

LUCIANA STUEWE

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO CROMO E MOLIBDÊNIO
NA SOLIDIFICAÇÃO E FORMAÇÃO DE RECHUPES EM
FERROS FUNDIDOS CINZENTOS**

**Dissertação apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para a obtenção
do Título de Mestre em Engenharia
Metalúrgica e Materiais**

**São Paulo
2008**

LUCIANA STUEWE

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO CROMO E MOLIBDÊNIO
NA SOLIDIFICAÇÃO E FORMAÇÃO DE RECHUPES EM
FERROS FUNDIDOS CINZENTOS**

**Dissertação apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para a obtenção
do Título de Mestre em Engenharia
Metalúrgica e de Materiais**

**Área de Concentração: Engenharia
Metalúrgica e de Materiais**

**Orientador: Prof. Dr. André Paulo
Tschiptschin**

**São Paulo
2008**

Aos meus pais
Jeanette e Ademar

AGRADECIMENTOS

Para que o desafio desta tese fosse alcançado houve o envolvimento de diversas pessoas, as quais eu gostaria de citar e expressar meus sinceros agradecimentos:

Aos diretores da Magma Engenharia do Brasil, Fabio Rola e Joern Schmidt, pela confiança em mim depositada, pela colaboração, incentivo e principalmente pela amizade.

Ao Dr. Wilson Luiz Guessser, pela atenção e apoio na definição do tema. Por disponibilizar instalações, laboratórios e pessoal técnico da Fundação Tupy S.A. Pela ajuda, planejamento e suporte contínuo na realização de todas as partes deste trabalho e por estar sempre disponível e aberto à discussões e orientação.

Ao Dr. Ricardo Fuoco pela disponibilidade, interesse e incentivo à compreensão do trabalho e pelo apoio frente as dificuldades encontradas.

Ao Prof. Dr. André Paulo Tschiptschin, pela oportunidade, orientação e compreensão dispensadas durante este trabalho.

Aos amigos e colaboradores da Fundação Tupy, Msc. Eitan Melleras, Tec. Alan Hardt e Tec. Moacir José Bento pela imensa ajuda e empenho na realização da parte experimental e análises deste trabalho.

Ao Tec. Alberto Holanda Cavalcanti do Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo pela disponibilidade e auxílio nas análises metalográficas.

À minha família e amigos que incentivaram e compreenderam a minha ausência durante a dedicação para conclusão deste trabalho.

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| LISTA DE FIGURAS | |
| LISTA DE TABELAS | |
| LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS | |
| LISTA DE SÍMBOLOS | |
| RESUMO | |
| ABSTRACT | |
| 1 INTRODUÇÃO | 01 |
| 1.1 JUSTIFICATIVA | 01 |
| 1.2 OBJETIVO | 02 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 03 |
| 2.1 SOLIDIFICAÇÃO DOS FERROS FUNDIDOS CINZENTOS | 03 |
| 2.1.1 Diagrama Fe-C | 04 |
| 2.1.2 Crescimento cooperativo – zona acoplada | 09 |
| 2.1.3 Seqüência de solidificação dos ferros fundidos cinzentos – Análise Térmica | 13 |
| 2.1.4 Nucleação e crescimento da grafita lamelar | 18 |
| 2.1.4.1 Nucleação | 18 |
| 2.1.4.2 Crescimento | 22 |
| 2.1.5 Morfologia da grafita em ferros fundidos cinzentos | 24 |
| 2.1.6 Influência das variáveis de processo na solidificação | 27 |
| 2.2 VARIAÇÕES VOLUMÉTRICAS DURANTE A SOLIDIFICAÇÃO | 33 |
| 2.2.1 Principais variações volumétricas durante a solidificação | 33 |
| 2.2.2 Modo de solidificação | 38 |
| 2.2.3 Caracterização dos defeitos de contração - rechupes | 42 |
| 2.2.4 Influência da rigidez do molde | 47 |
| 2.2.5 Influência do carbono equivalente (CE) | 49 |
| 2.2.6 Influência do número de células eutélicas - inoclusão | 52 |
| 2.2.7 Técnicas de alimentação dos ferros fundidos | 56 |
| 2.3 INFLUÊNCIA DO CROMO E DO MOLIBDÊNIO NA SOLIDIFICAÇÃO | |
| DOS FERROS FUNDIDOS CINZENTOS | 59 |
| 2.3.1 Solidificação primária – austenita pró-eutélica | 59 |
| 2.3.2 Temperatura de reação eutélica | 61 |
| 2.3.3 Segregação dos elementos de liga durante a solidificação | 65 |
| 2.3.3.1 Efeito da segregação de cromo e molibdênio sobre as células eutélicas | 67 |
| 2.3.3.2 Efeito da segregação de cromo e molibdênio sobre a formação de carbonetos intercelulares | 70 |
| 2.3.3.3 Efeito do cromo e do molibdênio sobre a formação de fosfetos eutélicos (steadita) | 73 |

| | |
|--|-----|
| 2.3.4 Efeito do cromo e do molibdênio sobre a microestrutura final de solidificação | 75 |
| 2.4 INFLUÊNCIA DO CROMO E DO MOLIBDÊNIO NA FORMAÇÃO DE RECHUPES | 77 |
| 2.4.1 Influência de outros elementos estabilizadores de carbonetos na formação de rechupes | 84 |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS | 88 |
| 3.1 INTRODUÇÃO | 88 |
| 3.2 ELABORAÇÃO DAS CORRIDAS | 89 |
| 3.3 DESENVOLVIMENTO DO CORPO DE PROVA | 91 |
| 3.3.1 Simulação de solidificação do corpo de prova | 92 |
| 3.4 ANÁLISE TÉRMICA | 93 |
| 3.5 AVALIAÇÃO DOS RECHUPES PRIMÁRIOS - DEPRESSÕES | 97 |
| 3.6 AVALIAÇÃO DOS RECHUPES SECUNDÁRIOS - MICRORECHUPES | 98 |
| 3.7 AVALIAÇÃO DA MICROESTRUTURA | 101 |
| 3.8 MICROANÁLISE EDS DE RAIOS X..... | 102 |
| 4 RESULTADOS | 104 |
| 4.1 ANÁLISE QUÍMICA DAS LIGAS E TEMPERATURA DE VAZAMENTO | 104 |
| 4.2 RESULTADOS DE SIMULAÇÃO | 105 |
| 4.3 TEMPERATURA EUTÉTICA DOS SISTEMAS DE EQUILÍBRIO | 109 |
| 4.4 ANÁLISE TÉRMICA | 113 |
| 4.5 AVALIAÇÃO DOS RECHUPES | 116 |
| 4.5.1 Avaliação dos rechupes primários - depressões | 116 |
| 4.5.2 Avaliação rechupes secundários – microrechupes | 125 |
| 4.6 AVALIAÇÃO DA MICROESTRUTURA | 129 |
| 5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS | 136 |
| 5.1 INFLUÊNCIA DO CROMO E DO MOLIBDÊNIO SOBRE AS TEMPERATURAS DOS EUTÉTICOS ESTÁVEL E METAESTÁVEL DOS DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO..... | 137 |
| 5.2 INFLUÊNCIA DO CROMO E DO MOLIBDÊNIO NO VOLUME DAS DEPRESSÕES E MICRORECHUPES..... | 140 |
| 5.3 INFLUÊNCIA DO CROMO E DO MOLIBDÊNIO NOS PARÂMETROS DAS CURVAS DE RESFRIAMENTO | 142 |
| 5.4 INFLUÊNCIA DO CROMO E DO MOLIBDÊNIO NA MICROESTRUTURA | 155 |
| 5.5 INFLUÊNCIA DA INOCULAÇÃO NA FORMAÇÃO DOS RECHUPES EM LIGAS CONTENDO CROMO E MOLIBDÊNIO | 172 |
| 5.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS | 183 |
| 6 CONCLUSÃO | 187 |
| 7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS | 188 |
| 8 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 189 |
| 9 ANEXO A | 195 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 01. Microestrutura ferro fundido cinzento, (a) sem ataque (b) ataque Nital 4%. Ampliação 100x..... | 03 |
| Figura 02. Diagrama Fe-C (01) | 04 |
| Figura 03. Relação entre o diagrama de fase Fe-C, curvas de resfriamento e microestrutura (04) | 06 |
| Figura 04. Efeito do Si sobre as temperaturas do eutético estável e metaestável (05, 07).... | 07 |
| Figura 05. Isopleta a 2,5% Si do Diagrama Fe-C-Si. Linhas cheias correspondem ao diagrama estável e linhas pontilhadas ao diagrama metaestável (11) | 07 |
| Figura 06. Seção do diagrama de equilíbrio metaestável Fe-C-2%Si (09) | 08 |
| Figura 07. Curvas de resfriamento para ligas: 1 –hipoeutética, 2 –eutética e 3 – hipereutética (10)..... | 09 |
| Figura 08. Formatos típicos de zona de acoplamento (a) eutéticos facetado/facetado e (b) eutéticos facetado/não facetado (10)..... | 10 |
| Figura 09. Esquema de solidificação de uma liga eutética dentro da zona acoplada assimétrica (10)..... | 11 |
| Figura 10. Resfriamento dos ferros fundidos hipoeutéticos (a) e hipereutéticos (b), utilizando o conceito da zona acoplada (10) | 12 |
| Figura 11. Curva de resfriamento de um ferro fundido hipoeutético (06) | 13 |
| Figura 12. Curva de análise térmica esquemática na região de formação do eutético, apresentando os parâmetros a serem analisados (12) | 15 |
| Figura 13. Modelo tridimensional da célula eutética no ferro fundido cinzento (14)..... | 16 |
| Figura 14. Curva típica da primeira derivada (DTA) da curva de resfriamento (15)..... | 17 |
| Figura 15. Determinação da temperatura de nucleação do eutético (17) | 20 |
| Figura 16. Correlação entre a quantidade de inoculante a temperatura TE obtida a partir da curva DTA. Carbono equivalente 3,4% – 3,6% (15)..... | 21 |
| Figura 17. (a) Cristalografia da grafita. $C_0 = 6,71 \cdot 10^{-10}$ m; $a_0 = 2,46 \cdot 10^{-10}$ m; $b_0 = 4,28$ 10^{-10} m (10). (b) Direção do crescimento da grafita lamelar (06) | 22 |
| Figura 18. Crescimento radial da célula eutética. (10) | 23 |
| Figura 19. Ramificação da grafita dentro da célula (10) | 23 |
| Figura 20. Taxa de crescimento R x superresfriamento (SN) (19)..... | 24 |

| | |
|---|----|
| Figura 21. Curvas de resfriamento típicas para os tipos de grafita classificados (06) | 24 |
| Figura 22. Micrografia de um ferro fundido com grafita lamelar do tipo A. Observada em microscópio ótico. Ataque Nital 4%. Aumento: 100X (06) | 25 |
| Figura 23. Micrografia de um ferro fundido com grafita lamelar do tipo B. Observada em microscópio ótico. Ataque Nital 4%. Aumento: 100X (06) | 25 |
| Figura 24. Micrografia de um ferro fundido com grafita lamelar do tipo D. Observada em microscópio ótico. Ataque Nital 4%. Aumento: 100X (06) | 26 |
| Figura 25. Micrografia de um ferro fundido com grafita lamelar do tipo E. Observada em microscópio ótico. Ataque Nital 4%. Aumento: 100X (06) | 26 |
| Figura 26. Micrografia de um ferro fundido com grafita lamelar do tipo C. Observada em microscópio ótico. Ataque Nital 4%. Aumento: 100X (06) | 27 |
| Figura 27. a → c Redução na velocidade de crescimento das células eutéticas (21)..... | 28 |
| Figura 28. Esquema do efeito da velocidade de crescimento na solidificação. (21)..... | 29 |
| Figura 29. a → c Aumento da velocidade de resfriamento (extração de calor). Curva A - ferro fundido cinzento com grafita tipo A. Curva B - ferro fundido cinzento com grafita do tipo B. Curva C - formação de ferro fundido branco (21)..... | 30 |
| Figura 30. Esquema do efeito da velocidade de extração de calor na solidificação (21)..... | 31 |
| Figura 31. a → c Aumento do grau de inoculação. Curva A - formação de ferro fundido branco. Curva B - ferro fundido cinzento com grafita do tipo B. Curva C - ferro fundido cinzento com grafita tipo A (21) | 32 |
| Figura 32. Esquema do efeito do grau de nucleação na solidificação (08, 21) | 32 |
| Figura 33. Efeito da temperatura de vazamento no número de células eutéticas (14) | 33 |
| Figura 34. Relação entre as variações volumétricas e temperatura (25) | 37 |
| Figura 35. Variação pressão durante a solidificação de um ferro fundido (27) | 38 |
| Figura 36. Modo de solidificação das ligas fundidas. (a) exógena – interface plana, (b) exógena interface rugosa, (c) exógena esponjosa, (d) endógena pastosa, (e) endógena pastosa com formação de casca (28) | 39 |
| Figura 37. Formação da casca sólida em diversos estágios da solidificação, obtidas através da técnica de solidificação interrompida (28) | 40 |
| Figura 38. Modo de solidificação de um ferro fundido cinzento (29)..... | 40 |
| Figura 39. Aspecto típico de rechupe com aspecto liso na parte superior e aspecto rugoso na parte inferior em massalote de ferro fundido cinzento (33)..... | 43 |

| | |
|---|----|
| Figura 40. (a) Micrografia da região superior lisa do massalote, aumento 100x. (b e c) Micrografia região inferior rugosa do massalote, aumento 32 x (33) | 43 |
| Figura 41. (a) Micrografia da região inferior rugosa do massalote, onde predomina a formação de células eutéticas com formato externo dendrítico em ferros fundidos cinzentos. Microscópio eletrônico de varredura (MEV). (a) aumento 75x. (b) aumento 150 x (33) | 44 |
| Figura 42. Rebaixo - defeito típico de solidificação primária (27) | 45 |
| Figura 43. Macrografias apresentando exudação em corpo de prova (30)..... | 45 |
| Figura 44. Porosidade típica causada por contração secundária e revelada após usinagem (27)..... | 47 |
| Figura 45. Microporosidade em ferro fundido cinzento (31) | 47 |
| Figura 46. Análise dilatométrica para ferros fundidos cinzentos vazados em moldes de areia à verde e areia seca (34)..... | 48 |
| Figura 47. Relação entre a quantidade de grafita eutética e o comportamento volumétrico de um ferro fundido cinzento, obtido através da medição de movimentação da camada sólida (35) | 49 |
| Figura 48. Curvas de análise dilatométrica para ferros fundidos cinzentos com diferentes carbonos equivalentes (1) hipoeutético, (2) eutético e (3) hipereutético (35)..... | 50 |
| Figura 49. Corpo de prova de placa sobre bossas. Dimensões da placa: 152 mm x 254 mm x 8 mm. Dimensões das bossas: \varnothing 32 mm x 25 mm (29)..... | 51 |
| Figura 50. Variação da profundidade de depressão com carbono equivalente (36)..... | 51 |
| Figura 51. Influência da inoculação no tempo de formação da camada sólida em ferro fundido cinzento. (32)..... | 53 |
| Figura 52. Relação entre a porcentagem de inoculante adicionada (FeSi80), o número de células eutéticas e a profundidade de depressão (30) | 54 |
| Figura 53. Porosidades resultantes do processo de inoculação. (a) não inoculado (b) inoculado com Fe-Si (37) | 55 |
| Figura 54. Representação esquemática de três mecanismos de alimentação na solidificação de fundidos (39) | 56 |
| Figura 55. Esquema de um sistema de alimentação. Mr = módulo do massalote, Mn = Módulo do pescoço e Mp = módulo da peça (27) | 57 |
| Figura 56. Influência do dimensionamento do pescoço na formação de rechupes primários e secundários em peças de ferro fundido cinzento. (a) Dimensão ideal do pescoço (0,3 – 0,5 do módulo da peça). (b) Pescoço com módulo | |

| | |
|--|----|
| muito inferior em relação ao módulo da peça. (c) Pescoço com módulo muito superior em relação ao módulo da peça (40)..... | 58 |
| Figura 57. Influência do cromo nas temperaturas de equilíbrio eutéticas (liga -3,2% C, 1,9%Si (45)..... | 61 |
| Figura 58. Efeito dos elementos de liga sobre DTE (liga: 3,1%C, 1,7%Si, 0,07%Mn, 0,07%P e 0,05%S) (04) | 63 |
| Figura 59. (a) Curva de resfriamento, apresentando condições para o total coquilhamento. (b) Microestrutura coquilhada– ferro branco..... | 63 |
| Figura 60. (a) Curva de resfriamento, apresentando condições para coquilhamento parcial, devido ao baixo grau de nucleação ou rápido resfriamento. (b) Microestrutura mesclada..... | 64 |
| Figura 61. Relação entre DTE e coeficiente de distribuição (k) entre a cementita (Cc) e austenita primária (Ca) ($k = Cc/Ca$) (02)..... | 67 |
| Figura 62. Efeito do Cromo e Molibdênio no número de células eutéticas em ferro fundido cinzento (43)..... | 68 |
| Figura 63. (a) ilustração esquemática da influência da segregação dos elementos de liga nas temperaturas eutéticas durante o progresso de solidificação (b) curva de solidificação representando as condições para formação de carbonetos eutéticos (07) | 70 |
| Figura 64. Carbonetos intercelulares em diferentes seções (100x) (07)..... | 70 |
| Figura 65. Coeficiente de segregação do Cr na austenita primária (1), austenita da célula eutética (2), no contorno da célula eutética (3), em relação ao aumento da porcentagem de carbono (48) | 72 |
| Figura 66. Fosfeto eutético em composições sem adição de elementos de liga - steadita. Ataque Picral 4%. Aumento 1500x (49) | 73 |
| Figura 67. Relação entre a quantidade de fósforo estimada no fosfeto eutético e a porcentagem de molibdênio em ligas de ferro fundido cinzento (49)..... | 74 |
| Figura 68. Foto do corpo de prova cúbico (47) | 78 |
| Figura 69. Exemplos dos rechupes secundários visíveis em cubos (10,16 cm), fundidos em ligas com variação de Mo ($P = 0.13\%$) (47). Nível de rechupe 1 para 0,54% de Mo, Nível de rechupe 7 para 0,75% Mo e nível de rechupe 10 para 1,00% Mo | 78 |
| Figura 70. Corpo de prova (49) | 79 |
| Figura 71. Corte mostrando a porosidade classificada como 5 (49) | 79 |

| | |
|--|-----|
| Figura 72. Relação entre nível do rechupe com a quantidade de steadita (49) | 81 |
| Figura 73. (a) relação entre a porcentagem de steadita e a porcentagem de adição de cromo. (b) relação entre porcentagem de steadita e a porcentagem de adição de molibdênio (49)..... | 81 |
| Figura 74. - Aumento na quantidade de steadita no centro dos cubos produzidos com adições de Cr e Mo (0,13% P) (47) | 82 |
| Figura 75. Rede de steadita ao redor de células eutéticas em ferros fundidos com 0.4% de fósforo (30, 31) | 84 |
| Figura 76. Efeito da temperatura de final de solidificação, sobre a intensidade de expansão, medido através da movimentação das paredes do corpo de prova de um ferro fundido cinzento e nodular (55)..... | 85 |
| Figura 77. Comportamento dilatométrico de um ferro fundido cinzento (CE=4.0%) sem arsênio (a) e com arsênio (b) (35)..... | 86 |
| Figura 78. Dimensões do corpo de prova | 91 |
| Figura 79. Vista isométrica do corpo de prova em três dimensões com sistema de enchimento..... | 92 |
| Figura 80. Resultado de simulação - tempo de solidificação | 92 |
| Figura 81. Resultado de simulação – (a) previsão de porosidade na liga 2 (liga base) e (b) previsão de porosidade na liga 8 (0,5%Cr + 0,5%Mo)..... | 93 |
| Figura 82. (a) vazamento do metal no copo de análise térmica (b) Copo de análise térmica | 94 |
| Figura 83. Exemplo de curva de análise térmica e os parâmetros analisados | 95 |
| Figura 84. Exemplo da curva da primeira derivada da curva de resfriamento e os parâmetros analisados..... | 96 |
| Figura 85. Exemplo do resultado de simulação do copinho de análise térmica – tempo de solidificação | 97 |
| Figura 86. Método de medição do volume das depressões nos corpos de prova fundidos ... | 97 |
| Figura 87. Direção dos cortes realizados nos corpos de prova..... | 98 |
| Figura 88. Localização da região dos corpos de prova onde foi extraída amostra para avaliação dos microrechupes | 99 |
| Figura 89. Exemplo de resultado de ensaio de líquidos penetrantes para revelar porosidades | 100 |

| | |
|--|-----|
| Figura 90. Análise de imagem de microestrutura de ferro fundido cinzento. O microrechupe selecionado apresenta-se em cor preta e as grafitas em cor vermelha | 100 |
| Figura 91. Localização das regiões dos corpos de prova onde foram extraídas amostras para avaliação da microestrutura | 101 |
| Figura 92. Locais de microanálise – região central e contorno da célula eutética Ampliação 120x..... | 103 |
| Figura 93. Resultado de simulação - previsão de porosidades para ligas fundidas. (a) – (f) Ligas com 0,6% de inoculação. (g) – (h) Ligas com 0,2% de inoculação..... | 106 |
| Figura 94. Resultado de simulação - previsão porcentagem de austenita (a) – (f) Ligas com 0,6% de inoculação. (g) – (h) Ligas com 0,2% de inoculação. O ponto branco indica o local de comparação entre os resultados | 107 |
| Figura 95. Curvas de resfriamento simuladas para as ligas fundidas com inoculação 0,6% FeSi75..... | 108 |
| Figura 96. Curvas de resfriamento simuladas para as ligas fundidas com inoculação 0,2% FeSi75..... | 108 |
| Figura 97. (a). Isopleta do diagrama Fe-C-Mn-Si estável e metaestável calculadas com a composição química da liga 02. (b) Ampliação da região eutética indicada na figura (a)..... | 110 |
| Figura 98 . Isopletas da região eutética dos diagramas estável e metaestável calculadas com a composição química das ligas fundidas. (a) liga 1. (b) liga 2. (c) liga 3. (d) liga 4. (e) liga 5, (f) liga 6, (g) liga 7. (h) liga 8..... | 112 |
| Figura 99. Curvas de análise térmica das ligas fundidas com inoculação 0,6% FeSi75..... | 113 |
| Figura 100 - Curvas de análise térmica, temperaturas de equilíbrio TEE_i e valores de superresfriamento (SN) das ligas 2 e 8 – inoculação 0,6% FeSi75..... | 114 |
| Figura 101 - Curvas de análise térmica, temperaturas de equilíbrio TEE_i e valores de superresfriamento (SN) das ligas 1 e 7 – inoculação 0,2% FeSi75..... | 114 |
| Figura 102. (a) – (h) Depressões dos corpos fundidos de cada liga | 117 |
| Figura 103. Volume das depressões, valores de carbono equivalente (CE) e temperatura de vazamento das ligas com inoculação 0,6% FeSi75 | 118 |
| Figura 104. Volume das depressões, valores de carbono equivalente (CE) e temperatura de vazamento das ligas com inoculação 0,2% FeSi75 | 118 |
| Figura 105. (a) - (e) Gotas de exudação presentes em amostras extraídas da região de depressão – ligas 2,3,4,5 e 6. (f) –(g). Amostras extraídas da região de | |

| | |
|--|-----|
| depressão, das ligas 7 e 8, as quais não aprestaram gotas de exudação em nenhum dos corpos de prova fundidos | 120 |
| Figura 106. (a) e (b) Rechupe junto ao macho na liga 7 e (c) e (d) rechupe junto ao macho na liga 8..... | 121 |
| Figura 107 – Aspecto detalhado da superfície do rechupe junto ao macho na liga 7 (0.5%Cr +0.5%Mo – 0,2% inoculação), observado em microscópio eletrônico de varredura. (a) e (b) Aspecto liso do rechupe. (c) e (e) Regiões lisas e rugosas, apresentando aspecto dendrítico. (d) e (f) Ampliações das regiões rugosas, evidenciando a presença de dendrítas..... | 122 |
| Figura 108 – Aspecto detalhado da superfície do rechupe junto ao macho na liga 8 (0.5%Cr +0.5%Mo – 0,6% inoculação). (a) e (b) Aspecto liso do rechupe. (c) e (e) Regiões rugosas, apresentando aspecto dendrítico e poros profundos. (d) e (f) Ampliações das regiões rugosas, evidenciando a presença de dendrítas e lamelas de grafita | 123 |
| Figura 109 – Aspecto detalhado da superfície dos rechupes junto ao macho nas liga 7 (0.5%Cr +0.5%Mo – 0,2% inoculação) e 8 (0.5%Cr +0.5%Mo – 0,6% inoculação) , observados em microscópio ótico. (a) Aspecto liso do rechupe na liga 7. (b) Aspecto liso do rechupe na liga 8. (c) e (d) Regiões rugosas, apresentando aspecto dendrítico – liga 7. (e) e (f) Regiões rugosas, apresentando aspecto dendrítico – liga 8..... | 124 |
| Figura 110. (a) – (g) - resultado de microrechupes na região espessa (região C) revelados por líquidos penetrantes | 126 |
| Figura 111. Fração volumétrica de carbonetos, valores de carbono equivalente (CE) e temperatura de vazamento das ligas com inoculação de 0,6% FeSi75 | 127 |
| Figura 112. Fração volumétrica de carbonetos, valores de carbono equivalente (CE) e temperatura de vazamento das ligas com inoculação de 0,2% FeSi75 | 127 |
| Figura 113. Micrografias dos microrechupes na liga 7 e liga 8 | 129 |
| Figura 114. (a) – (g) microestrutura das grafitas nas amostras retiradas da região A (depressão). Sem ataque. Ampliação: 50x e 100x..... | 133 |
| Figura 115. (a) e (b) células eutéticas das ligas base 1 e 2 com respectivamente 0,2% e 0,6% de inoculação, (c) e (d) representam ligas 7 e 8 com respectivamente com 0,2% e 0,6% de inoculação. Ataque: Stead's. Ampliação: 25x..... | 134 |
| Figura 116. (a) e (b) microestrutura dos carbonetos intercelulares nas amostras da região A (depressão) com ampliação de 100x. Ataque: Nital 4%..... | 135 |

| | |
|--|-----|
| Figura 117. Variação do intervalo DTE ($TEE_i - TEM_i$) em relação às ligas fundidas com inoculação 0,6% FeSi75 | 136 |
| Figura 118. Variação do intervalo DTE ($TEE_i - TEM_i$) em relação às ligas fundidas com inoculação 0,2% FeSi75 | 137 |
| Figura 119. Variação do superresfriamento (SN) e valores de carbono equivalente (CE) para ligas com 0,6% de inoculação | 142 |
| Figura 120. Variação do superresfriamento (SN) e valores de carbono equivalente (CE) para ligas com 0,2% de inoculação | 143 |
| Figura 121. Variação do intervalo de solidificação primária ($I = TAL - TSE$) e Carbono Equivalente (CE) em relação às ligas fundidas com 0,6% de inoculação | 145 |
| Figura 122. Variação do intervalo de solidificação primária ($I = TAL - TSE$) e Carbono Equivalente (CE) em relação às ligas fundidas com 0,2% de inoculação | 145 |
| Figura 123. Correlação entre o superresfriamento (SN) e o intervalo de solidificação primária (I), para todas as ligas fundidas..... | 146 |
| Figura 124. Correlação entre o superresfriamento (SN) e o intervalo de solidificação primária (I), para ligas 2,3,4,6 e 8 (inoculação de 0,6%) | 147 |
| Figura 125 Variação do intervalo de solidificação primária (I) ($I = TAL - TSE$) e fração de austenita primária prevista pela simulação, para ligas com 0,6% de inoculação | 148 |
| Figura 126. Relação entre os tempos de solidificação da austenita primária (t_{al}) tempos de solidificação do eutético (t_e), para ligas com 0,6% de inoculação..... | 150 |
| Figura 127. Relação entre os tempos de solidificação da austenita primária (t_{al}) tempos de solidificação do eutético (t_e), para ligas com 0,2% de inoculação..... | 150 |
| Figura 128. Correlação entre o volume de microrechupes e o tempo de solidificação do eutético (t_e), para ligas 2,3,4,6 e 8 (inoculação de 0,6%). | 151 |
| Figura 129. Variação da temperatura final de solidificação em relação às ligas fundidas com inoculação de 0,6% FeSi75..... | 152 |
| Figura 130. Variação da temperatura final de solidificação em relação às ligas fundidas com inoculação de 0,2% FeSi75..... | 153 |
| Figura 131. Fração volumétrica de grafita para as ligas fundidas com 0,6% inoculação (região de análise A – depressão)..... | 156 |
| Figura 132. Fração volumétrica de grafita para as ligas fundidas com 0,2% inoculação inoculação (região de análise A – depressão)..... | 156 |

- Figura 133. Correlação da fração volumétrica de grafita (V_{graf}), analisada na região de depressão (região A) e o intervalo de solidificação da austenita primária (I) para as ligas com 0,6% de inoculação 157
- Figura 134. Correlação entre a fração volumétrica de grafita (V_{graf}), analisada na região de depressão (região A) e o tempo relativo de solidificação eutética (t_{re}) para as ligas com 0,6% de inoculação 157
- Figura 135. Relação entre a fração volumétrica de grafita (V_{graf}) e a fração volumétrica de microrechupes analisados na região C para as ligas com inoculação de 0,6% 158
- Figura 136. Microestrutura (a) liga 02 e (b) liga 08. Microscopia eletrônica de varredura. Ampliação: 100x 159
- Figura 137. Microestrutura (a) liga 2 e (b) liga 8. Microscopia ótica. Ampliação: 100x..... 159
- Figura 138. Liga 2 mostrando heterogeneidade microestrutural, mostrando regiões com grande variação de fração volumétrica de grafita..... 160
- Figura 139. Tamanho de células eutéticas (mm), medidas na região de depressão (região A), em relação à composição química das ligas fundidas com 0,6% inoculação 161
- Figura 140. Tamanho de células eutéticas (mm), medidas na região de depressão (região A) em relação as ligas fundidas com 0,2% inoculação 161
- Figura 141. Tamanho de células eutéticas (mm), medidas na região do núcleo (região C) em relação à composição química das ligas fundidas com 0,6% inoculação... 161
- Figura 142. Tamanho máximo da grafita (mm), medida na região A (depressão) em relação as ligas fundidas com 0,6% inoculação 163
- Figura 143. Tamanho máximo da grafita (mm), medida na região A (depressão) em relação as ligas fundidas com 0,2% inoculação..... 163
- Figura 144. Microestrutura liga 8 – 0,5% Mo + 0,5%Cr. Microscopia ótica. Ampliação: 100x 164
- Figura 145. Fração volumétrica de carbonetos na microestrutura nas regiões A (depressão), B (superfície) e C (núcleo), para ligas com 0,6% de inoculação ... 165
- Figura 146. Fração volumétrica de carbonetos na microestrutura nas regiões A (depressão), B (superfície) e C (núcleo), para ligas com 0,2% de inoculação ... 165
- Figura 147. Correlação entre a fração volumétrica de carbonetos (V_{carb}), medidos na região A (depressão) e a temperatura final de solidificação para as ligas com 0,6% de inoculação..... 166

- Figura 148. Correlação entre a fração volumétrica de carbonetos (V_{carb}) e a fração volumétrica de microrechupes, medidos na região C (núcleo térmico) para as ligas 2,3,4,5,6,7,e 8 (inoculação 0,6%..... 167
- Figura 149. Microestrutura dos carbonetos no corpo de prova da liga 7 (0,5%Cr +0,5%Mo + 0,2% inoculação). (a) Microestrutura dos carbonetos das amostras extraídas da região A (depressão). (b) Microestrutura dos carbonetos das amostras extraídas da região B (superfície). Ampliação de 100x. Ataque: Nital 4%. (c) Microestrutura dos carbonetos das amostras extraídas da região C (centro térmico). Ampliação de 100x. Ataque: Nital 4%..... 168
- Figura 150. a) Microestrutura da região de depressão (região A). Ampliação 100x e ataque Nital 4%. (b) Microestrutura gota de exudação. Ampliação 100x e ataque Nital 4%. (c) Microestrutura gota de exudação. Ampliação 25x, sem ataque. (d) Limites entre a gota de exudação e a região de depressão do corpo de prova. Ampliação 25x, sem ataque. (e) Microestrutura da região de depressão (região A). Ampliação 25x, sem ataque..... 169
- Figura 151. Comparativo entre o número de células eutéticas da região de depressão (região A), região da superfície (região B) e região do centro térmico (região C), para todas as ligas fundidas 171
- Figura 152. Tamanho das células eutéticas, medidas na região A (depressão) em relação à porcentagem de inoculação e a composição das ligas 1 e 2 (ligas base) e ligas 7 e 8 (0,5%Cr + 0,5%Mo)..... 172
- Figura 153. Relação entre o volume de depressão, a porcentagem de inoculação e a composição química entre as ligas base 1 e 2 e as ligas 7 e 8, contendo 0,5%Cr + 0,5%Mo 173
- Figura 154. Variação do intervalo de solidificação primária (I) ($I = T_{AL} - T_{SE}$) em relação às ligas fundidas com inoculação 0,2% FeSi75 e 0,6%FeSi75 174
- Figura 155. Aspecto detalhado da região rugosa do rechupe junto ao macho na liga 7 (0,5%Cr +0,5%Mo – 0,2% inoculação), apresentando dendritas sem a presença de grafitas. (b) Aspecto detalhado da região rugosa do rechupe junto ao macho na liga 8 (0,5%Cr +0,5%Mo – 0,6% inoculação), apresentando dendritas com a presença de grafitas 175
- Figura 156. Aspecto detalhado da superfície dos rechupes junto ao macho nas liga 7 (0,5%Cr +0,5%Mo – 0,2% inoculação) e 8 (0,5%Cr +0,5%Mo – 0,6%

| | |
|--|-----|
| inoculação) , observados em microscópio ótico. (a) Regiões rugosas, apresentando aspecto dendrítico – liga 7. (b) Regiões rugosas, apresentando aspecto dendrítico – liga 8 | 176 |
| Figura 157. Relação entre a fração volumétrica de microrechupes, medida na região C, a porcentagem de inoculação e a composição química entre as ligas base 1 e 2 e as ligas 7 e 8, (0,5%Cr + 0,5%Mo)..... | 177 |
| Figura. 158. Fração volumétrica de carbonetos em relação à porcentagem de inoculação para as ligas base 1 (0,2% inoculação) e 2 (0,6% inoculação) e para as ligas contendo 0,5%Cr + 0,5%Mo, liga 7 (0,2% inoculação) e liga 8 (0,6% inoculação)..... | 178 |
| Figura. 159. Local de análise dos microrechupes na região A (depressão) e região D (rechupe junto ao macho). (a) Perfil do corpo de prova liga 7 (0,5%Cr + 0,5%Mo + 0,2% de inoculação). (b) Perfil do corpo de prova liga 8 (0,5%Cr + 0,5%Mo + 0,6% de inoculação). | 179 |
| Figura 160. Avaliação de microrechupes através do ensaio de líquidos penetrantes, liga 7 e 8. Região de análise A – depressão..... | 180 |
| Figura 161. Avaliação de microrechupes através de líquidos penetrantes, liga 7 e 8. Região de análise D – rechupe junto ao macho. A seta indica distância de aproximadamente 15 mm em que não se observa microrechupes através do ensaio realizado | 181 |
| Figura 162. Fração volumétrica de microrechupes nas regiões A e C para as ligas 7 - 0,5%Mo + 0,5%Cr – inoculação 0,2% e liga 8 - 0,5%Mo + 0,5%Cr – inoculação 0,6%..... | 182 |
| Figura A1. Volume das depressões e valores máximos e mínimos medidos para três corpos de prova, para ligas com 0,6 e 0,2% de inoculação | 195 |
| Figura A2. Fração volumétrica de microrechupes e desvios superior e inferior em relação a média das medidas para 20 campos de medição (região de análise C) | 196 |
| Figura A3. Fração volumétrica de grafitas desvios superior e inferior em relação a média das medidas para 20 campos de medição (região de análise A)..... | 196 |
| Figura A4. Fração volumétrica de grafitas desvios superior e inferior em relação a média das medidas para 20 campos de medição (região de análise C)..... | 197 |
| Figura A5. Comprimento máximo da grafita e desvios máximos e mínimos em relação a média das medidas para 10 campos de medição (região de análise A)..... | 197 |

| | |
|---|-----|
| Figura A6. Diâmetro médio das células eutéticas e desvios máximos e mínimos em relação a média das medidas para 10 campos de medição (região de análise A)..... | 198 |
| Figura A7. Diâmetro médio das células eutéticas e desvios máximos e mínimos em relação a média das medidas para 10 campos de medição (região de análise C)..... | 198 |
| Figura A8. Diâmetro médio das células eutéticas e desvios máximos e mínimos em relação a média das medidas para 10 campos de medição (região de análise B)..... | 199 |
| Figura A9. Fração volumétrica de carbonetos e desvios máximos e mínimos em relação a média das medidas para 10 campos de medição (região de análise A)..... | 199 |
| Figura A10. Fração volumétrica de carbonetos e desvios máximos e mínimos em relação a média das medidas para 10 campos de medição (região de análise B)..... | 200 |
| Figura A11. Fração volumétrica de carbonetos e desvios máximos e mínimos em relação a média das medidas para 10 campos de medição (região de análise C)..... | 200 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|-----|
| Tabela 1 - Comparação dos valores de temperatura e composição eutética dos diagramas Fe-C estável e metaestável encontrados na literatura..... | 05 |
| Tabela 2 – Influência dos elementos químicos na porcentagem de carbono para reação eutética (44)..... | 60 |
| Tabela 3 - Efeito dos elementos de liga sob as temperaturas TEE e TEM (04, 18)..... | 62 |
| Tabela 4 – Efeito do Molibdênio no coquilhamento ^a e na formação de carbonetos ^b | 64 |
| Tabela 5 - Coeficiente de distribuição dos elementos de liga, calculados por Kagawa (46) e Merchant (43)..... | 66 |
| Tabela 6 - Comparação entre composições químicas da liga e das gotas de exudação (43,47)..... | 69 |
| Tabela 7 - Efeito da variação de cromo nas propriedades físicas e na microestrutura dos ferros fundidos cinzentos* (51)..... | 75 |
| Tabela 8 - Efeito da variação de molibdênio nas propriedades físicas e na microestrutura dos ferros fundidos cinzentos* (51)..... | 76 |
| Tabela 9 – Nível de rechupes encontrados em corpo de prova em cunha (49)*..... | 80 |
| Tabela 10 – Composição química base das ligas e limites máximo e mínimo de variação de cada elemento..... | 89 |
| Tabela 11 - Variação dos elementos cromo e molibdênio e porcentagem de inoculação nas ligas..... | 90 |
| Tabela 12 - Resultados análises químicas obtidas para todas as ligas fundidas..... | 104 |
| Tabela 13 - Temperatura de vazamento dos corpos de prova fundidos..... | 105 |
| Tabela 14 – Resultados dos cálculos das temperaturas e composição eutética de equilíbrio para ligas com inoculação de 0,6% e 0,2 % FeSi75..... | 112 |
| Tabela 15 – Parâmetros de temperatura analisados nas curvas de análise térmica, para ligas com inoculação de 0,6% e 0,2% FeSi75..... | 115 |
| Tabela 16 – Parâmetros de tempo analisados das curvas de análise térmica, para ligas com inoculação de 0,6% e 0,2% FeSi75..... | 115 |
| Tabela 17 - Resultados da avaliação da microestrutura na região A (depressão)..... | 129 |
| Tabela 18 - Resultados da avaliação da microestrutura na região C (núcleo)..... | 129 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 19 - Resultados da análise da fração volumétrica de carbonetos na região B (superfície)..... | 130 |
| Tabela 20 – Comparativo das temperaturas TAL, TSE, e do parâmetro I (TAL-TSE) entre os resultados obtidos nas curvas de resfriamento reais e simuladas..... | 148 |
| Tabela 21 – Resultados da análise química de cromo e molibdênio realizada nas regiões de depressão (região A) e região do centro térmico (região C)..... | 170 |

LISTA DE ABREVIACOES E SIGLAS

| | |
|----------------|---|
| CE | Carbono equivalente. |
| TEE | Temperatura do eutético estável. |
| TEM | Temperatura do eutético metaestável. |
| DTE | Intervalo entre as temperaturas TEE e TEM. |
| G | Grafita. |
| Graf. | Grafita. |
| L | Líquido. |
| TAL | Temperatura de início de solidificação da austenita primária. |
| TE | Temperatura de início de nucleação do eutético. |
| TSE | Temperatura de super-resfriamento do eutético. |
| TRE | Temperatura de recalescência do eutético. |
| TFS | Temperatura final de solidificação. |
| SN | Superresfriamento na nucleação do eutético (TEE – TSE). |
| ΔT | Recalescência (TRE – TSE). |
| dT/dt máx. | Velocidade máxima de recalescência. |
| DTA | Curva da primeira derivada da curva de resfriamento. |
| R | Taxa de crescimento da grafita. |
| t _l | Tempo total de solidificação do eutético. |
| I | Intervalo de solidificação primária (TAL-TSE). |
| t ₀ | Tempo de reação eutética (t _{TSE} – t _{TF}). |
| R | Taxa de crescimento da grafita. |
| ASTM | American Society for Testing and Materials. |
| ΔV | Variação do volume específico. |
| MEV | Microscópio Eletrônico de Varredura. |
| pol. | Polegadas. |
| in | Polegadas. |
| M | Módulo geométrico. |
| V | Volume. |
| S | Superfície de resfriamento. |

| | |
|--------------------|---|
| Mr | Módulo do massalote. |
| Mn | Módulo do pescoço do massalote. |
| Mp | Módulo da peça. |
| Cs | Concentração do elemento químico no sólido. |
| Cl | Concentração do elemento químico no líquido. |
| Cc | Concentração do elemento químico na cementita. |
| Ca | Concentração do elemento químico na austenita. |
| I | Intervalo de solidificação primária ($T_{AL} - T_{SE}$). |
| t_e | Tempo de solidificação do eutético ($t_{TSE} - t_{TFS}$). |
| t_t | Tempo de solidificação total ($t_{TAL} - t_{TFS}$). |
| t_{re} | Tempo relativo de solidificação eutética (t_e/t_{al}). |
| t_{al} | Tempo de solidificação da austenita primária ($t_{TAL} - t_{TFS}$). |
| t_{ra} | Tempo relativo de solidificação da austenita primária (t_{al}/t_e). |
| Sv | Quantidade de área por unidade de volume. |
| λ_m | Espaçamento médio entre as lamelas de grafitas. |
| \varnothing_{CE} | Tamanho médio de célula eutética. |
| $V_{(graf)}$ | Fração volumétrica de grafitas. |
| $V_{(carb)}$ | Fração volumétrica de carbonetos. |
| $D_{m\acute{a}x.}$ | Comprimento máximo de grafita. |
| TEEi | Temperatura de início de reação eutética estável. |
| TEEf | Temperatura de final de reação eutética estável. |
| TEMi | Temperatura de início de reação eutética metaestável. |
| TEMf | Temperatura de final de reação eutética metaestável. |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|--------------|-----------------------------|
| ϵ - | t_4/t_1 |
| k - | coeficiente de distribuição |
| t - | tempo |
| γ - | austenita |
| α | ferrita |
| " | polegadas |
| \emptyset | diâmetro |

RESUMO

Ferros fundidos cinzentos ligados com cromo e molibdênio são utilizados em cabeçotes de motor para se obter alta resistência à tração e à fadiga (com menores seções), maior resistência à temperaturas elevadas e maior estabilidade térmica.

No presente trabalho é feita uma avaliação da influência da adição dos elementos de liga cromo e molibdênio na solidificação e na formação de rechupes em ferros fundidos cinzentos, através da fundição de corpos de prova com diferentes composições químicas, variando porcentagens de cromo e molibdênio comumente utilizadas em ferros fundidos cinzentos de alta resistência. Além da composição química, foi variada a porcentagem de inoculação nas ligas, através da adição de 0,2% e 0,6% do inoculante FeSi75.

A simulação de fundição, utilizando o software para simulação do processo de fundição Magmasoft[®], foi aplicada para desenvolver um corpo de prova com tempo de solidificação similar ao de um cabeçote de motor.

Depressões foram detectadas no topo dos corpos de prova, tendo sido caracterizadas como rechupes primários; microrechupes foram detectados no centro térmico, caracterizados por rechupes secundários. O volume das depressões foi medido, através de preenchimento com água. Os microrechupes foram avaliados de forma qualitativa através do ensaio de líquidos penetrantes e análise metalográfica. A avaliação da seqüência e morfologia de solidificação das fases formadas foi realizada através de análise térmica e, posteriormente, através de análises metalográficas. As temperaturas de reação eutética estável e metaestável foram calculadas através de software de termodinâmica computacional Thermocalc[®].

A adição dos elementos de liga Cr e Mo em menores teores não causaram diferenças significativas no volume das depressões, tão pouco na presença de microrechupes. Porém adições combinadas de 0,4%, 0,6% e 1,0% de cromo e molibdênio apresentaram um aumento significativo no volume de depressão. Os resultados de simulação apresentaram resultados e curvas de solidificação similares às obtidas na prática industrial e maior tendência para a formação de rechupes primários com adições crescentes de cromo e molibdênio. Já em relação à tendência à formação de microrechupes somente adições combinadas de 0,6% e 1,0% apresentaram efeito significativo. Maiores porcentagens de adição de inoculantes aumentaram o volume tanto de depressões quanto de microrechupes, principalmente nas ligas contendo 1,0% de cromo e molibdênio.

ABSTRACT

Grey cast iron alloyed with chromium and molybdenum are used in cylinder heads to obtain high fatigue and ultimate strength (with less wall thickness), higher strength to elevated temperatures and higher thermal stability.

This research presents an evaluation of the influence of chromium and molybdenum in solidification and shrinkage defects of grey cast iron alloys. The evaluation was made varying the percentages of chromium and molybdenum commonly used in high resistance grey cast iron alloys. Also the percentage of inoculation was varied with additions of 0,2% and 0,6% of the inoculant FeSi75.

The foundry simulation, applying the software to simulate the foundry process Magmasoft[®], was used to develop a test cast that should present the same solidification time of a cylinder head.

Primary shrinkage defects were detected in the top of the test parts characterized as sinks and secondary shrinkage defects were detected in the hot spots, characterized as micro shrinkage porosity. Sinks volumes were measured by water filling. The micro shrinkage porosity was evaluated by liquid penetrant examination and metallographic analysis. The solidification sequence and morphology of the phases were evaluated by thermal and metallographic analysis. The stable and metastable eutectic reaction temperatures were calculated by Thermocalc[®] software.

The compositions with less alloy additions did not present differences in the sinks or in the micro shrinkage porosity volumes. But combinations of 0,4%, 0,6% and 1,00 % of chromium and molybdenum presented a significant increase of sinks volumes. The simulation results presented similar results of solidification and cooling curves measured in the foundry and also presented the same tendency of primary shrinkage defects increase with additions of chromium and molybdenum. Combinations of 0,6% and 1,00% of chromium and molybdenum presented an increase of micro shrinkage porosity volumes. Higher inoculant additions increased the volumes of both defects, mainly in combinations of 1,00% of chromium and molybdenum.

1 INTRODUÇÃO

1.1 JUSTIFICATIVAS.

Nos últimos anos, as indústrias de fundição têm sofrido maiores pressões para o aumento de produtividade, diminuição de índices de refugo e especificações cada vez mais exigentes dos clientes quanto ao nível de defeitos internos, propriedades físicas e mecânicas das peças.

As necessidades de controle do meio ambiente e de conservação de energia introduziram novas exigências de propriedades dos ferros fundidos, quando aplicados à indústria automobilística. A redução no consumo de combustíveis exige uma temperatura de operação do motor mais elevada e uma redução no peso dos componentes do veículo. Conseqüentemente as exigências são por ferros fundidos com alta resistência à tração e à fadiga (com menores seções), maior resistência à temperaturas elevadas e maior estabilidade térmica. Ao mesmo tempo, a produção mecanizada em quantidades elevadas, impõe peças fundidas de alta qualidade, com dispersão mínima de propriedades, alta usinabilidade e ausência de defeitos internos.

O ferro fundido cinzento é normalmente utilizado pela indústria automobilística em blocos e cabeçotes de motores diesel, devido ao bom conjunto de propriedades físicas e mecânicas. Entretanto, ferros fundidos cinzentos comuns não possuem as propriedades necessárias para trabalhar em temperaturas mais elevadas. A alternativa para melhorar as propriedades de resistência à fadiga térmica é a adição de elementos de liga, como o cromo e o molibdênio, melhorando assim a resistência e a estabilidade da liga à altas temperaturas.

Entretanto, um grande problema para os fundidores, é a tendência que os ferros fundidos cinzentos ligados com cromo e molibdênio tem à formação de porosidades causadas

por contração (rechupes). Torna-se necessário, portanto um maior conhecimento da influência destes elementos no modo de solidificação, para prever e atuar de forma mais efetiva no controle dos fatores que contribuem para a ocorrência das porosidades.

1.2 OBJETIVO.

O objetivo deste trabalho é avaliar o efeito de adições crescentes de cromo e de molibdênio na solidificação e na tendência à formação de rechupes em ferros fundidos cinzentos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 SOLIDIFICAÇÃO DOS FERROS FUNDIDOS CINZENTOS:

Os ferros fundidos são essencialmente ligas Fe-C-Si, caracterizadas por apresentarem microestrutura bruta de fusão constituída de veios de grafita em uma matriz ferrosa, normalmente perlítica (figura 01). Apresentam uma grande variedade de propriedades mecânicas, através da variação de composição química, inoculação, tratamento térmico e condições de resfriamento.

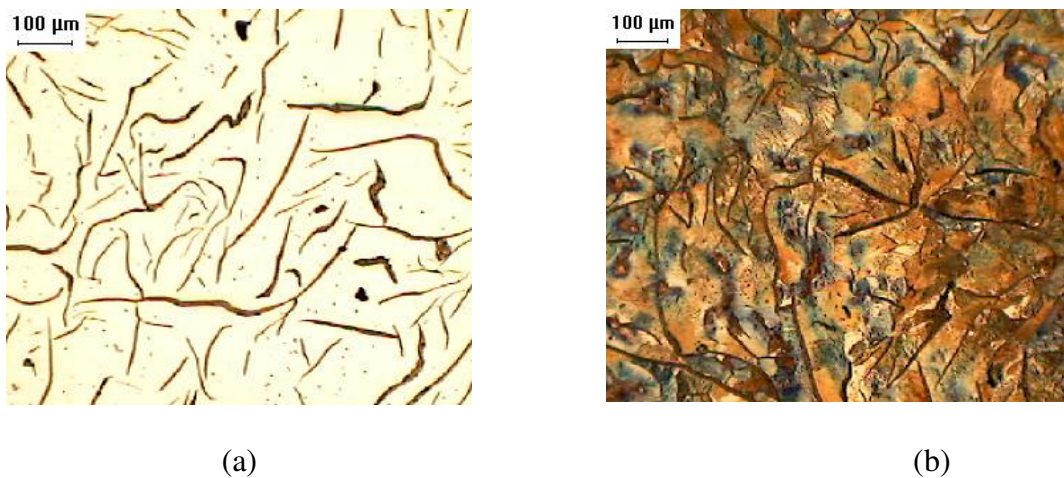


Figura 01. Microestrutura ferro fundido cinzento, (a) sem ataque (b) ataque Nital 4%. Ampliação 100x.

2.1.1 - Diagrama Fe-C.

A solidificação dos ferros fundidos em condições de equilíbrio pode ser analisada utilizando o diagrama Fe-C. Este sistema apresenta dois eutéticos provenientes da existência de dois equilíbrios: estável e metaestável. O estável (linha cheia) é formado por austenita + grafita e o metaestável (linha tracejada) por austenita + cementita, conforme mostra o diagrama proposto por Benz e Elliot (01) na figura 02. De acordo com este diagrama, os dois sistemas apresentam diferenças na temperatura e na porcentagem de carbono na reação eutética: diagrama estável, a 4,26% C a 1153°C, (austenita – grafita) e diagrama metaestável, a 4,30% C a 1147°C, (austenita – cementita) (01). Estes valores, entretanto, não são consensuais na literatura.

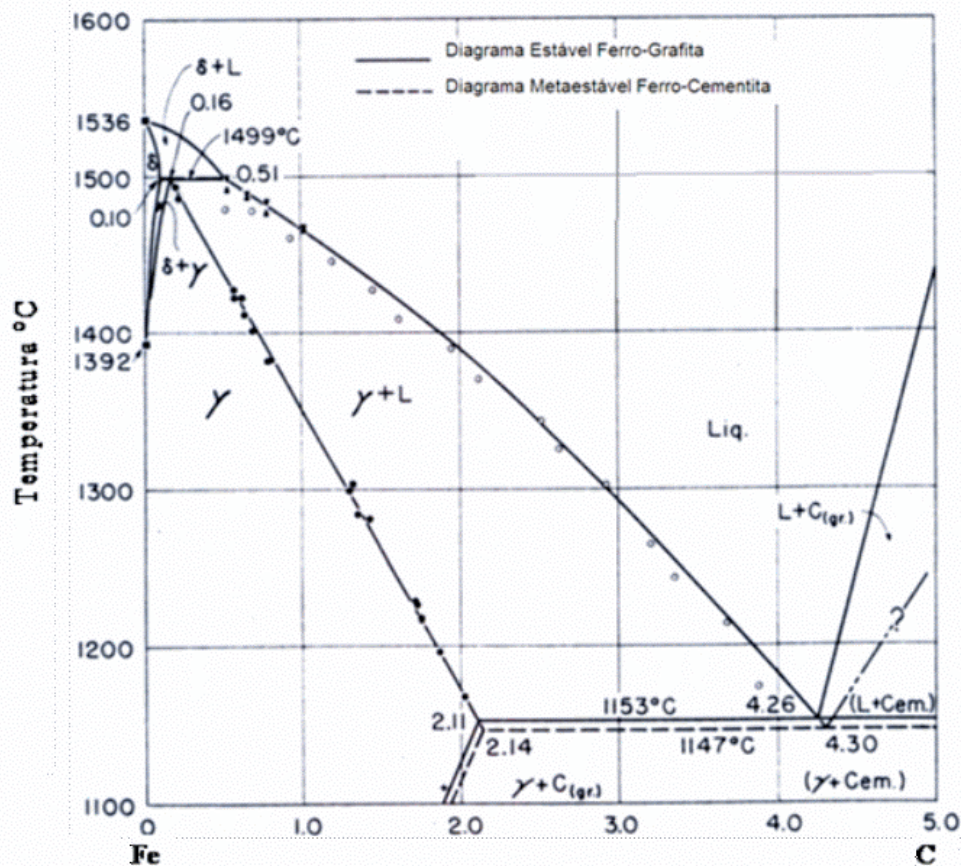


Figura 02. Diagrama Fe-C (01).

Chicco e Thorpe (02) apresentam os valores de 4,39% C a 1150°C para o eutético estável e de 4,42% C a 1147°C para o eutético metaestável. Gustafsson (03) adota os valores de 4,34% C e 1154°C para o eutético estável. A Tabela 1 apresenta um resumo desses valores.

Tabela 1 - Comparação dos valores de temperatura e composição eutética dos diagramas Fe-C estável e metaestável encontrados na literatura.

| Referência | Temperatura eutética estável | Composição do eutético estável | Temperatura eutética metaestável | Composição do eutético metaestável |
|----------------------|------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|
| Benz e Elliot (01) | 1154°C | 4,26 %C | 1148°C | 4,30 %C |
| Chicco e Thorpe (02) | 1150°C | 4,39 %C | 1147°C | 4,42 %C |
| Gustafson (03) | 1154°C | 4,34 %C | --- | --- |

A figura 03 apresenta o diagrama e as respectivas curvas de resfriamento. Se a solidificação ocorrer acima da temperatura eutética metaestável (TEM), curvas A e B, teremos a formação de austenita mais carbono na forma livre (grafita), com diferentes morfologias de grafita (tipo A ou D), dependendo do superresfriamento e do grau de nucleação do banho, como será melhor abordado posteriormente. Se a solidificação ocorrer abaixo da TEM, teremos a formação de austenita mais carbonetos (Fe_3C), microestrutura característica do ferro fundido branco (ledeburita) (04).

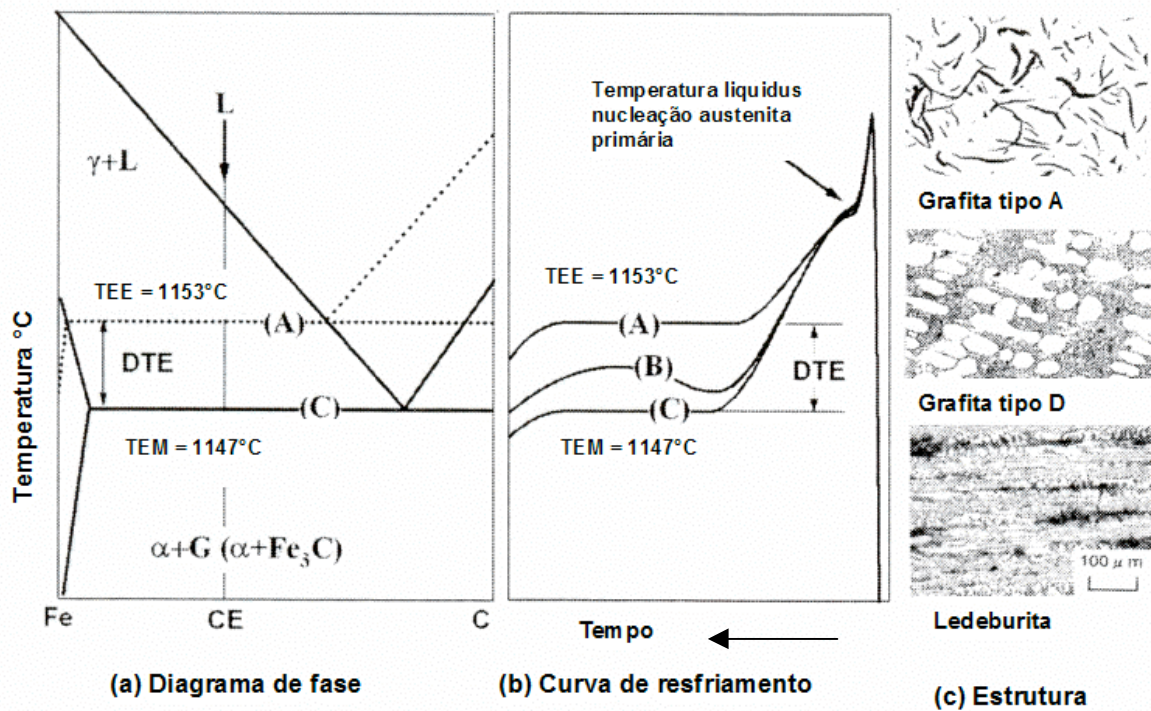


Figura 03. Relação entre o diagrama de fase Fe-C, curvas de resfriamento e microestrutura (04).

Observa-se que a diferença entre as temperaturas dos dois eutéticos é de apenas 7°C , portanto existe uma grande facilidade da liga solidificar-se segundo o diagrama metaestável formando cementita (Fe_3C). Para aumentar este intervalo, utilizam-se altos teores de silício, cujo principal efeito é aumentar a diferença do intervalo (DTE) entre as temperaturas do eutético estável (TEE) e do eutético metaestável (TEM), conforme mostra a figura 04. O silício é o elemento de liga mais importante dos ferros fundidos com grafita, geralmente presente em teores ao redor de 2%. A adição de 2% de Si aumenta o intervalo de 7°C para 35°C (06, 07, 08, 09 e 10).

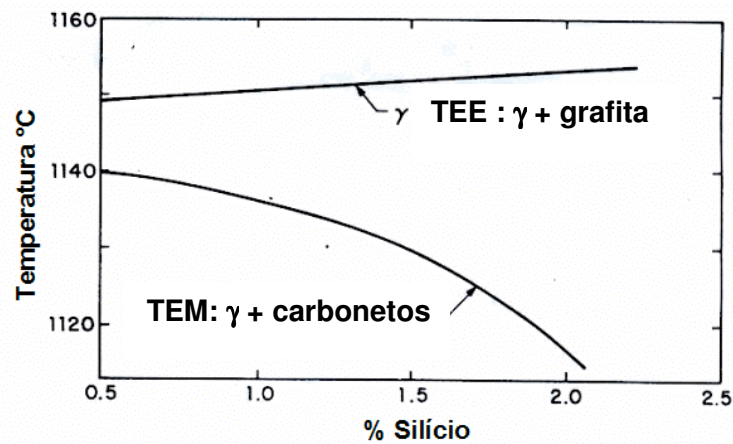


Figura 04. Efeito do Si sobre as temperaturas do eutético estável e metaestável (05, 07).

Assim, os ferros fundidos são ligas ternárias Fe-C-Si. O silício reduz a composição eutética e a solubilidade máxima do carbono na austenita, como se vê nas figura 05 e 06. Além disso, pode-se observar, na figura 06, que as reações eutética e eutetóide ocorrem num intervalo de temperatura, enquanto que no diagrama binário essas transformações, teoricamente, dão-se em temperaturas constantes (08).

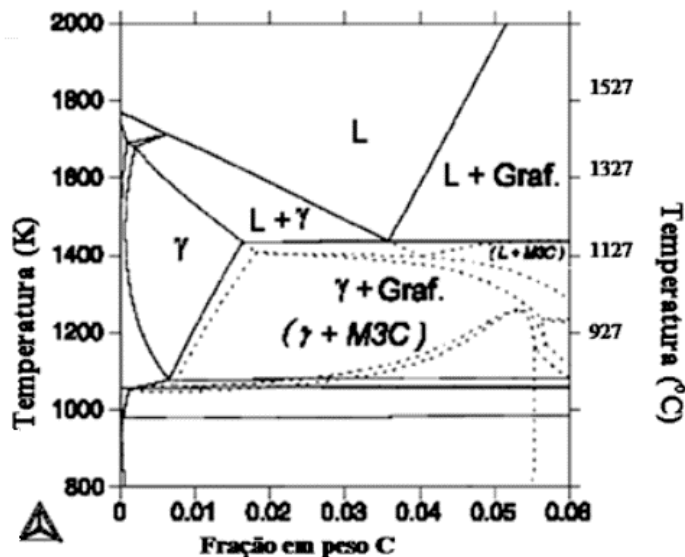


Figura 05. Isopleta a 2,5% Si do Diagrama Fe-C-Si. Linhas cheias correspondem ao diagrama estável e linhas pontilhadas ao diagrama metaestável (11).

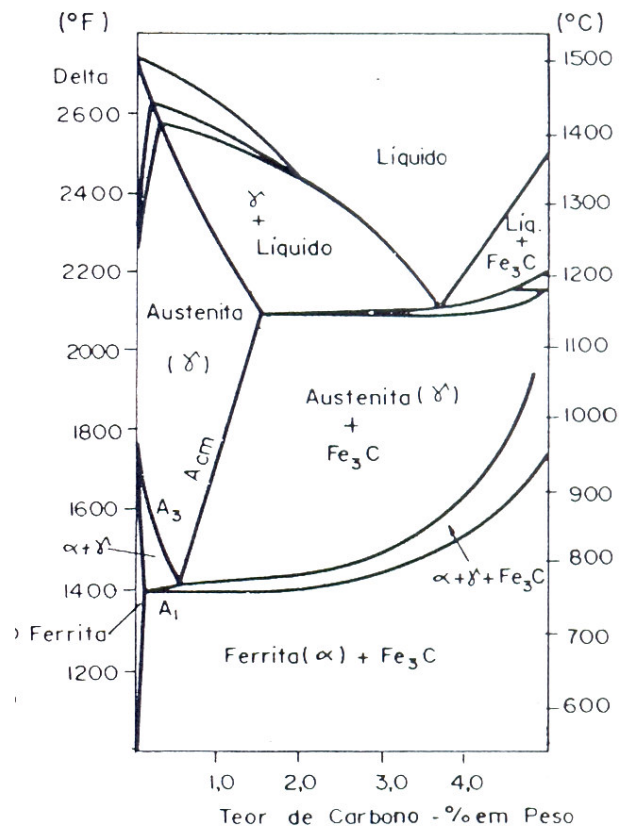


Figura 06. Seção do diagrama de equilíbrio metaestável Fe-C-2%Si (09).

Assim como o silício, o fósforo é outro elemento grafitizante presente nas ligas comerciais de ferro fundido. Elementos grafitizantes aumentam a atividade do carbono, deslocando o ponto eutético para a esquerda.

Para facilitar a análise da solidificação dos ferros fundidos, ao invés de se analisar diagramas ternários ou quaternários complexos, utiliza-se o diagrama Fe-C alterando o carbono pelo “Carbono Equivalente” (CE). O conceito do carbono equivalente agrupa, em uma só grandeza, os elementos presentes na liga que apresentam influência relevante na composição do eutético estável. O carbono equivalente pode ser obtido usando uma equação empírica e pode ser utilizado para localizar a composição química de um ferro fundido no diagrama Fe-C estável (06, 08)

$$CE = \%C + \%Si/3 + \%P/3$$

(01)

De acordo com a composição química os ferros fundidos podem ser classificados em hipoeutéticos ($CE < 4,3\%$), eutéticos ($CE = 4,3\%$) e hipereutéticos ($CE > 4,3\%$) (08). A figura 07 apresenta as diversas curvas de resfriamento das diferentes ligas. O primeiro patamar observado nas ligas hipo e hipereutéticas trata-se da nucleação da fase primária, sendo que nas ligas hipoeutéticas constitui a fase primária as dendritas de austenita, enquanto nas ligas hipereutéticas a fase primária é constituída por grafita solidificada diretamente a partir do líquido, chamada de grafita primária (06, 08 e 10).

