CLAUDIA REGINA SERANTONI

NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DO EUTÉTICO AUSTENITA / VC
EM LIGAS DO SISTEMA Fe-V-C

São Paulo
2009

CLAUDIA REGINA SERANTONI

NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DO EUTÉTICO AUSTENITA / VC
EM LIGAS DO SISTEMA Fe-V-C

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

São Paulo
2009

CLAUDIA REGINA SERANTONI

NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DO EUTÉTICO AUSTENITA / VC
EM LIGAS DO SISTEMA Fe-V-C

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

Área de concentração: Engenharia
Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Prof. Livre-Docente
Hélio Goldenstein

São Paulo
2009

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, de janeiro de 2009.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Serantoni, Claudia Regina

Nucleação e crescimento do eutético austenita/VC em ligas do sistema Fe-V-C / C.R. Serantoni. -- ed.rev. -- São Paulo, 2009. 153 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Engenharia metalúrgica 2.Materiais I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

DEDICATÓRIA

*A minha mãe, Lole, meu porto seguro,
sempre, por sua história de sucesso na
educação dos filhos.*

*Aos meus pais, José Claudio Serantoni e
Enéas Leite Filho, por sua determinação em
assistir a mais uma conquista dos filhos.*

*Ao João Pedro, meu querido, sem ele
nenhum sonho valeria a pena.*

AGRADECIMENTOS

Quando nos comprometemos a realizar uma tese de doutorado não temos consciência de que, na verdade, estamos comprometendo diversas pessoas que atuarão de forma direta ou indireta na realização do trabalho.

Agradeço, profundamente, a todos que contribuíram para a realização deste trabalho.

A todos os amigos do IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo e da EPUSP – Escola Politécnica do Estado de São Paulo que me ajudaram ao longo da realização deste trabalho.

Agradeço, especialmente:

Minha querida amiga, ALZIRA Vicente de Oliveira Corrêa, sem a ajuda da qual este estudo jamais teria sido concluído.

Meu marido, JOÃO Pedro Valls Tosetti, por sua participação na organização das idéias e pela infinita paciência nos meus intermináveis momentos de stress.

Meus professores e colegas AMILTON Sinatora e MÁRIO Boccalini Jr., pelas excelentes discussões e pelo apoio e incentivo à conclusão do trabalho.

Meu orientador HÉLIO Goldenstein, pela compreensão que demonstrou ao longo destes cinco anos.

RESUMO

As três famílias de ligas de maior importância comercial para a indústria de fundição apresentam a formação de eutéticos do tipo facetado/não-facetado durante a solidificação: os ferros fundidos com grafita (eutético austenita/grafita), os ferros fundidos brancos (eutético austenita/carboneto) e as ligas Al-Si (eutético alfa/silício). No caso dos ferros fundidos brancos, a morfologia dos carbonetos eutéticos exerce influência decisiva sobre o comportamento mecânico e a resistência à degradação (em função de solicitações como abrasão ou ciclos térmicos e/ou mecânicos) das ligas resistentes a desgaste pertencentes ao sistema Fe-C-X (em que X representa um ou mais dos elementos Cr, V, Mo, W e, mais raramente, Nb).

Investigou-se o efeito do potencial nucleante do banho metálico sobre o eutético de ligas do sistema Fe-C-V, e conseqüentemente sobre a morfologia do carboneto. As alterações de morfologia do eutético austenita/carboneto VC em função da adição de alumínio ou titânio foram avaliadas por meio de microscopias óptica e eletrônica de varredura. Observou-se que a adição de alumínio ou titânio, em ligas com teores residuais de oxigênio ou nitrogênio, promoveu alteração do eutético VC de irregular para fibroso (no caso da adição de alumínio) e para divorciado (no caso da adição de titânio).

Conclui-se que a presença de partículas nucleantes induziu a nucleação seletiva da fase facetada (carboneto VC) a temperaturas mais elevadas, diminuindo o grau de cooperação durante o crescimento do eutético.

Palavras-chave: Eutético, nucleação, morfologia de carbonetos.

ABSTRACT

The three most commercially important families of alloys for the foundry industry show the formation of faceted/non-faceted eutectics type during solidification: cast irons with graphite (austenite/graphite eutectic), white cast irons (austenite/carbide eutectic) and Al-Si alloys (alfa/silicon eutectic). In the case of white cast irons, the eutectic carbide morphology has decisive influence on mechanical behavior and on degradation resistance (due to solicitation such as abrasion or thermal and/or mechanical cycling) of wearing resistant alloys of the Fe-C-X system (where X stands for one or more of the following elements: Cr, V, Mo, W and, seldom, Nb).

The metallic bath nucleant potential on the eutectic of the Fe-C-V system and, thus, on the carbide morphology, were investigated. It was evaluated the nucleant potential for aluminum and titanium addition to the bath. The morphologies changes for the austenite/carbide eutectic were evaluated by optical and scanning electronic microscopy. It was observed that aluminum or titanium addition in alloys with residual content of oxygen or nitrogen promoted VC eutectic morphology change from irregular to fibrous (when aluminum is added) and to divorced (when titanium is added).

It is concluded that the presence of nucleant agents in the metallic bath induced the preferred nucleation of the faceted phase at higher temperatures, decreasing the cooperation during the eutectic growth.

Key words: Eutectic, nucleation, carbides morphology.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Representação esquemática das curvas de energia livre do sólido e do líquido puros em função da temperatura. Adaptada da referência 16.....	5
Figura 2 –	Variação de energia livre total em função do raio r a $T < T_f^{18}$	7
Figura 3 –	Taxa de nucleação em função do super-resfriamento ¹⁷	10
Figura 4 –	Ângulo de contato de um núcleo sólido ¹⁷	11
Figura 5 –	Efeito do ângulo sobre o número de átomos no raio crítico ²⁰	12
Figura 6 –	Efeito da curvatura da superfície do nucleante sobre o tamanho do núcleo para $\theta=45^\circ$ ²⁰	13
Figura 7 –	Efeito da curvatura do nucleante (R) em relação à curvatura do embrião (x) sobre o fator geométrico $f(m,x)$ ²⁰	14
Figura 8 –	Tamanho de grão final do alumínio em função do tamanho médio da partícula inoculante ²³	15
Figura 9 –	Super-resfriamento necessário para inoculação efetiva do Mg com partículas esféricas em função do tamanho da partícula ²⁴	16
Figura 10 –	Dados de super-resfriamento para adição de (A) nitreto de Zr e (B) carboneto de Hf ³⁰	18
Figura 11 –	Super-resfriamento característico em função do desajuste de reticulado para seis agentes nucleantes efetivos ³⁰	21
Figura 12 –	Efeito da adição de Si, Al e metais de terras raras no super-resfriamento necessário para nucleação da δ -ferrita ²⁶	22
Figura 13 –	Relação entre o desajuste de reticulado e o super-resfriamento de vários nucleantes ²⁶	24
Figura 14 –	Imagem de elétrons secundários e espectro de energia dispersiva da inclusão e da grafita em diferentes posições de uma amostra resfriada rapidamente: (a) próxima à base refrigerada, (b) a 0,6mm da base e (c) a 2,5mm da base ³⁷	28
Figura 15 –	Representação esquemática da frente de solidificação para um eutético regular, em que o líquido se decompõe em duas fases, α (cinza) e β (branca) ³⁸	30

- Figura 16** – Representação esquemática da frente de solidificação para um eutético irregular. A frente de solidificação não é isotérmica e as plaquetas da fase facetada (cinza) não são paralelas, levando à formação de plaquetas laterais por meio de ramificação quando o espaçamento se torna suficientemente grande (λ_{br})³⁸33
- Figura 17** – Classificação das microestruturas eutéticas em função da fração volumétrica e da entropia de fusão da segunda fase para velocidade de crescimento de aproximadamente 5 $\mu\text{m/s}$ ⁴³34
- Figura 18** – (a) Representação esquemática de um diagrama eutético. Adaptada da referência 28 e (b) Exemplo de formação de um halo de austenita sobre um carboneto de vanádio.....37
- Figura 19** – Representação esquemática de um diagrama eutético com a zona de crescimento acoplado. Adaptada da referência 52.....39
- Figura 20** – Representação esquemática dos dois tipos de zona de crescimento acoplado: (a) assimétrica e (b) simétrica. Adaptada da referência 44.....40
- Figura 21** – Diagrama de fases dos binários (A) Fe-V e (B) V-C³⁸42
- Figura 22** – Sistema Fe-V-C. (a) Seção quasi-binária Fe-VC, (b) Projeção da superfície liquidus. A linha tracejada representa a posição da seção quasi-binária e (c) Isopleta com 0,5%V. As linhas tracejadas são os limites de fases do sistema binário Fe-C e a área cinza representa a faixa de existência do VC³⁸43
- Figura 23** – Seqüência de solidificação de uma liga Fe-2,69C-5,33Cr-5,23V. (A) Durante cristalização da austenita, (B) Durante reação eutética γ / VC e (C) Após reação eutética γ / M_7C_3 ⁵⁸44
- Figura 24** – Aspectos da microestrutura da um liga Fe-V-C hipoeutética após Ataque: água régia da matriz⁵⁶45
- Figura 25** – Aspectos da microestrutura de uma liga hipereutética do sistema Fe-V-C após Ataque: água régia da matriz, mostrando a morfologia dendrítica do carboneto VC primário⁵⁶45

- Figura 26** – Aspectos da microestrutura de uma liga Fe-5,33Cr-2,33Mo-2,44W-5,72V-5,12Co-2,72C, mostrando a morfologia nodular ou globular ou idiomórfica do carboneto eutético VC. (a) Microscopia óptica e (b) Microscopia eletrônica com Ataque: água régia⁶³46
- Figura 27** – Aspectos da microestrutura de uma liga Fe-5,11Cr-2,03Mo-2,45W-5,12V-5,17Co-1,82C, mostrando a morfologia pétala do carboneto eutético VC. (a) Microscopia óptica e (b) Microscopia eletrônica com Ataque: água régia⁶³47
- Figura 28** – Aspectos da microestrutura de uma liga Fe-5,1Cr-2,07Mo-2,51W-10,08V-5,28Co-1,82C, mostrando a morfologia coral do carboneto eutético VC. (a) Microscopia óptica e (b) Microscopia eletrônica com Ataque: água régia⁶³47
- Figura 29** – Exemplos da morfologia ramificada do carboneto eutético, mostrando seu crescimento a partir de um único ponto central. Ataque: água régia⁵⁶48
- Figura 30** – Aspectos da microestrutura de uma liga eutética, mostrando (a) células eutéticas com morfologia fibrosa, (b) célula eutética tendendo a formar carbonetos com estrutura lamelar, (c) detalhe do início do crescimento do carboneto e (d) detalhe da ramificação do carboneto. Ataque: água régia⁵⁷49
- Figura 31** – Aspectos das microestruturas de ligas Fe-C-15Cr-V, mostrando o efeito do aumento dos teores de vanádio e carbono sobre o carboneto VC. Eutético VC (seta C) e o carboneto VC primário (seta D)⁵⁸51
- Figura 32** – Aspectos da microestrutura de uma liga Fe-3,3C-9,2V-2Si, mostrando a morfologia escrita chinesa do carboneto VC eutético⁵³52
- Figura 33** – Aspectos da microestrutura da liga hipoeutética Fe-2,5C-5Cr-5V-0,3Ti, mostrando o efeito do titânio sobre a morfologia do carboneto eutético VC⁵⁸53
- Figura 34** – Efeito do titânio na seqüência de solidificação de uma liga hipoeutética Fe-2,5C-5Cr-5V⁵⁸54

Figura 35 – Aspectos da microestrutura de uma liga Fe-V-C hipoeutética, mostrando os carbonetos de vanádio envelopados por cementita ⁵⁵	55
Figura 36 – (A) Exemplo de um eutético ledeburítico e (B) Representação esquemática da morfologia de crescimento do eutético ledeburítico: a fase branca é a cementita e a fase preta é a austenita. A estrutura de bastonete cresce perpendicular à estrutura lamelar ⁶⁶	56
Figura 37 – Aspectos da microestrutura de uma liga Fe-2,9C-13,6V, mostrando os carbonetos primários com morfologia globular rodeados por austenita (a e b) e a ramificação iniciada na superfície do carboneto primário que dá origem ao crescimento do eutético (c) ⁵⁷	57
Figura 38 – Representação esquemática da zona de crescimento acoplado e da seqüência de solidificação do sistema Fe-V-C ⁵⁷	58
Figura 39 – Representação esquemática dos eventos de solidificação responsáveis pela microestrutura de ligas Fe-V-C hipereutéticas. (a) Nucleação da austenita, (b) austenita envelopando VC primário, (c) ramificação do carboneto a partir da superfície do VC primário e (d) crescimento eutético ⁵⁷	59
Figura 40 – Aspectos da microestrutura da liga hipereutética Fe-3C-5Cr-9V-0,3Ti, mostrando o efeito do titânio sobre a morfologia do carboneto primário VC ⁵⁸	60
Figura 41 – Aspectos da microestrutura de uma liga Fe-2,65 a 2,8C-1 a 2Si-0,6 a 0,8Mn-10V, mostrando a esferoidização dos carbonetos VC após adição de metais de terras raras e nitrogênio. (a) Liga não modificada e (b) Liga modificada com metais de terras raras/N ²⁷	61

- Figura 42** – Aspecto (A) do forno de indução a vácuo utilizado nos experimentos de solidificação controlada de ligas do sistema Fe-V-C e (B) Exemplo de curva de resfriamento obtida neste experimento.....65
- Figura 43** – Aspecto (A) do forno de resistência utilizado no experimento para avaliação do efeito de elementos residuais e (B) Exemplo de molde e matéria-prima utilizada.....67
- Figura 44** – Aspecto (A) do forno de resistência utilizado para aquecimento do molde no experimento para avaliação do efeito de nucleantes e (B) Exemplo de curva de resfriamento obtida neste experimento.....69
- Figura 45** – Aspectos da microestrutura da liga hipoeutética V4 e da liga hipereutética V12. (A) 8°C/s e (B) 0,7°C/s. Ataque: Eletrolítico. MO.....74
- Figura 46** – Microestrutura da liga hipoeutética V4 solidificada com velocidade de resfriamento de 0,7°C/s: detalhes dos carbonetos eutéticos VC com morfologia de pétala ramificada (A) e lamelar (B). Ataque: água régia. MEV – Elétrons secundários.....75
- Figura 47** – Microestrutura da liga hipoeutética V4 solidificada com velocidade de resfriamento de 0,7°C/s: detalhes do carboneto eutético Fe₃C com morfologia ledeburítica. Ataque: água régia. MEV – Elétrons retro-espalhados.....76
- Figura 48** – Microestrutura da liga hipoeutética V4 solidificada com velocidade de resfriamento de 0,7°C/s: carbonetos eutéticos VC (fase cinza escuro – A) envoltos por Fe₃C (fase cinza claro – B). Ataque: Vilella. MEV – Elétrons retro-espalhados.....76
- Figura 49** – Microestrutura da liga V4 antes (A) e após (B) o tratamento térmico, mostrando dissolução parcial dos carbonetos VC (região circulada) e a presença do eutético ternário. Ataque: Villela. MO.....78

- Figura 50** – Microestrutura da liga hipereutética V12 solidificada com velocidade de resfriamento de 8°C/s: (A) carboneto VC hipereutético dendrítico e (B) eutético pétala ramificada. Ataque: água régia. MEV – Elétrons secundários.....80
- Figura 51** – Microestrutura da liga V4', mostrando os carbonetos eutéticos VC com morfologia de pétala ramificada (A) e Fe₃C com morfologia ledeburítica (B). Ataque: Eletrolítico (A) e Vilella (B). MO.....81
- Figura 52** – Microestrutura da liga hipoeutética V4': carbonetos eutéticos VC (fase cinza – A) envoltos por Fe₃C (fase branca – B). Ataque: Vilella. MO.....82
- Figura 53** – Microestrutura da liga V4S, mostrando a morfologia pétala ramificada do carboneto eutético VC.....83
- Figura 54** – Microestrutura da liga V4S, mostrando a presença de partículas escuras (A) nas regiões adjacentes ao carboneto Fe₃C (B). (A) Ataque: eletrolítico. MO. (B) Ataque: Vilella. MEV – elétrons secundários.....84
- Figura 55** – Detalhe das partículas escuras observadas na liga V4S (A) e espectro de microanálise (B). Ataque: Vilella. MEV – Elétrons secundários e EDS.....85
- Figura 56** – Microestrutura da liga V4ON, mostrando os carbonetos eutéticos VC com morfologia de pétala (A) e Fe₃C com morfologia de plaquetas ao redor do VC (B). Ataque: Eletrolítico (A) e Vilella (B). MO.....86
- Figura 57** – Microestrutura da liga hipoeutética V4ON, mostrando partícula escura próxima ao centro do carboneto VC (setas). Ataque: Eletrolítico. MO.....87
- Figura 58** – Microestrutura da liga V4ON: partícula escura próxima ao centro do carboneto VC eutético (A) e espectro de microanálise por microsonda (B). Ataque: Vilella. MEV – Elétrons secundários e EDS.....88
- Figura 59** – Microestruturas da liga hipoeutética V4Al e da liga hipereutética V12Al solidificadas com velocidade de resfriamento de 0,5°C/s. Ataque: Eletrolítico. MO.....89

- Figura 60** – Microestrutura da liga hipoeutética V4Al solidificada com velocidade de resfriamento de 0,5°C/s: morfologia do carboneto eutético VC (A) pétala e (B) pétala ramificada. Ataque: água régia. MEV – Elétrons secundários.....90
- Figura 61** – Microestrutura da liga hipoeutética V4Al solidificada com velocidade de resfriamento de 0,5°C/s: carbonetos eutéticos VC (fase cinza escuro – A) envoltos por Fe₃C (fase cinza médio – B). Ataque: Vilella. MEV – Elétrons retro-espalhados.....91
- Figura 62** – Microestrutura da liga hipoeutética V4Al solidificada com velocidade de resfriamento de 0,5°C/s: partícula escura próxima ao centro do carboneto VC (seta). Ataque: Vilella. MEV – Elétrons retro-espalhados.....91
- Figura 63** – Microestrutura da liga V4Al solidificada com velocidade de resfriamento de 0,5°C/s: partículas escuras próximas ao centro dos carbonetos VC eutéticos (setas 1 e 2). Sem ataque. MEV – Elétrons secundários e WDS.....92
- Figura 64** – Microestrutura da liga V4Al solidificada com velocidade de resfriamento de 0,5°C/s: morfologia de plaquetas do carboneto Fe₃C.....93
- Figura 65** – Microestrutura da liga hipereutética V12Al solidificada com velocidade de resfriamento de 0,5°C/s: carboneto VC hipereutético cúbico. Ataque: água régia. MEV – Elétrons secundários.....93
- Figura 66** – Microestrutura da liga hipereutética V12Al: (A) carboneto eutético VC escrita chinesa e (B) carboneto eutético VC pétala ramificada. Ataque: água régia. MEV – Elétrons secundários.....94
- Figura 67** – Microestrutura da liga V12Al solidificada com velocidade de resfriamento de 0,5°C/s: partícula escura próxima ao centro do carboneto VC primário (seta). Ataque: Vilella. MEV – Elétrons secundários e WDS.....95
- Figura 68** – Microestruturas da liga hipoeutética V4Ti e da liga hipereutética V12Ti solidificadas a 0,5°C/s. Ataque: Eletrolítico. MO.....96

Figura 69 – Microestrutura da liga hipoeutética V4Ti solidificada com velocidade de resfriamento de 0,5°C/s: carbonetos eutéticos VC (fase cinza escuro – A) envoltos por Fe ₃ C (fase cinza médio – B). Ataque: Vilella. MEV – Elétrons secundários.....	96
Figura 70 – Microestrutura da liga V4Ti solidificada com velocidade de resfriamento de 0,5°C/s: partícula escura próxima ao centro do carboneto VC primário. Ataque: Vilella. MEV – Elétrons secundários e WDS.....	97
Figura 71 – Microestrutura da liga hipereutética V12Ti solidificada com velocidade de resfriamento de 0,5°C/s: detalhes do carboneto VC hipereutético globular (a) e eutético pétala ramificada (b). Ataque: água régia. MEV – Elétrons secundários.....	98
Figura 72 – Microestrutura da liga V12Ti solidificada com velocidade de resfriamento de 0,5°C/s: partícula escura próxima ao centro do carboneto VC primário (seta). Sem ataque. MEV – Elétrons secundários e WDS.....	99
Figura 73 – Curvas de análise térmica diferencial (A) da liga hipereutética V12Al e (B) da liga hipoeutética V4.....	104
Figura 74 – Aspecto da microestrutura da liga V12Al, mostrando o carboneto VC com morfologia de bastonetes formada por ramificação de um carboneto com morfologia de pétala.....	108
Figura 75 – Aspecto da microestrutura da liga V4 solidificada a 0,7°C/s, mostrando o carboneto VC com morfologia de bastonetes formada por ramificação das lamelas do carboneto VC. Ataque: água régia. MEV – elétrons secundários.....	108
Figura 76 – Classificação das microestruturas eutéticas em função da fração volumétrica e da entropia de fusão da segunda fase: (i) “17%” VC (ponto azul) e (ii) “9%” VC (ponto vermelho).....	111
Figura 77 – Representação esquemática de um diagrama pseudo-binário γ -VC, mostrando a seqüência de solidificação das ligas hipoeutéticas. Adaptada da referência 57.....	113
Figura 78 – Seqüência de solidificação da liga V4S, calculada utilizando o módulo Scheil do software Thermocalc®.....	115

Figura 79 – Efeito da presença de alumina sobre a microestrutura da liga hipoeutética. Ataque: água régia. MEV – Elétrons secundários.....	116
Figura 80 – Representação esquemática dos arranjos cristalinos supondo nucleação de três diferentes planos da austenita (linhas cheias) sobre o plano (0001) da alumina (linhas tracejadas).....	118
Figura 81 – Representação esquemática dos arranjos cristalinos supondo nucleação de três diferentes planos do VC (linhas cheias) sobre o plano (0001) da alumina (linhas tracejadas).....	119
Figura 82 – Representação esquemática da seqüência de eventos que levam à formação do eutético fibroso.....	122
Figura 83 – Efeito da presença de carbonitretos na morfologia do carboneto eutético da liga hipoeutética. Ataque: Vilella. MEV – Elétrons secundários.....	123
Figura 84 – Representação esquemática dos arranjos cristalinos supondo nucleação de três diferentes planos da austenita (linhas cheias) sobre o plano (100) do carboneto de titânio (linhas tracejadas).....	125
Figura 85 – Representação esquemática dos arranjos cristalinos supondo nucleação de três diferentes planos do VC (linhas cheias) sobre o plano (100) do carboneto de titânio (linhas tracejadas).....	126
Figura 86 – Representação esquemática da seqüência de eventos que levam à formação do eutético divorciado.....	129
Figura 87 – Morfologias do carboneto VC da liga V4 solidificada com velocidade de resfriamento de (A) 8°C/s e (B) 0,7°C/s. Ataque: Vilella. MEV – Elétrons secundários.....	131
Figura 88 – Morfologias do carboneto VC da liga V12 solidificada com velocidade de resfriamento de 4,5°C/s (A e C) e 1,5°C/s (B e D). Ataque: Vilella. MEV – Elétrons secundários.....	132
Figura 89 – Representação esquemática de um diagrama pseudo-binário γ -VC, mostrando a seqüência de solidificação das ligas hipereutéticas. Adaptada da referência 57.....	133

- Figura 90** – Microestrutura da liga V12, solidificada a 0,7°C/s, mostrando halos de austenita em torno do carboneto VC primário (destaque em vermelho). Ataque: Villela. MEV – elétrons retro-espalhados.....134
- Figura 91** – Representação esquemática da formação do halo de austenita sobre o VC primário e da nucleação do VC eutético a partir do VC primário. Adaptada da referência 57.....135
- Figura 92** – Microestrutura da liga V12Al, mostrando a nucleação do carboneto VC eutético a partir do carboneto VC primário. Ataque: água régia. MEV – elétrons secundários.....135
- Figura 93** – Microestrutura da liga V12, solidificada a 0,7°C/s, mostrando a nucleação do eutético no carboneto VC primário (seta) e o crescimento da célula eutética a partir do VC primário.....136
- Figura 94** – Aspectos da microestrutura das ligas hipereutéticas. (A) e (B) Liga V12, (C) e (D) Liga V12Al e (E) e (F) Liga V12Ti. Ataque: água régia. MEV – elétrons secundários.....137
- Figura 95** – Super-resfriamento para nucleação do carboneto primário (pontos verdes), do eutético Fe₃C (pontos azuis) e da austenita e eutético VC (pontos vermelhos) em função da temperatura de formação de cada fase.....139
- Figura 96** – Aspectos da microestrutura da liga V4, mostrando a morfologia ledeburítica do carboneto eutético Fe₃C (A) e detalhes da perlita transformada nos centros do carboneto (B). Ataque: Villela. MEV – elétrons retro-espalhados.....140
- Figura 97** – Aspectos da microestrutura das ligas V4Ti (A) e V4ON (B), mostrando o carboneto Fe₃C com morfologia de plaquetas (setas). Ataque: água régia. MEV – elétrons secundários.....141
- Figura 98** – Variação da fração volumétrica dos carbonetos eutéticos VC e Fe₃C nas ligas hipoeutéticas.....143

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Super-resfriamento necessário para nucleação da δ -ferrita em presença de diferentes carbonetos/nitretos ³⁰	19
Tabela 2 – Dados cristalográficos dos agentes nucleantes ³⁰	20
Tabela 3 – Super-resfriamento necessário para nucleação da δ -ferrita e ângulo de molhamento em presença de diferentes óxidos ²⁶	23
Tabela 4 – Potencial de nucleação e desajuste de reticulado entre os óxidos e a δ -ferrita ²⁶	23
Tabela 5 – Classificação de alguns sistemas eutéticos de acordo com a forma de crescimento do eutético e da fase primária ⁴⁴	36
Tabela 6 – Morfologias do carboneto MC rico em vanádio e do eutético MC ⁶¹	50
Tabela 7 – Composição química das matérias-primas utilizadas na elaboração das ligas.....	64
Tabela 8 – Composição química das ligas experimentais.....	70
Tabela 9 – Reagentes e técnicas de ataque para observação e medição de fração volumétrica de carbonetos eutéticos em microscópio óptico.....	71
Tabela 10 – Fração volumétrica de carbonetos das ligas hipoeutética (V4) e hipereutética (V12) com e sem adição de alumínio e titânio. Os intervalos de variação foram calculados para um nível de confiança de 95%.....	100
Tabela 11 – Fração volumétrica de fases das ligas, calculadas por meio do Thermocalc®.....	101
Tabela 12 – Espaçamento interdendrítico das ligas hipoeutéticas.....	102
Tabela 13 – Número de carbonetos VC primários das ligas hipereutéticas.....	103
Tabela 14 – Temperatura de formação das fases para as ligas estudadas.....	105
Tabela 15 – Fração volumétrica calculada de carboneto VC no eutético γ / VC (Apêndice 4).....	110

Tabela 16 – Morfologias do carboneto VC e classificação do eutético γ / VC. Adaptada da referência 61.....	112
Tabela 17 – Dados cristalográficos das fases presentes nas ligas deste trabalho ^{24,34,68}	120
Tabela 18 – Parâmetros cristalográficos e desajuste planar considerando nucleação do carboneto VC sobre alumina.....	120
Tabela 19 – Parâmetros cristalográficos e desajuste planar considerando nucleação da austenita sobre alumina.....	121
Tabela 20 – Parâmetros cristalográficos e desajuste planar considerando nucleação de carboneto VC sobre Ti(C,N).....	127
Tabela 21 – Parâmetros cristalográficos e desajuste planar considerando nucleação de austenita sobre Ti(C,N).....	127

