

BR98E1516

TEORES DE CARBONO, CROMO E
MOLIBDÊNIO

A. Sinatora
H. Goldenstein
P. R. Mei
E. Albertin
R. Fuoco
C. L. Mariotto

São Paulo, 1992



IPT
Recb. 1930
e.3

014684-06

R

29 - 42

**We regret that
some of the pages
in this report may
not be up to the
proper legibility
standards, even
though the best
possible copy was
used for scanning**

Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. - IPT
Cidade Universitária Armando de Salles Oliveira - Butantã - CEP 05508 - São Paulo-SP
Caixa Postal 7141 - CEP 01051 - Endereço Telegráfico TECNINST - Telex (11) 80934 e
(11) 83144 INPT BR - Telefax (011) 869-3353 - Telefone (011) 268-2211

Divisão de Metalurgia
Coordenador: Claudio Luiz Mariotto

Trabalho publicado na Revista *Fundição e Matérias-Primas*, São Paulo, v.10, n.92, p.22-29, 1988.

A série "Comunicação Técnica" compreende trabalhos elaborados por técnicos do IPT, apresentados em eventos ou publicados em revistas especializadas, sendo seu conteúdo de responsabilidade da respectiva área técnica.

dos carburetos atingir 20 ou 30%, então a morfologia do eutético poderá ser definida como de células eutéticas ou colônias. Um terceiro tipo de morfologia é descrito por Maratray em relação a ligas nas quais a austenita não determina a formação eutética como sucede em ligas de composições quase eutéticas. A essas atribuem-se estruturas lamelares (1).

Removendo a austenita mediante ataque químico profundo, Powell (2) conseguiu observar as estruturas do carboneto eutético com um microscópio eletrônico de varredura. O carboneto aparecia interligado dentro de

Este trabalho descreve experimentos de solidificação de ferros fundidos brancos, com 15 ou 20% de cromo; 2,3; 3,0 e 3,6% de carbono, com zero, 1,5% e 2,5% de molibdênio em corpos de prova de 30 mm de diâmetro. Foram medidas as temperaturas dos patamares de formação do austenita e do eutético, o número de partículas de carboneto eutético relativo ao volume total e ao volume eutético e a fração volumétrica de austenita primária. Observou-se que o aumento do teor de carbono provocava um abaixamento das temperaturas de formação de austenita e do eutético, reduzia o número de partículas de carboneto no volume eutético e reduzia também a fração volumétrica de austenita primária. A adição de molibdênio levava ao abaixamento das temperaturas de formação de austenita do eutético, à redução das partículas de carbureto no volume total e eutético e ao aumento da fração volumétrica de austenita primária. As ligas com 20% de cromo mostravam, em comparação com as de 15% de cromo, uma elevação da temperatura eutética, maior número de partículas de carboneto tanto no volume total como no volume eutético e menor fração volumétrica de austenita primária.

A seqüência de solidificação e a microestrutura de ferro fundido branco com elevado teor de cromo dependem

Alloys Cr—C—Mo	C, %	T _Y , °C	T _E , °C
15—2,3—0	2,25	1321	1253
15—3,0—0	2,94	1281	1238
15—3,6—0	3,52	—	1229
15—2,3—1,5	2,21	1246	1317
15—2,3—2,5	2,24	1240	1308
15—3,0—1,5	2,94	1232	1281
15—3,0—2,5	2,99	1227	1281
15—3,6—1,5	3,43	1224	1224
15—3,6—2,5	3,65	1217	1217
20—2,3—0	2,24	1331	1263
20—3,0—0	2,95	1285	1254
20—3,6—0	3,44	—	1244
20—2,3—1,5	2,20	1250	ND
20—2,3—2,5	2,20	1243	1321
20—3,0—1,5	3,01	1242	1266
20—3,0—2,5	3,09	1238	1263
20—3,6—1,5	3,44	1235	1235
20—3,6—2,5	3,55	1230	1230

Tabela 1: Teores de carbono e temperaturas de formação da austenita e eutético

de sua composição química. Os teores de cromo e de carbono são fatores que determinam a quantidade efetiva de austenita primária na solidificação, bem como a natureza do carboneto eutético formado (M₃C ou M₇C₃).

De acordo com Maratray e Nanot (1), a quantidade de austenita primária formada na solidificação determina a microestrutura do eutético. Na opinião destes autores, se a fração volumétrica da austenita primária é grande, o carboneto tende a "segregar-se" ao longo dos contornos de grãos. Se a fração volumétrica

cada célula eutética, interpenetrado com a austenita, de forma muito parecida como o silício aparece no eutético de ligas modificadas Al-Si.

Matsubara (3) descobriu que a um aumento do teor de cromo de 15 a 30% correspondiam uma diminuição do diâmetro da célula eutética e, ao mesmo tempo, menores espaçamentos entre os carburetos no contorno da célula. Esses dois efeitos foram atribuídos à redução da faixa da solidificação eutética.

Embora Matsubara (3) não tenha analisado o efeito do carbono, pode-se inferir dos resultados de suas expe-

riências que teores de carbono mais elevados, promoveram o aumento do diâmetro das colônias eutéticas, bem como espaçamento entre carbonetos no contorno da célula.

Outros autores descobriram que quanto maior for a taxa de resfriamento, mais fina será a morfologia eutética (4).

Na literatura técnica podem ser identificadas três abordagens diferentes do estudo destes materiais. Uma dessas abordagens, por Maratray e Nanot (1), baseia-se na partição do espaço durante a solidificação. De acordo com este ponto de vista, o volume da austenita ser pequeno ou grande condiciona a escala de crescimento do agregado eutético. Uma outra abordagem da questão atribui mudanças do formato eutético a variações da composição química da liga e explica, em particular, o refino eutético de M_7C_3 como sendo efeito da variação do teor de cromo (3). Finalmente, o refino da estrutura eutética é associado a taxas de esfriamento mais aceleradas (4).