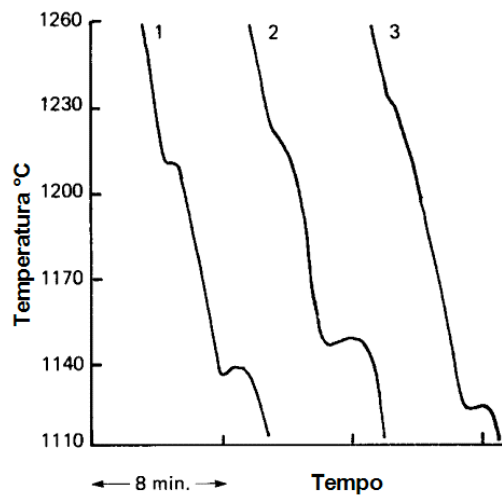


Figura 07. Curvas de resfriamento para ligas: 1 –hipoeutética, 2 –eutética e 3 –hipereutética (10).

2.1.2 Crescimento cooperativo – zona acoplada.

Muitas vezes são observadas microestruturas finais não esperadas, tais como a formação de austenita primária em ferros fundidos eutéticos e ligeiramente hipereutéticos ou a formação de halos de austenita primária ao redor de uma grafita primária. Estas estruturas

podem ser explicadas, devido à presença de uma zona acoplada, ou zona de crescimento cooperativo.

A zona acoplada é definida como uma faixa de temperaturas (abaixo da temperatura eutética) e de composição dentro da qual as fases que constituem o eutético podem crescer a partir do banho em velocidades iguais (10).

A nucleação da grafita é um processo termodinamicamente ativado, o qual necessita sempre de um certo superresfriamento em relação à temperatura de equilíbrio (TEE), para que os primeiros núcleos sejam formados, ou seja, para que possam num tempo limitado atingir um determinado tamanho crítico e crescer, dando seqüência à transformação de fase (06).

A figura 08 apresenta os dois tipos de zona acoplada: simétrica (a) para eutéticos do tipo facetado/facetado, e assimétrica (b) para os tipos facetado/não facetado, sendo este último o caso para ferros fundidos com grafita.

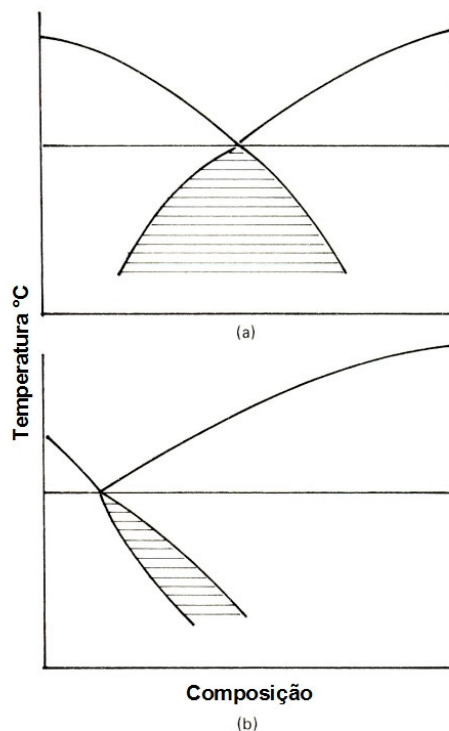


Figura 08. Formatos típicos de zona de acoplamento (a) eutéticos facetado/facetado e (b) eutéticos facetado/não facetado (10).

Neste caso, o superresfriamento do líquido com uma composição eutética, faz com que o início da solidificação ocorra em uma região situada fora da zona de crescimento cooperativo, ponto 1, conforme figura 09, de tal maneira que as duas fases não possam crescer de forma simultânea. A localização do ponto 1 depende da composição química, condições resfriamento e número de núcleos presentes no banho (10).

No ponto 1 da figura 10, ocorre a nucleação e crescimento das dendritas de austenita fora da zona de crescimento acoplado, portanto a austenita cresce mais rapidamente do que a grafita e o eutético. Ocorre, então, a segregação de carbono para o líquido remanescente, onde a composição atinge o ponto 2, dentro da zona acoplada, possibilitando, assim, a formação do eutético.

Portanto a proporção da estrutura eutética irá ser reduzida no metal, visto que as dendritas irão ser formadas antecipadamente. Isto altera a relação entre as fases primária e eutética, que inclusive irão aumentar com o aumento da intensidade do superresfriamento eutético. No ponto 2, ocorre a nucleação da grafita e o crescimento do eutético, conforme figura 09.

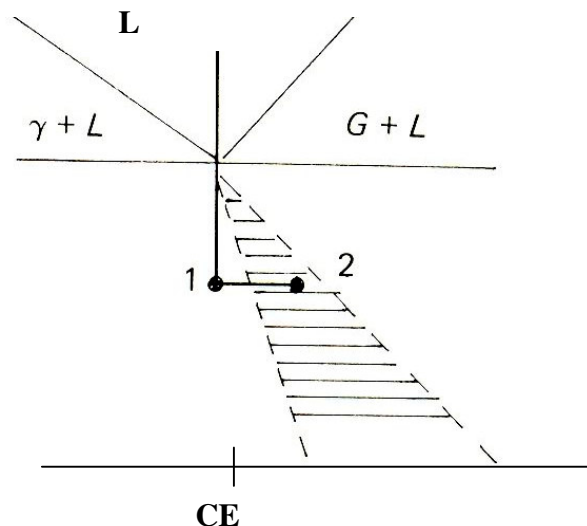


Figura 09. Esquema de solidificação de uma liga eutética dentro da zona acoplada assimétrica (10).

A solidificação em ligas hipoeutéticas inicia com a nucleação da austenita no ponto 1 conforme a figura 10 (a). Após certo superresfriamento o líquido interdendrítico vai se enriquecendo em carbono até que a grafita possa nuclear no ponto 2, dentro da zona acoplada..

Em ferros fundidos hipereutéticos a grafita primária solidifica-se no ponto 1, de acordo com a figura 10 (b). Em volta da grafita o líquido está empobrecido de carbono e a austenita irá nuclear junto à grafita no ponto 2. Como a composição do líquido está fora da zona acoplada, as dendritas de austenita irão crescer, enriquecendo novamente o líquido em carbono. Com a entrada do líquido dentro da faixa de composições da zona acoplada ocorre a formação do eutético, figura 10 (b).

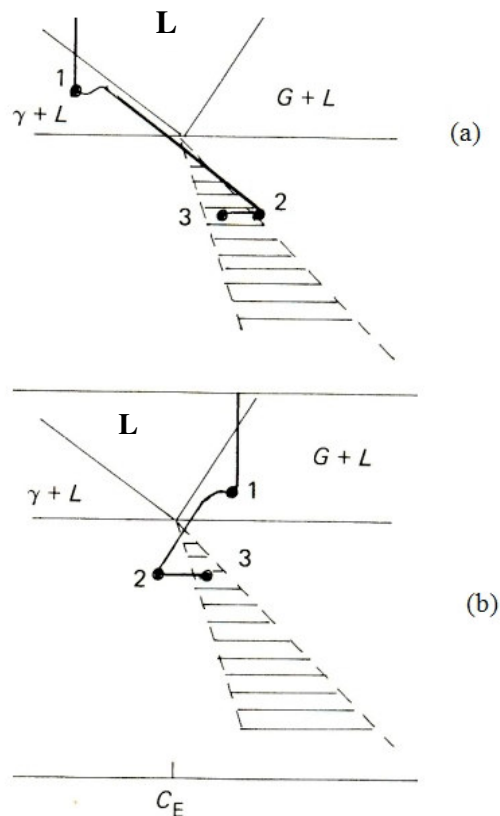


Figura 10. Resfriamento dos ferros fundidos hipoeutéticos (a) e hipereutéticos (b), utilizando o conceito da zona acoplada (10).

2.1.3 Seqüência de solidificação dos ferros fundidos cinzentos – Análise Térmica.

Ferros fundidos cinzentos solidificam-se basicamente em dois processos consecutivos, solidificação da fase primária e solidificação eutética. Cada processo ocorre por nucleação e crescimento, os quais podem ser monitorados por curvas de análise térmica. Uma curva de resfriamento típica de um ferro fundido cinzento hipoeutético está representada na figura 11.

(06)

As curvas de análise térmica descrevem o balanço térmico entre o calor que é retirado pelo molde e o calor gerado pelas transformações de fase da amostra durante a solidificação. Desta forma, durante transformações de fase, a geração de calor da amostra tende a equilibrar a extração de calor pelo molde, marcando a curva de análise térmica com alterações de inclinação, formação de patamares e, eventualmente, apresentando aquecimentos localizados (recalescência) (12).

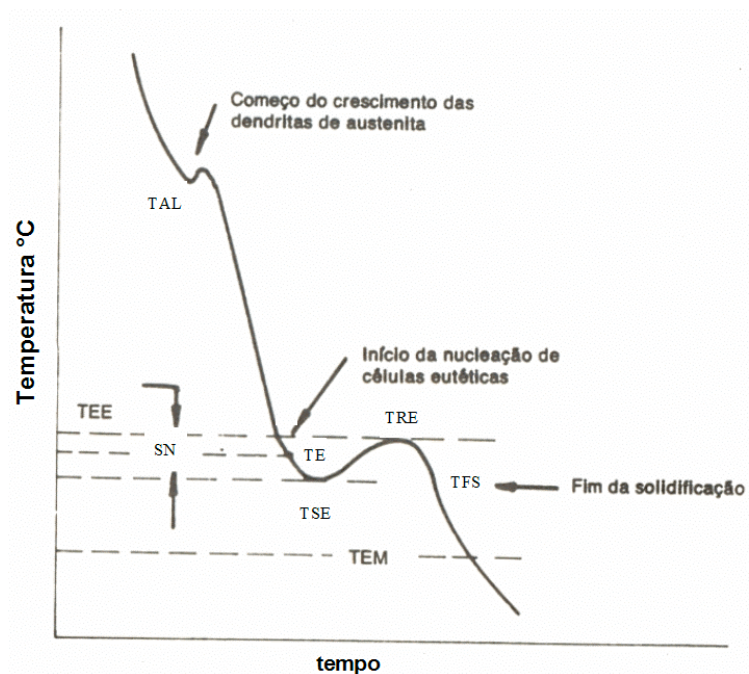


Figura 11. Curva de resfriamento de um ferro fundido hipoeutético (06).

A seqüência com que ocorrem a nucleação e o crescimento das diversas fases durante a solidificação depende da composição química, da velocidade de extração de calor e do número de núcleos disponíveis para nucleação (grau de nucleação natural do banho e/ou inoculação).

Os ferros fundidos cinzentos, para a aplicação em cabeçotes de motores, são fabricados com composição química hipoeutética, de modo a limitar a formação de grafita primária (tipo C) durante a solidificação, a qual reduz sensivelmente as propriedades mecânicas. O primeiro patamar da curva de resfriamento corresponde à temperatura de nucleação das dendritas de austenita (TAL), quando se tem um certo superresfriamento em relação à temperatura líquidus considerada, como se verifica na curva de resfriamento da figura 11.

Diversos autores propuseram modelos para cálculo da temperatura de nucleação das dendritas de austenita (TAL) através da análise de regressão das curvas de resfriamento. Abaixo se encontra a equação para previsão da TAL por Humphreys (13).

$$\text{TAL} = 1669 - 124(\%C + \%Si/4 + \%P/2)^{\circ}\text{C} \quad (02)$$

Conforme a temperatura decresce, o crescimento das dendritas de austenita continua, havendo um enriquecimento progressivo de carbono no líquido remanescente, rejeitado pela própria austenita na medida em que esta cresce. Quando o sistema atinge a temperatura de equilíbrio do eutético estável seu carbono equivalente é aproximadamente igual ao do eutético (4,3%), ocorrendo a transformação do eutético austenita + grafita, após um certo superresfriamento, como mostra a figura 11 (06).

Como visto anteriormente, a temperatura do eutético estável (TEE) (austenita + grafita) em ferros fundidos comerciais sofre grande influência do teor de silício e pode ser calculada através da equação proposta por Humphreys (13).

$$\blacksquare \quad TEE = 1171 - 30 [1 + \%P - (\%Si/4)] \text{ } ^\circ\text{C} \quad (03)$$

Em temperaturas abaixo da termodinamicamente prevista (TEE), é possível observar a temperatura real de nucleação do eutético (TE) pela alteração da inclinação da curva de análise térmica, como mostra a figura 12.

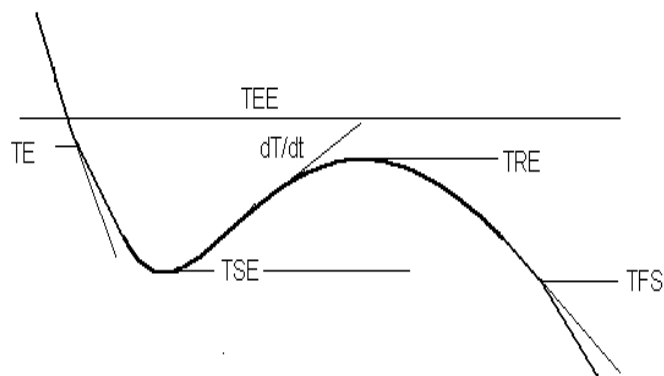


Figura 12. Curva de análise térmica esquemática na região de formação do eutético, apresentando os parâmetros a serem analisados (12).

A partir da temperatura real de nucleação, os núcleos começam a crescer e liberar calor latente de transformação até o ponto em que a liberação de calor se iguala à extração de calor do molde. A temperatura em que ocorre este fenômeno é chamada de temperatura de superresfriamento do eutético (TSE).

Devido ao “atraso” da solidificação em relação às temperaturas de equilíbrio termodinâmico, o crescimento das células eutéticas é acelerado, liberando calor latente de transformação a uma velocidade maior do que a capacidade de extração de calor do molde, observando-se então uma recalescência do sistema. Em consequência, a curva de análise

térmica apresenta um aumento na temperatura (TRE). Esta temperatura tende a ser muito próxima à temperatura TEE (12).

O crescimento do eutético se dá com uma frente de solidificação aproximadamente esférica. Cada unidade de crescimento, isto é cada agregado esférico de austenita e grafita lamelar, é chamado de célula eutética. Cada célula eutética é constituída de um agregado de grafita e austenita, onde a grafita está presente como um esqueleto contínuo e ramificado dentro da célula figura 13.



Figura 13. Modelo tridimensional da célula eutética no ferro fundido cinzento (14).

Com a diminuição da taxa de crescimento das células eutéticas, a taxa de extração de calor se torna maior que a liberação de calor e a curva volta a ser decrescente com o tempo até a solidificação completa do material. O ponto de inflexão que ocorre durante a descida indica a temperatura de final de solidificação (TFS) (12).

A observação detalhada da forma e posição dos patamares da curva de análise térmica permite determinar as condições de solidificação da amostra, bem como o tipo de grafita formada.

Alguns parâmetros importantes podem ser calculados a partir das temperaturas observadas.

Os mais importantes são (12):

- Superresfriamento na nucleação (SN), medido por:

$$SN = TEE - TSE \quad (04)$$

- Recalescência (ΔT), medido por:

$$\Delta T = TRE - TSE \quad (05)$$

- Velocidade máxima de recalescência (dT/dt), medida pela maior inclinação da curva entre TSE e TRE, ou seja, é o máximo valor da derivada da curva de análise térmica.

O parâmetro da velocidade máxima de recalescência (dT/dt) é obtido através da curva da primeira derivada da curva de resfriamento (DTA), conforme mostra a figura 14. Cada mudança de inclinação na curva de resfriamento representa um pico ou um vale na curva derivada.

As curvas DTA também facilitam verificar os picos em que ocorrem a TAL, TE e TFS, conforme figura 14. Estes picos podem ser úteis, porém são difíceis de medir e sua interpretação é sensível aos erros de medição (15).

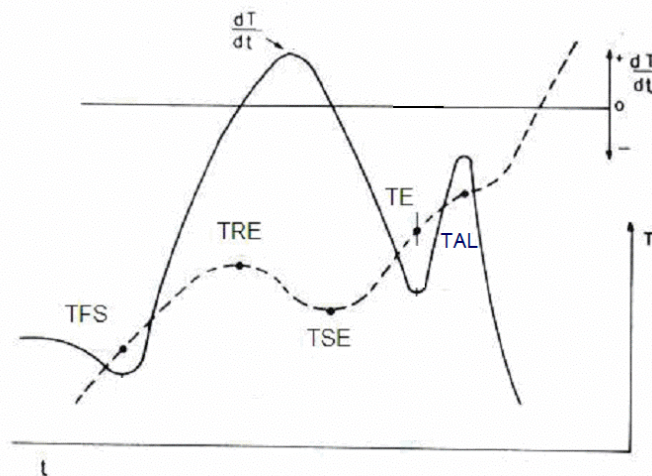


Figura 14. Curva típica da primeira derivada (DTA) da curva de resfriamento (15).

2.1.4 – Nucleação e crescimento da grafita lamelar.

2.1.4.1 – Nucleação:

Como visto anteriormente a reação eutética dos ferros fundidos é do tipo facetada/não facetada, onde a grafita, fase facetada apresenta maior dificuldade de nucleação e crescimento, sendo este processo responsável pela morfologia final do eutético.

A grafita nucleia heterogeneamente sob substratos contidos no banho ou adicionados através da inoculação. Para um substrato ser efetivo deve apresentar estrutura cristalográfica similar à grafita, onde o reticulado cristalino deve combinar o máximo possível com o da grafita, deve apresentar estabilidade termodinâmica no líquido e elevado ponto de fusão (acima da temperatura de solidificação do ferro fundido) (16).

A inoculação favorece a intensificação da formação de núcleos de grafita no banho metálico, assegurando que a solidificação se processe pelo sistema estável, pois diminui o superresfriamento. A nucleação ainda pode ser favorecida pela composição do banho, pois a presença de elementos como o enxofre, manganês, oxigênio, cério e outros, propiciam a formação de centros de nucleação. A presença desses elementos tende a melhorar ainda mais o poder de nucleação dos inoculantes (06). Temperaturas elevadas e longos tempos de espera reduzem o potencial de nucleação, destruindo parte dos núcleos pré-existentes.

A literatura apresenta várias teorias explicando de maneira indireta quais substratos seriam efetivos para nucleação. No entanto, todas as teorias baseavam-se em evidências indiretas. Rong e Xiang (17) verificaram através de microanálise quais substratos eram realmente observados no núcleo da célula eutética. Estes núcleos foram identificados como, sulfetos do tipo MnS (MnX)S, onde $X = Ca, Sr, Fe, Al, O, Si, Ti$, óxidos (SiO_2) e carbeto de

cálcio (CaC_2), dependendo do inoculante utilizado. Em banhos não inoculados foram observados núcleos do tipo MnS e SiO_2 e nos inoculados todos os tipos foram observados .

O inoculante mais utilizado é o FeSi. A dissolução do FeSi no ferro fundido resulta na formação de regiões com alta atividade de carbono e com alto superresfriamento constitucional ao redor da partícula de Si. Conseqüentemente, devido ao alto superresfriamento, espera-se que várias inclusões no banho que se formam ao redor da partícula de FeSi, venham a atuar como substratos efetivos para nucleação da grafita (16). Na inoculação com FeSi, foram encontrados núcleos de SiO_2 e MnS.

Para aumentar o potencial de nucleação, os elementos Al e Ca são geralmente adicionados em pequenas porcentagens na liga do inoculante. O objetivo dessa adição é elevar a quantidade de inclusões no banho que possam reagir com outros elementos formando sulfetos e carbetos, aumentando o número de núcleos no banho e reduzir a dissolução do FeSi.

De acordo com Rong e Xiang (17), a temperatura de nucleação do eutético ocorre a uma temperatura acima da temperatura geralmente considerada como o ponto de nucleação do eutético, TB, de acordo com a figura 15 (a). Os autores indicam que a grafita se separa do líquido em TE, conforme figura 15 (b), sendo identificada como o vale obtido pela curva da primeira derivada da curva de resfriamento.

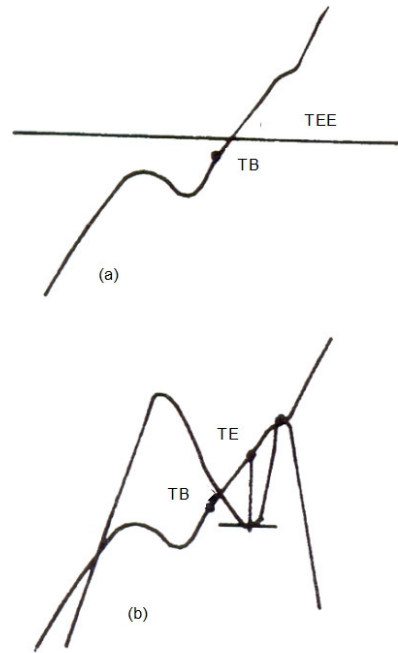


Figura 15. Determinação da temperatura de nucleação do eutético (17).

O número e o potencial relativo dos substratos determinam o potencial de nucleação do banho. Se o potencial de nucleação for alto, o superresfriamento será baixo. Além de garantir a solidificação sob o diagrama eutético estável, baixos superresfriamentos irão promover morfologia de grafita tipo A (16), conforme será visto no capítulo seguinte, desejada por aliar melhores propriedades físicas e mecânicas no fundido.

Hui et al (12), verificaram na curva DTA (figura 12) alguns parâmetros que controlam o efeito da inoculação em ferros fundidos cinzentos, como por exemplo, a temperatura do início da nucleação do eutético TE.

A temperatura em que ocorre o início da nucleação do eutético reflete o potencial de nucleação do banho. TE aumenta com a inoculação para um mesmo carbono equivalente, como mostra a figura 16.

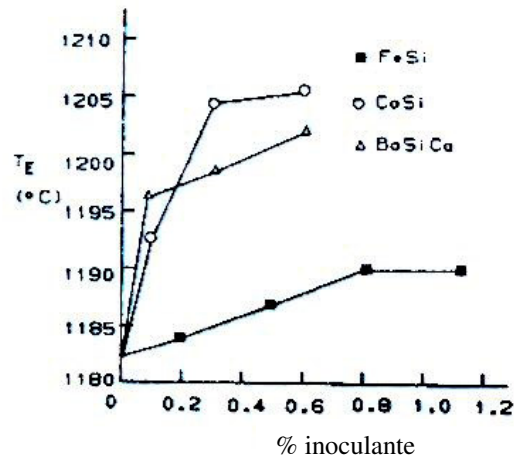


Figura 16. Correlação entre a quantidade de inoculante e a temperatura TE obtida a partir da curva DTA. Carbono equivalente 3,4% – 3,6% (15).

Observa-se na figura 16, que os valores das temperaturas TE, obtidas para os diversos inoculantes, apresentam-se superiores aos valores da temperatura termodinâmica do eutético estável (1155°C). Kano et al (04) e Doep e Schwenkel (18), estudaram o efeito dos elementos químicos sobre as temperaturas do eutético estável e metaestável. De acordo com os autores, mesmo altos teores de silício (3%) elevariam a temperatura do eutético estável para 1169°C (04) e 1173°C (18) respectivamente, portanto as temperaturas obtidas pelo estudo de Hui et al (15), provavelmente se apresentam superiores às temperaturas termodinâmicas.

2.1.4.2 – Crescimento:

A grafita dos ferros fundidos apresenta um reticulado cristalino do tipo hexagonal compacto, como representado na figura 17 (a) e (b).

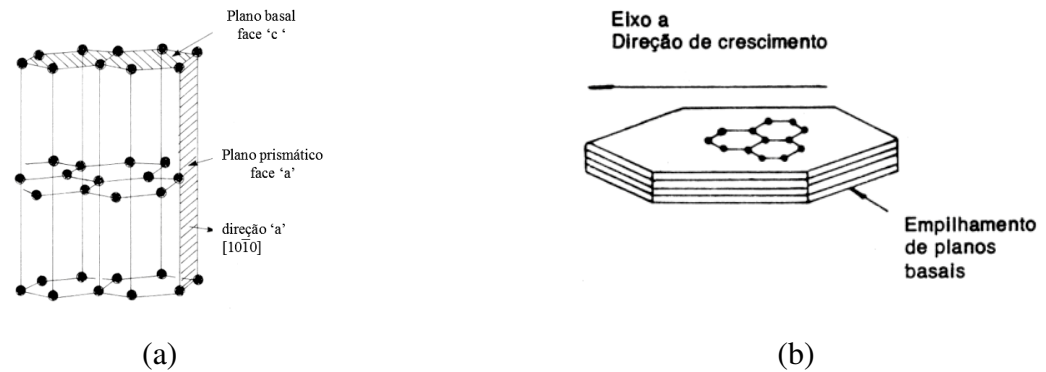


Figura 17. (a) Cristalografia da grafita. $C_0 = 6,71 \cdot 10^{-10}$ m; $a_0 = 2,46 \cdot 10^{-10}$ m; $b_0 = 4,28 \cdot 10^{-10}$ m (10). (b) Direção do crescimento da grafita lamelar (06).

Em ligas Fe-C-Si puras a grafita cresce ao longo dos planos basais, direção c , formando nódulos. No entanto, a presença de elementos tenso-ativos, como enxofre e oxigênio, altera o crescimento da grafita. Sugere-se que estes elementos, quando presentes na liga, são adsorvidos nos planos prismáticos, reduzindo a energia de interface entre esses planos e o líquido, até atingir um valor menor que o correspondente à energia da interface entre os planos basais da grafita e o líquido. Portanto os átomos se depositam preferencialmente nos planos prismáticos havendo o crescimento na direção a , formando lamelas, conforme mostra a figura 17 (b).

A grafita cresce de maneira aproximadamente radial (figura 18) e as placas de grafita se ramificam, devido aos obstáculos impostos pelo crescimento cooperativo com a austenita, conforme figura 19.

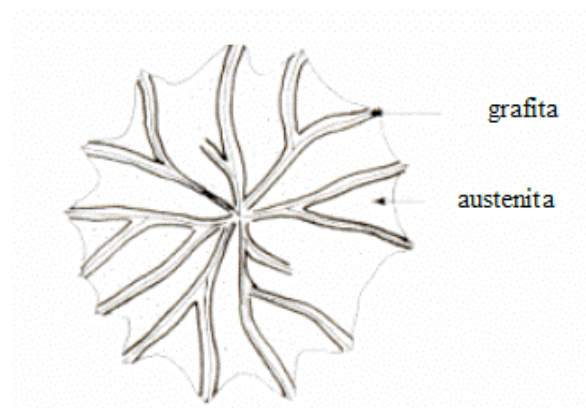


Figura 18. Crescimento radial da célula eutética. (10).

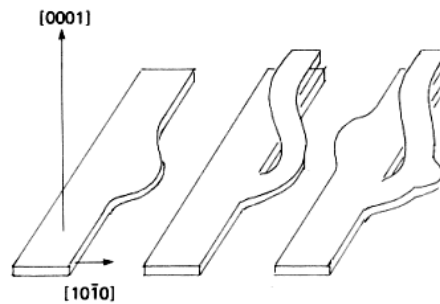


Figura 19. Ramificação da grafita dentro da célula (10).

A taxa de crescimento da grafita aumenta exponencialmente com o superresfriamento, figura 20, sendo que quanto maior o superresfriamento maior será sua ramificação e vice-versa, conforme será discutido no capítulo 2.1.6.

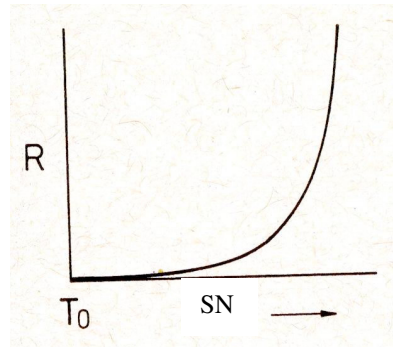


Figura 20. Taxa de crescimento R x superresfriamento (SN) (19).

2.1.5 Morfologia da grafita em ferros fundidos cinzentos.

A morfologia da grafita em ferros fundidos cinzentos está dividida em cinco classes de acordo com a especificação da Norma ASTM A 247 (20), A,B,C,D e E . Estas alterações originam-se do processo de solidificação do eutético e ocorrem quando as variáveis de processo são modificadas (composição química, grau de nucleação e velocidade de extração de calor). O tipo de grafita é dependente do grau de superresfriamento envolvido, como mostra a figura 21 (06 16).

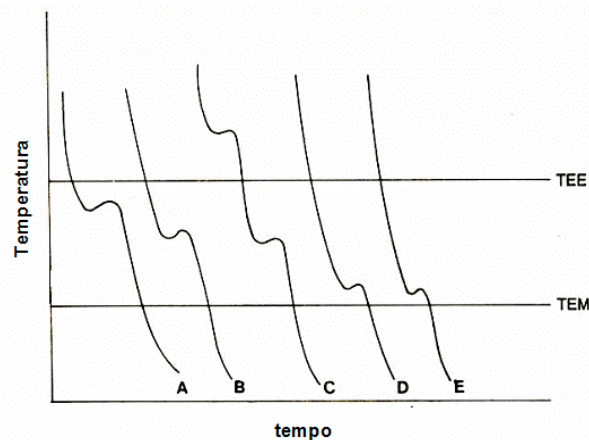


Figura 21. Curvas de resfriamento típicas para os tipos de grafita classificados (06).

Com altas temperaturas de solidificação, ou seja, baixo superresfriamento, o eutético solidifica-se com a formação de grafita lamelar com orientação aleatória e uniformemente distribuída na estrutura, formando a grafita do tipo A, como mostra a figura 22. Sua temperatura de recalescência será pouco superior à temperatura de superresfriamento do eutético (pequenos ΔT e dT/dt). Este tipo de grafita é desejado, devido ao fato de propiciar a formação da matriz perlítica (06 16).



Figura 22. Micrografia de um ferro fundido com grafita lamelar do tipo A. Observada em microscópio ótico. Ataque Nital 4%. Aumento: 100X (06).

Com superresfriamentos moderados, o crescimento da célula eutética inicia, com o espaçamento mais fino entre as grafitas. O subsequente calor latente de fusão aumenta a temperatura de solidificação, a partir daí, ocorre a formação de lamelas de grafita mais espessas, com o eutético crescendo com morfologia similar à grafita do tipo A. Este tipo de grafita caracteriza-se como uma roseta, tipo B, como mostra a figura 23 (alto ΔT) (16).



Figura 23. Micrografia de um ferro fundido com grafita lamelar do tipo B. Observada em microscópio ótico. Ataque Nital 4%. Aumento: 100X (06).

Em ferros fundidos de composição hipoeutética, como visto anteriormente, ocorre a nucleação e crescimento das dendritas de austenita, anteriormente à nucleação do eutético, apresentando maiores superresfriamentos e recalescência (alto SN e ΔT). A solidificação eutética se restringe à regiões interdendríticas, onde ocorre a solidificação do eutético com grafitas muito finas e dispersas, caracterizando a grafita tipo D (16), como mostra a figura 24.

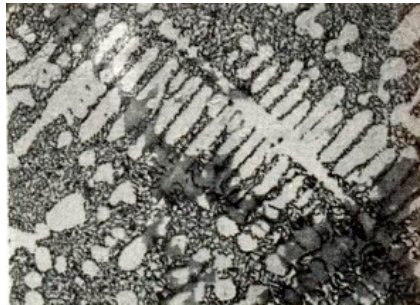


Figura 24. Micrografia de um ferro fundido com grafita lamelar do tipo D. Observada em microscópio ótico. Ataque Nital 4%. Aumento: 100X (06).

Grafitas tipo E, ocorrem em ferros fundidos fortemente hipoeutéticos (baixo CE), caracterizando-se por uma forma extrema da grafita tipo D, onde as dendritas de austenita consomem uma larga fração sólida, reduzindo o volume do líquido interdendrítico para solidificação eutética. Como resultado observam-se grafitas finas e orientadas entre os braços de dendritas, como mostra a figura 25.



Figura 25. Micrografia de um ferro fundido com grafita lamelar do tipo E. Observada em microscópio ótico. Ataque Nital 4%. Aumento: 100X (06).

As grafitas refinadas como as do tipo D e E, aumentam a resistência do eutético, porém esta morfologia não é desejada, porque interfere na formação da matriz perlítica, por promover curtos caminhos de difusão para o carbono e aumentar a formação de ferrita (10).

Grafitas tipo C são grafitas características de ferros fundidos hipereutéticos, ou seja, grafitas primárias, as quais crescem diretamente a partir do líquido, como mostra a figura 26.



Figura 26. Micrografia de um ferro fundido com grafita lamelar do tipo C. Observada em microscópio ótico. Ataque Nital 4%. Aumento: 100X (06).

2.1.6 Influência das variáveis de processo na solidificação.

Conforme citado anteriormente a morfologia da grafita eutética depende do grau de superresfriamento da liga. A quantidade de superresfriamento depende da velocidade de nucleação, velocidade de resfriamento e velocidade de crescimento das células eutéticas. Estes parâmetros são influenciados pelas condições de processo: composição química, grau de nucleação do banho e velocidade de resfriamento (extração de calor).

- Composição química:

A composição química influencia tanto a velocidade de nucleação como a velocidade de crescimento das células eutéticas, modificando, portanto o comportamento cinético da solidificação.

Elementos grafitizantes tendem em geral a aumentar a velocidade de nucleação.

O enxofre em baixas concentrações (0,04% – 0,12%) combinados com o manganês, formando sulfetos de manganês, tende a aumentar a velocidade de nucleação (06). No entanto o enxofre em altas concentrações pode provocar um envenenamento da interface e reduzir o crescimento das células eutéticas, da mesma forma que elementos como nitrogênio e hidrogênio. (06 21).

A figura 27 apresenta três curvas de resfriamento *a*, *b* e *c*, onde a curva *a* corresponde à solidificação com formação de grafita tipo A, a curva *b* corresponde à solidificação com formação de grafita tipo D e a curva *c* corresponde à solidificação com formação de ferro fundido branco. A velocidade de crescimento na solidificação é reduzida da curva *a* para a curva *c*, ou seja, quanto menor a velocidade de crescimento maior o superresfriamento da liga.

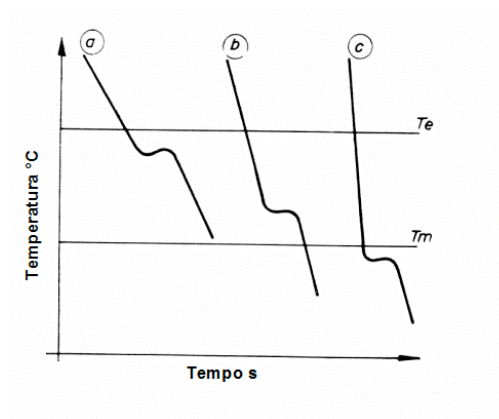


Figura 27. *a* → *c* Redução na velocidade de crescimento das células eutéticas (21).

De um modo geral quanto mais elevada a velocidade de crescimento das células eutéicas maior freqüência de ramificação dos veios de grafita e, portanto mais fina sua aparência. E ao contrário, velocidades de crescimento baixas promovem a formação de grafita mais grosseira (06). Observa-se no esquema da figura 28 a influência na alteração da velocidade de crescimento das células eutéicas na solidificação.

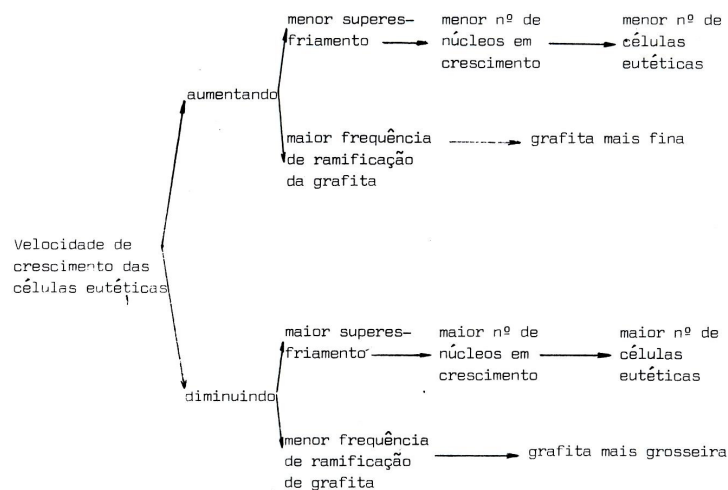


Figura 28. Esquema do efeito da velocidade de crescimento na solidificação. (21).

- Velocidade de resfriamento:

Quanto maior a extração de calor pelo molde, maior a velocidade de resfriamento conforme figura 29. Maiores velocidades de resfriamento ocorrem em peças com espessuras finas, onde a extração de calor pelo molde é rápida.

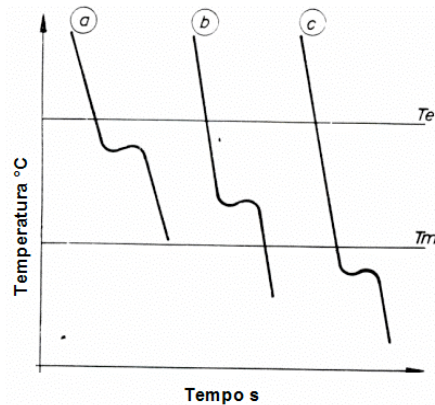


Figura 29. a → c Aumento da velocidade de resfriamento (extração de calor). Curva A - ferro fundido cinzento com grafita tipo A. Curva B - ferro fundido cinzento com grafita do tipo B. Curva C - formação de ferro fundido branco (21).

Altas temperaturas de vazamento causam baixas velocidades de resfriamento, devido ao rápido encharque de calor do molde, reduzindo, conseqüentemente, a velocidade da condução de calor pelo mesmo. Utilizam-se temperaturas de vazamento mais altas para os ferros fundidos em comparação com outras ligas fundidas (aço, alumínio), com o objetivo principal de reduzir a tendência de coquilhamento, pois é necessário que o molde se enxarque de calor rapidamente reduzindo assim a velocidade de resfriamento, evitando uma curva de solidificação conforme a curva C, da figura 29.

Altas velocidades de extração de calor, ou velocidades de resfriamento, aumentam o número de núcleos, o número de células eutéticas e a velocidade de crescimento, já que variam diretamente com o grau de superresfriamento (06). A figura 30 apresenta o esquema da influência da velocidade de extração de calor na solidificação.

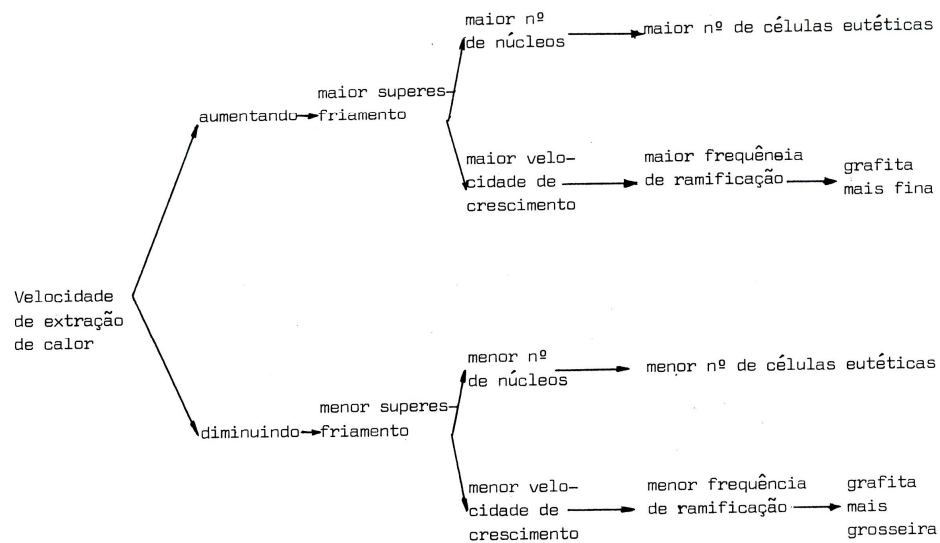


Figura 30. Esquema do efeito da velocidade de extração de calor na solidificação (21).

- Grau de nucleação:

O número de núcleos do banho disponíveis para o crescimento das células eutéticas pode ser modificado pela variação de composição química e/ou velocidade de resfriamento e por tratamentos do banho tais como, superaquecimento e inoculação (06 21).

A inoculação provoca o aumento do número das células eutéticas e uma redução do superresfriamento (figura 31), reduzindo, portanto a velocidade de resfriamento e velocidade de crescimento, conforme mostra a figura 32. No entanto, é possível obter grafita tipo A de pequeno tamanho, mesmo com maior velocidade de crescimento, devido ao grande número de células formadas.

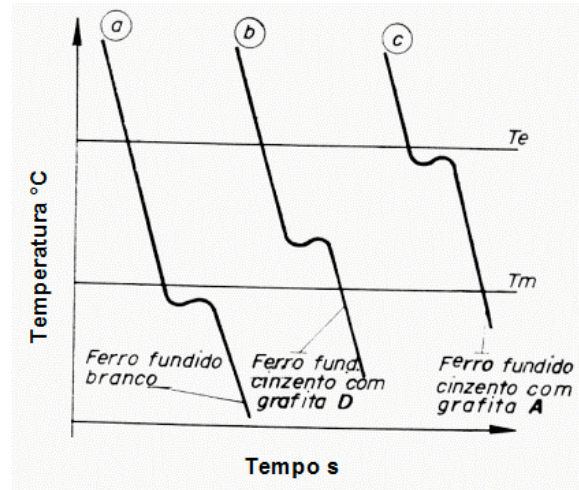


Figura 31. a → c Aumento do grau de inoculação. Curva A - formação de ferro fundido branco. Curva B - ferro fundido cinzento com grafita do tipo B. Curva C - ferro fundido cinzento com grafita tipo A (21).

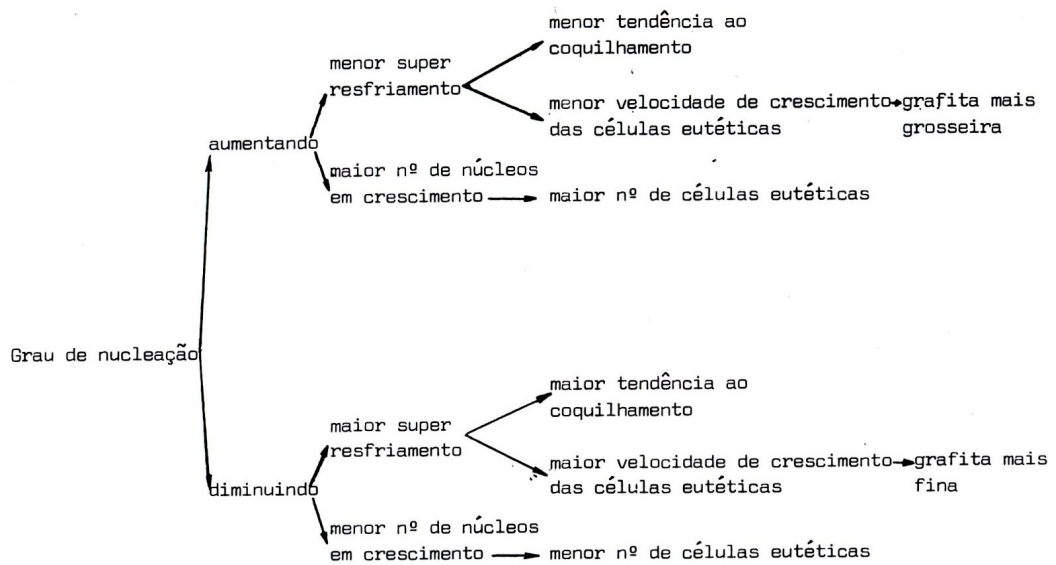


Figura 32. Esquema do efeito do grau de nucleação na solidificação (08, 21).

Com a redução da temperatura de vazamento obtém-se maior número de células em crescimento, para as outras variáveis principais mantidas constantes. Verifica-se, no entanto que somente temperaturas muito baixas de vazamento têm um efeito relativamente grande nesta variável, sendo menos marcante para faixas mais altas de temperaturas, como mostra a figura 33.

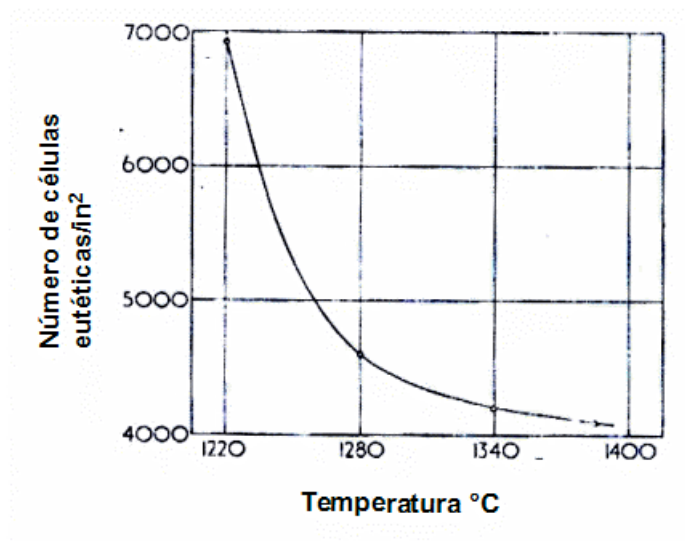


Figura 33. Efeito da temperatura de vazamento no número de células eutéticas (14).

2.2 – VARIAÇÕES VOLUMÉTRICAS DURANTE A SOLIDIFICAÇÃO:

2.2.1 – Principais variações volumétricas durante a solidificação.

As variações volumétricas dos ferros fundidos diferenciam-se completamente das outras ligas e metais. A maior diferença é o efeito da expansão durante parte do resfriamento, devido à precipitação da grafita, que apresenta baixa densidade. Esta característica confere aos ferros fundidos a propriedade de auto-alimentação e, portanto a possibilidade de fabricar peças de geometria complexa sem a necessidade de massalotagem.

As principais etapas de solidificação que geram variações volumétricas em um ferro fundido são:

- 1 – Contração Líquida – resfriamento da temperatura de vazamento até o início da solidificação.
- 2 – Contração de Solidificação – formação de dendritas de austenita.
- 3 – Expansão - nucleação e crescimento das células eutéticas.
- 4 – Contração Secundária - Solidificação do líquido intercelular, associada à formação de austenita sem grafita, carbonetos e fosfetos.

1 – Contração Líquida:

Este estágio trata-se de contração no líquido do início do vazamento do molde até a temperatura líquidus. A redução do volume ocorre, devido à diminuição de distância entre os átomos durante a queda de temperatura do líquido. O volume sofre uma redução de 1 - 2% a cada 100°C (22). Através de uma revisão da literatura, Heine (22) verificou que o volume específico da liga no estado líquido a 1400 °C é 0,146 cm³/g e o mesmo é reduzido para 0,1408 cm³/g próximo à composição eutética (1155°C). (22).

A princípio a contração líquida ocorre até próximo da temperatura eutética, onde ainda existe presença de líquido. No entanto, deve-se levar em consideração que nos casos dos ferros fundidos hipoeutéticos existe a formação inicial de austenita primária, abaixo da linha líquidus, que diminui a quantidade de líquido presente e, conseqüentemente, altera a intensidade de contração com o resfriamento.

2 – Contração de solidificação:

Em ligas hipoeutéticas, após a linha líquidus, ocorre a nucleação da austenita, e conseqüentemente a contração de solidificação, correspondente à transformação de um líquido em um sólido de menor densidade, como conseqüência do empacotamento atômico nos cristais formados. O volume dos cristais de austenita é cerca de 4 a 5% inferior ao valor correspondente ao líquido, Tammann e Rondel (24) calcularam o volume específico da austenita em aço em elevadas temperaturas, onde a 1200°C o volume específico da austenita é 0,1335 cm³/g. Heine (22) calculou o volume específico da austenita eutética contendo 2%C e 2%Si na temperatura próxima ao eutético (1155°C), chegando ao valor de 0,1343 cm³/g. Quanto mais distanciada do eutético for a composição do ferro fundido, ou seja, quanto menor o CE, maior será a quantidade de austenita formada e, portanto, maior a contração. A contração do líquido e a contração de solidificação compreendem a etapa chamada de contração primária (19).

3 – Expansão:

Abaixo da temperatura de solidificação do eutético ocorre a precipitação simultânea de austenita e grafita durante crescimento do eutético dentro da zona acoplada. O volume específico da grafita é 0,487 cm³/g, ou seja, cerca de 3-4 vezes maior do que o líquido ou da austenita, isto permite que a contração da austenita que se solidifica no eutético seja imediatamente compensada, pela expansão da grafita. A diferença de densidade entre o líquido e a grafita é de aproximadamente 4,8g/cm³ e, dependendo da composição e da temperatura de vazamento, a expansão poderá compensar também a contração devido ao resfriamento do líquido e à formação da austenita primária. (23, 25)

De acordo com cálculos de volume específico realizados por Heine (22), para carbono equivalente de 4,26% o eutético apresenta volume específico de 0,1418 cm³/g, sendo este superior ao do líquido eutético (0,1408 cm³/g) gerando portanto uma expansão $\Delta V = 0,71\%$.

4 – Contração Secundária:

A ocorrência de segregação de elementos para o último líquido a solidificar, como por exemplo, o cromo, o molibdênio e o fósforo provoca alterações no modo de solidificação do mesmo, podendo ocorrer a formação de austenita não associada à grafita, carbonetos e steadita. Estas estruturas apresentam volume específico semelhante ao da austenita e, portanto, geram maior contração no final da solidificação (23). Chen et al (26) calcularam o volume da cementita e chegaram ao valor de 0,1381 cm³/g, apresentando portanto contração em relação ao líquido, com diminuição do volume específico $\Delta V \cong 1,9\%$.

Os efeitos de contração e de expansão, verificados nas etapas acima, promovem uma variação no volume nos ferros fundidos durante seu resfriamento, e conseqüentemente o seu comportamento dimensional (25), como mostra a figura 34.

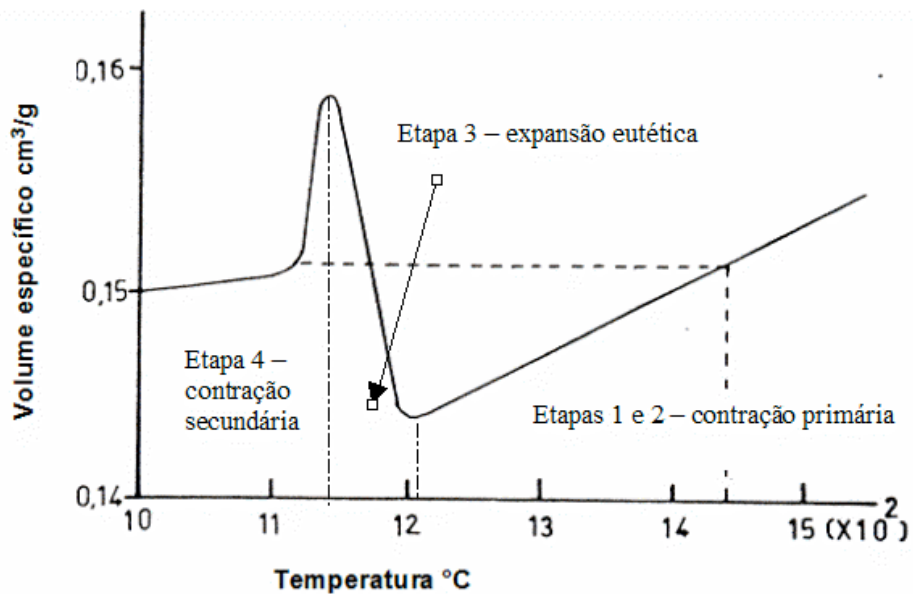


Figura 34. Relação entre as variações volumétricas e temperatura (25).

Na etapa 1 e 2 da figura 34, observa-se uma redução do volume específico com a queda da temperatura. Esta fase está associada com a contração primária, ou seja, contração do líquido mais a contração da austenita primária. Na etapa 3 observa-se um aumento significativo do volume específico, resultante da expansão na reação eutética. A etapa 4 corresponde à solidificação do líquido intercelular remanescente, ou seja, a contração secundária.

Alterações de volume específico, como mostra a figura 34, causam alteração da pressão interna, ou seja, a pressão aumenta na expansão e reduz na contração. Peças livres de contração poderiam ser obtidas se a pressão interna fosse mantida próxima ou acima da pressão atmosférica, desde o momento em que o molde é vazado até o término da solidificação (25).

A figura 35 apresenta estágios similares à figura 34, porém apresentando alteração de pressão no decorrer da solidificação do ferro fundido. A linha P-A corresponde a pressão atmosférica. O estágio de B-C mostra uma pequena expansão, devido à formação de uma casca sólida logo que o metal toca a parede do molde. O passo C-D apresenta uma queda de

pressão, devido à contração primária (líquido + austenita primária). O passo D-E apresenta aumento na pressão, devido à expansão eutética e por último o estágio E-F a contração secundária, gerando uma queda de pressão interna.

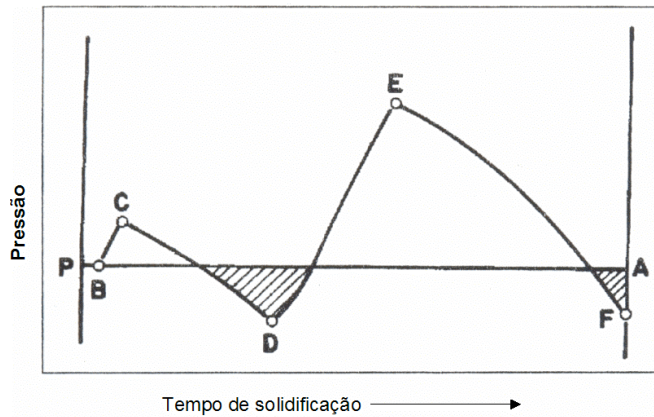


Figura 35. Variação pressão durante a solidificação de um ferro fundido (27).

2.2.2 Modo de solidificação.

O modo de solidificação de ligas fundidas pode ser classificada como exógeno ou endógeno, conforme mostra a figura 36. A solidificação exógena caracteriza-se pelo crescimento de cristais junto às paredes do molde e divide-se em: interface plana (a), interface rugosa (b), interface esponjosa (c). A solidificação endógena caracteriza-se pelo crescimento de cristais no interior do líquido e se divide em: (d) pastosa e (f) pastosa com formação de casca sólida (28).

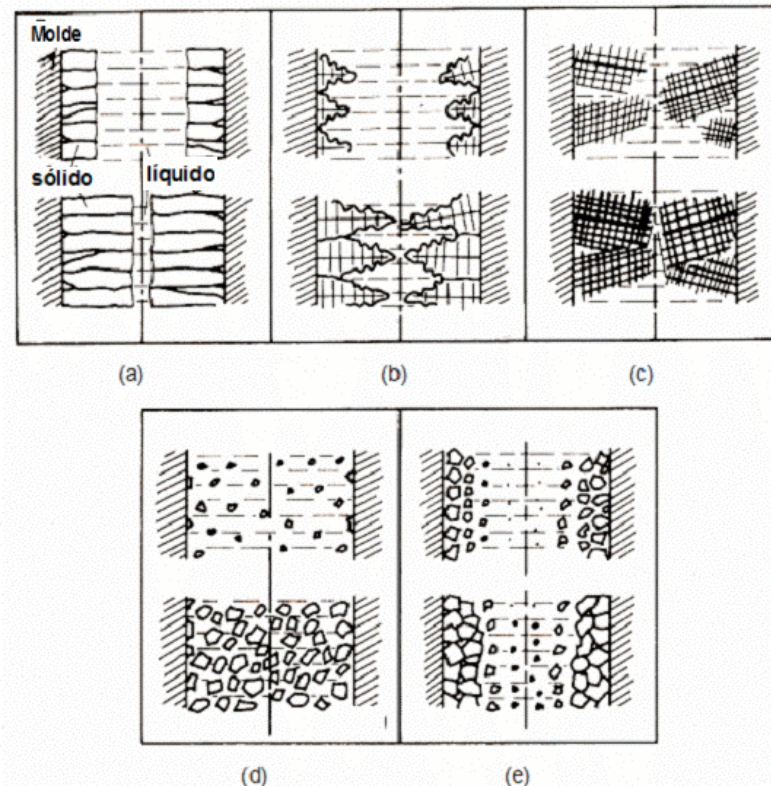


Figura 36. Modo de solidificação das ligas fundidas. (a) exógena – interface plana, (b) exógena interface rugosa, (c) exógena esponjosa, (d) endógena pastosa, (e) endógena pastosa com formação de casca (28).

A austenita pró-eutética apresenta normalmente modo de solidificação exógena esponjosa, dificultando a movimentação do líquido entre os braços dendríticos. A fase eutética dos ferros fundidos cinzentos apresenta normalmente modo de solidificação endógena pastosa com casca, conforme figuras 37 e 38, onde a espessura da casca formada logo após o vazamento varia com as condições de processamento, como temperatura de vazamento, velocidade de resfriamento, composição química e inoculação.

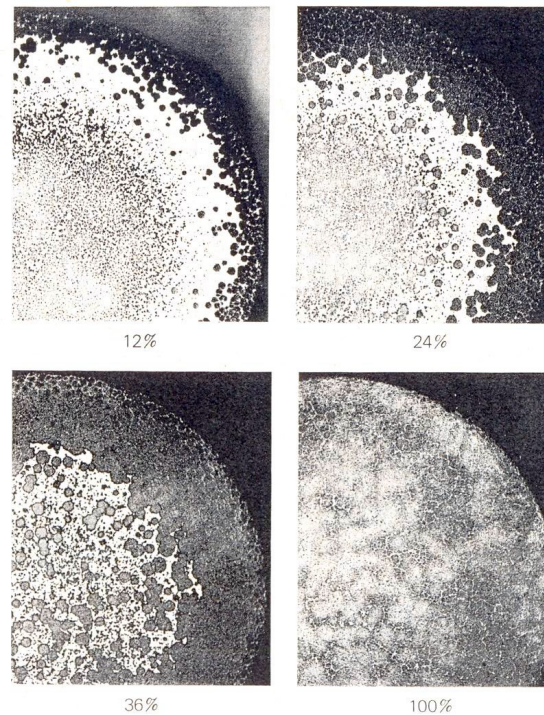


Figura 37. Formação da casca sólida em diversos estágios da solidificação, obtidas através da técnica de solidificação interrompida (28).

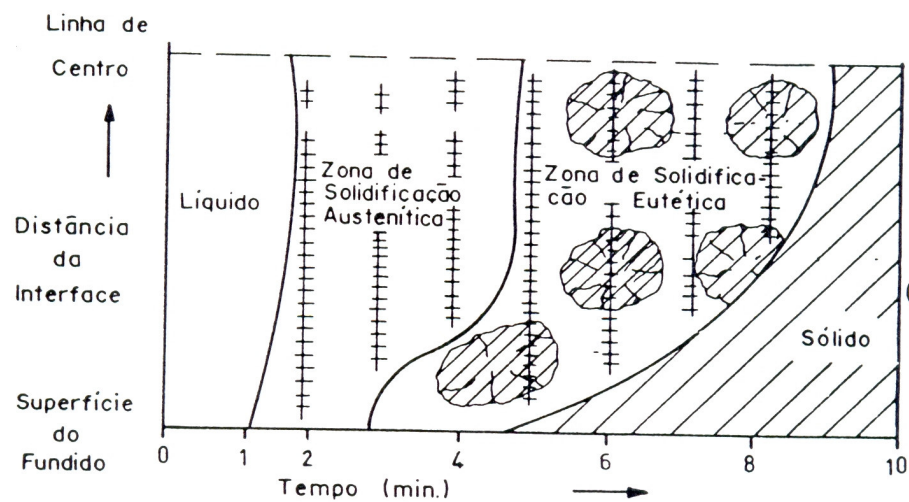


Figura 38. Modo de solidificação de um ferro fundido cinzento (29).

Devido ao modo de solidificação, a expansão gráfica aumenta de intensidade à medida que a frente de solidificação se desloca para o centro da peça. Portanto, durante a seqüência do processo de solidificação, a pressão gerada se aplica simultaneamente na direção

da parte central, através do líquido, ou para fora, através da camada sólida formada ou diretamente sobre o molde. Desta forma, a pressão pode causar tanto a movimentação das paredes externas, como deslocar o líquido residual para o centro térmico.

O primeiro efeito tende a aumentar a cavidade interna da peça e aumentar o volume total do metal a ser alimentado. Isso dificulta ainda mais a alimentação e, via de regra, promove o aparecimento de defeitos de contração no interior do fundido. Este efeito é mais pronunciado em moldes de baixa resistência e/ou com solidificações mais pastosas, onde a casca sólida superficial formada se torna mais fina.

O segundo efeito tende a compensar a própria contração primária do líquido e a contração líquido-sólido, além de deslocar o líquido em excesso para outras frentes, promovendo com isto a alimentação de regiões mais isoladas da peça, ou dos espaços vazios, como as regiões interdendríticas, onde o líquido, em condições normais, não teria acesso. Isto ocorre devido ao aumento de pressão no interior do líquido (30, 31).

Ferros fundidos cinzentos de uma maneira geral, devido à forma de crescimento do eutético (grafita+austenita), apresentam frentes de crescimento “mais nítidas”, formando cascas sólidas mais resistentes e menores regiões de solidificação pastosa. No entanto, com o aumento do tamanho do fundido, aumento do grau de nucleação e aumento na intensidade de segregação de elementos de liga para o contorno de célula eutética, pode-se aumentar a extensão da zona pastosa, reduzindo a direcionalidade da solidificação, bem como a espessura da camada solidificada (32). Espera-se, portanto, que a adição de cromo e molibdênio apresente maiores intervalos de solidificação eutética e torne a solidificação do ferro fundido cinzento mais pastosa, devido a tendência de segregação destes elementos para contorno de célula eutética, como será visto no capítulo 2.3.

2.2.3 Caracterização dos defeitos de contração - rechupes.

Sabendo que defeitos de contração resultam da ocorrência, na fase líquida, de pressões inferiores à pressão atmosférica, distingue-se na figura 35 duas ocasiões onde esta ocorrência se torna possível, estágios C-D, contração primária e E-F, contração secundária. A elas são associados dois tipos de defeitos, respectivamente: rechupe primário e rechupe secundário (23,25).

Rechupes primários são decorrentes da contração primária, ou seja da redução do volume do líquido ao se resfriar da temperatura de vazamento até o início da solidificação, seguida da contração de solidificação das dendritas de austenita, como mostra o estágio C-D da figura 35.

Observa-se na figura 37, que durante a solidificação a interface sólido líquido é praticamente plana, ou seja, se o líquido for deslocado para alimentar outras regiões, devido à contração de solidificação, a porosidade resultante será lisa (33). As figuras 39 e 40 (a) apresentam o aspecto liso das porosidades de rechupe primário em massalote.

Em alguns casos a superfície da parte inferior dos rechupes primários aparece rugosa, como mostra a figura 40. Fuoco et al (33) realizaram análises da superfície destas regiões em rechupes de massalotes de peças industriais, e verificaram que a superfície também era formada essencialmente por células eutéticas com formato externo de dendritas, como mostram as figuras 40 (b e c) e figura 41 (a e b). Este efeito se deve, provavelmente, à alteração da interface sólido-líquido nas últimas poças de líquido, favorecendo o crescimento das células eutéticas com formato externo dendrítico. A combinação de segregação de elementos de liga e maior extração de calor nas últimas poças de líquido poderia explicar a projeção de dendritas de eutético (33). A adição de Cr e Mo poderia gerar este efeito, pois são elementos que segregam para o líquido. A influência destes elementos na formação de rechupes e no modo de solidificação serão detalhados no capítulo 2.4.

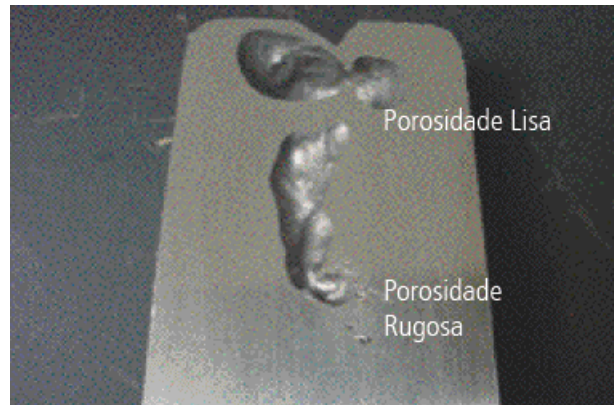


Figura 39. Massalote com aspecto típico de rechupe primário, apresentando superfície lisa na parte superior e aspecto rugoso na parte inferior (33).