LISTA DE SÍMBOLOS

T	Temperatura
T_f	Temperatura de fusão
ΔG_v	Diferença de energia livre entre um volume de sólido e líquido
ΔH_f	Entalpia de fusão
ΔT	Super-resfriamento
σ	Energia livre de superfície por unidade de área
ΔG	Diferença total de energia livre
r^*	Raio crítico para nucleação
ΔG^*	Energia de ativação para nucleação
$n(r^*)$	Número de núcleos com raio crítico
N_v	Número total de átomos por unidade de volume
k	Constante de Boltzman
ν_{LS}	Frequência de transferência de átomos do líquido para o núcleo
I	Taxa de nucleação
A_r^*	Área superficial de um mol de núcleo crítico
a	Espaçamento entre dois átomos do líquido
ν_L	Frequência de vibração dos átomos no líquido
D_L	Coeficiente de difusão no líquido
λ	Distância do salto
T_N	Temperatura de nucleação
r_{het}^*	Raio crítico para nucleação heterogênea
ΔG_{het}^*	Energia de ativação para nucleação heterogênea
θ	Ângulo de molhamento
ΔG_{hom}^*	Energia de ativação para nucleação homogênea
x	Relação entre curvatura do substrato e raio crítico
R	Curvatura do substrato
δ	Desajuste entre o reticulado cristalino do substrato e o reticulado cristalino do sólido nucleado
a_0	Parâmetro de rede

δ-ferrita	Ferrita delta
$(hkl)_s$	Plano de baixo índice do substrato
$[uvw]_s$	Direção de baixo índice em $(hkl)_s$
$(hkl)_n$	Plano de baixo índice do sólido nucleado
$[uvw]_n$	Direção de baixo índice em $(hkl)_n$
$d_{[uvw]_n}$	Espaçamento interatômico ao longo de $[uvw]_n$
$d_{[uvw]_s}$	Espaçamento interatômico ao longo de $[uvw]_s$
θ_a	Diferença angular entre as direções de baixo índice do substrato e do sólido nucleado
SF	Fração de área de carbonetos esferoidizados
A_i	Área de carboneto esferoidizado
A	Área total de carbonetos
α, β	Fases cristalinas
K, K'	Constantes
V	Velocidade de crescimento
λ_i	Espaçamento interlamelar
TE	Temperatura eutética
TL	Temperatura <i>liquidus</i>
CE	Composição eutética
γ	Austenita
N_k/mm^2	Número de carbonetos por área

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Estado da arte	1
1.2. Justificativa	2
2. OBJETIVOS	4
2.1. Objetivo geral.....	4
2.2. Objetivos específicos	4
2.3. Impactos previstos	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1. Nucleação	5
3.1.1.Nucleação homogênea	6
3.1.2.Nucleação heterogênea	11
3.1.3.Características de um nucleante eficiente	16
3.2. Técnicas para avaliação da nucleação heterogênea	25
3.3. Solidificação eutética	29
3.3.1.Classificação Morfológica	33
3.3.2.Nucleação e modo de crescimento do eutético	36
3.4. O sistema Fe-V-C	41
3.4.1.Os sistemas binários Fe-V e V-C.....	41
3.4.2.O sistema ternário Fe-V-C	42
3.4.3.Solidificação de ligas Fe-V-C	43
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	63
4.1. Elaboração das ligas do sistema Fe-V-C	63
4.2. Experimentos para avaliação do efeito do teor de vanádio (ou do tipo de liga: hipo- e hipereutética) e da velocidade de resfriamento na morfologia dos carbonetos de ligas do sistema Fe-V-C	64
4.3. Experimentos para avaliação do efeito de elementos residuais na morfologia dos carbonetos em liga hipoeutética do sistema Fe-V-C	65
4.4. Experimentos para avaliação do efeito de agentes nucleantes na morfologia dos carbonetos em ligas hipo- e hipereutética do sistema Fe-V-C	67

4.5. Composições químicas das ligas para avaliação da morfologia de carbonetos em ligas hipo- e hipereutética do sistema Fe-V-C.....	69
4.6. Técnicas utilizadas para caracterização da morfologia de carbonetos em ligas hipo- e hipereutética do sistema Fe-V-C	70
4.7. Ensaios de análise térmica diferencial para determinação da temperatura de formação das fases no sistema Fe-V-C	72
5. RESULTADOS	73
5.1. Caracterização qualitativa.....	73
5.1.1... Microestrutura das ligas hipoeutética e hipereutética do sistema Fe-V-C, sem adições.....	73
5.1.2..... Microestrutura da liga hipoeutética do sistema Fe-V-C com elementos residuais O, N e S.....	81
5.1.3.... Microestrutura das ligas hipoeutética e hipereutética do sistema Fe-V-C com agentes nucleantes	88
5.2. Caracterização quantitativa	99
5.2.1.Fração volumétrica de carbonetos.....	99
5.2.2.Espaçamento interdendrítico das ligas hipoeutéticas	102
5.2.3.Número de carbonetos primários das ligas hipereutéticas.....	102
5.3. Análise térmica diferencial	103
6. DISCUSSÃO	107
6.1. Descrição das morfologias do carboneto VC no eutético γ / VC.....	107
6.2. Classificação das morfologias do eutético γ / VC.....	109
6.3. Alteração de morfologia do eutético γ / VC nas ligas hipoeutéticas	113
6.3.1.As ligas referências: V4 e V4'	113
6.3.2.Efeito do S	114
6.3.3.Efeito do alumínio	115
6.3.4.Efeito do titânio	123
6.3.5.Efeito da velocidade de resfriamento.....	130
6.4. Efeito do alumínio e do titânio nas ligas hipereutéticas	133
6.5. Super-resfriamento para nucleação.....	138
6.6. Morfologia do eutético Fe ₃ C.....	139

6.7. Fração volumétrica de carbonetos VC e Fe_3C	142
7. CONCLUSÕES.....	144
8. SUGESTÕES DE CONTINUIDADE	147
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	148

APÊNDICE 1 – Refino em forno de feixe de elétrons

APÊNDICE 2 – Seqüências de solidificação calculadas pelo Thermocalc[®]

APÊNDICE 3 – Curvas de análise térmica diferencial

APÊNDICE 4 – Exemplo de cálculo da fração volumétrica de VC no eutético γ + VC

APÊNDICE 5 – Ensaio para validação do mecanismo proposto de alteração de morfologia do eutético austenita/VC

1. INTRODUÇÃO

1.1. Estado da arte

As três famílias de ligas fundidas de maior importância comercial para a indústria de fundição apresentam a formação de eutéticos do tipo facetado/não-facetado durante a solidificação. São elas os ferros fundidos com grafita (eutético austenita/*grafita*), os ferros fundidos brancos (eutético austenita/*carboneto*) e as ligas Al-Si (eutético alfa/*silício*)ⁱ. Nas composições químicas mais comumente empregadas nessas ligas, a fração volumétrica da fase facetada na microestrutura é suficientemente elevada para que suas características morfológicas exerçam influência decisiva sobre as propriedades mecânicas e físicas das ligas.

A formação e a morfologia dos eutéticos austenita/*grafita* e alfa/*silício* foram ampla e profundamente estudadas quanto a nucleação e a crescimento. Isso permitiu o aperfeiçoamento das tecnologias de tratamento de metal líquido voltadas ao controle da morfologia da grafita (inoculação, nodulização e, mais recentemente, obtenção de grafita compacta/vermicular) e do silício (modificação)^{1,2,3}.

No caso dos eutéticos austenita/*carboneto*, de forma geral os estudos concentraram-se na etapa de crescimento, enquanto a nucleação foi pouco explorada^{4,5,67}. A exceção fica por conta do sistema Fe-Cr-C, em que se destacam os trabalhos conduzidos por G. Powell^{8,9} na Universidade de Adelaide- Austrália, e por A. Sinatora^{10,11} na Universidade de São Paulo.

Mesmo nestes casos, porém, o efeito de partículas nucleantes, sejam elas formadas por adições controladas ou como consequência da presença de elementos residuais nos banhos metálicos – principalmente O, N e S – não foi investigado de forma sistemática. Este efeito, sintetizado no conceito de “potencial de nucleação do banho metálico”, foi exaustivamente tratado nas pesquisas sobre inoculação de ferros fundidos com grafita, mas, surpreendentemente, não foi aplicado aos demais eutéticos do tipo facetado/não-facetado.

ⁱ As fases facetadas estão grafadas em itálico

Há resultados dispersos na literatura que sugerem uma ação seletiva destes tipos de partículas na nucleação de carbonetos eutéticos de sistemas complexos como os aços rápidos para ferramentas (Fe-V-C-Cr-Mo-W). Lichtenegger e co-autores¹² verificaram que partículas de óxido de alumínio e cálcio ou sulfeto de manganês, normalmente presentes nos aços rápidos AISI M2 como produtos de desoxidação, atuam como nucleantes do carboneto eutético MC. Essas partículas promovem a precipitação do carboneto com morfologia globular.

De outro lado, partículas de oxi-sulfetos complexos de alumínio e cálcio, presentes apenas como resultado de adições deliberadas de enxofre, não atuam como nucleantes do carboneto eutético MC, que precipita com morfologia de bastonetes ramificados. Há uma patente da empresa japonesa Daido que mostra efeito semelhante da combinação entre nitrogênio residual e adição de terras raras em aço rápido similar ao M2¹³.

É possível identificar nestes resultados a alteração do modo de crescimento do eutético induzida pela nucleação seletiva da fase facetada (ou pela “não-nucleação”, também denominada “denucleação”).

1.2. Justificativa

Ligas do sistema Fe-C-V são utilizadas na área de cilindros de laminação, onde propriedades como resistência à fadiga térmica e à abrasão são fundamentais para garantir o bom desempenho dos produtos. Estudos anteriores mostraram que a resistência à fadiga térmica depende da morfologia dos carbonetos e, por exemplo, está relacionada à relação entre a continuidade da rede de carbonetos eutéticos e a distância livre média entre eles¹⁴ (a resistência à fadiga térmica aumenta com a diminuição dessa relação¹⁴). No caso de resistência à abrasão, a dependência é observada por meio da relação entre a fração volumétrica de carbonetos eutéticos e a distância livre média entre eles¹⁵ (a resistência ao desgaste por abrasão aumenta com esta relação¹⁵). Dessa forma, pretende-se que os resultados deste trabalho tragam mais luz para aspectos da nucleação e do crescimento de eutéticos e por fim, mas não menos importante, somem-se ao conjunto de esforços e estudos

empreendidos para que o Brasil continue sendo um dos líderes mundiais na tecnologia de fabricação de cilindros de laminação.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Objetiva-se investigar o efeito do potencial nucleante do banho metálico sobre os eutéticos de ligas do sistema Fe-V-C e, conseqüentemente, sobre a morfologia dos carbonetos.

2.2. Objetivos específicos

- Estudar o efeito de partículas formadas por adições controladas de Ti e Al na presença de elementos residuais nos banhos metálicos (O, N e S) sobre a nucleação do eutético austenita/carboneto do sistema Fe-V-C.
- Estabelecer a correlação entre estes efeitos e a morfologia do eutético austenita/carboneto VC deste sistema (“potencial de nucleação do banho metálico”).

2.3. Impactos previstos

Os resultados do estudo podem demonstrar a necessidade de uma completa revisão do procedimento de elaboração das ligas fundidas resistentes a desgaste com microestrutura caracterizada pela presença de carbonetos eutéticos, envolvendo natureza da matéria-prima, ciclo de fusão (temperatura e tempo), tipo de atmosfera e adições controladas.

Na área de cilindros de laminação, em que se empregam ligas dos sistemas Fe-C-Cr e Fe-C-V-Cr-W-Mo, a aplicação dos resultados no processo de fundição por centrifugação pode implicar a viabilização técnica da fundição de ligas atualmente não passíveis de serem obtidas por centrifugação. Tais resultados podem ter conseqüências comerciais de alto valor, num campo em que o Brasil abriga um dos poucos “global players”.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Nucleação

A solidificação de metais ocorre por um processo de nucleação e crescimento de uma estrutura de sólido estável (núcleo) no interior do líquido. A nucleação ocorre quando a energia livre de vários átomos de metal líquido atinge um valor baixo o suficiente para permitir que eles ocupem suas posições no reticulado do metal sólido e, então, à medida que a temperatura diminui, o núcleo continua a crescer¹⁶. Os núcleos formam-se preferencialmente sobre superfícies pré-existentes, como as paredes do molde ou em partículas não metálicas como filmes de óxido. Nestes casos a nucleação é chamada de heterogênea. Quando a nucleação ocorre sem o auxílio de nenhuma interface pré-existente, a nucleação é dita homogênea.

A Figura 1 mostra uma representação esquemática das curvas de energia livre do sólido e do líquido puros em função da temperatura¹⁶. A fase estável a uma dada temperatura é a fase com menor energia livre. Acima de T_f a fase estável é a fase líquida; abaixo de T_f a fase estável é a fase sólida e à temperatura T_f , há coexistência das duas fases (ambas possuem energia livre igual).

Figura 1- Representação esquemática das curvas de energia livre do sólido e do líquido puros em função da temperatura. Adaptada da referência 16.

Embora a solidificação devesse ocorrer quando a temperatura atingisse T_f , isso não acontece: há a necessidade de superresfriar o metal líquido para que a solidificação se inicie. A Figura 1 mostra que à medida que aumenta o super-resfriamento do metal líquido (diminuição da temperatura), maior é a diminuição da energia livre do sistema e, portanto, maior é o potencial termodinâmico para transformar o líquido em sólido.

3.1.1. Nucleação homogênea

Na nucleação homogênea o núcleo sólido se forma sem o auxílio de interfaces pré-existentes no líquido. A energia necessária (potencial termodinâmico) para este tipo de nucleação considera a contribuição da energia interfacial além da energia necessária à mudança de fase do volume de líquido considerado.

Se ΔG_v é a diferença de energia livre entre um volume de sólido e de líquido à temperatura $T_f - \Delta T$ e à pressão constante, então¹⁷:

$$\Delta G_v = \frac{\Delta H_f \Delta T}{T_f} \quad (1)$$

onde ΔH_f é a entalpia de fusão, ΔT é o super-resfriamento e T_f é a temperatura de fusão.

Se σ_{SL} é a energia livre de superfície por unidade de área, para o crescimento de um sólido esférico de raio r a partir do líquido, a diferença total de energia livre é dada por¹⁸:

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4 \pi r^2 \sigma_{SL} \quad (2)$$

Para $T=T_f$, em que T_f é a temperatura de fusão, $\Delta G=0$.

Para $T < T_f$, ΔG_v é negativo. A energia livre de superfície σ é sempre positiva e a qualquer temperatura abaixo de T_f , a energia livre total é a soma dos termos ΔG_v e σ (Figura 2)¹⁸.

Figura 2 – Variação de energia livre total em função do raio r a $T < T_f$ ¹⁸.

O valor de ΔG aumenta inicialmente (para valores baixos de r) e atinge um máximo a um valor crítico de r , denominado r^* , antes de começar a diminuir. Este aumento inicial de energia livre, a temperaturas abaixo de T_f , deve-se à influência da energia associada à superfície da fase em crescimento¹⁸. Para valores baixos de r , a superfície tem um efeito mais importante do que o volume.

O valor de r no ponto máximo de ΔG é chamado de raio crítico para nucleação r^* , e o valor máximo de mudança de energia livre é denominado ΔG^* que é a energia de ativação para nucleação. Esta energia de ativação é a barreira energética que deve ser vencida antes que o novo sólido formado possa crescer com diminuição de ΔG ¹⁸.

A partir da equação 2, tem-se para $r^{*17,18}$:

$$\frac{d\Delta G}{dr} = 4\pi r^2 \Delta G_v + 8\pi r \sigma = 0 \quad (3)$$

$$r^* = -\frac{2\sigma_{SL} T_f}{\Delta H_f \Delta T} \quad (4)$$

O valor de ΔG^* a r^* é dado por^{17,18}:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma_{SL}^3 T_f^2}{3\Delta H_f^2 \Delta T^2} \quad (5)$$

Da equação 4 tem-se que o raio crítico aumenta com o aumento da energia de superfície, σ , e diminui com o super-resfriamento, ΔT ^{17,18,19}.

Pode-se estimar a taxa de nucleação em uma transformação líquido-sólido em função da temperatura. A teoria da taxa de nucleação é estatística e considera duas probabilidades estatísticas¹⁸: (a) o crescimento de um embrião até as dimensões de um núcleo e (b) a probabilidade estatística de um átomo se unir ao núcleo crítico por transferência do líquido num processo difusivo.

A taxa de nucleação é aquela em que um núcleo de raio crítico r^* é convertido num núcleo estável com raio maior do que r^* devido à transferência de átomos do líquido¹⁸. A taxa de nucleação é proporcional ao produto dessas probabilidades¹⁸.

O número de núcleos críticos de raio r^* , $n(r^*)$, é dado por¹⁸:

$$n(r^*) = N_v \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (6)$$

onde N_v é o número total de átomos por unidade de volume e k é a constante de Boltzman.

Se a frequência de transferência de átomos do líquido para o núcleo por difusão é ν_{LS} , então a taxa de nucleação por unidade de volume, I , é dada por^{18,19}:

$$I = n(r^*) * A_r^* * \nu_{LS} \quad (7)$$

onde A_r^* é a área da superfície de um mol de núcleo crítico e ν_{LS} é a frequência de transferência de átomos do líquido para o núcleo. Quando se considera que o núcleo seja esférico, A_r^* é aproximadamente¹⁹:

$$A_r^* = \frac{4\pi r^{*2}}{a^2} \quad (8)$$

onde a é o espaçamento entre dois átomos do líquido.

A frequência de vibração de átomos ou moléculas no metal líquido, ν_L , é¹⁹:

$$\nu_L = \frac{6D_L}{\lambda^2} \quad (9)$$

onde λ é a distância do salto e D_L é o coeficiente de difusão no líquido.

Considera-se a frequência com que cada átomo choca-se com a interface sólido-líquido como 1/6 da frequência de salto no metal líquido já que ele atinge a interface pulando em apenas uma das seis possíveis direções cristalinas. Se $\lambda \sim a$, tem-se a expressão¹⁹:

$$\nu_{LS} = \frac{D_L}{a^2} \quad (10)$$

Substituindo as eq.(6), (8) e (10) na eq.(7), tem-se:

$$I = N_v \left(\frac{D_L}{a^2} \right) \left(\frac{4\pi r^{*2}}{a^2} \right) \exp \left(- \frac{\Delta G^*}{kT} \right) \quad (11)$$

O termo pré-exponencial $N_v \left(\frac{D_L}{a^2} \right) \left(\frac{4\pi r^*}{a^2} \right)$ pode ser denominado I_0 e tem o valor aproximado de 10^{40} para o caso de metais¹⁷. Adotando I_0 e substituindo a eq.(4) na eq.(11), tem-se:

$$I = I_0 \exp \left(- \frac{16\pi\sigma_{SL}^3 T_f^2}{3k\Delta H_f^2 \Delta T^2 T} \right) \quad (12)$$

A equação 12 indica que a taxa de nucleação permanece muito baixa até que ΔT atinja um valor crítico, quando então a taxa de nucleação aumenta rapidamente (Figura 3).

Figura 3 – Taxa de nucleação em função do super-resfriamento¹⁷.

Em sistemas metálicos este aumento é tão rápido que é impossível medir a taxa de nucleação experimentalmente. Utiliza-se o termo temperatura de nucleação, T_N , para definir uma faixa bastante estreita entre uma taxa de nucleação muito baixa para uma taxa de nucleação muito alta.

3.1.2. Nucleação heterogênea

Na nucleação heterogênea o núcleo sólido forma-se sobre interfaces presentes no líquido. O super-resfriamento necessário para iniciar a nucleação é consideravelmente menor do que aquele esperado pela nucleação homogênea. A solidificação começa nas partículas de impurezas, que fazem o papel de agentes nucleantes, ou na própria parede do molde.

Os principais parâmetros que caracterizam o fenômeno de nucleação heterogênea são o raio crítico (r_{het}^*), a energia livre para ocorrer a nucleação (ΔG_{het}^*) e a diminuição da energia livre pelo comportamento de molhamento entre o novo sólido, o nucleante e o líquido ($f(\theta)$), onde θ é o ângulo de contato.

Considerando o valor de ΔG^* discutido anteriormente como o valor de energia de ativação para nucleação homogênea, ΔG_{hom}^* e considerando que na nucleação heterogênea o sólido nucleia como uma calota esférica (Figura 4¹⁷), o valor de $\Delta G_{het}^* = \Delta G_{hom}^* f(\theta)$ e então¹⁷:

$$\frac{\Delta T_{het}^*}{\Delta T_{hom}^*} = f(\theta) \quad (13)$$

$$f(\theta) = \frac{1}{4}(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2 \quad (14)$$

Figura 4 – Ângulo de contato de um núcleo sólido¹⁷.

Uma vez que o equilíbrio ao longo da interface sólido/líquido é alcançado para uma dada curvatura, não para um dado ângulo de contato, o efeito do nucleante é fornecer um sítio onde poucos átomos reunidos formam um núcleo crítico. Este efeito pode ser observado na Figura 5²⁰.

Figura 5 – Efeito do ângulo sobre o número de átomos no raio crítico²⁰.

A taxa de nucleação para a nucleação heterogênea é igual a¹⁹:

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{hom}}^* f(\theta)}{kT}\right) \quad (15)$$

ou

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{16\pi\sigma_{SL}^3 T_f^2}{3k\Delta H_f^2 \Delta T^2 T} f(\theta)\right) \quad (16)$$

A temperatura de nucleação, T_N , é função do fator de forma $f(\theta)$ e, portanto, as energias de interface controlam T_N .

3.1.2.1. Nucleação em partículas e efeito da curvatura

A descrição de nucleação heterogênea apresentada anteriormente é válida para nucleantes muito maiores do que o embrião sólido, em que a superfície de nucleação pode ser considerada plana. No caso de nucleantes com dimensões comparáveis às do embrião sólido, deve-se considerar a relação entre os raios R , do nucleante, e r^* , do embrião.

A Figura 6 mostra uma representação gráfica para a mudança no volume do sólido devido à mudança na curvatura de uma superfície plana para

uma superfície cuja relação (x) entre a curvatura do substrato (R) e o raio crítico (r^*) é igual a 1,6666²⁰. Neste exemplo, o ângulo de contato entre o núcleo e o substrato é 45°.

Figura 6 – Efeito da curvatura da superfície do nucleante sobre o tamanho do núcleo para $\theta=45^\circ$ ²⁰.

Observa-se que a nucleação sobre uma superfície convexa exige maior quantidade de átomos para que o tamanho do núcleo crítico seja atingido do que sobre uma superfície côncava, o que resulta em diferentes tendências de nucleação em diferentes partes de uma inclusão dendrítica ou nos picos e vales de um substrato rugoso.

A eficiência de nucleação sobre uma partícula esférica pode ser calculada por meio da equação²⁰:

$$f(m, x) = 1 + \left(\frac{1 - mx}{g} \right)^3 + x^3 \left[2 - 3 \left(\frac{x - m}{g} \right) + \left(\frac{x - m}{g} \right)^3 \right] + 3mx^2 \left(\frac{x - m}{g} - 1 \right) \quad (17)$$

$$g = (1 + x^2 - 2mx)^{\frac{1}{2}} \quad (18)$$

onde $m = \cos(\theta)$ e $f(m, x)$ é um fator geométrico similar a $f(\theta)$, mas $f(m, x) = 2 f(\theta)$. A Figura 7 mostra a variação de $f(m, x)$ em função de x para diferentes valores de m .

Figura 7 – Efeito da curvatura do nucleante (R) em relação à curvatura do embrião (x) sobre o fator geométrico $f(m,x)$ ²⁰.

Para valores muito baixos de x , a partícula não serve como sítio para nucleação e $f(m,x)$ tende a 2. Isto significa que $f(\theta)=1$ e que o super-resfriamento necessário para nucleação é igual ao da nucleação homogênea.

Por outro lado, para um dado ângulo de contato (m), a partícula será mais efetiva como sítio para nucleação se for muito maior do que o embrião crítico.

No caso de nucleação em partículas, o efeito da curvatura é importante quando as seguintes possibilidades são consideradas²⁰:

- Se a precipitação das partículas ocorre em temperaturas similares as da solidificação do metal/material considerado, essas partículas podem ser tão pequenas quanto os embriões já que elas são formadas do líquido pelo mesmo fenômeno de nucleação, embora com diferente potencial termodinâmico;

- Se as partículas foram previamente formadas e são muito maiores do que os embriões, elas podem tanto ser consideradas como superfícies planas quanto ter uma curvatura significativa comparada ao raio crítico.

-

3.1.2.2. Efeito do tamanho da partícula

Outro parâmetro importante na eficiência de nucleação é o tamanho médio das partículas, mantendo-se constante a fração volumétrica da fase nucleante^{21,22,23}. Greer et al²³ modelaram (usando o critério de crescimento livre) o refino de grão promovido pela inoculação de alumínio com Al-5Ti-1B.

A Figura 8 mostra a variação do tamanho de grão calculado em função do tamanho médio da partícula inoculante, mantendo-se constante a fração volumétrica de partículas inoculantes (1ppt Al-5Ti-1B)²³.

Figura 8 – Tamanho de grão final do alumínio em função do tamanho médio da partícula inoculante²³.

Observa-se que há um valor mínimo de tamanho de grão final para valores menores de tamanho de inoculante. Partículas maiores, considerando-se constante a fração volumétrica, serão em menor quantidade e resultarão em maiores tamanhos de grão final²¹. Entretanto, partículas muito pequenas,

embora numerosas, se tornam ativas apenas para maiores valores de super-resfriamento, quando a taxa de crescimento do cristal é maior²¹.

Qian²⁴ utilizou os mecanismos de adsorção e difusão na superfície e modelou a nucleação heterogênea de ligas de Mg por partículas esféricas de Zr. Ele mostrou que o super-resfriamento necessário para nucleação diminui com o aumento do tamanho da partícula inoculante (Figura 9).

Figura 9 – Super-resfriamento necessário para inoculação efetiva do Mg com partículas esféricas em função do tamanho da partícula²⁴.

3.1.3. Características de um nucleante eficiente

Os nucleantes são aplicados para promover modificações microestruturais de ligas, como refino e alterações morfológicas. Os requisitos para que um nucleante seja eficiente são^{20,25}:

- Temperatura de fusão maior do que a temperatura de adição ao banho líquido;
- Dispersão fina de partículas, com elevada superfície específica;
- Baixo ângulo de contato com metal sólido ou alta energia de interface com o líquido (menor $f(\theta)$ possível).

A energia de interface é afetada principalmente pelas propriedades químicas, pela topografia do nucleante e pelo desajuste entre os reticulados cristalinos das duas fases na interface (δ)²⁶. Dentre estes, o desajuste de

reticulado é o que fornece a melhor aproximação com a correlação entre energia de interface e super-resfriamento^{25,26,27,28,29,30}.

A avaliação do potencial de um nucleante concentrou-se na energia de interface entre o substrato e o núcleo, σ_{SN} , demonstrando que a diminuição de σ_{SN} ocorre com a diminuição do desajuste de reticulado e com o aumento da afinidade química entre o substrato e o núcleo.

O desajuste de reticulado pode ser descrito como³⁰:

$$\delta = \frac{\Delta a_0}{a_0} \quad (19)$$

onde Δa_0 é a diferença entre o parâmetro de rede do substrato e do núcleo e a_0 é o parâmetro de rede do núcleo.

