

MÁRIO BOCCALINI JÚNIOR

**UM ESTUDO DA SOLIDIFICAÇÃO DO AÇO RÁPIDO  
AISI M2 - EFEITOS DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA E DA  
VELOCIDADE DE RESFRIAMENTO SOBRE A  
MICROESTRUTURA BRUTA DE FUNDIÇÃO**

Tese apresentada à Escola  
Politécnica da Universidade de São  
Paulo para obtenção do título de  
Doutor em Engenharia.

São Paulo  
1996

**MÁRIO BOCCALINI JÚNIOR**

**UM ESTUDO DA SOLIDIFICAÇÃO DO AÇO RÁPIDO  
AISI M2 - EFEITOS DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA E DA  
VELOCIDADE DE RESFRIAMENTO SOBRE A  
MICROESTRUTURA BRUTA DE FUNDIÇÃO**

Tese apresentada à Escola  
Politécnica da Universidade de São  
Paulo para obtenção do título de  
Doutor em Engenharia.

Área de Concentração:  
Engenharia Metalúrgica

Orientador:  
Hélio Goldenstein

1996

A Marisa, Bruno e Fernanda,  
sempre.

À memória de Mário Boccalini,  
eterno companheiro.

## **Agradecimentos**

A todos que, direta ou indiretamente, me auxiliaram neste trabalho. E, em especial:

Ao amigo e orientador Prof. Dr. Hélio Goldenstein, pela orientação sagaz e serena, e pela confiança no meu trabalho.

À amiga e colega Alzira Corrêa, que, com a competência e a dedicação habituais, colaborou de forma inestimável na realização deste trabalho.

Aos amigos e colegas Dr. Eduardo Albertin e Dr. Yasuhiro Matsubara, por proporcionarem valiosas discussões.

Aos colegas da Divisão de Metalurgia do IPT, particularmente ao amigo Ricardo Fuoco, pelo apoio e incentivo permanentes.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo- FAPESP, pelo suporte financeiro à realização deste trabalho (Auxílio à Pesquisa- processo 95/0251-3).

## SUMÁRIO

Lista de tabelas

Lista de figuras

Resumo

Abstract

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Considerações Gerais.....	1
1.2. Seqüência de solidificação do aço rápido M2.....	6
1.2.1. Formação de ferrita delta primária.....	10
1.2.2. Formação de austenita através de reação peritética.....	19
1.2.3. Formação de carbonetos através de reações eutéticas.....	31
1.3. Controle da microestrutura bruta de fundição.....	48
1.3.1. Estrutura dendrítica.....	49
1.3.2. Morfologia dos carbonetos eutéticos.....	54
2. OBJETIVOS.....	65
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	67
3.1. Primeira série de experiências.....	67
3.1.1. Fundição de corpos-de-prova.....	67
3.1.2. Análise térmica diferencial.....	73
3.1.3. Ensaio metalográfico.....	76
3.2. Segunda série de experiências.....	80
3.2.1. Fundição dos corpos-de-prova.....	80
3.2.2. Análise térmica diferencial.....	83
3.2.3. Ensaio metalográfico.....	83
3.3. Terceira série de experiências.....	83
4. RESULTADOS.....	87
4.1. Primeira série de experiências.....	87
4.1.1. Espaçamento interdendrítico.....	87

4.1.2. Tipo e morfologia dos eutéticos.....	90
4.2. Segunda série de experiências.....	106
4.2.1. Teores dos elementos “modificadores”.....	106
4.2.2. Espaçamento interdendrítico.....	107
4.2.3. Tipo e morfologia dos eutéticos.....	111
5. DISCUSSÃO.....	128
5.1. Primeira série de experiências.....	128
5.1.1. Espaçamento interdendrítico.....	128
5.1.2. Classificação morfológica dos eutéticos.....	135
5.1.3. Interpretação das curvas de análise térmica.....	151
5.1.4. Influência dos teores de C e V e da velocidade de resfriamento na formação dos eutéticos.....	158
5.2. Segunda série de experiências.....	174
5.2.1. Seleção da composição química-base.....	174
5.2.2. Espaçamento interdendrítico.....	175
5.2.3. Ligas com nitrogênio.....	177
5.2.4. Ligas com antimônio.....	179
5.2.5. Ligas com metais de terras raras.....	182
6. CONCLUSÕES.....	188
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	192
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	193

### Apêndices

<b>Lista de tabelas</b>	<b>pg.</b>
Tabela I - Especificações de composição química do aço rápido AISI M2.	2
Tabela II - Valores de temperatura liquidus do aço M2.	11
Tabela III- Valores de espaçamento interdendrítico de ligas à base de Fe.	16
Tabela IV - Valores da temperatura de início da reação peritética do aço M2.	21
Tabela V - Valores da temperatura de início da reação eutética do aço M2.	32
Tabela VI - Valores de composição química do carboneto $M_6C$ no aço M2 no estado bruto de fundição.	35
Tabela VII - Valores de composição química do carboneto $M_2C$ no aço M2 no estado bruto de fundição.	40
Tabela VIII - Valores de composição química do carboneto MC no aço M2 no estado bruto de fundição.	43
Tabela IX- Morfologias do eutético $M_2C$ e respectivas terminologias.	55
Tabela X - Velocidades de resfriamento medidas nas posições 1 e 2 dos corpos-de-prova fundidos na 1ª série de experiências.	72
Tabela XI- Métodos de análise química empregados na 1ª série de experiências.	72
Tabela XII- Composição química dos corpos-de-prova fundidos na 1ª série de experiências.	73
Tabela XIII- Reagentes e técnicas de ataque metalográficos para observação de carbonetos eutéticos em microscópio ótico.	78
Tabela XIV- Reagentes e técnicas de ataque metalográficos empregados para caracterização em MEV.	78
Tabela XV- Velocidades de resfriamento medidas nas posições 1 e 2 dos corpos-de-prova fundidos na 2ª série de experiências.	82
Tabela XVI- Valores médios de espaçamento interdendrítico em função do teor de carbono e da velocidade de resfriamento (1ª série de experiências).	88
Tabela XVII- Parâmetros das regressões lineares obtidas com a correlação entre espaçamento interdendrítico e teor de carbono, para cada velocidade de resfriamento (1ª série de experiências).	89

Tabela XVIII- Parâmetros das regressões lineares obtidas com a correlação entre espaçamento interdendrítico e velocidade de resfriamento, para cada teor de carbono (1ª série de experiências).	89
Tabela XIX- Variação da fração volumétrica de carbonetos eutéticos em função da variação do teor de carbono, para solidificação sob 0,15°C/s (1ª série de experiências).	90
Tabela XX- Morfologia do eutético MC em função dos teores de carbono e vanádio nos corpos-de-prova com V ≥ 1,5% solidificados sob 0,15°C/s.	105
Tabela XXI- Teores de C, N, Al, Sb e Ce dos corpos-de-prova da 2ª série de experiências.	106
Tabela XXII- Valores médios de espaçamento interdendrítico dos corpos-de-prova com 1%V (2ª série de experiências).	107
Tabela XXIII- Valores médios de espaçamento interdendrítico dos corpos-de-prova com 2%V (2ª série de experiências).	108
Tabela XXIV- Fração volumétrica de carbonetos eutéticos nas ligas 95-10 e 95-10-5N solidificadas sob 0,15°C/s.	111
Tabela XXV- Fração volumétrica de carbonetos eutéticos nas ligas 95-10 e 95-10-20Sb solidificadas sob 0,15°C/s.	114
Tabela XXVI- Fração volumétrica de carbonetos eutéticos nas ligas 95-10, 95-10-5Ce e 95-10-10Ce solidificadas sob velocidades de 0,15 e 1,5°C/s.	122
Tabela XXVII- Parâmetros <u>A</u> e <u>b</u> , da equação $EI = AxR^b$ , obtidos neste trabalho e mostrados na literatura.	134
Tabela XXVIII- Morfologias do eutético M <sub>2</sub> C e respectivas terminologias (literatura e proposição deste trabalho).	147
Tabela XXIX- Morfologias do eutético MC e respectiva terminologia.	152
Tabela XXX- Valores de temperatura de início de formação do eutético M <sub>2</sub> C (1ª série de experiências).	168
Tabela XXXI- Valores da temperatura de término da reação peritética e da temperatura de início de formação do eutético MC das ligas com V ≥ 1,5%.	173
Tabela XXXII- Valores das temperaturas de início das reações eutéticas das ligas 95-10 e 95-10-5N solidificadas sob 0,15°C/s.	177
Tabela XXXIII- Valores das temperaturas de início das reações eutéticas das ligas 95-10, 95-10-20Sb e 95-10-40Sb solidificadas sob 0,15°C/s.	180



Tabela XXXIV- Fração volumétrica relativa de carboneto  $M_6C$  e temperatura de início de formação do eutético  $M_6C$  das ligas 95-10, 95-10-5N, 95-10-20Sb e 95-10-40Sb solidificadas sob  $0,15^\circ C/s$ . 180

Tabela XXXV- Temperaturas de início de formação do eutético híbrido  $MC/M_2C$  nas ligas 95-20-Ce e 95-20Sb e temperatura de início de formação do eutético  $MC$  na liga 95-20 (solidificação sob  $0,15^\circ C/s$ ). 186

## Lista de figuras

pg.

- Figura 1- Comparação de propriedades de aços rápidos trabalhados mecanicamente (obtidas após tratamento térmico convencional). 3
- Figura 2- Seção do diagrama quaternário Fe-W-Cr-C para 18%W e 4%Cr. 7
- Figura 3- Seção do diagrama Fe-W-Mo-Cr-V-C para 6%W, 5%Mo, 4%Cr e 2%V. 9
- Figura 4- Representação esquemática do fenômeno de coalescimento de dendritas. 13
- Figura 5- Microestrutura bruta de fundição do aço rápido M2 obtida após “congelamento” durante a transformação peritética  $L \rightarrow \gamma$ . 15
- Figura 6- Variação do espaçamento interdendrítico em função da velocidade de resfriamento. Curvas obtidas a partir das equações de Fischmeister (42) e de Gunji (45) e dos dados dos pesquisadores do Jernkontoret (41). 18
- Figura 7- Perfis de W e Cr obtidos através de microanálise (micro-sonda) efetuada ao longo do segmento A-A em amostra “congelada” antes do início da reação peritética num aço M7. 19
- Figura 8- Efeito dos teores de V (a) e de Mo (b) sobre as temperaturas liquidus, de início da reação peritética e de início das reações eutéticas de um aço M2 (0,8%C; 4,2%Cr; 6,1%W). 22
- Figura 9- Perfis de W e Cr obtidos através de microanálises (micro-sonda) efetuadas em amostras “congeladas” em diversos instantes durante a transformação peritética num aço M7, mostrando a formação de fase líquida intradendrítica (reação metatética  $\delta \rightarrow L+\gamma$ ). 26
- Figura 10- Produtos da decomposição eutética de fase líquida intradendrítica (fase líquida proveniente da reação metatética  $\delta \rightarrow L+\gamma$ ) e interdendrítica (fase líquida residual) de amostra “congelada” a 1327°C. MEV. 720X. 27
- Figura 11- Variação da fração volumétrica das fases líquida, ferrita e austenita em função da temperatura, na solidificação do aço M2. 28
- Figura 12- Morfologia típica do eutético  $M_6C$  na microestrutura bruta de fundição do aço M2. (a) microscopia ótica. 500X. (b) MEV. 34
- Figura 13- Morfologia tipo 1 do eutético  $M_2C$ . (a) ótica. 495X. (b) MEV. 37
- Figura 14- Morfologia tipo 2 do eutético  $M_2C$ . (a) ótica. (b) MEV. 38
- Figura 15- Morfologia tipo bastonete do eutético  $M_2C$ . MEV. 39

Figura 16- Morfologia do eutético MC na qual o carboneto é constituído de partículas idiomórficas. MEV.	42
Figura 17- Morfologia do eutético MC na qual o carboneto é constituído de pétalas. Ataque: KOH + $K_3Fe(CN)_6$ a quente. 800X.	42
Figura 18- Variação da composição química do líquido eutético durante a solidificação direcional do aço M2 sob velocidade de 0,054 cm/min e gradiente térmico de 100 °C/cm. (a) 0,89%C e 1,44%V; (b) 0,87%C e 1,71%V; (c) 0,85%C e 3,15%V.	45
Figura 19- Efeito do teor de carbono e da velocidade de resfriamento sobre a fração volumétrica total de eutético na microestrutura bruta de fundição do aço M2.	48
Figura 20- Micrografia do carboneto $M_2C$ com contornos de maclas. 800X.	57
Figura 21- Plaquetas do carboneto $M_2C$ obtidas por extração. MEV.	58
Figura 22- Arranjo experimental utilizado para a obtenção dos corpos-de-prova fundidos.	70
Figura 23- Representação esquemática do molde e curvas de resfriamento típicas.	71
Figura 24- Componentes do ensaio de análise térmica diferencial. Observar a boa qualidade superficial da amostra resultante do ensaio.	75
Figura 25- Conjunto de equipamentos e instrumentos utilizados na 3ª série de experiências.	85
Figura 26- Variação do espaçamento interdendrítico em função do teor de carbono (1ª série de experiências).	88
Figura 27- Eutético $M_6C$ com morfologia do tipo “espinha de peixe” na liga 95-10 solidificada sob 0,15°C/s. Ataque: KOH + $K_3Fe(CN)_6$ . 500X.	91
Figura 28- Eutético $M_6C$ com morfologia do tipo “espinha de peixe” na liga 115-10 solidificada sob 0,15°C/s. MEV.	91
Figura 29- Eutéticos $M_6C$ e $M_2C$ (tipos 1 e 2) ocupando poças eutéticas adjacentes na liga 115-10 solidificada sob 0,15°C/s. Observar engrossamento das extremidades das plaquetas secundárias do carboneto $M_6C$ . Ataque: KOH + $K_3Fe(CN)_6$ . 800X.	92
Figura 30- Aumento do refinamento do eutético $M_2C$ com morfologia tipo 2 provocado pelo aumento da velocidade de resfriamento. (a) Liga 95-10 - 1,5°C/s; 1000X (b) Liga 115-10 - 15°C/s; 1250X. Ataque: $Cr_2O_3$ eletrolítico.	93

- Figura 31- Eutético  $M_2C$  com morfologia tipo 2 na liga 95-10 solidificada sob  $1,5^\circ C/s$ . MEV. 95
- Figura 32- Poças isoladas do eutético  $M_6C$  associadas a micro-rechupe na liga 75-15 solidificada sob  $0,15^\circ C/s$ . Ataque:  $KOH + K_3Fe(CN)_6$ . 400X. 95
- Figura 33- Eutético  $M_2C$  com morfologia tipo 1. Liga 95-25 -  $1,5^\circ C/s$ ; 1000X. Ataque:  $Cr_2O_3$  eletrolítico. 97
- Figura 34- Eutético  $M_2C$  com morfologia tipo 1 na liga 115-15 solidificada sob  $0,15^\circ C/s$ . MEV. 97
- Figura 35- Eutético  $M_2C$  com morfologia tipo 2 na liga 75-15 solidificada sob  $15^\circ C/s$ . Ataque:  $Cr_2O_3$  eletrolítico. 1000X. 98
- Figura 36- Eutético  $M_2C$  com as morfologias tipos 1 e 2 em poças eutéticas distintas e numa mesma poça eutética na liga 115-20 solidificada sob  $15^\circ C/s$ . Ataque:  $Cr_2O_3$  eletrolítico. 1000X. 99
- Figura 37- Eutético MC sob a forma de colônia eutética, na qual o carboneto MC apresenta menor (a) ou maior (b) grau de ramificação. Liga 115-10 solidificada sob  $0,15^\circ C/s$ . Ataque:  $KOH + K_3Fe(CN)_6$  a quente. 800X. 102
- Figura 38- Eutético MC no qual o carboneto MC apresenta morfologia de pétala. Liga 95-25 solidificada sob  $1,5^\circ C/s$ . (a) Ataque:  $Cr_2O_3$  eletrolítico. 1000X. (b) MEV. 104
- Figura 39- Estrutura dendrítica das ligas (a) 95-10, (b) 95-10-40Sb, (c) 95-10-10Ce e (d) 95-10-5N solidificadas sob  $1,5^\circ C/s$ . Ataque:  $Cr_2O_3$  eletrolítico. 125X. 110
- Figura 40- Eutético  $M_2C$  apresentando mistura das morfologias dos tipos 1 e 2 numa mesma poça eutética e em poças distintas. Liga 95-20-5N solidificada sob  $1,5^\circ C/s$ . Ataque:  $Cr_2O_3$  eletrolítico. 500X. 112
- Figura 41- Eutético híbrido MC/ $M_2C$  na liga 95-20-40Sb solidificada sob  $0,15^\circ C/s$ . Notar que a morfologia e as dimensões do carboneto MC neste eutético diferem das do mesmo carboneto no eutético MC (figuras 33b e 37b). Ataque:  $KOH + K_3Fe(CN)_6$  a quente. 800X. 117
- Figura 42- Eutético híbrido MC/ $M_2C$  na liga 95-20-40Sb solidificada sob  $0,15^\circ C/s$ . Notar o carboneto MC como apêndice da plaqueta do carboneto  $M_2C$ . MEV. 118
- Figura 43- Partículas de óxido e de oxi-sulfeto, e respectivos espectros de microanálise qualitativa, na liga 95-10-10Ce solidificada sob  $1,5^\circ C/s$ . Ataque:  $KOH + K_3Fe(CN)_6$ . 1600X. 121

- Figura 44- Eutético  $M_2C$  com morfologia tipo 2 caracterizada pela presença do carboneto  $M_2C$  sob a forma de glóbulos circundados por plaquetas radiais. Liga 95-10-10Ce solidificada sob  $1,5^\circ C/s$ . Ataque:  $Cr_2O_3$  eletrolítico. 1000X. 123
- Figura 45- Eutético  $M_2C$  tipo 2 extremamente fino presente na liga 95-10-10Ce solidificada sob  $15^\circ C/s$ . Ataque:  $Cr_2O_3$  eletrolítico. 1600X. 123
- Figura 46- Eutético  $M_2C$  com mistura das morfologias do tipo 1 e 2 com elevado grau de refinamento. Liga 95-20-10Ce solidificada sob  $15^\circ C/s$ . Ataque:  $Cr_2O_3$  eletrolítico. 2000X. 124
- Figura 47- Eutético híbrido  $MC/M_2C$  na liga 95-20-10Ce solidificada sob  $1,5^\circ C/s$ . Ataque:  $KOH + K_3Fe(CN)_6$  a quente. 1000X. 126
- Figura 48- Eutético híbrido  $MC/M_6C$  no qual o carboneto  $MC$  apresenta continuidade com as plaquetas secundárias do carboneto  $M_6C$ . Liga 95-20-10Ce solidificada sob  $1,5^\circ C/s$ . Ataque:  $KOH + K_3Fe(CN)_6$  a quente. 1000X. 127
- Figura 49- Variação da temperatura liquidus do aço M2 em função dos teores de carbono e vanádio. Os valores de temperatura liquidus foram obtidos através do ensaio de análise térmica diferencial. 130
- Figura 50- Variação do parâmetro  $\underline{A}$  com os teores de vanádio e carbono. 132
- Figura 51- Comparação entre as curvas  $\underline{EI}$  versus  $dT/dt$  obtidas por Fischmeister ( $0,81\%C$ )<sup>42</sup> e as obtidas neste trabalho para cada teor de carbono investigado. 135
- Figura 52- Microestrutura de uma liga Al-7%Si não-modificada solidificada em molde de areia. As agulhas escuras constituem a fase Si do eutético. Sem ataque. 200X. 137
- Figura 53- Eutético  $M_2C$  tipo 1 na liga 95-25 solidificada sob  $1,5^\circ C/s$ . Ataque:  $KOH + K_3Fe(CN)_6$  a quente. 2000X. 137
- Figura 54- Eutético  $M_2C$  tipo 1 com o carboneto  $M_2C$  apresentando ramificações que se transformam em extensões das placas "originais" (a) ou simples conexões entre placas "originais" adjacentes (b). MEV. 139
- Figura 55- Plaquetas de carboneto  $M_2C$  no eutético tipo 1 contendo uma subestrutura similar a planos de macla formando reentrâncias paralelas. Liga 95-25 solidificada sob  $1,5^\circ C/s$ . MEV. 140
- Figura 56- Figura de difração (e respectiva indexação) e imagem de campo claro de uma plaqueta de carboneto  $M_2C$  do eutético tipo 1. MET. 141
- Figura 57- Eutético  $M_2C$  com tendência para o crescimento em espiral. Liga 95-10-40Sb solidificada sob  $1,5^\circ C/s$ . Ataque:  $Cr_2O_3$  eletrolítico. (a) 1250X. (b) 1600X. 144

- Figura 58(a)- Crescimento em espiral do eutético  $\gamma$ - $M_2C$  na liga "eutética" sintetizada. Ataque:  $KOH + K_3Fe(CN)_6$  a quente. 2000X. 145
- Figura 58(b)- Crescimento em espiral do eutético  $\gamma$ - $M_2C$  na liga "eutética" sintetizada. MEV. 146
- Figura 59- Eutético MC com carboneto MC tipo pétala na liga 95-25 solidificada sob  $1,5^\circ C/s$ . A região da matriz próxima ao carboneto MC não apresenta carbonetos secundários. MEV (elétrons retro-espalhados). 149
- Figura 60- Eutético MC regular-complexo (colônia eutética) na liga 95-25 solidificada sob  $0,15^\circ C/s$ . (a) Ataque:  $KOH + K_3Fe(CN)_6$  a quente. 1000X. (b) MEV (elétrons retro-espalhados). 150
- Figura 61- Curvas de análise térmica diferencial referentes às ligas 75-25 (a) e 95-15 (b). Na curva (b), os pontos A e B referem-se às temperaturas de início de formação dos eutéticos MC e  $M_2C$ , respectivamente. 154
- Figura 62- Curvas de análise térmica diferencial referentes às ligas 75-10 (a) e 75-15 (b). Observar a variação mais suave de micro-voltagem na indicação de reações eutéticas da curva (a). Na curva (b), o ponto C refere-se à temperatura de início de formação do eutético. 156
- Figura 63- Curva de análise térmica diferencial referente à liga 95-10. O ponto A representa a temperatura de início de formação dos eutéticos  $M_6C$  e MC; o ponto B, temperatura de início de formação do eutético  $M_2C$ . 158
- Figura 64- Formação dos eutéticos  $M_6C$  e  $M_2C$  e alterações morfológicas do eutético  $M_2C$  em função dos teores de C e V e da velocidade de resfriamento. 160
- Figura 65- Diagrama de correlação entre morfologias eutéticas e entropia de solução e fração volumétrica das fases no eutético (adaptado da referência 102). 162
- Figura 66- Variação da fração volumétrica do carboneto  $M_2C$  em função do teor de vanádio nas microestruturas dos corpos-de-prova solidificados sob  $1,5^\circ C/s$ . 163
- Figura 67- Micrografias da liga 95-10 solidificada sob  $0,15^\circ C/s$  (a) e de um ferro fundido mesclado (b). Notar a similaridade das distribuições heterogêneas do eutético  $M_6C$  (a) e da grafita (b). (a) Ataque:  $KOH + K_3Fe(CN)_6$ . 25X. (b) Ataque: nital. 100X. 166
- Figura 68- Detalhes dos carbonetos  $M_2C$  (a) e  $M_6C$  (b), mostrando a maior incidência de falhas e defeitos na estrutura do primeiro. MEV. 167
- Figura 69- Variação da temperatura de início de formação do eutético  $M_2C$  em função dos teores de vanádio e carbono. 169
- Figura 70- Evolução da morfologia do eutético MC em função da velocidade de resfriamento e dos teores de carbono e de vanádio. 170

Figura 71- Fragmentação do eutético  $M_2C$  regular-complexo na liga 95-10-10Ce solidificada sob  $1,5^\circ C/s$ . MEV.

## RESUMO

[ Estudou-se a solidificação do aço rápido AISI M2, investigando-se os efeitos do teor de carbono (0,75; 0,95 e 1,15%), do teor de vanádio (1,0; 1,5; 2,0; 2,5%), de adições de nitrogênio (0,05%), antimônio (0,20 e 0,40%) e metais de terras raras (0,05 e 0,10%), bem como da velocidade de resfriamento (0,15; 1,5 e 15°C/s), sobre o espaçamento interdendrítico e a morfologia dos eutéticos  $M_2C$ , MC e  $M_6C$ .

Utilizou-se a técnica de fusão sob "cortina" de argônio em forno de indução ao ar para a manutenção do teor de residuais, como o oxigênio e o nitrogênio, em baixos níveis. A solidificação dos corpos-de-prova foi acompanhada por métodos de análise térmica convencional e diferencial.

A análise das microestruturas foi efetuada com o auxílio de ataques metalográficos seletivos, microscopia ótica, metalografia quantitativa computadorizada e manual, microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão e microanálise por micro-sonda.

Observou-se a diminuição do espaçamento interdendrítico com os aumentos do teor de carbono e da velocidade de resfriamento, bem como com as adições de N, Sb e metais de terras raras. A variação do teor de vanádio não exerceu influência sobre o espaçamento interdendrítico.

Aquelas adições promoveram, ainda, uma distribuição mais homogênea das poças eutéticas na microestrutura e uma maior uniformidade do tamanho das mesmas. ]

Observou-se competição entre as formações dos eutéticos  $M_2C$  e  $M_6C$ , sendo o primeiro favorecido por elevados teores de V ou elevadas velocidades de resfriamento, bem como por adições de N e Sb; o eutético  $M_6C$  foi favorecido por adições metais de terras raras. Atribuiu-se esta competição à metaestabilidade do eutético  $M_2C$  em relação ao eutético  $M_6C$ .

A morfologia do eutético  $M_6C$  foi sempre regular-complexa. O eutético  $M_2C$  apresentou dois tipos de morfologia: irregular, favorecida por elevados teores de V ou baixas velocidades de resfriamento, e regular-complexa, favorecida por baixos teores de V ou elevadas velocidades de resfriamento, bem como pelas adições de N, Sb e metais de terras raras.

O eutético MC apresentou três tipos de morfologia: divorciado, irregular e regular-complexo. A formação de um determinado tipo de eutético MC subordinou-se à diferença entre a temperatura de início de sua formação e a temperatura peritética, verificando-se maior grau de cooperação quanto menor a diferença.

As adições de Sb e de metais de terras raras promoveram a formação de um eutético híbrido MC/ $M_2C$  caracterizado pela continuidade dos carbonetos MC e  $M_2C$ . Adicionalmente, na solidificação sob 0,15°C/s, a adição de metais de terras raras promoveu a formação de um eutético híbrido MC/ $M_6C$ .

À formação destes eutéticos híbridos associou-se o abaixamento da temperatura de início de formação do eutético MC.



## ABSTRACT

The effects of the carbon and vanadium contents and of the cooling rate, as well as of nitrogen, antimony and rare earth metals (REM) additions on the dendrite arm spacing and on the morphology of the  $M_2C$ , MC and  $M_6C$  eutectics were investigated.

The heats were carried out in a high-frequency induction furnace with a continuous flow of argon over the melt surface in order to control the oxygen and nitrogen contents in a low level. The solidification of the samples was monitored by conventional and differential thermal analysis.

The characterization of the microstructures was performed through selective etching, optical microscopy, quantitative metallography, SEM, TEM and microprobe analysis.

Dendrite arm spacing decrease were promoted by increasing carbon content and cooling rate, and by additions of N, Sb and REM. The vanadium content had no influence on dendrite arm spacing.

In addition, the eutectic pools of the N, Sb and REM-containing samples were more homogeneously distributed along the microstructure and presented less size variations.

There was a competition between  $M_2C$  and  $M_6C$  eutectics formation.  $M_2C$  eutectic was favored by high V content or high cooling rate, as well as by the presence of N and Sb.  $M_6C$  eutectic was favored by low V content or low cooling rate, as well as by the presence of REM. This competition was attributed to the metastability of the  $M_2C$  eutectic.

The morphology of the  $M_6C$  eutectic was always complex-regular. Two types of  $M_2C$  eutectic morphology were noticed: irregular, favored by high vanadium content or low cooling rate, and complex-regular, favored by low vanadium content or high cooling rate, as well as by the additions of N, Sb and REM.

MC eutectic presented three types of morphology: divorced, irregular and complex-regular. The formation of each type was determined by the difference between MC eutectic temperature and peritectic temperature (the smaller this difference, the higher the cooperation degree of the eutectic phases).

Antimony and REM additions promoted the formation of a MC/ $M_2C$  "duplex" eutectic, which showed connected MC and  $M_2C$  carbides. In the solidification under  $0,15^\circ\text{C/s}$ , REM additions promoted the formation of a MC/ $M_6C$  "duplex" eutectic. The formation of these "duplex" eutectics was attributed to the decrease of the MC eutectic temperature.

## 1. Introdução

### 1.1 Considerações Gerais

Os aços rápidos ainda ocupam uma posição importante no cenário dos materiais utilizados em ferramentas de corte, apesar de o carbeto de tungstênio sinterizado ser responsável por parcelas crescentes da produção destas ferramentas, graças ao maior nível de automação das indústrias usuárias<sup>1</sup>. Este destaque é atribuído tanto a fatores técnicos -principalmente a boa usinabilidade dos aços rápidos<sup>1</sup>-, quanto a um certo conservadorismo do setor industrial, em grande parte decorrente da ampla gama de produtos disponíveis nos mercados mundiais<sup>2</sup>.

A evolução da composição química dos aços rápidos sofreu influência significativa da disponibilidade e dos preços relativos dos elementos de liga que a constituem, notadamente ao longo da primeira metade deste século<sup>3,4</sup>. Assim, os aços rápidos com tungstênio e molibdênio surgiram, a partir da década de 40, como alternativa menos custosa aos aços rápidos com tungstênio, largamente empregados até então<sup>4,5</sup>.

As características destas classes de aço rápido são normalmente analisadas através dos seus representantes com emprego mais difundido, os aços M2 e T1\*, cujas composições químicas nominais são, respectivamente, as seguintes: 6%W, 5%Mo, 4%Cr, 2%V, 0,90%C e 18%W, 4%Cr, 1%V, 0,75%C. O primeiro consolidou sua posição de sucedâneo do aço T1 a partir do início da década de 50, refletindo a substancial vantagem econômica decorrente, na época, da substituição de parte do W por Mo<sup>6</sup>. É interessante notar que a motivação comercial para esta substituição foi suficientemente grande para superar reservas quanto à utilização do aço M2 devidas a dificuldades encontradas no seu processamento (deformação a quente e tratamento térmico) por fabricantes europeus<sup>5,7</sup>.

De uma forma geral, todos os aços rápidos possuem microestruturas que garantem os requisitos mínimos necessários para um bom desempenho em operações de corte diversificadas, ou seja, garantem boa combinação entre resistência ao desgaste, estabilidade térmica (capacidade de reter a resistência em temperaturas elevadas) e tenacidade<sup>3,6,8</sup>. Suas composições químicas são baseadas no sistema Fe-C-W-Mo-Cr-V, à exceção de algumas pequenas variações, do que resultam microestruturas constituídas de matriz martensítica (revenida) com apreciáveis quantidades de carbonetos primários e secundários\*, satisfazendo, a princípio, aqueles requisitos. A tabela I apresenta especificações de composição química do aço M2 segundo algumas normas internacionais, havendo, inclusive, uma especificação ASTM destinada a produtos fundidos.

No entanto, as particularidades de cada tipo de operação de corte submetem os materiais das ferramentas a solicitações que exigem uma hierarquização entre aquelas

---

\* Neste trabalho, serão utilizadas as designações AISI dos aços rápidos mencionados ao longo do texto.

\* Consideram-se carbonetos primários aqueles originados da fase líquida, incluindo os resultantes de decomposição eutética; e carbonetos secundários aqueles resultantes de reações no estado sólido.

Tabela I - Especificações de composição química do aço rápido AISI M2.

norma <sup>1</sup>	designação	Composição química (% em peso)										
		C	Cr	W	Mo	V	Mn	Si	P	S	Co	Ni
AISI <sup>15</sup>	M2	0,78-	3,75-	5,50-	4,50-	1,75-	0,15-	0,20-	<0,03	<0,03	-	<0,30
		0,88	4,50	6,75	5,50	2,20	0,40	0,45				
ASTM A 600 <sup>14</sup>	UNS T11302	0,78-	3,75-	5,50-	4,50-	1,75-	0,15-	0,20-	<0,03	<0,03	-	-
		0,88	4,50	6,75	5,50	2,20	0,40	0,45				
		0,95-										
ASTM A 597 <sup>15</sup>	CM-2	0,78-	3,75-	5,50-	4,50-	1,25-	<0,75	<1,00	<0,03	<0,03	<0,25	<0,25
		0,88	4,50	6,75	5,50	2,20						
DIN 17350 <sup>16</sup>	S 6-5-2	0,86-	3,80-	6,00-	4,70-	1,70-	<0,40	<0,45	<0,03	<0,03	-	-
		0,94	4,50	6,70	5,20	2,00						
	SC 6-5-2	0,75-										
		1,05										

referência 14: produtos conformados mecanicamente

referência 15: produtos fundidos

propriedades, estabelecendo uma certa especialização no emprego dos aços rápidos<sup>9</sup>. A figura 1 apresenta um quadro comparativo das propriedades de alguns aços rápidos no estado temperado e revenido (dureza, refletindo a resistência ao desgaste; dureza após revenimento a 650°C, como medida da estabilidade térmica; energia absorvida em ensaio de impacto Izod, como medida da tenacidade). Observa-se que o aço M2 apresenta, de um lado, a melhor combinação entre resistência a desgaste e tenacidade e, de outro, a menor estabilidade térmica. Dado que na maioria das operações de corte comuns a resistência a desgaste e a tenacidade são as propriedades mais importantes<sup>10</sup>, o aço M2 constitui-se, sempre, na primeira indicação para a confecção de grande parte das ferramentas de corte, notadamente as de corte intermitente, como, por exemplo, as fresas geratrizes<sup>9,10</sup>. Ressalte-se, além disto, que os custos envolvidos na fabricação destas ferramentas são invariavelmente mais baixos quando se emprega o aço M2, daí resultando parcela considerável de sua popularidade<sup>9,11,12</sup>.

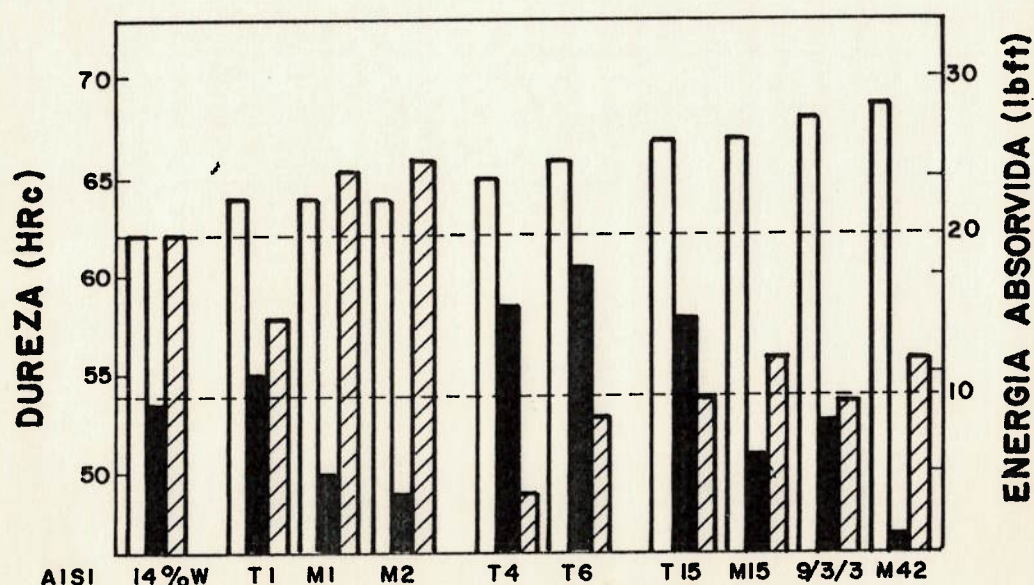


Figura 1- Comparação de propriedades de aços rápidos trabalhados mecanicamente (obtidas após tratamento térmico convencional)<sup>10</sup>.

O roteiro de processamento clássico empregado na fabricação de ferramentas de corte de aço rápido envolve a usinagem de semi-acabados obtidos através da conformação mecânica de lingotes fundidos convencionalmente. Na etapa de fundição dos lingotes, a microestrutura é caracterizada, principalmente, pela presença de uma rede de colônias eutéticas martensita+carboneto (austenita+carboneto na solidificação). Estas colônias apresentam-se distribuídas heterogeneamente nas regiões interdendríticas, havendo uma tendência à formação de "poças" eutéticas, e são mais grosseiras no centro do lingote (região de menor velocidade de resfriamento)<sup>10</sup>. Na etapa subsequente de conformação mecânica esta rede é quebrada, diminuindo o tamanho e melhorando a distribuição dos carbonetos; no entanto, mesmo após reduções superiores a 90%, esta distribuição não se torna completamente uniforme e os carbonetos apresentam-se distribuídos sob a forma de estrias<sup>11,17</sup>. A influência da microestrutura bruta de fundição original sobre o produto semi-acabado é ainda percebida pelo fato de que a largura destas estrias é função do tamanho e da distribuição das colônias eutéticas<sup>17</sup>.

A utilização do processo de refusão sob escória condutora como uma etapa adicional deste roteiro permite a obtenção de microestruturas mais homogêneas e, conseqüentemente, de produtos com melhor desempenho<sup>5,10</sup>. A maior homogeneidade microestrutural é caracterizada pela uniformidade do tamanho das células eutéticas ao longo das seções transversais do lingote refundido<sup>10</sup>, que decorre da progressão unidirecional da frente de solidificação na refusão<sup>5,18</sup>.

Os roteiros de fabricação que se utilizam de pó do aço M2 obtido por atomização de líquido notabilizam-se por fornecerem microestruturas com carbonetos finos e homogênea<sup>v</sup>mente distribuídos<sup>17,19</sup>. Isto decorre da supressão da formação do eutético austenita+carboneto resultante da elevada velocidade de solidificação vigente

em cada partícula originada na atomização <sup>11,17</sup>. Os produtos obtidos através destes roteiros, embora possuam propriedades e desempenho superiores aos fabricados através do roteiro clássico, principalmente no que diz respeito à tenacidade e à anisotropia de propriedades <sup>10,20</sup>, são significativamente mais custosos em relação a estes últimos, o que se constitui no maior obstáculo ao seu amplo emprego <sup>7,19</sup>.

Outro roteiro de processamento que recebeu atenção por parte de pesquisadores e empresas foi o de obtenção de ferramentas de corte fundidas <sup>21-24</sup>. A motivação para a aplicação do processo de fundição lastreou-se em dois fatores: i) produção de ferramentas a custos baixos, graças à diminuição do tempo despendido com operações de usinagem normalmente custosas e à diminuição da quantidade de material empregado na fabricação da ferramenta <sup>21</sup>; ii) possibilidade de utilização de projetos de liga que permitissem a obtenção de microestruturas com maior fração volumétrica de carbonetos e, conseqüentemente, maior resistência a desgaste, uma vez que a perda de ductilidade a quente resultante não significava um “gargalo” para o processo <sup>21,25,26</sup>.

Segundo Berry <sup>22</sup>, a produção de ferramentas de corte fundidas era praticada, nos EUA, desde a década de 40, tomando, porém, um impulso maior na década de 60 com o advento do processo de fundição de precisão denominado Shaw, que propicia a obtenção de melhores acabamento superficial e precisão dimensional em relação ao processo convencional. Brinsmead apresentou resultados comparativos de custo de fabricação e de testes de desempenho de fresas de aço M42 fabricadas por fundição (processo Shaw) e pelo roteiro clássico: o autor observou um desempenho equivalente de ambas no corte de diversas ligas e um custo de fabricação duas vezes inferior para a fresa fundida <sup>23</sup>.

É interessante notar que, a julgar pela bibliografia recente, a aplicação de processos de fundição de precisão para a obtenção de ferramentas de corte não tem sido

explorada comercialmente nos países do Ocidente. Nos países da Europa Oriental, principalmente na ex-URSS, a situação parece ser diferente, havendo informações do emprego, em escala industrial, de ferramentas de corte fundidas de aço M2 modificado com pequenas adições de elementos como antimônio, bismuto, etc., objetivando o refino da microestrutura e a modificação da morfologia dos carbonetos eutéticos <sup>24</sup>.

No Brasil, alguns pesquisadores cultivaram a idéia de obtenção de ferramentas de corte por fundição, ainda que de forma incipiente. A aplicação do processo de fundição de precisão por cera perdida na produção de ferramentas de corte foi objeto de trabalho de pesquisa, na Divisão de Metalurgia do IPT, na década de 70 <sup>27</sup>. Neste trabalho, porém, os esforços estiveram voltados para a modificação da estrutura bruta de fundição através de tratamentos térmicos no estado sólido sob temperaturas elevadas (da ordem de 1200°C), não sendo obtidos resultados aproveitáveis.

Na Escola Politécnica da USP, no final da década de 80, trabalhou-se na linha de desenvolvimento de uma nova família de materiais para ferramentas de corte produzidas por fundição, cuja principal característica microestrutural reside na grande quantidade de carbonetos de Ti ou Nb <sup>28</sup>. Não há registros do emprego destas ligas mesmo em escala de protótipo.

## 1.2. Seqüência de solidificação do aço rápido M2

Grande parte dos estudos experimentais iniciais acerca da seqüência de solidificação do aço rápido M2 tomou como base teórica a seção do diagrama quaternário Fe-W-Cr-C referente a 18% W e 4% Cr determinada por Murakami e Hata na década de 30 <sup>29</sup> e parcialmente modificada por Kuo na década de 50 <sup>30</sup>. Esta seção



particular, mostrada na figura 2, recebera grande atenção, até então, em virtude de representar os teores de W e Cr do aço rápido T1, largamente empregado na época.

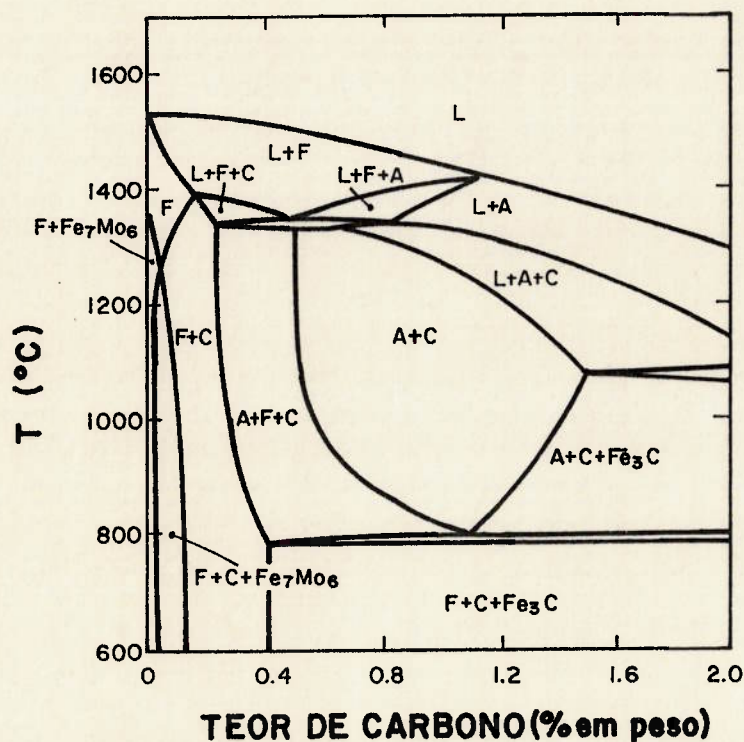


Figura 2- Seção do diagrama quaternário Fe-W-Cr-C para 18%W e 4%Cr.<sup>30</sup>

O emprego deste diagrama na análise da solidificação do aço M2 pressupõe a aceitação de duas simplificações, a saber:

i) Efeitos semelhantes do W e do Mo, dada a similaridade dos diagramas ternários Fe-W-C e Fe-Mo-C (31); tomando-se como base a fração em peso, a equivalência entre ambos é dada pela relação  $Mo/W = 1/2$  (se aplicada à composição nominal do aço M2, 5%Mo e 6%W, obtém-se um "W equivalente" igual a 16, ou seja, próximo do teor representado por aquela seção). De fato, ambos possuem caráter alfacênico e formam carbonetos complexos estáveis quando combinados com carbono<sup>32</sup>; porém, os

diagramas ternários Fe-W-C e Fe-Mo-C mostram que há certa diferença entre estes carbonetos: observa-se, no primeiro deles, apenas a presença do carboneto  $M_6C$  para os teores de W dos aços rápidos, enquanto no segundo ocorre a presença também do carboneto  $M_2C$  para os teores de Mo destes aços<sup>33</sup>. Desta forma, na análise do aço M2, empregava-se este diagrama com a denominação genérica  $\underline{C}$  nos campos de estabilidade de carboneto.

ii) Alteração pouco significativa do diagrama pseudobinário com a presença de V em até 2% em peso, exceto por um pequeno deslocamento para teores mais elevados de carbono. Ao combinar preferencialmente com o carbono em relação ao W e ao Cr, o V retira carbono da matriz segundo a proporção estequiometricamente necessária para a formação do carboneto VC e, conseqüentemente, aumenta o teor de carbono necessário à ocorrência de uma reação a uma dada temperatura<sup>32,34</sup>. Este argumento foi criticado por Hoyle e Ineson<sup>35</sup>, pois verificaram que a formação do carboneto de vanádio ocorria através de reação eutética a uma temperatura inferior à formação do carboneto  $M_6C$  (além disto, tanto a matriz quanto o próprio carboneto  $M_6C$  dissolvem vanádio).

Na verdade, os resultados dos estudos iniciais, obtidos através do emprego das técnicas de solidificação direcional e análises térmicas convencional e diferencial<sup>36-39</sup>, apresentavam, qualitativamente, boa correlação com as reações apresentadas no diagrama da figura 2, daí resultando a sua utilização para efeito de raciocínio.

É importante notar, porém, que, na mesma época da realização dos experimentos citados, havia sido publicado um diagrama pseudobinário, construído por Horn e Brandis<sup>40</sup>; representando uma seção referente à composição nominal do aço rápido M2: Fe-6%W-5%Mo-4%Cr-2%V (figura 3). Outros trabalhos básicos sobre

solidificação deste aço, inclusive os mais recentes, empregaram-no como base teórica para discussão<sup>41-43</sup>.

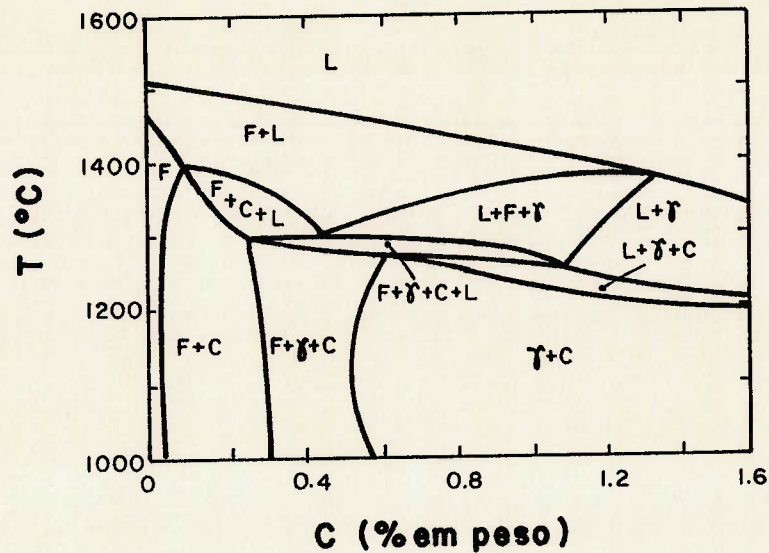


Figura 3- Seção do diagrama Fe-W-Mo-Cr-V-C para 6%W, 5%Mo, 4%Cr e 2%V.<sup>40</sup>

De uma forma geral, as seqüências de solidificação obtidas em ambos os diagramas, para teores de carbono entre 0,8 e 1,0% (típicos das composições especificadas para o aço M2), são semelhantes, podendo ser descritas como a seguir:

1-Precipitação de ferrita delta primária a partir da fase líquida ( $L \rightarrow \delta$ ).

2-Formação de austenita a partir de uma reação peritética envolvendo as fases líquida e ferrita primária ( $L+\delta \rightarrow \gamma$ ). O caráter peritético desta reação não é revelado pelo diagrama da figura 3, em virtude de se constituir apenas de uma seção do diagrama de equilíbrio Fe-W-Mo-Cr-V-C.

3-Formação de carboneto eutético a partir de reação eutética envolvendo o líquido remanescente da reação anterior ( $L \rightarrow \gamma + C$ ). O caráter eutético desta reação também não é revelado pelo diagrama da figura 3. O subsequente detalhamento desta reação mostrará que, sob as condições de resfriamento prevalentes nos processos de solidificação comuns, pode haver a formação de até três tipos de carbonetos (produtos de reações eutéticas distintas).

A literatura descreve, ainda, a ocorrência de uma reação de decomposição de ferrita delta residual que, sob determinadas condições de resfriamento, não é consumida pela reação peritética<sup>39,42,44</sup>. Nesta decomposição, que ocorre em temperatura próxima à da reação eutética, há a formação de um agregado de austenita e carboneto cuja morfologia é semelhante à do produto de reação eutetóide; por esta razão, esta decomposição é comumente denominada transformação eutetóide-delta<sup>44</sup>.

Assim sendo, em temperaturas pouco abaixo da solidus, a microestrutura do aço M2 é constituída de austenita e carbonetos, sendo que, no resfriamento até a temperatura ambiente, esta austenita transforma-se quase completamente em martensita.

### 1.2.1. Formação de ferrita delta primária

A temperatura liquidus do aço M2 sofre influência do teor de carbono (mesmo com variação dentro dos limites estabelecidos pelas especificações-0,75 a 1,1%, aproximadamente), e da velocidade de resfriamento, diminuindo com o aumento de ambos<sup>31,37,41,42,45,46</sup>. A tabela II mostra os valores disponíveis na literatura em função

destas duas variáveis, destacando também as técnicas utilizadas para a sua determinação.

Tabela II - Valores de temperatura liquidus do aço M2.

temperatura liquidus (°C)	teor de C (% em peso)	dT/dt (°C/s)	técnica	referência
1430	0,81	1,7	ATC	(31)
1413	0,94			
1404	1,05			
1440	0,76	0,1	ATD	(37)
1430	0,89			
1419	1,1			
1430	0,76	0,17		
1425	0,89			
1410	1,1			
1427	0,88	0,1	ATD	(39)
1423	0,88	0,5		
1414	0,88	2,0		
1433	0,81	0,08	ATD	(42)
1420	0,88	n.e.	ATC	(45)
1425	0,83	n.e.	ATD	(47)(*)
1413	0,96			
1394	1,11			

Notas

1. Valores determinados no resfriamento
2. ATC: Análise Térmica Convencional
3. ATD: Análise Térmica Diferencial
4. n.e.: não especificada
5. (\*): valores obtidos em gráficos

Observa-se que: i) para as mesmas condições de composição e de velocidade de resfriamento, os valores obtidos por diversos autores são semelhantes, o que demonstra a confiabilidade das técnicas empregadas; ii) o efeito da velocidade de resfriamento é pouco significativo, o que também foi constatado por Fredriksson <sup>46</sup>, notadamente se comparado ao do teor de carbono.

Por outro lado, a temperatura liquidus não sofre influência das pequenas variações dos teores de W, Mo e V dentro dos limites estabelecidos pelas especificações do aço M2 <sup>31,36,47</sup>.

A literatura apresenta resultados mostrando que o espaçamento interdendrítico (ou distância entre braços de dendritas) da microestrutura bruta de fundição do aço M2 sofre influência do gradiente térmico na fase líquida e da velocidade de crescimento das dendritas <sup>42,45</sup>, bem como da ocorrência dos fenômenos de engrossamento e coalescimento <sup>42,48</sup>. No entanto, não apresenta resultados relativos ao efeito da composição química, havendo apenas citações qualitativas: Barkalow e colaboradores afirmaram que o aumento do teor de carbono causa um aumento do super-resfriamento constitucional e, conseqüentemente, uma diminuição daquele espaçamento <sup>31</sup>; Fischmeister e colaboradores argumentaram que a composição química exerce influência sobre o intervalo de solidificação e, portanto, sobre o engrossamento e o coalescimento de dendritas <sup>42</sup>.

No que diz respeito ao efeito dos fenômenos de engrossamento e coalescimento, Nizhnikovskaya e colaboradores afirmaram terem observado a ocorrência de coalescimento de dendritas já na etapa ferrítica da solidificação do aço M2 <sup>48,49</sup>. Apesar de pouco nítida, a micrografia apresentada pelos autores sugere a formação de uma junção (coalescimento) das extremidades de dois braços de dendrita adjacentes, deixando uma pequena região globular do líquido interdendrítico confinada entre suas

"raízes" (conforme representação esquemática da figura 4). Segundo os autores, esta região líquida solidifica posteriormente através da formação de um eutético austenita+carboneto<sup>48</sup>.

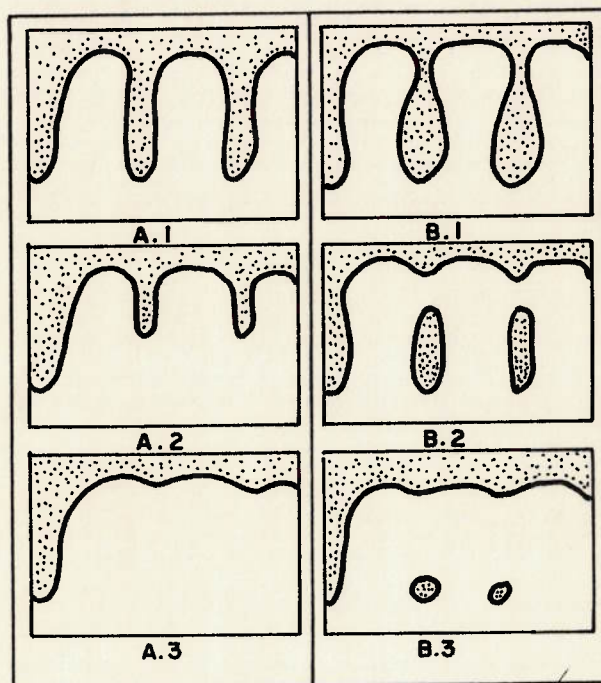


Figura 4- Representação esquemática do fenômeno de coalescimento de dendritas.<sup>51</sup>

No entanto, Fischmeister e colaboradores argumentaram, com base em dados experimentais de espaçamento interdendrítico obtidos para diversos aços rápidos, que a ocorrência de engrossamento e coalescimento de dendritas deve prevalecer durante o crescimento da austenita, após a reação peritética<sup>42</sup>. Esta conclusão decorreu da constatação de que, para uma dada velocidade de resfriamento, a relação quantitativa entre espaçamento interdendrítico e intervalo de solidificação era idêntica à relação entre espaçamento interdendrítico e a fração do intervalo de solidificação referente ao

período de existência de austenita (dentre 11 aços rápidos estudados, apenas num deles isto não foi observado).

Na verdade, identificam-se três fatos que fortalecem a posição de Fischmeister contra a de Nizhnikovskaya:

i) O mecanismo de coalescimento esquematizado na figura 4 somente é atuante nos estágios finais da solidificação<sup>50,51</sup> e a precipitação de ferrita primária no aço M2 cessa quando a fração volumétrica de líquido ainda é elevada, ou seja, aproximadamente 55%<sup>41,42</sup>.

ii) Em microestruturas de corpos-de-prova obtidos com a interrupção da solidificação no campo  $\delta+L$ <sup>46</sup>, não são observados aspectos microestruturais semelhantes aos esquematizados na figura 4. No entanto, tais aspectos podem ser observados quando a solidificação é interrompida durante a transformação  $L \rightarrow \gamma$  (parcela da reação peritética detalhada mais adiante). A micrografia apresentada na figura 5 mostra regiões circulares com eutético  $\gamma$ +carboneto-produto da solidificação de fase líquida-confinadas entre braços de dendritas de austenita (vide setas na figura).

iii) De uma forma geral, considerados um dado teor total de soluto e uma dada condição térmica de solidificação, as ligas Fe-C-X que solidificam através da formação de austenita primária apresentam valores de espaçamento interdendrítico superiores aos apresentados por ligas que solidificam com ferrita como fase primária<sup>52</sup>. Isto pode representar uma maior tendência à ocorrência de engrossamento e coalescimento em microestruturas austeníticas<sup>42</sup>.

Apesar de toda esta argumentação, dados obtidos por pesquisadores do Jernkontoret sugerem que a ocorrência de engrossamento de braços de dendrita durante a etapa austenítica da solidificação do aço M2 não é responsável por alterações



significativas do espaçamento interdendrítico. Eles efetuaram medições em amostras congeladas em momentos distintos durante a solidificação sob velocidade de resfriamento de  $0,5^{\circ}\text{C/s}$ : logo após o início da reação peritética e após o término da solidificação <sup>41</sup>. Os valores médios obtidos foram de 35 e 40  $\mu\text{m}$ , respectivamente.



Figura 5- Microestrutura bruta de fundição do aço rápido M2 obtida após “congelamento” durante a transformação peritética  $L \rightarrow \gamma$ .

A tabela III apresenta valores de espaçamento interdendrítico medidos em amostras de ligas à base de Fe com menores quantidades de elementos de liga em relação ao aço M2 e também com formação de austenita a partir de reação peritética  $L + \delta \rightarrow \gamma$ . As amostras foram obtidas através da mesma técnica citada anteriormente <sup>41</sup>.

Observa-se que, mesmo com maior  $\Delta T_{\text{aust}}$  dentre as ligas estudadas, o aço M2 apresentou a menor variação de espaçamento interdendrítico promovida pela ação de mecanismos de engrossamento e coalescimento. De uma forma geral, a tabela mostra que quanto maior o teor de elementos de liga, menos intensa esta ação (apesar de a

comparação da liga AISI 420 com as duas anteriores ficar prejudicada em função do seu menor  $\Delta T_{\text{aust}}$ ). Este resultado pode ser explicado pelo fato de que a cinética destes mecanismos diminui com o aumento do teor de soluto da liga <sup>53</sup>.

Tabela III- Valores de espaçamento interdendrítico de ligas à base de Fe.

liga	composição nominal	$\Delta T_{\text{aust}}^*$ (°C)	EI ( $\mu\text{m}$ )		variação (%)
			sol.inter.	normal	
AISI 1034	Fe-0,34C	55	50	90	80
-	Fe-0,3C-1,5Cr-4Ni-0,5Mo	58	60	90	50
AISI 420	Fe-0,3C-14Cr	35	75	100	33
AISI M2	Fe-0,9C-6W-5Mo-4Cr	75	35	40	14

(\*) $\Delta T_{\text{aust}}$  é o intervalo entre a temperatura de “congelamento” e a temperatura solidus, ou de início de reação eutética, da liga considerada.

No que diz respeito aos efeitos térmicos (gradiente e velocidade de crescimento das dendritas), os resultados são apresentados através do comportamento do espaçamento interdendrítico em função da variação da velocidade de resfriamento. Na verdade, este tipo de resultado engloba também os efeitos do engrossamento, uma vez que se trata de um fenômeno termicamente ativado. Os dados quantitativos não permitem uma distinção da etapa da solidificação do aço M2, ferrítica ou austenítica, em que estes fatores atuaram, pois são obtidos a partir de microestruturas à temperatura ambiente resultantes de solidificação sob velocidades constantes.

As equações quantitativas disponíveis são mostradas a seguir.

Gunji e colaboradores determinaram, a partir de dados experimentais, a equação abaixo <sup>45</sup>:

$$EI = 100 \times (R^{-0,28}), \text{ onde}$$

EI: espaçamento interdendrítico ( $\mu\text{m}$ );

R: velocidade de resfriamento ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ).

Fischmeister e colaboradores, embora não tenham apresentado resultados totalmente específicos para o aço M2, determinaram uma equação que, segundo os autores, reflete os comportamentos de todos aços rápidos <sup>42</sup>:

$EI = A \times (R^{-b})$ , onde

$A = 43 \mu\text{ms}/\text{K}$  (para o aço M2);

$0,34 \leq b \leq 0,38$ ;

R: velocidade de resfriamento (K/s).

A partir de dados publicados pelo Jernkontoret <sup>41</sup>, efetuou-se uma regressão linear e uma equação semelhante às anteriores foi obtida, na qual  $A = 35,7 \mu\text{m s}/\text{K}$  e  $b = 0,35$ .

A figura 6 mostra, num gráfico EI versus R com escalas logarítmicas, as retas resultantes da aplicação das equações acima descritas.

O assunto espaçamento interdendrítico secundário será retomado mais adiante, no tópico referente à formação da austenita peritética.

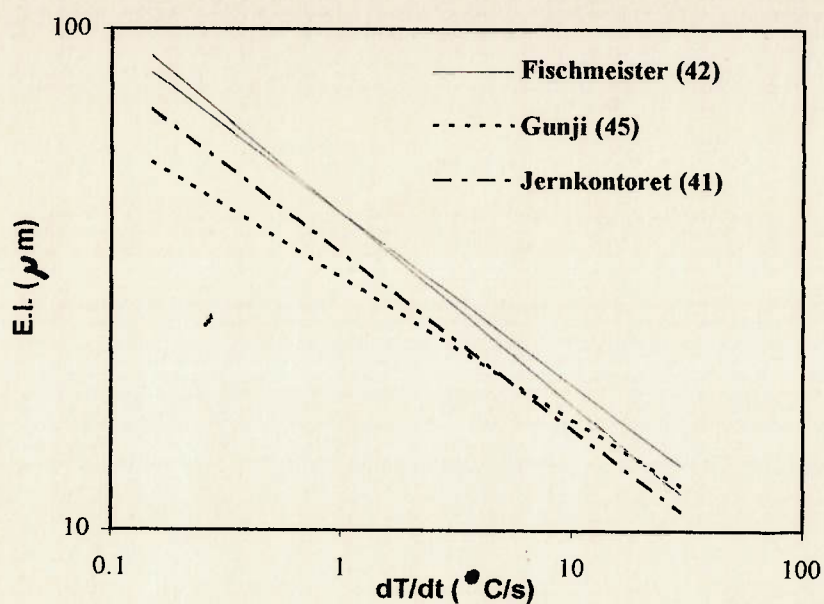


Figura 6- Variação do espaçamento interdendrítico em função da velocidade de resfriamento. Curvas obtidas a partir das equações de Fischmeister<sup>42</sup> e de Gunji<sup>45</sup> e dos dados dos pesquisadores do Jernkontoret<sup>41</sup>.

A distribuição dos elementos de liga durante a formação de dendritas de ferrita é caracterizada pela segregação mais intensa do carbono em comparação com os demais elementos, apesar de os coeficientes de partição ferrita/líquido de todos os elementos serem inferiores a 1. Isto deve-se ao fato de o carbono ser o único com caráter austenitizante e, assim, possuir menor solubilidade na ferrita. Paralelamente, a elevada velocidade de difusão no reticulado da ferrita, mesmo de elementos substitucionais, propicia a homogeneização dos teores dos elementos ferritizantes no decorrer da sua própria solidificação (difusão dos elementos de liga das regiões de maior concentração-bordas das dendritas-para as de menor concentração-centro das dendritas), diminuindo o nível de segregação durante esta etapa da solidificação<sup>54,55</sup>. A figura 7 apresenta os perfis de concentração de W e de Cr e a micrografia da dendrita de ferrita à qual estes perfis estão associados (a amostra que deu origem à micrografia refere-se a um aço M7

cuja solidificação foi bruscamente interrompida pouco antes do início da reação peritética; este aço apresenta seqüência de solidificação semelhante à do aço M2 <sup>46</sup>. Observa-se uma distribuição homogênea destes elementos ao longo da dendrita de ferrita.

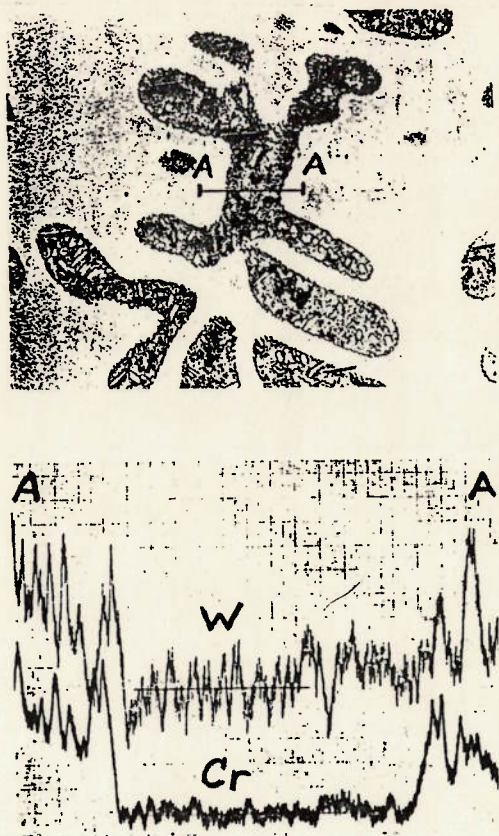


Figura 7- Perfis de W e Cr obtidos através de microanálise (micro-sonda) efetuada ao longo do segmento A-A em amostra “congelada” antes do início da reação peritética num aço M7. <sup>46</sup>

### 1.2.2. Formação de austenita através de reação peritética

A intensa segregação do carbono durante a solidificação das dendritas de ferrita (com o conseqüente aumento do teor deste elemento nas regiões de líquido adjacentes às dendritas) e a concomitante diminuição da temperatura tornam a austenita uma fase

estável, que precipita na interface  $\delta/L$  como produto de uma reação peritética binária  $L + \delta \rightarrow \gamma$ .

Classicamente, as reações peritéticas são divididas em dois estágios, a saber <sup>56</sup>:

- i) Nucleação e crescimento da fase peritética (fase  $\gamma$ , neste caso) ao longo da interface entre as fases líquida e pró-peritética (fase  $\delta$ , neste caso), havendo consumo parcial destas últimas; este estágio é relativamente rápido, pois depende somente de difusão dos elementos de liga na fase líquida <sup>46</sup>.
- ii) Quando todas as superfícies da fase pró-peritética estiverem cobertas pela fase peritética, cessando o contato mútuo entre as três fases envolvidas, o crescimento da fase peritética passa a ocorrer através de duas reações distintas  $\delta \rightarrow \gamma$  e  $L \rightarrow \gamma$ , cujas cinéticas são determinadas pelo transporte de elementos de liga através da fase  $\gamma$ ; conseqüentemente, este estágio é mais lento do que o primeiro e controla a reação como um todo. Além disto, dependendo das condições térmicas vigentes no processo de solidificação, bem como da natureza da fase pró-peritética, esta pode não ser totalmente consumida.

Adotam-se, inclusive, denominações distintas para ambos os estágios: reação peritética para o primeiro e transformação peritética para o segundo <sup>46,56</sup>. Neste trabalho também será adotada esta distinção.

A temperatura de início da reação peritética, no aço M2, sofre influência da sua composição química base\* <sup>31,36,37,46</sup> e da velocidade de resfriamento durante a solidificação <sup>46</sup>. A tabela IV apresenta valores desta temperatura, destacando os efeitos do teor de carbono e da velocidade de resfriamento. As figuras 8a e 8b mostram os efeitos dos teores de V e Mo, respectivamente.

---

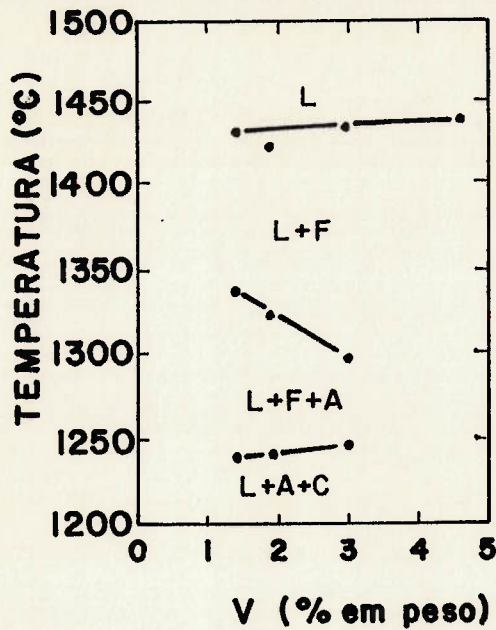
\* Ao longo de todo este trabalho, a expressão composição química base será utilizada na designação do conjunto de elementos que constam das especificações do aço M2, ou seja, C, W, Mo, Cr, V, Si e Mn.

Tabela IV - Valores da temperatura de início da reação peritética do aço M2.

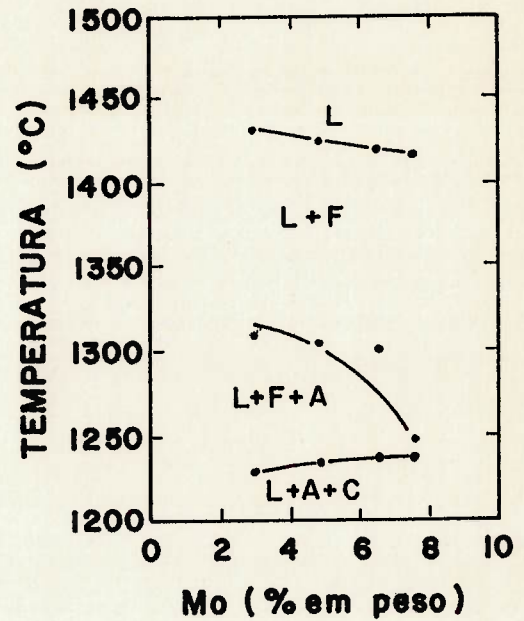
temp.reação peritética (°C)	teor de C (% em peso)	dT/dt (°C/s)	técnica	referência
1332	0,81	1,7	ATC	(31) (*)
1338	0,94			
1347	1,05			
1310	0,89	0,1	ATD	(37)
1325	0,89	0,17		
1330	1,10	0,1		
1338	1,10	0,17		
1350	0,88	0,1	ATD	(41)
1342	0,88	0,5		
1341	0,88	2,0		
1330	0,81	0,08	ATD	(42)
1285	0,76	0,1	SD	(46) (*)
1305	0,89	0,1		
1336	1,10	0,1		
1336	1,10	0,07		
1316	1,10	0,7		
1261	1,10	7		
1304	0,89	0,07		
1296	0,89	0,7		
1245	0,89	7		
1319	0,83	n.e.	ATD	(47) (*)
1330	0,96			
1330	1,11			

Notas

1. Valores determinados no resfriamento
2. ATC: Análise Térmica Convencional
3. ATD: Análise Térmica Diferencial
4. SD: Solidificação Direcional
5. n.e.: não especificada
6. (\*): valores obtidos em gráficos



(a)



(b)

Figura 8- Efeito dos teores de V (a) e de Mo (b) sobre as temperaturas liquidus, de início da reação peritética e de início das reações eutéticas de um aço M2 (0,8%C; 4,2%Cr; 6,1%W)<sup>47</sup>.

