma de  $\text{Mo}_2\text{C}$  em função do teor de molibdênio adicionado.

A equação que representa este aumento é:

$$\% \text{Mo}_{\text{Mo}_2\text{C}} = 0,53 (\% \text{Mo})_{\text{total}} - 0,05 \quad (\text{eq. 4.2})$$

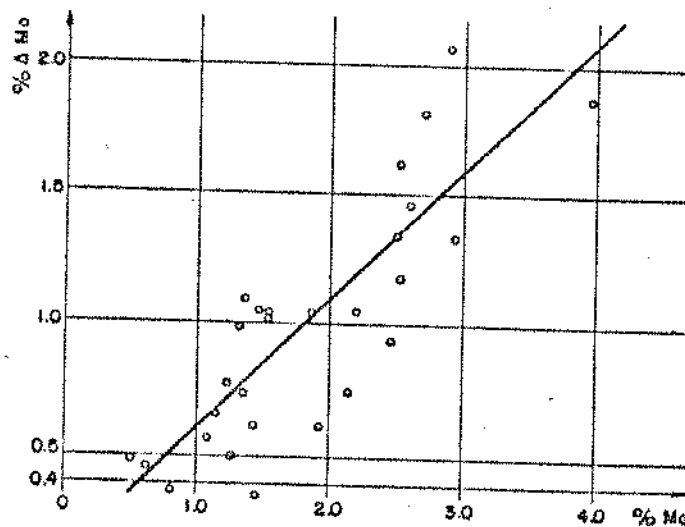


Figura 4.5 - Relação entre o Teor de Molibdênio Adicionado e o Aumento do Teor de Molibdênio na Forma de  $\text{Mo}_2\text{C}$  (8)

Em outro trabalho (9) Maratray verificou que a parcela de molibdênio na forma de carboneto  $\text{Mo}_2\text{C}$  é de 50% quando este composto constitui um eutético, mas apenas de 15% quando este ocorre na forma de partículas isoladas. A ocorrência de uma distribuição ou outra dependeria da prática de elaboração do ferro fundido.

De Mello (10) utilizando análise térmica diferencial e difração de raio X verificou em ligas com relação  $\% \text{Cr}/\% \text{C} = 5$ , que o líquido remanescente após a solidificação do eutético  $\gamma + \text{M}_7\text{C}_3$  dava origem ao carboneto  $\text{Mo}_2\text{C}$ . Já em ligas com relação  $\% \text{Cr}/\% \text{C} = 10$ , o líquido residual dava origem a carbonetos  $\text{M}_6\text{C}$ . Com estes resultados ficou evidenciado que a relação  $\% \text{Cr}/\% \text{C}$  pode condicionar os teores de molibdênio do carboneto de fim de solidificação. Em outro trabalho (11) de Mello verificou que uma liga com relação  $\% \text{Cr}/\% \text{C} = 41$

e 3% de molibdênio não apresentava  $\text{Mo}_2\text{C}$ , permanecendo o molibdênio dissolvido na matriz ferrítica e nos carbonetos  $\text{M}_7\text{C}_3$ .

Matsubara et alii (12) utilizando análise térmica diferencial em ligas eutéticas com 15 e 30% de cromo e 2,6% de molibdênio verificaram a formação de  $\text{Mo}_2\text{C}$  na solidificação do líquido residual, provavelmente segundo a reação  $L = \gamma + \text{M}_7\text{C}_3 + \text{Mo}_2\text{C}$ .

Ogi et alii (13) estudando a solidificação direcional de ligas com 15 ou 30% de cromo e 1% de molibdênio, vanádio, níquel ou silício verificaram que cromo, vanádio, níquel e silício tinham coeficiente de partição de 1,10; 1,03; 1,09 e 0,92 respectivamente, enquanto que o molibdênio tinha coeficiente de partição 0,51 entre a célula eutética e o líquido.

Analisando-se a literatura pode-se estabelecer tentativamente, qual seria a sequência de solidificação de ferro fundido branco de composição hipoeutética contendo molibdênio. A solidificação se inicia com a formação de austenita e a partição do molibdênio, cromo e carbono entre esta e o líquido, até se atingir a composição e temperatura de início de reação eutética.

A solidificação do eutético  $\gamma - \text{M}_7\text{C}_3$  levaria à rejeição de molibdênio para o banho (13) até que o líquido atingisse a temperatura e concentração de molibdênio necessárias para a solidificação de carbonetos de molibdênio. Em ligas com relação  $\% \text{Cr} / \% \text{C} = 5$  o carboneto seria  $\text{Mo}_2\text{C}$ , formado a  $1100^\circ\text{C}$  (10,13), possivelmente pela reação  $L = \gamma + \text{M}_7\text{C}_3 + \text{Mo}_2\text{C}$  (13). Em ligas com relação  $\% \text{Cr} / \% \text{C} = 10$ , o carboneto seria  $\text{M}_6\text{C}$ , formando-se entre  $1054$  e  $1133^\circ\text{C}$ , e com teores variáveis de Mo em sua constituição (10).

#### -Quantidade e Distribuição dos Carbonetos $\text{M}_7\text{C}_3$

Binner (14) estudando ligas 10% Cr, com carbono entre 2,6 e 2,8% e molibdênio entre 0 e 4%, verificou que o molibdênio não alterava a fração volumétrica de carbonetos na estrutura bruta

de fundição. Esta conclusão é corroborada pela análise estatística dos dados de fração volumétrica de carbonetos publicados por Maratray e Nanot (8).

Matsubara et alii (12) através de análise metalográfica quantitativa de ligas com 15 a 30% de cromo, solidificadas direcionalmente, mostraram que a elevação do teor de molibdênio levava ao aumento de diâmetro das colônias eutéticas, como mostra a figura 4.6, bem como ao engrossamento dos carbonetos no contorno das células eutéticas, como mostra a figura 4.7.

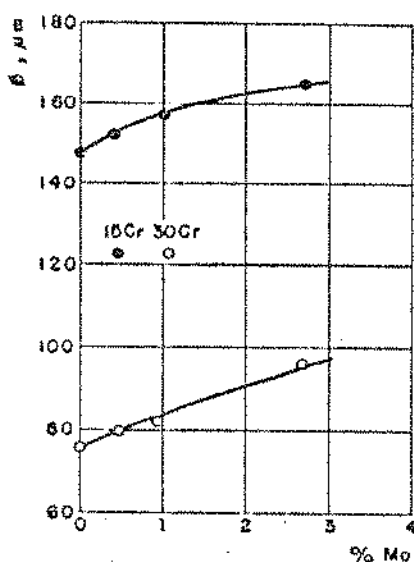


Figura 4.6 - Diâmetro da Colônia Eutética ( $\emptyset$ ) em Função do Teor de Molibdênio (12)

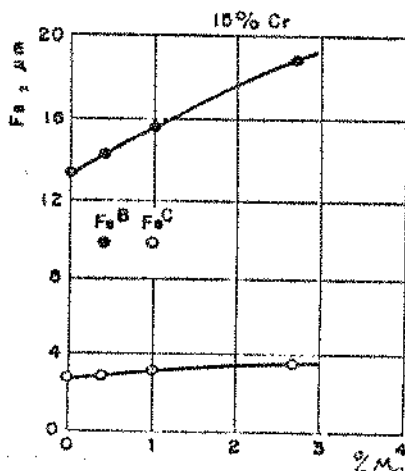


Figura 4.7 - Espaçamento entre Carbonetos ( $\lambda$ ) em Função do Teor de Molibdênio (12)

$F_S^B$  - No Contorno da Colônia;  $F_S^C$  - No Centro

Tendo verificado que o molibdênio aumenta o intervalo entre as temperaturas de início e de fim da reação eutética, os autores (12) atribuíram a este fenômeno a mudança de morfologia de eutética descrita acima.

Além do aumento do intervalo de solidificação, outros mecanismos, baseados na segregação de molibdênio para o líquido durante a solidificação do eutético, poderiam ser responsáveis pelo engrossamento dos carbonetos:

- a) O molibdênio concentrando-se na interface sólido-líquido em crescimento poderia afetar a velocidade de crescimento do carboneto, de forma análoga aos efeitos de impurezas no crescimento da grafita em ferros fundidos (16).
- b) O acúmulo de molibdênio no líquido levaria a diminuição da temperatura eutética (12, 14), reduzindo portanto o superresfriamento para o crescimento da célula eutética, com consequente engrossamento do carboneto formado.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS - Capítulo 4

- (1) CIAS, W.W. - "Austenite transformation kinetics and hardenability of heat-treated 17,5% Cr white cast irons". Transactions AFS, Vol. 79, 1974, pp. 318-328.
- (2) GUNDLACH, R.B. - Microstructure, hardness and abrasion resistance of as cast 17,5% chromium white irons". Transactions AFS, Vol. 82, 1974, pp. 309-316.
- (3) SOUZA SANTOS, A.B., COSTA, P.H.C., GOOSSENS, L.J.M. & NASCIMENTO, V.M. - "Efeito da substituição parcial do molibdênio por manganês em ferros fundidos brancos com 15% de Cr". Anais do XXXIV Congresso Anual da ABM, 1979, 20 p.
- (4) ROZHKOVA, E.V., MIKHALOVSKAYA, S.S. & TSYPIN, I.I. - "Features of phase transformations in high-chromium cast irons", Metalovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov, Vol. 4, april, 1983, pp. 29-32.
- (5) STEFANESCU, D.M. & CRACIUM, S., - "Fontes a 15% Cr aliés au Manganese et au vanadium pour pieces moulees resis-tants à l'usure par abrasion". Fonderie, Vol. 364, 1977, pp. 51-60.
- (6) DIESBOURGH, D.E. & BORIK, F. - "Optimizing abrasion resis-tance and toughness in steels and irons for the minning industry". Materials for the Minning Industry, 1974, pp. 15-41.
- (7) JELLINGHAUS, W., "Zur Kenntnis des Vierstoff-Systems Eisen chrom-Molybden-Kohlenstoff". Archiv for das Eisenhütten-wesen, Vol. 42, 1971, nº 2, pp. 133-142.

- (8) MARATRAY, F. & USSEGLIO-NANOT, R. - "Factors affecting the structure of chromium and chromium-molybdenum white irons". Climax Molybdenum Co., 32 p.
- (9) MARATRAY, F. & BECHET, S. - "Fundiciones blancas de alto contenido en cromo resistentes a la abrasion". Colada, Vol. 12, nº 9, 1979, pp. 183-192.
- (10) DE MELLO, J.D.B., & DURAND CHARRE, M. "Estrutura metalúrgica, sequências de solidificação e transformações em fase sólida de ferros fundidos brancos ao cromo". Metalurgia A.B.M., Vol. 42, nº 339, 1986, pp. 79-84.
- (11) DE MELLO, J.D.B. - "Structure metalurgiques et caracterisation de L'abrasion des Fontes Blanches au Chrom". Tese de Doutorado Grenoble, França, 1983, 141 p.
- (12) MATSUBARA, Y., OGI, K. & MATSUDA, K. - "Influence alloying of elements on the eutectic structures of high chromium cast irons". Imono, Vol. 51, nº 9, pp. 545-550.
- (13) OGI, K., NAGASAWA, Y. & MATSUDA, K. - "Behaviour of alloying elements during eutectic growth of high chromium cast irons". Imono, Vol. 9, nº 51, pp. 648-654.
- (14) BINDER, S.B. - "The role of eutectic carbide morphology on the fracture behaviour of high-chromium cast irons - I. Austenitic alloys". Canadian Metallurgical Quarterly, Vol. 24, nº 2, 1985, pp. 155-162.
- (15) ZUM-GAHR, K.H. & DOANE, D.V. "Optimizing fracture toughness and abrasion resistance in white cast irons". Metallurgical Transactions A, Vol. 11 A, 1980, pp. 613-619.
- (16) LAKELAND, K.D. & HOGAN, L.M. "Directional solidification of cast irons". In: Merchant, H.D. Recent Research on Cast Irons. London, Gordon & Breach, 1968, pp.417-448.

MATERIAIS E MÉTODOS

Elaboração das Ligas Foram elaboradas ligas base contendo 20% de cromo e 2,3% de carbono bem como 15% de cromo e 2,3% de carbono, a partir das quais foram feitas refusões para obtenção dos teores desejados de carbono e molibdênio. As composições químicas visadas encontram-se na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 Composições químicas visadas

Série	Teores de Carbono (%)	Teores de Molibdênio (%)		
15	2,3	0	1,5	2,5
	3,0	0	1,5	2,5
	3,6	0	1,5	2,5
20	2,3	0	1,5	2,5
	3,0	0	1,5	2,5
	3,6	0	1,5	2,5

Para preparação das ligas utilizou-se sucata de aço para estampagem, ferro-cromo baixo carbono, cromo metálico, ferro-molibdênio e grafita. A liga base foi elaborada em forno de indução utilizando cadinho de 250 kg com revestimento refratário a base de magnésia.

As refusões foram feitas em forno de indução em cadinho de carboneto de silício com capacidade de 2kg, superaquecendo-se a 1500-1520°C.

Utilizaram-se como corpos-de-prova copos para análise térmica fornecidos pela ECIL S/A, feitos pelo processo de moldagem em casca, com 30 mm de diâmetro e aproximadamente 50mm de altura, com um termopar de cromel-alumel disposto verticalmente, como mostra a figura 5.1.

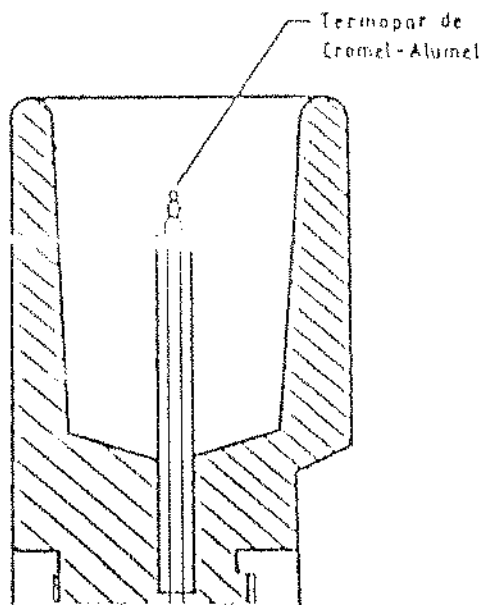


Figura 5.1 - Esquema dos Corpos-de-Prova

Os vazamentos foram feitos diretamente do cadinho de carvão de silício de maneira a permitir um bom controle de temperatura de vazamento, mantida sempre entre 1450 e 1460°C (ligas com 15% de cromo) ou 1480-1490 (ligas com 20% de cromo).

Análise Térmica As curvas de resfriamento foram obtidas em registrador Leeds Northrup com escala entre 1100 e 1400°C e se apresentam como na figura 5.2, com erro de  $\pm 5^\circ\text{C}$  em relação a  $T_y$  e  $\pm 20^\circ\text{C}$  em relação a  $T_E$  devido à menor sensibilidade deste em relação a velocidade de resfriamento.

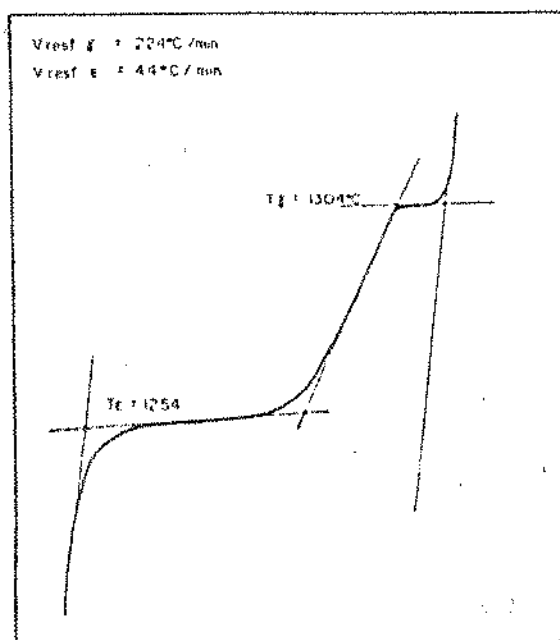


Figura 5.2 - Esquema de uma Curva de Resfriamento



Os dois patamares ( $T_{\gamma}$  e  $T_E$ ) observados nas curvas de resfriamento indicam equilíbrio entre o calor liberado mais calor latente de solidificação e o calor dissipado pelo molde. O primeiro patamar indica a formação da austenita (Temperatura do patamar de formação da austenita:  $T_{\gamma}$ ) e o segundo indica a formação do eutético (Temperatura do patamar de formação do eutético:  $T_E$ ).

Análises Químicas De cada corrida foram retiradas amostras para análise química de carbono (pinos de aproximadamente 4mm de diâmetro) e dos demais elementos ("moedas" coquilhadas com aproximadamente 30mm de diâmetro e 15mm de altura). As análises de carbono foram efetuadas em aparelho tipo Leco (análise volumétrica). As demais análises foram efetuadas por espectrometria de raios X.

Técnicas Metalográficas Para análise metalográfica foram empregadas amostras obtidas da secção transversal dos corpos de prova fundidos, logo acima da ponta do termopar, de modo a obter a melhor correlação entre microestrutura e análise térmica.

As amostras foram embutidas em resina poliéster e lixadas até grã 600. A seguir foram polidas mecanicamente com pasta de diamante até 1 micron, recebendo polimento final em alumina 0,5 micron.

Após o polimento as amostras foram atacadas quimicamente. Numa primeira etapa as amostras foram atacadas com reativo de Vilela (5ml, HCl, 1g ácido pícrico em 100 ml de álcool etílico). Este ataque delinea nitidamente os carbonetos, sem atacar a matriz austenítica, permitindo a caracterização metalográfica da liga e das fases presentes. Para a metalografia quantitativa utilizou-se um ataque que colore os carbonetos  $M_7C_3$ , aumentando o contraste entre esta fase e a austenita. O ataque empregado foi um duplo ataque eletrolítico: o primeiro ataque com ácido crômico (ácido crômico 4% em água, 6 volts, por 15 segundos) seguido de outro à base de hidróxido de potássio (5,6g de KOH em 100 ml de água, 6 volts, 4 a 10 segundos).

As medidas de metalografia quantitativa foram efetuadas na região equiaxial das amostras, ou seja a região cuja solidificação foi acompanhada pela análise térmica.

Metalografia Quantitativa A determinação das frações de micro constituintes foi feita através de contagens em grade de 25 pontos, efetuando-se 30 contagens por amostra, segundo a norma ASTM-E-562-76 (1).

Empregaram-se aumentos de 125 e 800 vezes para a determinação das frações volumétricas de austenita primária e carbonetos, respectivamente. Tais aumentos foram selecionados de modo a que dois pontos do reticulado não caísem com frequência sobre uma mesma partícula da fase cuja fração volumétrica estava sendo determinada (condição de Hilliard (2)). Os intervalos de confiança foram determinados segundo procedimento proposto pela norma de acordo com a fórmula 5.1:

$$V_v = 100 \frac{Pf}{Pg} \pm 100 \frac{LC}{Pg} \quad (\text{eq.5.1})$$

Onde:  $V_v$  = fração volumétrica da fase

Pf = número de pontos da grade que cai sobre a fase

Pg = número total de pontos de grade

LC = limite de confiança =  $2 s/n-1$

s = desvio padrão amostral

n = número de campos onde se efetuou a contagem

A contagem do número de carbonetos por comprimento de linha ( $N_L$ ), foi efetuada utilizando-se um círculo de 0,314mm de perímetro. Contou-se o número de interfaces de  $M_7C_3$  cortadas pelo círculo.

Este número foi dividido por 2, fornecendo  $N_L$  (3). O espaçamento entre braços de dendrita (EBD) foi medido alinhando-se uma escala com eixo principal das dendritas, conforme procedimento empregado

por Mondolfo (4). Foram efetuadas 30 e 10 determinações, respectivamente para  $N_L$  e EBD.

Difração de Raios X Foi efetuada difração de raios X (radiação  $Mo_{k\alpha}$ ) das amostras com o objetivo de determinar quais as fases presentes. Utilizaram-se amostras polidas bem como carbonetos extraídos por dissolução seletiva. A análise dos carbonetos extraídos por dissolução seletiva foi feita visando-se eliminar os problemas devidos a interferência da matriz. Para extração dos carbonetos utilizou-se um reagente composto de 10 ml de solução saturada de  $FeCl_3$  em álcool etílico, 10 ml de  $HNO_3$  e 3 ml de  $HCl$ , completando-se 100 ml com álcool etílico (5,6).

Dureza Determinou-se também a dureza Rockwell C das amostras, apresentando-se a média de cinco determinações.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS - Capítulo 5

- (1) ASTM Standards. "Determining Volume Fraction by Systematic Manual Point Count". Vol. II, 1982, pp. 534-562.
- (2) HILLIARD, J.E. & CAHN, J.W. "An evaluation procedures in quantitative metallography for volume fraction analysis". Transactions AIME, Vol. 221, nº 4, 1961, pp.344-352.
- (3) UNDERWOOD, E.E. "Quantitative Metallography". In: Metals Handbook, Vol. 9, 9ª ed., 1985, pp. 123-134.
- (4) MONDOLFO, L.F. & HORWATH, J.A. "Dendritic Growth". Acta Metallurgica, Vol. 10, 1962, p. 1037-1042.
- (5) MARIANO, R. & SCHÖN, C.G. "Morfologia de carbonetos pró-eutéticos e eutéticos em ligas Fe-Cr-C". Apresentado no X Colóquio de Microscopia Eletrônica. São Paulo, 1985.
- (6) POWELL, G.L.F. & LLOYD, P.G. "A deep etching technique for the examination of the carbide of high chromium cast iron in a scanning electron microscope". Metallography, Vol. 14, 1981, p. 271-274.

CAPÍTULO 6- APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS - CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS.

Os resultados serão apresentados e discutidos na seguinte ordem:

6. Caracterização das amostras, compreendendo: análise química, difração de raios X e metalografia ótica.

7. Metalografia quantitativa e análise térmica efetuada na seguinte ordem:

- Ligas com 15% de cromo sem molibdênio;
- Ligas com 15% de cromo com 1,5 ou 2,5% de molibdênio;
- Ligas com 20% de cromo sem molibdênio;
- Ligas com 20% de cromo com 1,5 a 2,5% de molibdênio;
- Efeito do teor de cromo em ligas com 1,5 ou 2,5% de molibdênio;
- Resumo

6. Caracterização das Amostras

Análises Químicas A tabela 6.1 apresenta os resultados das análises químicas de carbono, cromo e molibdênio. Os teores de manganês e silício foram analisados nas ligas bases apresentando valores inferiores a 0,4% para ambos os elementos. Da mesma forma os teores de fósforo e enxofre nas ligas bases foram de 0,01% e 0,02%, respectivamente.