Um dos trabalhos de destaque na literatura de nucleação foi realizado por Bramfitt³⁰ que estudou o efeito de adições de carbonetos e nitretos no super-resfriamento necessário para a nucleação da δ -ferrita na nucleação heterogênea do ferro líquido. Foram avaliados 20 nucleantes entre carbonetos e nitretos, que podem ser divididos em dois grupos:

a) Nucleantes efetivos: seis carbonetos/nitretos dentre os vinte avaliados foram efetivos em promover a nucleação da δ -ferrita, são eles: TiN, TiC, SiC, ZrN, ZrC e WC.

b) Não nucleantes: os 14 restantes não afetaram o super-resfriamento da δ -ferrita.

A Figura 10 mostra um exemplo do efeito de adições de nitretos/carbonetos de cada um dos dois grupos sobre o super-resfriamento para nucleação do ferro³⁰.

Figura 10 – Dados de super-resfriamento para adição de **(A)** nitreto de Zr e **(B)** carboneto de Hf ³⁰.

A Tabela 1 apresenta os valores do super-resfriamento necessário para nucleação da δ -ferrita na presença dos seis carbonetos/nitretos que foram efetivos em promover a nucleação. A efetividade de nucleação foi determinada com base na teoria clássica de nucleação: quanto menor o super-resfriamento necessário para a nucleação da δ -ferrita, mais efetivo é o nucleante.

Tabela 1 – Super-resfriamento necessário para nucleação da δ -ferrita em presença de diferentes carbonetos/nitretos³⁰

Nucleante	ΔT^* (°C)	Efetividade de nucleação
TiN	3,1	Muito efetivo
TiC	3,3	Muito efetivo
SiC	7,5	Moderadamente efetivo
ZrN	12,6	Moderadamente efetivo
ZrC	24,5	Pouco efetivo
WC	29	Pouco efetivo

Bramfitt relacionou a eficiência de um agente nucleante aos parâmetros do reticulado de ambos, substrato e sólido nucleado, nos planos cristalográficos de baixo índice. Ele adaptou a equação de desajuste de reticulado (equação 19) para torná-la aplicável a combinações cristalográficas de duas fases com planos de diferentes arranjos atômicos, denominada Equação de Desajuste Planar, conforme equação 20.

$$\delta_{(hkl)_n}^{(hkl)_s} = \sum_{i=1}^3 \frac{\left| (d_{[uvw]_s}^i \cos \theta_a) - d_{[uvw]_n}^i \right|}{3} * 100 \quad (20)$$

Onde:

$(hkl)_s$ é um plano de baixo índice do substrato

$[uvw]_s$ é uma direção de baixo índice em $(hkl)_s$

$(hkl)_n$ é um plano de baixo índice do sólido nucleado

$[uvw]_n$ é uma direção de baixo índice em $(hkl)_n$

$d_{[uvw]_n}$ é o espaçamento interatômico ao longo de $[uvw]_n$

$d_{[uvw]_s}$ é o espaçamento interatômico ao longo de $[uvw]_s$

Esta equação é aplicável a combinações cristalográficas de duas fases com planos de diferentes arranjos atômicos, pois permite que as diferenças angulares entre as direções nos dois planos sejam ajustadas pelo termo $\cos\theta_a$.

Bramfitt relacionou, então, o super-resfriamento ao desajuste de reticulado (Tabela 2).

Tabela 2 – Dados cristalográficos dos agentes nucleantes³⁰

Nucleante	ΔT^* (°C)	Estrutura cristalina	Parâmetro de rede a_0 (Å)		Desajuste de reticulado (%)
			T amb.	1538°C ⁱ	
TiN	3,1	cúbico	4,246	4,308	3,9
TiC	3,3	cúbico	4,327	4,3901	5,9
SiC	7,5	cúbico	4,35965	4,3954	6,0
ZrN	12,6	cúbico	4,56	4,61	11,2
ZrC	24,5	cúbico	4,696	4,744	14,4
WC	29	hexagonal	2,9063 ($c_0=2,8368$)	2,9290	29,4
δ Fe	-	cúbico	-	2,9315	-

i: a_0 a 1538°C foi calculado a partir de a_0 a temperatura ambiente considerando-se o coeficiente de expansão térmica do composto entre as duas temperaturas.

Bramfitt mostrou que há uma relação definida entre o desajuste de reticulado e o super-resfriamento crítico (Figura 11), em que o super-resfriamento varia parabolicamente com o desajuste. A variação do super-resfriamento em função do desajuste de reticulado segue a equação:

$$\Delta T^* = \frac{\delta^2}{8} \quad (21)$$

Figura 11 – Super-resfriamento característico em função do desajuste de reticulado para seis agentes nucleantes efetivos³⁰.

Dessa forma, estabeleceu-se que compostos que apresentam desajuste abaixo de 6% possuem elevado potencial para nucleação. Nucleantes que apresentam valores de desajuste entre 6 e 12% são considerados moderadamente efetivos, ao passo que os compostos que apresentarem um desajuste superior a 12% são pouco efetivos como nucleantes.

Ohashi et al.²⁶ obteve resultados semelhantes estudando o efeito da presença de óxidos na nucleação de ferro de alta pureza. Ele mostrou que a presença de partículas de óxidos, provenientes da escória, diminui o super-resfriamento necessário para a nucleação da δ -ferrita (Figura 12).

Figura 12 – Efeito da adição de Si, Al e metais de terras raras no super-resfriamento necessário para nucleação da δ -ferrita²⁶.

A Tabela 3 mostra os valores de super-resfriamento obtidos e os ângulos de molhamento para os diferentes óxidos estudados. O ângulo de molhamento foi calculado com base na teoria clássica de nucleação.

Tabela 3 – Super-resfriamento necessário para nucleação da δ -ferrita e ângulo de molhamento em presença de diferentes óxidos²⁶

Nucleante	ΔT^* (°C)	θ (°)
RE ₂ O ₃	3,0±1,9	8,5
Al ₂ O ₃	13,9±8,6	18,3
SiO ₂	29,5±15,8	26,8
MnO	53±12	36,5
Nenhum	139±19	-

Ohashi et al. classificaram os óxidos quanto ao seu potencial para a nucleação, dado pela equação 22, e relacionou o potencial de nucleação do óxido com o desajuste de reticulado com a δ -ferrita (Tabela 4).

$$P_{NUCL} = \frac{1}{\Delta T^*} \quad (22)$$

Tabela 4 – Potencial de nucleação e desajuste de reticulado entre os óxidos e a δ -ferrita²⁶

Nucleante	Potencial para nucleação (°C ⁻¹)	Desajuste de reticulado Óxido-Ferro
RE ₂ O ₃	0,333	5% (0001)Ce ₂ O ₃ //(111) δ -Fe
Al ₂ O ₃	0,072	16,1% (0001)Al ₂ O ₃ //(111) δ -Fe
SiO ₂	0,034	22% (111)SiO ₂ //(111) δ -Fe
MnO	0,019	22,9% (111)MnO//((111) δ -Fe

A curva do super-resfriamento crítico em função do desajuste de reticulado obtida com os dados do trabalho de Ohashi et al. apresentou um comportamento similar ao de Bramfitt (Figura 13).

Figura 13 – Relação entre o desajuste de reticulado e o super-resfriamento de vários nucleantes²⁶.

Glicksman e Childs³¹ estudaram o processo de nucleação no estanho puro e mediram o ΔT necessário para induzir a nucleação sem a presença de nucleante e com nucleante (diferentes cristais de alta pureza imersos no banho de estanho puro). Estes autores observaram uma diminuição no super-

resfriamento crítico para alguns dos cristais empregados e a relacionaram ao ângulo de contato entre o substrato e o sólido nucleado. Embora não tenha sido adotada uma abordagem de desajuste de reticulado para explicar os resultados do trabalho, há dois resultados que estão de acordo com a teoria de potencial de nucleação pelo desajuste de reticulado. São eles:

- a) Para o caso específico de um nucleante, o ítrio, foram obtidos dois diferentes valores para o super-resfriamento crítico, dependendo do plano cristalográfico exposto ao estanho;
- b) Quando comparados dois substratos, prata e platina, observou-se que, considerando apenas o desajuste entre o espaçamento interatômico, o valor de desajuste estanho-prata foi menor do que o valor de desajuste estanho-platina. Entretanto, a platina apresentou maior potencial de nucleação (menor valor de super-resfriamento para nucleação do estanho).

Embora Glicksman e Childs comentem que a teoria que relaciona o potencial de um agente nucleante com o desajuste de reticulado pode explicar o resultado descrito em (a), não houve teoria para explicar o resultado descrito em (b). A equação de Desajuste Planar de Bramfitt poderia explicar este resultado.

3.2. Técnicas para avaliação da nucleação heterogênea

Diversas técnicas têm sido aplicadas para medir a eficiência do nucleante em promover a nucleação. Entre as mais utilizadas estão parâmetros microestruturais como tamanho de grão final, espaçamento interdendrítico e morfologia de carbonetos^{1,25,29,32,33,34} e super-resfriamento necessário para nucleação^{26,30,31}. De forma geral, o super-resfriamento é o parâmetro mais utilizado para determinar a eficiência de agentes nucleantes em metais puros^{26,30,31} e os parâmetros microestruturais são predominantemente utilizados na determinação de eficiência de nucleantes em ligas^{1,25,29, 31,32,33,34}.

A avaliação do potencial de nucleação via medição do super-resfriamento crítico em metais puros já foram descritas no item 3.1. Neste item serão apresentadas técnicas de avaliação do potencial de nucleação de ligas por meio de parâmetros microestruturais.

Em geral, quando o potencial de um nucleante é determinado pela análise da microestrutura, os resultados são analisados de forma qualitativa. Uma exceção é o trabalho de Qian et al.²⁵ que estabelece o efeito do nucleante por meio de um parâmetro morfológico (SF – fração de área esferoidizada) que pretende quantificar as mudanças do eutético, conforme equação 23:

$$SF_i = \frac{A_i}{A_0} \quad (23)$$

onde A_i é a área de cementita com um determinado grau de esferoidicidade e A_0 é a área total de cementita eutética.

Qian et al. mostraram que a presença de carbonitreto de titânio em ferro fundido branco com baixo teor de elementos de liga induziu uma modificação em cerca de 10% da rede de cementita eutética ledeburítica para partículas “blocky” e irregulares. Este resultado foi evidenciado pela presença freqüente de partículas escuras no centro e nas bordas da cementita eutética “blocky”, que foram identificadas como carbonitreto de titânio.

Entretanto, o efeito da modificação do ferro fundido branco foi mais intenso com a utilização de um modificador complexo composto de N, Ti, terras raras e Al. Neste caso, cerca de 50% da rede de cementita eutética ledeburítica foi modificada para partículas “blocky” e irregulares. O mecanismo de modificação proposto pelos autores foi:

- a) Restrição física do crescimento das dendritas de austenita provocada pelo Ti(C,N) e metais de terras raras;
- b) Efeito de nucleação do Ti(C,N);
- c) Condição de crescimento eutético divorciado criada pelo baixo carbono equivalente (CE) e pelos metais de terras raras;
- d) Efeito de purificação dos metais de terras raras e alumínio, que retiram enxofre e oxigênio de solução.

Fishmeister et al.³⁵ estudaram o efeito de compostos (formados por adição de titânio ou pela presença de elementos residuais como alumínio e oxigênio no banho) em aços rápidos e mostraram que a presença de partículas de alumina e carbonitreto de titânio induziam a nucleação do carboneto MC em temperaturas mais elevadas. Assim como Qian et al.²⁵, os autores obtiveram evidências de partículas escuras no centro dos carbonetos; neste caso compostas por um núcleo rico em alumínio rodeado por uma fase rica em titânio. A seqüência de solidificação na presença de elementos como Al, O, Ti e N é dada a seguir³⁵:

- a) Precipitação de plaquetas de alumina;
- b) Nucleação de Ti(C,N) sobre as plaquetas de alumina;
- c) Nucleação de MC rico em vanádio sobre o carbonitreto de Ti.

Fishmeister et al.³⁵ atribuem esta seqüência de solidificação diretamente à diferença entre os valores de parâmetro de rede (baixo valor de desajuste entre núcleo e sólido nucleado) e à energia livre de reação dos diferentes compostos (a seqüência de precipitação das fases é determinada pela energia livre de reação).

No caso da precipitação do carboneto rico em vanádio sobre o carbonitreto de titânio, esta simplificação da equação de desajuste planar é válida já que ambos possuem a mesma estrutura cristalina: cúbica simples³⁶. Entretanto, em relação à precipitação do carbonitreto de titânio sobre a plaqueta de alumina, a simplificação da equação de desajuste planar, sem considerar a defasagem entre as direções de maior densidade de cada reticulado, pode não ser válida devido às diferenças de reticulado entre a alumina hexagonal²⁶ e o carbonitreto cúbico.

Resultados semelhantes em relação à nucleação em cascata foram obtidos por Chang et al.²⁹ estudando a formação de carbonetos MC esferoidais em ferro fundido branco multicomponente induzida pela presença de metais de terras raras. No caso de Chang²⁹, a partícula inicial era composta por enxofre e cério, indicando a formação de um sulfeto de cério, seguida pela nucleação de

carbonitreto de Ti sobre o sulfeto e então o carboneto MC. A modificação da liga com metais de terras raras e nitrogênio promoveu uma alteração na morfologia do carboneto MC primário de dendrítico para “blocky”/globular.

A formação desses núcleos duplex também já foi observada em ferros fundidos³⁷. Igarashi e Okada³⁷ analisaram os núcleos de grafitas nodulares em ferro fundido nodular e constataram que o principal constituinte desses núcleos é (Mg,Ca)S envolvendo MgO (Figura 14).

Figura 14 – Imagem de elétrons secundários e espectro de energia dispersiva da inclusão e da grafita em diferentes posições de uma amostra resfriada: (a) próxima à base refrigerada, (b) a 0,6mm da base e (c) a 2,5mm da base³⁷.

Aproximadamente 10% de todas as grafitas analisadas com baixo aumento apresentaram uma partícula heterogênea próxima ao centro. A estrutura do (Mg,Ca)S e do MgO é CFC e os resultados sugerem que a grafita

envolve o núcleo com sua face (0001) e então cresce empilhando da mesma maneira. A seqüência de solidificação apresentada pelos autores é³⁷:

- 1 – Formação de MgO durante o tratamento com Mg ou na inoculação;
- 2 – Nucleação de (Mg,Ca)S sobre a partícula de MgO;
- 3 – Nucleação da grafita sobre o (Mg,Ca)S.

Os resultados obtidos por Jacobs et al.¹ sobre a nucleação de nódulos de grafita em ferro fundido também mostram um núcleo duplex embora, ao contrário dos resultados de Igarashi e Okada³⁷, o centro do núcleo é um sulfeto complexo e a camada externa é um óxido complexo.

3.3. Solidificação eutética

Solidificação eutética é a solidificação simultânea de duas ou mais fases sólidas distintas. O crescimento das fases é simultâneo e, na maior parte das estruturas, com algum acoplamento, caracterizando um crescimento cooperativo das fases. O eutético é, em geral, facilmente detectado na microestrutura devido a sua configuração geométrica característica. Além disso, os constituintes são refinados em relação a células ou dendritas formadas sob condições térmicas similares.

O fato de um líquido transformar-se em duas fases sólidas simultaneamente impõe condições particulares que determinam a morfologia de crescimento³⁸. Em geral, a formação simultânea de duas fases, α e β , por exemplo, implica³⁸:

- A existência de pontos triplos onde as três fases, líquido α e β , estão em contato e em equilíbrio (Figura 15). Cada interface contribui com sua própria energia para a linha de junção, levando a curvatura da lamela em sua vizinhança.
- A transferência de soluto, principalmente por difusão, numa direção globalmente tangente à interface sólido/líquido.

Figura 15 – Representação esquemática da frente de solidificação para um eutético regular, em que o líquido se decompõe em duas fases, α (cinza) e β (branca)³⁸.

O crescimento de cada fase é governado por fatores físico-químicos relacionados à sua composição química e estrutura cristalina. Isto leva a diferentes morfologias, que são divididas em duas categorias: eutéticos regulares e eutéticos irregulares³⁸.

a) Eutéticos regulares (ou normais): em geral, quando ambas as fases são metálicas, o eutético é regular e sua morfologia obedece simples regras geométricas.

É um eutético do tipo não facetado/não facetado, caracterizado por possuir ambas as interfaces sólido/líquido do tipo não-facetadas ou atômicamente difusas^{39,40}.

Nos eutéticos regulares é possível um elevado grau de cooperação durante o crescimento, em que estruturas lamelares ou fibrosas são freqüentemente observadas. A solidificação como lamelas ou fibras está relacionada à proporção relativa entre as duas fases. Em geral, quando uma das fases tem menos do que 1/3 do volume total, esta fase forma fibras para minimizar a energia de interface por unidade de volume^{38,43}. As lamelas ou fibras crescem perpendicularmente à interface, com um espaçamento λ .

A frente de crescimento segue uma isoterma T e é praticamente plana, exceto pelas depressões correspondentes aos pontos triplos entre o líquido e as fases α e β . As fases crescem ao mesmo tempo e o soluto rejeitado por uma das fases é consumido pela outra. Alguns exemplos de ligas que apresentam a

formação deste tipo de eutético durante a solidificação são: Pb-Sn, Al-CuAl₂ e Pb-Cd.

O crescimento deste eutético ocorre com dado grau de super-resfriamento, devido à formação de uma camada de difusão e ao efeito de curvatura da interface³⁸.

Para velocidades de resfriamento intermediárias, o principal efeito do super-resfriamento é o acúmulo ou o empobrecimento de soluto à frente da solidificação, devido a sua rejeição ou absorção conforme a frente de solidificação avança. A relação que liga o super-resfriamento à velocidade de crescimento V é^{4,38}:

$$T - T_f = K\sqrt{V} \quad (24)$$

O espaçamento interlamelar λ_i depende essencialmente da velocidade de crescimento e obedece a relação^{4,38,41}:

$$\lambda_i = \frac{K'}{\sqrt{V}} \quad (25)$$

onde K e K' são constantes do sistema.

Mesmo em condições experimentais de estado estacionário, o valor de λ_i medido é resultante de flutuações locais. Uma lamela extra localizada (λ_i muito pequeno) é eliminada por coalescimento das lamelas vizinhas, enquanto uma deficiência localizada (λ_i muito grande) induz a maior super-resfriamento, levando à formação de uma nova lamela por ramificação lateral. Medidas experimentais de λ_i mostram variações menores do que 20% para eutéticos regulares. A equação 25 é aplicada para o valor médio de λ_i ^{4,38,41}.

Estruturas eutéticas de duas fases também podem ser formadas em ligas contendo mais do que dois elementos. Entretanto, neste caso, a composição do líquido no eutético não é dada pela média da composição dos dois sólidos, já que a reação eutética não é mais invariante e corre dentro de uma faixa de temperaturas³⁸.

A diferença entre a composição do líquido e a composição média do sólido (resultado da solidificação fora do equilíbrio) leva a efeitos de segregação. Em decorrência, o super-resfriamento na interface é alterado

devido ao gradiente químico associado à redistribuição de soluto. Esta segregação na frente de solidificação produz células e dendritas ao invés de uma morfologia globalmente planar³⁸.

b) Eutéticos irregulares (ou anormais): quando ao menos uma das fases é não-metálica, o eutético tende a ser irregular.

É um eutético do tipo facetado/não facetado, caracterizado por interface sólido/líquido de uma das fases facetada ou atômica lisa^{39,40}, com faces alongadas correspondentes aos planos cristalográficos de elevado empacotamento. Uma única fase facetada é suficiente para criar uma microestrutura irregular.

O crescimento da fase facetada é orientado por fatores cristalográficos e as plaquetas não são necessariamente perpendiculares à direção de crescimento geral (Figura 16)³⁸.

O crescimento não ocorre sob condições de estado estacionário. Ele é dominado pela nucleação de ramos laterais, que aproximadamente corrige o espaçamento local, com atraso e com um super-resfriamento característico do fenômeno de nucleação^{38,42}. Conseqüentemente, o fenômeno de crescimento de eutéticos irregulares envolve um grande super-resfriamento e uma frente de solidificação não isotérmica.

Figura 16 – Representação esquemática da frente de solidificação para um eutético irregular. A frente de solidificação não é isotérmica e as plaquetas da fase facetada (cinza) não são paralelas, levando à formação de plaquetas laterais por meio de ramificação quando o espaçamento se torna suficientemente grande (λ_{br})³⁸.

A periodicidade regular do eutético não ocorre localmente, apenas na média e com grande variação. Entretanto, o valor médio segue aproximadamente a lei cinética descrita para os eutéticos regulares³⁸.

As três famílias de ligas fundidas de maior importância comercial para a indústria de fundição apresentam a formação de eutéticos com esta classificação durante a solidificação: os ferros fundidos com grafita (eutético austenita/*grafita*), os ferros fundidos brancos (eutético austenita/*carboneto*) e as ligas Al-Si (eutético alfa/*silício*)ⁱⁱ.

3.3.1. Classificação Morfológica

A Figura 17 mostra a classificação de microestruturas eutéticas típicas formadas em ligas de alta pureza em função da fração volumétrica da fase de alta entropia⁴³. O ponto central desta classificação é mostrar a tendência da segunda fase em facetar, que é medida pela sua entropia de fusão. O valor

ⁱⁱ As fases facetadas estão grafadas em itálico

crítico de $23 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ é usado para diferenciar os dois principais tipos de eutéticos⁴³: **a)** regular ou normal, quando a entropia de fusão da segunda fase é menor do que $23 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e **b)** irregular ou anormal, quando a entropia de fusão da segunda fase é maior do que $23 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e a fase tende a facetar.

Figura 17 – Classificação das microestruturas eutéticas em função da fração volumétrica e da entropia de fusão da segunda fase para velocidade de crescimento de aproximadamente $5 \mu\text{m/s}$ ⁴³.

Para os eutéticos anormais, se a fração volumétrica da fase facetada é alta, ou seja, a fase facetada compõe a matriz, a curvatura da interface é tal que a microestrutura resultante é semelhante à de um eutético regular (região do eutético quase-regular da Figura 17)⁴³.

Com fração volumétrica da fase facetada próxima de 40%, a diferença no comportamento das duas fases pode promover a formação de uma camada de difusão à frente da interface de crescimento e provocar um super-resfriamento constitucional. Isto é compensado pela formação de uma interface celular facetada e um crescimento cooperativo pode ocorrer (região do eutético

regular-complexo da Figura 17) como as estruturas regulares-complexas encontradas nas ligas Al-Si ricas em silício⁴³.

Quando a fração da fase facetada cai para valores em torno de 20%, a fase de alta entropia compensa as restrições ao crescimento por meio de ramificações (região do eutético irregular da Figura 17), como as estruturas em plaquetas encontradas nas ligas Al-Si e Fe-C (ferro fundido cinzento)⁴³.

Quando a fração volumétrica da fase facetada é menor do que 10%, a ramificação restringe-se ao plano da plaqueta (região do eutético lamelar interrompido da Figura 17) como nas estruturas lamelares interrompidas⁴³.

Finalmente, a região do eutético fibroso da Figura 17 é freqüentemente observada em ligas das regiões de eutético lamelar interrompido, irregular e regular-complexo quando solidificadas com elevadas velocidades de resfriamento⁴³.

Há outra classificação morfológica do eutético, proposta por Kurz e Fisher⁴⁴, que é fundamentada no modo de crescimento:

- a)** Classe I: compreende sistemas que envolvem fases não-facetadas, com baixa entropia de fusão. O crescimento de ambas as fases deste eutético é isotrópico, o que permite o crescimento da estrutura eutética com elevado grau de cooperação e de fácil ramificação;
- b)** Classe II: compreende sistemas do tipo facetado/não-facetado (uma das fases tem alta entropia de fusão como o C ou o Si). O crescimento de uma das fases deste eutético é anisotrópico, o que dificulta a ramificação do eutético.

A vantagem desta classificação é que se um eutético do tipo facetado/não-facetado apresentar crescimento isotrópico da fase facetada, este eutético será classificado como Classe I. A Tabela 5 mostra a classificação de alguns sistemas eutéticos de acordo com a forma de crescimento do eutético e da fase pró-eutética.

Tabela 5 – Classificação de alguns sistemas eutéticos de acordo com a forma de crescimento do eutético e da fase pró-eutética⁴⁴

Fase primária	Classe I	Classe II
	Crescimento com elevado grau de cooperação – Estrutura regular, refinada	Ramificação limitada durante o crescimento – Estrutura irregular, grosseira
Forma de crescimento (α -dendrítica, β -dendrítica), resultando numa zona acoplada simétrica	Pb-Sn	-
	Ag-Cu	-
Forma de crescimento (α -dendrítica, β -facetada), resultando numa zona acoplada assimétrica	Fe-Fe ₃ C	Fe-C
	-	Al-Si

3.3.2. Nucleação e modo de crescimento do eutético

A solidificação eutética ocorre por nucleação e crescimento. Em geral, a primeira fase a se formar na solidificação eutética nucleia heterogeneamente no líquido⁴³. A segunda fase nucleia adjacente e heterogeneamente, mas não necessariamente epitaxialmente em relação à primeira fase, inclusive em eutéticos que apresentam relação de orientação preferencial entre as duas fases⁴³. A nucleação seletiva de uma das fases do eutético pode influenciar seu modo de crescimento. A formação do eutético divorciado é freqüentemente verificada após a adição de elementos que têm como objetivo modificar a microestrutura bruta de fundição de ligas^{29,34}.

3.3.2.1. Nucleação em fases primárias e zona de crescimento acoplado

Há duas teorias discutidas na literatura que visam explicar a relação entre a nucleação do eutético e sua morfologia, a saber: nucleação heterogênea não-recíproca e “zona de crescimento acoplado”.

a) Teoria da nucleação heterogênea não-recíproca: essa teoria relaciona a formação de um halo de uma fase eutética sobre outra diretamente ao super-resfriamento e é defendida principalmente por Sundqvist e Mondolfo^{28,45,46}. Se o super-resfriamento necessário para a nucleação da segunda fase for grande, a formação de um halo ocorrerá.

A Figura 18a mostra uma representação esquemática de um diagrama eutético. Supondo que o eutético formado seja do tipo facetado/não-facetado e que α seja a fase facetada e β a fase não-facetada, então, neste sistema a fase α nucleia β , mas β não nucleia α .

(a)

(b)

Figura 18 – (a) Representação esquemática de um diagrama eutético. Adaptada da referência 28 e (b) Exemplo de formação de um halo de austenita sobre um carboneto de vanádio.

Durante a solidificação de uma liga com a composição química C2 apresentada na Figura 18, quando a temperatura for menor do que TL2, a fase β primária precipita. À medida que a temperatura diminui, a fase β cresce e a composição do líquido segue a linha *liquidus* do diagrama. Para $T_s < T_E$, como β é um nucleante pouco efetivo para α , a composição do líquido segue uma extensão metaestável da linha *liquidus* até atingir a temperatura hipotética $T_{\alpha\beta}$ e a composição C3, onde α é nucleada por β . Nesta $T_{\alpha\beta}$, a fase α cresce ao redor de β , formando um halo sobre o β primário. À medida que α cresce, a composição do líquido volta para CE e o calor latente liberado por α aumenta a

temperatura para temperaturas mais próximas de TE. Neste ponto o crescimento do eutético cooperativo começaria.

Durante a solidificação de uma liga com composição química C1, quando a temperatura for menor do que TL1, a fase primária α precipita e cresce, movendo a composição do líquido pela extensão estável e metaestável da linha *liquidus* até a temperatura $T_{\beta\alpha}$ e composição C4, onde a fase β é nucleada pela fase α .

Quando a fase α primária é um bom nucleante para a segunda fase β , a nucleação ocorre para um super-resfriamento (ΔT_1) menor, em decorrência, a distância A1E1 é pequena, ou seja, é necessário apenas um pequeno halo de β sobre α para que a composição do líquido atinja CE e a formação do eutético cooperativo seja possível.

