

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO SÔBRE AMOS- TRAGEM E ANÁLISE DO CARBONO NOS FERROS GRAFITADOS ⁽¹⁾

J. DIAS FERREIRA ⁽²⁾

RESUMO

O A. aponta problemas comumente observados em amostragem e análise do gusa e diversas espécies de ferro fundido, o que causa erros no contrôle e produção de peças com composições rígidas.

Mostra variados aspectos de heterogeneidade que ocorrem nos ferros grafitados. Recomenda um processo simples e direto para pesagem da amostra a ser analisada, de modo a proporcionar homogeneidade ponderal ao todo coletado.

O sistema proposto é uma variante da norma da ASTM. Permite, contudo, economia de tempo e material, sem afetar a precisão analítica; o erro máximo para carbono total ou grafitico é normalmente inferior a $0,02 \times C\%$. Consequentemente, o carbono combinado obtido por diferença, é bastante significativo, dispensando sua determinação direta.

1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

É sabido que as modernas especificações para peças fundidas são cada vez mais rígidas quanto à composição; o carbono é requerido dentro de faixas apertadas, tanto no estado livre, como no combinado. A título de ilustração, a tabela 1 mostra extratos de especificações russas para peças fundidas, nas quais os limites de carbono são muito estreitos. Doutro lado, é conhecido que a determinação exata, e com reprodutibilidade, do carbono nos ferros grafitados é sempre problemática, devido à quantidade de grafita que se libera da amostra furada. Pelo método atual de broqueamento, sem nenhuma preparação especial, os teores de carbono resultam variáveis e discordantes.

O Departamento de Pesquisas da Companhia Siderúrgica Nacional estabeleceu, recentemente, em seu programa de traba-

(1) Contribuição Técnica n.º 420. Discutida na Comissão «C» do XV Congresso Anual da ABM; São Paulo, julho de 1960.

(2) Membro da ABM; Analista do Departamento de Pesquisas da Usina de Volta Redonda da CSN; Volta Redonda, RJ.

TABELA 1 — Especificação russa para peças de ferro fundido de elevada resistência, segundo o «Manual do Construtor de Máquinas»; Moscou, 1947

CARACTERÍSTICAS PRINCIPAIS	EMPREGO	ESPESSURA EM mm.	DUREZA BRINELL - Kg/mm ² .	COMPOSIÇÃO TÍPICA, %										
				Ct	Co	Si *	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	
<u>PROPRIEDADES GERAIS</u>	<u>PARTES GERAIS DE MÁQUINAS</u>													
Alta tenacidade, resistência ao desgaste, com boa usinabilidade	Partes de máquinas, como pistões, polias, corpos, engrenagens	7-30	170-190	max.3,5	0,7-0,85	max.1,2	0,7-0,9	0,2-0,3	max.0,1	-	-	-	-	
		20-60	180-220	2,7-3,0	0,6-0,8	" 2,0	0,7-0,9	max.0,2	" 0,1	-	-	-	-	
		20-60	180-220	3,2-3,4	0,6-0,8	1,5-1,8	0,8-1,0	" 0,2	" 0,1	-	-	-	-	
		20-100	200-240	2,6-2,9	0,6-0,8	max.2,0	1,2-1,5	" 0,2	" 0,1	-	-	-	-	
<u>PROPRIEDADES ADICIONAIS</u>	<u>PEÇAS FUNDIDAS COMPACTAS CONTRA CRESCIMENTO</u>													
Resistência contra crescimento e elevada compactibilidade	Blocos para tratores, ônibus e automóveis	9-25	180-228	3,3-3,5	0,6-0,8	1,8-2,1	0,6-0,8	max.0,2	max.0,12	-	-	-	-	
		9-25	180-230	3,3-3,5	0,6-0,7	2,1-2,3	0,6-0,7	" 0,2	" 0,12	max.0,2	max.0,3	-	(max.0,75)	
		6-60	190-240	3,0-3,4	0,5-0,9	2,2-2,5	0,5-0,9	" 0,2	" 0,1	-	0,2-0,4	-	-	
	Pistões para locomotivas, máquinas a vapor, cabeçote para blocos motores	20-60	180-210	2,9-3,1	0,6-0,7	1,2-1,3	0,8-1,0	max.0,2	max.0,1	-	-	-	-	
		20-60	220-240	2,8-3,1	0,6-0,8	0,9-1,0	0,6-0,8	" 0,2	" 0,12	0,75-1,25	-	-	-	
		50-100	230-240	2,9-3,1	0,6-0,8	1,4-1,6	0,8-1,0	" 0,2	" 0,12	1,25-1,5	max.0,5	max.0,4	-	
		Corpos de máquinas, para usinagem	20-100	190-229	2,7-3,2	0,6-0,7	1,1-1,8	0,6-1,2	0,35	max.0,12	-	-	-	-
15-35	190-210		3,0-3,4	0,6-0,8	1,7-1,9	0,6-0,9	0,2-0,3	" 0,12	0,75-1,25	max.0,35	-	-		
<u>DUTILIDADE</u>	Anéis de segmento	3-6	95-105	3,6-3,7	0,6-0,8	2,7-3,0	0,5-0,7	0,5-0,6	0,06-0,09	(max.0,3)	(max.0,3)	-	(0,2Ti;0,1V)	
		10-15	200-220	3,0-3,3	0,6-0,9	1,6-2,0	0,8-1,0	0,3-0,5	max.0,1	(max.0,4)	(max.0,6)	-	-	
<u>RESISTÊNCIA AO CALOR</u>	<u>RESISTÊNCIA AO CALOR E CORROÇÃO</u>													
	Cadinhos para fusão de não-ferros, coquilhas, etc.	20-50	200-240	3,0-3,4	0,6-0,9	0,9-1,4	0,6-0,8	max.0,2	max.0,1	1,25-2,0	0,4-0,8	-	-	

lho, uma série de estudos intimamente ligados à composição e estrutura de certas espécies de ferros grafitados, onde as determinações de carbono livre e combinado eram requeridas com o máximo de precisão, para coordenar tais investigações.

Para tanto, surgiu a necessidade de se examinar acuradamente vários detalhes de amostragens e análise, de modo a compor normas para solucionar dois pontos essenciais: primeiro, estabelecer um processo representativo para coleta e tomada da amostra; segundo, escolher os métodos mais práticos e recomendáveis para as determinações analíticas.

Na continuidade deste trabalho, discute-se demoradamente os aspectos mais importantes dos problemas de heterogeneidade que ocorrem nas diversas espécies de ferros grafitados, com observações à luz da literatura consultada e dos conhecimentos experimentais adquiridos, para mostrar, finalmente, como foi estabelecido um meio prático para tomada de amostras idênticamente representativas, de modo a proporcionar resultados mais exatos e concordantes.

Com respeito aos métodos analíticos, um levantamento minucioso veio revelar que o de combustão direta é, talvez, o único que se manteve através o tempo e continua satisfazendo as exigências da metalurgia moderna, não só pelo aprimoramento constante dos seus pormenores, mas, essencialmente, pela precisão e singeleza de princípios. Uma qualidade notável do conjunto é permitir a dosagem, dentro de limites toleráveis de erro, das duas formas essenciais de carbono contidas no ferro, ou seja, a do carbono livre e a do combinado. Como é de praxe, determina-se o carbono total sobre uma amostra e de outra pesagem é isolada a grafita, que é queimada nas mesmas condições. Por diferença, obtém-se o carbono combinado. Então, se as duas amostras empregadas são idênticamente representativas, os valores obtidos serão inteiramente reprodutíveis.

Sendo possível resolver o problema analítico dessa forma, torna-se desnecessário recorrer ao velho e discutido processo colorimétrico de Eggertz, hoje em dia quase obsoleto, ou mesmo ao recente método de Krapp e Thitko⁶, também para carbono combinado, no qual êle é transformado em hidrocarboneto com ácido sulfúrico diluído e oxidado a CO₂ em atmosfera de oxigênio, sobre o efeito catalítico de um fio de platina, donde o bióxido de carbono é medido volumetricamente. Apesar das afirmações atestadas pelos autores, — não se discorda, — de que o método é rápido e preciso, exige-se, naturalmente, o acréscimo da montagem dispendiosa de outra linha de equipamento, bem como a adoção de diferentes normas de trabalho.

2. HETEROGENEIDADE DOS FERROS GRAFITADOS

A temperatura, na qual o ferro puro solidifica, é abaixada pelas impurezas e elementos adicionados intencionalmente na elaboração. No vazamento do produto, a solução sólida que separa primeiramente sobre as paredes frias do molde ou lingoteira é parcialmente libertada dos elementos que causam o abaixamento do ponto de fusão, mais que no centro, onde o metal esfria mais vagarosamente. A porção central da peça, portanto, pode conter consideravelmente mais daqueles elementos (principalmente C, Mn, P e S) que a outra porção. Em conseqüência, uma amostra de qualquer dessas partes distintas, não é capaz de mostrar a composição média do todo. Por outro lado, é importantíssimo considerar que as quantidades de carbono livre e combinado podem variar notavelmente em várias áreas da mesma peça, devido ao tamanho da secção transversal, velocidade de resfriamento e composição química.

Lundell ⁷, em experiências realizadas com seus colaboradores, ilustra a segregação do ferro fundido com dados bem interessantes. Para mostrar a diferença entre a composição da camada superficial e a da sub-superfície, em placas de ferro fundido, fêz vaziar duas amostras diferentes, as quais mediam 18" × 20" × 3/16", fundidas horizontalmente sobre areia verde. As operações de amostragem foram feitas após uma limpeza rigorosa, de modo a libertar as superfícies de qualquer areia e óxidos, cujos resultados obtidos são demonstrados na tabela 2.