Tabela 6.1 Composição química das amostras (% em peso)

LIGA	%C	%Cr	%Mo
15-2,3-0	2,25	15,4	0
15-2,3-1,5	2,21	15,7	1,3
15-2,3-2,5	2,24	15,3	2,4
15-3,0-0	2,94	16,0	0,0
15-3,0-1,5	2,94	15,5	1,3
15-3,0-2,5	2,99	15,4	2,2
15-3,6-0	3,52	16,0	0,0
15-3,6-1,5	3,43	15,2	1,5
15-3,6-2,5	3,65	15,0	2,3
20-2,3-0	2,28	20,2	0
20-2,3-1,5	2,20	20,7	1,6
20-2,3-2,5	2,20	20,0	2,5
20-3,0-0	2,95	19,9	0,0
20-3,0-1,5	3,01	21,0	1,5
20-3,0-2,5	3,09	20,3	2,8
20-3,6-0	3,44	20,2	0,0
20-3,6-1,5	3,55	20,5	1,5
20-3,6-2,5	3,46	20,7	2,7

Macroestrutura Em todas as amostras observou-se uma pequena região coquilhada (1mm), seguida de uma zona colunar de aproximadamente 10mm e de uma região equiaxial com cerca de 5mm. Nas condições experimentais empregadas não se notou correlação entre a extensão dessas regiões e a composição química das amostras.

MICROESTRUTURA. LIGAS SEM MOLIBDÊNIO. As amostras com 2,3 e 3,0% de carbono são hipoeutéticas tanto para 15 quanto para 20% de cromo, como mostram as micrografias da figura 6.1.

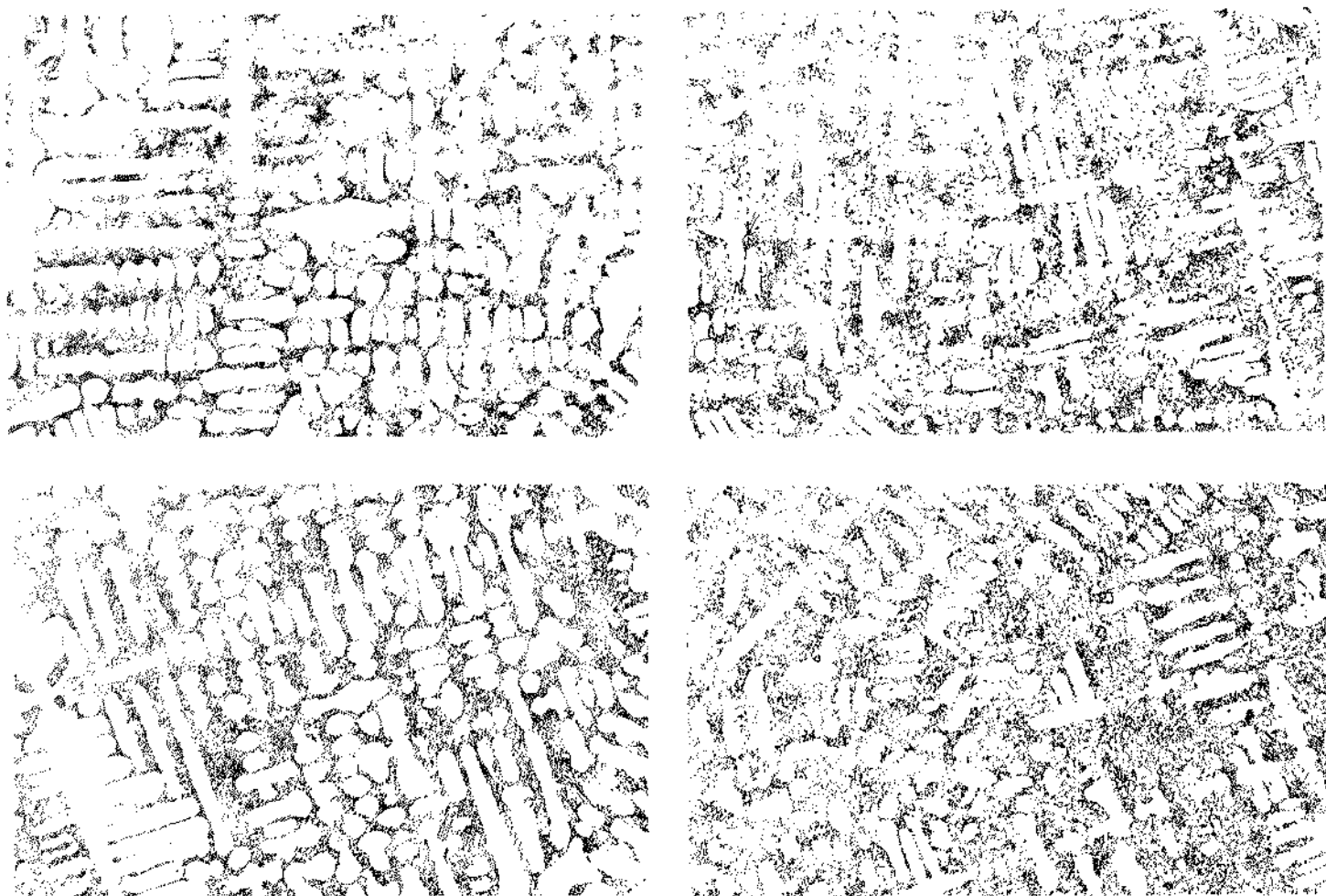


Figura 6.1 - Micrografia das amostras 15-2,3-0 e 15-3,0-0 ao alto, e amostras 20-2,3-0 e 20-3,0-0 abaixo. Ataque eletrolítico 100X.

Nota-se na figura 6.1 a presença de dendritas primárias de austenita e o eutético  $\gamma/M_7C_3$ . Verifica-se também o aumento da quantidade de eutético ao se elevar o teor de carbono de 2,3 para 3,0.

A figura 6.2 evidencia o aspecto dos carbonetos na região colunar cuja morfologia corresponde ao carboneto descrito por Maratray (1) como "lamelar".

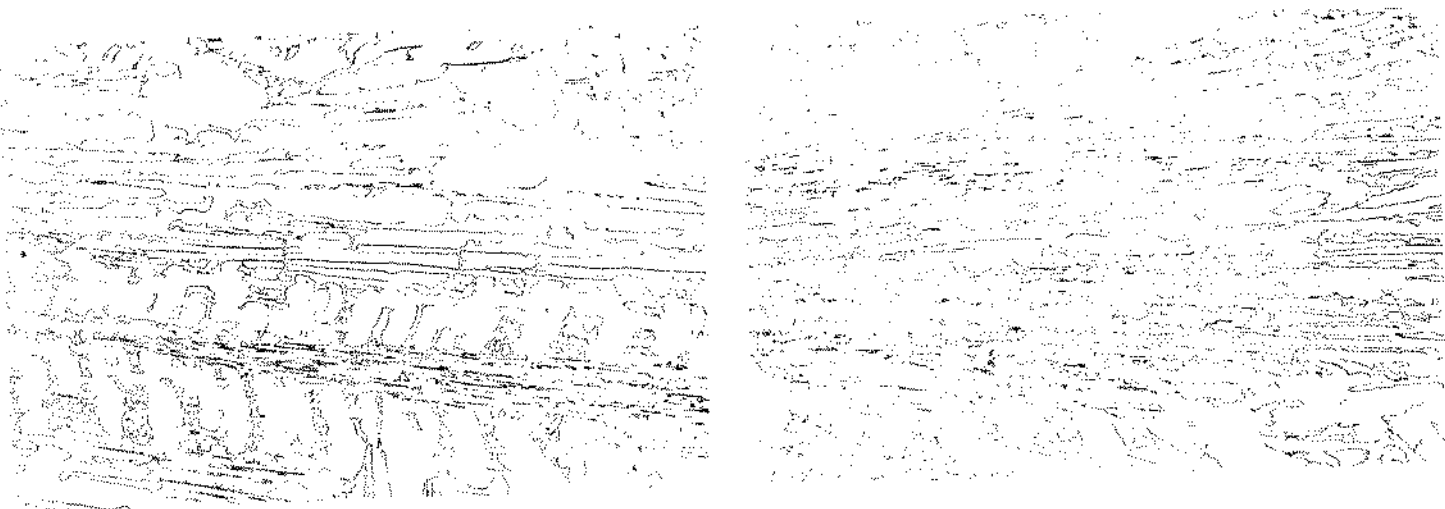


Figura 6.2 - Micrografia das amostras 15 - 3,6 - 0 e 20 - 3,6 - 0. Ataque Vilela 500X

Na região equiaxial o eutético apresenta-se com simetria radial. No centro da célula eutética o carboneto apresenta-se com aspecto de partículas isoladas, para as ligas com 2,3 e 3,0% de carbono e 15 ou 20% de cromo. Na região entre o centro e o contorno da célula eutética o carboneto apresenta-se como lamelas ramificadas e a frequência de ramificação diminui à medida que se aproxima do contorno da célula. Neste, notam-se carbonetos grosseiros, frequentemente com simetria hexagonal. A figura 6.3 apresenta micrografias onde são evidenciadas as morfologias descritas acima.



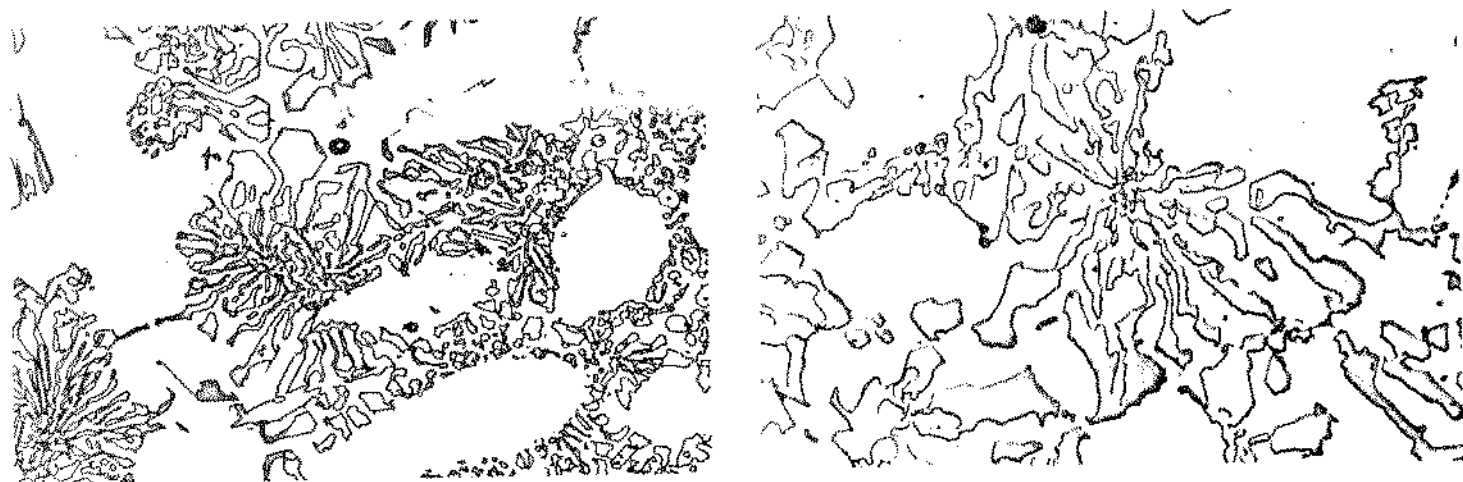


Figura 6.3 - Micrografia das amostras 15 - 3,0 - 0, 500X e 800X, ataque eletrolítico

A comparação das amostras com 15 e 20% de cromo mostrou que nestas últimas os carbonetos eutéticos estavam mais refinados, como se evidencia nas micrografias 6.2, 6.3 e 6.4.

As amostras de maior teor de carbono apresentam microestrutura de eutético tanto para as ligas com 15% quanto para as ligas com 20% de cromo, como mostram as micrografias da figura 6.4.

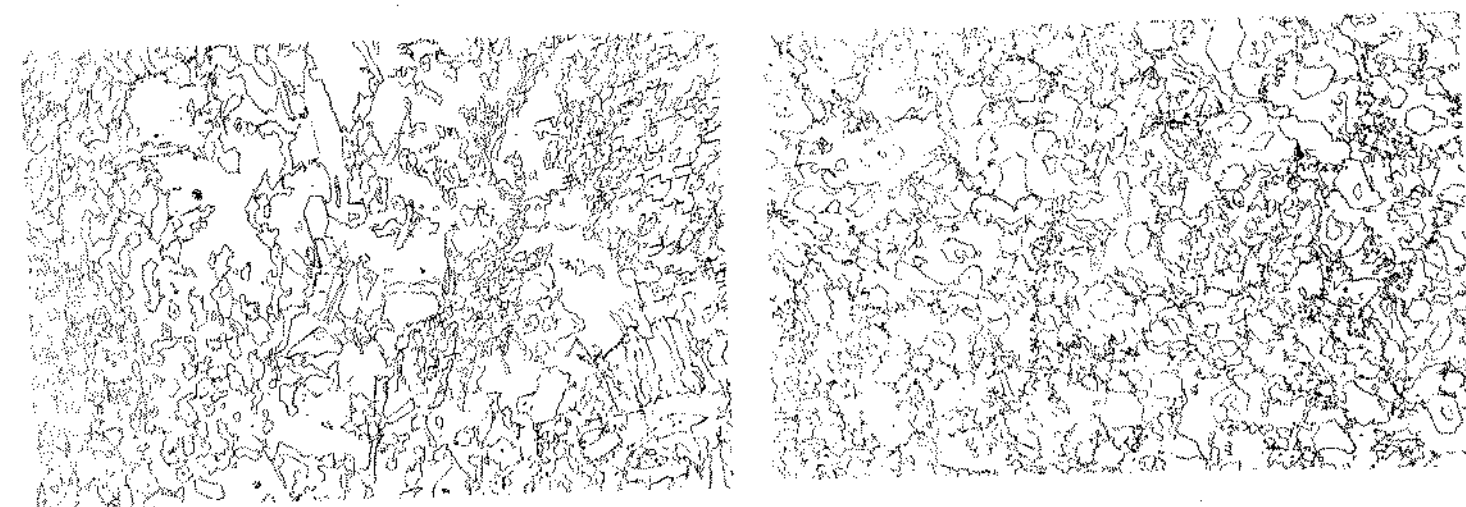


Figura 6.4 - Micrografia das amostras 15 - 3,6 - 0 e 20 - 3,6 - 0, ataque Vilela 500X

Essas ligas apresentam-se bastante próximas da linha eutética U1-el na superfície líquidus proposta por Jackson (2). Ambas se situariam à esquerda desta linha quando posicionadas sobre o diagrama proposto por Thorpe e Chicco (3) como mostra a ta bela 6.2.

Tabela 6.2 Posição dos pontos eutéticos para ligas com 15 e 20% de cromo.

Liga	%C	Posição da linha eutética (%C)	
		(Jackson)	(Thorpe e Chicco)
15-3,6	3,52	3,54	3,63
20-3,6	3,44	3,42	3,58

A análise dos diagramas de fase propostos pelos dois autores revela também que as temperaturas de formação da austenita indicadas por Thorpe e Chicco para ligas na faixa das estuda das neste trabalho são mais elevadas do que as indicadas por Jackson.

As diferenças nas temperaturas de formação da austenita e na composição da linha eutética U1-el provavelmente se devem ao fato de que Thorpe e Chicco empregaram velocidades de resfria mento muito menores do que a empregada por Jackson, o que tam bem explica a melhor concordância entre os resultados experi mentais deste trabalho e a superfície líquidus proposta por Jackson.

Em outras palavras, maiores velocidades de resfriamento no campo de formação da austenita deslocariam a superfície lí - quidus para menores temperaturas e a curva U1-el para teores menores de carbono.

Uma forma de explicar como as ligas com aproximadamente 3,6% de carbono solidificaram-se como eutéticas embora estejam à esquerda da linha U1-el determinada por Thorpe e Chicco é admitir a existência de uma região de crescimento acoplado para o eutético  $\gamma$ - $M_7C_3$ , da mesma forma que para ligas binárias (4,5). Esta região formaria um volume onde as duas fases cresceriam acopladamente, como mostra o esquema da figura 6.5, no qual a linha eutética proposta por Jackson foi posicionada dentro da zona de crescimento acoplado do diagrama de Thorpe e Chicco.

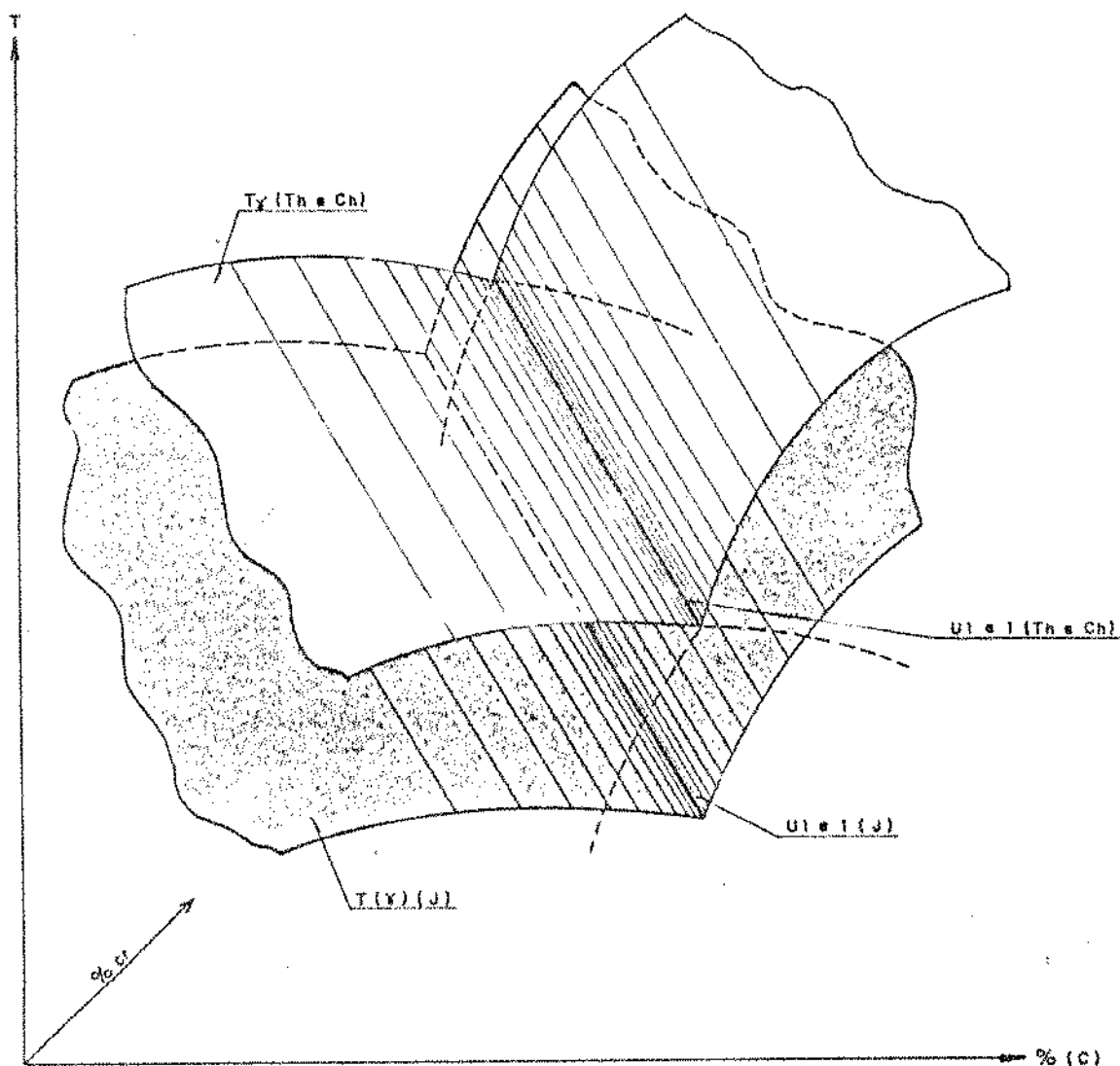


Figura 6.5 - Esquema mostrando as posições relativas das calhas eutéticas (U1-el) das superfícies liquidus adjacentes para Thorpe e Chicco (2) (Th e Ch) e para Jackson (3) (J)

Micrografia· Ligas com 1,5 ou 2,5% de molibdênio De modo geral todas as observações metalográficas relativas às ligas sem molibdênio valem também para as amostras onde se adicionou este elemento. As amostras com 2,3 e 3,0% de carbono são hipoeutéticas. As ligas com maior teor de carbono são eutéticas e as ligas com 20% de cromo apresentam carbonetos mais refinados do que as ligas com 15%.

A adição de molibdênio levou a um aumento da quantidade de austenita nas amostras e a um engrossamento dos carbonetos. O aumento da fração volumétrica de austenita fica mais nitidamente evidenciado através de metalografia quantitativa. Já o engrossamento dos carbonetos pode ser observado na figura 6.6 onde se compara uma amostra sem molibdênio e outra com 2,5% deste elemento.

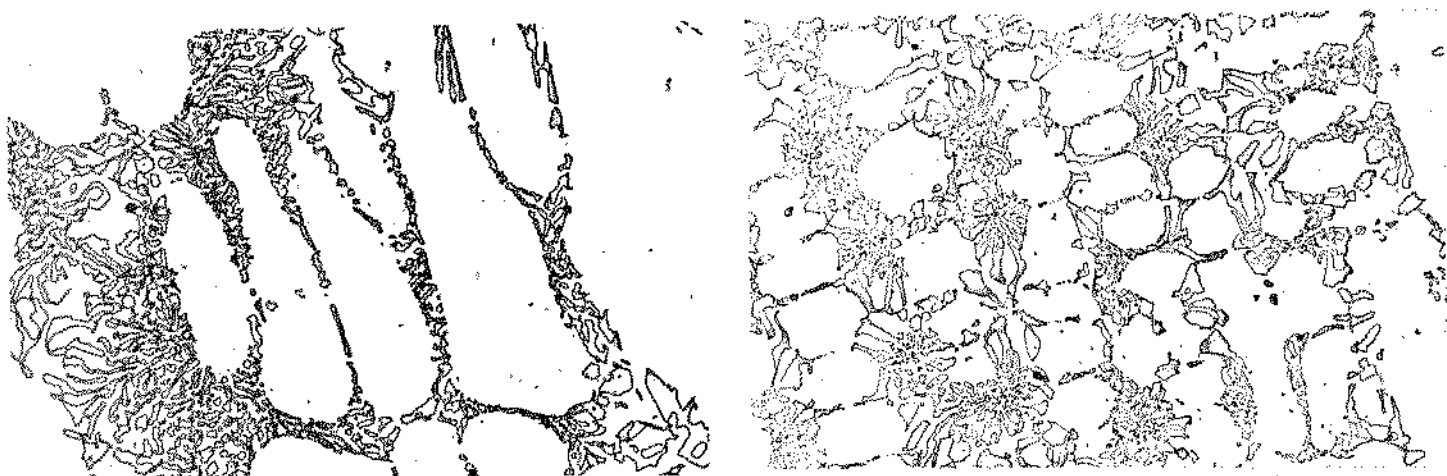


Figura 6.6 - Micrografias das ligas 15 - 3,0 - 0 e 15 - 3,0 - 2,5. Ataque eletrolítico 500X

A adição de molibdênio levou também à formação de  $\text{Mo}_2\text{C}$  na forma de eutético como pode ser observado na figura 6.7. O  $\text{Mo}_2\text{C}$ , bem como todas as fases presentes foram indicadas por raios X como pode ser visto no Anexo 1.