O Molibdênio tem sido utilizado amplamente como elemento de liga em ferro fundido branco com elevado teor de cromo, principalmente para aumentar a sua temperabilidade sem elevar substancialmente a temperatura do início da formação martensítica, evitando, assim, maiores quantidades de austenita retida depois da têmpera. Este fato explica a existência de muitos trabalhos de pesquisa relativos ao efeito de molibdênio sobre tratamentos térmicos.

Jellinghaus (5), em um dos poucos estudos já realizados em torno dos efeitos de cromo e molibdênio sobre a estrutura de solidificação, descobriu que a adição destes dois elementos a ligas Fe-Cr-C provocou uma diminuição da temperatura da superfície líquida. Este pesquisador concluiu também que a proporção dos carbonetos é ou Mo_2C ou M_6C , dependendo da relação % Cr/% C do teor de molibdênio da liga.

Materiais e métodos

A partir destas duas ligas-base com 15% ou 20% de cromo e 2,3% de carbono, foram realizadas várias operações de refusão para a obtenção de dezoito composições químicas correspondentes a ligas eutéticas e hipoeutéticas.

As análises finais mostravam teores de Cr e Mo muito próximos aos pretendidos; os teores de carbono efetivamente obtidos estão relacionados na tabela 1.

Teores de carbono, temperaturas dos patamares de formação da austenita e do eutético.

Ligas Cr-C-Mo

Foram produzidos corpos de prova cilíndricos vazando-se as ligas fundidas em copos de areia shell, para análise térmica, com 30 mm de diâmetro interno e mais ou menos 50 mm de altura, dotados de termopar do tipo chromel-alumel, posicionados axialmente.

O metal foi vazado diretamente do cadinho de carbureto de silício para os copos de análise térmica. Esta prá-

tica permitiu um controle adequado da temperatura de vazamento, a qual foi mantida entre 1450 e 1460°C, no caso de ligas com 15% de Cr, e entre 1480 e 1500°C no de ligas com 20% de Cr.

As frações volumétricas dos componentes foram estabelecidas usando-se uma grade de 25 pontos e fazendo 30 contagens por amostra, segundo específica a norma ASTM-E-76.

As partículas de carbonetos foram contadas usando-se um círculo com um perímetro de 0,314 mm e os resultados expressos em quantidade por comprimento unitário de linha.

Resultados e discussão

Ligas com 15% de cromo e zero, 1,5 e 2,5% de molibdênio

De uma maneira geral, os resulta-

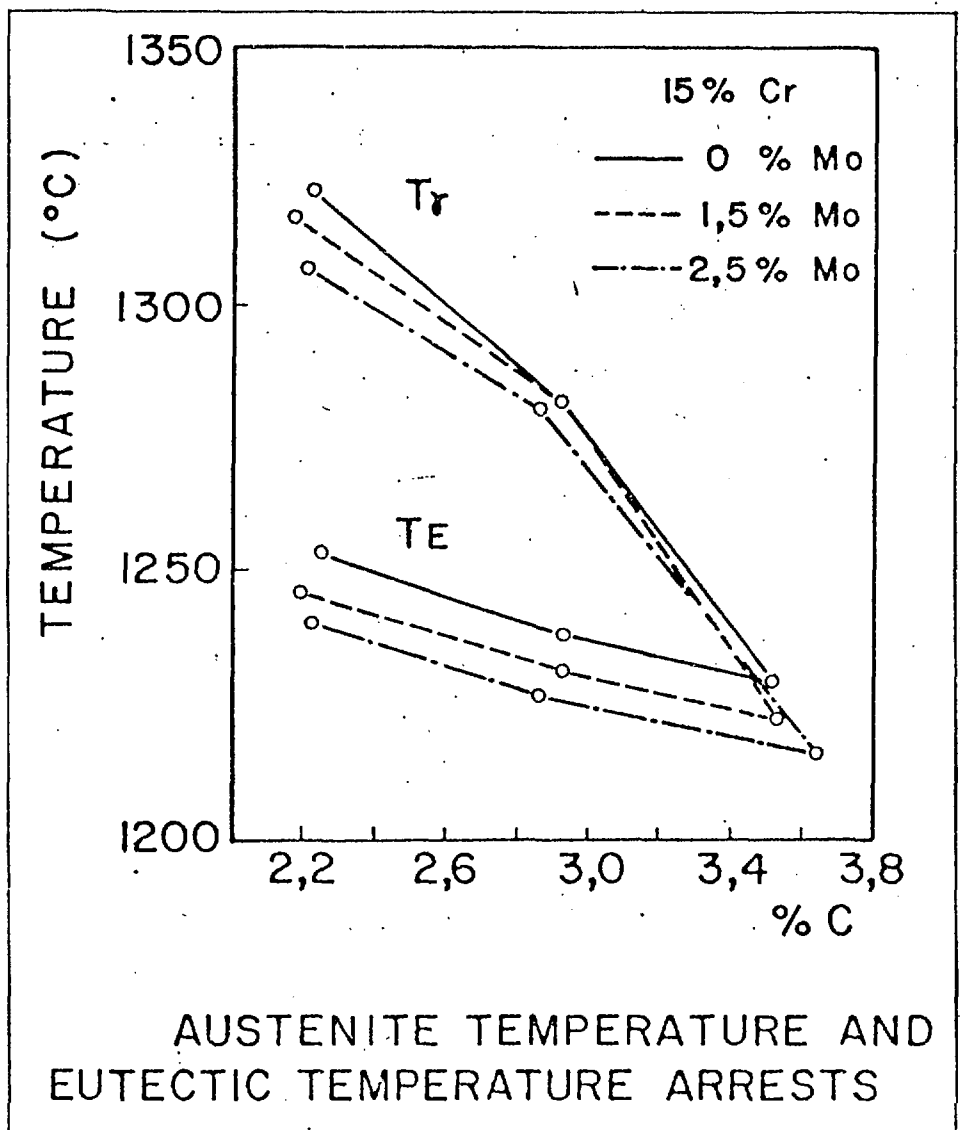


Figura 1: Temperatura de formação da austenita e do eutético

dos obtidos nas experiências realizadas com todas as ligas com 15% de cromo, independentemente de seu teor de molibdênio, mostravam in-

fluência semelhante do teor de carbono: à medida que aumentava o teor de carbono, diminuía a temperatura de formação da austenita e do eutético,

ao mesmo tempo que se detectava um aumento das frações volumétricas e da quantidade de partículas de carboneto, tanto nos volumes eutéticos como totais.