TABELA 2

Diferença entre a composição da camada superficial e a de sub-superfície, segundo Lundell ⁷

AMOS-TRA	CAMADA	Ct %	Cg %	Cc %	Mn %	P %	S %	SI %	N %
1	Externa 0,003 Pol.	2,71	2,26	0,45	0,61	0,435	0,044	2,42	0,0033
	Interna, 0,023 a 0,033 Pol. da superfície	3,54	3,20	0,34	0,73	0,500	0,037	2,63	< 0,0005
2	Externa 0,003 Pol.	2,84	2,42	0,42	0,45	0,605	0,031	2,33	0,0015
	Interna, 0,023 a 0,033 Pol. da superfície	3,31	3,04	0,27	0,61	0,835	0,022	2,46	< 0,0005

Com vistas a uma orientação mais científica, o carbono no ferro fundido pode existir nas seguintes formas, como diz Pigott⁸:

- a) "KISH": A grafita formada na decomposição da faixa superior (temperatura maior que 1.135°C) em ligas hipereutéticas, isto é, aquelas contendo mais que 4,3% C.
- b) GRAFITA: Formada na solidificação da faixa inferior da decomposição do eutético ferro-carbono, que contém 4,3% C e tem um ponto de fusão de 1.135°C.
- c) CARBONETOS: O carbono em combinação química com o ferro ou outro elemento da liga (por exemplo: Fe_3C , Cr_4C , Mn_3C).
- d) CARBONO DE RECOZIMENTO: Um produto da decomposição da cementita (Fe_3C). Uma forma amorfa da grafita, da qual é indistinguível quimicamente. É obtido pelo aquecimento prolongado dos aços de alto carbono ou de ferro fundido branco.
- e) CARBONO DE TÊMPERA: Uma forma de carbono obtida pelo coquilhamento, principalmente de aços, a temperaturas acima de 695°C.
- f) CARBONO DISSOLVIDO: O que está em solução sólida.
- g) GASES: Óxidos e hidrocarbonetos.

Entretanto, raramente é requerido determinar o conteúdo de cada variedade de carbono, "Kish", grafita e carbono de recozimento, — que constitui o grupo do carbono livre, — não são distinguíveis pelos meios químicos. O grupo do carbono combinado, — compreendendo as formas de carbonetos e o carbono de têmpera, — é legitimamente tratado pelo analista como um só tipo, embora o carbono de têmpera possa ser determinado por tratamento dos hidrocarbonetos gasosos que se desenvolvem pela dissolução nos ácidos clorídrico ou sulfúrico, a frio.

Nestas condições, tem-se o grupo do carbono livre ou grafita (C), que é um material negro, fino, mole e friável, conseqüentemente, de pouca resistência. O outro é o do carbono combinado ou carboneto de ferro (Fe_3C), no qual o carbono está ligado quimicamente ao ferro para formar um material muito duro. O primeiro é comum em gusa, ferro fundido cinzento, ferro fundido maleável e só raramente é encontrado nos aços. O segundo é predominante no ferro fundido branco e no aço, estando presente só em pequena extensão, no gusa ou no ferro fundido muito mole.

Dêsse modo, quando se fura um ferro contendo as duas formas de carbono, obtêm-se partículas de tamanho, dureza e densidade diferentes, onde a grafita se concentra na porção mais fina para constituir, portanto, uma amostra inteiramente heterogênea.

Desde que o tamanho das partículas de segregação tomam lugar com respeito ao carbono, o problema de assegurar uma amostra representativa é um fator importantíssimo. A microestrutura do metal representa uma parte notável na determinação da quantidade de segregação do carbono grafítico, que pode ser aguardada na preparação da amostra.

Sobers⁹, para demonstrar a questão, vazou de uma mesma corrida contendo 3,74% C, dois corpos de prova de tamanho e modo diferentes, tendo furado aproximadamente 100 g de amostra em cada espécie com uma broca de 1/4", à mesma velocidade. O espécime A media 4" × 1 1/2" × 1 1/2" e pesava pouco mais de 1 quilo. Foi vazado sôbre um molde aberto de areia para produzir uma matriz de perlita fina contendo grafita pequena, próximo à área do tópo, que foi exposta para resfriamento ao ar e em cuja zona foi feito o bronqueamento. O espécime B media 8" × 4" × 4" e pesava cêrca de 13 quilos. Foi vazado sôbre molde de areia e deixado esfriar durante a noite, antes de desmoldá-lo, sendo furado longitudinalmente até o centro, após abandonar a primeira pOLEDada furada.

Essas amostras foram passadas sôbre um conjunto de peneiras e as frações separadas foram analisadas, revelando o grau de segregação com respeito aos carbonos total e grafítico, cujos resultados são reproduzidos na tabela 3.

TABELA 3

Grau de segregação com respeito ao Ct e ao C grafítico; ver referência 9

FRAÇÕES SEPARADAS		ESPÉCIME A	ESPÉCIME B
SÔBRE	20 MESH	3.74 % Ct	3.56 % Ct
"	40 "	3.70 % "	3.41 % "
"	80 "	3.63 % "	3.39 % "
"	300 "	3.44 % "	3.39 % "
ATRAVÉS	300 "	4.06 % "	9.30 % "
CARBONO GRAFÍTICO - ATRAVÉS 300 MESH		3.50 %	8.90 %

Como pode ser visto na figura 1, existe uma diferença marcante quanto ao tamanho da grafita e finura da perlita, nos dois espécimes. Conclui-se que, quanto maiores são os flocos de grafita sôbre uma matriz perlítica grosseira, maior será sua tendência em separar-se como pó fino junto às aparas, muito mais que quando broqueando um espécime constituído de grafita pequena e perlita fina. Em face a essas observações, portanto, acentua-se a necessidade de tomar precauções apropriadas no sentido de coletar tôdas as aparas, — tanto as partículas finas, como as grossas.

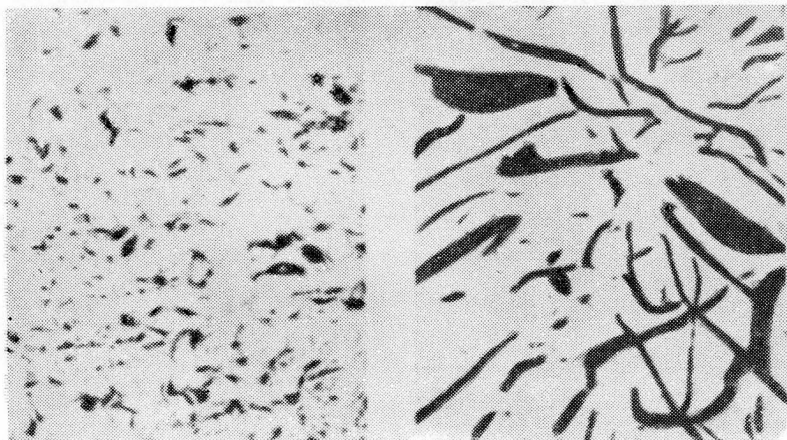


Fig. 1 — Micrografias de um mesmo ferro fundido. O espécime, à esquerda, sofreu resfriamento rápido; mostra pequena formação grafitica. O espécime, a direita, resfriado lentamente, mostra formação grafitica bem mais acentuada. Sem ataque; 100 \times .

Mas a complexidade da amostragem de ligas contendo carbono livre vai muito além. Os fatores de heterogeneidade não se prendem, exclusivamente, aos casos comuns de segregação e às variações de estrutura causadas pelo resfriamento primário da peça fundida. Ocorrem variações alarmantes por zonas, em peças que trabalham a quente, onde um exemplo é dado, tendo em conta que o laboratório constantemente se depara com casos similares.

Krywyckj e Haydt¹⁰, discutem as variações de temperatura que sofre uma lingoteira em seu trabalho e descrevem os aspectos físico-químicos do choque térmico no lingotamento. Pelas bruscas elevações e caídas de temperatura e tendo em

conta a desigualdade de aquecimento entre as paredes internas (maior aquecimento) e externas (menor aquecimento) concebe-se mesmo sem microscópio ou química analítica, as inúmeras variações de composição e estruturas de zonas, com respeito às formas do carbono. Por outro lado, revelam o quimismo que ocorre entre os gases quentes (cêrca de 900°C) que ficam no espaço entre as paredes da lingoteira e o lingote; os gases aquecidos penetram nas trincas e nos veios de grafita, descarbonetando e oxidando a sub-superfície interna. Então, o uso prolongado da lingoteira ocasiona um empobrecimento gradativo da grafita nos veios penetrados, os quais vão se enchendo de óxidos do tipo Fe_3O_4 .

Os mesmos autores descrevem e ilustram as distintas variações por zonas, em composição e estrutura, de uma lingoteira com 60 lingotamentos. A estrutura sub-superficial interna mostra uma matriz completamente ferrítica, com restos de grafita e óxidos. A uma profundidade de 12 mm, a estrutura torna-se perlítica, com veios de ferrita e lamelas de grafita bem oxidadas. No centro e na sub-superfície externa, a estrutura é novamente ferrítica, com lamelas de grafita inatacadas. Mostra ainda que o carbono difundiu-se pela superfície interna da lingoteira devido à intensa queima ali ocorrida.