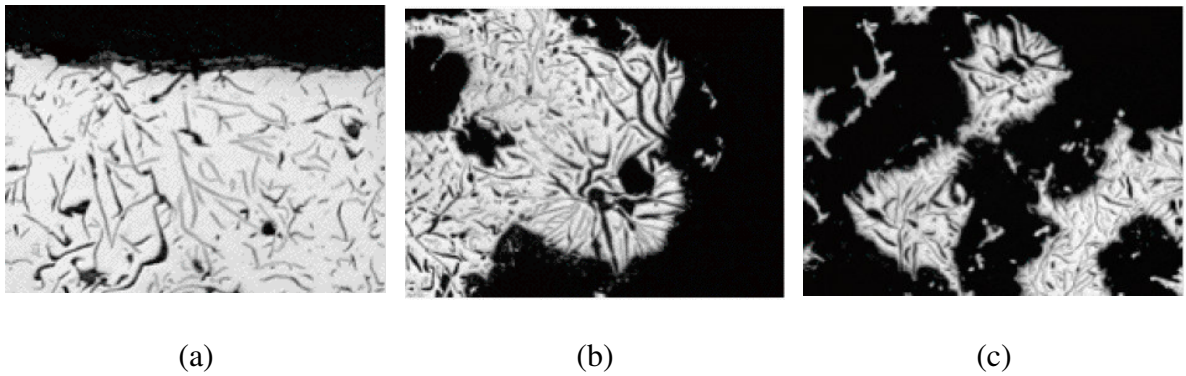
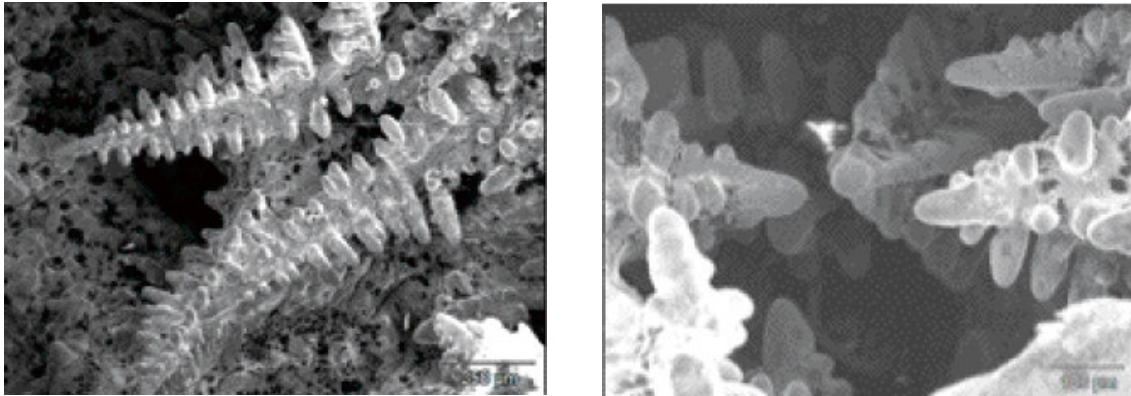


Figura 40. (a) Micrografia da região superior lisa do massalote, aumento 100x. (b e c) Micrografia região inferior rugosa do massalote, aumento 32 x (33).



(a)

(b)

Figura 41. (a) Micrografia da região inferior rugosa do massalote, onde predomina a formação de células eutéicas com formato externo dendrítico em ferros fundidos cinzentos. Microscopia eletrônica de varredura. (a) aumento 75x. (b) aumento 150 x (33).

Em peças fundidas, o rechupe primário apresenta-se como um “rebaixo” ou “depressão” na superfície ou cantos das peças, abaixo de seções espessas. No estágio C-D da figura 35, quando a pressão interna cruza a linha da pressão atmosférica, existe somente uma fina casca sólida formada junto à parede do molde. Esta camada não é suficientemente espessa e se deforma sob a ação do esforço resultante da diferença entre a pressão atmosférica e a pressão do interior do molde (22, 25, 27). Um exemplo do defeito é apresentado na figura 42. Rebaixos em superfícies externas são sinais de falta de alimentação da contração primária.

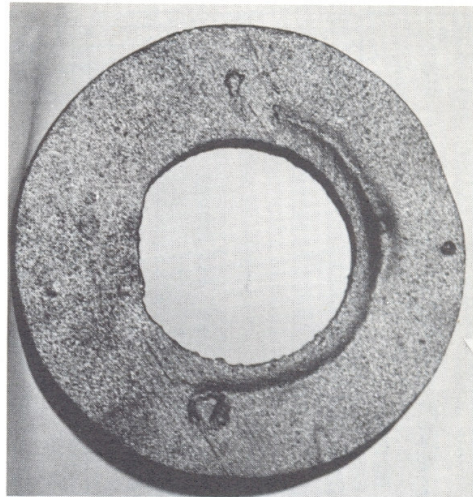


Figura 42. Rebaixo - defeito típico de solidificação primária (27).

Dentro dos rebaixos ou massalotes, é possível observar gotas de exudação. Estas gotas ocorrem durante as últimas etapas da solidificação, onde o líquido preso entre as células eutéticas exerce considerável pressão sobre as paredes do molde, devido à precipitação da grafita. Se as paredes do molde forem suficientemente rígidas, o líquido preso pode escapar para o topo da peça ou para o massalote e formar gotas de exudação, figura 43.

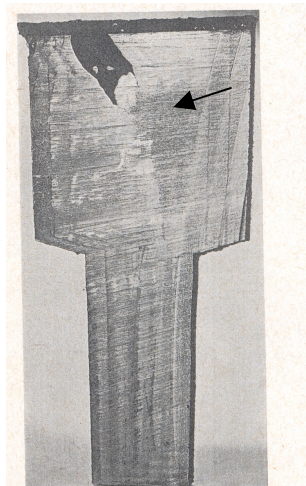


Figura 43. Corte apresentando exudação em corpo de prova (30).

Se a diferença de pressão não é suficiente para deformar a casca, o vácuo irá causar um vazio, que se situará logo abaixo desta casca. A presença destas porosidades grandes e lisas, logo abaixo da superfície superior é também uma indicação de contração primária.

Quando a contração do líquido inicia antes da formação da casca sólida a pressão atmosférica estará diretamente em contato com o líquido, gerando uma grande depressão na superfície até próximo ao ponto quente, como ocorre nos massalotes (27). Este efeito pode ocorrer em peças espessas sem alimentação ou quando a ligação entre o massalote e a peça se solidifica prematuramente.

A porosidade interna também pode ser indicação de contração primária, onde o massalote muitas vezes não está adequadamente localizado e a expansão, acompanhada da solidificação do eutético, não é suficiente para compensar a contração do líquido e da austenita primária (30).

Rechupes secundários são decorrentes da contração secundária, como mostra o estágio E-F da figura 35, ou seja, é causado pela contração de solidificação do líquido intercelular e das fases intercelulares formadas como, por exemplo; steadita e carbonetos. Porosidades secundárias são encontradas nos centros térmicos das peças e internamente apresentam superfície rugosa, e/ou como microporosidades intercelulares, como mostram respectivamente as figuras 44 e 45. O líquido intercelular se solidifica isoladamente, não sendo possível sua alimentação por massalotes (23, 25, 27, 31, 33) .

As porosidades primárias são alimentadas pelo sistema de canais (peças finas) ou pelos massalotes. Por outro lado, a alimentação da contração secundária não pode ser alcançada por massalotes, pois se trata de poças de metal líquido não conectadas. A formação de rechupes secundários ocorre pela redução das pressões destas poças de líquido isoladas. Para evitar sua ocorrência, utiliza-se o aumento de pressão que ocorre na etapa anterior de solidificação, durante a expansão da grafita, conforme observa-se na etapa D-E da figura 35,

ou seja, o excesso de pressão incidente sobre o líquido remanescente evita que a redução de pressão de contração secundária chegue a formar os rechupes secundários (27, 33).

A caracterização do tipo de rechupe em ferros fundidos é importante para se buscar a forma correta de eliminar o defeito.

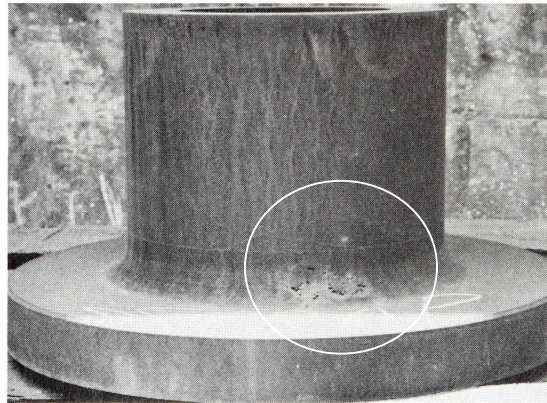


Figura 44. Rechupe típico causado por contração secundária e revelada após usinagem (27).



Figura 45. Microrechupe em ferro fundido cinzento (31).

2.2.4 Influência da rigidez do molde.

No momento em que a grafita precipita no líquido ocorre o efeito de expansão, gerando uma pressão interna que atua sobre as paredes do molde. Esta pressão pode ser aliviada através movimentação das paredes do molde. Quando o molde é pouco rígido (molde

mole) as paredes do molde se dilatam mais facilmente, cedendo sob os efeitos da expansão. Quando o molde é rígido a movimentação das paredes do molde é mínima.

A figura 46 apresenta o comparativo entre a dilatação das paredes de um molde de areia verde e um molde de areia seca. Observa-se nesta figura que o molde de areia verde apresenta maior dilatação que o molde de areia seca.

Conforme visto anteriormente, se deseja utilizar a etapa de expansão da grafita para compensar a contração da etapa seguinte (contração secundária). Quanto menor a rigidez do molde, maior a tendência de dilatação das paredes e, portanto, menor será a possibilidade de manter a pressão gerada pela expansão e compensar a contração secundária. Desta forma, quanto menor a rigidez do molde, maior será a tendência de ocorrer rechupes secundários.

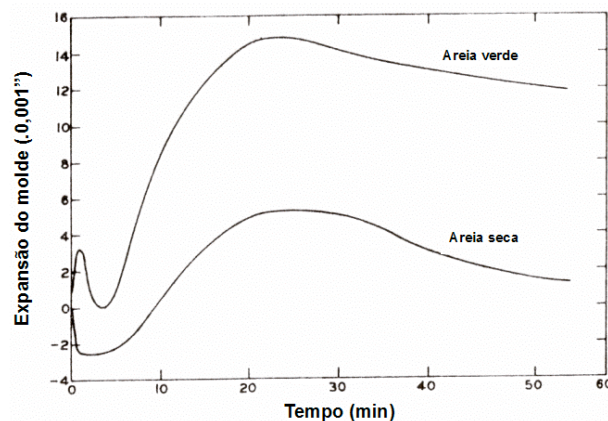


Figura 46. Análise dilatométrica para ferros fundidos cinzentos vazados em moldes de areia à verde e areia seca (34).

De um modo geral a literatura apresenta moldes de areia verde, como moldes de menor rigidez, os quais cedem às pressões de expansão e moldes rígidos como moldes de areia verde produzidos através de máquinas de alta pressão ou moldes produzidos pelos processos de areia quimicamente ligada, como os processos, *cura frio*, *coldbox* e *shell*.

No caso de moldes de areia verde produzidos por máquinas de alta pressão, a intensidade da rigidez ainda dependerá da geometria da peça, força de compactação da

aplicada e da propriedade de compactabilidade da areia. O molde será menos rígido em bolos de areia profundos, devido à geometria da peça, em moldes onde a força de compactação é baixa e quando a compactabilidade estiver muito alta ou muito baixa. A compactabilidade muito alta significa um excesso de água em relação à argila ativa, e desta maneira a areia tende a estufar logo após a retirada da força de compactação da máquina, fazendo com que o molde perca rigidez. De outro lado se a compactabilidade for muito baixa existirá pouca adesão e coesão dos grãos de areia, reduzindo a rigidez do molde.

2.2.5 Influência do carbono equivalente (CE).

O principal efeito do carbono e do silício se dá na quantidade de grafita eutética formada, a qual governa a quantidade de expansão durante a solidificação. De acordo com Nandori (35), quanto maior a quantidade de carbono e silício maior é a quantidade de grafita eutética e, portanto, maior será a expansão eutética. A figura 47 apresenta a relação obtida entre a quantidade de grafita eutética e a contração ou expansão gerada sob a casca sólida formada no início da solidificação, como mostra a figura 47.

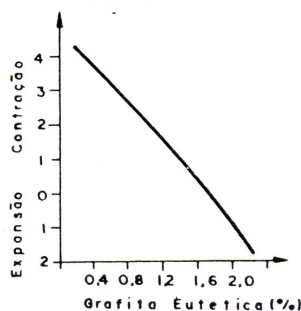


Figura 47. Relação entre a quantidade de grafita eutética e o comportamento volumétrico de um ferro fundido cinzento, obtido através da medição de movimentação da casca sólida (35).

Observa-se através da figura 47 que quanto maior a porcentagem de grafita eutética formada maior será a pressão de expansão gerada sob casca sólida formada junto ao molde. Se o molde e/ou a casca sólida formada junto às paredes do molde apresentarem rigidez suficiente, quanto maior a quantidade de grafita eutética, maior será a pressão de expansão e maior será a compensação da contração secundários. No entanto, se o molde for mole e/ou a casca formada for pouco espessa a maior pressão de expansão gerada pela maior quantidade de grafita eutética irá promover maior movimentação das paredes do molde aumentando a tendência de ocorrer rechupes secundários.

Este mesmo autor (35) levantou as curvas dilatométricas para três tipos de ferros fundidos cinzentos com diferentes carbonos equivalentes, através da medição da movimentação da casca sólida formada. Os dados apresentados na figura 48 mostram que a expansão é maior para um ferro fundido de composição hipereutética e decresce com a queda do carbono equivalente. A menor expansão nas ligas hipoeutéticas se deve a menor quantidade de fase eutética ou grafita eutética formada.

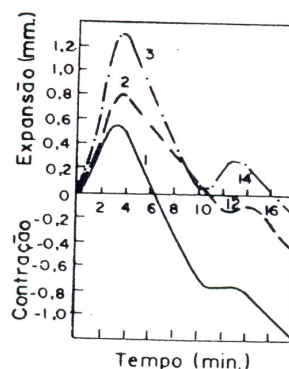


Figura 48. Curvas de análise dilatométrica para ferros fundidos cinzentos com diferentes carbonos equivalentes (1) hipoeutético, (2) eutético e (3) hipereutético (35). Medição obtida através da movimentação da casca sólida formada.

Hugues (36) estudou a influência do Carbono Equivalente na formação de depressões (rechupes primários). O autor verificou a influência do carbono equivalente na profundidade

de depressão em corpos de prova de placas sobre bossas fundidas em moldes rígidos (processo à óleo), conforme mostra a figura 49.

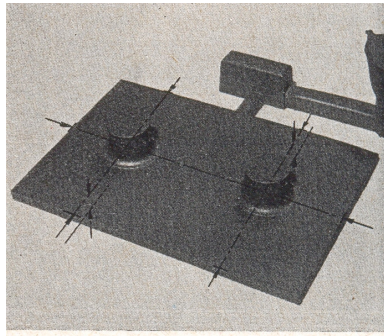


Figura 49. Corpo de prova de placa sobre bossas. Dimensões da placa: 152 mm x 254 mm x 8 mm. Dimensões das bossas: \varnothing 32 mm x 25 mm (29).

A figura 50 apresenta o resultado do efeito do carbono equivalente na profundidade de depressão, na região da superfície oposta às bossas. No campo hipoeutético, observa-se que quanto mais próximo do eutético menor a tendência de depressão nos corpos de prova, devido á menor quantidade de austenita primária formada. No entanto, observa-se tendência similar para ferros fundidos hipereutéticos, os quais apresentaram depressões de magnitude similar aos ferros fundidos hipoeutéticos.

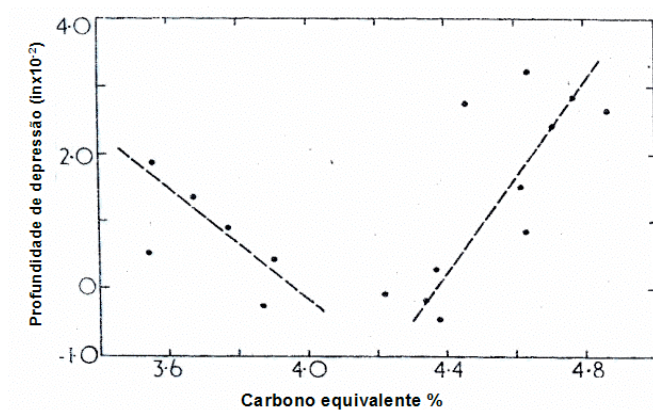


Figura 50. Variação da profundidade de depressão com carbono equivalente (36).

O autor sugere (36), que nos ferros fundidos hipereutéticos a solidificação inicia com a formação de grafita tipo C (grafita kish), a qual reduz a resistência da camada sólida formada no início da solidificação, permitindo maiores depressões em relação aos ferros fundidos mais eutéticos.

De uma forma geral, recomenda-se ligas eutéticas para fundição de peças finas e/ou peças fundidas em moldes rígidos, pois desta forma os moldes suportam a maior pressão de expansão, gerada pela precipitação da grafita, que compensa a contração secundária até mesmo a primária em caso de peças finas fundidas em moldes rígidos. No entanto, para peças muito espessas e/ou fundidas em moldes menos resistentes não se recomenda utilizar ligas próximas do eutético, pois a pressão de expansão das ligas eutéticas é muito intensa e movimenta as paredes do molde, intensificando os defeitos causados pela contração secundária (31, 37). Desta forma para peças mais espessas recomenda-se reduzir o carbono equivalente.

2.2.6 Influência do número de células eutéticas - inoculação.

A inoculação interfere no comportamento dimensional do ferro fundido durante a solidificação, pois altera diretamente o grau de nucleação, diminuindo sensivelmente o superresfriamento e alterando cinética de crescimento das fases.

A princípio a inoculação favorece a formação de rechupes, pois aumenta o número de núcleos, e conseqüentemente, de células eutéticas, promovendo uma solidificação mais pastosa e conseqüentemente uma camada sólida mais fina formada junto às paredes do molde. A figura 51 apresenta a influência da inoculação no tempo para formação da camada sólida junto às paredes do molde.

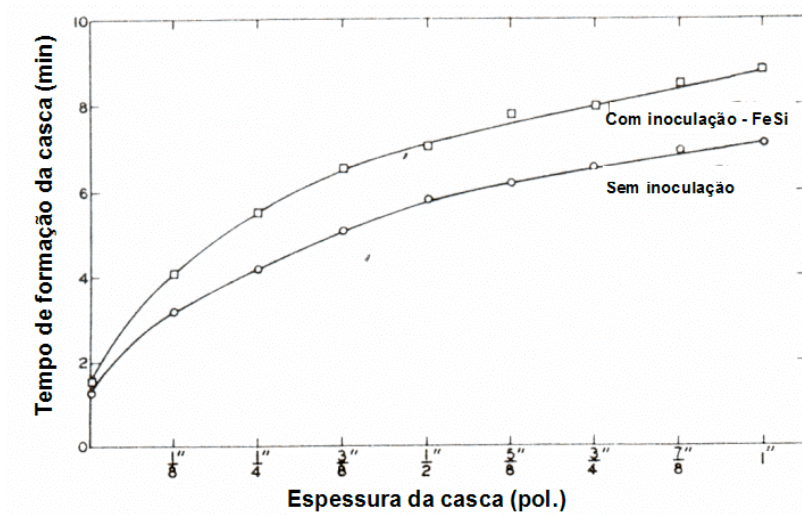


Figura 51. Influência da inoculação no tempo de formação da camada sólida em ferro fundido cinzento. (32).

A camada menos resistente permite que a pressão atmosférica deforme a casca sólida mais facilmente, gerando maiores depressões (rechupes primários). Hugues et al (30) constataram o aumento da profundidade de depressões em relação à porcentagem de inoculante adicionada, figura 52. Observa-se um aumento da depressão e do número de células eutéticas com o aumento gradativo da porcentagem de adição de FeSi80.

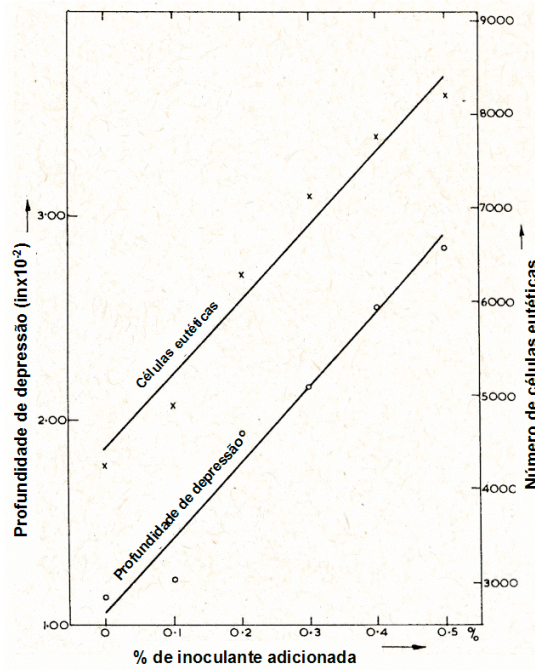


Figura 52. Relação entre a porcentagem de inoculante adicionada (FeSi80), o número de células eutéticas e a profundidade de depressão (30).

O maior número de células eutéticas também aumenta a tendência na formação de rechupes secundários. O aumento do número de células eutéticas, aumenta a área de superfície das células, gerando desta forma, canais intercelulares mais finos e intrincados, dificultando a movimentação do líquido residual para os massalotes, aumentando a pressão interna e gerando maior pressão contra as paredes do molde (38). Este efeito aumenta também a quantidade de poças de líquido entre as células e a dificuldade de alimentação destas poças, devido aos pontos de passagem para o metal líquido estarem interrompidos. Portanto ferros fundidos altamente inoculados apresentam maiores tendências à rechupes secundários

A tendência na formação de rechupe secundários aumenta tanto pela falta, como pelo excesso de inoculação. A falta de inoculação favorece a formação de cementita, a qual aumenta a contração secundária. O excesso, por outro lado, causa uma solidificação muito pastosa, gerando os efeitos citados acima. As figuras 53 (a) e (b) apresentam o comparativo

entre uma peça com menor e maior grau de inoculação respectivamente. A peça com maior grau de inoculação apresentou rechupes secundários no centro térmico.

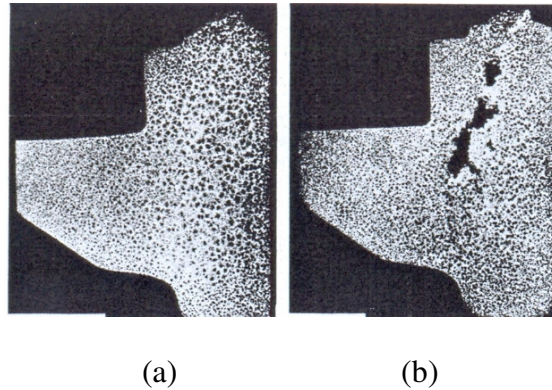


Figura 53. Porosidades resultantes do processo de inoculação. (a) não inoculado (b) inoculado com Fe-Si (37).

Outro efeito interessante, que pode ocorrer com o aumento do número de células eutécticas na alimentação dos ferros fundidos é o efeito da alimentação pastosa (*mass feeding*) citado por Campbell (39), para ligas fundidas. De acordo com o autor, a alimentação pastosa ocorre quando a massa sob solidificação atinge entre 0-50% de sólido. O movimento desta massa seria capaz de alimentar regiões interdendríticas ou intercelulares formados nas regiões próximas, conforme mostra a figura 54. A possibilidade de ocorrer este tipo de alimentação depende da diferença da pressão deste fluxo e da espessura de casca sólida formada, junto às paredes do molde. Espera-se, portanto, que um ferro fundido com maior grau de inoculação apresente uma maior zona pastosa e desta forma possa ocorrer maior efeito de *mass feeding*, gerando assim maiores rechupes primários e menores rechupes secundários.

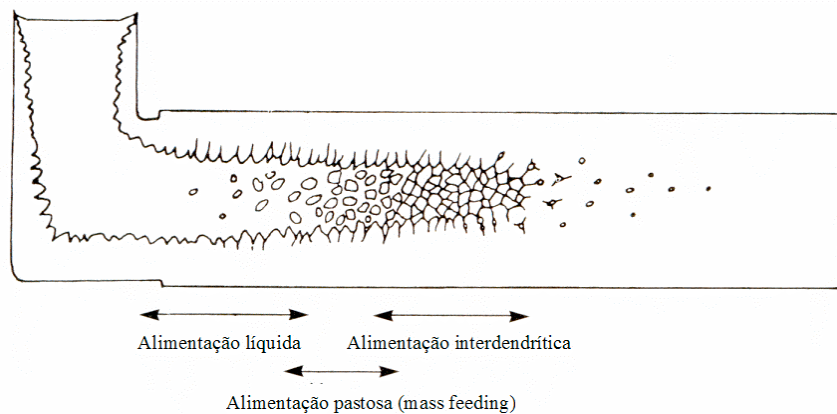


Figura 54. Representação esquemática de três mecanismos de alimentação na solidificação de ligas fundidas (39).

2.2.7 Técnicas de alimentação de ferros fundidos.

Devido ao modo de solidificação dos ferros fundidos cinzentos, utiliza-se a expansão volumétrica como forma de alimentação total ou parcial das contrações de solidificação, facilitando assim a fabricação de peças com geometrias complexas e aumentando o rendimento metálico (relação entre o peso da peça e peso dos massalotes mais canais de enchimento).

As técnicas de alimentação de peças fundidas se baseiam na análise dos módulos entre peça, massalote e ligação entre peça e massalote (pescoço), conforme ilustra a figura 55. Normalmente determina-se o módulo através da razão entre volume da geometria (V) e a superfície de troca de calor (S), conforme equação (06) O módulo pode ser precisamente determinado através de softwares de simulação, onde todas as interferências térmicas são levadas em consideração.

$$M = \frac{V}{S} \quad (06)$$

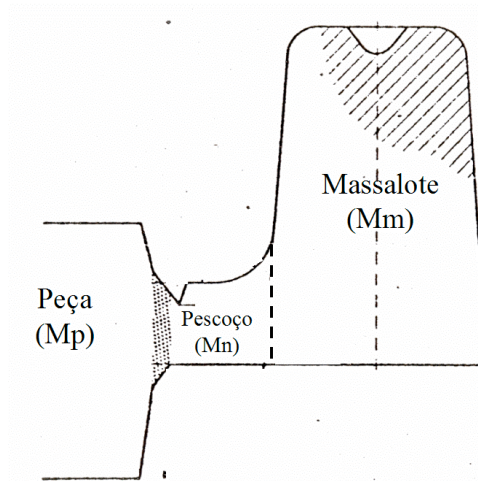


Figura 55. Esquema de um sistema de alimentação. M_r = módulo do massalote, M_n = Módulo do pescoço e M_p = módulo da peça (27).

A técnica de alimentação mais utilizada em ferros fundidos cinzentos é a alimentação da contração primária através de massalotes e compensação da contração secundária através da expansão da grafita (40). Durante a expansão da grafita a pressão é acumulada nas paredes do molde, o qual se deforma elasticamente, quando a casca sólida formada junto às paredes do molde contrai a pressão acumulada é aliviada, mantendo a pressão interna acima da pressão atmosférica.

Para se obter sucesso com este tipo de alimentação, a ligação entre a peça e o massalote (pescoço), deve se solidificar no princípio da expansão da grafita. Recomenda-se, que o módulo do pescoço (M_n) seja dimensionado a partir de 0,3 a 0,5 do módulo da peça (M_p) e o módulo do massalote (M_r) deve ser pouco superior ao do pescoço. **A regra de solidificação do pescoço depende do grau de nucleação da liga. Se o grau de nucleação for alto a expansão ocorrerá mais cedo, ou seja em um tempo menor em relação ao início da solidificação e, desta forma, o pescoço deverá solidificar em menor tempo. No entanto, se o grau de nucleação for baixo a expansão ocorrerá mais tarde em relação ao início da solidificação e, portanto, o pescoço deverá solidificar mais tarde.**

A figura 56 apresenta exemplos da influência do dimensionamento do pescoço na formação de rechupes na peça. Se o módulo do pescoço (M_n) for muito pequeno em relação ao módulo da peça (M_p) ocorrerá a contração primária e formação de depressões, conforme mostra a figura 56 (b). Se por outro lado o módulo do pescoço (M_n) for muito grande, poderá ocorrer refluxo de metal para o massalote, após a expansão da grafita, gerando rechupes secundários, conforme mostra a figura 56 (c).

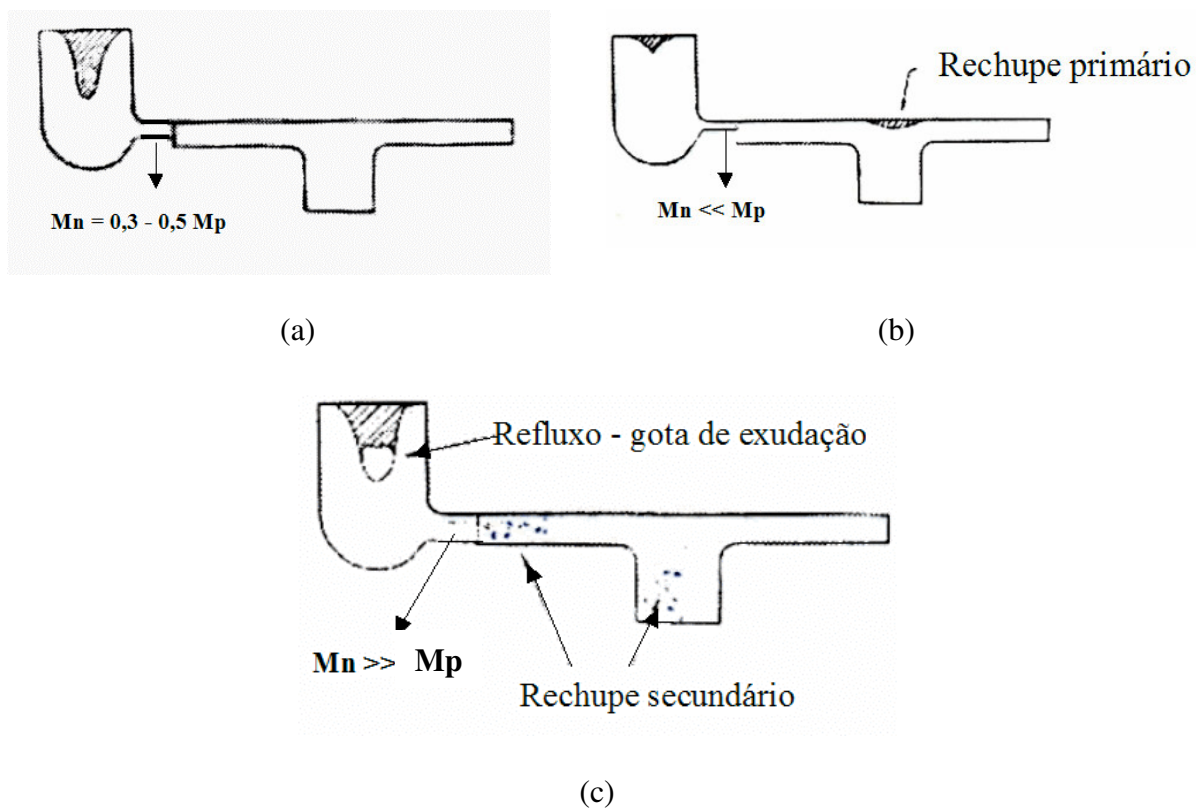


Figura 56. Influência do dimensionamento do pescoço na formação de rechupes primários e secundários em peças de ferro fundido cinzento. (a) Dimensão ideal do pescoço (0,3 – 0,5 do módulo da peça). (b) Pescoço com módulo muito inferior em relação ao módulo da peça. (c) Pescoço com módulo muito superior em relação ao módulo da peça (40).

2.3 INFLUÊNCIA DO CROMO E DO MOLIBDÊNIO NA SOLIDIFICAÇÃO DOS FERROS FUNDIDOS CINZENTOS:

Elementos de liga podem gerar diversos efeitos nas estruturas de solidificação, como por exemplo: na quantidade de austenita pró-eutética, na morfologia da grafita, no tamanho de célula eutética e na formação de fases intercelulares como carbonetos e fosfetos.

2.3.1 – Solidificação primária – austenita pró-eutética.

A austenita pró-eutética ocorre em quase todos os ferros fundidos, mesmo os eutéticos e hipereutéticos, devido ao superresfriamento e à zona de acoplamento assimétrica. Wallace e Ruff (41), avaliaram que elementos que favorecem o aumento do superresfriamento favorecem a formação adicional de austenita pró-eutética, devido ao aumento do intervalo entre o início da formação das dendritas e o início da nucleação do eutético. Para ferros fundidos com adição de cromo e molibdênio espera-se um aumento do superresfriamento, e portanto aumento na quantidade de austenita primária na liga.

Elementos de liga influenciam na estrutura de solidificação através de vários fenômenos cinéticos e termodinâmicos. Adições de silício e fósforo aumentam a atividade do carbono, ou seja, diminuem a porcentagem de carbono para reação eutética no diagrama de equilíbrio estável. O cromo e molibdênio atuam de forma contrária e reduzem a atividade do carbono na liga, aumentando a porcentagem de carbono para reação eutética. Elementos que reduzem a porcentagem de carbono para reação eutética aumentam a formação de austenita pró-eutética. Elementos que aumentam a atividade do carbono são chamados de grafitizantes e os que reduzem de estabilizadores de carbonetos (04, 07, 42, 43). A influência dos diversos elementos de liga na porcentagem de carbono para reação eutética foram determinados Neumann e Schenck (44). Os resultados encontram-se na tabela 2.

Tabela 2 – Influência dos elementos químicos na porcentagem de carbono para reação eutética (44).

| Elementos de liga | | Alteração na porcentagem de carbono para a reação eutética (*)(**) |
|-------------------|----|--|
| Grafitizantes | Ni | +0,05 |
| | Cu | +0,075 |
| | Sn | +0,10 |
| | Al | +0,215 |
| | Si | +0,29 |
| | S | +0,41 |
| | P | +0,345 |
| Estabilizadores | Mo | -0,012 |
| | Mn | -0,03 |
| | Cr | -0,05 |
| | V | -0,10 |
| | Ti | -0,14 |

* Para a composição do eutético no diagrama de equilíbrio estável.

** Por adição de 1% em peso do elemento de liga.

Observa-se na tabela acima, que o efeito do cromo e molibdênio na atividade do carbono é muito menor do que o efeito do fósforo, do silício e do enxofre e, portanto seu efeito sobre a redução da porcentagem de carbono para reação eutética é conseqüentemente muito menor.

Nos ferros fundidos de baixa liga pode-se adotar fórmulas de carbono equivalente mais detalhadas para se obter a influência de diversos elementos (07):

$$CE = \%C + 0.31\%Si + 0.33\%P + 0.40\%S - 0.03\%Mn - \mathbf{0.06\%Cr} + 0.05\%Ni + 0.1\%Sn - \mathbf{0.01\%Mo} + 0.08\%Cu. \quad (07)$$

2.3.2 – Temperatura de reação eutética.

Conforme visto anteriormente o silício aumenta o intervalo de solidificação entre as temperaturas do eutético estável e metaestável (DTE), (figura 04). Outros elementos têm a propriedade de ampliar, reduzir, ou ainda de elevar ou reduzir ambas temperaturas deste intervalo. Em geral, os elementos grafitizantes como silício, cobre, cobalto e níquel, tendem a aumentar o intervalo de temperatura. Já elementos estabilizadores como cromo, boro, enxofre, vanádio, titânio e nióbio tendem à reduzi-lo. Elementos como, estanho, tungstênio, manganês, molibdênio e antimônio, tendem a reduzir ambas temperaturas TEM e TEE (04, 07). A figura 57 apresenta a redução do intervalo com adições crescentes de cromo.

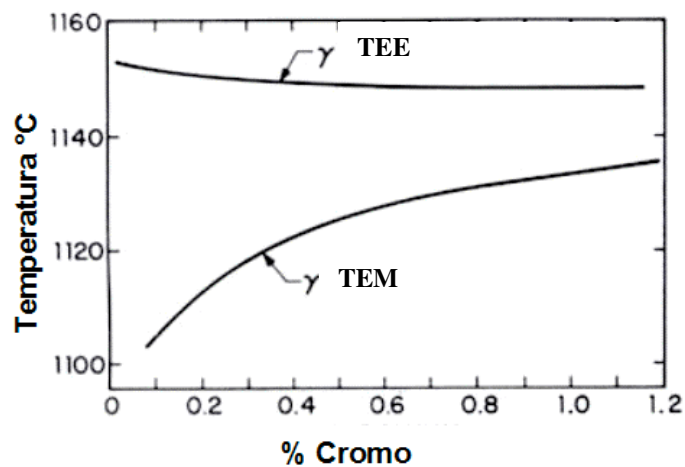


Figura 57. Influência do cromo nas temperaturas de equilíbrio eutéticas (liga -3,2% C, 1,9%Si (45).

Kano et al (04) e Doepp e Schwenkel (18) avaliaram, através de análise térmica, o efeito de diversos elementos sob as temperaturas TEE e TEM. Os resultados obtidos apresentam-se na tabela 3. Os autores obtiveram resultados similares aos clássicos artigos de Oldfield (45), tanto para o silício como para o cromo.

Tabela 3 - Efeito dos elementos de liga sob as temperaturas TEE e TEM (04, 18).

| Elementos | TEE (04) °C/% | TEE (18) °C/% | TEM (04) °C/% | TEM (18) °C/% | DTE (04) °C/% | E.R. (04) ^a % | E.R. (18) ^a % |
|-----------|------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Si | 4,7 | 6 | -11,6 | -12 a -36 ^b | 16,3 | 0,28-2,44 | 1,8 – 4,5 |
| P | -28,9 | -39 | -31,1 | -34 | 2,2 | 0,07-0,35 | 0-0,2 |
| Cu | 2,7 | 0 | -1,4 | 0 | 4,1 | 0,08-2,63 | 0-1,0 |
| Ni | 1,0 | 0 | -1,1 | 0 | 2,1 | 0,15-2,57 | 0,1-0,5 |
| Al | 13,9 | 35 | -1,8 | 0 | 15,7 | 0-0,49 | 0-0,2 |
| Mo | -17,7 | -16 | -14,5 | -8 | -3,2 | 0,06-1,87 | 0-1,3 |
| Sn | -9,3 | -- | -6,0 | -- | -3,3 | 0-2,86 | -- |
| S | -20,5 | -69 a +73 ^c | -10,3 | -35 a 23 ^c | -10,2 | 0,16-0,44 | 0-0,2 |
| Mn | -4,0 | -20 a +18 ^c | -0,75 | -2 a 10 ^c | -3,25 | 0,44-2,69 | 0-0,8 |
| Cr | -10,5 | -14 | 5,9 | 6 | -16,4 | 0,11-1,69 | 0-0,5 |

^a faixa experimental

^b dependente do teor de Si

^c dependente do teor de S e Mn

Nestes experimentos vale ressaltar que a temperatura do eutético estável (TEE) foi avaliada na análise térmica como o resultado da temperatura de recalescência (TRE). Comparativamente esta aproximação pode ser válida, porém a temperatura de recalescência (TER) não é igual à temperatura de equilíbrio da reação do eutético estável (TEE).

Os valores da influência dos elementos cromo e molibdênio nas temperaturas de equilíbrio são um pouco diferentes entre os dois experimentos, porém apresentam a mesma tendência.

A figura 58 abaixo representa o efeito dos elementos de liga no intervalo entre TEE e TEM (DTE).

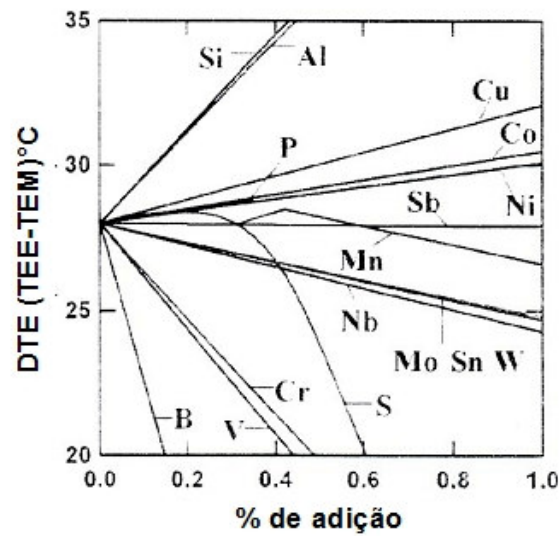
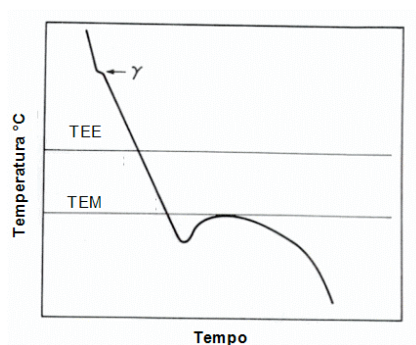
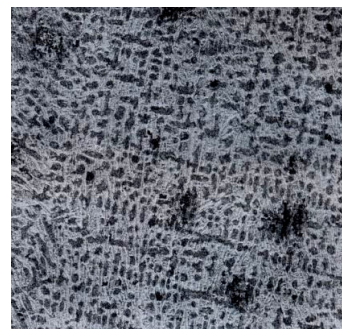


Figura 58. Efeito dos elementos de liga sobre DTE (liga: 3,1%C, 1,7%Si, 0,07%Mn, 0,07%P e 0,05%S) (04).

Devido ao cromo e molibdênio reduzirem o intervalo DTE, ambos aumentam a tendência do ferro fundido ao coquilhamento, ou seja, de solidificar-se sob o diagrama metaestável, formando cementita na estrutura. As figuras 58 e 59 apresentam as curvas de resfriamento onde, dependendo das condições, a solidificação pode ocorrer totalmente abaixo da temperatura do eutético metaestável ou parcialmente (07).



(a)



(b)

Figura 59. (a) Curva de resfriamento, apresentando condições para o total coquilhamento. (b) Microestrutura coquilhada– ferro branco.

Abaixo da TEM se obtém a solidificação de ferro fundido branco (ledeburita), porém a curva da figura 49 (a) apresenta certa recalescência, o que não ocorre na solidificação de ferro fundido branco.

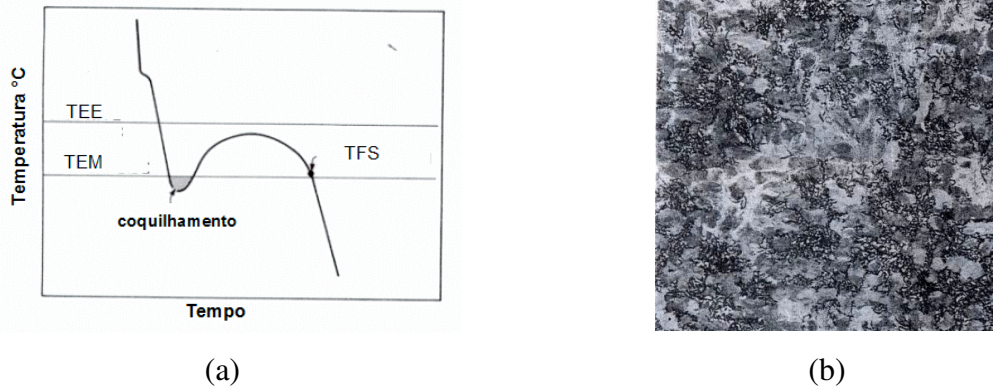


Figura 60. (a) Curva de resfriamento, apresentando condições para coquilhamento parcial, devido ao baixo grau de nucleação ou rápido resfriamento. (b) Microestrutura mesclada.

Como o molibdênio apresenta menor tendência na redução do intervalo de solidificação (DTE) em relação ao cromo, o mesmo também apresenta menor tendência ao coquilhamento. Estudos realizados por Janovack e Gundlach em cunhas, mostram que adições crescentes de molibdênio apresentam pequenas alterações no coquilhamento, conforme mostra a tabela 4 (07).

Tabela 4 – Efeito do Molibdênio no coquilhamento^a e na formação de carbonetos^b.

| Molibdênio % | Coquilhamento visível | Coquilhamento total | Volume de carbonetos, ^c % |
|-----------------|-----------------------|------------------------|---|
| 0 | 4,5 | 5,0 | 0,03 |
| 0,20 | 4,0 | 4,5 | 0,02 |
| 0,39 | 4,0 | 5,0 | 0,02 |
| 0,56 | 3,0 | 4,0 | 0,04 |
| 0,78 | 3,5 | 4,5 | 0,06 |
| 0,91 | 3,5 | 4,0 | 0,13 |

a: Norma ASTM A367-60 para cunha n°2 (W2)

b: Liga base - 3,4%C, 1,9%Si, 0,65%Mn, 0,1%Cr, 0,1%Ni, 0,1%Ni, 0,07%S, 0,03%P.

c: Volume de carbonetos e fosfetos em barras de 30 mm de diâmetro.

2.3.3 – Segregação dos elementos de liga durante a solidificação.

Elementos de liga segregam de forma desigual entre as fases sólidas e líquidas durante a solidificação. Elementos que apresentam coeficiente de partição ($k = C_s/C_l$) maiores que 1 segregam para fase sólida e menores que 1 segregam para o líquido.

No caso dos ferros fundidos, a medida em que ocorre a solidificação, a segregação dos elementos grafitizantes ocorre para o sólido, ou seja, em direção ao interior da célula eutética e a segregação dos elementos estabilizadores ocorre para o líquido, ou seja em direção ao contorno de célula eutética. Quanto menor o coeficiente de partição maior é tendência do elemento segregar para o contorno da célula. Além do coeficiente de partição outros fatores também influenciam na segregação, como concentração do soluto, taxa de resfriamento, coeficiente de difusão e grau de nucleação do banho (42, 43).

Forte segregação para os contornos pode resultar na formação de uma segunda fase contínua, no entanto, a segunda fase normalmente se quebra em partículas ou inclusões, devido à tensão interfacial, como por exemplo, as inclusões de FeS, MnS e carbonetos (43)

Merchant (43) estimou os coeficientes de distribuição através do exame de vários diagramas de fase e, posteriormente, Kagawa (46) calculou os coeficientes para os elementos, conforme mostra a tabela 5 (04, 41, 42).

Tabela 5 - Coeficiente de distribuição dos elementos de liga, calculados por Kagawa (46) e Merchant (43).

| Elementos | k (46) | k (43) |
|-----------|--------|--------|
| Si | 1,71 | 1,6 |
| Cu | 1,57 | -- |
| Ni | 1,46 | -- |
| P | 0,15 | 0,20 |
| Mo | 0,41 | 0,70 |
| Mn | 0,70 | 0,85 |
| Cr | 0,53 | -- |
| B | 0,06 | -- |

A literatura apresenta divergências sobre os valores dos coeficientes de distribuição calculados para o molibdênio. Observa-se na tabela 5, que o coeficiente de distribuição calculado para o molibdênio apresenta variação entre os resultados obtidos por Kagawa (46) e Merchant (43). **Estas diferenças são oriundas, provavelmente, devido aos diferentes métodos de cálculo utilizados pelos autores para obter os coeficientes de distribuição.**

De acordo com Kano et al (04) a variação do intervalo entre as temperaturas dos eutéticos estável e metaestável (DTE), está diretamente relacionada com o coeficiente de distribuição dos elementos, conforme mostra a figura 61.

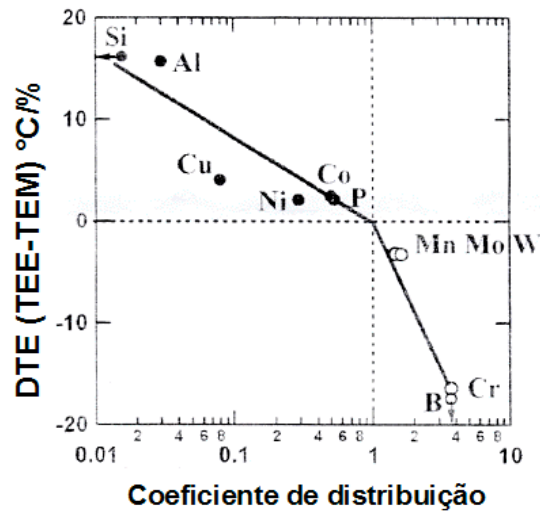


Figura 61. Relação entre DTE e coeficiente de distribuição (k) entre a cementita (Cc) e austenita (Ca) na ledeburita ($k = Cc/Ca$) (04).

Observa-se através da figura 61, que o coeficiente de distribuição do cromo é significativamente menor em relação ao do molibdênio, espera-se portanto, maiores segregações de cromo para contorno de célula eutética. Outra observação importante na figura 61 é a confirmação do maior efeito do cromo em reduzir o intervalo DTE do que o molibdênio.

2.3.3.1 – Efeito da segregação de cromo e molibdênio sobre as células eutéticas.

Elementos que segregam para o líquido reduzem a temperatura de nucleação do eutético (TE) e retardam o crescimento das células eutéticas, aumentando o superresfriamento. O maior superresfriamento promove um aumento do número de células eutéticas, conforme o esquema da figura 28. De acordo com a literatura, vários elementos que segregam para o último líquido aumentam o número de células eutéticas, incluindo

molibdênio, vanádio, cromo, fósforo e bismuto (42). No entanto Merchant (43) apresentou resultados, onde somente o molibdênio apresentou influência no aumento do número de células eutéticas, já o cromo apresentou influência insignificante, conforme mostra a figura 62.

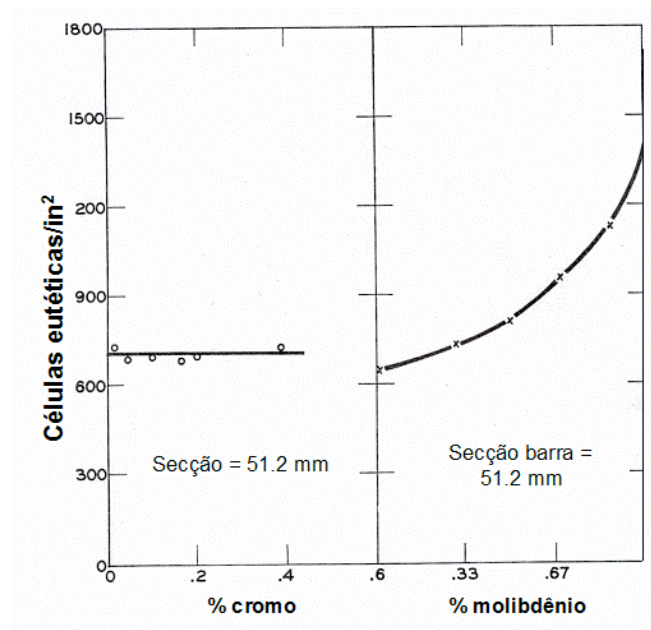


Figura 62. Efeito do cromo e molibdênio no número de células eutéticas em ferro fundido cinzento (43).

Para reduzir a extensão da segregação recomenda-se promover rápida solidificação eutética, ou seja, uma eficiente inoculação e assim reduzir as distâncias de solidificação (alto número de células eutéticas).

Uma confirmação a mais da segregação dos elementos para contorno de célula eutética é promovida pela composição química das gotas de exudação. A composição destas gotas oferece uma boa aproximação da composição deste último líquido próximo à interface eutética em crescimento. Merchant (43) e Hamaker et al (37) analisaram a composição química destas gotas, conforme tabela 6.

Tabela 6 - Comparação entre composições químicas da liga e das gotas de exudação (43,47).

| Número da amostra | C | Si | P | S | Mn | Mo | Cr | Referência |
|-------------------|------|------|------|-------|------|-------------|-------------|------------|
| D36a | 3,22 | * | * | * | 0,80 | * | 0,17 | 47 |
| D36b | 3,5 | * | * | * | * | * | 0,27 | 47 |
| H-7a | 3,42 | 1,76 | 0,15 | 0,097 | 0,83 | 0,6 | | 47 |
| H-7b | 2,95 | * | * | * | * | 1,93 | * | 47 |
| 6a | 3,28 | 2,27 | 0,13 | 0,10 | 0,30 | 0,75 | * | 43 |
| 6b | 3,06 | 1,41 | 0,55 | 0,048 | 0,79 | 2,21 | * | 43 |
| 7a | 3,28 | 2,27 | 0,13 | 0,10 | 0,79 | * | 1,00 | 43 |
| 7b | 3,49 | 1,70 | 0,65 | * | * | * | 2,24 | 43 |

a – composição química da amostra e b – composição química da gota de exudação

A tabela 6 apresenta o resultado da composição química das amostras e a composição química das gotas de exudação. **Observa-se que tanto o cromo como o molibdênio segregam para o último líquido e apresentam na maioria dos casos mais que o dobro da porcentagem da composição base.** Observa-se também, nas amostras 6 e 7 (43), a segregação inversa do silício, onde o teor é menor na composição das gotas do que na composição base das amostras.

2.3.3.2 – Efeito da segregação de cromo e molibdênio sobre a formação de carbonetos intercelulares.

Durante o crescimento das células eutéticas, os átomos de Cr e Mo, são rejeitados para o líquido no contorno das células eutéticas, reduzindo progressivamente o intervalo entre as temperaturas eutéticas, conforme mostram a figuras 63 (a) e (b). Conseqüentemente, este líquido pode solidificar-se abaixo da temperatura do eutético metaestável, gerando carbonetos intercelulares, conforme mostra a curva de solidificação da figura 63 (b).

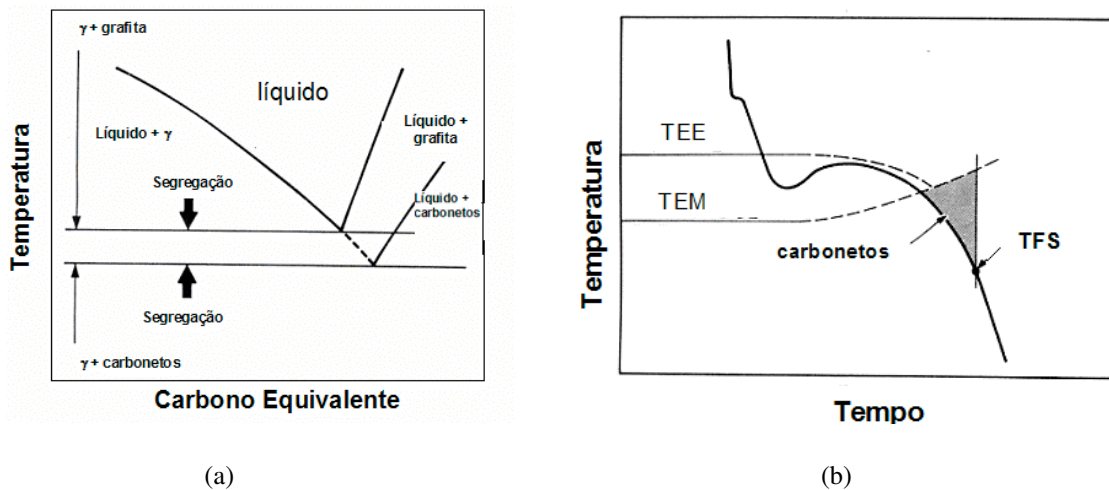
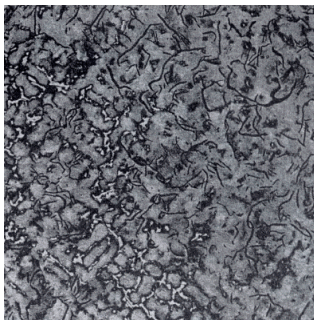


Figura 63. (a) ilustração esquemática da influência da segregação dos elementos de liga nas temperaturas eutéticas durante o progresso de solidificação (b) curva de solidificação representando as condições para formação de carbonetos eutéticos (07).



(a) Seção barra diâmetro 30 mm



(b) Seção bloco Y

Figura 64. Carbonetos intercelulares em diferentes seções (100x) (07).

De acordo com estudos realizados por Gundlach e Janowak (07), o volume de carbonetos intercelulares não varia com a espessura de parede, como mostra a figura 64. No entanto, os mesmos autores confirmam a existência de outras evidências, onde baixas taxas de solidificação (seções espessas) promovem maior segregação e, portanto, maior formação de carbonetos intercelulares nos centros térmicos.

O aumento da porcentagem de cromo e molibdênio nos ferros fundidos aumenta a tendência à formação de carbonetos intercelulares, devido à segregação direta para o líquido e ao efeito de redução do intervalo entre as temperaturas eutéticas de equilíbrio. De acordo com estudos realizados por Buchin (48), observou-se que o aumento do teor de carbono também aumenta a formação de carbonetos intercelulares em ferros fundidos contendo cromo. **Em sua avaliação, o autor calculou os coeficientes de distribuição para o cromo em diferentes estágios da solidificação, variando a porcentagem de carbono. Observa-se que o coeficiente de distribuição do cromo na austenita primária se mantém praticamente constante, conforme mostra a curva 1 da figura 65, enquanto que aumenta consideravelmente na região intercelular, com o aumento progressivo da porcentagem de carbono, conforme mostra a curva 3 da figura 65.** De acordo com o autor, este efeito é explicado pela tendência à formação de complexos de Cr-C (que favorecem a formação de carbonetos intercelulares) durante a solidificação e também devido ao menor superresfriamento, onde as células eutéticas crescem mais lentamente, aumentando o efeito da segregação.

Observa-se também, através da figura 65, que o coeficiente de distribuição do cromo varia nos diversos estágios da solidificação para mesma porcentagem de carbono.

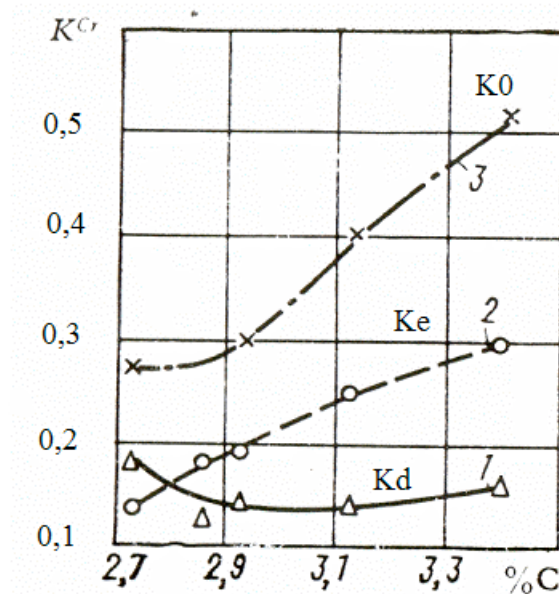


Figura 65. Variação do coeficiente de distribuição do cromo em relação ao aumento da porcentagem de carbono da liga, para diferentes estágios da solidificação. K_d = Coeficiente de distribuição do Cr na austenita primária (curva 1), K_e = coeficiente de distribuição da cromo na austenita da célula eutética (centro do grão) (curva 2) e K_0 = Coeficiente de distribuição do cromo no contorno da célula eutética (curva 3) (48). $K_d = P_e/P_d$, $K_e = P_l/P_e$ e $K_0 = P_l/P_d$, onde, P_e = concentração do cromo na austenita do eutético (centro do grão), P_d = concentração do cromo na austenita primária e P_l = concentração do cromo na região intercelular.

A maior tendência à formação carbonetos no contorno de células eutéticas com adições de cromo e molibdênio deve aumentar a contração nessas regiões, devido ao menor volume específico dos carbonetos em relação ao líquido ($\Delta V = -1.9\%$) aumentando conseqüentemente a tendência à formação rechupes secundários.

2.3.3.3– Efeito do cromo e do molibdênio sobre a formação de fosfetos eutéticos (steadita).

Ferros fundidos contendo níveis de fósforo maiores que 0,02% são suscetíveis à formação de fosfetos eutéticos intercelulares, chamados também de steadita. Conforme visto anteriormente, o fósforo apresenta coeficiente de partição menor que 1, conforme a tabela 5 e segrega intensamente para o contorno de célula eutética, na forma de um líquido de baixo ponto de fusão.

Devido à segregação do fósforo para o último líquido, a temperatura solidus é reduzida. Ao final da solidificação eutética, o líquido remanescente se aproxima do eutético ternário Fe-2%C-9,9%P (47), o qual solidifica abaixo da temperatura do eutético estável (1155°C), a aproximadamente 955°C, formando eutético ternário de fosfeto (steadita) composto de austenita-grafita-Fe₃P ou austenita-cementita- Fe₃P (07, 42, 43, 47, 49). A figura 66 apresenta a microestrutura da steadita.



Figura 66. Fosfeto eutético em ferro fundido sem adição de elementos de liga - steadita. Ataque Picral 4%. Aumento 1500x (49).

Molibdênio, cromo, tungstênio e vanádio segregam para o líquido rico em fósforo, e aumentam o volume de steadita, devido à redução da porcentagem crítica de fósforo para formação do eutético de fosfeto. De acordo com Gunlach e Showlz (49), em composições não

ligadas observou-se fosfetos do tipo Fe_2P (21,7%P) e em composições com cromo e molibdênio observou-se a presença de Fe_3P (15,6%P). A figura 67 apresenta a relação entre a quantidade crítica de fósforo para formação da steadita e adições crescentes de molibdênio.

De acordo com os autores a presença de cromo resulta em maior quantidade de steadita em relação ao molibdênio.

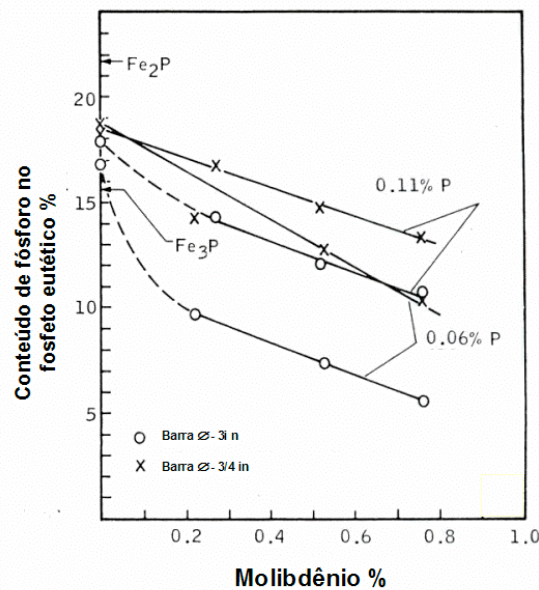


Figura 67. Relação entre a quantidade de fósforo estimada no fosfeto eutético e a porcentagem de molibdênio em ligas de ferro fundido cinzento (49).

Rote e Wood (50) verificaram que quanto maior a porcentagem de fósforo na liga maior a segregação de Cr e Mo para contorno da célula eutética, reduzindo seu efeito benéfico na matriz. Este efeito foi particularmente observado em seções espessas, mesmo com níveis moderadamente baixos de fósforo.

Fosfetos são brancos, não atacáveis quimicamente e são facilmente confundidos com carbonetos, devido à coloração branca e formato similar. A diferença na microestrutura entre carbonetos e steadita é que a steadita apresenta pequenos pontos escuros constituídos por ferrita, conforme se observa na microestrutura da figura 66. Tanto a steadita como os

carbonetos reduzem a usinabilidade dos componentes, devido à alta dureza. A presença de steadita até 1% é aceitável para a usinabilidade. Entretanto, quando presente, mesmo nesta proporção, a tendência de contração da steadita é similar à dos carbonetos, produzindo maior quantidade de rechupes secundários (42).

2.3.4 Efeito do cromo e do molibdênio na microestrutura final de solidificação.

Bates (51, 52) analisou o efeito do cromo e do molibdênio na resistência dos ferros fundidos cinzentos e, conseqüentemente, na estrutura final de solidificação. De acordo com o autor, o cromo aumenta a densidade da liga, reduz a fração volumétrica de grafita, aumenta o livre caminho médio da matriz (λ) e reduz a área de superfície de grafita (S_v), conforme mostra a tabela 7. A maior parte destes efeitos sugere que o cromo se combina com o carbono produzindo carbonetos, reduzindo o carbono livre, aumentando a continuidade da matriz, e conseqüentemente, sua resistência.

Tabela 7 - Efeito da variação de cromo nas propriedades físicas e na microestrutura dos ferros fundidos cinzentos* (51).

| Liga | CE % | Temperatura vazamento (°C) | Densidade (g/cm ³) | Fração vol. de grafita (%) | S _v (cm ² /cm ³) | λ (cm ² /cm ³) |
|----------|---------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|---|--|
| 0,09% Cr | 3,80 | 1382 | 7,2137 | 11,57 | 741 | 4,70 |
| 0,27%Cr | 3,68 | 1410 | 7,2261 | 11,36 | 738 | 4,72 |
| 0,55%Cr | 3,62 | 1415 | 7,2436 | 11,05 | 541 | 6,60 |

* barras 30 mm de diâmetro

O molibdênio apresentou efeitos similares, porém menos pronunciados do que o cromo, conforme mostra a tabela 8.

Tabela 8 - Efeito da variação de molibdênio nas propriedades físicas e na microestrutura dos ferros fundidos cinzentos* (51).

| Liga | CE % | Temperatura vazamento (°C) | Densidade (g/cm ³) | Fração vol. de grafita (%) | Sv (cm ² /cm ³) | λ (cm ² /cm ³) |
|-----------|---------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|---|--|
| 0,036% Mo | 3,76 | 1382 | 7,2137 | 11,57 | 741 | 4,70 |
| 0,15%Mo | 3,74 | 1410 | 7,2212 | 11,48 | 768 | 4,56 |
| 0,78%Mo | 3,78 | 1404 | 7,2248 | 10,90 | 630 | 5,65 |

* barras 30 mm de diâmetro

Observa-se nas tabelas 7 e 8 que a fração volumétrica de grafita é reduzida com o aumento dos teores de cromo e molibdênio, no entanto a variação é muito pequena entre as ligas, principalmente nos resultados apresentados na tabela 7.