Os dados da tabela IV apresentam grande disparidade entre si, tanto no que diz respeito aos valores da temperatura de início da reação peritética, como quanto à intensidade da variação destes valores com o teor de carbono e com a velocidade de resfriamento. Observe-se, por exemplo, a grande diferença entre os valores obtidos nas referências (37) e (41) para 0,88%C e 0,1°C/s (em ambas empregou-se ATD); ou, ainda, entre os dados das referências (41) e (46), para o mesmo teor de C e velocidades de resfriamento da mesma ordem de grandeza.

Apesar de uma certa contradição entre os dados disponíveis, pode-se afirmar que, de uma forma qualitativa, a temperatura de início da reação peritética aumenta



com o aumento do teor de carbono e diminui com o aumento da velocidade de resfriamento durante a solidificação (excluindo-se os dados apresentados pela referência (37), segundo os quais esta segunda relação inverte-se). O efeito do teor de carbono obedece a uma lógica relativamente simples: sendo o carbono um elemento fortemente austenitizante, o aumento do seu teor atua no sentido de aumentar o campo de estabilidade da austenita, tanto que a austenita passa a se constituir na fase primária para teores de carbono superiores a 1,4%, suprimindo a presença da ferrita  $\delta$  <sup>31</sup>. O efeito da velocidade de resfriamento, embora não explicado na literatura, deve decorrer do aumento do super-resfriamento cinético provocado pelo aumento da velocidade.

Os gráficos das figuras 8a e 8b mostram diminuições significativas da temperatura de início da reação peritética em função de pequenos aumentos dos teores de V e Mo, respectivamente. Nestes casos, os efeitos obedecem a uma lógica semelhante à aplicada para o carbono: V e Mo, sendo fortemente ferritizantes, agem no sentido de aumentar o campo de estabilidade da ferrita e, portanto, o aumento dos seus teores causa a diminuição da temperatura daquela reação <sup>31,36</sup>. O aumento do teor de W também atua no mesmo sentido dos aumentos dos teores de V e Mo, mas em menor escala <sup>36</sup>, enquanto o efeito da variação do teor de Cr não foi abordado pela literatura.

O crescimento da austenita através da reação peritética e da transformação peritética é influenciada por parâmetros térmicos e de composição química.

#### *Reação peritética*

No que diz respeito à *reação peritética*, Fredriksson, trabalhando com análise metalográfica de corpos-de-prova "congelados" de diferentes temperaturas dentro do intervalo de solidificação, mostrou que o teor de C (entre 0,76 e 1,10%) e a velocidade de resfriamento durante a solidificação (0,07; 0,7 e 7°C/s- valores resultantes do

produto  $GV$ , sendo  $G = 80 \text{ }^\circ\text{C}/\text{cm}$  o gradiente térmico e  $V$  a velocidade de crescimento no experimento de solidificação direcional) exercem influência sobre o desenvolvimento da reação peritética<sup>46</sup>. Embora o autor não tenha efetuado avaliações quantitativas, apresentou micrografias de corpos-de-prova com solidificação interrompida a  $1250^\circ\text{C}$  (ou seja, após o término da reação peritética e da transformação peritética), nas quais evidenciavam-se regiões da microestrutura com ferrita primária não completamente envolta pela austenita peritética. Esta característica era verificada nos corpos-de-prova com teores de  $C$  de até  $0,90\%$  (em maior escala quanto menor o teor de  $C$ ) solidificados sob velocidade de  $0,7^\circ\text{C}/\text{s}$ . Para os mesmos teores de  $C$ , a solidificação sob velocidade de  $7^\circ\text{C}/\text{s}$  já propiciava o completo recobrimento das dendritas de ferrita logo após o início da reação. Para teores superiores a  $0,90\% C$ , a reação peritética completava-se, sob qualquer velocidade de resfriamento, logo após o seu início. Ou seja, estes resultados mostram que a reação peritética é prejudicada pela combinação de baixos teores de  $C$  e baixas velocidades de resfriamento. O efeito do carbono deve estar baseado no seu caráter austenitizante, enquanto o efeito da velocidade de resfriamento deve estar ligado à estabilização da ferrita propiciada pela ocorrência de "back diffusion" dos elementos ferritizantes durante a solidificação (ocorrência esta que é favorecida por velocidades de resfriamento mais baixas).

#### *Transformação peritética*

Na *transformação peritética*, o crescimento da austenita desenvolve-se através do consumo da ferrita pró-peritética (reação de estado sólido  $\delta \rightarrow \gamma$ ) e do consumo da fase líquida (reação  $L \rightarrow \gamma$ ). Ambas serão analisadas separadamente a seguir.

a) Transformação  $\delta \rightarrow \gamma$

Sob condições de resfriamento lento, a transformação  $\delta \rightarrow \gamma$  é acompanhada por um progressivo enriquecimento da ferrita em elementos ferritizantes (notadamente W, V e Mo), o que propicia a sua estabilização e, conseqüentemente, impede que ela seja totalmente consumida por esta transformação. No entanto, Fredriksson verificou que, para baixas velocidades de resfriamento, a presença de fração significativa de ferrita residual em corpos-de-prova "congelados" após o início da reação eutética subsequente limitava-se à liga com mais baixo teor de C (0,76%); nas outras duas ligas com que trabalhou, a presença de ferrita residual era pequena (0,89%C) ou inexistente (1,10%C)<sup>46</sup>. Adicionalmente, o mesmo autor constatou que, na liga com 1,10% C, ocorria a formação de fase líquida na interface  $\delta/\gamma$  no decorrer da transformação  $\delta \rightarrow \gamma$ , gerando uma estrutura intradendrítica que, após resfriamento rápido aplicado para interromper a solidificação, possuía morfologia semelhante à resultante do resfriamento rápido do líquido residual interdendrítico (aliás, esta semelhança foi o fator que conduziu o autor à hipótese de formação de fase líquida naquela interface). Resultados de microanálise efetuados em corpos-de-prova do aço M7 (cuja seqüência de solidificação é semelhante à do aço M2 e que apresenta mais intensamente esta formação de fase líquida) demonstraram um rápido aumento dos teores dos elementos ferritizantes na interface  $\delta/\gamma$  associado à detecção metalográfica de novos constituintes na mesma interface. A figura 9 apresenta as microestruturas e as respectivas microanálises que representam a seqüência de solidificação a partir da qual Fredriksson constatou aquela formação de fase líquida<sup>46</sup>.

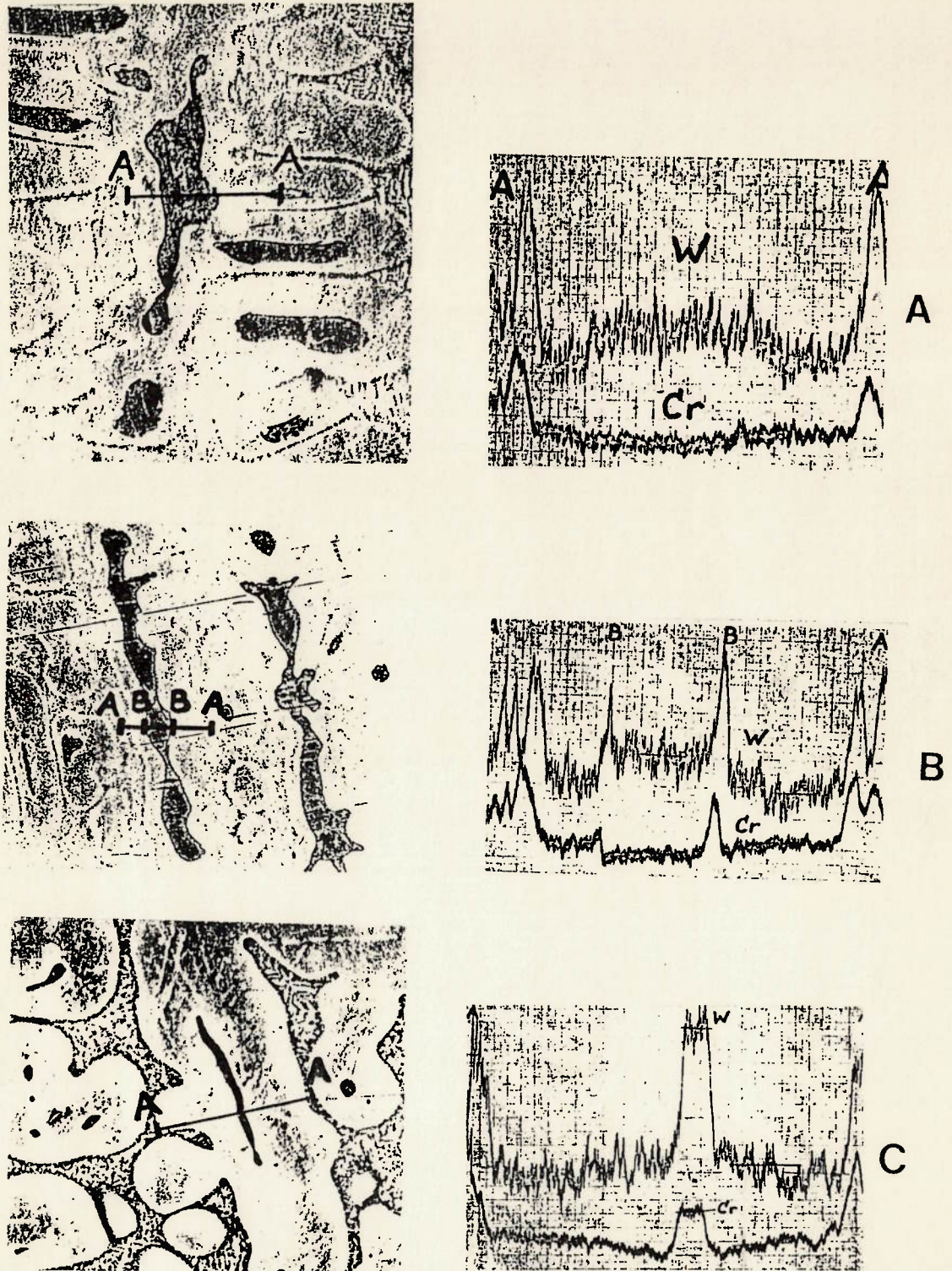


Figura 9- Perfis de W e Cr obtidos através de microanálises (micro-sonda) efetuadas em amostras “congeladas” em diversos instantes durante a transformação peritética num aço M7<sup>46</sup>.

- (a) “congelada” a 20°C abaixo da temperatura de início da reação peritética.
- (b) “congelada” a 35°C abaixo da temperatura de início da reação peritética.
- (c) “congelada” após o término da reação peritética.

Riedl e colaboradores também verificaram a formação de fase líquida na interface  $\delta/\gamma$  <sup>44</sup>, ressaltando, através de imagens de elétrons retro-espalhados, a semelhança entre a microestrutura desta região e a do líquido interdendrítico (figura 10).



Figura 10- Produtos da decomposição eutética de fase líquida intradendrítica (fase líquida proveniente da reação metatética  $\delta \rightarrow L+\gamma$ ) e interdendrítica (fase líquida residual) de amostra “congelada” a 1327°C. MEV. 720X. <sup>44</sup>

Com o intuito de respaldar teoricamente os seus resultados, Fredriksson aplicou um tratamento semi-quantitativo à solidificação de uma liga ternária Fe-M-C (onde M representa um elemento de liga fortemente ferritizante) e demonstrou a possibilidade de haver transição de uma transformação peritética para uma reação metatética ( $\delta \rightarrow L+\gamma$ ) se o teor de C for superior a um dado valor crítico <sup>46</sup>. Isto coaduna-se com os resultados experimentais citados anteriormente: no aço M2: com maior teor de C, o acúmulo de elementos ferritizantes na região de ferrita adjacente à austenita peritética provoca a

ocorrência de uma transição semelhante, ou seja, a ferrita passa a ser consumida (total ou parcialmente) através da reação  $\delta \rightarrow L + \gamma$  e este líquido produzido solidifica posteriormente através de uma reação eutética  $L \rightarrow \gamma + \text{carboneto}$  <sup>46</sup>.

Retornando, então, ao efeito do teor de C sobre a fração de ferrita residual na microestrutura do aço M2, ainda sob condições de resfriamento lento, é provável que a diminuição desta fração com o aumento do teor de C seja decorrente de dois fatores:

- i) Diminuição do campo de estabilidade da ferrita (tabela IV), causando diminuição da fração de ferrita pró-peritética precipitada a partir da fase líquida.
- ii) Aumento da cinética do consumo da ferrita pró-peritética propiciado pela presença da fase líquida originada na reação metatética, cuja ocorrência é verificada somente para teores de C elevados. Nizhnikovskaya e colaboradores, que também relataram a presença de fase líquida na interface  $\delta/\gamma$ , afirmaram que a elevada cinética de formação da austenita peritética (figura 11) deve-se a esta presença, pois favorece o processo de difusão <sup>48,49</sup>.

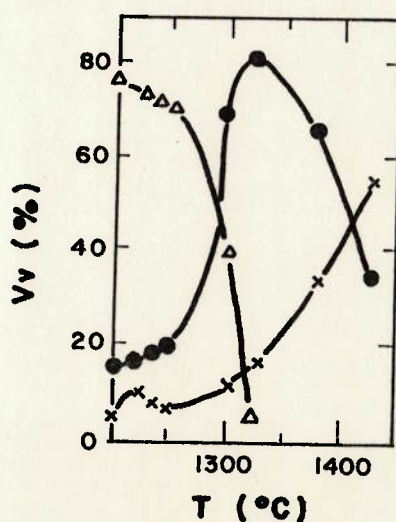


Figura 11- Variação da fração volumétrica das fases líquida, ferrita e austenita em função da temperatura, na solidificação do aço M2. <sup>48</sup>

x líquido

• ferrita

Δ austenita

O aumento da velocidade de resfriamento durante a solidificação favorece o consumo da ferrita através da transformação  $\delta \rightarrow \gamma$ <sup>46,49</sup>. Fredriksson observou completa ausência de ferrita na microestrutura à temperatura ambiente de amostras solidificadas sob velocidade de 7°C/s entre a liquidus e 1250°C (posteriormente resfriadas em água), independentemente do teor de C<sup>46</sup>; Nizhnikovskaya e colaboradores afirmaram que esta ausência já ocorre para velocidades de resfriamento a partir de 0,5°C/s<sup>49</sup>. Este comportamento resulta do fato de que a segregação dos elementos ferritizantes para o interior da ferrita, durante a transformação  $\delta \rightarrow \gamma$ , é suprimida pela elevada velocidade de resfriamento, impedindo a sua estabilização e a conseqüente presença de ferrita residual após a transformação peritética<sup>46</sup>. Esta supressão manifesta-se, adicionalmente, pela ausência de produtos de decomposição de fase líquida na região intradendrítica, dada a impossibilidade de ocorrência da reação metatética  $\delta \rightarrow L + \gamma$ <sup>46</sup>.

A ferrita delta eventualmente remanescente nas regiões intradendríticas decompõe-se através da reação  $L \rightarrow \gamma + \text{carboneto}$  (denominada eutetóide  $\delta$ ), que, sob condições de resfriamento lento, ocorre em temperaturas próximas a 1250°C<sup>37,42,44</sup>. À medida em que aumenta a velocidade de resfriamento, aumenta o super-resfriamento cinético desta reação, podendo até ser suprimida para velocidades extremamente elevadas, como no resfriamento em água<sup>30,44</sup>. Do ponto de vista da seqüência de solidificação do aço M2, a importância desta reação advém de que a sua ocorrência impõe a necessidade de que o C seja transportado desde a fase líquida até a ferrita  $\delta$  (através da fase  $\gamma$  peritética), dado que esta possui teor de C inferior às fases austenita e carboneto. Em decorrência deste transporte, o líquido empobrecido em C transforma-se

em austenita, alterando a relação entre as frações volumétricas de austenita e carboneto no eutético interdendrítico<sup>37,39</sup>.

b) Transformação  $L \rightarrow \gamma$

Esta parcela da transformação peritética pode ser considerada como uma simples solidificação de austenita a partir de uma fase líquida qualquer, excetuando-se alguma influência da presença de ferrita residual, como a citada no parágrafo anterior. Fredriksson observou que, para velocidades de resfriamento de 0,07 e 0,7°C/s, esta transformação ocorreu com a interface  $\delta/L$  lisa, ou seja, a austenita "herdou" a morfologia dendrítica da ferrita primária<sup>46</sup>. De outro lado, para a velocidade de resfriamento de 7°C/s, o autor observou a formação de braços de dendrita de austenita partindo da camada de austenita formada na reação peritética (que envolve os braços de dendrita de ferrita primária), denotando um crescimento mais ramificado em função do maior super-resfriamento cinético imposto à transformação  $L \rightarrow \gamma$ .

Assim, somando estes resultados às considerações tecidas no tópico 1.2.1, pode-se afirmar que, exceto sob condições de elevada velocidade de resfriamento, o espaçamento interdendrítico observado à temperatura ambiente é determinado pelas condições térmicas vigentes durante a precipitação da ferrita primária e, em menor escala, pelas ocorrências de engrossamento e coalescimento durante o crescimento da austenita peritética. Sob condições de elevada velocidade de resfriamento, a etapa determinante é a de formação da austenita na transformação  $L \rightarrow \gamma$ .



### 1.2.3. Formação de carbonetos através de reações eutéticas

A fase líquida interdendrítica remanescente da transformação peritética (enriquecida, durante esta transformação, em carbono e, principalmente, em elementos formadores de carbonetos) decompõe-se através de reações eutéticas  $L \rightarrow \gamma + \text{carboneto}$  que se sucedem umas às outras na medida em que variam a temperatura e a composição química do líquido residual. Na microestrutura à temperatura ambiente, estes eutéticos formam uma rede interdendrítica contínua. No aço rápido M2, é possível haver a formação de até três tipos de eutético durante esta decomposição:  $\gamma + M_2C$ ,  $\gamma + M_6C$  e  $\gamma + MC$ .

A literatura comumente refere-se a estes eutéticos citando apenas o tipo de carboneto que os compõe (ex.: "eutético  $M_2C$ "). Embora pouco precisa, esta nomenclatura pode ser adotada sem prejuízo ao entendimento do texto, uma vez que a principal característica destes eutéticos reside justamente na natureza do carboneto que o compõe. Desta forma, ela será adotada ao longo deste trabalho.

A fração volumétrica total de eutético, bem como a de cada um dos três tipos, é função da composição química base<sup>34,37,39,42,57,58</sup>, da velocidade de resfriamento<sup>33,37,39,42,50</sup>, da presença de outros elementos de liga<sup>3,33,59</sup> e da presença de pequenos teores de alguns elementos, como N, Al, Ca e metais de terras raras<sup>33,58,60</sup>. A seqüência de precipitação dos agregados  $\gamma + \text{carbonetos eutéticos}$ \* também sofre influência destes parâmetros.

A literatura apresenta valores da temperatura de início da decomposição do líquido interdendrítico residual sem distinguir o tipo de eutético formado inicialmente.

\* A literatura emprega diferentes nomenclaturas para diferenciar os carbonetos formados nas reações eutéticas dos demais carbonetos -normalmente precipitados no estado sólido-: carbonetos eutéticos, carbonetos primários e, menos freqüentemente, ledeburita. Neste trabalho será adotada a primeira delas.

Tabela V - Valores da temperatura de início da reação eutética do aço M2.

temp.reação eutética (°C)	teor de C (% em peso)	dT/dt (°C/s)	técnica	referência
1263	0,8	1,7	ATC	(31) (*)
1252	0,95			
1248	1,05			
1240	0,76	0,1	ATD	(37)
1240	0,76	0,17		
1248	0,89	0,1		
1240	0,89	0,17		
1245	1,10	0,1		
1240	1,10	0,17		
1270	0,88	0,1		
1260	0,88	0,5		
1260	0,88	2,0		
1242	0,81	0,08	ATD	(42)
1260	0,76	0,1	ATD	(46)
1262	0,89			
1252	1,10			
1247	0,83	n.e.	ATD	(47) (*)
1241	0,96			
1225	1,11			

Notas

1. Valores determinados no resfriamento
2. ATC: Análise Térmica Convencional
3. ATD: Análise Térmica Diferencial
4. n.e.: não especificada
5. (\*): valores obtidos em gráficos

A tabela V apresenta valores desta temperatura reunidos na literatura, destacando os efeitos do teor de C e da velocidade de resfriamento durante a solidificação. As figuras

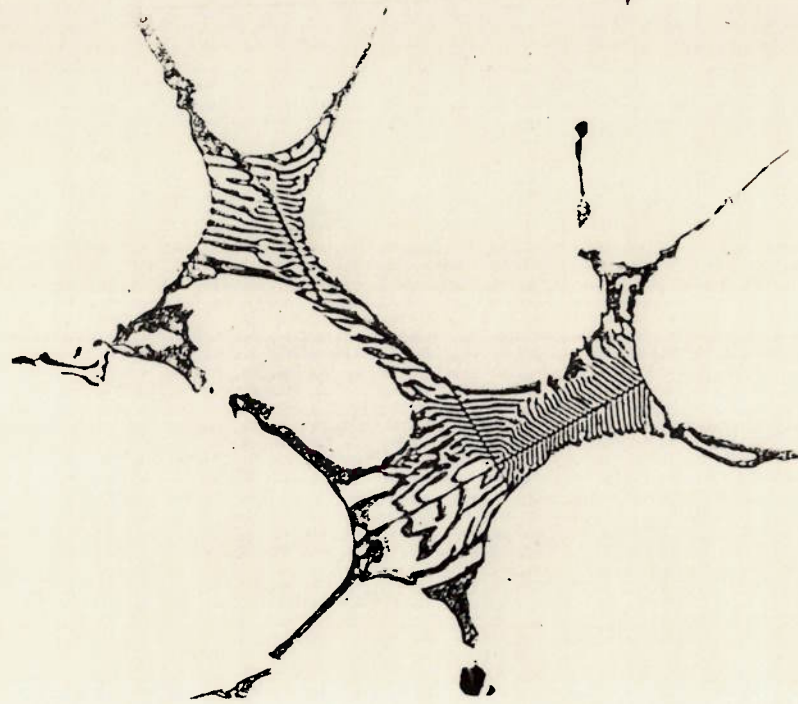
8a e 8b mostram os efeitos do V e do Mo, respectivamente. Observam-se duas características importantes: i) os dados da tabela V não apresentam grande disparidade entre si (ao contrário do que se observou na tabela IV); ii) a temperatura de início da decomposição do líquido eutético não sofre influência significativa da velocidade de resfriamento e da composição química base.

As principais características dos três tipos de eutéticos que podem estar presentes na microestrutura bruta de fundição do aço M2 são as seguintes:

a) Eutético  $M_6C$

A morfologia tridimensional deste eutético é caracterizada pela presença de uma plaqueta central do carboneto  $M_6C$ , da qual partem plaquetas secundárias de  $M_6C$  separadas umas das outras pela austenita. Na extremidade oposta destas plaquetas secundárias há, via de regra, um engrossamento das mesmas, interrompendo a continuidade da austenita e formando uma "parede" de carboneto em torno da colônia eutética<sup>42,61</sup>. Na observação através de microscopia ótica, as seções transversais das plaquetas aparecem como lamelas (morfologia tipo "espinha de peixe"). A figura 12 mostra a morfologia típica do eutético  $M_6C$  observado através de microscopias ótica e eletrônica de varredura. A morfologia do eutético  $M_6C$  não sofre influência da composição química e da velocidade de resfriamento, exceto pela diminuição da distância interlamelar em função do aumento desta última<sup>42,61</sup>.

Na fórmula sintética do carboneto deste eutético, a letra M corresponde aos elementos W, Mo, V, Cr e, majoritariamente, Fe. Os elementos W e Mo são dissolvidos na mesma proporção em que estão presentes na composição base do aço (considerando-se as relações  $Mo/Mo+W$  ou  $W/W+Mo$ ), o que não acontece com o V, cujo baixo nível de dissolução é uma característica do carboneto  $M_6C$ <sup>42</sup>.



(a)



(b)

Figura 12- Morfologia típica do eutético  $M_6C$  na microestrutura bruta de fundição do aço M2.

(a) microscopia ótica. Ataque:  $KOH + K_3Fe(CN)_6$ . 500X.

(b) MEV <sup>39</sup> (não consta o aumento na referência).

A tabela VI apresenta composições do carboneto  $M_6C$  na microestrutura bruta de fundição do aço rápido M2. Os dados apresentam pequena variação entre si, demonstrando que a composição deste carboneto não é significativamente afetada pela composição química base e pelas condições de resfriamento.

A formação do eutético  $M_6C$  é favorecida por adições de silício e de nióbio à composição do aço M2, bem como por baixos teores de vanádio ou carbono e por baixas velocidades de resfriamento <sup>33,39,42</sup>.

O carboneto  $M_6C$  possui estrutura cristalina cúbica de face centrada complexa e sua dureza é da ordem de 1500 HV <sup>62</sup>.

Tabela VI - Valores de composição química do carboneto  $M_6C$  no aço M2 no estado bruto de fundição.

composição química (% em peso)						
W	Mo	V	Cr	Fe	C	referência
29,4	25,5	4,2	4,8	31,7	2,5	(31)
36,9	23,2	4,0	4,6	32,6	n.d.	(39)
29,6	26,6	4,0	3,8	31,6	n.d.	(57)
35,3	26,6	1,9	4,6	31,6	n.d.	(33) (*)
38,3	20,3	4,3	3,0	34,1	n.d.	(63)

Notas

n.d.: não determinado

(\*): dados apresentados, na referência, em porcentagem atômica

b) Eutético  $M_2C$

Ao contrário do que ocorre com o carboneto  $M_6C$ , a morfologia do carboneto  $M_2C$  é substancialmente influenciada por diversos fatores, a saber: composição química base <sup>37,39,57,61</sup>, velocidade de resfriamento <sup>34,37,39,57</sup> e pequenos teores de alguns elementos, como, por exemplo, alumínio e nitrogênio <sup>24,58,64</sup>. A relação entre estes

fatores e a morfologia do eutético  $M_2C$  será abordada mais detalhadamente no tópico 1.3 adiante (Controle da microestrutura bruta de fundição), inclusive no que diz respeito às contradições da literatura quanto à terminologia empregada na descrição desta morfologia. Aqui, serão descritas as características básicas das morfologias do eutético  $M_2C$ , empregando-se uma terminologia genérica.

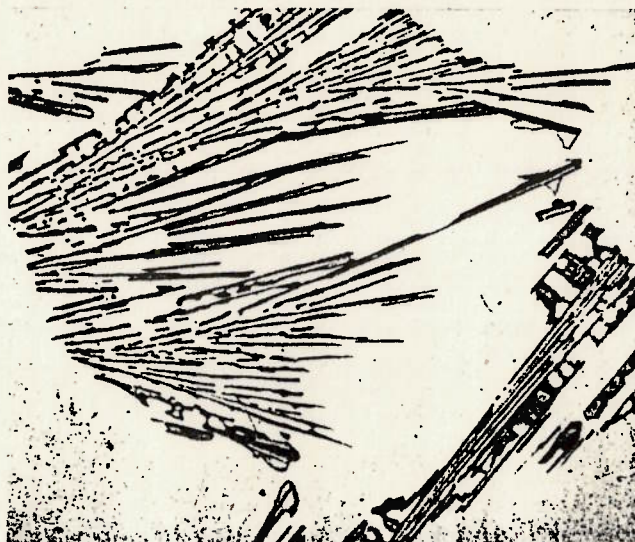
A rigor, distinguem-se dois tipos de morfologia do eutético  $M_2C$ :

#### *Morfologia tipo 1*

Esta morfologia é favorecida por elevados teores de C e/ou V <sup>37,39</sup> e por baixas velocidades de resfriamento <sup>34</sup>, e é caracterizada pela presença de conjuntos de plaquetas não paralelas do carboneto  $M_2C$ , cada uma delas com uma direção de crescimento preferencial, entremeadas por austenita. Na observação através de microscópio ótico, as plaquetas aparecem com formato acicular. A figura 13 mostra micrografias ótica e de MEV desta morfologia.

#### *Morfologia tipo 2*

Esta morfologia é favorecida por baixos teores de C e/ou V <sup>37,39</sup> e por altas velocidades de resfriamento <sup>34</sup>. Na distribuição espacial, os carbonetos apresentam-se sob a forma de plaquetas longas, paralelas e sem direção preferencial de crescimento. A figura 14 mostra esta morfologia em micrografias ótica e eletrônica de varredura.



(a)

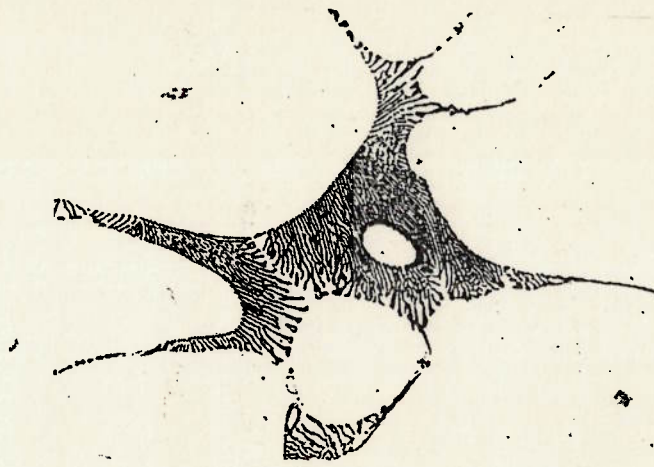


(b)

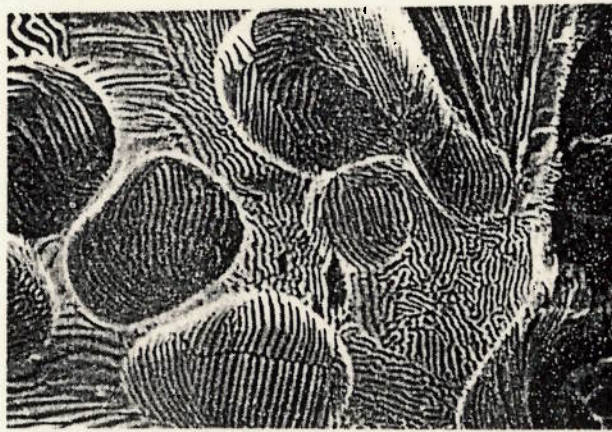
Figura 13- Morfologia tipo 1 do eutético  $M_2C$ .

(a) microscopia ótica. Ataque:  $KMnO_4$ . 495X. <sup>31</sup>

(b) MEV. <sup>61</sup> (não consta o aumento na referência).



(a)



(b)

Figura 14- Morfologia tipo 2 do eutético  $M_2C$ .

(a) microscopia ótica <sup>39</sup> (não consta o aumento na referência).

(b) MEV <sup>39</sup> (não consta o aumento na referência).



Um terceiro tipo de morfologia associada a elevadas velocidades de resfriamento e caracterizada pela presença do carboneto  $M_2C$  sob a forma de bastonetes foi identificada somente por Fredriksson e colaboradores<sup>39</sup>. Os autores verificaram que esta morfologia predominava nas regiões dos corpos-de-prova cuja solidificação direcional era propositalmente interrompida através da técnica de “congelamento”. A figura 15 reproduz a micrografia utilizada por estes autores para caracterizar este tipo de morfologia.

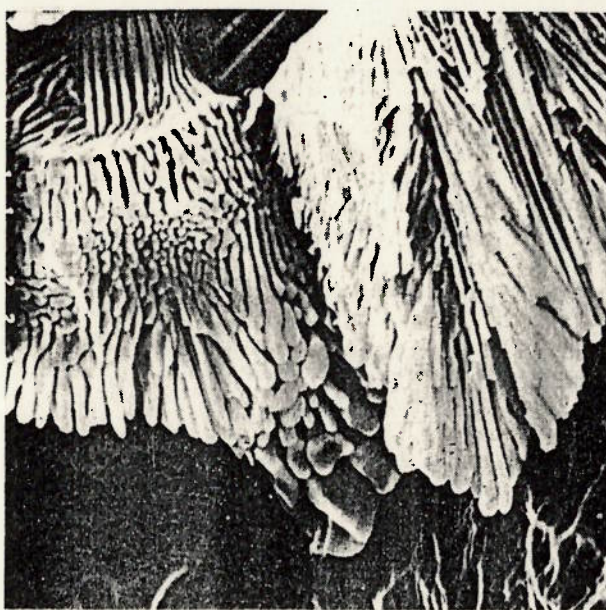


Figura 15- Morfologia tipo bastonete do eutético  $M_2C$ . MEV.<sup>39</sup>

O carboneto  $M_2C$  também dissolve todos os principais elementos que constituem o aço M2. A tabela VII apresenta composições deste carboneto na microestrutura bruta de fundição do aço M2, ressaltando o efeito da velocidade de resfriamento. Observa-se que as diferenças de composição entre os carbonetos  $M_2C$  e

$M_6C$  referem-se aos teores de V, Cr (ambos mais elevados no carboneto  $M_2C$ ) e, principalmente, Fe (significativamente mais elevado no carboneto  $M_6C$ ). Além disto, a composição do carboneto  $M_2C$  apresenta maior grau de variação e sofre influência da velocidade de resfriamento.

Tabela VII - Valores de composição química do carboneto  $M_2C$  no aço M2 no estado bruto de fundição.

composição química (% em peso)						morfologia	dT/dt ( C/s)	referência
W	Mo	V	Cr	Fe	C			
35,0	30,5	13,7	7,0	7,4	5,6	tipo 1	n.d.	(31)
51	25	12,5	5,3	n.d.	n.d.	"	0,09	(37)
43,0	31,9	11,3	6,7	4,1	n.d.	"	0,09	(39)
32,8	31,6	13,7	5,9	5,0	n.d.	"		
24-30	32-36	8,0-9,0	5,0-7,9	3,5-7,0	n.d.	bastonete	n.d.	(57)
40,7	34,0	15,1	5,9	4,5	n.d.	tipo 1	0,08	(34) (*)
37,1	38,6	14,3	7,2	2,8	n.d.	tipo 2	1,2	
49,3	21,3	14,7	7,6	7,2	n.d.	tipo 1	n.d.	(63)

Notas

n.d.: não determinado

(\*): dados apresentados, na referência, em porcentagem atômica

Em relação ao eutético  $M_6C$ , o eutético  $M_2C$  é favorecido por elevados teores de vanádio ou carbono<sup>34,37,42</sup>, por altas velocidades de resfriamento<sup>34,37,42</sup> e por adições de nitrogênio, cálcio e alumínio<sup>58</sup>.

O carboneto  $M_2C$ , sendo metaestável, decompõe-se nos carbonetos MC e  $M_6C$  durante aquecimento entre 900 e 1150°C, sabendo-se que a cinética desta decomposição e a distribuição dos carbonetos-produto sofre influência da morfologia

do  $M_2C$ <sup>34,65</sup>. Na microestrutura dos produtos finais de aço M2, portanto, não se verifica a presença do carboneto  $M_2C$ , pois os roteiros de fabricação destes produtos empregam tratamentos térmicos e/ou termomecânicos naquela faixa de temperatura.

O carboneto  $M_2C$  possui estrutura cristalina hexagonal e sua dureza é da ordem de 2000 HV<sup>62</sup>.

### c) Eutético MC

Dentro dos limites de composição química estabelecidos pelas especificações do aço M2, o carboneto MC precipita durante a decomposição eutética do líquido interdendrítico. A adição de elementos de liga fortemente formadores de carbonetos do tipo MC, como o Nb, ou a utilização de elevados teores de V, fazem com que a precipitação seja deslocada para temperaturas superiores à da solidificação da ferrita primária, causando a formação de carbonetos MC diretamente a partir da fase líquida<sup>3,34,42,66</sup>.

Observam-se dois tipos de eutético MC, nos quais o carboneto MC possui as seguintes características: partículas idiomórficas isoladas (figura 16) e morfologia de pétala (figura 17). É importante ressaltar que o termo **pétala** não é utilizado por pesquisadores que realizam trabalhos com o aço M2; ele é empregado por Matsubara na descrição do carboneto MC observado em ligas similares (Fe-5%W-5%Mo-5%Cr-5%V-5%Co-2,5%C)<sup>67</sup>. Optou-se por utilizá-lo neste texto em função de descrever apropriadamente aquela morfologia.

As informações da literatura conduzem à conclusão de que a velocidade de resfriamento não exerce influência sobre a morfologia do eutético MC<sup>39</sup>.

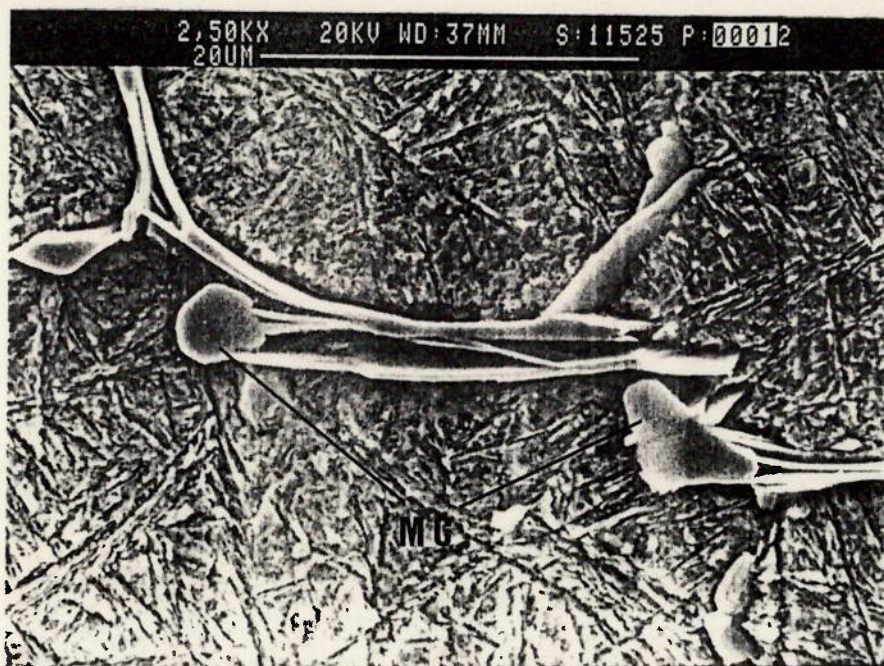


Figura 16- Morfologia do eutético MC na qual o carboneto é constituído de partículas idiomórficas. MEV.

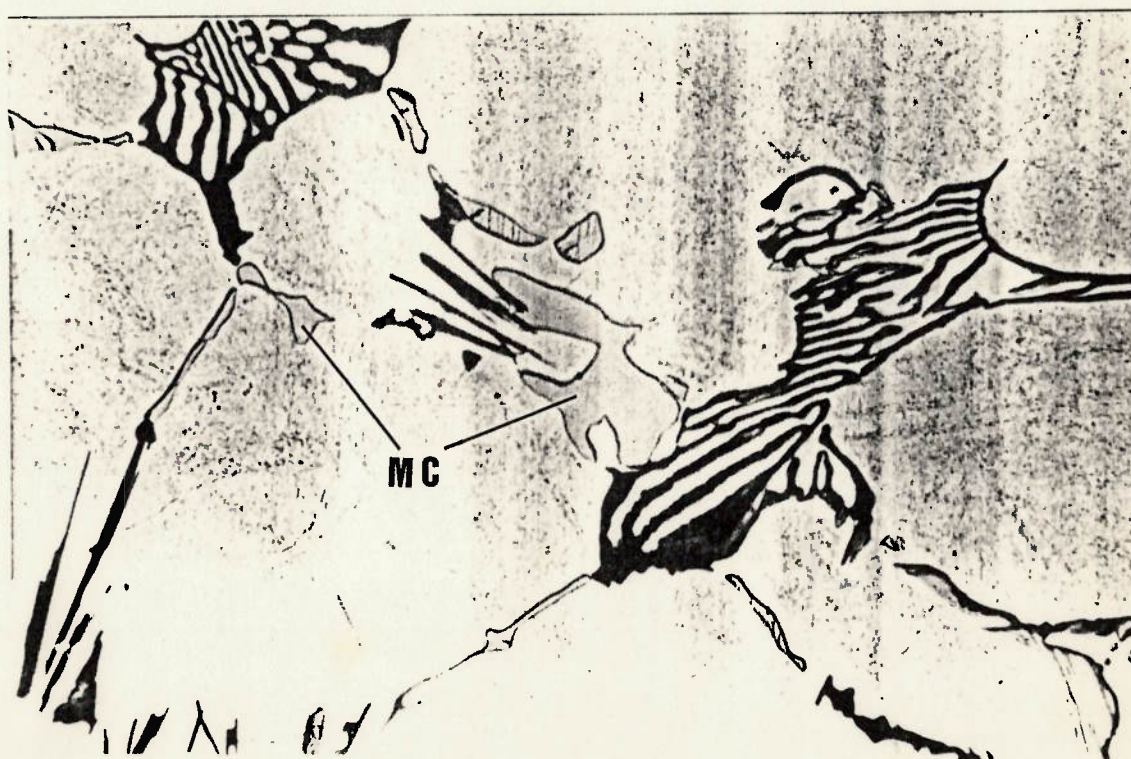


Figura 17- Morfologia do eutético MC na qual o carboneto MC possui morfologia de pétala. Ataque:  $\text{KOH} + \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  a quente. 800X.

A composição química do carboneto MC distingue-se das composições dos carbonetos  $M_2C$  e  $M_6C$  em virtude do seu elevado teor de V e baixos teores de Fe e Cr, além de sua grande variabilidade <sup>42</sup>, conforme mostra a tabela VIII.

O carboneto MC possui estrutura cúbica de face centrada e sua dureza é da ordem de 3000 HV <sup>62</sup>.

Tabela VIII - Valores de composição química do carboneto MC no aço M2 no estado bruto de fundição.

composição química (% em peso)						
W	Mo	V	Cr	Fe	C	referência
21,6	14,0	42,5	6,7	3,5	n.d.	(36)
10,3	8,7	59,4	3,0	1,7	n.d.	(55)
23,9	16,2	48,9	3,6	7,3	n.d.	(31) (*)
19,9	11,1	49,9	4,3	2,9	14,1	(68)

#### Notas

n.d.: não determinado

(\*): dados apresentados, na referência, em porcentagem atômica

Os trabalhos mais completos acerca da formação dos eutéticos na solidificação do aço M2 foram realizados por Fredriksson e colaboradores <sup>37,39</sup>. Nestes trabalhos, investigaram-se os efeitos da composição química base e da velocidade de resfriamento sobre a seqüência de solidificação e a fração volumétrica dos eutéticos. Trabalhando com as técnicas de solidificação direcional interrompida e microanálise por microsonda, os autores verificaram que a seqüência de solidificação dos eutéticos  $M_2C$ ,  $M_6C$  e MC é função dos perfis de segregação resultantes das reações de formação da ferrita e da austenita, bem como da própria reação de decomposição do líquido eutético. Estes

perfis, por sua vez, sofrem influência da composição química base e da velocidade de resfriamento. Os gráficos da figura 18 ilustram a influência do teor de vanádio sobre os perfis de segregação ao longo da solidificação e sobre a seqüência de precipitação dos eutéticos.

As principais conclusões que podem ser extraídas destes trabalhos são as seguintes (tomando-se como base os limites de composição química estabelecidos pelas especificações do aço M2):

**Obs.:** os valores de velocidade de resfriamento citados a seguir referem-se ao produto  $GV$ , onde  $G$  (gradiente térmico) =  $100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{cm}$  e  $V$  (velocidade de solidificação) =  $0,054$ ;  $0,54$  e  $5,4\text{ cm}/\text{min}$ .

1)A formação do eutético  $M_6C$  limitou-se às ligas solidificadas sob baixa velocidade de resfriamento ( $0,09\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{s}$ ), sendo, nestes casos, sempre o primeiro eutético a precipitar. Isto pode ser explicado pelo fato de que baixas velocidades de resfriamento conduzem a um líquido eutético empobrecido em elementos de liga, favorecendo a formação do eutético  $M_6C$  (comparando-se as composições químicas dos carbonetos  $M_6C$ ,  $M_2C$  e  $MC$  nas tabelas VI a VIII, verifica-se que o primeiro possui o maior teor de Fe dentre os três). O líquido eutético empobrecido resulta do menor nível de segregação de todos os elementos de liga durante as reações de formação da ferrita e da austenita devido à baixa velocidade de resfriamento (baixas velocidades de resfriamento favorecem a ocorrência de "back diffusion" durante a solidificação).

2)A formação do eutético  $M_2C$  foi observada em todos os corpos-de-prova produzidos, excetuando-se aqueles com baixo teor de vanádio ( $V \leq 1,4\%$ ) solidificados sob baixa velocidade de resfriamento ( $0,09\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{s}$ ), nos quais prevaleceu o eutético  $M_6C$ .

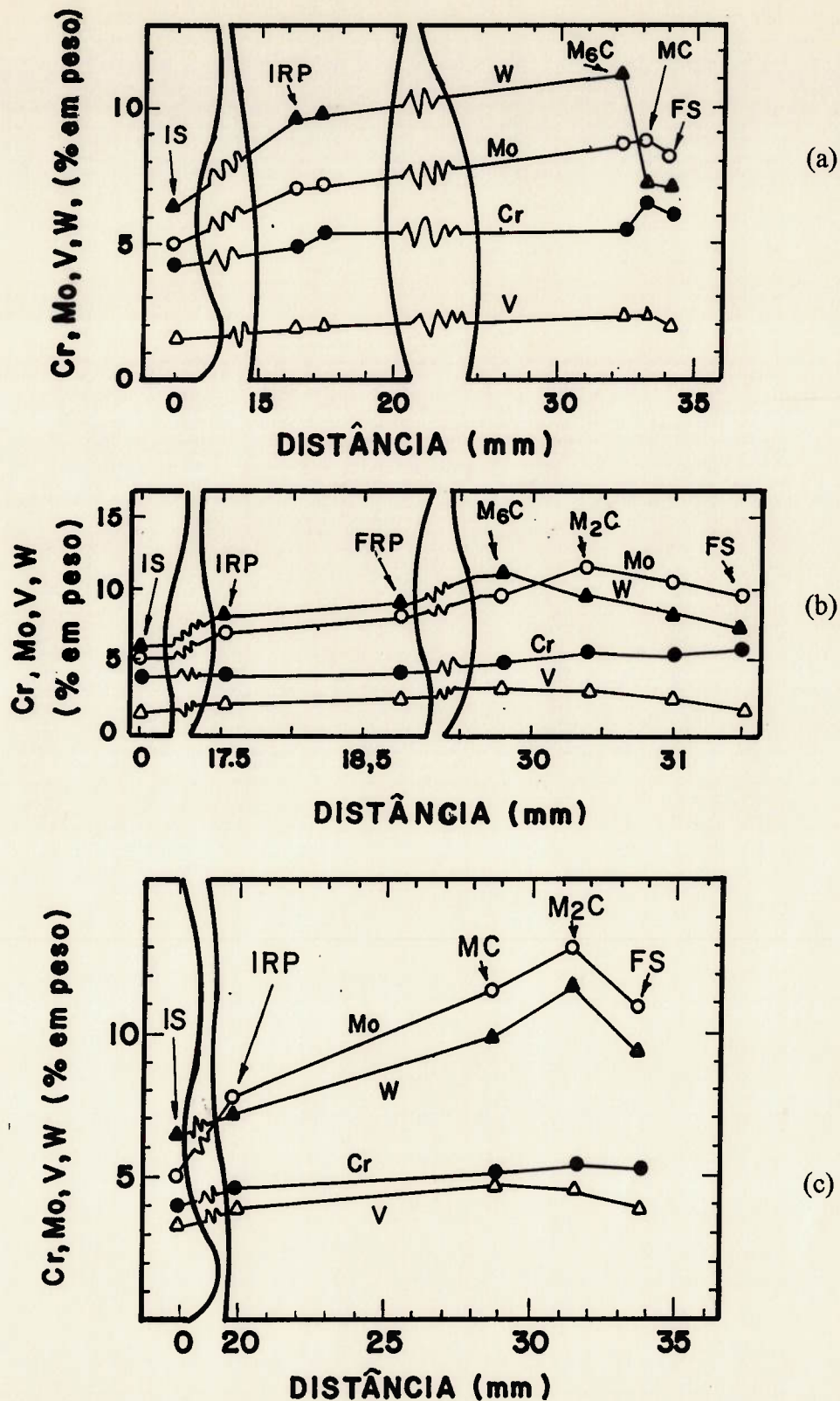


Figura 18- Variação da composição química do líquido eutético durante a solidificação direcional do aço M2 sob velocidade de 0,054 cm/min. e gradiente térmico de 100°C/cm. IS = início da solidificação; IRP = início da reação peritética; FRP = fim da reação peritética; FS = fim da solidificação.<sup>39</sup>

(a) 0,89%C e 1,44%V

(b) 0,87%C e 1,71%V

(c) 0,85%C e 3,15%V

Segundo os autores, duas podem ser as explicações possíveis para o favorecimento do eutético  $M_2C$  causado pelo aumento da velocidade de resfriamento: i) a formação do eutético  $M_2C$  é cineticamente favorecida devido ao caráter metaestável do carboneto  $M_2C$ ; ii) a segregação de vanádio para o líquido interdendrítico é intensificada por este aumento (dado o seu menor coeficiente de partição em relação aos dos demais elementos) e, adicionalmente, o vanádio favorece a formação deste eutético em virtude de o carboneto  $M_2C$  dissolver maior quantidade deste elemento em relação ao carboneto  $M_6C$ .

3) Os resultados referentes à formação do eutético MC são contraditórios, dificultando sua sistematização. Exemplificando: nas ligas com teor de C de 0,89 e 1,1% e teor de V de 1,9%, solidificadas sob baixa velocidade de resfriamento (0,09 °C/s), um dos trabalhos relata a ausência do eutético MC<sup>37</sup>, ao contrário do outro trabalho<sup>39</sup>. Apesar disto, é possível concluir que:

- a) a formação do eutético MC é favorecida pelo aumento do teor de V;
- b) o aumento da velocidade de resfriamento favorece a formação do eutético MC quando o teor de V é superior a 1,4%, aproximadamente, e prejudica quando o teor de V é inferior a este valor.

Somente o efeito positivo da velocidade de resfriamento é explicado, devendo-se à maior sensibilidade da segregação de V durante as formações de ferrita e de austenita frente a aumentos da velocidade de resfriamento, dado o seu menor coeficiente de partição em relação aos dos demais elementos<sup>37</sup>. Isto é, o aumento da velocidade de resfriamento conduz a uma segregação mais intensa de V para o líquido interdendrítico, priorizando a formação do eutético MC.



Não há explicação para o fato de que o mesmo raciocínio não é válido para o caso de baixos teores de vanádio.

4) A fração volumétrica de MC não é significativa para os teores de C considerados (<1,0%), mesmo para teores de V mais elevados. De outro lado, a fração volumétrica de  $M_2C$  aumenta com o aumento dos teores de C e/ou V, bem como com o aumento da velocidade de resfriamento, em detrimento do eutético  $M_6C$ .

Os efeitos do vanádio e da velocidade de resfriamento são explicados com a argumentação exposta em 2. Quanto ao efeito do carbono, os diagramas Fe-W-C e Fe-Mo-C mostram que o aumento do teor de carbono favorece a formação de carbonetos com maiores relações molares C/M (que é o caso do  $M_2C$  quando comparado ao  $M_6C$ ).

5) A fração volumétrica total de eutético com caráter cooperativo (excluiu-se o eutético MC caracterizado por partículas isoladas do carboneto MC) apresenta uma tendência geral de aumento com o aumento do teor de carbono. A figura 19 ilustra este comportamento, não havendo explicação satisfatória para a diminuição daquela fração quando o teor de carbono aumenta de 0,75 para 0,90%.

6) A fração volumétrica total de eutético cooperativo diminui com o aumento da velocidade de resfriamento (figura 19). Este resultado é ratificado por outros autores<sup>41,42,69</sup>.

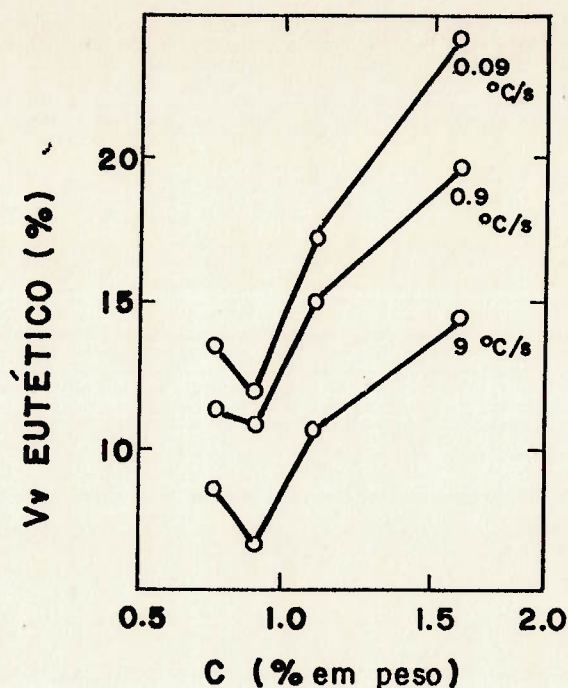


Figura 19- Efeito do teor de carbono e da velocidade de resfriamento sobre a fração volumétrica total de eutético na microestrutura bruta de fundição do aço M2. <sup>37</sup>

### 1.3. Controle da microestrutura bruta de fundição

A microestrutura bruta de fundição do aço M2 consiste de dendritas de produtos de decomposição da austenita (normalmente martensita com alguma austenita retida) e de colônias interdendríticas de eutéticos  $\gamma$ +carboneto.

Nos produtos resultantes dos roteiros de processamento convencionais (conformação plástica de lingotes fundidos), as ações objetivando controlar esta microestrutura têm como principais objetivos a melhor homogeneidade de distribuição e o menor tamanho dos carbonetos eutéticos <sup>45,70,71</sup>, uma vez que o comportamento do material durante a deformação plástica e a usinagem subsequentes, bem como as propriedades do produto final, sofrem influência destas características <sup>70,72,73</sup>. Fischmeister e colaboradores <sup>73</sup> afirmaram que a resistência à flexão, comumente

tomada como medida de tenacidade dos aços rápidos<sup>74</sup>, é fortemente reduzida à medida que aumenta a espessura das estrias de carbonetos da microestrutura, as quais são resultantes da deformação plástica dos carbonetos eutéticos (a hipótese dos autores é a de que a fratura propaga-se nas interfaces matriz/carboneto ao longo das estrias, sendo mais fácil esta propagação quanto mais "densas" forem as estrias).

Bratt afirmou que a operação de retificação dos aços rápidos é extremamente dependente do tamanho dos carbonetos primários, sendo mais difícil quanto maiores estes carbonetos<sup>72</sup>.

Nos produtos fundidos, o controle da microestrutura objetiva as mesmas características assinaladas anteriormente, com a diferença de terem sua importância amplificada, pois a rede interdendrítica de colônias eutéticas não é quebrada através de trabalho mecânico.

As técnicas empregadas no controle da microestrutura bruta de fundição atuam sobre duas características básicas desta microestrutura:

- i) estrutura dendrítica (abrangendo espaçamentos interdendrítico primário e secundário, bem como tamanho e morfologia — colunar ou equiaxial — dos grãos macroscópicos);
- ii) morfologia dos carbonetos eutéticos.

### 1.3.1. Estrutura dendrítica

Os métodos<sup>7</sup> comumente empregados no controle da estrutura dendrítica do aço M2 baseiam-se na influência de fatores térmicos (velocidade de resfriamento e gradiente térmico) e da adição de refinadores\* sobre esta estrutura. Não há registro de

---

\* A grande maioria dos autores emprega a denominação inoculantes para caracterizar estas adições. No entanto, o efeito dos elementos adicionados não se restringe a favorecer a nucleação de uma fase sob menores super-resfriamentos, que é a característica básica do tratamento clássico de inoculação (ex.: ferros fundidos com grafita). Desta forma, optou-se pela utilização do termo refinadores neste trabalho, uma vez que o objetivo destas adições é justamente o de refinar a estrutura dendrítica, independentemente do mecanismo através do qual elas atuem.

investigações sobre o efeito da composição química base (provavelmente porque ela é razoavelmente fixada em função de outros objetivos, como o desempenho em serviço, por exemplo) e a aplicação de métodos de ação mecânica durante a solidificação (vibração) não alcançou resultados expressivos <sup>17,75</sup>.

No que diz respeito à influência dos fatores térmicos, tem-se:

- i) Quanto maior a velocidade de resfriamento, menores os espaçamentos interdendríticos primário <sup>42,76</sup> e secundário (vide item 1.2.1) e menor a fração volumétrica de colônias eutéticas <sup>37,41,42</sup>. A combinação destes resultados conduz, naturalmente, a uma distribuição mais homogênea dos carbonetos eutéticos interdendríticos. No entanto, na obtenção de lingotes convencionais, os efeitos positivos da variável velocidade de resfriamento limitam-se às suas regiões periféricas, dadas as grandes dimensões dos lingotes empregados. Embora pouco eficazes, alguns recursos são empregados com o objetivo de maximizar a velocidade de resfriamento, como baixas temperaturas de vazamento e elevadas espessuras das paredes das lingoteiras <sup>10,70</sup>. Na obtenção de ferramentas fundidas, de outro lado, a elevação da velocidade de resfriamento possui maior potencial de aplicação <sup>75</sup>.
- ii) Para uma dada velocidade de resfriamento, quanto maior o gradiente térmico na fase líquida, maior a fração de grãos colunares na macroestrutura <sup>45</sup>. Este efeito é verificado nos lingotes obtidos através do emprego de processos de refusão com eletrodos consumíveis, principalmente o de refusão sob escória condutora (a macroestrutura dos lingotes é totalmente constituída de grãos colunares), cuja principal característica é o elevado gradiente térmico vigente na fase líquida ao longo de toda a solidificação <sup>17,18,75,76</sup>. Os aços rápidos produzidos através de roteiros que utilizam este processo apresentam propriedades e desempenho em serviço superiores em relação aos produzidos a partir de lingotes fundidos convencionalmente <sup>10</sup>. Na verdade, a grande

distinção entre ambos está relacionada à ausência, nos lingotes refundidos no processo ESR, de regiões com maior concentração de colônias eutéticas (como é típico dos lingotes convencionais) e, conseqüentemente, de estrias mais grosseiras na microestrutura após a deformação plástica <sup>10,11</sup>. De fato, a rede interdendrítica de colônias eutéticas continua existindo nos lingotes resultantes do processo ESR e, inclusive, com uma distribuição fortemente direcionada em função da macroestrutura totalmente colunar, ao contrário do que se objetiva com a utilização de refinadores.

O efeito da adição de refinadores concentra-se na diminuição do tamanho de grão macroscópico (dendrita de ferrita primária), notadamente por intermédio da formação de maior fração de grãos equiaxiais <sup>17,24-26,42,62,77-82</sup>. A diminuição do tamanho da dendrita de ferrita primária aumenta a superfície sólido/líquido interdendrítico e, portanto, para uma dada fração volumétrica deste líquido, as colônias resultantes da sua decomposição eutética são mais homoganeamente distribuídas na microestrutura.

Distinguem-se dois mecanismos através dos quais atuam os refinadores:

- i) Formação de compostos que agem como nucleantes da ferrita primária, promovendo a nucleação heterogênea das dendritas de ferrita em detrimento do crescimento das mesmas (o que se reflete em aumento da fração de grãos equiaxiais e diminuição da fração de grãos colunares na macroestrutura).
- ii) Intensa segregação para a fase líquida durante a precipitação das dendritas de ferrita primária, criando uma "barreira" que prejudica o crescimento destas dendritas em conseqüência da baixa solubilidade do elemento nesta fase; desta forma, prevalecendo a etapa de nucleação sobre a de crescimento, há um aumento da fração de grãos equiaxiais. Há indícios de que os metais de terras raras <sup>78,79</sup>, particularmente o cério <sup>79</sup>, atuam neste sentido.

No primeiro caso encontram-se os elementos fortemente formadores de carbonetos, nitretos e carbonitretos, como Ti, V, Zr e Nb<sup>24-26,42,62,80-82</sup>. De fato, estes compostos possuem elevado ponto de fusão e estrutura cristalina semelhante à da ferrita, que são requisitos básicos necessários, embora não suficientes, a um nucleante eficiente<sup>83</sup>.

Beeley e colaboradores<sup>25,26</sup> trabalharam com adições concomitantes de nióbio (até 8% em peso) e carbono no aço M2, objetivando a formação, diretamente da fase líquida, de partículas de NbC que agem como nucleantes da ferrita (a quantidade de C adicionada representou a fração atômica estequiometricamente necessária para combinar com todo Nb). Os autores apresentaram resultados qualitativos, comparando micrografias obtidas em corpos-de-prova com e sem estas adições. As micrografias mostraram que as adições modificaram a morfologia e o tamanho dos grãos, que passaram de colunar para equiaxial, observando, nas regiões intradendríticas, partículas idiomórficas de NbC, o que confirma o seu efeito nucleante. Shokufar obteve resultados semelhantes trabalhando com adição de 4% de Ti<sup>80</sup>.

Alguns autores mostraram que a eficiência das adições de Ti, V, Zr e Nb na nucleação da ferrita aumenta se elas forem precedidas da adição de desoxidantes enérgicos, como Al e Mg<sup>62,77,81,82</sup>. Fischmeister e colaboradores mostraram que as partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> originadas na desoxidação com Al funcionam como núcleos heterogêneos para a precipitação, em seqüência, de carbonitretos de Ti e de carbonetos MC, do que decorre uma otimização da ação nucleante destes em relação à ferrita<sup>82</sup>. Petz e colaboradores, de outro lado, argumentaram que Ti, V, Nb e Zr formam óxidos mais estáveis do que os respectivos carbonetos e nitretos e, portanto, ao serem adicionados em banhos não desoxidados, tendem a combinar preferencialmente com o oxigênio, prejudicando o efeito nucleante das adições; do contrário, estando o oxigênio

previamente sob a forma de outros óxidos mais estáveis ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{MgO}$ ), aqueles elementos combinarão com N e/ou C, melhorando o efeito nucleante <sup>77</sup>.

Os mesmos autores mostraram o efeito refinador de adições de nitrogênio no aço M2 (teores de N entre 0,025 e 0,04%), levantando a hipótese de que os nitretos de V formados a partir destas adições atuam como nucleantes da ferrita <sup>77</sup>. Além disto, verificaram que este efeito era completamente destruído no caso de se realizarem adições de Al superiores a 0,03% nos estágios finais da elaboração do aço em forno elétrico a arco. Segundo os autores, a influência do Al reforça a hipótese anterior, pois o nitreto de Al é preferencialmente formado em comparação com o de V e não possui epitaxialidade em relação à ferrita (em virtude de sua estrutura cristalina não ser cúbica, ao contrário da estrutura do nitreto de V); assim, o Al em excesso ao necessário para a desoxidação diminui o nitrogênio disponível para combinar com o V e, conseqüentemente, impede a intensificação da nucleação heterogênea de dendritas de ferrita.

Este raciocínio, porém, não encontra respaldo termodinâmico. Examinando o equilíbrio para a formação de nitreto de V a partir de V e N dissolvidos, tem-se:



Verifica-se que a formação de VN somente é possível sob temperaturas inferiores a  $1217^\circ\text{C}$ , ou seja, muito abaixo da temperatura de precipitação da ferrita primária no aço M2 (vide Tabela II).

De qualquer maneira, os resultados apresentados por Fischmeister e co-autores <sup>82</sup> e por Petz e co-autores <sup>77</sup> demonstram que o efeito refinador de elementos fortemente

formadores de nitretos e/ou carbonitretos é influenciado pelas condições de elaboração do aço, notadamente no que diz respeito aos teores de O e N efetivamente dissolvidos no banho, bem como à prática de desoxidação empregada. Verifica-se, no entanto, que não houve um tratamento desta questão por parte dos autores que investigaram o efeito refinador destes elementos.

### 1.3.2. Morfologia dos carbonetos eutéticos

O controle da morfologia dos carbonetos eutéticos do aço M2 tem recebido pouca atenção por parte dos pesquisadores, apesar de sua influência sobre as propriedades, o comportamento durante o processamento termomecânico e o desempenho em serviço deste aço <sup>24,34,58,78,84</sup>. Chaus e co-autores mostraram que a resistência ao impacto do aço M2 fundido aumenta quando os carbonetos eutéticos possuem morfologia globular na microestrutura observada por microscopia ótica<sup>24</sup>. Taran e colaboradores <sup>58</sup> mostraram que a ductilidade a quente do aço M2 é maximizada quando todos os carbonetos eutéticos presentes na microestrutura bruta de fundição são eutéticos M<sub>2</sub>C com morfologia tipo 2 (vide item 1.2.3). Karagöz e co-autores <sup>34</sup> e Löcker e colaboradores <sup>84</sup> mostraram que a cinética de decomposição do carboneto M<sub>2</sub>C em tratamento de alta temperatura é mais elevada quando o eutético M<sub>2</sub>C apresenta-se com morfologia tipo 2 (em relação à morfologia tipo 1).





Dentre os tipos de eutético que podem estar presentes na microestrutura bruta de fundição do aço M2, o eutético M<sub>2</sub>C é o que apresenta maior diversidade morfológica, sobre a qual exercem influência a composição química base <sup>37,39,57,61</sup>, a velocidade de resfriamento durante a solidificação <sup>34,37,39,57</sup> e a presença de pequenos teores de alguns elementos, como N, Al e Ca, entre outros <sup>24,58,84,85</sup>. A seguir vem o carboneto MC, sobre



cuja morfologia há trabalhos mostrando os efeitos do teor de V <sup>39,86</sup> e de adições de metais de terras raras <sup>60</sup> (além de outros elementos de liga, como, por exemplo, o Nb). De outro lado, a morfologia do carboneto  $M_6C$  parece não sofrer influência de quaisquer fatores, excetuando-se a diminuição da espessura das lamelas que o constituem em função do aumento da velocidade de resfriamento <sup>42,61</sup>. No aço M2, este efeito é limitado, uma vez que a presença deste carboneto na microestrutura bruta de fundição limita-se a resfriamento sob baixas velocidades.

Observa-se, na literatura, incoerências decorrentes da ausência de uma terminologia adequada para as morfologias do eutético  $M_2C$ , detectando-se, inclusive, um mesmo termo associado a morfologias distintas. A tabela IX apresenta um quadro-resumo da terminologia encontrada na literatura.

Tabela IX- Morfologias do eutético  $M_2C$  e respectivas terminologias.

micr. ótico	MEV	tipo	terminologia	referência
		1	tipo pena	31,61,64,86
			tipo leque	37,39,57
			lamelar	57,58,61,86
			tipo placa	34,39,84
		2	lamelar	34,39,64,84
			tipo bastonete ("rod-like")	37,58
			tipo bastonete ("spindle")	57

Optou-se por empregar, nos capítulos introdutórios deste trabalho, denominações genéricas para as morfologias do eutético  $M_2C$ , uma vez que, com base nos resultados obtidos no desenvolvimento experimental, será efetuada uma proposta de terminologia.

A julgar pela literatura publicada, não há uma preocupação efetiva com os mecanismos que estabelecem as morfologias do eutético  $M_2C$ . A abordagem existente é explorada a seguir.

#### *Morfologia tipo 1 (figura 13)*

Fredriksson e colaboradores <sup>37</sup> colocaram a hipótese de que o processo de crescimento do eutético com este tipo de morfologia é semelhante ao do eutético austenita-cementita dos ferros fundidos brancos, descrito por Hillert e Steinhäuser <sup>87</sup>. As imagens de MEV da figura 13 sugerem que, à semelhança da descrição efetuada por Hillert, cada placa de carboneto possui uma orientação cristalográfica própria; adicionalmente, estas imagens mostram, entre placas adjacentes, pequenos segmentos que as ligam e são perpendiculares a elas, guardando semelhança com o crescimento lateral das placas de ledeburita <sup>87</sup>.

Seguindo, ainda, a similaridade sugerida, a existência de diversas placas independentes pode advir de nucleações sucessivas das mesmas ou de um processo de fragmentação das primeiras placas nucleadas, gerando novos núcleos que se desenvolvem em novas placas durante o crescimento do eutético <sup>87</sup>. No crescimento, o carboneto  $M_2C$  é a fase em avanço, ou seja, as placas crescem livremente na fase líquida segundo direções determinadas por fatores cristalográficos e com velocidade superior à da austenita. Posteriormente, há um crescimento lateral de algumas placas

que ocorre cooperativamente com a austenita, formando segmentos perpendiculares a elas.

Taran e colaboradores constataram a presença de contornos de macla nas plaquetas do carboneto  $M_2C$  deste tipo de eutético através da observação da micrografia reproduzida na figura 20<sup>58</sup>. Com base nisto, afirmaram que estes contornos devem ser regiões favoráveis para o crescimento deste carboneto e que a ocorrência de maclação durante a solidificação é responsável por esta morfologia do eutético  $M_2C$ .



Figura 20- Micrografia do carboneto  $M_2C$  com contornos de maclas. 800X.<sup>58</sup>

É pouco provável que os autores tenham apresentado estas hipóteses respaldados somente pela micrografia da figura 20, pois, efetivamente, não é possível caracterizar a presença de maclas através da mesma.