De fato, em centenas de determinações químicas efetuadas no Laboratório de Pesquisa Química da CSN, os valores numéricos obtidos vieram, um-a-um, mostrar praticamente, as enormes variações de composição que ocorrem nesses casos. O bom senso formula diante disso uma série de indagações e dúvidas quanto à amostragem.

TABELA 4

Variações de composição por zonas, da mesma lingoteira; ver referência 10

F U R O S	Ct %	Cg %	Cc %	Mn %	P %	S %	Si %	
↑ Externa - Superfície - Interna ↓	1	3.18	3.11	0.07	0.70	0.184	0.031	1.77
	2	3.35	3.24	0.11	0.70	0.197	0.028	1.78
	3	3.31	3.18	0.13	0.72	0.200	0.030	1.78
	4	3.30	3.13	0.17	0.72	0.190	0.031	1.78
	5	3.20	2.94	0.26	0.70	0.187	0.030	1.79
	6	3.17	2.88	0.29	0.70	0.181	0.029	1.79
	7	3.11	2.72	0.39	0.70	0.186	0.031	1.79
	8	3.63	2.65	0.98	0.70	0.193	0.032	1.78
	9	3.86	3.82	1.04	0.54	0.180	0.031	1.80
	10	0.95	0.75	0.20	0.54	0.196	0.034	1.79

Como reforço às claras exposições daqueles autores, a tabela 4 mostra as variações de composição por zonas, aliás, da mesma lingoteira citada. Numa das paredes, cortou-se um pedaço de modo a dar a superfície externa de um lado e a interna de outro. Nesse sentido, o corpo de prova foi marcado em 10 pontos espaçados, aproximadamente, de 1 cm um do outro, de modo a distribuir a secção transversal em 10 zonas. As amostras foram retiradas em tais pontos, com broca de $\frac{1}{2}$ " , cada furo tendo fornecido cêrca de 100 g de aparas, as quais foram peneiradas e as frações analisadas individualmente, cujos resultados finais foram obtidos por média ponderada.

Podem ser claramente notadas as mudanças de composição por zonas, às vêzes tão distintas, com o carbono oscilando em conteúdo e formas. Existem fatores atuando sôbre outros, podendo-se observar segregação, efeitos de resfriamento, difusão e queima. As micro-estruturas são as mais variadas, como já foi dito, quanto à forma e distribuição da grafita, desde as bem distribuídas lamelas no sentido da superfície externa, que vão se tornando mais incorporadas e esparsas no centro, até chegar finalmente, a ponto onde se notam apenas restos de grafita e óxidos, graças à descarbonetação e oxidação motivadas pelo contacto dos gases quentes, na sub-superfície interna, como disseram Krywickyj e Haydt.

Os exemplos citados parecem suficientes para demonstrar o quanto é complexa a amostragem dos ferros grafitados, os quais invariavelmente possuem uma micro-estrutura heterogênea e descontínua. Outrossim, pelos variados aspectos de segregação e heterogeneidade, tais problemas parecem requerer do metalurgista a necessidade obrigatória de sua informação quando requisita análises desses materiais: Se o amostrador deve furar um ponto (como representação apenas desse ponto) ou se deve furar tôda a secção transversal (como representação média da composição, nesse sentido).

3. CONSIDERAÇÕES CRÍTICAS SÔBRE MÉTODOS DE AMOSTRAGEM

Entre os vários processos comumente usados nos laboratórios siderúrgicos, salientam-se os seguintes:

- 1) Molda-se um corpo de prova em forma de lápis e cortam-se pedaços para constituir amostras.

- 2) Molda-se um corpo de prova em forma de cunha, em molde frio, ou derrama-se o metal sôbre uma placa metálica fria. A "orelha" ou rebarba do ferro branco é quebrada, peneirada e usada como amostra.
- 3) Faz-se granalha de metal fundido, "apagando" em ar ou água.
- 4) A amostra original é furada e uma porção indefinida de aparas é tomada, sem nenhuma atenção ao tamanho das partículas.
- 5) A amostra original é furada com o cuidado de se obter partículas tanto menor quanto possível. O todo é misturado, espalhado sôbre uma superfície lisa e limpa, e são tomadas pequenas porções das posições representativas, para constituir a amostra.
- 6) A amostra original é furada e as aparas são piladas em morteiro de aço especialmente endurecido, até que o todo passe através uma peneira de 100 ou 200 mesh. Depois de bem misturada, uma porção de aproximadamente 1 g é usada como amostra.
- 7) A amostra original é furada com uma pequena broca e o todo coletado é dividido em várias porções, tôdas elas sendo pesadas e queimadas, cujo valor médio calculado representa a porcentagem de carbono.
- 8) A amostra original é furada para obter-se bastante aparas, com o cuidado de evitar qualquer perda de partículas. O todo é passado por um jôgo de peneiras, as porções são analisadas individualmente para carbono e o resultado final é obtido por média ponderada.
- 9) A amostra original é cortada em peças sólidas e estas são usadas como amostra.

Os métodos 1, 2 e 3, bastante empregados, são assim mesmo aceitos com algumas reservas e usados apenas para contrôlo rápido, como análise preliminar, durante a elaboração de ligas destinadas à confecção de peças sujeitas a especificações rígidas e cujos resultados servem apenas como orientação nas correções a serem efetuadas pelo fundidor. As amostras resfriadas rapidamente, por um lado, evitam certos problemas de segregação e a perda de carbono livre no pó é minimizada. Mas carregam consigo o problema de se oxidarem superficialmente e êsses óxidos serem incorporados à amostra. Por outro lado, a quebra em pilão, manual ou mecânicamente (martetele a ar comprimido), tende sempre a provocar projeção de partículas, as quais podem ter diferentes composições. Em conseqüência, a amostra

final nunca será bastante representativa do todo amostrado e os resultados servirão apenas como elemento de controle; nunca como análise de referência. Qualquer dos três processos, também, só serve para carbono total, já que o resfriamento brusco do metal modifica sua composição estrutural.

Todos os processos enunciados de 4 a 8, têm, por princípio comum, a obtenção da amostra por meio de broqueamento. O termo "amostra original" serve para designar qualquer espécie recebida pelo amostrador: peça original ou pedaço, canal, lingote, barra, etc..

A composição granulométrica de uma amostra furada é muito variável e depende de uma série de fatores, como diâmetro e ângulo de afiação da broca, velocidade e esforço de trabalho, tipo micro-estrutural da matriz, etc..

Por outro lado, a composição química das porções granulométricas é igualmente variável. Como regra geral o material mais fino é o mais rico em carbono, seguido do material mais grosso, enquanto que o tamanho médio é o mais pobre. Isso é explicado pelo fato de que os ferros contendo carbono livre, ao serem furados, sofrem dois tipos distintos de trabalho mecânico: corte e abrasão. A grafita é mole e friável, tendo uma relação de dureza para com os outros constituintes da matriz metálica de, no mínimo, 1:100 e uma relação de densidade em torno de 1:3. Com isto, às partículas metálicas mais finas, associa-se uma grande quantidade de grafita desagregada pela abrasão do broqueamento, bem como a grafita deslocada na maioria das partículas intermediárias e em menor escala das grandes partículas, pela pressão exercida pela broca, algumas amassando e outras chegando a quebrar. Esta é a razão do enriquecimento de grafita na porção mais fina. As partículas mais grossas, cortadas, por terem uma superfície relativamente incorporada, perdem apenas parte da grafita contida na zona superficial do corte, razão pela qual, na maioria das vezes, a análise da fração incorporada tem a composição que mais se assemelha ao resultado final obtido pela média ponderada das frações. Finalmente, as partículas intermediárias são as mais pobres em carbono, porque, tendo elas uma superfície relativamente pequena e pela tendência natural de afundar durante o broqueamento, sofrem pressões e amassamentos que provocam o deslocamento da grafita dos seus veios que, como dissemos, vai enriquecer a fração mais fina da amostra.

Furando corpos de prova em condições idênticas, separando as frações peneiradas e analisando-as individualmente, encontra-se uma desproporcionalidade espantosa de composições, as quais, sem dúvida, estão inteiramente relacionadas à composição estrutural em face à quantidade de grafita, sua forma e distribuição na matriz.

TABELA 5

Composição granulométrica de 4 amostras de diferentes estruturas

IDENTIFICAÇÃO	PÊSO TOTAL DA AMOSTRA, g	PÊSO DAS FRAÇÕES, g			PORCENTAGEM RELATIVA		
		40 MESH	100 MESH	FINOS	40 MESH	100 MESH	FINOS
Fº Fundido 8.283/1	61.274	47.112	7.630	6.632	76,76	12,43	10,81
Fº Fundido 8.283/5	59.348	32.224	13.826	13.298	54,30	23,29	22,41
Fº Gusa Cinzento	63.363	35.579	18.320	9.464	56,15	28,91	14,94
Fº Fundido nodular	29.030	23.583	3.418	2.029	81,24	11,77	6,99

Para demonstrar essas desproporcionalidades, a tabela 5 indica a composição granulométrica de 4 amostras de diferentes estruturas, obtidas com broca de 1/2" nas mesmas condições de trabalho, cujas aparas coletadas foram passadas sobre peneiras de 40 e 100 mesh, munidas de um fundo para coletar os finos e o conjunto tendo sido tampado, para evitar qualquer perda.