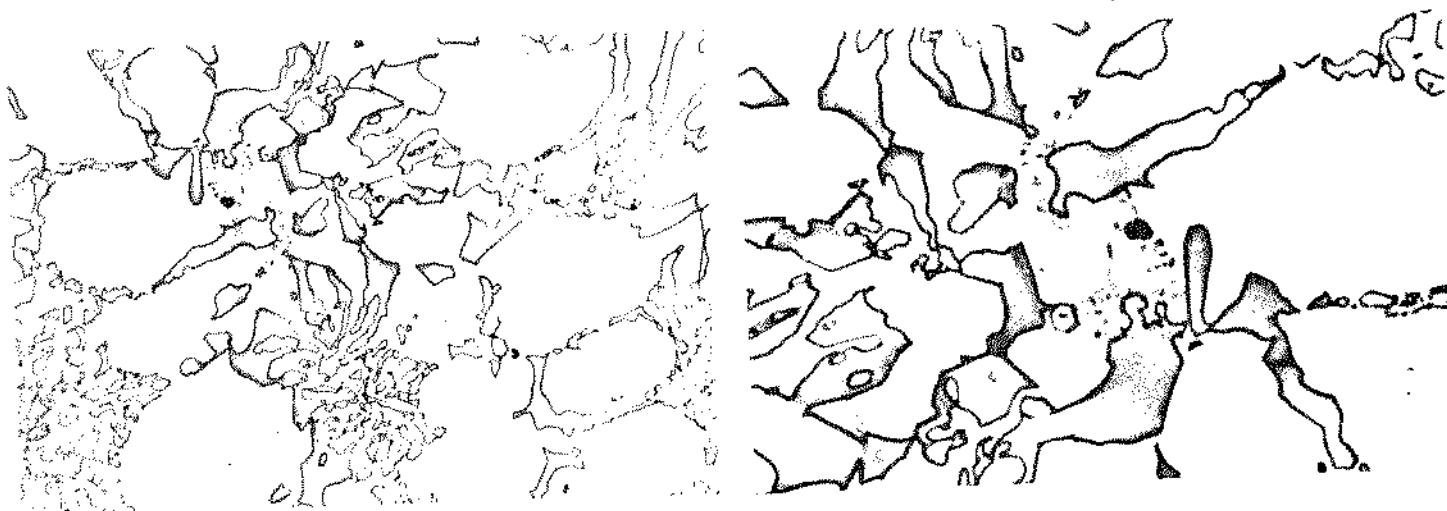


Figura 6.7 - Micrografias da amostra 15 - 3,0 - 2,5 ataque eletrolítico 500X e uma ampliação para 1000X, destacando o eutético  $\text{Mo}_2\text{C}$

Dureza: Na tabela 6.2 verifica-se que a dureza foi sensível apenas ao teor de carbono devido à maior fração volumétrica de carbonetos.

Tabela 6.2 - Dureza Vickers

% C	% Mo	15% Cr	20% Cr
	0	43	44
2,3	1,5	40	43
	2,5	41	44
3,0	0	44	46
	1,5	45	46
	2,5	46	47
3,6	0	47	47
	1,5	49	47
	2,5	48	48

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS - Capítulo 6

- (1) MARATRAY, F. & USSEGLIO NANOT, R. - "Factors affecting the structure of chromium and chromium-molybdenum white irons". Climax Molybdenum Co., 1970, 32 p.
- (2) JACKSON, R.S. "The austenite liquidus surface and constitutional diagram for the Fe-Cr-C metastable system". Journal of the Iron and Steel Institute, Vol. 208, 1970, pp. 163-167.
- (3) THORPE, W.R. & CHICCO, B. "The Fe-Rich corner of the metastable C-Cr-Fe liquidus surface". Metall. Transactions A., Vol. 16 A, 1985, pp. 1541-1549.
- (4) CHADWICK, G.A. "Controlled Eutectic growth". ISI, P. 110, The Solidification of Metals, Londres, 1968, pp.138-148.
- (5) LAKELAND, K.D. & HOGAN, L.M. "The coupled zone concept applied to solidification of cast irons". ISI, P.110, The Solidification of Metals, Londres, 1968, pp. 213-223.

CAPÍTULO 7

- APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS - METALOGRAFIA QUANTITATIVA E ANÁLISE TÉRMICA.

7.1 Ligas com 15% de Cromo sem Molibdênio

Análise Térmica — A TABELA 7.1 e FIGURA 7.1 mostram o efeito da porcentagem de carbono na temperatura dos patamares correspondentes à formação da austenita primária ( $T_Y$ ) e na temperatura da reação eutética ( $T_E$ ).

O registro de patamares de formação da austenita e do eutético na curva de resfriamento decorre apenas do equilíbrio temporário entre calor liberado pelo banho e calor dissipado pelo molde, embora nos sistemas ternários tanto a formação de austenita a partir do líquido quanto a solidificação do eutético ocorram, em equilíbrio, com variação de temperatura.

TABELA 7.1. Porcentagem de Carbono Analisado e Temperatura de Patamar de Formação da Austenita ( $T_Y$ ) e do Eutético ( $T_E$ ), para as ligas sem molibdênio.

Ligas	% C Analisado	$T_Y$ ( $^{\circ}$ C)	$T_E$ ( $^{\circ}$ C)
15 - 2,3 - 0	2,25	1321	1253
15 - 3,0 - 0	2,94	1281	1238
15 - 3,6 - 0	3,52	-	1229

Observa-se um nítido decréscimo da temperatura do patamar da austenita a medida que a composição se aproxima do eutético. Esta maior proximidade do eutético pode ser verificada na Figura 7.2.

Estes resultados mostram ainda que ocorreu um decréscimo na temperatura da reação eutética com o aumento da porcentagem de carbono

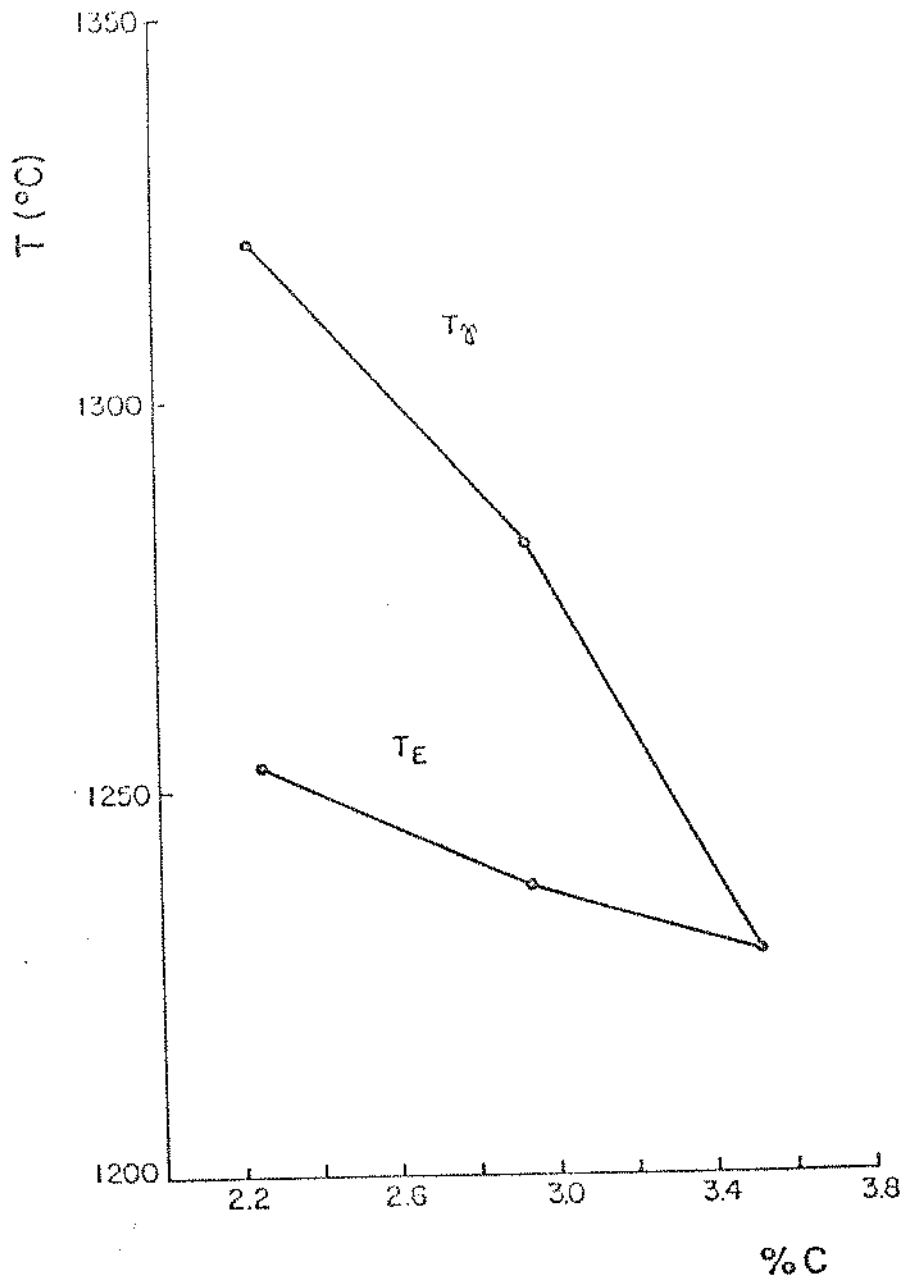


Figura 7.1. Temperatura de Patamar de Formação da Austenita ( $T_{\gamma}$ ) e do Eutético ( $T_{\epsilon}$ ) em Função do Teor de Carbono, Ligas com 15% de Cromo.

no. Isto se deve aos diferentes caminhos de solidificação, como se vê na Figura 2, pois a calha eutética monovariante é atingida em temperaturas cada vez menores à medida que se aumenta a porcentagem de carbono.

Com os valores determinados para as temperaturas dos patamares eutéticos, pode-se traçar, esquematicamente, os caminhos de solidificação, apresentados na Figura 7.2 como linhas pontilhadas.



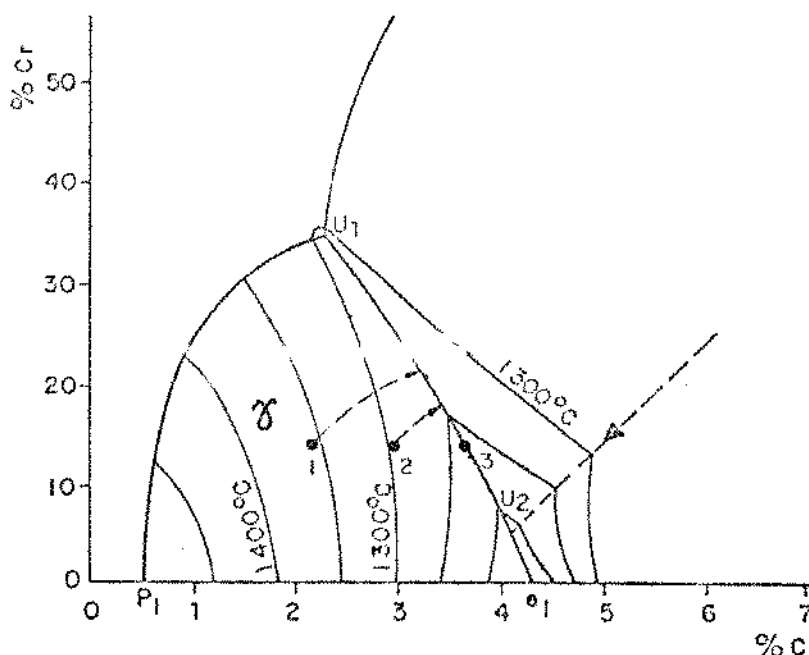


Figura 7.2. Superfície Liquidus do Sistema Fe-Cr-C Mostrando Esquematicamente o Caminho de Solidificação das Ligas Contendo 15% de Cromo e 2,2% C (1), 2,9% C (2) e 3,5% C (3)

No caso da liga eutética (3,5% C) observou-se recalescência na curva de resfriamento. A temperatura apresentada na Tabela 7.1 refere-se à maior temperatura atingida durante a recalescência.

Metalografia Quantitativa — Fração Volumétrica de Austenita ( $V_V$ ) e Fração Volumétrica de Carbonetos Eutéticos ( $V_{VK}$ ). A Tabela 7.2 e a Figura 7.3 mostram que a fração volumétrica de austenita diminuiu com o aumento do teor de carbono. Este fato também é consequência da crescente proximidade da calha eutética monovariante para teores crescentes de carbono. A diminuição da fração volumétrica de austenita primária foi muito mais intensa quando se variou o teor de carbono de 2,9 para 3,5% do que de 2,2 para 2,9%. Quantitativamente, entre 2,2 e 2,9% de carbono a taxa média de diminuição da quantidade de austenita foi de 24% por 1% de carbono, pas

sando para 68% por 1% de carbono no intervalo compreendido entre 2,9 e 3,5%. Isto se deve aos diferentes caminhos de solidificação e também à maior inclinação da superfície líquidus à medida que a composição da liga fica mais próxima do eutético.

TABELA 7.2 - Fração Volumétrica de Austenita ( $V_{V\gamma}$ ) e de Carbonetos ( $V_{V_K}$ ) bem como Espaçamento entre Braços de Dendritas (EBD) em Função do Teor de Carbono.

Ligas	% C Analisado	$V_{V\gamma}$ (%)	$V_{V_K}$ (%)	EBD ( $\mu\text{m}$ )
15 - 2,3 - 0	2,25	58,7 $\pm$ 3,1	16,1 $\pm$ 2,7	23,5
15 - 3,0 - 0	2,94	41,7 $\pm$ 3,3	25,2 $\pm$ 3,4	14,3
15 - 3,6 - 0	3,52	0	28,6 $\pm$ 3,5	0

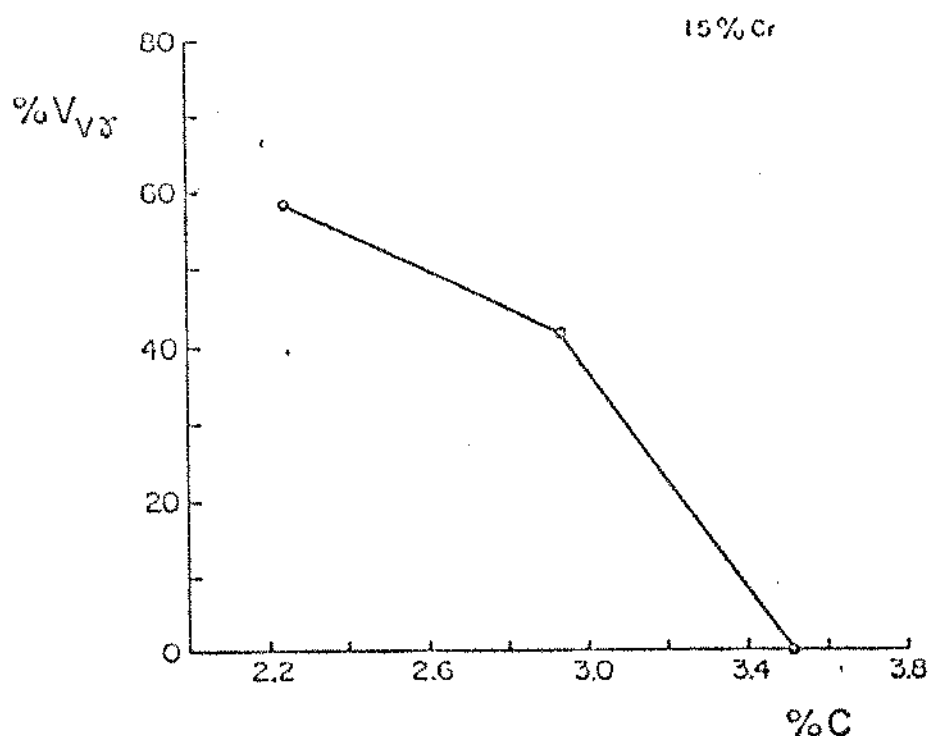


Figura 7.3. Fração Volumétrica de Austenita Pró-Eutética ( $V_{V\gamma}$ ) em Função do Teor de Carbono em Ligas sem Molibdênio.

A TABELA 7.2 e a FIGURA 7.4 mostram que o aumento da porcentagem de carbono leva ao aumento da fração volumétrica de carbonetos eutéticos, resultado semelhante ao obtido por diversos autores (1-3).

Os valores de frações volumétricas de carbonetos medidos no presente trabalho são todos menores do que os valores previstos pelas equações de Maratray. Entretanto o mesmo acontece com os resultados dos trabalhos de Hoffmeister et al (3) e Zum-Gahr (1).

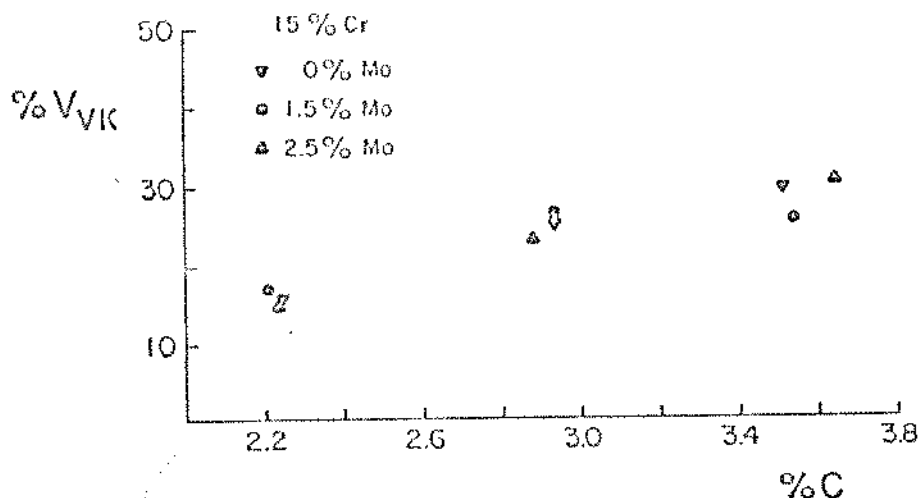


Figura 7.4. Fração Volumétrica de Carbonetos (VVK) em Função do Teor de Carbono

Os dados do presente trabalho estão mais próximos dos valores de fração volumétrica calculados pela equação  $V_{VK} = 9,6 (\%C) + 0,9 (\%Cr) - 16,7$ , obtida a partir dos resultados de Zum-Gahr. Com esta equação pode-se calcular as frações volumétricas de 18,4; 25,0 e 30,4% para as composições de 2,2; 2,9 e 3,5% de carbono utilizadas neste trabalho, valores bem próximos dos obtidos (TABELA 7.2).

As diferenças nas frações volumétricas de carbonetos medidas pe

Los diversos autores e neste trabalho em relação às previstas por Maratray, podem ser devidas às diferentes técnicas de medida empregadas e principalmente ao fato de este autor ter empregado ligas dentro de um campo muito vasto de composições.

Metalografia Quantitativa — Número de Carbonetos no Volume Total ( $N_{LT}$ ) e no Volume Eutético ( $N_{LE}$ ). Os resultados relativos aos números de carbonetos eutéticos encontram-se na TABELA 7.3 e FIGURA 7.5. Nota-se que aumenta o número de carbonetos por comprimento de linha no volume total da amostra ( $N_{LT}$ ), à medida que aumenta a porcentagem de carbono. Este resultado é consequência direta da diminuição da fração volumétrica de austenita primária à medida que a composição se aproxima da calha eutética.

Com o objetivo de verificar o efeito do carbono na estrutura de solidificação do micro constituinte eutético, independentemente da fração volumétrica de austenita primária, calculou-se o número de carbonetos por unidade de linha no volume do micro constituinte eutético ( $N_{LE}$ ), ou seja, descontou-se do comprimento total de linha a parcela correspondente à fração volumétrica de austenita primária. Desta maneira o valor  $N_{LE}$  corresponde a:  $N_{LT}/(1-VV_Y)$ .

TABELA 7.3 - Número de Partículas de Carbonetos no Volume Total ( $N_{LT}$ ) e no Volume Eutético ( $N_{LE}$ ) em Função do Teor de Carbono para as Ligas com 15% de Cromo.