Entretanto, se a fase primária β for um nucleante pobre para α , o super-resfriamento para nuclear a segunda fase é grande (ΔT_2) e, em decorrência, a distância A2E2 será grande também, ou seja, será necessário um grande halo de α sobre β para que a composição do líquido atinja CE e permita a formação do eutético cooperativo.

Segundo esta teoria, a distância AE controla a morfologia do eutético. Se a distância AE é muito grande, a solidificação se completa sem que haja líquido restante com composição eutética. A microestrutura final será de cristais primários de β rodeados por um halo de α , que é uma microestrutura típica de eutético divorciado^{45,46}.

Esta teoria é chamada de não-recíproca uma vez que apenas uma das fases age como agente nucleante nos dois lados do eutético⁴⁵. Quando a fase primária é a fase nucleante do eutético não há formação de halo. Quando a fase primária não é a fase nucleante do eutético há formação de halo. Os autores estabeleceram que em eutéticos do tipo facetado/não-facetado, a fase facetada seria o nucleante da fase não-facetada^{45,46,47}.

b) Teoria de “zona de crescimento acoplado”: essa teoria relaciona a formação do halo à composição química e ao super-resfriamento e é mais amplamente aceita^{48,49,50,51}. Se para uma dada composição química e um dado super-

resfriamento a formação de uma fase primária moveu a composição do líquido para fora da zona de crescimento acoplado, então o halo se formará.

A Figura 19 mostra uma representação esquemática de um diagrama eutético com a zona de crescimento acoplado.

Figura 19 – Representação esquemática de um diagrama eutético com a zona de crescimento acoplado. Adaptada da referência 52.

Durante a solidificação de uma liga com a composição química C1 apresentada na figura 19, quando a temperatura for menor do que TL1, a fase α primária nucleia. À medida que a temperatura diminui, a fase α cresce e a composição do líquido segue a linha *liquidus* e sua extensão metaestável até atingir a temperatura $T_{\beta\alpha}$ e a composição C4 e então β é nucleada por α . Como a composição do líquido está na região de crescimento acoplado, o crescimento eutético começa sem necessidade de formação de halo.

Do outro lado do diagrama, durante a solidificação de uma liga com composição química C2, quando a temperatura atinge TL2, a fase β primária começa a se formar. A composição do líquido se move para $T_{\alpha\beta}$ e C3 antes de α ser nucleada por β . Este ponto temperatura-composição cai fora da zona de crescimento acoplado. Então, neste ponto, a fase α tem uma velocidade de

crescimento maior do que a fase β . A fase α forma um halo ao redor da fase β e move a composição do líquido de volta para a zona de crescimento acoplado.

Nesta teoria, o efeito do super-resfriamento é pequeno. Em geral, a fase facetada é um bom nucleante e a fase não-facetada é um nucleante pobre. Desta forma, o tamanho do halo estaria ligado à fase primária: se a fase primária for a fase facetada, haverá um halo pequeno ou nenhum e, se a fase primária for a não-facetada, haverá a formação de um halo grande.

Para sistemas do tipo facetado/não-facetado, haverá a formação de um halo da fase não-facetada sobre a fase facetada⁵².

Há dois tipos de zona de crescimento acoplado (Figura 20)⁴⁸:

- Zona Assimétrica: não inclui a composição eutética e é típica de eutéticos do tipo não-facetado/não-facetado.
- Zona Simétrica: inclui a composição eutética; este tipo de ZCA gera microestruturas inesperadas como dendritas numa liga hipereutética e é típica de eutéticos do tipo facetado/não-facetado.

Figura 20 – Representação esquemática dos dois tipos de zona de crescimento acoplado: (a) assimétrica e (b) simétrica. Adaptada da referência 44.

3.4. O sistema Fe-V-C

Alguns metais de transição formam, junto com o carbono, carbonetos do tipo MC, cuja principal característica é a elevada dureza, que o qualifica para aplicação em materiais resistentes ao desgaste. Os carbonetos do tipo MC, incluindo VC, TaC, TiC, NbC e ZrC, formam uma família com várias características comuns. Do ponto de vista cristalográfico, sua estrutura é constituída de dois sub-reticulados cúbicos, um correspondente ao reticulado do elemento metálico e outro correspondente ao reticulado do C⁵³.

Nas ligas Fe-V-C, os carbonetos VC podem se formar durante o processo de solidificação, preferencialmente ao Fe₃C, uma vez que a afinidade do vanádio com o carbono é notadamente maior que a do ferro. O sistema pseudo-binário Fe-VC possui um caráter eutético, cuja temperatura e composição eutéticas são 1350°C e 11,2%VC, respectivamente⁵⁴.

3.4.1. Os sistemas binários Fe-V e V-C

O diagrama de fases Fe-V apresenta completa miscibilidade entre as fases terminais à alta temperatura (Figura 21a).

O sistema V-C inclui dois carbonetos, VC e V₂C. O carboneto VC é sempre sub-estequiométrico e, a alta temperatura, a composição em equilíbrio com a austenita é tipicamente V₄C₃^{38,55}. Esta fase se transforma em baixa temperatura para produzir dois compostos ordenados com composições V₈C₇ ou V₆C₅ (Figura 21b)^{38,55}. O sub-reticulado do carbono perde seu arranjo cúbico. O carboneto V₆C₅ apresenta estrutura monoclínica ou ortorrômbica. A composição comumente citada V₄C₃ não é encontrada nos constituintes eutéticos de aços ou ferros fundidos contendo vanádio, mas sim V₆C₅ ou V₈C₇ para composições hipereutéticas^{38,55}.

Figura 21 – Diagrama de fases dos binários (A) Fe-V e (B) V-C³⁸.

3.4.2. O sistema ternário Fe-V-C

As fases presentes no sistema ternário Fe-V-C são aquelas dos binários e, possivelmente, um carboneto ternário η -Fe₃V₃C. A existência das fases η e V₂C são limitadas à parte do diagrama onde a relação atômica V/C é maior do que 1. A seção Fe-VC foi extensivamente estudada e apresentada como um quasi-binário (Figura 22a). Entretanto, isso não é realmente verdade uma vez que a linha mono variante *UE* (Figura 22b) não mostra mínimo ou máximo correspondente ao eutético quasi-binário. Além disso, a linha mono variante separando δ e γ cruza a seção. Entretanto, no estado sólido, as *tie-lines* α -VC_{1-x} estão próximas do plano quase-binário. O sistema inclui um eutético ternário γ /Fe₃C/VC.

A Figura 22c mostra a isopleta com 0,5%V. Observa-se uma faixa extensa em que carbonetos VC estão em equilíbrio com austenita ou ferrita, indicando que o endurecimento por precipitação secundário é possível dentro desta região.

Figura 22 – Sistema Fe-V-C. (a) Seção quasi-binária Fe-VC, (b) Projeção da superfície *liquidus*. A linha tracejada representa a posição da seção quasi-binária e (c) Isopleta com 0,5%V. As linhas tracejadas são os limites de fases do sistema binário Fe-C e a área cinza representa a faixa de existência do VC³⁸.

3.4.3. Solidificação de ligas Fe-V-C

A solidificação de ligas deste sistema pode levar à formação de até 3 tipos de eutéticos: γ / VC , $\gamma / \text{Fe}_3\text{C}$ e $\gamma / \text{VC} / \text{Fe}_3\text{C}$, dependendo da composição química inicial da liga^{53,55,56,57}.

A Figura 23 mostra a seqüência de solidificação de um ferro fundido multicomponente (aqui tomado como exemplo de solidificação no ternário Fe-V-C), obtida pelo processo de análise térmica e solidificação interrompida. Observa-se a precipitação primária de dendritas de austenita, seguida pela formação do eutético γ / VC e, ao final da solidificação, o eutético γ / M_7C_3 ⁵⁸.

Figura 23 – Seqüência de solidificação de uma liga Fe-2,69C-5,33Cr-5,23V. (A) Durante cristalização da austenita, (B) Durante reação eutética γ / VC e (C) Após reação eutética γ / M_7C_3 ⁵⁸.

Em ligas hipoeutéticas do sistema ternário Fe-V-C, o início da solidificação se dá pela nucleação e crescimento de austenita com morfologia dendrítica. Na seqüência, há formação dos eutéticos γ / VC, γ / VC / Fe_3C e, ao final da solidificação, γ / Fe_3C (Figura 22b). A Figura 24 mostra um exemplo de microestrutura típica de uma liga hipoeutética⁵⁶.

Figura 24 – Aspectos da microestrutura de um liga Fe-V-C hipoeutética após ataque profundo da matriz⁵⁶.

Nas ligas hipereutéticas, o início da solidificação é caracterizado pela formação do carboneto VC com morfologia dendrítica^{29,53,56,58,59,60}. A Figura 25 mostra a morfologia dendrítica do carboneto VC primário.

Figura 25 – Aspectos da microestrutura de uma liga hipereutética do sistema Fe-V-C após ataque profundo da matriz, mostrando a morfologia dendrítica do carboneto VC primário⁵⁶.

O crescimento da fase primária leva a um enriquecimento (fase primária: austenita) ou empobrecimento (fase primária: carboneto VC) do líquido residual em vanádio e carbono, até que sua composição e temperatura atingem a composição e temperatura para formação do eutético γ / VC.

3.4.3.1. Eutético γ / VC

O carboneto VC, neste eutético, pode apresentar até três tipos de morfologia: partículas idiomórficas (também chamados nodulares ou globulares), pétala e pétala ramificada (também chamada coral ou fibrosa)^{58,61,62,63,64}.

A morfologia nodular, globular ou idiomórfica do carboneto VC caracteriza a ausência de cooperação durante o crescimento do eutético. As fases possuem velocidades de crescimento distintas e a austenita (fase não-facetada), com maior velocidade de crescimento, freqüentemente envelopa o carboneto VC (fase facetada)^{61,64}.

O eutético com o carboneto VC globular é classificado como divorciado^{61,64}. A Figura 26 mostra exemplos típicos desta morfologia.

Figura 26 – Aspectos da microestrutura de uma liga Fe-5,33Cr-2,33Mo-2,44W-5,72V-5,12Co-2,72C, mostrando a morfologia nodular ou globular ou idiomórfica do carboneto eutético VC. (a) Microscopia óptica e (b) Microscopia eletrônica com ataque profundo⁶³.

O carboneto VC com morfologia de pétala caracteriza certo grau de cooperação durante o crescimento do eutético, e este eutético é classificado como irregular^{61,64} (Figura 27).

Figura 27 – Aspectos da microestrutura de uma liga Fe-5,11Cr-2,03Mo-2,45W-5,12V-5,17Co-1,82C, mostrando a morfologia pétala do carboneto eutético VC. (a) Microscopia óptica e (b) Microscopia eletrônica com ataque profundo⁶³.

A morfologia fibrosa, coral ou pétala ramificada caracteriza um elevado grau de cooperação durante o crescimento do eutético. Ambas as fases possuem a mesma velocidade de crescimento e este eutético é classificado como regular-complexo^{61,64}. A Figura 28 mostra exemplos típicos deste tipo de morfologia.

Figura 28 – Aspectos da microestrutura de uma liga Fe-5,1Cr-2,07Mo-2,51W-10,08V-5,28Co-1,82C, mostrando a morfologia coral do carboneto eutético VC. (a) Microscopia óptica e (b) Microscopia eletrônica com ataque profundo⁶³.

Há indícios de que esta morfologia se desenvolve a partir da nucleação do carboneto VC num único ponto central^{56,57}. Durante o crescimento, o carboneto sofre ramificações sistemáticas a diversos intervalos levando à formação da morfologia fibrosa (Figura 29)^{56,57}.

Figura 29 – Exemplos da morfologia ramificada do carboneto eutético, mostrando seu crescimento a partir de um único ponto central. Ataque: água régia⁵⁶.

Fras et al.⁵⁷ classificaram, erroneamente, este eutético como um eutético regular devido a sua morfologia. Eles interpretaram que, durante os estágios finais da solidificação, a morfologia fibrosa do carboneto se transformava incidentalmente em lamelar (Figura 30).

Figura 30 – Aspectos da microestrutura de uma liga eutética, mostrando (a) células eutéticas com morfologia fibrosa, (b) célula eutética tendendo a formar carbonetos com estrutura lamelar, (c) detalhe do início do crescimento do carboneto e (d) detalhe da ramificação do carboneto. Ataque: água régia⁵⁷.

A Tabela 6 mostra, resumidamente, os três tipos de morfologia descritos e a classificação do eutético apresentada por Boccalini⁶¹.

Tabela 6 – Morfologias do carboneto MC rico em vanádio e do eutético MC⁶¹.

MO	MEV	Morfologia do carboneto MC	Classificação do eutético
Idiomórfica	Divorciado
Pétala	Irregular
Pétala ramificada	Regular-complexo

A morfologia do eutético γ / VC, assim como sua fração volumétrica, é influenciada por fatores como composição química, velocidade de resfriamento e presença de agentes nucleantes no banho metálico^{38,61,62,63,64}.

a) Composição química

Os principais elementos que afetam a morfologia do eutético γ / VC são vanádio e carbono. A Figura 31 mostra o efeito dos teores de vanádio e carbono sobre a morfologia do carboneto VC⁵⁸. Observa-se que:

- Para um teor constante de carbono de 1,6%, o aumento do teor de vanádio de 5 para 8% promove alteração do carboneto VC de pétala para pétala ramificada;
- Para um teor constante de vanádio de 5%, o aumento do teor de carbono de 1,6 para 2,7% promove alteração na morfologia do carboneto VC de pétala para pétala ramificada.

Figura 31 – Aspectos das microestruturas de ligas Fe-C-15Cr-V, mostrando o efeito do aumento dos teores de vanádio e carbono sobre o carboneto VC. Eutético VC (seta C) e o carboneto VC primário (seta D)⁵⁸.

O aumento dos teores de carbono e/ou vanádio favorece o crescimento do eutético com caráter cooperativo^{58,61,62,63} e aumentam a fração volumétrica do carboneto MC^{58,60,65}.

Kesri e Durand-Charre⁵³ observaram uma alteração na morfologia de pétala ramificada do carboneto VC eutético em função do teor de silício. Para teores de silício a partir de 1%, os carbonetos das células eutéticas tornaram-se mais facetados. Com 2% de Si (3,3C-9,2V), a morfologia obtida para o eutético VC foi descrita como escrita chinesa (Figura 32).

Figura 32 – Aspectos da microestrutura de uma liga Fe-3,3C-9,2V-2Si, mostrando a morfologia escrita chinesa do carboneto VC eutético⁵³.

b) Velocidade de resfriamento

O aumento da velocidade de resfriamento pode promover uma diminuição no grau de cooperação durante o crescimento do eutético⁶¹. Entretanto, o eutético VC apresenta a morfologia de pétala ramificada numa larga faixa de velocidades de resfriamento durante a solidificação, alterando apenas seu espaçamento⁵³.

c) Agentes nucleantes

Sawamoto et al.⁵⁸ avaliaram a modificação de morfologia do carboneto de vanádio eutético por meio de adições de titânio. Estes autores observaram

que os carbonetos MC eutéticos, ricos em vanádio, foram nodularizados após adição de titânio (Figura 33)⁵⁸.

Figura 33 – Aspectos da microestrutura da liga hipoeutética Fe-2,5C-5Cr-5V-0,3Ti, mostrando o efeito do titânio sobre a morfologia do carboneto eutético VC⁵⁸.

Segundo Sawamoto et al.⁵⁸, a adição de titânio alterou o modo de crescimento das fases durante a solidificação da liga. A Figura 34 mostra a seqüência de solidificação de uma liga Fe-2,5C-5Cr-5V sem e com (0,3%) adição de titânio⁵⁸.

Figura 34 – Efeito do titânio na seqüência de solidificação de uma liga hipoeutética Fe-2,5C-5Cr-5V⁵⁸.

Observam-se finas partículas, identificadas como carbonetos de titânio, distribuídas entre as dendritas de austenita na amostra congelada durante a solidificação da austenita primária⁵⁸. Na etapa de solidificação do eutético γ / VC, o carboneto VC solidificou como nódulos e a austenita eutética coalesceu com a austenita primária⁵⁸. O carboneto de vanádio nucleou sobre os carbonetos de titânio e o crescimento fibroso foi suprimido.

3.4.3.2. Eutético γ / VC / Fe_3C

Em geral, no caso de eutéticos ternários, a proporção de uma das fases é pequena e a morfologia permanece típica de um eutético binário³⁸.

Kesri e Hamar-Thibault⁵⁵ observaram este tipo de eutético em ligas hipoeutéticas do sistema Fe-V-C e mostraram que a morfologia do eutético γ / VC / Fe_3C é a mesma do eutético γ / VC (Figura 35).

Figura 35 – Aspectos da microestrutura de uma liga Fe-V-C hipoeutética, mostrando os carbonetos de vanádio envelopados por cementita⁵⁵.

3.4.3.3. Eutético γ / Fe_3C

Este eutético é classificado como um eutético quase-regular^{43,66}. Há duas possíveis morfologias para este eutético: ledeburita e plaquetas^{67,68}.

No eutético ledeburítico, a solidificação começa por placas de Fe_3C crescendo no líquido e ramificando durante o processo (Figura 36)⁶⁶. Então, ocorre o crescimento cooperativo do eutético, com a austenita e a cementita crescendo lateralmente nas plaquetas de cementita à medida que o líquido solidifica⁶⁹. Esta estrutura de bastonetes é originada pelo crescimento da cementita através da austenita para formar uma frente de solidificação cooperativa.

Figura 36 – (A) Exemplo de um eutético ledeburítico e **(B)** Representação esquemática da morfologia de crescimento do eutético ledeburítico: a fase branca é a cementita e a fase preta é a austenita. A estrutura de bastonete cresce perpendicular à estrutura lamelar⁶⁶.

Entre os fatores que afetam a morfologia deste eutético estão a composição química, a velocidade de resfriamento e a presença de partículas inoculantes⁶⁸. O silício, por exemplo, favorece a formação do eutético na forma de bastonetes (ledeburita), devido a um acúmulo de silício na interface sólido-líquido⁶⁸. O aumento da velocidade de resfriamento pode levar ao aumento do super-resfriamento que acentua a formação do eutético com morfologia de plaquetas^{67,68}.

3.4.3.4. Carboneto VC primário

Em geral, o carboneto VC primário apresenta crescimento dendrítico^{29,53,55,56,58}. Entretanto, alguns autores obtiveram carbonetos VC primários com morfologia globular⁵⁷.

Fras et al.⁵⁵ obtiveram ligas hipereutéticas com carbonetos VC primários com morfologia globular rodeados por austenita e eutético (Figura 37a e b). Além disso, observaram um início de ramificação na superfície do carboneto primário que deu origem ao crescimento eutético (Figura 37c).

Figura 37 – Aspectos da microestrutura de uma liga Fe-2,9C-13,6V, mostrando os carbonetos primários com morfologia globular rodeados por austenita (a e b) e a ramificação iniciada na superfície do carboneto primário que dá origem ao crescimento do eutético (c)⁵⁷.

A seqüência de solidificação que deu origem a esta microestrutura está representada na Figura 38.

Figura 38 – Representação esquemática da zona de crescimento acoplado e da seqüência de solidificação do sistema Fe-V-C⁵⁷.

Para uma liga com composição C_0 , o líquido atinge uma temperatura (ponto 2) abaixo da temperatura *liquidus* (ponto 1). Este super-resfriamento promove a nucleação do carboneto VC primário. O crescimento deste carboneto leva a um empobrecimento do líquido residual até que a temperatura e a composição indicadas pelo ponto 3 são atingidas. Neste ponto, o líquido está superresfriado (em relação ao ponto 4) e com composição favorável para nucleação e crescimento da austenita. O crescimento da austenita leva à formação de um halo envolvendo o carboneto primário. O crescimento da austenita promove um enriquecimento do líquido residual em carbono e leva sua composição à zona de crescimento acoplada (ponto 5). Com a ramificação do carboneto e a presença de austenita forma-se uma frente de solidificação

envolvendo duas fases e o crescimento eutético ocorre. A Figura 39 mostra uma representação esquemática destes eventos.

Figura 39 – Representação esquemática dos eventos de solidificação responsáveis pela microestrutura de ligas Fe-V-C hipereutéticas. (a) Nucleação da austenita, (b) austenita envelopando VC primário, (c) ramificação do carboneto a partir da superfície do VC primário e (d) crescimento eutético⁵⁷.

Da mesma forma que nas ligas hipoeutéticas, a morfologia do carboneto VC primário também pode ser alterada em função de variáveis como velocidade de resfriamento e presença de nucleantes^{29, 58}.

Sawamoto et al.⁵⁸ avaliaram a modificação de morfologia do carboneto de vanádio primário por meio de adições de titânio. Estes autores observaram que os carbonetos MC ricos em vanádio primários foram nodularizados após adição de titânio (Figura 40)⁵⁸.

Figura 40 – Aspectos da microestrutura da liga hipereutética Fe-3C-5Cr-9V-0,3Ti, mostrando o efeito do titânio sobre a morfologia do carboneto primário VC⁵⁸.

Da mesma forma que nas ligas hipoeutéticas, o carboneto de vanádio nucleou sobre os carbonetos de titânio e o crescimento dendrítico do carboneto VC primário foi suprimido⁵⁸.

Chang et al.²⁹ também estudaram o efeito de adições controladas sobre a morfologia do carboneto VC primário. A Figura 41 mostra o efeito da adição de metais de terras raras e nitrogênio sobre a morfologia do carboneto VC.

Figura 41 – Aspectos da microestrutura de uma liga Fe-2,65 a 2,8C-1 a 2Si-0,6 a 0,8Mn-10V, mostrando a esferoidização dos carbonetos VC após adição de metais de terras raras e nitrogênio. (a) Liga não modificada e (b) Liga modificada com metais de terras raras / N²⁷.

Observa-se que tanto os carbonetos primários com morfologia facetada quanto os carbonetos com morfologia fibrosa foram alterados para globular após adição de metais de terras raras e nitrogênio²⁹. Entretanto, destaca-se que, nestes experimentos, as corridas foram realizadas em forno de indução comum, com matéria-prima comercial, como gusa, sucata de aço e ferro-ligas. Além disso, não é apresentada nenhuma tabela com as composições químicas finais das ligas.

É possível, portanto, que a morfologia facetada do carboneto primário da liga não modificada tenha tido influência de algum elemento residual não controlado neste experimento.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Inicialmente, para gerar uma base de comparação dos resultados dos experimentos descritos a seguir, foram feitos ensaios de solidificação controlada de ligas hipo- e hipereutéticas do sistema Fe-V-C sem adições e com mínimos teores de residuais (O, N e S). Nestes ensaios é possível avaliar o efeito do teor de vanádio (ou do tipo de liga: hipo- ou hipereutética) e da velocidade de resfriamento na morfologia dos carbonetos do sistema Fe-V-C.

A avaliação do efeito do potencial nucleante do banho metálico sobre os eutéticos de ligas do sistema Fe-V-C e sobre a morfologia dos carbonetos, foi feita através de duas séries distintas de experimentos:

(i) na primeira série foi avaliado o efeito da presença de elementos residuais nos banhos metálicos – O, N e S – sobre a morfologia do eutético austenita/carboneto VC em liga hipoeutética do sistema Fe-V-C;

(ii) na segunda série foi avaliado o efeito de partículas formadas por adições controladas de Ti e Al na presença de elementos residuais nos banhos metálicos (O, N e S) sobre a nucleação e crescimento do eutético austenita/carboneto em ligas hipo- e hipereutéticas do sistema Fe-V-C.

Complementarmente, foram feitos ensaios de análise térmica diferencial para verificar o efeito dos elementos residuais – O, N e S – e dos nucleantes na temperatura de formação das fases austenita, VC primário, (γ / VC) e (γ / Fe₃C).

4.1. Elaboração das ligas do sistema Fe-V-C

As ligas foram elaboradas a partir de aço extra doce e FeV, ambos refinados em forno de feixe de elétrons (duas etapas de refino – a metodologia empregada para o refino em forno de feixe de elétrons está descrita no Apêndice 1), e grafita.

Nas ligas em que houve adição de alumínio ou titânio, foi utilizado material de alta pureza. A composição química dessas matérias-primas está apresentada na Tabela 7, a seguir.

Tabela 7 – Composição química das matérias-primas utilizadas na elaboração das ligas.

M.P.	% em peso					PPM	
	Fe	C	V	Ti	Al	S	N
Aço ED	-	0,02	-	-	<0,01	<0,01	<0,01
Fe-V	Bal.	0,16	91,9	-	<0,01	90	<25
Al	-	-	-	-	99,9mín.	-	-
Ti	-	-	-	99,9mín.	-	-	-

4.2. Experimentos para avaliação do efeito do teor de vanádio (ou do tipo de liga: hipo- e hipereutética) e da velocidade de resfriamento na morfologia dos carbonetos de ligas do sistema Fe-V-C

Estes experimentos foram realizados em forno de indução sob vácuo para garantir teores mínimos de elementos como O, N e S. Foi utilizado forno de indução (20kW, 10kHz) revestido com refratário a base de MgO. O emprego do refratário a base de MgO visou evitar contaminação do banho por alumínio (refratários a base de alumina) ou silício (refratários a base de sílica). O controle de temperatura do metal líquido foi realizado por termopar tipo B imerso no banho, protegido por uma cápsula de Metamic®. O molde cerâmico foi pré-aquecido a 1.000°C por uma bobina de indução associada a um susceptor de grafite com controle automático de temperatura.

As ligas foram vazadas a 1630±10°C em moldes cerâmicos cilíndricos, com 40 mm diâmetro e 200 mm de comprimento (lingotes resultantes com cerca de 2,5 kg), pré-aquecidos e apoiados sobre base de cobre refrigerada, de forma que a velocidade de resfriamento do fundido variava em função da distância em relação à base. Foram retirados corpos-de-prova a 10 mm (velocidade de resfriamento de 8°C/s – média entre 1630°C e 1100°C) e a 100 mm (velocidade de resfriamento de 0,7°C/s – média entre 1630°C e 1100°C) de distância da superfície refrigerada para caracterização da microestrutura, para realização de ensaio de análise térmica diferencial e para análise química.

Devido ao elevado teor de carbono (3% nominal) das ligas e por se trabalhar sob vácuo, o seguinte procedimento de fusão foi adotado com o objetivo de diminuir perdas de carbono por meio da reação $C + \underline{O} = CO$:

- i) Aquecimento da carga até a início de fusão sob vácuo de 0,05 Pa;
- ii) Injeção de argônio ultra-puro até pressão de 20 a 30 Pa após início da fusão;
- iii) Manutenção da atmosfera de argônio ultra-puro até o final da corrida.

A aquisição dos dados de resfriamento foi realizada com termopar tipo B em uma das ligas. Entretanto, posto que a temperatura de vazamento foi igual para todas as ligas, admite-se que a velocidade de resfriamento também seja igual. A Figura 42 mostra o arranjo experimental utilizado e um exemplo de curva de resfriamento obtida, respectivamente.

(A)

(B)

Figura 42 – Aspecto (A) do forno de indução a vácuo utilizado nos experimentos de solidificação controlada de ligas do sistema Fe-V-C e (B) Exemplo de curva de resfriamento obtida neste experimento.

4.3. Experimentos para avaliação do efeito de elementos residuais na morfologia dos carbonetos em liga hipoeutética do sistema Fe-V-C

A avaliação do efeito da presença de elementos residuais (O, N e S) sobre a fração, tipo e morfologia dos carbonetos do sistema Fe-V-C foi realizada em uma liga com composição hipoeutética (4%V nominal).