TABELA 6

Valores de carbono total, grafítico e combinado em cada fração

IDENTIFICAÇÃO	ANÁLISE DAS FRAÇÕES									MÉDIA		
	40 MESH			100 MESH			FINOS			PONDERADA		
	Ct	Cg	Cc	Ct	Cg	Cc	Ct	Cg	Cc	Ct	Cg	Cc
Fº Fundido 8.283/1	1.84	1.47	0.35	1.34	1.28	0.05	15.61	15.12	0.40	3.24	2.92	0.32
Fº Fundido 8.283/5	1.29	1.33	0.16	1.00	0.83	0.17	8.92	8.46	0.46	2.93	2.73	0.20
Fº Gusa Cinzento	3.81	3.02	0.79	3.56	2.78	0.78	4.36	3.83	1.33	3.91	3.07	0.84
Fº Fundido nodular	2.44	2.02	0.42	1.86	1.38	0.48	12.19	11.00	1.19	3.05	2.57	0.48

A tabela 6 mostra os valores individuais de carbono total, grafítico e combinado (Cc obtido por diferença) encontrados em cada fração, bem como os valores reais computados por média ponderada. As figuras 2, 3, 4 e 5 mostram as quantidades, formas e distribuição de grafita nas amostras analisadas.



Fig. 2 — Ferro fundido 8.283/1; sub-superfície da lingoteira. Sem ataque; 100 ×.



Fig. 3 — Ferro fundido 8.283/5; centro da parede da mesma lingoteira. Sem ataque; 100 ×.

A tabela 7 mostra a análise normal de um ferro gusa, para revelar as variações de composição dos vários elementos com respeito às frações granulométricas. Fica evidenciado que o carbono grafítico é, sem dúvida, o grande elemento de segregação, pelas qualidades que tem de ser mole, friável e, conseqüentemente, de pouca resistência. Para os demais, as variações observadas são mais aparentes que reais, se consideradas do ponto de vista prático. Comparando os resultados analíticos das frações individuais aos valores obtidos por média ponderada, conclui-se



Fig. 4 — Ferro gusa cinzento. Sem ataque; 100 ×.

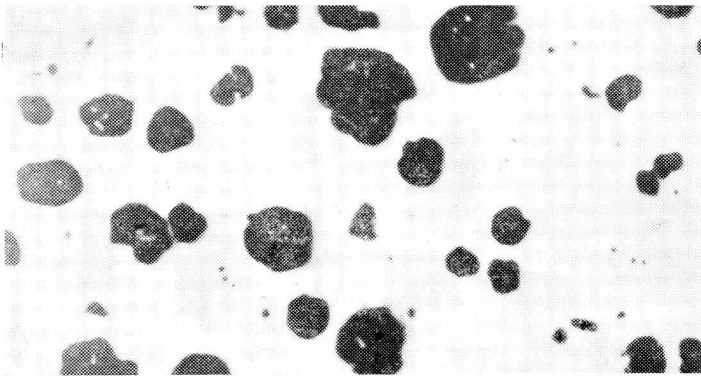


Fig. 5 — Ferro fundido nodular. Sem ataque; 100 ×.

que a amostra deverá sempre ser proporcionada para as determinações do carbono, enquanto que a fração mais grossa ou incorporada (40 mesh, no caso) mostra teores de Mn, P e Si bastante parecidos aos obtidos pela computação média, podendo ser usada diretamente para tais elementos, sem perigo de erros apreciáveis. Vê-se que as variações são mais aparentes que reais pelo simples fato de que os baixos valores obtidos na fração mais fina são devidos, essencialmente, à diluição da amostra pelo enriquecimento em grafita.

TABELA 7

Análise normal de um gusa; variações dos vários elementos nas frações granulométricas

ELEMENTOS	40 MESH (50,432 g)	100 MESH (16,088 g)	FINOS (6,000 g)	MÉDIA PONDERADA
Carbono total, %	3,66	3,33	10,72	4,17
Carbono grafítico, %	3,02	2,53	9,54	3,45
Carbono combinado, %	0,64	0,80	1,18	0,72
Silício, %	1,16	1,13	1,09	1,15
Fósforo, %	0,236	0,228	0,194	0,230
Enxôfre, %	0,031	0,030	0,031	0,031
Manganês, %	1,62	1,60	1,44	1,60

Se uma amostra, constituída de partículas moderadamente grandes e que diferem em tamanho, é agitada ou chocada, as mais finas tendem a assentar no fundo do recipiente que as contêm; podem resultar graves erros se as partículas diferem em composição e se a amostra é tomada sem mistura íntima. Por isso, tendo em conta a desproporcionalidade habitual de composição química e granulométrica das amostras furadas, torna-se explicável a irreprodutibilidade dos resultados obtidos quando aplicando o método n.º 4, ainda muito usado, no qual não se toma nenhuma precaução com respeito à tomada da amostra.

O método n.º 5, é um expediente que consiste em obter partículas tanto menores quanto possível, cujo coletado é misturado, espalhado e são tomadas pequenas porções das posições, ditas representativas, para constituir a amostra para análise. Mas os exemplos demonstrados de desproporcionalidade de composições, são bastantes para não nos deixar conceber êsse empirismo, em análises de precisão. Um mesmo analista, ao tomar “pequenas porções de posições representativas” para constituir uma segunda amostra, jamais tomará quantidades idênticas às que tomou para constituir a primeira. Esta é uma razão que, por si só, explica a irreprodutibilidade encontrada no método e que o torna também desaconselhável.

O método n.º 6, bastante empregado ainda, é uma tentativa que visa reduzir tôda a amostra coletada em partículas inferiores a um tamanho determinado, acreditando-se que a diferença de composição de partículas finas, que não diferem grandemente em tamanho, não é geralmente considerável. Em geral, as aparas são piladas em morteiro de aço endurecido, até que o todo passe através uma peneira de 100 ou 200 mesh e misturando-se bem a

amostra obtida. De acôrdo com o trabalho de Smith, Hardy e Gard, citado por Lundell ⁷, a magnitude da segregação pode ser considerada como inversamente proporcional ao grau de subdivisão e diretamente proporcional às diferenças de densidade das partículas em consideração. Os autores concluem que se misturas de materiais de diferentes densidades são pulverizadas e levadas à uniformidade pela passagem através uma peneira de 200 mesh, os componentes já não são capazes de segregar pelo choque ou vibrações devidas às condições de estocagem, já que não mais existem diferenças importantes de densidade.

Isto é correto dentro do ponto de vista teórico, mas considera-se tais conceitos de grande aplicabilidade apenas em amostragem de minerais. Se não fôssem certos fatores ocorrentes no campo prático, talvez êste método de amostragem chegasse a ser aceito como norma. Entretanto, quando quebrado ou pilando aparas de gusa ou ferro fundido, nota-se que uma quantidade razoável da amostra é projetada do pilão, perdendo-se partículas finas e grossas. Como se isso não bastasse, existe uma dificuldade acentuada em pulverizar aquelas partículas que se alisam e achatam, as quais terão que ser finalmente abandonadas ou misturadas à porção principal peneirada. De qualquer forma, deixa de existir amostra média.

O método n.º 7 nasceu entre tantas divergências como forma primária de representação homogênea. Criou-se a idéia de furar a amostra com uma pequena broca, coletando-se as aparas sôbre um papel de superfície lisa, as quais são inteiramente queimadas sem qualquer atenção especial para separar as partículas finas das grossas, após dividir o todo coletado em várias porções. Por exemplo, se a amostra revelar um pêso total de 7 gramas, tôda ela é queimada em três, cinco, ou mais porções; e a percentagem de carbono total é obtida pela divisão da soma de pesos de carbono encontrado, pelo pêso total da amostra, multiplicando-se finalmente por 100. Entre tantos autores que fazem recomendações de tal processo, lembramo-nos de Pigott ⁸, Lundell ⁷, Deas e Conradi ² e ainda, recentemente, Sato e Kanno ¹¹.

Lundell menciona que, ao efetuar "análises de arbitragem", o Bureau of Standards tem usado o seguinte processo para determinação do carbono total e grafita: O material é furado com uma broca pequena (aproximadamente 3/16" de diâmetro) até um profundidade aproximada de 1/8" e as aparas são abandonadas. A broca é então aprofundada cerca de 1/2" e tôda a aparas é agora coletada, pesada e queimada. Se a amostra é designada para representar a secção longitudinal, o material é atravessado (exceto o último 1/8") com a pequena broca, tôda

a apara é coletada e dividida em várias porções, tôdas elas sendo pesadas, queimadas e o carbono é calculado, onde o valor médio representa a percentagem de carbono total através a secção. Amostras para grafita são tomadas de modo similar. As aparas obtidas por furação de um buraco de $1/2''$ de profundidade, com uma broca de $3/16''$, fornecem uma amostra que pesa cerca de 1,5 g.

Em princípio, o processo parece muito interessante, principalmente porque, queimando tôda a amostra, deixam de existir os erros provenientes das desproporcionalidades devidas ao tamanho e composição das partículas. Entretanto, somos forçados a considerar alguns fatos que, infelizmente, tornam o método aceitável apenas em parte. Se todos os materiais levados a um laboratório para amostragem fôsem bastante homogêneos e se não houvessem variações tão alarmantes em zonas às vêzes tão vizinhas, como foi demonstrado anteriormente, é presumível que furos diversos nas várias áreas de uma secção apresentassem resultados de boa reprodutibilidade. Mas é sempre importante lembrar que os produtos fundidos (que geralmente revelem estruturas gráficas grosseiras) igualmente exibem um grau considerável de heterogeneidade, de tal modo que o resultado obtido é representativo somente do carbono contido no ponto em que a amostra foi tomada e não representa necessariamente a média da composição da peça fundida. Por estas razões é que não acreditamos em amostras pequenas, como representação média de um todo grande e heterogêneo.