Peidao e co-autores<sup>61</sup> propuseram um modo de crescimento deste eutético no qual a austenita é a fase em avanço, formando a partir da extensão da austenita

peritética para o líquido eutético. O carboneto  $M_2C$  forma-se a seguir, em ambos os lados da austenita, o que determina a sua morfologia de plaqueta. Adicionalmente, identificaram, na micrografia da figura 21, evidências da presença de degraus nas plaquetas de  $M_2C$  que indicam a ocorrência de “nucleação secundária” do carboneto.

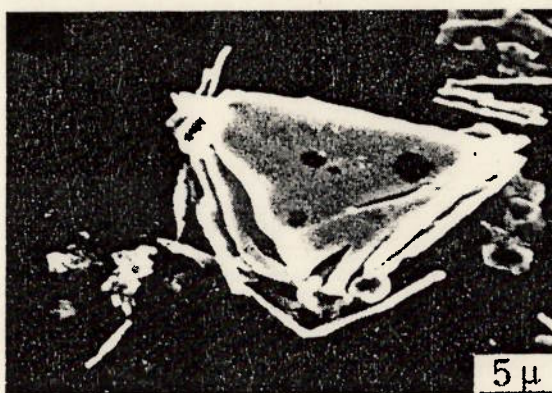


Figura 21- Plaquetas do carboneto  $M_2C$  obtidas por extração. MEV. <sup>61</sup>

Os autores não apresentaram resultados experimentais que forneçam suporte a esta proposição; além disto, partem de uma premissa equivocada, pois, nos eutéticos facetados/não-facetados (como é o caso do eutético  $\gamma + M_2C$ ), a fase facetada ( $M_2C$ ) é sempre a fase em avanço e determina a morfologia do eutético <sup>88</sup>.

#### *Morfologia tipo 2 (figura 14)*

Ao contrário do que se verifica para a morfologia tipo 1, não há proposições para o modo de formação do eutético  $M_2C$  com morfologia tipo 2. No entanto, nos trabalhos clássicos de Fredriksson e co-autores <sup>37,39</sup>, ele é classificado como um eutético normal lamelar. Num eutético normal, segundo definição estabelecida por Scheil <sup>89</sup>, as

duas fases crescem cooperativamente e com a mesma velocidade, apresentando uma frente de crescimento uniforme, o que normalmente não ocorre no crescimento de eutéticos do tipo facetado/não-facetado. Adicionalmente, Hunt e Jackson afirmaram que morfologias lamelares não são formadas em eutéticos do tipo facetado/não-facetado<sup>90</sup>.

Quanto à morfologia tipo bastonete identificada por Fredriksson<sup>39</sup>, não há qualquer referência sobre o seu mecanismo de formação.

O eutético MC no qual o carboneto MC apresenta-se sob a forma de partículas isoladas é caracteristicamente um eutético divorciado (figura 16), não se observando qualquer cooperação entre a austenita e o carboneto<sup>39</sup>. Neste caso, é provável que as dendritas da austenita peritética atuem como núcleos heterogêneos para a formação da austenita do eutético, sendo impossível distinguí-las metalograficamente. O outro tipo de morfologia do carboneto MC caracteriza a formação de pétalas, nas quais se estabelece um certo nível de cooperação entre a austenita e o carboneto (figura 17).

a) Efeito da composição química base sobre os as morfologias dos eutéticos  $M_2C$  e MC

Dentro dos limites de composição química estabelecidos pelas especificações do aço M2, a morfologia do eutético  $M_2C$  varia em função dos teores de carbono e vanádio. De uma forma geral, baixos teores de C e/ou V favorecem a morfologia tipo 2, enquanto elevados teores de C e/ou V favorecem a morfologia tipo 1. Taran e colaboradores<sup>57</sup> afirmaram que a transição entre as morfologias dá-se para 1,5%V e que o teor de V do eutético tipo 1 é 1,6 vezes superior ao do eutético tipo 2. A análise

dos resultados apresentados por Fredriksson e co-autores<sup>37,39</sup> conduz a um valor em torno de 1,4%V, ou seja, muito próximo do anterior.

A morfologia do eutético MC também sofre influência do teor de vanádio. Os resultados obtidos por Fredriksson mostraram que prevalece a morfologia de partículas idiomórficas (figura 16) para teores de V inferiores a 1,9%, enquanto a morfologia de pétalas (figura 17) prevalece para teores de V superiores a 1,9%<sup>39</sup>.

#### b) Efeito da velocidade de resfriamento sobre a morfologia do eutético M<sub>2</sub>C

O efeito da velocidade de resfriamento sobre a morfologia do eutético M<sub>2</sub>C é apresentado, por grande parte dos autores, apenas sob a forma de tendência: a morfologia modifica de tipo 1 para tipo 2 com velocidades de resfriamento crescentes<sup>34,37,39,57</sup>. A morfologia do tipo bastonete, identificada por Fredriksson num de seus trabalhos<sup>37</sup>, possivelmente resultaria de uma modificação da morfologia tipo 2 em função do aumento da velocidade de resfriamento.

Fredriksson e co-autores foram os únicos a apresentarem resultados baseados em valores quantitativos da velocidade de resfriamento para diferentes teores de C e/ou V<sup>37,39</sup>. Mesmo neste caso, porém, as conclusões apresentadas pelos autores são limitadas, devido a dois fatores:

i) Falta de sistematização na apresentação dos resultados, chegando a impedir a montagem, a partir dos resultados apresentados pelos autores, de um quadro da influência simultânea de composição química e velocidade de resfriamento sobre a morfologia do eutético M<sub>2</sub>C. Exemplificando: embora a investigação efetuada pelos autores contemplasse, segundo o procedimento experimental descrito, amplas faixas de composição química e de velocidade de resfriamento, os resultados obtidos não foram

totalmente publicados; adicionalmente, há resultados contraditórios nos dois trabalhos (vide item 1.2.3. Formação de carbonetos através de reações eutéicas).

ii) Trabalho metalográfico pouco detalhado (das micrografias publicadas não constam, por exemplo, os aumentos utilizados).

Desta forma, não se dispõe de uma avaliação completa dos efeitos combinados dos teores de C e V e da velocidade de resfriamento sobre a morfologia do eutético  $M_2C$ . Esta avaliação permitiria estabelecer até que ponto o efeito da velocidade de resfriamento decorre apenas da sua influência sobre a temperatura da reação eutética, ou decorre também da sua influência sobre os perfis de segregação dos elementos de liga ao longo de toda a solidificação. Exemplificando: verificou-se que, para velocidades de resfriamento elevadas (que favorece a morfologia tipo 2 do eutético  $M_2C$ ), a decomposição eutética do líquido interdendrítico sempre inicia com a formação do eutético MC<sup>37</sup>; desta forma, o líquido residual fica empobrecido em V e C, podendo induzir a formação subsequente do eutético  $M_2C$  segundo a morfologia tipo 2, pois esta morfologia é favorecida por baixos teores de V e C.

c) Efeitos de pequenos teores de alguns elementos sobre as morfologias dos eutéticos  $M_2C$  e MC

As morfologias dos eutéticos  $M_2C$  e MC são influenciadas pela presença de alguns elementos, mesmo que em teores baixos. Adições de nitrogênio e cálcio promovem a formação do eutético  $M_2C$  segundo a morfologia tipo 2, enquanto adições de alumínio induzem à formação deste eutético segundo a morfologia tipo 1<sup>58,84,85</sup>.  
Estes trabalhos não apresentam a evolução dos efeitos em função de teores crescentes

destes elementos, limitando-se a informar os resultados obtidos com determinados teores, como 0,17%Al<sup>58</sup>, 0,02%Ca<sup>58,84</sup> e 0,077%N<sup>84</sup>.

Embora os autores apenas mostrem e/ou informem os efeitos destes elementos, é interessante efetuar algum raciocínio sobre a sua forma de atuação. O efeito do nitrogênio, por exemplo, pode resultar de uma ação indireta: Fredriksson e co-autores mostraram que a adição de nitrogênio em aço M7 (solidificação similar à do M2) promove a formação de carbonitretos de vanádio em temperaturas superiores às das reações eutéticas; supondo que o mesmo ocorra com o aço M2, esta formação causará a diminuição do teor de V do líquido interdendrítico, favorecendo a morfologia tipo 2. Hipótese similar pode ser efetuada no que concerne ao efeito do alumínio: este elemento combina preferencialmente com oxigênio e nitrogênio em relação ao vanádio (formando óxido e nitreto mais estáveis<sup>91</sup>) e, assim, aumenta o teor de V dissolvido no líquido interdendrítico, favorecendo a morfologia tipo 1.

Independentemente, porém, do mecanismo de atuação, trata-se de elementos comumente presentes no aço M2 em consequência das práticas de elaboração empregadas, podendo, assim, alterar significativamente os efeitos da composição química base e da velocidade de resfriamento.

Chaus e co-autores<sup>24</sup> estudaram a influência de elementos tenso-ativos, como Bi, Ca, Sr e Sb, entre outros, sobre a microestrutura bruta de fundição do aço M2 (teores de até 0,2%). Os autores afirmaram que a adição destes elementos promoveu a formação de eutéticos finamente dispersos, cujos carbonetos possuem seção transversal circular (a micrografia apresentada sugere a presença de carbonetos tipo bastonete). O mecanismo proposto para este efeito baseia-se na modificação do modo de crescimento do carboneto causado pela adsorção destes elementos na interface carboneto/líquido. Um perfil do teor de Bi obtido por microanálise efetuada na microestrutura bruta de



fundição indicou a presença de teores mais elevados nas bordas dos carbonetos. Observaram, ainda, que o tratamento de modificação propiciou um aumento da energia absorvida no ensaio de impacto em relação a amostras não modificadas.

Yasushi e colaboradores mostraram que a morfologia tipo pétala do carboneto MC (figura 17) é progressivamente substituída por uma morfologia tipo bastonete (muito semelhante à do carboneto  $M_2C$  da figura 15) à medida que aumenta o teor de metais de terras raras a partir de 0,03%; com 0,13%, a morfologia do MC é totalmente do tipo bastonete <sup>60</sup>. Segundo os autores, o acúmulo destes metais no líquido interdendrítico (dada a baixa solubilidade na ferrita e na austenita) diminui a temperatura de precipitação do eutético MC, do que decorre um aumento do super-resfriamento e a conseqüente modificação do seu modo de crescimento.

A aplicação do conceito de modificação de morfologia através de adições de elementos com certas características, como a baixa solubilidade nas fases eutéticas e a tenso-atividade, tem sido objeto de estudos em outros sistemas eutéticos em que uma das fases é um carboneto, com maior ênfase para as ligas Fe-Cr-C <sup>92-95</sup>. Estes estudos são unânimes em afirmar que o efeito de modificação da morfologia decorre da mudança do modo de crescimento do eutético provocada pelo acúmulo dos elementos modificadores, como metais de terras raras, antimônio, etc., na interface carboneto/líquido eutético (Li e co-autores constataram o acúmulo de antimônio nesta interface através de microanálise por micro-sonda <sup>94</sup>). Há, no entanto, propostas diferentes para os mecanismos atuantes, a saber:

a) Segundo Li e co-autores <sup>94</sup>, o acúmulo do elemento na interface carboneto/líquido diminui localizadamente a temperatura de solidificação e, conseqüentemente, retarda o crescimento do carboneto. A continuidade deste crescimento a uma temperatura mais

baixa depende da diminuição da distância de difusão entre ele e a austenita, o que é possível através da sua alteração morfológica (plaqueta → bastonete).

b) Segundo Liang e co-autores <sup>95</sup>, a restrição ao crescimento do carboneto, causada por aquele acúmulo, faz com que a austenita se torne a fase em avanço, induzindo a mudança morfológica do carboneto.

c) Fusheng e co-autores <sup>93</sup> propuseram que aquela restrição causa a mudança do eutético austenita-carboneto de cooperativo para divorciado, promovendo, desta forma, a modificação da morfologia do carboneto.

## 2. Objetivos

Os aços rápidos são, ainda, os principais materiais empregados na fabricação de ferramentas de corte. No entanto, verifica-se que a influência de variáveis de processo sobre a microestrutura bruta de fundição do aço rápido AISI M2 (e, em consequência, sobre o seu desempenho) não é completamente conhecida, particularmente no que diz respeito ao efeito de elementos residuais.

O domínio de tal conhecimento, associado à aplicação de técnicas de controle da microestrutura bruta de fundição independentes de fatores térmicos (como, por exemplo, a “modificação” da morfologia dos carbonetos eutéticos através de adições no banho metálico), pode ser explorado com objetivos suplementares: de um lado, a obtenção de um melhor comportamento durante as etapas do processamento clássico (conformação mecânica+usinagem intensiva); de outro, o estabelecimento de um roteiro de processamento alternativo que privilegie o conceito “near net shape” (fundição de precisão+usinagem de acabamento), sem prejuízo significativo ao desempenho do produto.

O objetivo geral deste trabalho é investigar os efeitos de variáveis de processo sobre a microestrutura bruta de fundição do aço rápido M2. Este objetivo geral desdobra-se em dois objetivos específicos, a saber:

- 1) Investigar os efeitos do teor de carbono, do teor de vanádio e da velocidade de resfriamento sobre o espaçamento interdendrítico e sobre a morfologia dos eutéticos  $M_2C$ ,  $MC$  e  $M_6C$ , mantendo em níveis baixos e controlados os teores de alumínio, nitrogênio e oxigênio. Isto visa à sistematização da relação entre estas variáveis e a microestrutura bruta de fundição do aço rápido M2, estabelecendo o conhecimento básico necessário para a avaliação dos efeitos de outras variáveis de processo.
- 2) Investigar os efeitos de adições de nitrogênio, antimônio e metais de terras raras, denominados elementos “modificadores”, sobre o espaçamento interdendrítico e, principalmente, sobre a morfologia dos eutéticos  $M_2C$ ,  $MC$  e  $M_6C$ , visando a explorar métodos alternativos de controle da microestrutura bruta de fundição do aço rápido M2.

### 3. Materiais e Métodos

#### 3.1 Primeira série de experiências

##### *3.1.1 Fundição de corpos-de-prova*

Na primeira série de experiências, foram estudados os efeitos dos teores de C e V e da velocidade de resfriamento sobre aspectos da microestrutura bruta de fundição de um aço M2 com teores de Al, N e O controlados ( $\leq 0,02\%$ ;  $\leq 0,02\%$  e  $\leq 0,01\%$ , respectivamente) e isento dos demais elementos modificadores utilizados na segunda série de experiências. Os aspectos microestruturais citados são: espaçamento interdendrítico e tipo, fração volumétrica e morfologia dos carbonetos eutéticos.

Foram obtidos corpos-de-prova representativos de todas as combinações dos seguintes valores:

- teores nominais de C (% em peso): 0,75; 0,95 e 1,15.
- teores nominais de V (% em peso): 1,0; 1,5; 2,0 e 2,5.
- velocidades de resfriamento ( $^{\circ}\text{C/s}$ ): 0,15; 1,5 e 15.

A identificação dos corpos-de-prova fundidos foi efetuada através de dois números, sendo o primeiro deles resultante da multiplicação do teor nominal de

carbono por 100, e o segundo, da multiplicação do teor nominal de vanádio por 10. Exemplificando: o corpo-de-prova com 0,95%C e 2,0%V foi identificado por 95-20.

Os teores máximos de Al e N utilizados são significativamente inferiores aos descritos pela literatura como indutores de modificações na morfologia de carbonetos eutéticos (0,17 e 0,08%, respectivamente) e puderam ser sistematicamente observados ao longo de todos os experimentos. Objetivou-se, assim, garantir que os efeitos das variáveis estudadas não fossem perturbados pela presença destes elementos.

Os teores de C e V foram estabelecidos com o objetivo de cobrirem as faixas especificadas pelas normas AISI, ASTM e DIN para o aço M2.

As velocidades de resfriamento foram estabelecidas, principalmente, com o objetivo de se reproduzirem valores utilizados por outros autores, permitindo comparar os resultados obtidos. Adicionalmente, procurou-se contemplar valores típicos vigentes na solidificação do aço M2 obtido por intermédio de processos de fundição e/ou elaboração denominados convencionais, como os de lingotamento intermitente e de refusão sob escória condutora (somente o valor de 0,15°C/s está, de acordo com a literatura, abaixo do limite inferior observado nestes processos).

A matéria-prima empregada nesta série foi uma pré-liga elaborada em forno de indução sob vácuo a partir de aço extra-doce, Fe-V e metais puros, obtendo-se a seguinte composição (% em peso):

C-0,77	W-6,0
V-1,1	Cr-4,0
Mo-4,8	Si-0,45
Mn-0,24	Al-0,01
O-0,009	N-0,008

As adições de vanádio e carbono para acerto de composição foram efetuadas através de Fe-V (60% V, aproximadamente) e grafita, sempre na “carga fria”, a fim de que os rendimentos destas adições se reproduzissem em todas as corridas. Os cálculos prévios das cargas para a fundição dos corpos-de-prova demonstraram que mesmo a maior adição de Fe-V a ser efetuada (cargas para a fundição dos corpos-de-prova com 2,5% V) não promoveria uma diluição significativa dos demais elementos, à exceção do carbono, permitindo mantê-los praticamente constantes em todos os corpos-de-prova. A diluição do carbono, porém, pode ser compensada com pequenas adições de grafita.

As corridas foram realizadas em forno de indução (50 kVA, 3000Hz) com revestimento refratário de magnésia (que possui elevada inércia química em relação ao aço M2) e com uma “cortina” de argônio sobre o banho metálico (objetivando minimizar a interação com a atmosfera). Esta “cortina” foi obtida com a manutenção de uma pressão positiva de argônio sobre o banho, mantendo-se um fluxo constante deste gás através de uma tampa com orifícios difusores.

Cada corrida de 3 kg deu origem a um corpo-de-prova cilíndrico com diâmetro de 30mm e altura de 120mm obtido a partir do vazamento num molde composto de base de cobre refrigerada e parede lateral constituída de uma “casca” cerâmica (o metal líquido era transferido diretamente do forno de fusão para o molde). Duas posições ao longo do corpo-de-prova, 10 e 100mm de distância da base de cobre, tiveram o resfriamento monitorado através de termopares tipo S ligados a um sistema computadorizado de aquisição de dados. Os termopares eram protegidos por tubos de quartzo (diâmetro externo de 3mm) e foram reutilizados algumas vezes. A figura 22 mostra o arranjo experimental descrito.

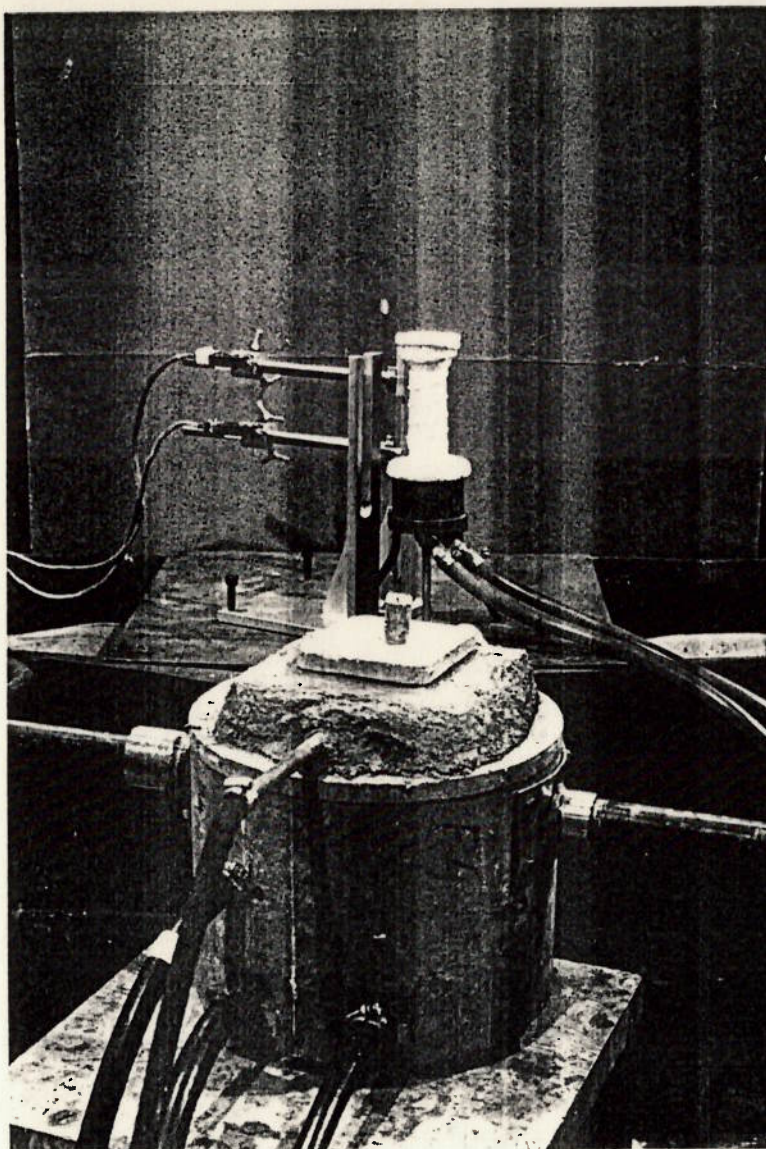


Figura 22- Arranjo experimental utilizado para a obtenção dos corpos-de-prova fundidos.

As posições monitoradas foram estabelecidas com base em experiências preliminares, nas quais verificou-se que as velocidades de resfriamento médias dentro do intervalo de solidificação são, naquelas posições, ao redor de 15 e 1,5°C/s, respectivamente. A figura 23 mostra um exemplo das curvas de resfriamento referentes



às posições monitoradas e a tabela X apresenta os valores de velocidade de resfriamento média obtidas nos corpos-de-prova fundidos.

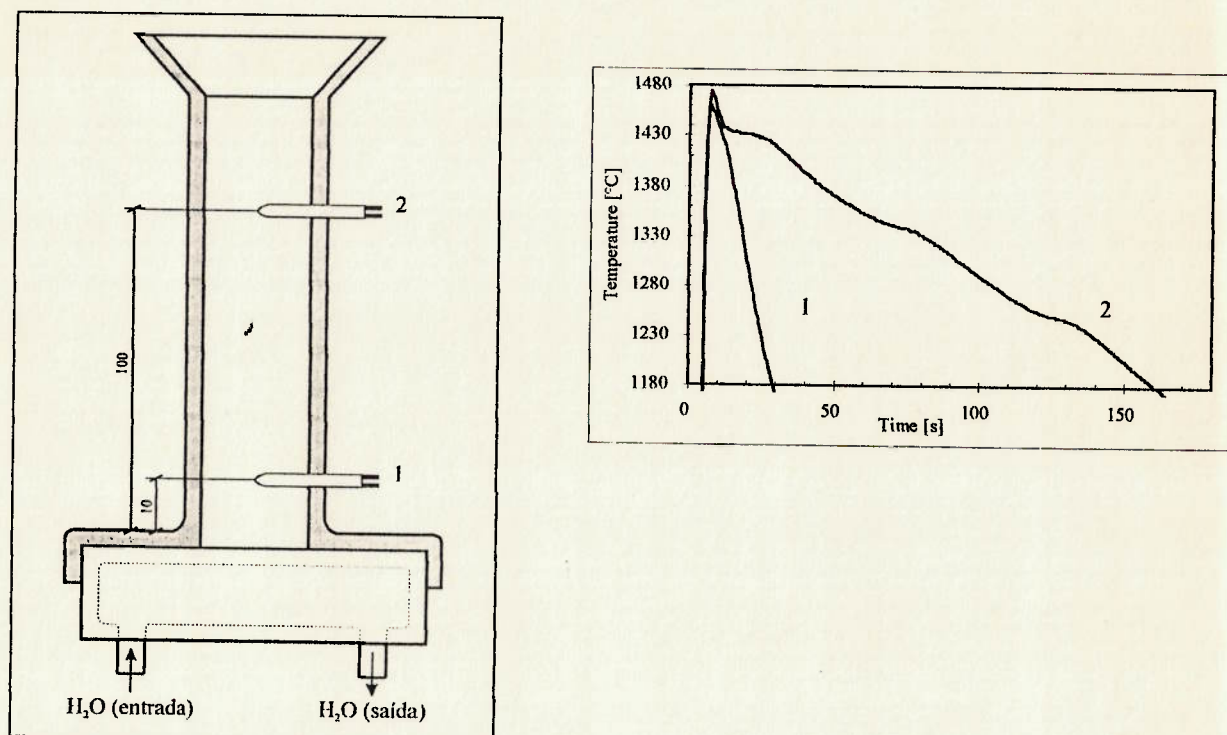


Figura 23- Representação esquemática do molde e curvas de resfriamento típicas.

Algumas curvas de resfriamento não foram obtidas em decorrência de falhas nos termopares ou no sistema de aquisição de dados e, portanto, as velocidades de resfriamento correspondentes não foram determinadas. No entanto, a reprodução do procedimento de vazamento dos corpos-de-prova, principalmente no que diz respeito à temperatura de vazamento ( $1640 \pm 10^\circ\text{C}$ ), sugere a vigência do mesmo regime térmico em todos eles.

Tabela X - Velocidades de resfriamento medidas nas posições 1 e 2 dos corpos-de-prova fundidos na 1ª série de experiências.

corpo-de-prova	posição 1(°C/s)	posição 2(°C/s)
75-10	15,7	n.d.
75-15	n.d.	1,6
75-20	16,5	1,3
75-25	17,7	1,6
95-10	14,8	1,4
95-15	12,0	1,6
95-20	14,9	n.d.
95-25	17,4	1,5
115-10	n.d.	n.d.
115-15	13,1	1,3
115-20	15,2	n.d.
115-25	15,4	n.d.

n.d.: não determinada

Adicionalmente, foram obtidos, de cada corrida, outros dois tipos de corpos-de-prova: varetas com diâmetro de 3mm para análises de carbono e de nitrogênio e "bolacha" para análises dos demais elementos.

Os métodos de análise química empregados estão discriminados na tabela XI.

Tabela XI- Métodos de análise química empregados na 1ª série de experiências

elemento	método
C	combustão
N e O (totais)	fusão sob gás inerte
$\bar{r}$ - Al (total)	espectrometria de absorção atômica
W, Mo, V, Cr, Si e Mn	espectrometria de emissão ótica

Os elementos da tabela XI foram analisados em todos os corpos-de-prova fundidos. Os resultados obtidos são mostrados na tabela XII.

Tabela XII- Composição química dos corpos-de-prova fundidos na 1ª série de experiências.

corpo-de prova	composição química (% em peso)									
	C	V	W	Mo	Cr	Si	Mn	Al	N	O
75-10	0.73	1.1	5.9	4.8	3.9	0.40	0.24	0,02	0.02	0,009
75-15	0.75	1.5	5.8	4.7	3.8	0.41	0.25	0,02	0.02	0,009
75-20	0.75	2.0	5.6	4.7	3.8	0.41	0.25	0,02	0.02	0,009
75-25	0.70	2.3	5.5	4.7	3.8	0.39	0.24	0,02	0.02	0,009
95-10	0.94	1.1	5.8	4.7	3.9	0.41	0.24	0,02	0.02	0,01
95-15	0.92	1.6	5.8	4.8	3.9	0.39	0.23	0,02	0.03	0,01
95-20	0.92	2.0	5.6	4.6	3.8	0.39	0.23	0,02	0.02	0,01
95-25	0.95	2.4	5.5	4.7	3.7	0.38	0.21	0,02	0.02	0,01
115-10	1.10	1.1	5.9	4.8	3.9	0.41	0.24	0,02	0.02	0,01
115-15	1.14	1.6	5.8	4.8	3.8	0.41	0.24	0,02	0.03	0,009
115-20	1.11	2.0	5.6	4.6	3.8	0.41	0.25	0,02	0.03	0,009
115-25	1.13	2.5	5.6	4.6	3.8	0.44	0.24	0,02	0.03	0,01

### 3.1.2 Análise térmica diferencial

Os ensaios de análise térmica diferencial foram efetuados em equipamento da marca Netzsch (modelo 404S).

Nesta série de experiências, este ensaio foi conduzido com dois objetivos: i) produzir corpos-de-prova solidificados sob velocidade de resfriamento de 0,15°C/s; ii) obter as curvas de análise térmica diferencial, a fim de avaliar os efeitos dos teores de C e V sobre o comportamento destas curvas e correlacioná-lo com as características microestruturais obtidas.

As “cargas” empregadas neste ensaio eram cilindros com 5mm de diâmetro e 10mm de altura (peso em torno de 1,7g) extraídos, por eletroerosão, dos próprios corpos-de-prova fundidos. O emprego de “cargas” com massa bastante superior à comumente utilizada neste tipo de ensaio teve como objetivo a obtenção de corpos-de-prova com dimensões que permitissem a realização de ensaios metalográficos quantitativos (principalmente a medição da fração volumétrica de carbonetos) em um número de campos estatisticamente significativo. Além disto, a eventual necessidade de se analisar o teor de carbono do corpo-de-prova resultante do ensaio, a fim de averiguar a ocorrência de oxidação, demandaria uma grande quantidade de material.

Os cadinhos eram de alumina e o material de referência era uma liga Pt-Rh (obtida através da fusão de fios de termopar). O cadinho contendo a “carga” inicial (cadinho de trabalho) era coberto com uma folha fina de tântalo, cuja função era a de proteger a amostra contra oxidação causada por residuais de oxigênio. Observou-se que esta folha atuou como “material de sacrifício”, pois ao final do ensaio ela estava totalmente oxidada (apesar da atmosfera de argônio ultra-puro empregada no ensaio), enquanto a amostra apresentou-se isenta de oxidação. Foram realizadas análises do teor de carbono em amostras resultantes de dois ensaios de análise térmica diferencial e constatou-se a manutenção do teor inicial após o ensaio. A figura 24 mostra os componentes do ensaio de análise térmica diferencial.

Após o posicionamento dos cadinhos e o fechamento do forno, os ensaios foram conduzidos segundo o procedimento descrito a seguir:

- 1) Aquecimento até 1500°C, sob atmosfera dinâmica de argônio ultra-puro ( $10^{-5}$  ppm de oxigênio), à velocidade de 15°C/min.

- 2) Permanência a 1500°C por um período de 10 minutos (visando a estabilizar a temperatura do cadinho de trabalho).
- 3) Resfriamento até 1200°C, temperatura na qual qualquer das ligas estudadas já se encontrava totalmente sólida, à velocidade de 0,15°C/s (9°C/min.).
- 4) Resfriamento até 80°C à velocidade de 15°C/min (manutenção da atmosfera de argônio até 500°C).

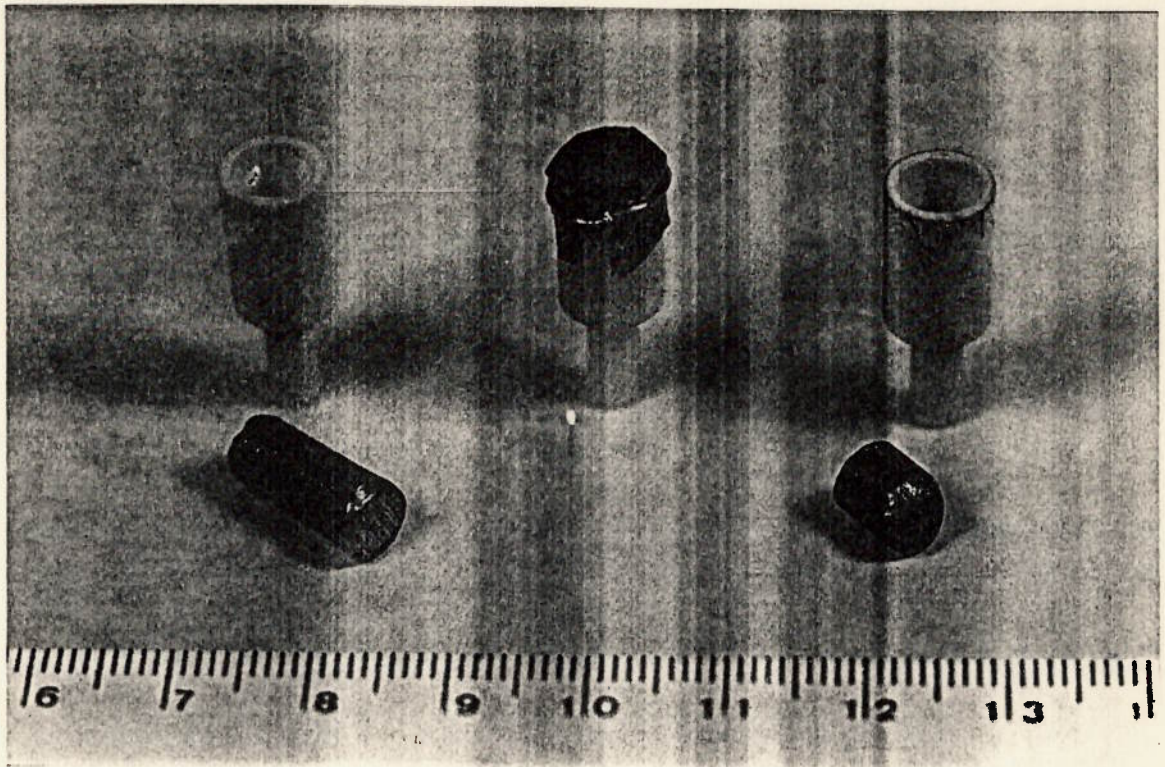


Figura 24- Componentes do ensaio de análise térmica diferencial. Observar a boa qualidade superficial da amostra resultante do ensaio.

É importante ressaltar que não houve a preocupação de se efetuar a calibração prévia do equipamento em virtude de o objetivo da sua utilização não estar vinculado à determinação de valores absolutos de temperaturas de início e de término de reações. O interesse centrou-se na comparação dos comportamentos apresentados pelas curvas de

análise térmica em função das variáveis estudadas na 1ª série de experiências, bem como na correlação destes comportamentos com as respectivas microestruturas. Desta forma, buscou-se manter inalteradas as condições térmicas dos ensaios, garantindo a utilização de “cargas” com massas semelhantes à do material de referência, bem como de um fluxo constante da atmosfera dinâmica.

A repetibilidade dos resultados obtidos no equipamento foi verificada através da realização de três ensaios com níquel eletrolítico (teor de níquel superior a 99,9%), cuja temperatura de solidificação é próxima ao intervalo de solidificação do aço M2. As condições de ensaio empregadas foram as mesmas descritas anteriormente. A diferença entre os três resultados obtidos foi inferior a 2°C.

### 3.1.3 Ensaio metalográficos

#### a) Obtenção das amostras

As amostras destinadas aos ensaios metalográficos foram extraídas das posições monitoradas termicamente dos corpos-de-prova fundidos (10 e 100mm de distância da base de cobre refrigerada) através de cortes transversais. Após o corte, as seções resultantes foram lixadas até que a seção de trabalho fosse a mais próxima possível do termopar, sem que este ficasse exposto nesta seção.

Antes da realização dos ensaios, determinou-se a área de observação das amostras, ou seja, a área dentro da qual a velocidade de resfriamento não apresentava diferença significativa em relação à velocidade no centro da seção transversal (ponto monitorado nos corpos-de-prova fundidos). Para tal, utilizou-se, na posição 2 de um dos corpos-de-prova fundidos (figura 22), um termopar adicional para monitorar o resfriamento a uma distância de 7,5mm do centro (“meio raio”), detectando-se uma velocidade de resfriamento média idêntica à do centro da seção transversal. Desta

forma, fixou-se como área de observação a região da seção transversal concêntrica a esta e delimitada por um círculo com 15mm de diâmetro.

Os corpos-de-prova obtidos no equipamento de análise térmica diferencial (cilindros com 5mm de diâmetro e 8 mm de altura) eram cortados longitudinalmente em duas partes por intermédio de cortadeira com disco diamantado. Uma das partes era embutida em baquelite para observação da própria seção longitudinal e a outra reservada para verificações de eventuais alterações de composição química.

#### b) Metalografia qualitativa

O procedimento de preparação das amostras consistiu de lixamentos com lixas d'água progressivamente mais finas (180, 240, 400 e 600 mesh), polimento de desbaste com pastas de diamante de 6 e 3 $\mu$ m e polimentos de acabamento com pasta de diamante de 1 $\mu$ m e sílica coloidal (dispersão coloidal, em água, de partículas de sílica de 13 nm).

Para a caracterização dos carbonetos eutéticos em microscópio ótico, utilizaram-se diferentes reagentes metalográficos e técnicas de ataque, conforme descrito na tabela XIII.

No microscópio ótico, utilizou-se lâmpada de xenônio e filtro verde.

Para a caracterização dos carbonetos eutéticos em MEV, a técnica e os reagentes utilizados estão descritos na tabela XIV. Adicionalmente, quando do emprego de imagens de elétrons secundários, utilizou-se recobrimento de ouro sobre a superfície das amostras.

Tabela XIII- Reagentes e técnicas de ataque metalográficos para observação de carbonetos eutéticos em microscópio ótico.

reagente	técnica de ataque	carbonetos revelados	observações
sol. aquosa $\text{Cr}_2\text{O}_3$ (10%)	eletrolítico temp.amb., 5V, 5s	$\text{M}_2\text{C}$ MC	carbonetos com coloração preta
10g KOH 10g $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 100ml água	imersão temp. ambiente 5s	$\text{M}_2\text{C}$ $\text{M}_6\text{C}$	$\text{M}_2\text{C}$ com coloração preta e $\text{M}_6\text{C}$ com coloração alaranjada
idem anterior	imersão 60°C 1 min.	$\text{M}_2\text{C}$ $\text{M}_6\text{C}$ MC	idem anterior, porém atacando levemente o carboneto MC

Tabela XIV- Reagentes e técnicas de ataque metalográficos empregados para caracterização em MEV.

reagente	técnica de ataque	resultado
100g $\text{H}_2\text{O}_2$ 5ml HF	imersão em ultra-som (5s) lavagem em água corrente lavagem em álcool e ultra-som (10s)	ataque profundo
Vilella	idem anterior	ataque semi-profundo

No MEV (equipamentos JEOL, do IPT, e CAMBRIDGE, do Depto. de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP), utilizou-se tensão de 20 kV e imagens de elétrons secundários e de elétrons retro-espalhados.

### c) Medição do espaçamento interdendrítico

Os procedimentos de preparação e ataque utilizados para a medição do espaçamento interdendrítico foram os descritos no item anterior. As medições foram efetuadas em microscópio ótico, empregando-se ocular graduada e aumentos de 300, 150 e 80 vezes para as amostras solidificadas sob 15; 1,5 e 0,15°C/s, respectivamente.



O método utilizado consistiu da medição das distâncias entre os pontos médios das regiões interdendríticas ao longo de uma linha perpendicular às mesmas. Em cada amostra, realizaram-se medições em 20 campos escolhidos aleatoriamente, respeitando-se, porém, o critério de contabilizar apenas as dendritas com o limite mínimo de 3 braços adjacentes.

d) Fração volumétrica de carbonetos eutéticos

O procedimento de preparação das amostras utilizado para a medição da fração volumétrica de carbonetos eutéticos foi o descrito no item b.

Os valores das frações volumétricas de carbonetos eutéticos  $M_6C$  e  $M_2C$ , bem como da fração volumétrica total de carbonetos eutéticos, foram obtidos através de medições das respectivas frações de área. Estas medições foram efetuadas por intermédio de analisador de imagens marca LECO acoplado a microscópio ótico Zeiss. Utilizaram-se aumentos de 200 e 400 vezes para as amostras solidificadas sob velocidades de 0,15 e 1,5°C/s, e de 1000 vezes para as amostras solidificadas sob velocidade de 15°C/s. Em todas as amostras, utilizou-se uma amostragem de 100 campos.

Os valores das frações volumétricas de carboneto eutético MC foram obtidas através de medições das respectivas frações de pontos. Estas medições foram efetuadas por intermédio do método dos interceptos, utilizando-se grade de 100 pontos, aumento de 400 vezes e amostragem de 40 campos. A necessidade de utilização de um método não-mecanizado para a obtenção da fração volumétrica do carboneto MC decorreu da impossibilidade de distingui-lo dos demais carbonetos através do método mecanizado.

### 3.2- Segunda série de experiências

#### *3.2.1. Fundição dos corpos-de-prova*

Na segunda série de experiências, foram estudados os efeitos das presenças de N, Sb e metais de terras raras sobre os mesmos aspectos microestruturais estudados na primeira série, notadamente sobre a morfologia dos carbonetos eutéticos.

Selecionaram-se duas composições químicas-base estudadas na primeira série: teor de carbono de 0,95% e teores de vanádio de 1,0% e 2,0% (as razões para a seleção destas composições encontram-se na Discussão dos Resultados). Para cada composição química-base, planejou-se a obtenção de corpos-de-prova com dois teores nominais dos elementos citados (elementos modificadores), a saber:

- teores de N (% em peso): 0,05 e 0,10;
- teores de Sb (% em peso): 0,20 e 0,40;
- teores de Ce (% em peso): 0,05 e 0,10.

Estes teores foram estabelecidos com base em informações disponíveis na literatura (vide item 1.3.2 da Introdução). No caso do nitrogênio, havia dúvidas quanto à possibilidade de se atingir o teor de 0,10%, uma vez que a literatura menciona o valor de 0,08% como limite de solubilidade do nitrogênio no aço M2 elaborado em forno elétrico a arco <sup>96</sup>. Por outro lado, em trabalhos com aços semelhantes ao M2 empregaram-se adições de até 0,12% de nitrogênio <sup>97</sup>. Assim, decidiu-se por manter os dois níveis de nitrogênio no planejamento experimental.

A identificação dos corpos-de-prova fundidos foi semelhante à utilizada na primeira série; acrescentaram-se a sigla deste elemento e um terceiro número obtido pela multiplicação do teor nominal do elemento modificador por 100. Exemplificando: o corpo-de-prova com 0,95%C, 2,0%V e 0,20%Sb foi identificado por 95-20-20Sb.

A matéria-prima empregada nesta série foi a mesma pré-liga utilizada na série anterior, exceto no caso da fundição dos corpos-de-prova com nitrogênio. Neste caso, utilizou-se outra pré-liga elaborada sob as mesmas condições que a anterior e com a seguinte composição química (% em peso):

C-0,77	W-6,0
V-1,1	Cr-2,0
Mo-4,8	Si-0,45
Mn-0,24	Al-0,01
O-0,009	N-0,008

A diferença essencial entre ambas as pré-ligas estava no teor de cromo. Ele era mais baixo na segunda com o objetivo de, considerada a adição de nitrogênio sob a forma de Fe-Cr-N, manter o teor final de cromo semelhante aos dos demais corpos-de-prova.

Adotou-se o mesmo procedimento de corrida descrito para a primeira série de experiências, inclusive no que diz respeito aos corpos-de-prova obtidos. O antimônio foi adicionado sob a forma metálica, empregando-se material de pureza comercial; as adições de nitrogênio foram efetuadas através de liga Fe-54%Cr-6%N e os metais de terras raras foram adicionados sob a forma de "mischmetal" (teor nominal de cério de 48%). Todas as adições foram efetuadas 3 minutos antes do vazamento, no próprio forno de fusão, à exceção da liga Fe-Cr-N; neste caso, a adição foi realizada na "carga fria", o que, de acordo com resultados de experiências preliminares, permitia a obtenção de valores mais altos e reprodutíveis de rendimento.

Os métodos de análise química empregados nesta série de experiências foram os mesmos utilizados na primeira série. Os elementos Sb e Ce foram analisados através de

espectrometria de absorção atômica e espectrometria de fluorescência de raios X (análise semi-quantitativa), respectivamente.

Nesta série, dada a boa repetibilidade de composição química obtida na primeira série, apenas o carbono, o nitrogênio e os “modificadores” foram analisados em todos os corpos-de-prova fundidos.

A tabela XV apresenta os valores de velocidade de resfriamento média obtidas nos corpos-de-prova fundidos.

Tabela XV- Velocidades de resfriamento medidas nas posições 1 e 2 dos corpos-de-prova fundidos na 2a série de experiências.

corpo-de-prova	posição 1(°C/s)	posição 2(°C/s)
95-10-5N	12,7	1,3
95-20-5N	13,5	1,2
95-10-20Sb	14,6	1,6
95-10-40 Sb	16,6	1,3
95-20-20Sb	20,4	1,2
95-20-40 Sb	11,8	1,3
95-10-5Ce	12,3	1,6
95-10-10Ce	11,5	1,0
95-20-5Ce	12,5	1,4
95-20-10Ce	12,5	1,4.

Embora algumas velocidades da posição 1 tenham resultado pouco abaixo de 15°C/s, manteve-se a ordem de grandeza.

### 3.2.2 *Análise Térmica Diferencial*

Os procedimentos empregados nesta série foram os mesmos descritos anteriormente.

### 3.2.3 *Ensaio metalográfico*

Os procedimentos empregados nesta série foram os mesmos descritos anteriormente.

## 3.3 Terceira série de experiências

Esta série de experiências envolveu atividades voltadas a dois objetivos distintos e específicos:

- i) Analisar a subestrutura da plaqueta de carboneto  $M_2C$  do eutético tipo 1 através de microscopia eletrônica de transmissão.
- ii) Confirmar a hipótese de que o eutético  $M_2C$  tipo 2 apresenta crescimento em espiral (vide capítulo Discussão).

No primeiro caso, realizou-se a separação de plaquetas de carboneto  $M_2C$  do eutético tipo 1 através de extração da matriz, por dissolução química, de uma amostra da liga 95-20 solidificada sob  $1,5^\circ C/s$ . Após a dissolução (imersão em reagente para ataque profundo por 5 minutos), as plaquetas foram recolhidas em papel filtro e transportadas para uma grade de cobre recoberta com plástico para observação em MET. Utilizou-se microscópio da marca Phillips com 200 kV pertencente ao Laboratório de Microscopia Eletrônica do IFUSP.

No segundo caso, foram empregadas as técnicas de solidificação interrompida e de microanálise por micro-sonda com o objetivo de obter a composição média do

líquido eutético da liga 95-10, exceto o teor de carbono. Com base nesta composição, sintetizaram-se ligas eutéticas com 3 teores de carbono (3,5, 4,0 e 4,5%) e fundiram-se corpos-de-prova como os utilizados nas séries anteriores. A síntese de ligas com diferentes teores de carbono deveu-se à incerteza sobre o seu verdadeiro valor, dado que foi estabelecido a partir de estimativas da literatura.

Para a realização de interrupção da solidificação em temperatura preestabelecida, empregou-se o procedimento de corrida descrito a seguir. Uma carga de 15g da liga 95-10 foi disposta num pequeno cadinho cerâmico cilíndrico com 10mm de diâmetro e 20 mm de altura (obtido através do método de moldagem do processo de fundição de precisão por cera perdida), no qual foi fundida e solidificada. A fusão da carga foi efetuada num forno de indução contendo um dispositivo de grafita que funcionou como suporte do cadinho cerâmico e "receptor" da indução magnética. A fusão foi conduzida sob atmosfera de argônio, à semelhança do procedimento utilizado nas séries anteriores. Uma vez fundida a carga, o conjunto dispositivo de grafita/cadinho foi retirado do forno, a fim de que o resfriamento do corpo-de-prova tivesse contínuo monitoramento de temperatura através de um termopar imerso no mesmo. Este monitoramento permitiu estabelecer o momento da interrupção da solidificação através de resfriamento em água, "congelando" a microestrutura pouco antes da formação do eutético (a temperatura de início da reação eutética na solidificação sob velocidade de resfriamento similar fora determinada na primeira série de experiências). A velocidade de resfriamento do corpo-de-prova após ser retirado do forno foi de 2°C/s, suficientemente baixa, de um lado, para permitir todas aquelas operações, e suficientemente elevada, de outro, para garantir as condições de formação do eutético  $M_2C$  com morfologia do tipo 2.

A figura 25 mostra o conjunto de equipamentos e instrumentos utilizados nesta série de experiências.

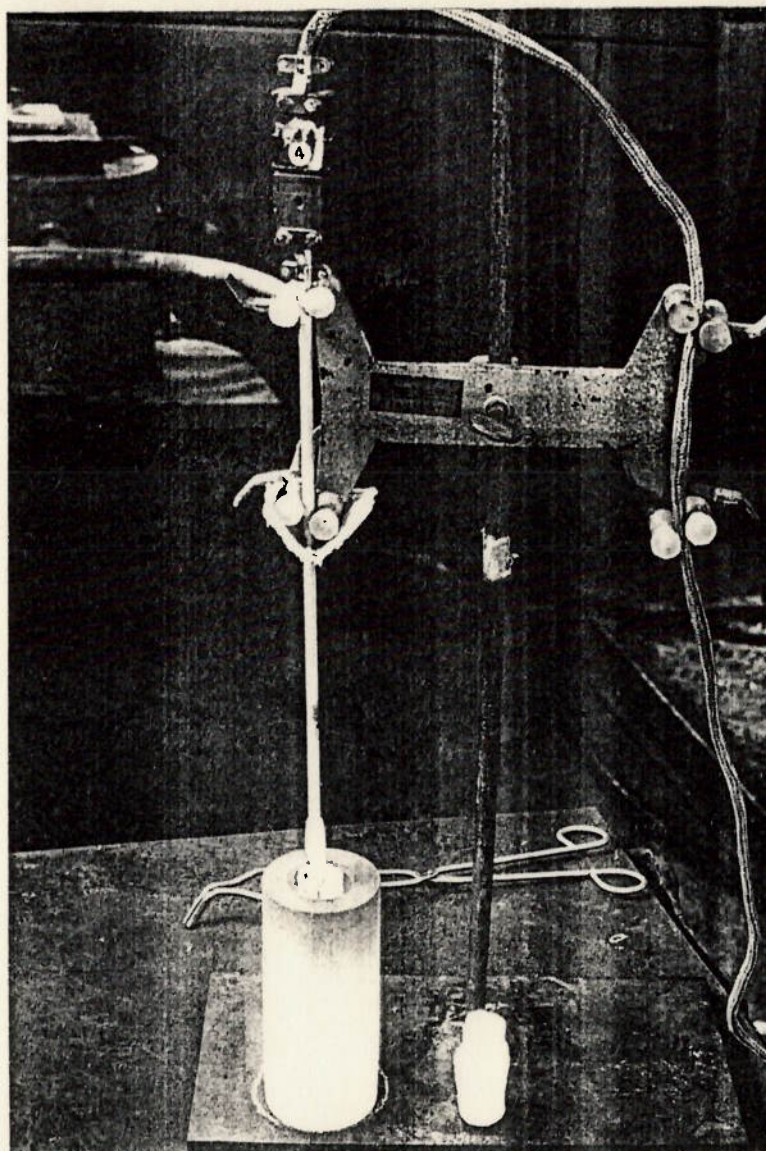


Figura 25- Conjunto de equipamentos e instrumentos utilizados na 3ª série de experiências.

A microestrutura do corpo-de-prova obtido apresentou poças eutéticas extremamente refinadas e homogêneas, dada a grande velocidade de resfriamento sob a qual elas foram solidificadas (as poças eutéticas solidificaram durante o

“congelamento”). Três poças foram analisadas quantitativamente em micro-sonda através da obtenção do espectro de energia dispersiva dos elementos Mo, W, Cr, Fe e V, focalizando um campo com tamanho próximo ao ocupado pela poça.

A média dos resultados de composição química obtidos e valores do teor de carbono encontrados na literatura foram utilizados como base para a síntese da liga eutética, cuja composição química nominal foi a seguinte (% em peso):

Mo-8,0	W-9,0
V-1,5	Cr-5,5
Mn-0,20	Si-0,30

As ligas foram elaboradas a partir da pré-liga utilizada nas 1ª e 2ª séries de experiências.



## 4. Resultados

### 4.1- Primeira série de experiências

#### *4.1.1. Espaçamento interdendrítico*

A análise de variância aplicada aos valores de espaçamento interdendrítico demonstrou que o teor de vanádio não exerce influência sobre estes valores. As variações encontradas são, com um nível de confiança de 95%, devidas a fatores aleatórios. Os resultados obtidos e a análise estatística aplicada estão detalhados no apêndice I.

Desta forma, para cada grupo de corpos-de-prova com os mesmos teor de carbono e velocidade de resfriamento, calculou-se um único valor médio de espaçamento interdendrítico. A tabela XVI apresenta estes valores médios para as três velocidades de resfriamento estudadas e os respectivos intervalos de variação determinados para um nível de confiança de 95%.

A análise de variância aplicada a estes valores médios demonstrou que as diferenças entre eles não podem ser creditadas a fatores aleatórios, confirmando o efeito do teor de carbono. Esta análise está detalhada no apêndice I.

Tabela XVI- Valores médios de espaçamento interdendrítico em função do teor de carbono e da velocidade de resfriamento (1ª série de experiências).

teor de C (% em peso)	espaçamento interdendrítico ( $\mu\text{m}$ )		
	0,15°C/s	1,5°C/s	15°C/s
0,75	90,0 $\pm$ 3,32	38,1 $\pm$ 1,13	20,8 $\pm$ 0,61
0,95	77,3 $\pm$ 2,57	36,6 $\pm$ 1,07	17,9 $\pm$ 0,59
1,15	70,4 $\pm$ 2,79	34,0 $\pm$ 0,96	18,1 $\pm$ 0,64

A figura 26 mostra a variação do espaçamento interdendrítico em função do teor de carbono para as três velocidades de resfriamento estudadas. Na figura, as barras de variação foram omitidas por se constituírem de valores pequenos em relação à escala utilizada.

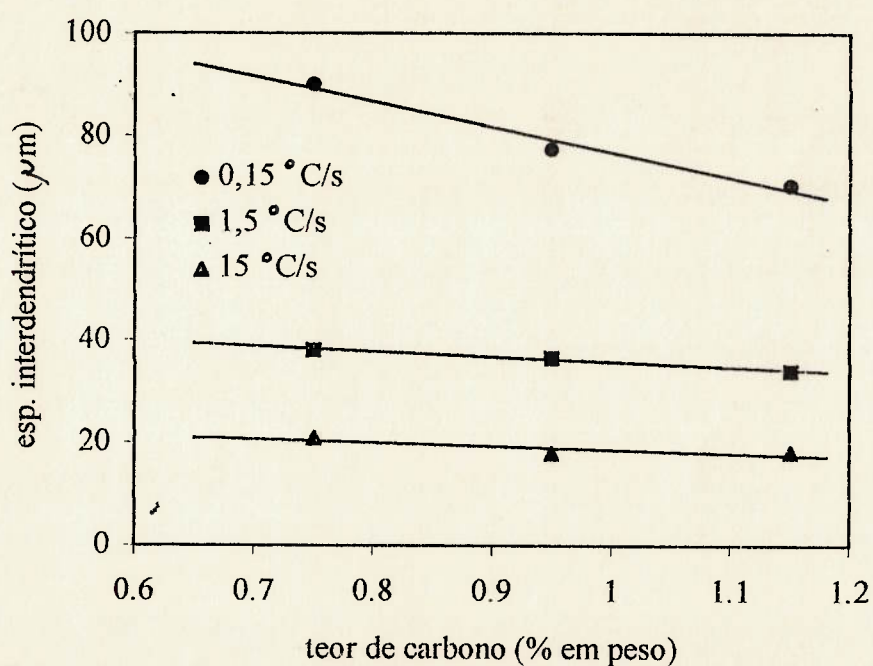


Figura 26- Variação do espaçamento interdendrítico em função do teor de carbono (1ª série de experiências).

A tabela XVII mostra as regressões obtidas a partir dos três pontos referentes a cada velocidade de resfriamento. Empregou-se a regressão para o ajuste dos pontos com base na indicação da efetiva diferença entre os valores de espaçamento resultante da análise de variância.

Tabela XVII- Parâmetros das regressões lineares obtidas com a correlação entre espaçamento interdendrítico e teor de carbono, para cada velocidade de resfriamento (1ª série de experiências).

velocidade de resfriamento (°C/s)	intercepto	coeficiente angular
0,15	126	-49,0
1,5	46,0	-10,3
15	25,3	-6,75

A tabela XVIII mostra as regressões referentes à relação logarítmica entre espaçamento interdendrítico e velocidade de resfriamento, para cada teor de carbono estudado. Nestas regressões, o intercepto e o coeficiente angular são, respectivamente, os parâmetros A e b da equação que correlaciona espaçamento interdendrítico e velocidade de resfriamento ( $EI = AxR^{-b}$ ).

Tabela XVIII- Parâmetros das regressões lineares obtidas com a correlação entre espaçamento interdendrítico e velocidade de resfriamento, para cada teor de carbono (1ª série de experiências).

teor de C (% em peso)	intercepto (A)	coeficiente angular (b)
0,75	47,2	-0,32
0,95	42,1	-0,32
1,15	39,6	-0,29

#### 4.1.2. Tipo e morfologia dos eutéticos

##### a) Eutéticos $M_2C$ e $M_6C$

##### a.1) Ligas com 1%V

Nas ligas com 1%V, verificou-se a presença do eutético  $M_6C$ , juntamente com os eutéticos  $M_2C$  e  $MC$ , somente nos corpos-de-prova solidificados sob velocidade de  $0,15^\circ C/s$ ; para as demais velocidades de resfriamento, verificou-se a presença apenas do eutético  $M_2C$ .

A relação entre as frações volumétricas de carboneto  $M_6C$  e total de carbonetos naqueles corpos-de-prova diminuiu com o aumento do teor de carbono, dada a progressiva substituição do eutético  $M_6C$  pelos eutéticos  $M_2C$  e  $MC$ . A tabela XIX mostra a evolução desta relação em função do teor de carbono (os intervalos foram determinados para um nível de confiança de 95%).

Tabela XIX- Variação da fração volumétrica de carbonetos eutéticos em função da variação do teor de carbono na solidificação sob  $0,15^\circ C/s$  (1ª série de experiências).

corpo-de-prova	$V_{v_{total}}$ (%)	$V_{v_{M_2C+MC}}$ (%)	$V_{v_{M_6C}} / V_{v_{total}}$
75-10	$5,04 \pm 0,66$	$0,73 \pm 0,14$	0,85
95-10	$6,24 \pm 0,82$	$1,66 \pm 0,16$	0,73
115-10	$6,80 \pm 0,70$	$3,15 \pm 0,32$	0,54

O eutético  $M_6C$  apresentou sempre a sua morfologia característica, do tipo “espinha de peixe”, não tendo sido observada influência do teor de carbono sobre a mesma (figura 27). A figura 28 mostra o eutético  $M_6C$  em amostra submetida a ataque profundo e observada em MEV.

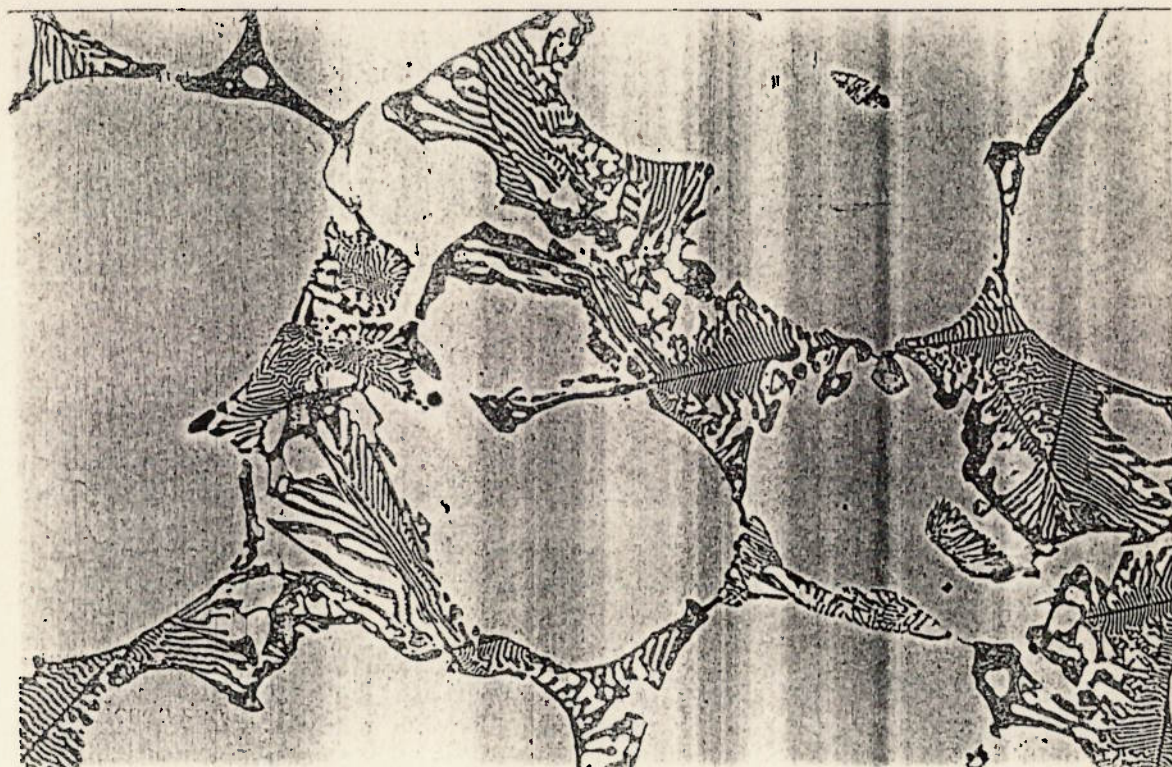


Figura 27- Eutético  $M_6C$  com morfologia do tipo “espinha de peixe” na liga 95-10 solidificada sob  $0,15^\circ C/s$ . Ataque:  $KOH + K_3Fe(CN)_6$ . 500X.

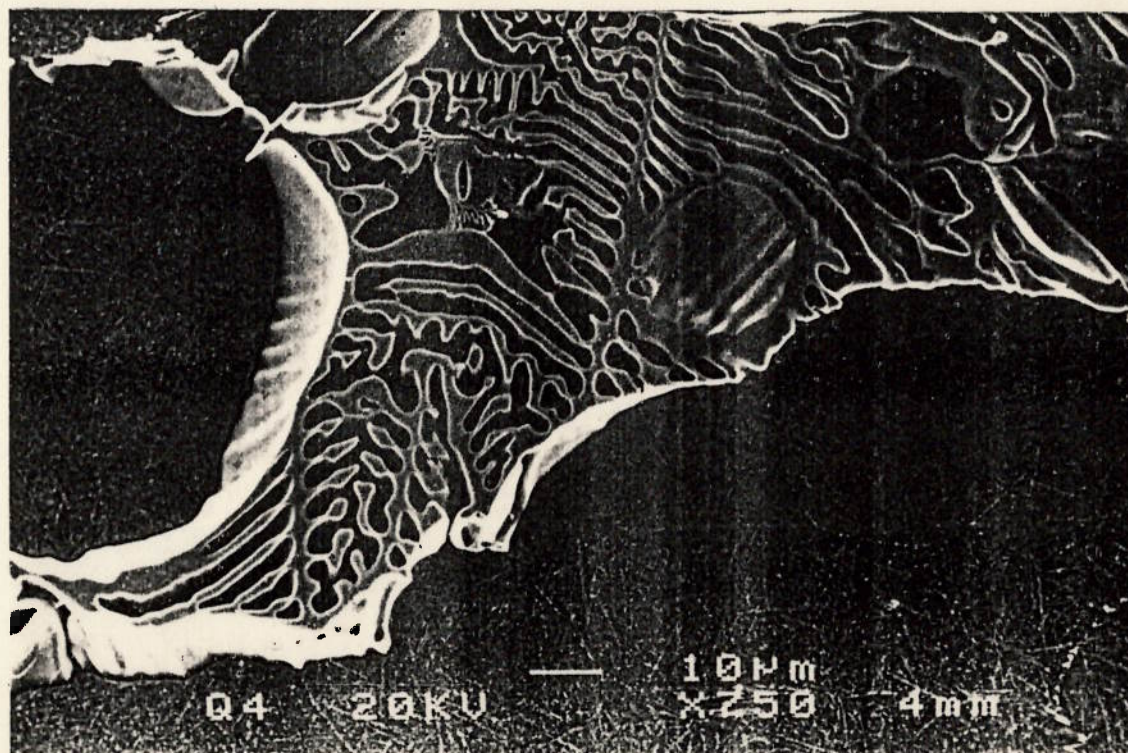


Figura 28- Eutético  $M_6C$  com morfologia do tipo “espinha de peixe” na liga 115-10 solidificada sob  $0,15^\circ C/s$ . MEV.

Observaram-se algumas degenerações na morfologia do eutético  $M_6C$  causadas por um grande engrossamento das extremidades de plaquetas secundárias do carboneto  $M_6C$  e conseqüente coalescimento de plaquetas secundárias adjacentes (figura 29).

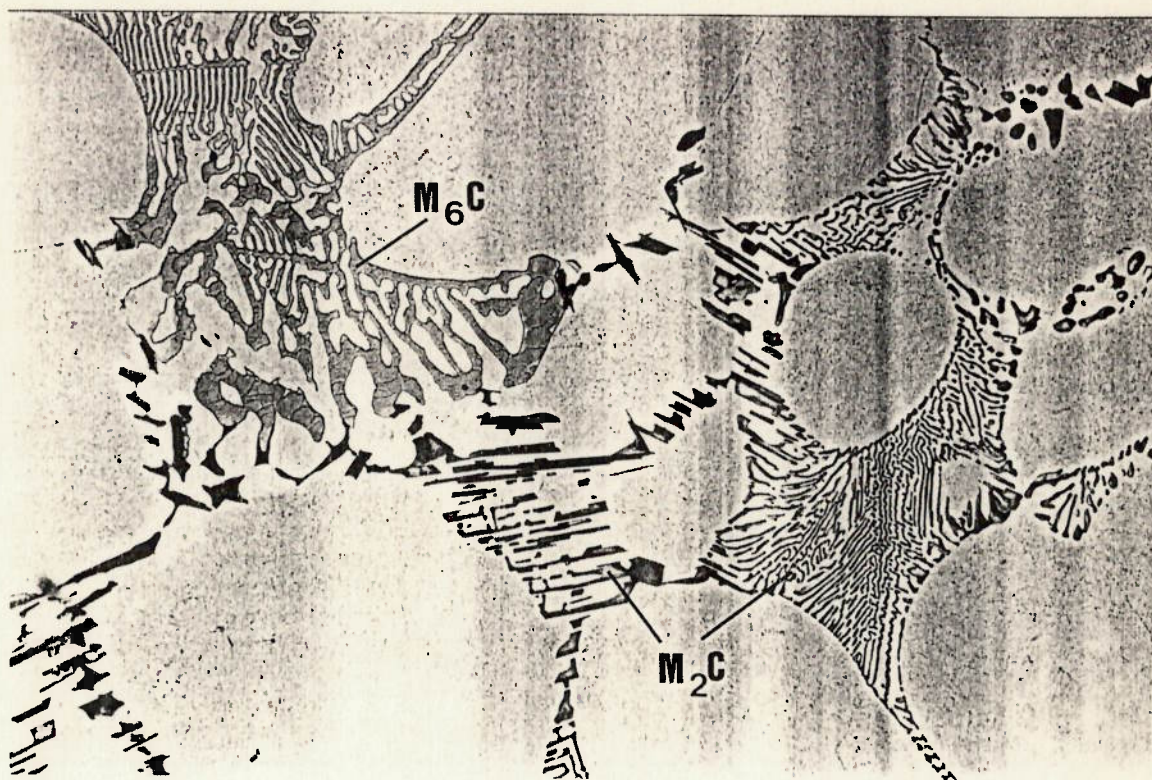


Figura 29- Eutéticos  $M_6C$  e  $M_2C$  (tipos 1 e 2) ocupando poças eutéticas adjacentes na liga 115-10 solidificada sob  $0,15^\circ C/s$ . Observar engrossamento das extremidades das plaquetas secundárias do carboneto  $M_6C$ . Ataque:  $KOH + K_3Fe(CN)_6$ . 800X.

Observou-se que os eutéticos  $M_6C$  e  $M_2C$  não se apresentaram homoganeamente distribuídos na microestrutura, tendo havido uma tendência de concentração deste último em regiões isoladas. Constatou-se, ainda, que ambos os eutéticos nunca ocuparam uma mesma poça eutética, apesar de apresentarem continuidade quando presentes em poças eutéticas adjacentes (figura 29).

O eutético  $M_2C$  foi observado em todos os corpos-de-prova com 1%V, sendo o único presente naqueles solidificados sob as velocidades de 1,5 e 15°C/s. No corpo-de-prova solidificado sob velocidade de 0,15°C/s, este eutético ocupou parcelas crescentes da fração volumétrica total de eutético em função do aumento do teor de carbono (tabela XIX).

Para as velocidades de 1,5 e 15°C/s, o eutético  $M_2C$  apresentou-se exclusivamente com morfologia tipo 2 (vide tabela IX na Introdução), independentemente do teor de carbono; verificou-se apenas um maior refinamento em função do aumento da velocidade de resfriamento (figura 30).