Ligas	% C	$N_{LT}$	$N_{LE}$
	Analísado		
15 - 2,3 - 0	2,25	75,1 $\pm$ 7,5	181,7 $\pm$ 11,1
15 - 3,0 - 0	2,94	82,2 $\pm$ 6,9	141,3 $\pm$ 9,4
15 - 3,6 - 0	3,52	84,6 $\pm$ 6,5	84,6 $\pm$ 6,5

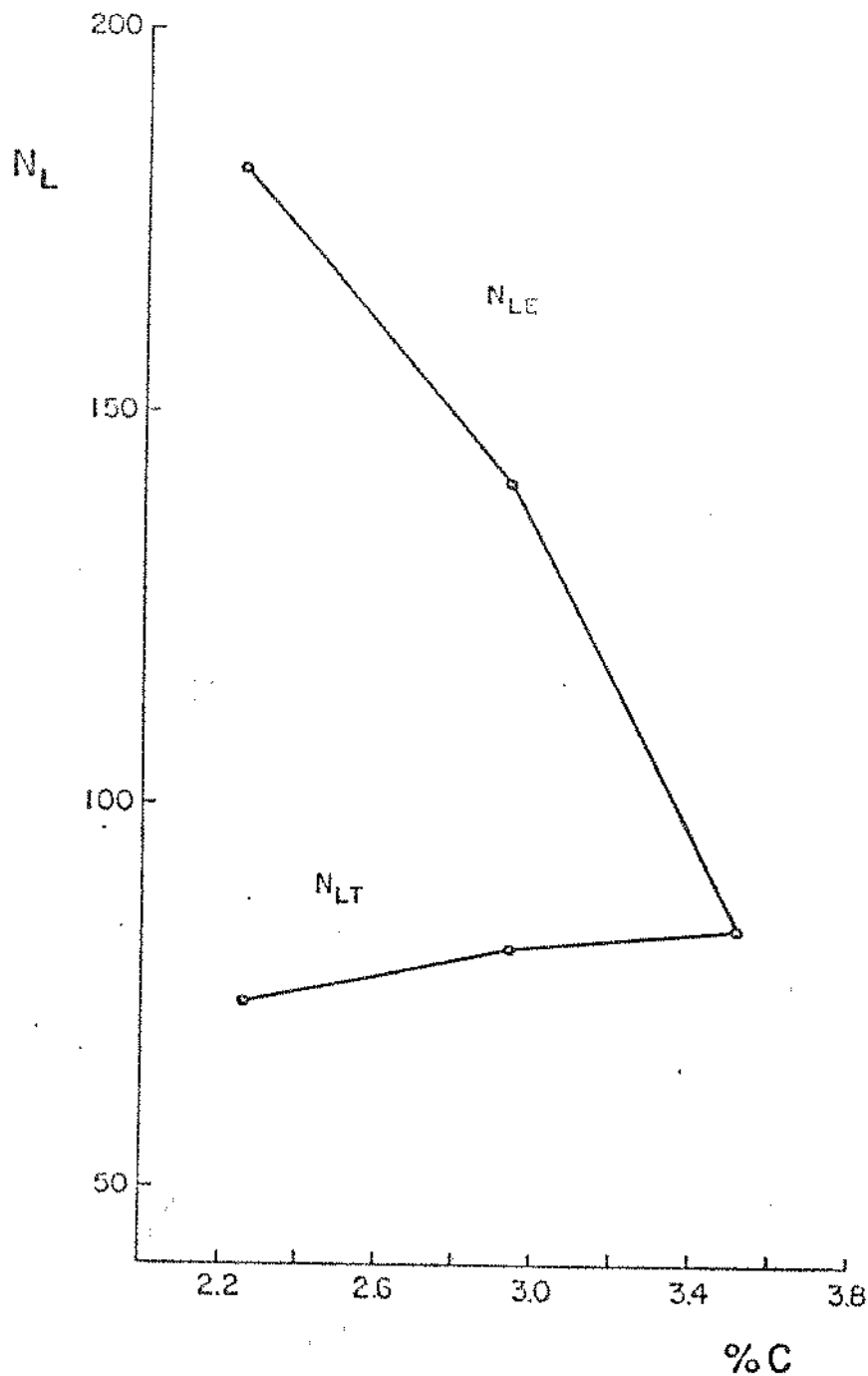


Figura 7.5. Número de Partículas de Carbonetos no Volume Total ( $N_{LT}$ ) e no Volume Eutético ( $N_{LE}$ ) em Função do Teor de Carbono para as Ligas com 15% de Cromo sem Molibdênio.

Verifica-se na TABELA 7.3 que o aumento da porcentagem de carbono levou a um pronunciado decréscimo no número de partículas por unidade de linha no volume eutético ( $N_{LE}$ ). Este aumento é a elevação de  $V_{VK}$  indicam engrossamento dos carbonetos eutéticos.

Fenômeno análogo ocorre nos ferros fundidos cinzentos, a formação de grafita muito ramificada (tipos D e E) e o aumento do carbono equivalente leva à formação de grafita tipo A, mais grosseira, mantidas constantes as condições do banho e de resfriamento.

Este resultado pode ser explicado considerando dois fatores que atuam no sentido de refinar os carbonetos eutéticos. Um fator relacionado à partição do espaço entre as dendritas de austenita e o eutético. Quanto mais hipoeutética for a liga menor será o volume restante para a solidificação do eutético e a célula eutética terá menor diâmetro.

Outro fator está relacionado à influência da composição química. Quanto mais hipoeutética a liga, mais elevada a temperatura e maior o teor de cromo na solidificação do líquido eutético, como mostram os caminhos de solidificação da FIGURA 7.2. Isto poderia causar refino dos carbonetos, pois, de acordo com Matsubara (4), quanto maior o teor de cromo de ligas eutéticas mais refinados são os carbonetos e menor o intervalo de solidificação.

A análise microestrutural das ligas revela que: a) Os carbonetos ficam mais longos quando se passa da liga com 2,2 para a liga com 2,9% de carbono. b) Os carbonetos ficam mais espessos à medida que aumenta a distância em relação ao centro de uma mesma célula eutética; este engrossamento é maior para a liga com 2,9% de carbono do que para a liga com 2,2%. c) Aparecem com muito mais frequência carbonetos hexagonais e grosseiros na periferia das células eutéticas, para os teores de carbono mais elevados; estes carbonetos são maiores na liga eutética.

Os esquemas da Figura 7.6 ilustram as observações acima.

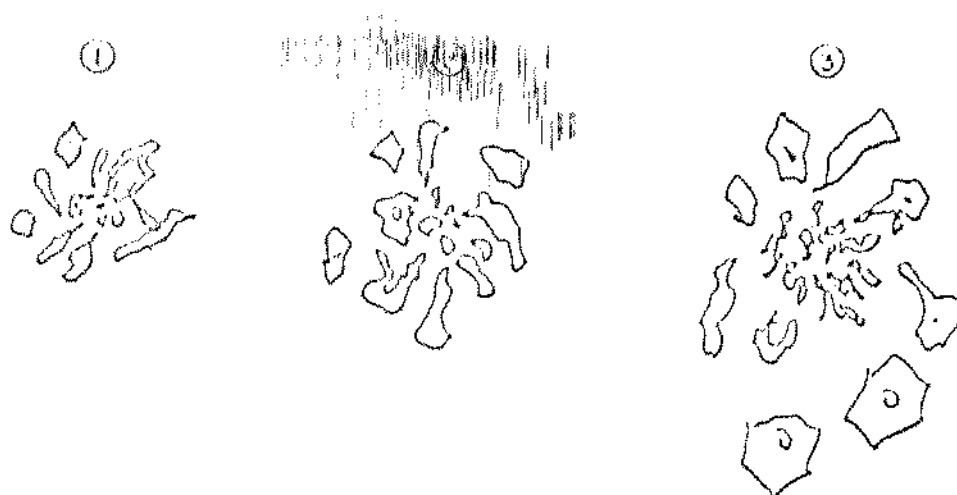


Figura 7.6. Evolução da Morfologia do Eutético com o Aumento do Teor de Carbono 1) 2,2% C; 2) 2,9% C; 3) 3,5% C.

Essas observações também são válidas quando se considera o crescimento de uma célula eutética de uma liga em particular e a seqüência dos esquemas da FIGURA 7.6 pode ser tomada como a descrição do crescimento desta célula eutética.

O aumento da distância entre carbonetos do centro para o contorno da célula eutética pode ser explicado através da seqüência de solidificação de uma liga eutética. A solidificação se inicia com a nucleação das colônias: à medida que estas crescem a composição e a temperatura do líquido seguem a calha eutética de  $U_1$  para  $e_1$  como mostra a FIGURA 7.2, ou seja a linha  $U_1 e_1$  indica as temperaturas e composições de equilíbrio da solidificação do eutético. Nas experiências, a solidificação do eutético ocorreu, aos menos em parte, a uma temperatura constante ("patamar"). Isto acarreta superresfriamentos cada vez menores em relação a linha  $U_1 e_1$ , à medida que prossegue a reação eutética, como mostra a FIGURA 7.7.

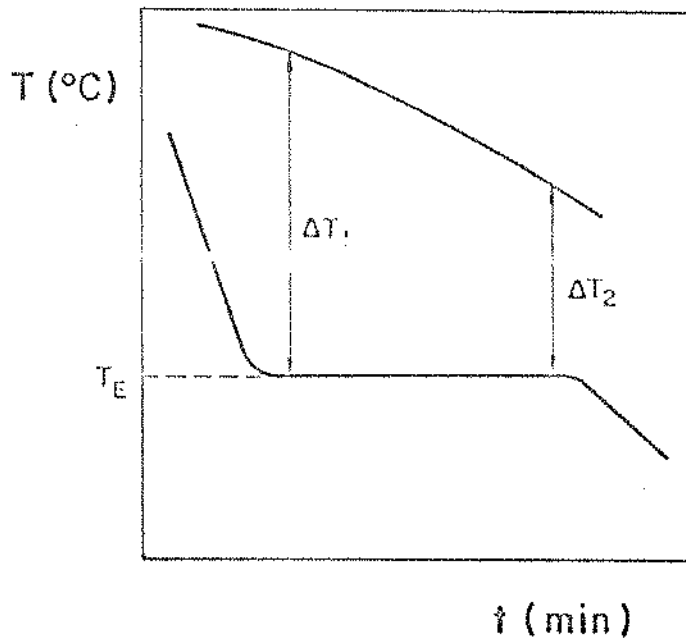


Figura 7.7. Esquema da variação dos superresfriamentos em Relação a Linha  $U_1 e_1$ , em Função do Tempo de Solidificação - no Patamar Eutético.

Superresfriamentos menores levam a menores frequência de ramificação dos carbonetos (5) aumentando a distância entre as partículas observadas metalograficamente. Outra explicação para a menor ramificação dos carbonetos é medida que se aumenta a distância em relação ao centro da célula eutética pode ser o acúmulo de impurezas junto a interface sólido/líquido, causando alteração do superresfriamento constitucional.

O espessamento do carboneto é medida em que se aproxima da borda da célula eutética pode ser atribuído à mudança da forma de crescimento desta fase. No início da solidificação da célula eutética, com superresfriamento maiores, há um excedente de potencial termodinâmico que pode ser gasto criando interfaces. Os carbonetos e a austenita tendem a adotar a forma que possibilita crescer em maior velocidade. Posteriormente, com superresfriamentos menores, há menores potenciais termodinâmicos para a transformação e os carbonetos adotam formas que dispõem menor energia de superfície por unidade de volume. Uma evidência neste sentido é que no contorno das células



las eutética nota-se com maior frequência carbonetos com seção nitidamente hexagonal, forma de equilíbrio desta fase.

Metalografia Quantitativa --- Espaçamento dos Braços Secundários de Dendritas ( $E_{BD}$ ). O espaçamento entre braços secundários de dendritas ( $E_{BD}$ ) diminuiu com o aumento do teor de carbono de 2,2 para 2,9% (Tabela 7.2).

Horwath e Mondolfo (6), estudando ligas Al-Cu verificaram também o refinamento das dendritas com a aproximação da composição eutética.

Uma possível causa para este comportamento seria o coalescimento de braços de dendritas devido ao maior intervalo de solidificação, no caso da liga de menor teor de carbono (7).

## 2.2 Ligas com 15% de Cromo contendo 1,5 e 2,5% de Molibdênio

De modo geral todos os resultados obtidos nas ligas com 1,5 e 2,5% de molibdênio foram afetados pela adição de carbono da mesma forma que nas ligas sem molibdênio. À medida que o teor de carbono aumentou, ocorreu progressiva diminuição das temperaturas dos patamares de formação da austenita e do eutético, bem como da quantidade de austenita formada, enquanto ocorria aumento na fração volumétrica de carbonetos e diminuição do número de partículas de carbonetos no volume eutético.

Análise Térmica --- A Tabela 7.4 mostra as temperaturas de patamares de formação da austenita e eutético para as ligas com 1,5 e 2,5% de molibdênio, em função da porcentagem de carbono, resultados evidenciados na Figura 7.8.

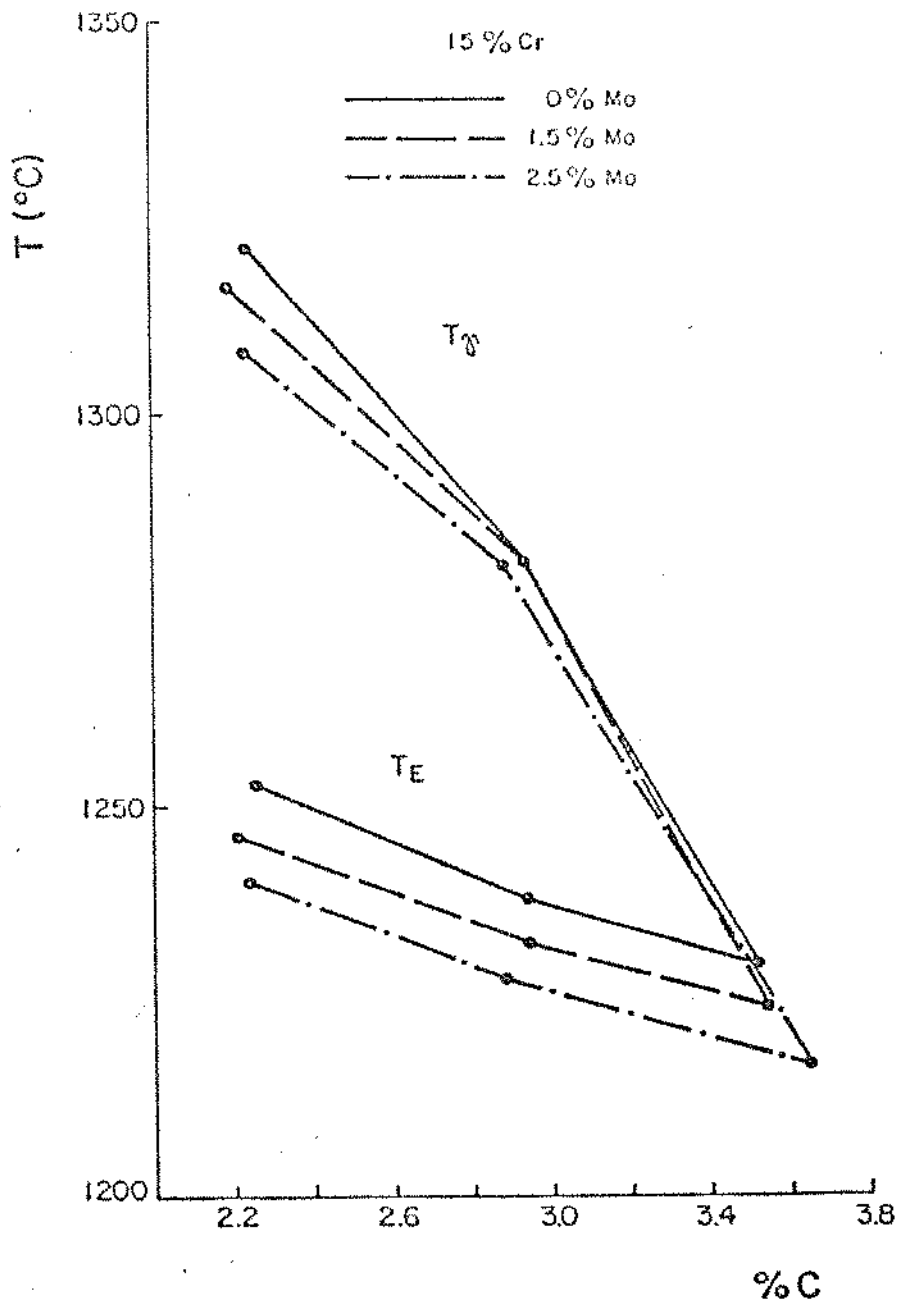


Figura 7.8. Temperatura de Patamar de Formação da Austenita ( $T_{\gamma}$ ) e do Eutético em Função do Teor de Carbono.

Tabela 7.4 - Temperaturas do Patamares de Formação do Eutético ( $T_E$ ) e da Austenita ( $T_A$ ) em Função do Teor de Carbono e Molibdênio para as Ligas com 15%  $\gamma$  de Cromo.

Liga (Cr-C-Mo)	$T_E$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_A$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
15 - 2,3 - 1,5	1246	1317
15 - 2,5 - 2,5	1240	1308
15 - 3,0 - 1,5	1232	1281
15 - 3,0 - 2,5	1227	1281
15 - 3,6 - 1,5	1224	1224
15 - 3,6 - 2,5	1217	1217

A adição de 1,5% Mo levou apenas a um pequeno abaixamento na temperatura do patamar de formação da austenita na liga com 2,3% de carbono e não se verificou nenhum efeito na liga com 3,0%. Entretanto, observou-se diminuição desta temperatura em ligas com 15% de cromo e 2,3% de carbono, com adição de 2,5% de molibdênio como mostra a Figura 7.8. Este abaixamento foi significativo apenas com 2,3% de carbono.

A dificuldade de se detectar variações na temperatura do patamar de formação de austenita devidas ao molibdênio deve-se à sensibilidade da medida em relação a pequenas variações do teor de carbono e da velocidade de resfriamento.

Desta forma, não foi possível verificar para todas as ligas os efeitos da adição de molibdênio no abaixamento da  $T_A$ . Por outro lado, esta variação foi observada por Kirkaldi (8) para aços e por Jellinghaus (9) em ligas Fe-Cr-C-Mo.

Na Figura 7.8 nota-se que o aumento do teor de molibdênio levou a uma diminuição progressiva da temperatura do patamar do eutético, em ligas com mesmo teor de carbono. Resultado semelhante foi obtido

do por Matsubara (10) que verificou o abaixamento nas temperaturas de início e fim da solidificação do eutético, com a adição de Mo a ligas com 15 e 30% de cromo. A diminuição da temperatura de fim de reação eutética foi maior que a diminuição da temperatura de início da reação eutética, resultando em um maior intervalo de solidificação eutética, que ocorre em temperaturas menores do que nas ligas sem molibdênio. Nas experiências realizadas, o deslocamento do intervalo de solidificação eutética para temperaturas menores acarretou diminuição da temperatura do patamar eutético (Figura 7.8).

Os abaixamento dos patamares de formação da austenita e do eutético indicam que o molibdênio, nos teores empregados, produz alterações no diagrama ternário Fe-Cr-C, o que não impede entretanto o uso deste diagrama para a interpretação da solidificação de ligas comerciais, desde que observadas estas pequenas variações.

Metalografia Quantitativa — Fração Volumétrica de Austenita ( $V_V$ ) e Fração Volumétrica de Carbonetos Eutéticos ( $V_{VK}$ ). Comparando-se os resultados das Tabelas 3 e 5, verifica-se que a adição de 1,5 e 2,5% do molibdênio provocou variações dos valores de  $V_V$ . Estas variações são evidenciadas na Figura 7.9.

Tabela 7.5 - Fração volumétrica de Austenita ( $V_V$ ) e de Carbonetos ( $V_{VK}$ ) em Função de Teor de Carbono e Molibdênio para as Ligas com 15% de Cromo.

Ligas (Cr-C-Mo)	$V_V$ $\gamma$	$V_{VK}$
15 - 2,3 - 1,5	65,6 $\pm$ 3,2	17,0 $\pm$ 2,5
15 - 2,3 - 2,5	64,1 $\pm$ 4,1	14,8 $\pm$ 1,6
15 - 3,0 - 1,5	54,4 $\pm$ 3,5	25,4 $\pm$ 2,5
15 - 3,0 - 2,5	53,1 $\pm$ 2,8	23,6 $\pm$ 2,5
15 - 3,6 - 1,5	0	25,5 $\pm$ 2,9
15 - 3,6 - 2,5	0	31,3 $\pm$ 3,3

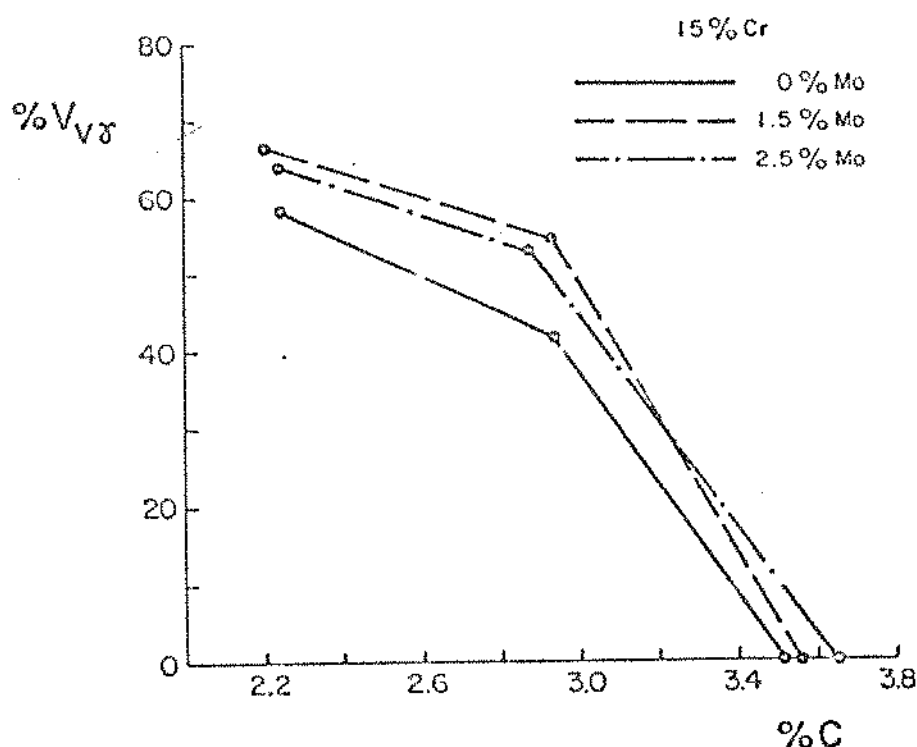


Figura 7.9. Fração Volumétrica de Austenita Pró-Eutética ( $V_{V\gamma}$ ) em Função do Teor de Carbono.

Na Figura 7.9 nota-se que a adição de 1,5 ou 2,5% de molibdênio provocou um aumento da fração volumétrica de austenita pró-eutética.

Nota-se que quando o teor de molibdênio foi elevado de 1,5 para 2,5% não ocorreu diminuição estatisticamente significativa da fração volumétrica de austenita, parecendo indicar um limite do efeito do molibdênio em promover a formação da austenita.

Os efeitos descritos podem ser explicados por alterações nos caminhos de solidificação que ocorreriam de forma que a calha eutética fosse atingida quando restasse menos líquido para a solidificação do eutético.

A semelhança dos resultados de Zum-Gahr (1) e Maratray (2), não se constatou variação da fração volumétrica de carbonetos eutéticos com a adição de molibdênio como mostra a Figura 7.4.

Metalografia Quantitativa — Número de Partículas de Carboneto no Volume Total ( $N_{LT}$ ), e no Volume Eutético ( $N_{LE}$ ).

A Figura 7.10 e na Tabela 7.6 evidenciam a diminuição do número de partículas de carbonetos no volume total e no volume eutético provocada pela adição de 1,5 ou 2,5% de molibdênio. Verifica-se que este elemento promoveu o engrossamento dos carbonetos em relação às ligas sem molibdênio.

Tabela 7.6 - Número de Partículas de Carbonetos no Volume Total ( $N_{LT}$ ) e no Volume Eutético ( $N_{LE}$ ) em Função do Teor de Carbono e Molibdênio para as Ligas com 15% de Cromo.