Análise térmica

A tabela 1 apresenta as temperaturas de formação da austenita e do eutético na medida em que foram afetadas pelo teor de carbono, para as ligas com zero, 1,5 e 2,5% de molibdênio. Os mesmos resultados aparecem também na figura 1. A temperatura de formação da austenita registra expressivo decréscimo à medida que se aproxima a composição eutética. Este efeito pode ser apreciado na figura 2.

Estes resultados demonstram que teores de carbono mais elevados provocam também uma diminuição da temperatura da reação eutética. O fato de terem sido seguidos caminhos diferentes de solidificação em cada caso, conforme se mostra na figura 2, fornece uma explicação para este efeito. De fato, como a figura 2 demonstra esquematicamente, quanto mais elevado o teor de carbono tanto mais baixa é a temperatura à qual é atingida a linha eutética monovariante $U_1 - e_1$.

Em comparação com a liga sem molibdênio, adições de 1,5 ou 2,5% de Mo provocam um decréscimo pequeno, mas significativo, da temperatura de formação da austenita na liga com 2,3% de C. Nenhum efeito desta natureza foi observado na liga com 3% de C, provavelmente em consequência da forte influência que pequenas variações no teor de carbono e na taxa de resfriamento exercem sobre a temperatura de formação da austenita (T_a).

Dificuldades semelhantes foram encontradas no caso de ligas com 20% de cromo, embora diminuições das temperaturas de formação da austenita em consequência de adições de molibdênio tenham sido relatadas por Kirkaldi (6) em relação a aços e por Jellinghaus (5) no caso de ligas de Fe-Cr-C-Mo.

A figura 1 mostra nitidamente uma redução progressiva da temperatura eutética em consequência de adições de molibdênio com um mesmo teor de carbono. Resultados bem semelhantes foram obtidos por Matsubara (7): acrescentando Mo a ligas com 15

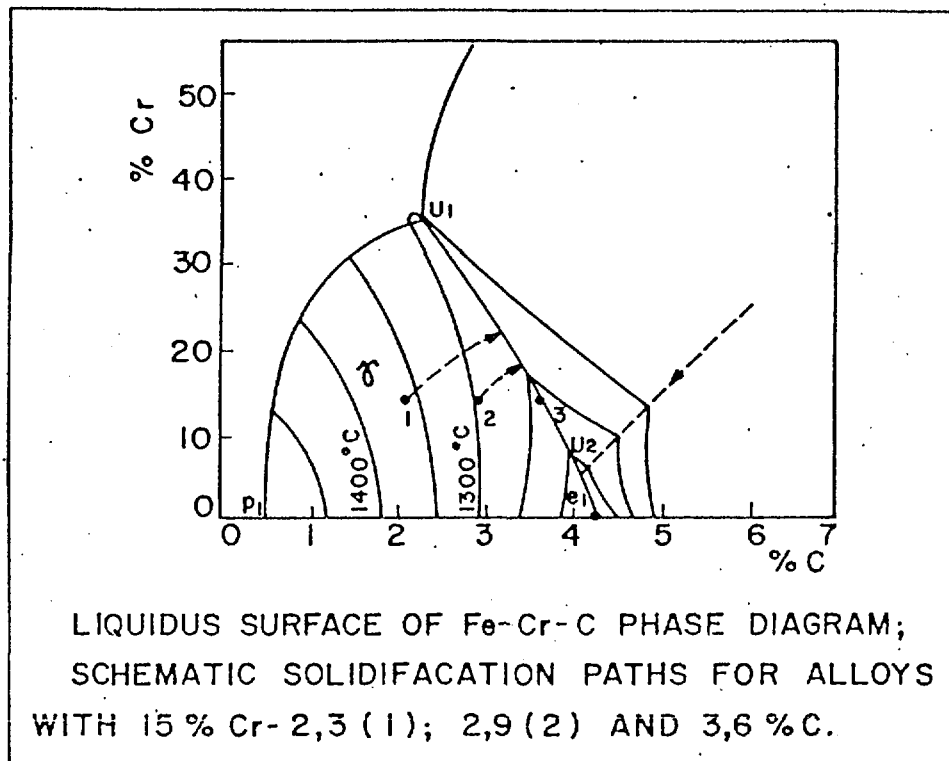


Figura 2: Superfície liquidus do diagrama de fases Fe-Cr-C. Caminhos de solidificação esquemáticos de ligas com 15% de Cr - 2,3 (1); 2,9 (2) e 3,6% de C.