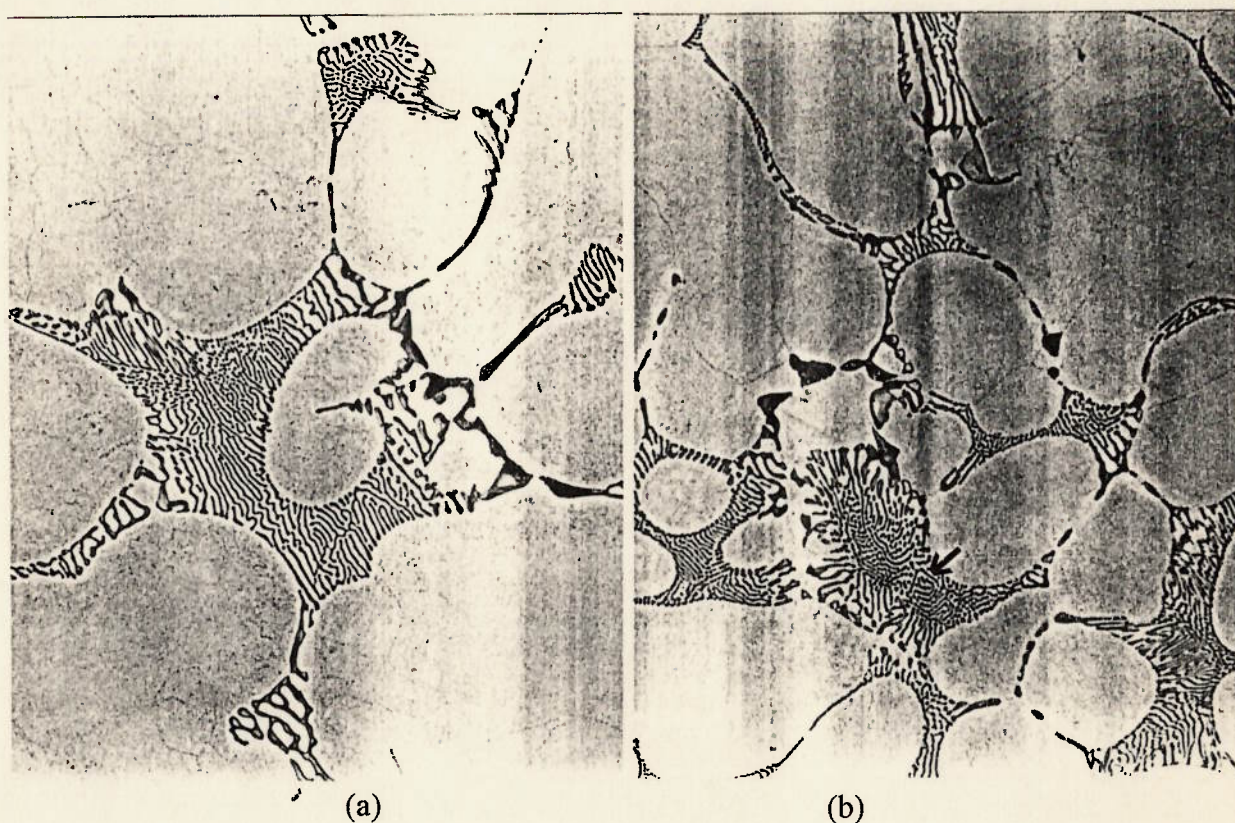


Figura 30- Aumento do refinamento do eutético  $M_2C$  com morfologia tipo 2 provocado pelo aumento da velocidade de resfriamento. (a) Liga 95-10 - 1,5°C/s; 1000X (b) Liga 115-10 - 15°C/s; 1250X. Ataque:  $Cr_2O_3$  eletrolítico.

Para a velocidade de  $0,15^{\circ}\text{C/s}$ , a morfologia do eutético  $\text{M}_2\text{C}$  sofreu influência do teor de carbono. No corpo-de-prova 75-10, este eutético apresentou-se com morfologia exclusivamente do tipo 2, enquanto nos corpos de prova 95-10 e 115-10, apresentou-se com morfologias tipos 1 e 2, observando-se um crescimento da fração de eutético com morfologia tipo 1 com o aumento do teor de carbono. Mesmo no corpo-de-prova 115-10, porém, prevaleceu a morfologia tipo 2. A figura 29 mostra as morfologias do eutético  $\text{M}_2\text{C}$  no corpo de prova 115-10.

Com o intuito de verificar a extensão do efeito da velocidade de resfriamento sobre as frações dos eutéticos  $\text{M}_2\text{C}$  e  $\text{M}_6\text{C}$  e sobre a morfologia do eutético  $\text{M}_2\text{C}$ , a liga 115-10 foi solidificada sob velocidade de resfriamento de  $0,015^{\circ}\text{C/s}$ . O eutético  $\text{M}_6\text{C}$  predominou amplamente em relação ao eutético  $\text{M}_2\text{C}$ , que, por sua vez, apresentou morfologia exclusivamente do tipo 1.

A observação das microestruturas das ligas com 1,0%V permite afirmar que o efeito do aumento da velocidade de resfriamento sobre o eutético  $\text{M}_2\text{C}$  com morfologia do tipo 2 limitou-se a um aumento do seu refinamento.

A figura 31 apresenta o eutético  $\text{M}_2\text{C}$  com morfologia tipo 2 em amostra submetida a ataque profundo e observada em MEV.

#### a.2) Ligas com $V \geq 1,5\%$

Nas ligas com  $V \geq 1,5\%$ , a presença do eutético  $\text{M}_6\text{C}$  restringiu-se a poucas poças eutéticas isoladas nas microestruturas de alguns corpos-de-prova solidificados sob velocidade de  $0,15^{\circ}\text{C/s}$ . A morfologia do eutético  $\text{M}_6\text{C}$  nestes corpos-de-prova era idêntica à observada nas ligas com 1,0%V. Verificou-se, ainda, que a ocorrência deste eutético esteve sistematicamente ligada à presença de micro-rechupes, conforme mostra a figura 32.



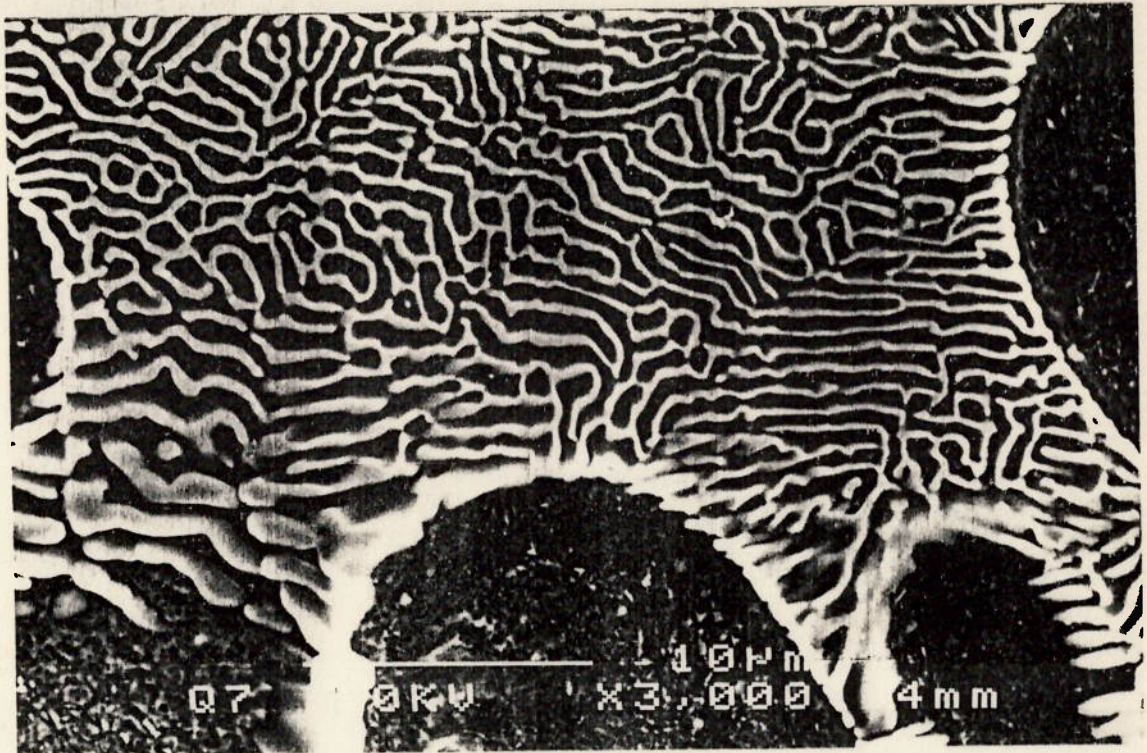


Figura 31- Eutético  $M_2C$  com morfologia tipo 2 na liga 95-10 solidificada sob  $1,5^\circ C/s$ . MEV.

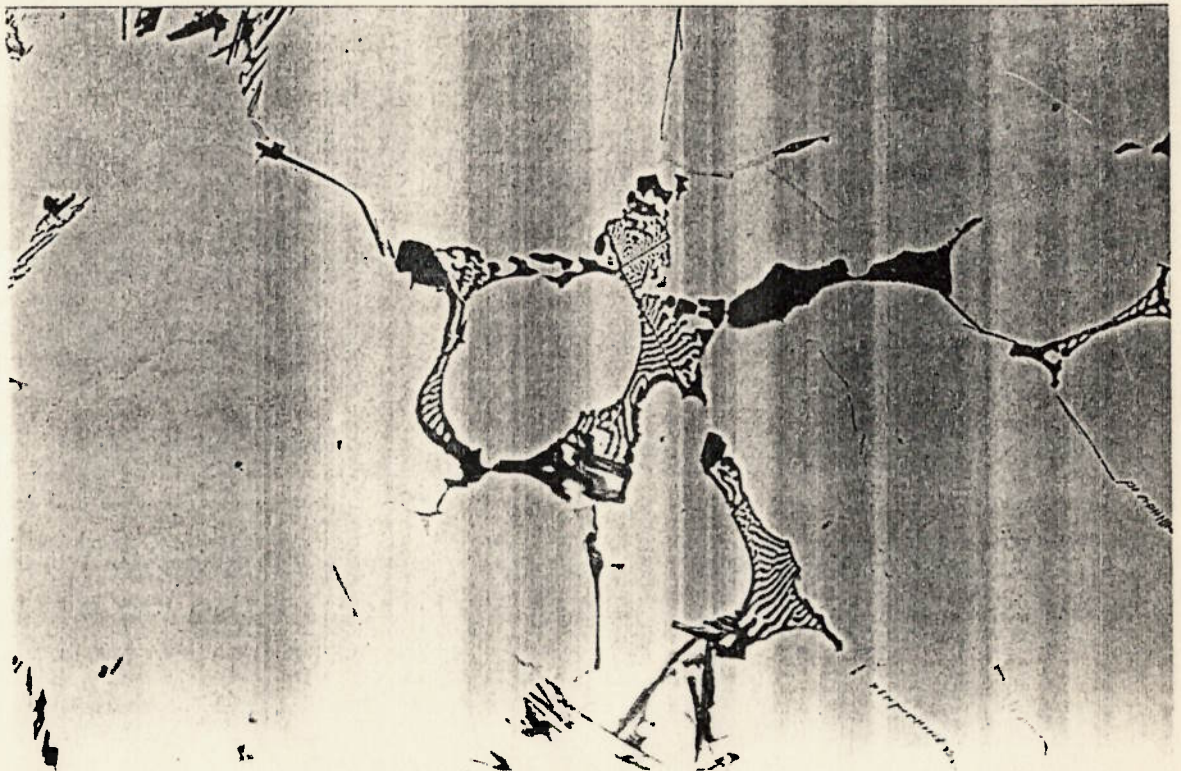


Figura 32- Poças isoladas do eutético  $M_6C$  associadas a micro-rechupe na liga 75-15 solidificada sob  $0,15^\circ C/s$ . Ataque:  $KOH + K_3Fe(CN)_6$ . 400X.

Com o objetivo de verificar a extensão do efeito da velocidade de resfriamento sobre as frações relativas dos eutéticos  $M_2C$  e  $M_6C$  nestas ligas, obtiveram-se corpos-de-prova das ligas 75-15 e 95-20 solidificados sob velocidade de resfriamento de  $0,015^\circ C/s$ . Em ambos houve um aumento da fração relativa do eutético  $M_6C$ , sendo que, na liga 75-15 este aumento foi maior e este eutético tornou-se majoritário na microestrutura.

Para as demais velocidades de resfriamento, observaram-se as presenças dos eutéticos  $M_2C$  e  $MC$ , com extensa predominância do primeiro.

Nos corpos-de-prova solidificados sob velocidades de resfriamento de  $0,15$  e  $1,5^\circ C/s$ , o eutético  $M_2C$  apresentou morfologia exclusivamente do tipo 1, independentemente do teor de carbono (figura 33). A figura 34 mostra o eutético  $M_2C$  tipo 1 de uma amostra submetida a ataque profundo e observada em MEV. Observa-se que o carboneto  $M_2C$  constitui-se de plaquetas não-paralelas, confirmando que a sua morfologia do tipo "agulha", caracterizada em microscopia ótica, resulta da intersecção entre as plaquetas e o plano de corte metalográfico.

Para a velocidade de resfriamento de  $15^\circ C/s$ , a morfologia do eutético  $M_2C$  variou em função dos teores de vanádio e carbono. Nas ligas com  $0,75\%C$ , apresentou morfologia tipo 2, independentemente do teor de vanádio (figura 35). Isto mostra uma influência importante da velocidade de resfriamento sobre a morfologia do eutético  $M_2C$  nas ligas com  $0,75\%C$ , uma vez que, para as velocidades de  $0,15$  e  $1,5^\circ C/s$ , este carboneto apresentou morfologia tipo 1.

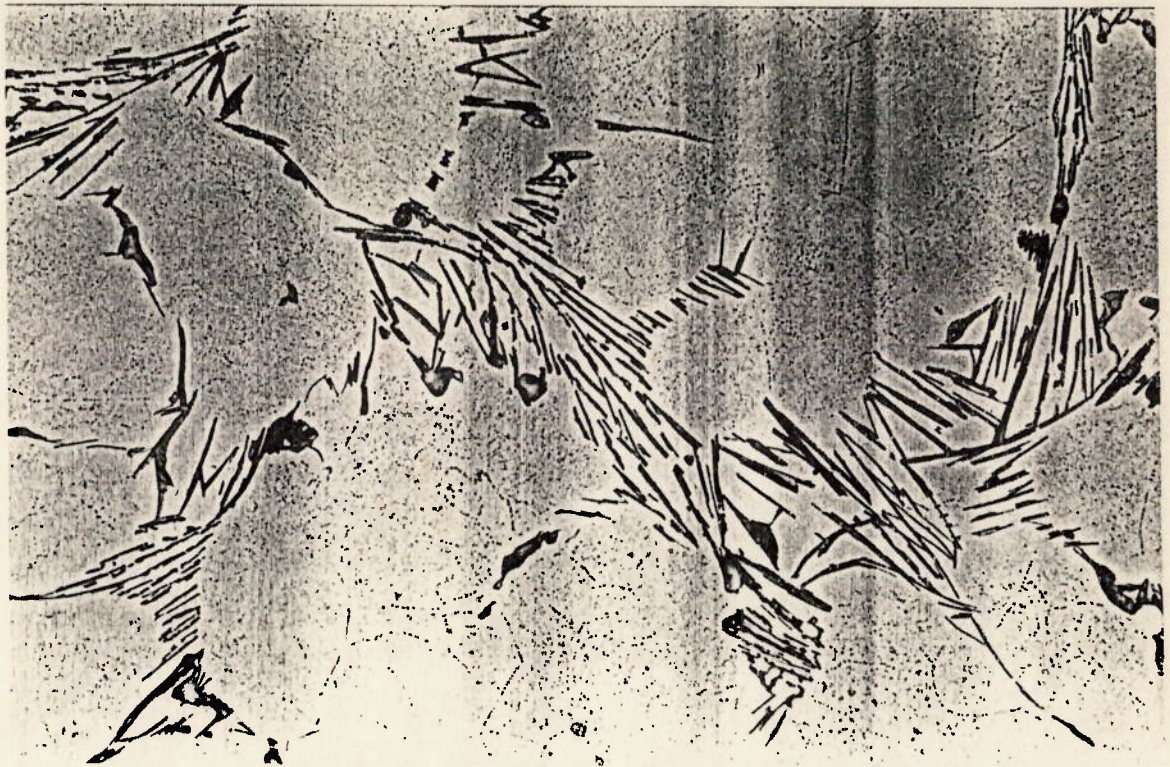


Figura 33- Eutético  $M_2C$  com morfologia tipo 1. Liga 95-25 -  $1,5^\circ C/s$ ; 1000X. Ataque:  $Cr_2O_3$  eletrolítico.

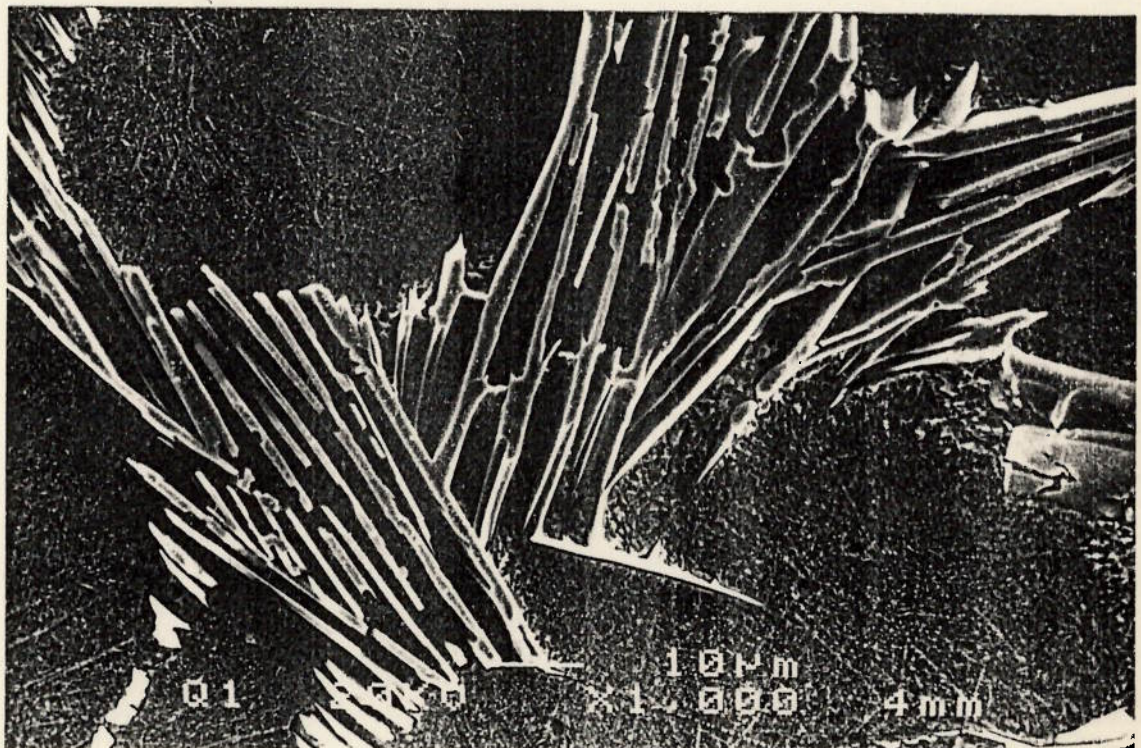


Figura 34- Eutético  $M_2C$  com morfologia tipo 1 na liga 115-15 solidificada sob  $0,15^\circ C/s$ . MEV.

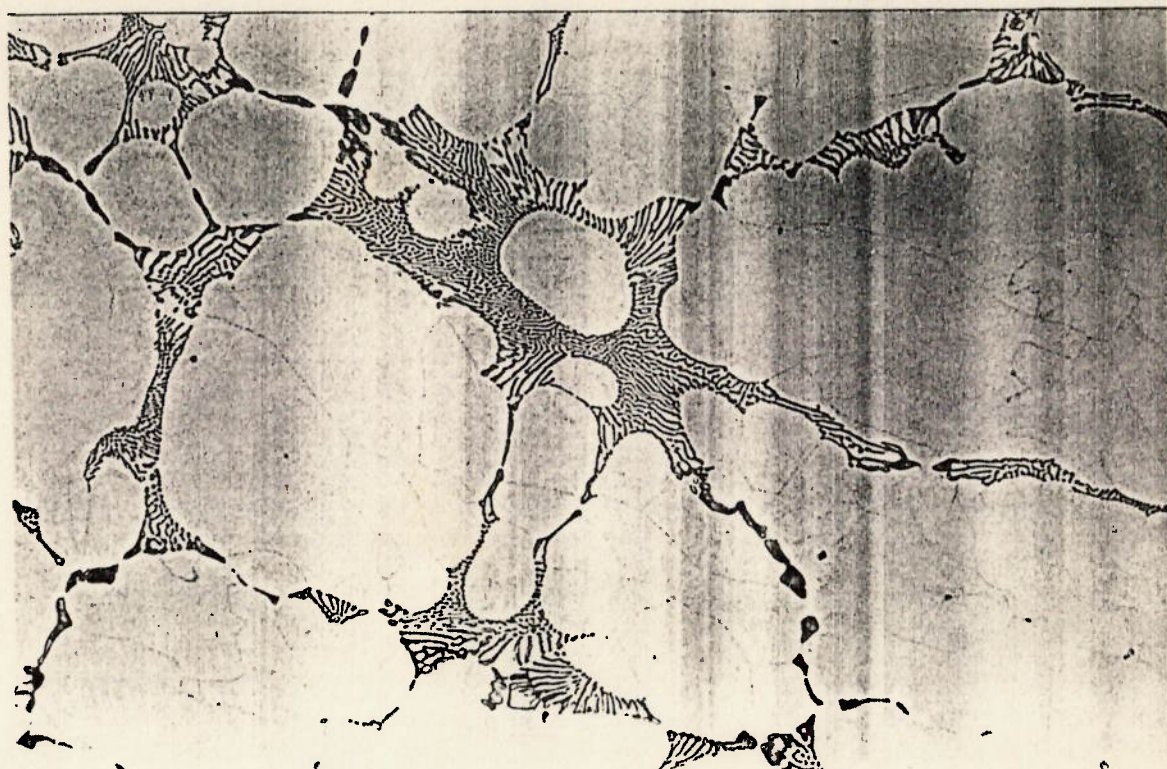


Figura 35- Eutético  $M_2C$  com morfologia tipo 2 na liga 75-15 solidificada sob  $15^\circ C/s$ . Ataque:  $Cr_2O_3$  eletrolítico. 1000X.

Nas ligas com 0,95 e 1,15%C, verificou-se a presença simultânea dos tipos 1 e 2 de morfologia, tanto em poças eutéticas distintas, como numa mesma poça eutética (figura 36). Embora a morfologia tipo 2 tenha prevalecido, ela foi progressivamente substituída pela morfologia tipo 1 à medida em que aumentaram os teores de carbono e/ou vanádio (na microestrutura do corpo-de-prova 115-25, ambas as morfologias apresentaram proporções semelhantes). Nestas ligas, portanto, o efeito da velocidade de resfriamento sobre a morfologia do eutético  $M_2C$  foi contraposto pelos efeitos do carbono e do vanádio.

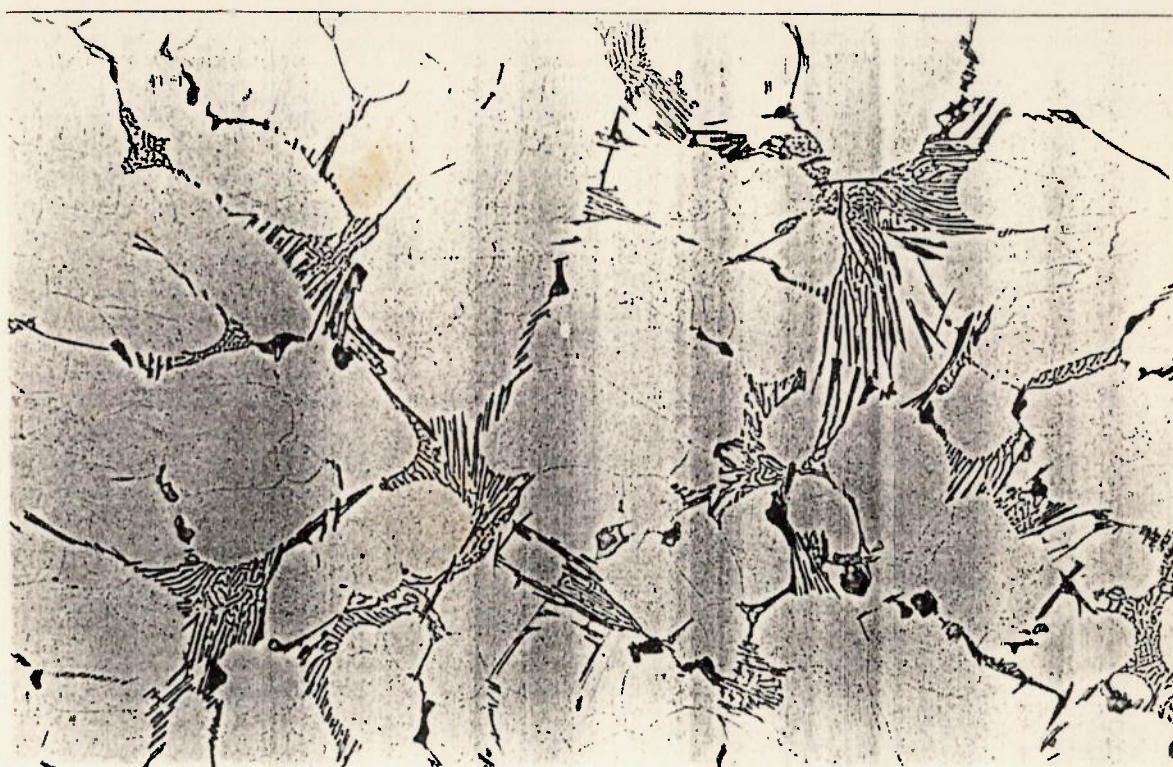


Figura 36- Eutético  $M_2C$  com as morfologias tipos 1 e 2 em poças eutéticas distintas e numa mesma poça eutética na liga 115-20 solidificada sob  $15^\circ C/s$ . Ataque:  $Cr_2O_3$  eletrolítico. 1000X.

Com o objetivo de verificar se a transição de morfologia do eutético  $M_2C$  em função da velocidade de resfriamento nas ligas com 0,75%C ocorreu de forma abrupta ou progressiva, preparou-se metalograficamente uma amostra extraída de uma posição intermediária no corpo-de-prova fundido da liga 75-20. A amostra representava uma posição distante 35 mm da base de cobre refrigerada e que, portanto, fora submetida a uma velocidade de resfriamento entre 1,5 e  $15^\circ C/s$ . A microestrutura desta amostra apresentou uma mistura das morfologias tipos 1 e 2 do eutético  $M_2C$ , à semelhança da microestrutura mostrada na figura 36, caracterizando a transição gradual.

Com base neste resultado, era razoável supor que a mistura de morfologias do eutético  $M_2C$  observada nos corpos-de-prova com  $V \geq 1,5\%$  e  $C \geq 0,95\%$  caracterizasse

uma situação intermediária. Para verificar tal hipótese, preparou-se metalograficamente uma seção<sup>41</sup> longitudinal do corpo-de-prova fundido da liga 95-20, cujos extremos constituíam-se da seção transversal localizada a 10 mm da base de cobre refrigerada e da seção transversal em contato com a base. Desta forma, foi possível observar a evolução da morfologia do eutético  $M_2C$  em função de velocidades de resfriamento superiores a  $15^\circ C/s$ . De fato, o eutético  $M_2C$  com morfologia tipo 2 substituiu progressivamente o eutético com morfologia tipo 1 à medida em que aumentou a velocidade de resfriamento (aumento da proximidade da base de cobre), sendo a única morfologia presente a partir da posição distante 5 mm da base.

Em resumo, os efeitos combinados da velocidade de resfriamento e da composição química-base sobre os eutéticos  $M_2C$  e  $M_6C$  podem ser sistematizados da seguinte forma:

- 1) A presença do eutético  $M_6C$  restringiu-se aos corpos-de-prova solidificados sob velocidade de resfriamento de  $0,15^\circ C/s$ . Dentro deste grupo, apenas nas ligas com 1,0%V a sua presença foi significativa, nas quais a fração volumétrica do carboneto  $M_6C$  representou de 85% (corpo-de-prova 75-10) a 54% (corpo-de-prova 115-10) da fração volumétrica total de carbonetos eutéticos. Nas ligas com 1,5%V, a presença do eutético  $M_6C$  limitou-se a poucas regiões isoladas nas microestruturas. A morfologia do carboneto  $M_6C$  não sofreu influência dos teores de carbono e de vanádio.
- 2) Observou-se a presença do eutético  $M_2C$  em todos os corpos-de-prova obtidos, apesar de pouco significativa no corpo-de-prova 75-10 solidificado sob velocidade de  $0,15^\circ C/s$ . A influência da velocidade de resfriamento e da composição química-base sobre a sua morfologia é descrita a seguir:

2.1) Para 1,0%V e velocidades de resfriamento de 1,5 e 15°C/s, a morfologia foi exclusivamente do tipo 2, independentemente do teor de carbono.

2.2) Para 1,0%V e velocidade de resfriamento de 0,15°C/s, coexistiram as morfologias tipos 1 e 2; apesar da prevalência desta última, ela foi parcialmente substituída pela morfologia tipo 1 nos corpos-de-prova com 0,95 e 1,15%C (substituição progressivamente maior com o aumento do teor de carbono).

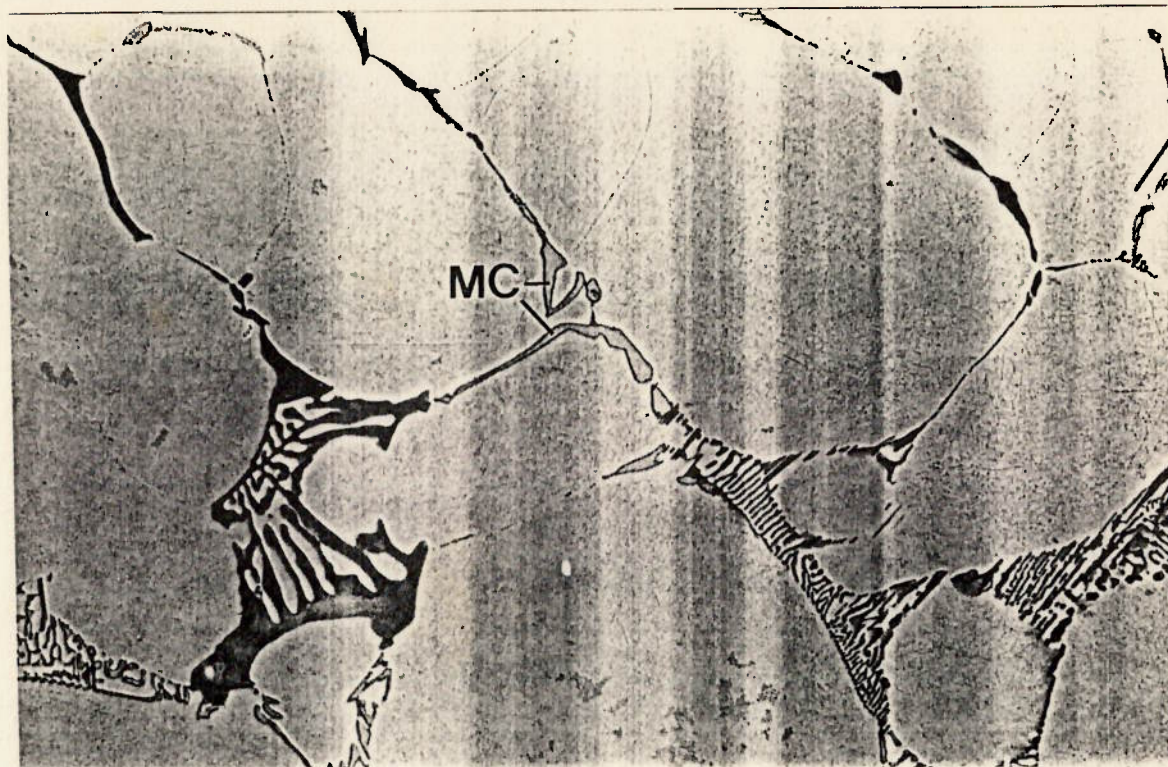
2.3) Para  $V \geq 1,5\%$  e velocidades de resfriamento de 0,15 e 1,5°C/s, a morfologia foi exclusivamente do tipo 1, independentemente do teor de carbono.

2.4) Para  $V \geq 1,5\%$  e velocidade de resfriamento de 15°C/s, a morfologia foi do tipo 2 para 0,75%C, enquanto para 0,95 e 1,15%C houve coexistência de ambas as morfologias. À semelhança do descrito no item 2.2, a morfologia tipo 2, embora prevalecente, foi progressivamente substituída pela morfologia tipo 1 com o aumento dos teores de carbono e/ou vanádio.

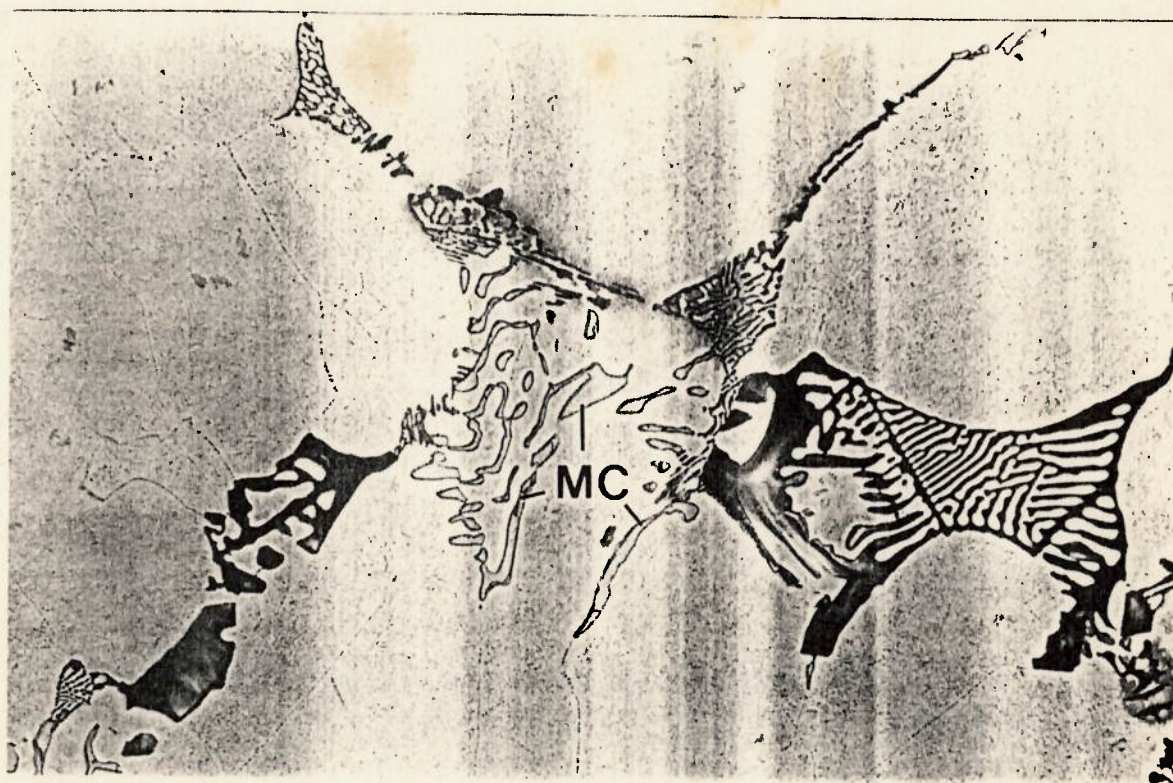
## b) Eutético MC

### b.1) Ligas com 1%V

Nestas ligas, o eutético MC esteve presente apenas naquelas solidificadas sob velocidade de resfriamento de 0,15°C/s. Nestes casos, independentemente do teor de carbono, desenvolveu-se sob a forma de colônias eutéticas, nas quais o carboneto MC apresentou diferentes graus de ramificação, conforme mostram as micrografias da figura 37.



(a)



(b)

Figura 37- Eutético MC sob a forma de colônia eutética, na qual o carboneto MC apresenta menor (a) ou maior (b) grau de ramificação. Liga 115-10 solidificada sob  $0,15^{\circ}\text{C/s}$ . Ataque:  $\text{KOH} + \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  a quente. 800X.



### b.2) Ligas com V $\geq$ 1,5%

Nos corpos-de-prova solidificados sob 1,5 e 15°C/s, observaram-se dois tipos de morfologia do eutético MC, nos quais o carboneto MC apresentou-se sob a forma de partículas idiomórficas isoladas e aproximadamente arredondadas (figura 33b), e de pétala (figura 38), respectivamente.

A morfologia idiomórfica predominou amplamente nas ligas com 1,5%V, que apresentaram uma fração insignificante da morfologia de pétala. Nas ligas com 2,0 e 2,5%V, observou-se um predomínio da segunda, apesar de as partículas isoladas permaneceram presentes com uma fração importante. Nestes corpos-de-prova, ainda, a fração volumétrica de MC foi sempre inferior a 1%; no corpo-de-prova 115-25 solidificado sob 1,5°C/s, que apresentou a maior fração volumétrica de MC, obteve-se o valor de  $0,77 \pm 0,17$  (este intervalo foi determinado para um nível de confiança de 95%).

Nos corpos-de-prova solidificados sob 0,15°C/s, a morfologia do eutético MC sofreu influência dos teores de carbono e vanádio. A tabela XX sintetiza as variações observadas em função dos teores destes elementos, apresentando as morfologias predominantes em cada corpo-de-prova, bem como relaciona as micrografias que as caracterizam. No corpo-de-prova 75-15, não se observou a presença do eutético MC.

Os dados da tabela XX mostram, de uma forma geral, maior tendência à formação do eutético MC sob a forma de colônias eutéticas com o aumento da relação %V / %C, exceto nos corpos-de-prova com 1,5%V. Naturalmente, o contrário é válido para a tendência de formação do eutético MC com partículas idiomórficas isoladas do carboneto MC.



(a)



(b)

Figura 38- Eutético MC no qual o carboneto MC apresenta morfologia de pétala. Liga 95-25 solidificada sob 1,5°C/s. (a) Ataque:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  eletrolítico. 1000X. (b) MEV.

Tabela XX- Morfologia do eutético MC em função dos teores de carbono e vanádio nos corpos-de-prova com  $V \geq 1,5\%$  solidificados sob  $0,15^\circ\text{C/s}$ .

corpo-de-prova	eutético MC	figura
75-15	-	-
75-20 e 75-25	CE	37b
95-15	I	33b
95-20	P	38
95-25	CE	37b
115-15 e 115-20	P	38
115-25	P + CE	37b + 38

Notas

I = partículas idiomórficas

P = pétalas

CE = colônias eutéticas

**Observação:** com o intuito de facilitar a compreensão da tabela XX, tomou-se, nos casos das morfologias I e P, a morfologia do carboneto MC como designação da morfologia do eutético MC.

Em resumo, os efeitos combinados da velocidade de resfriamento e da composição química-base sobre o eutético MC podem ser sistematizados da seguinte forma:

- 1) A diminuição da velocidade de resfriamento favoreceu a formação do eutético MC nas ligas com  $1,0\%V$  e, de outro lado, prejudicou-a na liga 75-15.
- 2) Nas ligas com  $V \geq 1,5\%$ , o aumento da velocidade de resfriamento aumentou a tendência à formação do eutético MC com caráter de eutético divorciado (partículas idiomórficas do carboneto MC).

## 4.2- Segunda série de experiências

### 4.2.1. Teores dos elementos "modificadores"

A tabela XXI mostra os teores dos elementos "modificadores" nos corpos-de-prova da segunda série de experiências, bem como os teores de carbono, alumínio e nitrogênio. Em virtude da boa reprodutibilidade conseguida na primeira série quanto aos teores dos elementos da composição química-base, apenas os elementos considerados mais críticos em termos de controle foram monitorados na segunda série (C, Al e N). Para efeito de comparação constam desta tabela também os teores destes elementos obtidos nas ligas 95-10 e 95-20.

Tabela XXI- Teores de C, N, Al, Sb e Ce dos corpos-de-prova da 2ª série de experiências.

corpo de prova	composição química (% em peso)				
	C	N	Al	Sb	Ce
95-10	0,94	0,01	0,02	n.d.	n.d.
95-20	0,92	0,02	0,02	n.d.	n.d.
95-10-5N	0,95	<b>0,05</b>	0,01	n.d.	n.d.
95-20-5N	0,89	<b>0,06</b>	0,01	n.d.	n.d.
95-10-20Sb	0,99	0,01	n.d.	<b>0,22</b>	n.d.
95-10-40Sb	0,92	0,02	0,01	<b>0,40</b>	n.d.
95-20-20Sb	0,93	0,01	0,01	<b>0,21</b>	n.d.
95-20-40Sb	0,91	0,02	0,01	<b>0,41</b>	n.d.
95-10-5Ce	0,90	0,01	n.d.	n.d.	<b>0,06</b>
95-10-10Ce	0,92	0,01	n.d.	n.d.	<b>0,09</b>
95-20-5Ce	0,91	0,02	n.d.	n.d.	<b>0,05</b>
95-20-10Ce	0,94	0,01	0,02	n.d.	<b>0,07</b>

r.

n.d.: não determinado

A tabela mostra apenas um nível para o nitrogênio. De fato, não foi possível, sob as condições experimentais utilizadas, introduzir maiores quantidades de nitrogênio no aço M2. Optou-se por trabalhar com apenas um nível, apesar do prejuízo à análise de tendência do efeito deste elemento.

#### 4.2.2. Espaçamento interdendrítico

A tabela XXII mostra os valores médios de espaçamento interdendrítico obtidos a partir de medições efetuadas nos corpos-de-prova com 1%V. Nesta tabela, são apresentados, para efeito de comparação, os valores médios obtidos no corpo-de-prova 95-10, na 1ª série de experiências.

Tabela XXII- Valores médios de espaçamento interdendrítico dos corpos-de-prova com 1%V (2ª série de experiências).

corpo-de-prova (1%V)	espaçamento interdendrítico ( $\mu\text{m}$ )		
	0,15°C/s	1,5°C/s	15°C/s
95-10	77,7	36,9	18,3
95-10-5N	71,0	31,8	17,0
95-10-20Sb	79,5	34,2	18,8
95-10-40 Sb	78,3	35,1	16,1
95-10-5Ce	74,5	32,2	15,3
95-10-10Ce	72,2	31,6	14,9

A análise de variância aplicada aos valores médios relativos às velocidades de resfriamento de 1,5 e 15°C/s (comparando cada liga “modificada” com a liga 95-10) demonstrou que há uma diminuição do espaçamento interdendrítico em consequência das adições efetuadas e esta diminuição não pode ser creditada a fatores aleatórios, com um nível de confiança de 95%, exceto nos seguintes casos: liga 95-10-20Sb solidificada sob ambas as velocidades e liga 95-10-5N solidificada sob 15°C/s. As diminuições

observadas chegam a até 24% e 18% do espaçamento interdendrítico da liga 95-10 para as velocidades de resfriamento de 1,5 e 15°C/s, respectivamente. Em termos absolutos, porém, a diminuição do espaçamento pode ser considerada pequena.

Para a velocidade de resfriamento de 0,15°C/s, a análise de variância demonstrou que, à exceção da liga 95-10-5N, as variações encontradas podem ser creditadas, com um nível de confiança de 95%, à variação estatística inerente à grandeza medida (vide detalhamento da análise no apêndice I). Mesmo no caso da liga com nitrogênio, cuja adição efetivamente provocou diminuição do espaçamento interdendrítico, a variação pode ser considerada pequena, não chegando a 10% do espaçamento interdendrítico da liga 95-10.

A tabela XXIII mostra os valores médios de espaçamento interdendrítico obtidos a partir de medições efetuadas nos corpos-de-prova com 2%V. Nesta tabela, são apresentados, para efeito de comparação, os valores médios obtidos no corpo-de-prova 95-20, na 1ª série de experiências.

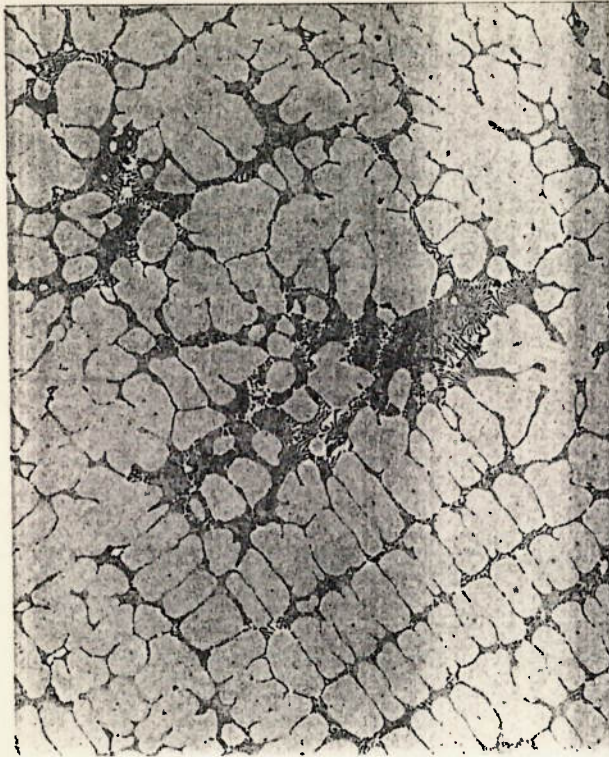
Tabela XXIII- Valores médios de espaçamento interdendrítico dos corpos-de-prova com 2%V (2ª série de experiências).

corpo-de-prova (2%V)	espaçamento interdendrítico (µm)		
	0,15°C/s	1,5°C/s	15°C/s
95-20	75,9	37,6	17,9
95-20-5N	78,5	32,0	14,2
95-20-20Sb	75,6	30,3	15,9
95-20-40Sb	75,2	30,2	16,7
95-20-5Ce	69,7	28,7	15,5
95-20-10Ce	74,6	29,3	16,8

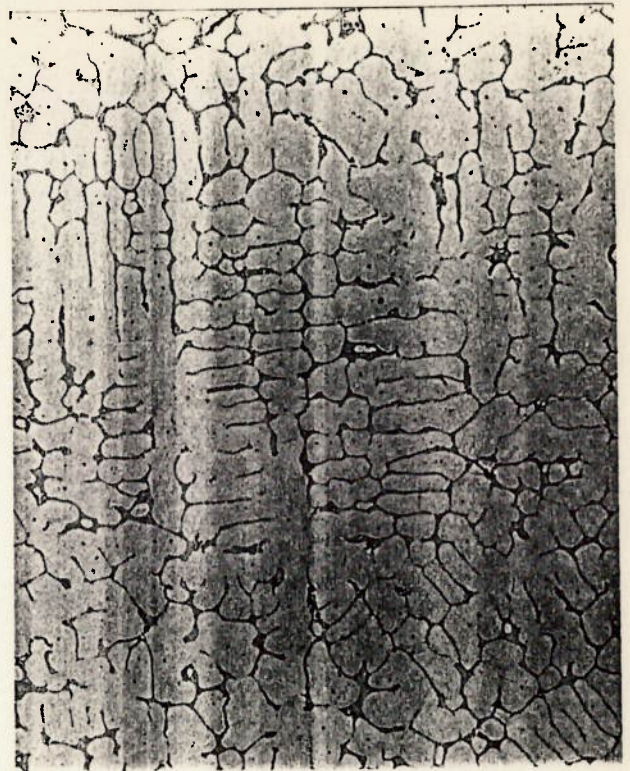
À semelhança do que ocorreu nas ligas com 1,0%V, é possível afirmar que as adições de N, Sb e metais de terras raras causaram uma diminuição do espaçamento interdendrítico em relação ao da liga 95-20 quando solidificadas sob 1,5 e 15°C/s, exceto em duas oportunidades: liga 95-20-40Sb e liga 95-20-10Ce solidificadas sob 15°C/s. Na comparação dos valores de espaçamento de cada liga “modificada” com a liga 95-20, as diferenças chegaram a valores semelhantes aos observados nas ligas com 1,0%V.

A análise de variância aplicada aos valores médios obtidos para a velocidade de 0,15°C/s demonstrou que, em relação ao valor obtido na liga 95-20, as variações podem ser decorrentes, com um nível de confiança de 95%, de fatores aleatórios, sem qualquer exceção (vide detalhamento da análise no apêndice I).

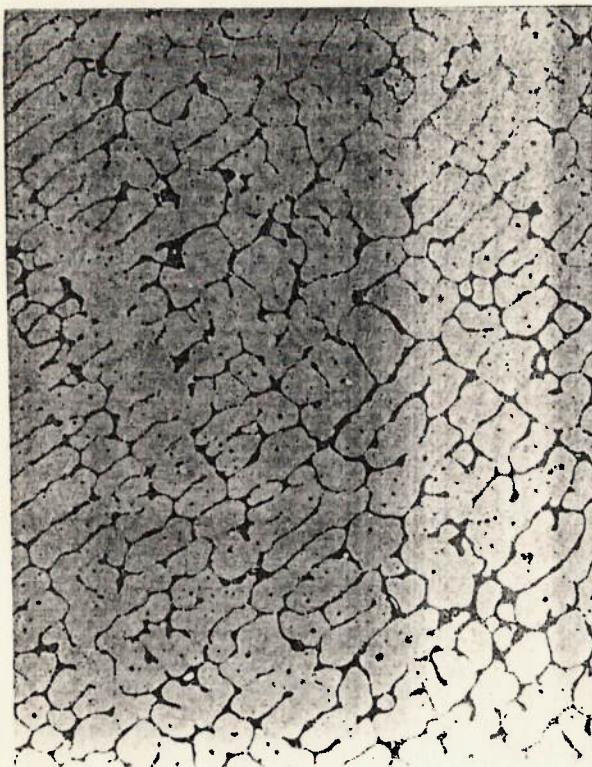
A estrutura dendrítica das ligas “modificadas” solidificadas sob 1,5, principalmente, e 15°C/s resultou mais homogênea em relação à estrutura das ligas “não-modificadas”. Esta maior homogeneidade traduziu-se, qualitativamente, por uma melhor distribuição das poças eutéticas, bem como por uma maior uniformidade do seu tamanho (figura 39). Além disto, traduziu-se quantitativamente por uma menor variação dos valores de espaçamento interdendrítico medidos, conforme é possível constatar através da comparação das variâncias resultantes das medições (apêndice I: tabelas IV, V e VI).



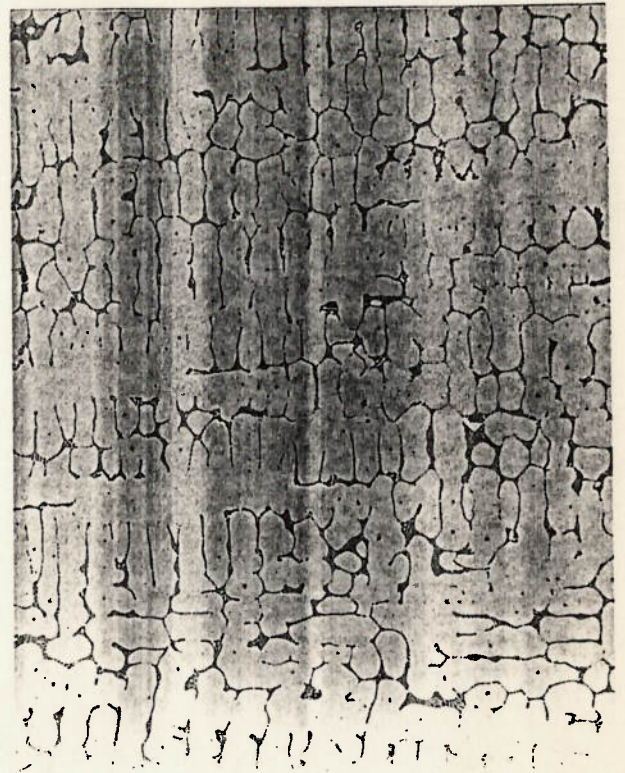
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 39- Estrutura dendrítica das ligas (a) 95-10, (b) 95-10-40Sb, (c) 95-10-10Ce e (d) 95-10-5N solidificadas sob 1,5°C/s. Ataque:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  eletrolítico. 125X.



#### 4.2.3. Tipo e morfologia dos eutéticos

##### a) Ligas com nitrogênio

##### a.1) Eutéticos $M_6C$ e $M_2C$

Na liga 95-10, o nitrogênio não promoveu alterações na morfologia do eutético  $M_2C$  nos corpos-de-prova solidificados sob velocidades de 1,5 e 15°C/s, ou seja, não modificou a morfologia tipo 2 do eutético  $M_2C$ .

No corpo-de-prova solidificado sob 0,15°C/s, o nitrogênio promoveu um aumento da fração volumétrica de eutético  $M_2C$  em relação à da liga 95-10, substituindo o eutético  $M_6C$ . O eutético  $M_2C$  apresentou morfologia exclusivamente do tipo 2 e a morfologia do eutético  $M_6C$  não foi alterada pela presença do nitrogênio. A tabela XXIV mostra os valores de fração volumétrica total de carbonetos e dos carbonetos  $M_2C$  e  $MC$  (conjuntamente) nas ligas 95-10 e 95-10-5N solidificadas sob velocidade de 0,15°C/s. O eutético  $M_6C$  distribuiu-se heterogeneamente na microestrutura da liga 95-10-5N, tendendo a se concentrar em algumas regiões isoladas.

Tabela XXIV- Fração volumétrica de carbonetos eutéticos nas ligas 95-10 e 95-10-5N solidificadas sob 0,15°C/s.

corpo-de-prova	$V_{v_{total}}$ (%)	$V_{v_{M_2C+MC}}$ (%)	$V_{v_{M_6C}} / V_{v_{total}}$
95-10	6,24 ± 0,82	1,66 ± 0,16	0,73
95-10-5N	5,75 ± 0,69	4,31 ± 0,68	0,25

Na liga com 2%V, não se verificou a presença do eutético  $M_6C$  em qualquer dos corpos-de-prova.

A adição de nitrogênio provocou um aumento da fração de eutético  $M_2C$  com morfologia tipo 2, substituindo a morfologia tipo 1, nos corpos-de-prova solidificados sob velocidades de 1,5 e 15°C/s. No primeiro caso, enquanto a microestrutura da liga 95-20 apresentou eutético  $M_2C$  com morfologia exclusivamente do tipo 1 (figura 33b), a liga 95-20-5N apresentou uma mistura das morfologias dos tipos 1 e 2 deste carboneto, com grande predominância da morfologia tipo 2. A micrografia da figura 40 mostra que esta mistura de morfologias ocorreu tanto numa mesma poça eutética, como em poças distintas.

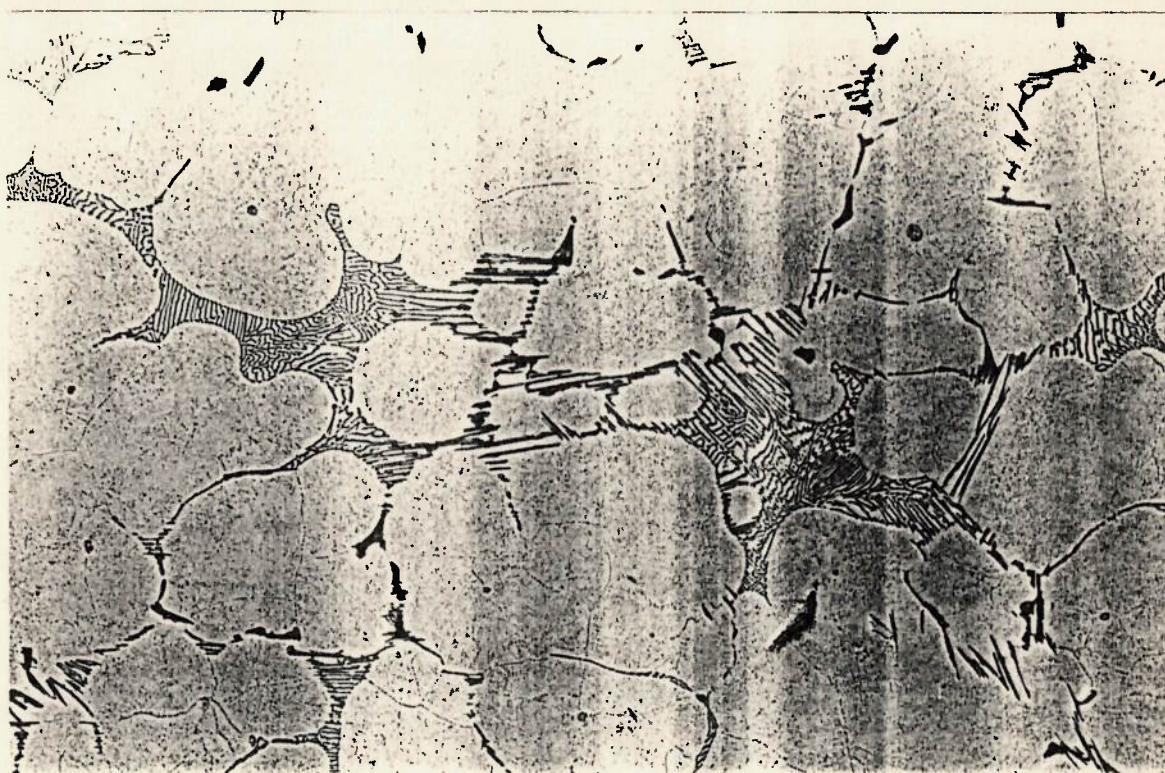


Figura 40- Eutético  $M_2C$  apresentando mistura das morfologias dos tipos 1 e 2 numa mesma poça eutética e em poças distintas. Liga 95-20-5N solidificada sob 1,5°C/s. Ataque:  $Cr_2O_3$  eletrolítico. 500X.

Para a velocidade de 15°C/s, a liga 95-20-5N apresentou microestrutura com eutético  $M_2C$  exclusivamente do tipo 2, contra uma mistura de morfologias observada na microestrutura da liga 95-20 (figura 36).

As ligas 95-20 e 95-20-5N solidificadas sob velocidade de 0,15°C/s não apresentaram diferenças entre si quanto à morfologia do eutético  $M_2C$  (exclusivamente do tipo 1 em ambas). Deve-se destacar, ainda, que não se observou a presença de eutético  $M_6C$  na liga 95-20-5N, enquanto a liga 95-20 apresentou algumas poças residuais deste eutético na sua microestrutura.

#### a.2) Eutético MC

Nos corpos-de-prova da liga 95-10-5N solidificados sob 1,5 e 15 °C/s, à semelhança da liga 95-10 solidificada sob as mesmas condições, não se observou a presença do eutético MC. Na solidificação sob 0,15 °C/s, houve a formação deste eutético apenas em regiões adjacentes a poças do eutético  $M_6C$ , com o carboneto MC apresentando morfologias de partículas idiomórficas e de pétala (ao contrário do que se observou na liga 95-10 solidificada sob a mesma velocidade de resfriamento, na qual predominaram amplamente as colônias do eutético MC). Nas regiões da microestrutura nas quais não havia poças do eutético  $M_6C$ , não houve a formação do eutético MC.

Na liga com 2%V, o nitrogênio não exerceu influência sobre a morfologia do eutético MC, independentemente da velocidade de resfriamento.

Sintetizando os resultados obtidos com a adição de nitrogênio no nível utilizado, tem-se:

1.

- i) Favorecimento do eutético  $M_2C$  em detrimento do eutético  $M_6C$ , independentemente dos teores de vanádio e de carbono.
- ii) Promoção da morfologia tipo 2 em detrimento da morfologia tipo 1 do eutético  $M_2C$ , exceto na liga com 2%V solidificada sob  $0,15^\circ C/s$ .
- iii) Diminuição da tendência de formação do eutético MC com caráter de colônia eutética na liga com 1,0%V solidificada sob velocidade de  $0,15^\circ C/s$ .

b) Ligas com antimônio

b.1) Eutéticos  $M_6C$  e  $M_2C$

Na liga com 1%V solidificada sob  $0,15^\circ C/s$ , a introdução do antimônio promoveu o aumento da fração volumétrica do eutético  $M_2C$  em detrimento da fração do eutético  $M_6C$ , sendo que a microestrutura da liga 95-10-40Sb não apresentou o eutético  $M_6C$ . A tabela XXV apresenta as frações volumétricas total e dos carbonetos  $M_2C$  e MC (conjuntamente) nas ligas 95-10 e 95-10-20Sb, ilustrando a alteração provocada pelo antimônio. O eutético  $M_2C$  apresentou morfologia exclusivamente do tipo 2 (contra a coexistência dos tipos 1 e 2 na liga 95-10) e a morfologia do eutético  $M_6C$  não foi alterada em consequência das adições de antimônio.

Tabela XXV- Fração volumétrica de carbonetos eutéticos nas ligas 95-10 e 95-10-20Sb solidificadas sob  $0,15^\circ C/s$ .

corpo-de-prova	$V_{v_{total}}$ (%)	$V_{v_{M_2C+MC}}$ (%)	$V_{v_{M_6C}} / V_{v_{total}}$
95-10	$6,24 \pm 0,82$	$1,66 \pm 0,16$	0,73
95-10-20Sb	$7,19 \pm 0,62$	$6,21 \pm 0,64$	0,13

Na solidificação sob as velocidades de 1,5 e 15°C/s, as microestruturas das ligas 95-10-20Sb e 95-10-40Sb não apresentaram diferença em relação à microestrutura da liga 95-10 no que diz respeito ao tipo e à morfologia dos eutéticos; observou-se, em ambas, somente a presença do eutético  $M_2C$  com morfologia tipo 2.

As microestruturas das ligas 95-20-20Sb e 95-20-40Sb solidificadas sob velocidade de 1,5°C/s não apresentaram diferenças entre si e em relação à microestrutura da liga 95-20; em todas elas, observou-se a ausência do eutético  $M_6C$  e a presença do eutético  $M_2C$  com morfologia exclusivamente do tipo 1. Para a velocidade de resfriamento de 0,15°C/s, não se observou a presença de eutético  $M_6C$  na liga 95-20-40Sb, enquanto a liga 95-20-20Sb apresentou algumas poças residuais deste eutético na sua microestrutura (à semelhança do que se observou na liga 95-20).

Na solidificação sob velocidade de 15°C/s, as microestruturas das ligas 95-20, 95-20-20Sb e 95-20-40Sb não apresentaram diferenças qualitativas entre si quanto aos tipos de eutéticos (ausência do eutético  $M_6C$ ), bem como quanto à morfologia do eutético  $M_2C$ : observou-se uma mistura das morfologias tipos 1 e 2; nas microestruturas das ligas com antimônio, no entanto, a fração da morfologia tipo 1 era significativamente inferior à observada na microestrutura da liga 95-20.

#### b.2) Eutético MC

Na solidificação sob as velocidades de 1,5 e 15°C/s, não se observou a presença do eutético MC na microestrutura das ligas 95-10-20Sb e 95-10-40Sb, à semelhança do que ocorreu com a liga 95-10.

Na solidificação sob velocidade de 0,15°C/s, não se observou a presença do eutético MC na liga 95-10-40Sb, enquanto na liga 95-10-20Sb o eutético MC formou-se

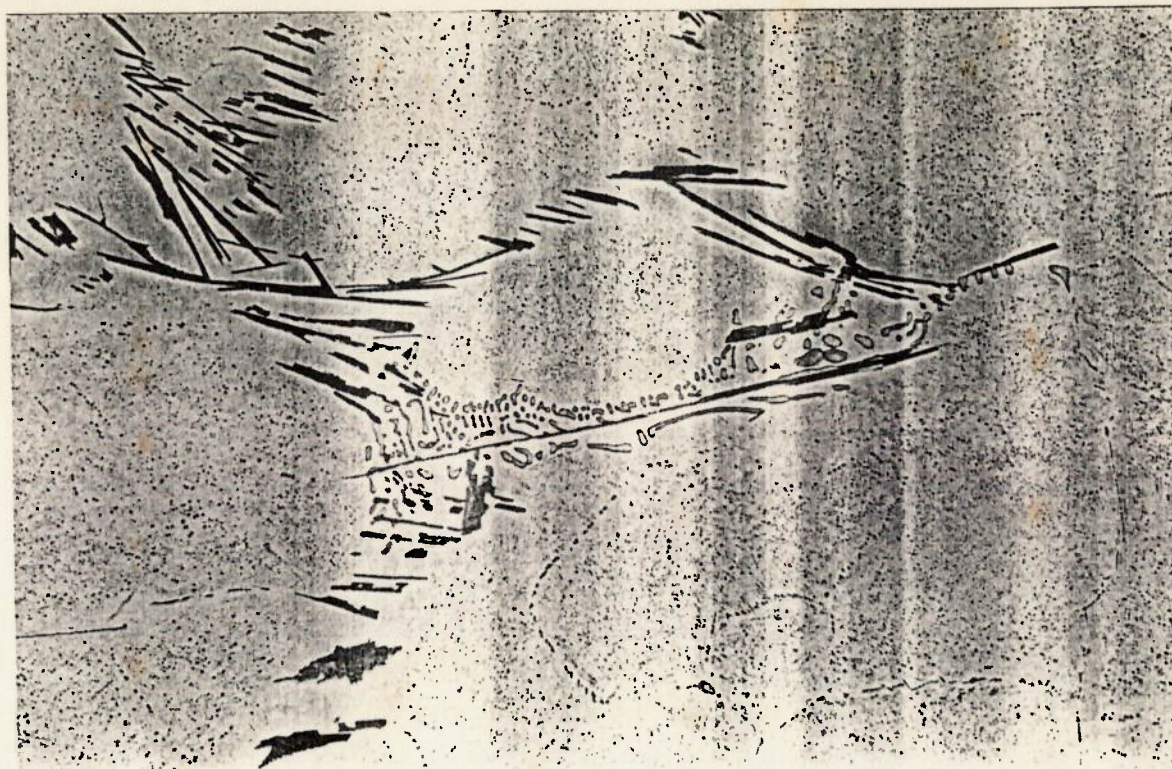
apenas em regiões adjacentes a poças do eutético  $M_6C$ , desenvolvendo-se sob a forma de colônias eutéticas nas quais o carboneto MC apresentou diferentes graus de ramificação.

Nas ligas com 2,0%V, a presença do antimônio impôs modificações à morfologia do eutético MC para todas as velocidades de resfriamento estudadas.

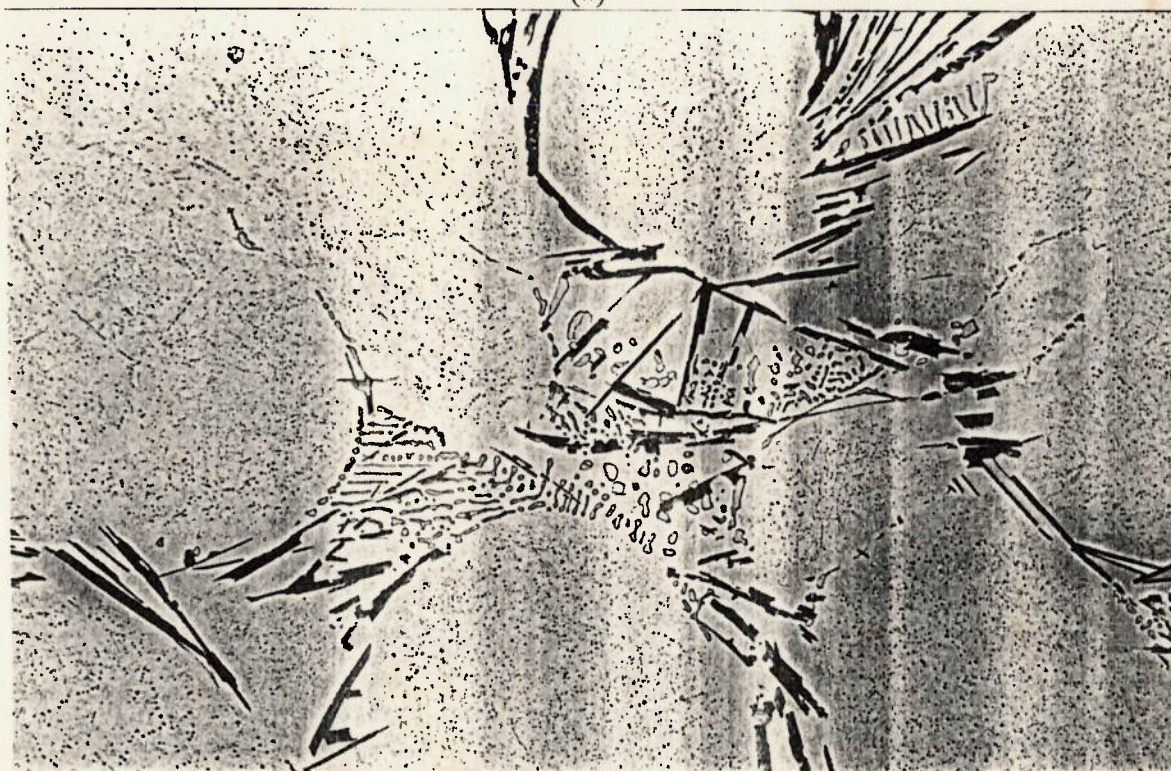
Nas ligas 95-20-20Sb e 95-20-40Sb solidificadas sob  $0,15^\circ\text{C/s}$ , o eutético MC apresentou uma morfologia totalmente distinta das observadas anteriormente, conforme mostram as micrografias da figura 41. A fração volumétrica deste tipo de formação era maior na liga com maior teor de antimônio.

Particularmente duas características distinguem-na das anteriores: a morfologia do carboneto MC, que varia de globular a lamelar interrompida com dimensões significativamente inferiores às das partículas idiomórficas e das pétalas anteriormente identificadas, bem como o compartilhamento de uma mesma poça eutética com o eutético  $M_2C$  tipo 1. Quanto a este último aspecto, é interessante notar que o carboneto MC apresenta certa continuidade com o carboneto  $M_2C$ , sugerindo a formação simultânea (ou quase simultânea) de ambos. Desta forma, decidiu-se adotar a terminologia **eutético híbrido MC/ $M_2C$**  para designá-lo.

Nas micrografias da figura 42, obtidas com elétrons retro-espalhados em MEV, é possível observar diversas regiões nas quais as partículas do carboneto MC (coloração cinza) constituem-se de apêndices das plaquetas do carboneto  $M_2C$  (coloração branca). As setas nas micrografias auxiliam a identificar estas regiões, dada a pequena intensidade do contraste entre os carbonetos, causada, provavelmente, pela grande profundidade do ataque seletivo. A identificação dos carbonetos MC e  $M_2C$  foi ratificada, ainda, através de microanálise por micro-sonda.