Estes experimentos foram realizados em forno de resistência tipo “Globar” com atmosfera protetora de argônio ultra-puro para diminuir perdas por oxidação e volatilização. A matéria-prima utilizada nesta série foi a liga com 4% de vanádio nominal (V4) obtida no experimento de solidificação controlada.

As corridas consistiram de re-fusão da liga V4 (aproximadamente 200g) em cadinho pré-moldado de alumina, manutenção da liga fundida a 1500°C por 10 minutos e, então, resfriamento da amostra dentro do forno. A velocidade de resfriamento não foi medida neste experimento. Obtiveram-se 3 ligas: **(i)** V4', re-fusão da liga V4 sob atmosfera controlada de argônio ultra-puro (com o objetivo de estabelecer a liga referência para efeito de comparação devido à velocidade de resfriamento), **(ii)** V4S, re-fusão da liga V4 sob atmosfera controlada de argônio ultra-puro com adição de enxofre, e **(iii)** V4ON, re-fusão da liga V4 sob atmosfera de nitrogênio comercial para permitir a absorção de N e O pela liga. A Figura 43 mostra o arranjo experimental utilizado e um exemplo da amostra obtida.

Figura 43 – Aspecto **(A)** do forno de resistência utilizado no experimento para avaliação do efeito de elementos residuais e **(B)** Exemplo de molde e matéria-prima utilizada.

4.4. Experimentos para avaliação do efeito de agentes nucleantes na morfologia dos carbonetos em ligas hipo- e hipereutética do sistema Fe-V-C

A avaliação do efeito da adição de Al e Ti em presença de elementos residuais (O, S e N) sobre a fração, tipo e morfologia de carbonetos do sistema Fe-V-C foi realizada em dois tipos de liga: uma com composição hipoeutética (4%V nominal) e outra com composição hipereutética (12%V nominal).

Estes experimentos foram realizados em forno de indução ao ar para permitir a presença de elementos residuais como S, O e N. Foi utilizado forno de indução ao ar (50kW, 3kHz) com revestimento refratário a base de MgO. Empregou-se “selagem” de argônio sobre a superfície do banho metálico para diminuir perdas por oxidação e volatilização. O controle de temperatura do metal líquido foi realizado por imersão de termopar tipo S no banho (ponteira descartável). O molde cerâmico foi pré-aquecido à temperatura de 1500°C em um forno de resistência Global, com controle automático de temperatura. A aquisição dos dados de resfriamento foi realizada com termopar tipo S em uma das ligas. Entretanto, posto que a temperatura de vazamento foi igual para todas as ligas, admite-se que a velocidade de resfriamento também seja igual. A Figura 44 mostra o arranjo experimental utilizado e um exemplo de curva de resfriamento obtida.

As ligas foram vazadas a $1630 \pm 10^\circ\text{C}$ em moldes cerâmicos cilíndricos, com 40 mm diâmetro e 200 mm de comprimento (lingotes resultantes com cerca de 2,5 kg), pré-aquecidos e apoiados sobre base de cobre refrigerada, de forma que a velocidade de resfriamento do fundido variava em função da distância em relação à base. Foram retirados corpos-de-prova a 10 (velocidade de resfriamento de $1,1^\circ\text{C/s}$) e a 100 mm (velocidade de resfriamento de $0,5^\circ\text{C/s}$) de distância da superfície refrigerada para caracterização da microestrutura, para realização de ensaio de análise térmica diferencial e para análise química.

(A)

(B)

Figura 44 – Aspecto (A) do forno de resistência utilizado para aquecimento do molde no experimento para avaliação do efeito de nucleantes e (B) Exemplo de curva de resfriamento obtida neste experimento.

4.5. Composições químicas das ligas para avaliação da morfologia de carbonetos em ligas hipo- e hipereutética do sistema Fe-V-C

A Tabela 8 mostra as composições químicas das ligas obtidas para avaliação do efeito de elementos residuais e agentes nucleantes na morfologia de carbonetos no sistema Fe-V-C.

Tabela 8 – Composição química das ligas experimentais.

	Liga	% em peso				ppm		
		C	V	Al	Ti	O	N	S
Solidificação controlada	V4	3,0	4,6	<0,01	-	10	7	54
	V12	3,1	13,8	0,05	-	21	35	89
Efeito de elementos residuais	V4'	2,7	4,5	<0,01	-	18	<10	38
	V4S	2,7	4,4	<0,01	-	30	<10	780
	V4ON	2,4	4,5	<0,01	-	142	484	44
Efeito de agentes nucleantes	V4Al	2,6	3,6	0,13	--	65	229	180
	V4Ti	2,4	3,8	-	0,17	64	211	150
	V12Al	2,8	10,7	0,13	-	51	205	210
	V12Ti	2,8	11,8	-	0,15	225	429	300

4.6. Técnicas utilizadas para caracterização da morfologia de carbonetos em ligas hipo- e hipereutética do sistema Fe-V-C

Os aspectos microestruturais foram avaliados qualitativamente (tipo e morfologia de carbonetos) e quantitativamente (fração volumétrica de carbonetos), por meio de microscopias óptica e eletrônica de varredura.

Para a caracterização do tipo e morfologia dos carbonetos em microscópio óptico, os corpos-de-prova foram preparados por técnicas metalográficas convencionais e submetidos aos ataques descritos na Tabela 9.

Tabela 9 – Reagentes e técnicas de ataque para observação e medição de fração volumétrica de carbonetos eutéticos em microscópio óptico.

Reagente	Solução aquosa CrO_3 (10%)	Vilella
Técnica de ataque	Eletrolítico, 25°C, 6V, 20s	Imersão, 25°C, 5s
Fase revelada	Carboneto VC	Matriz
Características	Carbonetos com coloração preta	Matriz escura, Carbonetos VC e Fe_3C claros, sem ataque

Para a caracterização em microscópio eletrônico de varredura, utilizou-se um reagente para ataque seletivo e profundo da matriz (água régia) que possibilitou a observação dos carbonetos eutéticos e hipereutéticos em três dimensões. O reagente, constituído de 50ml HCl, 50 ml HNO_3 e 50ml água (água régia), foi aplicado por imersão durante 5 minutos, seguindo-se lavagens em água com detergente e álcool. A aplicação do reagente e a lavagem em álcool foram assistidas por ultrassom.

A fração volumétrica de carbonetos foi medida nas amostras retiradas a 100mm da base por análise de imagens de corpos-de-prova atacados (ataques seletivos da Tabela 9) em analisador da marca Leco, utilizando-se 30 campos de medição e aumento de 250x. O procedimento utilizado foi:

- i) Fração volumétrica total de carbonetos;
- ii) Fração volumétrica de carbonetos do tipo VC;
- iii) A fração volumétrica de carbonetos do tipo Fe_3C foi obtida subtraindo-se a fração de VC da fração total de carbonetos.

Mediu-se, ainda, o número de carbonetos primários das ligas hipereutéticas da primeira e da terceira série de experiências. Foram analisados 30 campos com aumentos de 100x para as ligas com menor velocidade de resfriamento e 250x para as ligas com maior velocidade de resfriamento.

4.7. Ensaios de análise térmica diferencial para determinação da temperatura de formação das fases no sistema Fe-V-C

Para verificar o efeito dos elementos residuais – O, N e S – e dos agentes nucleantes na temperatura de formação das fases, foram feitos ensaios de análise térmica diferencial em equipamento da marca Netzsch (Modelo 404S), com cadinhos para fusão da liga e de referência em alumina. Os ensaios foram realizados em amostras de cerca de 1,7 g (cilindros de 5 mm de diâmetro e 10 mm de altura), extraídos por eletroerosão dos corpos de prova retirados a 10 mm da base refrigerada. O procedimento adotado está descrito a seguir:

- 1) Rampa de aquecimento até 1550°C, sob atmosfera dinâmica de argônio ultra puro, à velocidade de 20°C/min;
- 2) Patamar a 1550°C por 10 minutos;
- 3) Rampa de resfriamento até 1000°C à velocidade de 9°C/min;
- 4) Rampa de resfriamento até 80°C, à velocidade de 20°C/min (suspensão da atmosfera de argônio abaixo de 300°C).

5. RESULTADOS

Apresentam-se a seguir os resultados obtidos nos ensaios com breve descrição de cada observação. As comparações e discussões a respeito dos fenômenos observados serão apresentados no **item 6**.

5.1. *Caracterização qualitativa*

5.1.1. **Microestrutura das ligas hipoeutética e hipereutética do sistema Fe-V-C, sem adições**

A liga V4 é uma liga hipoeutética constituída de dendritas de produtos da decomposição da austenita (predominantemente perlita) e carbonetos eutéticos VC e Fe_3C (há dissolução de aproximadamente 2% de vanádio neste carboneto) . A identificação dos carbonetos foi realizada por meio de ataque químico (o ataque eletrolítico corrói o carboneto VC, deixando-o preto e não ataca o carboneto Fe_3C) e EDS. A liga V12 é uma liga hipereutética, com carbonetos do tipo VC hipereutéticos e eutéticos.

A Figura 45 mostra a distribuição e a morfologia dos carbonetos VC nas ligas V4 e V12 solidificadas sob 8°C/s e $0,7^\circ\text{C/s}$.

Figura 45 – Aspectos da microestrutura da liga hipoeutética V4 e da liga hipereutética V12. **(A)** 8°C/s e **(B)** 0,7°C/s. Ataque: Eletrolítico. MO.

A liga V4 possui carbonetos VC eutéticos com morfologia de pétala ramificada e lamelar, independentemente da velocidade de resfriamento. O carboneto Fe_3C , cementita, apresenta morfologia ledeburítica, independentemente da velocidade de resfriamento. A Figura 46 mostra detalhes dos carbonetos eutéticos VC e a Figura 47 mostra detalhes do carboneto eutético Fe_3C .

(A) **(B)**

Figura 46 – Liga hipoeutética V4 solidificada com velocidade de resfriamento de 0,7°C/s: detalhes dos carbonetos eutéticos VC com morfologia de pétala ramificada **(A)** e lamelar **(B)**. Ataque: água régia. MEV – Elétrons secundários.

Figura 47 – Liga hipoeutética V4 solidificada com velocidade de resfriamento de 0,7°C/s: detalhes do carboneto eutético Fe₃C com morfologia ledeburítica. Ataque: água régia. MEV – Elétrons retro-espalhados.

Observa-se que parte dos carbonetos VC da liga V4 está envolvida por Fe₃C, como mostra a Figura 48.

Figura 48 – Liga hipoeutética V4 solidificada com velocidade de resfriamento de 0,7°C/s: carbonetos eutéticos VC (fase cinza escuro – A) envolvidos por Fe₃C (fase cinza claro – B). Ataque: Vilella. MEV – Elétrons retro-espalhados.

Submeteu-se uma amostra da liga V4 a um tratamento térmico a 1000°C por 5 horas em forno a vácuo (para evitar descarbonetação) para verificar se esta microestrutura (perlita e carbonetos VC e Fe₃C eutéticos) é o resultado de uma reação eutética ternária ($L \rightarrow \gamma + VC + Fe_3C$) ou uma reação peritetóide ($\gamma + VC \rightarrow Fe_3C$).

A Figura 49 mostra uma região envolvendo as três fases antes e após o tratamento térmico. Observa-se que houve dissolução parcial dos carbonetos com tendência ao arredondamento. Entretanto, não houve alteração significativa da microestrutura no que tange à presença dos carbonetos VC envelopados por Fe₃C. Este resultado indica que esta morfologia é resultado de uma reação eutética ternária na qual o líquido residual se solidifica formando $\gamma / VC / Fe_3C$.

Sobre a mudança na taxa de resfriamento cumpre notar que:

- a) O espaçamento interdendrítico diminuiu de $44 \pm 2 \mu m$ para $18 \pm 2 \mu m$ com o aumento da velocidade de resfriamento de 0,7 para 8°C/s.
- b) A morfologia do eutético γ / VC não foi alterada.

(A)

(B)

Figura 49 – Aspectos da microestrutura da liga V4 antes (A) e após (B) o tratamento térmico, mostrando dissolução parcial dos carbonetos VC (região circulada) e a presença do eutético ternário. Ataque: Vilella. MO.

Na liga hipereutética V12, os carbonetos VC primários possuem morfologia dendrítica enquanto os carbonetos VC eutéticos apresentam morfologia de pétala ramificada, independentemente da velocidade de resfriamento.

A Figura 50 mostra detalhes dos dois tipos de carbonetos VC, primário e eutético, da liga hipereutética V12.

Sobre a mudança na taxa de resfriamento cumpre notar que:

- a) O número de carbonetos primários aumentou de 49 ± 9 carbonetos/mm² para 318 ± 28 carbonetos/mm² com o aumento da velocidade de resfriamento de 0,7 para 8°C/s.
- b) A morfologia do eutético γ / VC não foi alterada.

(A) **(B)**

Figura 50 – Liga hipereutética V12 solidificada com velocidade de resfriamento de 8°C/s: **(A)** carboneto VC pró-eutético dendrítico e **(B)** carboneto VC eutético com morfologia de pétala ramificada. Ataque: água régia. MEV – Elétrons secundários.

5.1.2. Microestrutura da liga hipoeutética do sistema Fe-V-C com elementos residuais O, N e S

A microestrutura da liga hipoeutética V4' apresenta carbonetos eutéticos do tipo VC e Fe_3C . Os carbonetos VC apresentam morfologia de pétala ramificada e os carbonetos Fe_3C , morfologia ledeburítica. A Figura 51 mostra a distribuição e a morfologia do carboneto VC na liga V4' e detalhes da sua microestrutura.

(A)

(B)

Figura 51 – Liga hipoeutética V4', mostrando os carbonetos eutéticos VC com morfologia de pétala ramificada (A) e Fe_3C com morfologia ledeburítica (B). Ataque: Eletrolítico (A) e Vilella (B). MO.

Da mesma forma que a liga V4 resultante da elaboração à vácuo, parte dos carbonetos VC está envolvida por Fe_3C (Figura 52), resultado de uma reação eutética ternária na qual o líquido residual se decompõe em γ / VC / Fe_3C .

Figura 52 – Aspectos da microestrutura da liga hipoeutética V4': carbonetos eutéticos VC (fase cinza – A) envoltos por Fe_3C (fase branca – B). Ataque: Vilella. MO.

A microestrutura da liga V4S apresenta carbonetos eutéticos do tipo VC com morfologia de pétala ramificada (Figura 53) e Fe_3C com morfologia ledeburítica. Além disso, observa-se a presença de partículas não-metálicas nas regiões adjacentes aos carbonetos Fe_3C (Figura 54).

(A)

(B)

Figura 53 – Liga hipoeutética V4S, mostrando **(A)** a distribuição de carbonetos eutéticos e **(B)** detalhes da morfologia de pétala ramificada do carboneto eutético VC. Ataque: Eletrolítico. MO.

(A)

(B)

Figura 54 – Aspectos da microestrutura da liga V4S, mostrando a presença de partículas não-metálicas escuras **(A)** nas regiões adjacentes ao carboneto Fe_3C **(B)**. **(A)** Ataque: eletrolítico. MO. **(B)** Ataque: Vilella. MEV – elétrons secundários.

A Figura 55 mostra detalhes dessas partículas e o espectro de microanálise por microsonda (EDS). Observa-se que a partícula é composta de enxofre, ferro e vanádio, sugerindo que seja um sulfeto.

Figura 55 – Detalhe das partículas escuras observadas na liga V4S **(A)** e espectro de microanálise **(B)**. Ataque: Vilella. MEV – Elétrons secundários e EDS.

A microestrutura da liga hipoeutética V4ON apresenta carbonetos eutéticos do tipo VC e Fe_3C . Os carbonetos VC apresentam morfologia predominantemente de pétala e o Fe_3C morfologia de plaquetas precipitados apenas ao redor dos carbonetos VC. A Figura 56 mostra a microestrutura da liga V4ON.

Pode-se observar, ainda, a presença de partículas escuras nos centros dos carbonetos de vanádio (Figura 57).

(A)

(B)

Figura 56 – Liga hipoeutética V4ON, mostrando os carbonetos eutéticos VC com morfologia de pétala **(A)** e Fe_3C com morfologia de plaquetas ao redor do VC **(B)**. Ataque: Eletrolítico **(A)** e Vilella **(B)**. MO.

Figura 57 – Aspectos da microestrutura da liga hipoeutética V4ON, mostrando partícula escura próxima ao centro do carboneto VC (setas). Ataque: Eletrolítico. MO.

Os resultados de microanálises por microsonda (EDS) mostram que essas partículas são compostas de alumínio e oxigênio, sugerindo uma partícula de alumina (Figura 58).

É provável que estas inclusões de alumina que contaminaram essa liga sejam provenientes de reação com o refratário do cadinho de alumina pré-moldado. Nas ligas V4 e V4S não foram observadas estas inclusões.

Apesar dessa contaminação, os resultados foram preservados em função de seu valor tecnológico, em que se pode observar o efeito de partículas nucleantes exógenas (V4ON) ou endógenas (V4Al).

Figura 58 – Detalhe da microestrutura da liga V4ON: partícula escura próxima ao centro do carboneto VC eutético **(A)** e espectro de microanálise por microsonda **(B)**. Ataque: Vilella. MEV – Elétrons secundários e EDS.

5.1.3. Microestrutura das ligas hipoeutética e hipereutética do sistema Fe-V-C com agentes nucleantes

A diferença entre as velocidades de resfriamento das amostras com agentes nucleantes retiradas a 10 e a 100 mm da base refrigerada não permite uma avaliação do efeito da velocidade de resfriamento nestas ligas. Desta forma, a apresentação dos resultados das ligas com agentes nucleantes compreenderá as amostras solidificadas com velocidade de resfriamento de 0,5°C/s e estes resultados serão comparados com os resultados das ligas sem adição nas amostras retiradas a 100mm da base, que apresentou velocidade de resfriamento de 0,7°C/s.

Adição de alumínio

A microestrutura da liga hipoeutética V4Al apresenta carbonetos eutéticos do tipo VC e Fe_3C . A microestrutura da liga hipereutética V12Al é composta de carbonetos VC hipereutéticos e eutéticos. A Figura 59 mostra a distribuição e morfologia do VC das ligas hipoeutética V4Al e hipereutética V12Al.

Figura 59 – Aspectos das microestruturas da liga hipoeutética V4Al e da liga hipereutética V12Al solidificadas com velocidade de resfriamento de 0,5°C/s. Ataque: Eletrolítico. MO.

Na liga hipoeutética V4Al, o carboneto VC apresenta-se predominantemente sob a forma de pétala, com regiões com morfologia de pétala ramificada. A Figura 60 mostra detalhes das duas morfologias do carboneto VC da liga V4Al.

(A) **(B)**

Figura 60 – Liga hipoeutética V4Al solidificada com velocidade de resfriamento de 0,5°C/s: morfologia do carboneto eutético VC **(A)** pétala e **(B)** pétala ramificada. Ataque: água régia. MEV – Elétrons secundários.

Observa-se também que parte dos carbonetos VC está envolvida por Fe_3C (Figura 61).

Figura 61 – Aspectos da microestrutura da liga hipoeutética V4Al solidificada com velocidade de resfriamento de 0,5°C/s: carbonetos eutéticos VC (fase cinza escuro – A) envoltos por Fe₃C (fase cinza médio – B). Ataque: Vilella. MEV – Elétrons retro-espalhados.

Pode-se identificar a presença de partículas escuras próximas ao centro de parte dos carbonetos VC (Figura 62).

Figura 62 – Detalhe da microestrutura da liga hipoeutética V4Al solidificada com velocidade de resfriamento de 0,5°C/s: partícula escura próxima ao centro do carboneto VC (seta). Ataque: Vilella. MEV – Elétrons retro-espalhados.

Os resultados de microanálises por microsonda (WDS) mostram que essas partículas são compostas de alumínio e oxigênio, sugerindo uma partícula de alumina (Figura 63). Os teores de vanádio e carbono medidos são resultantes de interferências do carboneto VC e da matriz, em virtude de o volume de análise ser maior do que o volume da inclusão.

Figura 63 – Detalhe da microestrutura da liga V4Al solidificada com velocidade de resfriamento de 0,5°C/s: partículas escuras próximas ao centro dos carbonetos VC eutéticos (setas 1 e 2). Sem ataque. MEV – Elétrons secundários e WDS.

Os carbonetos Fe_3C apresentam-se sob a forma de plaquetas (Figura 64).

No caso da liga hipereutética V12Al, o carboneto VC primário possui uma morfologia mais facetada do que a observada na liga V12 (morfologia dendrítica).

Figura 64 – Aspectos da microestrutura da liga V4Al solidificada com velocidade de resfriamento de 0,5°C/s: morfologia de plaquetas do carboneto Fe₃C. Ataque: água régia. MEV – Elétrons secundários.

Encontram-se dois tipos de morfologia do carboneto eutético VC: pétala ramificada e uma morfologia mais facetada, com os carbonetos interconectados por ângulos retos, que será denominada, neste trabalho, como escrita chinesa. A Figura 65 mostra detalhes do carboneto hipereutético e a Figura 66 mostra as duas morfologias do carboneto eutético observadas na liga hipereutética.

Figura 65 – Aspectos da microestrutura da liga hipereutética V12Al solidificada com velocidade de resfriamento de 0,5°C/s: carboneto VC pró-eutético cúbico. Ataque: água régia. MEV – Elétrons secundários.

(A) **(B)**

Figura 66 – Liga hipereutética V12Al: **(A)** carboneto eutético VC escrita chinesa e **(B)** carboneto eutético VC pétala ramificada. Ataque: água régia. MEV – Elétrons secundários.

Da mesma forma que nas ligas hipoeutéticas, é possível identificar partículas não-metálicas escuras nos carbonetos VC das ligas hipereutéticas. Entretanto, neste caso, as partículas são observadas predominantemente nos

carbonetos VC primários. A Figura 67 mostra o carboneto primário com uma partícula escura próxima ao centro e a composição química da partícula.

Figura 67 – Aspectos da microestrutura da liga V12Al solidificada com velocidade de resfriamento de 0,5°C/s: partícula escura próxima ao centro do carboneto VC primário (seta). Ataque: Vilella. MEV – Elétrons secundários e WDS.

Adição de titânio

A microestrutura da liga hipoeutética V4Ti apresenta carbonetos eutéticos VC e carbonetos Fe_3C . A microestrutura da liga hipereutética V12Ti é composta por carbonetos VC pró-eutéticos e eutéticos.

A Figura 68 mostra a distribuição e morfologia do carboneto VC da liga hipoeutética V4Ti e da liga hipereutética V12Ti.

V4Ti **V12Ti**

Figura 68 – Aspectos das microestruturas da liga hipoeutética V4Ti e da liga hipereutética V12Ti solidificadas a 0,5°C/s. Ataque: Eletrolítico. MO.

A microestrutura da liga hipoeutética V4Ti apresenta carbonetos eutéticos VC dispostos predominantemente com morfologia idiomórfica (parte dos carbonetos VC está envolvida por Fe_3C – Figura 69) e carbonetos Fe_3C sob a forma de plaquetas. Entretanto, ainda se observa a presença de carboneto VC do tipo pétala, embora em fração significativamente reduzida.

Figura 69 – Liga hipoeutética V4Ti solidificada com velocidade de resfriamento de 0,5°C/s: carbonetos eutéticos VC (fase cinza escuro – A) envoltos por Fe_3C (fase cinza médio – B). Ataque: Vilella. MEV – Elétrons secundários.

Observa-se a presença de partículas não-metálicas escuras nos carbonetos VC. Os resultados de microanálises por microsonda (WDS) mostram que essas partículas são compostas de titânio, nitrogênio e carbono, sugerindo que seja um carbonitreto de titânio (Figura 70). Os teores de vanádio e parte do carbono medidos são resultantes de interferências do carboneto VC e da matriz, devido ao volume de análise ser maior do que o volume da inclusão.

Figura 70 – Detalhe da microestrutura da liga V4Ti solidificada com velocidade de resfriamento de 0,5°C/s: partícula escura próxima ao centro do carboneto VC eutético. Ataque: Vilella. MEV – Elétrons secundários e WDS.

Na liga hipereutética V12Ti, o carboneto hipereutético apresenta morfologia globular (blocky) e o carboneto eutético é do tipo pétala ramificada. A Figura 71 mostra detalhes dos dois carbonetos.

Figura 71 – Liga hipereutética V12Ti solidificada com velocidade de resfriamento de 0,5°C/s: detalhes do carboneto VC hipereutético globular (a) e eutético pétala ramificada (b). Ataque: água régia. MEV – Elétrons secundários.

Da mesma forma que nas ligas hipoeutéticas, é possível identificar partículas não-metálicas escuras nos carbonetos VC das ligas hipereutéticas. Entretanto, neste caso, as partículas estão nos carbonetos VC primários (não nos carbonetos eutéticos como ocorreu na liga hipoeutética). A Figura 72

mostra um carboneto primário com uma partícula escura próxima ao centro e a composição química da partícula.

Figura 72 – Detalhe da microestrutura da liga V12Ti solidificada com velocidade de resfriamento de 0,5°C/s: partícula escura próxima ao centro do carboneto VC primário (seta). Sem ataque. MEV – Elétrons secundários e WDS.

5.2. Caracterização quantitativa

5.2.1. Fração volumétrica de carbonetos

A Tabela 10 mostra a fração volumétrica de carbonetos das ligas hipoeutéticas e hipereutéticas (os intervalos de variação foram calculados para um nível de confiança de 95%) e a Tabela 11 mostra as frações volumétricas de fase primária e eutéticos calculadas por meio de cálculos termodinâmicos (com o emprego da base de dados Thermocalc[®]).

Tabela 10 – Fração volumétrica de carbonetos das ligas hipoeutética (V4) e hipereutética (V12) com e sem adição de alumínio e titânio. Os intervalos de variação foram calculados para um nível de confiança de 95%.

Liga	Fração volumétrica de carbonetos (%)		
	Total	VC	Fe ₃ C
V4	28,2±4,2	9,3±0,9	18,9±4,1
V4'	23,0±1,1	10,2±0,5	11,8±1,0
V4S	18,1±0,8	10,7±0,5	7,4±0,6
V4ON	13,8±0,7	7,9±0,2	5,9±0,7
V4Al	12,1±0,9	5,9±0,2	6,2±0,9
V4Ti	11,3±0,8	5,9±0,4	5,4±0,7
V12	25,4±1,4	25,4±1,4	-
V12Al	25,7±1,0	25,7±1,0	-
V12Ti	17,0±1,0	17,0±1,0	-

Observa-se que:

- A fração volumétrica de carbonetos VC das ligas V4ON, V4Al e V4Ti é menor do que a fração volumétrica de carbonetos VC das ligas V4, V4' e V4S;
- A fração volumétrica de carbonetos Fe₃C diminui de 18,9% na liga V4 para 11,8% na liga V4' e, então, para 7,4% na liga V4S;
- A fração volumétrica de carbonetos Fe₃C é estatisticamente igual nas ligas V4ON, V4Al e V4Ti;
- Não há formação de carbonetos do tipo Fe₃C nas ligas hipereutéticas;
- A fração volumétrica de carbonetos VC da liga V12 é igual à fração volumétrica de carbonetos VC da liga V12Al;
- A fração volumétrica de carbonetos VC da liga V12Ti é menor do que a fração volumétrica de carbonetos VC das ligas V12 e V12Al.

Tabela 11 – Fração volumétrica de fases calculada por meio do Thermocalc[®].