Ligas	$N_{LT}$	$N_{LE}$
15 - 2,3 - 1,5	48,8 ± 4,6	141,7 ± 9,6
15 - 2,3 - 2,5	50,6 ± 7,2	140,9 ± 9,4
15 - 3,0 - 1,5	59,6 ± 5,5	130,8 ± 8,9
15 - 3,0 - 2,5	64,3 ± 5,3	137,7 ± 8,3
15 - 3,6 - 1,5	67,4 ± 4,7	67,4 ± 4,7
15 - 3,6 - 2,5	80,1 ± 7,9	80,1 ± 7,9

Nota-se que quando o teor de molibdênio foi elevado de 1,5 para 2,5% não ocorreu variação significativa de  $N_{LE}$  e  $N_{LT}$  parecendo indicar um limite do efeito do molibdênio na diminuição do número de partículas de carboneto, à semelhança do que se observou em relação à fração volumétrica de austenita. O limite do efeito do molibdênio entre 1,5 e 2,5% nas variáveis  $V_V$ ,  $N_{LE}$  e  $N_{LT}$  irá se repetir nas ligas com 20% de cromo e significa que as variáveis acima são discerníveis quando se compara as ligas sem molibdênio com as ligas com este elemento (1,5 ou 2,5%)

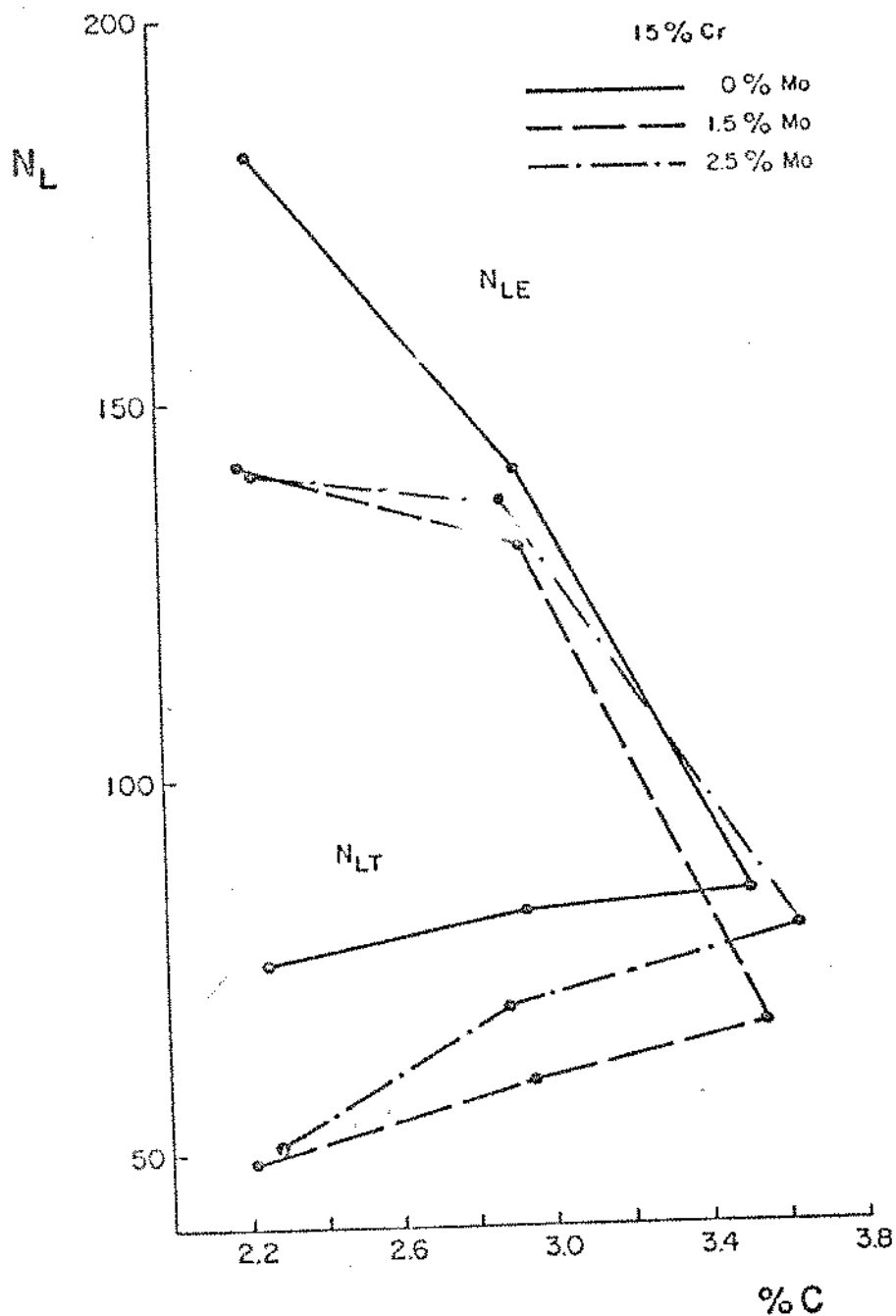


Figura 7.10. Número de Partículas de Carboneto no Volume Total ( $N_{LT}$ ) e no Volume Eutético ( $N_{LE}$ ) em Função do Teor de Carbono.

O aumento da distância entre carbonetos com adição de molibdênio já havia sido observada por Matsubara e colaboradores (10) que atribuíram este efeito ao aumento do intervalo de solidificação do eutético causado por este elemento.

Na solidificação do eutético  $\gamma/M_7C_3$  em ligas Fe-Cr-C-Mo tem-se dois graus de liberdade como num campo  $\gamma + L$  do sistema Fe-C. Neste último, a medida que a solidificação prossegue, o líquido se enriquece em carbono ao mesmo tempo em que diminui a temperatura de solidificação.

Na solidificação do eutético  $\gamma/M_7C_3$  o molibdênio é rejeitado para o líquido (11). Isto leva à diminuição da temperatura de equilíbrio para a solidificação do eutético à medida que a solidificação deste prossegue. Em outras palavras, o molibdênio tem efeito semelhante ao cromo na curvatura da linha  $U_1-e_1$ , contribuindo para acentuar a declividade desta curva. Nas experiências, como a solidificação do eutético deu-se com temperatura constante, as adições de molibdênio podem ter acelerado a diminuição do super-resfriamento em relação à liga sem molibdênio, como indicado esquematicamente na Figura 7.11



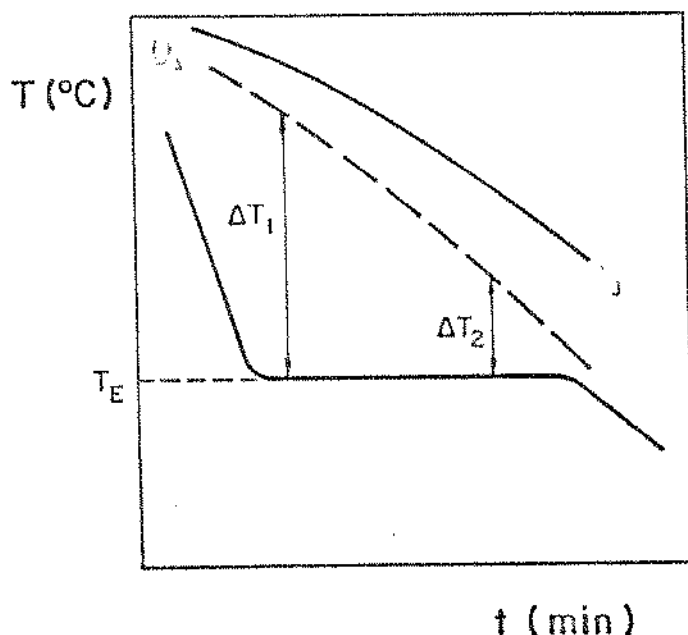


Figura 7.11. Esquema da Variação dos Superresfriamentos em Relação a Linha  $U_1 e_1$ , em Função do Tempo de Solidificação no Patamar Eutético para Ligas Sem Molibdênio e com Molibdênio.

### 2.3 Ligas com 20% de Cromo sem Molibdênio

As variáveis medidas nas ligas com 20% de cromo foram afetadas pela adição de carbono de forma semelhante às ligas com 15% de cromo. À medida que o teor de carbono aumentou ocorreu diminuição progressiva das temperaturas dos patamares de formação da austenita e do eutético bem como diminuição da fração volumétrica de austenita primária e do espaçamento entre braços de dendritas, aumento da fração volumétrica de carbonetos e diminuição do número de partículas de carboneto no volume eutético.

Análise Térmica — A Tabela 7.7 mostra as temperaturas dos patamares de formação da austenita e do eutético para as ligas com 20% de cromo sem adição de molibdênio; na Figura 7.12 comparam

se essas temperaturas para as ligas com 15 e 20% de cromo. Verifica-se que as temperaturas dos patamares de formação dos eutéticos são menores para as ligas com 15% de cromo. Não se compararam as temperaturas das patamares de formação da austenita uma vez que houve diferença na temperatura de vazamento entre as duas séries de experiências.

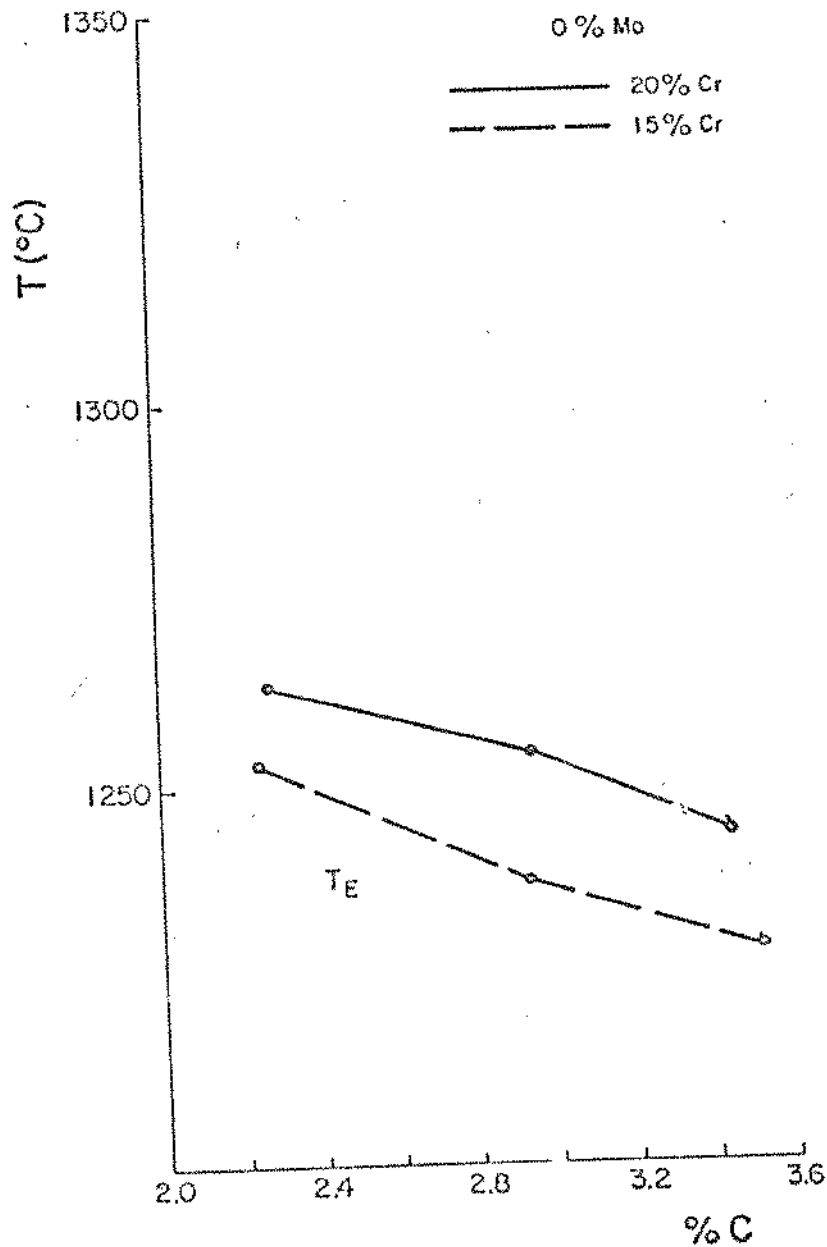


Figura 7.12 - Temperatura dos Patamares de Formação do Eutético ( $T_E$ ) em Função do Teor de Carbono para as Ligas sem Molibdênio.

Tabela 7.7 - Porcentagem de Carbono Analisado e Temperaturas do Patamar de Formação da Austenita ( $T_Y$ ) e do Eutético ( $T_E$ ), para as Ligas sem Molibdênio com 20% de Cromo.

Ligas	% C Analisado	$T_Y$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_E$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
20 - 2,3 - 0	2,24	1331	1263
20 - 3,0 - 0	2,95	1285	1254
20 - 3,6 - 0	3,44	-	1244

Na Figura 7.13 ilustra-se de forma esquemática o caminho de solidificação das ligas com 20% e com 15% de cromo, no nível de 2,3% de carbono, bem como a posição das respectivas ligas eutéticas.

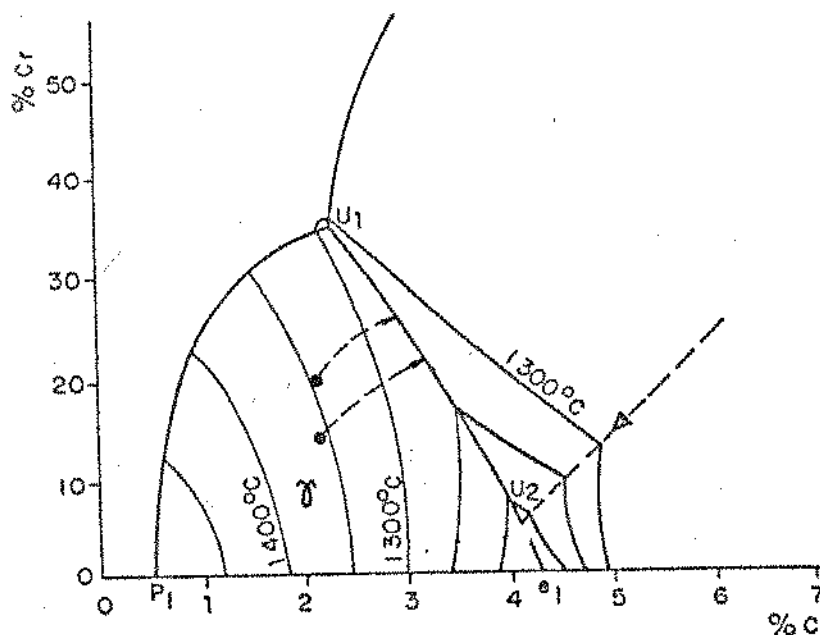


Figura 7.13. Superfície Liquidus do Sistema Fe-Cr-C Mostrando Esquemáticamente o Caminho de Solidificação das Ligas 15 e 20% de Cromo com Cerca de 2,3% de Carbono e a posição das Ligas Eutéticas

As posições relativas das ligas no diagrama explicam as menores temperaturas dos patamares de formação do eutético para as ligas com 15% de cromo em relação das ligas com 20%.

Por outro lado, as temperaturas registradas dos patamares de formação da austenita para as ligas de 20% de cromo foram mais elevadas do que as obtidas para as ligas com 15% de cromo.

Conforme observado anteriormente, o registro da temperatura do patamar de formação da austenita revelou-se muito sensível à temperatura de vazamento do corpo de prova, o que explica a tendência das diferenças observadas.

Metalografia Quantitativa — Fração Volumétrica de Austenita Primária ( $V_{V\gamma}$ ) e Fração Volumétrica de Carbonetos Eutéticos ( $V_{VK}$ ).

A Figura 7.14 e a comparação entre as Tabelas 7.2 e 7.8 mostram que as ligas com 20% de cromo tem menor fração volumétrica da austenita primária que as ligas com 15% de cromo, para um mesmo nível de teor de carbono. Isto se deve à maior proximidade da linha eutética para as ligas com 20% de cromo mantendo-se constante o teor de carbono, como pode ser visto no esquema da Figura 13.

Tabela 7.8 - Fração Volumétrica de Austenita ( $V_{V\gamma}$ ) e de Carbonetos em Função do Teor de Carbono para as Ligas com 20% de Cromo.

Ligas	% C Analisado	$V_{V\gamma}$	$V_{VK}$
20 - 2,3 - 0	2,28	56,0 ± 2,6	15,6 ± 2,7
20 - 3,0 - 0	2,95	33,1 ± 3,2	24,7 ± 2,8
20 - 3,6 - 0	3,44	0	32,3 ± 3,5

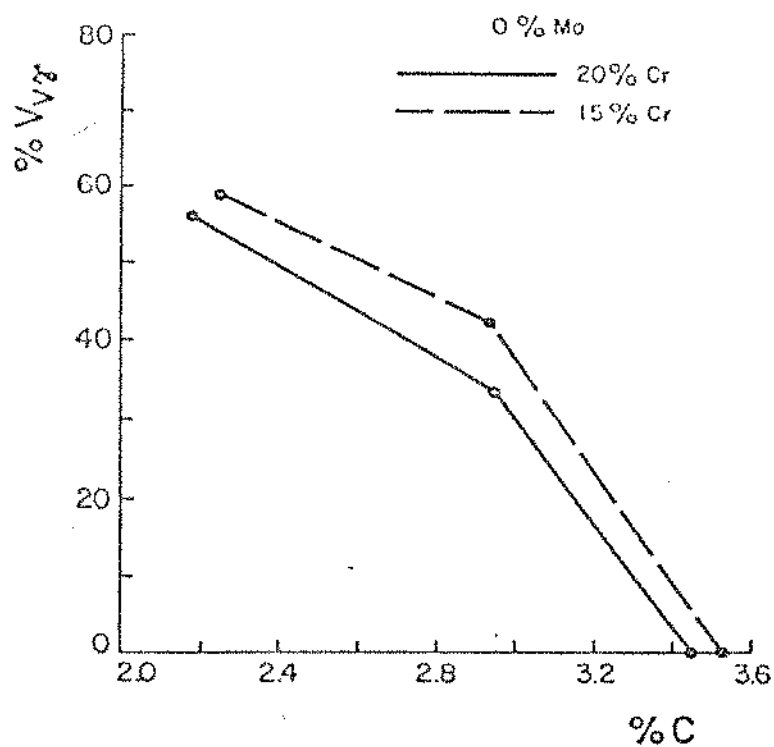


Figura 7.14. Fração Volumétrica de Austenita Pró-Eutética ( $V_{V\gamma}$ ) em Função do Teor de Carbono para as Ligas sem Molibdênio

Comparando-se as Tabelas 7.2 e 7.8 e observando-se a Figura 7.15 verifica-se que não houve variação sistemática na fração volumétrica de carboneto eutético quando se consideram as ligas com 15 ou 20% de cromo com teores iguais de carbono.

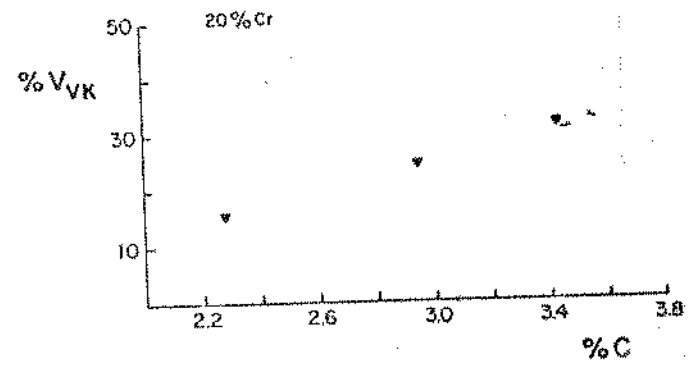
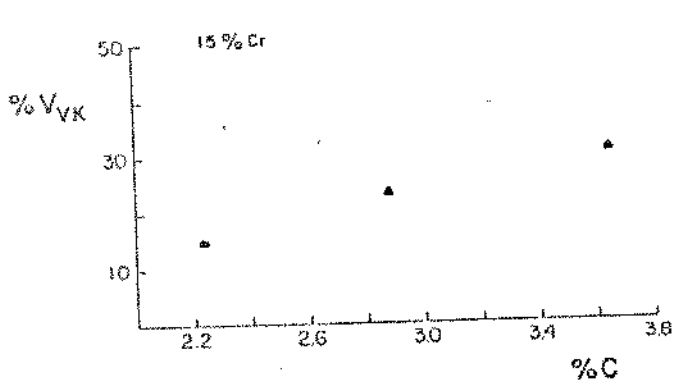


Figura 7.15 Fração Volumétrica de Carbonetos ( $V_{VK}$ ) em Função do Teor de Carbono

Metalografia Quantitativa — Número de Carbonetos no Volume Total ( $N_{LT}$ ) e no Volume Eutético ( $N_{LE}$ ).

Os resultados relativos aos números de carbonetos eutéticos encontram-se na Tabela 7.9 e Figura 7.16. Verifica-se que o número de carbonetos por comprimento de linha no volume total da amostra é maior para as ligas com 20% de cromo do que para as ligas com 15%. Este aumento é consequência direta da diminuição da fração volumétrica de austenita primária à medida que a composição se aproxima da calha eutética com a elevação do teor de cromo, mantido constante o teor de carbono.