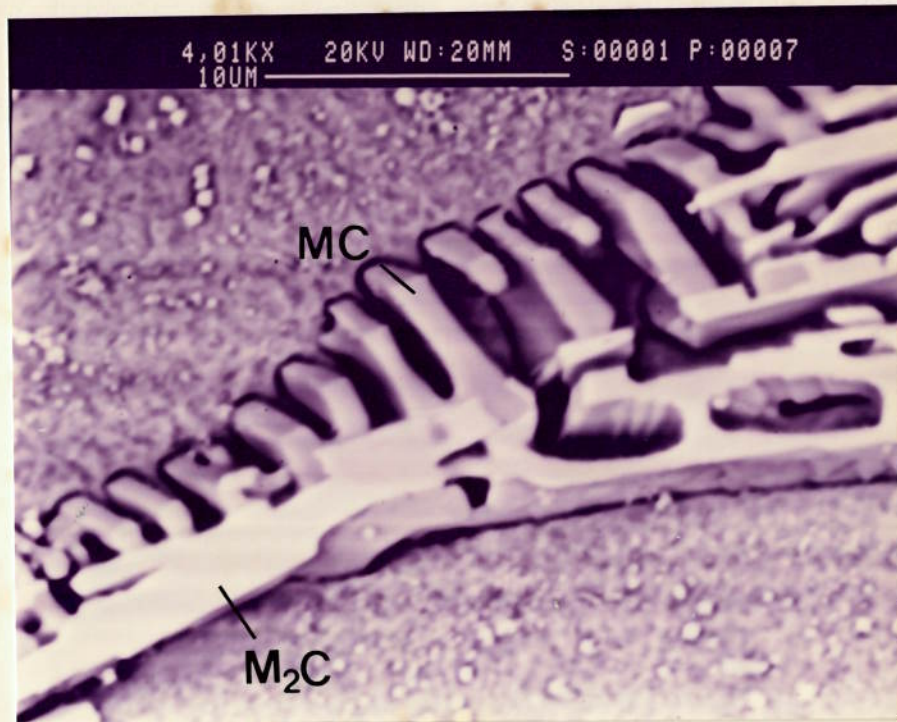


(a)

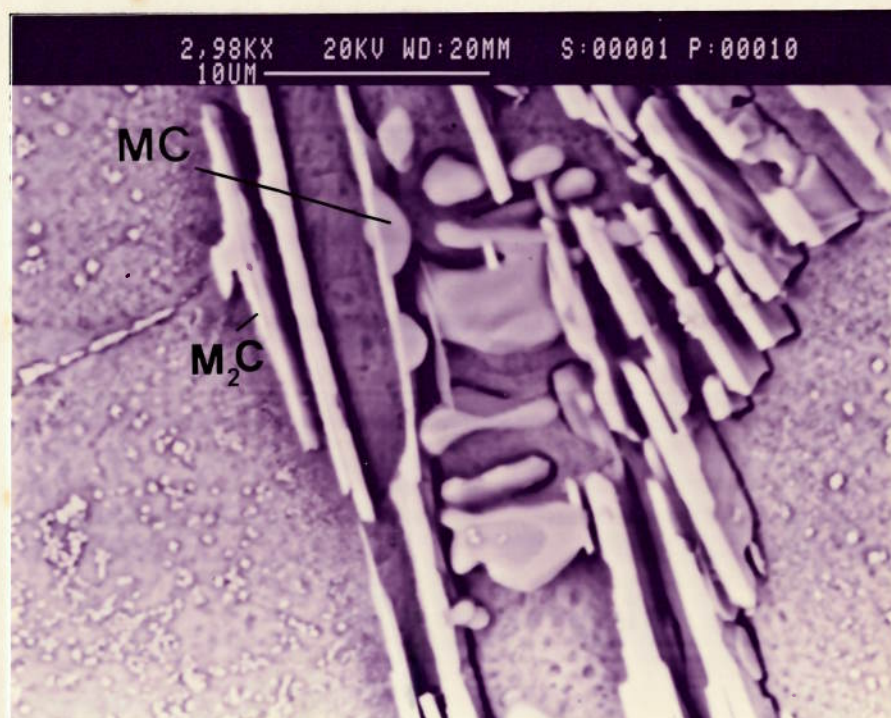


(b)

Figura 41- Eutético híbrido MC/M<sub>2</sub>C na liga 95-20-40Sb solidificada sob 0,15°C/s. Notar que a morfologia e as dimensões do carboneto MC neste eutético diferem das do mesmo carboneto no eutético MC (figuras 33 e 37b). Ataque: KOH + K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> a quente. 800X.



(a)



(b)

Figura 42- Eutético híbrido MC/M<sub>2</sub>C na liga 95-20-40Sb solidificada sob 0,15°C/s. Notar o carboneto MC como apêndice da plaqueta do carboneto M<sub>2</sub>C. MEV.



As micrografias da figura 42 mostram, adicionalmente, que os glóbulos e lamelas observados nas micrografias óticas da figura 41 são, na verdade, bastonetes e plaquetas curtas, respectivamente.

Nas ligas 95-20 20Sb e 95-20-40 Sb solidificadas sob velocidades de 1,5 e 15°C/s, o eutético MC apresentou-se sob a forma de colônias eutéticas, nas quais o carboneto MC possuía diferentes graus de ramificação.

Sintetizando os resultados obtidos com a adição de antimônio nos níveis utilizados, tem-se:

- i) Favorecimento do eutético  $M_2C$  em detrimento do eutético  $M_6C$ , independentemente do teor de vanádio; a substituição do eutético  $M_6C$  pelo eutético  $M_2C$  foi tanto maior quanto maior o teor de antimônio.
- ii) Supressão da formação do eutético MC na liga com 1,0%V solidificada sob velocidade de 0,15°C/s, quando no teor de 0,40%.
- iii) Formação do eutético MC com nova morfologia, na liga com 2,0%V solidificada sob 0,15°C/s. Este eutético é caracterizado por compartilhar poças eutéticas com o eutético  $M_2C$ , bem como por ser constituído de carboneto MC sob a forma de bastonetes e plaquetas curtas contínuos com as plaquetas do carboneto  $M_2C$ . Este eutético foi denominado eutético híbrido MC/ $M_2C$ .

c) Ligas com metais de terras raras (mischmetal)

Em todas as ligas com mischmetal, verificou-se a existência de grande quantidade de partículas de óxidos, distribuídas em regiões intradendríticas e

interdendríticas, e de oxi-sulfetos, distribuídas somente em regiões interdendríticas. Estas partículas eram constituídas, principalmente, de metais de terras raras e ferro. A figura 43 mostra o posicionamento das partículas de óxido e de oxi-sulfeto, bem como os respectivos espectros de composição química obtidos através de microanálise qualitativa. A micrografia representa uma região particular do corpo-de-prova, na qual observa-se a presença somente do eutético  $M_2C$  tipo 2.

### c.1) Eutéticos $M_6C$ e $M_2C$

Nas ligas com 1%V, a introdução de mischmetal promoveu o aumento da fração volumétrica do eutético  $M_6C$  em detrimento da fração do eutético  $M_2C$  nas ligas solidificadas sob  $1,5^\circ C/s$  e praticamente não alterou a fração do eutético  $M_6C$  na solidificação sob  $0,15^\circ C/s$ . No caso da solidificação sob  $15^\circ C/s$ , observou-se a presença de poças residuais isoladas do eutético  $M_6C$ . A tabela XXVI apresenta as frações volumétricas total e dos carbonetos  $MC$  e  $M_2C$  (conjuntamente) nas ligas 95-10, 95-10-5Ce e 95-10-10Ce solidificadas sob  $0,15$  e  $1,5^\circ C/s$ , ilustrando a alteração provocada pela adição de mischmetal.

A morfologia do eutético  $M_6C$  não foi alterada pelas adições de mischmetal nas ligas com 1,0%V.

O eutético  $M_2C$  presente nas ligas solidificadas sob  $0,15^\circ C/s$  distribuiu-se heterogeneamente na microestrutura das mesmas e apresentou morfologia exclusivamente do tipo 2.

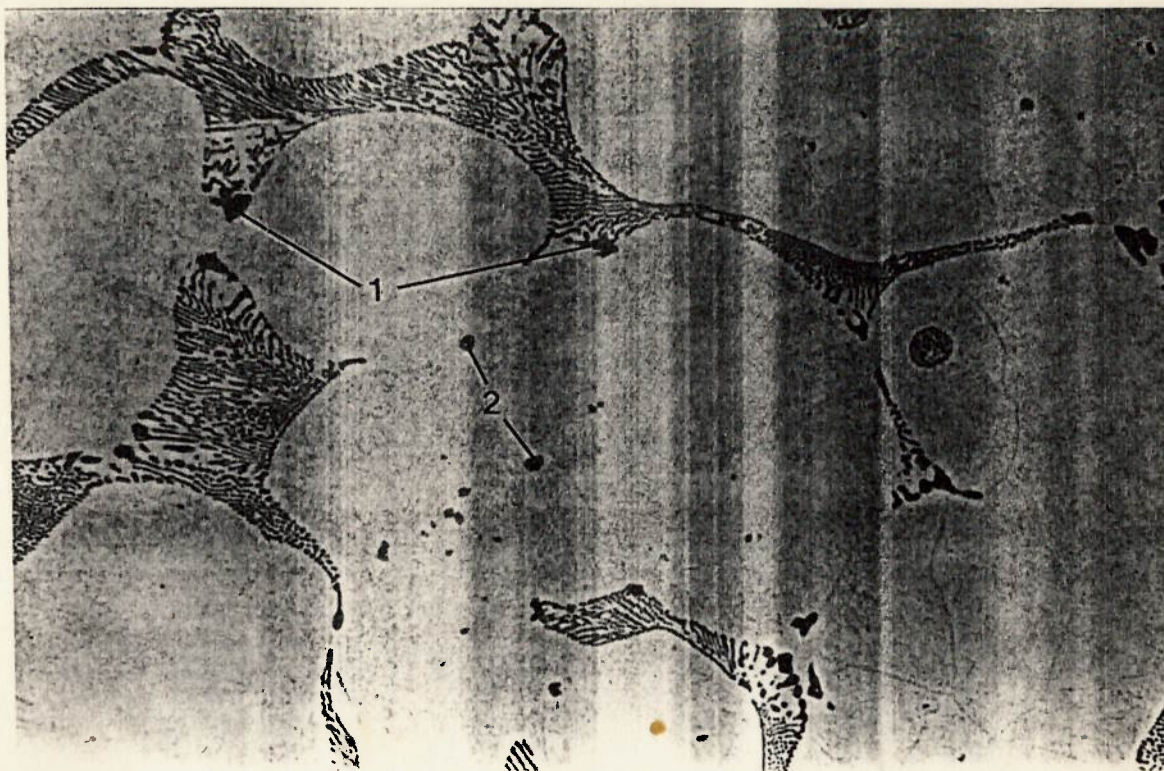
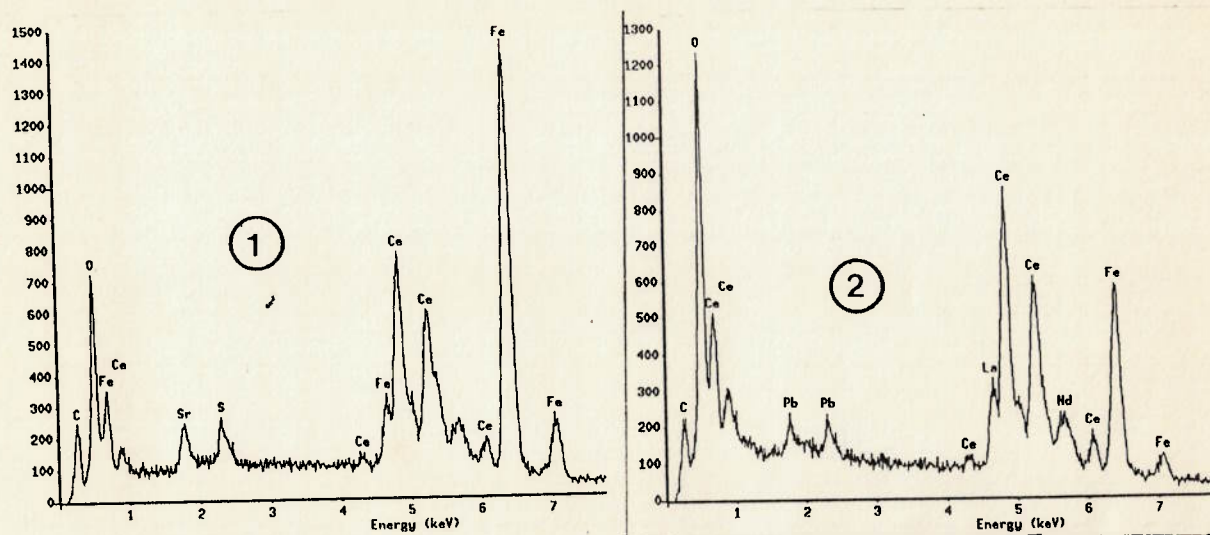


Figura 43- Partículas de óxido e de oxi-sulfeto, e respectivos espectros de microanálise qualitativa, na liga 95-10-10Ce solidificada sob 1,5°C/s. Ataque: KOH +  $K_3Fe(CN)_6$ . 1600X.

Tabela XXVI- Fração volumétrica de carbonetos eutéticos nas ligas 95-10, 95-10-5Ce e 95-10-10Ce solidificadas sob velocidades de 0,15 e 1,5°C/s.

corpo-de-prova	dT/dt (°C/s)	V <sub>v total</sub> (%)	V <sub>v M<sub>2</sub>C+MC</sub> (%)	V <sub>v M<sub>6</sub>C</sub> / V <sub>v total</sub>
95-10	0,15	6,24 ± 0,82	1,66 ± 0,16	0,73
	1,5	5,03 ± 0,54	5,03 ± 0,54	-
95-10-5Ce	0,15	5,05 ± 0,50	1,41 ± 0,30	0,72
	1,5	6,32 ± 0,66	2,23 ± 0,33	0,65
95-10-10Ce	0,15	6,92 ± 0,57	1,75 ± 0,25	0,75
	1,5	6,85 ± 0,53	2,19 ± 0,20	0,68

Nas ligas com 1,0%V solidificadas sob 1,5°C/s, as adições de mischmetal provocaram um aumento da fração do eutético M<sub>2</sub>C com morfologia tipo 2 caracterizada pela presença do carboneto M<sub>2</sub>C sob a forma de glóbulos circundados por plaquetas radiais (comparar a figura 44 com a figura 30a), principalmente na liga 95-10-10Ce.

Nos corpos-de-prova solidificados sob 15°C/s, o eutético M<sub>2</sub>C resultou extremamente fino, sendo que suas características somente puderam ser identificadas com a utilização de grandes aumentos (comparar as figuras 45 e 30b). Observa-se que a morfologia é basicamente do tipo 2 com maior grau de fragmentação do carboneto eutético.

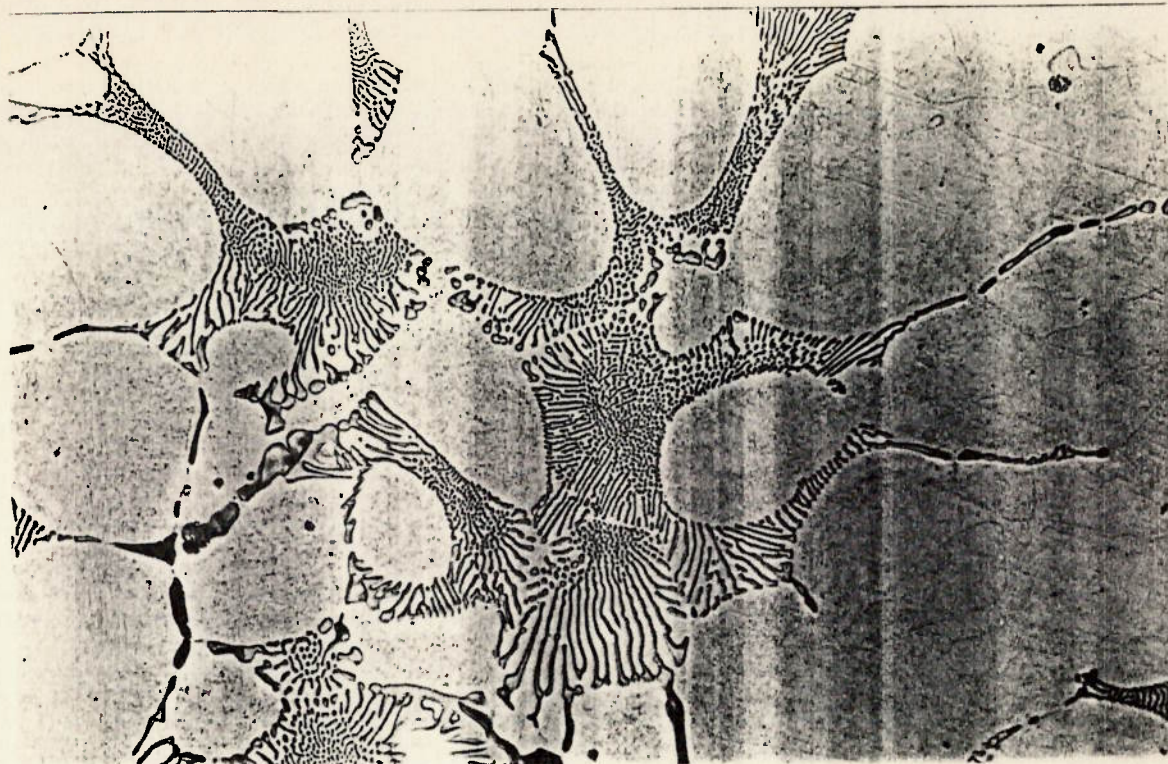


Figura 44- Eutético  $M_2C$  com morfologia tipo 2 caracterizada pela presença do carboneto  $M_2C$  sob a forma de glóbulos circundados por plaquetas radiais. Liga 95-10-10Ce solidificada sob  $1,5^\circ C/s$ . Ataque:  $Cr_2O_3$  eletrolítico. 1000X.

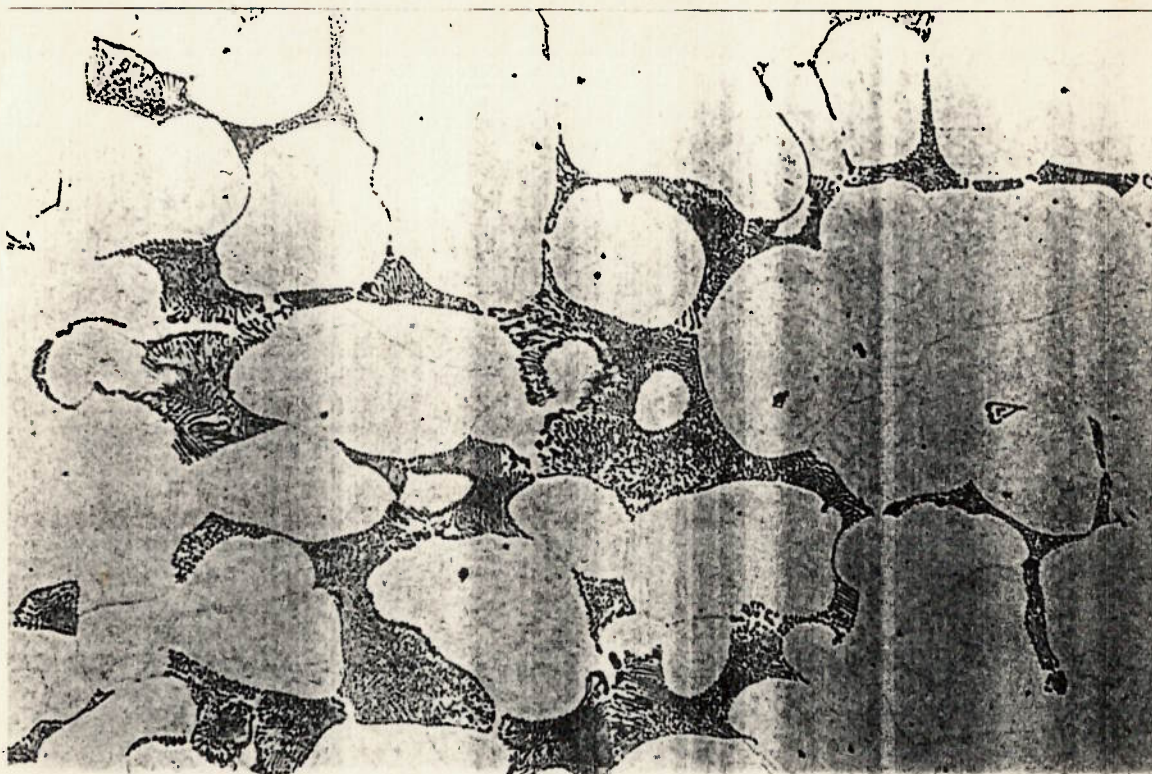


Figura 45- Eutético  $M_2C$  tipo 2 extremamente fino presente na liga 95-10-10Ce solidificada sob  $15^\circ C/s$ . Ataque:  $Cr_2O_3$  eletrolítico. 1600X.

Nas ligas com 2,0%V, as adições de mischmetal também favoreceram a formação do eutético  $M_6C$ , embora com intensidade bastante inferior à verificada nas ligas com 1,0%V: nos corpos-de-prova solidificados sob 0,15 e 1,5°C/s, observaram-se frações residuais deste eutético (maior a fração quanto maior o teor de metais de terras raras). Nestes corpos-de-prova, a morfologia do eutético  $M_2C$  não sofreu influência das adições de mischmetal.

Nos corpos-de-prova solidificados sob 15°C/s, o eutético  $M_2C$  apresentou as morfologias tipo 1 e, predominantemente, tipo 2 com elevado grau de refinamento em relação ao observado na liga 95-20 solidificada sob a mesma velocidade (comparar as figuras 46 e 36).

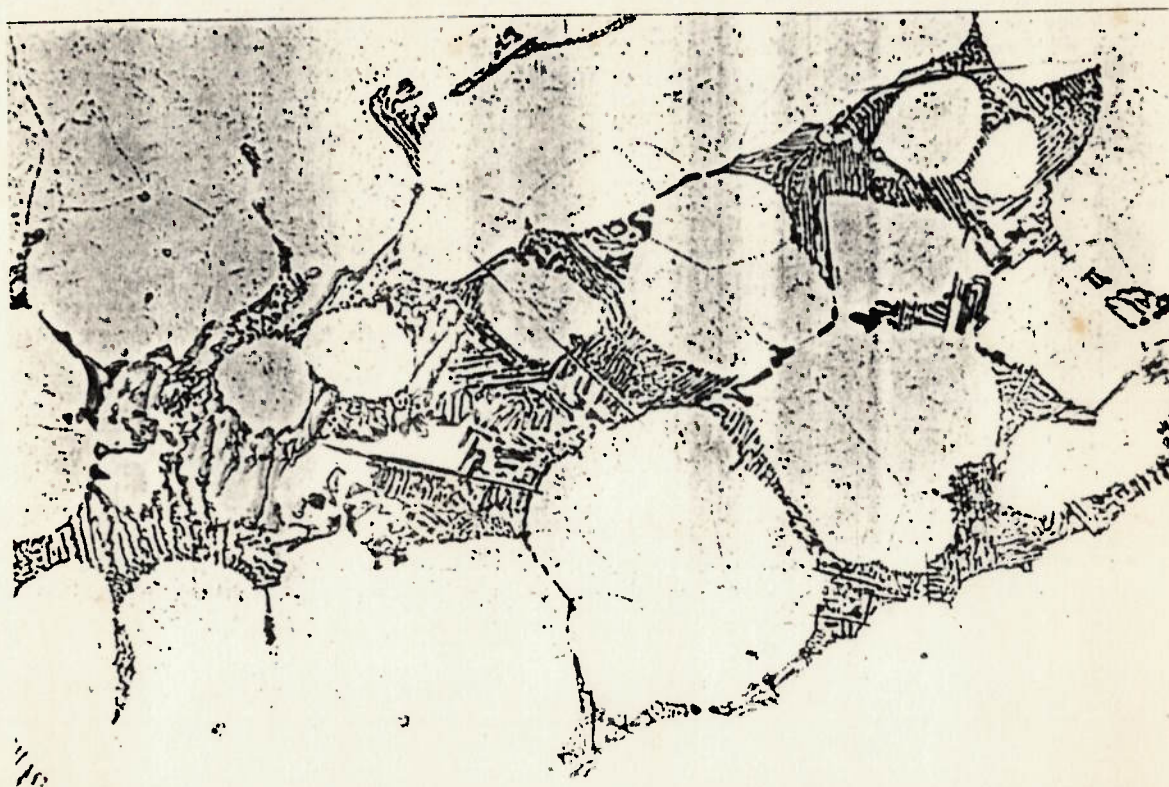


Figura 46- Eutético  $M_2C$  com mistura das morfologias do tipo 1 e 2 com elevado grau de refinamento. Liga 95-20-10Ce solidificada sob 15°C/s. Ataque:  $Cr_2O_3$  eletrolítico. 2000X.

### c.2) Eutético MC

Nos corpos-de-prova das ligas com 1,0%V solidificados sob 0,15°C/s, a morfologia do eutético MC não apresentou alteração em relação à observada na liga 95-10.

Nos corpos-de-prova solidificados sob 1,5°C/s, observou-se a formação do eutético MC apenas em regiões adjacentes a poças do eutético  $M_6C$ , desenvolvendo-se sob a forma de colônias eutéticas nas quais o carboneto MC possuía diferentes graus de ramificação. Não se observou a formação do eutético MC nas regiões de concentração do eutético  $M_2C$ . É importante lembrar que o eutético MC não se formou na liga 95-10 solidificada sob 1,5°C/s.

As ligas 95-10-5Ce e 95-10-10Ce solidificadas sob 15°C/s não apresentaram o eutético MC.

Nas ligas com 2,0%V, independentemente da velocidade de resfriamento, o eutético MC apresentou a mesma formação caracterizada anteriormente nas ligas 95-20-Sb solidificadas sob 0,15°C/s, denominada eutético híbrido MC/ $M_2C$ . A presença deste tipo de eutético foi tanto mais intensa quanto maior a adição de metais de terras raras.

A micrografia da figura 47, que mostra esta formação nas ligas com metais de terras raras, é semelhante às das figuras 41 e 42. Nas ligas 95-20-5Ce e 95-20-10Ce solidificadas sob 0,15°C/s, verificou-se, adicionalmente, formações semelhantes do eutético MC junto ao eutético  $M_6C$ . Nestas, o carboneto MC apresentou continuidade com as plaquetas secundárias do carboneto  $M_6C$ , conforme mostram as micrografias da figura 48, denotando uma possível formação simultânea também dos eutéticos MC e  $M_6C$  (eutético híbrido MC/ $M_6C$ ).

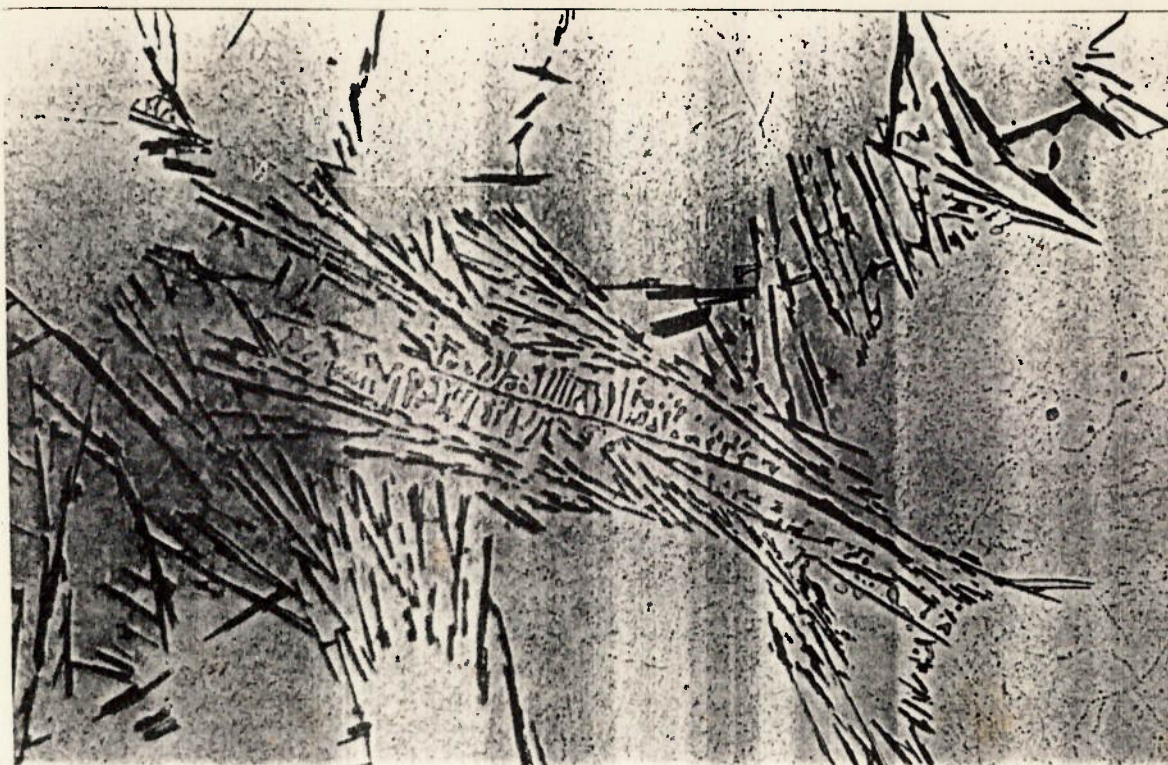
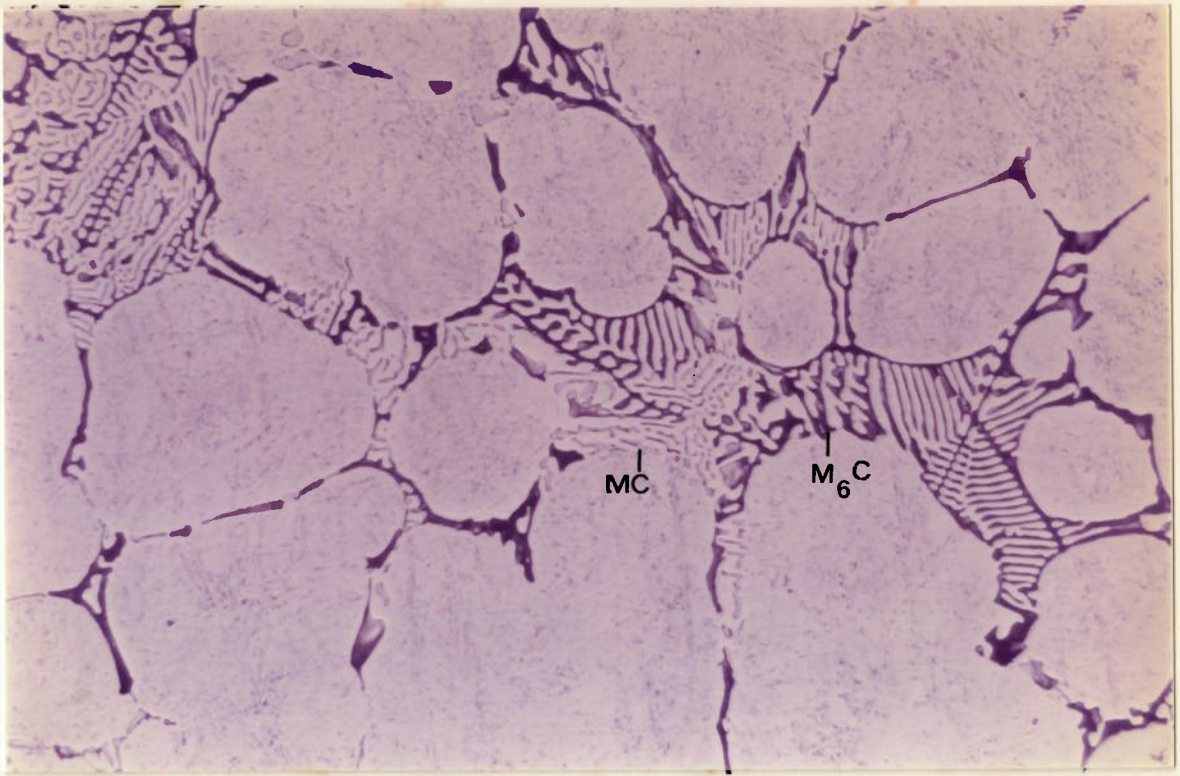


Figura 47- Eutético híbrido MC/M<sub>2</sub>C na liga 95-20-10Ce solidificada sob 1,5°C/s. Ataque: KOH + K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> a quente. 1000X.

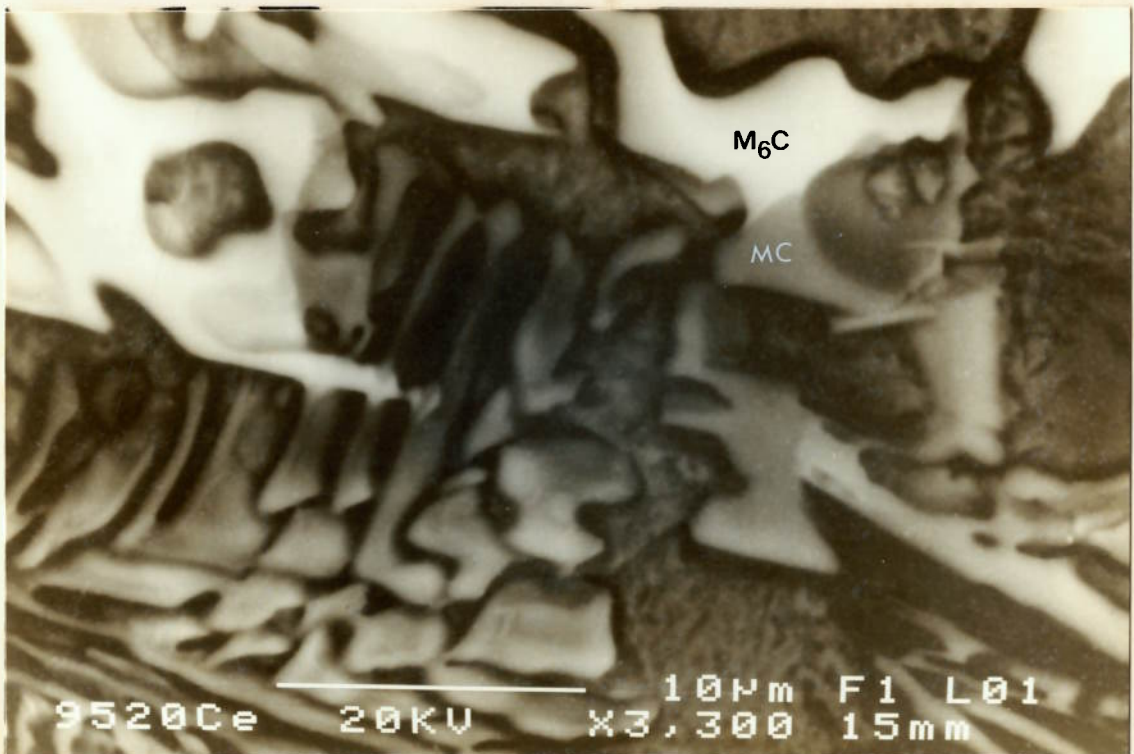
De uma forma geral, os resultados obtidos com a adição de metais de terras raras nos níveis utilizados podem ser resumidos como a seguir:

- i) Favorecimento do eutético M<sub>6</sub>C em detrimento do eutético M<sub>2</sub>C, nas solidificações sob 1,5 e 15°C/s, independentemente do teor de vanádio.
- ii) Favorecimento da morfologia tipo 2 do eutético M<sub>2</sub>C nas ligas com 1,0%V solidificadas sob 0,15°C/s.
- iii) Refinamento do eutético M<sub>2</sub>C com morfologia tipo 2.
- iv) Formação de eutético no qual o carboneto MC possui forma de bastonetes e plaquetas curtas contínuos com plaquetas dos carbonetos M<sub>2</sub>C e M<sub>6</sub>C, nas ligas com 2,0%V solidificadas sob as três velocidades estudadas (eutéticos híbridos MC/M<sub>2</sub>C e MC/M<sub>6</sub>C).





(a)



(b)

Figura 48- Eutético híbrido MC/M<sub>6</sub>C no qual o carboneto MC apresenta continuidade com as plaquetas secundárias do carboneto M<sub>6</sub>C. Liga 95-20-10Ce solidificada sob 1,5°C/s. (a) Ataque: KOH + K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> a quente. 1000X. (b) MEV.

## 5. Discussão

### 5.1- Primeira série de experiências

#### *5.1.1. Espaçamento interdendrítico*

A figura 26 mostra que o efeito da velocidade de resfriamento sobre o espaçamento interdendrítico foi significativamente superior ao da composição química-base, representada pelos teores de carbono e vanádio.

No âmbito da composição química-base, verificou-se que o espaçamento interdendrítico não sofreu influência do teor de vanádio e diminuiu com o aumento do teor de carbono. Além disto, esta influência do teor de carbono foi tanto menor quanto maior a velocidade de resfriamento (conforme mostram os valores de inclinação das retas de regressão na tabela XVII), praticamente inexistindo para a velocidade de resfriamento de 15°C/s.

A literatura não apresenta dados relativos ao efeito da composição química sobre o espaçamento interdendrítico do aço rápido M2. Desta forma, a discussão dos resultados obtidos neste trabalho será efetuada a partir de conceitos gerais aplicáveis a

qualquer liga, bem como de resultados referentes a ligas Fe-C-X disponíveis na literatura.

Raciocinando com base na relação entre super-resfriamento constitucional e espaçamento interdendrítico (quanto maior o primeiro, menor o segundo), é possível explicar a diferença do comportamento do espaçamento interdendrítico frente às variações dos teores de carbono e vanádio. A abordagem classicamente utilizada para correlacionar teor de soluto e super-resfriamento constitucional é mostrada no apêndice II. Observa-se que o super-resfriamento constitucional resulta, para um dado gradiente térmico na região líquida adjacente à interface sólido/líquido, da variação da temperatura liquidus decorrente da variação do teor de soluto nesta mesma região. Desta forma, na hipótese de, nesta região, não haver alteração da temperatura liquidus, não se verifica a ocorrência de super-resfriamento constitucional, conforme representação esquemática na figura 2 do apêndice II.

Os resultados dos ensaios de análise térmica diferencial efetuados na 1ª série de experiências mostraram que a temperatura liquidus do aço M2 não varia significativamente com o aumento do teor de vanádio entre 1,0 e 2,5%, conforme mostra a figura 49. Estes resultados confirmam os mostrados na figura 8a (vide Introdução), através da qual se verifica que o mesmo ocorre para teores de vanádio de até 4,5%. Portanto, na solidificação do aço M2, se a variação do teor de vanádio na região da fase líquida adjacente à sua interface com a ferrita estiver dentro deste intervalo, não haverá super-resfriamento constitucional.

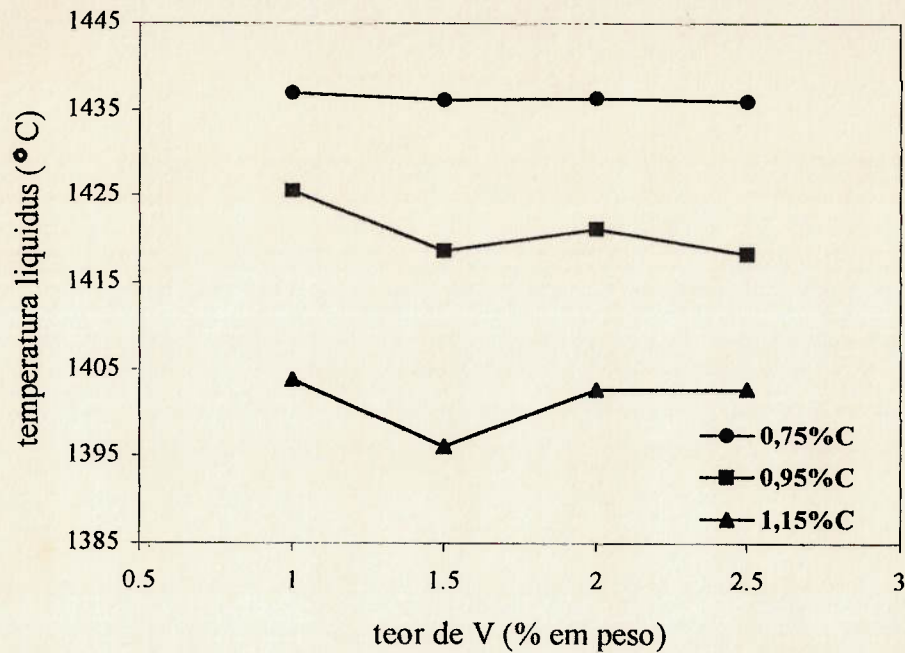


Figura 49- Variação da temperatura liquidus do aço M2 em função dos teores de carbono e vanádio. Os valores de temperatura liquidus foram obtidos através do ensaio de análise térmica diferencial.

Na figura 1 do apêndice II, verifica-se que o máximo teor de soluto ocorre na interface sólido/líquido e seu valor é dado por  $C_0/k$ , onde  $C_0$  é o teor de soluto da liga e  $k$  é o coeficiente de distribuição de soluto. No caso do vanádio, nas ligas estudadas, tem-se:

i)  $1,0 \leq C_0 \leq 2,5$

ii) A partir dos dados de microanálise do líquido residual ao longo da solidificação do aço M2, publicados por Fredriksson na referência 39, é possível estimar o valor de  $k$  para o vanádio: tomando-se os seus teores na fase líquida no início da formação da ferrita e no início da reação peritética, obtém-se  $k \cong 0,8$ .

iii) De i e ii acima, resulta:  $1,2 \leq C_0/k \leq 3,0$ . Para este intervalo de variação do teor de vanádio, não se verificou variação da temperatura liquidus.

Conclusão: na solidificação das ligas estudadas, à variação do teor de vanádio na região do líquido adjacente à sua interface com a ferrita não corresponde variação da temperatura liquidus na mesma região, o que evita a formação de super-resfriamento constitucional decorrente da segregação de vanádio; conseqüentemente, a variação do teor de vanádio da liga não promove variação do espaçamento interdendrítico. O contrário ocorreu com a variação do teor de carbono.

A explicação dos efeitos do carbono e do vanádio sobre o espaçamento interdendrítico baseada no conceito de super-resfriamento constitucional foi contestada por Mortensen e Kattamis<sup>98</sup>. Segundo eles, o espaçamento interdendrítico medido à temperatura ambiente é principalmente determinado pela ocorrência dos fenômenos de engrossamento e coalescimento de braços de dendrita. O efeito destes fenômenos sobre o espaçamento interdendrítico depende da concentração de soluto (menor a velocidade de engrossamento quanto maior o teor de soluto), da difusividade do soluto na fase líquida e da velocidade de resfriamento. Para velocidades de resfriamento elevadas, apenas o carbono, por possuir maior difusividade que o vanádio, exerce influência sobre o espaçamento interdendrítico<sup>98</sup>.

Embora deva ser reconhecida a validade geral desta argumentação, resultados experimentais obtidos por pesquisadores do Jernkontoret (detalhados na Introdução) mostram que, no aço M2, a ocorrência daqueles fenômenos não é significativa.

O efeito de variáveis constitucionais sobre o espaçamento interdendrítico pode ser traduzido, ainda, pelo seu efeito sobre o valor do parâmetro  $\underline{A}$  da equação  $EI = AxR^b$ <sup>42,99</sup>. No presente caso, o gráfico da figura 50 mostra que a influência do teor

de carbono sobre o valor de  $\underline{A}$  é superior à influência do teor de vanádio, que, inclusive, é muito pequena.

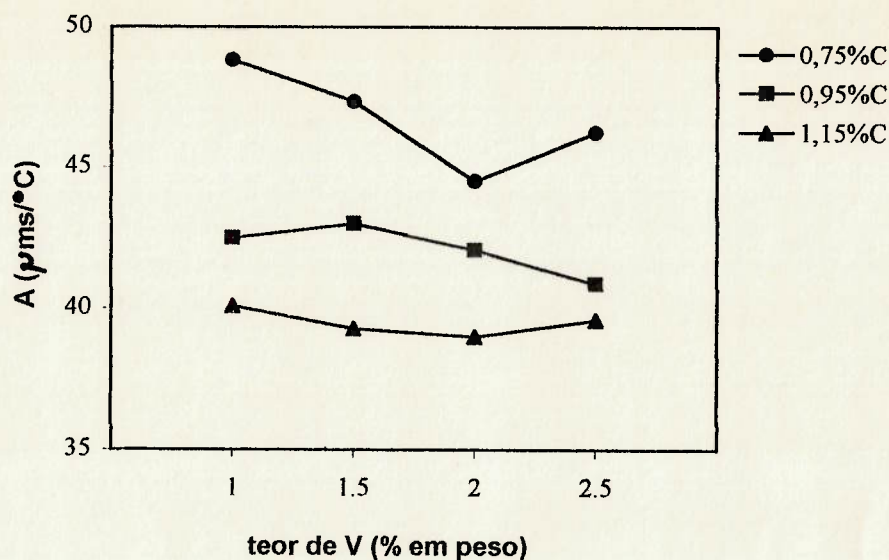


Figura 50- Variação do parâmetro  $\underline{A}$  com os teores de vanádio e carbono.

É interessante notar que o parâmetro  $\underline{A}$  está ligado ao conceito de super-resfriamento constitucional. A literatura mostra que, para uma dada liga binária<sup>53,100</sup> ou ternária<sup>99</sup>, o parâmetro  $\underline{A}$  é inversamente proporcional a:

$$[m C (k-1)]^{1/3} \quad \text{onde:}$$

$m$  = inclinação da linha liquidus;

$C$  = teor de soluto da liga;

$k$  = coeficiente de distribuição de soluto.

Comparando esta expressão com o critério de super-resfriamento constitucional mostrado no apêndice II, é possível verificar que ao aumento de  $mC(k-1)$  correspondem o aumento do  $\overset{\gamma}{\text{super-resfriamento}} \text{ constitucional}$  e a diminuição de  $\underline{A}$ , ambos responsáveis pela diminuição do espaçamento interdendrítico.

Okamoto e co-autores obtiveram resultados semelhantes trabalhando com ligas Fe-Cr-C<sup>99</sup>, nas quais o espaçamento interdendrítico foi mais sensível à variação do teor de carbono. Os autores mostraram que este comportamento foi determinado pelos efeitos dos elementos cromo e carbono sobre o valor de  $mC(k-1)$  (praticamente inexistente no caso do cromo).

A diminuição da influência do teor de carbono sobre o espaçamento interdendrítico com o aumento da velocidade de resfriamento também pode ser explicada com base no critério mostrado no apêndice II. A figura 3 deste apêndice mostra, esquematicamente, que a intensidade do super-resfriamento constitucional diminui com o aumento do gradiente térmico, assim como, em consequência, o seu efeito sobre a microestrutura. Os corpos-de-prova obtidos através do ensaio de análise térmica diferencial, que representam a menor velocidade de resfriamento estudada, foram solidificados sob um gradiente térmico muito inferior aos gradientes vigentes nos corpos-de-prova solidificados sob 1,5 e 15°C/s (as características físicas daquele ensaio, principalmente a pequena dimensão do corpo-de-prova em relação ao meio em que está imerso, propiciam a existência de um gradiente térmico baixo ao longo da solidificação). Desta forma, o efeito do teor de carbono sobre o espaçamento interdendrítico foi maior nos corpos-de-prova solidificados sob 0,15°C/s.

A tabela XXVII apresenta os parâmetros  $\underline{A}$  e  $\underline{b}$  da literatura e os obtidos neste trabalho, correlacionando-os com o teor de carbono.

A figura 51 mostra curvas  $\underline{EI}$  versus  $dT/dt$  obtidas com a aplicação, na equação  $EI = AxR^b$ , dos valores dos parâmetros  $\underline{A}$  e  $\underline{b}$  da tabela XXVII. Os resultados obtidos neste trabalho, particularmente os referentes às ligas com 0,95%C, estão mais próximos dos obtidos por Fischmeister<sup>42</sup>, daí a ausência das curvas referentes aos dados de Gunji<sup>45</sup> e do Jernkontoret<sup>41</sup>, facilitando a visualização da figura.

Tabela XXVII- Parâmetros  $\underline{A}$  e  $\underline{b}$ , da equação  $EI = AxR^b$ , obtidos neste trabalho e mostrados na literatura.

autor	teor de C (% em peso)	A ( $\mu\text{ms/K}$ )	b
Gunji (45)	0,88	32	-0,28
Jernkontoret (41)	0,88	35,7	-0,35
Fischmeister (42)	0,81	43	-0,38 < b < -0,34
este trabalho	0,75	47,2	-0,32
	0,95	42,1	-0,32
	1,15	39,6	-0,29

Fischmeister e colaboradores afirmaram que valores de espaçamento interdendrítico obtidos através de medições em direções aleatórias em relação à direção de crescimento das dendritas, como é o caso do presente trabalho, tendem a ser superestimados. É possível que isto tenha ocorrido, pois os valores obtidos neste trabalho para um teor de carbono de 0,95% estiveram mais próximos dos de Fischmeister, que se referem a um teor de carbono de 0,81% (lembrando que a um teor de carbono menor corresponde um espaçamento interdendrítico maior). Observe-se, da mesma forma, que a regressão referente ao teor de carbono de 1,15% está mais próxima da obtida por Gunji ( $C = 0,88\%$ ), que empregou solidificação direcional.

Não se dispõe de dados acerca da metodologia empregada pelo grupo do Jernkontoret.



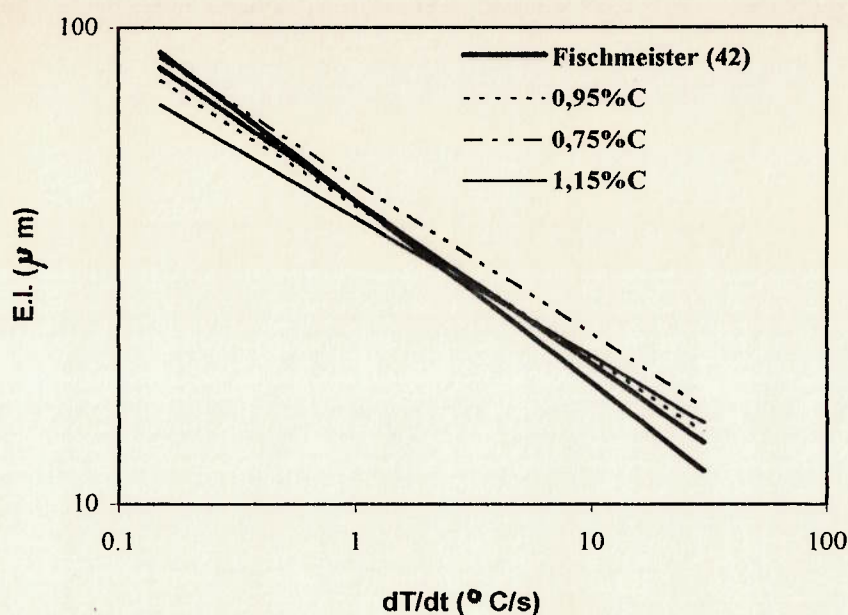


Figura 51- Comparação entre as curvas EI versus dT/dt obtidas por Fischmeister (0,81%C)<sup>42</sup> e as obtidas neste trabalho para cada teor de carbono investigado.

### 5.1.2. Classificação morfológica dos eutéticos

Neste item, objetiva-se classificar as morfologias dos eutéticos  $M_2C$ ,  $M_6C$  e  $MC$  de acordo com os critérios mais amplamente aceitos atualmente<sup>101</sup>, que são aqueles estabelecidos por Crocker e co-autores em trabalho clássico sobre caracterização de estruturas eutéticas<sup>102</sup>. Resumidamente, este trabalho subdivide e classifica as estruturas eutéticas da seguinte maneira:

- 1) Eutéticos normais (“regular eutectics”): ambas as fases não-facetadas
  - lamelar
  - bastonete
- 2) Eutéticos anormais (“anomalous eutectics”): uma fase facetada e outra não-facetada
 

-irregular	-regular-complexa
-lamelar interrompida	-escrita chinesa
-fibrosa	-quase-regular

A classificação das morfologias dos eutéticos segundo a terminologia definida neste trabalho atende a dois objetivos, principalmente quanto ao eutético  $M_2C$ : i) uniformizar e sistematizar a nomenclatura aplicada aos eutéticos presentes na microestrutura do aço M2 (tabela IX da Introdução); ii) auxiliar a compreensão das mudanças de morfologia observadas experimentalmente, inclusive através de analogias com sistemas eutéticos anormais (facetado/não-facetado) mais conhecidos.

#### a) Eutético $M_2C$

A morfologia do eutético  $M_2C$  mostrada nas figuras 33, 34 e 38, genericamente denominada tipo 1 ao longo da apresentação dos resultados, é muito similar à morfologia do eutético de ligas Al-Si não-modificadas e solidificadas sob baixa velocidade de resfriamento (1 a 10 °C/s). A figura 52 mostra a microestrutura de uma liga Al-7%Si não-modificada solidificada em molde de areia. Esta morfologia do eutético Al-Si é classificada como irregular (“irregular flake”) <sup>101</sup>.

Nas micrografias obtidas em microscópio ótico, tanto o carboneto  $M_2C$  quanto a fase silício possuem morfologia acicular e dispõem-se em grupos sob a forma de feixes divergentes (esta configuração é responsável por algumas das nomenclaturas comumente utilizadas na descrição desta morfologia do carboneto  $M_2C$ , como “tipo leque” e “tipo pena”). Além disto, observa-se, em ambos os eutéticos, que a interface com a dendrita primária não é uniforme e os limites da “poça eutética” não são claramente definidos, sugerindo um acoplamento imperfeito entre as fases do eutético. De fato, à semelhança do que ocorre com o silício em relação ao alumínio <sup>103</sup>, o carboneto  $M_2C$  deve crescer com um certo avanço em relação à austenita, conforme sugere a micrografia da figura 53.



Figura 52- Microestrutura de uma liga Al-7%Si não-modificada solidificada em molde de areia. As agulhas escuras constituem a fase Si do eutético. Sem ataque. 200X.

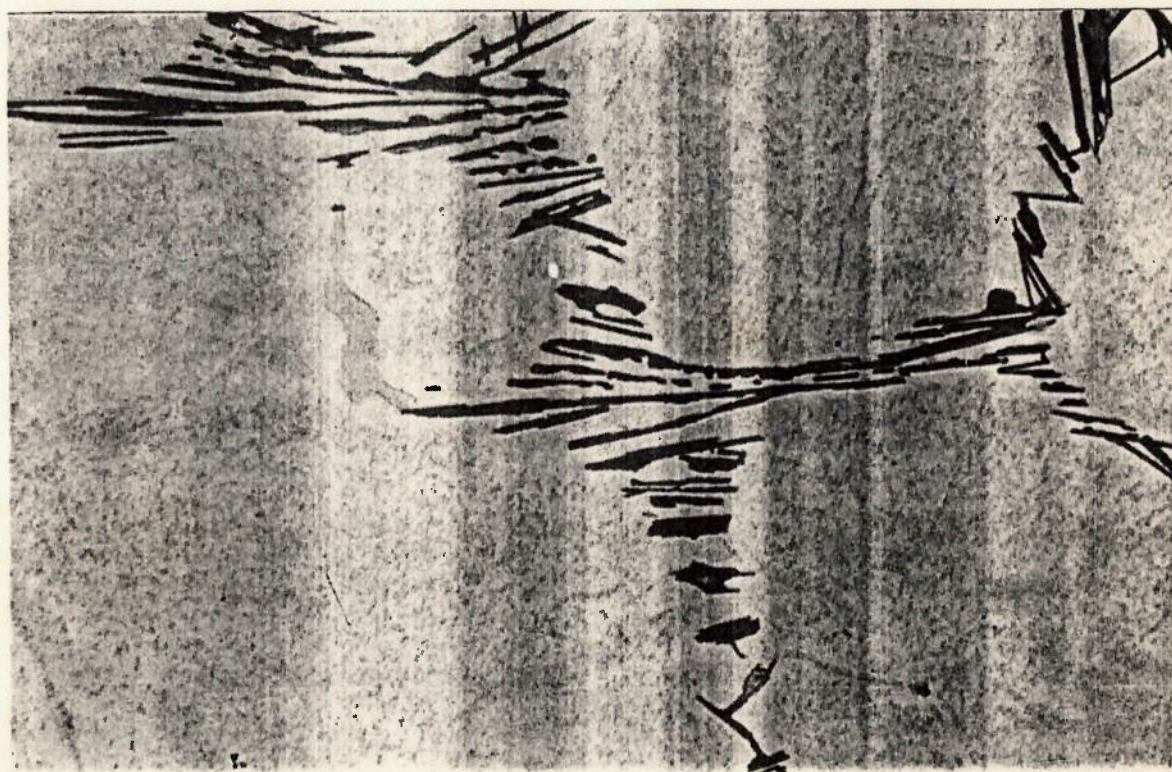


Figura 53- Eutético M<sub>2</sub>C tipo 1 na liga 95-25 solidificada sob 1,5°C/s. Ataque: KOH + K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> a quente. 2000X.

Somente com grande aumento é possível distinguir os limites do eutético  $M_2C$ : na microestrutura da figura 53, observa-se que existem, ao redor dos carbonetos  $M_2C$ , regiões praticamente isentas da precipitação de carbonetos secundários, ao contrário das regiões mais afastadas dos carbonetos; é provável que aquelas regiões refiram-se à austenita do eutético  $M_2C$ , que, por solidificarem juntamente com este carboneto, são pobres em elementos de liga e, portanto, não possuem potencial suficiente para a precipitação de carbonetos secundários durante o resfriamento no estado sólido (ao contrário das regiões que se referem às dendritas de austenita, mais afastadas dos carbonetos).

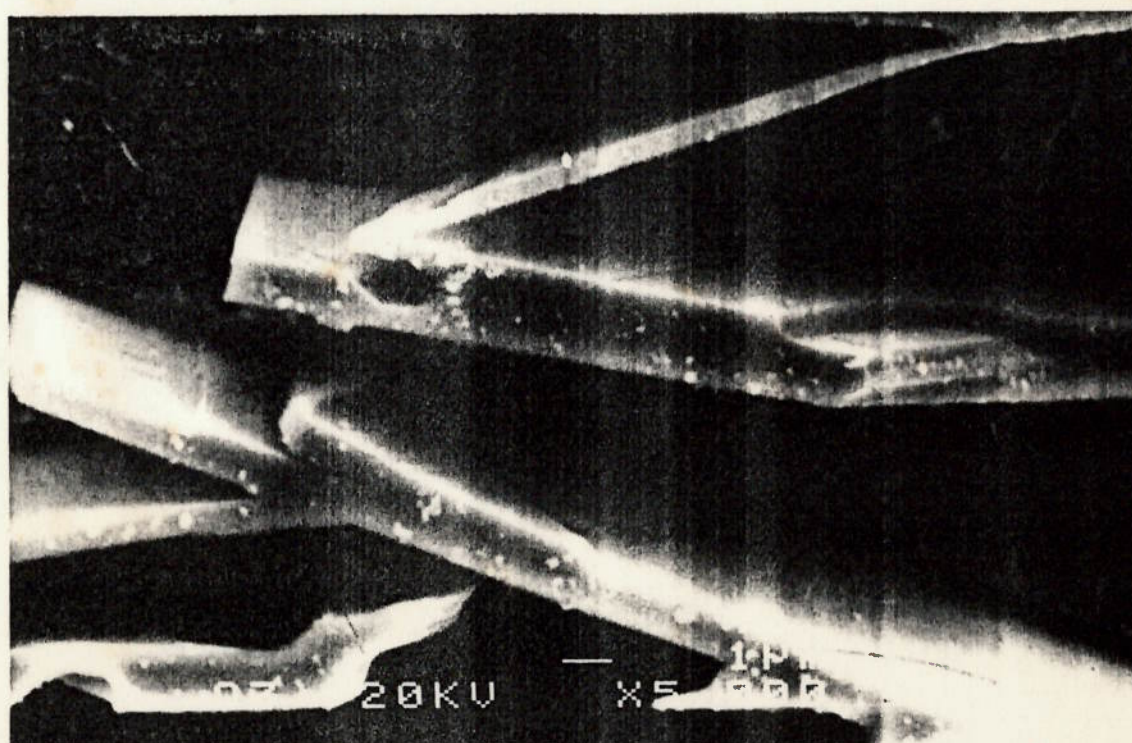
Nas micrografias obtidas a partir de amostras submetidas a ataque profundo e observadas em MEV, outras semelhanças entre o silício e o carboneto  $M_2C$  tipo 1 podem ser constatadas:

- i) O carboneto do eutético  $M_2C$  tipo 1 possui morfologia de plaqueta (figura 34). Esta morfologia decorre de uma elevada anisotropia de crescimento: a velocidade de crescimento na direção normal à superfície maior do carboneto é muito inferior à velocidade de crescimento nas outras direções.
- ii) As figuras 34 e 54 mostram a ocorrência de ramificações neste carboneto. Verifica-se que as ramificações ocorrem com elevada frequência e segundo diversas direções, o que permite que elas se transformem em extensões das placas “originais” (figura 54a) ou simples conexões entre placas “originais” adjacentes (figura 54b). No caso do eutético Al-Si, afirma-se que, através destas ramificações, o sistema ajusta a distância de difusão entre as duas fases do eutético, mantendo aproximadamente constante o espaçamento entre as plaquetas de silício <sup>103</sup>. Além disto, a ramificação é um mecanismo “utilizado” pela fase facetada para manter o avanço em relação à fase não-

facetada, pois o crescimento desta última pode sobrepujar o da fase facetada em decorrência da sua maior fração volumétrica (fenômeno denominado “overgrowth”) <sup>104</sup>.



A



B

Figura 54- Eutético  $M_2C$  tipo 1 com o carboneto  $M_2C$  apresentando ramificações que se transformam em extensões das placas “originais” (a) ou simples conexões entre placas “originais” adjacentes (b). MEV.

iii) A figura 55 mostra a extremidade de uma plaqueta de  $M_2C$  no eutético tipo 1 na qual pode ser observada uma subestrutura similar a planos de macla formando reentrâncias paralelas. A micrografia sugere, ainda, que as ramificações citadas em (ii) podem ter origem nestas reentrâncias. No eutético Al-Si, características microestruturais idênticas encontradas na fase silício com morfologia irregular são as responsáveis pelo seu crescimento à frente da fase alumínio<sup>103</sup>.

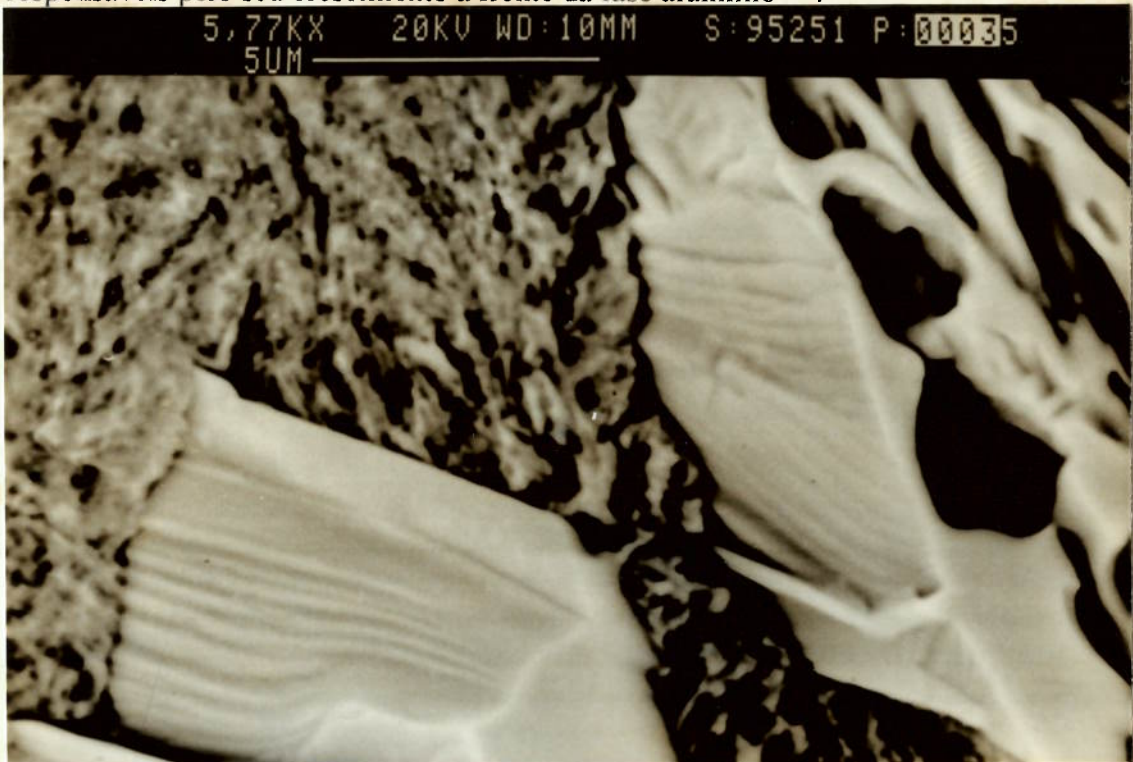


Figura 55- Plaquetas de carboneto  $M_2C$  no eutético tipo 1 contendo uma subestrutura similar a planos de macla formando reentrâncias paralelas. Liga 95-25 solidificada sob  $1,5^\circ\text{C/s}$ . MEV.

A presença de maclas no carboneto do eutético  $M_2C$  tipo 1 foi citada por Taran e colaboradores<sup>57</sup>, que as caracterizaram de maneira incipiente (figura 20).

Com o intuito de verificar indicações adicionais da existência de maclas neste carboneto, foram analisados, em MET, carbonetos extraídos quimicamente da liga 95-20 solidificada sob  $1,5^\circ\text{C/s}$ . A figura 56 mostra a figura de difração e respectiva

indexação, bem como a imagem em campo claro de uma plaqueta de carboneto (feixe de elétrons incidindo sobre a maior superfície do carboneto). A ocorrência de difração dupla (“spots” duplos na figura de difração) constitui-se numa indicação da presença de maclas, tanto mais pelo fato de continuar ocorrendo mesmo após a amostra ter sofrido rotação em relação ao feixe de elétrons (ângulo de incidência entre  $-7^\circ$  e  $+7^\circ$ ).

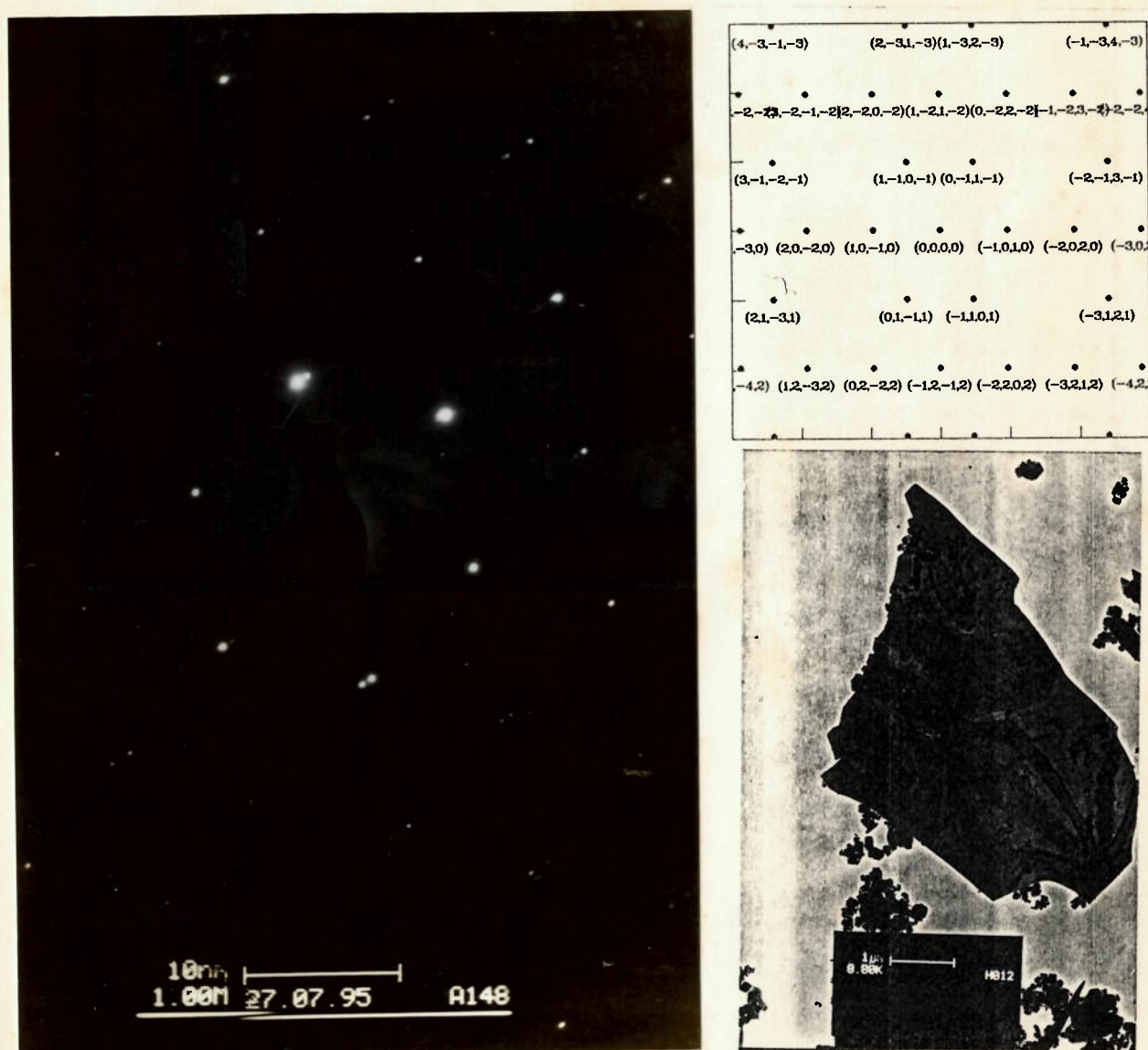


Figura 56- Figura de difração (e respectiva indexação) e imagem de campo claro de uma plaqueta de carboneto  $M_2C$  do eutético tipo1. MET.

As características morfológicas observadas no eutético  $M_2C$  até aqui denominado tipo 1 são típicas de um eutético **irregular** e possibilitam sugerir um modelo do seu modo de crescimento, contestando as propostas anteriores de Fredriksson<sup>37</sup> e Peidao<sup>61</sup>.