Liga	Fração volumétrica de fases (%)				
	Fase primária	VC eutético	γ eutética VC	Fe ₃ C	γ eutética Fe ₃ C
V4	15,3 (γ)	4,8	68,8	6,7	4,3
V4'	26,3 (γ)	4,7	66,6	1,8	0,6
V4S	25,4 (γ)	4,7	65,6	4,3*	-
V4ON	28,2 (γ)	4,6	67,2	-	-
V4Al	27,9 (γ)	4,8	67,3	4	1,1
V4Ti	27,6 (γ)	4,5	67,9	-	-
V12	4,9 (VC)	10	85,1	-	-
V12Al	2,2 (VC)	10	87,8	-	-
V12Ti	2,8 (VC)	10,1	86,7	-	-

*Pelo Thermocalc[®] este carboneto é formado por meio de uma reação peritética do tipo $L + \gamma \rightarrow \text{Fe}_3\text{C}$.

Observa-se que:

- A fração volumétrica de austenita primária nas ligas V4', V4S, V4Al e V4Ti é maior do que a fração volumétrica de austenita primária da liga V4;
- A adição de enxofre, alumínio ou titânio nas ligas hipoeutéticas não afeta a fração volumétrica de equilíbrio de carboneto VC;
- As ligas V12, V12Al e V12Ti possuem a mesma fração volumétrica de carbonetos eutéticos VC;
- A fração volumétrica de carbonetos VC primários é maior na liga V12 do que a fração de carbonetos VC primários das ligas V12Al e V12Ti.

5.2.2. Espaçamento interdendrítico das ligas hipoeutéticas

A Tabela 12 mostra o espaçamento interdendrítico das ligas hipoeutéticas. Os intervalos de variação foram calculados para um nível de confiança de 95%.

Tabela 12 – Espaçamento interdendrítico das ligas hipoeutéticas

Liga	Espaçamento interdendrítico (μm)
V4 (8°C/s)	18 $\pm$ 2
V4 (0,7°C/s)	44 $\pm$ 2
V4'	57 $\pm$ 4
V4S	45 $\pm$ 4
V4ON	50 $\pm$ 6
V4Al	50 $\pm$ 4
V4Ti	45 $\pm$ 4

Observa-se que todas as ligas apresentam valores de espaçamento interdendrítico semelhantes, com exceção da liga V4 solidificada com velocidade de resfriamento de 8°C/s que possui menor valor de espaçamento interdendrítico.

5.2.3. Número de carbonetos primários das ligas hipereutéticas

A Tabela 13 mostra o número de carbonetos VC primários das ligas hipereutéticas. Os intervalos de variação foram calculados para um nível de confiança de 95%.

Tabela 13 – Número de carbonetos VC primários das ligas hipereutéticas

Liga	Adição	Velocidade de resfriamento (°C/s)	Quantidade de carbonetos primários (Nk/mm ²)
V12	-	8	318±28
		0,7	49±9
	Al	0,5	236±24
	Ti	0,5	457±58

Observa-se que:

- O aumento da velocidade de resfriamento na liga V12 aumentou o número de carbonetos primários;
- Para a mesma velocidade de resfriamento, o número de carbonetos primários aumentou da liga V12 para as ligas V12Al e V12Ti;
- O número de carbonetos primários da liga V12Ti é maior do que o número de carbonetos primários da liga V12Al.

5.3. Análise térmica diferencial

A Figura 73 mostra dois exemplos de curva de análise térmica diferencial: para uma liga hipoeutética e uma liga hipereutética (a identificação dos picos foi realizada com o emprego do Thermocalc[®] e de ensaios de solidificação interrompida realizados em trabalhos anteriores) e a Tabela 14 mostra as temperaturas de formação de fases, calculadas (cálculos termodinâmicos empregando a base de dados Thermocalc[®] - as seqüências de solidificação encontram-se no apêndice 2) e medidas (as temperaturas foram extraídas das curvas de DTA – as curvas de DTA de todas as ligas encontram-se no apêndice 3). Os valores de super-resfriamento apresentados na tabela

referem-se à diferença entre a temperatura de equilíbrio calculada e a temperatura medida.

Figura 73 – Curvas de análise térmica diferencial **(A)** da liga hipereutética V12Al e **(B)** da liga hipoeutética V4.

Tabela 14 – Temperatura de formação das fases para as ligas estudadas.

Liga	Fase	Temperaturas de formação dos constituintes (°C)		ΔT (°C)
		Calculada	Medida	
V4	γ	1289	1292	-3
	γ / VC	1257	1247	10
	γ / Fe_3C	1138	1115	23
V4Al	γ	1325	1331	-6
	γ / VC	1270	1303	-33
	γ / Fe_3C	1132	1080	52
V4Ti	γ	1344	1343	1
	γ / VC	1297	1298	-1
	γ / Fe_3C	-	1056	-
V4'	γ	1317	1323	-6
	γ / VC	1264	1257	7
	γ / Fe_3C	1132	1070	62
V4S	γ	1314	1308	6
	γ / VC	1263	1256	7
	γ / Fe_3C	1109	1086	23
V4ON	V(C,N)	1455	-	-
	γ	1343	1358	-15
	γ / VC	1304	1302	2
	γ / Fe_3C	-	-	-
V12	VC	1468	1341	127
	γ / VC	1320	1335	-15
V12Al	VC	1492	1373	119
	γ / VC	1320	1350	-30
V12Ti	Ti (C,N)	1678	-	-
	VC	1458	1356	102
	γ / VC	1320	1333	-13

Observa-se que:

a) Os maiores valores de super-resfriamento foram obtidos para a nucleação do carboneto VC primários nas ligas hipereutéticas e para a nucleação do eutético γ / Fe_3C nas ligas hipoeutéticas em que houve formação deste carboneto;

b) Os valores de super-resfriamento para nucleação do carboneto VC primário diminuíram nas ligas em que houve presença de agentes nucleantes (V12Al e V12Ti);

c) Nas ligas V12Al e V12 Ti, o super-resfriamento para nucleação do eutético γ / VC foi negativo;

d) O super-resfriamento para nucleação do eutético γ / VC na liga V4Al foi negativo.

6. DISCUSSÃO

6.1. Descrição das morfologias do carboneto VC no eutético γ / VC

O eutético γ / VC já foi classificado na literatura como eutético regular com morfologia de bastonetes^{57,59} e como eutético irregular com morfologia regular-complexa⁶¹.

O sistema Fe-V-C apresenta características particulares em relação aos outros sistemas formadores de carbonetos do tipo MC, principalmente em termos de morfologia das fases primárias. Embora o carboneto VC seja uma fase facetada, sua morfologia como fase primária é dendrítica, o que não acontece com outros carbonetos do tipo MC, como o Nb, o Ti ou o Ta^{53,55}.

Esta característica do carboneto VC primário, associado à fácil ramificação do carboneto VC eutético e à aparência de bastonetes do carboneto VC no eutético (Figura 46A, Figura 50B) podem induzir erroneamente à classificação do eutético γ / VC como regular (ou normal).

Apesar destas características, este eutético é do tipo facetado/não-facetado (a entropia do carboneto VC é 27,7 J/mol.K⁷⁰, superior ao valor que define a tendência da segunda fase a facetar), ou seja, é um eutético irregular.

Para as faixas de composição e velocidade de resfriamento avaliadas neste trabalho, foram observados três tipos de morfologia do carboneto no eutético γ / VC: (a) bastonetes ou lamelas (ligas V4, V4', V4S, V12, V12Al e V12Ti), (b) pétala (V4Al e V4ON) e (c) globular (V4Ti).

a) Bastonetes ou lamelas

A morfologia de bastonetes ou lamelas resulta de um crescimento cooperativo do eutético. A velocidade de avanço das duas fases juntas (austenita – não-facetada e carboneto VC – facetada) é maior do que a velocidade de avanço de cada fase separadamente. À medida que o eutético cresce, é possível que a velocidade de crescimento da austenita supere, em dadas direções, a velocidade de crescimento do carboneto (tendência ao “overgrowth”). Então, o carboneto VC (fase de alta entropia) compensa as

restrições ao crescimento por meio de ramificações. A Figura 74 e a Figura 75 mostram evidências das ramificações do carboneto VC.

Figura 74 – Aspecto da microestrutura da liga V12Al solidificada a 0,5°C/s, mostrando o carboneto VC com morfologia de bastonetes formada por ramificação de um carboneto com morfologia de pétala.

Figura 75 – Aspecto da microestrutura da liga V4 solidificada a 0,7°C/s, mostrando o carboneto VC com morfologia de bastonetes

formada por ramificação das lamelas do carboneto VC. Ataque: água régia. MEV – elétrons secundários.

b) Pétala

A morfologia de pétala do carboneto VC caracteriza menor grau de cooperação durante o crescimento do eutético em relação à morfologia de pétala ramificada. No início do crescimento a velocidade de avanço das duas fases juntas (austenita e carboneto VC) é maior do que a velocidade de cada fase separadamente. Entretanto, durante o crescimento, a velocidade de avanço da austenita supera a velocidade de crescimento do carboneto VC. Esta diferença de velocidades não é compensada por ramificações do carboneto e a austenita “envelopa” o carboneto VC. Em decorrência, a fração volumétrica de VC no eutético é menor.

c) Globular

A morfologia globular do carboneto VC caracteriza completa ausência de cooperação durante o crescimento do eutético. As fases nucleiam e crescem independentemente.

6.2. Classificação das morfologias do eutético γ / VC

A classificação morfológica de eutéticos proposta por Crocker é amplamente aceita e utilizada por pesquisadores de todo o mundo. Ela baseia-se a entropia de fusão e fração volumétrica da segunda fase e é sintetizada na figura 17. Para classificar o eutético austenita/VC segundo a classificação de Crocker é necessário determinar a fração volumétrica de carboneto no eutético. Para isso, considera-se que:

- a) A fração volumétrica real de austenita é equivalente à fração volumétrica de equilíbrio;
- b) A fração de Fe_3C só será considerada para o caso das ligas V4, V4' e V4S, em que a formação deste carboneto foi resultado de reação eutética;

- c) A fração de Fe_3C no eutético $\gamma / \text{Fe}_3\text{C}$ é constante (uma vez que a morfologia ledeburítica do Fe_3C nas ligas consideradas não variou, essa aproximação é válida);
- d) A fração real de Fe_3C no eutético $\gamma / \text{Fe}_3\text{C}$ é equivalente à fração de equilíbrio obtida para a liga V4.

Os cálculos para determinação da fração volumétrica de carboneto VC no eutético γ / VC encontram-se no apêndice 4. A Tabela 15 mostra a fração volumétrica de VC no eutético. Sabe-se que esses números são apenas aproximações, mas acredita-se que são válidos para determinar a fração de VC no eutético e, desta forma, sua morfologia.

Tabela 15 – Fração volumétrica calculada de carboneto VC no eutético γ / VC (Apêndice 4)

LIGA	%Vol VC eutético γ/VC
V4	15,8
V4'	17,6
V4S	16,5
V4ON	10,9
V4Al	8,1
V4Ti	8,1

Observa-se que as ligas avaliadas podem ser divididas em dois grupos em função da fração volumétrica de carboneto VC no eutético γ / VC : **(i)** “17%” VC e **(ii)** “9%” VC. Estes dois grupos estão representados no diagrama de classificação de microestruturas eutéticas na Figura 76, para entropia de fusão do VC de 27,7J/mol K.

Figura 76 – Classificação das microestruturas eutéticas em função da fração volumétrica e da entropia de fusão da segunda fase: **(i)** “17%” VC (ponto azul) e **(ii)** “9%” VC (ponto vermelho).

Embora a classificação pelo diagrama acima preveja apenas duas morfologias: **(i)** irregular – “17%” VC e **(ii)** fibroso – “9%” VC, foram, na verdade, observadas três morfologias para o eutético γ / VC. A terceira morfologia, eutético divorciado, aparece na liga V4Ti. Embora a fração volumétrica de carboneto VC no eutético das ligas V4Al e V4Ti seja igual (8,1%), nota-se uma evidente diminuição no caráter cooperativo do crescimento do eutético. Conforme será descrito mais adiante (**item 6.3.4**), isso se deve a maior quantidade de núcleos e a maior eficiência de nucleação no caso da liga V4Ti, que promove a nucleação do carboneto VC a temperaturas mais elevadas.

A Tabela 16 mostra as três morfologias observadas, as classificações que estas morfologias receberam na literatura e a nova morfologia proposta.

Tabela 16 – Morfologias do carboneto VC e classificação do eutético γ / VC. Adaptada da referência 61.

		Morfologia VC	Morfologia eutético	Morfologia proposta
Coral ^{58,63} Fibrosa ^{55,56,57,59} Pétala ramificada ⁶¹	Regular-complexo ⁶¹ Bastonete (eutético regular) ⁵⁷	Irregular
Pétala ^{58,61,63}	Irregular ⁶¹	Fibroso
Globular ^{58,63} Nodular ²⁹ Partículas idiomórficas ⁶¹	Divorciado ⁶¹	Divorciado

6.3. Alteração de morfologia do eutético γ / VC nas ligas hipoeutéticas

6.3.1. As ligas referências: V4 e V4'

A diferença entre as ligas V4 e V4' é o teor de carbono, menor na liga V4'. Em decorrência do menor teor de carbono desta liga, a temperatura de precipitação da austenita primária é maior (Tabela 14), ou seja, a liga V4' é mais hipoeutética do que a liga V4.

A formação da microestrutura das ligas hipoeutéticas está representada esquematicamente na Figura 77.

A solidificação se inicia pela nucleação e crescimento de dendritas de austenita com dado valor de super-resfriamento. À medida que a austenita cresce, a composição do líquido residual “caminha” pela linha *liquidus* seguindo sua extensão metaestável até atingir o super-resfriamento necessário para nucleação da austenita e do carboneto VC.

Figura 77 – Representação esquemática de um diagrama pseudo-binário γ -VC, mostrando a seqüência de solidificação das ligas hipoeutéticas. Adaptada da referência 57.

Após a formação do eutético γ / VC , o líquido residual atinge a temperatura e a composição para formação do eutético ternário $\gamma / VC / Fe_3C$ e, por fim, a solidificação termina com a formação do eutético γ / Fe_3C .

Ao final da solidificação, a microestrutura das ligas é, portanto, composta por dendritas de austenita e os eutéticos γ / VC , $\gamma / VC / Fe_3C$ e γ / Fe_3C . A morfologia do eutético γ / VC é típica do crescimento cooperativo do eutético.

6.3.2. Efeito do S

A liga com adição de enxofre apresenta carboneto VC com morfologia de bastonetes e lamelas (eutético irregular). Não houve, portanto, alteração de morfologia do eutético VC na amostra com adição de enxofre (Figura 53). Observa-se partículas de sulfeto de ferro nas regiões adjacentes ao eutético γ / Fe_3C , correspondentes ao final da solidificação. Cálculos termodinâmicos indicam que estes sulfetos surgiram nos estágios finais da solidificação (Figura 78).

O enxofre é um elemento tenso-ativo e diminui a tensão superficial entre o sólido em crescimento e o líquido. Durante a solidificação há acúmulo de enxofre à frente da interface sólido-líquido e isso, entretanto, não altera o crescimento cooperativo da célula eutética. A diminuição da tensão superficial poderia favorecer a ramificação do carboneto eutético^{29,35}. Entretanto, já que o carboneto VC apresenta fácil ramificação para os teores de vanádio e carbono estudados, este efeito do enxofre não foi observado.

THERMO-CALC (2008.10.25:16.10) :
DATABASE:TCFE

Figura 78 – Seqüência de solidificação da liga V4S, calculada utilizando o módulo Scheil do software Thermocalc®.

6.3.3. Efeito do alumínio

Conforme apresentado anteriormente no **item 5.2**, houve contaminação da liga V4ON por alumina. Isso induziu nessa liga um comportamento semelhante ao observado na liga V4Al.

A morfologia do carboneto VC nas ligas V4Al e V4ON é predominantemente do tipo pétala. A presença de alumina promoveu, portanto, a alteração da morfologia do carboneto VC eutético de bastonetes e lamelas (eutético irregular) para pétala com uma fração de bastonetes (eutético fibroso). A Figura 79 mostra resumidamente o efeito das partículas de alumina na morfologia dos carbonetos da liga hipoeutética.

V4 **V4Al** **V4ON**

Figura 79 – Efeito da presença de alumina sobre a microestrutura da liga hipoeutética. Ataque: água régia. MEV – Elétrons secundários.

Embora a seqüência de solidificação destas ligas seja semelhante à apresentada na Figura 77, destacam-se algumas diferenças:

a) A liga V4Al, que tem menor teor de carbono (2,6%C), é mais hipoeutética e, portanto, a nucleação da austenita ocorre a temperaturas mais elevadas do que na liga V4 (3,0%C). Como consequência, o líquido percorre um caminho mais longo pela linha *liquidus* até atingir a composição eutética;

b) Embora a composição do líquido residual posicione o eutético dentro da zona de crescimento acoplada, o eutético formado na liga V4Al apresentou acoplamento significativamente menor do que as ligas V4, V4' e V4S.

A hipótese de potencial nucleante da alumina foi avaliada pelo desajuste planar³⁰ entre a alumina e o carboneto VC e entre a alumina e a austenita, conforme as seguintes suposições:

a) A nucleação de um carboneto de vanádio puro ocorre sobre uma partícula de alumina pura (sabe-se que esta é uma simplificação do fenômeno, uma vez que é comum haver dissolução de outros elementos tanto no óxido de alumínio como no carboneto de vanádio);

b) A nucleação de uma austenita de equilíbrio ocorre sobre uma partícula de alumina pura;

c) A nucleação da austenita e do carboneto VC ocorrem sobre o plano de maior densidade da alumina, que é o plano basal (0001)

d) Os três planos de baixo índice do carboneto de vanádio e da austenita, (planos (100), (110) e (111)) são os planos de nucleação das fases.

A estrutura cristalina do carboneto de vanádio é cúbica simples, similar à do NaCl (B1), a estrutura da austenita é cúbica de face centrada e a alumina, possui estrutura cristalina hexagonal. A Figura 80 e a Figura 81 mostram representações esquemáticas do arranjo cristalino para cada uma das possibilidades avaliadas. Destas figuras obtêm-se os ângulos que descrevem as diferenças entre as direções de maior empacotamento do nucleante e do sólido considerados nestes cálculos.

Figura 80 – Representação esquemática dos arranjos cristalinos supondo nucleação de três diferentes planos da austenita (linhas cheias) sobre o plano (0001) da alumina (linhas tracejadas). As setas mostram as direções de maior empacotamento.

Figura 81 – Representação esquemática dos arranjos cristalinos supondo nucleação de três diferentes planos do carboneto VC (linhas cheias) sobre o plano (0001) da alumina (linhas tracejadas). As setas mostram as direções de maior empacotamento.

A Tabela 17 mostra os valores de parâmetro de reticulado utilizados para calcular o desajuste planar. Os valores de a_0 a 1300°C foram estimados com base no coeficiente de expansão térmica das fases.

Tabela 17 – Dados cristalográficos das fases presentes nas ligas deste trabalho^{26,36,70,71}

Nucleante	Estrutura cristalina	Coeficiente dilatação térmica ($\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$)	Parâmetros de reticulado (Å)		
			a_0	c_0	a_0 a 1300°C
Al_2O_3	Hexagonal	7,5	4,759	12,991	4,8045
TiC	Cúbica	7,95	4,327	-	4,3876
VC	Cúbica	7,16	4,166	-	4,2039
γ	CFC	20,65	3,724	-	3,8216

O desajuste planar entre o reticulado do carboneto VC (sólido nucleado) e da alumina (substrato) está apresentado na Tabela 18.

Tabela 18 – Parâmetros cristalográficos e desajuste planar considerando nucleação do carboneto VC sobre alumina.

Planos	$d_{[hkl]s}$	$D_{[hkl]n}$	$\theta, ^\circ$	$d_{[hkl]s} \cos\theta$	$\delta (\%)$
Plano (100) _{VC} sobre (0001) _{Al₂O₃}	4,0845	4,2039	30	4,121	11,2
	7,0746	5,9452	15	7,962	
	4,0845	4,2039	0	4,759	
Plano (110) _{VC} sobre (0001) _{Al₂O₃}	4,0845	4,2039	30	4,121	16,8
	7,0746	7,2814	5,3	8,208	
	4,0845	5,9452	0	4,759	
Plano (111) _{VC} sobre (0001) _{Al₂O₃}	4,0845	5,9452	0	4,759	31,3
	7,0746	10,2974	0	8,243	
	4,0845	5,9452	0	4,759	

As partículas de alumina agem como nucleante para o carboneto VC. Esses agentes nucleantes são igualmente efetivos, sejam eles endógenos (ligas V4Al) ou exógenos (ligas V4ON). A alumina pode ser considerada um nucleante moderadamente efetivo do carboneto VC no plano (100), pois o desajuste planar foi menor do que 12%³⁰.

Tabela 19 – Parâmetros cristalográficos e desajuste planar considerando nucleação da austenita sobre alumina.

Planos	$d_{[hkl]s}$	$D_{[hkl]n}$	$\theta, ^\circ$	$d_{[hkl]s} \cos\theta$	$\delta (\%)$
Plano (100) _{γ} sobre (0001) _{Al2O3}	4,0845	3,8216	30	3,5373	13,6
	7,0746	5,4046	15	6,8335	
	4,0845	3,8216	0	4,0845	
Plano (110) _{γ} sobre (0001) _{Al2O3}	4,0845	3,8216	30	3,5373	12,4
	7,0746	6,6192	9,7	6,9734	
	4,0845	5,4046	0	4,0845	
Plano (111) _{γ} sobre (0001) _{Al2O3}	4,0845	5,4046	0	4,0845	24,4
	7,0746	9,3610	0	7,0746	
	4,0845	5,4046	0	4,0845	

A alumina não pode ser considerada como nucleante para a austenita, uma vez que o desajuste de reticulado calculado é superior a 12% para qualquer plano de nucleação (Tabela 19) considerado.

Os resultados da avaliação microestrutural são coerentes com o valor de desajuste calculado, uma vez que houve evidências de nucleação do carboneto VC sobre partículas de alumina (Figura 63 e Tabela 13).

6.3.3.1. Mecanismo de alteração da morfologia do eutético γ / VC por partículas de alumina

A presença de agentes nucleantes altera a condição de nucleação do eutético: diminui o super-resfriamento necessário para nucleação do carboneto VC, mas não diminui o super-resfriamento para nucleação da austenita.

Portanto, a alteração de morfologia do eutético γ / VC deve-se a uma alteração no modo de crescimento do eutético induzida pela nucleação seletiva da fase facetada. A seqüência de eventos que descreve a formação desta microestrutura é a seguinte (Figura 82):

- i) Nucleação de partículas de Al_2O_3 ;
- ii) Nucleação e crescimento dendrítico da austenita: uma vez que a alumina não age como nucleante para a austenita, as partículas formadas são empurradas para o líquido residual interdendrítico;
- iii) Nucleação de carbonetos de vanádio sobre as partículas de Al_2O_3 : a presença de núcleos diminui o super-resfriamento necessário para nucleação do carboneto VC, mas não para a austenita. Desta forma, há aumento de nucleação e diminuição do crescimento do carboneto VC;
- iv) Nucleação da austenita eutética e crescimento parcialmente cooperativo do eutético;
- v) Crescimento da austenita sobre o carboneto de vanádio (“overgrowth”).

Figura 82 – Representação esquemática da seqüência de eventos que levam à formação do eutético fibroso.

Para validar o mecanismo proposto para a alteração da morfologia do eutético austenita / VC por partículas de alumina foi feito um ensaio para isolar o efeito do próprio elemento alumínio dissolvido na liga. Foi demonstrado que a adição de alumínio, na ausência de oxigênio, não promove alteração de morfologia do eutético austenita / VC e, portanto, validou o modelo proposto

para a atuação da alumina como agente nucleante e, portanto, agente da alteração da morfologia do eutético austenita / VC.

Os resultados encontram-se no Apêndice 5.

6.3.4. Efeito do titânio

Na liga V4Ti, a morfologia do carboneto eutético é predominantemente do tipo globular. A Figura 83 mostra resumidamente a alteração de morfologia do carboneto VC observada na liga hipoeutética.

V4

V4Ti

Figura 83 – Efeito da presença de carbonitretos na morfologia do carboneto eutético da liga hipoeutética. Ataque: Vilella. MEV – Elétrons secundários.

O efeito do carbonitreto de titânio nas ligas hipoeutéticas foi significativamente superior ao efeito do alumínio: houve alteração da morfologia do carboneto VC eutético de bastonetes e lamelas (eutético irregular) para globular com uma fração de pétala (eutético divorciado).

Para calcular o desajuste planar entre os reticulados do carbonitreto de titânio (substrato) e da austenita (sólido nucleado) e entre os reticulados do carbonitreto de titânio (substrato) e do carboneto VC (sólido nucleado), considera-se que:

a) A nucleação de um carboneto de vanádio puro ocorre sobre um carboneto de titânio puro (sabe-se que esta é uma simplificação do fenômeno, uma vez que há dissolução de ferro no carboneto VC e que é mais provável a formação de um carbonitreto de titânio);

b) A nucleação de uma austenita de equilíbrio ocorre sobre uma partícula de carboneto de titânio pura;

c) A nucleação do carboneto VC e da austenita ocorrem sobre o plano de maior densidade do carboneto de titânio, que é o plano basal (1,0,0);

d) Os três planos de baixo índice do carboneto de vanádio e da austenita, (planos (1,0,0), (1,1,0) e (1,1,1)) são os planos de nucleação das fases.

A estrutura cristalina do carboneto de vanádio e do carboneto e/ou nitreto de titânio é cúbica simples, similar a do NaCl (B1) e a estrutura da austenita é cúbica de face centrada. A Figura 84 e a Figura 85 mostram representações do arranjo cristalino para cada uma das possibilidades que foram avaliadas.

Figura 84 – Representação esquemática dos arranjos cristalinos supondo nucleação de três diferentes planos da austenita (linhas cheias) sobre o plano (100) do carboneto de titânio (linhas tracejadas). As setas mostram as direções de maior empacotamento.

Figura 85 – Representação esquemática dos arranjos cristalinos supondo nucleação de três diferentes planos do VC (linhas cheias) sobre o plano (100) do carboneto de titânio (linhas tracejadas). As setas mostram as direções de maior empacotamento.

Obtidos os ângulos e as distâncias, o desajuste planar é apresentado na Tabela 20 e na Tabela 21.

Tabela 20 – Parâmetros cristalográficos e desajuste planar considerando nucleação de carboneto VC sobre Ti(C,N).

Planos	$d_{[hkl]s}$	$d_{[hkl]n}$	$\theta, ^\circ$	$d_{[hkl]s} \cos\theta$	$\delta (\%)$
Plano (100) _{VC} sobre (100) _{TiC}	4,3876	4,2039	0	4,3876	4,4
	6,205	5,9452	0	6,205	
	4,3876	4,2039	0	4,3876	
Plano (110) _{VC} sobre (100) _{TiC}	4,3876	4,2039	0	4,3876	15,5
	6,205	7,2814	9,7	6,1163	
	4,3876	5,9452	0	4,3876	
Plano (111) _{VC} sobre (100) _{TiC}	4,3876	5,9452	30	3,7998	34,7
	6,205	10,2974	15	5,9936	
	4,3876	5,9452	0	4,3876	

Tabela 21 – Parâmetros cristalográficos e desajuste planar considerando nucleação de austenita sobre Ti(C,N).

Planos	$d_{[hkl]s}$	$d_{[hkl]n}$	$\theta, ^\circ$	$d_{[hkl]s} \cos\theta$	$\delta (\%)$
Plano (100) _{γ} sobre (100) _{TiC}	4,3876	3,8216	0	4,3876	14,8
	6,205	5,4046	0	6,205	
	4,3876	3,8216	0	4,3876	
Plano (110) _{γ} sobre (100) _{TiC}	4,3876	3,8216	0	4,3876	13,7
	6,205	6,6192	9,7	6,1163	
	4,3876	5,4046	0	4,3876	
Plano (111) _{γ} sobre (100) _{TiC}	4,3876	5,4046	30	3,7998	28,2
	6,205	9,361	15	5,9936	
	4,3876	5,4046	0	4,3876	

Observa-se que o desajuste planar entre o carboneto de titânio e o carboneto VC é menor do que 6%, o que o caracteriza como um agente nucleante muito efetivo do carboneto VC²³.