Outros autores estudaram a influência do cromo e do molibdênio na resistência mecânica dos ferros fundidos cinzentos e verificaram a influência destes elementos sobre o refinamento da grafita. Ioffe et al (53) verificaram pequeno efeito no refinamento da grafita em ferros fundidos contendo 0,25%-0,40% Cr, através de estudos da adição de ferro-cromo realizados diretamente na panela de vazamento. Levitan e Zaitsevskaya (54) verificaram a influência do cromo (0,15% - 0,90%Cr) e do molibdênio (0,05% - 0,90%Mo) em ferros fundidos hipereutéticos de seções finas. De acordo com os autores, o cromo tem influência sobre a grafita em teores a partir de 0,40%Cr, apresentando grafita mais grosseira (seção de 3,1 mm x 6,9 mm x 160 mm), já as adições de molibdênio apresentaram grafita mais refinada.

2.4 INFLUÊNCIA DO CROMO E DO MOLIBDÊNIO NA FORMAÇÃO DE RECHUPES.

A literatura apresenta poucos relatos sobre a influência do cromo e do molibdênio nos efeitos de contração e expansão dos ferros fundidos, quando em teores relativamente baixos, utilizados em ligas destinadas à fabricação de cabeçotes de motor.

Conforme visto no capítulo 2.2, os rechupes podem ser primários ou secundários. De acordo com a figura 34, rechupes primários são oriundos da contração primária, ou seja, contração do líquido seguida da contração da solidificação da austenita primária, etapas 1 e 2 da figura 34. Os rechupes secundários, por sua vez, são oriundos da contração secundária, ou seja, da contração do líquido residual, após expansão eutética, com formação de fases que contraem como os carbonetos e a steadita. A figura 34 apresenta a contração secundária na etapa 4.

Na literatura pesquisada, praticamente não foi encontrado nenhum relato sobre a influência direta do cromo e do molibdênio na contração do líquido ou na contração da austenita primária para formação de rechupes primários. No entanto, no caso da contração da austenita primária, foi visto no capítulo anterior, que o cromo e o molibdênio segregam para o líquido e aumentam o superresfriamento, favorecendo a formação adicional de austenita pró-eutética (41, 42). Desta forma, espera-se um aumento na quantidade de formação de austenita primária nas ligas contendo cromo e molibdênio e, portanto um aumento da contração primária.

Estudos foram realizados por Hamaker et al (47) e Gunlach e Showlz (49), sob os efeitos do cromo e molibdênio associados com o fósforo. Ambos os autores constataram que o cromo e molibdênio aumentam a tendência à formação de rechupes para uma mesma porcentagem de fósforo. Os autores não especificam se os rechupes são oriundos de contração primária ou secundária, no entanto pela característica e pela influência da quantidade de

steadita em contorno de célula eutética no tamanho dos rechupes, chega-se à conclusão que sejam oriundos de contração secundária.

Hamaker et al (47) realizaram estudos, citados por diversos autores, sobre a influência do cromo e do molibdênio na formação de rechupes em corpos de prova cúbicos de 10,16 cm, com liga base de 3,25%C, 2,25% Si, 0,75%Mn, 0,10%S (figura 68), fundidos em areia quimicamente ligada. A figura 69 apresenta exemplos dos rechupes secundários encontrados, os quais foram classificados de modo qualitativo de 1 – 10.

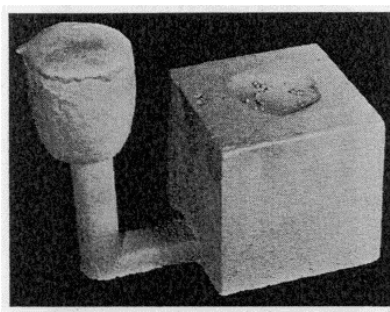


Figura 68. Foto do corpo de prova cúbico (47).

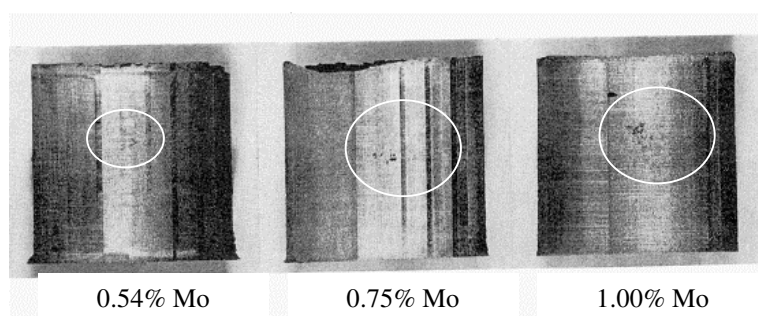


Figura 69. Exemplos dos rechupes secundários visíveis em cubos (10,16 cm), fundidos em ligas com variação de Mo ($P = 0,13\%$) (47). Nível de rechupe 1 para 0,54% de Mo, nível de rechupe 7 para 0,75% Mo e nível de rechupe 10 para 1,00% Mo.

Para mesmos teores de fósforo (0,13%P) foi observado um aumento progressivo nos rechupes com adições de Cr (0,25% – 1,00%) e Mo (0,25% – 1,00%). De acordo com os autores, os rechupes foram detectados quando o molibdênio excedeu 0,50% e o cromo 0,55%. Com a combinação de cromo e molibdênio a tendência ao rechupe foi maior, mesmo com

menores teores. O molibdênio promoveu rechupes concentrados nos centros térmicos e o cromo rechupes menores e mais dispersos. Os autores (47) não estudaram a influência do cromo e molibdênio nas depressões (rechupes primários) no topo dos cubos fundidos.

Gundlach e Showlz (49), verificaram em um estudo posterior a influência da adição de cromo, molibdênio e níquel em ligas contendo 0,06%P e 0,11%P, utilizando corpos de prova “wedge test” (figura 70) fundidos em areia shell. Os rechupes também foram classificados de modo quantitativo de 0 – 10, a figura 71 ilustra um exemplo do rechupe formado, com característica de rechupe secundário.

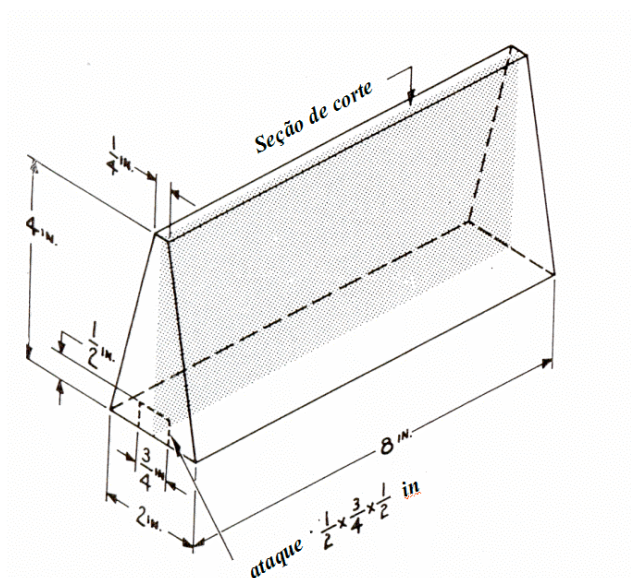


Figura 70. Corpo de prova (49).

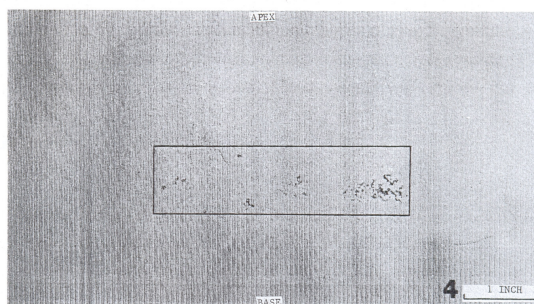


Figura 71. Corte mostrando a porosidade classificada como 5 (49).

Da mesma forma que Hamaker et al (47), Gundlach e Showlz (49) também constaram um aumento nos rechupes secundários com aumento do teor dos elementos cromo e molibdênio, bem como seu efeito aditivo sobre o tamanho dos rechupes, conforme se observa na tabela 9.

Tabela 9 – Nível de rechupes encontrados em corpo de prova em cunha (49)*.

| % elemento de liga | Nível do rechupe** |
|---------------------|--------------------|
| 0% Mo | 0 |
| 0,22% Mo | 0 |
| 0,53% Mo | 1 |
| 0,76% Mo | 3 |
| 0,27% Cr | 0 |
| 0,48% Cr | 0 |
| 0,24% Mo + 0,24% Cr | <1 |
| 0,24% Mo + 0,44% Cr | 4 |
| 0,49% Mo – 0,24% Cr | 3 |
| 0,49% Mo + 0,43% Cr | 9 |

* liga base C = 3,25 – 3,30%, Si = 2,12-2,20%, Mn = 0,57 – 0,63%, S = 0,083 – 0,093%, P = 0,050-0,057%.

** 0 significa sem porosidade e 10 a maior porosidade encontrada.

Todos os autores concluíram que o aumento dos rechupes está ligado com o aumento do volume de steadita provocado pela adição de cromo e molibdênio, conforme mostra o gráfico da figura 72.

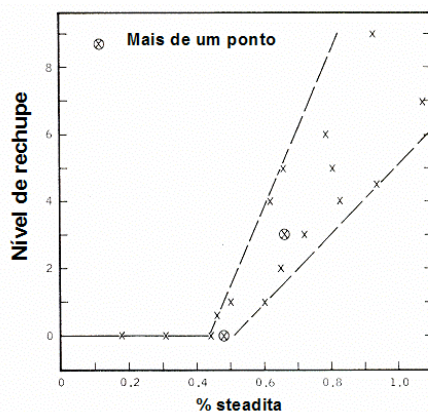


Figura 72. Relação entre nível do rechupe e a quantidade de steadita (49).

Devido à influência direta da steadita no rechupe, pode-se afirmar que o mesmo trata-se de rechupe oriundo da contração secundária.

A rápida segregação do cromo e molibdênio para o contorno da célula eutética, promove a saturação do fósforo e, portanto um aumento da quantidade de steadita para uma mesma quantidade de fósforo na liga, como mostram as figuras 73 a e b.

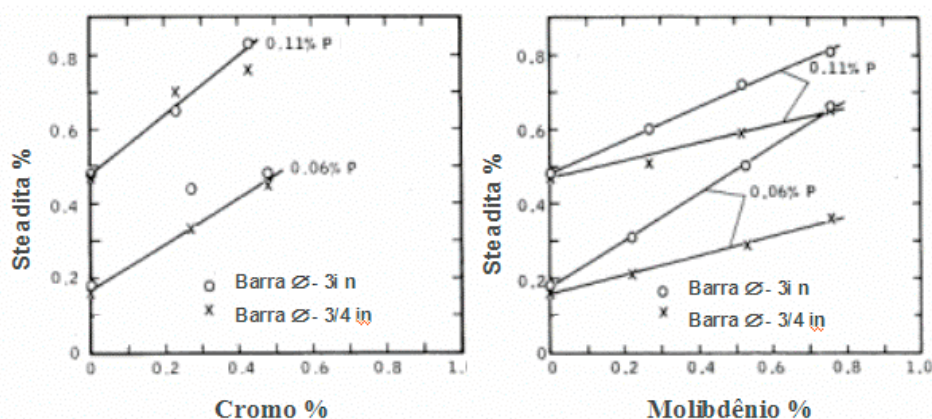


Figura 73. (a) relação entre a porcentagem de steadita e a porcentagem de adição de cromo. (b) relação entre porcentagem de steadita e a porcentagem de adição de molibdênio (49).

Outra contribuição importante para o aumento do volume de steadita é a alteração do sistema do eutético estável Fe-Fe₃P-grafita para o eutético metaestável Fe-Fe₃P-cementita, aumentando o volume de carbonetos.

Ao contrário de Gundlach e Showlz (49), Hamaker et al observaram que o molibdênio gerou maior quantidade de steadita em relação ao cromo, conforme mostra a figura 74 (47).

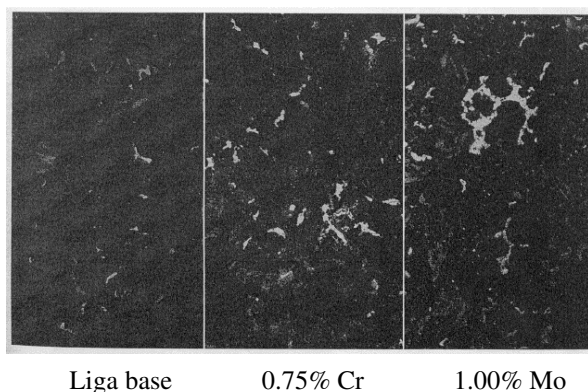


Figura 74. Aumento na quantidade de steadita no centro dos cubos produzidos com adições de Cr e Mo (0,13% P) (47).

Hamaker et al concluíram que o aumento dos rechupes secundários com adição de cromo e molibdênio ocorre devido ao maior volume de steadita e à alteração do sistema do eutético de fosfeto, de estável para o metaestável. A formação de steadita mais carbonetos aumenta a contração durante a solidificação do último líquido, gerando maior tendência à formação de rechupes oriundos da contração secundária (47). No entanto, Gundlach, e Showlz (49), verificaram posteriormente que o mecanismo proposto anteriormente sugere que em alguma temperatura acima da temperatura da steadita, vazios encontrados no centro térmico do fundido fossem preenchidos pelo líquido rico em fósforo, cromo e molibdênio. De acordo com os autores, se esta hipótese fosse correta quantidades significativas de líquido de eutético deveriam segregar para o centro térmico durante a solidificação e esta segregação deveria ser observada posteriormente na região de porosidades. Entretanto, uma maior

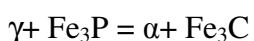
concentração de steadita nos centros térmicos e regiões de porosidade em relação à superfície não foi observada em nenhum dos estudos (47, 49).

De acordo com Gunlach e Schowlz (49), o líquido rico em fósforo ao redor das células eutéticas se mantém líquido até que a temperatura do eutético steadita seja atingida. A quantidade de líquido ao redor das células promove uma condição de solidificação mais pastosa, mesma condição de quando um ferro fundido é fortemente inoculado (38). A solidificação mais pastosa impede a formação de uma casca sólida e a pressão de expansão é transferida para o molde, gerando maior movimentação das paredes do mesmo, resultando em aumento do volume dos rechupes secundários (49).

Ambos os fatores citados pelos autores: a) aumento do volume de carbonetos e steadita e b) alteração do modo de solidificação para mais pastoso, podem contribuir para o aumento da tendência de formação de rechupes oriundos da contração secundária. O primeiro de modo a aumentar a contração secundária das últimas poças de líquido e o segundo por dificultar a alimentação destas regiões e aumentar a tendência de movimentação das paredes do molde.

O efeito da alteração do modo de solidificação parece evidente, devido à segregação destes elementos para o último líquido. Entretanto seu efeito sobre a movimentação das paredes do molde deveria ser mínimo, já que os corpos de prova foram fundidos em moldes rígidos.

A quantidade de líquido rico em fósforo na temperatura de solidificação é muito maior que a quantidade de steadita observada nas microestruturas em temperatura ambiente, devido ao fosfeto apresentar menor solubilidade na austenita do que na ferrita, devido à reação (43, 47, 49):



A figura 75 apresenta um exemplo da rede de steadita ao redor das células eutéticas. Esta figura foi desenhada a partir de uma visualização da rede de steadita em corpo de prova submetido a ataque seletivo especial para corroer toda a matriz e manter apenas a rede de steadita.

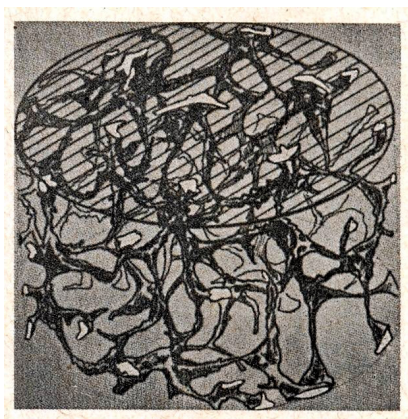


Figura 75. Rede de steadita ao redor de células eutéticas em ferros fundidos com 0,4% de fósforo (30, 31).

2.4.1 Influência de outros elementos estabilizadores de carbonetos na formação de rechupes.

A partir dos estudos realizados Hamaker et al (47), Gundlach e Showlz (49) e devido à falta de dados na literatura sobre a influência do cromo e molibdênio nas alterações volumétricas do ferro fundido, procurou-se entender um pouco mais da influência do fósforo e outros elementos estabilizadores nas variações volumétricas da solidificação, os quais poderiam apresentar efeitos similares aos do cromo e molibdênio.

O fósforo atua na solidificação como promovedor fraco de grafita, no entanto em maiores teores é estabilizador (08). Como visto anteriormente o fósforo segrega para contorno de célula eutética na forma de um líquido de baixo ponto de fusão, formando um eutético

ternário composto de austenita+Fe₃P+grafita ou cementita. Este eutético se solidifica 150 – 200°C abaixo da temperatura eutética estável.

Devido à menor temperatura de solidificação, o eutético ternário permanece ao redor das células eutéticas por um tempo considerável e os efeitos sobre a expansão e contração são alterados (22). Primeiramente, pequenas percentagens de fósforo estendem o intervalo de solidificação até 1093°C ou menos, permitindo que as forças de expansão atuem por um tempo mais prolongado, provocando maiores pressões de expansão nas regiões intercelulares, e conseqüentemente, maior tendência à rechupes secundários, principalmente no caso de moldes menos rígidos. (22, 47).

Gorenko et al (55), observaram que a intensidade de expansão varia diretamente com a diminuição da temperatura de final de solidificação, provocada pela presença do fósforo, conforme a figura 76.

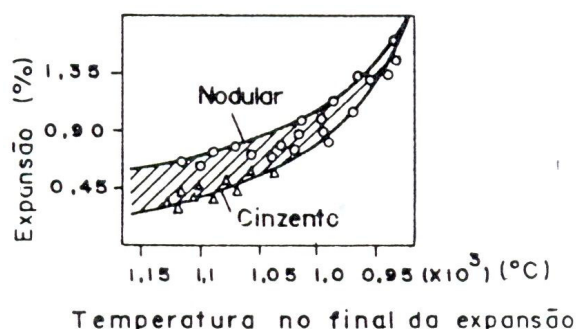


Figura 76. Efeito da temperatura de final de solidificação, sobre a intensidade de expansão, medido através da movimentação das paredes do corpo de prova de um ferro fundido cinzento e nodular (55).

Além disso, o fósforo altera o modo de solidificação do ferro fundido para mais pastoso, reduzindo a resistência da camada sólida formada sobre as paredes do molde, permitindo com isso que a pressão de expansão gráfica ocorra com maior facilidade sobre as paredes do molde (30).

Verifica-se que, tanto pela formação de steadita, como pela alteração do modo de solidificação, adições progressivas de fósforo apresentam aumento da tendência à formação de rechupes secundários.

Nandori (35) estudou o efeito do arsênio, através de análise dilatométrica, medindo a contração e expansão contra camada sólida formada. Os resultados são apresentados na figura 77, onde observa-se que a expansão ocorrida na reação eutética decresce com o aumento deste elemento. Percebe-se também uma certa tendência da contração da austenita aumentar. A redução na expansão pode estar associada com a formação de uma maior quantidade de cementita ou de carbonetos na estrutura.

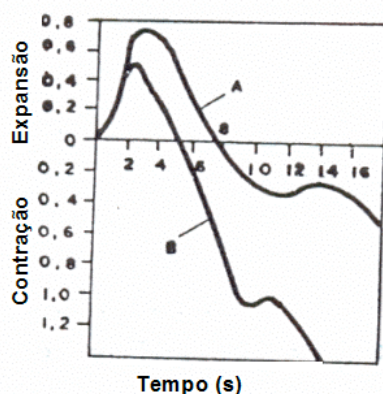


Figura 77. Comportamento dilatométrico de um ferro fundido cinzento (CE=4.0%) sem arsênio (a) e com arsênio (b) (35). Medição da expansão e contração

Gorenko et al (55), verificaram que elementos como boro e antimônio, formam fases de baixo ponto de fusão no ferro fundido cinzento, através da formação de eutéticos binários ou ternários, além de originar carbonetos do tipo Fe_3C-Fe_2B . Os autores citam, que a temperatura de final de solidificação é diminuída cerca de $25^{\circ}C$ a $65^{\circ}C$, através da adição de 0,25% – 0,4% de antimônio, gerando o mesmo efeito do fósforo relativo ao aumento da expansão.

Ruff e Wallance (41) estudaram a influência da adição de Ti e B em ferros fundidos cinzentos e constataram que ambos aumentam a quantidade de austenita primária formada, devido ao aumento do superresfriamento, conforme citado anteriormente, aumentando o intervalo entre o início da formação de dendritas de austenita e o início da nucleação do eutético. O aumento das dendritas de austenita pode levar ao aumento da contração primária.

Em vista da falta de informações existente na literatura, sobre o efeito do cromo e do molibdênio na tendência à formação de rechupes de ferros fundidos contendo baixo teor de fósforo este estudo pretende, portanto, avaliar a influência destes elementos de liga na formação de rechupes durante a solidificação de ferro fundido cinzento de alta resistência mecânica, utilizado para fabricação de cabeçote de motor.

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – INTRODUÇÃO.

Para cumprir o objetivo foi desenvolvido um corpo de prova, utilizando simulação de solidificação, o qual apresenta porosidades e tempos de solidificação similares aos de um cabeçote de motor. Três corpos de prova de cada composição foram fundidos com diferentes teores de cromo e molibdênio, adicionados separadamente ou juntos em uma mesma liga. A inoculação foi variada na liga base e na liga com máxima adição de elementos de liga.

Para avaliação do efeito dos elementos nas temperaturas de equilíbrio estável e metaestável foram calculadas isopletras* dos sistemas de equilíbrio Fe-C-Mn-Si, Fe-C-Mn-Si-Cr, Fe-C-Mn-Si-Mo e Fe-C-Mn-Si-Cr-Mo, utilizando o programa Thermocalc®. Para verificar a influência destes elementos na solidificação das ligas foram realizadas análises térmicas em cada corrida. Posteriormente, o volume das depressões foi medido e os corpos de prova foram cortados para análise da microestrutura e microrechupes.

*Nota: Segundo a literatura, cortes pseudo-binários obtidos pela fixação da composição de um ou mais elementos de um diagrama com três componentes ou mais são denominados isopletras.

3.2 – ELABORAÇÃO DAS CORRIDAS.

Visando estudar o efeito da variação do cromo e molibdênio foram realizadas 08 corridas, com composição química base descrita na tabela 10. Os teores dos elementos, bem como sua faixa de variação, foram selecionados com base em ligas utilizadas na fabricação de cabeçotes de motor.

De acordo com a literatura a variação do teor de fósforo apresenta grande influência sobre a tendência na formação de rechupes secundários. No entanto, não foi variado o teor de fósforo, pelo motivo de que as ligas aplicadas à cabeçotes de motor apresentam especificações de baixos teores para este elemento.

A variação dos elementos cromo e molibdênio e a porcentagem de inoculação foram realizadas de acordo com a tabela 11.

Tabela 10 – Composição química base das ligas e limites máximos e mínimos de variação de cada elemento.

| Faixa | CE % | C % | Si % | Mn % | P % máx | S % | Cu % | Sn % |
|--------|---------|--------|---------|---------|------------|--------|---------|---------|
| Máximo | 4,18 | 3,45 | 2,15 | 0,50 | 0,05 | 0,10 | 0,78 | 0,12 |
| Médio | 4,09 | 3,40 | 2,03 | 0,45 | -- | 0,09 | 0,75 | 0,12 |
| Mínimo | 3,98 | 3,35 | 1,85 | 0,40 | -- | 0,08 | 0,72 | 0,11 |

Tabela 11 - Variação dos elementos cromo e molibdênio e porcentagem de inoculação nas ligas.

| Liga | Cr* | Mo* | Inoculação |
|--------|-----|-----|------------|
| | % | % | % |
| Liga 1 | 0 | 0 | 0,2 |
| Liga 2 | 0 | 0 | 0,6 |
| Liga 3 | 0,2 | 0 | 0,6 |
| Liga 4 | 0 | 0,2 | 0,6 |
| Liga 5 | 0,2 | 0,2 | 0,6 |
| Liga 6 | 0,3 | 0,3 | 0,6 |
| Liga 7 | 0,5 | 0,5 | 0,2 |
| Liga 8 | 0,5 | 0,5 | 0,6 |

* A faixa de variação do Cr e Mo pré-estabelecida é +/- 0,02%.

As análises químicas dos elementos carbono e enxofre foram realizadas via combustão direta (detecção por infravermelho) e a análise química dos outros elementos via espectrometria de emissão óptica.

As ligas foram preparadas a partir de uma carga com sucata de 60% de sucata de aço, 30% de ferro gusa e 10% de retorno, utilizando forno de indução de média frequência com capacidade de 2,4 toneladas, marca Inductotherm. As adições de Cr e Mo foram realizadas através de ferro-ligas Fe-Cr com 50% de Cr e Fe-Mo com 50% de Mo. A adição do Fe-Cr na liga 3 foi realizada na panela, as demais adições foram seqüenciais realizadas no forno.

Foi realizado o tratamento de homogeneização do banho à temperatura de 1520°C por 20 minutos.

O inoculante FeSi75% (Ca 1% máx. e Al 1% máx.) foi adicionado no jato de transferência do forno para panela. A panela utilizada para o vazamento apresentava capacidade de 250 kg.

As ligas foram vazadas com temperatura de vazamento de 1390°C +/- 10°C, onde a mesma foi controlada através de pirômetro de imersão.

Os moldes foram construídos em areia cura-frio, com resina tipo uretânica. Foram vazados três corpos de prova de cada liga.

3.3 – DESENVOLVIMENTO DO CORPO DE PROVA.

O corpo de prova foi desenvolvido visando simular o mesmo tempo de solidificação de um cabeçote de motor com regiões espessas suscetíveis a rechupe. As figuras 78 e 79 apresentam as dimensões dos corpos de prova.

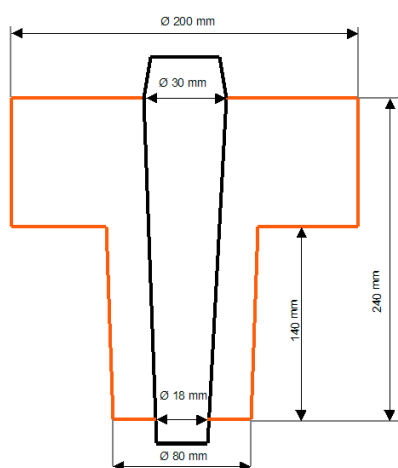


Figura 78. Dimensões do corpo de prova.

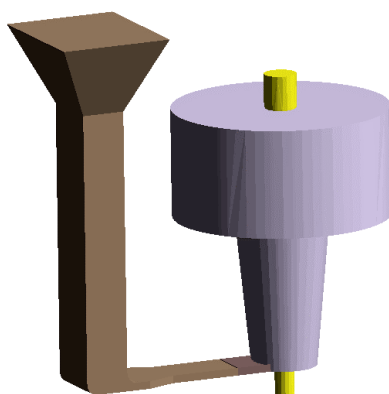


Figura 79. Vista isométrica do corpo de prova em três dimensões com sistema de enchimento.

3.3.1 Simulação de solidificação do corpo de prova.

Para verificar se o corpo de prova responderia às variações de cromo e molibdênio, o mesmo foi previamente simulado com o software Magmasoft[®], utilizando as ligas das tabelas 10 e 11. Os resultados de tempo de solidificação e previsão de porosidade são apresentados respectivamente nas figuras 80 e 81.

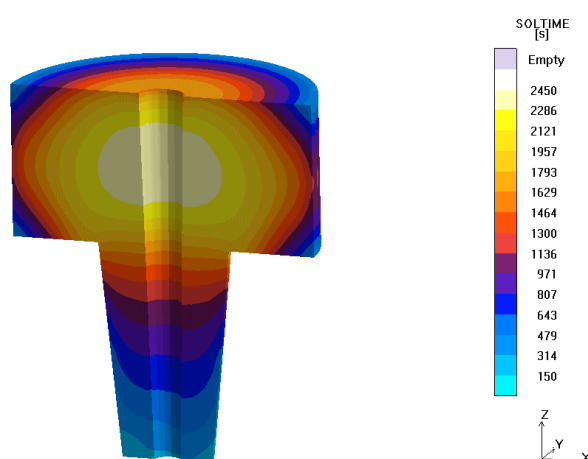


Figura 80. Resultado de simulação para liga 02 - tempo de solidificação.

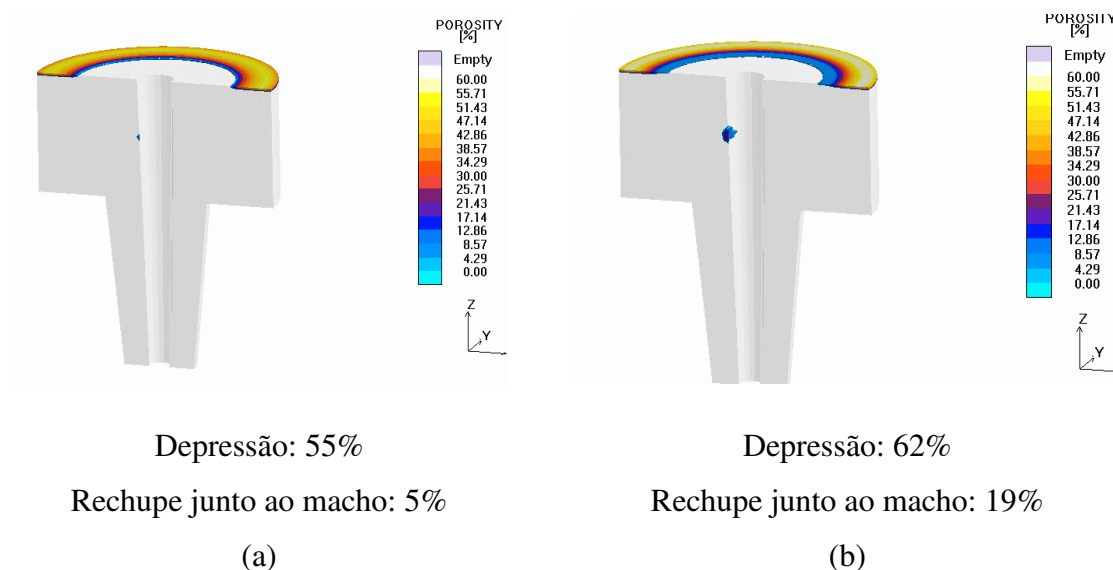


Figura 81. Resultado de simulação – (a) previsão de porosidade na liga 2 (liga base) e (b) previsão de porosidade na liga 8 (0,5%Cr + 0,5%Mo).

A previsão de porosidade na simulação da liga base 2 apresenta menor tendência à depressão e rechupe junto ao macho em relação à liga 8. Ambos os defeitos apresentam-se oriundos da contração primária.

3.4 ANÁLISE TÉRMICA.

As amostras para análise térmica foram coletadas a partir da panela de vazamento, com uma concha de ferro fundido revestida de material refratário. O material coletado nesta concha foi vazado nos copos amostradores para a obtenção das curvas de análise térmica (figura 82 (a)) e no molde metálico para a obtenção das amostras para análise química.

Foram utilizados copos amostradores para a obtenção das curvas de análise térmica, confeccionados em areia do tipo shell, com termopar tipo K (cromel/alumel), conforme mostra a figura 82 (b).



(a)



(b)

Figura 82. (a) vazamento do metal no copo de análise térmica (b) copo de análise térmica.

Os copos amostradores foram conectados a um equipamento Eurotherm CHESSEL 500B, o qual fez as leituras das temperaturas das amostras a cada 0,5 s.

Os parâmetros das curvas de análise térmica avaliados foram:

- TAL = Temperatura do início de formação da austenita primária;
- TE = Temperatura real do início da reação eutética;
- TSE = Temperatura de superresfriamento do eutético;
- TER = Temperatura de recalescência do eutético;
- SN = Superresfriamento na nucleação do eutético ($T_{EE} - T_{SE}$);
- ΔT = Recalescência ($T_{RE} - T_{SE}$);
- dT/dt máx. = Velocidade máxima de recalescência;
- TFS = Temperatura do final da solidificação;
- I = Intervalo de solidificação primária ($T_{AL} - T_{SE}$);
- t_e = Tempo de solidificação do eutético ($t_{TSE} - t_{TFS}$);
- t_t = Tempo de solidificação total ($t_{TAL} - t_{TFS}$);
- t_{al} = Tempo de solidificação da austenita primária ($t_{TAL} - t_{TFS}$);

Um exemplo das curvas e os parâmetros analisados estão representados na figura 83.

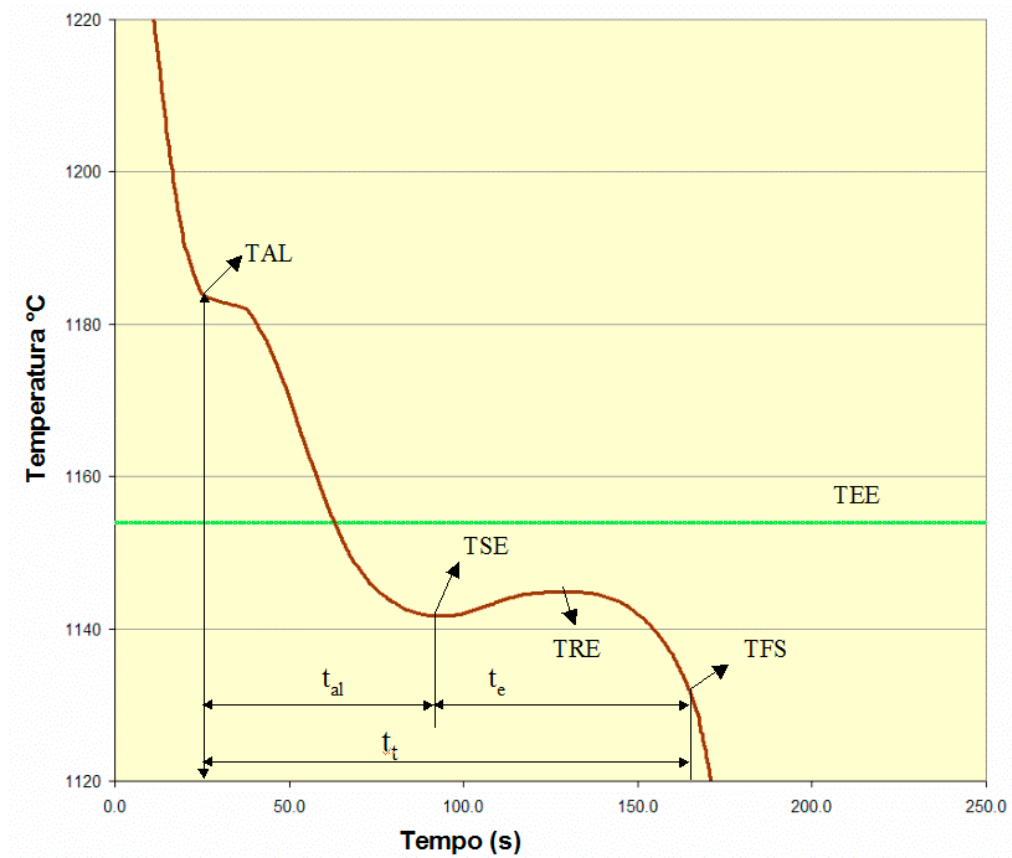


Figura 83. Exemplo de curva de análise térmica e os parâmetros analisados.

As temperaturas de equilíbrio do eutético estável (TEE) e metaestável (TEM) foram obtidas, a partir de isopletas calculadas para sistemas de equilíbrio Fe-C-Mn-Si, Fe-C-Mn-Si-Cr, Fe-C-Mn-Si-Mo e Fe-C-Mn-Si-Cr-Mo, utilizando o programa Thermocalc®.

As temperaturas TE, TFS e a velocidade máxima de recalescência dT/dt máx. foram obtidas através da primeira derivada da curva de resfriamento, conforme mostra a figura 84.

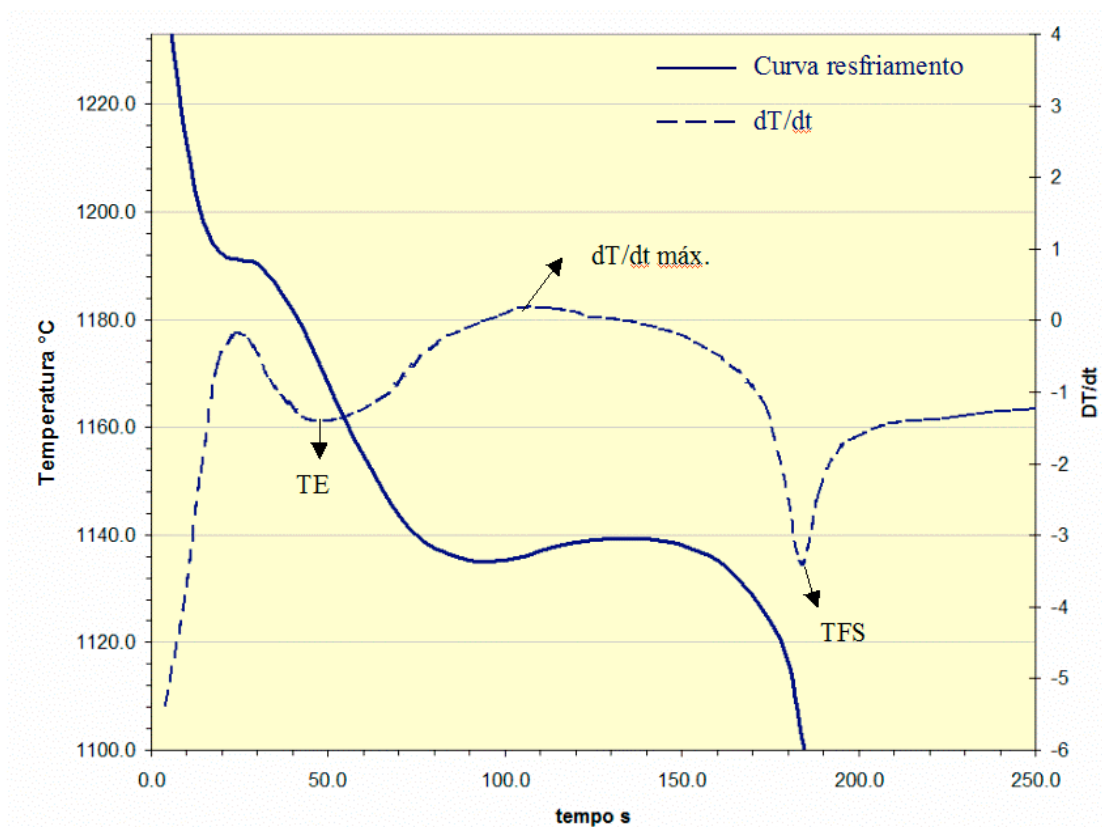


Figura 84. Exemplo da curva da primeira derivada da curva de resfriamento e os parâmetros analisados.

A solidificação dos copinhos de análise térmica também foi simulada, conforme mostra a figura 85, com o objetivo de comparar as curvas de resfriamento simuladas e medidas.

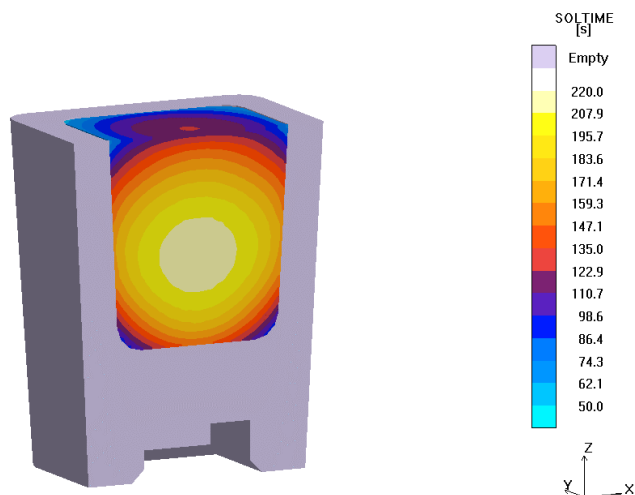


Figura 85. Exemplo do resultado de simulação do copinho de análise térmica – tempo de solidificação.

3.5 AVALIAÇÃO DOS RECHUPES PRIMÁRIOS - DEPRESSÕES.

As depressões ocorridas no corpo de prova foram medidas enchendo os rebaxos com uma mistura de água e sabão, através de uma proveta graduada, conforme mostra a figura 86. Em corpos de prova onde o rebaixo atingiu a superfície lateral, foi aplicada uma fita no contorno para possibilitar a medição do volume.



Figura 86. Método de medição do volume das depressões nos corpos de prova fundidos.

Posteriormente os corpos de prova foram cortados em quatro partes, conforme mostra a figura 87, para verificar a possível presença de rechupes (primários) junto aos machos na região indicada pela simulação de solidificação, conforme mostra a figura 81. A superfície dos rechupes encontrados junto aos machos foi analisada através de microscópio eletrônico de varredura Philips XL 30.

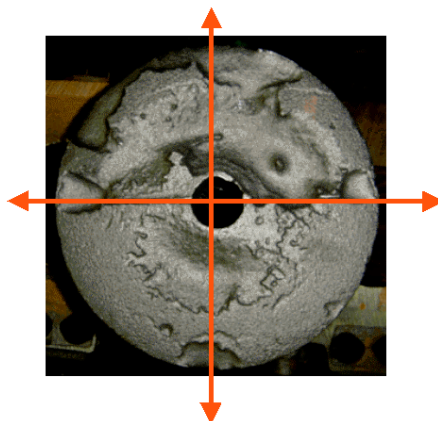


Figura 87. Direção dos cortes realizados nos corpos de prova.

3.6 AVALIAÇÃO DOS RECHUPES SECUNDÁRIOS - MICRORECHUPES.

As amostras para quantificação dos microrechupes foram extraídas da região C (núcleo), conforme mostra a figura 88, devido a ser a região de maior tempo de solidificação, conforme mostra o resultado da simulação na figura 84.

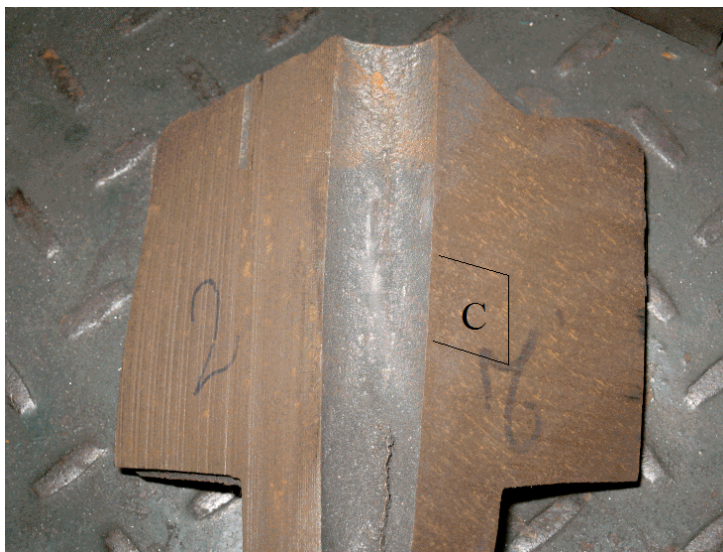


Figura 88. Localização da região dos corpos de prova onde foi extraída amostra para avaliação dos microrechupes.

Os microrechupes foram avaliados qualitativamente através do ensaio de líquidos penetrantes, na região C (núcleo) e quantificados através de análise de imagens.

O ensaio de líquidos penetrantes é utilizado geralmente para revelar porosidades e trincas. Este ensaio se baseia na aplicação de um líquido colorido de baixa tensão superficial, na superfície da amostra, capaz de penetrar nos microrechupes. Após 10 minutos de espera a amostra é lavada com água sem que haja remoção do líquido retido nos microrechupes. Logo após a secagem da amostra é aplicado um líquido revelador (substâncias brancas utilizadas sob a forma líquida, dispersas em água ou em solventes) para absorver o líquido aplicado anteriormente, o qual se depositou dentro dos microrechupes. Um exemplo do resultado é apresentado na figura 89. Desta forma foi possível comparar de modo qualitativo a quantidade de microrechupes entre as amostras.

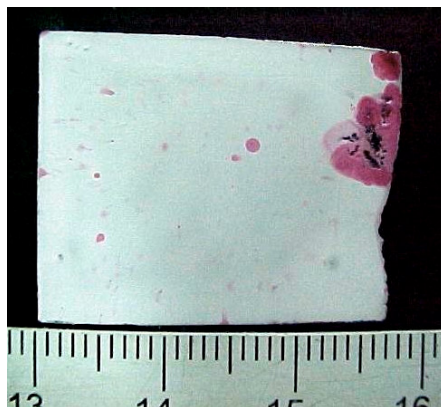


Figura 89. Exemplo de resultado de ensaio de líquidos penetrantes para revelar porosidades.

A avaliação da fração volumétrica de microrechupes nas amostras foi realizada utilizando microscópio ótico Nikon, modelo Optiphot e analisador de imagens Image PróPlus – Media Cybernetics.

Na análise da imagem, foi possível selecionar somente área dos microrechupes, e desta forma, quantificá-los em relação à área do campo observado na amostra separadamente das grafitas, conforme apresenta a figura 90. Para esta avaliação foram medidos 20 campos.

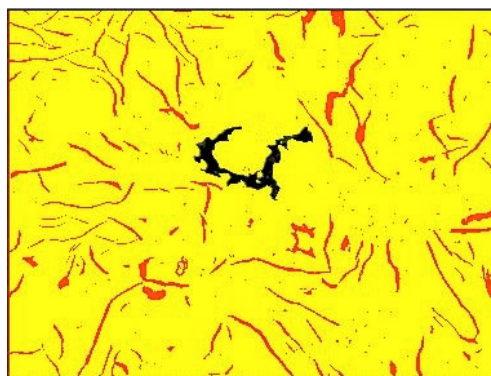


Figura 90. Análise de imagem de microestrutura de ferro fundido cinzento. O microrechepe selecionado apresenta-se em cor preta e as grafitas em cor vermelha.

3.7 AVALIAÇÃO DA MICROESTRUTURA.

Os corpos-de-prova para análise da microestrutura foram extraídos de três diferentes regiões de cada um dos corpos de prova fundidos. As regiões selecionadas foram: região próxima à depressão (A), próxima à superfície (B) e núcleo (C), conforme figura 91.

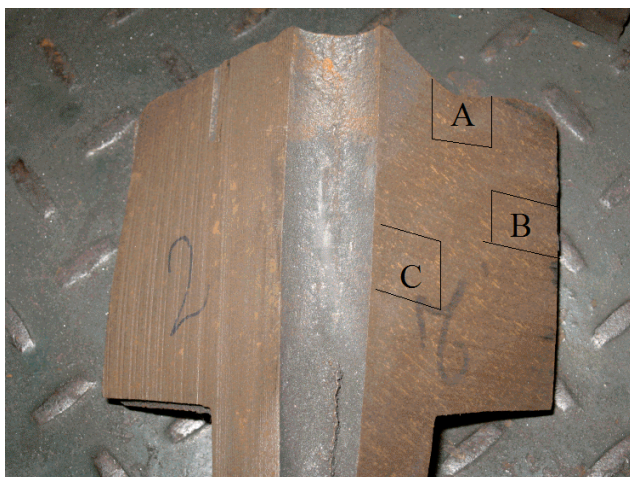


Figura 91. Localização das regiões dos corpos de prova onde foram extraídas amostras para avaliação da microestrutura.

A avaliação da microestrutura em banco metalográfico ótico, fabricante Carl Zeiss, modelo NEOPHOT 32 , utilizando analisador de imagens LECO IA32.

A microestrutura foi avaliada através dos seguintes parâmetros:

- Tipo de grafita.
- V_{graf} - fração volumétrica de grafita (%).
- $D_{\text{máx.}}$ - tamanho máximo do comprimento da grafita (μm).
- V_{carb} - fração volumétrica de carbonetos intercelulares (%).
- \varnothing_{CE} - diâmetro médio da célula eutética (μm).

O tipo de grafita foi analisado de acordo com a Norma ASTM A 247 (20), conforme descrito no capítulo 2.1.5 da revisão da literatura.

A fração volumétrica de grafita (V_{graf}), a fração volumétrica de carbonetos intercelulares (V_{carb}), o tamanho máximo do comprimento das grafitas ($D_{\text{máx}}$) e o tamanho médio das células eutéticas (\varnothing_{CE}) foram avaliados através de analisador de imagens. O $D_{\text{máx}}$ foi obtido a partir da média da medida da maior grafita em cada campo analisado.

Todas as análises foram realizadas na região A. Na região C foram realizadas análises de fração volumétrica de grafita (V_{graf}), fração volumétrica de carbonetos intercelulares (V_{carb}) e o tamanho médio das células eutéticas (\varnothing_{CE}). Na região B foram realizadas análises de fração volumétrica de carbonetos intercelulares (V_{carb}) e do tamanho médio das células eutéticas (\varnothing_{CE}). As análises de fração volumétrica de carbonetos e fração volumétrica de grafita foram realizadas em 30 campos e as demais em 10 campos. Os desvios em relação à média estão descritos no Anexo A.

3.8 MICROANÁLISE EDS DE RAIOS X.

Com o objetivo de analisar a segregação dos elementos cromo e molibdênio para contorno de célula eutética foi realizada a microanálise em microscópio de varredura Philips XL 30, utilizando o software EDAX. As análises foram realizadas em três células eutéticas das amostras extraídas da região A (depressão), conforme mostra a figura 91. Os teores de Si, P, Cr e Mo foram examinados na região central e no contorno da célula, conforme figura 92. No entanto, nas ligas 2, 3, 4, 5 e 6 o resultado obtido não foi satisfatório. Os teores de cromo e molibdênio encontrados apresentaram-se muito acima dos valores existentes nas amostras. A microanálise EDS não apresenta precisão necessária para analisar quantitativamente baixos teores destes elementos. Os resultados das análises encontram-se no Anexo B.

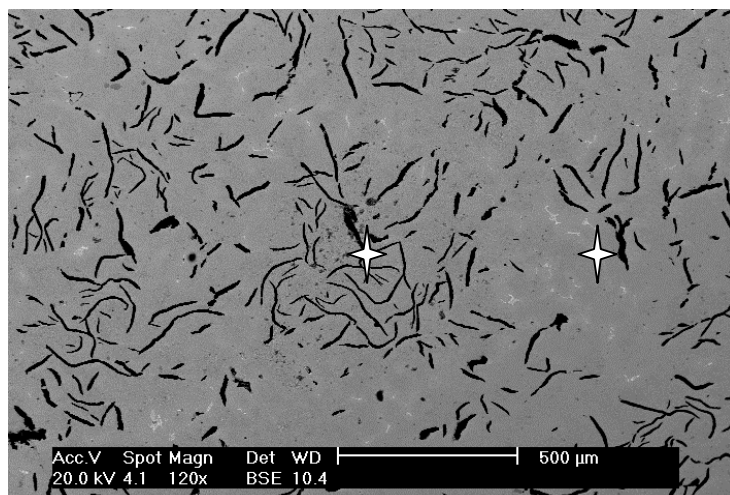


Figura 92. Locais de microanálise – região central e contorno da célula eutética Ampliação 120x.

4 RESULTADOS

4.1 – ANÁLISE QUÍMICA DAS LIGAS E TEMPERATURA DE VAZAMENTO.

A tabela 12 apresenta os resultados das análises químicas das ligas fundidas.

Tabela 12 - Resultados de análises químicas das ligas fundidas.

| Liga | CE % | C % | Si % | Mn % | P % | S % | Cu % | Sn % | Cr % | Mo % |
|------|---------|--------|---------|---------|--------|--------|---------|---------|-------------|-------------|
| 01 | 4,06 | 3,42 | 1,90 | 0,46 | 0,03 | 0,14 | 0,76 | 0,10 | 0,03 | 0,00 |
| 02 | 4,12 | 3,38 | 2,18 | 0,46 | 0,03 | 0,13 | 0,77 | 0,10 | 0,03 | 0,00 |
| 03 | 4,11 | 3,38 | 2,16 | 0,46 | 0,04 | 0,13 | 0,77 | 0,10 | 0,15 | 0,00 |
| 04 | 4,15 | 3,42 | 2,16 | 0,45 | 0,04 | 0,13 | 0,77 | 0,10 | 0,04 | 0,18 |
| 05 | 4,17 | 3,42 | 2,20 | 0,45 | 0,04 | 0,13 | 0,77 | 0,10 | 0,20 | 0,18 |
| 06 | 4,12 | 3,40 | 2,11 | 0,44 | 0,04 | 0,14 | 0,76 | 0,10 | 0,31 | 0,31 |
| 07 | 4,03 | 3,39 | 1,89 | 0,44 | 0,04 | 0,14 | 0,76 | 0,10 | 0,52 | 0,52 |
| 08 | 4,15 | 3,39 | 2,25 | 0,44 | 0,04 | 0,13 | 0,76 | 0,10 | 0,52 | 0,52 |

As ligas com menor teor de inoculação apresentaram menor teor de silício e, portanto menor carbono equivalente. O rendimento do cromo adicionado na panela foi menor do que o esperado, gerando teores de cromo na liga abaixo da faixa mínima pré-estabelecida. O estanho também se apresentou abaixo da faixa pré-estabelecida em todas as ligas

A tabela 13 apresenta os resultados da temperatura de vazamento dos corpos de prova.

Tabela 13 - Temperatura de vazamento dos corpos de prova fundidos.

| Liga | Temperatura de vazamento °C |
|------|-----------------------------|
| 01 | 1380 |
| 02 | 1400 |
| 03 | 1380 |
| 04 | 1350 |
| 05 | 1400 |
| 06 | 1400 |
| 07 | 1395 |
| 08 | 1385 |

A liga 4 foi vazada com temperatura inferior à faixa mínima estabelecida.

4.2 – RESULTADOS DE SIMULAÇÃO.

Nas simulações realizadas observou-se que adições de cromo e molibdênio apresentaram maior tendência à formação de rechupes primários e maior quantidade de austenita pró-eutética, conforme mostram as figuras 93 e 94.

As simulações foram realizadas utilizando os resultados de composição química da tabela 12 e resultados de temperaturas de vazamento da tabela 13.

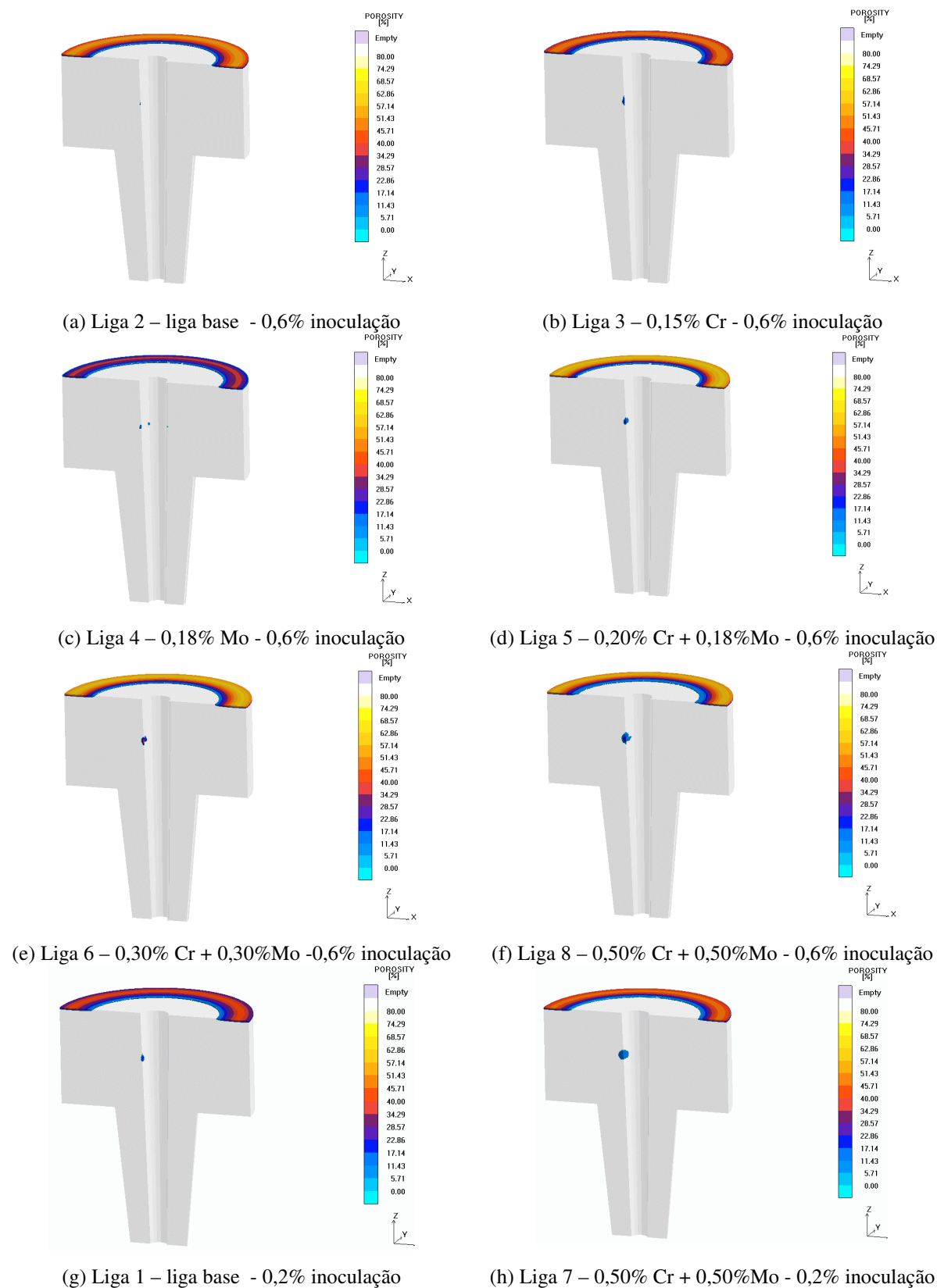


Figura 93. Resultado de simulação - previsão de porosidades para ligas fundidas. (a) – (f) Ligas com 0,6% de inoculação. (g) – (h) Ligas com 0,2% de inoculação.

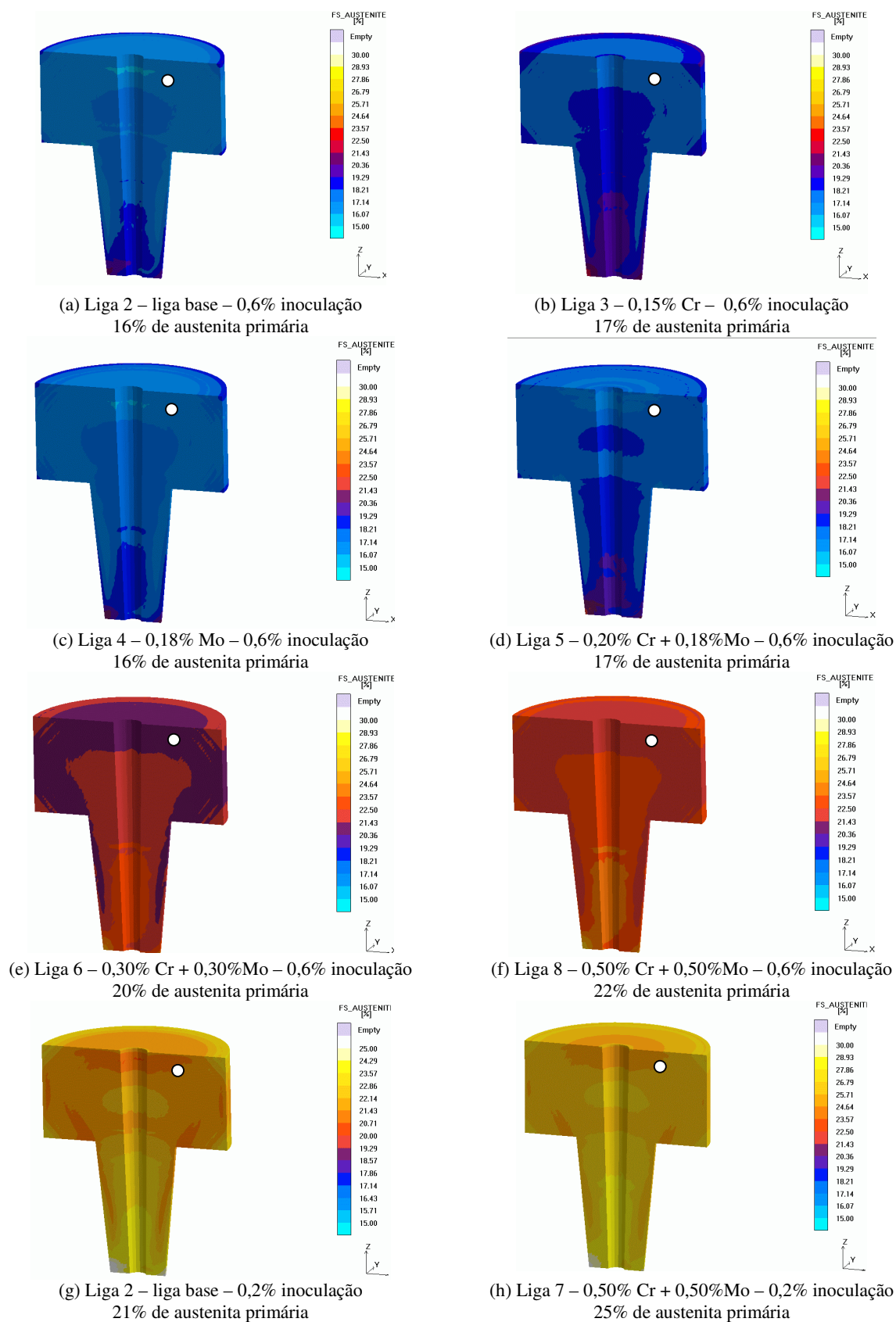


Figura 94. Resultado de simulação - previsão porcentagem de austenita (a) – (f) Ligas com 0,6% de inoculação. (g) – (h) Ligas com 0,2% de inoculação. O ponto branco indica o local de comparação entre os resultados.

A figura 95 apresenta o gráfico com as curvas de resfriamento simuladas, a partir da simulação de solidificação do copinho de análise térmica.

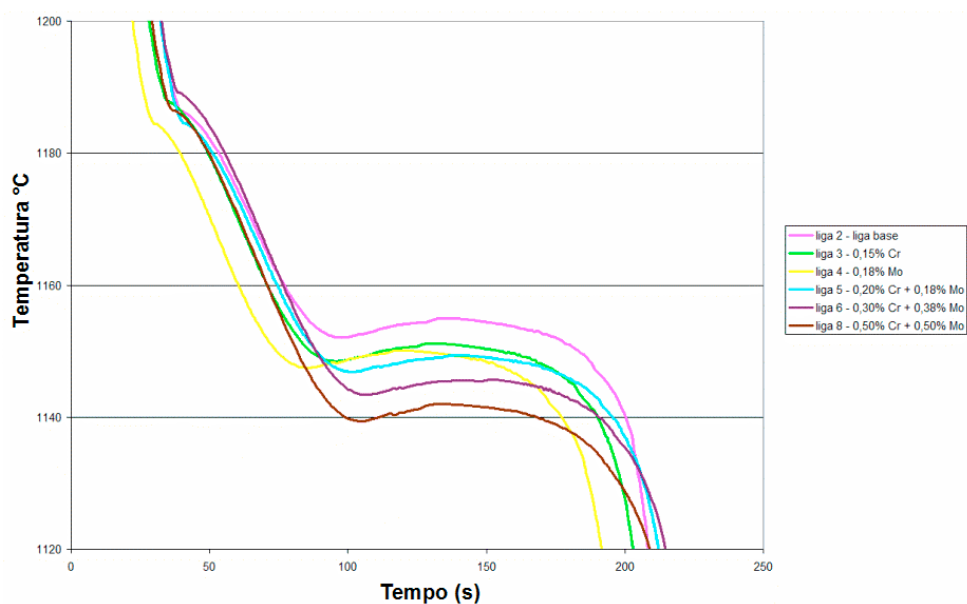


Figura 95. Curvas de resfriamento simuladas para as ligas fundidas com inoculação 0,6% FeSi75.