O problema torna-se muito mais grave, em tal processo, quando se requer dosagens de carbono total e gráfico. Voltando os olhos à tabela A, vêm-se claramente expostas variações ocorridas em zonas espaçadas apenas por um centímetro. Dessa forma, a título de exemplo, suponha-se que a amostra para carbono total seja a representação do furo 8, que revelou 3,63%. Como seria necessário fazer nova amostra, para carbono gráfico, imagine-se que, ao fazer o novo broqueamento, êle coincidissem no furo 9, o qual revelou 3,82%. Ter-se-ia, então, um valor para carbono gráfico superior ao carbono total, o que naturalmente é inadmissível.

O que acabamos de dizer é válido como crítica ao processo n.º 9, que, ainda em princípio, parece muito interessante. A prática de tomar amostras sólidas (peças cortadas, ao invés de aparas), defendida por Westwood¹² e, posteriormente, por Deas³ e outros, foi desenvolvida pelo *British Cast Iron Research Association*, em 1949, para o exame de ferros fundidos contendo altos teores de carbono ou estruturas gráficas muito grosseiras,

tal como encontradas em lingotes moldados e cilindros. Pigott, como Westwood e Deas, chega mesmo a dizer que tal prática constitui, de fato, o método mais preciso para amostragem, especialmente quando trabalhando com ferro fundido inoculado.

Em alguns materiais, os flocos de grafita podem ser tão grandes como 0,2 polegada de comprimento, diz Westwood, de modo que se torna necessário usar amostras indubitavelmente maiores para precaver-se contra o efeito de heterogeneidade. Observou aquele autor que peças aproximadamente de $2'' \times \frac{1}{8}'' \times \frac{1}{8}''$ são satisfatórias neste propósito. Quando queimando amostras desse tamanho, várias dificuldades práticas são encontradas devido à grande quantidade de calor gerado. Tem-se visto que o meio mais satisfatório para vencer essas dificuldades, diz Westwood, é o de usar um tubo de combustão bastante largo, tendo um diâmetro interno de, aproximadamente, $1\frac{1}{2}''$ a $2''$.

Para obter-se a combustão completa da amostra, é indicado pré-aquecer, por cerca de 5 minutos no tubo de combustão a 1.100°C , antes da passagem do oxigênio sobre a amostra. Com esse tratamento e combustão por 20 minutos numa corrente rápida de O_2 (400 ml por minuto), a fusão da amostra é completa e todo o carbono é despreendido.

Deas, por sua vez, diz que para um corpo de prova de $2'' \times 1''$ corta uma secção transversal da barra, com cerca de $1/16''$ de espessura. Essa secção é cortada ao meio, uma delas é dividida em cinco partes, numeradas então de 1 a 5, a de n.º 1 sendo o extremo da barra e a de n.º 5 representando o centro. Determina-se o carbono total sobre essas peças, sendo que as de n.ºs 2 e 4 são usadas para determinação da grafita. Sempre que não dispomos de um corpo de prova, continua Deas, usamos pinos de $1/8''$ de diâmetro em peças que pesam cerca de 1 g e seja usando pinos ou barras as análises concordam razoavelmente.

Mas é o mesmo Westwood quem lembra os problemas de estrutura e heterogeneidade, como dissemos ao criticar o método n.º 7, atestando ainda que o resultado obtido por meio de peças sólidas é representativo somente do carbono contido no ponto em que a amostra foi tomada e não representa, conseqüentemente, a média da composição da peça fundida. Portanto, diz êle, na interpretação dos resultados obtidos, deve ser conhecida a posição na qual a amostra foi tomada.

Como se vê, o resultado em si pode ser altamente significativo, mas representará, sempre e apenas, o valor do ponto em

que a amostra foi retirada. Por outro lado, amostragem e condução analítica exigem equipamentos incomuns, fora da rotina, propriamente dita, cujos fatores reforçam a não recomendação do processo numa aplicação de linha geral.

*

No método oficial adotado pela ASTM (Designation: E 59-45)¹³, em síntese, as amostras (depois de limpas) devem ser furadas até que não menos que 100 g tenham sido coletadas, evitando alta velocidade para reduzir ao mínimo o perigo de perdas por projeção das partículas, inclusive evitando arrastamento pelo vento. A amostra bruta coletada deve ser pesada e então passada através uma peneira n.º 80 e (se necessário) mais a de n.º 120, com tampa e fundo, devendo o conjunto trabalhar inteiramente fechado para evitar perda da grafita fina na "poeira".

Como procedimento alternativo (a) as aparas podem ser passadas através duas peneiras de tamanhos tais que não menos que 10% e nem mais que 20% da amostra total fique retida na peneira maior e não menos que 10% nem mais que 20% passe através a menor, ou (b) podem ser usadas peneiras de tamanhos tais, de modo que possam ser obtidos resultados concordantes.

As duas ou três porções obtidas devem ser pesadas separadamente e cada uma deve ser então misturada inteiramente, sem qualquer perda de material, para ser finalmente guardada em vidro. O carbono é determinado sobre cada porção peneirada e o valor real presente na amostra original, é calculado pela proporção dos pesos das frações separadas por peneiramento, para com o peso total da amostra original.

O método apresenta uma série de vantagens: o essencial é que, considerando os problemas de estrutura e heterogeneidade dos produtos fundidos e se uma pequena amostra representa unicamente o ponto onde ela foi tomada, este processo permite e até exige a coleta de quantidade elevada de amostra. Naturalmente, quanto maior for a tomada ou maior seja o tamanho do furo, tanto mais representativo será o todo coletado em relação ao todo amostrado. Outrossim, a distribuição granulométrica das partículas permite a agregação de porções distintas, onde as composições se acentuam com maior definição com vistas à segregação. Uma vez que o todo amostrado é finalmente

proporcionado em peso, tamanho, composição e densidade, deixa de existir a preocupação inicial de amostragem quanto ao tipo de material furado: se melhor fino ou grosso.

Como conseqüência de uma simples ponderação aritmética, passa a haver equidade proporcionada em quantas determinações sejam requeridas, por qual razão os resultados são sempre concordantes e sem dúvida representam a média do todo coletado na amostragem. Da mesma forma, existindo uma mesma equidade proporcional de amostra tanto para carbono total como carbono grafítico, conseqüentemente o carbono combinado obtido por diferença é um resultado de confiança. Isto não acontece, naturalmente, nos demais processos, onde as amostras tomadas para uma e outra determinação não apresentam essa proporcionalidade.

O maior problema do processo é que são necessárias pelo menos três determinações (uma em cada fração) para obter-se o resultado ponderado de uma forma de carbono. Em vista disso, quando determinando carbono livre e combinado numa amostra, são requeridas pelo menos 6 determinações.

4. HOMOGENEIDADE POR PESAGEM PROPORCIONAL

Pelo levantamento e exame crítico sobre os principais métodos de amostragem, não ficou então nenhuma dúvida em opinar a favor do oitavo processo, o normalizado pela ASTM. A única preocupação residia no fato que, diante de um número elevado de amostragens, era-se obrigado ainda a executar um mínimo de três determinações para cada carbono, total e grafítico, para obter os valores finais por média ponderada e de cuja diferença resultaria o carbono combinado. Conseqüentemente, cada amostra iria exigir um mínimo de seis determinações, como foi dito anteriormente.

Surgiu então a idéia de que, se em tal processo o resultado final é obtido pela média ponderada das frações, naturalmente seria possível estabelecer uma pesagem proporcional das porções peneiradas e constituir, desde o início, um peso ponderado, o que certamente viria fornecer o mesmo resultado preciso, fazendo-se apenas uma determinação, em lugar de três, como era exigido. A idéia era reforçada ainda pelo fato de que toda determinação química sempre está subordinada a várias fontes de erros; assim, reduzindo-se o número de determinações, de

três para uma, essas fontes deviam cair, provavelmente, na mesma proporção.

Relacionando cada fração granulométrica ao peso global, isto é, dividindo-se o peso da fração pelo peso total, obtém-se um quociente que representa a *fração individual* ou "fator-peso" a ser tomado para constituir amostras de 1 g.

TABELA 8

Pesos na amostragem de 2 c.p. com diferentes composições granulométricas

AMOSTRA	PESO TOTAL	40 MESH	100 MESH	FINOS
1	82,596	76,219	4,008	2,369
2	72,648	34,900	29,452	8,296

A tabela 8 indica os pesos obtidos pela amostragem de dois corpos de prova com diferentes composições granulométricas, enquanto que a tabela 9 mostra as proporções relativas a tomar de cada fração para constituir amostras por pesagem proporcional, equivalentes a 1 g.