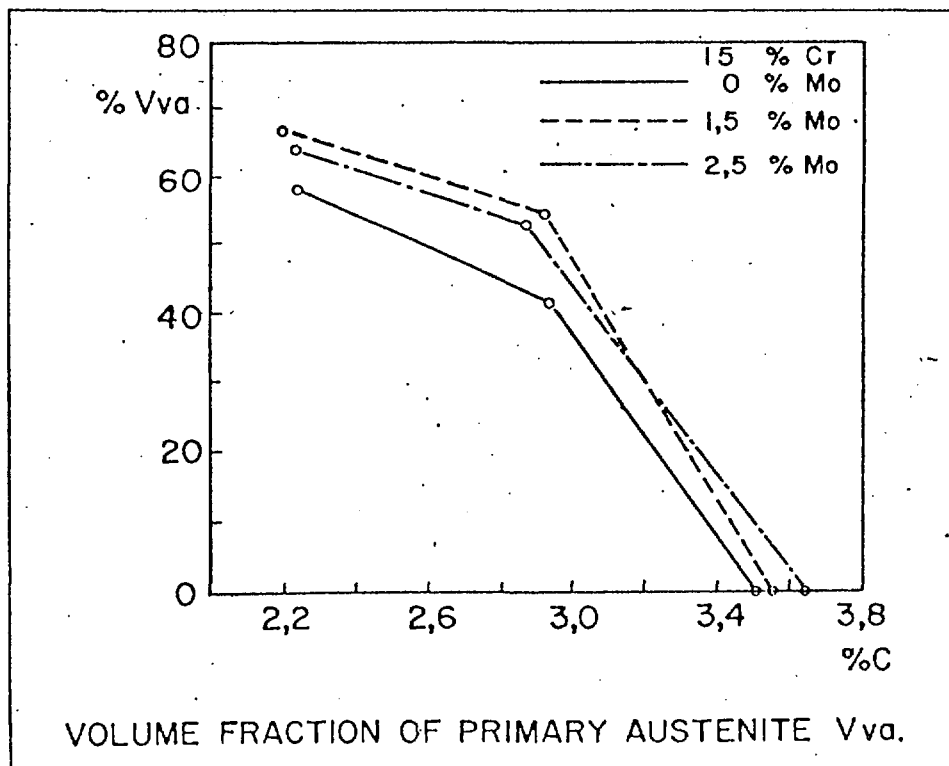


Figura 3: Fração volumétrica de austenita primária - V_{va} , como função do teor de carbono

Alloys Cr—C—Mo	V_{Vv} , %	V_{Vvk} , %
15—2,3—0	58,7±3,1	16,1±2,7
15—3,0—0	41,7±3,3	25,2±3,4
15—3,6—0	0	28,6±3,5
15—2,3—1,5	65,6±3,2	17,0±2,5
15—2,3—2,5	64,1±4,1	14,8±1,6
15—3,0—1,5	54,4±3,5	25,4±2,5
15—3,0—2,5	53,1±2,8	23,6±2,5
15—3,6—1,5	0	25,5±2,9
15—3,6—2,5	0	31,3±3,3
20—2,3—0	56,0±2,6	15,6±2,7
20—3,0—0	33,1±3,2	24,7±2,8
20—3,6—0	0	32,2±3,5
20—2,3—1,5	61,9±4,2	19,9±2,0
20—2,3—2,5	59,1±3,5	18,4±3,2
20—3,0—1,5	35,4±3,4	26,0±2,3
20—3,0—2,5	38,0±3,5	25,3±3,1
20—3,6—1,5	0	32,5±3,0
20—3,6—2,5	0	31,1±3,4

Tabela 2: Fração volumétrica de austenita e fração volumétrica de carbono Ligas Cr-C-Mo

e 30% de cromo, ele detectou temperaturas mais baixas no início e no fim da solidificação eutética.

Portanto, pode-se dizer que adições de molibdênio até 2,5% alteram o curso de solidificação da austenita,

mutando o diagrama da fase ternária de Fe-Cr-C.

Metalografia quantitativa: fração volumétrica de austenita (V_{va}) e fração volumétrica de carboneto (V_{vk}).

As tabelas 2 e a figura 3 demons-

tram que, em ligas sem molibdênio (linhas sólidas na figura 3), V_{va} diminui à medida que aumenta o teor de carbono.

Este fato explica-se também pela maior proximidade de ligas com teores de carbono mais elevados da linha eutética. O decréscimo observado de V_{va} é bem mais expressivo no caso da mudança de 3,0 a 3,6% de C do que no da mudança de 2,3 a 3,0% de C.

A figura 3 demonstra também que a adição de molibdênio teve como consequência um aumento da fração volumétrica da austenita, mas não se observa qualquer mudança significativa de V_{va} quando se aumenta a adição de molibdênio de 1,5 a 2,5%. Essas observações sugerem a ocorrência de mudanças no curso da solidificação em consequência da adição de molibdênio, de forma que a linha eutética só seria atingida quando uma quantidade menor de metal líquido permanecesse para a solidificação eutética. Aparentemente, pois, algum mecanismo limita este efeito promotor da austenita.