Da mesma forma que a alumina, o carboneto de titânio não pode ser considerado como nucleante da austenita (Tabela 21), uma vez que o desajuste foi superior a 12% para os três possíveis planos de nucleação avaliados. Portanto, a nucleação do VC na liga V4Ti ocorre antes da austenita, sobre os carbonitreto de titânio.

A seqüência de solidificação desta liga é semelhante à descrita para a liga V4Al. As principais diferenças em relação à solidificação da liga V4Al são:

a) O desajuste de reticulado entre o Ti(C,N) e o VC é menor do que o desajuste entre a Al₂O₃ e o VC. Portanto, o super-resfriamento necessário para nucleação do carboneto é menor para o Ti(C,N) do que para a liga V4Al;

b) A quantidade de núcleos é maior no caso da liga V4Ti do que na liga V4Al.

6.3.4.1. Mecanismo de alteração da morfologia do eutético γ / VC por partículas de carbonitreto de titânio

A seqüência de eventos que descreve a formação da microestrutura da liga V4Ti é a seguinte:

- i) Nucleação das partículas de Ti(C,N);
- ii) Nucleação e crescimento dendrítico da austenita: uma vez que o Ti(C,N) não age como nucleante para a austenita, as partículas formadas são empurradas para o líquido residual interdendrítico;
- iii) Nucleação de carbonetos de vanádio sobre as partículas de Ti(C,N): a presença de núcleos diminui o super-resfriamento para nucleação do carboneto VC, mas não para a nucleação da austenita. Além disso, a quantidade de núcleos presentes é elevada, promovendo intensa nucleação de carbonetos sobre esses núcleos de forma que não há crescimento do carboneto;

- iv) Nucleação e crescimento da austenita eutética sobre os carbonetos de vanádio e sobre as dendritas de austenita;
- v) Crescimento da austenita até o final da solidificação.

A Figura 86 mostra uma representação esquemática desta sequência de eventos.

Figura 86 – Representação esquemática da sequência de eventos que levam à formação do eutético divorciado.

Desta forma, diferentemente do que ocorreu com as ligas V4Al e V4ON, em que se observou crescimento cooperativo no estágio inicial da solidificação do eutético γ / VC, o crescimento do eutético na liga V4Ti foi completamente ausente de cooperação ou divorciado.

Para validar o mecanismo proposto para a alteração da morfologia do eutético austenita / VC por partículas de carbonitreto foi feito um ensaio para isolar o efeito do próprio elemento alumínio dissolvido na liga. Foi demonstrado que a adição de titânio, na ausência de nitrogênio, não promove alteração de morfologia do eutético austenita / VC e, portanto, validou o modelo proposto para a atuação do carbonitreto como agente nucleante e, portanto, agente da alteração da morfologia do eutético austenita / VC.

Os resultados encontram-se no Apêndice 5.

6.3.5. Efeito da velocidade de resfriamento

A velocidade de resfriamento foi avaliada apenas nas ligas sem adições. Na liga hipoeutética, o aumento da velocidade de resfriamento promoveu refino da microestrutura (o valor de espaçamento interdendrítico passou de 44 μm para 18 μm com o aumento da velocidade de resfriamento de 0,7°C/s para 8°C/s) e diminuiu, conseqüentemente, o tamanho das células eutéticas. Entretanto, não houve efeito da velocidade de resfriamento sobre a morfologia do eutético γ / VC na faixa de velocidades avaliada, entre 0,7 e 8°C/s, como mostra a Figura 87. Este resultado é coerente com dados da literatura que sugerem que o carboneto VC eutético apresenta-se sob a forma de bastonetes dentro de uma ampla faixa de taxas de solidificação, variando apenas o espaçamento entre os bastonetes⁵³.

Figura 87 – Morfologias do carboneto VC da liga V4 solidificada com velocidade de resfriamento de **(A)** 8°C/s e **(B)** 0,7°C/s. Ataque: Vilella. MEV – Elétrons secundários.

Na liga hipereutética o aumento da velocidade de resfriamento promoveu refino da microestrutura, diminuindo o tamanho dos carbonetos primários e das células eutéticas. Entretanto, não há efeito da velocidade de resfriamento sobre a morfologia dendrítica do carboneto primário nem sobre a morfologia ramificada do eutético VC, como mostra a Figura 88.

Figura 88 – Morfologias do carboneto VC da liga V12 solidificada com velocidade de resfriamento de 4,5°C/s (**A** e **C**) e 1,5°C/s (**B** e **D**). Ataque: Vilella. MEV – Elétrons secundários.

Embora seja conhecido que o aumento da velocidade de resfriamento prejudica o crescimento cooperativo do eutético γ / VC^{62,63}, para os teores de carbono e vanádio das ligas avaliadas neste trabalho, o crescimento cooperativo deste eutético foi sempre observado, independentemente do aumento da velocidade de resfriamento. É provável que o refino aconteça devido ao aumento do super-resfriamento com o aumento da velocidade de resfriamento, que favorece a nucleação e, conseqüentemente, diminui o crescimento das dendritas de austenita.

6.4. Efeito do alumínio e do titânio nas ligas hipereutéticas

As ligas hipereutéticas possuem carbonetos VC eutéticos e hipereutéticos. A morfologia do carboneto VC eutético, bastonete ou lamela, é típica de crescimento cooperativo do eutético em todas as ligas hipereutéticas. Já a morfologia do carboneto VC primário sofreu alterações nas ligas V12Al (facetada) e V12Ti (globular) em relação à liga V12 (dendrítica).

A formação da microestrutura das ligas hipereutéticas está representada pela linha vermelha na Figura 89.

Figura 89 – Representação esquemática de um diagrama pseudo-binário γ -VC, mostrando a seqüência de solidificação das ligas hipereutéticas. Adaptada da referência 57.

A solidificação inicia-se pela nucleação do carboneto VC com elevado super-resfriamento.

O crescimento do carboneto VC primário consome o excesso de vanádio e carbono e diminui os teores destes elementos no líquido residual. A composição do líquido residual segue a linha *liquidus* até sua extensão metaestável e atinge composição e temperatura para nucleação e crescimento de um halo de austenita em torno do VC primário (Figura 90).

Figura 90 – Aspectos da microestrutura da liga V12, solidificada a $0,7^{\circ}\text{C/s}$, mostrando halos de austenita em torno do carboneto VC primário (destaque em vermelho). Ataque: Vilella. MEV – elétrons retro-espalhados.

O crescimento da austenita sobre o VC primário move a composição do líquido para dentro da zona de crescimento acoplada, onde há nucleação do carboneto VC eutético a partir do carboneto primário. A Figura 91 mostra uma representação esquemática da formação do halo de austenita e da nucleação do VC eutético a partir do VC primário e a Figura 92 mostra uma evidência de nucleação do carboneto VC eutético a partir do carboneto VC primário.

Figura 91 – Representação esquemática da formação do halo de austenita sobre o VC primário e da nucleação do VC eutético a partir do VC primário. Adaptada da referência 57.

Figura 92 – Detalhe da microestrutura da liga V12Al, mostrando a nucleação do carboneto VC eutético a partir do carboneto VC primário. Ataque: água régia. MEV – elétrons secundários.

Por fim, uma vez nucleado o carboneto VC, há crescimento cooperativo do eutético γ / VC. O crescimento das células eutéticas ocorre, portanto, a partir do carboneto primário, como mostra a Figura 93.

Figura 93 – Detalhe da microestrutura da liga V12, solidificada a 0,7°C/s, mostrando a nucleação do eutético no carboneto VC primário (seta) e o crescimento da célula eutética a partir do VC primário.

Dado o teor elevado de vanádio destas ligas (aproximadamente 13%), todo o líquido é consumido durante a formação do carboneto VC primário e do eutético γ / VC e a formação do eutético γ / Fe_3C é suprimida. O efeito dos agentes nucleantes nestas ligas foi observado apenas nos carbonetos primários (Figura 94).

Figura 94 – Aspectos da microestrutura das ligas hipereutéticas. (A) e (B) Liga V12, (C) e (D) Liga V12Al e (E) e (F) Liga V12Ti. Ataque: água régia. MEV – elétrons secundários.

6.4.1.1. Mecanismo de alteração da morfologia do carboneto VC primário por partículas de alumina e de carbonitreto de titânio

Tanto a alumina quanto o carbonitreto são possíveis núcleos para o VC (desajustes de reticulado de 11,4% para a alumina e 4,4% para o carbonitreto – Tabela 18 e Tabela 20) e sua presença favorece a nucleação do carboneto VC primário. Este resultado é comprovado pelo número de partículas primárias das ligas V12 (49 ± 9 carbonetos/mm²), V12Al (236 ± 24 carbonetos/mm²) e V12Ti (457 ± 58 carbonetos/mm²).

A alteração de morfologia do carboneto hipereutético de dendrítico para facetado ou globular deve-se a um efeito de inoculação: aumentando os sítios de nucleação, diminui-se o crescimento da fase. A morfologia do eutético não foi afetada, pois a nucleação do carboneto VC primário consumiu todos os possíveis núcleos e o crescimento do eutético γ / VC ocorreu na ausência de nucleantes.

6.5. Super-resfriamento para nucleação

A Figura 95 mostra o super-resfriamento necessário para nucleação de cada fase em função de sua temperatura de formação de equilíbrio. Considera-se que os valores de super-resfriamento compreendidos dentro da faixa indicada são resultantes de interferências experimentais (provenientes dos cálculos ou do experimento de análise térmica).

Observa-se que os maiores valores de super-resfriamento para nucleação foram obtidos para o carboneto VC primário (pontos verdes) e para o eutético Fe₃C (pontos azuis).

Figura 95 – Super-resfriamento para nucleação do carboneto primário (pontos verdes), do eutético Fe_3C (pontos azuis) e da austenita e eutético VC (pontos vermelhos) em função da temperatura de formação de cada fase.

Os pontos vermelhos abaixo da faixa indicada representam as seguintes reações:

- $L \rightarrow \gamma$ da liga V4ON: é possível que a temperatura detectada no ensaio de DTA tenha sido influenciada pelo calor liberado pela reação de formação do $\text{V}(\text{C},\text{N})$;
- $L \rightarrow \gamma / \text{VC}$ das ligas V4Al, V4Ti, V12, V12Al e V12Ti: é provável que estes resultados estejam associados à base de dados do Thermocalc[®].

6.6. Morfologia do eutético Fe_3C

O carboneto eutético Fe_3C apresentou duas morfologias nas ligas hipoeutéticas: ledeburítica (V4, V4' e V4S) e plaquetas (V4ON, V4Al e V4Ti). A Figura 96 e a Figura 97 apresentam aspectos dessas morfologias.

(A)

(B)

Figura 96 – Aspectos da microestrutura da liga V4, mostrando a morfologia ledeburítica do carboneto eutético Fe_3C (A) e detalhes da perlita transformada nos centros do carboneto (B). Ataque: Vilella. MEV – elétrons retro-espalhados.

(A)

(B)

Figura 97 – Aspectos da microestrutura das ligas V4Ti **(A)** e V4ON **(B)**, mostrando o carboneto Fe_3C com morfologia de plaquetas (setas). Ataque: água régia. MEV – elétrons secundários.

O carboneto Fe_3C com morfologia de plaquetas não é produto de solidificação. Forma-se como resultado de transformações no estado sólido conforme as seguintes evidências:

- a) Seqüência de solidificação calculada com o emprego do Thermocalc (figuras 4 a 6 do Apêndice 2), em que a formação do Fe_3C se dá após o final da solidificação;
- b) Curva de análise térmica diferencial (figuras 4 a 6 do Apêndice 3) em que foram detectadas apenas duas reações, γ e γ / VC , para as ligas V4ON, V4Ti e V4Al;
- c) Presença de plaquetas de cementita atravessando as dendritas de austenita (Figura 97b).

6.7. Fração volumétrica de carbonetos VC e Fe_3C

A Figura 98 mostra a variação da fração volumétrica dos carbonetos eutéticos VC e Fe_3C nas ligas hipoeutéticas.

A diminuição da fração volumétrica de carbonetos Fe_3C deve-se ao aumento da temperatura de precipitação da austenita. Quanto maior a temperatura de precipitação da austenita (ou seja, quanto mais hipoeutética é a liga), menor é a fração de carbonetos Fe_3C . Este resultado é esperado, uma vez que maior fração de líquido é consumida na formação de austenita antes de atingir a composição e temperatura para formação do eutético γ / VC .

Considerando a solidificação sob condições de equilíbrio termodinâmico, a formação do eutético γ / VC não é afetada pelo caráter mais hipoeutético da liga e a mesma fração de VC é esperada (Tabela 11). As diferenças observadas na fração volumétrica de carbonetos VC foram atribuídas, neste trabalho, a alterações na forma de crescimento do eutético. Assim, se maior quantidade de líquido é consumido na formação de austenita, e a mesma fração de líquido é consumida na formação do eutético γ / VC , a fração de líquido disponível que atinge a composição e temperatura para formação do eutético $\gamma / \text{Fe}_3\text{C}$ é menor.

A fração volumétrica de carbonetos eutéticos VC das ligas V4ON, V4Al e V4Ti, que são as ligas “nucleadas”, é menor do que a fração das ligas V4, V4' e V4S devido à alteração no modo de crescimento do eutético. O eutético γ / VC das ligas V4ON, V4Al e V4Ti apresenta crescimento com menor (V4ON e V4Al)

ou nenhum (V4Ti) grau de cooperação entre o carboneto e a austenita. Em decorrência, a fração de fase facetada (carboneto VC) no eutético é menor⁶¹.

Figura 98 – Variação da fração volumétrica dos carbonetos eutéticos VC e Fe₃C nas ligas hipoeutéticas.

7. CONCLUSÕES

Para as faixas de composição e velocidades de resfriamento estudadas, conclui-se:

Foram observados três tipos de morfologia do carboneto no eutético γ / VC: (a) bastonetes ou lamelas – eutético irregular (b) pétala – eutético fibroso e (c) globular – eutético divorciado.

Nas ligas hipoeutéticas sem adições, a solidificação posiciona a composição e a temperatura do líquido residual dentro da zona de crescimento acoplada (ZCA) e o crescimento do eutético ocorre de forma cooperativa.

Apesar de o enxofre diminuir a tensão superficial entre o sólido em crescimento e o líquido, não houve alteração de morfologia do eutético γ / VC na liga com adição de enxofre, possivelmente porque o carboneto VC apresenta fácil ramificação para os teores de vanádio e carbono estudados.

As partículas de alumina agem como nucleante para o carboneto VC. Esses agentes nucleantes são igualmente efetivos, sejam eles endógenos ou exógenos. A alumina é um nucleante moderadamente efetivo do carboneto VC (desajuste planar menor do que 12%).

A alumina não é nucleante para a austenita (desajuste de reticulado superior a 12% para qualquer plano de nucleação).

A presença de partículas de alumina altera a morfologia do eutético γ / VC de irregular para fibroso devido à alteração no modo de crescimento do eutético induzida pela nucleação seletiva da fase facetada.

As partículas de carbonitreto de titânio agem como nucleante para o carboneto VC. O carbonitreto de titânio é um nucleante bastante efetivo do carboneto VC (desajuste planar menor do que 6%).

O carbonitreto de titânio não é nucleante para a austenita (desajuste de reticulado superior a 12% para qualquer plano de nucleação).

A presença de partículas de carbonitreto de titânio altera a morfologia do eutético γ / VC de irregular para divorciado devido à alteração no modo de crescimento do eutético induzida pela nucleação seletiva da fase facetada.

A diferença entre o potencial nucleante das partículas de carbonitreto de titânio e das partículas de alumina promove a diferença entre a morfologia do eutético divorciado (com Ti) e fibroso (com Al).

A variação da velocidade de resfriamento entre 0,7 e 8°C/s promove refino da microestrutura sem, no entanto, proporcionar alteração da morfologia do eutético γ / VC.

Nas ligas hipereutéticas, a presença de agentes nucleantes causa alteração de morfologia do carboneto hipereutético de dendrítico para facetado ou globular devido a um efeito de inoculação.

Nas ligas hipereutéticas, a presença de agentes nucleantes não afeta a morfologia do eutético γ / VC, possivelmente porque a nucleação do carboneto VC primário consome todos os possíveis núcleos e o crescimento do eutético ocorre na ausência de nucleantes.

O carboneto Fe_3C apresenta duas morfologias nas ligas hipoeutéticas: ledeburítica (proveniente da solidificação) e plaquetas (proveniente de reações no estado sólido).

A presença de agentes nucleantes diminui a fração volumétrica de carbonetos VC devido a uma alteração na forma de crescimento do eutético.

A fração volumétrica de carbonetos Fe_3C diminui com o aumento da temperatura de precipitação da austenita devido à menor quantidade de líquido disponível para formação do eutético $\gamma / \text{Fe}_3\text{C}$.

8. SUGESTÕES DE CONTINUIDADE

Face aos resultados deste trabalho, somados aos resultados já verificados no âmbito dos projetos conduzidos pelas instituições parceiras do Centro de Desenvolvimento de Cilindros (CDC), Laboratório de Metalurgia e Materiais Cerâmicos do Centro Tecnológico de Processos e Produtos (antiga Divisão de Metalurgia) do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo e Laboratório de Fenômenos da Superfície da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, sugerem-se os seguintes trabalhos para continuidade:

- Ampliação das técnicas experimentais para análise aprofundada do mecanismo de nucleação (planos de nucleação, relações de orientação entre substrato e sólido nucleado, entre outros);
- Ampliação das faixas de composição e velocidade de resfriamento e dos tipos de partículas nucleantes do sistema Fe-V-C;
- Aplicação da metodologia a outros sistemas ternários de importância tecnológica, como o sistema Fe-Cr-C;
- Aplicação da metodologia a sistemas mais complexos em que há competição para formação de diferentes carbonetos;
- Adequação do diagrama de classificação de microestruturas eutéticas para morfologias relacionadas ao modo de crescimento do eutético, como o eutético divorciado.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ JACOBS, M.H. et al. Basic processes controlling the nucleation of graphite nodules in chill cast iron. **Metals Technology**, p. 490-500, 1974.
- ² LOPER, C.R.; SHIRVANI, S.; WITTER, T.R. In: 3rd INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE PHYSICAL METALLURGY OF CAST IRON, Estocolmo-Suécia, 1984, p.89-98.
- ³ SUBRAMANIAN, S.V.; PURDY, G.R. In: F. WEINBERG INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON SOLIDIFICATION PROCESSING, Hamilton-Canadá, 1990, p. 289-303.
- ⁴ OKANE, T., UMEDA, T. Interface temperature measurement of M_2C and M_6C eutectic carbides in the Fe-Mo-C system. **Science and Technology of Advanced Materials**, v.2, p.247-251, 2000.
- ⁵ HIMEMIYA, T. et al. **ISIJ International**, v. 32, p. 1141-1149, 1992.
- ⁶ LIANG, G.Y.; SU, J.Y. **Cast Metals**, v.4, n.2, p.83-8, 1991.
- ⁷ LI, J.-Z.; KAYA, M.; SMITH, R.W. **Journal of Materials Science**, v.29, p. 1083-89, 1994.
- ⁸ POWELL, G.L.F. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ABRASION WEAR RESISTANT ALLOYED WHITE CAST IRON FOR ROLLING AND PULVERIZING MILLS, Fukuoka- Japão, 2002, p. 1-10.
- ⁹ POWELL, G.L.F.; CARLSON, R.A.; RANDLE, V. **Journal of. Materials Science.**, v. 29, p. 4889-4896.
- ¹⁰ SINATORA, A. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ABRASION WEAR RESISTANT ALLOYED WHITE CAST IRON FOR ROLLING AND PULVERIZING MILLS, Fukuoka- Japão, 2002, p. 23-31.
- ¹¹ SINATORA, A.; ALBERTIN, E.; MATSUBARA, Y. **International Journal of Cast Metals Research.**, v.9, p.9-16, 1996.
- ¹² LICHTENEGGER; G.et al. In: 4th INTERNATIONAL CONFERENCE ON TOOLING, Bochum- Alemanha, 1996, p. 17-26.
- ¹³ US Patent 4.958.42
- ¹⁴ SERANTONI, C. R. **Fadiga térmica de ferros fundidos brancos multicomponentes**. 2003. 131p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

-
- ¹⁵ BERNARDES, F. G. **Desgaste abrasivo de ferros fundidos brancos multicomponentes**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005
- ¹⁶ OHNO, A. Nucleation. In: OHNO, A. **The solidification of metals**. Tokyo: Chijin Shokan Cc. Ltda., 1976, p.11-17.
- ¹⁷ CHALMERS, B. Nucleation. In: CHALMERS, B. **Principles of Solidification**. United States of America: John Wiley & Sons, 1964, p.62-89.
- ¹⁸ MINKOFF, I. Nucleation. In: MINKOFF, I. **Solidification and Cast Structure**, Great Britain: John Wiley & Sons, 1986, p.1-12.
- ¹⁹ FLEMINGS, M.C. Nucleation and interface kinetics. In: FLEMINGS, M.C. **Solidification Processing**, United States of America: McGraw-Hill, 1974, p.290-319.
- ²⁰ SEETHARAMAN, S. E CRAMB, A.W. **Inclusion optimization for next generation steel products**, Pittsburgh: Carnegie Mellon University – Department of Materials Science and Engineering, 2006. (Technical Report AISI/DOE Manufacturing and Technology Program).
- ²¹ GREER, A.L. Grain refinement of alloys by inoculation of melts. **Philosophical Transactions of the Royal Society A**, v.361, n. 1804, p.479-495, 2003.
- ²² QUESTED, T.E.; GREER, A.L. The effect of the size distribution of inoculant particles on as-cast grain size in aluminium alloys. **Acta Materialia**, v.52, p.3859-3868, 2004.
- ²³ GREER, A.L. et al. Modelling of inoculation of metallic melts: application to grain refinement of aluminium by Al-Ti-B. **Acta Materialia**, v.48, p.2823-2835, 2000.
- ²⁴ QIAN, M. Heterogeneous nucleation on potent spherical substrates during solidification. **Acta Materialia**, v. 55, p.943-953, 2007.
- ²⁵ QIAN, M., CHAOCHANG, W., HARADA, S. Modification of hypoeutectic low alloy white cast irons. **Journal of Materials Science**, v.31, p.1865-1871, 1996.
- ²⁶ OHASHI, T. et al. Effect of oxides on nucleation behavior in supercooled iron. **Transactions ISIJ**, v.17, p.262-270, 1977.
- ²⁷ MIZOGUCHI, T., PEREPEZKO, H.H. Nucleation behaviour during solidification of cast iron at high undercooling. **Materials Science and Engineering A**, v.226-228, p.813-817, 1997.

-
- ²⁸ SUNDQUIST, B.E., MONDOLFO, L.F. Heterogeneous nucleation in the liquid-to-solid transformation in alloys. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, v.221, p.157-164, 1961.
- ²⁹ CHANG, W.C., TSUN, H.H., QIAN, M. Formation of spheroidal carbide in vanadium white cast iron by rare earth modification. **Materials Science and Technology**, v.6, p.905-910, 1990.
- ³⁰ BRAMFITT, B.L. The effect of carbide and nitride additions on the heterogeneous nucleation behavior of liquid iron. **Metallurgical Transactions**, v.1, p.1987-1995, 1970.
- ³¹ GLICKSMAN, M.E., CHILDS, W.J. Nucleation catalysis in supercooled liquid tin. **Acta Metallurgica**, v.10, p.925-933, 1962.
- ³² CHAUS, A.S. Use of REM-based modifying agents for improving the structure and properties of cast tungsten-molybdenum high-speed steels. **Metal Science and Heat Treatment**, v.46, n.9-10, p.12-17, 2004.
- ³³ KEIRANDISH, S., MIRDAMADI, S., KHARRAZI, Y. H. K. Effect of titanium on cast structure of high speed steel. **Materials Science and Technology**, v.14, p.312-316, 1998.
- ³⁴ SHUQI, W. et al. Effect of RE on granulation of eutectic carbide in ledeburite steel. **Journal of Rare Earths**, v.16, n.4, p.290-294, 1998.
- ³⁵ FISHMEISTER, H.; et al. Nucleation of primary MC carbides in a high speed steel: a study by Ion Microscope and STEM-EDS. **Praktische Metallographie**, Sonderband 18, p.467-478, 1987.
- ³⁶ WEIMER, A.W. Crystallographic properties. In: WEIMER, A.W. **Carbide, nitride and boride materials synthesis and processing**. London: Chapman & Hall, 1997, p.639-640.
- ³⁷ IGARASHI, Y., OKADA, S. Observation and analysis of the nucleus of spheroidal graphite in magnesium-treated ductile iron. **International Journal of Cast Metals Research**, v. 11, p.83-88, 1998.
- ³⁸ DURAND-CHARRE, M. The formation of solidification structures. In: DURAND-CHARRE, M. **Microstructure of steels and cast irons**. Germany: Springer, 2004, p. 91-120.
- ³⁹ HUNT, J.D., HURLE, D.T.J. The structures of faceted/nonfaceted eutectic. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, v.242, p.1043-1047, 1968.
- ⁴⁰ HUNT, J.D. JACKSON, K.A. Binary eutectic solidification. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, v.236, p.843-852, 1966.

-
- ⁴¹ OKANE, T. UMEDA, T. Microstructure of unidirectionally solidified Fe-V-C alloy and interface temperature measurement of γ +VC eutectic carbide. *International Journal of Cast Metals Research*, v. 11, p. 291-296, 1999.
- ⁴² MAGNIN, P.; MASON, J.T.; TRIVEDI, R. Growth of irregular eutectics and the Al-Si system. ***Acta Metallurgica Materialia***, v.39, n.4, p.469-480, 1991.
- ⁴³ ELLIOT, R. Eutectic solidification. ***Materials Science and Engineering***, v.65, p.85-92, 1984.
- ⁴⁴ KURZ, W., FISHER, D.J. Dendrite growth in eutectic alloys: the coupled zone. ***International Metals Review***, n.5-6, 1979.
- ⁴⁵ COLLINS Jr., W.T., MONDOLFO, L.F. Divorced eutectic. ***Transactions of the Metallurgical Society of AIME***, v.233, p.1671-1676, 1965.
- ⁴⁶ SUNDQUIST, B.E. et al. The structure of eutectics. ***Journal of the Institute of Metals***, v.91, p.204-208, 1962-63.
- ⁴⁷ SHUNPU, L. et al. Solidification process of nonfaceted-faceted eutectic alloys. ***Journal of Materials Science Letters***, v.16, p.171-173, 1997.
- ⁴⁸ FISHER, D.J., KURZ, W. Coupled zones in faceted/nonfaceted eutectics. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON SOLIDIFICATION AND CASTING OF METALS, Sheffield-Inglaterra, 1977, p.57-64.
- ⁴⁹ GIGLIOTTI, M.F.X., COLLIGAN, G.A. The effects of sodium on the growth velocity and growth morphology of silicon in Al-Si alloys. ***Metallurgical Transactions***, v.3, p.933-940, 1972.
- ⁵⁰ GIGLIOTTI, M.F.X. et al. A temperature-composition of coupled eutectic growth in the Sn-Bi system. ***Metallurgical Transactions***, v.1, p.1038-1041, 1970.
- ⁵¹ SINATORA, A. Eutectic nucleation of high chromium cast irons. In: ABRASION 2002, agosto 2002, Japão. ***Anais...*** Japão: Japan Foundry Engineering Society, 2002, p.23-31.
- ⁵² GIGLIOTTI, M.F.X., COLLIGAN, G.A., POWELL, G.L.F. Halo formation in eutectic alloy systems. ***Metallurgical Transactions***, v.1, p.891-897, 1970.
- ⁵³ KESRY, R., DURAND-CHARRE M. Metallurgical Structure and Phase Diagram of Fe-C-V System: Comparison with other systems forming MC carbides. ***Material Science and Technology***, v.4, p.692-699, 1988.
- ⁵⁴ DMITRIEVA, G.P.; SHURIN, A.K.; VASIL'EV, A.D. Mechanicostructural properties of iron alloys with vanadium carbide. ***Metal Science and Heat Treatment***, v.20, n.4, p.325-327, 1978.