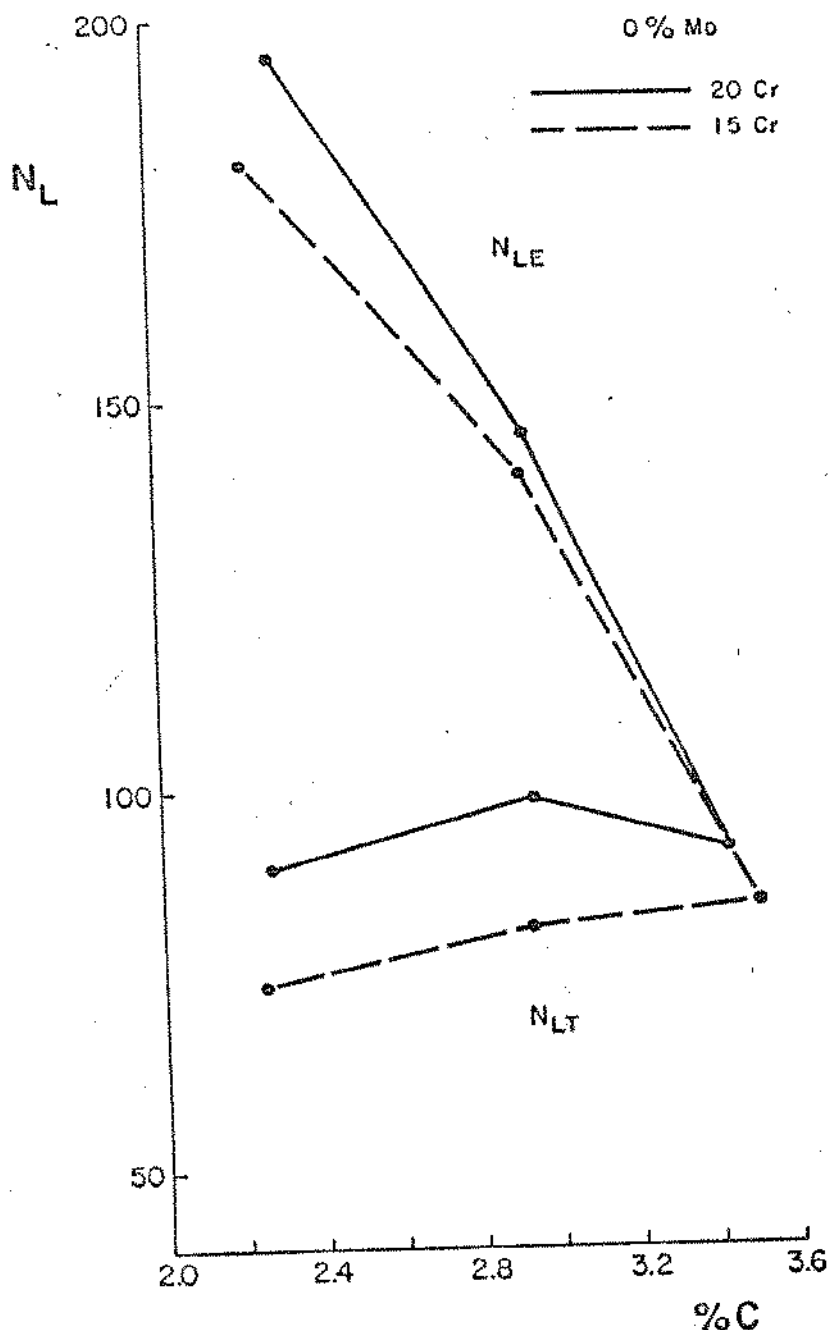


Figura 7.16. Número de Partículas de Carbonetos no Volume Total ( $N_{LT}$ ) e no Volume Eutético ( $N_{LE}$ ) em Função do Teor de Carbono para as Ligas sem Molibdênio

Tabela 7.9 - Número de Partículas de Carbonetos no Volume Total ( $N_{LT}$ ) no Volume Eutético ( $N_{LE}$ ) em função do Teor de Carbono para as Ligas com 20% de Cromo sem Molibdênio.

Ligas	% C Analisado	$N_{LT}$	$N_{LE}$
20 - 2,3 - 0	2,28	$90,0 \pm 8,9$	$195,7 \pm 12,3$
20 - 3,0 - 0	2,95	$97,8 \pm 7,1$	$146,1 \pm 9,4$
20 - 3,6 - 0	3,44	$92,5 \pm 6,8$	$92,5 \pm 6,8$

A elevação da porcentagem de cromo de 15 para 20% levou ao aumento do número de partículas de carboneto no volume eutético como pode-se ver na Figura 7.16 e na comparação das Tabelas 7.3 e 7.9. Este aumento foi maior nas ligas com menor teor de carbono. Resultados semelhantes foram obtidos por Matsubara (10) em ligas eutéticas e o autor atribui este efeito ao menor intervalo de solidificação eutético medidas nas ligas com teores de cromo mais elevados. Esta diminuição do intervalo de solidificação pode levar a que nas ligas com 20% de cromo o superresfriamento varie menos entre o início e o fim da solidificação do que nas ligas com 15% de cromo. A Figura 7.17 ilustra esquematicamente esta hipótese.

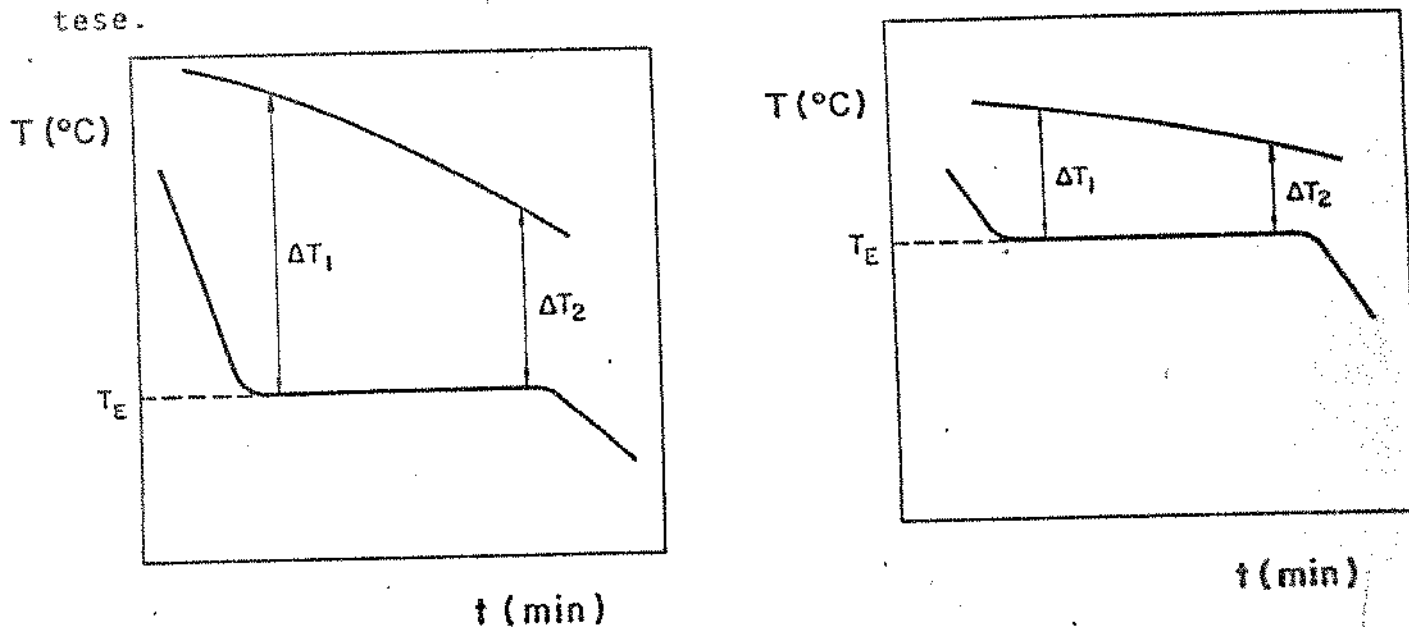


Figura 7.17. Esquema da Variação do Superresfriamento em Relação à Linha  $U_1$  e  $e_1$  em Função do Tempo de Solidificação no Patamar Eutético para Ligas 15 ou 20% de Cromo

#### 7.4 Ligas com 20% de Cromo, contendo com 1,5 ou 2,5% de Molibdênio

O carbono afetou os resultados obtidos nas ligas com 20% de cromo, contendo 1,5 ou 2,5% de molibdênio da mesma forma que nas ligas sem molibdênio. Este comportamento é semelhante ao observado nas ligas com 15% de cromo.

À medida que o teor de carbono aumentou, ocorreu progressiva diminuição das temperaturas dos patamares de formação da austenita e do eutético, bem como da quantidade de austenita formada, enquanto ocorria aumento na fração volumétrica de carbonetos e diminuição do número de partículas de carbonetos no volume eutético.

Análise Térmica — A Tabela 7.10 mostra as temperaturas de patamares de formação da austenita e eutética para as ligas com 1,5 e 2,5% de molibdênio em função da porcentagem de carbono, resultados evidenciados na Figura 7.18.

Tabela 7.10 - Temperatura do Patamar de Formação do Eutético ( $T_E$ ) e da Austenita ( $T_Y$ ) em Função do Teor de Carbono e Molibdênio para as Ligas com 20% de Cromo.

Ligas	$T_E$ ( $^{\circ}C$ )	$T_Y$ ( $^{\circ}C$ )
20 - 2,3 - 1,5	1250	ND
20 - 2,3 - 2,5	1243	1321
20 - 3,0 - 1,5	1242	1266
20 - 3,0 - 2,5	1238	1263
20 - 3,6 - 1,5	1235	1235
20 - 3,6 - 2,5	1230	1230



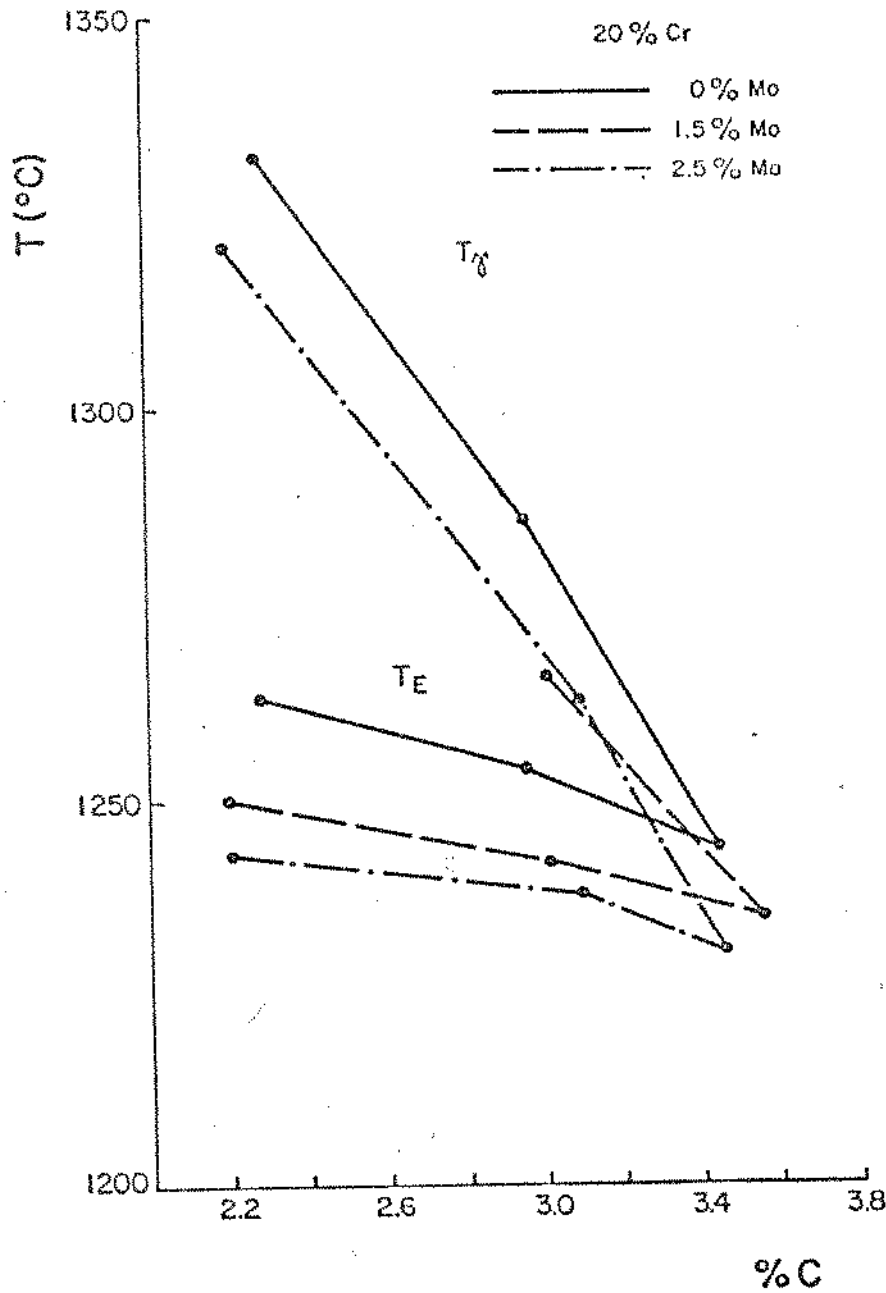


Figura 7.18. Temperatura de Patamar de Formação da Austenita ( $T_{\gamma}$ ) e do Eutético ( $T_E$ ) em Função do Teor de Carbono.

A adição de 1,5 ou 2,5% de molibdênio provocou maiores diminuições na temperatura do patamar de formação da austenita nas ligas com 20% de cromo do que nas ligas com 15% de cromo.

Metalografia Quantidade — Fração Volumétrica de Austenita ( $V_V$ ) e Fração Volumétrica de Carbonetos Eutéticos ( $V_{VK}$ ).

Comparando-se os resultados das Tabelas 7.8 e 7.11, verifica-se que a adição de 1,5% ou 2,5% de molibdênio provocou variações dos valores de  $V_V$ . Esta variações são evidenciada na Figura 7.19.

Tabela 7.11 - Fração Volumétrica de Austenita ( $V_V$ ) e de Carbonetos ( $V_{VK}$ ) em Função do Teor de Carbono e Molibdênio para as Ligas com 20% de Cromo.

Ligas	$V_V$	$V_{VK}$
20 - 2,3 - 1,5	61,9 ± 4,2	19,9 ± 2,0
20 - 2,3 - 2,5	59,1 ± 3,5	18,4 ± 3,2
20 - 3,0 - 1,5	35,4 ± 3,4	26,0 ± 2,3
20 - 3,0 - 2,5	38,0 ± 3,5	25,3 ± 3,1
20 - 3,6 - 1,5	0	32,5 ± 3,0
20 - 3,6 - 2,5	0	31,1 ± 3,4

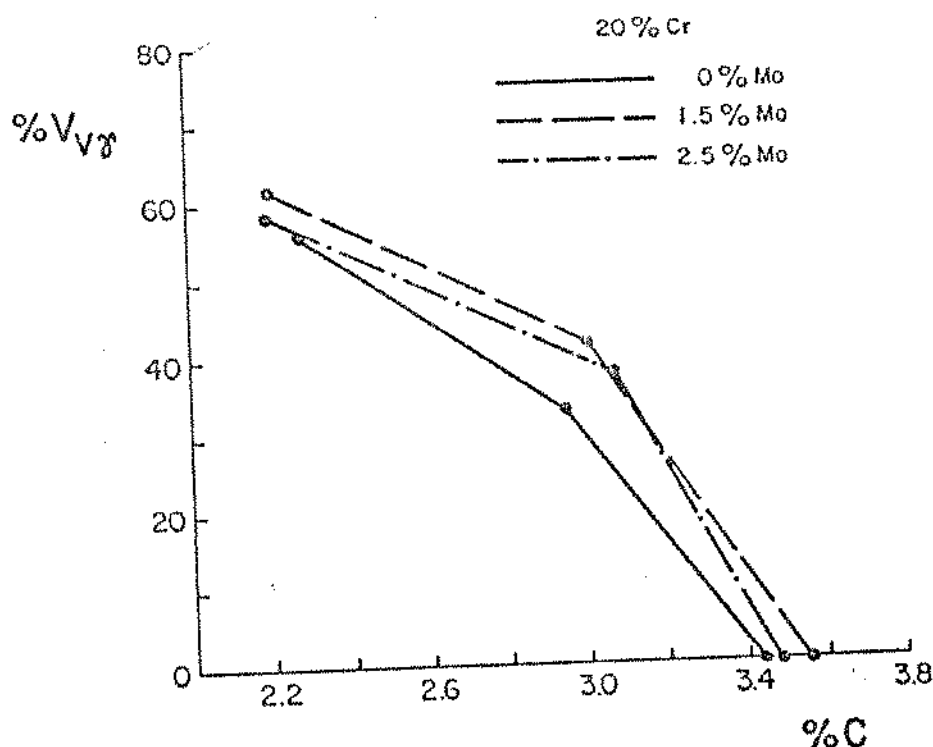


Figura 7.19. Fração Volumétrica de Austenita Pró-Eutética ( $V_{V\gamma}$ ) em Função do Teor de Carbono.

Nota-se na Figura 7.19 que a adição de 1,5 ou 2,5% de molibdênio provocou aumento da fração volumétrica de austenita pró-eutética. Nota-se que este aumento é semelhante para os dois teores de molibdênio e que o aumento da fração volumétrica de austenita é maior para 3,0% de carbono do que para 2,3%, de forma semelhante ao que ocorreu nas ligas com 15% de cromo.

A Figura 7.20 e a Tabela 7.11 mostram que a adição de molibdênio às ligas com 20% de cromo não altera significativamente a fração volumétrica de carbonetos como já havia sido observado nas ligas com 15% de cromo.

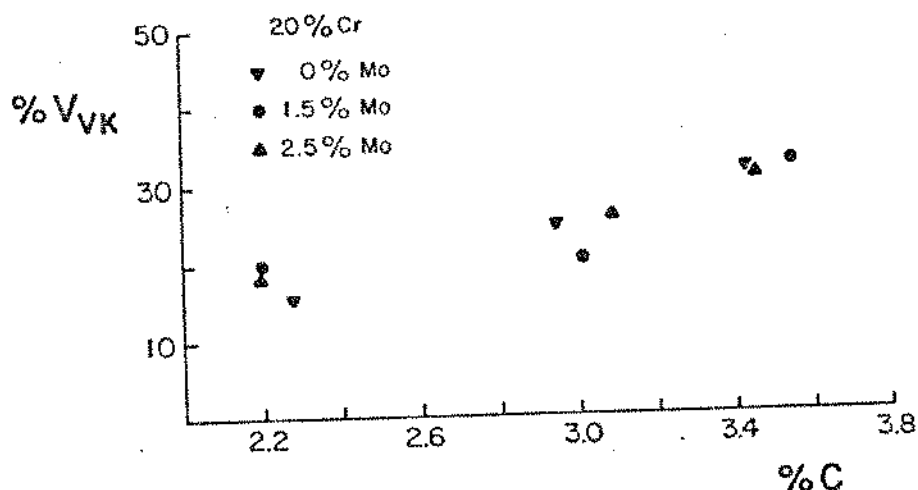


Figura 7.20. Fração Volumétrica de Carbonetos (V<sub>VK</sub>) em Função do Teor de Carbono para Ligas com 20% de Cromo

Metalografia Quantitativa — Número de Partículas no Volume Total (N<sub>LT</sub>) e no Volume Eutético (N<sub>LE</sub>).

A Figura 7.21 e a Tabela 7.12 evidenciam a diminuição do número de partículas de carbonetos no volume total e no volume eutético provocada pela adição de 1,5 ou 2,5% de molibdênio, verificando-se, portanto, que este elemento promoveu o engrossamento dos carbonetos.

O número de partículas no volume total ( $N_{LT}$ ) aumentou quando se passou de 15 para 20% de cromo nas amostras com 1,5 ou 2,5% de mo libdênio. Este efeito pode ser verificado na Figura 7.21.

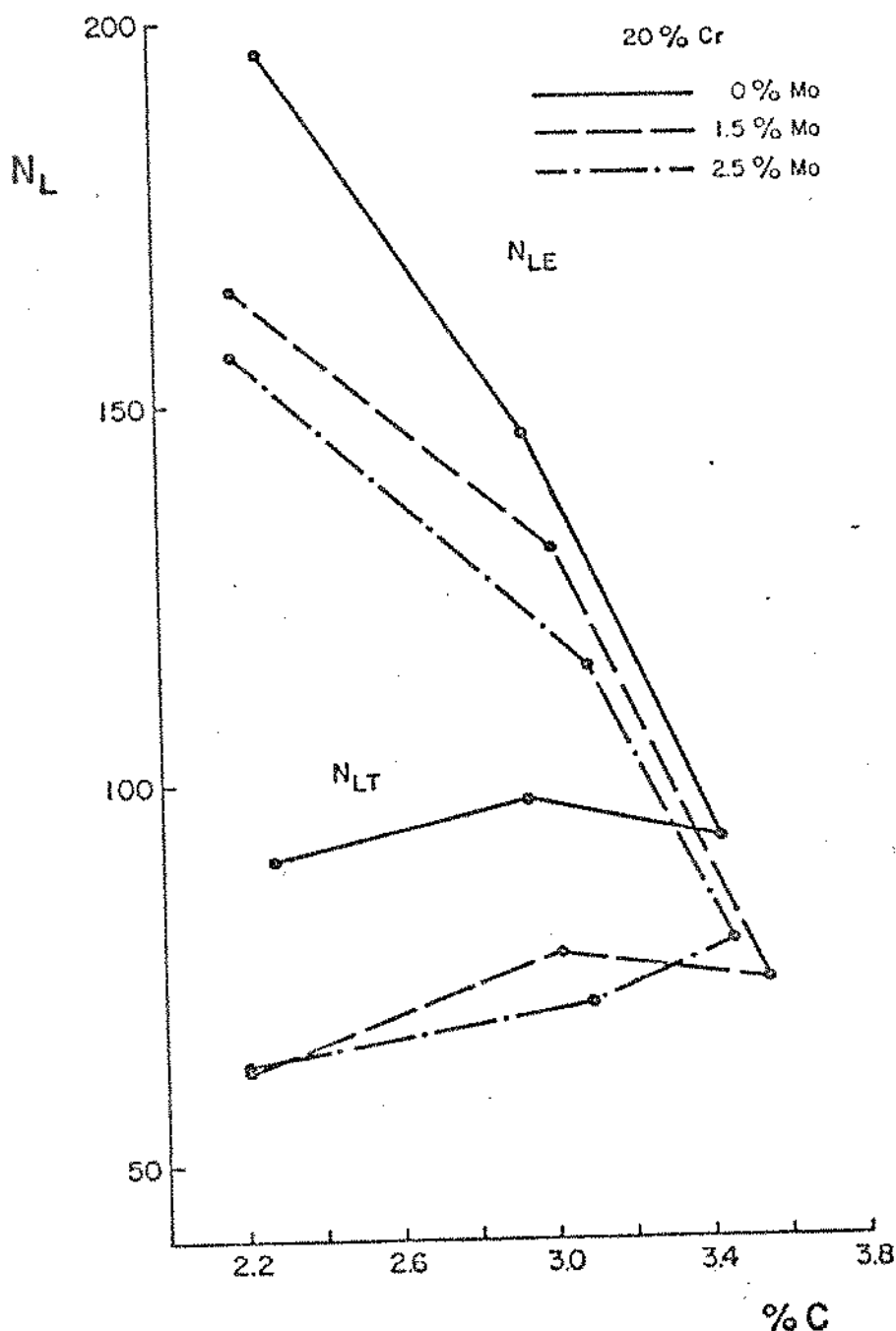


Figura 7.21. Número de Partículas de Carboneto no Volume Total ( $N_{LT}$ ) e no Volume Eutético ( $N_{LE}$ ) em Função do Teor de Carbono.

Tabela 7.12 - Número de Partículas de Carbonetos no Volume Total ( $N_{LT}$ ) e no Volume Eutético ( $N_{LE}$ ) em Função do Teor de Carbono e Molibdênio para as Ligas com 20% de Cromo.

Ligas	$N_{LT}$	$N_{LE}$
20 - 2,3 - 1,5	63,8 $\pm$ 6,9	165,0 $\pm$ 9,5
20 - 2,3 - 2,5	64,5 $\pm$ 5,5	157,0 $\pm$ 9,7
20 - 3,0 - 1,5	77,8 $\pm$ 5,3	131,4 $\pm$ 6,6
20 - 3,0 - 2,5	71,6 $\pm$ 6,0	115,5 $\pm$ 8,3
20 - 3,6 - 1,5	74,5 $\pm$ 5,5	74,5 $\pm$ 5,5
20 - 3,6 - 2,5	79,5 $\pm$ 5,6	79,5 $\pm$ 5,6

Nota-se que, a exemplo do que ocorreu com as ligas com 15% de cromo não há diferença estatisticamente significativa entre  $N_{LE}$  e  $N_{LT}$  com a adição de 1,5 ou 2,5% de molibdênio.