Como se explica na literatura (1,8),

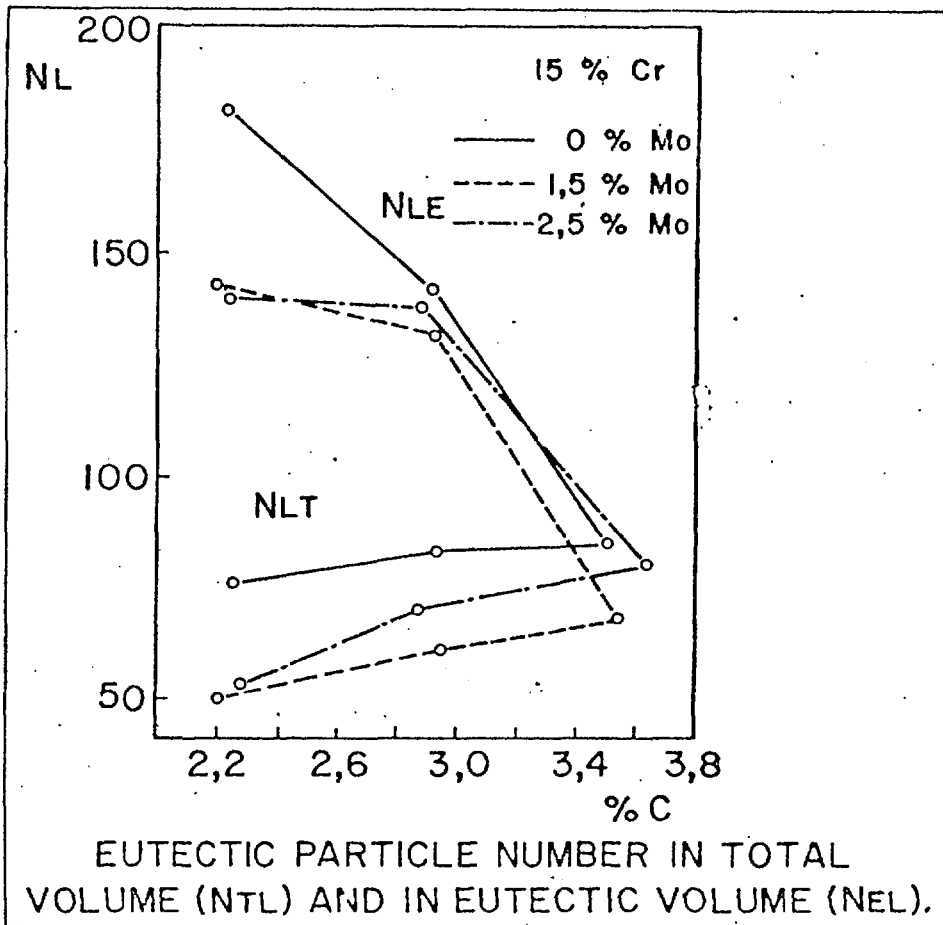


Figura 4: Número de partículas eutéticas no volume total (N_{e1}) e no volume eutético (N_{v_e}) como função do teor de carbono

a fração volumétrica do carbureto V_{vk} aumenta à medida que se eleva o teor de carbono, mas o molibdênio aparentemente não influencia V_{vk} ; a mesma conclusão pode ser tirada analisando-se dados fornecidos por maratray (1) e Zum-Gahr (8).

Metalografia quantitativa: número de partículas de carboneto por comprimento de linha no volume total e no volume eutético.

Como se mostra na tabela 3 e na figura 4, a quantidade de partículas de carbureto no volume total (N_{t1}) aumenta com o teor de carbono até a composição eutética, em liga com e sem molibdênio.

A fim de estabelecer os efeitos de carbono e molibdênio sobre as estruturas de solidificação dos microcomponentes eutéticos independentemente da fração volumétrica austenítica, o número de partículas de carboneto por comprimento unitário de linha na região eutética foi computado como

$$N_{e1} = N_{t1}/(1 - v_{va}),$$

Isto é, aquelas partes da linha que atravessam a região austenítica são subtraídas do comprimento total da linha.

Quando plotados contra as % de

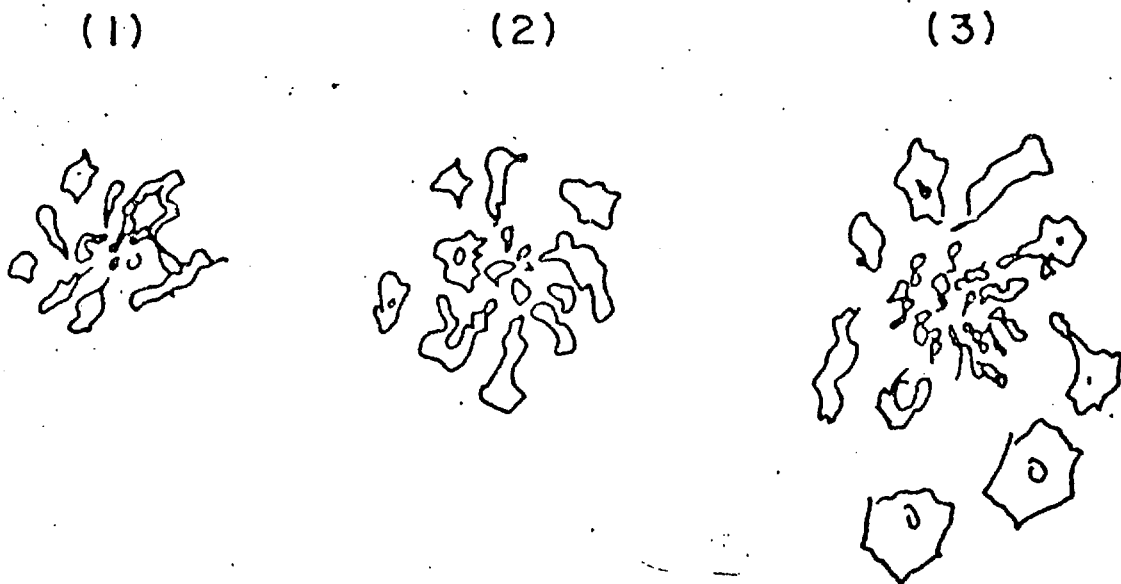


Figura 5: A morfologia das células eutéticas gera teores de carbono crescentes (1) 2,3%; (2) 2,9% e (3) 3,6% de C