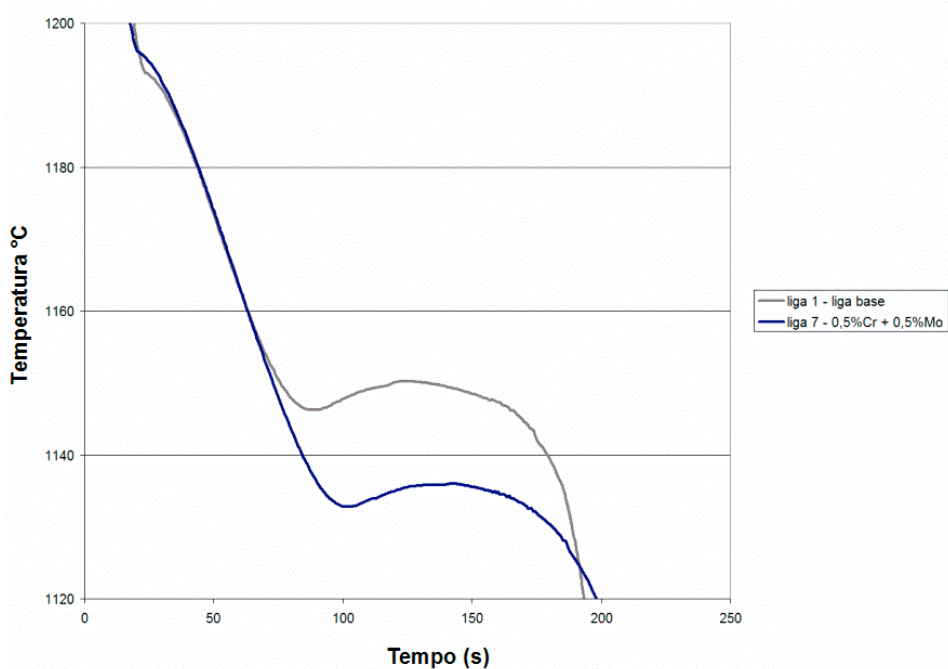
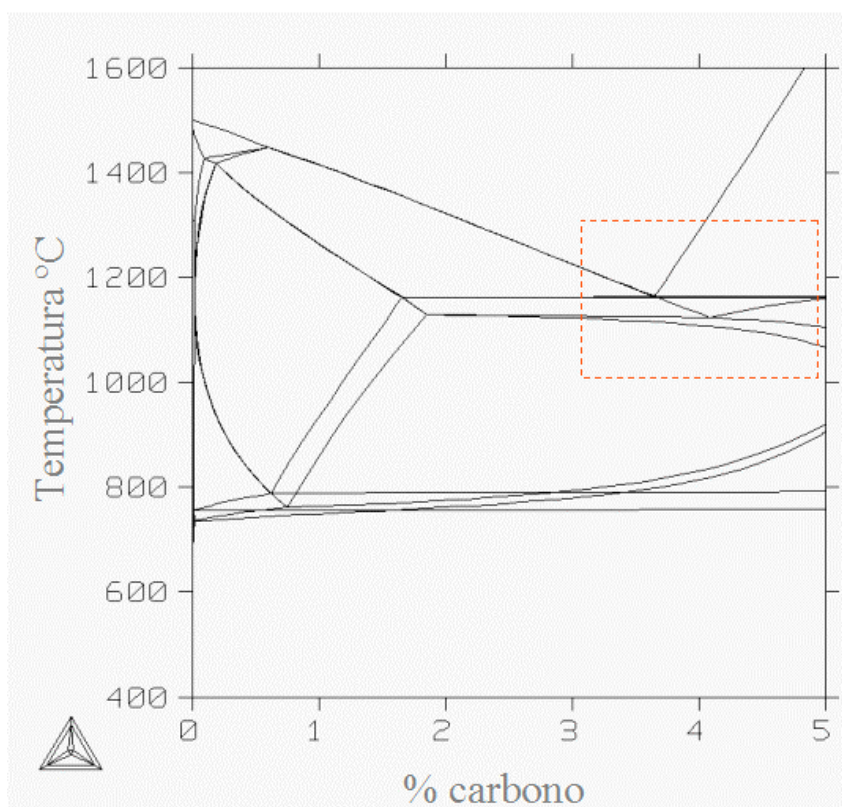


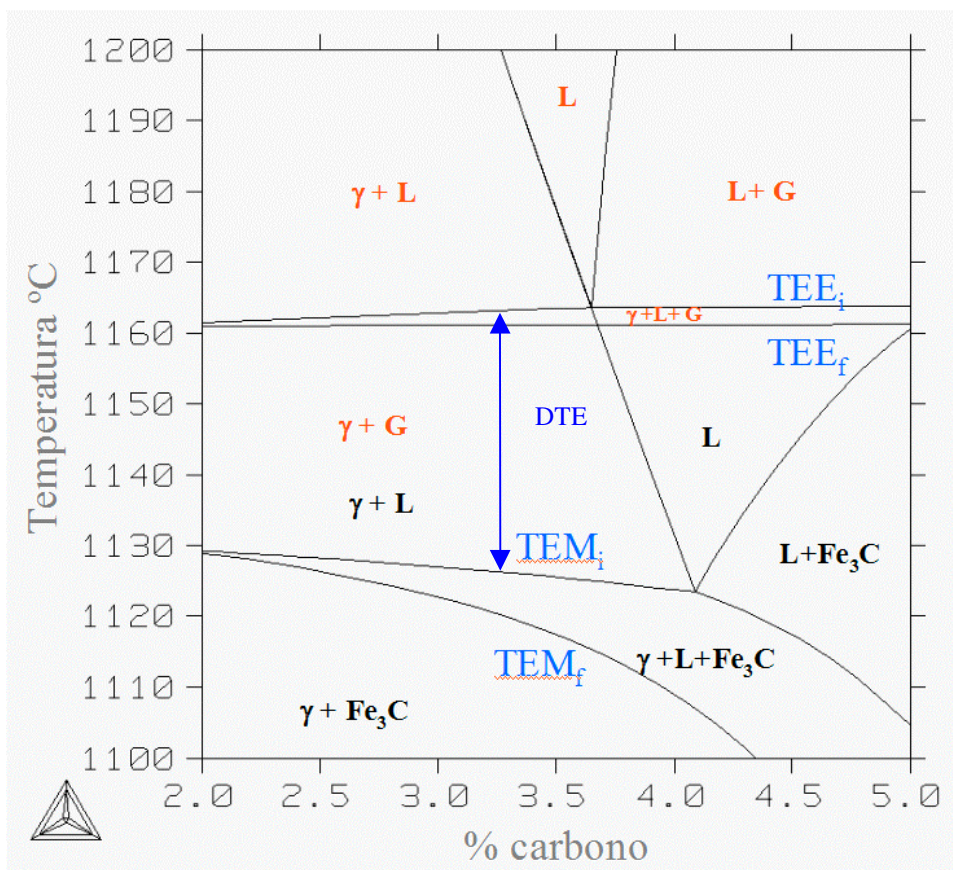
Figura 96. Curvas de resfriamento simuladas para as ligas fundidas com inoculação 0,2% FeSi75.

4.3 – TEMPERATURA EUTÉTICA DOS SISTEMAS DE EQUILÍBRIO.

As figuras 97 (a) e (b) apresentam isopleetas calculadas para os sistemas de equilíbrio estável e metaestável com a composição química da liga 2. Observa-se na figura 97 (b) a ampliação da região eutética do equilíbrio estável e metaestável, do diagrama Fe-C-Mn-Si. As fases escritas em vermelho são formadas quando a solidificação segue o diagrama estável e as fases escritas em preto são formadas quando a solidificação segue o diagrama metaestável. As temperaturas de início de solidificação eutética estável (TEE_i), final de solidificação eutética estável (TEE_f), início de solidificação eutética metaestável ($TEMi$), final de solidificação eutética metaestável (TEM_f) e intervalo entre as temperaturas TEE_i e $TEMi$ (DTE), também estão representadas na figura 99 (b).



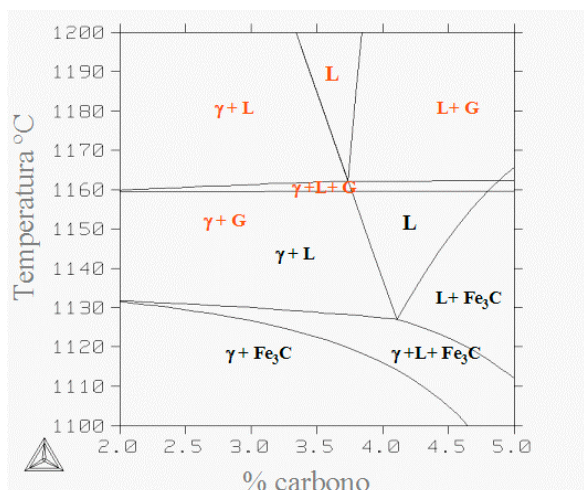
(a) – Isopleta Fe-C-Mn-Si – liga 2



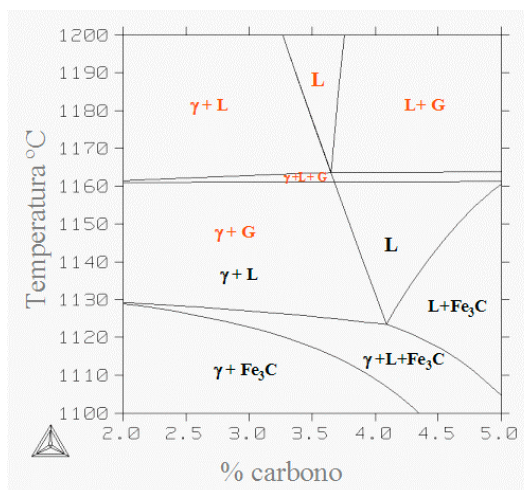
(b) – Ampliação da região eutética - Isopleta Fe-C-Mn-Si – liga 2

Figura 97. (a). Isopleta do diagrama Fe-C-Mn-Si estável e metaestável calculadas com a composição química da liga 02. (b) Ampliação da região eutética indicada na figura (a).

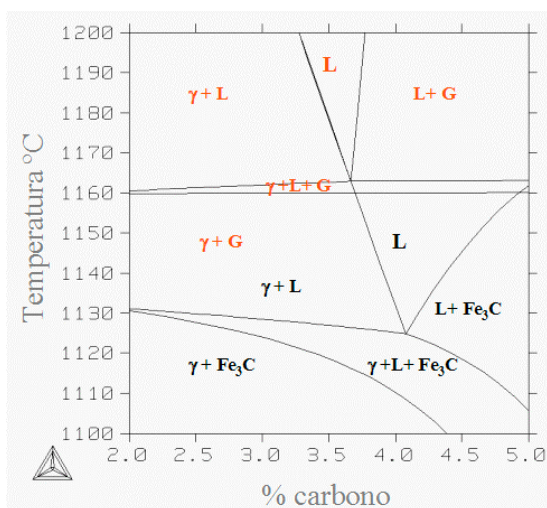
As figuras 98 (a) – (h) apresentam a ampliação da região do eutética do equilíbrio estável e metaestável para composição das ligas 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8. Os resultados das temperaturas eutéticas de equilíbrio apresentam-se na tabela 14.



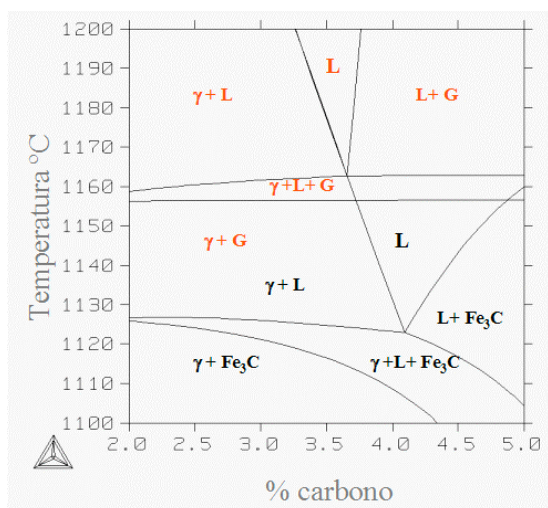
(a) – Isopleta diagrama Fe-C-Mn-Si – liga 1



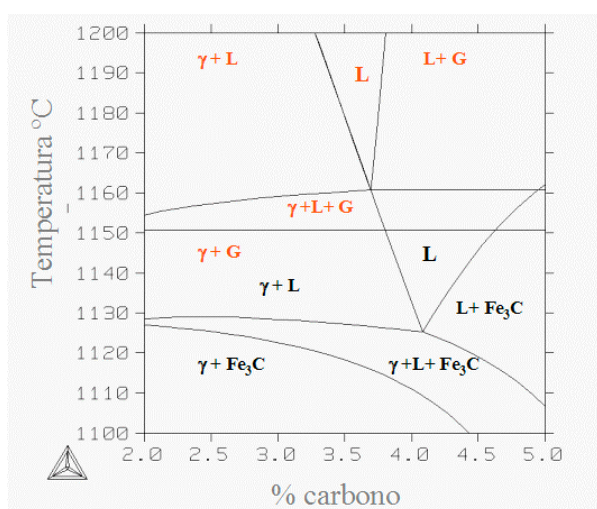
(b) – Isopleta diagrama Fe-C-Mn-Si – liga 2



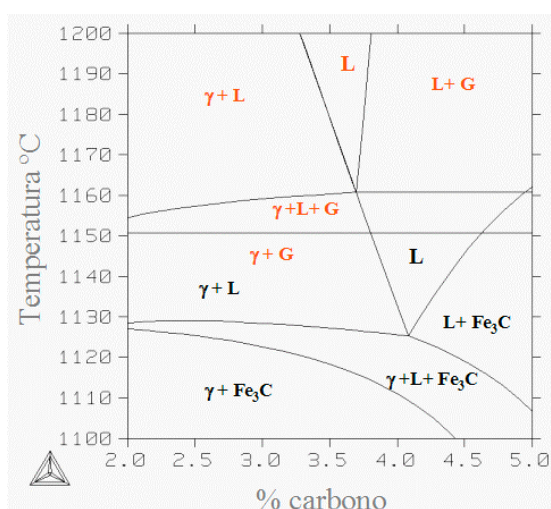
(c) – Isopleta diagrama Fe-C-Mn-Si-Cr – liga 3



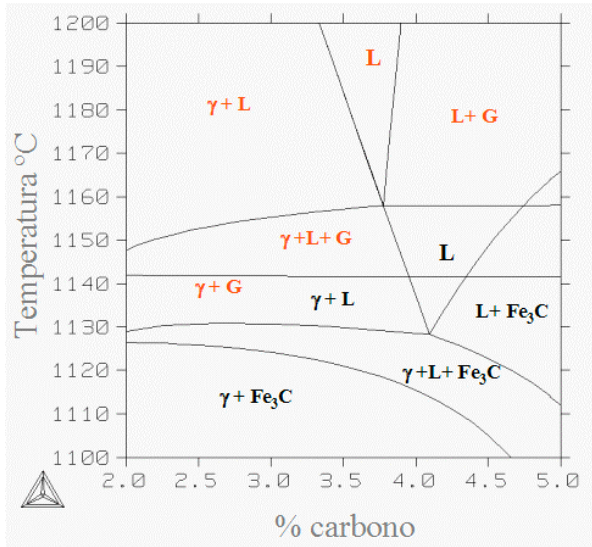
(d) – Isopleta diagrama Fe-C-Mn-Si-Mo – liga 4



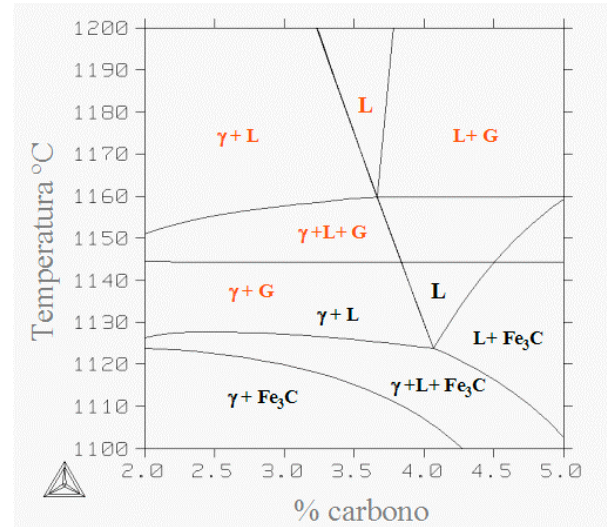
(e) – Isopleta diagrama Fe-C-Mn-Si-Cr-Mo – liga 5



(f) – Isopleta diagrama Fe-C-Mn-Si-Cr-Mo – liga 6



(g) – Isopleta diagrama Fe-C-Mn-Si-Cr-Mo – liga 7



(h) – Isopleta diagrama Fe-C-Mn-Si-Cr-Mo – liga 8

Figura 98. Isopletas da região eutética dos diagramas estável e metaestável calculadas com a composição química das ligas fundidas. (a) liga 1. (b) liga 2. (c) liga 3. (d) liga 4. (e) liga 5, (f) liga 6, (g) liga 7. (h) liga 8.

Tabela 14 – Resultados dos cálculos das temperaturas e composição eutética de equilíbrio para ligas com inoculação de 0,6% e 0,2% FeSi75.

| | Liga | TEE _i (°C) | TEE _f (°C) | Intervalo entre TEE _i e TEE _f (°C) | Composição eutética estável (%C) | TEM _i (°C) | TEM _f (°C) | Intervalo entre TEM _i e TEM _f (°C) | Composição eutética metaestável (%C) | DTE (°C) |
|--------------------|------|--------------------------|--------------------------|---|---|--------------------------|--------------------------|--|---|-------------|
| 0,6% inoculação | 02 | 1164 | 1161 | 3 | 3,65 | 1124 | 1107 | 17 | 4,08 | 40 |
| | 03 | 1163 | 1160 | 3 | 3,66 | 1125 | 1108 | 17 | 4,07 | 38 |
| | 04 | 1163 | 1156 | 7 | 3,65 | 1123 | 1106 | 17 | 4,08 | 40 |
| | 05 | 1162 | 1155 | 7 | 3,65 | 1124 | 1107 | 17 | 4,07 | 38 |
| | 06 | 1161 | 1151 | 10 | 3,69 | 1125 | 1109 | 16 | 4,08 | 36 |
| | 08 | 1160 | 1144 | 16 | 3,67 | 1125 | 1107 | 18 | 4,06 | 35 |
| 0,2% inoculação | 01 | 1162 | 1160 | 2 | 3,73 | 1127 | 1114 | 13 | 4,10 | 35 |
| | 07 | 1158 | 1141 | 17 | 3,77 | 1128 | 1114 | 14 | 4,09 | 30 |

4.4 – ANÁLISE TÉRMICA:

Observa-se na figura 99 as curvas de análise térmica das ligas com inoculação de 0,6% FeSi75.

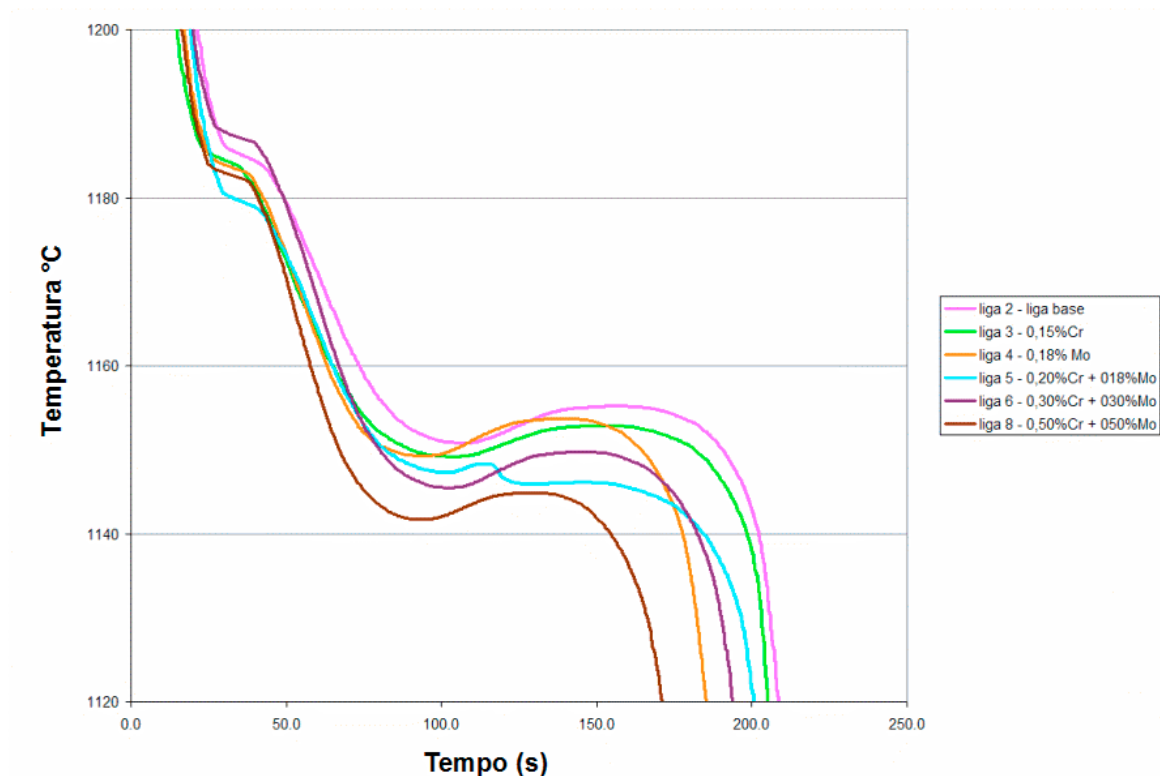


Figura 99. Curvas de análise térmica das ligas fundidas com inoculação 0,6% FeSi75.

O termopar falhou na medição da curva de resfriamento da liga 5, portanto, não foi possível medir os parâmetros de análise térmica.

As figuras 100 e 101 apresentam, respectivamente, as curvas de análise térmica da liga 2 (liga base – 0,6% inoculação) com a liga 8 (0,5%Cr +0,5%Mo – 0,6% inoculação) e da liga 1 (liga base – 0,2% inoculação) com a liga 7 (0,5%Cr +0,5%Mo – 0,2% inoculação), mostrando as temperaturas de equilíbrio para o eutético estável (TEE_i) e os valores de superresfriamento (SN).

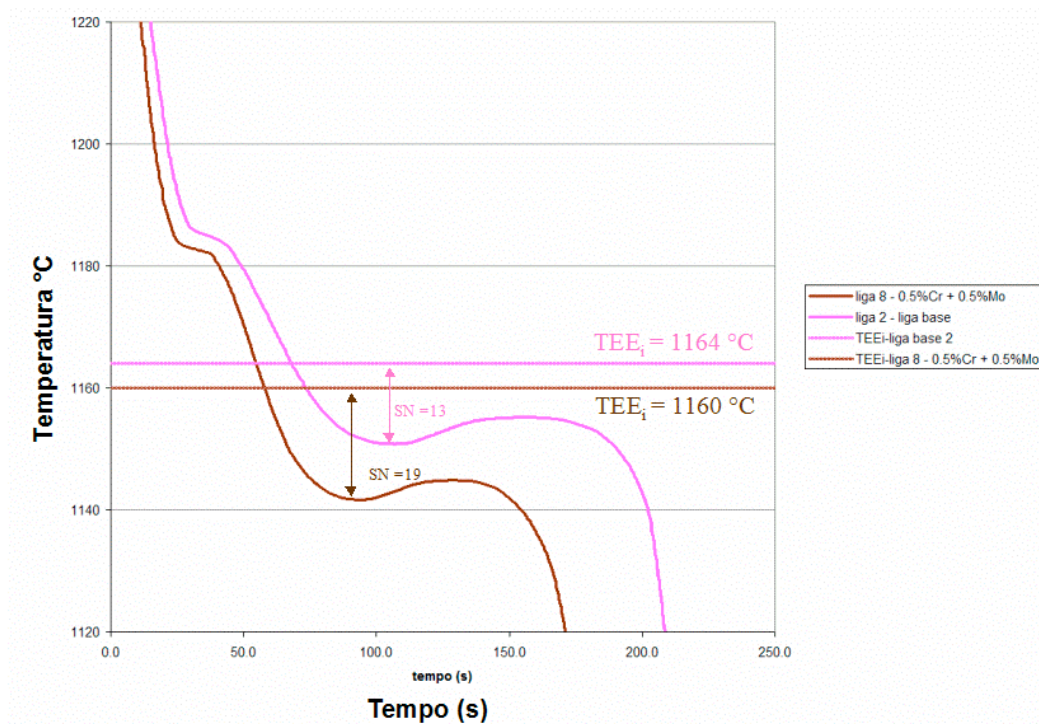


Figura 100 - Curvas de análise térmica, temperaturas de equilíbrio TEE_i e valores de superresfriamento (SN) das ligas 2 e 8 (inoculação 0,6% FeSi75).

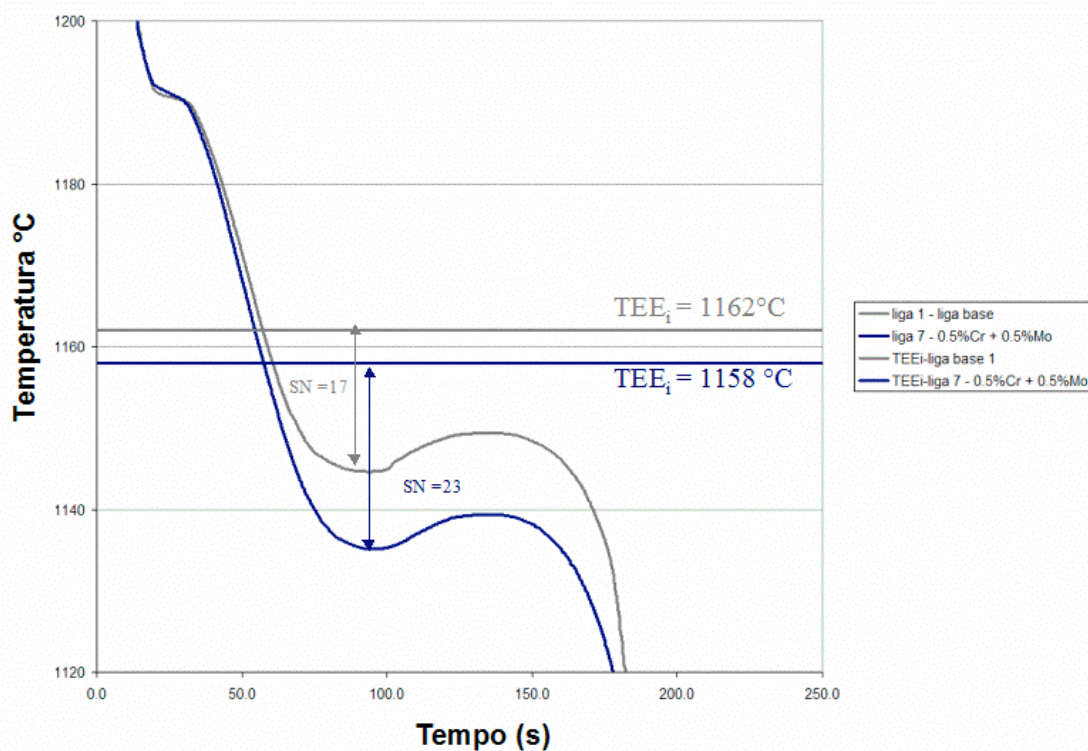


Figura 101 - Curvas de análise térmica, temperaturas de equilíbrio TEE_i e valores de superresfriamento (SN) das ligas 1 e 7 (inoculação 0,2% FeSi75).

Os resultados dos parâmetros analisados das curvas de resfriamento apresentam-se nas tabelas 15 e 16 abaixo:

Tabela 15 – Parâmetros das curvas de análise térmica, para ligas com inoculação de 0,6% e 0,2% FeSi75.

| | Liga | TAL (°C) | TEEi (°C) | TEMi (°C) | TE (°C) | TSE (°C) | TRE (°C) | SN (°C) | ΔT (°C) | dT/dt máx. (°C/s) | TFS (°C) | I (°C) |
|-----------------|------|-------------|--------------|--------------|------------|-------------|-------------|------------|------------|-------------------------|-------------|-----------|
| Inoculação 0,6% | 02 | 1185 | 1164 | 1124 | 1167 | 1151 | 1155 | 13 | 4 | 0,16 | 1114 | 34 |
| | 03 | 1185 | 1163 | 1125 | 1166 | 1149 | 1152 | 14 | 4 | 0,14 | 1115 | 36 |
| | 04 | 1184 | 1163 | 1123 | 1165 | 1149 | 1153 | 14 | 5 | 0,19 | 1112 | 35 |
| | 05 | 1180 | 1162 | 1124 | 1164 | 1147 | * | * | * | * | * | * |
| | 06 | 1187 | 1161 | 1125 | 1164 | 1145 | 1150 | 16 | 5 | 0,17 | 1103 | 42 |
| | 08 | 1184 | 1160 | 1125 | 1159 | 1141 | 1145 | 19 | 4 | 0,15 | 1102 | 43 |
| Inoculação 0,2% | 01 | 1191 | 1162 | 1127 | 1165 | 1145 | 1149 | 17 | 4 | 0,23 | 1106 | 37 |
| | 07 | 1192 | 1158 | 1128 | 1158 | 1135 | 1139 | 23 | 4 | 0,20 | 1096 | 52 |

*falha no termopar

Tabela 16 – Parâmetros de tempo analisados das curvas de análise térmica, para ligas com inoculação de 0,6% e 0,2% FeSi75.

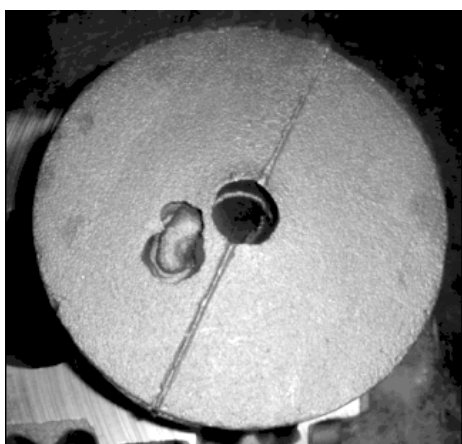
| | Liga | t _t (s) | t _e (s) | t _{al} (s) |
|-----------------|------|-----------------------|-----------------------|------------------------|
| Inoculação 0,6% | 02 | 179,5 | 102,5 | 77 |
| | 03 | 180,5 | 100,5 | 80 |
| | 04 | 162 | 92 | 70 |
| | 05 | * | * | * |
| | 06 | 165,5 | 90,5 | 75 |
| | 08 | 151,5 | 81,5 | 70 |
| Inoculação 0,2% | 01 | 185 | 90 | 75 |
| | 07 | 184,5 | 88 | 77 |

*falha no termopar

4.5 – AVALIAÇÃO DOS RECHUPES:

4.5.1 – Avaliação dos rechupes primários – depressões.

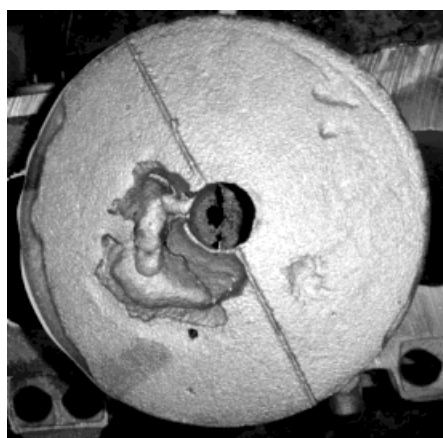
Os corpos de prova apresentaram depressões em todas as ligas, conforme mostra a figura 102.



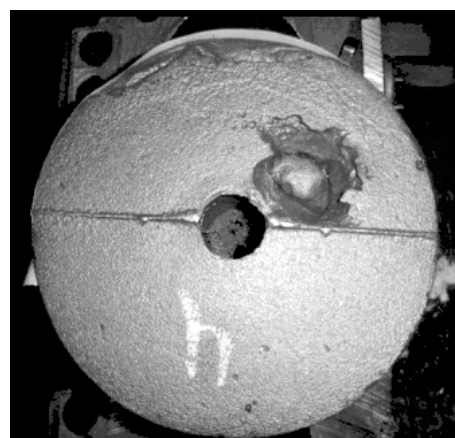
(a) Depressão liga 1- liga base
0,2% inoculação



(b) Depressão liga 2- liga base
0,6% inoculação



(c) Depressão liga 3- 0,15% Cr
0,6% inoculação



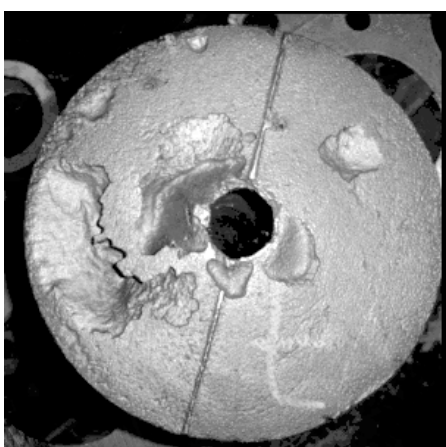
(d) Depressão liga 4- 0,18% Mo
0,6% inoculação



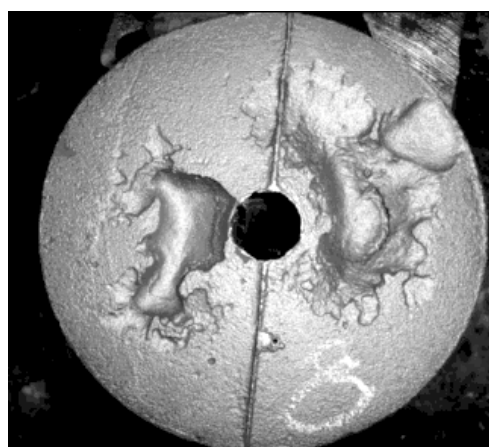
(e) Depressão liga 5- 0,20% Cr + 0,18% Mo
0,6% inoculação



(f) Depressão liga 6- 0,30% Cr+ 0,3% Mo
0,6% inoculação



(g) Depressão liga 7- 0,50% Cr + 0,50% Mo
0,2% inoculação



(h) Depressão liga 8- 0,50% Cr+ 0,5% Mo
0,6% inoculação

Figura 102. (a) – (h) Depressões dos corpos de prova fundidos de cada liga.

Os valores obtidos para os volumes das depressões estão representados nas figuras 103 e 104. Os desvios superior e inferior dos resultados medidos estão representados no anexo A.

Através dos cortes verticais efetuados nos corpos de prova, conforme mostra a figura 89, foi verificado a inexistência de rechupes abaixo das depressões.

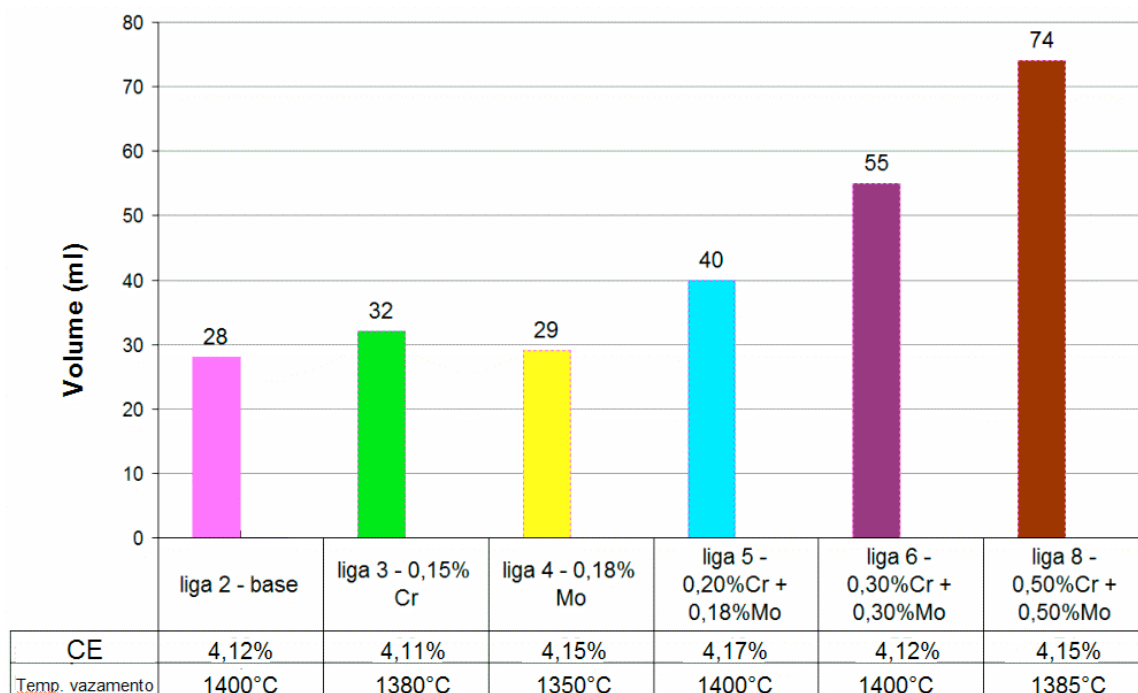


Figura 103. Volume das depressões, valores de carbono equivalente (CE) e temperatura de vazamento das ligas com inoculação de 0,6% FeSi75.

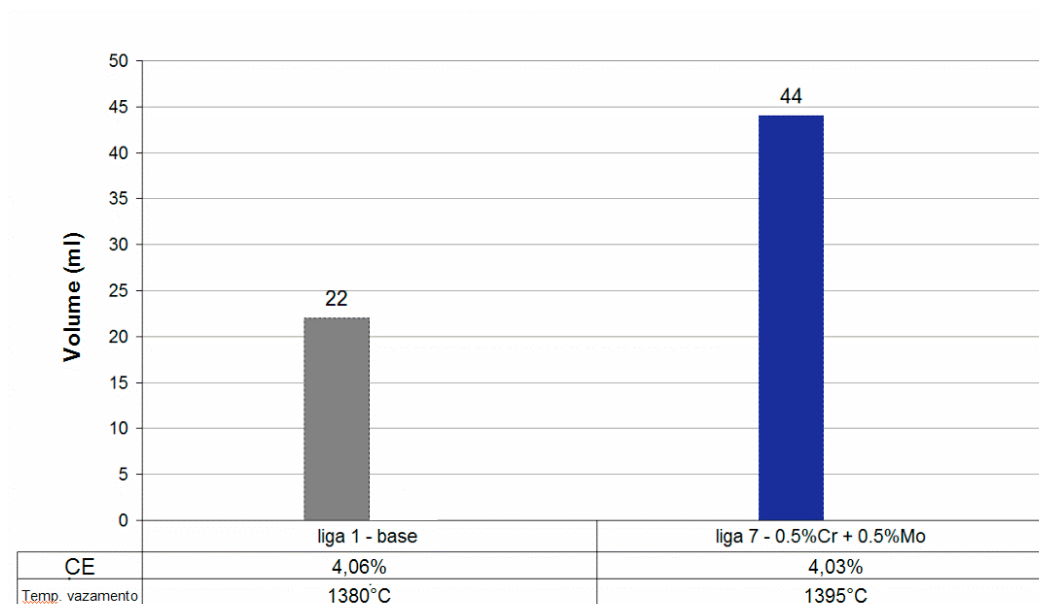
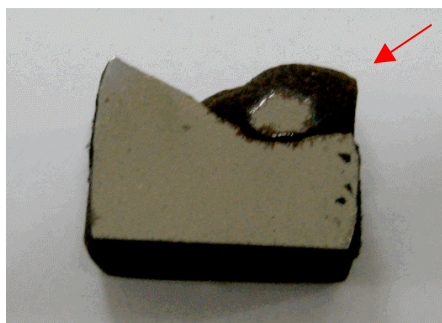
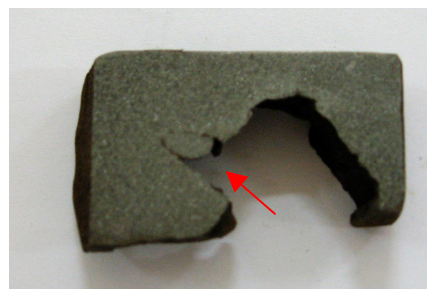


Figura 104. Volume das depressões, valores de carbono equivalente (CE) e temperatura de vazamento das ligas com inoculação de 0,2% FeSi75.

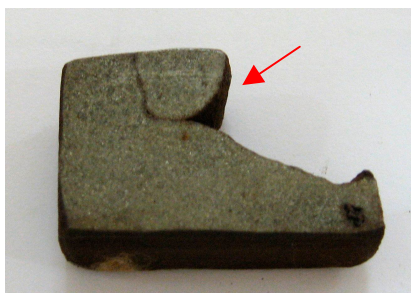
As ligas de 1 – 6 apresentaram gotas de exudação nas depressões em pelo menos um dos três corpos de prova fundidos, como mostram as figuras 105 (a) - (g). As ligas 7 e 8 não apresentaram exudação em nenhum corpo de prova fundido e apresentaram rechupes junto ao macho, conforme mostram as figuras 106 (a) – (d).



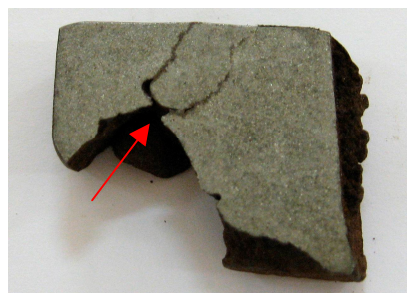
(a) Gota de exudação liga 2 – liga base
0,6% inoculação



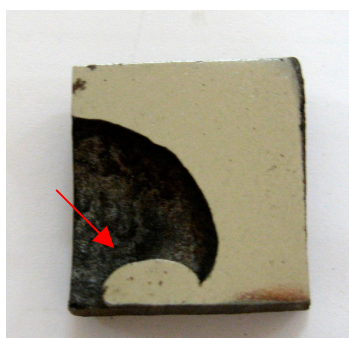
(b) Gota de exudação liga 3 – 0,15% Cr
0,6% inoculação



(c) Gota de exudação liga 4 – 0,18% Mo
0,6% inoculação



(d) Gota de exudação liga 5 –
0,20% Cr + 0,18% Mo
0,6% inoculação



(e) Gota de exudação liga 6 –
0,30% Cr + 0,30% Mo
0,6% inoculação



(f) Depressão sem gota de exudação liga 7 –
0,50% Cr + 0,50% Mo
0,2% inoculação



(g) Depressão sem gota de exudação liga 8 –
0,50% Cr + 0,50% Mo
0,6% inoculação

Figura 105. (a) - (e) Gotas de exudação presentes em amostras extraídas da região de depressão – ligas 2,3,4,5 e 6. (f) – (g). Amostras extraídas da região de depressão das ligas 7 e 8, as quais não aprearam gotas de exudação em nenhum dos corpos de prova fundidos.

A aparência da figura 107 (d) não se apresenta típica de uma gota de exudação, a sua forma lembra o formato de trincas. No entanto, trata-se de fato de exudação, pois a microestrutura da forma e distribuição da grafita na região exudada são diferentes das observadas no restante do material, conforme mostra a figura 150.



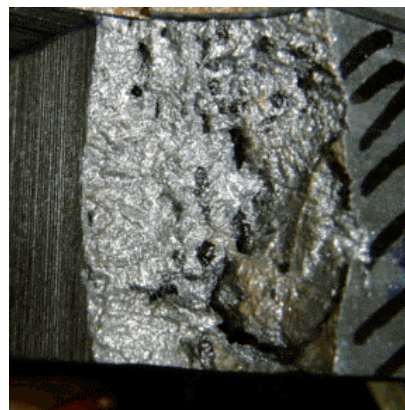
(a) Rechupe liga 7 –0,50% Cr + 0,50% Mo
0,2% inoculação



(c) Rechupe liga 8- 0,50% Cr+ 0,5% Mo
0,6% inoculação



(c) Rechupe liga 7 – 0,50% Cr + 0,50% Mo
0,2% inoculação

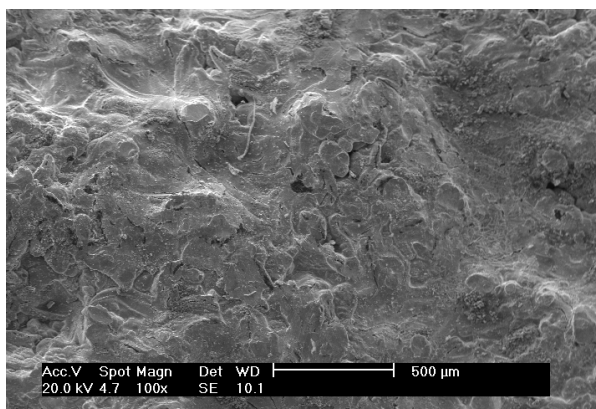


(d) Rechupe liga 8 - 0,50% Cr + 0,5% Mo
0,6% inoculação

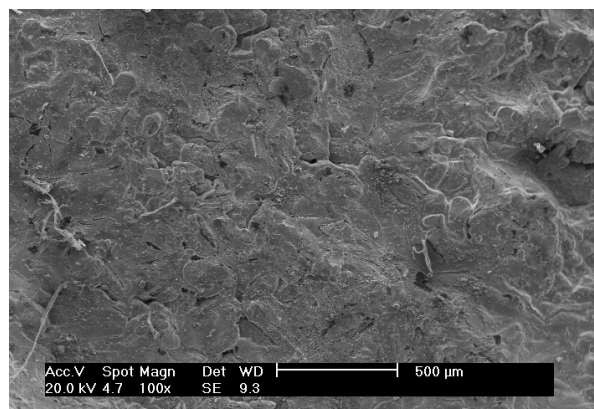
Figura 106. (a) e (c) Rechupe junto ao macho na liga 7 e (b) e (d) rechupe junto ao macho na liga 8.

O volume dos rechupes junto aos machos não foram medidos. Observa-se que o rechupe no corpo de prova da liga 7 apresenta-se liso e na liga 8 apresenta-se mais rugoso.

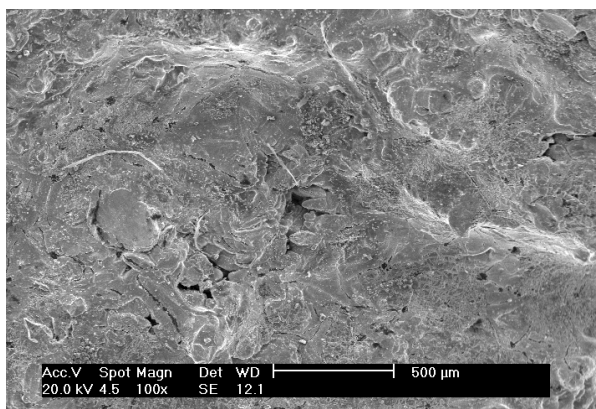
As figuras 107, 108, 109 apresentam a observação detalhada da superfície dos rechupes junto aos machos das ligas 7 e 8.



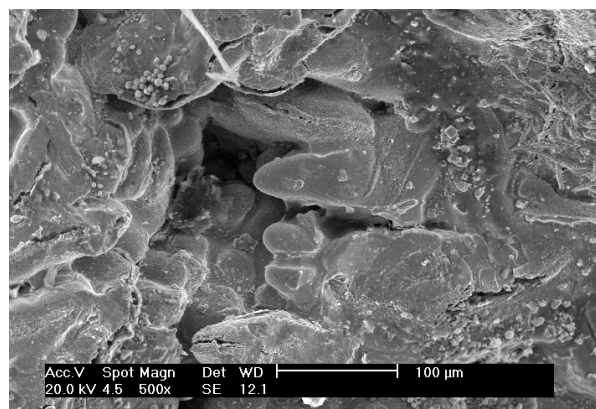
(a) Região lisa do rechupe – aumento 100x



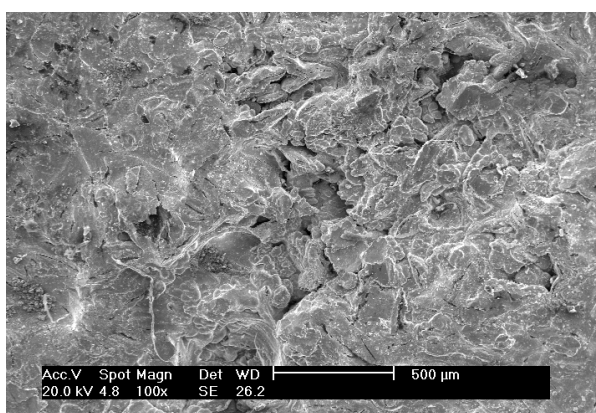
(b) Região lisa do rechupe – aumento 100x



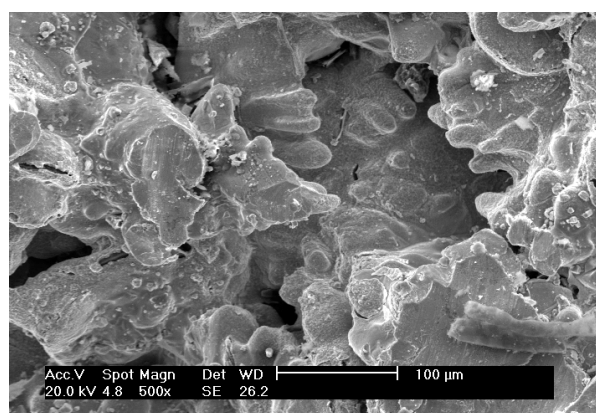
(c) Região lisa, apresentando pequenas regiões rugosas de poros pouco profundos – aumento 100x



(d) Ampliação da região rugosa, mostrando a presença de dendritas – aumento 500x

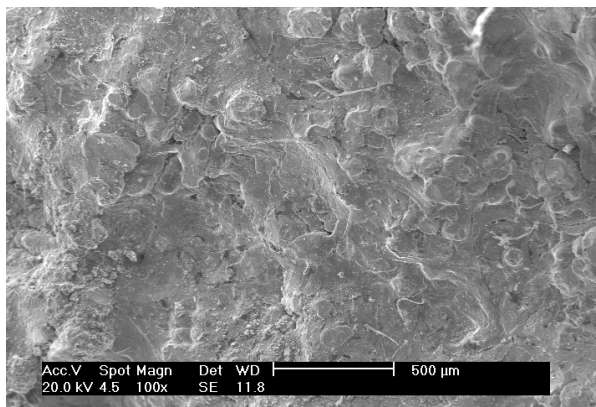


(e) Regiões rugosas, com poros pouco profundos - aumento 100x

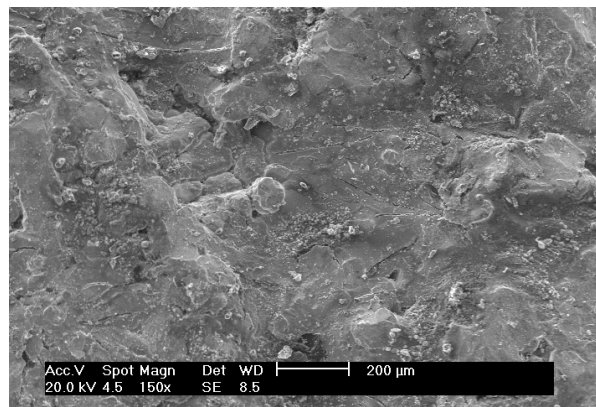


(f) Ampliação da região rugosa, mostrando a presença de dendritas – aumento 500x

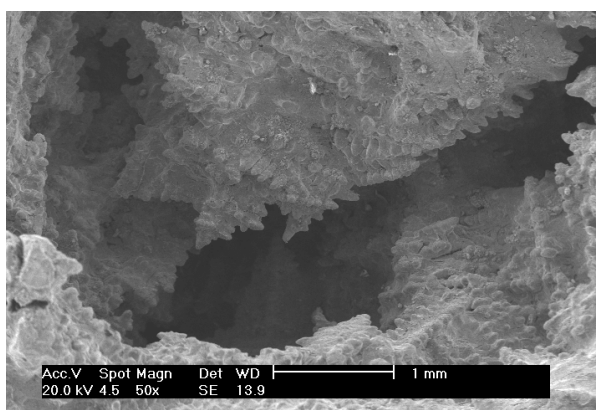
Figura 107. Aspecto detalhado da superfície do rechupe junto ao macho na liga 7 (0,5%Cr +0,5%Mo – 0,2% inoculação) observado em microscópio eletrônico de varredura. (a) e (b). Aspecto liso do rechupe. (c) e (e) Regiões lisas e rugosas, apresentando aspecto dendrítico. (d) e (f) Ampliações das regiões rugosas, evidenciando a presença de dendritas.



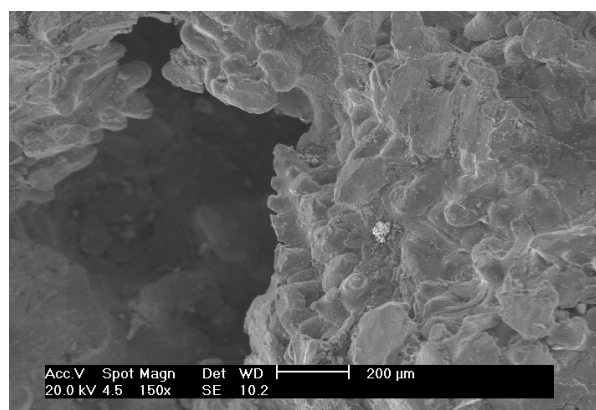
(a) Região lisa do rechupe – aumento 100x



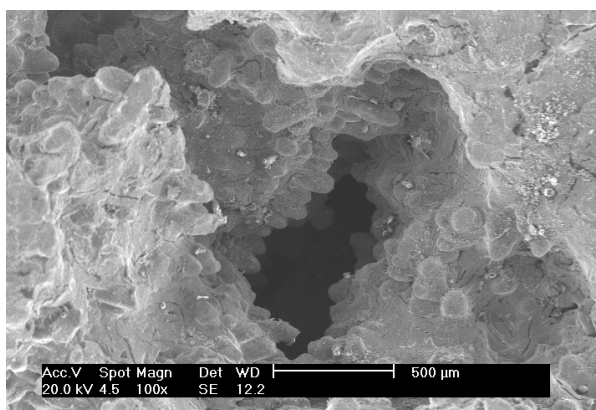
(b) Região lisa do rechupe – aumento 100x



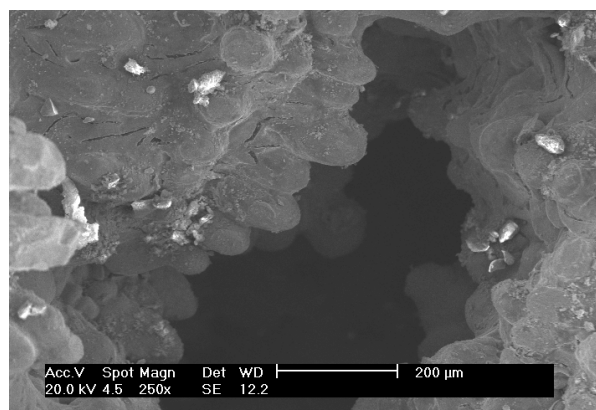
(c) Região rugosa, mostrando a presença de dendritas e poros mais profundos – aumento 50x



(d) Ampliação da região rugosa, mostrando a presença de dendritas – aumento 150

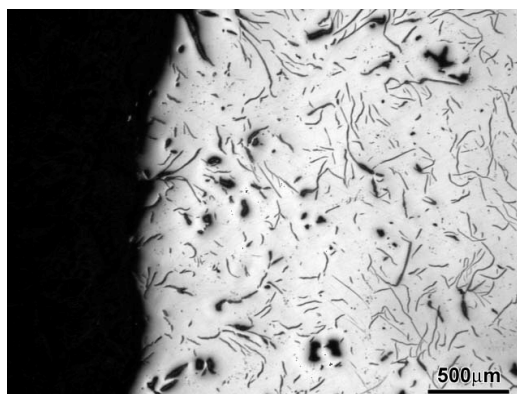


(e) Região rugosa, mostrando a presença de dendritas e poros mais profundos – aumento 100x

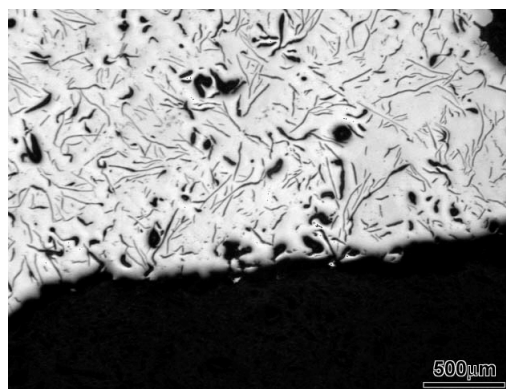


(f) Ampliação da região rugosa, mostrando a presença de dendritas e presença de lamelas no corpo das dendritas – aumento 250x

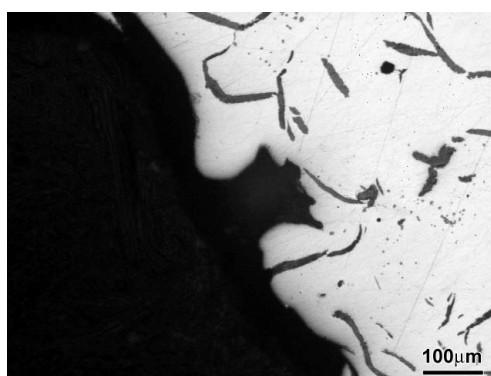
Figura 108. Aspecto detalhado da superfície do rechupe junto ao macho na liga 8 (0,5%Cr +0,5%Mo – 0,6% inoculação). (a) e (b) Aspecto liso do rechupe. (c) e (e) Regiões rugosas, apresentando aspecto dendrítico e poros profundos. (d) e (f) Ampliações das regiões rugosas, evidenciando a presença de dendritas e lamelas de grafita.



(a) Região lisa do rechupe liga 7 – aumento 25x



(b) Região lisa do rechupe liga 8 – aumento 25x



(c) Região rugosa do rechupe liga 7 – aumento 100x



(d) Região rugosa do rechupe liga 7 – aumento 100x



(e) Região rugosa do rechupe liga 7 – aumento 25x

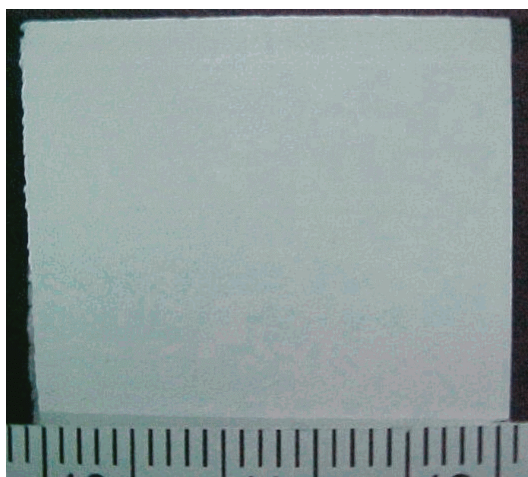


(f) Região rugosa do rechupe liga 7 – aumento 100x

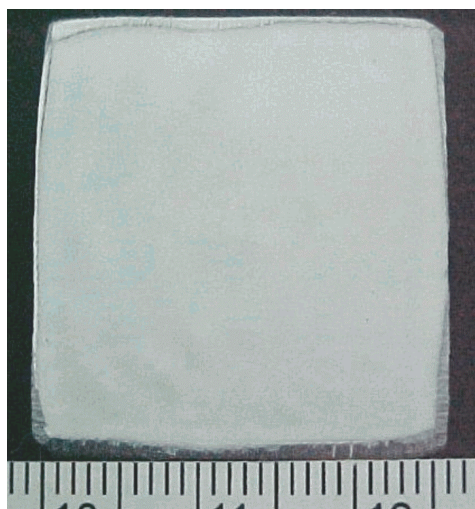
Figura 109. Aspecto detalhado da superfície dos rechupes junto ao macho na liga 7 (0,5%Cr +0,5%Mo – 0,2% inoculação) e na liga 8 (0,5%Cr +0,5%Mo – 0,6% inoculação) observados em microscópio ótico. (a) Aspecto liso do rechupe na liga 7. (b) Aspecto liso do rechupe na liga 8. (c) e (d) Regiões rugosas, apresentando aspecto dendrítico – liga 7. (e) e (f) Regiões rugosas, apresentando aspecto dendrítico – liga 8.

4.5.2 – Avaliação rechupes secundários – microrechupes.

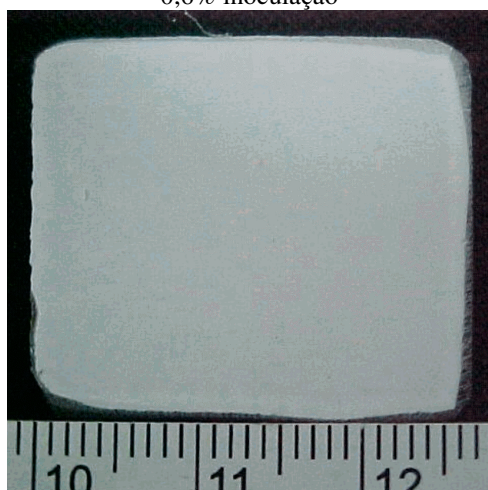
A figura 110 (a) – (g) mostra as macrografias das amostras extraídas na região C, revelando a presença de microrechupes, através do ensaio de líquidos penetrantes.



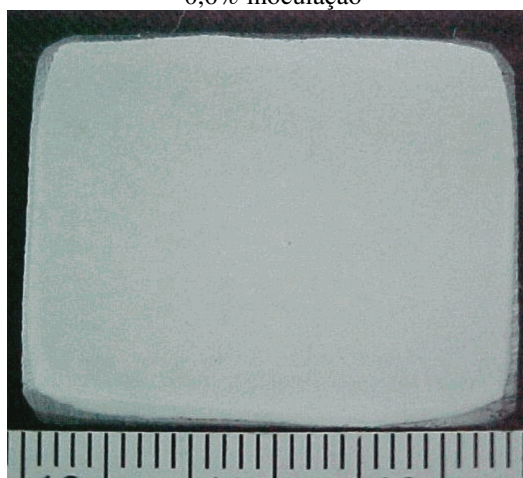
(a) lig 2 - liga base
0,6% inoculação



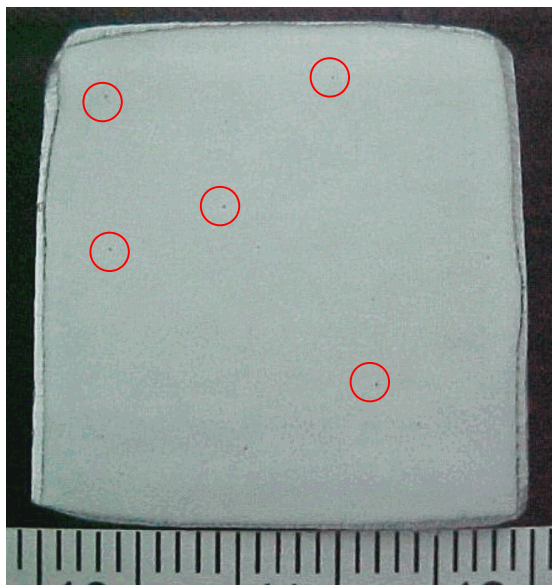
(b) lig 3 - 0,15% Cr
0,6% inoculação



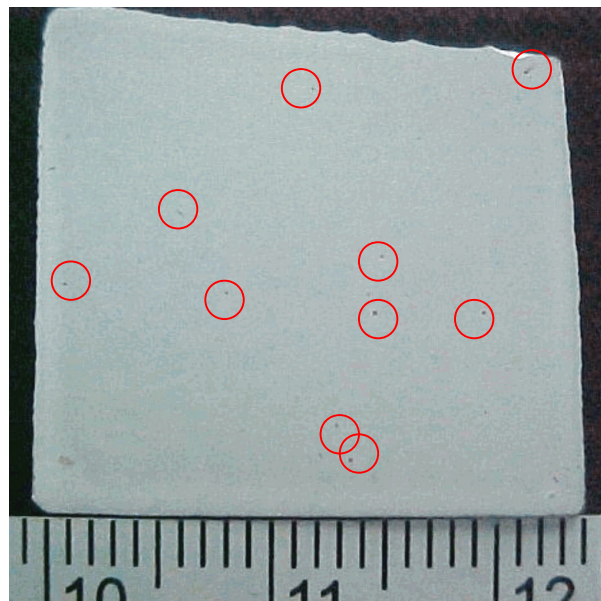
(c) lig 4 - 0,20% Mo
0,6% inoculação



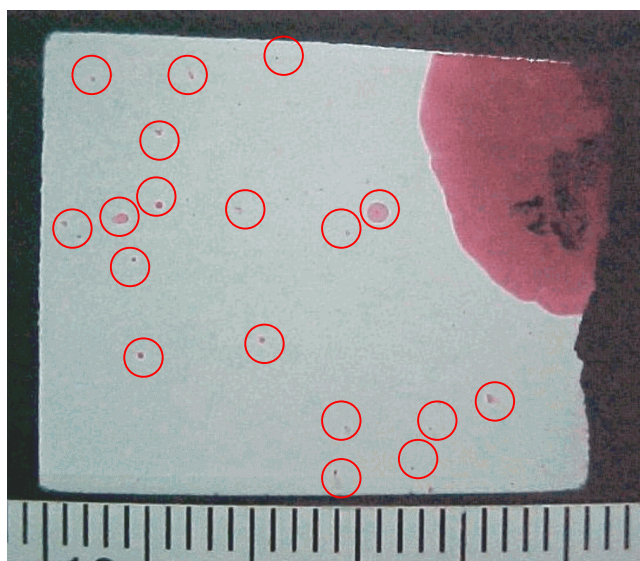
(d) lig 5 - 0,20% Mo + 0,20% Cr
0,6% inoculação



(e) liga 6- 0,30% Mo + 0,30% Cr
0,6% inoculação



(f) liga 7- 0,50% Mo + 0,50% Cr
0,2% inoculação



(g) liga 8 - 0,50% Mo + 0,50% Cr
0,6% inoculação

Figura 110. (a) – (g) Resultado de microrechupes na região C revelados por líquidos penetrantes.