TABELA 9

Proporções relativas, para amostras por pesagem proporcional equivalentes a 1 g

AMOSTRA Nº 1			AMOSTRA Nº 2		
Fração	Peso relativo, g		Fração	Peso relativo, g	
40 Mesh	$\frac{76,219}{82,596} = 0,9228$		40 Mesh	$\frac{34,900}{72,648} = 0,4804$	
100 Mesh	$\frac{4,008}{82,596} = 0,0485$		100 Mesh	$\frac{29,452}{72,648} = 0,4054$	
Finos	$\frac{2,369}{82,596} = 0,0287$		Finos	$\frac{8,296}{72,648} = 0,1142$	

TABELA 10

Comparação entre valores obtidos por média ponderada (ASTM) e por pesagem proporcional

IDENTIFICAÇÃO	ANÁLISES DAS FRAÇÕES									MÉDIA PONDERADA			PESAGEM PROPORCIONAL		
	40 MESH			100 MESH			FINOS			Ct	Cg	Cc	Ct	Cg	Cc
	Ct	Cg	Cc	Ct	Cg	Cc	Ct	Cg	Cc						
Pº Pº 8.285/1	1.84	1.47	0.35	1.34	1.28	0.05	15.61	15.12	0.40	3.24	2.92	0.32	3.28	2.98	0.30
Pº Pº 8.283/5	1.29	1.13	0.16	1.00	0.83	0.17	8.92	8.46	0.46	2.93	2.73	0.20	2.93	2.70	0.23
Pº Pº 8.283/10	1.91	1.11	0.80	1.96	1.23	0.73	9.33	8.40	0.93	2.90	2.11	0.79	2.87	2.09	0.78
Pº Gusa Cinzento	3.81	3.02	0.79	3.56	2.78	0.78	4.96	3.83	1.13	3.91	3.07	0.84	3.89	3.12	0.77
Pº Pº Nodular	2.44	2.02	0.42	1.86	1.30	0.48	12.19	11.00	1.19	3.05	2.57	0.48	3.05	2.60	0.45

A tabela 10 indica uma série de determinações feitas sobre amostras de diferentes naturezas, onde são dados os resultados individuais das frações, comparando finalmente os valores obtidos por média ponderada (ASTM) e por pesagem proporcional (CSN).

Para demonstrar a freqüência reprodutiva de valores (carbono total), pelos dois processos, foi usada a amostra de ferro fundido com grafite nodular, cujo material é tido como dos mais problemáticos em amostragem e análise. Os resultados obtidos são vistos na tabela 11.

TABELA 11

Reprodutibilidade de valores para o Ct, pelos dois processos. Os valores estão relacionados para 3,05°C, teor básico considerado para a amostra. Na execução analítica, antes das dosagens, os equipamentos foram aferidos pelo padrão NBS4G

MÉDIA PONDERADA	VARIAÇÕES (‰)	PESAGEM PROPORCIONAL	VARIAÇÕES (‰)
3.05	-	3.06	+ 0.01
3.05	-	3.05	-
3.06	+ 0.01	3.07	+ 0.02
3.08	+ 0.03	3.08	+ 0.03
3.05	-	3.05	-
3.04	- 0.01	3.08	+ 0.03
3.07	+ 0.02	3.05	-
3.03	- 0.02	3.06	+ 0.01
3.06	+ 0.01	3.05	-
3.04	- 0.01	3.09	+ 0.04
3.09	+ 0.04	3.06	+ 0.01
3.06	+ 0.01	3.05	-
Média aritmética, % - 3,057		Média aritmética, % - 3,062	
Variação máxima - + 0,04		Variação máxima - +0,04	

Vale lembrar, — e é citado para reforço destas considerações, — que quando se fazia o estudo físico-químico sobre comportamento de lingoteiras¹⁰, seus autores constituíram duas equipes essenciais ao estudo: um grupo que efetuava as análises químicas e outro que tratava do exame metalográfico. Dai nasceu este trabalho, pela necessidade sentida em conseguir amostras idênticamente representativas, para obtenção de resultados mais exatos. Até então, enquanto se tomava “amostra descuidada”, jamais encontrou-se correlação dos valores químicos para as

observações metalográficas. Quando resolveu-se por bem adotar o sistema de *pesagem proporcional* das amostras, então, os valores fornecidos passaram a encontrar plena concordância.

A título de exemplo, a tabela 12 reproduz os valores encontrados para uma mesma lingoteira, com furos de amostragem feitos nas mesmas zonas, fazendo-se *pesagem descuidada* e *pesagem proporcional*, o que serve para demonstrar as grandes variações muitas vêzes notadas e com as quais (*pesagem descuidada*) não condiziam as microfotografias obtidas.

Pela reprodutibilidade dêsses (e de muitos outros valores que não são aqui mencionados) quando dosando carbono em ferros grafitados, é que se julgou por bem adotar tal variação ao método da ASTM, não só pela economia de tempo e material mas, essencialmente, pela boa concordância dos resultados obtidos.

TABELA 12

Valores encontrados para uma mesma lingoteira, com furos correspondentes, mas fazendo-se «pesagem descuidada» e pesagem proporcional. Demonstra as grandes variações notadas na «Pesagem descuidada» e o por que de sua não correspondência com as microfotografias

FURO	E R R A D O			C E R T O		
	PESAGEM DESCUIDADA			PESAGEM PROPORCIONAL		
	Ct, %	Cg, %	Cc, %	Ct, %	Cg, %	Cc, %
1	4,33	3,27	1,06	4,19	3,57	0,62
2	4,28	3,31	0,97	3,89	3,17	0,72
3	4,12	3,06	1,06	3,89	2,85	1,04
4	3,98	3,05	0,93	3,84	2,80	1,04
5	3,50	2,91	0,59	4,00	2,96	1,04
6	3,86	2,93	0,93	3,98	3,03	0,95
7	3,75	2,87	0,88	3,94	2,96	0,98
8	4,00	3,18	0,82	3,85	2,95	0,90
9	4,08	3,02	1,06	3,72	3,02	0,70
10	0,32	0,04	0,28	0,63	0,33	0,30

5. MÉTODOS RECOMENDADOS

a) *Amostragem* — As precauções contra as possíveis contaminações por óleo, graxa, oxidação e outros materiais estranhos são demasiadamente conhecidos para exigir maiores discussões. A perda de pó e mesmo cavacos, numa amostragem

em que o todo é finalmente ponderado, pode causar graves erros freqüentemente observados. Como medida preventiva, é conveniente evitar o broqueamento com alta velocidade e a sala de amostragem deve estar livre de fortes correntes de ar, evitando-se, com isso, qualquer arrastamento de grafita pelo vento.

Nunca pode ser esquecido que mesmo a amostra preparada de acôrdo com as normas da ASTM (e que se deduz ser o método mais racional para obtenção de valores proporcionais) seus valores corresponderão sempre e somente ao todo coletado; quanto maior fôr a amostra retirada da peça e dependente do sentido do broqueamento, tanto melhor será o valor representativo do todo.

As aparas obtidas por broqueamento e coletadas sôbre qualquer recipiente de superfície lisa, para minimizar perdas de grafita, são transferidas cuidadosamente para a balança e seu pêso é anotado. A amostra, em seguida, é levada para um jôgo de peneiras (usamos satisfatôriamente 40 e 100 mesh), munido de tampa e fundo e o conjunto tampado deve ser agitado bem e cuidadosamente, para evitar perdas de quaisquer partículas. Após a agitação e retirada da tampa, a porção retida sôbre a peneira de 40 mesh deve ser escovada levemente para desprender todo o material fino e a porção retida em 100 mesh deve ser tratada igualmente. As três frações separadas serão pesadas individualmente e guardadas nos respectivos vidros, secos e limpos.

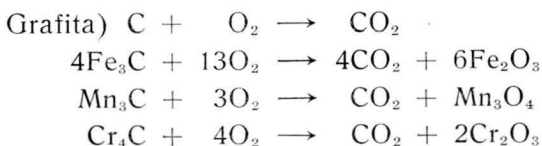
b) *Processos analíticos* — O tradicional método de combustão direta, seguido da dosagem gravimétrica, é ainda o mais recomendado para determinar proporções elevadas de carbono, como no caso do gusa e dos ferros fundidos. Mais recomendado, porque é capaz de fornecer resultados certos dentro da sua essencial simplicidade, sem exigir aparelhagem custosa e altamente especializada.

Não são dados maiores detalhes, nem mesmo desenho do equipamento, porque todo analista os conhecem de sobejo e qualquer informação poderá ser encontrada na vasta literatura corrente. Recomenda-se, nesses processos, somente o emprêgo de um forno com resistência e não o de indução, considerando que quase todos os laboratórios posuem os do primeiro tipo de aquecimento. Entretanto, o forno de indução é perfeitamente adaptável, talvez com muitas vantagens. Para a pesagem proporcional da amostra serve qualquer balança sensível a 0,1 mg. Entretanto, sempre que fôr possível, deve ser usada uma balança de leitura direta, do tipo "GRAM-ATIC". Os métodos analíticos, adaptados de Pigott⁸, são os seguintes:

A. DETERMINAÇÃO DO CARBONO TOTAL

Reagentes e aparelhos requeridos — Um forno de aquecimento elétrico com resistências, capaz de fornecer temperatura superior a 1.100°C, munido de tubo de combustão, de porcelana ou sílica, o cilindro de oxigênio, frasco de absorção tipo Midvale e trens de purificação para o O₂ antes da entrada no forno e para os gases da combustão, bem como as barquinhas para receber amostras.

Teoria do processo — A amostra (contida numa barquinha de porcelana) é aquecida em corrente de oxigênio, onde as diversas formas do carbono, combinado e livre, são convertidas em bióxido de carbono:



Finalmente, o bióxido de carbono purificado combina com hidróxido de sódio contido na "Ascarita", sendo pesado:



Precisão — $\pm 0,02\%$.