As diversas plaquetas do carboneto  $M_2C$  observadas numa mesma célula eutética originam-se de um único evento de nucleação; à medida que o eutético cresce, o carboneto, que é a fase em avanço, sofre ramificações que crescem em diferentes direções, divergindo em diversos graus em relação à “plaqueta original”. O processo de ramificação pode, ainda, dar origem a segmentos de plaqueta que apenas estabelecem uma ligação entre plaquetas adjacentes, conforme mostra a figura 54 (Fredriksson interpretou estes segmentos como resultantes de crescimento lateral das plaquetas maiores, processo que caracteriza o eutético quase-regular Fe-Fe<sub>3</sub>C).

É bastante provável que através do mecanismo de formação de reentrâncias por maclação, aliado ao de ramificação, o carboneto  $M_2C$  mantenha o avanço em relação à austenita.

A morfologia do eutético  $M_2C$  mostrada nas figuras 30, 31, 35 e 44, genericamente denominada tipo 2 ao longo da apresentação dos resultados, não pode ser classificada como lamelar ou tipo bastonete, conforme ocorre na grande maioria dos trabalhos sobre este eutético (vide tabela IX). Segundo definição de Crocker e co-autores<sup>104</sup>, um eutético lamelar (ou do tipo bastonete) é composto de um arranjo de placas (ou bastonetes) regularmente dispostas ao longo de grandes distâncias. No eutético  $M_2C$  tipo 2, as placas de carboneto não compõem um arranjo regular, exceto em pequenas regiões de algumas poças eutéticas, caracterizando, ainda segundo definição de Crocker, um eutético **regular-complexo**.



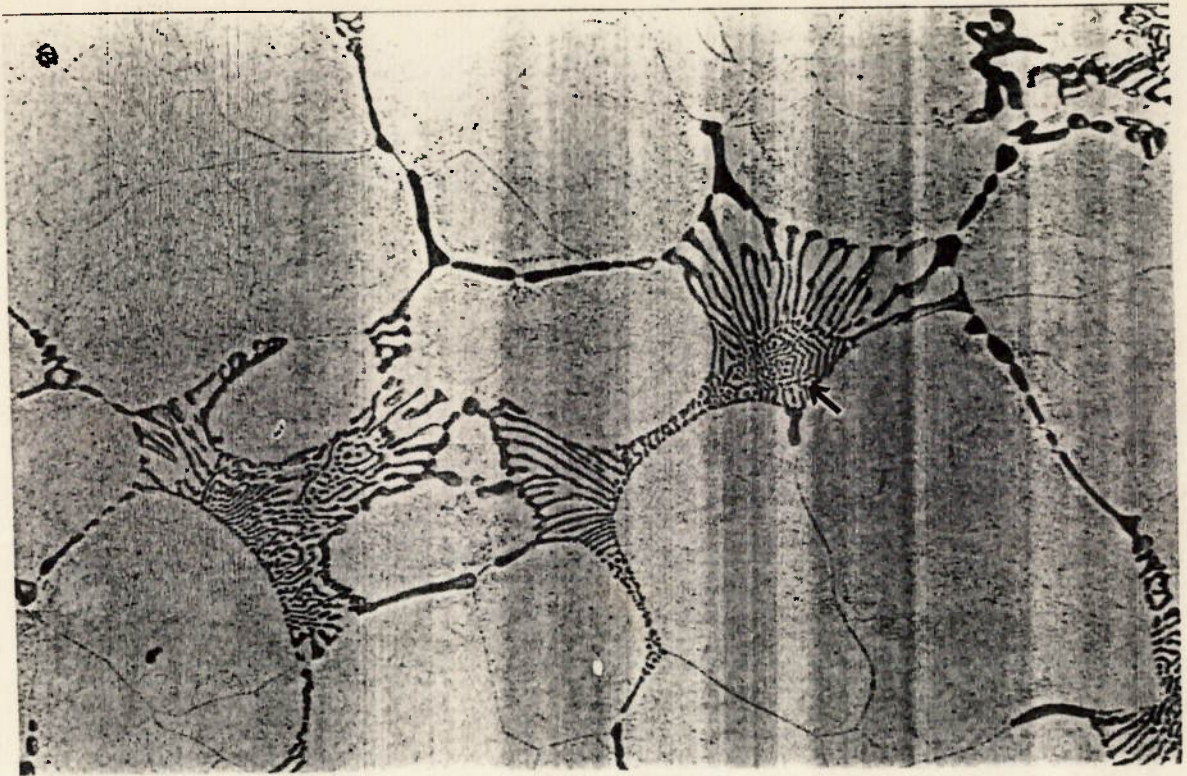
A observação mais detalhada desta morfologia do eutético  $M_2C$  conduz a resultados interessantes, que reforçam as suas características de eutético regular-complexo.

As micrografias da figura 57, bem como as regiões destacadas por setas nas micrografias da figura 30, apresentam aspectos indicando uma tendência para o crescimento em espiral, à semelhança do que a literatura mostra para outros eutéticos, como Zn-MgZn<sub>2</sub><sup>88,105</sup>, Al-UAl<sub>4</sub><sup>88</sup>, Al-ThAl<sub>3</sub><sup>88</sup> e Al-Mg<sub>2</sub>Si<sup>106,107</sup>.

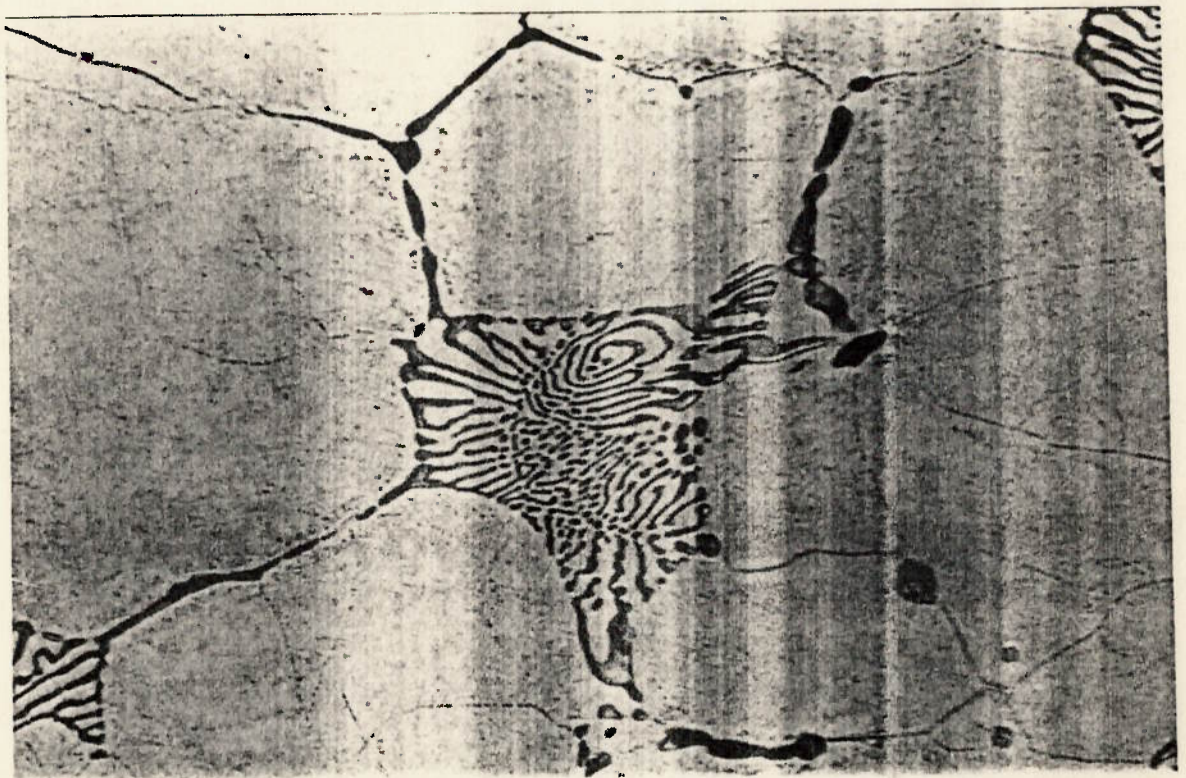
Ambrózio verificou que as espirais do eutético Zn-MgZn<sub>2</sub> sofrem degenerescência quando próximas da fase Zn pró-eutética<sup>88</sup>. É provável que a ausência de espirais bem desenvolvidas do eutético  $M_2C$  seja conseqüência de fator semelhante, dadas a fração volumétrica relativamente pequena de eutético no aço M2 e a elevada ramificação da sua estrutura dendrítica (as poças eutéticas não possuem espaço físico suficiente para o pleno desenvolvimento da morfologia espiral).

O crescimento de um eutético facetado/não-facetado com morfologia espiral decorre da combinação de dois fatores: i) a fase facetada pró-eutética cresce, a partir do líquido, sob a forma de cristais em forma de pirâmide vazada, ou funil (“hopper crystals”)<sup>88,106</sup>; ii) no eutético, a fase facetada cresce em avanço em relação à fase não-facetada, impondo o seu modo de crescimento<sup>88</sup>.

Com o objetivo de comprovar os indícios de crescimento em espiral do eutético  $M_2C$ , sintetizou-se uma liga eutética  $\gamma$ -  $M_2C$  com a composição química do eutético “congelado” da liga 95-10, conforme procedimento descrito no capítulo Materiais e Métodos. Embora não tenha sido obtida uma liga com microestrutura totalmente constituída do eutético  $\gamma$ -  $M_2C$  (provavelmente porque este sistema possui uma zona de crescimento acoplado bastante deslocada em relação à composição eutética), a fração



(a)



(b)

Figura 57- Eutético  $M_2C$  com tendência para o crescimento em espiral. Liga 95-10-40Sb solidificada sob  $1,5^\circ C/s$ . Ataque:  $Cr_2O_3$  eletrolítico. (a) 1250X. (b) 1600X.

deste eutético na liga obtida foi suficientemente elevada para caracterizar a morfologia de espiral.

A figura 58 mostra micrografias ótica e eletrônica de varredura do eutético  $\gamma$ - $M_2C$ , caracterizando aquela morfologia e sugerindo, na imagem de MEV, o crescimento do carboneto em forma de funil (“hopper crystal”).

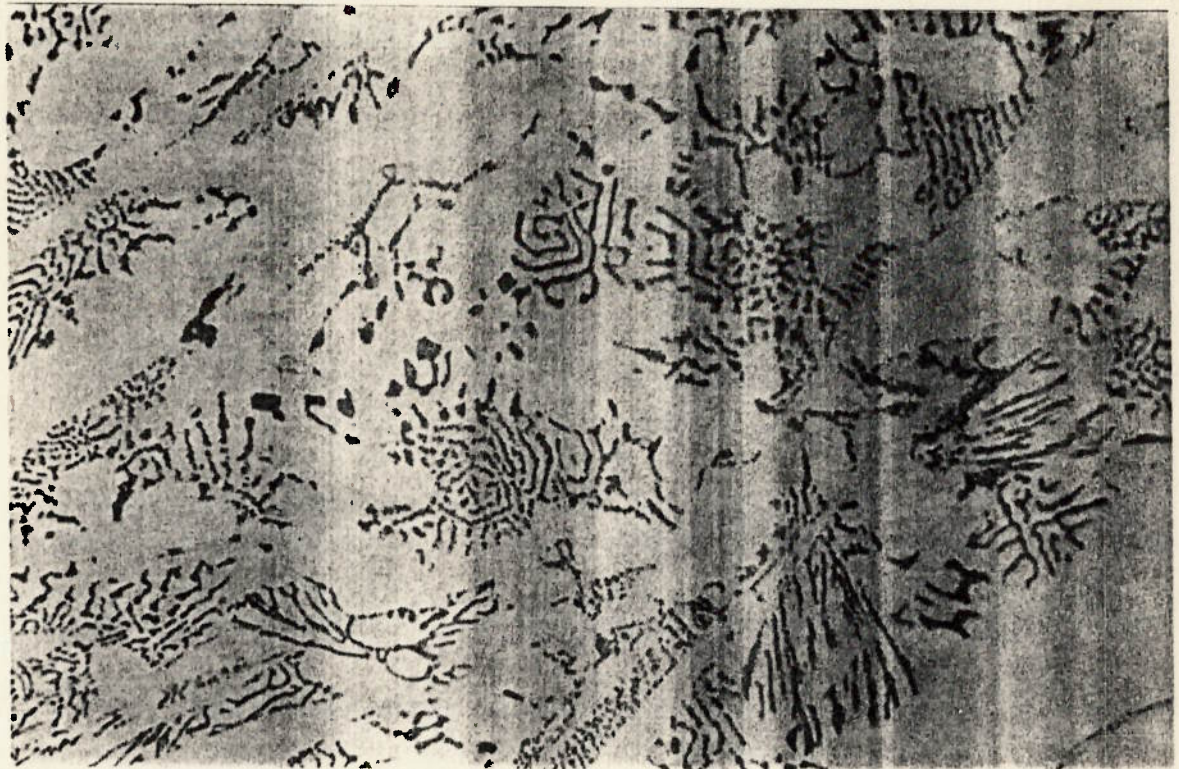


Figura 58a- Crescimento em espiral do eutético  $\gamma$ - $M_2C$  na “liga eutética” sintetizada. Ataque:  $KOH + K_3Fe(CN)_6$  a quente. 2000X.

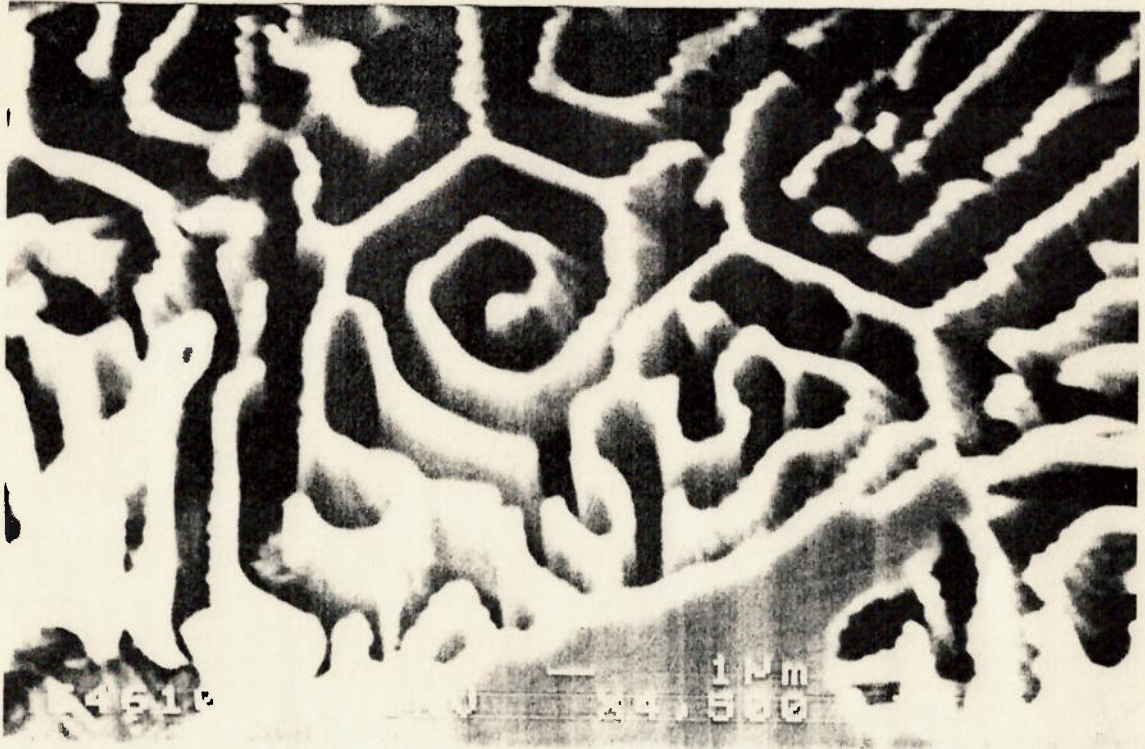


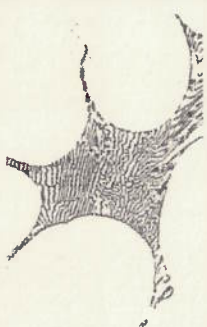



Figura 58b- Crescimento em espiral do eutético  $\gamma\text{-M}_2\text{C}$  na “liga eutética” sintetizada. MEV.

A partir das considerações anteriores, tem-se a proposição de uma nova terminologia para as morfologias apresentadas pelo eutético  $\text{M}_2\text{C}$  no aço M2. A tabela XXVIII, na qual esta terminologia é associada às respectivas morfologias, complementando a tabela IX (Introdução), é apresentada como um quadro-resumo das considerações acerca das morfologias do eutético  $\text{M}_2\text{C}$ .

Tabela XXVIII- Morfologias do eutético  $M_2C$  e respectivas terminologias (literatura e proposição deste trabalho).

micr. ótico	MEV	tipo	terminologia (literatura)	terminologia proposta
		1	tipo pena tipo leque lamelar tipo placa	eutético irregular
		2	lamelar tipo bastonete ("rod-like") tipo bastonete ("spindle")	eutético regular-complexo

### Eutético $M_6C$

O eutético  $M_6C$  é caracteristicamente um eutético regular-complexo, uma vez que a regularidade do arranjo de placas que o compõem é de curta distância. Na primeira série de experiências, este eutético esteve presente somente nas ligas com 1%V solidificadas sob  $0,15^\circ\text{C/s}$  e não sofreu alteração morfológica em função da variação do teor de carbono.

### Eutético MC

Identificaram-se três tipos do eutético MC nas microestruturas obtidas na primeira série de experiências, caracterizados a partir das morfologias apresentadas

pelo carboneto MC, a saber: partícula idiomórfica (figura 33), pétala (figura 38) e colônia eutética (figura 37).

No primeiro caso, o eutético MC é do tipo divorciado, não apresentando qualquer indício de cooperação entre austenita e carboneto. Apesar de a terminologia proposta por Crocker não contemplar eutéticos divorciados, a simples identificação como um eutético do tipo divorciado garante o cumprimento dos objetivos desta abordagem. Fredriksson e Nica observaram este tipo de eutético MC e, embora não o tenham caracterizado metalograficamente, também entenderam tratar-se de um eutético divorciado<sup>39</sup>.

As outras duas morfologias do eutético MC apresentam características de eutético cooperativo, sendo possível identificar um crescente grau de cooperação entre a austenita e o carboneto MC no sentido da morfologia tipo pétala para a morfologia colônia eutética. A figura 38 ilustra o caso no qual a austenita do eutético MC forma uma espécie de envoltório em torno do carboneto MC tipo pétala (o fato de o eutético MC estar completamente circundado pelo eutético  $M_2C$  e, assim, praticamente isolado das dendritas pró-eutéticas, ressalta a formação descrita). Na micrografia da figura 59, a região referente à austenita do eutético pode ser distinguida da região de austenita pró-eutética em virtude de não apresentar precipitação de carbonetos secundários, ao contrário do que ocorre com esta última.

É provável que austenita e carboneto tenham, inicialmente, crescido com um certo grau de cooperação, embora com o carboneto, que é a fase facetada, em avanço; em algum instante, porém, a austenita conseguiu, possivelmente em função de sua maior fração volumétrica no eutético, sobrepujar o carboneto (“overgrowth”) e fechar o halo em torno do mesmo, tal como ocorre em eutéticos divorciados. Esta morfologia do

eutético MC é similar à do eutético austenita/grafita vermicular nos momentos iniciais do seu crescimento<sup>108</sup>, devendo ser classificado como um **eutético irregular**.

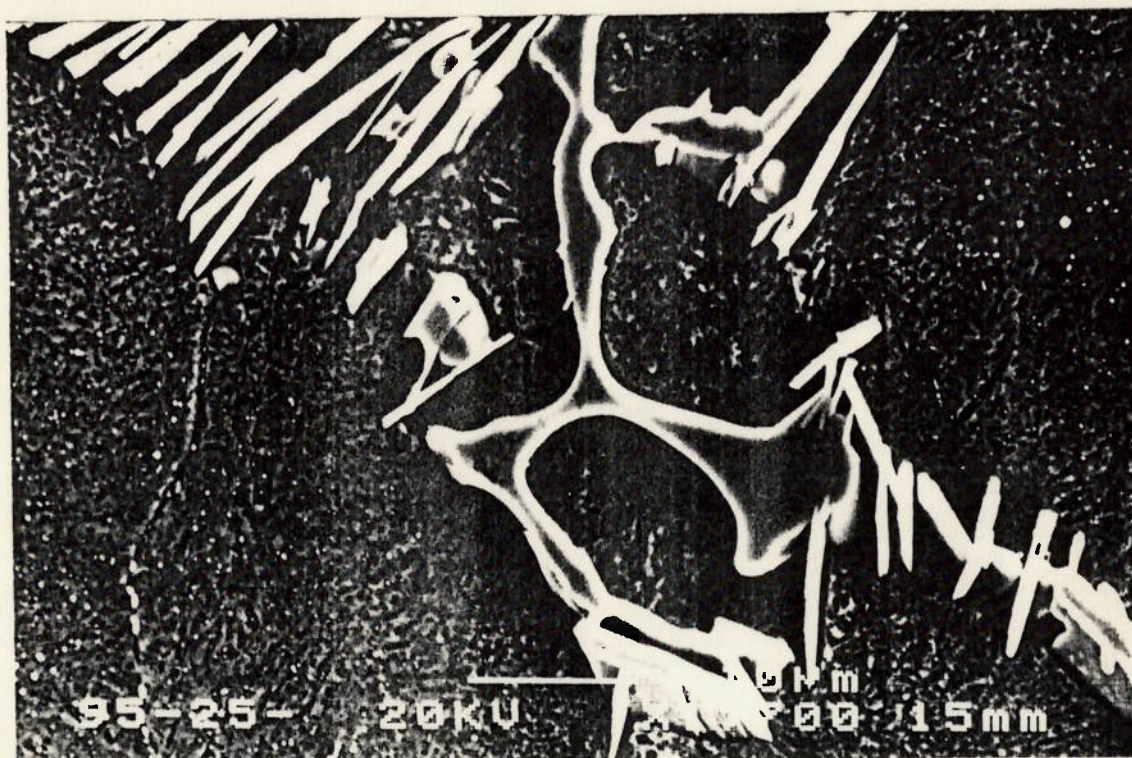
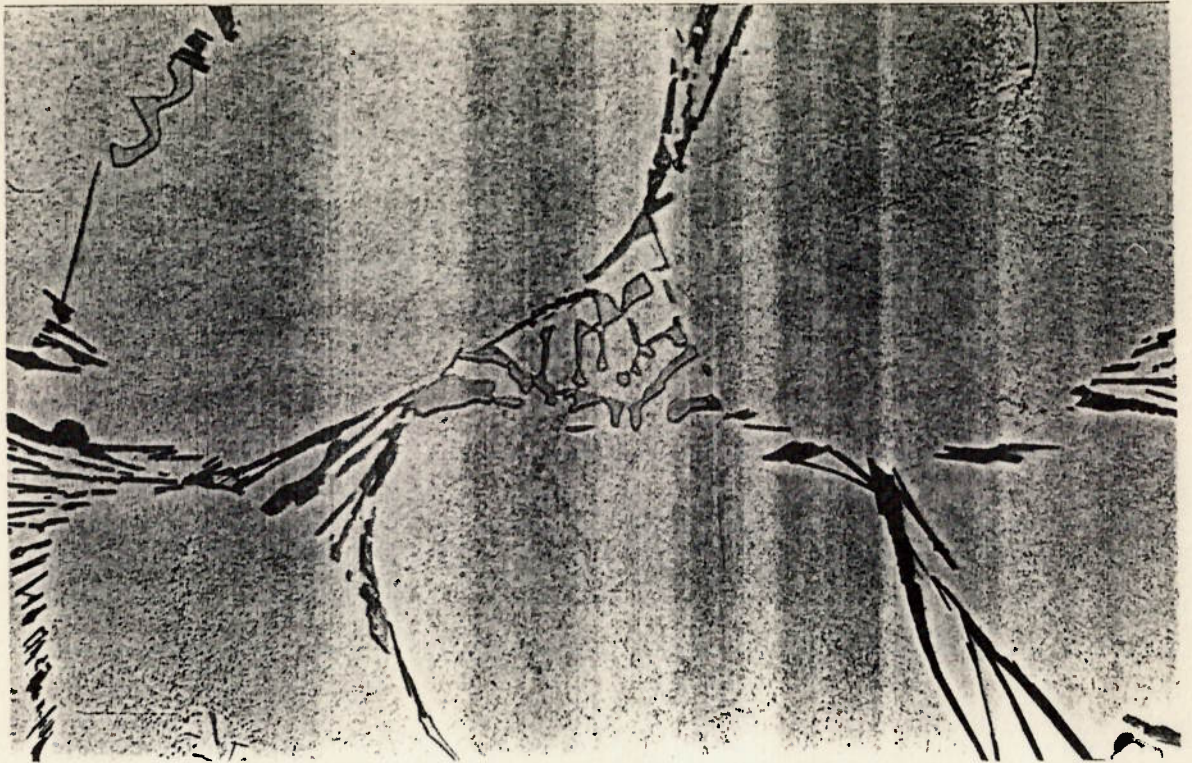
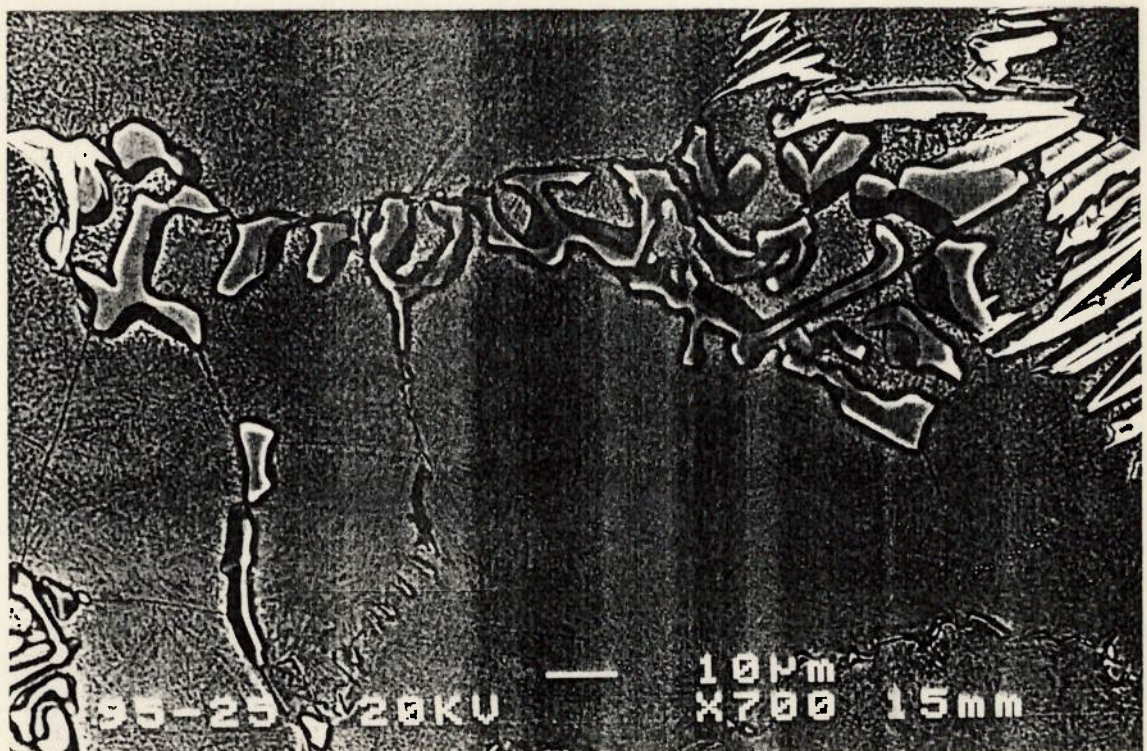


Figura 59- Eutético MC com carboneto MC tipo pétala na liga 95-25 solidificada sob 1,5°C/s. A região da matriz próxima ao carboneto MC não apresenta carbonetos secundários. MEV (elétrons retro-espalhados).

A formação do eutético MC com morfologia de colônia eutética pode ser entendida da mesma forma que a anterior, desconsiderada a formação do halo de austenita; com o aumento da fração volumétrica do carboneto MC no eutético, a austenita não consegue sobrepujá-lo. De fato, verifica-se que, neste tipo de eutético, o carboneto MC continua com morfologia de pétala, apresentando, porém, maior grau de ramificação (figura 60). Na observação em MEV, é possível constatar que estas ramificações são interconectadas, formando um único cristal.



(a)



(b)

Figura 60- Eutético MC regular-complexo (colônia eutética) na liga 95-25 solidificada sob  $0,15^{\circ}\text{C/s}$ . (a) Ataque:  $\text{KOH} + \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  a quente. 1000X. (b) MEV (elétrons retro-espalhados).



À semelhança do que ocorre com o eutético  $M_2C$ , este tipo de eutético MC recebeu, na literatura, denominações equivocadas, como normal <sup>39</sup> e lamelar <sup>86</sup> (tratando-se de um eutético anormal, o emprego destes termos é contraditório). A morfologia apresentada é do tipo **regular-complexa**, que evoluiu a partir de uma morfologia irregular e é tanto mais característica quanto mais ramificado for o carboneto MC do eutético, isto é, quanto maior a fração volumétrica deste carboneto no eutético. Formações semelhantes foram identificadas nos eutéticos CdSb-Cd <sup>104</sup> e Sb-Pb <sup>102</sup>.

A tabela XXIX apresenta um quadro-resumo das considerações acerca da morfologia do eutético MC, incluindo a terminologia proposta neste trabalho.

### *5.1.3. Interpretação das Curvas de Análise Térmica*

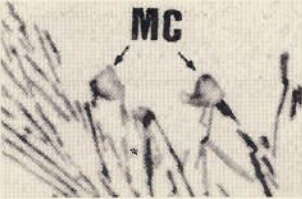
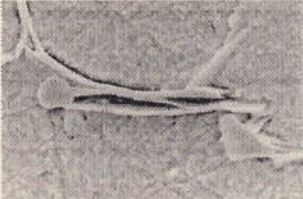




#### a) Análise térmica convencional

Nas curvas referentes à velocidade de resfriamento de  $15^\circ\text{C/s}$ , apenas a temperatura liquidus pode ser detectada. No ponto em que o termopar foi posicionado (figura 23), a extração de calor era suficientemente rápida para impedir que do calor liberado pelas reações peritética e eutéticas resultasse qualquer variação perceptível da velocidade de resfriamento.

Nas curvas referentes à velocidade de resfriamento de  $1,5^\circ\text{C/s}$ , detectaram-se três indicações de reação e as temperaturas liquidus, de início da reação peritética e de início da reação eutética puderam ser determinadas. Na temperatura de início da reação peritética, a curva apresenta apenas uma deflexão, enquanto nas demais, um patamar bem definido. No caso da temperatura de início da reação eutética, não é possível distinguir as temperaturas dos eutéticos  $M_2C$  e MC, provavelmente devido à pequena

fração volumétrica deste último; assim, o patamar deve indicar a formação do eutético  $M_2C$ .

Tabela XXIX- Morfologias do eutético MC e respectiva terminologia.

microscópio ótico	MEV	morfologia do carboneto MC	tipo de eutético MC
		idiomórfico	divorciado
		pétala	irregular
		pétala ramificada	regular- complexo

### b) Análise térmica diferencial

Esta técnica é mais sensível a variações térmicas do que a anterior e possibilitou a obtenção de curvas mais detalhadas. A reação de formação da ferrita primária, a reação peritética e a reação eutética foram discerníveis, bem como, em alguns casos, a reação de cada tipo de eutético formado.

A explanação da análise das curvas obtidas fica mais fácil e clara quando as ligas são subdivididas em dois grupos, de acordo com o teor de vanádio:  $V = 1,0\%$  e  $V \geq 1,5\%$ . Dentro de cada um destes grupos, as curvas apresentaram características similares, assim como ocorreu com as respectivas microestruturas.

As curvas de análise térmica diferencial obtidas na 1ª e na 2ª série de experiências estão no apêndice III.

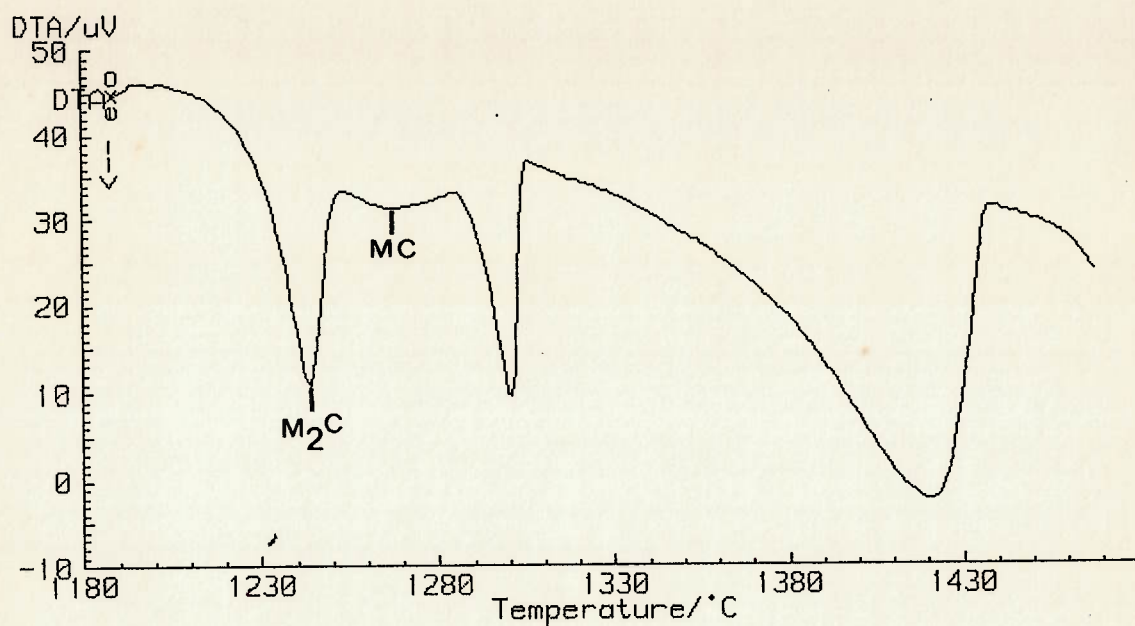
#### b.1) Ligas com $V \geq 1,5\%$

Nas curvas referentes às ligas com  $V \geq 1,5\%$ , as características importantes são:

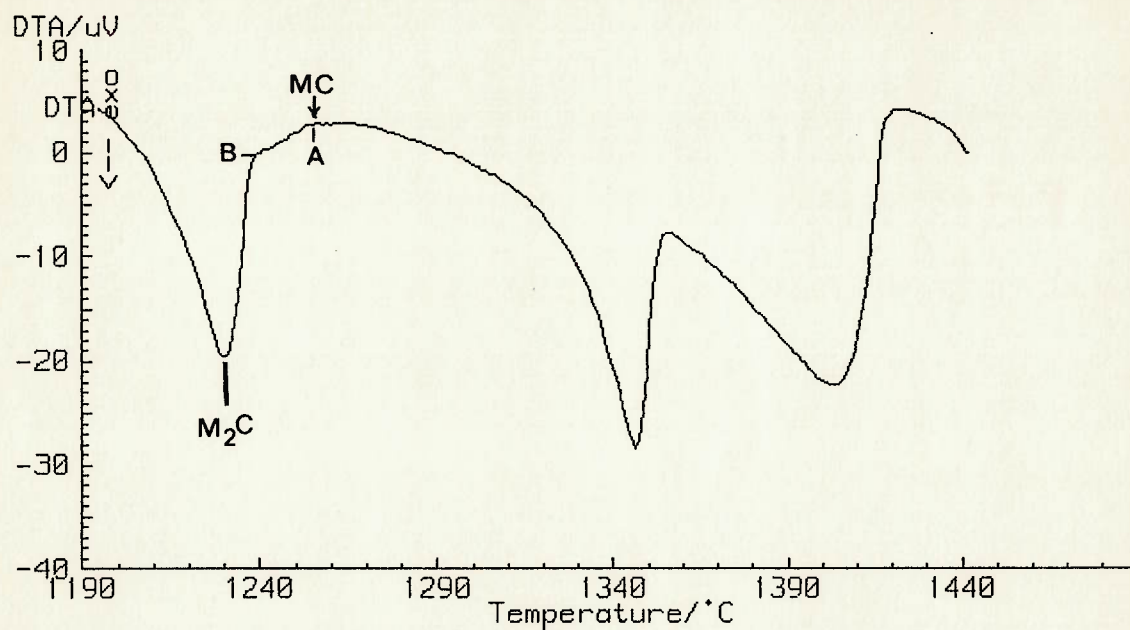
b.1.1) As indicações de formação dos eutéticos  $M_2C$  e  $MC$  são distinguíveis uma da outra, sendo que a do eutético  $MC$  ocorre à temperatura mais elevada.

Esta assertiva baseia-se em resultados de Fredriksson e Nica mostrando que o eutético  $MC$  é o primeiro a formar <sup>39</sup>, bem como nas próprias curvas obtidas, que mostram que a temperatura de início da primeira reação eutética é tanto maior quanto maior o teor de vanádio, dentro de cada conjunto de ligas com um mesmo teor de carbono. Adicionalmente, observa-se que a curva referente à liga 75-15 (apêndice III), na qual o eutético  $MC$  não se formou, apresenta apenas uma indicação de reação eutética.

A título de ilustração, as curvas referentes às ligas 75-25 e 95-15 são reproduzidas na figura 61, tendo assinaladas as indicações dos eutéticos  $M_2C$  e  $MC$ .



(a) Liga 75-25



(b) Liga 95-15

Figura 61- Curvas de análise térmica diferencial referentes às ligas 75-25 (a) e 95-15 (b). Na curva (b), os pontos A e B referem-se às temperaturas de início de formação dos eutéticos MC e  $M_2C$ , respectivamente.

No caso específico da liga 95-20-5N, a indicação de formação do eutético MC caracteriza-se por uma leve e contínua queda da micro-voltagem, somente justificável pela ocorrência de uma reação.

b.1.2) A indicação da formação isolada do eutético  $M_2C$  apresenta, no seu início, uma variação brusca de micro-voltagem.

Esta característica pode ser melhor avaliada quando comparada à das curvas referentes às ligas com 1,0%V; nestas curvas, o início da indicação de reação eutética apresenta uma variação mais progressiva de micro-voltagem, que se manifesta graficamente através de um maior raio de curvatura. As diferenças em termos microestruturais serão discutidas a seguir. Na figura 62, as curvas referentes às ligas 75-10 e 75-15 são reproduzidas, tendo ressaltadas as diferenças acima descritas.

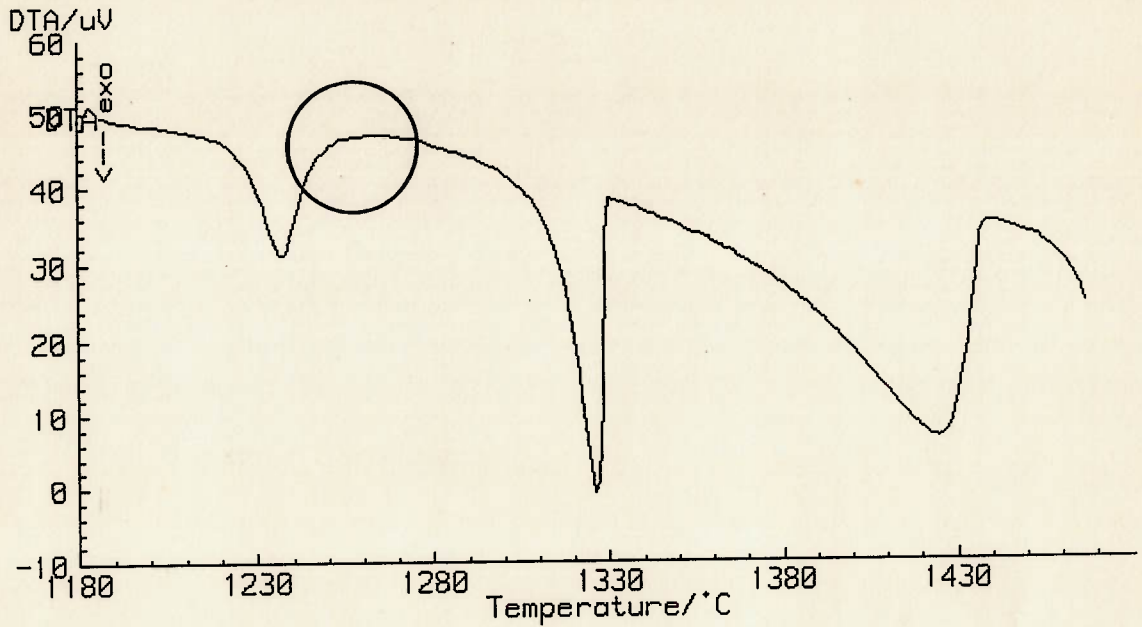
Nas curvas referentes a este grupo de ligas, o critério utilizado para determinar as temperaturas de início de formação dos eutéticos  $M_2C$  e MC foi o de tomar a temperatura correspondente ao início do desvio de micro-voltagem, conforme demonstram os pontos A e B na figura 61 e o ponto C na figura 62.

#### b.2) Ligas com 1,0%V

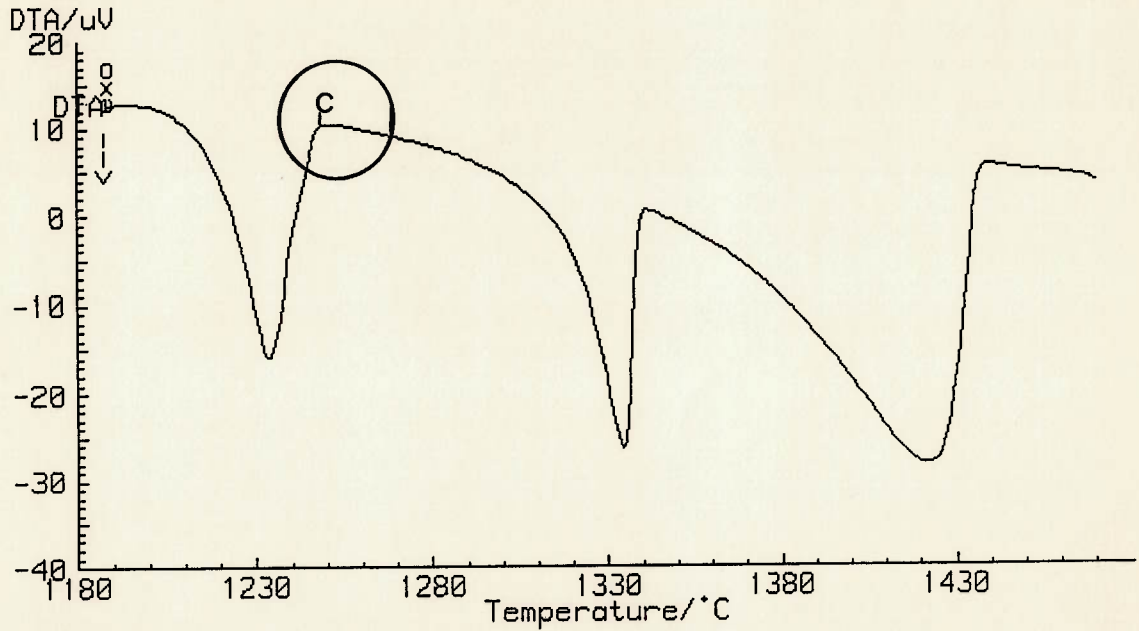
Nas curvas referentes às ligas com 1,0%V, observa-se que, apesar da formação dos eutéticos  $M_2C$ ,  $M_6C$  e MC, existe apenas uma indicação de reação eutética; isto é, as temperaturas de formação dos eutéticos são muito próximas e, sob a velocidade de resfriamento aplicada, não foi possível distinguir uma das outras.

No entanto, conforme ressaltado anteriormente, é possível detectar um detalhe importante: a variação de micro-voltagem ocorre, no início da indicação de reação, de forma progressiva,<sup>1</sup> ao contrário das indicações associadas à formação isolada do

eutético  $M_2C$  (e também das indicações associadas às reações peritética e de precipitação da ferrita primária).



(a) Liga 75-10



(b) Liga 75-15

Figura 62- Curvas de análise térmica diferencial referentes às ligas 75-10 (a) e 75-15(b). Observar a variação mais suave de micro-voltagem na indicação de reações eutéticas da curva (a). Na curva (b), o ponto c refere-se à temperatura de início de formação do eutético.

Sabendo que, nas ligas com 1,0%V solidificadas sob velocidades de resfriamento desta ordem de grandeza ( $0,15^{\circ}\text{C/s}$ ), a seqüência de formação dos eutéticos é  $\text{M}_6\text{C} \rightarrow \text{MC} \rightarrow \text{M}_2\text{C}$ <sup>39</sup> (resultado que será confirmado, de forma indireta, no próximo item deste capítulo), adotou-se o seguinte critério para a determinação das temperaturas de início de formação de cada eutético:

i) A temperatura de início de formação do eutético  $\text{M}_6\text{C}$  é a correspondente ao ponto de início do desvio de micro-voltagem (ponto **A** da figura 63)

ii) A temperatura de início de formação do eutético  $\text{M}_2\text{C}$  é a correspondente ao ponto em que o desvio de micro-voltagem torna-se linear (ponto **B** da figura 63); notar que, a partir deste ponto, o desvio apresenta um comportamento semelhante àquele característico da formação isolada do eutético  $\text{M}_2\text{C}$  nas curvas referentes às ligas com  $V \geq 1,5\%$ .

iii) A formação do eutético MC dá-se a partir, e em decorrência, da formação do eutético  $\text{M}_6\text{C}$  (esta afirmação será detalhadamente explicada no próximo item deste capítulo); assim, pode-se tomar como temperatura de início da sua formação a mesma estabelecida para o eutético  $\text{M}_6\text{C}$ , o que implica na aceitação de um certo nível de imprecisão que não prejudicará a análise dos resultados.

A figura 63 reproduz a curva referente à liga 95-10, ilustrando os critérios descritos.

O critério adotado para a determinação da temperatura de início de uma reação com base no ponto de início do desvio de micro-voltagem é descrito em norma ASTM e recebe o nome de *temperatura do primeiro desvio da linha base*<sup>109</sup>.

O critério aplicado na determinação da temperatura de início de formação do eutético  $\text{M}_2\text{C}$  nas curvas referentes às ligas com 1,0%V, embora não seja

explicitamente previsto em norma, é, na verdade, uma extensão do critério anterior para aquela situação específica.

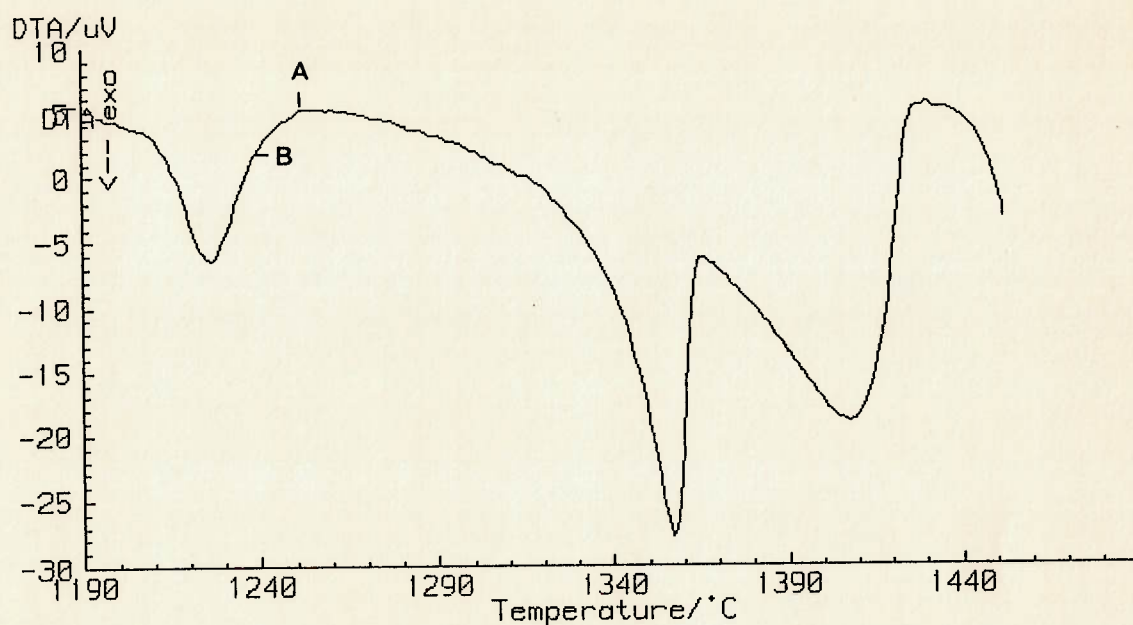


Figura 63- Curva de análise térmica diferencial referente à liga 95-10. O ponto A representa a temperatura de início de formação dos eutéticos  $M_6C$  e  $MC$ ; o ponto B, temperatura de início de formação do eutético  $M_2C$ .

#### 5.1.4. *Influência dos teores de C e V e da velocidade de resfriamento na formação dos eutéticos*

Na solidificação do aço rápido M2 sob as velocidades de resfriamento utilizadas neste trabalho, preponderaram as formações do eutético  $M_2C$  e, em menor escala, do eutético  $MC$ , conforme demonstraram os resultados experimentais. Assim, é natural que este tópico trate deste dois eutéticos, com ênfase para o eutético  $M_2C$ .



a) Eutéticos  $M_2C$  e  $M_6C$

A figura 64 mostra a relação entre os teores de C e V, a velocidade de resfriamento e a formação dos eutéticos  $M_6C$  e  $M_2C$ , incluindo as alterações morfológicas deste último.

No que diz respeito à morfologia do eutético  $M_2C$ , observam-se dois tipos de transição:

i) **Irregular (tipo 1) → regular-complexa (tipo 2)**, causada pelo aumento da velocidade de resfriamento.

Os resultados obtidos conduzem à conclusão de que esta transição resulta de um efeito cinético decorrente diretamente do aumento da velocidade de resfriamento; isto é, a transição não é resultante de variações de composição química do líquido eutético causadas pelo aumento da velocidade de resfriamento.

De fato, o aumento da velocidade de resfriamento tende a aumentar os teores dos elementos de liga do líquido eutético, pois prejudica a ocorrência de "back-diffusion" durante as precipitações de ferrita e de austenita ao longo da solidificação. Este aumento é mais significativo para o caso do V, dado que o seu coeficiente de partição é o menor dentre os coeficientes dos elementos de liga do aço M2<sup>37</sup>. Portanto, com o aumento da velocidade de resfriamento, dever-se-ia esperar um aumento do teor de V do líquido eutético, o que é contraditório com a formação do eutético  $M_2C$  regular-complexo (tipo 2).

Tal contradição seria eliminada se do aumento do teor de V do líquido eutético resultasse a formação de maior fração do eutético MC, o que empobreceria este líquido em C e V, favorecendo a formação do eutético  $M_2C$  regular-complexo (tipo 2)<sup>37</sup>. No entanto, os resultados obtidos não confirmam esta hipótese: nas ligas com 1%V, o aumento da velocidade de resfriamento não favoreceu a formação do eutético MC; nas demais ligas, o eutético MC formou-se sempre antes dos demais, mesmo nos corpos-de-prova solidificados sob 0,15°C/s (este ponto será discutido mais adiante).

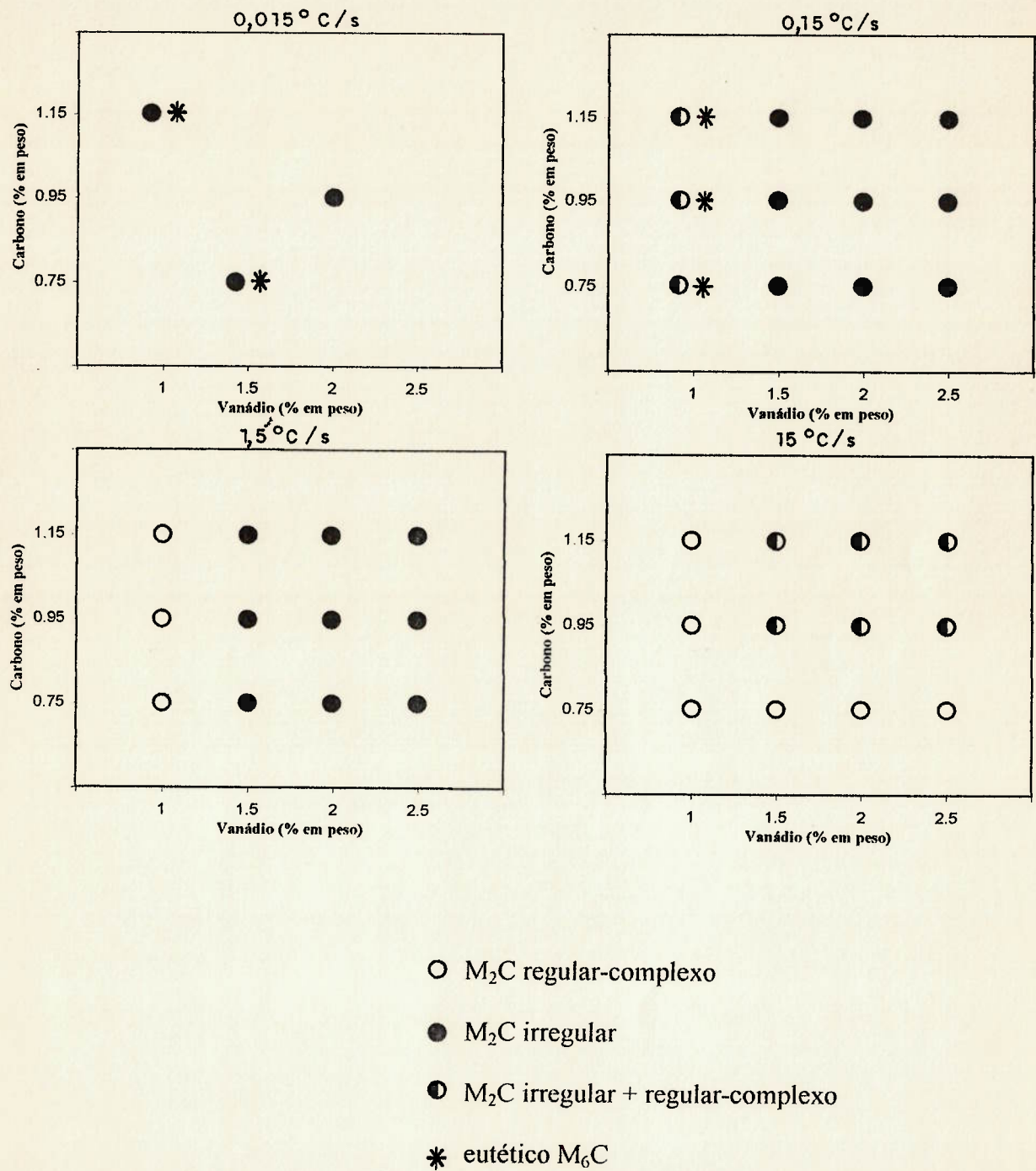


Figura 64- Formação dos eutéticos M<sub>6</sub>C e M<sub>2</sub>C e alterações morfológicas do eutético M<sub>2</sub>C em função dos teores de C e V e da velocidade de resfriamento.

Dois outros fatores importantes somam-se a estes, reforçando a hipótese do efeito puramente cinético:

—nas microestruturas das ligas com  $V \geq 1,5\%$  e  $C \geq 0,95\%$  solidificados sob  $15^\circ\text{C/s}$  (figura 36), a mistura dos eutéticos  $M_2C$  irregular (tipo 1) e regular-complexo (tipo 2) é caracterizada por uma continuidade entre ambos, a qual não seria verificada caso a alteração morfológica fosse induzida por fatores constitucionais;

—os resultados adicionais obtidos com as velocidades de resfriamento de  $0,015^\circ\text{C/s}$  e superiores a  $15^\circ\text{C/s}$ , ampliando o espectro de velocidades investigado, confirmaram os efeitos sobre a morfologia do eutético  $M_2C$ .

É interessante notar, ainda, que transições irregular  $\rightarrow$  regular-complexa, decorrentes do aumento da velocidade de resfriamento, constatadas em outros eutéticos possuem características similares às observadas no eutético  $M_2C$ , como a progressividade e a coexistência de ambas as morfologias<sup>103,104</sup>.

ii) **Regular-complexa (tipo 2)  $\rightarrow$  irregular (tipo 1)**, causada pelo aumento do teor de V ou do teor de C.

Tomando o quadro clássico de Crocker que correlaciona a morfologia de eutéticos facetado/não-facetado e a fração volumétrica da fase facetada no eutético (figura 65), verifica-se que, para uma dada velocidade de resfriamento, esta transição somente pode decorrer de uma diminuição da fração volumétrica da fase facetada no eutético.

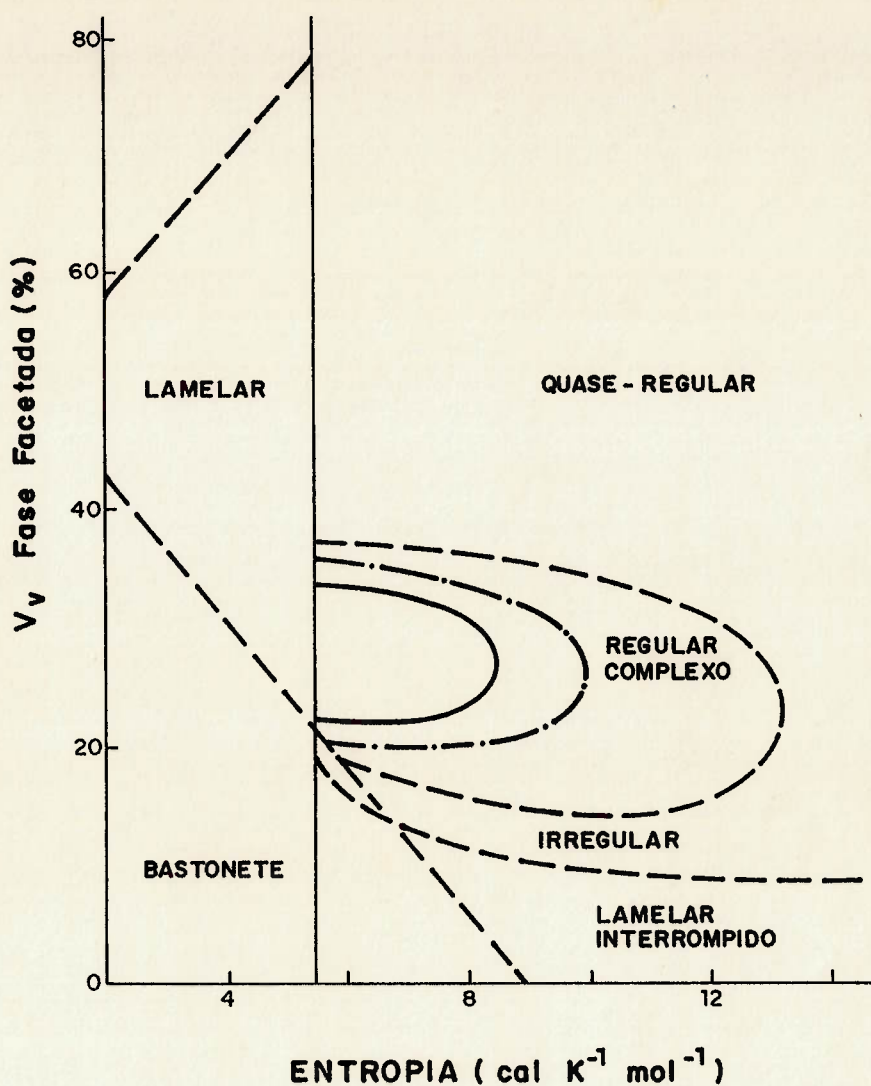


Figura 65- Diagrama de correlação entre morfologias eutéticas, entropia de solução e fração volumétrica das fases no eutético (adaptado da referência 102).

Com o objetivo de verificar se esta correlação é válida para o caso do eutético  $M_2C$ , mediram-se as frações volumétricas do carboneto  $M_2C$  nas microestruturas dos corpos-de-prova solidificados sob  $1,5^\circ C/s$ . Sob esta velocidade de resfriamento, a transição ocorre de forma abrupta quando o teor de  $V$  aumenta de 1,0 para 1,5%, facilitando a determinação de possíveis diferenças. A figura 66 mostra os resultados obtidos. Observa-se que a fração volumétrica do carboneto  $M_2C$  é maior nos corpos-de-

prova com 1,0%V, independentemente do teor de C, excetuando o caso do corpo-de-prova 95-20, para o qual o valor é igual ao do corpo-de-prova 95-10.

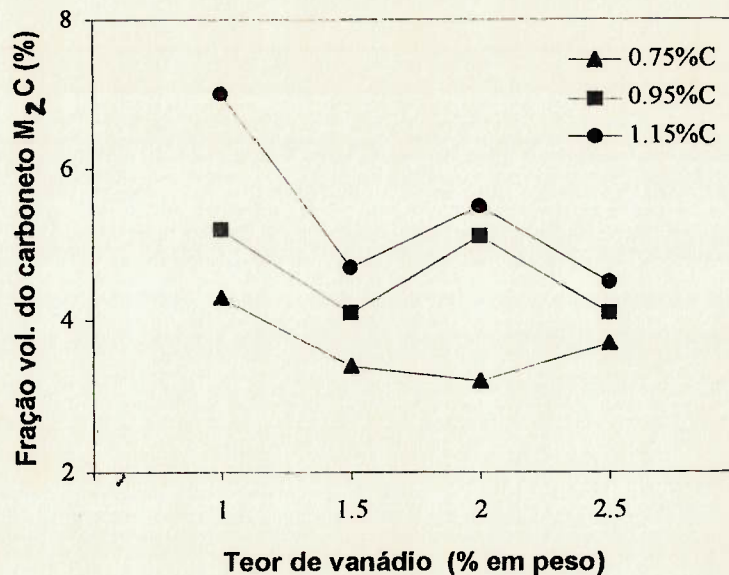


Figura 66- Variação da fração volumétrica do carboneto  $M_2C$  em função do teor de vanádio nas microestruturas dos corpos-de-prova solidificados sob  $1,5^\circ C/s$ .

Sabendo que a fração volumétrica de eutético  $M_2C$  aumenta com o aumento do teor de V<sup>39</sup>, conclui-se que a fração volumétrica de carboneto no eutético  $M_2C$  regular-complexo ( $V = 1,0\%$ ) é maior do que no eutético  $M_2C$  irregular ( $V \geq 1,5\%$ ).

Finalmente, com relação aos efeitos da composição química e da velocidade de resfriamento sobre a morfologia do eutético  $M_2C$ , deve-se ressaltar que as causas apontadas para as transições observadas são compatíveis com as características das morfologias irregular (tipo 1) e regular-complexa (tipo 2).

Assim, a fase facetada “impõe” o seu modo de crescimento ao eutético  $M_2C$  regular-complexo (crescimento hexagonal do carboneto  $M_2C$ ) e determina a sua morfologia, pois o seu avanço em relação à fase não-facetada é sempre garantido, seja

por possuir maior velocidade de crescimento (o maior super-resfriamento cinético decorrente de maiores velocidades de resfriamento favorece a fase facetada), seja por ocupar um volume significativo da estrutura eutética (no caso das ligas com 1,0%V).

No eutético  $M_2C$  irregular (tipo 1), por outro lado, a fase facetada encontra dificuldades para “impor” o seu modo de crescimento e, portanto, não determina a morfologia do eutético. De fato, seu avanço em relação à fase não-facetada tende a ser freqüentemente compensado por esta última (“overgrowth”) nas situações de baixa velocidade de resfriamento (quando a diferença entre as velocidades de crescimento das duas fases é menor) e de altos teores de V, principalmente (quando a fração volumétrica da fase facetada diminui). Nestas situações, o carboneto  $M_2C$  mantém o avanço em relação à austenita através de mecanismos de ramificação e maclação. Estes mecanismos são determinantes da morfologia do eutético irregular (figuras 54 e 55).

Quanto à formação dos eutéticos  $M_2C$  e  $M_6C$ , os resultados obtidos mostram uma clara substituição do eutético  $M_6C$  pelo eutético  $M_2C$  à medida que aumentam a velocidade de resfriamento, o teor de V e, em menor escala, o teor de C.

Fredriksson e colaboradores propuseram duas hipóteses para explicar este comportamento; a primeira baseia-se no efeito destas variáveis sobre a composição do líquido eutético residual <sup>37</sup>, enquanto a segunda baseia-se na metaestabilidade do eutético  $M_2C$  em relação ao eutético  $M_6C$  <sup>39</sup> (vide Introdução). De uma forma geral, os resultados obtidos no presente trabalho confirmam a segunda hipótese, pois:

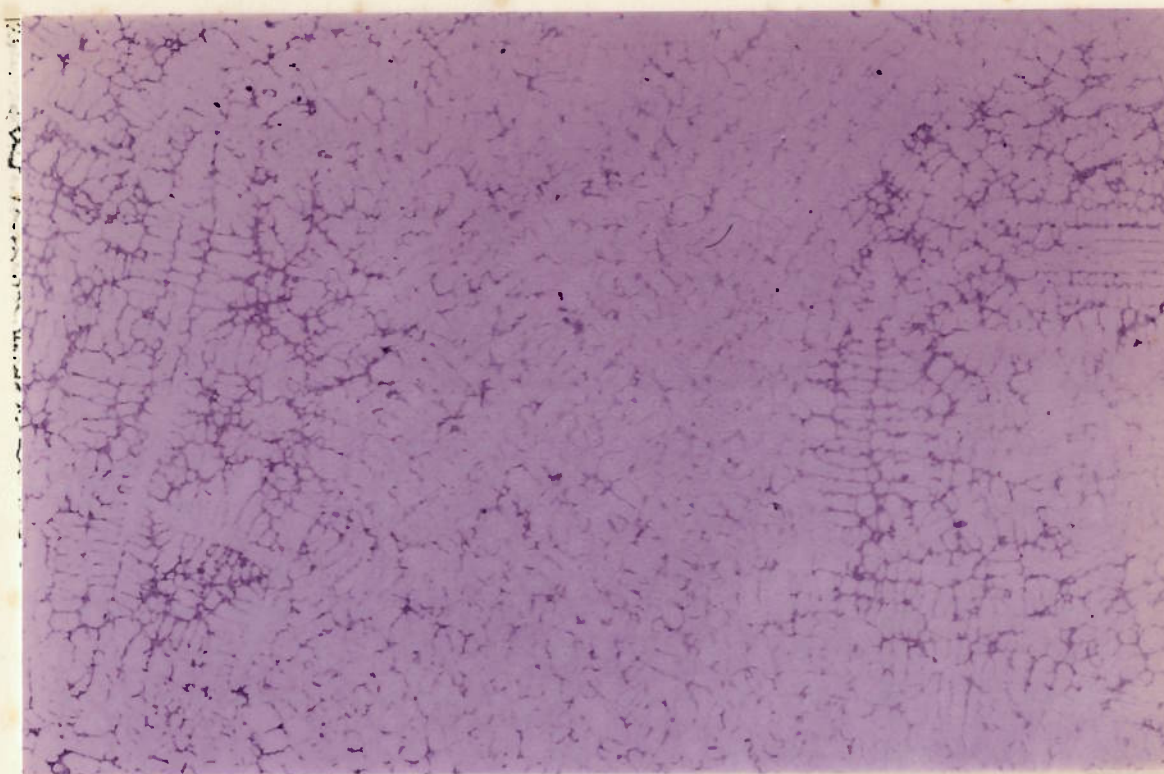
— Nas ligas com  $V \geq 1,5\%$  solidificadas sob  $0,15^\circ C/s$ , a presença de poças isoladas do eutético  $M_6C$  associadas a micro-rechupes (figura 32) indicam que elas se formaram nas últimas regiões a solidificar e, portanto, sob velocidade de resfriamento inferior à média do corpo-de-prova. Adicionalmente, deve-se ressaltar que não se observa a

ocorrência de macro-segregação na solidificação do aço M2, mesmo em lingotes de escala industrial <sup>110</sup>, hipótese que também poderia justificar a presença daquelas poças isoladas do eutético  $M_6C$ .

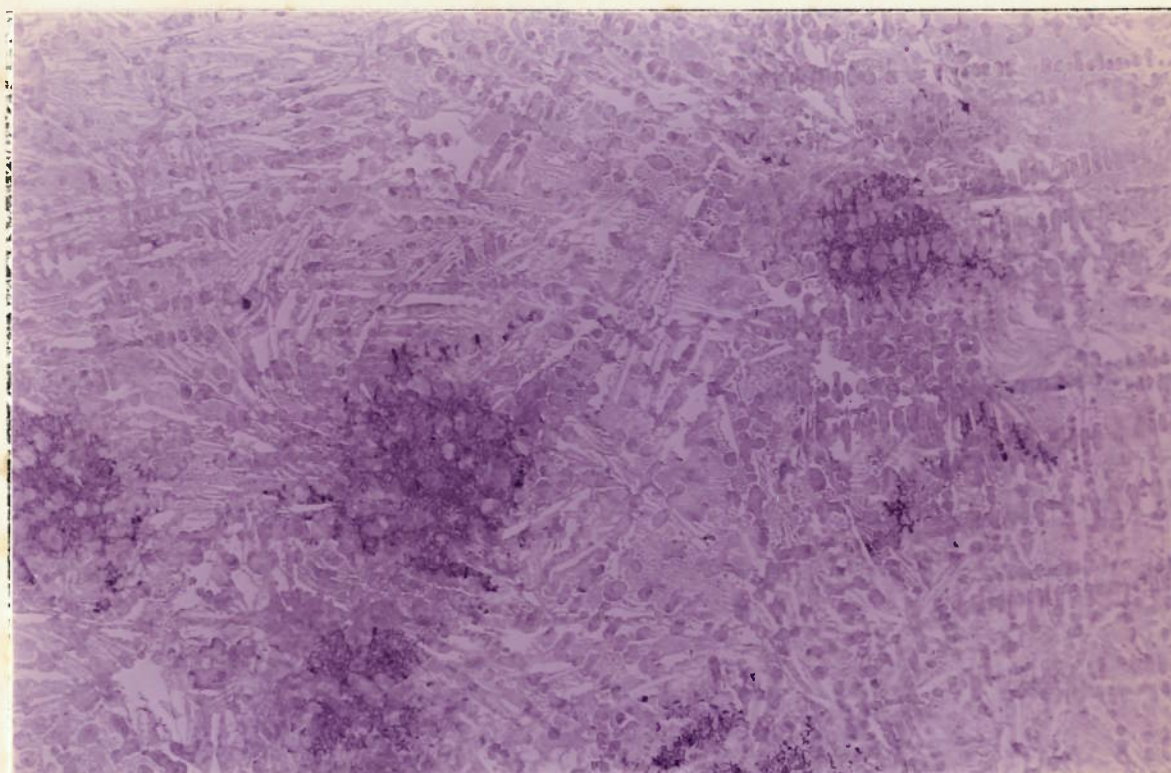
— Nas ligas com 1,0%V, se a substituição do eutético  $M_6C$  pelo eutético  $M_2C$  decorrente do aumento da velocidade de resfriamento tivesse sido causada por um aumento da segregação de V durante a solidificação, haveria a tendência de formação do eutético MC, o que não se observou. Adicionalmente, haveria a tendência de formação da morfologia irregular (tipo 1) do eutético  $M_2C$ , o que não ocorreu.