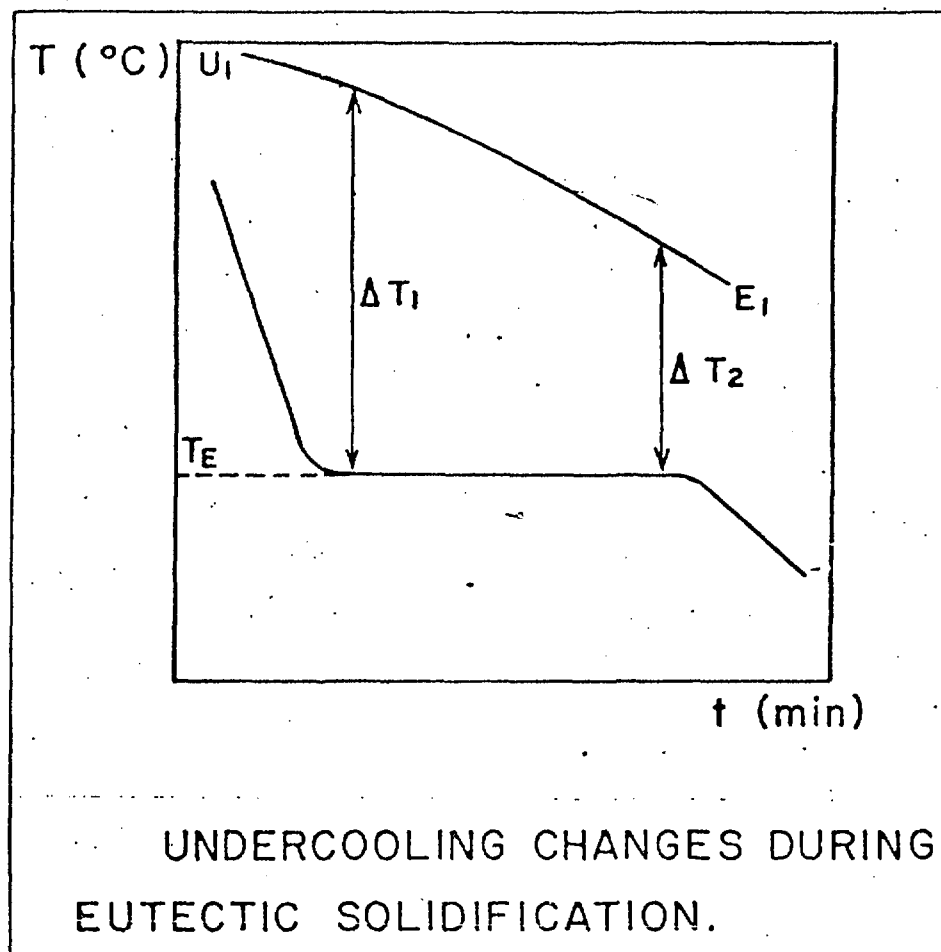


Figura 6: O superresfriamento muda durante a solidificação eutética

carbono, vide a figura 4, os valores calculados N_e , demonstram um decréscimo bem pronunciado que, junto com o decréscimo simultâneo de V_{va} , refletem um engrossamento dos carburetos eutéticos. Comportamento análogo é encontrado entre aqueles tipos de ferro fundido cinzento onde as morfologias de grafita superresfriada e muito ramificada (tipos D e E) dão origem ao tipo A, mais grosso, quando o carbono equivalente se aproxima do valor eutético e outros fatores tais como a condição do banho do metal em fusão e a taxa de esfriamento permanecem inalterados.

Dois fatores podem ser considerados como influentes no refino de carburetos eutéticos. O primeiro refere-se à partição do espaço entre as dendritas austeníticas e o eutético: quanto mais hipoeutética a liga, menor será o volume de metal líquido remanescente para a solidificação eutética, produzindo células eutéticas menores. O segundo fator é químico: quan-

to mais hipoeutética a liga, menor serão a temperatura eutética e o teor de cromo do metal líquido na fase da solidificação eutética, como se pode ver pela figura 2. Isto poderá causar um refino do carbureto visto que, de acordo com Matsubara (7), quanto mais elevado o teor de cromo de ligas eutéticas, mais finos serão os carbonetos e menor o intervalo de solidificação.

Uma análise microestrutural revela:

— carbonetos mais compridos à medida que o teor de carbono é elevado de 2,3 para 3,0%;

— carbonetos mais espessos a distâncias crescentes dos centros das células eutéticas; este engrossamento é mais pronunciado no caso da liga com 3,0% de C do que na de 2,3% de C;

— carbonetos mais hexagonais e grossos no contorno da célula eutética nas ligas de teores mais elevados de carbono; estes carburetos são mais

volucosos na liga eutética.

As observações acima estão representadas esquematicamente na figura 5.

O aumento do espaçamento entre os carbonetos nas proximidades do contorno da célula eutética pode ser explicado fazendo-se referência à sequência de solidificação de uma liga eutética. Nela, a solidificação inicia-se com a nucleação de colônias eutéticas; à medida que as células eutéticas aumentam em tamanho, a temperatura e a composição seguem a linha eutética de U_1 e e_1 (fig 2). Em outras palavras, a solidificação eutética ocorreria a temperaturas decrescentes se se quisesse atingir o equilíbrio. Entretanto, a solidificação na verdade ocorre, pelo menos parcialmente, a uma temperatura constante (fenômeno da parada da temperatura eutética). Portanto, o processo de solidificação efetivo ocorre num regime em que o superresfriamento diminui gradativamente à medida que procede a solidificação eutética, como mostra o diagrama da figura 6. Superresfriamentos menores reduzem a frequência da ramificação dos carbonetos e, em consequência, os espaços entre as partículas aumentam à medida que o contorno da célula eutética avança. Outra possível explicação do aumento observado dos espaços entre as partículas do carbureto pode estar no acúmulo de solutos na interface da célula eutética líquida, que, portanto, provoca uma mudança do superresfriamento constitucional.

O engrossamento dos carbonetos e a presença de carbonetos hexagonais nos contornos de células justificam uma explicação semelhante. No início da solidificação eutética, quando prevalece um superresfriamento maior, o potencial termodinâmico é suficientemente grande para suportar a alta frequência de ramificação e a criação de interfaces entre a austenita e o carbureto na célula eutética. O carboneto e a austenita adotam então uma morfologia adequada para um crescimento rápido. Posteriormente, numa fase de superresfriamento menor, o potencial termodinâmico é menor e leva à mudança de forma dos carbonetos de modo a diminuir a energia superficial. Uma evidência que corrobora esta explicação é a presença, nos contornos das células, de carbonetos de

seção transversal hexagonal, que é a forma de equilíbrio de Cr_7C_3 .