Método — Com o aparelho em condição de ser operado e o bulbo de absorção previamente tarado*, transfira exatamente 1 g da amostra, obtida pelo sistema de pesagem proporcional, como foi recomendado, para uma barquinha de porcelana que

(*) Deve-se lembrar que, quando a quantidade de CO₂ desenvolvida é considerável, como no caso de ferros com alto carbono, o peso aparente do bulbo de absorção apresenta-se inicialmente com alguns miligramas a menos que o peso real, devido a um aumento de temperatura do bulbo, motivado pelo calor da reação. Este erro pode ser eliminado simplesmente fechando a torneira do frasco e deixando-o esfriar por alguns minutos dentro de um dessecador. Aliás, o frasco sempre deverá ser guardado nestas condições, quando não estiver em uso. Com isso, se ele é pesado a frio, antes e depois da absorção do CO₂, deixa de existir praticamente tal fonte de erro. Antes de tarar o frasco para receber o CO₂, é recomendável fazer sua conexão ao aparelho e passar uma corrente de O₂. Para eliminar a causa de erro anteriormente citada, ao invés de esfriar o frasco, alguns analistas preferem queimar inicialmente uma quantidade indeterminada de amostra para pesar o frasco quente desde o início. De qualquer forma, é interessante passar uma flanela seca e limpa pelo frasco, antes de qualquer pesagem, para retirar a maior parte da umidade e sugeria deixada pelas mãos.

antes tenha sido calcinada para eliminar qualquer contaminação de matéria carbonosa. Espalhe, sôbre a amostra, um pouco de Pb_3O_4 quimicamente puro ou Sn finamente granulado, cubra a barquinha com uma tampa e faça a introdução na zona aquecida do tubo, onde a temperatura não deve ser inferior a $1.100^{\circ}C$. Deixe passar a corrente de oxigênio (de 300 a 350 ml/minuto) durante uns 10 minutos e, depois de terminada a combustão, retire o frasco de absorção e pese:

$$CO_2 \times 27,27 = \% \text{ de carbono total}$$

B. DETERMINAÇÃO DO CARBONO GRAFÍTICO

Reagentes requeridos — Solução de ácido nítrico a 2:3; solução aquosa a 5% de hidróxido de sódio; solução de ácido clorídrico a 1:20; ácido fluorídrico.

Teoria do processo — A amostra é tratada com ácido nítrico a 2:3, em cujo meio a grafita é insolúvel, mas o carboneto de ferro se dissolve. A adição de HF converte o ácido silícico em ácido fluo-silícico solúvel. Os carbonetos formam com o ácido nítrico um composto orgânico nitrado, solúvel, do tipo $C_{47}H_{32}(NO_2)_2O_{25}$, cuja lavagem com hidróxido de sódio garante sua remoção, enquanto que algum carbonato, igualmente introduzido, é, a seguir, removido pela lavagem com ácido clorídrico diluído. A grafita purificada é queimada numa corrente de oxigênio, — e o CO_2 formado é absorvido em "Ascarita" e finalmente pesado.

Precisão — $\pm 0,02\%$.

Método — Transfira exatamente 1 g da amostra, obtida pelo sistema de pesagem proporcional, para um copo tipo Berzelius de 250 ml munido de vidro de relógio sem estrias. Adicione 60 ml de $HNO_3(2:3)$ e aqueça até o abrandamento da ação solvente. Junte 15-20 gotas de HF, deixe ferver suavemente no máximo por 5 minutos e faça digerir a quente até que se note dissolução completa da amostra e não mais existam flocos marrons de compostos nitrados do carbono combinado.

Uma digestão por cêrca de 2 horas é geralmente suficiente para ferros sem elementos especiais de liga, enquanto que para materiais contendo cromo, por exemplo, a digestão deverá ser mais prolongada. Se fôr necessário, adicione $HNO_3(2:3)$ para manter o volume pelo menos de 40 ml. Ferva ligeiramente e

filtre a vácuo, através um cadinho especial, de alundum poroso ou de porcelana com camada de amianto previamente calcinado. O cadinho deve ter um tamanho ideal para ser finalmente introduzido no tubo de combustão.

Lave com pequenas porções de água quente, depois com solução quente de NaOH a 5%, depois com água, então com solução quente de HCl a 1:20 e, finalmente, com água. Deixe o cadinho secar na estufa a 110°C, transfira diretamente para a zona aquecida do tubo de combustão e queime em corrente de oxigênio por cerca de 10 minutos, da mesma maneira descrita para carbono total:

$$\text{CO}_2 \times 27,27 = \% \text{ de carbono grafítico.}$$

C. CARBONO COMBINADO

Uma vez que as amostras proporcionadas para as determinações do carbono total e grafítico são idênticamente representativas, o carbono combinado pode ser obtido, com boa margem de precisão, pela diferença:

$$C_t - C_g = \text{Carbono combinado.}$$

6. CONCLUSÕES

O criticismo feito neste trabalho deve ter sido suficiente para mostrar o quanto é complexa a amostragem dos ferros grafitados, pelos diversos aspectos de heterogeneidade. Considerando os vários problemas e em face às inumeráveis formas de materiais que se apresentam ao mostrador, como peças originais ou pedaços, canais, barras, lingotes, etc., torna-se praticamente impossível estabelecer uma generalização de trabalho.

Ficou clara a existência de duas fontes essenciais de erros: uma, proveniente da heterogeneidade de composição no próprio corpo donde a amostra é retirada (segregações, difusões, queimas, etc.), o que constitui um sério problema de locação para o broqueamento; outra, pela heterogeneidade causada pelas diferentes composições, química e granulométrica, das partículas coletadas. Diante disso e para que os resultados se tornem menos erráticos, exige-se perícia e critério que geralmente não são observados, tanto pelo fundidor, como pelo analista.

Desde que o metalurgista assista à elaboração e ao vazamento do metal e muitas vezes acompanha a marcha de trabalho das peças fundidas, é de toda conveniência que êle, ao requisitar análises, especifique o que de fato lhe interessa: se o amostrador deve broquear apenas um determinado ponto como representação apenas dêsse ponto ou se toda a secção transversal deve ser furada, como meio de representação média nesse sentido.

Para evitar os erros provenientes de pequenas amostras, como foi dito, não se recomenda o método que usa queimar amostras sólidas, nem aquele que manda furar com uma pequena broca e queimar toda a amostra coletada, assim como é refugado qualquer outro que dispense os cuidados necessários para proporcionar homogeneidade ponderada às partículas heterogêneas.

Pela simplicidade em fazer grandes amostras e torná-las mais representativas com respeito ao todo amostrado, bem como pelas possibilidades do peneiramento das aparas em agrupar as partículas com relação mais íntima, de tamanho, densidade e composição, o que facilita grandemente a recomposição de amostras idênticamente proporcionadas, o processo adotado pela ASTM é ideal.

Com a aplicação da variante aqui recomendada, a de fazer *pesagem proporcional*, continua assegurada a exatidão do processo e obtém-se ainda uma notável economia de tempo e material, ou seja uma redução de 6 para 2 determinações, quando se requer carbono livre e combinado.

*

AGRADECIMENTOS

A C. S. N., o autor externa seus melhores agradecimentos, por todas as facilidades concedidas durante a elaboração deste trabalho. Agradece igualmente ao Eng. Wolodimir Krywyckyj, Chefe do Departamento de Pesquisas, pelo encorajamento e informações prestadas sobre dados da literatura russa, bem como aos analistas M. Mendes Soares, J. Ângelo Pereira e Octacílio Cerqueira, pela ajuda nas determinações químicas.

BIBLIOGRAFIA

1. VÁRIOS AUTORES — “*Manual Enciclopédico do Construtor de Máquinas*”. Editora Estadual de Literatura para Construção de Máquinas, vol. 4, Moscou, 1947, pp. 46/47 (em russo).
2. DEAS, R. E.; CONRADI, L. T. — “*Determination of Total Carbon in Pig Iron, High Carbon Iron and Nodular Cast Iron*”. Foundry, julho, 1949, pp. 68/69.
3. DEAS, R. E. — “*Carbon in Nodular Cast Iron*”. Foundry, outubro, 1949, p. 161 (To the Editors).
4. BROWN, B. F. — “*The Characteristics Odor of Nodular Iron Fractures and Carbide Slags*”. Foundry, outubro, 1951, p. 171.
5. CLARKE, W. E. — “*The Sampling of Pig and Cast Iron for Carbon Determination*”. British Cast Iron Research Association, Journal of Research and Development, vol. 4, abril, 1953, pp. 496/519.
6. KRAPP, H.; TITKO, K. H. — “*Zur Directen Bestimmung Des Gebundenen Kohlestoffs in Grauem Roh-und GuBeisen*”. Giesserei, vol. 45, n.º 21, outubro, 9, 1959, pp. 639/42.
7. LUNDELL, G. E. F.; HOFFMAN, J. I.; BRIGHT, H. A. — “*Chemical Analysis of Iron and Steel*”. Wiley & Sons, New York, 1950.

8. PIGOTT, E. C. — *"Ferrous Analysis — Modern Practice and Theory"*. Chapman & Hall, London, 1953.
9. SOBERS, W. B. — *"Sampling Iron for Carbon Determination"*. Foundry, fevereiro, 1956, pp. 87/91.
10. KRYWYCKYJ, W.; HAYDT, H. M. — *"Fabricação de Lingoteira na CNS"*. Boletim da Associação Brasileira de Metais, vol. 16, n. 59, abril, 1960, pp. 273/311.
11. SATO, T.; KANNO, M. — *"Some Experiments on the Carbon Analysis of Cast Irons"*. Casting Institute of Japan, Journal, vol. 29, junho, 1957, pp. 447/451.
12. WESTWOOD, W. — *"Carbon Determination Methods"*. Foundry, setembro, 1949, p. 138 (To the Editors).
13. A. S. T. M. — *"Methods of Chemical Analysis of Metals"*. The Association, Philadelphia, 1950.