-
- ⁵⁵ KESRI, R., HAMAR-THIBAUT, S. Structures ordonnees a longue distance dans les carbures MC dans les fontes. **Acta Metallurgica**, v.36, n.1, p.149-166, 1988.
- ⁵⁶ KAWALEC, M.; FRAS, E. Structure, mechanical properties and wear resistance of high-vanadium cast iron. **ISIJ International**, v.48, n.4, p.518-524, 2008.
- ⁵⁷ FRAS, E. et al. Carbide morphology in bulk and unidirectionally solidified Fe-C-V eutectics. **Materials Science and Technology**, v.13, p.989-996, 1997.
- ⁵⁸ SAWAMOTO, A.; OGI, K. MATSUDA, K. Solidification structures of Fe-C-Cr-(V-Nb-W) alloys. **AFS Transactions**, v.86-72, p.403-416,
- ⁵⁹ ADNANE, L.; KESRI, R.; HAMAR-THIBAUT, S. Vanadium carbides formed from the melt by solidification in Fe-V-X-C alloys (X=Cr, Mo, Nb). **Journal of Alloys and Compounds**, v. 178, p.71-84, 1992.
- ⁶⁰ SIL'MAN, G.I. et al. Characteristics of the microstructure and distribution of elements in complex-alloy white cast irons. **Metal Science and Heat Treatment**, v.23, n.1, p.64-68, 1981.
- ⁶¹ BOCCALINI, M. Jr. **Um estudo da solidificação do aço rápido AISI M2 – Efeitos da composição química e da velocidade de resfriamento sobre a microestrutura bruta de fundição**. 1996. 200p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996.
- ⁶² BOCCALINI, M. JR. Et al. Effects of vanadium content and cooling rate on the solidification of multi-component white cast iron. In: THE SCIENCE OF CASTING AND SOLIDIFICATION, Romênia, maio 2001. **Anais**. Romênia: Lux Libris, 2001, p.393-398.
- ⁶³ WU, H.Q. et al. Solidification of multi-alloyed white cast iron: type and morphology of carbides. **AFS Transactions**, v.104, p.103-108, 1996.
- ⁶⁴ BOCCALINI, M. Jr., GOLDENSTEIN, H. Solidification of high speed steels. **International Materials Review**, v.46, n.2, p.92-115, 2001.
- ⁶⁵ MALINOVCHKA, Y.N.; OLIKHOVA, M.A.; MAKOGONOVA, T.I. Carbide eutectic in vanadium steels. **Metal Science and Heat Treatment**, v.21, n.3, p.171-175, 1979.
- ⁶⁶ HONG, L.; YOU-MING, W.; BURDETT, C.F. Hot deformation and ledeburite refinement mechanism for hypoeutectoid low alloy white cast irons. **Materials Science and Technology**, v.7, p.660-664, 1991.
- ⁶⁷ MAZUR A.; GASIK, M.M.; MAZUR, V.I. Thermal analysis of eutectic reactions of white cast irons. **Scandinavian Journal of Metallurgy**, v. 34, p.245-249, 2005.

-
- ⁶⁸ SONG, J.M.; CHEN, L.H.; LUI, T.S. Examination on the growth textures of eutectic cementite of various morphologies. **Materials Science and Engineering**, v. A347, p.5-8, 2003.
- ⁶⁹ PARK, J.S.; VERHOEVEN, J.D. Directional solidification of white cast iron. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.27A, p.2328-2337, 1996.
- ⁷⁰ WEIMER, A.W. Carbide, nitride and boride materials synthesis and processing. In: WEIMER, A.W. Carbide, nitride and boride materials synthesis and processing, London: Chapman & Hall, 1997, p.639-664.
- ⁷¹ GARCÍA DE ANDRÉS, C.; CABALLERO, F.G.; CAPDEVILA, C.; BHADESHIA, H.K.D.H. Modelling of kinetics and dilatometric behavior of non-isothermal pearlite-to-austenite transformation in an eutectoid steel. **Scripta Materialia**, v.39, n.6, p.791-796, 1998.

– APÊNDICE 1 –

REFINO EM FORNO DE FEIXE DE ELÉTRONS

A fusão em forno de feixe de elétrons ('Electron Beam Melting' – EBM) é um processo para consolidação de sucata e para refino de metais reativos e/ou refratários. Como o metal líquido está em contato apenas com partes de cobre refrigeradas ou com seu próprio sólido (formado na interface com o cobre refrigerado), e como a câmara de fusão é mantida sob alto vácuo, garantem-se condições de extrema limpeza para o material. Além disso, o processo EBM conta com uma fonte de energia perfeitamente limpa, que é o feixe de elétrons.

Esse processo apresenta uma série de características que o fazem uma excelente ferramenta para o refino de metais de alta pureza. As altas temperaturas na zona de impingimento do feixe provocam forte agitação devido ao grande gradiente térmico, rápida dissolução ou fusão de inclusões e rápida vaporização de impurezas voláteis. No entanto, estas mesmas características que contribuem para os pontos fortes do processo de EBM levam, também, ao seu principal ponto fraco: as altas temperaturas localizadas geradas pelo feixe podem evaporar elementos de liga diferentemente, complicando de maneira importante o controle da composição do material processado.

ENSAIOS PRELIMINARES

Foram feitos ensaios preliminares de refino de aço baixo carbono e de ferro-vanádio com o objetivo de minimizar os teores de elementos intersticiais, especialmente o oxigênio. Foi utilizado o forno de feixe de elétrons da Divisão de Metalurgia do IPT cuja potência máxima nominal é de 80 kW com 30kV de aceleração.

O material foi carregado em um cadinho de cobre refrigerado com formato de uma calota esférica, com capacidade para 0,5 L. A figura 1 mostra uma representação esquemática do procedimento experimental para refino do ferro-vanádio.

Figura 1 – Representação esquemática do procedimento experimental para refino do ferro-vanádio.

O procedimento adotado foi: **(i)** pré-aquecimento da carga sólida (8 kW) por 5 minutos; **(ii)** aumento gradual da potência (em torno de 1 kW/min) até a fusão completa da carga; e **(iii)** manutenção da carga líquida por 5 minutos.

A figura 2 mostra algumas etapas deste processo.

Figura 2 – Etapas da fundição da carga (pedras de ferro-vanádio – primeira fusão) no forno Electron Beam.

Ao final dos ensaios verificou-se que grande parte das impurezas insolúveis (essencialmente óxidos) concentrara-se na superfície do lingote formado, podendo-se até promover uma remoção mecânica destas inclusões. Por outro lado, verificou-se também a intensa evolução de voláteis tanto na etapa de fusão *(ii)* quanto na etapa de refino *(iii)*. Essa evolução foi sempre catastrófica e carregava quantidades importantes de material líquido para fora do sistema. Além disso, o ferro-vanádio não foi completamente purificado, restando em sua microestrutura partículas de alumina.

A figura 3 mostra a microestrutura do ferro-vanádio antes e após o ensaio de refino.

Figura 3 – Microestrutura do ferro-vanádio antes (a) e após (b) o ensaio de refino, mostrando a distribuição de partículas de alumina (setas). Sem ataque. MO.

A figura 4 mostra as mesmas microestruturas da figura 3 em imagem eletrônica.

Figura 4 – Microestrutura do ferro-vanádio antes (a) e após (b) o ensaio de refino, mostrando a distribuição de partículas de alumina (setas). Sem ataque. MEV.

A figura 5 mostra a composição química das regiões indicadas pelas setas na figura 4.

Figura 5 – Microanálise por microsonda das regiões apontadas pelas setas na figura 4, indicando partículas ricas em alumínio e oxigênio, predominantemente.

Houve uma significativa diminuição na fração e tamanho das partículas de alumina presentes no ferro-vanádio após a fundição no electron beam. Embora a

quantidade de alumina tenha diminuído após o ensaio, sua presença não foi eliminada e, portanto, esse método para purificação do ferro-vanádio mostrou-se, no procedimento adotado, ineficiente.

Dessa forma adotaram-se duas etapas de refino em feixe de elétrons.

– APÊNDICE 2 –

SEQÜÊNCIAS DE SOLIDIFICAÇÃO CALCULADAS PELO THERMOCALC®

THERMO-CALC (2008.11.03:07.35) :
DATABASE:TCFE

N=1., P=100000, W(C)=3E-2, W(V)=4.6E-2, W(AL)=1E-4, W(O)=1.00000001E-5,
W(N)=7.00000008E-6, W(S)=5.4E-5;

Figura 1 – Seqüência de solidificação da liga V4, calculada com a utilização do software Thermocalc®

THERMO-CALC (2008.11.03:07.32) :
 DATABASE:TCFE

N=1., P=100000, W(C)=2.69E-2, W(V)=4.1E-2, W(AL)=1E-4, W(O)=1.90000001E-5,
 W(N)=1.00000001E-5, W(S)=3,8E-5;

Figura 2 – Seqüência de solidificação da liga V4', calculada com a utilização do software Thermocalc®

THERMO-CALC (2008.11.03:07.23) :
 DATABASE:TCFE

N=1., P=100000, W(C)=2.7E-2, W(V)=4.3E-2, W(AL)=1E-4, W(O)=3.00000001E-5,
 W(N)=1.00000001E-5, W(S)=7.8E-4;

Figura 3 – Seqüência de solidificação da liga V4S, calculada com a utilização do software Thermocalc®

THERMO-CALC (2008.11.12:11.47) :
 DATABASE:TCFE

N=1., P=100000, W(C)=2.36E-2, W(V)=4.3E-2, W(AL)=1.00000001E-4, W(O)=1.42E-4,
 W(N)=4.84E-4, W(S)=1E-4;

Figura 4 – Seqüência de solidificação da liga V4ON, calculada com a utilização do software Thermocalc®

THERMO-CALC (2008.11.03:07.05) :
 DATABASE:TCFE

N=1., P=100000, W(C)=2.6E-2, W(V)=3.6E-2, W(AL)=1.3E-3, W(O)=6.50000001E-5,
 W(N)=2.29E-4, W(S)=1.8E-4;

Figura 5 – Seqüência de solidificação da liga V4Al, calculada com a utilização do software Thermocalc®

THERMO-CALC (2008.11.03:07.19) :
 DATABASE:TCFE

N=1., P=100000, W(C)=2.4E-2, W(V)=3.8E-2, W(Ti)=1.7E-3, W(AL)=1E-4,
 W(O)=6.40000001E-5, W(N)=2.11E-4, W(S)=1.5E-4;

Figura 6 – Sequência de solidificação da liga V4Ti, calculada com a utilização do software Thermocalc®

THERMO-CALC (2008.11.03:07.02) :

DATABASE:TCFE

N=1., P=100000, W(C)=3.1E-2, W(V)=1.38E-1, W(AL)=1E-4, W(O)=2.1E-5,
W(N)=3.5E-5, W(S)=8.9E-5;

Figura 7 – Seqüência de solidificação da liga V12, calculada com a utilização do software Thermocalc®

THERMO-CALC (2008.11.03:07.00) :
 DATABASE:TCFE

N=1., P=100000, W(C)=2.8E-2, W(V)=1.07E-1, W(AL)=1.3E-3,
 W(N)=2.05E-4, W(S)=2.1E-4; W(O)=5.10000002E-5,

Figura 8 – Sequência de solidificação da liga V12Al, calculada com a utilização do software Thermocalc®

THERMO-CALC (2008.11.03:06.57) :
 DATABASE:TCFE

N=1., P=100000, W(C)=2.8E-2, W(V)=1.18E-1, W(Ti)=1.5E-3, W(AL)=1E-4,
 W(O)=2.25E-4, W(N)=4.29E-4, W(S)=3E-4;

Figura 9 – Sequência de solidificação da liga V12Ti, calculada com a utilização do software Thermocalc®

– APÊNDICE 3 –

CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL

Figura 1 – Curva de análise térmica diferencial da liga V4.

Figura 2 – Curva de análise térmica diferencial da liga V4'.

Figura 3 – Curva de análise térmica diferencial da liga V4S.

Figura 4 – Curva de análise térmica diferencial da liga V4ON.

Figura 5 – Curva de análise térmica diferencial da liga V4Al.

Figura 6 – Curva de análise térmica diferencial da liga V4Ti.

Figura 7 – Curva de análise térmica diferencial da liga V12.

Figura 8 – Curva de análise térmica diferencial da liga V12Al.

Figura 9 – Curva de análise térmica diferencial da liga V12Ti.

– APÊNDICE 4 –

**EXEMPLO DE CÁLCULO DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA
DE VC NO EUTÉTICO γ + VC**

Base de cálculo: 100g da liga V4

$$(1) \rho_{VC} = \frac{m_{VC}}{V_{VC}}, \rho_{Fe3C} = \frac{m_{Fe3C}}{V_{Fe3C}} \text{ e } \rho_{\gamma} = \frac{m_{\gamma}}{V_{\gamma}} \Rightarrow V_{VC} = \frac{m_{VC}}{\rho_{VC}}, V_{Fe3C} = \frac{m_{Fe3C}}{\rho_{Fe3C}} \text{ e } V_{\gamma} = \frac{m_{\gamma}}{\rho_{\gamma}}$$

(2) Numa liga contendo 4,6% V e 3%C, admitindo-se que todo o vanádio combina-se para precipitar VC, têm-se:

⇒ x = 1,1 g de carbono precipitam-se na forma de VC, ou seja, a austenita forma-se saturada em carbono (1,9%C). Portanto, a densidade da austenita é:

$$\rho_{\gamma} = \frac{1}{0,1212 + 0,0033 \%C} \quad [\text{Ref. 69}] \Rightarrow \rho_{\gamma} = \frac{1}{0,1212 + 0,0033*1,9} = 7,84 \text{ g/cm}^3$$

(3) Considerando $\rho_{\gamma} = 7,84 \text{ g/cm}^3$ e os dados da tabela 11, a fração volumétrica de equilíbrio de austenita primária é:

$$\%vol\gamma_{primária} = \frac{V_{\gamma_{primária}}}{V_{total}} \Rightarrow \%vol\gamma_{primária} = \frac{\left(\frac{15,3}{7,84}\right)}{\left(\frac{15,3 + 68,8 + 4,3}{7,84} + \frac{4,8}{5,48} + \frac{6,7}{7,7}\right)} * 100 \Rightarrow$$

$$\%vol\gamma_{primária} = 15\%$$

(4) Considerando $\rho_{Fe_3C} = 7,7 \text{ g/cm}^3$ [Ref. X] e os dados da tabela 11, a fração de equilíbrio de Fe_3C no eutético γ / Fe_3C é igual a:

$$\%vol_{Fe_3C} = \frac{V_{Fe_3C}}{V_{eutéticoFe_3C}} * 100 \Rightarrow \%vol_{Fe_3C} = \frac{6,7}{6,7 + 4,3} * 100 \Rightarrow \%vol_{Fe_3C} = 61\%$$

(5) Considerando que o eutético γ / Fe_3C com morfologia ledeburítica apresenta fração volumétrica de fase facetada igual à dada pelo equilíbrio, a fração volumétrica real de eutético γ / Fe_3C é:

$$\begin{aligned} \%vol_{eutético\gamma/Fe_3C} &= \%vol_{Fe_3C} + \%vol_{\lambda} \Rightarrow \%vol_{eutético\gamma/Fe_3C} = 18,9 + (0,39 * 18,9) \Rightarrow \\ \%vol_{eutético\gamma/Fe_3C} &= 26,3 \end{aligned}$$

(6) A fração volumétrica de eutético γ / VC é:

$$\begin{aligned} \%vol_{eutético\gamma/VC} &= 100 - \%vol_{\gamma_{primária}} - \%vol_{eutético\gamma/Fe_3C} \Rightarrow \\ \%vol_{eutético\gamma/VC} &= 100 - 15 - 26,3 \Rightarrow \%vol_{eutético\gamma/VC} = 58,7\% \end{aligned}$$

(7) Então, a fração volumétrica de VC no eutético γ / VC é:

$$\%vol_{VC} = \frac{V_{VC}}{V_{eutéticoVC}} * 100 \Rightarrow \%vol_{VC} = \frac{9,3}{58,7} * 100 \Rightarrow \%vol_{VC} = 15,8\%$$

A Tabela a seguir apresenta os dados de cada uma das ligas utilizadas neste trabalho.

	LIGA	V4	V4'	V4S	V4ON	V4Al	V4Ti
Composição Química	%V	4,6	4,5	4,4	4,5	3,6	3,8
	%C	3,0	2,7	2,7	2,4	2,6	2,4
Densidade Calculada para a Austenita	%C _{VC}	1,1	1,1	1,0	1,1	0,8	0,9
	%C _γ	1,9	1,6	1,7	1,3	1,8	1,5
	ρ _γ (g/cm ³)	7,84	7,90	7,89	7,96	7,87	7,93
Frações de Equilíbrio Calculadas (Thermocalc®)	%γ _{primária}	15,3	26,3	25,4	28,2	27,9	27,6
	%VC _{eutético}	4,8	4,7	4,7	4,6	4,8	4,5
	%γ _{eutético-VC}	68,8	66,6	65,6	67,2	63,6	67,9
	%Fe ₃ C	6,7	1,8	4,3	0,0	4,0	0,0
	%γ _{eutético-Fe₃C}	4,3	0,6	0,0	0,0	1,1	0,0
Frações Medidas	%Vol Fe ₃ C	18,9	11,8	7,4	0,0	0,0	0,0
	%Vol VC	9,3	10,2	10,7	7,9	5,9	5,9
Frações Calculadas	%Vol γ _{primária}	15,0	25,8	24,9	27,6	26,9	27,1
	%Vol eut γ/Fe ₃ C	26,3	16,4	10,3	0,0	0,0	0,0
	%Vol eut γ/VC	58,7	57,8	64,9	72,4	73,1	72,9
	%Vol VC eut γ/VC	15,8	17,6	16,5	10,9	8,1	8,1

– APÊNDICE 5 –

ENSAIOS PARA VALIDAÇÃO DO MECANISMO PROPOSTO DE ALTERAÇÃO DE MORFOLOGIA DO EUTÉTICO AUSTENITA / VC

Este trabalho propõe que as partículas de alumina e de carbonitretos de titânio são agentes nucleantes e, portanto, alteram a morfologia do eutético austenita / VC.

Poderia ser aventada a hipótese de que as adições de alumínio e de titânio poderiam, elas próprias, provocarem alterações de propriedades do líquido durante a solidificação. Nessa hipótese seriam as simples adições de alumínio e de titânio os agentes de modificação da morfologia do eutético, ao invés das partículas precipitadas de óxido e/ou carbonitreto destas adições.

Dessa forma, para validar o mecanismo proposto, foram feitos ensaios específicos para isolar o efeito dos próprios elementos, alumínio e titânio, dissolvidos na liga como formadores de núcleos para o carboneto VC. Para tanto, foram elaboradas ligas hipoeutéticas em forno a vácuo, com adição de alumínio e titânio.

Estes experimentos foram realizados em forno de indução sob vácuo para garantir teores mínimos de elementos como O, N e S. Foi utilizado forno de indução (20kW, 10kHz) revestido com refratário a base de MgO. O emprego do refratário a base de MgO visou evitar contaminação do banho por alumínio (refratários a base de alumina) ou silício (refratários a base de sílica). O controle de temperatura do metal líquido foi realizado por termopar tipo B imerso no banho, protegido por uma cápsula de Metamic®. O molde cerâmico foi pré-aquecido a 1.000°C por uma bobina de indução associada a um suscepter de grafite com controle automático de temperatura.

As ligas foram vazadas a 1630±10°C em moldes cerâmicos cilíndricos, com 40 mm diâmetro e 200 mm de comprimento (lingotes resultantes com cerca de 2,5 kg), pré-aquecidos e apoiados sobre base de cobre refrigerada, de forma que a velocidade de resfriamento do fundido variava em função da distância em relação à base. Foram retirados corpos-de-prova a 10 mm (velocidade de resfriamento de 8°C/s – média entre 1630°C e 1100°C) e a 100

mm (velocidade de resfriamento de 0,7°C/s – média entre 1630°C e 1100°C) de distância da superfície refrigerada para caracterização da microestrutura, para realização de ensaio de análise térmica diferencial e para análise química.

Devido ao elevado teor de carbono (3% nominal) das ligas e por se trabalhar sob vácuo, o seguinte procedimento de fusão foi adotado com o objetivo de diminuir perdas de carbono por meio da reação $C + O = CO$:

- i) Aquecimento da carga até a início de fusão sob vácuo de 0,05 Pa;
- ii) Injeção de argônio ultra-puro até pressão de 20 a 30 Pa após início da fusão;
- iii) Manutenção da atmosfera de argônio ultra-puro até o final da corrida.

A composição química final destas ligas de validação, denominadas V4Al' e V4Ti', está apresentada na Tabela A5.1, comparada com as ligas V4, V4Al e V4Ti.

Tabela A5.1: Análise de composição química da liga de referência V4, comparada com as ligas de estudo V4Al e V4Ti (com elementos residuais), e comparada com as ligas de validação V4Al' e V4Ti' (sem elementos residuais).

Liga	%C	%V	%Ti	% Al	ppm O	ppm N
V4	3,0	4,6	<0,01	<0,01	10	7
V4Al	2,6	3,6	-	0,13	65	229
V4Al'	3,0	5,6	-	0,13	16	22
V4Ti	2,4	3,8	0,17	-	64	211
V4Ti'	3,1	5,9	0,17	-	22	49

A Tabela A5.1 mostra que o rendimento de carbono é maior nas ligas isentas de elementos residuais (2,4-2,6%C nas ligas com elementos residuais e 3,0-3,1%C nas ligas sem estes elementos). Da mesma forma, o vanádio também apresenta rendimento maior elaborado sob vácuo (3,6-3,8%V nas ligas com elementos residuais e 4,6-5,9%V nas ligas sem estes elementos). Estas variações, entretanto, não interferem no resultado que se pretende demonstrar, qual seja o de que a presença de alumínio ou de titânio, na ausência de elementos residuais (O, N), não proporciona alteração da morfologia do eutético austenita / VC.

A liga V4Al' apresenta teor de alumínio compatível com a liga V4Al e teor de elementos residuais (O, N) compatíveis com a liga V4. Dessa forma, é razoável admitir que o teor de alumina nessa liga seja mais próximo da liga V4 do que o da liga V4Al. A liga V4Ti' apresenta teor de titânio compatível com a liga V4Ti e teor de elementos residuais (O, N) compatíveis com a liga V4. Dessa forma, é razoável admitir que o teor de carbonitreto nessa liga seja mais próximo da liga V4 do que o da liga V4Ti.

Alumínio

A figura A5.1 mostra a distribuição de carbonetos eutéticos das ligas V4 hipoeutéticas fundidas a vácuo sem (V4) e com adição de alumínio (V4Al').

Figura A5.1 – Efeito da adição de alumínio na microestrutura de liga hipoeutética do sistema Fe-C-V (V4) fundida a vácuo, mostrando a distribuição de carbonetos eutéticos. **(A)** 8°C/s e **(B)** 0,7°C/s. Ataque: Eletrolítico. MO.

A figura A5.1 mostra que adição de alumínio (V4Al') não alterou a morfologia regular-complexa do eutético VC observada na liga de referência (V4). Parece haver maior fração volumétrica de carbonetos VC na liga V4

fundida a vácuo com adição de alumínio. Este resultado é atribuído ao maior teor de vanádio observado nesta liga (5,6%V contra 4,6%V na liga de referência).

A figura A5.2 compara aspectos da microestrutura de ligas hipoeutéticas com adição de alumínio sob vácuo (V4Al') e ao ar (V4Al), comparadas com a mesma liga hipoeutética elaborada sob vácuo e sem adição de alumínio (liga de referência V4).

Figura A5.2 – Efeito na morfologia dos carbonetos eutéticos VC da presença de elementos residuais (O, N) e de alumínio em ligas hipoeutéticas do sistema Fe-C-V: **V4** elaborada sob vácuo sem adição de Al (liga de referência); **V4Al'** elaborada sob vácuo com adição de alumínio (liga de validação) e **V4Al** elaborada ao ar com adição de alumínio. Ataque: Eletrolítico. MO.

A figura A5.2 mostra que a microestrutura da liga com adição de alumínio sob vácuo (V4Al') é semelhante à microestrutura da liga de referência V4, com carbonetos eutéticos VC com morfologia de pétala ramificada, ao contrário do observado quando da adição de alumínio ao ar (V4Al), que promove alteração na morfologia do carboneto VC.

Demonstra-se, portanto, que a adição de alumínio na ausência de oxigênio não promove alteração de morfologia do eutético austenita / VC e, dessa forma, se valida o modelo proposto para a atuação da alumina como agente nucleante e, portanto, como agente da alteração da morfologia do eutético austenita / VC.

Titânio

A figura A5.3 mostra a distribuição de carbonetos eutéticos das ligas V4 hipoeutéticas fundidas a vácuo sem (V4) e com adição de titânio (V4Ti').

Figura A5.3 – Efeito da adição de titânio na microestrutura de liga hipoeutética do sistema Fe-C-V (V4) fundida a vácuo, mostrando a distribuição de carbonetos eutéticos. **(A)** 8°C/s e **(B)** 0,7°C/s. Ataque: Eletrolítico. MO.

A figura A5.3 mostra que adição de titânio não promoveu mudanças na morfologia do eutético VC. Entretanto, houve formação de carbonetos VC primários nos centros das células eutéticas. O caráter hipoeutético da liga foi alterado para hipereutético.

A figura A5.4 compara aspectos da microestrutura de ligas com adição de titânio sob vácuo (V4Ti') e ao ar (V4Ti), comparadas com a mesma liga hipoeutética elaborada sob vácuo e sem adição de titânio (liga de referência V4).

Figura A5.4 – Efeito na morfologia dos carbonetos eutéticos VC da presença de elementos residuais (O, N) e de titânio em ligas hipoeutéticas do sistema Fe-C-V: **V4** elaborada sob vácuo sem adição de Ti (liga de referência); **V4Ti'** elaborada sob vácuo com adição de titânio (liga de validação) e **V4Ti** elaborada ao ar com adição de titânio. Ataque: Eletrolítico. MO.

A figura A5.4 mostra que a microestrutura da liga V4Ti' (elaborada sob vácuo com adição de titânio) é semelhante à microestrutura da liga V4 (elaborada sob vácuo sem adição de titânio), com carbonetos eutéticos VC com morfologia de pétala ramificada. Ao contrário, a adição de titânio à liga V4 elaborada ao ar promove uma alteração significativa na morfologia do carboneto eutético VC. A adição de titânio ao banho metálico induz a formação de carbonitreto de titânio devido ao teor de nitrogênio em solução, proveniente do processo de elaboração da liga. Esses carbonitreto alteraram a morfologia do carboneto VC.

Demonstra-se, portanto, que a adição de titânio na ausência de oxigênio e nitrogênio não promove alteração de morfologia do eutético austenita / VC e, dessa forma, se valida o modelo proposto para a atuação dos carbonitreto de titânio como agentes nucleantes e, portanto, como agentes da alteração da morfologia do eutético austenita / VC.