Na Figura 7.21 nota-se que a elevação do teor de molibdênio levou a uma progressiva diminuição do número de partículas de carboneto no volume eutético, para os três teores de carbono estudados.

### 2.5 Efeito do Teor de Cromo em Ligas com 1,5 ou 2,5 de Molibdênio

Análise Térmica — A Figura 7.22 compara as temperaturas dos patamares de formação da austenita e do eutético para as ligas com 1,5 e 2,5% de molibdênio em função do teor de cromo. Verifica-se que o aumento do teor de cromo de 15 para 20% levou a diminuição da  $T_E$  para todos os teores de carbono estudados tanto nas ligas com 1,5 quanto nas ligas com 2,5% de molibdênio.

A temperatura do patamar de formação da austenita, sendo muito sensível à técnica de vazamento do corpo de prova não permitiu uma comparação significativa entre as ligas com 15 e com 20% de cromo, observando-se que os resultados não apresentam tendências sistemáticas, salvo a proporcionada pela variação de carbono.

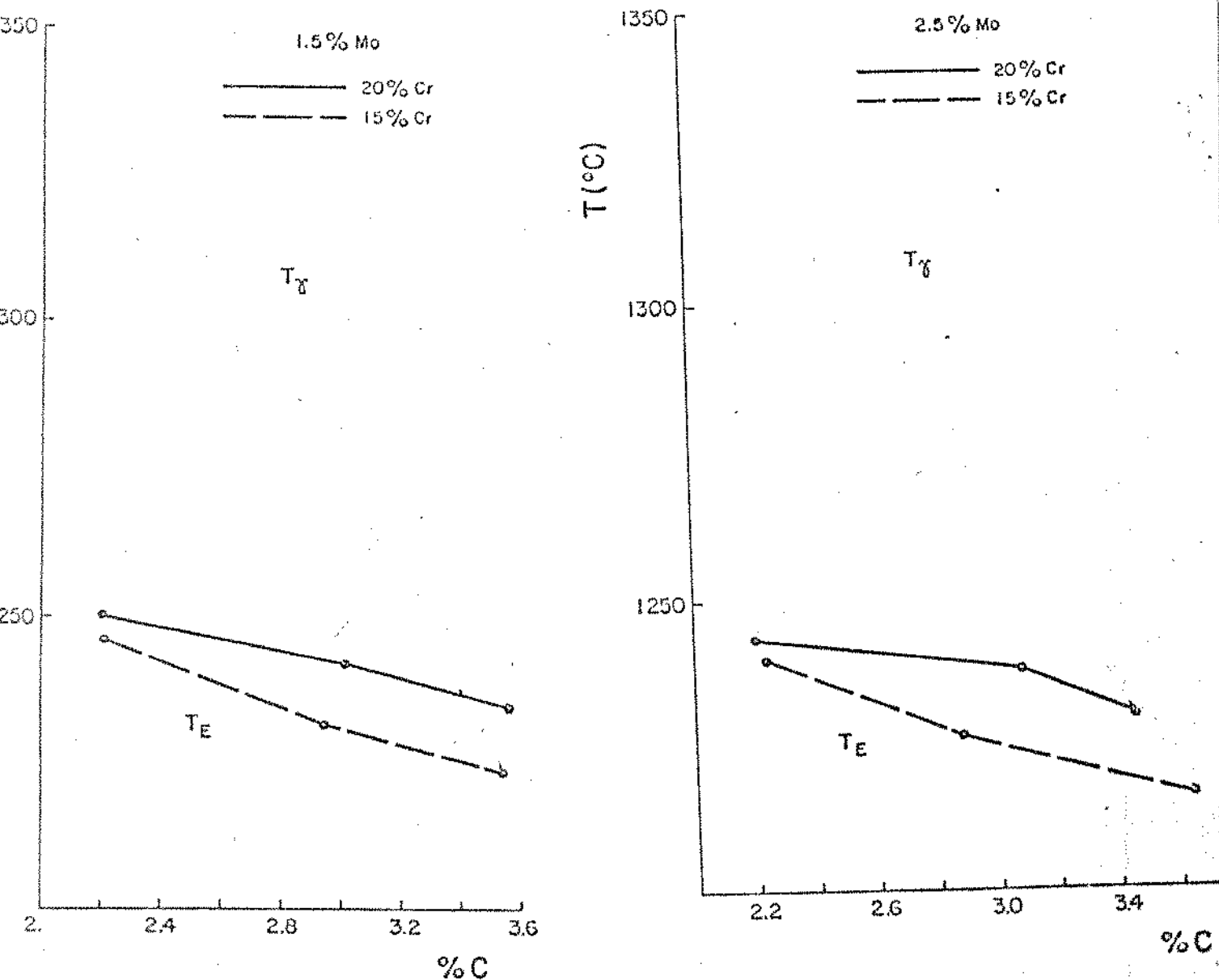


Figura 7.22 Temperatura dos Patamares de Formação do Eutético ( $T_E$ ) em Função do Teor de Carbo no para as Ligas com 1,5 e 2,5% de Molib dênio.

Metalografia Quântitativa — Fração Volumétrica de Austenita ( $V_{V\gamma}$ ).

A Figura 7.23 mostra que o aumento do teor de cromo de 15 para 20% causou a diminuição da fração volumétrica de austenita para as ligas com 1,5 e 2,5% de molibdênio, da mesma forma que nas ligas sem molibdênio.

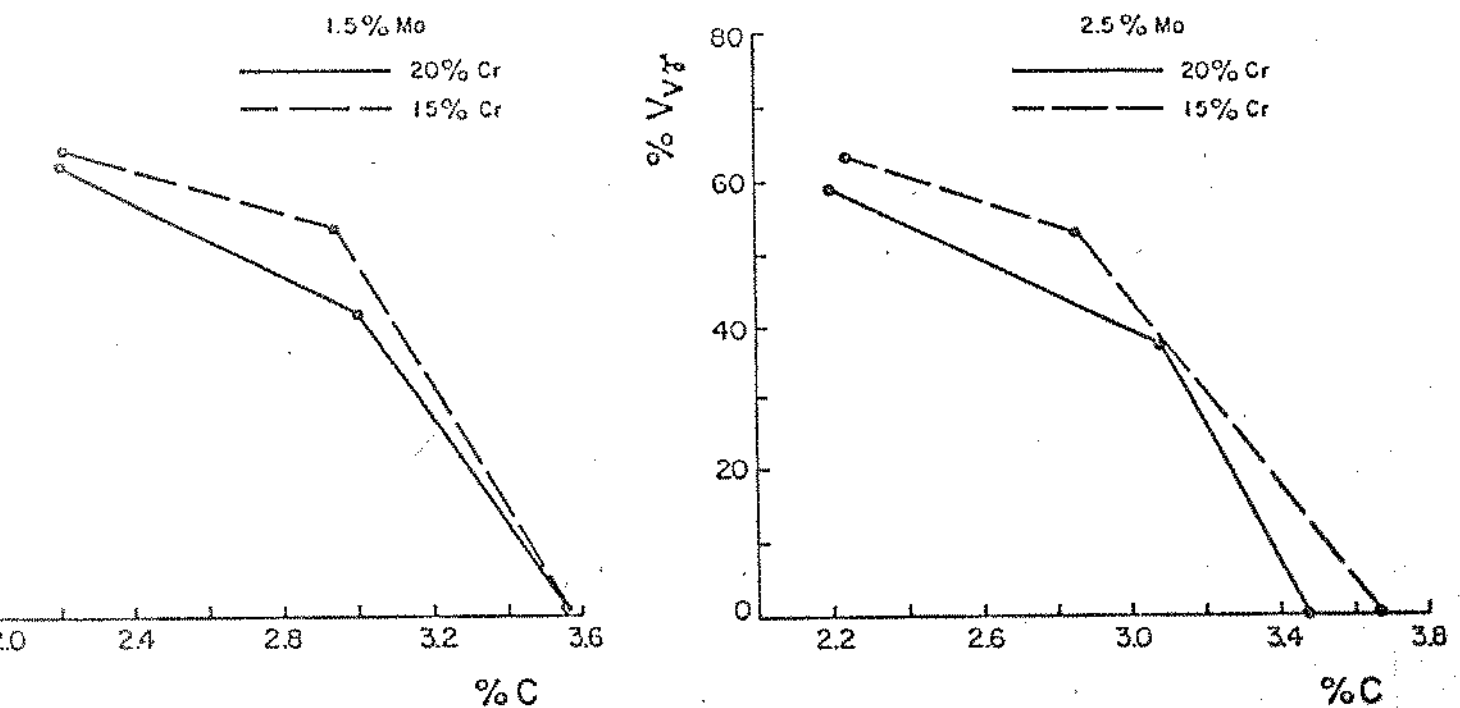


Figura 7.23. Fração Volumétrica de Austenita Prô-Eutética ( $V_{V\gamma}$ ) em Função do Teor de Carbono para as Ligas em 1,5 e 2,5% de Molibdênio.



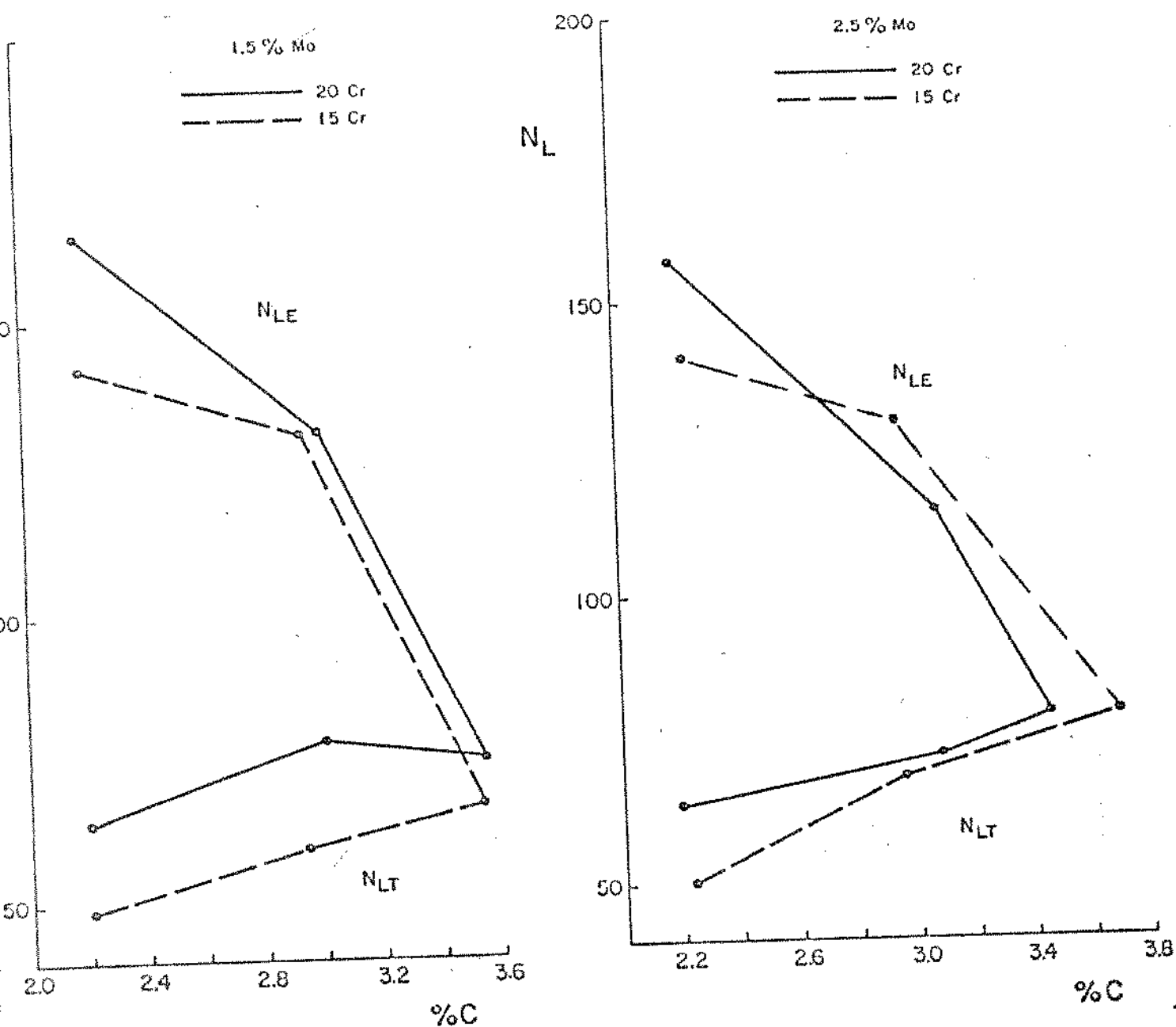


Figura 7.24. Número de Partículas de Carbonetos no Volume Total ( $N_{LT}$ ) e no Volume Eutético ( $N_{LE}$ ) em Função do Teor de Carbono para as Ligas com 1,5 e 2,5% de Molibdênio.

Nas ligas com 1,5 de molibdênio, a elevação do teor de cromo de 15 para 20%, promoveu refinamento dos carbonetos eutéticos, medido pelos maiores valores de  $NLE$ , da mesma forma que se observava nas ligas sem molibdênio embora a diferença seja significativa apenas para a liga com 2,3% de carbono.

Este resultado repete-se também para a liga com 2,5% de molibdênio e menor teor de carbono.

Nas ligas com 2,5% de molibdênio não fica bem caracterizado o efeito do aumento do teor de cromo, pois, o resultado referente à liga com 3,0% de carbono e 2,5% de molibdênio contraria a tendência geral observada.

#### 7.6 - RESUMO

As três figuras, a seguir, resumem, em perspectiva, o efeito combinado do carbono, cromo e molibdênio nas temperaturas dos patamares de formação da austenita e do eutético, no número de partículas no volume total e no volume eutético, bem como na fração volumétrica de austenita primária. Para todas estas variáveis exceto para as temperaturas dos patamares eutéticos, apresentam-se os resultados das ligas sem molibdênio e apenas com um teor deste elemento, uma vez que se verificou não haver diferenças significativas nas variáveis medidas sob o efeito de 1,5 ou 2,5% de molibdênio.

Na Figura 7.25 apresenta-se, para as ligas sem molibdênio e com 2,5% deste elemento, o efeito da composição química na temperatura do patamar de formação da austenita. Na mesma figura mostra-se o efeito do cromo, carbono e molibdênio nas temperaturas dos patamares eutéticos para as amostras sem molibdênio e, com 1,5 e 2,5% deste elemento.

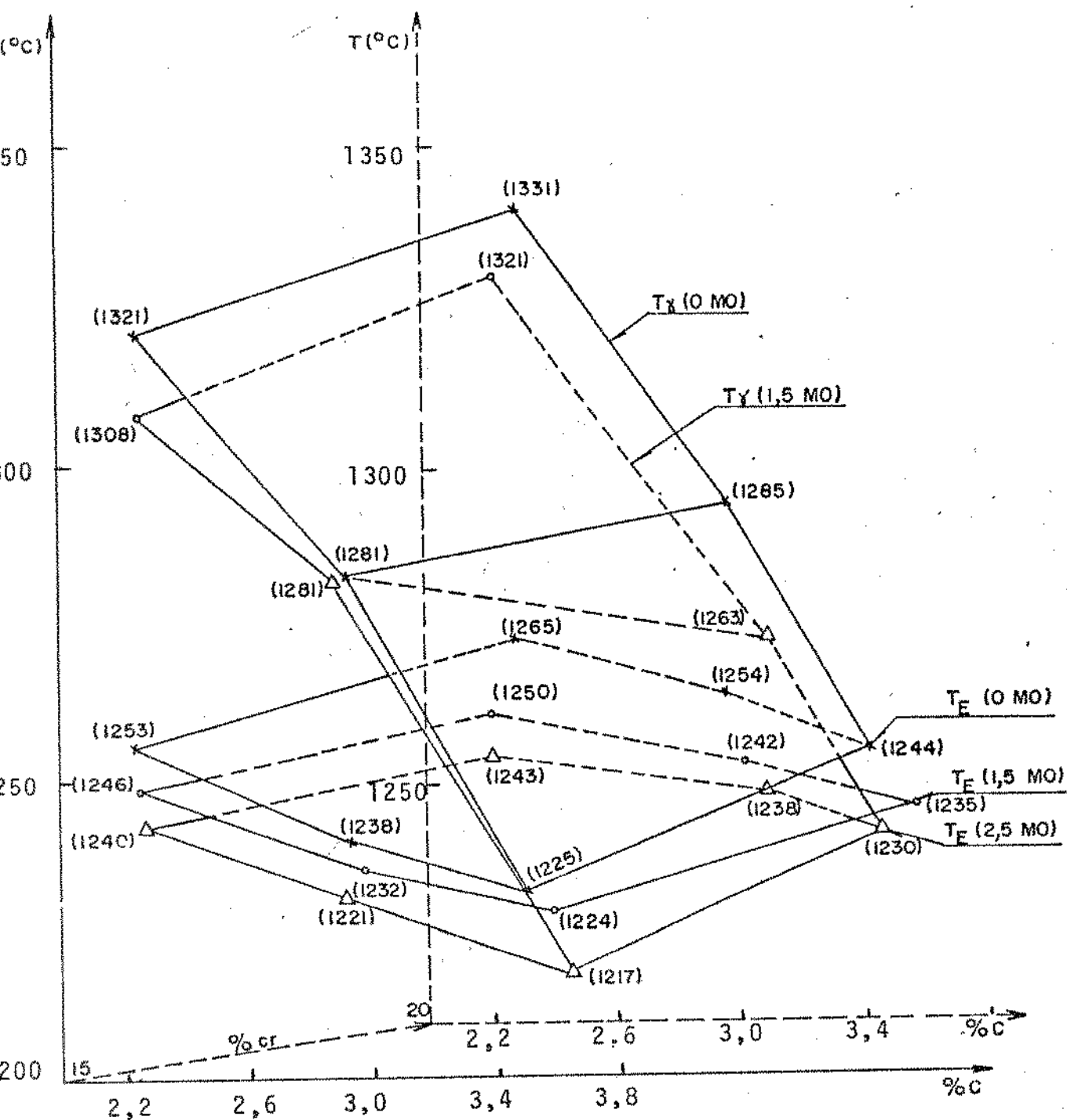


Figura 7.25. Temperaturas dos Patamares de Formação da Austenita ( $T_\gamma$ ) e do eutético  $T_{Eem}$ . Função dos Teores de Cromo, Carbono e Molibdênio

Verifica-se que o aumento do teor de carbono e de molibdênio abai-xam a temperatura do patamar eutético, enquanto o cromo eleva es-ta temperatura. Embora não se tenha determinado se a relação en-tre temperatura do patamar de reação eutética e a composição quí-mica é linear, calculou-se a equação de regrassão linear para a

$T_E$  em função da composição química obtendo-se:

$$T_E = 1267 - 12,8(\%C) + 0,9(\%Cr) - 4,9(\%Mo) \quad (\text{Equação 7.1})$$

Para esta equação obteve-se o valor de 0,86 para o coeficiente de determinação. Pode-se verificar que o efeito do carbono na tempe-ratura do patamar de formação do eutético é cerca de 3 vezes maior que o molibdênio e 13 vezes maior do que o do cromo.

Verifica-se que o aumento do teor de carbono e cromo bem como o abaixamento do teor de molibdênio provocam a elevação do número de partículas no volume total.

Nota-se também que o aumento do teor de carbono e de molibdênio , bem como o abaixamento do teor de cromo leva à diminuição do nūme-ro de partículas de carboneto no volume eutético.

A Figura 7.26 mostra que o aumento do teor de carbono e de cromo, bem como a diminuição do teor de molibdênio leva a uma diminuição da fração volumétrica de austenita primária.

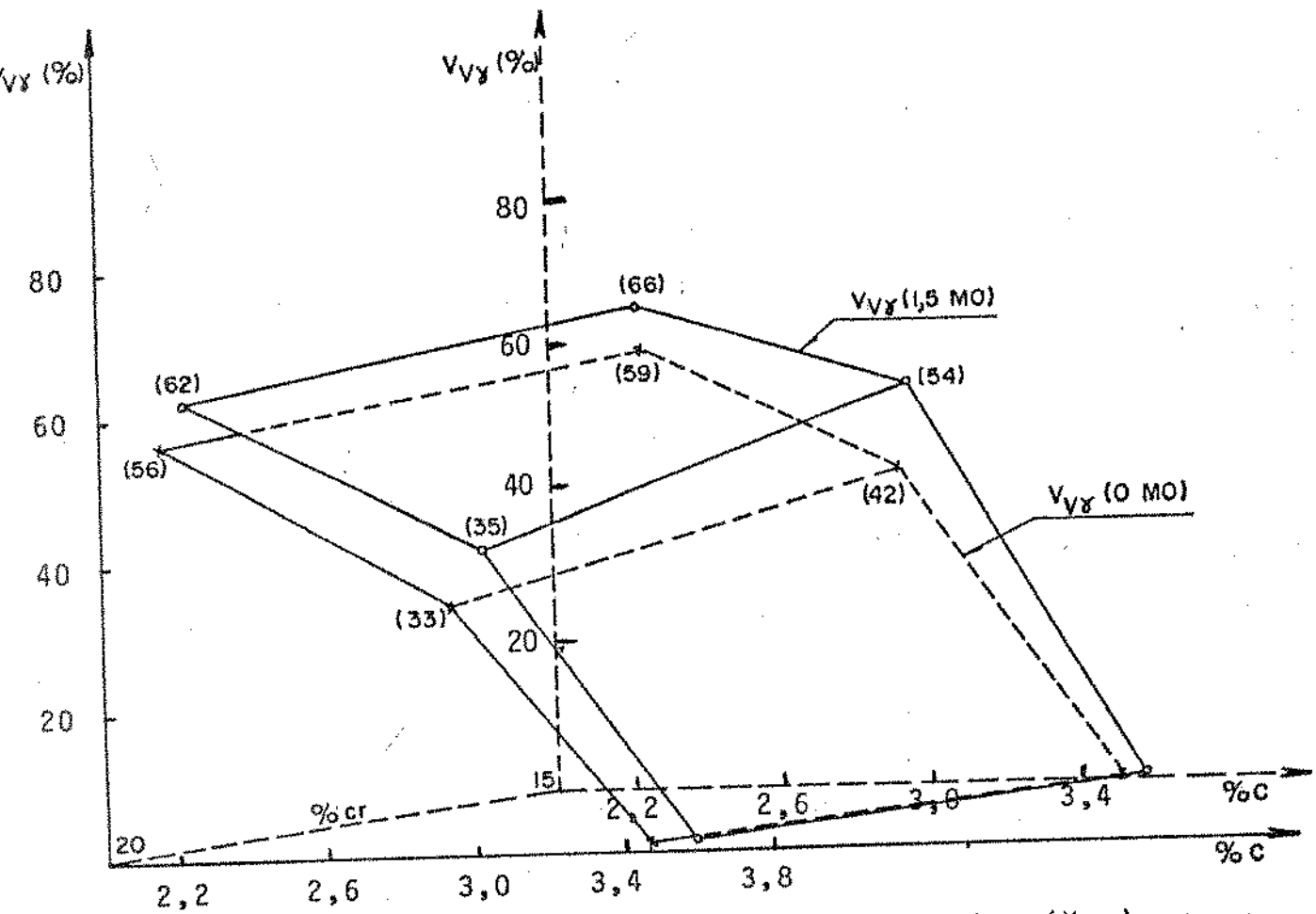


Figura 7.26. Fração Volumétrica de Austenita ( $V_{V\gamma}$ ) em Função dos Teores de Carbono, Cromo e Mo libdênio.