DISCUSSÃO ⁽¹⁾

J. Wscieklica ⁽²⁾ — O excelente trabalho do analista José Dias Ferreira dá-nos os detalhes da amostragem e da dificuldade que encontramos na análise do carbono em gusa. Aparentemente o carbono é um elemento de mais fácil determinação; na verdade, como foi muito bem explicado pelo analista Dias Ferreira, não é assim, porque a responsabilidade que se tem na amostra é bastante crucial. Essa dificuldade pode conduzir-nos a desvios da média verdadeira.

Entendo que o problema da análise de gusa em ferro fundido se apresenta sob dois aspectos: a análise do metal líquido e a análise de peças já sólidas. O primeiro aspecto parece-nos de fácil solução: basta tomar a amostra em condições que produza gusa branco, e assim não teremos o problema da separação da grafita. Na usina de Monlevade, em moldes de cobre, obtivemos amostras brancas com teor de silício até 0,80. No caso de amostras com alto silício, usávamos telúrio no molde para impedir a grafitização. Acho que dêste modo o problema é resolvido de maneira simples e decisiva. A tomada de amostras e a análise de carbono em ferro fundido, em peças já prontas, como lingoteiras, realmente é muito difícil. Quanto maior é a peça, maior dificuldade se apresenta, tanto pela segregação, como pelo tamanho e difusão da grafita existente na matriz de ferro.

Estou fazendo êste pequeno resumo para ressaltar a importância e a forma com que o analista Dias Ferreira apresenta o seu trabalho, que para todos nós servirá de ótima orientação.

Queria acrescentar, ainda, que no nosso Laboratório de Pesquisas tínhamos feito alguns estudos sobre êste problema. Infelizmente, não

(1) Contribuição Técnica n.º 420. Discutida na Comissão «C» do XV Congresso Anual de ABM; São Paulo, julho de 1960.

(2) Membro da ABM e Presidente da Comissão; do Laboratório de Pesquisas da Usina de Monlevade da CSBM; Monlevade, MG.

tenho dados comigo. Mas posso adiantar que tomávamos amostras em alto forno, obtidas em diferentes moldes, para obter gusa branco e gusa cinzento, e furávamos a amostra com a broca, o que, do ponto de vista da rapidez e da facilidade de preparação, é mais simples. Portanto, acabamos com o sistema de molde de cobre, porque verificámos que se obtém uma precisão essencialmente satisfatória com o processo que adotamos. Está franca a palavra.

H. Maeder (3) — Queria saber se a amostra de ferro gusa tomada em branco não oferece nenhuma dificuldade. Acho que todos fazem isso.

J. D. Ferreira (4) — Sim, penso que na fábrica onde se faz ferro gusa, uma amostra de ferro branco é perfeitamente satisfatória, principalmente porque o interêsse do fabricante será neste caso — imagino — apenas o carbono total.

Carlos Dias Brosch (5) — Na página 9, o Autor faz uma exposição, dizendo: *“Como pode ser visto na reprodução das figuras I-A e I-B, anexas, existe uma diferença marcante quanto ao tamanho da grafita e finura da perlita, nos dois espécimes. Conclui-se que quanto maior são os flocos de grafita sobre uma matriz perlítica grosseira, maior será sua tendência em separar-se com pó fino junto às aparas”*.

O trabalho está muito bem feito, bastante elucidado. Acho que essa conclusão é verdadeira, sem dúvida. Sômente sugiro, como complemento, que o Autor faça um trabalho estatístico de correlação, não só com o tamanho da grafita, mas com a quantidade de carbono. É possível que isso seja mais relacionado com a quantidade do que com o tamanho.

J. D. Ferreira — Agradeço a sua observação.

J. Wscieklica — Os senhores tentaram a determinação do carbono combinado, por exemplo, por método metalográfico?

J. D. Ferreira — Tínhamos o problema do estudo de ferros de alta qualidade e o fato é que, determinando o carbono combinado por diferença e sem que tomássemos cuidados especiais, os resultados químico-analíticos nunca concordavam com os metalográficos. Depois que passámos a ter, pelo processo descrito, amostras identicamente representativas, os valores de carbono combinado sistematicamente vieram demonstrar concordância com as observações metalográficas. Observamos, inclusive em alguns casos, como por exemplo no ferro maleável, que os resultados concordavam plenamente com a observação metalográfica, relacionando-se, também, intimamente, com a dureza.

R. A. Catani (6) — Acho o seu trabalho muito interessante; é realmente uma contribuição nova para a amostragem de ferro fundido. A título de esclarecimento, desejaria ter algumas informações: quantas amostras foram trabalhadas? Duas apenas?

J. D. Ferreira — Não. Neste trabalho estou citando apenas 4 ou 6 anos atrás, a título de exemplo, mas posso adiantar-lhe que já estudamos cerca de 200 amostras.

(3) Membro da ABM; Engenheiro da Mannesman; Belo Horizonte, MG.

(4) Membro da ABM e Autor do trabalho; Analista da Usina de Volta Redonda da CSN; Volta Redonda, RJ.

(5) Membro da ABM; Engenheiro da COSIPA; São Paulo, SP.

(6) Membro da ABM; Professor na ESALQ da Universidade de São Paulo; Piracicaba, SP.

R. A. Catani — Nessa média ponderada, quantas amostras foram utilizadas?

J. D. Ferreira — Em cada caso uma só amostra com suas frações.

R. A. Catani — De maneira que o trabalho todo está baseado nesta amostra. Devemos concordar que, quando separamos em 40 mesh, há muito material heterogêneo. A própria amostra está indicando isso. Pergunto se os resultados obtidos seriam extensivos a muitas outras amostras.

J. D. Ferreira — Em cada caso uma só amostra com suas frações, de verificar oscilações, procurando trabalhar com o mínimo possível de frações. Isto porque queríamos atender à rotina. Não há dúvida de que, se aumentarmos o número de peneiras, iremos conseguir precisão bem maior, porque então o agrupamento das partículas será melhor e teremos porções mais distintas, com respeito a tamanho e composição, o que irá permitir, conseqüentemente, a obtenção de amostras mais homogêneas e representativas.

R. A. Catani — Na amostra que está rotulada com 40 mesh, observa-se material com 10 mesh. De maneira que a heterogeneidade já existe aí. Perguntei quantas amostras foram trabalhadas, para aplicarmos isto a outras amostras.

J. D. Ferreira — Muitas. Como foi dito, nossa preocupação era a de obter um erro máximo não superior a $0,22 \times \%C$ real, o que não conseguimos até então. Nos estudos que fizemos para tal objetivo, usamos muitas amostras e jogos de peneiras. Mas resguardamos tão somente as informações práticas, embora cientes de que a aplicação da alta ciência estatística poderia tornar certos problemas mais claros. Não tenho dúvidas de que o seu raciocínio é perfeito: se introduzirmos mais peneiras o obtivermos maior número de frações, a amostra será ainda mais representativa, como já disse, mas fugiríamos das condições da rotina.

Wolodimir Krzwyekyj (7) — De um modo geral, até bem pouco, os engenheiros e químicos das aciarias naturalmente não tinham muita preocupação sobre a quantidade de carbono contida no gusa. Mas agora, para aqueles que trabalham em fundição, especialmente em fundição que esteja operando com especificações bem rigorosas, é muito importante, pode-se dizer importantíssimo, o problema da determinação desse elemento.

Na tabela I do trabalho apresentado, os senhores podem ver que as especificações russas exigem faixa de 0,2% para o carbono combinado. Como algumas usinas estão trabalhando com fornos elétricos para peças fundidas, e essas peças se destinam a máquinas de grande responsabilidade, o problema da determinação do carbono na sucata e nas peças é de real interesse. Por exemplo, na CSN, onde a fundição está trabalhando com especificações rígidas, o problema da determinação do carbono total e grafítico tem enorme importância. Para isso foi elaborado este excelente trabalho, executado pelo analista José Dias Ferreira, e que está fornecendo ótimos resultados em nossos serviços diários.

Naturalmente, ele também despertará interesse para outras fundições, que estão trabalhando com especificações rigorosas, com respeito

(7) Membro da ABM; Chefe do Departamento de Pesquisas da Usina de Volta Redonda da CSN; Volta Redonda, RJ.

à determinação do carbono, e particularmente êsse carbono combinado, que de fato está — como os senhores sabem — ditando propriedades mecânicas para peças fundidas, môrmente nas fundições de cilindros e peças sobressalentes para a indústria automobilística. Aliás, a tabela I está mais ligada à indústria automobilística e tem enorme interêsse para tal fim.

J. Wscieklica — Foi muito bem abordada a importância da determinação do carbono na fundição. Mas eu queria acrescentar apenas que, para as usinas siderúrgicas que utilizam conversores, é também muito interessante a determinação de carbono. Se não conhecessem bem o carbono, seriam forçadas a usar elementos de liga, como FeSi, no conversor, para obter temperatura suficiente. De fato, se tomarmos um gusa que tem 0,3 de Si; 0,5 de Mn e 0,6 de P, êsse gusa, contendo 3,8 de C, fornece quantidade de calor insuficiente para chegar-se a uma temperatura final da ordem de 1.600°C. Então, seria necessário juntar FeSi para obter-se condições apropriadas. Mas a análise de carbono indica exatamente qual a quantidade de calor disponíveis no banho para chegar-se a um resultado desejado. No nosso caso, por exemplo, de acôrdo com a marcha do forno, o C varia entre 3,8 e 4,4. De modo que a determinação de C também para a usina siderúrgica é de muita importância; não tanto como para a fundição, mas é também de muita importância.