Adições de molibdênio provocam a diminuição da quantidade de carboneto no volume total e no volume eutético e o engrossamento dos carbonetos, confirmando as observações

feitas por Matsubara em relação a ligas eutéticas (7).

Não se nota nenhuma diferença clara no resultado da contagem das partículas de carbureto nas duas ligas com adições de molibdênio (1,5 e 2,5% Mo), o que sugere a existência

Alloys Cr—C—Mo	N_{Lt}	N_{Le}
15—2,3—0	75,1±7,5 82,2±6,9 84,6±6,5 48,8±4,6	181,7±11,1 141,3±9,4 84,6±6,5 141,7±9,6
15—3,0—0	50,6±7,2	140,9±9,4
15—3,6—0	59,6±5,5	130,8±8,9
15—30—1,5	64,3±5,3	237,7±8,3
15—30—2,5	67,4±4,7	67,4±4,7
15—3,6—1,5	80,1±7,9	80,1±7,9
15—3,6—2,5	90,0±8,9	195,7±12,3
20—2,3—0	97,8±7,1	146,1±9,4
20—3,0—0	82,5±6,8	92,5±6,8
20—3,6—0	63,8±6,9	165,0±9,5
20—2,3—1,5	64,5±5,5	157,0±9,7
20—2,3—2,5	77,8±5,3	131,4±6,6
20—3,0—1,5	71,6±6,0	115,5±8,3
20—3,0—2,5	74,5±5,5	74,5±5,5
20—3,6—1,5	79,5±5,6	79,5±5,6

Tabela 3: Número de partículas de carbonetos eutéticos no volume total (N_{Lt}) e no volume eutético (N_{Le})

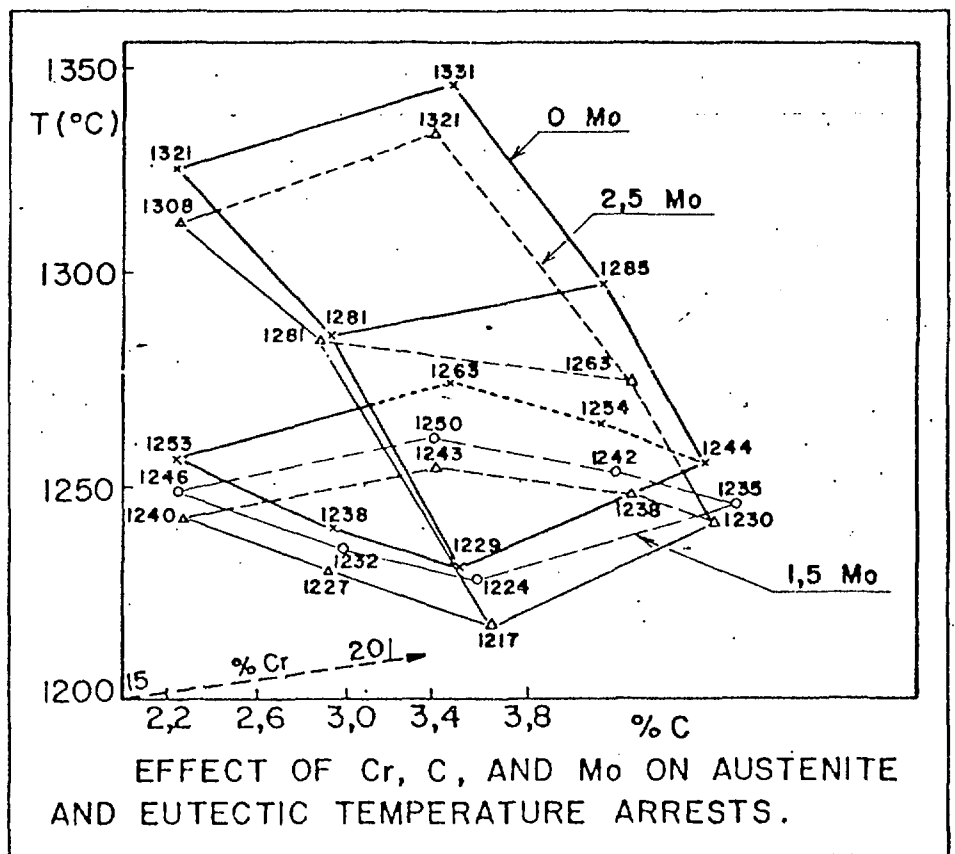


Figura 7: O efeito de Cr, C e Mo sobre as temperaturas de formação da austenita e eutético (T_a e T_e)