— A heterogeneidade da distribuição dos eutéticos  $M_2C$  (metaestável) e  $M_6C$  (estável) nas microestruturas em que ambos estão presentes com frações significativas (ligas com 1,0%V solidificadas sob  $0,15^\circ C/s$ ), com o eutético minoritário concentrado em regiões isoladas, é uma característica também observada no sistema Fe-C. Nos ferros fundidos mesclados, os eutéticos  $\gamma$ /grafita (estável) e  $\gamma$ /cementita (metaestável) distribuem-se heterogeneamente na microestrutura. A figura 67 mostra micrografias da liga 95-10 solidificada sob  $0,15^\circ C/s$  e de um ferro fundido mesclado, ilustrando a similaridade de ambas quanto à distribuição dos eutéticos estável e metaestável.

Tomando como base a metaestabilidade do eutético  $M_2C$  em relação ao eutético  $M_6C$ , o efeito do V pode ser explicado através de sua influência sobre as temperaturas de início de formação de ambos os eutéticos: o aumento do teor de V aumenta a temperatura de início de formação do eutético  $M_2C$  e diminui a do eutético  $M_6C$ , analogamente ao efeito de elementos como o próprio V e o Cr sobre as temperaturas dos eutéticos  $\gamma$ -cementita e  $\gamma$ -grafita das ligas Fe-C <sup>111</sup>. Deve-se levar em conta, ainda, que, considerado um super-resfriamento para o qual a formação de ambos é termodinamicamente possível, é bastante provável que o carboneto  $M_2C$  cresça mais



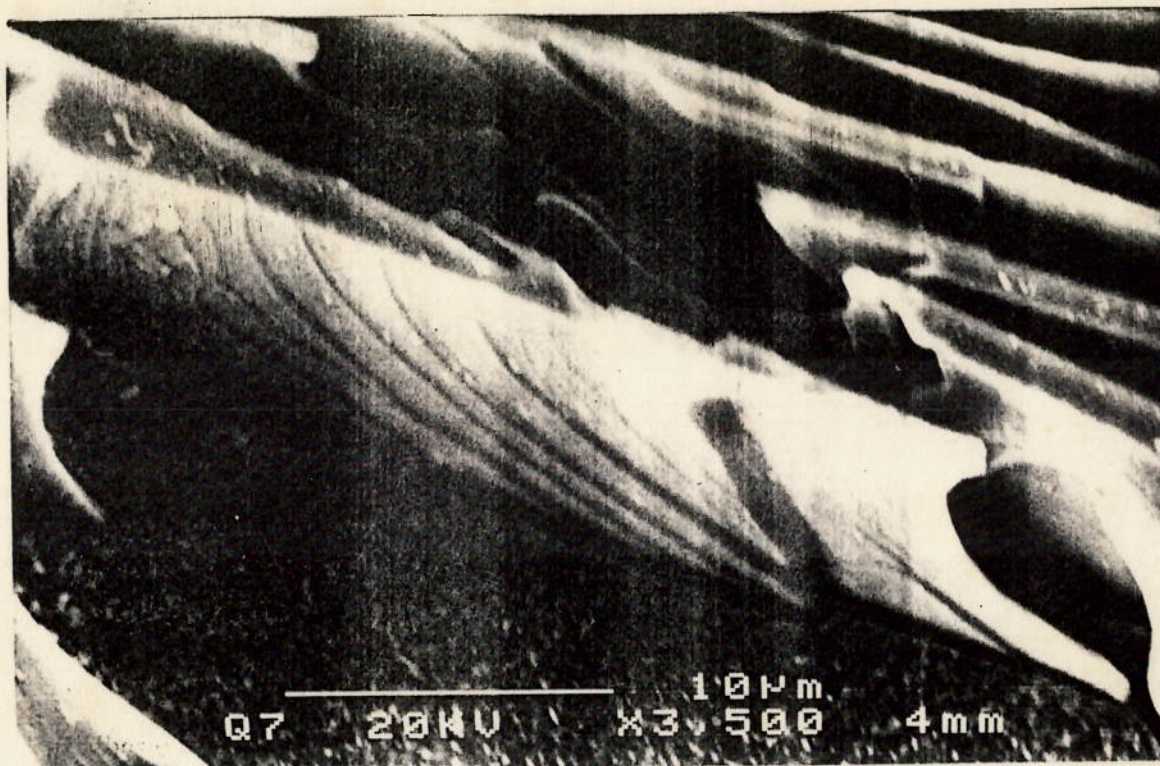
(a)



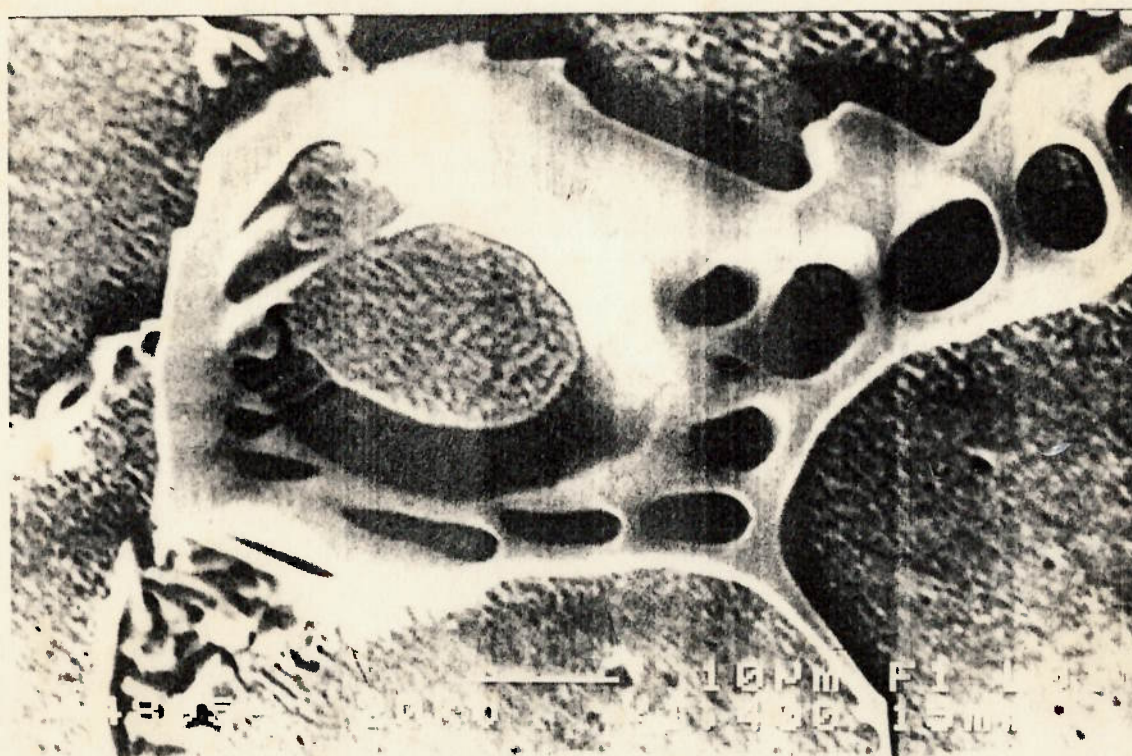
(b)

Figura 67- Micrografias da liga 95-10 solidificada sob 0,15°C/s (a) e de um ferro fundido mesclado (b). Notar a similaridade das distribuições heterogêneas do eutético  $M_6C$  (a) e da grafita (b). (a) Ataque:  $KOH + K_3Fe(CN)_6$ . 25X. (b) Ataque: nital. 100X.





(a)



(b)

Figura 68- Detalhes dos carbonetos  $M_2C$  (a) e  $M_6C$  (b), mostrando a maior incidência de falhas e defeitos na estrutura do primeiro. MEV.

facilmente do que o carboneto  $M_6C$ , pois a sua estrutura apresenta grande incidência de falhas e defeitos, ao contrário da estrutura do carboneto  $M_6C$  (figura 68).

Desta forma, quanto maior o teor de V, menor o mínimo super-resfriamento que possibilita a formação do eutético  $M_2C$  em substituição ao eutético  $M_6C$  e, conseqüentemente, menor a mínima velocidade de resfriamento que atua no mesmo sentido. Exemplificando: na liga 75-10, observou-se a formação do eutético  $M_6C$  sob  $0,15^\circ\text{C/s}$ , enquanto na liga 75-15, somente na solidificação sob  $0,015^\circ\text{C/s}$ .

A tabela XXX e a figura 69 mostram os valores das temperaturas de início de formação do eutético  $M_2C$  obtidas nas curvas de análise térmica diferencial. Observa-se, dentro de cada grupo de ligas com um mesmo teor nominal de carbono, uma tendência de aumento da temperatura com o aumento do teor de vanádio, oferecendo suporte à hipótese anterior.

Tabela XXX- Valores de temperatura de início de formação do eutético  $M_2C$  (1ª série de experiências).

liga	$T_{M_2C}$ ( $^\circ\text{C}$ )
75-10	1243
75-15	1247
75-20	1252
75-25	1252
95-10	1237
95-15	1238
95-20	1240
95-25	1246
115-10	1213
115-15	1223
115-20	1236
115-25	1235

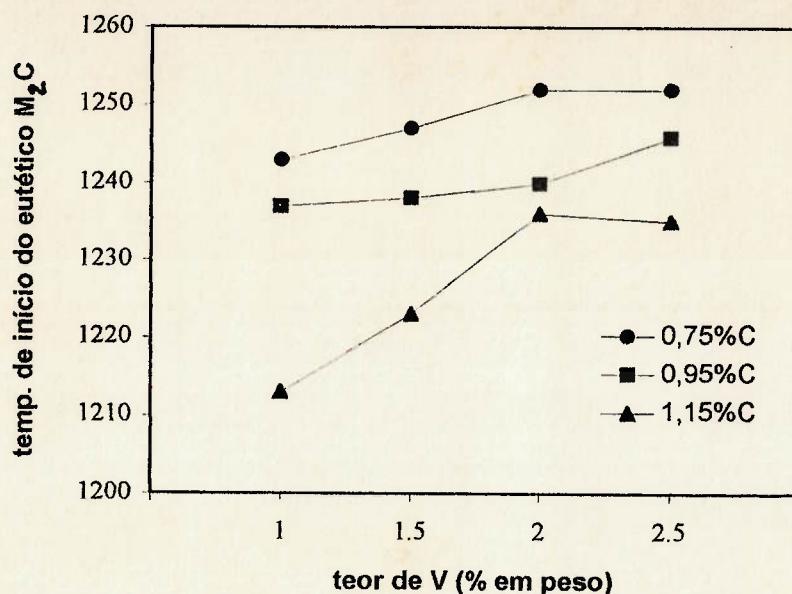
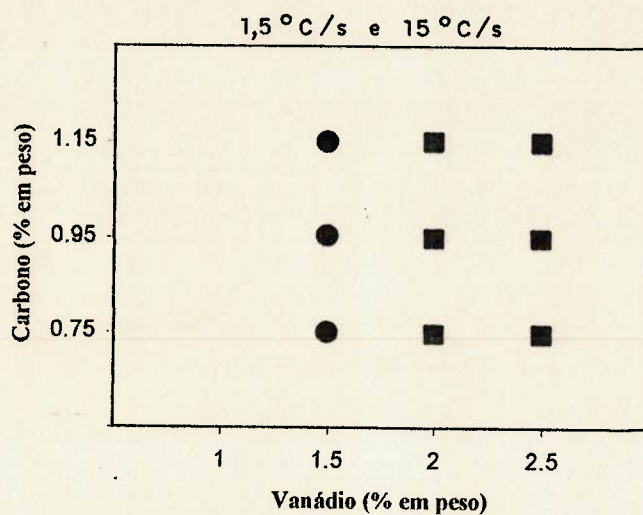
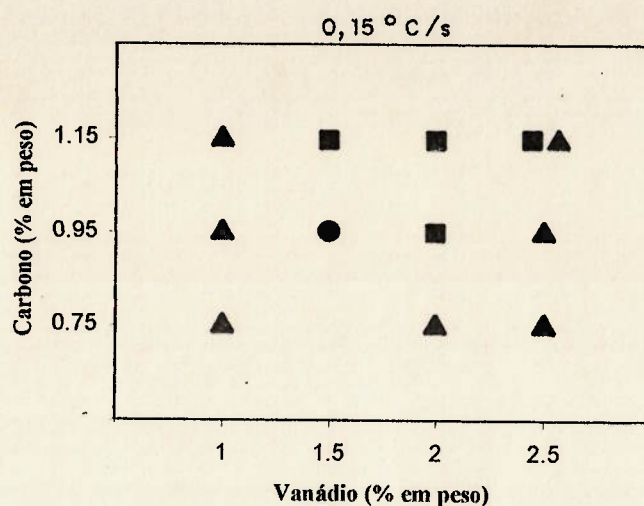


Figura 69- Variação da temperatura de início de formação do eutético  $M_2C$  em função dos teores de vanádio e carbono (1ª série de experiências).

#### b) Eutético MC

A figura 70 mostra, esquematicamente, a evolução da formação e da morfologia do eutético MC em função da velocidade de resfriamento e dos teores de V e de C, ilustrando os resultados da tabela XX. A análise destes resultados deve ser efetuada separadamente para as ligas com 1,0%V e para as demais ligas, pois verifica-se uma aparente inversão do efeito da velocidade de resfriamento sobre a formação deste eutético quando considerados estes dois grupos de liga. É interessante notar que esta inversão foi constatada também nos resultados dos trabalhos de Fredriksson e colaboradores<sup>37,39</sup>, sem que estes oferecessem uma explicação completa para os resultados (vide item 1.2.3 do capítulo Introdução).



- divorciado
- irregular
- ▲ regular-complexo

Figura 70- Evolução da morfologia do eutético MC em função da velocidade de resfriamento e dos teores de carbono e de vanádio.

Nas ligas com 1,0%V, a formação do eutético MC somente nos corpos-de-prova solidificados sob 0,15°C/s pode ser explicada pela presença do eutético  $M_6C$ , que também se restringe a estes corpos-de-prova. Segundo este raciocínio, a formação do

eutético MC somente é possível se induzida por precedente formação do eutético  $M_6C$ , uma vez que a precipitação deste causa o enriquecimento do líquido eutético remanescente em V. Caso não haja a formação do eutético  $M_6C$ , em nenhum momento o líquido eutético possui teor de V suficiente para promover a formação do eutético MC, como nas ligas com 1,0%V solidificadas sob 1,5 e 15°C/s (apesar do aumento da segregação de V que deve ocorrer em função do aumento da velocidade de resfriamento).

Nas ligas com  $V \geq 1,5\%$ , o efeito da velocidade de resfriamento sobre a formação do eutético MC manifesta-se mais claramente na liga 75-15. Neste caso, o aumento da velocidade de resfriamento favoreceu a formação do eutético MC, possivelmente por promover uma segregação mais intensa do V ao longo da solidificação. Na solidificação sob 0,15°C/s, os teores baixos de V e C da liga 75-15 e a ausência do eutético  $M_6C$  impediram a formação do eutético MC.

Observe-se que, além do vanádio, o carbono também possui papel importante na formação deste eutético, pois ele está presente nas ligas 95-15 e 115-15 solidificadas sob 0,15°C/s.

Relembrando o comportamento da morfologia do eutético MC nas ligas com  $V \geq 1,5\%$ , tem-se:

— O aumento da velocidade de resfriamento causa uma diminuição do grau de cooperação entre a austenita e o carboneto na formação do eutético MC. Exemplificando: na solidificação sob as velocidades de 1,5 e 15°C/s, não se verificou a presença do eutético MC regular-complexo; na liga 115-15, o eutético MC passou de irregular para divoçiado (figura 70).

— O aumento da relação %V/%C parece favorecer a formação do eutético MC com crescente grau de cooperação, notadamente na solidificação sob  $0,15^{\circ}\text{C/s}$ . A liga 115-15 representa uma exceção, pois apresenta o eutético MC irregular, enquanto a liga 95-15, o eutético MC divorciado (figura 70).

Utilizando a conceituação geral que serve de embasamento à formação de eutéticos divorciados, é possível estabelecer um razoável suporte teórico a estes resultados. Nos eutéticos em que os componentes possuem pontos de fusão muito diferentes entre si, a formação de estruturas divorciadas é favorecida quando a fase líquida que dá origem ao eutético tem composição muito diferente da do eutético de equilíbrio e está “deslocada” para o lado da fase que não nucleia o eutético<sup>112</sup>. Isto deve ocorrer, adicionalmente, em condições de maior super-resfriamento.

No eutético austenita-MC, as fases possuem pontos de fusão muito diferentes entre si e o carboneto é a fase que nucleia o eutético. Desta forma, espera-se que as ligas que apresentaram eutético MC divorciado possuam as características acima descritas, isto é: composição do líquido de origem distante da composição do eutético MC, ou maior super-resfriamento para a formação deste eutético. Nas ligas estudadas, o líquido que dá origem ao eutético MC é aquele remanescente da reação peritética, sendo possível avaliar o super-resfriamento da reação de formação deste eutético em relação ao final da reação peritética. Tomando-se, nas curvas de análise térmica diferencial das ligas com  $V \geq 1,5\%$ , a diferença entre as temperaturas representativas do

final da reação peritética\* e do início da formação do eutético MC, obtém-se os dados da tabela XXXI.

Tabela XXXI- Valores da temperatura de término da reação peritética e da temperatura de início de formação do eutético MC das ligas com  $V \geq 1,5\%$  solidificadas sob  $0,15^\circ\text{C/s}$  (1ª série de experiências).

liga	$T_{\text{per}}$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_{\text{MC}}$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta T$ ( $^\circ\text{C}$ )	morfologia do eutético MC
75-20	1323	1270	53	regular-complexo
75-25	1300	1282	18	regular-complexo
95-15	1346	1253	93	divorciado
95-20	1337	1268	69	irregular
95-25	1302	1280	22	regular-complexo
115-15	1338	1244	86	irregular
115-20	1350	1270	80	irregular
115-25	1342	1288	54	irregular + regular-complexo

Notas

$T_{\text{per}}$  = temperatura de término da reação peritética

$T_{\text{MC}}$  = temperatura de início da formação do eutético MC

$\Delta T = T_{\text{per}} - T_{\text{MC}}$

Os resultados da tabela XXXI guardam boa coerência com a argumentação anterior. De fato, o maior valor de  $\Delta T$  refere-se à liga com eutético MC divorciado (liga 95-15), enquanto os valores mais baixos correspondem às ligas com eutético MC regular-complexo, que é caracterizado por um maior grau de cooperação entre a

\* Nas curvas de análise térmica diferencial do apêndice III, tomou-se a temperatura de término da reação peritética como sendo a temperatura correspondente ao valor mínimo de micro-voltagem associado à reação.

austenita e o carboneto (neste caso, as ligas 75-20 e 115-25 devem representar situações limítrofes); e os valores intermediários correspondem ao eutético MC irregular. É interessante observar que, com base neste critério, desfaz-se a aparente inversão do comportamento do eutético MC nas ligas 95-15 e 115-15 quando da comparação dos valores de %V/%C.

No caso das ligas com 1,0%V solidificadas sob 0,15°C/s, nas quais o eutético MC apresentou-se exclusivamente com morfologia regular-complexa (figura 70), independentemente dos teores de carbono e de vanádio, o mesmo raciocínio pode ser aplicado. Sabendo que a formação do eutético MC sucede imediatamente a formação do eutético  $M_6C$ , pode-se afirmar que o líquido do qual se origina o eutético MC possui composição química próxima à deste último, uma vez que é um líquido remanescente da formação do eutético  $M_6C$  e, portanto, rico em vanádio. Desta forma, o eutético MC formado deve apresentar, segundo o critério utilizado anteriormente, características de eutético cooperativo, o que efetivamente ocorreu com as ligas com 1,0%V solidificadas sob 0,15°C/s.

## 5.2- Segunda Série de Experiências

### *5.2.1. Seleção da composição química-base*

Os resultados e a discussão da 1ª série de experiências mostraram que a microestrutura bruta de fundição do aço M2, notadamente no que diz respeito aos eutéticos, foi mais sensível às variações do teor de vanádio e da velocidade de resfriamento em relação às variações do teor de carbono. No caso do vanádio, identificaram-se dois grupos com resultados distintos entre si: o das ligas com V = 1,0%



e o das ligas com  $V \geq 1,5\%$ . Dadas estas constatações, a seleção de composições para a 2ª série de experiências norteou-se pelo critério de representação destes dois grupos, mantendo os valores de velocidade de resfriamento e fixando o teor de carbono no valor médio da faixa estudada na 1ª série. A fixação do teor de vanádio em 2,0% deveu-se ao fato de ele ser típico de produtos comerciais, o que se aplica também ao teor de 0,95% para o carbono.

### 5.2.2 *Espaçamento interdendrítico*

De uma forma geral, os resultados obtidos mostram que as adições efetuadas efetivamente provocaram a diminuição do espaçamento interdendrítico do aço M2 na solidificação sob 1,5 e 15°C/s, apesar de algumas exceções.

No caso da solidificação sob 0,15°C/s, aquela afirmação não pode ser feita, dada a grande variação estatística dos valores medidos nos corpos-de-prova. Constatou-se que, mesmo em se considerando um nível de confiança de 90%, não é possível afirmar que, sob esta velocidade de solidificação, houve diminuição do espaçamento interdendrítico.

Nos casos das ligas solidificadas sob 1,5 e 15°C/s, a diminuição é pequena se considerada em termos absolutos, e razoavelmente significativa se considerada em termos percentuais (em torno de 20%).

Dois fatores adicionais devem ser considerados na análise destes resultados:

i) Na solidificação sob 1,5 e 15°C/s, os valores de temperatura liquidus das ligas "modificadas" foram similares aos valores de temperatura liquidus das ligas 95-10 e 95-20. Isto demonstra que o efeito de diminuição do espaçamento interdendrítico não decorreu do aumento do super-resfriamento para a nucleação das dendritas de ferrita

delta, pois onde houve diminuição do espaçamento, não se verificou super-resfriamento (solidificação sob 1,5 e 15°C/s).

ii) Na solidificação sob 1,5 e 15°C/s, as microestruturas das ligas “modificadas” resultaram mais homogêneas em relação às das ligas 95-10 e 95-20, apresentando melhor distribuição das poças eutéticas e maior uniformidade do tamanho destas. Isto deve decorrer da presença, nas ligas “modificadas”, de uma maior fração de grãos macroscópicos equiaxiais e de menor tamanho, quando comparadas às macroestruturas das ligas 95-10 e 95-20.

Considerados os fatores i e ii acima, é razoável supor que as adições de N, Sb e metais de terras raras tenham atuado na etapa de crescimento das dendritas de ferrita delta. Estes elementos, caracterizados por possuírem baixo coeficiente de partição em relação à ferrita delta, segregam para a frente de solidificação e diminuem a velocidade de crescimento das dendritas. Com isto, aumentam o grau de nucleação e o caráter equiaxial dos grãos macroscópicos, do que decorrem as modificações microestruturais observadas.

É importante notar que este raciocínio permite justificar a ação mais efetiva dos modificadores na solidificação sob 1,5 e 15°C/s: o nível de micro-segregação é, dentro de alguns limites, maior na solidificação sob velocidades de resfriamento mais elevadas.

O refinamento da estrutura dendrítica e a distribuição mais homogênea das poças eutéticas, causados pela adição de “modificadores”, também foram constatados por outros pesquisadores que trabalharam com o aço M2<sup>78,79</sup> e com aços de alto cromo<sup>92</sup>.

### 5.2.3. Ligas com nitrogênio

#### a) Eutéticos $M_2C$ e $M_6C$

Na liga com 1%V solidificada sob  $0,15^\circ\text{C/s}$ , observaram-se efeitos simultâneos do nitrogênio sobre a fração relativa dos eutéticos  $M_2C$  e  $M_6C$ , favorecendo o primeiro, e sobre a morfologia do eutético  $M_2C$ , induzindo a formação da morfologia regular-complexa. De acordo com a discussão dos resultados da 1ª série de experiências, a simultaneidade destes dois efeitos somente pode ser verificada se eles decorrerem de fatores ligados ao super-resfriamento para a formação do eutético, e não de fatores ligados à composição do líquido eutético.

Assim, se o efeito indutor da formação do eutético regular-complexo resultasse do empobrecimento do líquido eutético em vanádio a partir da formação de carbonitreto de vanádio (hipótese levantada na Introdução, item 1.3.2.c), deveria haver uma tendência maior à formação do eutético  $M_6C$ , que é favorecido por baixos teores de vanádio. Acrescente-se, ainda, que não se observou a presença de carbonitretos primários nos corpos-de-prova da liga 95-10-5N.

Desta forma, os efeitos do nitrogênio devem estar vinculados a uma diminuição da temperatura de início da reação eutética da liga 95-10-5N em relação à da liga 95-10, ambas solidificadas sob  $0,15^\circ\text{C/s}$ . Com base nas curvas de análise térmica diferencial destas ligas, obtém-se os valores de temperatura mostrados na tabela XXXII.

Tabela XXXII- Valores das temperaturas de início das reações eutéticas das ligas 95-10 e 95-10-5N solidificadas sob  $0,15^\circ\text{C/s}$ .

liga	$T_{M_6C}$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_{M_2C}$ ( $^\circ\text{C}$ )
95-10	1251	1237
95-10-5N	1240	1230

Os dados da tabela XXXII mostram que as temperaturas de formação dos eutéticos  $M_2C$  e  $M_6C$  são menores na liga 95-10-5N em relação às mesmas na liga 95-10, na solidificação sob  $0,15^\circ C/s$ .

Vale ressaltar um detalhe da forma da curva de análise térmica diferencial referente à liga 95-10-5N: o desvio de micro-voltagem do início da indicação de reação eutética é mais abrupto que o da curva referente à liga 95-10, porém, menos abrupto que os das curvas com formação isolada do eutético  $M_2C$  (como, por exemplo, o da curva referente à liga 75-15). Isto deve estar associado ao fato de a liga 95-10-5N possuir uma fração volumétrica relativa de eutético  $M_6C$  inferior à fração relativa deste eutético na liga 95-10 (porém, diferente de zero).

Em consequência do exposto, é natural que o efeito do nitrogênio não se manifeste na solidificação das ligas com 1,0%V sob 1,5 e  $15^\circ C/s$ , uma vez que, sob estas velocidades de resfriamento, a temperatura de formação do eutético da liga 95-10 já é suficientemente baixa para suprimir o eutético  $M_6C$  e induzir a formação do eutético  $M_2C$  com morfologia regular-complexa.

Na liga com 2,0%V solidificada sob as velocidades de 1,5 e  $15^\circ C/s$ , o efeito do nitrogênio sobre a morfologia do eutético  $M_2C$ , aumentando a fração do eutético regular-complexo em relação à fração do eutético irregular, é idêntico ao discutido nos parágrafos anteriores. E, da mesma forma, verifica-se, na liga 95-20-5N solidificada sob  $1,5^\circ C/s$ , uma diminuição da temperatura de formação do eutético  $M_2C$  em relação à mesma temperatura na liga 95-20:  $1220$  e  $1234^\circ C$ , respectivamente.

### b) Eutético MC

Na liga 95-10-5N solidificada sob  $0,15^{\circ}\text{C/s}$ , a presença do eutético MC somente nas regiões adjacentes a poças do eutético  $\text{M}_6\text{C}$  reforça a validade do raciocínio conduzido na discussão dos resultados da 1ª série de experiências, segundo o qual, nas ligas com 1%V, a formação do eutético MC somente é possível com a precedente formação do eutético  $\text{M}_6\text{C}$ .

A morfologia do eutético MC neste caso não foi a esperada, ou seja, regular-complexa; o eutético MC apresentou as morfologias divorciada e irregular. Não há uma explicação satisfatória para esta mudança.

#### 5.2.4. *Ligas com antimônio*

##### a) Eutéticos $\text{M}_2\text{C}$ e $\text{M}_6\text{C}$

Na liga com 1,0%V, as adições de antimônio reproduziram e amplificaram os efeitos do nitrogênio, isto é, promoveram a substituição do eutético  $\text{M}_6\text{C}$  pelo eutético  $\text{M}_2\text{C}$  (na liga 95-10-40Sb, a substituição foi total) e induziram a formação deste último com morfologia regular-complexa na solidificação sob  $0,15^{\circ}\text{C/s}$ . Transportam-se para o caso do antimônio, portanto, os argumentos utilizados na discussão dos efeitos do nitrogênio. A validade da argumentação utilizada também é respaldada por dados obtidos nas curvas de análise térmica diferencial, que mostram a diminuição das temperaturas de início das reações eutéticas causada pela presença do antimônio (tabela XXXIII).

Tabela XXXIII- Valores das temperaturas de início das reações eutéticas das ligas 95-10, 95-10-20Sb e 95-10-40Sb solidificadas sob 0,15°C/s.

liga	$T_{M_6C}$ (°C)	$T_{M_2C}$ (°C)
95-10	1251	1237
95-10-20Sb	1234	1232
95-10-40Sb	< 1232	1232

É interessante notar que os resultados obtidos refletem a esperada correspondência entre a temperatura de início de formação do eutético  $M_6C$  e a sua fração volumétrica na microestrutura, isto é, menor a fração quanto menor a temperatura, conforme destaca a tabela XXXIV.

Adicionalmente, à medida em que diminui a diferença entre as temperaturas de início de formação dos eutéticos  $M_6C$  e  $M_2C$ , o início do desvio de micro-voltagem da curva de análise térmica diferencial torna-se mais abrupto. As curvas referentes às ligas 95-10, 95-10-5N, 95-10-20Sb e 95-10-40Sb apresentam, nesta ordem, um raio de curvatura decrescente na indicação de reação eutética, ao que se associam frações volumétricas decrescentes do eutético  $M_6C$ .

Tabela XXXIV- Fração volumétrica relativa de carboneto  $M_6C$  e temperatura de início de formação do eutético  $M_6C$  das ligas 95-10, 95-10-5N, 95-10-20Sb e 95-10-40Sb solidificadas sob 0,15°C/s.

liga	$T_{M_6C}$ (°C)	$V_{V_{M_6C}}/V_{V_{total}}$
95-10	1251	0,73
95-10-5N	1240	0,25
95-10-20Sb	1234	0,13
95-10-40Sb	< 1232	-

Na liga com 2,0%V, as adições de antimônio não promoveram alterações no eutético  $M_2C$ , apesar de terem sido detectadas menores temperaturas de formação deste eutético nas ligas 95-20-20Sb e 95-20-40Sb solidificadas sob  $1,5^\circ C/s$ , em relação à liga 95-20: 1230, 1224 e  $1234^\circ C$ , respectivamente. É provável que a diminuição não tenha sido suficientemente elevada para modificar a morfologia do eutético  $M_2C$ . Notar que a diminuição na temperatura do eutético  $M_2C$  provocada pelo nitrogênio (responsável por alteração parcial da morfologia do eutético  $M_2C$ ) foi maior do que a provocada pelo antimônio, à semelhança do que ocorreu na liga com 1,0%V solidificada sob  $0,15^\circ C/s$  (tabelas XXXII e XXXIII).

#### b) Eutético MC

Os resultados obtidos nas ligas com 1,0%V solidificadas sob  $0,15^\circ C/s$  (presença do eutético MC regular-complexo somente em regiões adjacentes ao eutético  $M_6C$  na liga 95-10-20Sb e, principalmente, a sua ausência na liga 95-10-40Sb, na qual o eutético  $M_6C$  não se forma) ratificam o modelo proposto anteriormente para a formação do eutético MC nas ligas com 1,0%V, incluindo a sua característica morfológica.

O eutético híbrido MC/ $M_2C$  presente nas microestruturas das ligas 95-20-20Sb e 95-20-40Sb solidificadas sob  $0,15^\circ C/s$  difere inteiramente dos observados nos demais corpos-de-prova sob todos aspectos: forma e tamanho do carboneto MC e distribuição na poça eutética (figuras 41 e 42). O reduzido tamanho do carboneto MC (figura 41) e, principalmente, a existência de uma continuidade entre os carbonetos MC e  $M_2C$  numa mesma poça eutética (figura 42) podem ser indícios da formação de um eutético de quatro fases, com a precipitação simultânea dos carbonetos  $M_2C$  e MC através de uma reação do tipo  $L \rightarrow \gamma + M_2C + MC$ .

Esta proposta de formação de um eutético de quatro fases é de Fredriksson, observando formação semelhante, porém com os eutéticos MC e  $M_6C$ , quando da adição de 1,5% de silício no aço M2 <sup>39</sup>.

Nas curvas de análise térmica diferencial das ligas 95-20-20Sb e 95-20-40Sb, assim como nas curvas referentes às ligas 95-20-Ce (vide discussão adiante), há apenas uma indicação de reação em temperaturas inferiores à peritética, ao contrário do que se verifica nas curvas das ligas 95-20 e 95-20-5N. Adicionalmente, no início desta única indicação de reação eutética, o desvio de micro-voltagem não se dá de forma abrupta, indicando a formação de mais de um eutético. Estas características coadunam-se com a proposta de formação do eutético de quatro fases.

A discussão acerca da formação do eutético híbrido MC/ $M_2C$  nas ligas com metais de terras raras trará elementos adicionais a esta argumentação.

#### 5.2.5. Ligas com metais de terras raras

##### Eutéticos $M_2C$ e $M_6C$

O efeito das adições de mischmetal foi o oposto dos efeitos das adições de nitrogênio e antimônio, isto é, promoveu a formação do eutético  $M_6C$  em substituição ao eutético  $M_2C$ , notadamente na liga com 1,0%V solidificada sob 1,5°C/s (vide tabela XXVI).

Levando em consideração que as partículas de óxido e de oxi-sulfeto presentes nas regiões interdendríticas estavam sempre ligadas a carbonetos eutéticos ( $M_6C$  ou  $M_2C$ ), é possível que elas tenham atuado como substrato para a nucleação heterogênea do eutético  $M_6C$ , favorecendo a sua formação na competição com o eutético  $M_2C$ . Este raciocínio lastreia-se, ainda, na hipótese, discutida anteriormente, de metaestabilidade do eutético  $M_2C$  em relação ao eutético  $M_6C$ .



Note-se que a ação nucleante daquelas partículas foi particularmente importante quando combinaram-se condições de baixo teor de vanádio e de velocidade de resfriamento em nível intermediário; nas demais combinações de condições, ou o eutético  $M_2C$  tinha garantida a sua vantagem em relação ao eutético  $M_6C$  através das demais variáveis ( $V \geq 1,5\%$  e/ou velocidade de resfriamento em nível elevado- $15^\circ C/s$ ), ou, ao contrário, a vantagem era do eutético  $M_6C$ , independentemente da presença de nucleantes favoráveis ( $V = 1,0\%$  e velocidade de resfriamento em nível baixo- $0,15^\circ C/s$ ). Desta forma, as adições de mischmetal provocaram alterações substanciais na fração relativa dos eutéticos  $M_6C$  e  $M_2C$  apenas na liga com  $1,0\%V$  solidificada sob  $1,5^\circ C/s$ .

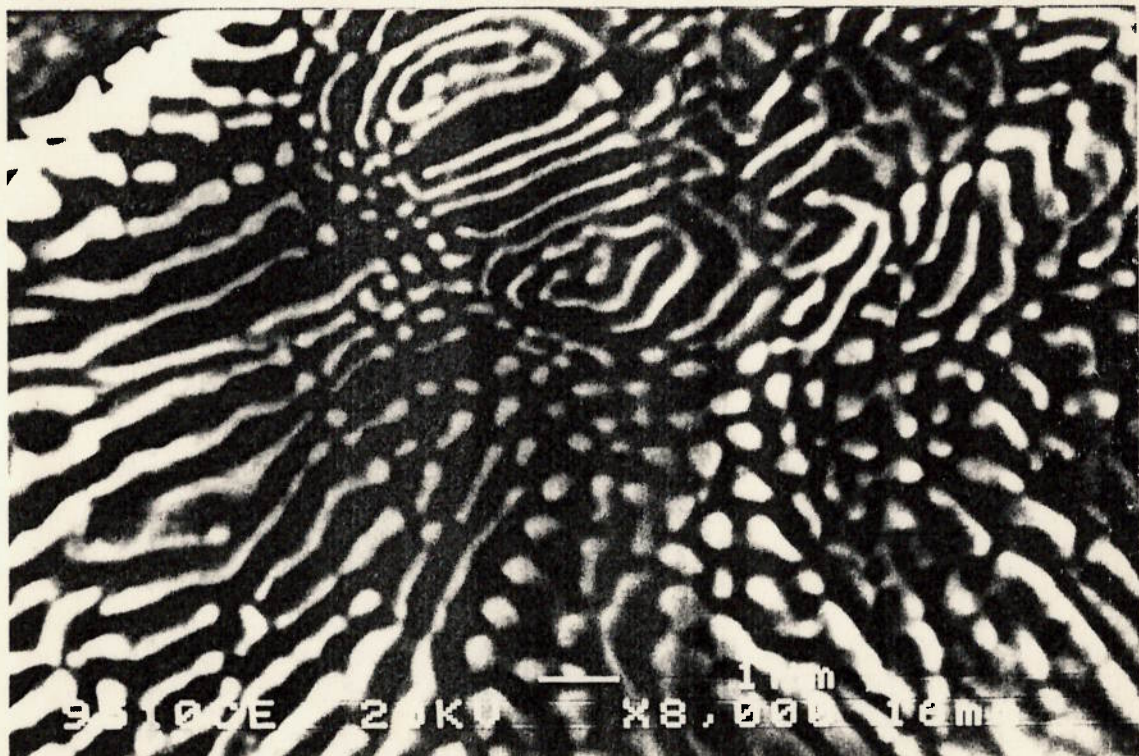
É importante mencionar que Karagöz e colaboradores afirmaram ter encontrado somente o eutético  $M_6C$  na microestrutura bruta de fundição de um aço M2 com adição de ítrio<sup>34</sup>. O ítrio atua de forma similar aos metais de terras raras, sendo forte formador de óxido e de sulfeto (ou combinação de ambos), o que pode explicar o resultado obtido por estes pesquisadores.

No que diz respeito à influência dos metais de terras raras sobre a morfologia do eutético  $M_2C$ , destacam-se o elevado refinamento do eutético regular-complexo (figuras 45 e 46), bem como a presença exclusiva deste tipo de morfologia na liga com  $1,0\%V$  solidificada sob  $0,15^\circ C/s$ . Em princípio, estas modificações são compatíveis com uma diminuição da temperatura de início de formação do eutético  $M_2C$ ; no entanto, as curvas de análise térmica convencional das ligas com mischmetal não demonstram tal ocorrência.

Observou-se que o refinamento do eutético regular-complexo decorreu principalmente da fragmentação do carboneto do eutético, formando as estruturas mostradas na figura 45. A figura 71 mostra em detalhe esta estrutura e sugere que a fragmentação está ligada à ocorrência de “descontinuidades localizadas” nas plaquetas de



(a)



(b)

Figura 71- Fragmentação do eutético  $M_2C$  regular-complexo na liga 95-10-10Ce solidificada sob  $1,5^\circ C/s$ . MEV.

carboneto, interrompendo o crescimento em espiral e fazendo com que estas plaquetas se tornem bastonetes paralelos (ou glóbulos alinhados, em microscopia ótica). É possível observar espirais interrompidas na figura 71.

Ambrózio verificou ocorrência idêntica no eutético Al-UAl<sub>4</sub> e atribuiu-a ao sobrepujamento localizado da fase facetada (UAl<sub>4</sub>) pela fase não-facetada (Al) <sup>88</sup>. Possivelmente, no presente caso, a presença dos metais de terras raras impõe restrições locais ao crescimento do carboneto M<sub>2</sub>C e este é sobrepujado pela austenita.

#### b) Eutético MC

Os resultados obtidos nos corpos-de-prova das ligas com 1,0%V solidificadas sob 0,15 e 1,5°C/s novamente confirmam que, com este teor de vanádio, a formação do eutético MC depende diretamente da formação do eutético M<sub>6</sub>C. O caso das ligas com metais de terras raras é importante para ratificar esta afirmação, pois foi o único em que os corpos-de-prova submetidos à solidificação sob 1,5°C/s apresentaram o eutético MC, justamente em consequência da também inusitada presença do eutético M<sub>6</sub>C para esta velocidade de resfriamento.

Nas ligas 95-20-5Ce e 95-20-10Ce, independentemente da velocidade de resfriamento, observou-se a formação do eutético híbrido MC/M<sub>2</sub>C (repetindo a formação verificada nas ligas com antimônio) e, na solidificação sob 0,15°C/s, também do eutético híbrido MC/M<sub>6</sub>C (idêntico ao observado por Fredriksson <sup>39</sup>). Adicionalmente, as curvas de análise térmica diferencial destas ligas possuem as mesmas características das curvas das ligas com antimônio, isto é, apresentam apenas uma indicação de reação em temperaturas inferiores à peritética e, no início da indicação de

reação eutética, o desvio de micro-voltagem não se dá de forma abrupta, indicando a formação de mais de um eutético.

Tomando, nas curvas de análise térmica diferencial das ligas 95-20-Ce e 95-20-Sb, as temperaturas correspondentes ao início da indicação de reação eutética como sendo as temperaturas de início de formação do eutético híbrido MC/M<sub>2</sub>C, verifica-se que elas são inferiores às temperaturas de início de formação do eutético MC nas ligas 95-20 e 95-20-5N (tabela XXXV).

Tabela XXXV- Temperaturas de início de formação do eutético híbrido MC/M<sub>2</sub>C nas ligas 95-20-Ce e 95-20Sb e temperatura de início de formação do eutético MC na liga 95-20 (solidificação sob 0,15°C/s).

liga	T <sub>MC/M<sub>2</sub>C</sub> (°C)	T <sub>MC</sub> (°C)
95-20	-	1268
95-20-5N	-	1268
95-20-5Ce	1258	-
95-20-10Ce	1246	-
95-20-10Sb	1250	-
95-20-20Sb	1251	-

Desta forma, com o abaixamento da temperatura de formação do eutético MC causado pelas adições de metais de terras raras e de antimônio, aproximando-a da temperatura de formação do eutético M<sub>2</sub>C, é razoável supor que o líquido eutético se decomponha através de uma reação envolvendo austenita e, simultaneamente, os carbonetos MC e M<sub>2</sub>C. Adicionalmente, solidificando sob um super-resfriamento mais elevado, o carboneto MC resultou mais refinado.

Esta argumentação encontra amparo nos resultados de um trabalho de Tamura e Uchida, que estudaram o efeito de adições de metais de terras raras sobre a morfologia

do eutético MC num aço rápido semelhante ao aço M2, porém com 3,0%V<sup>60</sup>. Os autores observaram a formação do eutético MC no qual o carboneto MC possuía morfologia de bastonete, similar à observada neste trabalho no eutético híbrido, porém com o eutético MC formado isoladamente (provavelmente em função do elevado teor de vanádio). Os autores atribuíram a modificação da morfologia do eutético MC à diminuição da sua temperatura de formação (medida através de análise térmica diferencial) provocada pela segregação dos metais de terras raras no líquido eutético.

Comparando os efeitos das adições de antimônio e de metais de terras raras, verifica-se que o segundo possui maior capacidade de modificação do eutético MC, mesmo com um teor mais baixo, uma vez que o antimônio não exerceu influência sobre o eutético MC da liga com 2,0%V solidificada sob 1,5 e 15°C/s. Nas ligas 95-20-20Sb e 95-20-40Sb solidificadas sob estas velocidades, é possível que a diminuição da temperatura de formação do eutético MC causada pela presença do antimônio tenha sido menor do que a diminuição da temperatura de formação do eutético M<sub>2</sub>C causada pelo aumento da velocidade de resfriamento; desta forma, os eutéticos MC e M<sub>2</sub>C formaram em temperaturas distintas e, portanto, não houve a formação do eutético híbrido.

## 6. Conclusões

O estudo da microestrutura bruta de fundição do aço rápido AISI M2 mostrou que:

1- O espaçamento interdendrítico do aço rápido M2 não sofre influência da variação do teor de vanádio entre 1,0 e 2,5%, independentemente da velocidade de resfriamento.

O aumento do teor de carbono entre 0,75 e 1,5% causa a diminuição do espaçamento interdendrítico. A influência da variação do teor de carbono é tanto menor quanto maior a velocidade de resfriamento

2- Para as faixas de composição química especificadas em normas para o aço rápido M2, distinguem-se dois tipos de morfologia do eutético  $M_2C$ : irregular e regular-complexo.

O crescimento do eutético  $M_2C$  com morfologia irregular está ligado à ocorrência de ramificações e à presença de maclas no carboneto  $M_2C$ . O eutético  $M_2C$  com morfologia regular-complexa apresenta crescimento em espiral.

A fração volumétrica de carboneto no eutético  $M_2C$  irregular é inferior à fração volumétrica de carboneto no eutético  $M_2C$  regular-complexo.

3- A formação do eutético  $M_2C$  compete com a do eutético  $M_6C$ . A prevalência de um ou outro eutético em diferentes condições está relacionada com a metaestabilidade do eutético  $M_2C$  em relação ao eutético  $M_6C$ . Conseqüentemente, a formação do eutético  $M_2C$  é favorecida pelo aumento da velocidade de resfriamento ou pelo aumento do teor de vanádio (que causa aumento da temperatura de início de formação do eutético  $M_2C$  e diminuição da temperatura de início de formação do eutético  $M_6C$ ).

4- Para as faixas de composição química especificadas em normas para o aço rápido M2, distinguem-se três tipos de morfologia do eutético MC: divorciado, irregular e regular-complexo (cooperativo).

No eutético MC divorciado, o carboneto MC é constituído de partículas idiomórficas; no eutético MC irregular, apresenta morfologia de pétala; e no eutético MC regular-complexo, morfologia de pétala ramificada.

A formação de um determinado tipo de eutético está subordinada à diferença entre a temperatura peritética e a temperatura de início de formação do eutético MC: quanto maior esta diferença, maior a tendência à formação do eutético divorciado.

5- No aço rápido M2 com teor de vanádio de 1,0%, a formação do eutético MC somente é possível no caso de haver a precedente formação do eutético  $M_6C$ .

6- Através de curvas de análise térmica diferencial, é possível detectar alterações da composição química ou da microestrutura bruta de fundição do aço rápido M2, particularmente da morfologia do eutético MC.

7- Na solidificação do aço rápido M2 sob velocidades de resfriamento de, no mínimo,  $1,5^{\circ}\text{C/s}$ , adições de nitrogênio, antimônio e metais de terras raras provocam a diminuição do espaçamento interdendrítico. Estas adições promovem, ainda, uma distribuição mais homogênea das poças eutéticas na microestrutura e uma maior uniformidade do tamanho das mesmas.

8- Adições de nitrogênio e de antimônio favorecem a formação do eutético  $\text{M}_2\text{C}$  (em detrimento da formação do eutético  $\text{M}_6\text{C}$ ) e favorecem a morfologia regular-complexa (em relação à do eutético  $\text{M}_2\text{C}$  irregular). Ambos os efeitos decorrem da diminuição das temperaturas de início de formação dos eutéticos  $\text{M}_6\text{C}$  e  $\text{M}_2\text{C}$

9- Na solidificação sob  $0,15^{\circ}\text{C/s}$ , a adição de antimônio no aço M2 com 2,0%V promove a formação de um eutético híbrido com carbonetos  $\text{M}_2\text{C}$  e MC apresentando continuidade entre si, sugerindo a ocorrência de uma reação eutética de quatro fases.

10- A adição de metais de terras raras favorece a formação do eutético  $\text{M}_6\text{C}$  em detrimento da formação do eutético  $\text{M}_2\text{C}$ . Há indícios de que este efeito decorra da ação nucleante de partículas de óxido e oxi-sulfeto formadas com esta adição.

11- A adição de metais de terras raras no aço M2 com 2,0%V também promove a formação do eutético híbrido MC/ $\text{M}_2\text{C}$ , independentemente da velocidade de resfriamento.

Adicionalmente, na solidificação sob  $0,15^{\circ}\text{C/s}$ , a adição de metais de terras raras promove a formação de um eutético híbrido MC/ $\text{M}_6\text{C}$ .



A formação destes tipos de eutético está relacionada com o abaixamento da temperatura de início de formação do eutético MC.

12- Na solidificação do aço rápido M2 sob velocidades de resfriamento superiores a  $1,5^{\circ}\text{C/s}$ , a adição de metais de terras raras promove o refinamento do eutético  $\text{M}_2\text{C}$  regular-complexo. Este refinamento está relacionado com a ocorrência de descontinuidades localizadas no crescimento do carboneto  $\text{M}_2\text{C}$ , modificando a morfologia deste (de plaqueta para bastonete).

## 7. Sugestões para trabalhos futuros

Os resultados obtidos neste trabalho estimulam a continuidade da linha de pesquisa relacionada com o controle da microestrutura bruta de fundição do aço rápido AISI M2, buscando alargar as possibilidades de aproveitamento tecnológico dos mesmos. Sugerem-se três abordagens para esta continuidade:

- 1- Avaliação da cinética de decomposição do carboneto eutético  $M_2C$  no tratamento térmico, comparando os efeitos das morfologias dos eutéticos obtidas com e sem “modificação”.
- 2- Avaliação das propriedades mecânicas, principalmente tenacidade, do aço rápido M2 com adições de N, Sb e metais de terras raras nos estados bruto de fundição e tratado termicamente.
- 3- Avaliação da trabalhabilidade a quente do aço rápido M2 com adições de N, Sb e metais de terras raras no estado bruto de fundição.

## 8. Referências bibliográficas

1. Egami, A.; Koikawa, A.; Harada, K. Recent Trends in Cutting Tool Materials. Kobelco Technology Review, n. 17, abril 1994, p. 1-4
2. Berns, H. Comunicação pessoal.
3. Riedl, R.; Karagöz, S.; Fischmeister, H.; Jeglitsch, F. Developments in high speed tool steels. Steel Research, v. 58, n. 8, p. 339-52.
4. Hoyle, G. High Speed Steels. Cambridge: Butterworth, 1988, p. 1-5.
5. Hobson, G.; Tyas, D.S. High speed steels Metals and Materials, maio 1968, p. 144-55.
6. Roberts, G.A.; Cary, R.A. Tool Steels. Metals Park, Ohio: American Society for Metals, 1980, p. 627-39.
7. Cescon, T. Desenvolvimento e Caracterização de Aço Rápido contendo Nb a partir da Matriz do Aço M2. Tese de Doutorado, EPUSP, 1990, 237p.
8. Geller, Yu. Tool Steels. Moscou: Mir Publishers, 1978, p. 13-44.
9. Selection of Materials for Cutting Tools. In: Metals Handbook, v. 3, 9 ed., 1989, p. 470-7.
10. Kirk, F.A.; Child, H.C.; Lowe, E.M.; Wilkins, T.J. High Speed Steel Technology: The Manufacturers Viewpoint Journal of the Iron and Steel Institute, agosto 1971, p. 606-19.
11. Kirk, F.A. High-speed and tool steels. In: International Conference on Towards Improved Performance of Tool Materials, Teddington, 1981. Proceedings... London: Metals Society, 1982, p. 45-51.
12. Hoyle, G. High Speed Steels. Cambridge: Butterworth, 1988, p. 194-212.
13. Machining of Tool Steels. In: Metals Handbook, v. 16-Machining, 9 ed., 1989, p. 708-32.

14. American Society for Testing Materials (ASTM). 1993. Standard Specification for High Speed Tool Steel. ASTM A 600. Seção 1, v. 01.05, p. 384-93.
15. American Society for Testing Materials (ASTM). 1993. Standard Specification for Cast Tool Steel. ASTM A 597. Seção 1, v. 01.02, p. 314-5.
16. Deutsches Institut für Normung (DIN). 1980. Tool Steels: technical conditions of delivery; DIN 17350. Berlin. 27p.
17. Hoyle, G. High Speed Steels. Cambridge: Butterworth, 1988, p. 25-51.
18. Melberg, P.; Sandberg, H. Solidification Studied By ESR Remelting of High-Speed Steel. Scandinavian Journal of Metallurgy, n.2, 1973, p. 83-6.
19. Beiss, P. PM Methods for the Production of High Speed Steels. Metal Powder Report, v.38, n.4, abril 1983, p. 185-94.
20. Rademacher, L.; Müller-Stock, H.W. The Microstructure and Certain Characteristic Properties of High-Speed Tool Steels Produced by Melting and by Powder Metallurgical Techniques, Illustrated by the Example of Steel S 6-5-2. Practical Metallography, 14, 1977, p. 181-200.
21. Watmough, T.; Gouwens, P.R. Cast High Speed Steels. Transactions of the American Foundrymen's Society, 74, 1966, p. 769-89.
22. Berry, J.T. Recent Developments in the Processing of High Speed Steels. Greenwich: Climax Molybdenum Company. 1970. p. 7-36.
23. Brinsmead, K. Cast Cutting Tools Introduce a New Era in Cutting Tool Manufacturing Methods. Technical Paper n. CM67-628. American Society of Tool and Manufacturing Engineers. 1967. 19p.
24. Chaus, A.S.; Rudnitskii, F.I. Effect of Modification on the Structure and Properties of Cast W-Mo High-Speed Steels. Metal Science and Heat Treatment, v.31, n.1/2, 1989, p. 121-28.
25. Beeley, P.R.; Shokuhfar, A. Some Developments in Cast Steels for Tooling. In: First International Steel Foundry Congress, 1985. Proceedings, p. 173-82.
26. Beeley, P.R.; Shokuhfar, A. Cast tool steels. British Foundryman, julho 1985, p. 289-96.
27. Papaleo, R.; Gouvêa, J. Notes on Some Microstructural Aspects of Investment Cast High Speed Steel. In: Fifth World Conference on Investment Casting. Proceedings... Florença, Itália, 1980.
28. Goldenstein, H.; Vatajuk, J. Aço Ferramenta que pode ser utilizado em Ferramentas Fundidas. Patente BR n. PI 8703784-0 de 09/7/1987

29. Murakami, T.; Hatta, A. Science Reports of the Tôhoku Imperial University, 1st ser., 1936, p.882-95 apud Kuo, K. Metallography of Delta-Ferrite. Part II-Formation of Delta-Eutectoid in 18-4-1 Type High-Speed Steels. Journal of the Iron and Steel Institute, v.181, outubro 1955, p. 128-34.
30. Kuo, K. Metallography of Delta-Ferrite. Part II-Formation of Delta-Eutectoid in 18-4-1 Type High-Speed Steels. Journal of the Iron and Steel Institute, v.181, outubro 1955, p. 128-34.
31. Barkalow, R.H.; Kraft, R.W.; Goldstein, J.I. Solidification of M2 High Speed Steel. Metallurgical Transactions, v.3, abril 1972, p. 919-26.
32. Hoyle, G. High Speed Steels. Cambridge: Butterworth, 1988, p. 75-99.
33. Metals Handbook, v.8-Metallography, Structures and Phase Diagrams, 8<sup>a</sup> ed., 1973, p.409 e 415.
34. Karagöz, S.; Riedl, R.; Gregg, M.R.; Fischmeister, H. The role of M<sub>2</sub>C carbides in high speed steels. CBMM Charles Hatchett Award Papers 1986, p. 15-19.
35. Hoyle, G.; Ineson, E. Modification of the cast structure of high-speed steel. Journal of the Iron and Steel Institute, novembro 1959, p. 254-69.
36. Galda, E.J.; Kraft, R.W. The Effects of Mo and W on Solidification of High Speed Steels. Metallurgical Transactions, v.5, agosto 1974, p. 1727-33.
37. Fredriksson, H.; Brising, S. The Formation of Carbides during Solidification of High-speed Steels. Scandinavian Journal of Metallurgy, v.5, 1976, p. 268-75.
38. McLaughlin, J.; Kraft, R.W.; Goldstein, J.I. Characterization of the Solidification Structures Within the Dendritic Core of M2 High Speed Steel. Metallurgical Transactions A, v.8A, novembro 1977, p. 1787-92.
39. Fredriksson, H.; Nica, M. The influence of V, Si and C on the eutectic reaction in M2 high speed steel. Scandinavian Journal of Metallurgy, v.8, 1979, p. 243-53.
40. Horn, E.; Brandis, H. DEW-Techn. Ber., v.11, 1971, p. 147-54 apud Fischmeister, H.F.; Riedl, R.; Karagöz, S. Solidification of High-Speed Tool Steels. Metallurgical Transactions A, v.20A, outubro 1989, p. 2133-48.
41. A Guide to the Solidification of Steels. Estocolmo: Jernkontoret, 1977, p. 134.
42. Fischmeister, H.F.; Riedl, R.; Karagöz, S. Solidification of High-Speed Tool Steels. Metallurgical Transactions A, v.20A, outubro 1989, p. 2133-48.
43. Golczewski, J.; Fischmeister, H.F. Calculation of phase equilibria for AISI M2 high-speed steel. Steel Research, v.63, n.8, 1992, p. 354-60.
44. Riedl, R.; Jeglitsch, F.; Löcker, K. Peritectic Transformation and Deltaeutectoid-Reaction of High Speed Steels. Practical Metallography, v.23, 1986, p. 374-98.

45. Gunji, K.; Kusaka, K.; Ishikawa, E.; Sudo, K. Solidification Structure of High Speed Tool Steel. Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, v.14, 1974, p. 257-66.
46. Fredriksson, H. The mechanism of the peritectic reaction in iron-base alloys. Metal Science, março 1976, p. 77-86.
47. Brandis, H.; Wiebking, K. Effect of Changes in the Alloy Content of Steel S 6-5-2 (AISI M2) on Its Solidification and Melting Characteristics. DEW Technische Berichte, v.11, n.3, 1971, p. 139-46 (tradução Henry Bratcher n.8845)
48. Nizhnikovskaya, P.F.; Kalinushkin, E.P.; Snagovskii, L.M.; Demchenko, G.F. Structural Formation of High-Speed Steels During Crystallization. Metal Science and Heat Treatment, v.24, nov.-dezembro 1982, p. 777-84.
49. Nizhnikovskaya, P.F.; Kalinushkin, E.P.; Arshava, E.V.; Yakushev, O.S. Effect of the Cooling Rate on the Mechanism and the Kinetics of the Phase Transformations in Solidification of W-Mo High-Speed Steels. Metal Science and Heat Treatment, v.29, setembro-outubro 1987, p. 643-48.
50. Chien, V.K.; Kattamis, T.Z. Role of Dendritic Coarsening and Calescence in the Establishment of Cast Microstructure. Zeitschrift für Metallkunde, v.61, n.6, jun. 1970, p. 475-9.
51. Mortensen, A. On the Influence of Coarsening on Microsegregation. Metallurgical Transactions A, v.20A, fevereiro 1989, p. 247-53.
52. Taha, M.A.; Jacobi, H.; Imagumbai, M.; Schwerdtfeger, K. Dendrite Morphology of Several Steady State Unidirectionally Solidified Iron Base Alloys. Metallurgical Transactions A, v. 13A, dezembro 1982, p. 2131-41.
53. Mortensen, A. On the Rate of Dendrite Arm Coarsening. Metallurgical Transactions A, v.22A, fevereiro 1991, p. 569-74.
54. Fredriksson, H. Segregation Phenomena in Iron-base Alloys. Scandinavian Journal of Metallurgy, v.5, 1976, p. 27-32.
55. Fredriksson, H.; Stjern Dahl, J. Solidification of iron-base alloys. Metal Science, v.16, dezembro 1982, p. 575-85.
56. Fredriksson, H.; Nylén, T. Mechanism of peritectic reactions and transformations. Metal Science, v.16, junho 1982, p. 283-94.
57. Taran, Y.N.; Nizhnikovskaya, P.F.; Snagovskii, L.M.; Vukelich, S.B.; Nesterenko, A.M. Eutectic in W-Mo High-Speed Steel. Metal Science and Heat Treatment, v.21, setembro-outubro 1979, p. 791-5.
58. Taran, Y.N.; Nizhnikovskaya, P.F.; Mironova, T.M.; Snagovskii, L.M.; Demchenko, G.F. Structural changes in eutectics in R6M5 steel during hot plastic deformation. Steel in the USSR, maio 1981, p. 296-8.

59. Sandberg, H. Influence of Ti on Microsegregations in High-speed Steel Ingots. Scandinavian Journal of Metallurgy, v.2, 1973, p. 233-41.
60. Tamura, Y.; Uchida, N. Influence of the Addition of REM and Alloying Elements on the Behavior of MC Carbide Formation During Solidification of 3% V High Speed Tool Steels. In: Sixth International Iron and Steel Congress. Proceedings...Nagoya, 1990, p. 649-56.
61. Peidao, D.; Gongqi, S.; Shouze, Z. A Scanning Electron Microscopy Study of Carbides in High-Speed Steels. Materials Characterization, v.29, 1992, p. 15-24.
62. Brandis, H.; Haberling, E.; Weigand, H.H. Metallurgical Aspects of Carbides in High Speed Steels. In: 109th AIME Annual Meeting, Symposium on Processing and Properties of High Speed Tool Steels. Proceedings...Las Vegas, fevereiro 1980, p. 1-18.
63. Ghomashchi, M.R.; Sellars, C.M. Microstructural changes in as-cast M2 grade high speed steel during high temperature treatment. Metal Science, v.18, janeiro 1984, p. 44-8.
64. Fredriksson, B; Attlegard, M. Semi High-Speed Steels with High-Speed Steel Performance. In: 109th AIME Annual Meeting, Symposium on Processing and Properties of High Speed Tool Steels. Proceedings...Las Vegas, fevereiro 1980, p. 91-102.
65. Fredriksson, H.; Hillert, M.; Nica, M. The decomposition of the  $M_2C$  carbide in high speed steel. Scandinavian Journal of Metallurgy, v.8, 1979, p. 115-22.
66. Souza, M.H.C. Efeitos da Substituição do V pelo Nb em um Aço Rápido Comercial. Tese de Mestrado, EPUSP, São Paulo, 1982.
67. Matsubara, Y.; Sasaguri, N.; Wu, H.; Albertin, E.; Boccalini, M. Jr. Multi-component white cast iron for hot working roll. Anais... Congresso Internacional de Tecnologia e de Materiais, ABM-Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, São Paulo, 9-14 outubro 1994, vol.5, p.1-10
68. Haberling, E.; Rose, A.; Weigand, H.H. Effect of carbon content on the structure and properties of a high-speed steel with about 5%Mo, 2%V, and 6%W. Stahl und Eisen, v.93, n.14, 1973, p.645-51.
69. British Steel Corporation Report apud Hoyle, G. High Speed Steels. Cambridge: Butterworth, 1988, p. 75-99.
70. Fiedler, H.; Eckstein, H.J. The Effect of Ingot Solidification on the Properties of High-Speed Steel. Neue Hütte, v.13, n.5, 1968, p.268-78 (tradução Henry Bratcher n. 7585).
71. Bernart, E.; Dlouhy, V. Possibilities of Influencing the As-Cast Structure of High-Speed Steels. Hutník, v.18, n.4, 1968, p. 165-67 (tradução Henry Bratcher n. 7497).

72. Bratt, R.W. Effect of Material Characteristics on Performance of High Speed Steel Cutting Tools. In: International Conference on Cutting Tool Materials. Proceedings...Ft. Mitchell, setembro 1980, p. 133-158.
73. Fischmeister, H.F.; Olsson, L.R. Fracture Toughness and Rupture Strength of High Speed Steels. In: International Conference on Cutting Tool Materials. Proceedings...Ft. Mitchell, setembro 1980, p. 111-131.
74. Fischmeister, H.F. Toughness in High Speed Steels and Hard Metals. In: International Conference on Recent Developments in Specialty Steels and Hard Materials. Proceedings...Pretoria, novembro 1982, p. 127-140.
75. Hoyle, G. Recent Developments in High-Speed Steels. Metallurgical Reviews, v.9, n.33, 1964, p. 49-91.
76. Ballantyne, A.S.; Mitchell, A. Prediction of structure in industrial VAR, ESR and PAR ingots using computed local solidification times. In: International Conference on Solidification and Casting of Metals. Proceedings...Sheffield, julho 1977, p. 363-70.
77. Petz, M.; Schlager, W.; Eggenhofer, A. Measures to Prevent the Dendritic Solidification of High-Speed Steel. Berg-und Hüttenm Monatshefte, v.113, n.3, 1968, p. 135-141 (tradução Henry Bratcher n.7472).
78. Yamauchi, N.; Sudo, K. The Effect of REM Addition on the Characteristics of SKH 51 Type High Speed Tool Steel. Denki Seiko (Electr. Furn. Steel.), v.57, n.3, 1986, p. 161-9.
79. Cherkasov, V.E.; Yashkin, N.M.; Chen, B.S.; Kavitskii, I.M.; Fominykh, I.P.; Potapova, N.R. Effect of Ce on the Structure and Properties of Castings of Steel R6M5. Metal Science and Heat Treatment, novembro-dezembro 1981, p. 766-70.
80. Shokuhfar, A. Solidification Phenomena and Properties of Some Cast Tool Steel. In: Sixth International Iron and Steel Congress. Proceedings...Nagoya, 1990, p. 721-28.
81. Randak, A.; Kurkeja, J.; Geisweid, H.J. Einfluß der Herstellungsbedingungen auf die Gleichmäßigkeit des Gefüges von molybdänreichen Schnellarbeitsstählen. Archiv für das Eisenhüttenwesen, outubro 1965, p. 725-36.
82. Fischmeister, H.; Karagöz, S.; Larsson, S.; Liem, I. Nucleation of Primary MC Carbides in a High Speed Steel: A Study by Ion Microscope and STEM-EDS. Praktische Metallographie, Sonderband 18, 1987, p. 467-78.
83. Mondolfo, L.F. Grain Refinement in the Casting of Non-ferrous Alloys. In: Symposium on Grain Refinement in Castings and Welds. Proceedings...Warrendale, TMS/AIME, 1983, p. 3-50.
84. Löcker, K.-D.; Püber, J.; Brandstätter, E.; Jeglitsch, F. Aufbau und Eigenschaften des Sparharnstoffstahles S 3-5-1,5-0,5 (Nb) mit Zusätzen von B, N, Ca und Co. HTM, v.44, 1989, p. 67-73.



85. Fredriksson, B. D 950 High-speed Steel. Manufacturing Engineering, junho 1980, p.96-9.
86. Gongqi, S.; Peidao, D.; Shouze, Z. Effect of V on cast carbide in high speed steels. Materials Science and Technology, v.8, maio 1992, p. 449-54.
87. Hillert, M.; Steinhäuser, H. The Structure of White Cast Iron. Jernkontoret Ann., v.144, n.7, 1960, p. 520-59.
88. Ambrózio, F.F. Estruturas das Ligas Eutéicas Zn-MgZn<sub>2</sub>, Al-UA1<sub>4</sub>, Al-ThAl<sub>3</sub>. Tese de Doutorado, EPUSP, São Paulo, 1977, 77p.
89. Scheil, E. Eutectic Crystallization. Zeitschrift für Metallkunde, v.45, 1954, p.298-309
90. Hunt, J.D.; Jackson, K.A. Binary Eutectic Solidification. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, v.236, junho 1966, p.843-52.
91. Pehlke, R.D. Unit Processes of Extractive Metallurgy. New York: American Elsevier, 1973, p.27-60.
92. Pavaras, A.É.; Popandopulo, A.N.; Ambrosa, P.I.; Vishkarev, A.F.; Savinov, V.V. Modification of Kh12M Steel. Metal Science and Heat Treatment, v.24, novembro-dezembro 1982, p. 793-7.
93. Fusheng, H.; Chaochang, W. Modifying high Cr-Mn cast iron with boron and rare earth-Si alloy. Material Science and Technology, v.5, setembro 1989, p. 918-24.
94. Li, J.-Z.; Kaya, M.; Smith, R.W. Modification of  $\gamma$ -(Fe,Cr)<sub>3</sub>C pseudo-binary eutectic. Journal of Materials Science, v.29, 1994, p. 1083-89.
95. Liang, G.Y.; Su, J.Y. The Effect of Rare Earth Elements on the Growth of Eutectic Carbides in White Cast Irons Containing Chromium. Cast Metals, v.4, n.2, 1991, p.83-8.
96. Kutuev, I.Kh. Nitrogen in High Speed Steel. Metal Science and Heat Treatment, novembro-dezembro 1976, p. 951-3.
97. Fletcher, S.G.; Wendell, C.R. The New Generation of High Speed Steels- Their Metallurgical Characteristics. Metals Engineering Quarterly, v.6, n.1, fevereiro 1966, p. 1-9.
98. Mortensen, A.; Kattamis, T.Z. Comunicação pessoal.
99. Okamoto, T.; Matsuo, S.; Kishitake, K. Dendrite Arm Spacings in Iron-Carbon-Chromium Alloys. Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, v.18, 1978, p. 289-94.
100. Okamoto, T.; Kishitake, K. Tetsu-to-Hagané, 63 (1977), p.425 apud ref. 99.
101. Elliot, R. Eutectic Solidification Processing- Crystalline and Glassy Alloys, Butterworths, Londres, 1983, p.132.