Os resultados da medição da fração volumétrica dos microrechupes na região C, apresentam-se nas figuras 111 e 112.

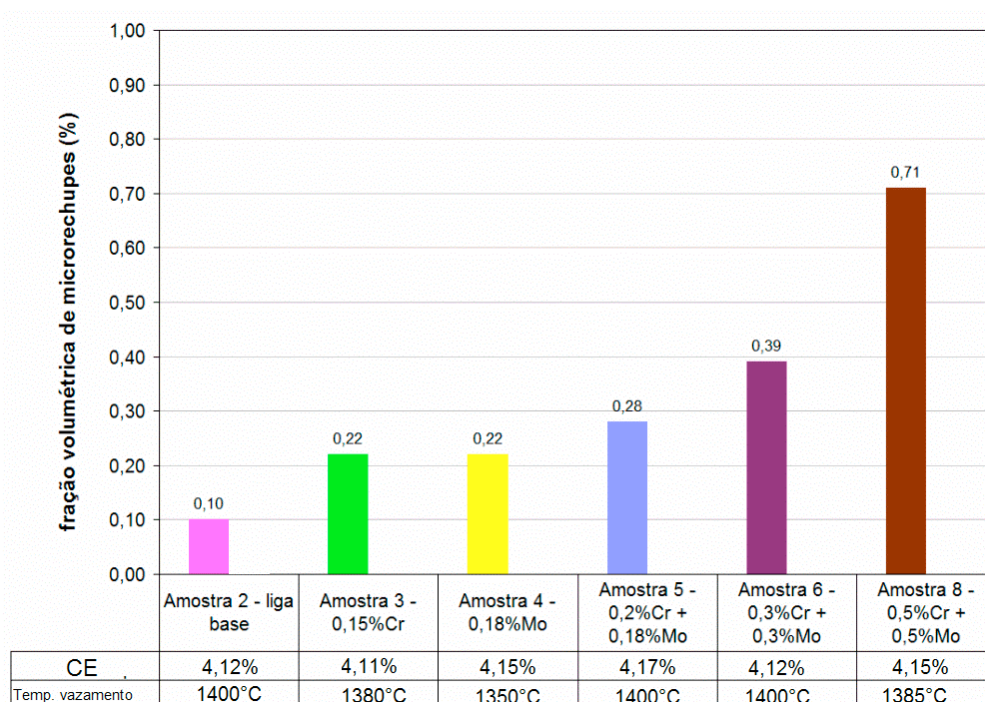


Figura 111. Fração volumétrica de carbonetos, valores de carbono equivalente (CE) e temperatura de vazamento das ligas com inoculação de 0,6% FeSi75.

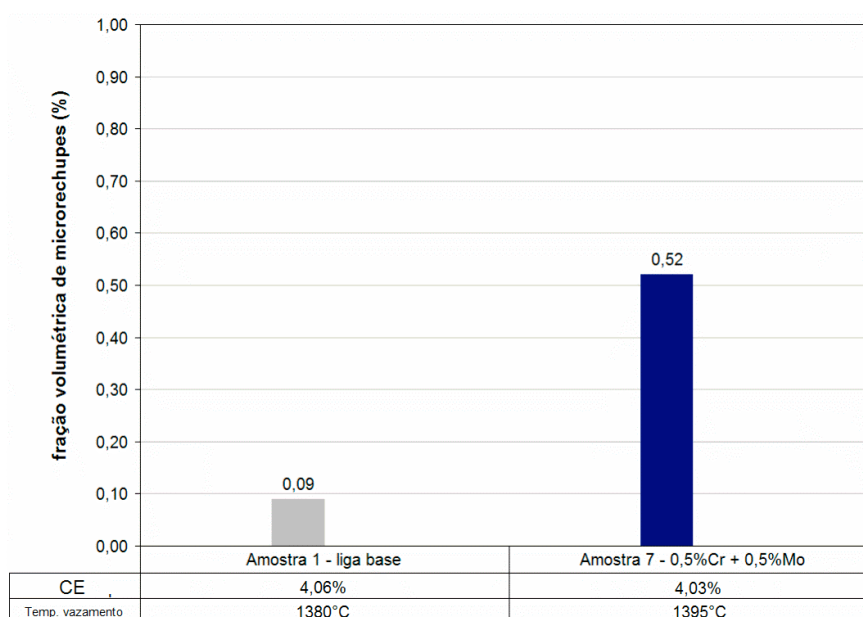
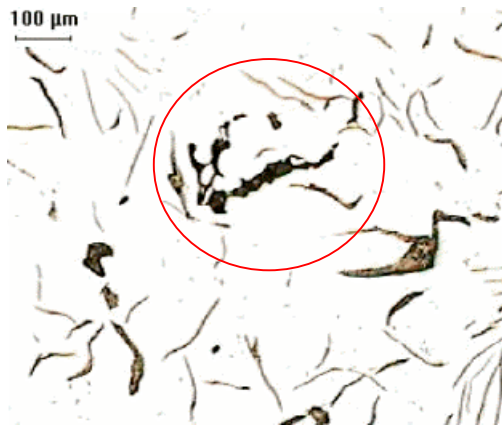
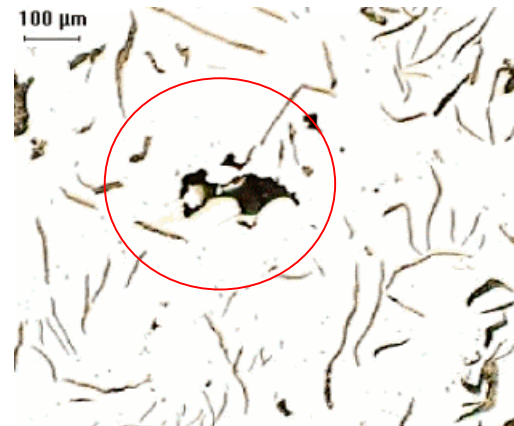


Figura 112. Fração volumétrica de carbonetos, valores de carbono equivalente (CE) e temperatura de vazamento das ligas com inoculação de 0,2% FeSi75.

A figura 113, apresenta a micrografia dos microrechupes, mostrando a sua característica intercelular.



(a) liga 7 - 0,50% Mo + 0,50% Cr
0,2% inoculação



(b) liga 8 - 0,50% Mo + 0,50% Cr
0,6% inoculação

Figura 113. Micrografias dos microrechupes na liga 7 e liga 8.

4.6 AVALIAÇÃO DA MICROESTRUTURA.

As tabelas 17, 18 e 19 apresentam os resultados das análises da microestrutura nas regiões A, C e B respectivamente (figura 91).

Tabela 17 - Resultados da avaliação da microestrutura na região A (depressão).

| Inoculação | Liga | Região A | | | | |
|-------------|------|-----------------|-----------|-----------|-------------------------|--------------------------|
| | | Tipo de grafita | Vgraf (%) | Vcarb (%) | \varnothing_{CE} (mm) | D _(máx.) (mm) |
| 0,6% FeSi75 | 2 | A | 12,24 | 0,00 | 1,37 | 0,40 |
| | 3 | A | 11,58 | 0,12 | 1,35 | 0,31 |
| | 4 | A | 11,84 | 0,10 | 1,05 | 0,27 |
| | 5 | A | 12,23 | 0,36 | 0,91 | 0,27 |
| | 6 | A E B | 11,13 | 0,72 | 0,92 | 0,25 |
| | 8 | A | 10,68 | 1,60 | 0,90 | 0,23 |
| 0,2% FeSi75 | 1 | A E | 10,12 | 0,00 | 1,59 | 0,32 |
| | 7 | A E D | 9,94 | 2,16 | 1,11 | 0,20 |

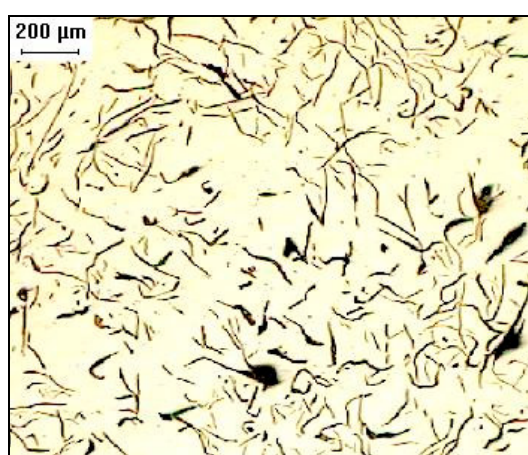
Tabela 18 - Resultados da avaliação da microestrutura na região C (núcleo).

| Inoculação | Liga | Região C | | |
|-------------|------|-----------|-----------|-------------------------|
| | | Vgraf (%) | Vcarb (%) | \varnothing_{CE} (mm) |
| 0,6% FeSi75 | 2 | 11,88 | 0,00 | 1,62 |
| | 3 | 11,76 | 0,20 | 1,46 |
| | 4 | 11,84 | 0,10 | 1,29 |
| | 5 | 12,37 | 0,26 | 1,22 |
| | 6 | 9,92 | 0,38 | 1,21 |
| | 8 | 9,15 | 0,97 | 1,18 |
| 0,2% FeSi75 | 1 | 10,57 | 0,00 | 1,90 |
| | 7 | 8,26 | 1,15 | 1,35 |

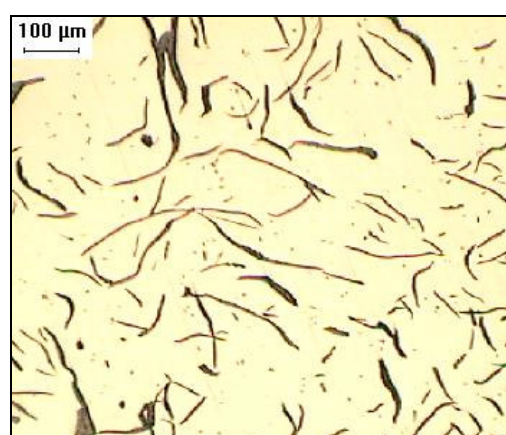
Tabela 19 - Resultados da análise da fração volumétrica de carbonetos na região B (superfície).

| Inoculação | Liga | Região B | |
|-------------|------|----------|----------------------------|
| | | Vcarb(%) | \varnothing_{CE} (mm) |
| 0,6% FeSi75 | 2 | 0,00 | 1,38 |
| | 3 | 0,10 | 1,37 |
| | 4 | 0,09 | 1,20 |
| | 5 | 0,26 | 1,13 |
| | 6 | 0,35 | 1,12 |
| | 8 | 0,91 | 1,11 |
| 0,2% FeSi75 | 1 | 0,00 | 1,60 |
| | 7c | 1,01 | 1,20 |

As figuras 114 (a) – (g) apresentam a morfologia e a disposição das grafitas na região A (depressão) em todas as ligas fundidas, com ampliações de 50x e 100x.

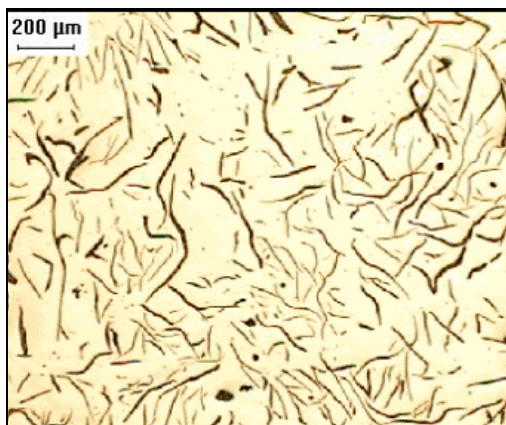


50x

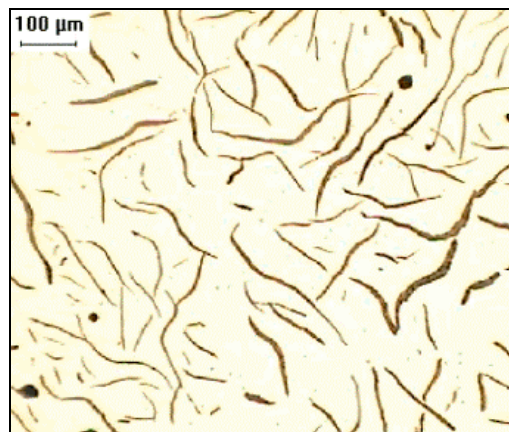


100x

(a) Liga 1 – liga base 0,2% inoculação

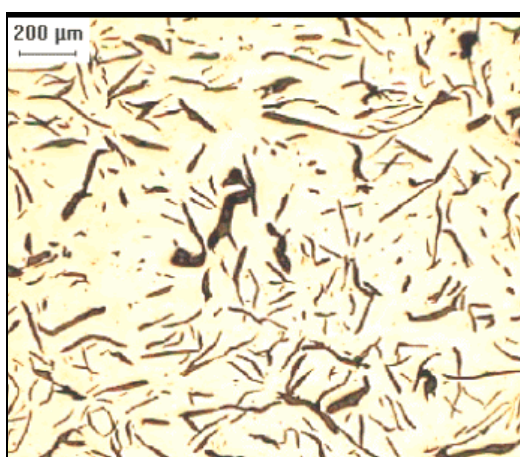


50x

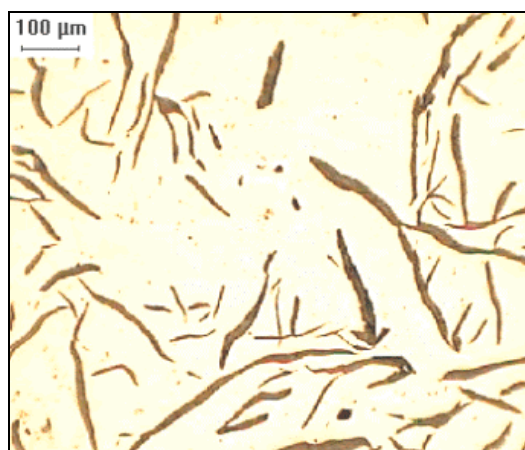


100x

(a) Liga 2 – liga base 0,6% inoculação

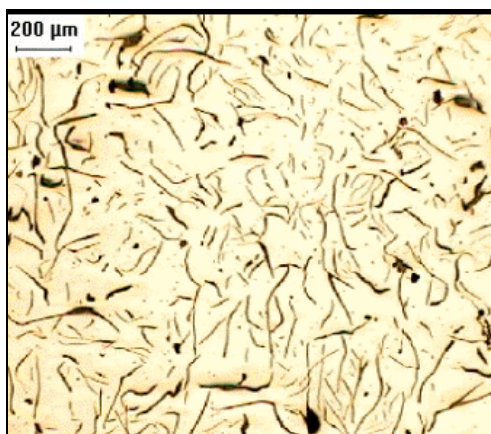


50x

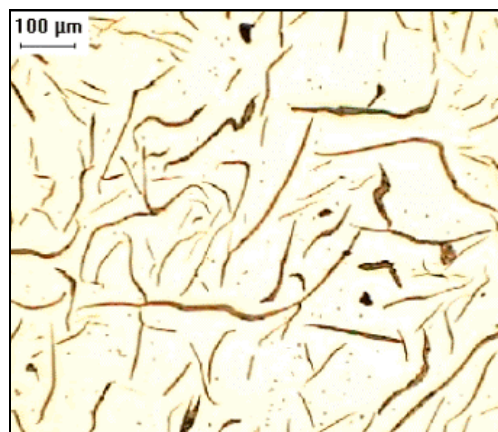


100x

(b) Liga 3 – 0,15 %Cr – 0,6% inoculação

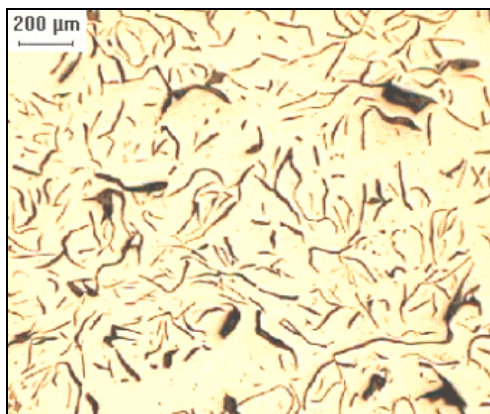


50x

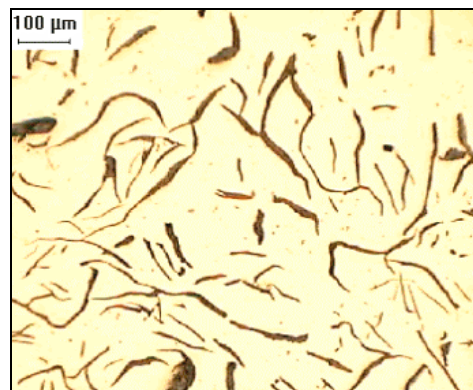


100x

(c) Liga 4 – 0,18 %Mo - 0,6% inoculação

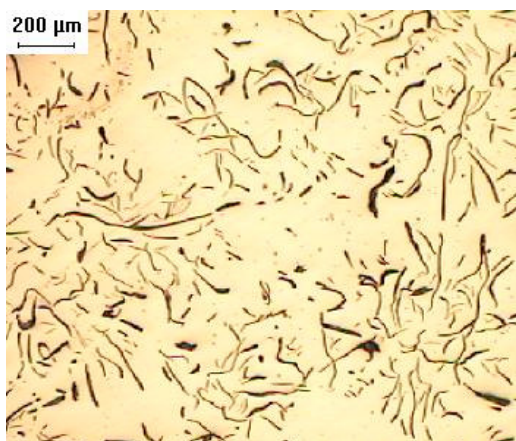


50x

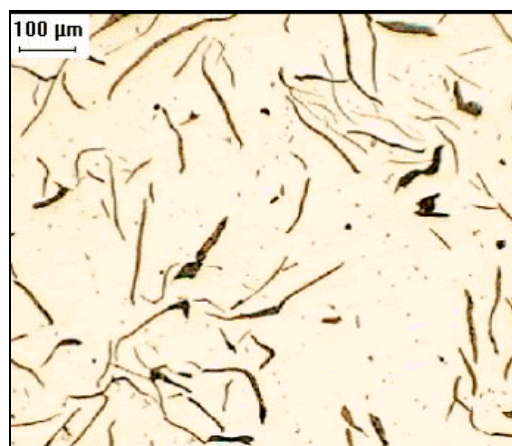


100x

(d) Liga 5 – 0,20%Cr + 0,18%Mo - 0,6% inoculação

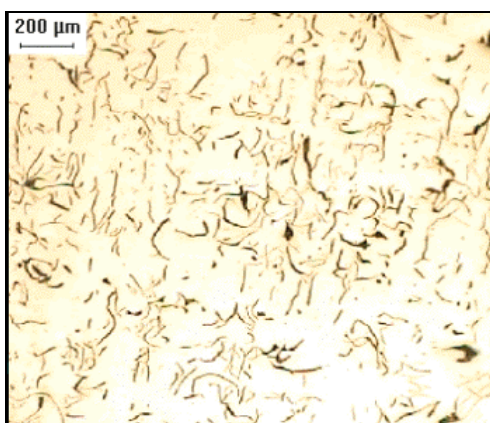


50x

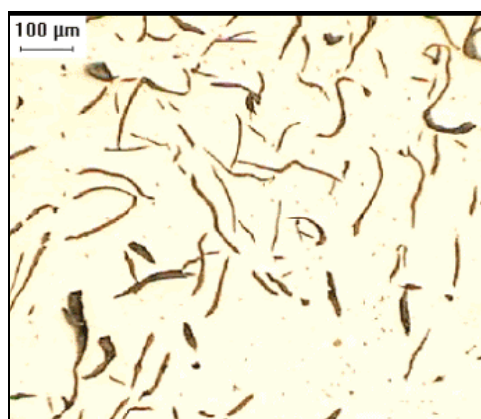


100x

(e) Liga 6 – 0,30%Cr + 0,30%Mo - 0,6% inoculação

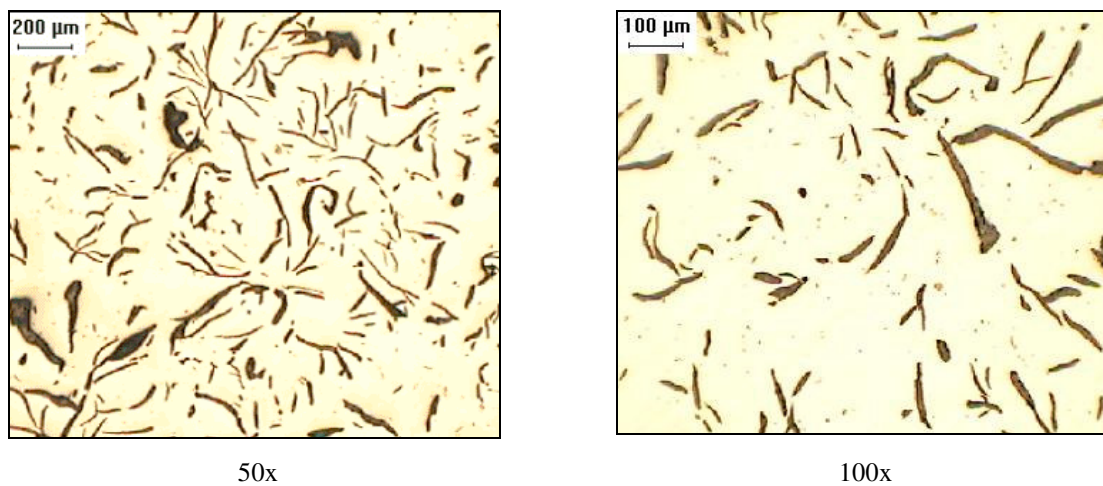


50x



100x

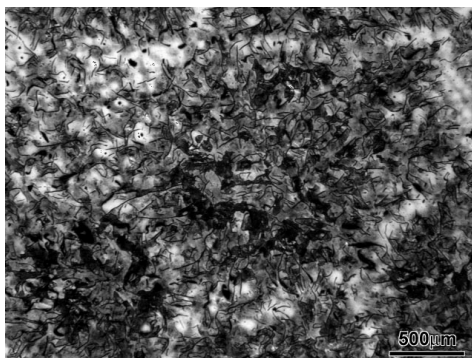
(f) Liga 7 – 0,50%Cr + 0,50%Mo - 0,2% inoculação



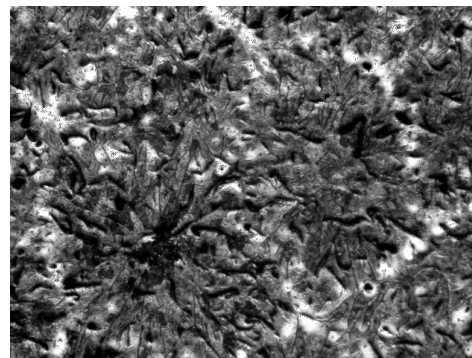
(g) Liga 08 – 0,50%Cr + 0,50%Mo - 0,6% inoculação

Figura 114. (a) – (g) Microestrutura das grafitas nas amostras extraídas da região A (depressão). Sem ataque. Ampliação: 50x e 100x.

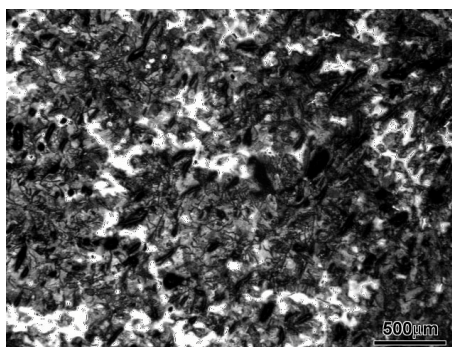
As figuras 115 (a) – (d) apresentam as células eutéticas das ligas 1, 2, 7 e 8, analisadas na região A (depressão).



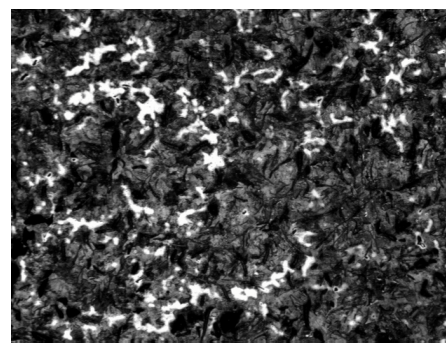
(a) liga 1 – liga base – 0,2% inoculação



(b) liga 2 – liga base – 0,6% inoculação



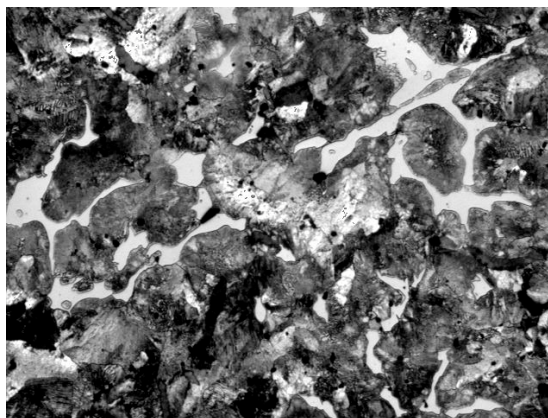
(c) liga 7 – 0,50%Cr + 0,5%Mo – 0,2% inoculação



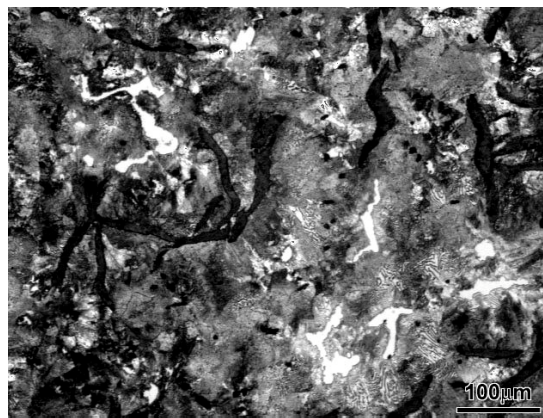
(d) liga 8 – 0,50%Cr + 0,5%Mo – 0,6% inoculação

Figura 115. (a) e (b) Células eutéticas das ligas base 1 e 2. (c) e (d) Células eutéticas das ligas base 7 e 8 (0,50%Cr + 0,50%Mo). Ataque: Stead's. Ampliação: 25x.

As figuras 116 (a) e (b) apresentam carbonetos em contorno de células eutéticas nas ligas 7 e 8 (0,50%Cr + 0,50%Mo) analisadas na região A (depressão).



(g) liga 7 – 100x



(h) liga 8 – 100x

Figura 116. (a) e (b) microestrutura dos carbonetos intercelulares nas amostras da região A (depressão) com ampliação de 100x. Ataque: Nital 4%.

5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

O corpo de prova utilizado apresentou depressão para todas ligas fundidas. Este defeito é oriundo da contração primária, ou seja, da contração do líquido e/ou contração da austenita primária, e/ou alteração do modo de solidificação, conforme descrito no capítulo 2.2.

Os rechupes secundários (microrechupes) foram avaliados na região C, conforme mostra a figura 88. De acordo com a literatura estes rechupes são oriundos da contração de solidificação do último líquido, sendo influenciada diretamente pela segregação de elementos químicos, formação de fases não associadas à grafita e alteração do modo de solidificação.

Primeiramente serão discutidos os resultados da influência do cromo e molibdênio nas temperaturas de reação eutética dos diagramas de equilíbrio e em seguida, nos parâmetros de análise térmica e microestrutural, sempre correlacionando os resultados com os mecanismos de formação dos rechupes primários (depressões) e rechupes secundários (microrechupes), descritos na revisão da literatura. Por último será discutida a influência da variação da inoculação sobre a formação das depressões e microrechupes.

5.1 – INFLUÊNCIA DO CROMO E DO MOLIBDÊNIO SOBRE AS TEMPERATURAS DOS EUTÉTICOS ESTÁVEL E METAESTÁVEL NOS DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO.

Através dos cálculos das isopletas dos diagramas de equilíbrio das ligas fundidas, observa-se na tabela 14, que quanto maior a quantidade de cromo e molibdênio menor é a temperatura de início de reação eutética estável (TEEi) e maior é a temperatura de início da reação eutética metaestável (TEMi). Portanto, o cromo e o molibdênio reduziram o intervalo entre as temperaturas TEEi e TEMi (DTE). A mesma tendência de redução do intervalo DTE foi obtida nos estudos realizados por Kano et al (04) e Doepp e Schwenkel (18). As figuras 117 e 118 apresentam os resultados da variação do intervalo de reação eutética (DTE) para as ligas fundidas. De acordo com a literatura, quanto menor o intervalo DTE, maior a tendência da liga ao coquilhamento e formação de carbonetos, conforme mostram as figuras 59, 60 e 63, do capítulo 3.

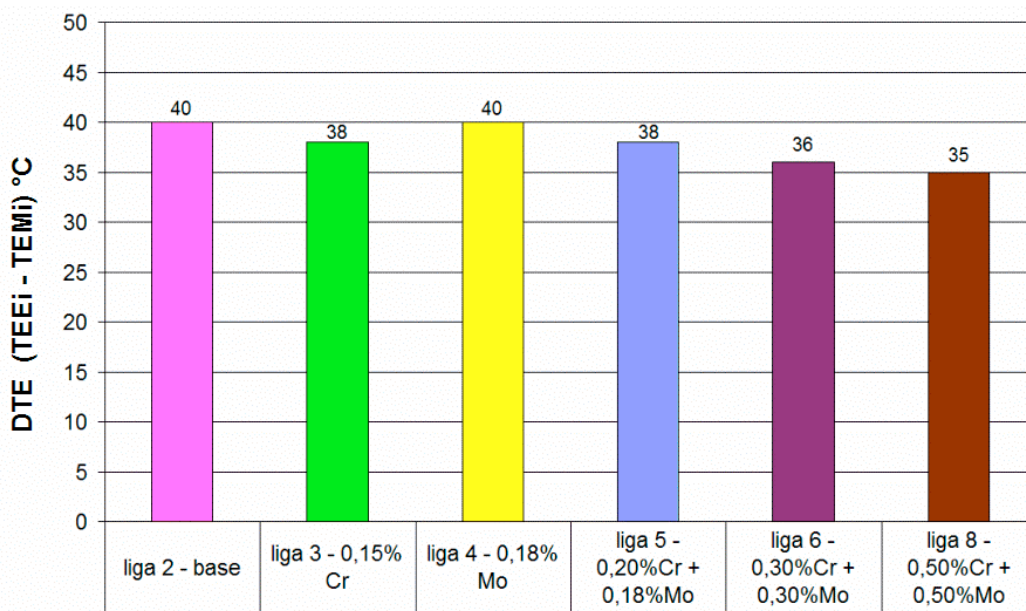


Figura 117. Variação do intervalo DTE (TEEi-TEMi) em relação às ligas fundidas com 0,6% de inoculação.

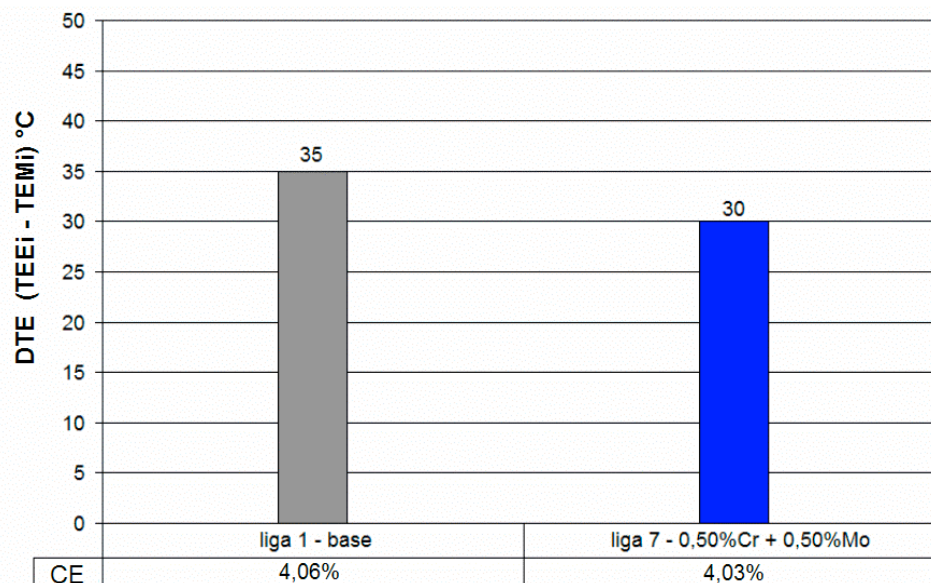


Figura 118. Variação do intervalo DTE (TEEi-TEMi) em relação às ligas fundidas com 0,2% de inoculação.

Comparando as ligas 3 e 4, na figura 117, observa-se que o cromo é mais influente na redução do intervalo DTE, em relação ao molibdênio, portanto, o molibdênio apresentou menor tendência ao coquilhamento. Este resultado está de acordo com a revisão da literatura, conforme mostra a tabela 4 (07).

Através da comparação entre os gráficos das figuras 117 e 118, verifica-se a redução de 5°C no intervalo DTE entre as ligas 1 e 2 e ligas 7 e 8, devido à menor inoculação, ou seja à menor quantidade de silício na liga.

Outra informação importante, observada através das isopleias calculadas para os diagramas das ligas fundidas (figuras 98 (a) – (h)) é o maior o intervalo entre as temperaturas de início e final de solidificação do eutético estável (TEEi – TEEf). O aumento deste intervalo aumenta o campo onde as fases de líquido (L), austenita (λ) e grafita (G) estão em equilíbrio. A temperatura do final de reação eutética estável (TEEf) é reduzida sensivelmente com o aumento dos teores de Cr e Mo, conforme observa-se nos resultados da tabela 14. Se a

liga se solidificar sob condições de equilíbrio, o líquido estará presente por mais tempo até o final da solidificação, gerando maiores tendências à formação de rechupes secundários.

A tabela 14 também apresenta os resultados da porcentagem de carbono para a reação eutética. Observa-se, que a adição de cromo e molibdênio, em baixos teores, apresentam pouca influência na porcentagem de carbono para reação eutética estável e metaestável. Entretanto, como já esperado, a influência da inoculação é significativa. Nas ligas 1 e 7 (0,2% inoculação) a porcentagem de carbono para o ponto eutético estável e metaestável aumenta em relação às ligas 2 e 8 (0,6% inoculação), devido ao menor teor de silício presente nas ligas com menor inoculação. Este resultado é coerente com os cálculos do carbono equivalente da tabela 12, onde as ligas 1 e 7 apresentam menores porcentagens de carbono equivalente. Deve-se ressaltar, que as isopletas calculadas já apresentam a influência do silício e, portanto para verificar se a liga é hipo ou hipereutética, basta comparar diretamente com a porcentagem de carbono presente da liga (tabela 12). No caso do carbono equivalente compara-se o valor diretamente com o diagrama binário Fe-C, onde a porcentagem de carbono para reação eutética é aproximadamente 4,3%C.

Observa-se na tabela 15, que tanto as temperaturas TEE_i obtidas pelos cálculos das isopletas dos diagramas de fase através do programa Thermocalc®, como as temperaturas TE obtidas pela derivada das curvas de análise térmica apresentam temperaturas mais altas que as temperaturas relatadas na literatura para a reação eutética, como mostram os resultados apresentados na tabela 1. Hui et al (12) também verificaram valores de TE superiores aos comumente relatados na literatura, conforme mostra a figura 16.

5.2. – INFLUÊNCIA DO CROMO E DO MOLIBDÊNIO NO VOLUME DAS DEPRESSÕES E MICRORECHUPES .

Observa-se a partir das figuras 103 e 104 que o volume das depressões é sensível à adição contínua de cromo e molibdênio nas ligas com um mesmo grau de nucleação. O volume de depressão é oriundo da contração primária, conforme mostra a figura 34.

Nas ligas onde a adição do cromo e molibdênio foi realizada separadamente, houve menor alteração no volume da depressão, mostrando que os elementos quando adicionados separadamente e em baixas porcentagens apresentam menor influência sobre o rechupe primário. Porém quando adicionados em conjunto, somando 0,4% (liga 5), 0,6% (liga 6) e 1% (liga 8) de liga ocorre o aumento sensível no volume medido.

As figuras 93 (a - f) apresentam os resultados da previsão das porosidades na simulação. Observa-se aumento da tendência de depressões e rechupes no centro térmico (rechupes primários), com aumento da porcentagem de cromo e molibdênio. Observa-se que os maiores volumes foram previstos nas ligas com 0,4% (liga 6), 0,6% (liga 4) e 1% (liga 8), da mesma forma que ocorreu na prática. No entanto, na prática, rechupes junto ao centro térmico foram observados somente na liga com 1% (liga 8). Na simulação as ligas com menor inoculação (ligas 1 e 7) também apresentaram menores tendências à depressão em relação as ligas com maior inoculação (ligas 2 e 8), da mesma forma que os resultados obtidos na prática.

A liga 3 (0,15%Cr) e a liga 4 (0,18%Mo) apresentaram volumes de depressões similares, conforme mostra a figura 103, entretanto, esta análise é dificultada pela menor temperatura de vazamento da liga 4 (1350°C). Menor temperatura de vazamento reduz o volume dos rechupes primários. Portanto o volume da depressão na liga 4 poderia ser superior ao valor obtido.

Da mesma forma que os resultados práticos a simulação também apresentou menor tendência de depressão na liga 4 em relação à liga 3, devido à menor temperatura de vazamento, conforme mostram as figuras 93 (b) e (c).

Com aumento dos teores de cromo e molibdênio, também houve o aumento da fração volumétrica de microrechupes (rechupes secundários), conforme se observa nas figuras 111 e 112. Os microrechupes foram visíveis, após ensaio de líquidos penetrantes, somente nas ligas 6, 7 e 8, onde os elementos somam 0,6% e 1% de liga, conforme mostram as figuras 110 (a)-(g). As ligas contendo menores teores destes elementos, ligas 3 (0,15%Cr) e 4 (0,18%Mo), apresentaram volumes de microrechupes similares.

Os resultados obtidos neste trabalho são coerentes com os resultados obtidos por Gundlach e Showlz (49), onde rechupes secundários foram observados quando o cromo ou molibdênio excederam 0,5% (0,06%P), no entanto quando adicionados em conjunto aumentavam a tendência à porosidade, mesmo com valores inferiores (0,24%Mo + 0,44%Cr), conforme mostra a tabela 9, evidenciando o efeito aditivo destes elementos. Hamaker et al (47), verificaram as mesmas tendências, porém com valores de fósforo mais altos (0,13%).

De acordo com a literatura (47), ligas contendo molibdênio, apresentam maior tendência a gerar rechupes secundários, entretanto, a liga 3 (0,15% Cr) e a liga 4 (0,18% Mo) apresentaram volumes similares de microrechupes.

As discussões seguintes sobre a influência da adição de cromo e molibdênio nos parâmetros das curvas de resfriamento e microestrutura visam explicar os resultados obtidos para maiores volumes de depressões e microrechupes com aumento dos teores de cromo e molibdênio.

5.3 – INFLUÊNCIA DO CROMO E DO MOLIBDÊNIO NOS PARÂMETROS DAS CURVAS DE RESFRIAMENTO.

- Variação do superresfriamento ($SN = TEE_i - TSE$).

De acordo com a literatura (07,42), o cromo e o molibdênio segregam para o líquido e retardam a nucleação das células eutéticas, conseqüentemente, reduzem as temperaturas de nucleação do eutético (TE), de superresfriamento (TSE), e o superresfriamento ($SN = TEE_i - TSE$). As figuras 119 e 120 apresentam aumento do superresfriamento com a adição de cromo e molibdênio.

O efeito sob o superresfriamento é mais evidente nas ligas 6, 7 e 8, as quais apresentam maiores quantidades de elementos de liga. As ligas 3 e 4, apresentaram superresfriamentos próximos à liga base. Não foi possível obter os resultados para liga 5, devido à falha no termopar.

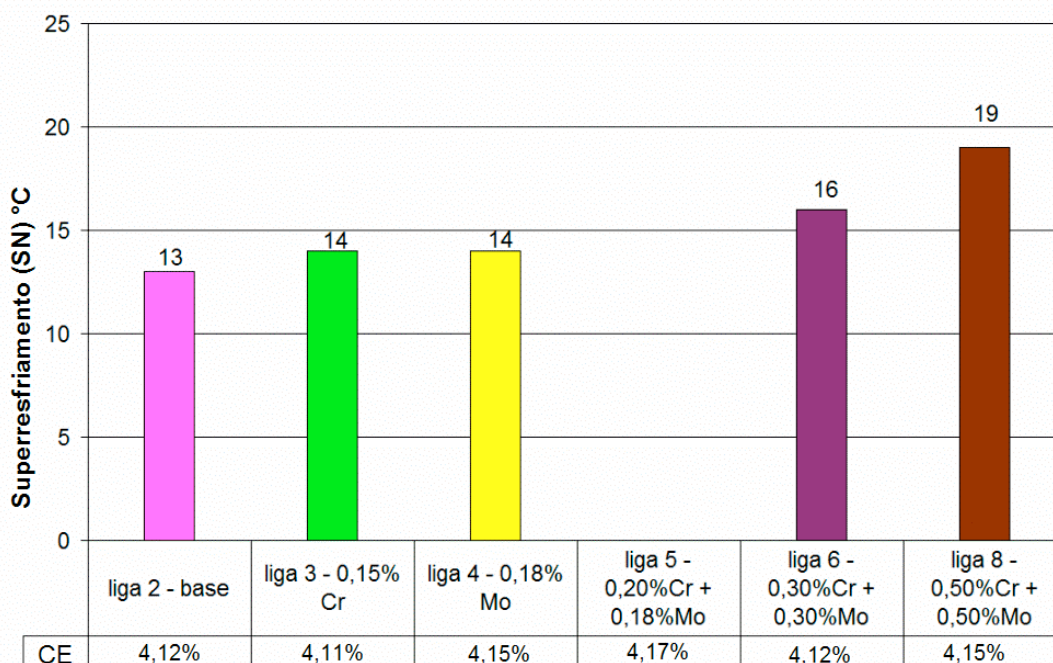


Figura 119. Variação do superresfriamento (SN) e valores de carbono equivalente (CE) para ligas com 0,6% de inoculação.

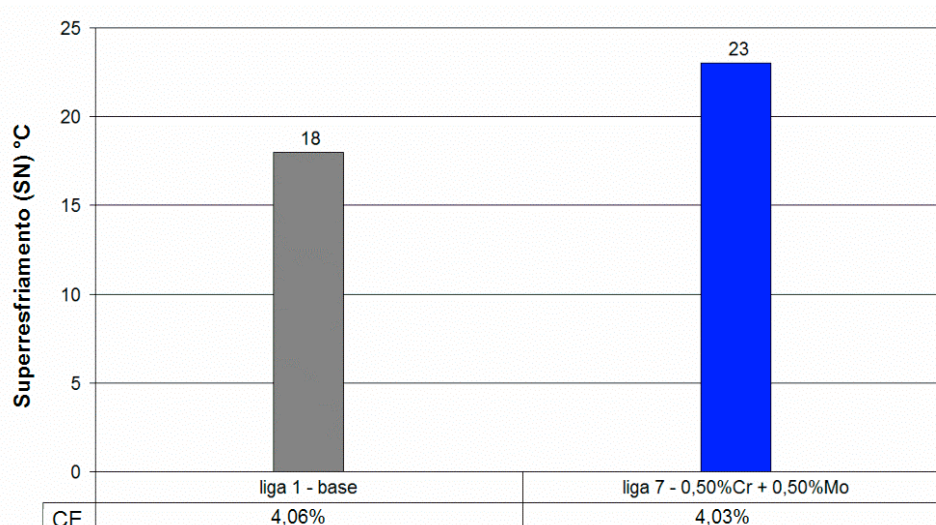


Figura 120. Variação do superresfriamento (SN) e valores de carbono equivalente (CE) para ligas com 0,2% de inoculação.

As figuras 100 e 101 ilustram através da sobreposição das curvas de resfriamento, os maiores superresfriamentos das ligas 7 e 8 (0,5%Cr + 0,5%Mo) , em relação às ligas 1 e 2 (ligas base).

Os valores de carbono equivalente (CE) entre as ligas apresentam-se muito próximos, conforme mostram os gráficos das figuras 119 e 120, e não interferem na análise do superresfriamento. A liga 2 (liga base) por exemplo, apresenta carbono equivalente igual à 4,12 % e a liga 8 (0,5%Cr +0,5%Mo) apresenta carbono equivalente igual 4,15%. Se não houvesse influência dos elementos de liga, a liga 2 apresentaria maior superresfriamento em relação à liga 8, ou superresfriamentos muito próximos, devido à pequena diferença no carbono equivalente.

Os resultados das curvas de resfriamento simuladas apresentaram a mesma tendência no aumento do superresfriamento com aumento do cromo e molibdênio, como se verifica nas figuras 94 e 95.

- Variação do intervalo de solidificação primária I (TAL – TSE):

De acordo com a literatura quanto maior o superresfriamento maior é a quantidade de austenita primária na liga, devido ao maior intervalo entre a temperatura de nucleação da austenita e temperatura de nucleação do eutético. Este efeito pode ser evidenciado pela análise do intervalo de solidificação primária, I (TAL – TSE).

Para o cálculo do parâmetro (I) foi utilizada a temperatura de superresfriamento (TSE). A temperatura de superresfriamento (TSE) não é a temperatura de nucleação do eutético e sim a TE. No entanto os valores obtidos para TE, através da primeira derivada das curvas de resfriamento, apresentam-se, na maior parte das ligas alguns graus acima da temperatura de equilíbrio do eutético estável (TEEi), conforme pode-se observar na tabela 15. Observam-se também altas temperaturas de TE, na figura 16 da revisão bibliográfica. Este efeito pode ocorrer, devido à dificuldade de se encontrar o patamar mínimo relacionado com a temperatura TE nas curvas da primeira derivada das curvas de resfriamento. De toda forma, utilizando TE obtém-se a mesma tendência para o intervalo de solidificação primária (I).

As figuras 121 e 122 apresentam a variação do intervalo de solidificação primária (I), para as ligas com 0,6% e 0,2% de inoculação respectivamente.

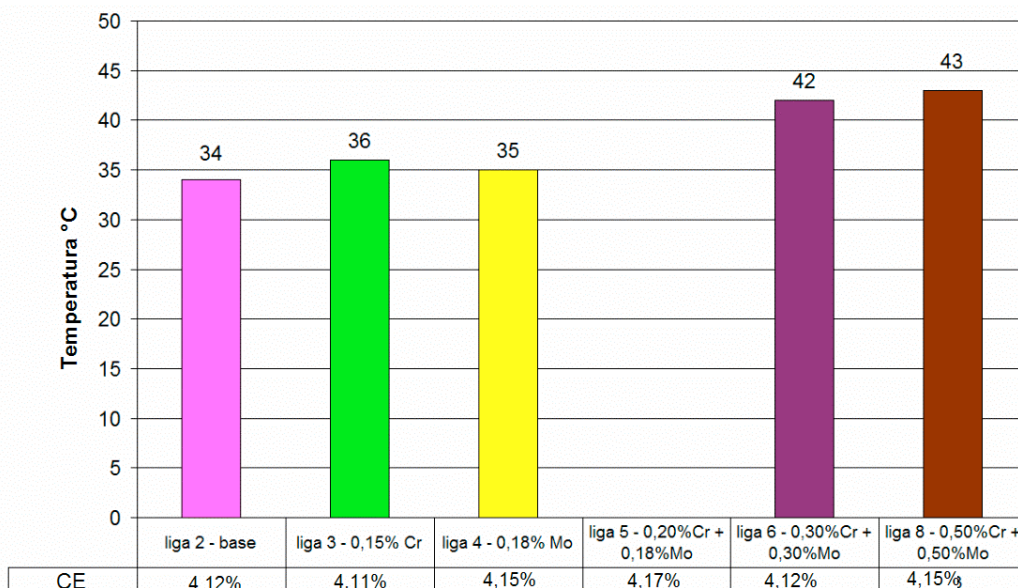


Figura 121. Variação do intervalo de solidificação primária ($I = TAL - TSE$) e Carbono Equivalente (CE) em relação às ligas fundidas com 0,6% de inoculação.

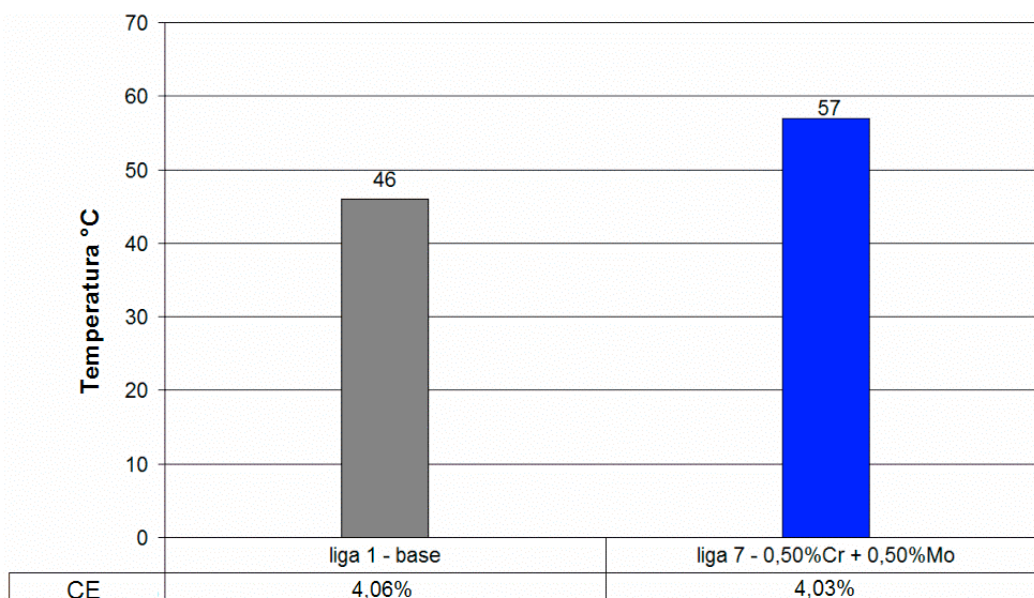


Figura 122. Variação do intervalo de solidificação primária ($I = TAL - TSE$) e Carbono Equivalente (CE) em relação às ligas fundidas com 0,2% de inoculação.

Comparando-se os gráficos das figuras 121 e 122, observa-se que o intervalo de solidificação primária (I), segue a mesma tendência do superresfriamento (SN) das ligas, onde o intervalo é maior nas ligas 6, 7 e 8 e as ligas 3 e 4 apresentaram pouca variação em relação à

liga base. O gráfico da figura 123 apresenta a correlação linear entre o superresfriamento das ligas (SN) e o intervalo de solidificação primária (I).

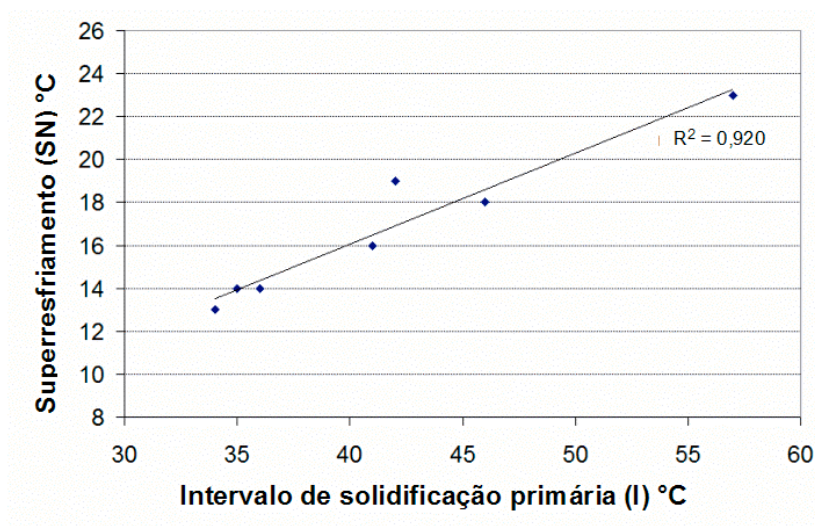


Figura 123. Correlação entre o superresfriamento (SN) e o intervalo de solidificação primária (I), para todas as ligas fundidas.

O mesmo efeito é observado nas medidas do volume da depressão, onde os volumes de depressão são maiores para as ligas 6, 7 e 8 e as ligas 3 e 4 apresentam-se muito próximas da liga base 2. O maior intervalo de solidificação primária, aumenta a quantidade de austenita formada, aumentando assim a contração primária e o volume das depressões. É possível, portanto estabelecer uma correlação entre o volume de depressões e o intervalo de solidificação primária, conforme mostra a figura 124.

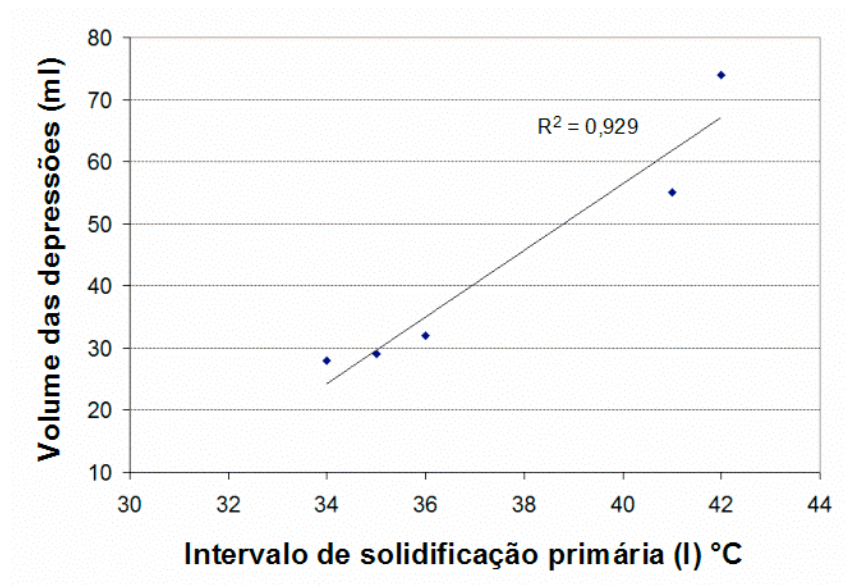


Figura 124. Correlação entre o superresfriamento (SN) e o intervalo de solidificação primária (I), para ligas 2,3,4,6 e 8 (inoculação de 0,6%).

Na análise da simulação, também se verifica o aumento da fração de austenita com aumento da porcentagem de cromo e molibdênio nas ligas, como mostra a figura 94. Para mesma porcentagem de inoculação (0,6%), os maiores volumes de austenita primária, foram previstos para as ligas 6 e 8, (figuras 94 (e) e (f,)) as quais também apresentaram maiores intervalos de solidificação primária. A figura 125, mostra comparativamente a variação do intervalo de solidificação (I) e a fração de austenita calculada pela simulação.

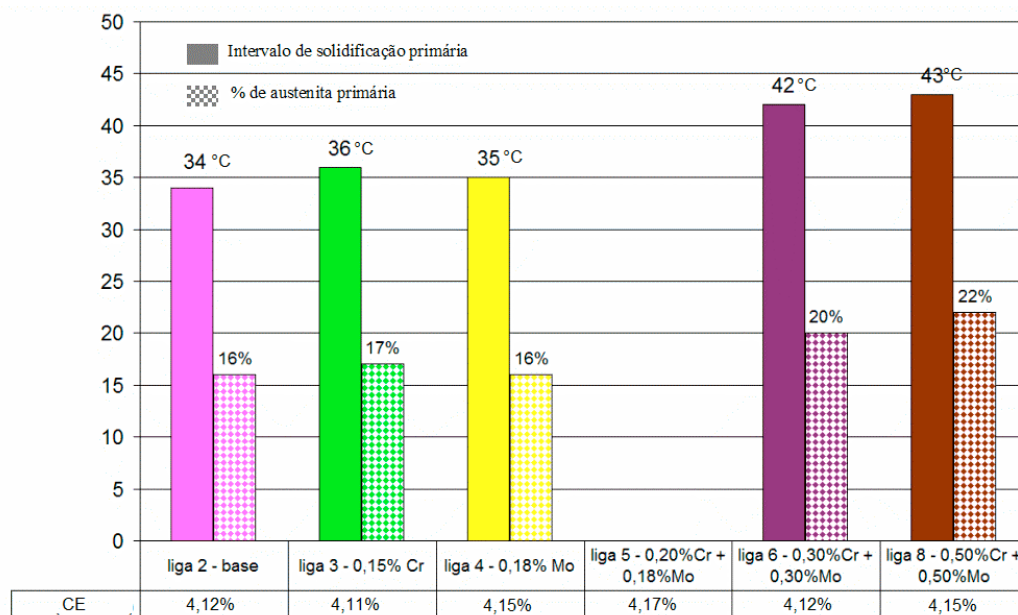


Figura 125. Variação do intervalo de solidificação primária (I) ($I = \text{TAL} - \text{TSE}$) e fração de austenita primária prevista pela simulação, para ligas com 0,6% de inoculação.

Os valores calculados pela simulação para a fração de austenita são confiáveis, pois as temperaturas TAL, TSE e o intervalo I apresentaram valores próximos e tendências similares entre as curvas de resfriamento obtidas na prática e simuladas, conforme mostra a tabela 23.

Tabela 20 – Comparativo das temperaturas TAL, TSE, e do parâmetro I (TAL-TSE) entre os resultados obtidos nas curvas de resfriamento reais e simuladas.

| | Liga | TAL - real (°C) | TAL - simulado (°C) | TSE - real (°C) | TSE - simulado (°C) | I real (°C) | I simulado (°C) |
|--------------|--------------|-----------------|---------------------|-----------------|---------------------|-------------|-----------------|
| 0,6% FeSi75. | 02 | 1185 | 1186 | 1151 | 1152 | 34 | 34 |
| | 03 | 1185 | 1188 | 1149 | 1148 | 36 | 40 |
| | 04 | 1184 | 1185 | 1149 | 1147 | 35 | 38 |
| | 06 | 1187 | 1189 | 1145 | 1144 | 42 | 46 |
| | 08 | 1184 | 1186 | 1141 | 1139 | 43 | 47 |
| | 0,2% FeSi75. | 01 | 1191 | 1193 | 1145 | 1146 | 46 |
| 07 | | 1192 | 1195 | 1135 | 1133 | 57 | 62 |

- Variação do ΔT e dT/dt :

Conforme os resultados da tabela 15, não houve variação significativa entre as composições de cromo e molibdênio nos parâmetros ΔT (recalescência) e dT/dt máx (velocidade máxima de recalescência).

Através da tabela 15 observa-se uma maior velocidade máxima de recalescência (dT/dt máx.) entre as ligas de mesma composição com variação de inoculação de 0,6% e 0,2%. A maior velocidade máxima de recalescência (dT/dt) do eutético nas ligas com menor teor de inoculação ocorre, devido ao maior superresfriamento obtido. Quanto menor a temperatura de superresfriamento mais atrasada está a solidificação em relação às temperaturas termodinâmicas, desta forma o crescimento das células eutéticas é acelerado gerando maiores velocidades de crescimento.

- Tempos de solidificação da austenita primária (t_{al}) e de solidificação do eutético (t_e).

As figuras 126 e 127 apresentam os tempos de solidificação da austenita primária t_{al} ($t_{(T_{LA} - T_{SE})}$) e de solidificação do eutético t_e ($t_{(T_{SE} - T_{FS})}$), para as ligas fundidas com 0,6% e 0,2% de inoculação respectivamente. A figura 85 ilustra as regiões da curva de resfriamento indicando os tempos de solidificação da austenita primária e de solidificação do eutético. Observa-se nos gráficos das figuras 126 e 127 que o tempo da solidificação da austenita primária (t_{al}) varia pouco, no entanto, o tempo de solidificação do eutético é reduzido com aumento dos teores de cromo e molibdênio. Tendo em vista os resultados da figura 125, a fração de austenita primária aumenta com o aumento dos teores de cromo e molibdênio e, conseqüentemente, a fração de eutético diminui. Como o parâmetro dT/dt praticamente não

varia é razoável a suposição de que a velocidade de crescimento aumente mantendo constante o dT/dt .

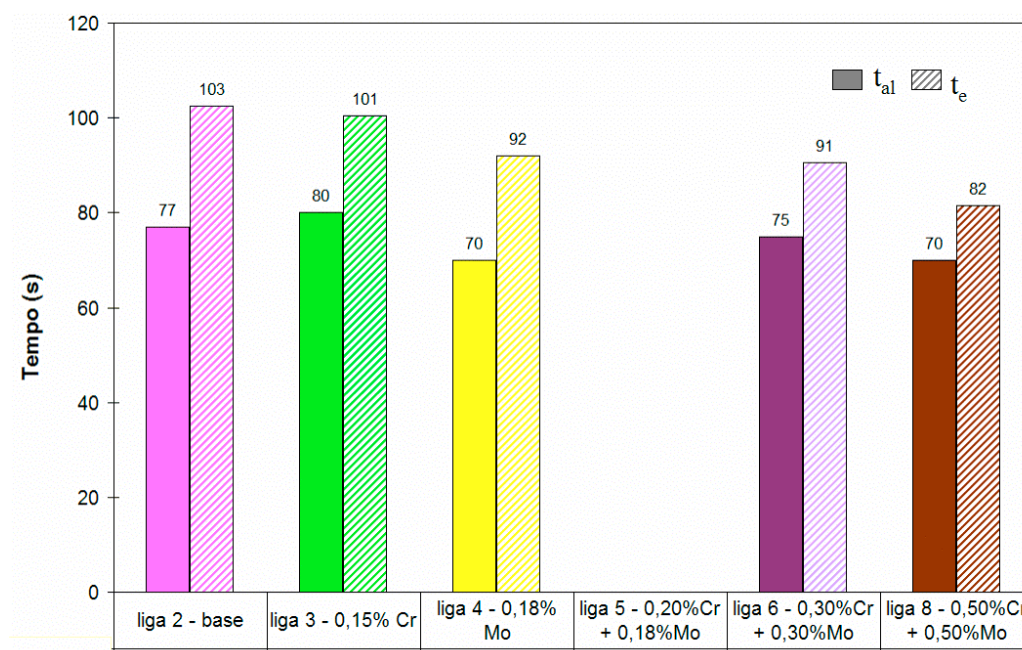


Figura 126. Relação entre os tempos de solidificação da austenita primária (t_{al}) tempos de solidificação do eutético (t_e), para ligas com 0,6% de inoculação.

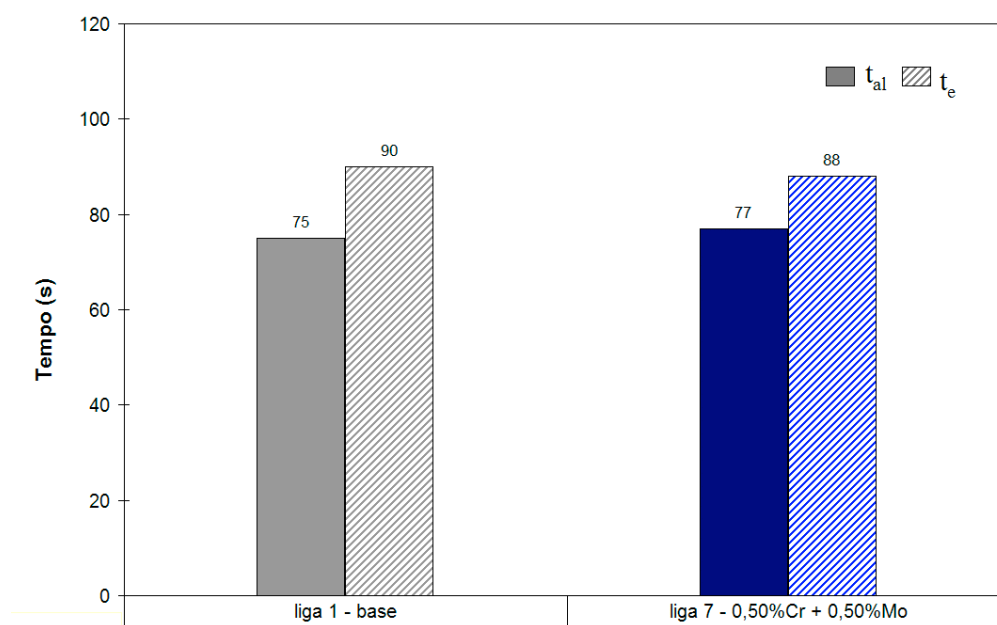


Figura 127. Relação entre os tempos de solidificação da austenita primária (t_{al}) tempos de solidificação do eutético (t_e), para ligas com 0,2% de inoculação.

A menor quantidade de eutético está relacionada com a menor quantidade de grafita eutética formada e, portanto, menor pressão de expansão para compensar a contração. Este efeito pode ser melhor observado na figura 47. De acordo com a literatura a expansão atua no sentido de compensar a contração secundária, tendo pouco efeito na contração primária. Portanto quanto menor quantidade de eutético maior será a tendência de ocorrer rechupes secundários.

Pode-se a partir deste resultado relacionar a fração volumétrica de microrechupes das ligas fundidas com o tempo relativo de solidificação eutética (t_{re}), conforme mostra o gráfico da figura 128. Observa-se a tendência de aumentar a quantidade de microrechupes com a redução do tempo relativo de solidificação eutética.