A Figura 7.27 mostra, para as ligas sem molibdênio e com 1,5% deste elemento, o efeito do carbono e do cromo no número de partículas no volume total e no volume eutético.

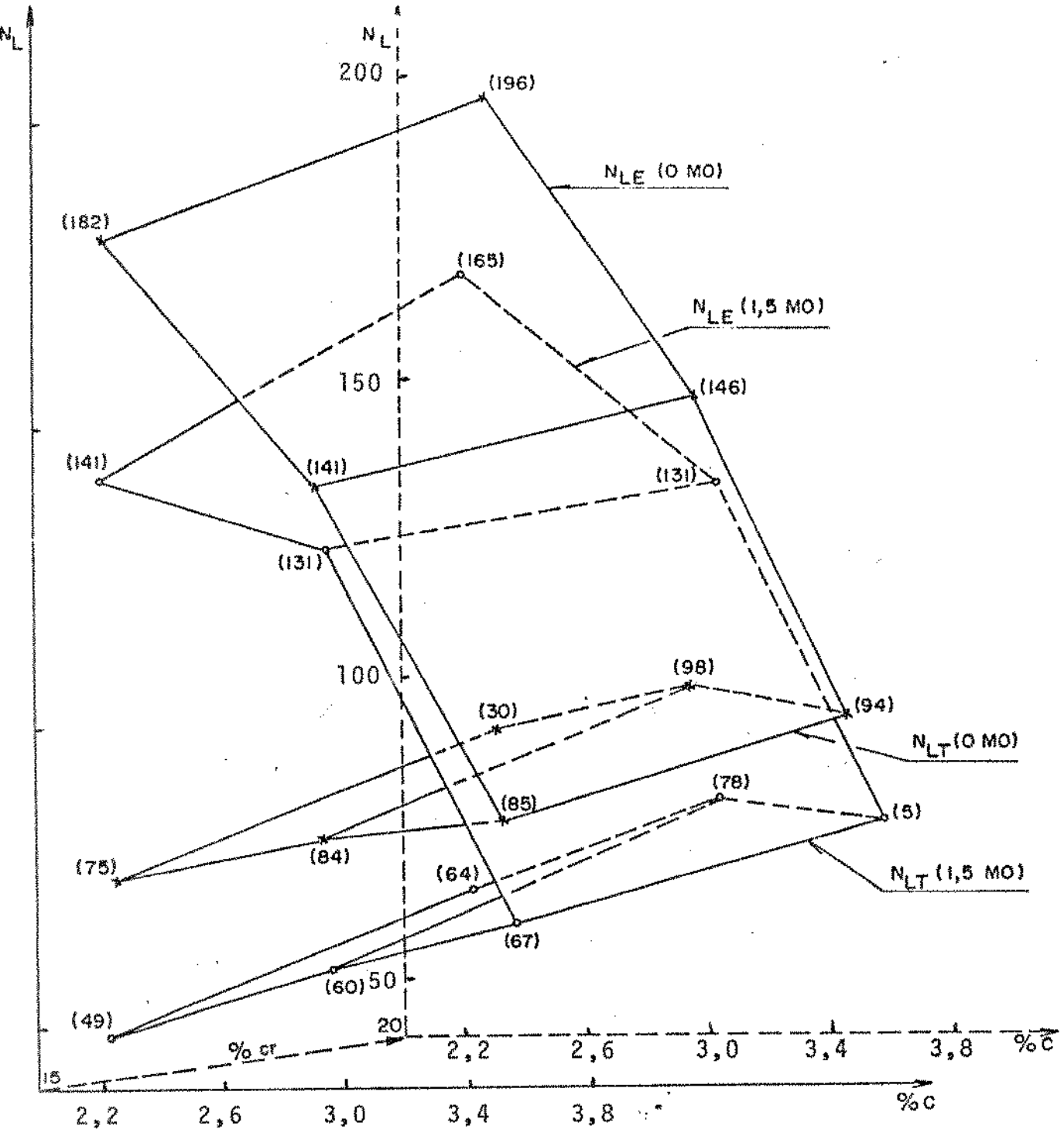


Figura 7.27. Número de Partículas no Volume Total ( $N_{LT}$ ) e no Volume Eutético ( $N_{LE}$ ), em Função dos Teores de Cromo, Carbono e Molibdênio.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS - Capítulo 7

- (1) ZUM GAHR, K.H., & ELDIS, G.T. - "Abrasive wear of white cast irons". *Wear*, Vol. 64, 1980, pp. 175-194.
- (2) MARATRAY, F. & USSEGLIO-NANOT, R. - "Factors affecting the structure of chromium and chromium-molybdenum white irons". *Climax Molybdenum Co.*, 32 p.
- (3) HOFFMEISTER, H.; BARTEL, A. e SCHÜRMANN, E. - "Einfluss des Gefüges auf die Mechanischen Eigenschaften von Gusseisen Mit rd. 3% C und 14% Cr für Walzen". *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, Vol. 46, nº 10, 1975, pp.661-666.
- (4) MATSUBARA, Y., OGI, K. & MATSUDA, K. - "Eutectic solidification of high-chromium cast iron-eutectic structures and their quantitative analysis". *Transactions AFS*, Vol. 72, 1981, pp. 183-196.
- (5) SHEWMON P.G. *Transformation in Metals*. McGraw Hill, 1969
- (6) HORWATH, J.A. & MONDOLFO, L.F. - "Dendritic growth". *Acta Metallurgica*, vol. 10, 1962, pp. 1037-1042.
- (7) FLEMINGS, M.C., *Solidification Processing*. McGraw Hill, 1972.
- (8) KIRKALDY, J.S., THOMSON, B.A. & BAGANIS, E.A. - "Prediction of multicomponent equilibrium and transformation for low alloy steels".
- (9) JELLINGHAUS, W. - "Zur Kenntnis des Vierstoff-Systems Eisenchrom-Molybden-Kohlenstoff". *Archiv for das Eisenhüttenwesen*, Vol. 42, nº 2, 1971, pp. 133-142.

- (10) MATSUBARA, Y., OGI, K. & MATSUDA, K. - "Influence alloying of elements on the eutectic structures of high chromium cast irons". Imono, Vol. 51, n° 9, pp. 545-550.
- (11) OGI, K., NAGASAWA, Y. & MATSUDA, K. - "Behaviour of alloying elements during eutectic growth of high chromium cast irons". Imono, Vol. 9, n° 51, pp. 648-654.
- (12) JACKSON, R.S. - "The austenite liquidus surface and constitutional diagram for the Fe-Cr-C metaestable system". Journal of the Iron and Steel Institute, Vol. 208, 1970, pp. 163-167.



CAPÍTULO 8CONCLUSÕES

Apresentam-se a seguir as conclusões decorrentes do trabalho experimental das ligas Fe/2,25 a 3,65%C/15 a 20% Cr/0 a 2,5% Mo, fundidas e solidificadas na faixa de 200°C/min.

1. O aumento do teor de carbono, mantido constante o teor de cromo, levou a:
  - 1.1 Diminuição das temperaturas dos patamares de formação da austenita e do eutético;
  - 1.2 Diminuição da fração volumétrica de austenita primária;
  - 1.3 Aumento da fração volumétrica de carbonetos;
  - 1.4 Diminuição do número de partículas de carbonetos no volume eutético;
  - 1.5 Diminuição do espaçamento entre braços secundários de dendritas de austenita.

Estas conclusões se verificam tanto nas ligas com 15% e 20% de Cr, sem molibdênio, quanto com 1,5 ou 2,5% de molibdênio.

2. O aumento do teor de cromo de 15 para 20%, mantido constante o teor de carbono, levou a:
  - 2.1 Elevação da temperatura do patamar de formação do eutético;
  - 2.2 Diminuição da fração volumétrica de austenita primária;
  - 2.3 Aumento do número de partículas de carbonetos no volume total e no volume eutético;

Estas conclusões se verificam tanto nas ligas sem molibdênio quanto nas ligas com 1,5 ou 2,5% deste elemento.

3. A adição de 1,5% de molibdênio, mantido constante o teor de carbono, levou a:

- 3.1 Diminuição das temperaturas dos patamares de formação de austenita e do eutético;
- 3.2 Aumento da fração volumétrica de austenita primária;
- 3.3 Redução do número de partículas de carboneto no volume eutético e no volume total.

Estas conclusões se verificam tanto nas ligas com 15 quanto nas ligas com 20% de cromo.

4. A elevação do teor de molibdênio para 2,5% provocou, em relação às ligas com 1,5% deste elemento os seguintes efeitos;

- 4.1 Diminuição da temperatura do patamar de formação da austenita e do eutético;
- 4.2 Diminuição do número de partículas no volume total;
- 4.3 Manteve-se constante a fração volumétrica de austenita primária.

Estas conclusões são válidas tanto para as ligas com 15% como com 20% de cromo.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Verificar a relação entre os parâmetros microestruturais e a composição química, como descritos neste trabalho, na resistência ao impacto, tenacidade e resistência ao desgaste;
2. Verificar a influência da composição química nas propriedades físicas e mecânicas dos carbonetos eutéticos;
3. Determinar o campo de composições das ligas que após a solidificação do eutético monovariante apresentam a reação peritética,  $L + M_7C_3 = \gamma + M_3C$
4. Verificar, através de solidificação direcional, se o efeito do molibdênio no engrossamento dos carbonetos eutéticos deve-se a concentração de impurezas na interface célula eutética/líquido ou à diminuição do intervalo de solidificação eutético.

- BIBLIOGRAFIA

- (1) ALBERTIN, E., AMBROSIO FILHO, F., FILHO, R., GOLDENSTEIN, H. & SINATORA, A. "Ferros fundidos brancos resistentes ao desgaste abrasivo". Trabalho apresentado no III CONBRAFUND, São Paulo, 1985, 31 p.
- (2) ASTM Standards. "Determining Volume Fraction by Systematic Manual Point Count". Vol. II, 1982, pp. 534-562.
- (3) BARTHEL, A., HOFFMEISTER, H. & SCHURMANN, E. - "Einfluss der chemischen Zusammensetzung und der Abkühlungsbedingungen auf den Gefugezustand von Gusseisen mit rd. 3% C und 14% Cr für Walzen". Archiv für das Eisenhüttenwesen, Vol. 45, nº 11, 1974, pp. 795-801.
- (4) BENER, S.B. - "The role of eutectic carbide morphology on the fracture behaviour of high-chromium cast irons - I. Austenitic alloys". Canadian Metallurgical Quarterly, Vol. 24, nº 2, 1985, pp. 155-162.
- (5) BUNGARDT, K.; KUNZE, E. & HORN, E. - "Untersuchungen über den Aufbau des Systems Eisen-chrom-kohlenstoff". Arch. für Eisenhüttenwesen, Vol. 29, nº 3, März, 1958, p.193 - 203.
- (6) CARPINETTI COSTA, P.H. "Efeito do Nióbio em Ferros Fundidos Brancos Ligados ao Cromo e Molibdênio". Dissertação de Mestrado apresentada à Escola Politécnica da USP, 1985, 110 p.

- (7) CHADWICK, G.A. "Controlled Eutectic growth". ISI, P.110, The Solidification of Metals, Londres, 1968, pp.138-148.
- (8) CHALMERS, B. Principles of Solidification. New York, John Wiley & Sons, 1964.
- (9) CHICCO, B. & THORPE, W.R. - "Experimental Determination of Austenite Phase Boundaries of the Fe-C System". Metallurgical Transactions A, Vol. 13 A, 1982, pp.1293-1297.
- (10) CHIPMAN, J. Metallurgical Transactions, Vol. 3, 1972, pp. 55-63, citado na Ref. 2.
- (11) CIAS, W.W. - "Austenite transformation kinetics and hardenability of heat-treated 17,5% Cr white cast irons". Transactions AFS, Vol. 79, 1974, pp. 318-328.
- (12) COLLINS, W.T.; MONDOLFO, L.F. "Divorced Eutectic". Transaction Metallurgical Society AIME, Vol. 233, 1965, pp. 1671-1676.
- (13) DE NELLO, J.D.B., & DURAND CHARRE, M. "Estrutura metalúrgica, sequências de solidificação e transformações em fase sólida de ferros fundidos brancos ao cromo". Metalurgia A.B.M., Vol. 42, nº 339, 1986, pp. 79-84.

- (14) DE MELLO, J.D.B. - "Structure metalurgiques et caractérisation de L'abrasion des Fontes Blanches au Chrom". Tese de Doutorado . Grenoble, França, 1983, 141 p.
- (15) DIESBOURGH, D.E. & BORIK, F. - "Optimizing abrasion resistance and toughness in steels and irons for the mining industry". Materials for the Mining Industry, 1974, pp. 15-41.
- (16) DODD, J. & PARKS, J.L. - "Factors affecting the production and performance of thick section high chromium molybdenum alloy iron castings - part I: metallurgical considerations", AFS International Cast Metals Journal, Sept. 1980, pp. 47-58.
- (17) DUPIN, P., SAVENA, J. & SCHISSLER, J.M. "A structural study of chromium white cast irons". Transactions AFS, Vol. 154, 1982, pp. 711-718.
- (18) FLEMINGS, M.C., Solidification Processing. McGraw Hill, 1972.
- (19) GOOSENS, L.J.M., CARPINETTI COSTA, P.H. & SOUZA SANTOS, A.B. - "Observações relativas às influências do teor de carbono em ferros fundidos brancos com 15% Cr e 3% Mo". Apresentado no XXXIII Congresso Anual da ABM, São Paulo, julho 1978.
- (20) CRIFFING, N.R., FORGENG, W.D.; & HEALY, G.V. - "C-Cr-Fe liquidus surface". Transactions AIME, Vol. 224, 1962, pp. 148-159.

- (21) GUNDLACH, R.B. - Microstructure, hardness and abrasion resistance of as cast 17,5% chromium white irons". Transactions AFS, Vol. 82, 1974, pp. 309-316.
- (22) HILLIARD, J.E. & CAHN, J.W. "An evaluation procedures in quantitative metallography for volume fraction analysis" Transactions AIME, Vol. 221, n° 4, 1961, pp.344-352.
- (23) HOFFMEISTER, H.; BARTEL, A. e SCHÜRMAN, E. - "Einfluss des Gefüges auf die Mechanischen Eigenschaften von Gusseisen Mit rd. 3% C und 14% Cr für Walzen". Archiv für das Eisenhüttenwesen, Vol. 46, n° 10, 1975, pp.661-666.
- (24) HORWATH, J.A. & MONDOLFO, L.F. - "Dendritic growth". Acta Metallurgica, Vol. 10, 1962, pp. 1037-1042.
- (25) JACKSON, R.S. - "Metallurgical and production aspects of high chromium cast irons for abrasion resisting applications". British Foundryman, Vol. 67, n° 2, pp. 34-41.
- (26) JACKSON, R.S. - "The austenite liquidus surface and constitutional diagram for the Fe-Cr-C metaestable system". Journal of the Iron and Steel Institute, Vol. 208, 1970, pp. 163-167.
- (27) JELLINGHAUS, W. - "Zur Kenntnis des Vierstoff-Systems Eisenchrom-Molybdän-Kohlenstoff". Archiv für das Eisenhüttenwesen, Vol. 42, n° 2, 1971, pp. 133-142.
- (28) KIRKALDY, J.S., THOMSON, B.A. & BAGANIS, E.A. - "Prediction of multicomponent equilibrium and transformation for low alloy steels".

- (29) LAKELAND, K.D. & HOGAN, L.M. "Directional solidification of cast irons". In: Merchant, H.D. Recent Research on Cast Irons. London, Gordon & Breach, 1968, pp.417-448.
- (30) LAKELAND, K.D. & HOGAN, L.M. "The coupled zone concept applied to solidification of cast irons". ISI, P. 110, The Solidification of Metals, Londres, 1968, pp.213-223.
- (31) MARATRAY, F. "Choice of appropriate compositions for chromium-molybdenum white irons". Transactions AFS, Vol. 17, 1971, pp. 121-124.
- (32) MARATRAY, F. & BECHET, S. - "Fundiciones blancas de alto contenido en cromo resistentes a la abrasion". Colada, Vol. 12, nº 9, 1979, pp. 183-192.
- (33) MARATRAY, F., POULATON, A. & RABBE, P. "Contribution a l'etude des alliages Fe-Cr-C-Mo". In: Bulletin du Cercle d' Etudes des Métaux. Saint-Etienne, 1973, pp.11-54. Citado na referêcia 4.
- (34) MARATRAY, F. & USSEGLIO NANOT, R. Atlas. Courbes de Transformations de Fontes Blanches au Chrome et au Chrome-Molybdène. Climax Molybdenum S.A., Paris, 1970, 136 p.
- (35) MARATRAY, F. & USSEGLIO NANOT, R. - "Factors affecting the structure of chromium and chromium-molybdenum white irons". Climax Molybdenum Co., 1970, 32 p.
- (36) MARIANO, R. & SCHÖN, C.C. "Morfologia de carbonetos pró-eutéticos e eutéticos em ligas Fe-Cr-C". Apresentado no X Colóquio de Microscopia Eletrônica. São Paulo, 1985.



- (37) MATSUBARA, Y., KEISAKU, O. & MATSUDA, K. - "Influence of alloying elements on the eutectic structures of high chromium cast irons". IMONO, 51, Vol. 8, pp.545-550.
- (38) MATSUBARA, Y., OGI, K. & MATSUDA, K. - "Eutectic solidification of high-chromium cast iron-eutectic structures and their quantitative analysis". Transactions AFS, Vol. 72, 1981, pp. 183-196.
- (39) MATSUBARA, Y., OGI, K. & MATSUDA, K. - "Influence alloying of elements on the eutectic structures of high chromium cast irons". Imono, Vol. 51, n° 9, pp. 545-550.
- (40) METALS Handbook, Vol. 8, 1976, 9<sup>th</sup> ed., American Society for Metals, pp. 37-47.
- (41) MINKOFF, I. The Physical Metallurgy of Cast Iron. Wiley-Interscience Publication 1983.
- (42) MONDOLFO, L.F. & HORWATH, J.A. "Dendritic Growth". Acta Metallurgica, Vol. 10, 1962, pp. 1037-1042.
- (43) OGI, K., NAGASAWA, Y. & MATSUDA, K. - "Behaviour of alloying elements during eutectic growth of high chromium cast irons". Imono, Vol. 9, n° 51, pp. 648-654.
- (44) PARKS, J.L. "Characteristics of as-cast and subcritically heat-treated high-chromium-molybdenum white irons for thick-section castings". Transactions AFS, Vol. 97, 1978, pp. 93-102.
- (45) POWELL, G.L.F. - "Morphology of eutectic  $M_3C$  and  $M_7C_3$  in white irons castings". Metals Forum, Vol. 3, n° 1, 1980, pp. 37-42.

- (46) POWELL, G.L.F. & LLOYD, P.G. "A deep etching technique for the examination of the carbide of high chromium cast iron in a scanning electron microscope". *metallography*, Vol. 14, 1981, p. 271-274.
- (47) RIVLIN, V.G. - "Critical review of constitution of carbon-chromium-iron and carbon-iron-manganese system". *International Metals Reviews*, Vol. 29, nº 4, 1984, pp. 229-327.
- (48) ROZHKOVA, E.V., MIKHALOVSKAYA, S.S. & TSYPIN, I.I. - "Features of phase transformations in high-chromium cast irons", *Metalovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov*, Vol. 4, april, 1983, pp. 29-32.
- (49) SHEWMON, P.G. *Transformation in Metals*. McGraw Hill, 1969
- (50) SHOBOLOV, E.V., et alii. "Predicting the properties of chromium cast irons on the basis of the carbon equivalent". *Metalovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov*, nº 7, 1984, pp. 16-18.
- (51) SOUZA SANTOS, A.B., COSTA, P.H.C., GOOSSENS, L.J.M. & NASCIMENTO, V.M. - "Efeito da substituição parcial do molibdênio por manganês em ferros fundidos brancos com 15% de Cr". *Anais do XXXIV Congresso Anual da ABM*, 1979, 20 p.
- (52) STEFANESCU, D.M. & CRACIUN, S., - "Fontes a 15% Cr aliées au Manganese et au vanadium pour pieces moulees résistantes à l'usure par abrasion". *Fonderie*, Vol. 364, 1977, pp. 51-60.

- (53) THORPE, W.R. & CHICCO, B. - "The Fe-rich corner of the metastable C-Cr-Fe liquidus surface". Metall. Transactions A., Vol. 16A, pp. 1541-1549.
- (54) THORPE, W.R. & CHICCO, B. - "On the formation of duplex eutectic carbides in commercially important white irons". Materials Science and Engineering, Vol. 51, 1981, pp. 11-19.
- (55) TSCHIPTSCHIN, A.P. & GOLDENSTEIN, H. - Aços e Ferros Fundidos Resistentes à Abrasão. Publicação interna da FAÇO-Fábrica de Aço Paulista. São Paulo, 1983, 34p.
- (56) UNDERWOOD, E.D. "Quantitative Metallography". In: Metals Handbook, Vol. 9, 9<sup>th</sup> ed., 1985, pp. 123-134.
- (57) ZUM-GAHR, K.H. & DOANE, D.V. "Optimizing fracture toughness and abrasion resistance in white cast irons". Metallurgical Transactions A, Vol. 11 A, 1980, pp. 613-619.
- (58) ZUM GAHR, K.H., & ELDIS, G.T. - "Abrasive wear of white cast irons". Wear, Vol. 64, 1980, pp. 175-194.

ANEXO 1

Amostra 17-3, 0-2,5

Radiação MoK

Comprimento de onda 0,71 Å

A - Ausência

K -  $MgCO_3$

H -  $Mg_2O$