102. Crocker, M.N.; Fidler, R.S.; Smith, R.W. The characterization of eutectic structures. Proceedings of the Royal Society of London A, v.335, 1973, p.15-37.
103. Shamsuzzoha, M.; Hogan, L.M.; Berry, J.T. Growth Crystallography of Eutectic Phases in Unmodified Aluminum Silicon Casting Alloys. Transactions of the American Foundrymen's Society, v.101, 1993, p.999-1005.
104. Crocker, M.N.; Baragar, D.; Smith, R.W. Anomalous Eutectic Growth-II. The relationships between faceted/non-faceted eutectic structures. Journal of Crystal Growth, v.30, 1975, p. 198-212.
105. Fullman, R.L.; Wood, D.L. Origin of Spiral Eutectic Structures. Acta Metallurgica, v.2, março 1954, p.188-93.
106. Minkoff, I.; Lux, B. Instability Criteria for Growth of a Hopper Crystal Related to Spiral Eutectic Morphology. Journal of Crystal Growth, v.22, 1974, p.163-5.
107. Minkoff, I.; Lux, B. On Spiral Eutectic Growth. Journal of Materials Science-Letters, v.9, 1974, p.1365-7.
108. Fuoco, R. Processo de Produção de Ferros Fundidos com Grafita Vermicular através do Tratamento com Magnésio e Alumínio. Dissertação de Mestrado. São Paulo. 1989. 144p.
109. American Society for Testing Materials (ASTM). 1993. Standard Test Method for Melting and Crystallization Temperatures by Thermal Analysis. ASTM E 794-85. Seção 14, v.14.02, 1995, p.540-3.
110. Falleiros, I.G.S. Comunicação pessoal.
111. Gundlach, R.B.; Janowak, J.F.; Bechet, S.; Röhrig, K. On the Problems with Carbide Formation in Gray Cast Iron. In: International Symposium on the Physical Metallurgy of Cast Iron. Proceedings...Estocolmo, Suécia, 1984, p. 253-61.
112. Collins, W.T.Jr.; Mondolfo, L.F. Divorced Eutectics. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, v.233, setembro 1965, p.1671-6.
113. Wonnacott, T.H.; Wonnacott, R.J. Estatística Aplicada à Economia e à Administração. Rio de Janeiro. Livros Técnicos e Científicos Editora, 1981, p.651-2.
114. Rutter, J.W.; Chalmers, B. Canadian Journal of Physics, 31 (1953), p.15 apud ref. 115.
115. Tiller, W.A.; Jackson, K.A.; Rutter, J.W.; Chalmers, B. The Redistribution of Solute Atoms During the Solidification of Metals. Acta Metallurgica, v.1, julho 1953, p.428-37.
116. Porter, D.A.; Easterling, K.E. Phase Transformations in Metals and Alloys. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1981, p.216.

## Apêndice I

### 1-Análise de Variância- 1ª série de experiências

#### *Espaçamento interdendrítico*

A análise de variância baseou-se na comparação entre os valores médios de espaçamento interdendrítico. Esta comparação foi efetuada através do método de teste de hipóteses, pelo qual um parâmetro F calculado ( $F_{\text{calc}}$ ) é comparado com um parâmetro F crítico ( $F_{\text{crit}}$ ), de tal forma que:

i) se  $F_{\text{calc}} > F_{\text{crit}} \Rightarrow$  as diferenças entre os valores médios comparados **não** podem ser atribuídas a fatores aleatórios, para um dado grau de confiança;

ii) se  $F_{\text{calc}} < F_{\text{crit}} \Rightarrow$  as diferenças entre os valores médios comparados podem ser atribuídas a fatores aleatórios, para um dado grau de confiança.

O valor de  $F_{\text{calc}}$  é dado por:

$$F_{\text{calc}} = ns^2 / v^2 \quad \text{onde:}$$

$n$  = número de campos observados;

$s^2$  = variância referente à média dos valores médios de espaçamento interdendrítico;

$v^2$  = média das variâncias dos valores de espaçamento interdendrítico.

O valor de  $F_{\text{crit}}$  é função do nível de confiança desejado, de  $n$  e do número de valores médios a serem comparados, podendo ser encontrado em tabelas na literatura.

As tabelas I, II e III abaixo mostram, para cada grupo de ligas com um mesmo teor de carbono, os valores médios de espaçamento interdendrítico (e respectivas variâncias) em função do teor de vanádio e da velocidade de resfriamento. Adicionalmente, são mostrados os valores de  $F_{calc}$  obtidos.

Tabela I- Valores médios de espaçamento interdendrítico, e respectivas variâncias, dos corpos-de-prova com 0,75%C.

c.p. (0,75%C)	0,15 °C/s		1,5 °C/s		15 °C/s	
	esp. interd. ( $\mu\text{m}$ )	variância	esp. interd. ( $\mu\text{m}$ )	variância	esp. interd. ( $\mu\text{m}$ )	variância
75-10	93,2	190	40,6	41,8	20,7	6,0
75-15	95,1	345	37,4	21,9	19,7	6,4
75-20	83,1	175	38,5	21,3	18,6	5,8
75-25	88,7	135	37,5	33,5	20,1	6,2
$F_{calc}$	2,70		1,48		2,57	

Tabela II- Valores médios de espaçamento interdendrítico, e respectivas variâncias, dos corpos-de-prova com 0,95%C.

c.p. (0,95%C)	0,15 °C/s		1,5 °C/s		15 °C/s	
	esp. interd. ( $\mu\text{m}$ )	variância	esp. interd. ( $\mu\text{m}$ )	variância	esp. interd. ( $\mu\text{m}$ )	variância
95-10	77,7	115	36,9	28,0	18,3	8,3
95-15	82,5	153	36,1	30,7	17,8	9,5
95-20	75,9	133	37,6	38,8	17,9	6,9
95-25	73,2	86,1	36,4	24,6	17,7	5,9
$F_{calc}$	2,51		0,27		0,18	

Tabela III- Valores médios de espaçamento interdendrítico, e respectivas variâncias, dos corpos-de-prova com 1,15%C.

c.p. (1,15%C)	0,15 °C/s		1,5 °C/s		15 °C/s	
	esp. interd. ( $\mu\text{m}$ )	variância	esp. interd. ( $\mu\text{m}$ )	variância	esp. interd. ( $\mu\text{m}$ )	variância
115-10	70,7	141	34,7	8,9	18,4	5,3
115-15	69,3	64,0	33,9	7,2	18,2	7,4
115-20	69,2	196	32,3	19,3	18,8	14,7
115-25	72,5	239	34,7	26,0	16,8	5,4
$F_{calc}$	0,30		1,43		1,66	

Para  $n=20$ ,  $r=4$  (onde  $r$  é o número de valores médios analisados) e nível de confiança de 95%, tem-se  $F_{crit} = 2,72$  (tabela VII da referência 113), que é maior do que todos os valores de  $F_{calc}$  obtidos. Desta forma, as diferenças entre os valores de espaçamento interdendrítico obtidos nos corpos-de-prova com um mesmo teor de carbono e uma mesma velocidade de resfriamento podem ser creditadas a fatores aleatórios.

Com base nestes resultados, todos os campos observados nos corpos-de-prova com mesmos teor de carbono e velocidade de resfriamento, independentemente do teor de vanádio, foram tomados para o cálculo do valor médio do espaçamento interdendrítico ( $n=80$ ). Estes valores e a análise de variância referente aos efeitos do teor de carbono e da velocidade de resfriamento estão na tabela IV.

Para  $n = 80$ ,  $r = 3$  e nível de confiança de 95% tem-se  $F_{crit} = 2,60$  (tabela VII da referência 113), que é menor do que todos os valores de  $F_{calc}$  obtidos. Desta forma, as diferenças entre os valores de espaçamento interdendrítico obtidos nos corpos-de-prova não podem ser creditadas a fatores aleatórios.

Tabela IV- Comparação entre os valores médios de espaçamento interdendrítico referentes às ligas com 0,75; 0,95 e 1,15%C.

teor de C (% peso)	0,15 °C/s		1,5 °C/s		15 °C/s		$F_{calc}$
	esp. interd ( $\mu\text{m}$ )	variância	esp. interd ( $\mu\text{m}$ )	variância	esp. interd ( $\mu\text{m}$ )	variância	
0,75	90,0	221	38,1	25,6	20,8	7,53	1225
0,95	77,3	132	36,6	23,0	17,9	7,02	1366
1,15	70,4	156	34,0	18,3	18,1	8,14	946
$F_{calc}$	46,5		15,1		27,6		

## 2-Análise de Variância- 2ª série de experiências

### Espaçamento interdendrítico

O mesmo método de análise de variância aplicado para os resultados da 1ª série foi aplicado para esta série. As tabelas V e VI abaixo mostram, para cada grupo de ligas com um mesmo teor de vanádio, os valores médios de espaçamento interdendrítico (e respectivas variâncias) em função do teor do elemento modificador e da velocidade de resfriamento. Adicionalmente, são mostrados os valores de  $F_{calc}$  obtidos.

Tabela V- Valores médios de espaçamento interdendrítico, e respectivas variâncias, dos corpos-de-prova com 1%V obtidos na 2ª série de experiências.

c.p. (1%V)	0,15 °C/s		1,5 °C/s		15 °C/s	
	esp. interd. ( $\mu\text{m}$ )	variância	esp. interd. ( $\mu\text{m}$ )	variância	esp. interd. ( $\mu\text{m}$ )	variância
95-10	77,7	115	36,9	28,0	18,3	8,30
95-10-5N	71,0	58,8	31,8	18,1	17,0	7,62
95-10-20Sb	79,5	117	34,2	15,3	18,8	6,15
95-10-40Sb	78,3	204	32,8	20,7	16,1	5,62
95-10-5Ce	74,5	34,8	32,2	8,00	15,3	2,79
95-10-10Ce	72,2	144	31,6	16,9	14,9	2,04

Tabela VI- Valores médios de espaçamento interdendrítico, e respectivas variâncias, dos corpos-de-prova com 2%V obtidos na 2ª série de experiências.

c.p. (2%V)	0,15 °C/s		1,5 °C/s		15 °C/s	
	esp. interd. ( $\mu\text{m}$ )	variância	esp. interd. ( $\mu\text{m}$ )	variância	esp. interd. ( $\mu\text{m}$ )	variância
95-20	75,9	133	37,6	38,8	17,9	6,90
95-20-5N	78,5	144	32,0	16,0	14,2	1,69
95-20-20Sb	75,6	151	30,3	14,4	15,9	5,57
95-20-40Sb	75,2	144	28,3	14,1	16,7	7,56
95-20-5Ce	69,7	77,4	28,7	10,9	15,5	3,42
95-20-10Ce	74,6	92,2	29,3	13,9	16,8	1,88

Na comparação entre os corpos-de-prova 95-10 e 95-20 e cada um dos demais, os valores de  $F_{calc}$  obtidos são mostrados nas tabelas VII e VIII abaixo (para  $n = 20$ ,  $r = 2$  e nível de confiança de 95%, o valor de  $F_{crit}$  é de 4,08).

Tabela VII- Comparação entre os valores médios de espaçamento interdendrítico das ligas 95-10 e 95-10-X (X representa os elementos modificadores).

c.p. (1%V)	$F_{calc}$		
	0,15 °C/s	1,5 °C/s	15 °C/s
95-10-5N	5,17	11,3	2,12
95-10-20Sb	0,28	3,37	0,35
95-10-40Sb	0,02	6,90	6,95
95-10-5Ce	1,37	12,3	16,2
95-10-10Ce	2,33	12,5	22,4

Tabela VIII- Comparação entre os valores médios de espaçamento interdendrítico das ligas 95-20 e 95-20-X (X representa os elementos modificadores).

c.p. (2%V)	$F_{calc}$		
	0,15 °C/s	1,5 °C/s	15 °C/s
95-20-5N	0,49	11,4	31,9
95-20-20Sb	0,006	32,9	6,41
95-20-40Sb	0,03	32,7	1,99
95-20-5Ce	3,65	31,9	11,2
95-20-10Ce	0,15	26,1	2,76

## Apêndice II

### Super-resfriamento constitucional

O conceito de super-resfriamento constitucional foi estabelecido qualitativamente por Rutter e Chalmers (114) e quantificado, logo após, por Tiller e colaboradores (115).

A figura 1 mostra o esquema classicamente empregado para demonstrar este conceito. Nesta figura, definem-se:

$C_L$  = distribuição do teor de soluto do líquido adjacente à interface com o sólido;

$C_0/k$  = teor de soluto do líquido na interface com o sólido;

$C_0$  = teor de soluto da liga;

$T_E$  = distribuição da temperatura liquidus (de equilíbrio) à frente da interface líquido/sólido (correspondente à curva  $C_L$ );

$T_L$  = gradiente térmico vigente no líquido adjacente à interface com o sólido.

A linha  $T_L$  representa o gradiente térmico vigente na região do líquido adjacente à interface com o sólido. Existe um valor crítico deste gradiente, representado graficamente pela tangente à curva  $T_E$  no ponto  $T = T_i$ , acima do qual não há super-resfriamento constitucional. Para este gradiente crítico, tem-se:

$$\frac{G}{R} = \frac{mC_0(1-k)}{Dk} \quad \text{onde:}$$

$G = T_L$

$R$  = velocidade de avanço da interface sólido líquido;

$m$  = inclinação da linha liquidus no diagrama de equilíbrio;

$C_0$  = teor de soluto da liga;



$D$  = coeficiente de difusão do soluto no líquido;  
 $k$  = coeficiente de distribuição do soluto.

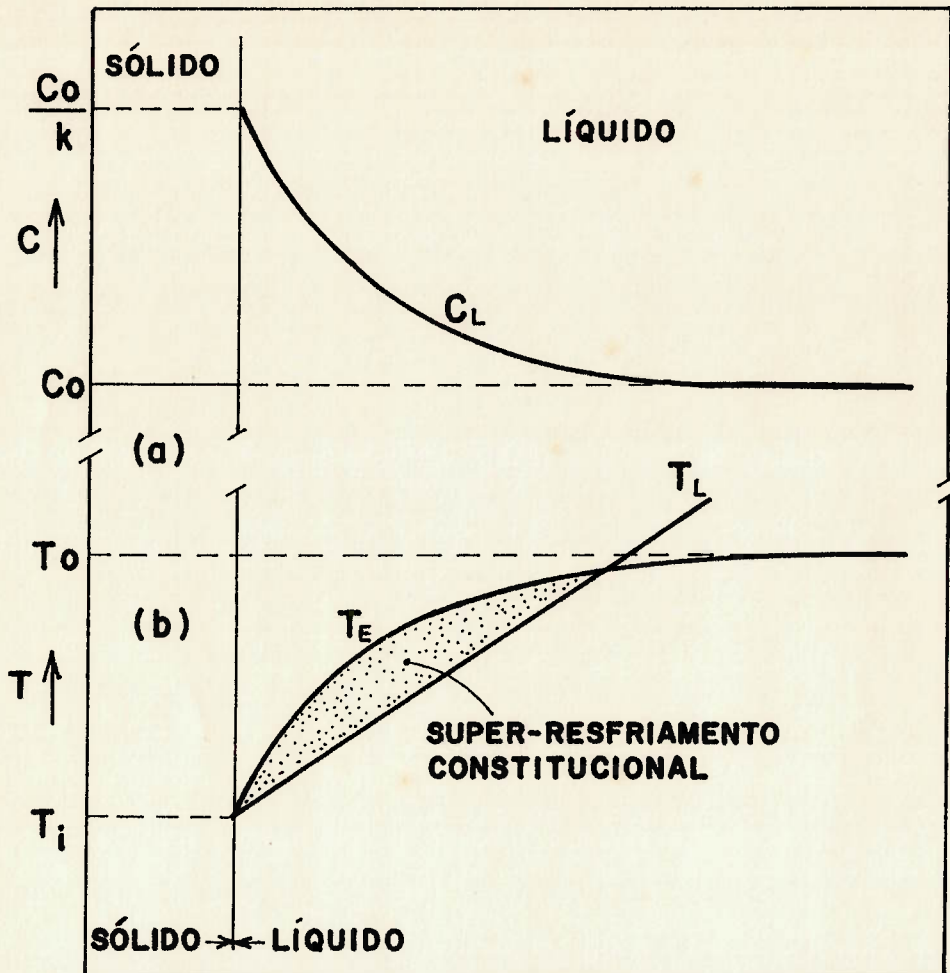


Figura 1- Esquema ilustrativo do conceito de super-resfriamento constitucional (reproduzido da referência 116).

De outro lado, não havendo variação da composição do líquido à frente da sua interface com o sólido, não haverá também variação da temperatura liquidus na mesma região e, conseqüentemente, não existirá super-resfriamento constitucional. A figura 2 ilustra a situação descrita.

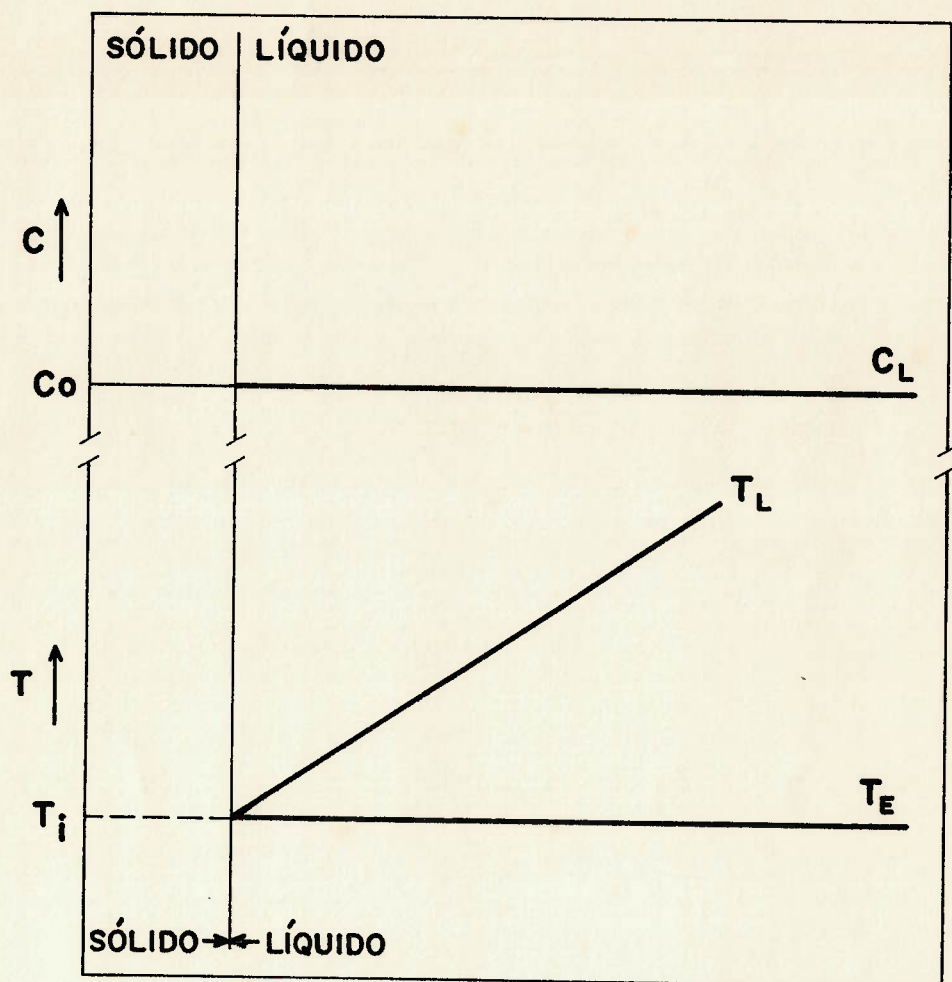


Figura 2- Ilustração de uma situação em que não há variação da temperatura liquidus do líquido à frente da sua interface com o sólido, do que decorre a inexistência de super-resfriamento constitucional.

A figura 3 mostra, esquematicamente, o efeito do gradiente térmico vigente no líquido sobre a extensão do super-resfriamento constitucional.

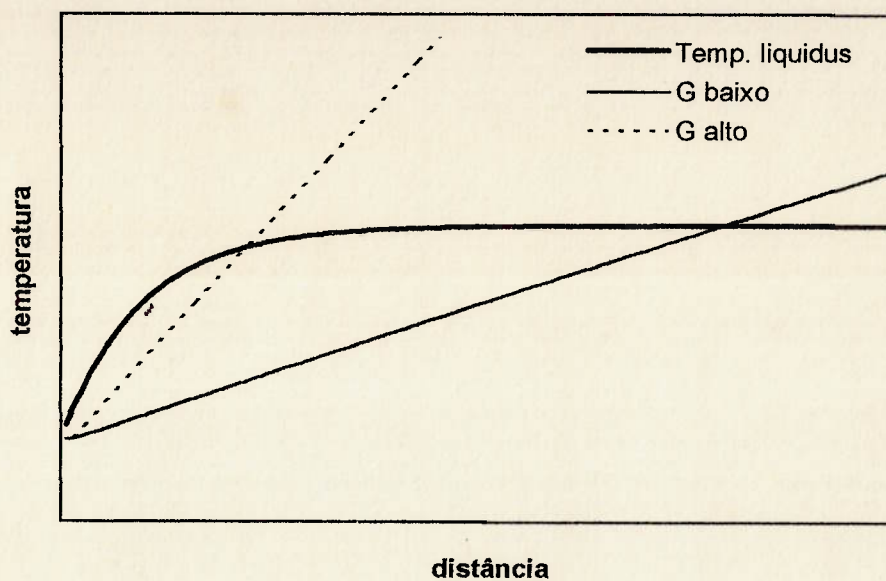
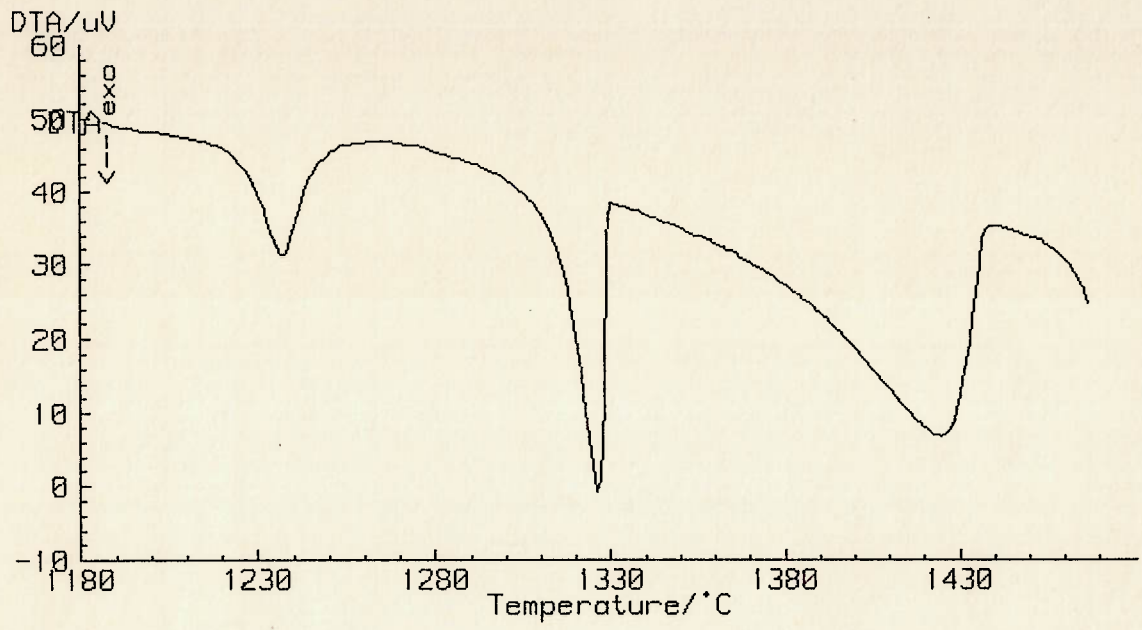


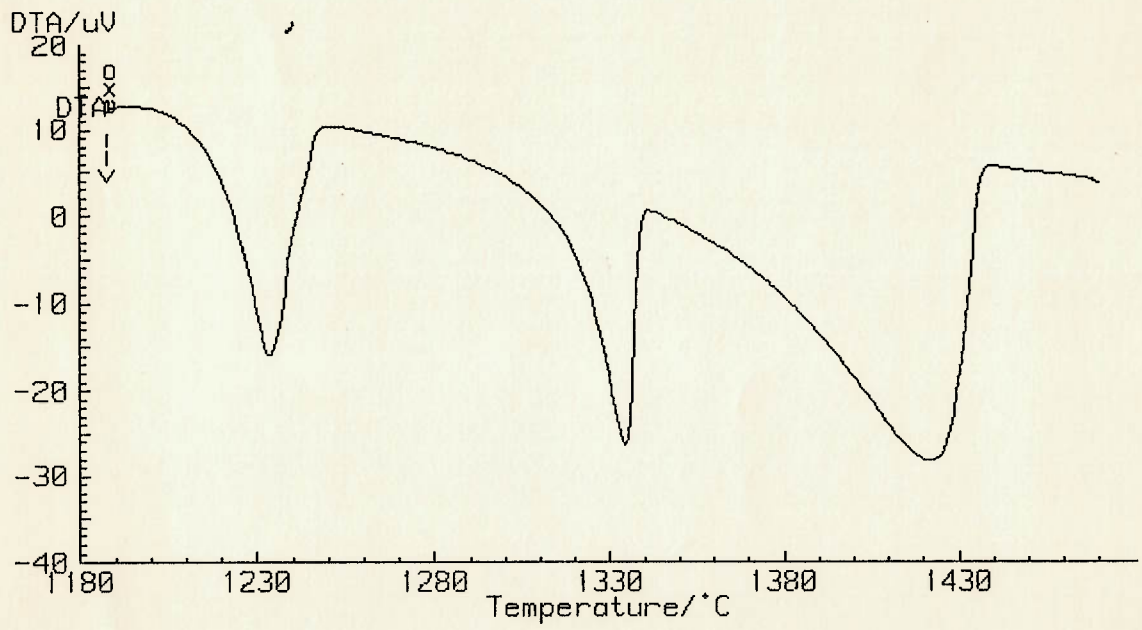
Figura 3- Representação esquemática do gradiente térmico no líquido sobre a extensão do super-resfriamento constitucional.

## **Apêndice III**

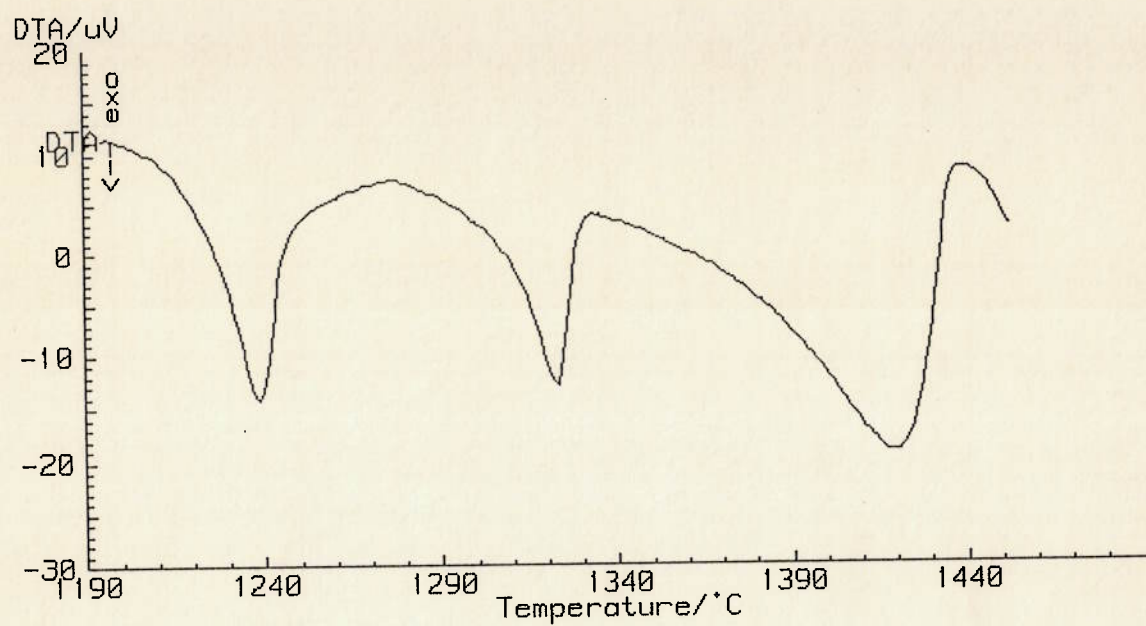
### **Curvas de análise térmica diferencial**



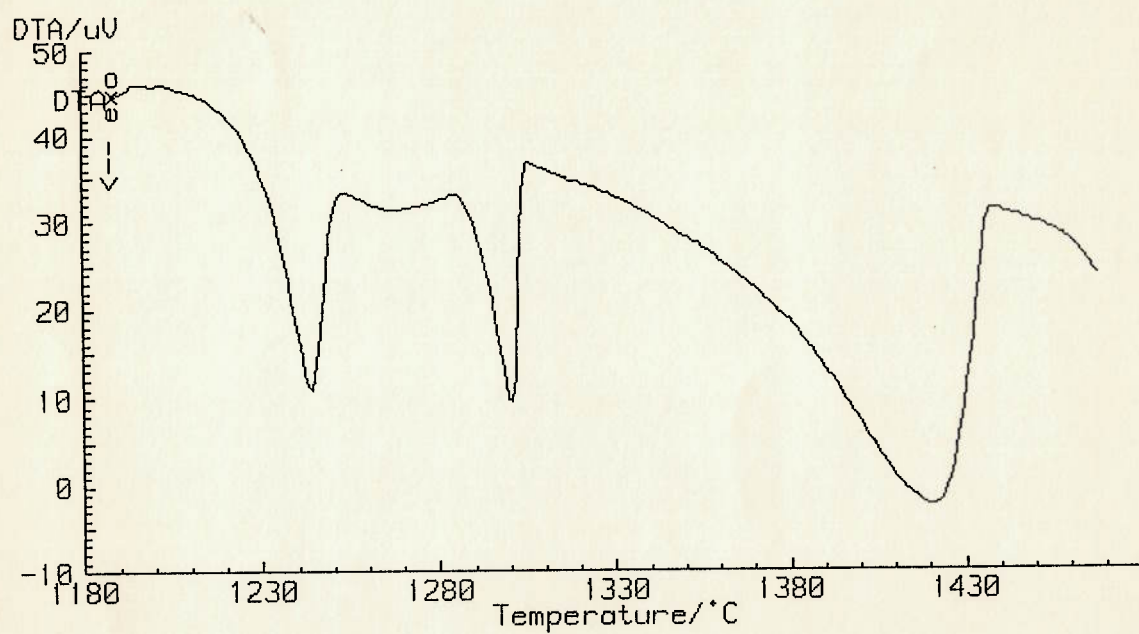
Liga 75-10



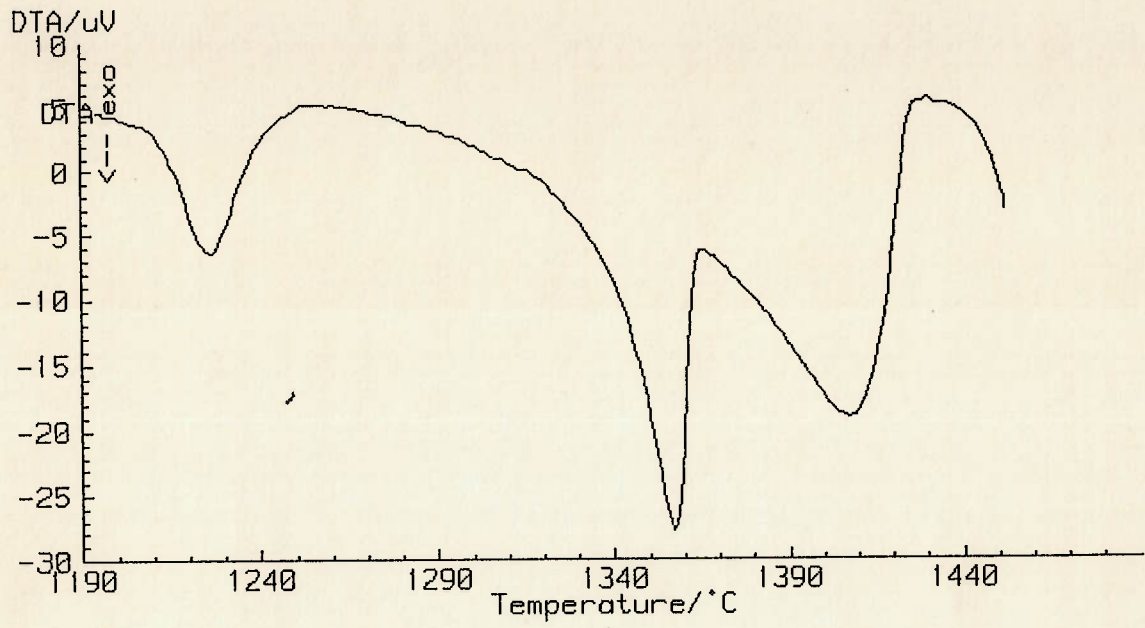
Liga 75-15



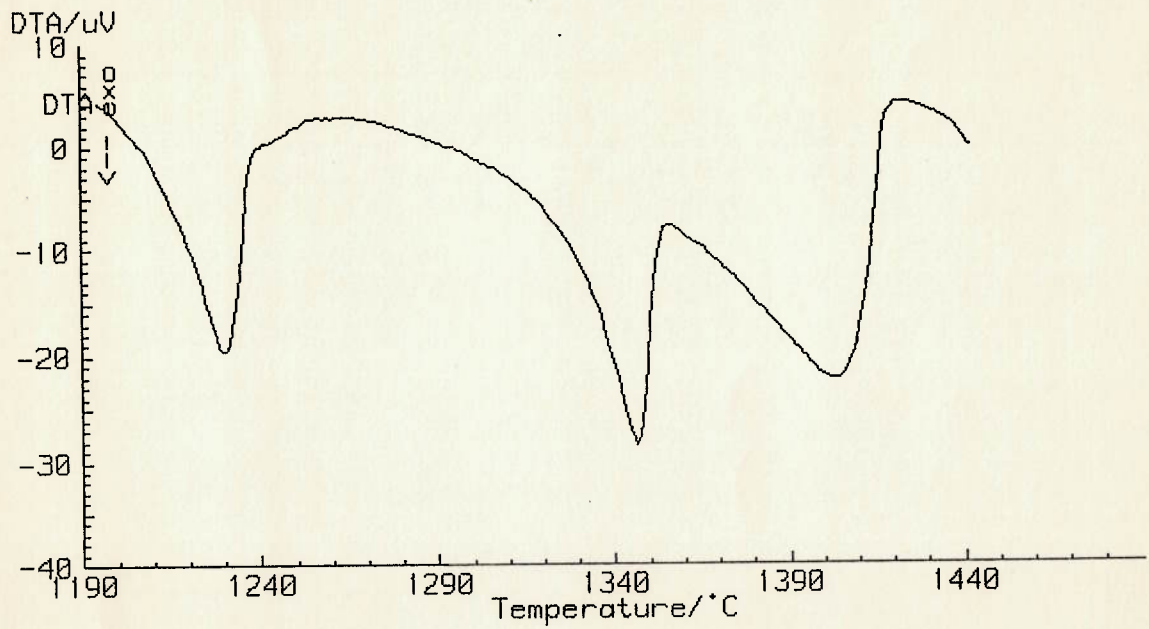
Liga 75-20



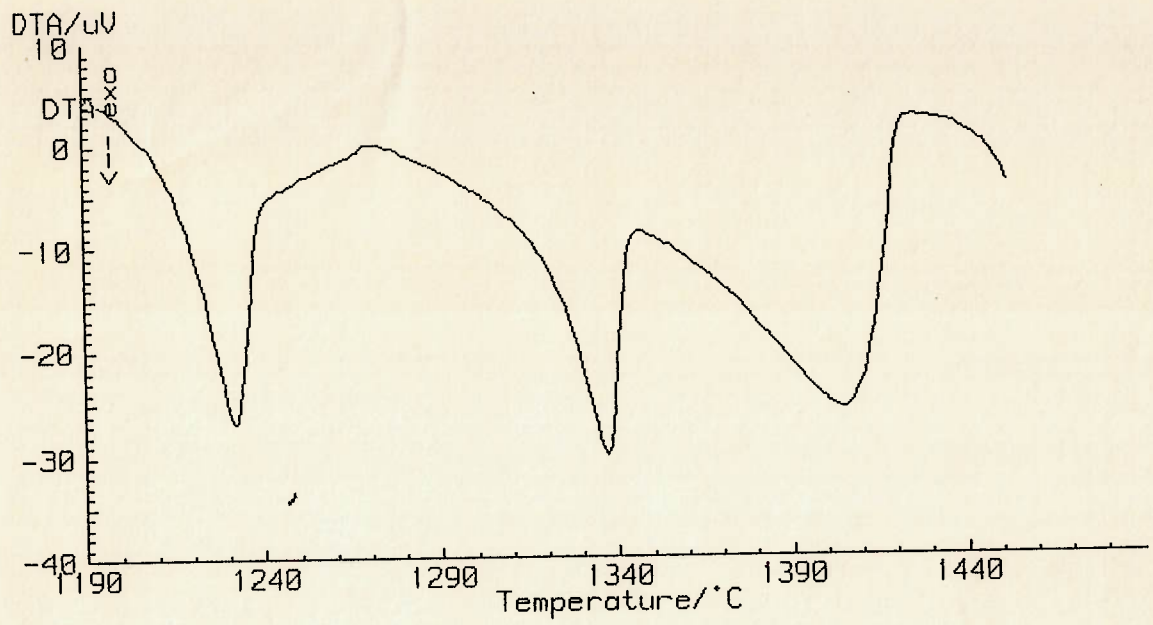
Liga 75-25



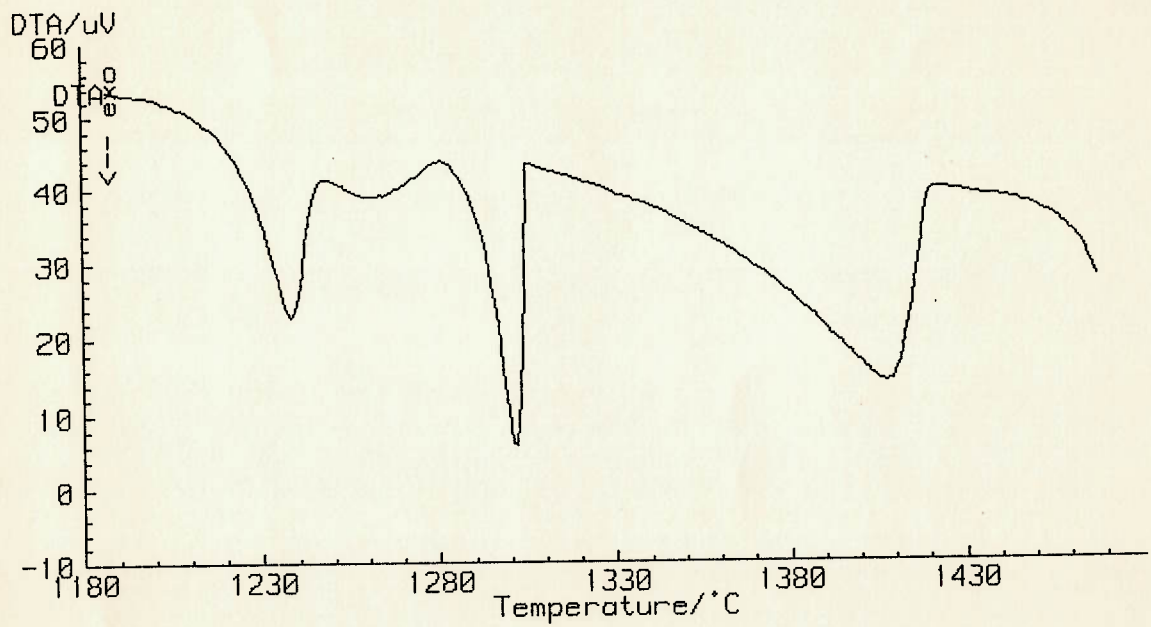
Liga 95-10



Liga 95-15

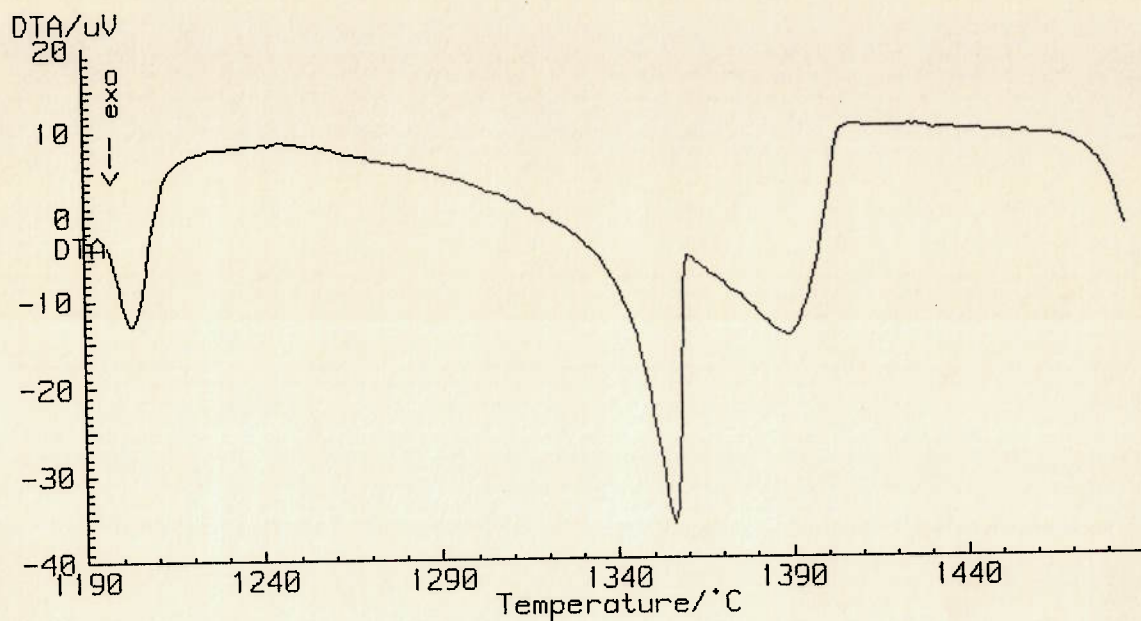


Liga 95-20

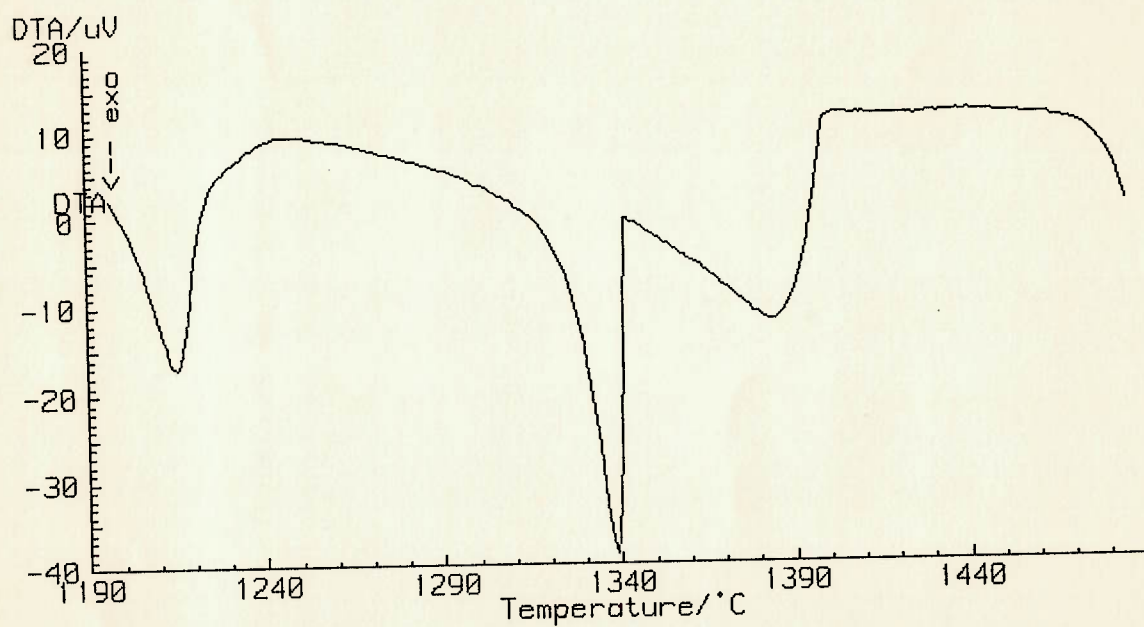


Liga 95-25

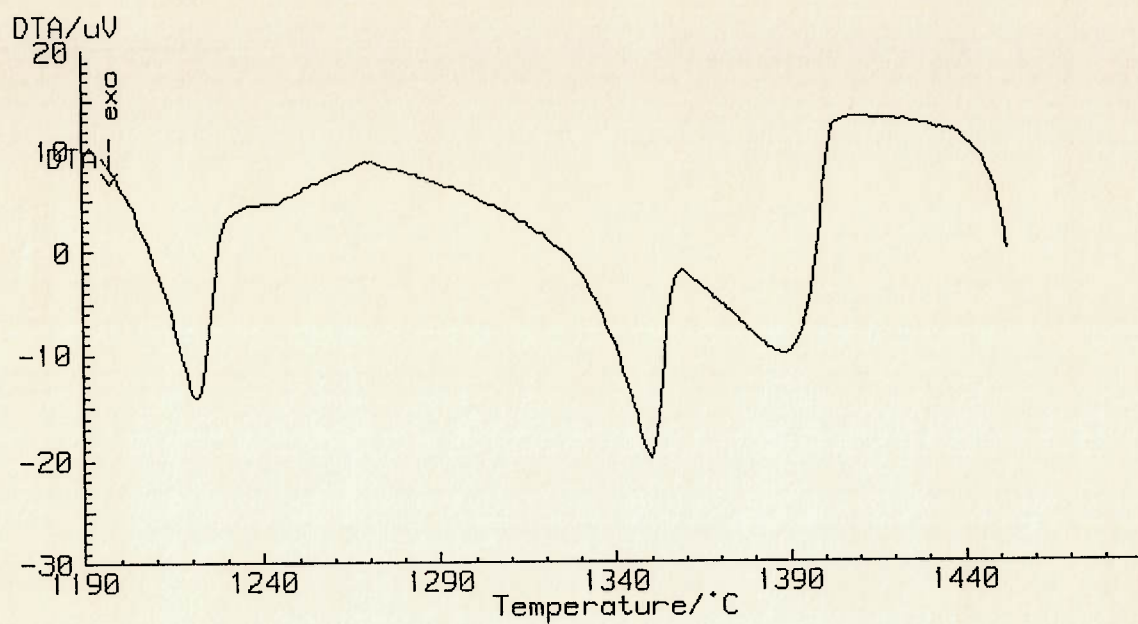




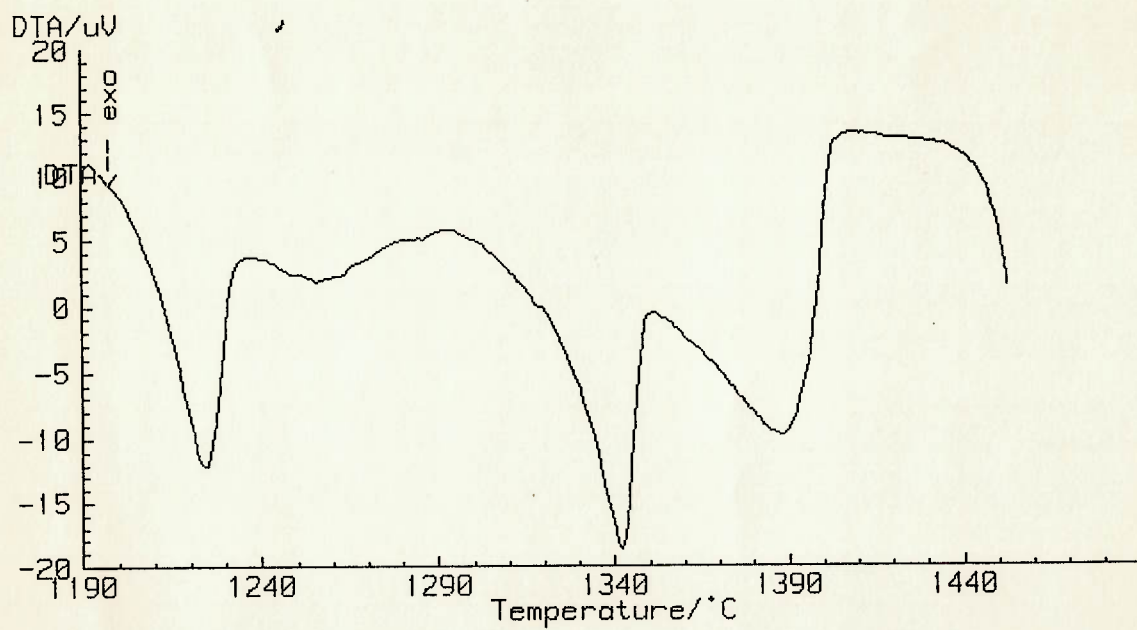
Liga 115-10



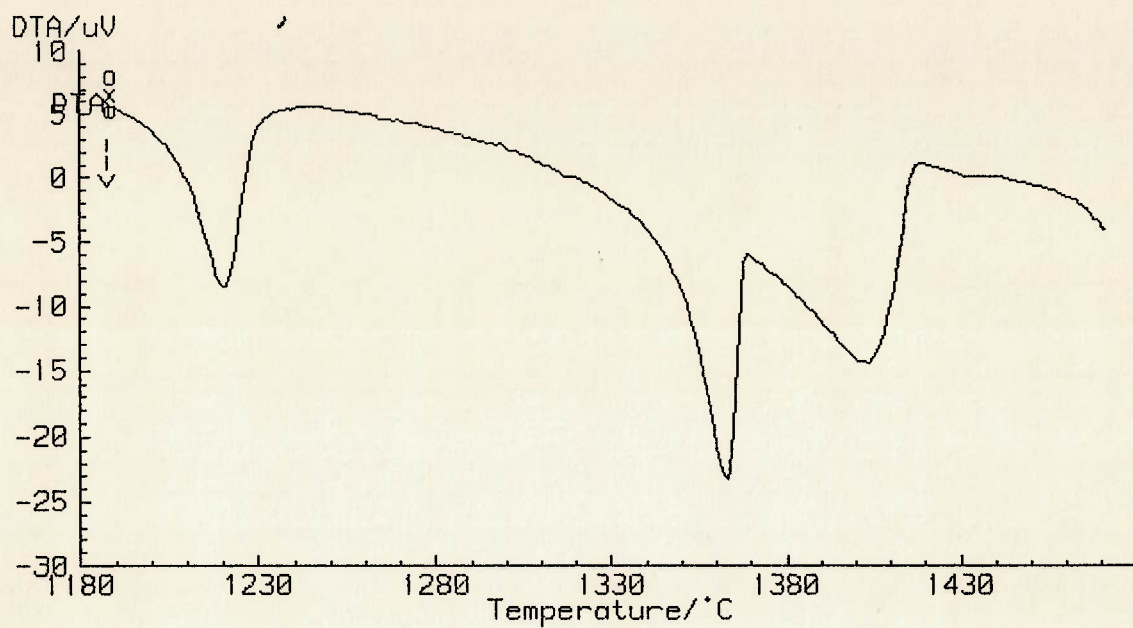
Liga 115-15



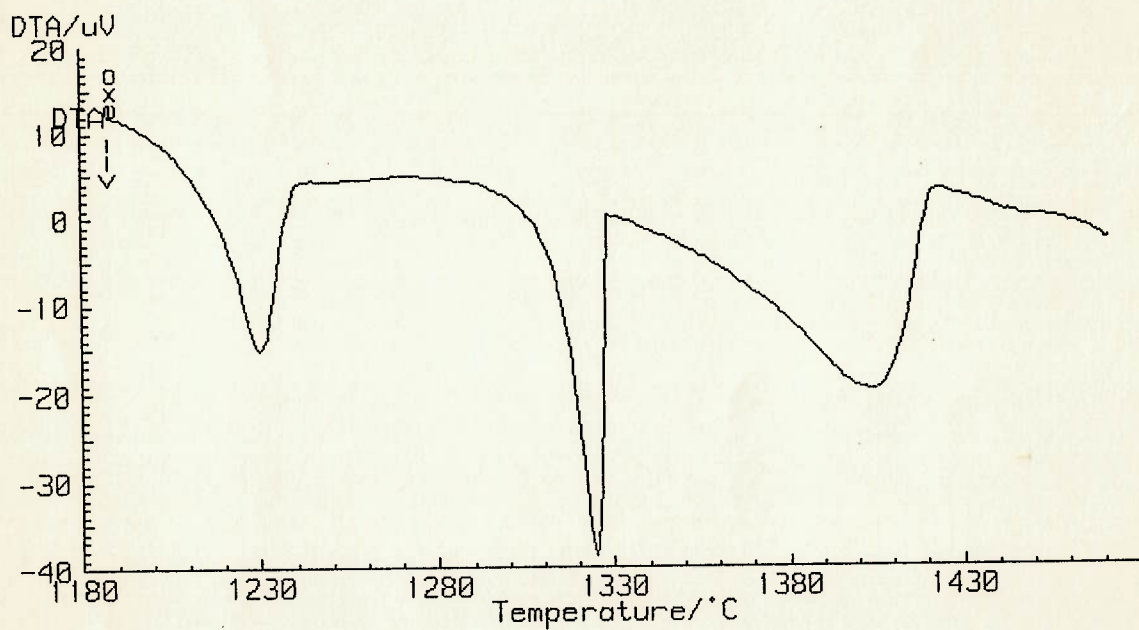
Liga 115-20



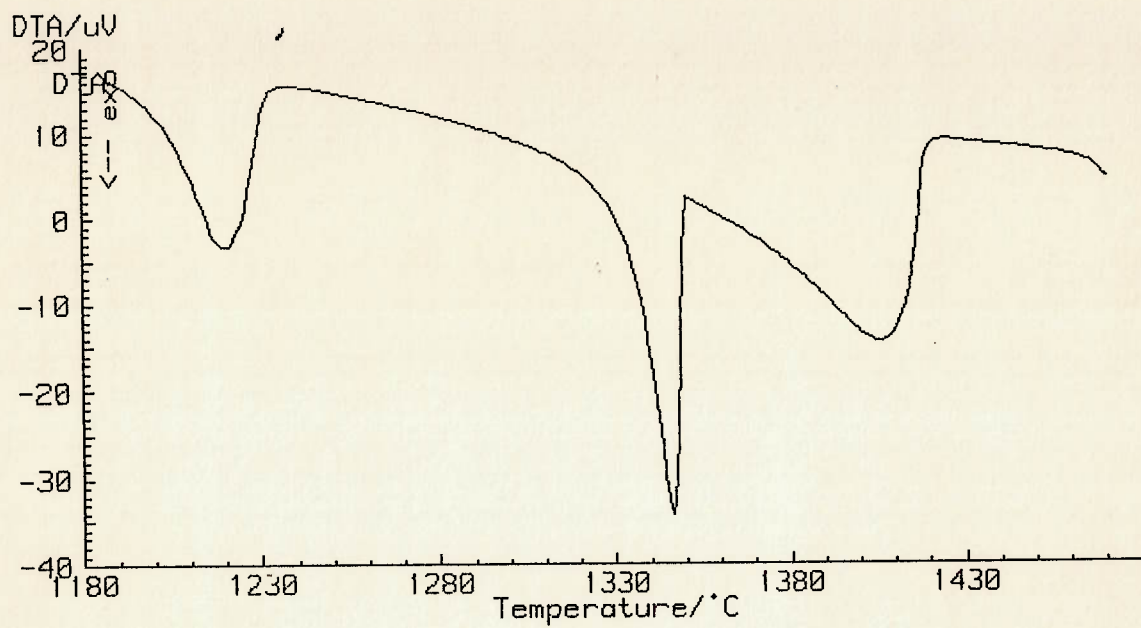
Liga 115-25



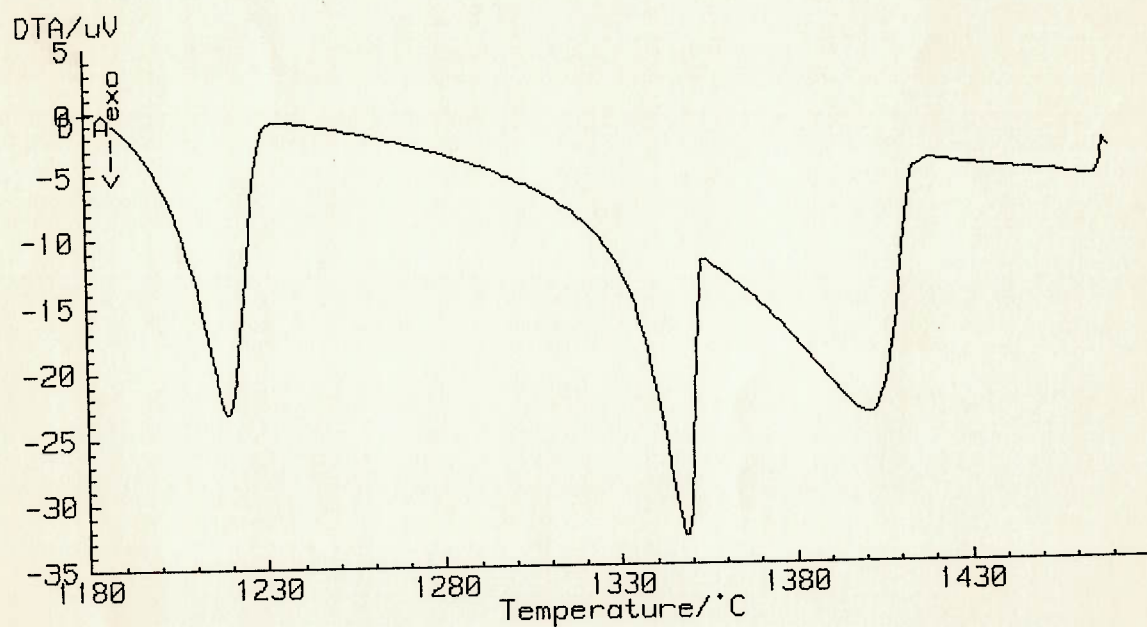
Liga 95-10-5N



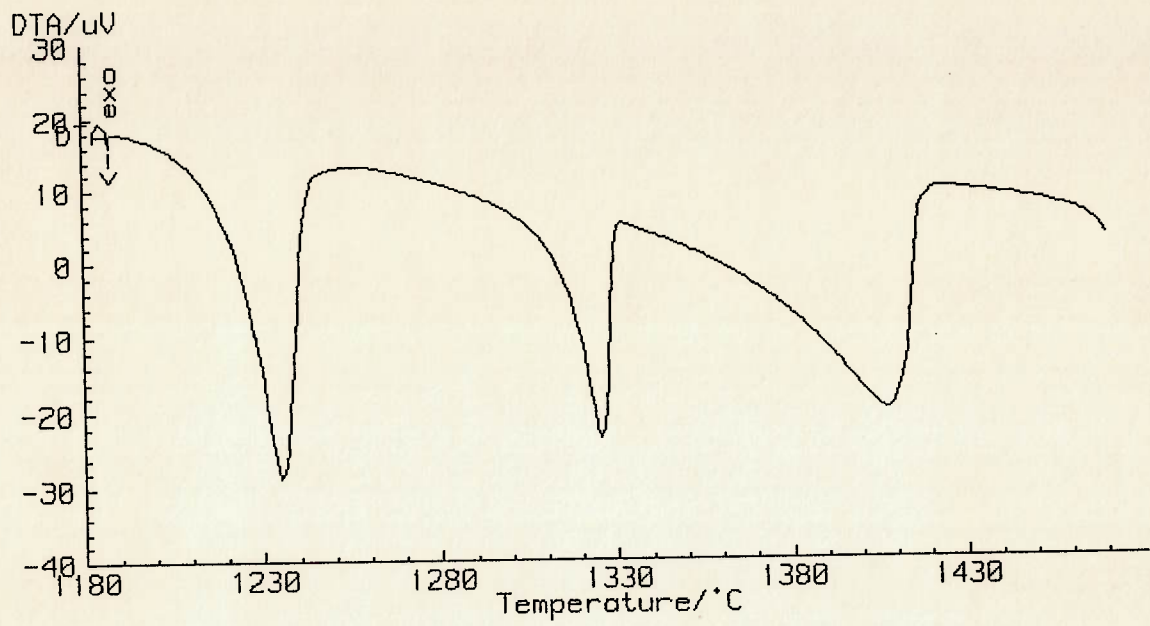
Liga 95-20-5N



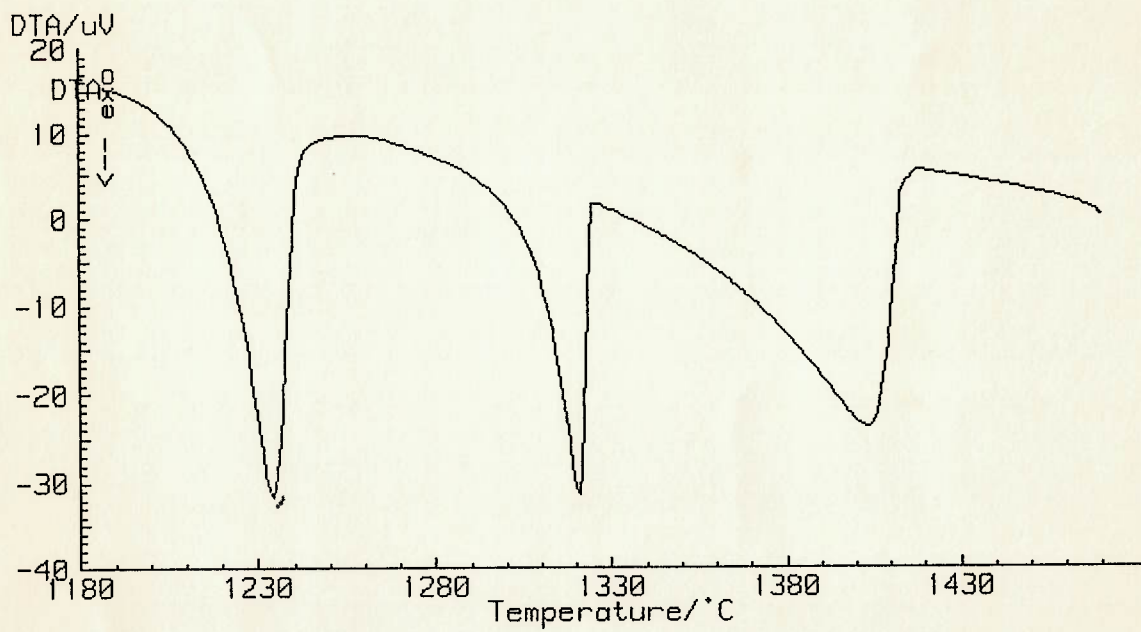
Liga 95-10-20Sb



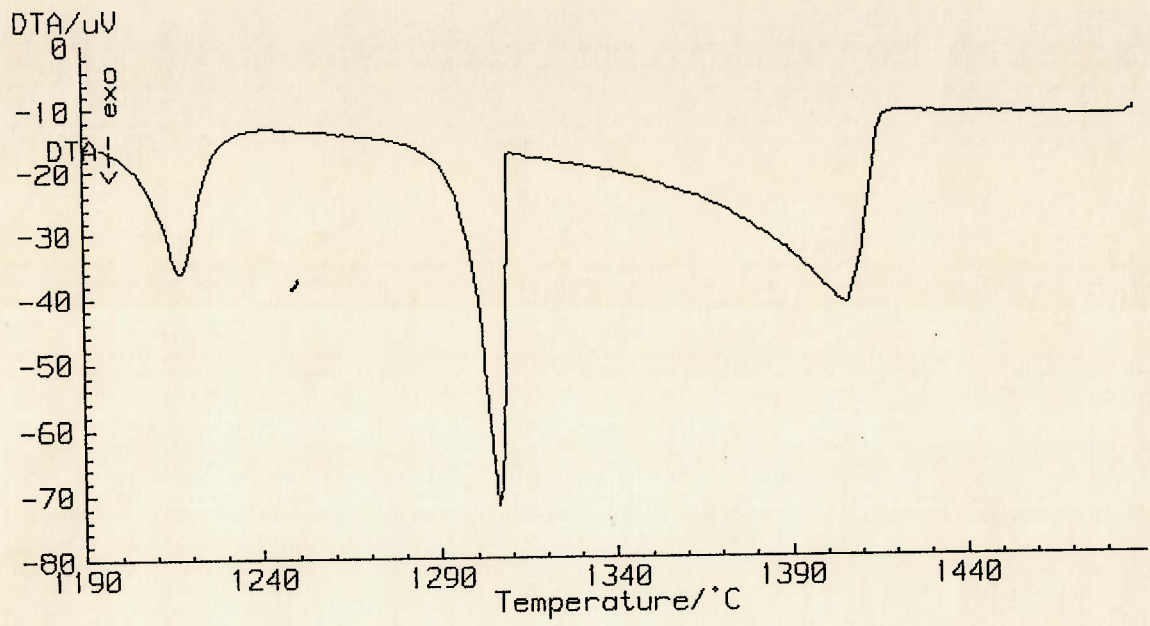
Liga 95-10-40Sb



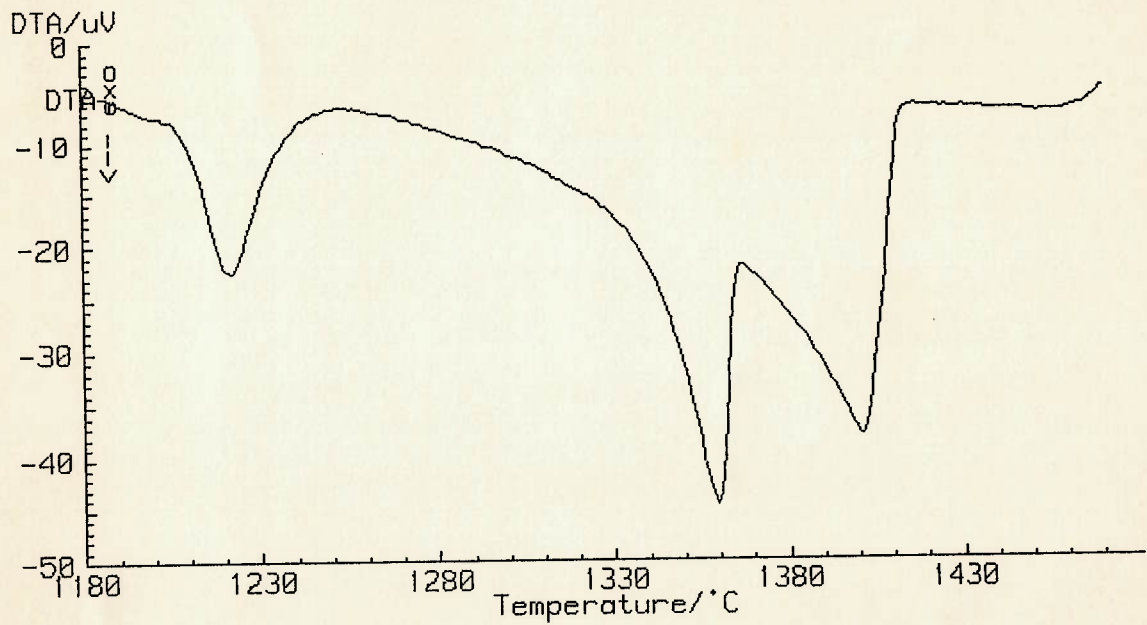
Liga 95-20-20Sb



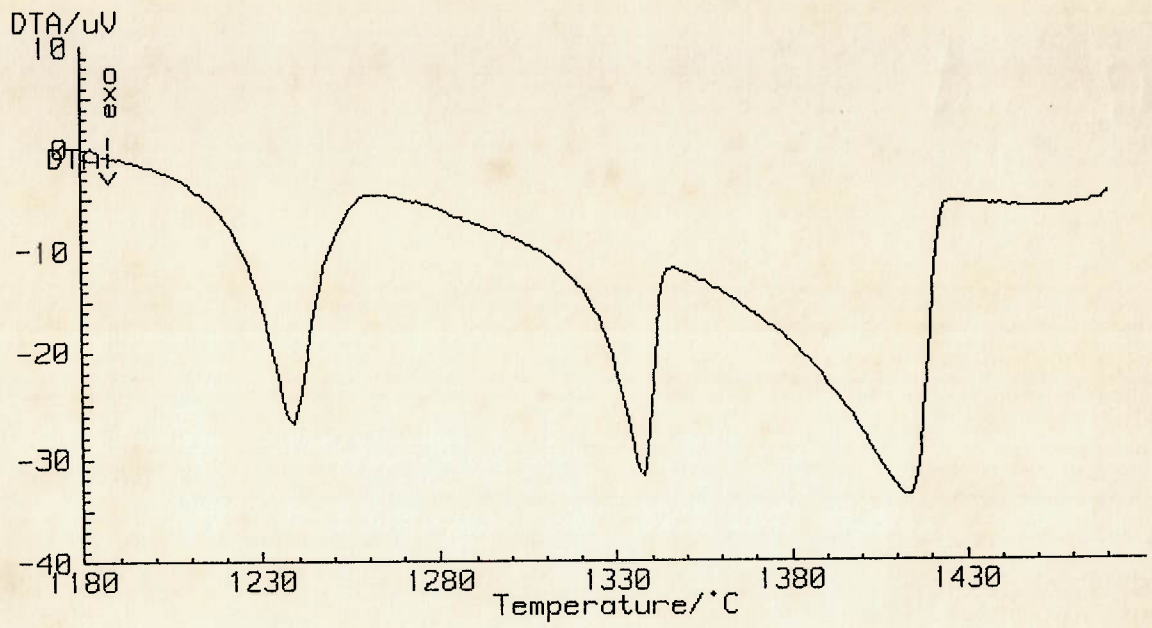
Liga 95-20-40Sb



Liga 95-10-5Ce



Liga 95-10-10Ce



Liga 95-20-5Ce



Liga 95-20-10Ce