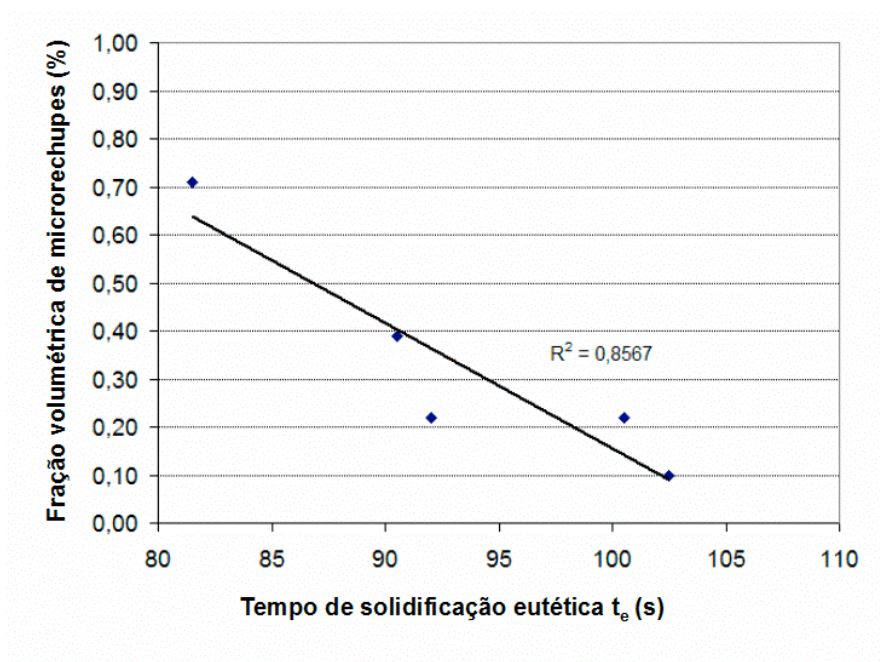


Figura 128. Correlação entre o volume de microrechupes e o tempo de solidificação do eutético (t_e), para ligas 2,3,4,6 e 8 (inoculação de 0,6%).

Os menores tempos de solidificação eutética foram obtidos nas ligas 7 e 8, as quais contém os maiores teores de cromo e molibdênio. Nestas ligas não foi observada exudação em nenhum dos corpos de prova, conforme os resultados apresentados nas figuras 105 (f) e

(g). As gotas de exudação ocorrem nas últimas etapas de solidificação, onde o líquido preso entre as células eutéicas exerce pressão sobre as paredes do molde, devido à precipitação da grafita. Portanto, pode-se afirmar, que as ligas 7 e 8 apresentam menores pressões de expansão em relação às outras ligas, devido aos menores tempos relativos de solidificação eutética e a ausência de exudação.

- Temperatura final de solidificação (TFS):

Quanto maior a quantidade de cromo e molibdênio menor é a temperatura final de solidificação das ligas (TFS), conforme se observa nas figuras 129 e 130, as quais apresentam a variação da temperatura final de solidificação entre as ligas fundidas.

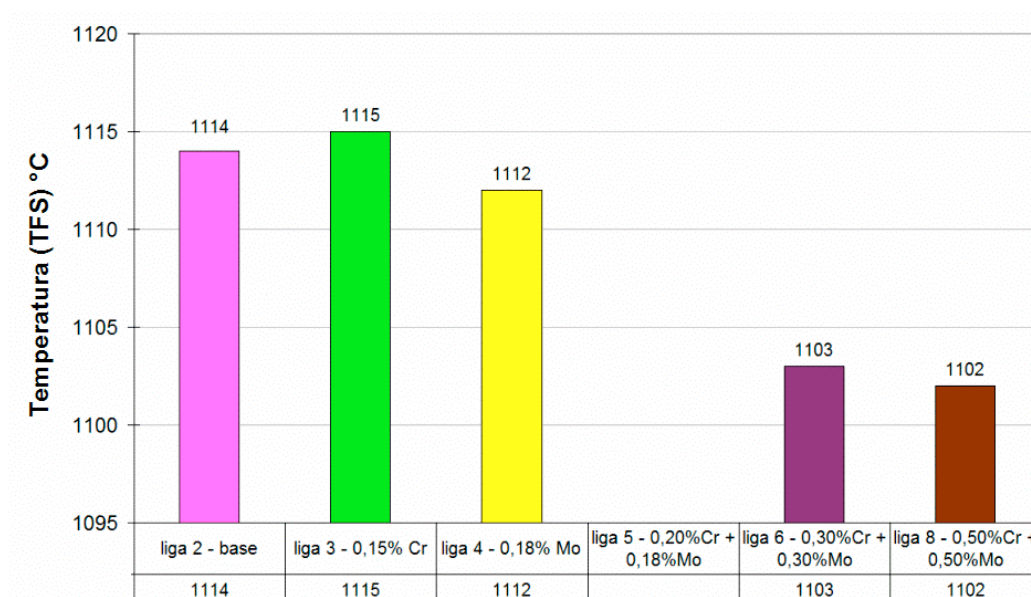


Figura 129. Variação da temperatura final de solidificação (TFS) em relação às ligas fundidas com inoculação de 0,6% FeSi75.

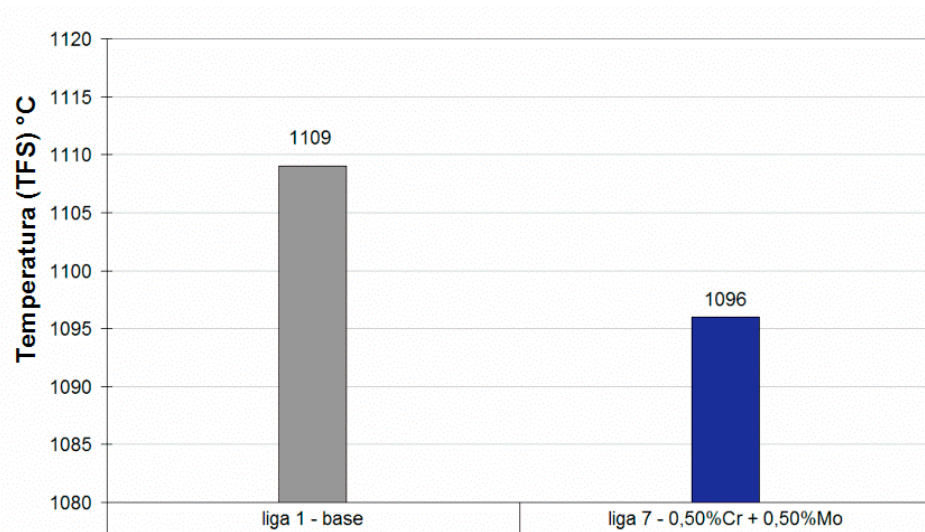


Figura 130. Variação da temperatura final de solidificação em relação às ligas fundidas com 0,2% de inoculação.

A menor temperatura de solidificação das ligas (TFS) contendo cromo e molibdênio ocorre provavelmente, devido ao menor superresfriamento. Outra possível explicação para redução da TFS com aumento dos teores de cromo e molibdênio seria similar ao efeito do fósforo, descrito na literatura, o qual também é um elemento estabilizador e da mesma forma segrega para contorno de célula eutética. O fósforo forma um líquido eutético de baixo ponto de fusão (steadita) no contorno de célula eutética, reduzindo, portanto a TFS. Esperam-se efeitos similares ao do fósforo para o cromo e molibdênio em relação à segregação e formação de carbonetos, porém não existe evidência na literatura, que os carbonetos apresentem temperaturas de solidificação tão baixas quanto a da steadita (950°C).

A segregação aumenta consideravelmente os teores de cromo e molibdênio em contorno de célula eutética, reduzindo sensivelmente o intervalo entre as temperaturas TEEi e TEMi (DTE), conforme mostra a figura 63. Devido à segregação, provavelmente, o intervalo DTE estará muito mais reduzido no contorno de célula eutética, do que os resultados obtidos para composição química das ligas nas figuras 117 e 118. Portanto, as temperaturas de final

de solidificação mais baixas poderão facilmente ultrapassar a TEMi e formar carbonetos em contorno de células eutéticas.

Conforme descrito no capítulo 3.8, procurou-se medir os teores de cromo e molibdênio no contorno de célula eutética via microanálise EDS de raios-x. Desta forma seria possível calcular as temperaturas eutéticas de equilíbrio TEMi e comparar os valores obtidos com a temperatura final de solidificação (TFS). No entanto não foi possível obter valores precisos de cromo e molibdênio através da microanálise, conforme mostram os resultados do anexo B.

Através das figuras 129 e 130, observa-se que as ligas 2, 3 e 4 apresentam pouca diferença na TFS, no entanto, as ligas 6, 7 e 8 apresentam valores mais baixos para TFS, as quais também apresentam os maiores volumes de microrechupes, conforme mostra as figuras 112 e 113. Uma das causas da formação de microrechupes é a formação de carbonetos em contorno de célula eutética, os quais aumentam a contração secundária, devido ao carboneto apresentar menor contração volumétrica em relação ao líquido. No capítulo seguinte serão analisados os resultados da fração volumétrica de carbonetos em relação à composição química das ligas fundidas, relacionando com os resultados com as temperaturas finais de solidificação obtidas (TFS).

5.4 – INFLUÊNCIA DO CROMO E DO MOLIBDÊNIO NA MICROESTRUTURA.

Conforme visto no capítulo anterior, a adição de cromo e molibdênio nas ligas, aumenta o superresfriamento, aumenta o intervalo de temperatura e o tempo de solidificação de austenita primária (maior fração de austenita primária), reduz o tempo de solidificação eutética (menor fração de eutético) e reduz as temperaturas finais de solidificação. A variação destes parâmetros será refletida na microestrutura final de solidificação.

A influência do cromo e molibdênio na microestrutura final de solidificação será analisada nos tópicos abaixo, correlacionando com os resultados dos parâmetros de análise térmica apresentados no capítulo anterior e a influência sobre a formação de depressões (rechupes primários) e microrechupes (rechupes secundários).

- Fração volumétrica de grafita (V_{graf}):

As figuras 131 e 132 apresentam a fração volumétrica das grafitas (região de depressão) em relação à composição química das ligas fundidas. Nas ligas 2, 3, 4 e 5 a fração volumétrica é similar, porém observa-se uma tendência na redução deste valor para as ligas 6, 7 e 8. Na análise térmica, este efeito pode ser confirmado pelo maior intervalo de solidificação da austenita primária (I) e menor tempo relativo de solidificação eutética (t_{re}). As figuras 131 e 132 apresentam a correlação entre a fração de volumétrica de grafita e os parâmetros I e t_e .

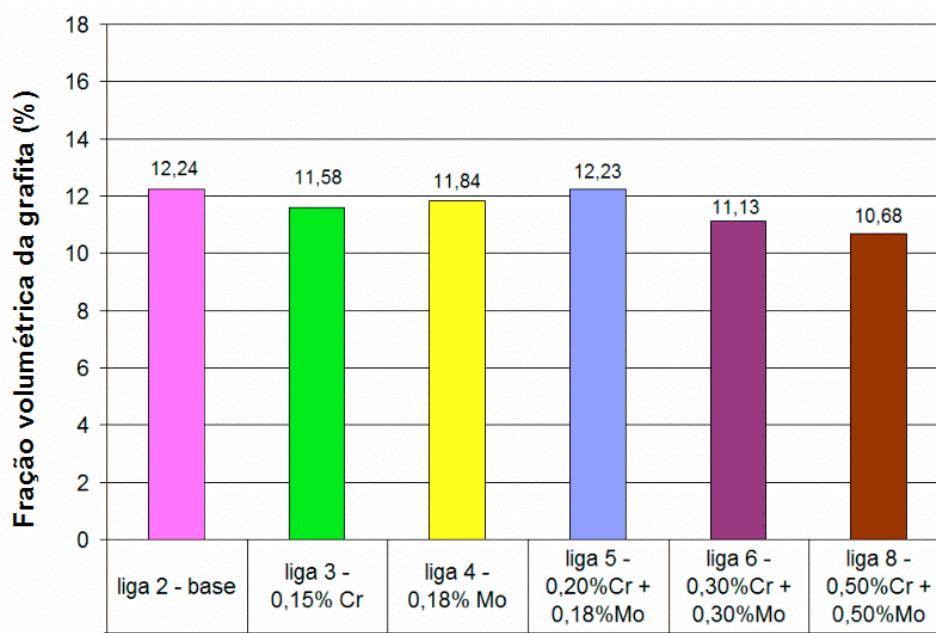


Figura 131. Fração volumétrica de grafita para as ligas fundidas com 0,6% inoculação (região de análise A – depressão).

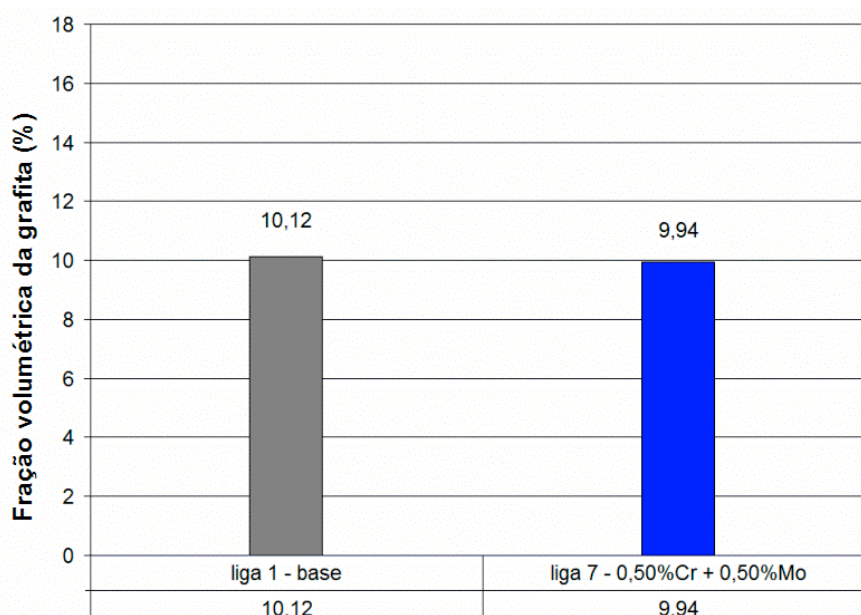


Figura 132. Fração volumétrica de grafita para as ligas fundidas com 0,2% inoculação (região de análise A – depressão).

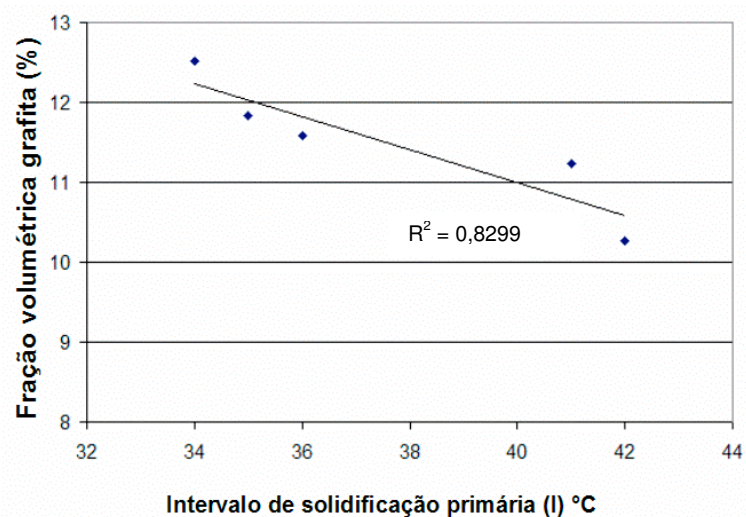


Figura 133. Correlação da fração volumétrica de grafita (V_{graf}), analisada na região de depressão (região A) e o intervalo de solidificação da austenita primária (I) para as ligas com 0,6% de inoculação.

Observa-se na figura 133 que quanto maior o intervalo (I) menor é a fração volumétrica de grafita, ou seja, menor é a quantidade de fase eutética e vice-versa.

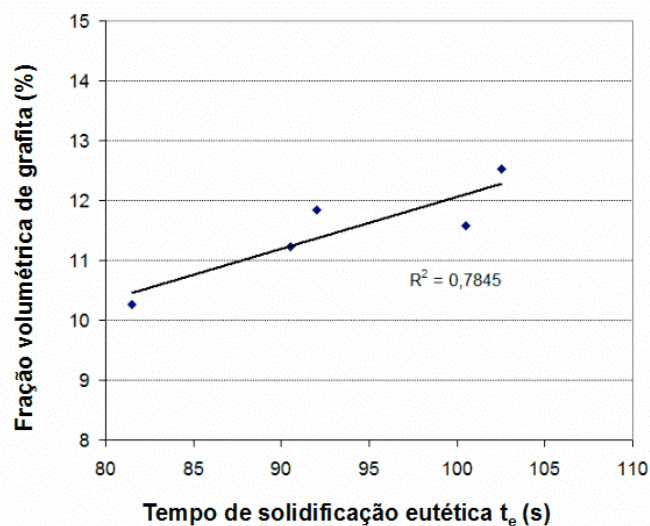


Figura 134. Correlação entre a fração volumétrica de grafita (V_{graf}), analisada na região de depressão (região A) e o tempo relativo de solidificação eutética (t_{re}) para as ligas com 0,6% de inoculação.

A figura 134 apresenta a relação entre a fração volumétrica de grafita e o tempo relativo de solidificação eutética. Quanto menor o tempo relativo de solidificação eutética, menor é a fração volumétrica de grafita, pois maior é a quantidade de austenita primária.

Quanto menor a fração volumétrica de grafita, menor será a expansão eutética para compensar a contração secundária, ou seja, maior será a quantidade de microrechupes. Observa-se na figura 135 que existe uma tendência de aumento do volume de microrechupe com a redução da fração volumétrica de grafita, porém não se pode estabelecer uma correlação direta com os resultados obtidos.

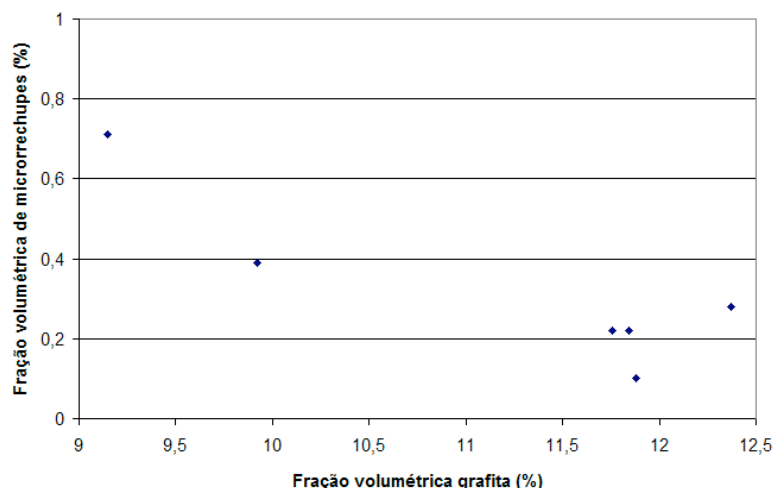
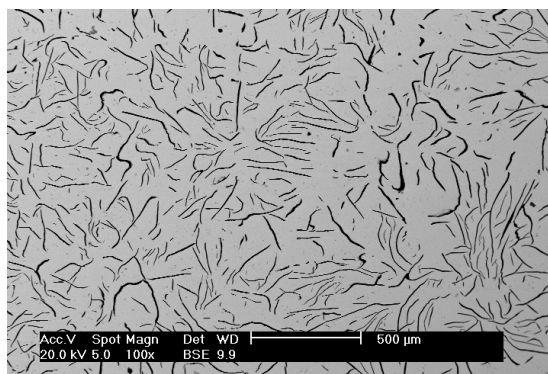
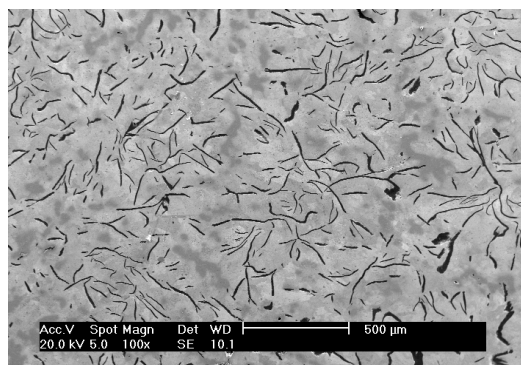


Figura 135. Relação entre a fração volumétrica de grafita (V_{graf}) e a fração volumétrica de microrechupes analisados na região C para as ligas com inoculação de 0,6%.

Observa-se nas figuras 136 e 137 a comparação entre a liga 2 e a liga 8, evidenciando a alteração no volume de grafita.



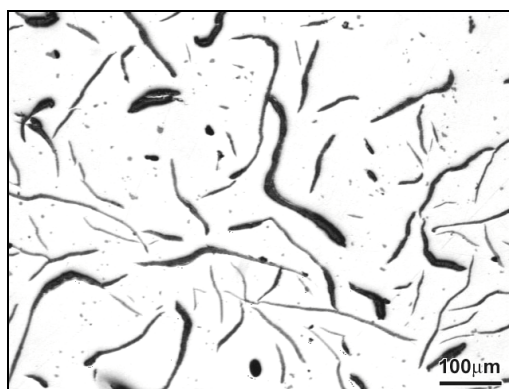
(g) Liga 2 – liga base



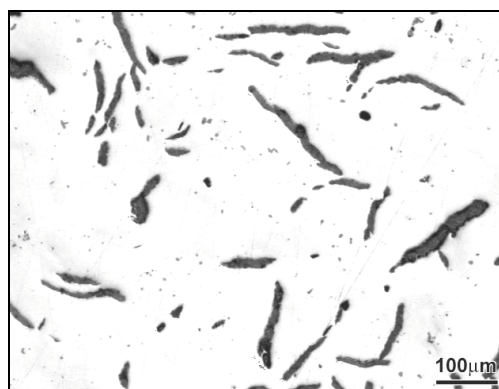
(g) Liga 8 – 0,5% Mo + 0,5%Cr

Figura 136. Microestrutura (a) liga 02 e (b) liga 08. Microscopia eletrônica de varredura.

Ampliação: 100x.



(a) Liga 2 – base



(b) Liga 8 – 0,5% Mo + 0,5%Cr

Figura 137. Microestrutura (a) liga 2 e (b) liga 8. Microscopia ótica. Ampliação: 100x.

Apesar da análise da fração de grafita estar de acordo com a literatura e com a análise térmica, o resultado da medição é pouco preciso, devido ao desvio padrão das medidas apresentar-se muito alto. Mesmo medindo vários campos existe uma heterogeneidade muito grande no volume e tamanho das grafitas nas amostras, conforme mostra a figura 138. A medição é realizada com aumento de 100x para observar o contraste necessário à análise de imagem; com este aumento, no entanto, podem-se capturar imagens de regiões com muitas ou poucos veios de grafita gerando uma imprecisão importante nas medidas, conforme pode ser visto nos resultados de desvio padrão apresentados no Anexo A3.

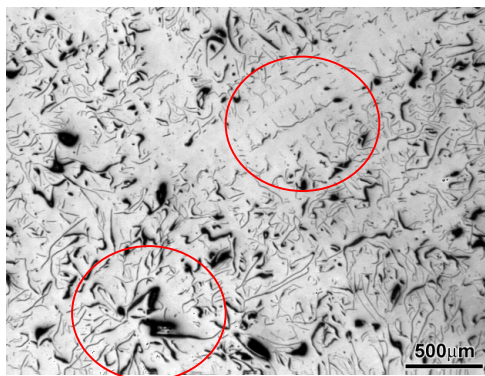


Figura 138. Liga 2 mostrando heterogeneidade microestrutural, mostrando regiões com grande variação de fração volumétrica de grafita.

- Diâmetro médio de célula eutética (\varnothing_{CE}):

Devido ao maior superresfriamento (SN) das ligas com adições de cromo e molibdênio, é de se esperar um maior número de células eutéticas e, conseqüentemente, células eutéticas mais refinadas, conforme mostram as figuras 139, 140 e 141. Este efeito pode ser comparado com as figuras 28 e 30 da revisão da literatura, as quais mostram em ambos os casos que o aumento do superresfriamento aumenta o número de células eutéticas.

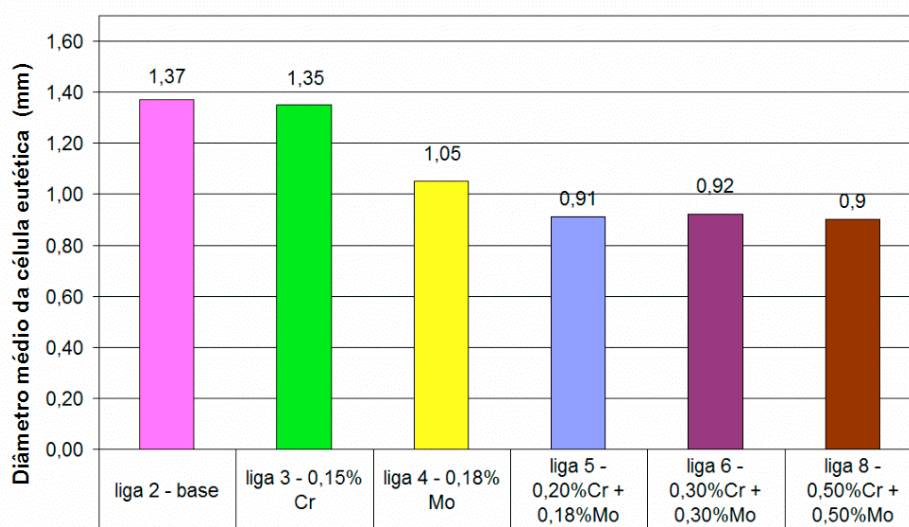


Figura 139. Tamanho de células eutéticas (mm), medidas na região de depressão (região A) em relação à composição química das ligas fundidas com 0,6% inoculação.

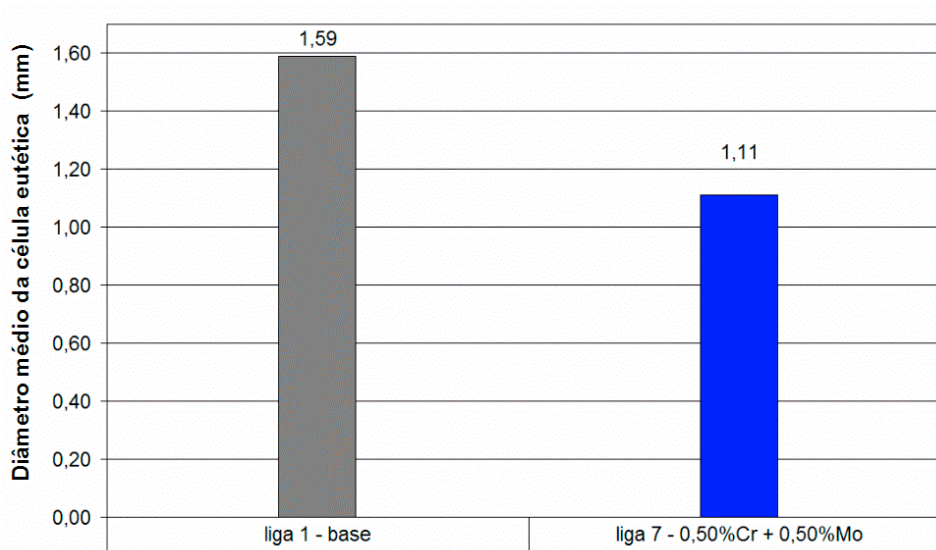


Figura 140. Tamanho de células eutéticas (mm), medidas na região de depressão (região A) em relação as ligas fundidas com 0,2% inoculação.

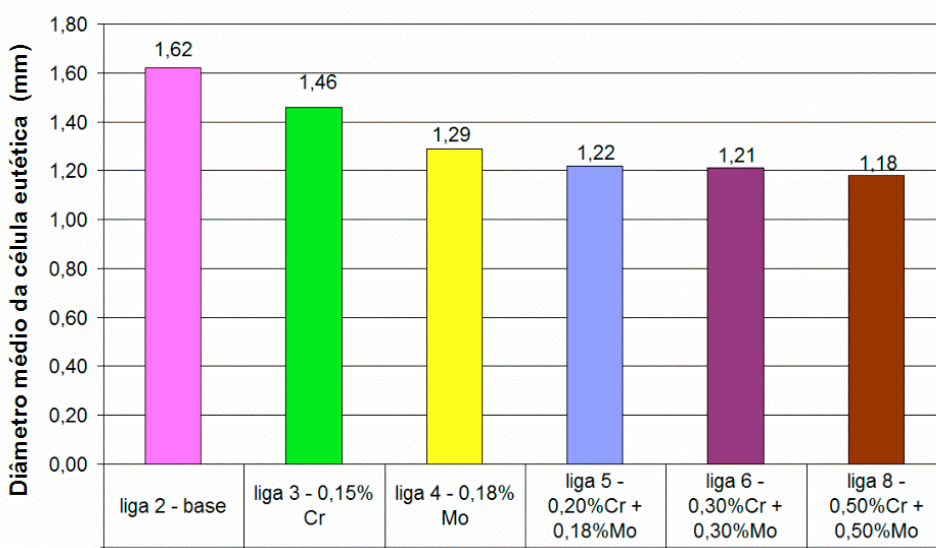


Figura 141. Tamanho de células eutéticas (mm), medidas na região do núcleo (região C) em relação à composição química das ligas fundidas com 0,6% inoculação.

A redução no tamanho de célula eutética, ou seja, o aumento do número de células eutéticas, altera o modo de solidificação, conforme descrito no capítulo 2.2.6 da revisão da literatura. O aumento do número de células eutéticas aumenta a tendência de solidificação da

liga para modo de solidificação mais pastoso. Esta alteração pode influenciar tanto na formação das depressões, quanto na quantidade de microrechupes.

A característica mais pastosa da solidificação torna a camada solidificada menos espessa e, portanto, menos resistente, conforme mostra a figura 51. A camada menos resistente permite que a pressão externa deforme a casca sólida mais facilmente, gerando maiores volumes de depressões. A figura 52, da revisão da literatura, mostra que quanto maior o número de células eutéticas maior o volume de depressões.

Comparando a figura 139 com a figura 105, observa-se que quanto menor o tamanho de célula eutética maior é o volume das depressões em relação às ligas fundidas. As ligas 5, 6 e 8 apresentaram os menores tamanhos de células eutéticas e maiores volumes de depressão em relação às ligas 2,3,4 .

Outro efeito que explica os maiores volumes de depressões com aumento do número de células eutéticas é o efeito de *mass feeding*, citado por Campbell (39), onde a massa pastosa de líquido e sólido é capaz de alimentar regiões próximas, aumentando o volume do rechupe primário.

As ligas com menor tamanho de célula eutética também apresentaram maiores volumes de microrechupes, conforme se observa comparando as figuras 141 e 111. O menor tamanho de célula eutética, ou maior número de células eutéticas, tende a aumentar a área de superfície das células, aumentando o número de poças de líquido e fazendo com que os canais formados sejam mais finos e intrincados, dificultando a alimentação das regiões intercelulares.

A mesma tendência ocorre nas ligas 1 e 7 (0,2% de inoculação) em relação ao aumento no volume de depressões e fração volumétrica de microrechupes com aumento da quantidade de cromo e molibdênio.

- Comprimento máximo da grafita ($D_{\text{máx}}$):

As ligas contendo cromo e molibdênio apresentaram refino do tamanho da grafita eutética, conforme mostram as figuras 142 e 143.

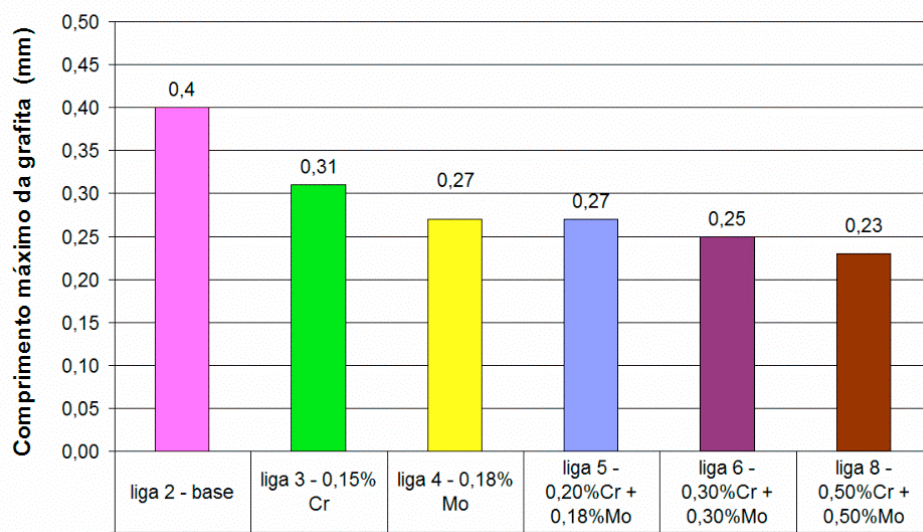


Figura 142. Tamanho máximo da grafita (mm), medido na região A (depressão), em relação as ligas fundidas com 0,6% inoculação.

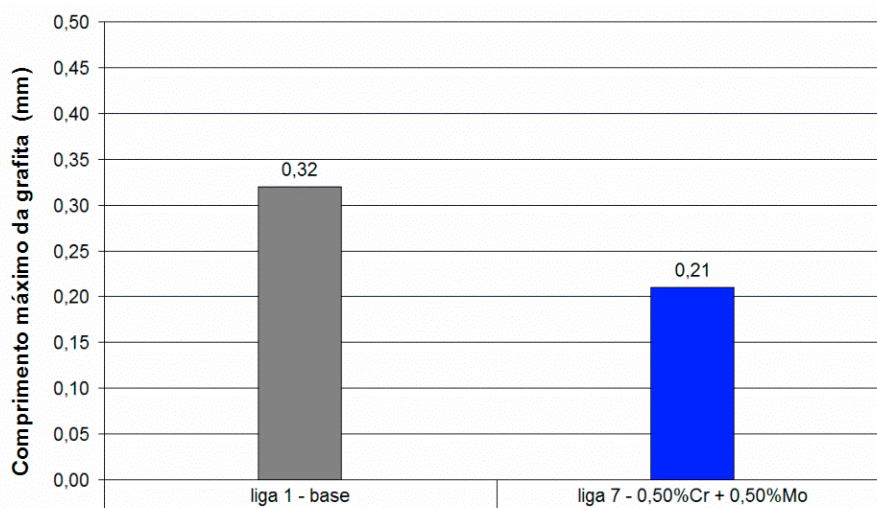


Figura 143. Tamanho máximo da grafita (mm), medida na região A (depressão) em relação as ligas fundidas com 0,2% inoculação.

Conforme visto anteriormente o maior superresfriamento refina a célula eutética e, conseqüentemente, o tamanho da grafita eutética. As grafitas se apresentam mais curtas, em ligas com cromo e molibdênio, porém mais espessas (grosseiras) e com pontas arredondadas, conforme mostra a microestrutura da figura 144. Este efeito é mais evidente nas ligas com 0,5%Cr + 0,5%Mo. Não se pode dizer que as grafitas apresentam maior ou menor freqüência de ramificação, conforme figura 28 da revisão da literatura, pois não se observa variações significativas nos parâmetros de crescimento nas curvas de resfriamento entre as ligas fundidas, como recalescência (ΔT e dT/dt máx.), portanto é possível que o cromo e/ou o molibdênio em maiores teores alterem a morfologia da grafita, no entanto através das análises realizadas não é possível afirmar esta hipótese.

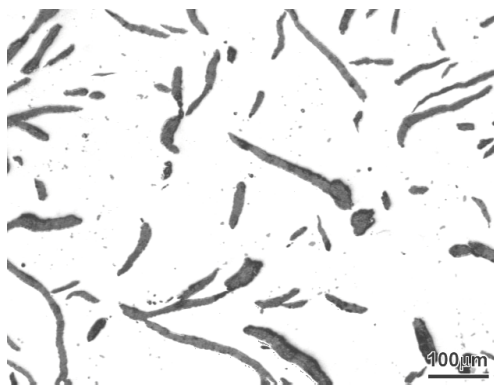


Figura 144. Microestrutura liga 8 – 0,5% Mo + 0,5%Cr. Microscopia ótica. Ampliação: 100x.

- Fração volumétrica de carbonetos (V_{carb}):

As figuras 145 e 146 apresentam a fração volumétrica de carbonetos na microestrutura das regiões A (depressão), B (superfície) e C (núcleo), conforme mostra a figura 91. Observa-se que quanto maior a quantidade de cromo e molibdênio maior é o volume de carbonetos em contorno de célula eutética.

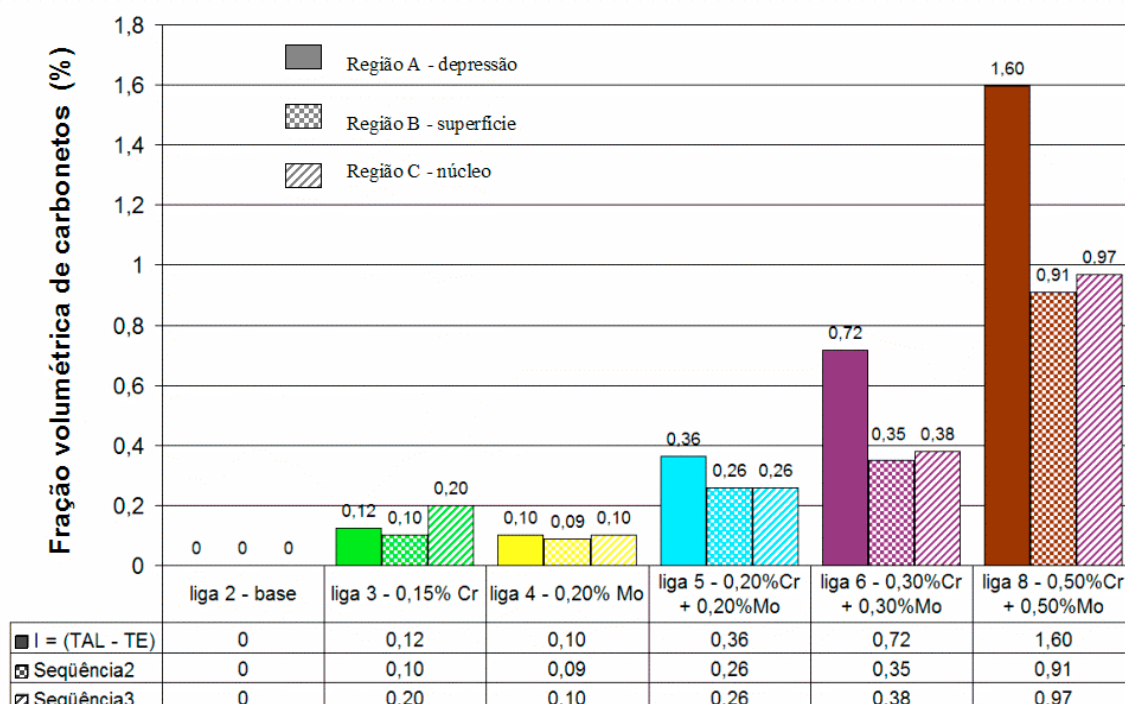


Figura 145. Fração volumétrica de carbonetos na microestrutura nas regiões A (depressão), B (superfície) e C (núcleo), para ligas com 0,6% de inoculação.

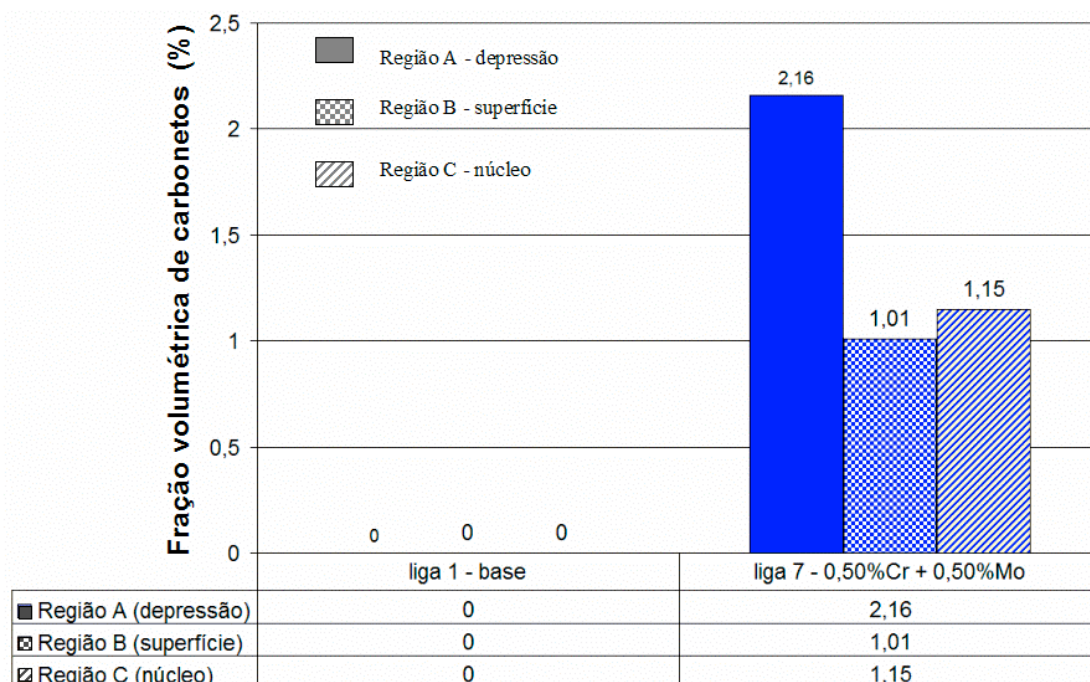


Figura 146. Fração volumétrica de carbonetos na microestrutura nas regiões A (depressão), B (superfície) e C (núcleo), para ligas com 0,2% de inoculação.

O maior volume de carbonetos se deve à segregação dos elementos cromo e molibdênio para o último líquido, os quais reduzem o intervalo DTE do diagrama de equilíbrio (figuras 117 e 118) e a temperatura de final de solidificação TFS, (figuras 129 e 130). Pode-se, portanto, correlacionar o volume de carbonetos com as temperaturas finais de solidificação (TFS), conforme mostra o gráfico na figura 147. Gundlach e Showlz (49) verificaram a tendência similar na formação de steadita, devido à segregação de adições crescentes de Cr e Mo em ligas contendo 0.06%P, conforme mostram as figuras 75.

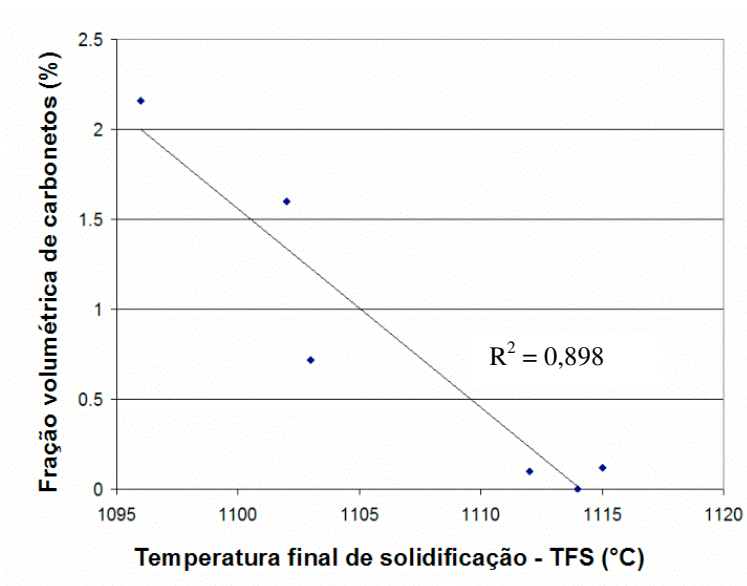


Figura 147. Correlação entre a fração volumétrica de carbonetos (V_{carb}), medidos na região A (depressão) e a temperatura final de solidificação para as ligas com 0,6% de inoculação.

De acordo com a figura 61 da revisão da literatura, observa-se que o cromo apresenta maior tendência de segregação e também maior tendência à redução do intervalo DTE, portanto, espera-se uma maior tendência na formação de carbonetos para ligas com adição de cromo em relação às ligas com adição de molibdênio. Apesar da pequena diferença entre os volumes medidos nas ligas 3 e 4, observa-se que o cromo na liga 3 (0,15%Cr) apresentou

maior efeito na formação de carbonetos em relação à liga 4 (0,18% Mo), conforme mostra o gráfico da figura 145.

De acordo com a literatura, a contração na formação de carbonetos em relação ao líquido é de aproximadamente $-1,9 \Delta V\%$, gerando no contorno de célula eutética maiores tendências a ocorrer rechupes secundários, portanto é possível correlacionar o volume de carbonetos com o volume de microrechupes medidos, conforme a mostra o gráfico da figura 148.

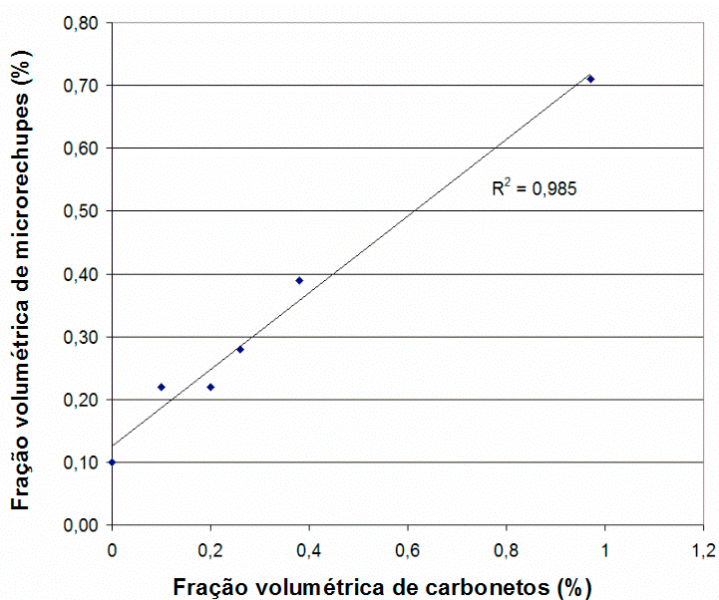
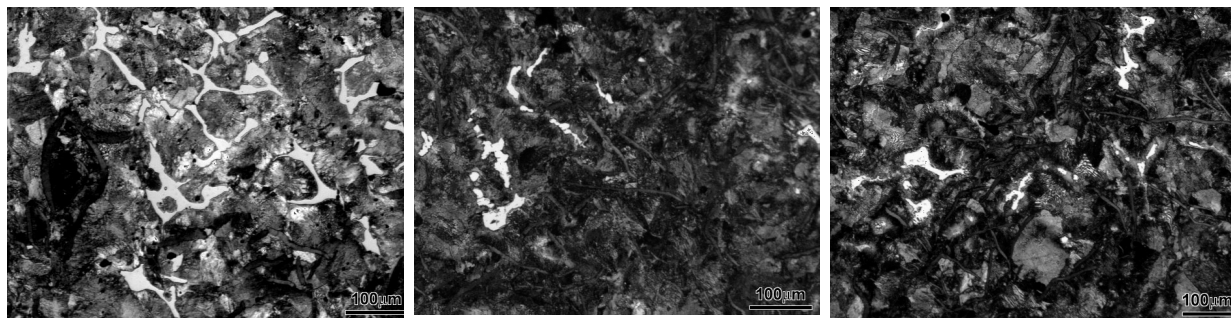


Figura 148. Correlação entre a fração volumétrica de carbonetos (V_{carb}) e a fração volumétrica de microrechupes, medidos na região C (núcleo térmico) para as ligas 2,3,4,5,6,7,e 8 (inoculação 0,6%).

Observa-se nas figuras 145 e 146 uma quantidade superior de carbonetos na região da depressão (região A) em relação à região da superfície (região B) e em relação à região do centro térmico (região C). A figura 149 apresenta a microestrutura dos carbonetos em todas as regiões do corpo de prova da liga 7.



(a) liga 7 – região A

(b) liga 7 – região B

(c) liga 7 – região C

Figura 149. Microestrutura dos carbonetos no corpo de prova da liga 7 (0,5%Cr +0,5%Mo + 0,2% inoculação). (a) Microestrutura dos carbonetos das amostras extraídas da região A (depressão). (b) Microestrutura dos carbonetos das amostras extraídas da região B (superfície). Ampliação de 100x. Ataque: Nital 4%. (c) Microestrutura dos carbonetos das amostras extraídas da região C (centro térmico). Ampliação de 100x. Ataque: Nital 4%.

O volume de carbonetos medido na região C (núcleo) do corpo de prova apresenta valores similares aos valores observados na região B (superfície). Esperava-se que, devido à segregação de elementos químicos, a região C apresentasse valores de fração de carbonetos similares ou maiores que os valores encontrados na região A (depressão). Verificou-se três hipóteses possíveis para esta diferença encontrada.

1 – A primeira hipótese que poderia explicar a maior quantidade de carbonetos na região de depressão (região A) seria a possibilidade do último líquido, contendo maior concentração dos elementos químicos (cromo e molibdênio) segregados fosse levado para esta região, devido à exudação decorrente da pressão de expansão durante a solidificação do centro térmico. No entanto, as gotas de exudação, das ligas 5 (0,20%Cr + 0,18%Mo) e 6 (0,30%Cr + 0,30%Mo) aparentemente não apresentaram maior quantidade de carbonetos e sim uma maior quantidade de grafita, conforme observa-se as microestruturas na figura 150. Aparentemente o nível de segregação não foi suficiente para gerar diferenças na quantidade

de carbonetos e/ou steadita. Portanto não se pode dizer que a maior quantidade de carboneto na região de depressão se deu, devido à exudação do último líquido.

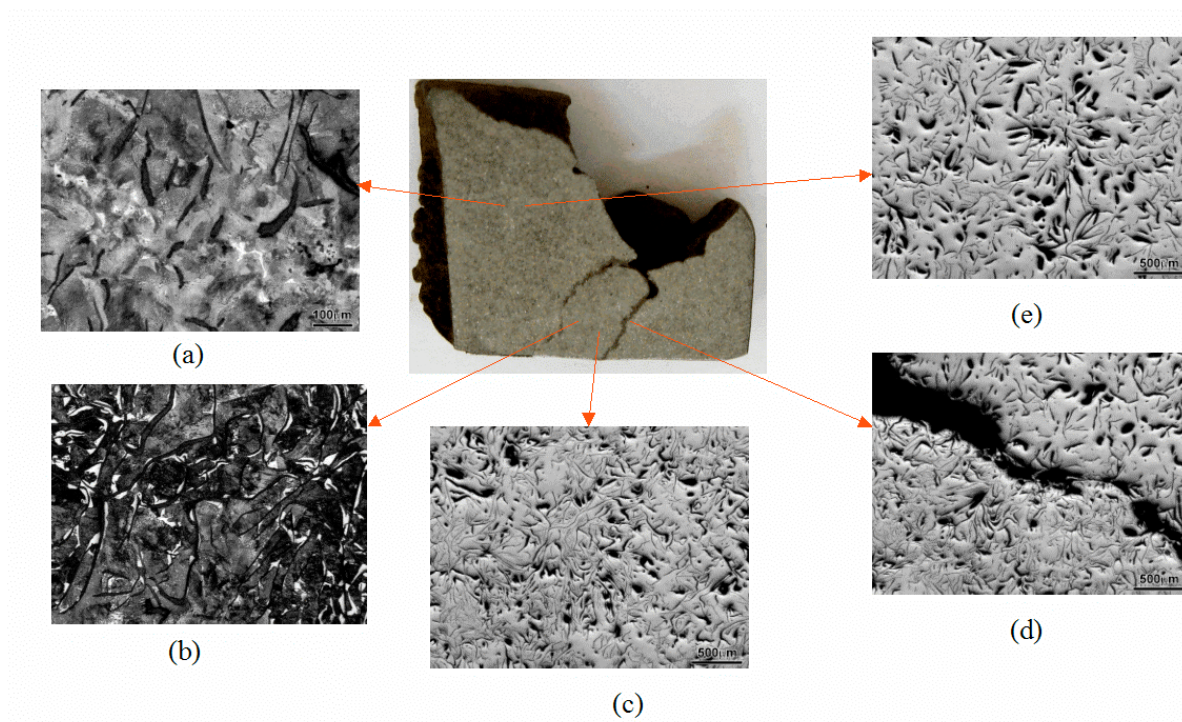


Figura 150. (a) Microestrutura da região de depressão (região A). Ampliação 100x e ataque Nital 4%. (b) Microestrutura gota de exudação. Ampliação 100x e ataque Nital 4%. (c) Microestrutura gota de exudação. Ampliação 25x, sem ataque. (d) Limites entre a gota de exudação e a região de depressão do corpo de prova. Ampliação 25x, sem ataque. (e) Microestrutura da região de depressão (região A). Ampliação 25x, sem ataque.

A possibilidade de segregação de carbono e formação de maior quantidade de grafita nas gotas de exudação não foi enfatizada na literatura pesquisada. A tabela 6 apresenta a análise de algumas gotas de exudação encontradas em estudos com ferros fundidos cinzentos ligas com cromo e molibdênio. Observa-se nesta tabela que houve um aumento da porcentagem de carbono na composição química de algumas amostras de gotas de exudação analisadas por Merchant (43) e Hamaker et al (47) e outras uma redução nesta porcentagem.

2 – A segunda hipótese levantada para explicar a maior quantidade de carbonetos na região da depressão seria a segregação de elementos químicos para região de depressão através da convecção do líquido durante o resfriamento. Foi realizada posteriormente a análise química via úmida dos elementos cromo e molibdênio nas regiões de depressão (região A) e centro térmico (região C) (figura 91) no corpo de prova da liga 7 (0,5%Cr + 0,5%Mo – 0,2% de inoculação). A tabela 21 apresenta os resultados da análise.

Tabela 21 – Resultados da análise química de cromo e molibdênio realizada nas regiões de depressão (região A) e região do centro térmico (região C).

| Região | Cr (%) | Mo (%) |
|--------|--------|--------|
| A | 0,54 | 0,78 |
| C | 0,61 | 0,79 |

Conforme observa-se nos resultados da tabela 21 não ocorreu maior quantidade de segregação dos elementos químicos para região A (depressão). Portanto, não se pode dizer que a maior quantidade de carbonetos se deve à segregação destes elementos para região de depressão.

3 - A terceira hipótese verificada foi a possibilidade de ocorrer uma maior taxa de resfriamento na região de depressão, aumentando a tendência de formação de carbonetos.

A taxa de resfriamento entre as três regiões pode ser verificada pela medição do tamanho de célula eutética, pois uma maior velocidade de extração de calor aumenta o superresfriamento localmente gerando uma maior quantidade de núcleos e, conseqüentemente, menor tamanho de célula eutética, conforme descrito no esquema da

figura 30. A figura 151 apresenta a comparação entre o tamanho de célula eutética nas três regiões de análise; A (depressão), B (superfície) e C (centro térmico).

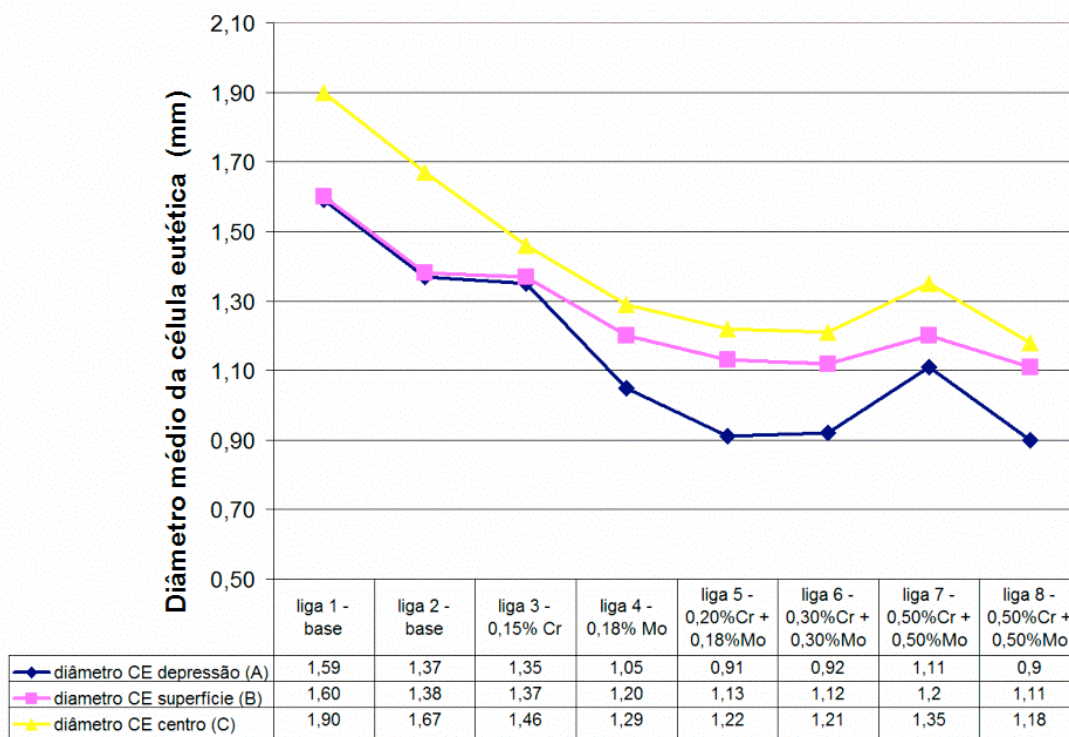


Figura 151. Comparativo entre o número de células eutéticas da região de depressão (região A), região da superfície (região B) e região do centro térmico (região C), para todas as ligas fundidas.

Observa-se que a região de depressão (região A) apresenta menor tamanho de célula eutética em relação às outras regiões, principalmente em relação à região do núcleo térmico (região C). Pode-se dizer a partir desta análise que a região de depressão sofreu maior taxa de resfriamento em relação às outras regiões, apresentando assim a causa mais provável para a formação de maior quantidade de carbonetos.

5.5 – INFLUÊNCIA DA INOCULAÇÃO NA FORMAÇÃO DOS RECHUPES EM LIGAS CONTENDO CROMO E MOLIBDÊNIO.

A inoculação aumenta o grau de nucleação da liga. A figura 32 mostra que quanto maior o grau de nucleação menor o superresfriamento, maior o número de células eutéticas em crescimento e, conseqüentemente, menor tamanho de célula eutética. A figura 152 abaixo, apresenta o comparativo do tamanho das células eutéticas entre as ligas com 0,2% de inoculação (1 e 7) e as ligas com 0,6% de inoculação (2 e 8). Observa-se menor tamanho de célula eutética para a liga 2 em relação à liga 1 e para liga 8 em relação à liga 7, evidenciando desta forma o efeito do grau de nucleação sobre o refino das células eutéticas

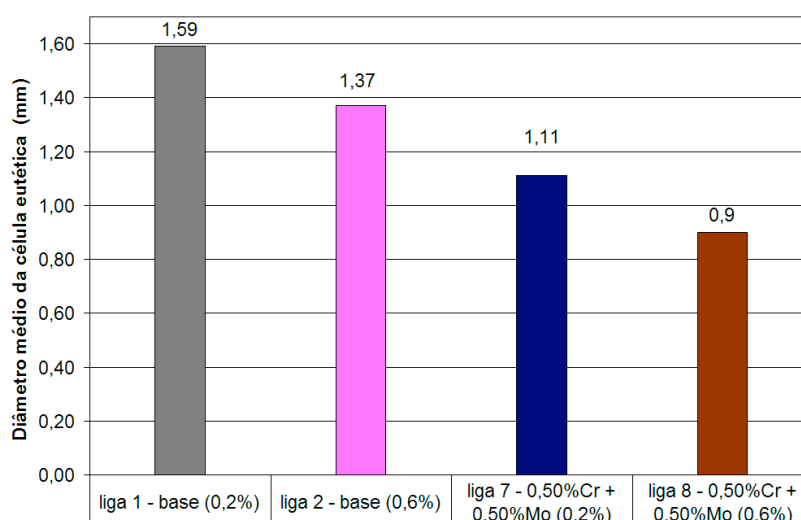


Figura 152. Tamanho das células eutéticas, medidas na região A (depressão) em relação à porcentagem de inoculação e a composição das ligas 1 e 2 (ligas base) e ligas 7 e 8 (0,5%Cr + 0,5%Mo).

Conforme visto anteriormente, o maior número de células eutéticas altera o modo de solidificação para mais pastoso, reduzindo a espessura e resistência da casca sólida, permitindo maior deformação, gerando maiores depressões (rechupes primários). A figura 153 apresenta o a variação no volume de depressão entre as ligas 1, 2, 7 e 8. Nas ligas com

maior inoculação (2 e 8) observa-se maiores volumes de depressão em relação às ligas com menor inoculação (1 e 7). O efeito da maior tendência de ocorrer depressão nas ligas com maior inoculação também é observado na simulação de solidificação, através da comparação dos resultados de tendência à contração apresentados na figura 95.

O maior volume de depressão também pode ser explicado pelo mecanismo de *mass feeding*, descrito por Campbell (39), onde uma massa mais pastosa de líquido e sólido é capaz de alimentar outras regiões aumentando o volume do rechupe primário.

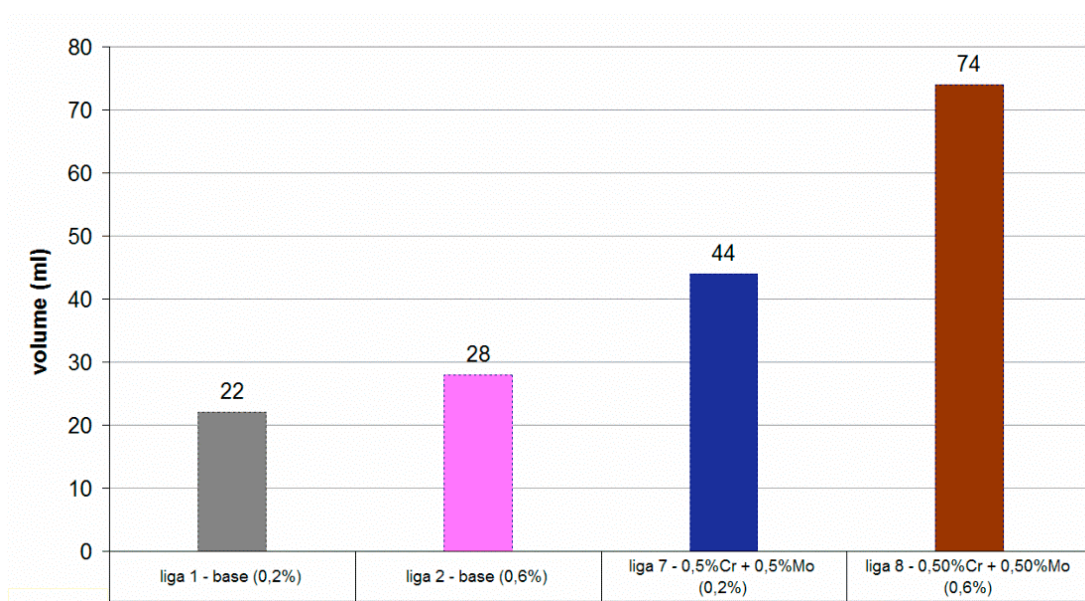


Figura 153. Relação entre o volume de depressão, a porcentagem de inoculação e a composição química entre as ligas base 1 e 2 e as ligas 7 e 8, contendo 0,5%Cr + 0,5%Mo.

O volume das depressões nas ligas base (1 e 2) aumenta 22% com o aumento da inoculação, enquanto que o volume entre as ligas com cromo e molibdênio a diferença aumenta para 40%. Este resultado mostra que o efeito da inoculação no aumento do volume das depressões é maior para ligas contendo cromo e molibdênio.

Na prática também se observa este efeito, onde na fundição, utilizam-se menores quantidades de inoculantes para não ocorrer defeitos de rechupes em ligas de ferro fundido de alta resistência.

O efeito da inoculação, ou alteração do modo de solidificação, na formação de depressões é superior ao efeito da contração da austenita primária. As ligas 1 e 7 apresentaram maiores superresfriamentos, devido ao menor carbono equivalente (ligas mais hipoeutéticas) e conseqüentemente maiores intervalos de solidificação primária, conforme observa-se na figura 154. No entanto, verifica-se que as ligas 2 e 8 apresentaram maiores volumes de depressão, conforme mostra a figura 160.