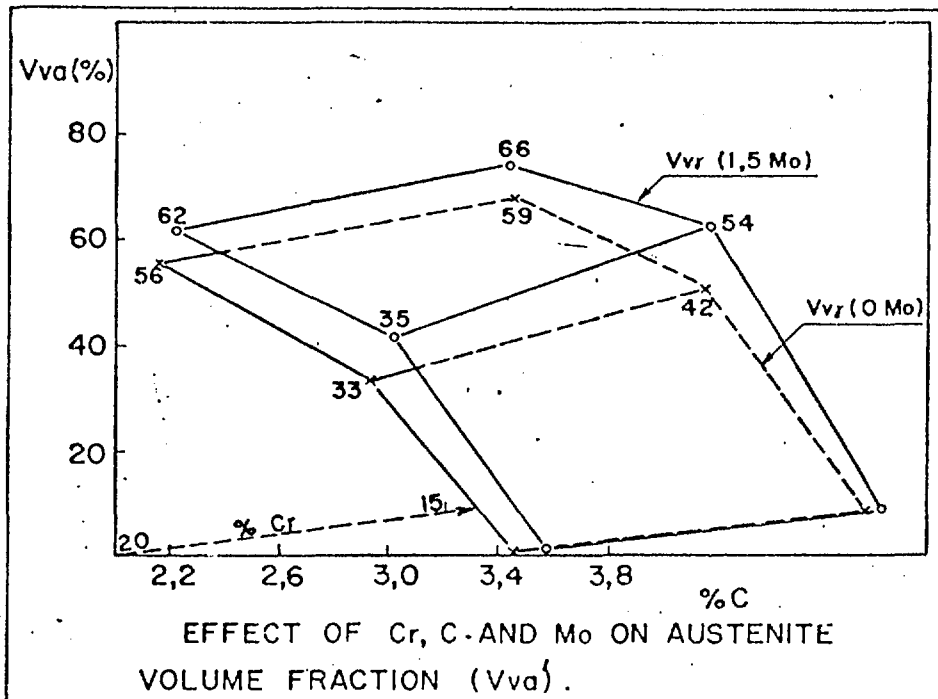


Figura 8: O efeito de Cr, C e Mo sobre a fração volumétrica austenítica (V_{va})

de algum tipo de limitação deste efeito do molibdênio, a exemplo do que foi dito anteriormente em relação à fração volumétrica da austenita. Este mecanismo limitador atua em todas as ligas com 20% de cromo, de forma que, dentro dos limites destas experiências, V_{va} , N_{e1} e N_{t1} são sensíveis à presença de molibdênio, mas aparentemente insensíveis aos teores efetivos deste elemento.

A ampliação dos espaços entre os carbonetos em consequência da adição de molibdênio foi atribuída por Matsubara e pelos seus colaboradores (7) a um alargamento da faixa de solidificação eutética causado por este elemento. Este efeito provavelmente é relacionado com a segregação de molibdênio para a parte líquida do metal durante o resfriamento.

3.2. Ligas com 15 a 20% de cromo

A influência do carbono e do molibdênio sobre as variáveis medidas é idêntica para ligas com 20% e 15% de cromo. À medida que aumenta o teor de carbono, temperatura do patamar de formação da austenita e do eutético diminuem progressivamente, V_{va} e N_{e1} decrescem e V_{vk} aumenta. Os efeitos da adição de molibdênio a ligas com 20% de cromo também são muito semelhantes àqueles observados em ligas com 15% de cromo.

Quando se comparam as características de ligas com 20% de cromo às de ligas com 15% de cromo, as seguintes observações gerais podem ser feitas: ligas com 15% de cromo registram temperaturas de formação da austenita e eutética mais baixas;

Para qualquer nível de carbono, V_{va} é menor no caso de ligas com

20% de cromo, porque elas estão mais próximas da linha monovariante eutética.

N_{t1} e N_{e1} são maiores no caso de ligas com 20% de cromo em consequência da menor fração volumétrica de austenita e do menor intervalo de solidificação eutética.

Resultados

As figuras 7, 8 e 9 sintetizam os efeitos combinados de carbono, cromo e molibdênio. Os resultados da adição de 2,5% de Mo são omitidos nas figuras 8 e 9 porque não diferem significativamente dos obtidos mediante a adição de 1,5% de Mo.

A figura 7 mostra como a composição química influi sobre a temperatura de formação de austenita e do eutético (as medidas T_a relativas a adições de 1,5% de Mo não aparecem na figura 7). Pode-se ver claramente como o carbono e o molibdênio baixam a temperatura eutética, ao passo que o cromo a eleva.

A figura 8 mostra como a fração volumétrica da austenita baixa quando se aumentam os teores de carbono e/ou de cromo, e/ou se suprime o molibdênio.

Finalmente, a figura 9 ilustra a influência da composição química sobre o número de partículas de carboneto.

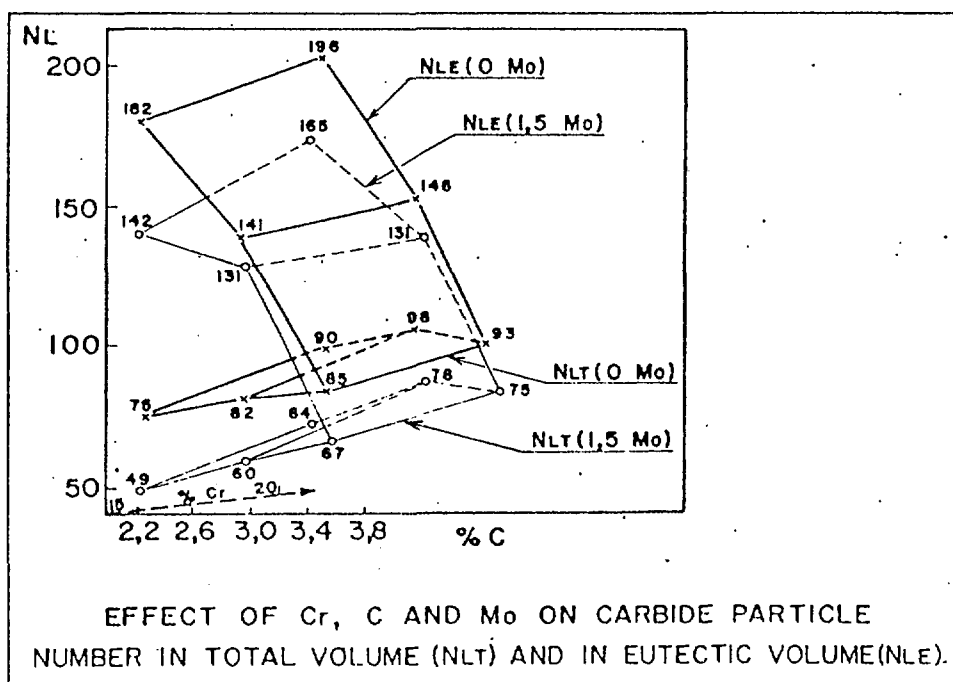


Figura 9: O efeito de Cr, C e Mo sobre o número de partículas de carboneto no volume total (N_{t1}) e no volume eutético (N_{e1})