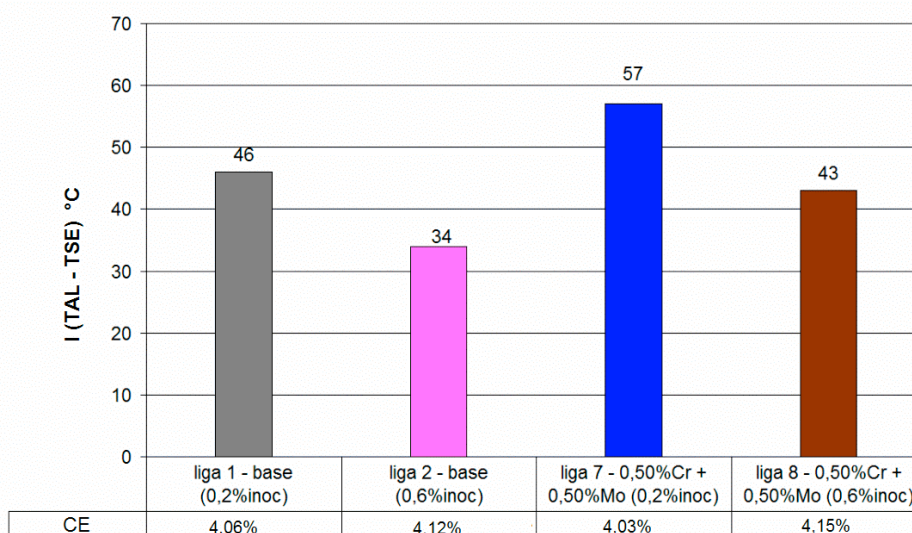


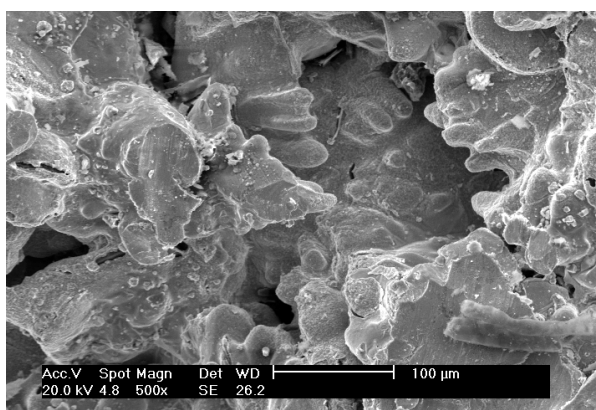
Figura 154. Variação do intervalo de solidificação primária (I) ($I = \text{TAL} - \text{TSE}$) em relação às ligas fundidas com inoculação 0,2% FeSi75 e 0,6% FeSi75.

As figuras 106 (a-d) apresentam os rechupes junto aos machos nas ligas 7 (0,5%Cr+0,5%Mo + **0,2% de inoculação**) e 8 (0,5%Cr+0,5%Mo + **0,6% de inoculação**). Estes rechupes também são oriundos da contração primária.

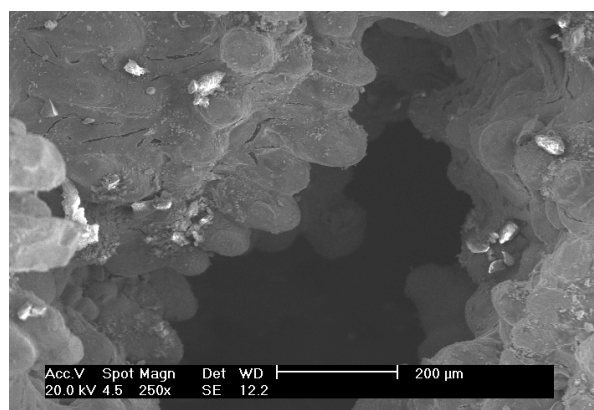
Observa-se que o rechupe da liga 7 é menos profundo que o rechupe da liga 8, sendo que o mesmo resultado ocorreu para as depressões, onde a liga 7 apresentou menor volume de depressão que a liga 8.

O rechupe da liga 7 tem aspecto mais liso, característico de rechupes primários. A liga 8 apresenta rechupe mais rugoso e mais profundo, porém, de acordo com Fuoco et al (33)

estes rechupes também são oriundos da contração primária, conforme descrito no capítulo 2.2.3. As figuras 107 e 108 apresentam o detalhamento da superfície destes rechupes. Observam-se regiões lisas e rugosas, tanto no rechupe da liga 7 como no rechupe da liga 8, no entanto, a liga 8 apresenta maior quantidade e maior profundidade das regiões rugosas. Analisando mais a fundo as regiões rugosas da superfície dos rechupes, observa-se a formação de dendritas, conforme mostram as figuras 155 e 156 abaixo.



(a) Ampliação da região rugosa, mostrando a presença de dendritas – aumento 500x



(b) Ampliação da região rugosa, mostrando a presença de dendritas e presença de lamelas no corpo das dendritas – aumento 250x

Figura 155. (a) Aspecto detalhado da região rugosa do rechupe junto ao macho na liga 7 (0.5%Cr +0.5%Mo – 0,2% inoculação), apresentando dendritas sem a presença de grafitas. (b) Aspecto detalhado da região rugosa do rechupe junto ao macho na liga 8 (0.5%Cr +0.5%Mo – 0,6% inoculação), apresentando dendritas com a presença de grafitas.



(a) Região rugosa do rechupe liga 7 – aumento 100x



(b) Região rugosa do rechupe liga 8 – aumento 100x

Figura 156. Aspecto detalhado da superfície dos rechupes junto ao macho nas liga 7 (0.5%Cr +0.5%Mo – 0,2% inoculação) e 8 (0.5%Cr +0.5%Mo – 0,6% inoculação) , observados em microscópio ótico. (a) Regiões rugosas, apresentando aspecto dendrítico – liga 7. (b) Regiões rugosas, apresentando aspecto dendrítico – liga 8.

Na análise de microscopia eletrônica de varredura não foram observadas grafitas nas dendritas do rechupe da liga 7, conforme mostra a figura 155 (a). Na microscopia ótica também não se observam grafitas nas pequenas áreas rugosas do rechupe, conforme mostra a figura 156 (a). No rechupe da liga 8 observam-se grafitas nas dendritas, tanto nas análises de microscopia eletrônica de varredura, como nas análises de microscopia ótica, conforme mostram as figuras 155 (b) e 156 (b). As dendritas observadas no rechupe da liga 7 são provavelmente dendritas de austenita primária e as dendritas do rechupe da liga 8 são dendritas de eutético oriundas da alteração da interface sólido líquido nas últimas poças de líquido do rechupe primário, favorecendo o crescimento das células eutéticas com formato externo dendrítico, conforme descrito por Fuoco et all (33).

A liga 8 apresenta maior profundidade tanto no rechupe junto ao macho como na depressão, em relação à liga 7, indicando o mesmo mecanismo para formação de rechupes primários.

Além de aumentar a tendência à formação de maiores volumes de rechupes primários, a inoculação também influencia na formação de maior volume de microrechupes (rechupes secundários), conforme observa-se na figura 157. As ligas com maior inoculação (2 e 8) apresentaram maiores quantidades de microrechupes em relação às ligas com menor inoculação (1 e 7), na região de análise C (figura 90). Novamente a diferença entre as ligas base é pequena e pode-se dizer que apresentaram a mesma fração volumétrica de microrechupes. No entanto, para as ligas contendo cromo e molibdênio (7 e 8), o volume de microrechupes aumentou com a maior inoculação.

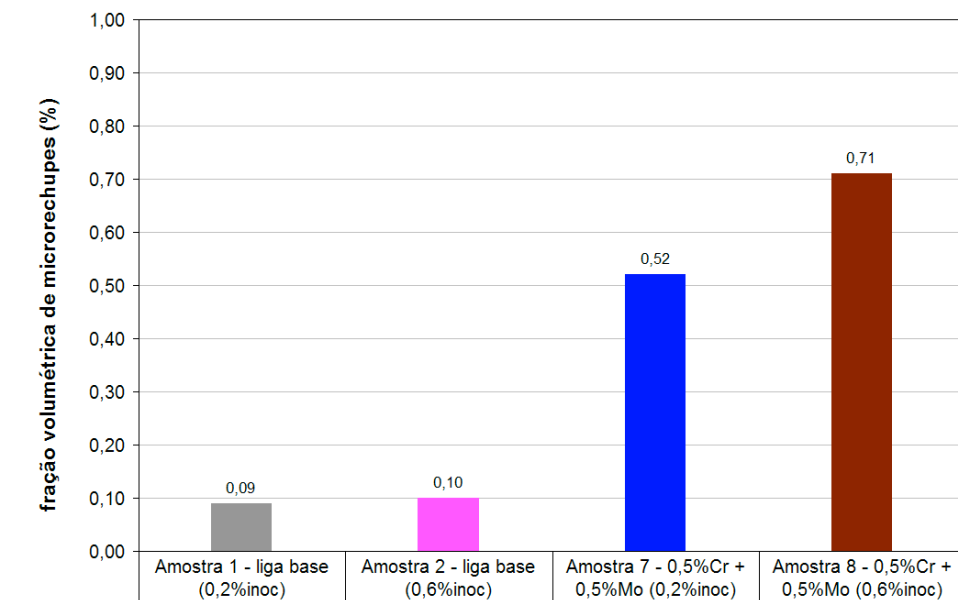


Figura 157. Relação entre a fração volumétrica de microrechupes, medida na região C, a porcentagem de inoculação e a composição química entre as ligas base 1 e 2 e as ligas 7 e 8, (0,5%Cr + 0,5%Mo).

Conforme visto anteriormente, a formação de microrechupes pode estar associada a dois fatores; maior número de células eutéticas e/ou maior volume de carbonetos em contorno de célula eutética.

A primeira hipótese pode ser confirmada pela redução do tamanho de célula entre as ligas 7 e 8, conforme mostra a figura 152. O menor tamanho ou maior número de células

eutéticas tende a formar maior número de poças de líquido e canais mais finos e intrincados, dificultando a alimentação das regiões intercelulares. Comparando as ligas 7 e 8 nas figuras 152 e 158, observa-se que quanto menor o tamanho de célula eutética, maior é a fração volumétrica de microrechupes.

A figura 158 apresenta o comparativo do volume de carbonetos entre as ligas com 0,2% de inoculação (1 e 7) e as ligas com 0,6% de inoculação (2 e 8).

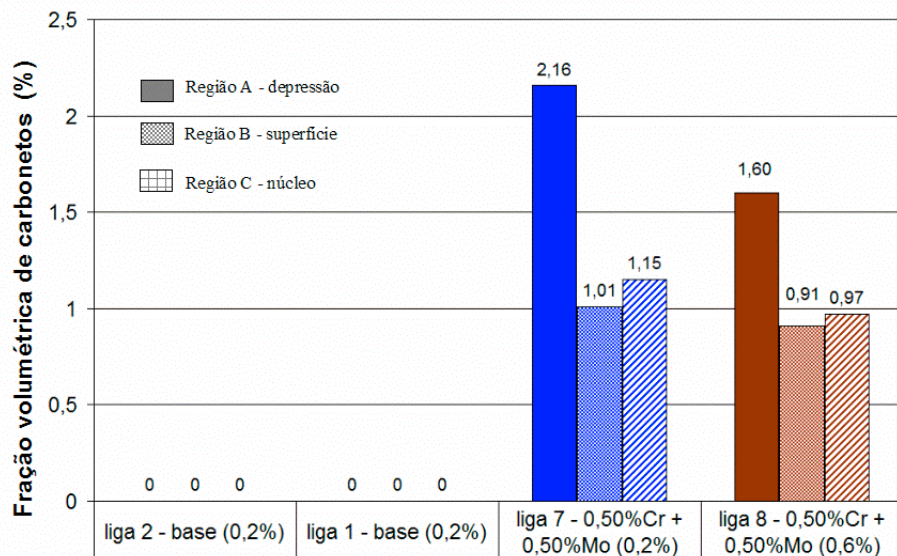
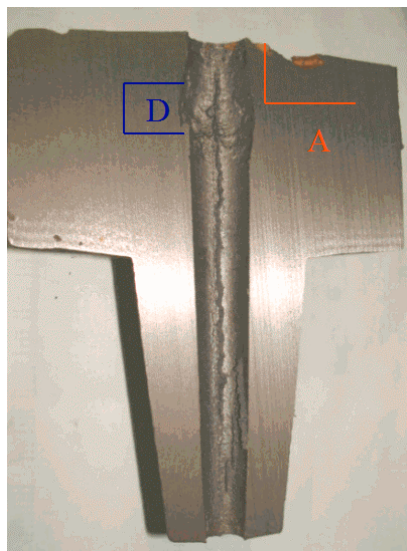


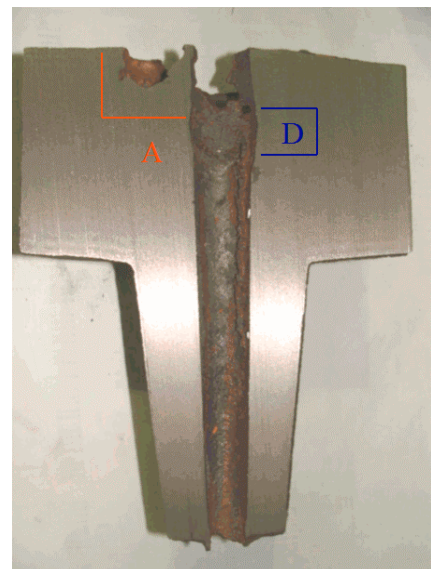
Figura. 158. Fração volumétrica de carbonetos em relação à porcentagem de inoculação para as ligas base 1 (0,2% inoculação) e 2 (0,6% inoculação) e para as ligas contendo 0,5%Cr + 0,5%Mo, liga 7 (0,2% inoculação) e liga 8 (0,6% inoculação).

As ligas base não apresentaram formação de carbonetos. No entanto, a liga 7, devido ao menor teor de silício na liga, apresentou maior volume de carbonetos em relação à liga 8. Comparando a liga 7 com a liga 8 nas figuras 157 e 158, observa-se que a liga 8, apresentou volume semelhante de carbonetos na região C (núcleo) em relação à liga 7, porém apresentou maior volume de microrechupe. Portanto, a quantidade de carbonetos apresentou menor influência no volume de microrechupes nas ligas contendo mesma quantidade de cromo e molibdênio.

De acordo com a teoria de *mass feeding* citada por Campbell (39), ligas com modo de solidificação mais pastoso, ou seja, com maior número de células eutéticas, apresentam maiores depressões, as quais alimentam as cavidades intercelulares formadas próximas destas regiões. Portanto se espera que corpos de prova da liga 8, que apresentaram maiores depressões, apresentem menores volumes de microrechupes nas regiões próximas às depressões ou próximas aos rechupes ocorridos no centro térmico do corpo de prova. No entanto, analisando os gráficos das figuras 153 e 157, a liga 8 apresenta maior volume de depressão e maior volume de microrechupes e a liga 7 apresenta menor volume de depressão e menor volume de microrechupes. Esta comparação estaria em desacordo com a teoria proposta por Campbell (39). No entanto o volume de microrechupes avaliado na região C (figura 88) apresenta certa distância da região de depressão e rechupes junto aos machos. Portanto, posteriormente foram avaliados os microrechupes nas regiões próximas às depressões e rechupes juntos aos machos, nas ligas 7 e 8, conforme mostram as figuras 159, 160 e 161.

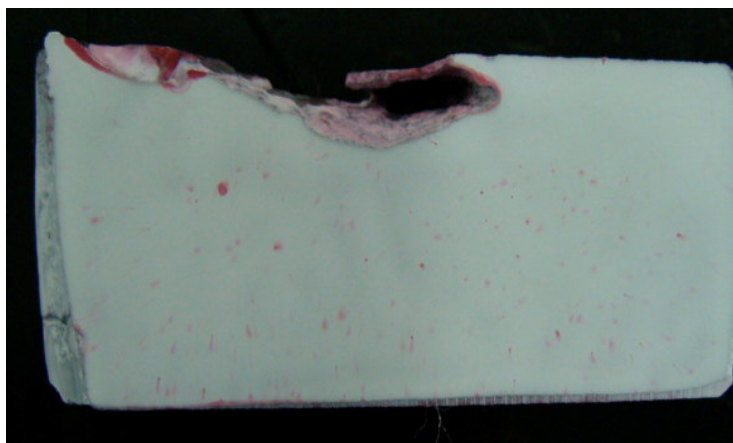


(a)

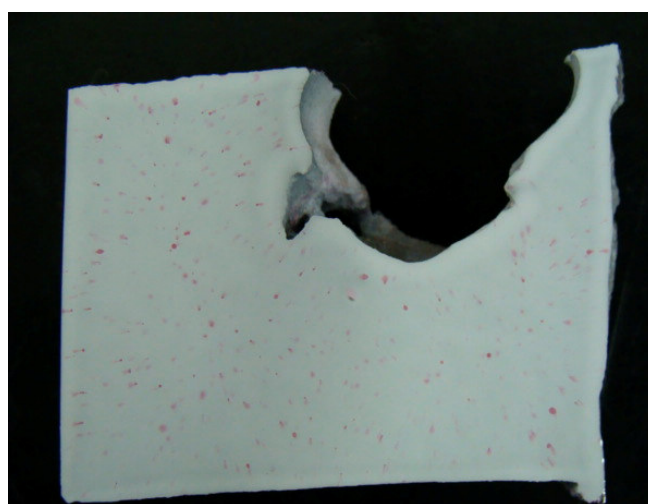


(b)

Figura. 159. Local de análise dos microrechupes na região A (depressão) e região D (rechepe junto ao macho). (a) Perfil do corpo de prova liga 7 (0,5%Cr + 0,5%Mo + 0,2% de inoculação). (b) Perfil do corpo de prova liga 8 (0,5%Cr + 0,5%Mo + 0,6% de inoculação).



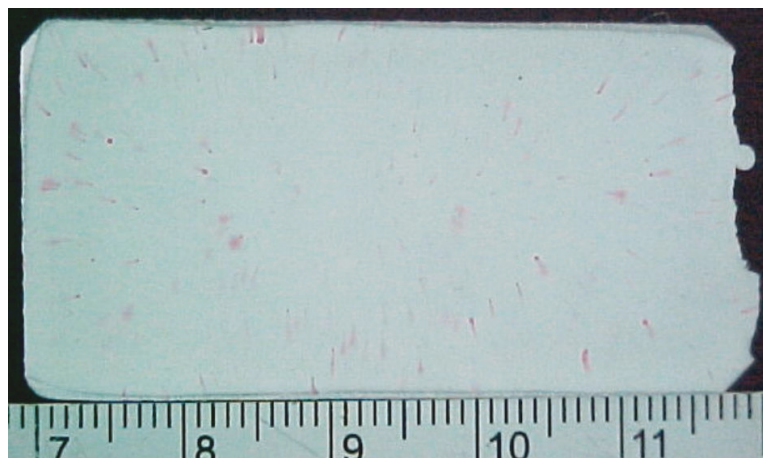
(a) Liga 7 – 0,5%Mo + 0,5%Cr – inoculação 0,2% - Região A - depressão



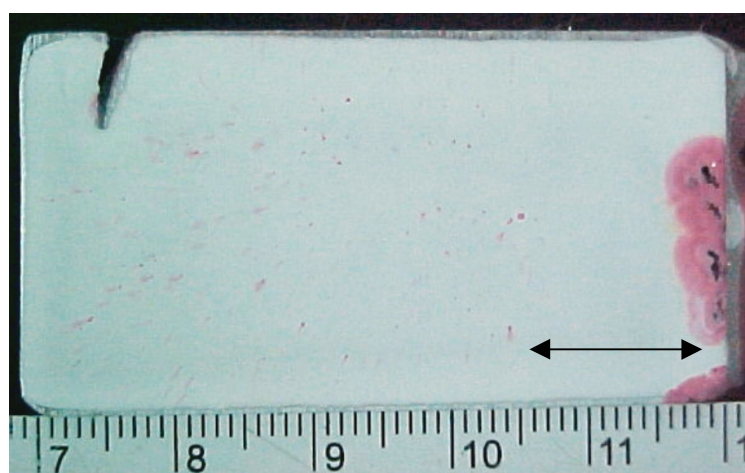
(b) Liga 8 – 0,5%Mo + 0,5%Cr – inoculação 0,6% Região A - depressão

Figura 160. Avaliação de microrechupes através do ensaio de líquidos penetrantes, liga 7 e 8. Região de análise A – depressão.

Observa-se qualitativamente na figura 160 que a liga 7 (menor porcentagem de inoculação) apresentou menor quantidade, porém maior tamanho dos pontos de microrechupe, em relação à liga 8 (maior porcentagem de inoculação), na região próxima à depressão. Na região próxima ao rechupe é evidente a maior quantidade de microrechupes na liga 7 em relação a liga 8, conforme mostra a figura 161. Observa-se ainda na figura 161 (b), que a uma certa distância logo após a superfície do rechupe não se observa a formação de microrechupes.



(a) Liga 7 – 0,5%Mo + 0,5%Cr – inoculação 0,2%- Região D - rechupe macho



(b) Liga 8 – 0,5%Mo + 0,5%Cr – inoculação 0,6%- Região D - rechupe macho

Figura 161. Avaliação de microrechupes através de líquidos penetrantes, liga 7 e 8. Região de análise D – rechupe junto ao macho. A seta indica distância de aproximadamente 15 mm, onde não se observa microrechupes através do ensaio realizado.

A figura 162 apresenta o volume de microrechupes medidos nas regiões de depressão (região A) e regiões próximas ao rechupe do macho (região D). Observa-se que na liga 7, a qual apresentou menores volume de depressão e menor profundidade do rechupe junto ao macho, apresentou maiores volumes de microrechupes e a liga 8, a qual apresentou maior volume de depressão e rechupe junto ao macho mais profundo e rugoso apresentou menor volume de microrechupes.

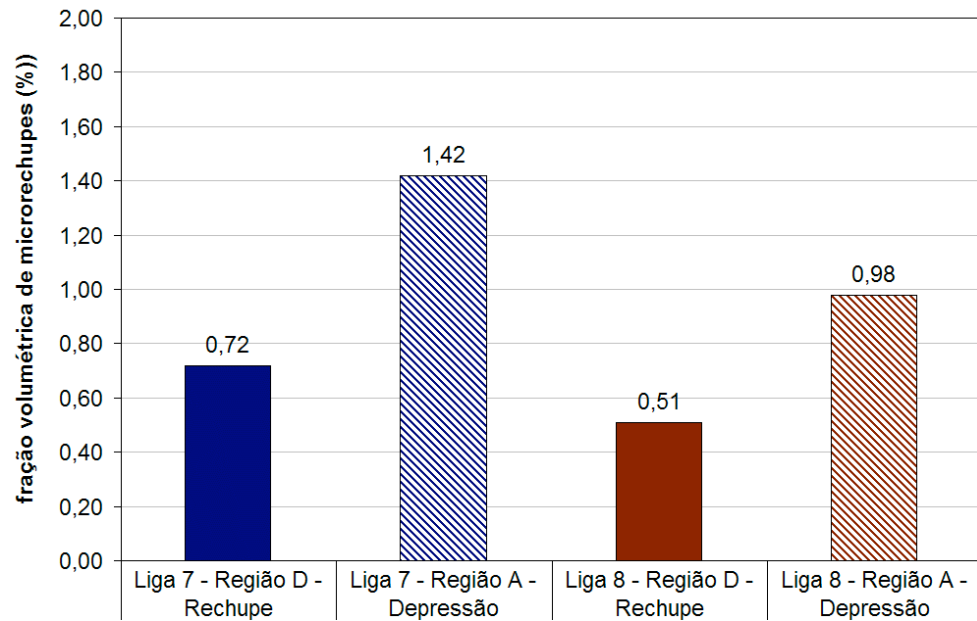


Figura 162. Fração volumétrica de microrechupes nas regiões A e C para as ligas 7 - 0,5%Mo + 0,5%Cr – inoculação 0,2% e liga 8 - 0,5%Mo + 0,5%Cr – inoculação 0,6%.

Esta análise esta de acordo com a teoria de *mass feeding* proposta por Campbell (39). Ligas com maior inoculação alteram o modo de solidificação para mais pastoso e com isso a massa pastosa de líquido e sólido gera maiores depressões e alimenta regiões intercelulares próximas. No entanto em regiões distantes das depressões e dos rechupes, como a região C, o maior número de células eutéticas apresenta maior tendência à microrechupes pela maior quantidade de superfície, gerando canais menores entre as células e dificultando a alimentação.

5.6 – CONSIDERAÇÕES FINAIS.

A literatura apresenta pouca informação sobre as variações volumétricas e tendência à rechupe primários e secundários em ligas com adição de cromo e molibdênio com níveis baixos de fósforo. Não foi verificado nenhum estudo, na revisão da literatura, sobre a influência destes elementos na contração do líquido.

Através dos resultados obtidos, o aumento do volume das depressões com adições de cromo e molibdênio se deve à dois fatores principais:

- Maior fração de austenita primária, conseqüentemente, maior contração primária. O aumento da fração de austenita primária se deve ao maior superresfriamento e, conseqüentemente, ao maior intervalo de solidificação primária.
- Alteração do modo de solidificação para mais pastoso, devido ao aumento do número de células eutéicas. De acordo com a literatura, o modo de solidificação mais pastoso diminui a espessura e resistência da casca sólida formada, permitindo que a pressão externa deforme a casca sólida mais facilmente, gerando maiores depressões. A solidificação mais pastosa também gera o efeito de *mass feeding*, a massa pastosa formada tem condições de alimentar regiões próximas, gerando maiores volumes de rechupes primários e menores volumes de rechupes secundários.

A fração volumétrica de austenita não foi observada nas microestruturas, devido à liga apresentar-se próximo da composição eutética (CE = 4,3%). Porém a análise de simulação mostra aumento da fração de austenita com aumento da quantidade de cromo e molibdênio.

A afirmação da alteração no modo de solidificação para mais pastoso, devido ao aumento do número de células eutéicas é baseada na revisão da literatura, em acordo com os

resultados obtidos neste trabalho. Para se verificar com precisão o aumento da zona pastosa seria necessário realizar experimentos adicionais, como por exemplo, solidificação interrompida.

O aumento da fração volumétrica de microrechupes, com adições de cromo e molibdênio está relacionada com os seguintes fatores:

- Menores frações volumétricas de grafita. A menor fração de eutético é evidenciada pelos menores tempos relativos de solidificação eutética e menores frações volumétricas de grafita na microestrutura. A redução na quantidade de grafita eutética, reduz a expansão gráfica capaz de compensar a contração do líquido preso nas regiões intercelulares.
- Aumento do número de células eutéticas e conseqüente aumento do número de poças de líquido, tornando os canais mais finos entre as células, dificultando a alimentação destas regiões.
- Maior quantidade de carbonetos em contorno de células eutéticas, gerando maior contração secundária.

A microsegregação dos elementos cromo e molibdênio para contorno de células eutéticas é evidente pela maior formação de carbonetos nas regiões intercelulares com o aumento da quantidade de cromo e molibdênio na liga. A maior quantidade de carbonetos na região de depressão se deve, provavelmente, à esta região apresentar maior taxa de resfriamento em relação às outras regiões analisadas (superfície e núcleo)

A dificuldade com a microanálise impediu a possibilidade de calcular as temperaturas eutéticas estável e metaestável nas regiões de contorno de célula eutética, pois devem ser

fortemente alteradas pela segregação dos elementos químicos, reduzindo o intervalo DTE no contorno das células.

A maior inoculação nas ligas contendo cromo e molibdênio aumentou expressivamente o volume de depressões e o volume de microrechupes na região extraída do núcleo do corpo de prova (região C). A alteração no modo de solidificação, devido ao maior número de células eutéicas foram mais significativos para o aumento do volume das depressões em relação a quantidade de austenita primária na liga. Da mesma forma foi verificado que o efeito do maior número de células eutéicas foi mais significativo no aumento do volume de microrechupes em relação à fração volumétrica de carbonetos

O efeito de *mass feeding* citado por Campbell (39), ocorre nos corpos de prova com maior grau de inoculação, onde próximo às regiões de maiores depressões, ocorreu alimentação dos rechupes intercelulares, reduzindo conseqüentemente o volume de microrechupes próximos destas regiões. No entanto, em regiões mais distantes da depressão quanto maior o grau de inoculação maior o volume de microrechupes, como ocorreu na região C do corpo de prova. **Observa-se desta forma, que o efeito de *mass feeding* apresenta limitações e, portanto, maiores rechupes primários causados por este efeito tem condições de alimentar apenas regiões próximas aos rechupes.**

A simulação foi utilizada para prever a tendência de rechupes no corpo de prova desenvolvido e para verificar a fração de austenita primária formada. Os resultados se mostram satisfatórios, pois, apresentaram resultados similares em relação à formação dos rechupes primários. Da mesma forma, os resultados de temperatura obtidos através das curvas de solidificação simuladas e medidas apresentaram-se próximos e com a mesma tendência na redução do superresfriamento e aumento do intervalo de solidificação primária.

Para minimizar os efeitos do cromo e molibdênio na solidificação e formação de rechupes recomenda-se:

- utilizar carbono equivalente o mais próximo possível do eutético, sem que afete as propriedades mecânicas, para desta forma diminuir a quantidade de austenita primária, o superresfriamento e aumentar a fração volumétrica de eutético;
- aumentar a quantidade de metal líquido para alimentar rechupes primários, através da adição ou aumento do volume dos massalotes, em regiões espessas;
- aumentar a relação do módulo do pescoço do massalote, afim de aumentar o tempo para alimentação da contração primária;
- reduzir a inoculação ao mínimo possível para minimizar seu efeito sobre rechupes primários e secundários;
- reduzir a temperatura de vazamento á mínima possível para reduzir os efeitos sobre a contração primária.

6 CONCLUSÃO

Adições de cromo e molibdênio em ferros fundidos cinzentos aumentam a tendência na formação de primários (depressões) e rechupes secundários (microrechupes).

Quando os elementos são adicionados separadamente e em menores quantidades, apresentam pequena alteração no volume de depressões. Porém quando adicionados em conjunto somando valores de 0,4%, 0,6% e 1,0%, ocorre aumento significativo no volume das depressões. As ligas contendo 0,6% e 1,0% de adição de cromo mais molibdênio apresentaram aumento no volume de microrechupes.

De uma forma geral, na solidificação, os elementos cromo e molibdênio aumentam o superresfriamento, aumentam a fração de austenita primária, reduzem a fração de eutético e reduzem o tempo final de solidificação, aumentando a quantidade de carbonetos. Adições crescentes de cromo e molibdênio reduzem o tamanho de célula eutética, devido aos maiores superresfriamentos, alterando o modo de solidificação.

Os resultados obtidos permitem concluir que os fatores que elevam o volume de depressões são: aumento da fração de austenita e alteração do modo de solidificação. E os fatores que elevam o volume de microrechupes são: redução do volume de grafita eutética disponível para expansão, aumento da fração volumétrica de carbonetos e alteração do modo de solidificação.

O aumento na porcentagem de inoculação aumenta sensivelmente o volume de rechupes primários e secundários em ferros fundidos ligados com cromo e molibdênio. A principal causa é a alteração do modo de solidificação para ambos os tipos de rechupes.

A simulação de fundição apresentou resultados muito próximos em relação às curvas de solidificação e previsão de rechupes primários na adição de cromo e molibdênio, apresentando-se, portanto, como uma ferramenta válida para o projeto de fundição.

7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

De acordo com a literatura o fósforo apresenta relevante influência na formação de rechupes secundários, principalmente com a presença de elementos como cromo e molibdênio. Sugere-se, portanto, a avaliação do efeito de teores de fósforo em ligas contendo cromo e molibdênio.

As conclusões sobre a alteração do modo de solidificação, devido á adição de cromo e molibdênio na liga, foram obtidas a partir de resultados indiretos, como é o caso da medição do tamanho de célula eutética. Para confirmar estes resultados, sugere-se utilizar métodos de solidificação interrompida. Através do congelamento da solidificação é possível verificar de forma direta a alteração no modo de solidificação da liga.

Outro método que poderia ser empregado em trabalhos futuros é a análise dilatométrica, que possibilita medir diretamente os efeitos de expansão e contração das ligas, utilizando diferentes teores de cromo e molibdênio.

No desenvolvimento desse trabalho utilizou-se um corpo de prova espesso, de modo que o tempo de solidificação fosse similar ao de um cabeçote de motor. No entanto, como foi verificado uma alteração no superresfriamento da liga, seria interessante verificar também a influência do cromo e molibdênio sobre a variação da velocidade de resfriamento, ou seja da variação de espessura de parede.

8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 BENZ, M.G.; ELLIOT, J.F. The austenite solidus and revised Iron-Carbon diagram. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, v.221, p.323-330, 1961.
- 2 CHICCO, B. ; THORPE, W.R. Experimental determination of the austenite + liquid phase boundaries of the Fe-C system. **Metallurgical Transactions A**, v.13 A, p. 1293-1297, 1982.
- 3 GUSTAFSON, P. A thermodynamic evaluation of the Fe-C system. **Scandinavian Journal of Metallurgy**, 1985. **14**: p. 259-267.
- 4 KANNO, T. et al. Effect of alloying elements on eutectic temperatures in cast iron. **AFS Transactions**. v.113, p.1-9, 2005.
- 5 OLDFIELD W. Chill reducing mechanism of silicon in cast iron. **BCIRA Journal** **10**. n.1, p.17-27, 1962.
- 6 SANTOS, A.B.S.; BRANCO, C.H.C. **Metalurgia dos Ferros Fundidos Cinzentos e Nodulares**. 3 ed. 1989, São Paulo: ITP 206.
- 7 JANOWAK, J.F.; GUNDLACH, R.B. A modern approach to alloying gray iron. **AFS Transactions**. v90 p.847-863, 1982.
- 8 PIESKE, A.; FILHO, L.M.C.; REIMER, J.F. **Ferros Fundidos Cinzentos de Alta Qualidade**. 1974, Joinville: Sociedade Educacional Tupy.
- 9 GREINER E.S.; MARSH J.S.; STOUGHTON B.; apud. JANOWAK, J.F.; GUNDLACH, A. Technical advances in cast iron metallurgy. **International Cast Metals Journal**. v.06, n.04, p.847-863, 1981.
- 10 ELLIOT R. **Cast Iron Technology**. 1 ed. 1988, Londres: Butterworths, 244.

- 11 CABEZAS, C.S., et al. Os diagramas de fase estável e metaestável do sistema Fe-C-X (X=Cr, Si) e a solidificação dos ferros fundidos. In **14 CBECiMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**. 2000. São Pedro, SP.
- 12 FUOCO, R., et al, Interpretação de curvas de análise térmica de ferros fundidos com grafita vermicular. **Fundição e Matérias Primas**, São Paulo, v.35, A-P, Jun/Jul 2000.
- 13 HUMPHREYS, J.G. Effects of composition on the liquidus and eutectic temperatures and on the eutectic point of cast irons. **BCIRA Journal** **9**. n.5, p.17-27 1961.
- 14 MORROGH, H. The solidification of cast iron and interpretation of results obtained from chilled test pieces. **The British Foundryman**, v.53, p.221-242, 1960.
- 15 HUI, D.; JIANGXIANG, Y.; DAVIS, K.G. Thermal effects during the solidification of cast iron. **Transactions of the AFS**, v.93, p.917-934, 1985.
- 16 LOPER, J.C.R. Inoculation of cast Iron – summary of current understanding. **AFS Transactions**. v.107, p.523-528, 1999.
- 17 DE, L.R.; Y.J. XIANG. Heterogeneous nuclei in flake graphite. **Transactions of the AFS**, v.99, p.707-712, 1991.
- 18 DOEPP, R.;SCHWENKEL S. Contribuicao to the inflence of chemical composition and cooling conditions on the eutectic solidification range of Fe-C-X-metls. **Materials Science & Engineering A**. 413-414, p. 334-338, 2005.
- 19 MINKOFF I. Crystal growth theory and cast iron structures. In: OHIRA G., KUSAKAWA T. NIYAMA E. In. Proceedings of the 4th International Symposium of Physical Metallurgy of Cast Iron. Tokyo, Setembro 1989, p.2-13. **The Physical Metallurgy of Cast Iron IV**. Pittsburgh: Materials Research Society. 1990.
- 20 ASTM A 247-67 **Standard Method for Evaluating the Microstructure of Graphite in Iron Castings**.

- 21 PIESKE, A; CHAVES FILHO, L.M; GRUL, A. As variáveis metalúrgicas e o controle da estrutura de ferros fundidos cinzentos. **Metalurgia ABM**. v.31, n.215, p.693-699, 1975.
- 22 HEINE, R.W. A model for specific volume and expansion and contraction behavior of solidifying and cooling ductile and gray iron. **AFS Transactions**. v.81, p.395-402, 1945.
- 23 FUOCO, R. et al. Rechupes devido à contração em ferros fundidos cinzentos. In **CONAF - 1995 - Congresso de Fundição**. p.441-454, São Paulo: 1995.
- 24 TAMMANN, G.; RONDEL G. apud HEINE, R.W. A model for specific volume and expansion and contraction behavior of solidifying and cooling ductile and gray iron. **AFS Transactions**. v.81, p.395-402, 1945.
- 25 KARSAY, S.I. Gating and risering gray and ductile irons – Part I. **Foundry**. p.41-43, Agosto 1972.
- 26 CHEN, Q.; LANGER, EW. HANSEN P.N. – Relationship between specific volume, chemical composition and fraction of austenite, graphite and cementite during reaction of cast iron. **Scandinavian Journal of Metallurgy**. V.23, p.3-8, 1994.
- 27 KARSAY, S.I. **Ductile Iron Production**. 1976, Quebec: Quebec Iron and Titanium Corporation, 230.
- 28 ENGLER, S.; DETTE M. – The macro-morphology of solidification and the shrinkage behavior of unalloyed and alloyed flake and nodular cast irons. **The Metallurgy of Cast Iron**, p.697-721. Geneve, 1974.
- 29 SIPI, R. Cement based molding materials for rigid molding. **Foundry Trade Journal**, v.3, p.238–249, 1977.
- 30 HUGUES, I.C.H. et al. Factors influencing soundness of gray iron castings. **AFS Transactions**, v.67, p.149-165, 1959.
- 31 HUGUES, I.C.H. – Production of sound gray – iron castings. survey of recent research. **Foundry Trade Journal**, v.4, p.563-567, 1961.

- 32 MERCHANT D.H.; Solidification of Cast Iron – A review of literature. **Recent Research on Cast Iron. Proceedings of a seminar held in Detroit, Michigan, ASM.** 1968, NovaYork: Gordon and Breach 831.
- 33 FUOCO, R.; CORRÊA, E.R.; CAVALCANTI A.H. Caracterização de porosidades em ferros fundidos cinzentos e nodulares. In **CONAF - 2007 - Congresso de Fundição.** p.1-23, São Paulo: 2007.
- 34 GITTUS, J.H. apud MERCHANT D.H.; Solidification of Cast Iron – A review of literature. In **Recent Research on Cast Iron. Proceedings of a seminar held in Detroit, Michigan, ASM.** 1968, NovaYork: Gordon and Breach 831.
- 35 NANDORI G. apud. OLAH NETO A. **Estudo da Solidificação de Ferros Fundidos Através da Análise Dilatométrica.** 1985. 202f. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de São Carlos. São Paulo, 1985.
- 36 HUGUES, I.C.H. – Surface sinking defects in gray iron light castings – **The British Foundryman** v.1, n.5, p.9-19, 1967.
- 37 NICHOLAS, K.E.L. Shrinkage defects in gray iron castings – metal factors. **BCIRA Journal.** v.10, n.631, p.166-167, 1962.
- 38 MERCHANT H.D; WALLANCE J.F. Inoculation effect on risering of gray iron. **AFS Transactions.** v.68, p. 429-439, 1960.
- 39 CAMPBELL J. **Castings.** 2.ed. 1993, Oxford: Butherworth-Heinemann Ltd.
- 40 FUOCO R. **Modo de solidificação e técnicas de alimentação de ferros fundidos cinzentos e nodulares.** Apresentação de curso de pós graduação em Engenharia de Fundição – Instituto de Pesquisas Tecnológicas. 2002.
- 41 RUFF, G.F.; J.F. WALLACE, Graphite configuration in gray cast iron. **Transactions of the AFS,** v.85, p.167-170, 1977.

- 42 JANOWAK, J.F.; et al. Technical advances in cast iron metallurgy. **International Cast Metals Journal**. v.06 n.04, p.847-863, 1981.
- 43 MERCHANT, H.D.; et al, Structure delineation of eutectic cells in cast iron. **AFS Transactions**. v.70, p.973-992, 1962.
- 44 NEUMANN F.; SCHENCK H.; PATTERSON W. The influence of residual elements on the solubility and activity of carbon, and the degree of saturation in cast iron. apud JANOWAK, J.F.; GUNDLACH, R.B. A modern approach to alloying gray iron. **AFS Transactions**. v90 p.847-863, 1982.
- 45 OLDFIELD W. apud. JANOWAK, J.F.; GUNDLACH, R.B. A modern approach to alloying gray iron. **AFS Transactions**. v.90 p.847-863, 1982.
- 46 KAGAWA A., OKAMOTO, T. apud. "KANNO, T. et al. Effect of alloying elements on eutectic temperatures in cast iron. **AFS Transactions**. v.113, p.1-9, 2005.
- 47 HAMAKER, J.C.; WOOK. W. P.; ROTE F. B. Internal porosity in gray iron castings. **AFS Transactions**, v.60, p.401-431, 1952.
- 48 BUCHIN R.I. Chromium and silicon microsegregation in primary gray-iron structures, **Russian Casting Production**. p.303-304, 1974.
- 49 GUNDLACH. R.B.; SHOWLZ, W.G. Phosphide eutectic in gray cast irons containing molybdenum and/or chromium. **AFS Transactions**, v.81, p.395-402, 1980.
- 50 ROTE F.B.; WOOD W.P. Segregation of molybdenum in phosphorous bearing alloyed gray cast iron, **ASM Transactions**, v.35, p.402-434, 1945.
- 51 BATES C.E. Alloy element effects on gray iron properties. **AFS Transactions**, v.92 p.923-945, 1984.
- 52 BATES C.E. Alloy element effects on gray iron properties: Part II. **AFS Transactions**, v,44, p.889-912, 1986.

- 53 IOFFE A.; BUCHIN R.; MANAKIN A. Alloying gray iron in the ladle. **Russian Casting Production**. p.32, 1972.
- 54 LEVITAN M.; ZAITSEVSKAYA T. Composition and properties of iron in quickly cooled castings, **Russian Casting Production**, p.253-255, 1972.
- 55 GORENKO V.G et all apud. OLAH NETO A. **Estudo da Solidificação de Ferros Fundidos Através da Análise Dilatométrica**. 1985. 202f. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de São Carlos. São Paulo, 1985.

9 ANEXO A

Todos os gráficos do anexo A apresentam a média das medidas efetuadas neste trabalho e os desvios padrão máximos e mínimos em relação a média. Somente na figura A1 são apresentados os valores máximos e mínimos efetivamente medidos para o volume das depressões dos corpos de prova.

A1 – Medidas dos volumes das depressões para ligas para ligas 2,3,4,5,6,8 com 0,6% de inoculação e ligas 1, 7 com 0,2% de inoculação.

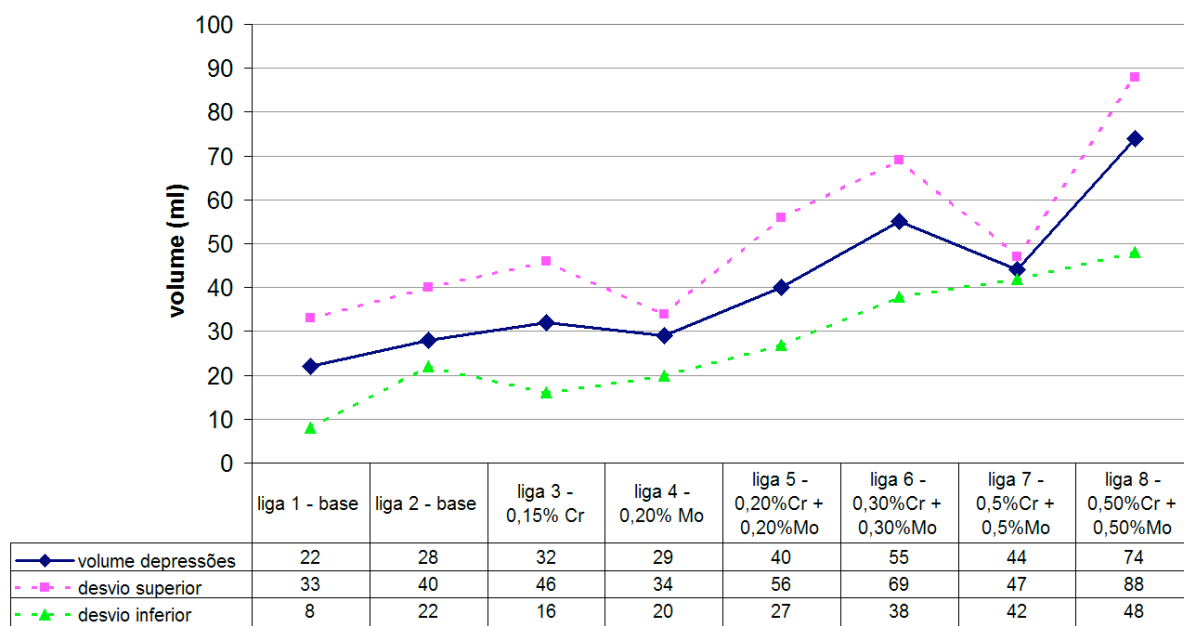


Figura A1. Volume das depressões e valores máximos e mínimos medidos para três corpos de prova, para ligas com 0,6 e 0,2% de inoculação.

A2 – Medidas da fração volumétrica de microrechupes (%) para ligas 2,3,4,5,6,8 com 0,6% de inoculação e ligas 1,7 com 0,2% de inoculação (região de análise C):

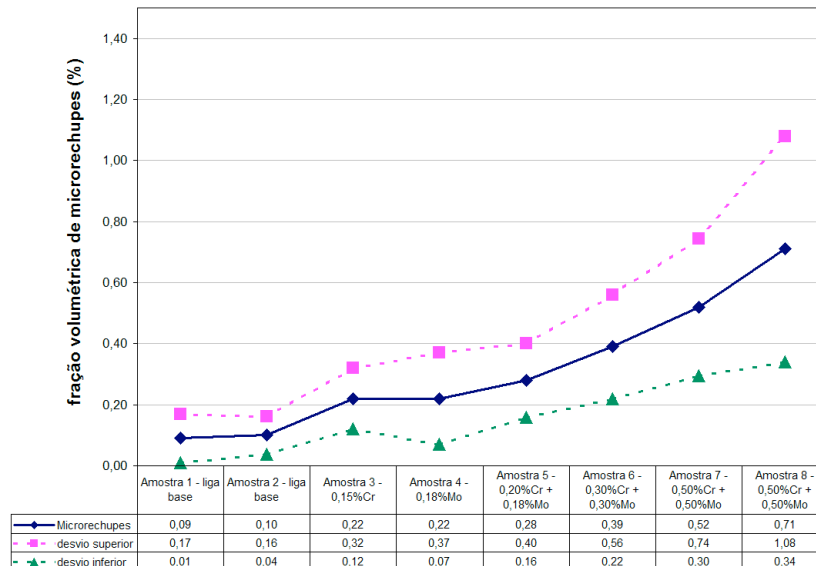


Figura A2. Fração volumétrica de microrechupes e desvios superior e inferior em relação a média das medidas para 20 campos de medição (região de análise C).

A3 – Medidas da fração volumétrica de grafitas (%) para ligas 2,3,4,5,6,8 com 0,6% de inoculação e ligas 1,7 com 0,2% de inoculação (região de análise A):

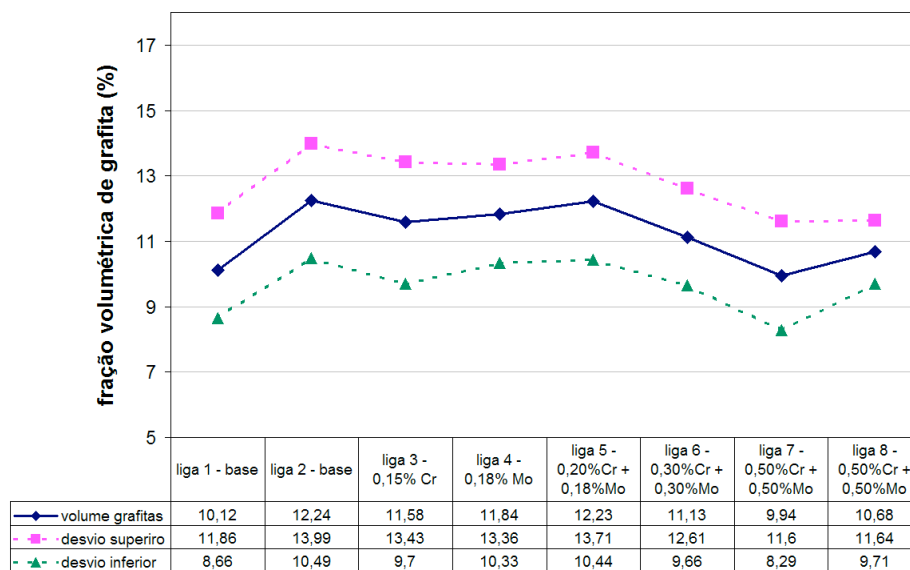


Figura A3. Fração volumétrica de grafitas desvios superior e inferior em relação a média das medidas para 20 campos de medição (região de análise A).

A4 – Medidas da fração volumétrica de grafitas (%) para ligas 2,3,4,5,6,8 com 0,6% de inoculação e ligas 1,7 com 0,2% de inoculação (região de análise C):

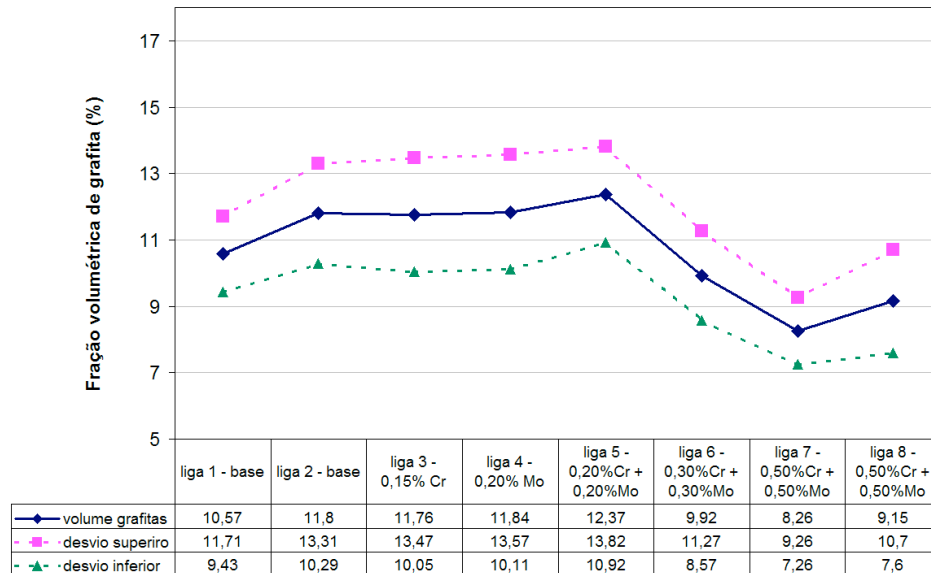


Figura A4. Fração volumétrica de grafitas desvios superior e inferior em relação a média das medidas para 20 campos de medição (região de análise C).

A5 – Medidas do comprimento máximo da grafita (mm) para ligas 2,3,4,5,6,8 com 0,6% de inoculação e ligas 1,7 com 0,2% de inoculação (região de análise A):

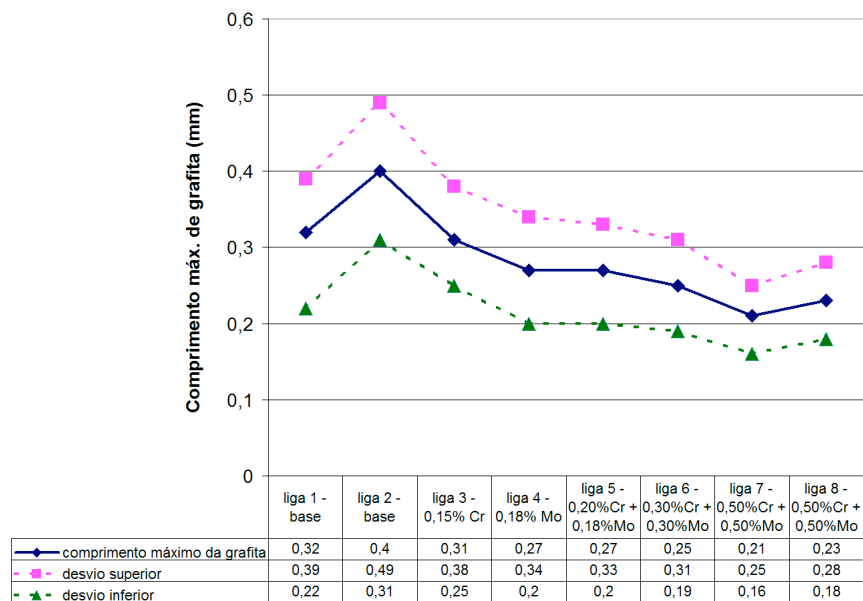


Figura A5. Comprimento máximo da grafita e desvios máximos e mínimos em relação a média das medidas para 10 campos de medição (região de análise A).

A6 – Medidas do diâmetro médio das células eutéticas (\varnothing_{CE}), para ligas 2,3,4,5,6,8 com 0,6% de inoculação e ligas 1, 7 com 0,2% de inoculação (região de análise A):



Figura A6. Diâmetro médio das células eutéticas e desvios máximos e mínimos em relação a média das medidas para 10 campos de medição (região de análise A).

A7 – Medidas do diâmetro médio das células eutéticas (\varnothing_{CE}), para ligas 2,3,4,5,6,8 com 0,6% de inoculação e ligas 1, 7 com 0,2% de inoculação (região de análise C):

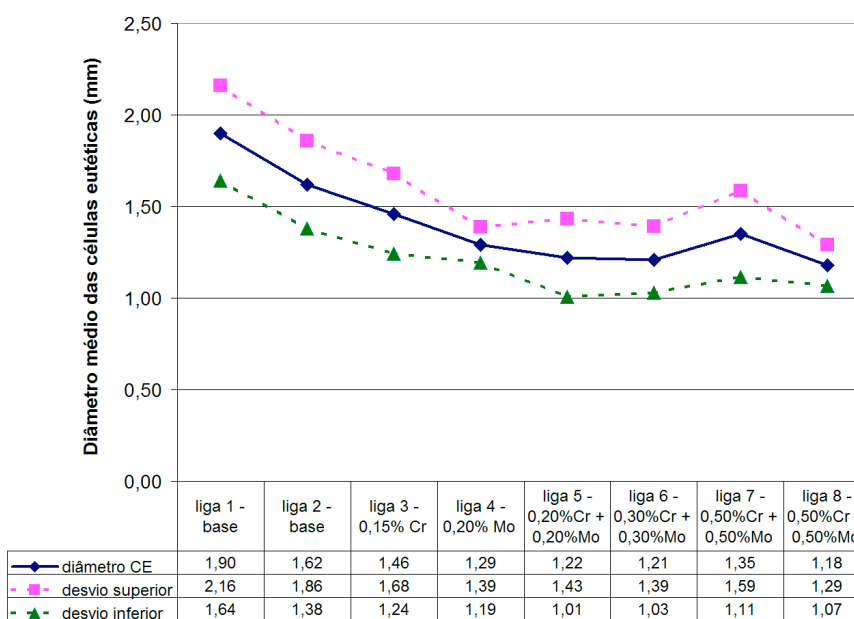


Figura A7. Diâmetro médio das células eutéticas e desvios máximos e mínimos em relação a média das medidas para 10 campos de medição (região de análise C).

A8 – Medidas do diâmetro médio das células eutéticas (\varnothing_{CE}), para ligas 2,3,4,5,6,8 com 0,6% de inoculação e ligas 1, 7 com 0,2% de inoculação (região de análise B):

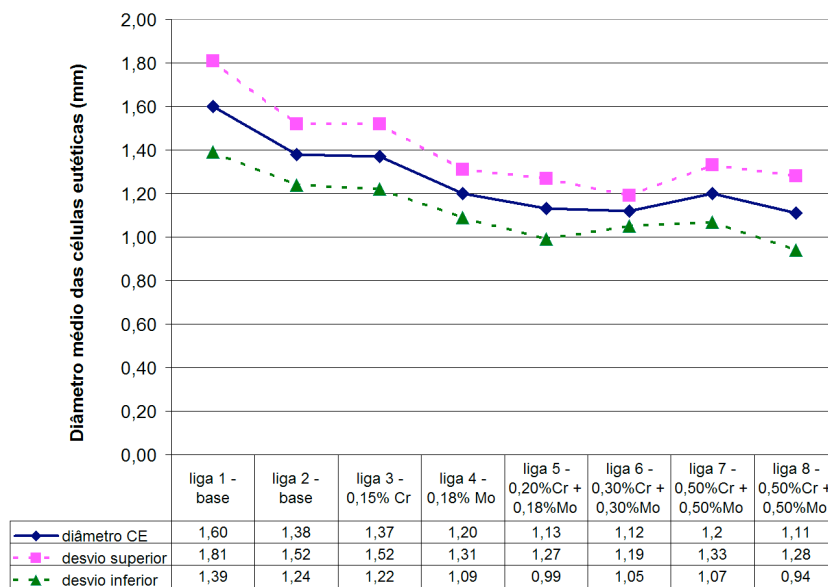


Figura A8. Diâmetro médio das células eutéticas e desvios máximos e mínimos em relação a média das medidas para 10 campos de medição (região de análise B).

A9 - Medidas da fração volumétrica de carbonetos, para ligas 2,3,4,5,6,8 com 0,6% de inoculação e ligas 1, 7 com 0,2% de inoculação (região de análise A):

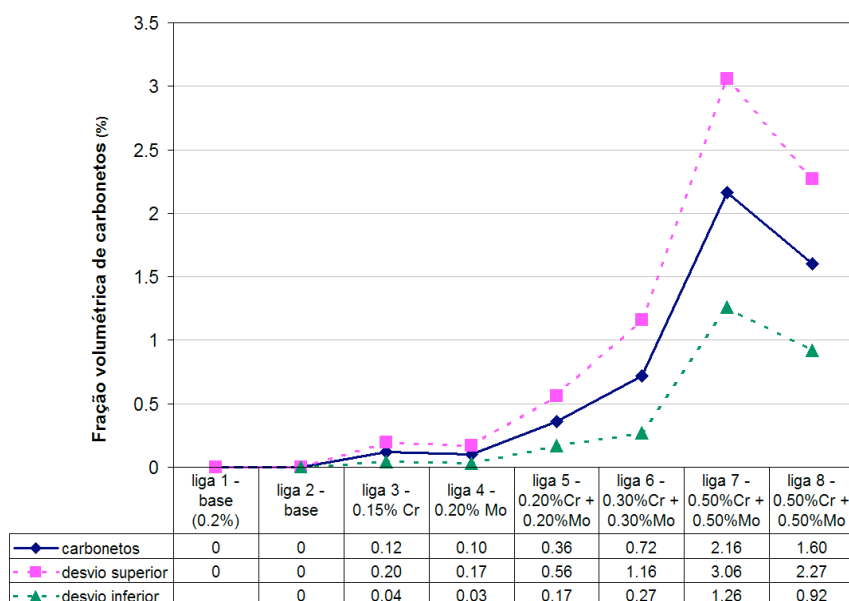


Figura A9. Fração volumétrica de carbonetos e desvios máximos e mínimos em relação a média das medidas para 10 campos de medição (região de análise A).

A10 - Medidas da fração volumétrica de carbonetos, para ligas 2,3,4,5,6,8 com 0,6% de inoculação e ligas 1, 7 com 0,2% de inoculação (região de análise B):

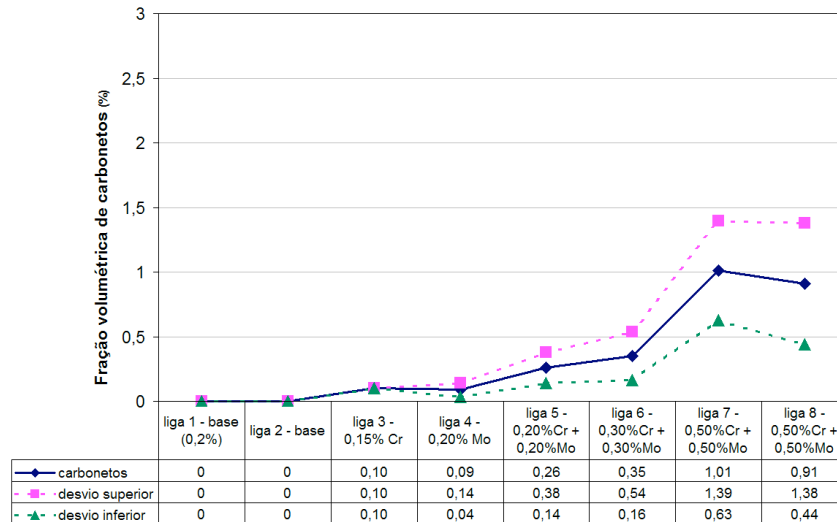


Figura A10. Fração volumétrica de carbonetos e desvios máximos e mínimos em relação a média das medidas para 10 campos de medição (região de análise B).

A11 - Medidas da fração volumétrica de carbonetos, para ligas 2,3,4,5,6,8 com 0,6% de inoculação e ligas 1, 7 com 0,2% de inoculação (região de análise C):

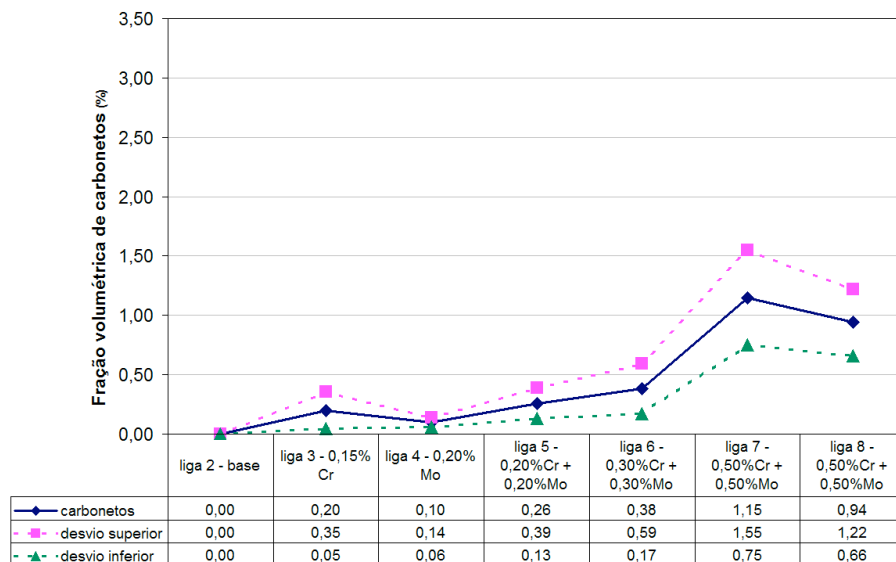


Figura A11. Fração volumétrica de carbonetos e desvios máximos e mínimos em relação a média das medidas para 10 campos de medição (região de análise C).

10 ANEXO B

Os resultados da média de microanálise realizadas no interior e no contorno de três células eutéticas das ligas 2,3,4,5 e 6 apresentam-se na tabela B1. Observa-se que os valores de cromo, molibdênio e fósforo encontram-se acima dos teores existentes nas amostras, em relação com aos resultados da análise química apresentados na tabela 12.

Tabela B1 - Resultados da microanálise na região A, no interior e contorno de célula eutética das amostras 2,3,4,5,6,7 e 8.

| Liga base 02 – 0,6% inoculação | | |
|--|--------------------|--------------------|
| Elementos | Interior da célula | Contorno da célula |
| Si | 2.56 | 2.23 |
| P | 0.21 | 0.30 |
| Mo | 0.75 | 1.02 |
| Cr | 0.21 | 0.27 |
| Liga 03 – 0,15% Cr - 0,6% inoculação | | |
| Elementos | Interior da célula | Contorno da célula |
| Si | 2.64 | 1.90 |
| P | 0.17 | 0.51 |
| Mo | 0.96 | 0.83 |
| Cr | 0.38 | 1.08 |
| Liga 04 – 0,18% Mo - 0,6% inoculação | | |
| Elementos | Interior da célula | Contorno da célula |
| Si | 2.74 | 2.04 |
| P | 0.18 | 0.24 |
| Mo | 0.74 | 1.00 |
| Cr | 0.18 | 0.27 |
| Liga 05 – 0,20% Cr + 0,18%Mo - 0,6% inoculação | | |
| Elementos | Interior da célula | Contorno da célula |
| Si | 2.62 | 1.98 |
| P | 0.24 | 0.25 |
| Mo | 1.43 | 1.35 |
| Cr | 0.35 | 0.65 |

| Liga 06 – 0,30% Cr + 0,30%Mo - 0,6% inoculação | | |
|--|--------------------|--------------------|
| Elementos | Interior da célula | Contorno da célula |
| Si | 2,44 | 2,36 |
| P | 0,22 | 0,29 |
| Mo | 1,04 | 1,24 |
| Cr | 0,44 | 0,53 |
| Liga 7 – (0,5%Cr+0,5%Mo – 0,2% inoculação) | | |
| Elementos | Interior da célula | Contorno da célula |
| Si | 2,44 | 1,85 |
| P | 0,27 | 0,25 |
| Mo | 0,74 | 0,95 |
| Cr | 0,58 | 1,07 |
| Liga 8 – (0,5%Cr+0,5%Mo – 0,6% inoculação) | | |
| Elementos | Interior da célula | Contorno da célula |
| Si | 2,39 | 1,90 |
| P | 0,13 | 0,34 |
| Mo | 0,70 | 1,63 |
| Cr | 0,70 | 1,52 |