

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
MESTRADO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS**

ADRIANO MURILO ROSARIO

**ESTUDO DOS EFEITOS DE ELEMENTOS DE LIGA NA SOLIDIFICAÇÃO DE UM
FERRO FUNDIDO CINZENTO VIA ANÁLISE TÉRMICA**

PONTA GROSSA

2012

ADRIANO MURILO ROSARIO

**ESTUDO DOS EFEITOS DE ELEMENTOS DE LIGA NA SOLIDIFICAÇÃO DE UM
FERRO FUNDIDO CINZENTO VIA ANÁLISE TÉRMICA.**

Dissertação apresentada à Universidade
Estadual de Ponta Grossa para a obtenção
do Título de Mestre em Engenharia e
Ciências de Materiais

Área de Concentração: Desenvolvimento e
Caracterização de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Marcio Ferreira Hupalo

**PONTA GROSSA
2012**

Ficha Catalográfica
Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

R789 Rosario, Adriano Murilo
Estudo dos efeitos de liga na
solidificação de um ferro fundido cinzento
via análise térmica/ Adriano Murilo
Rosario. Ponta Grossa, 2012.
173 p. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e
Ciência de Materiais - Área de
Concentração: Desenvolvimento e
Caracterização de Materiais), Universidade
Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Marcio Ferreira
Hupalo.

1.Ferro fundido cinzento. 2.Grafita.
3.Solidificação. 4.Análise térmica.
5.Elementos de liga. I.Hupalo, Marcio
Ferreira. II. Universidade Estadual de
Ponta Grossa. Mestrado em Engenharia e
Ciência de Materiais. III. T.

CDD: 669

ADRIANO MURILO ROSARIO

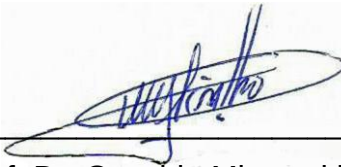
**ESTUDO DOS EFEITOS DE ELEMENTOS DE LIGA NA SOLIDIFICAÇÃO DE UM
FERRO FUNDIDO CINZENTO VIA ANÁLISE TÉRMICA.**

Dissertação apresentada para obtenção do título de mestre na Universidade
Estadual de Ponta Grossa, Engenharia e Ciência de Materiais.

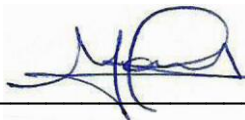
Ponta Grossa, 22 de outubro de 2012.



Prof. Dr. Marcio Ferreira Hupalo. – Orientador
Doutor em Engenharia Metalúrgica
Universidade de São Paulo



Prof. Dr. Osvaldo Mitsuyuki Cintho
Doutor em Engenharia Metalúrgica
Universidade de São Paulo



Prof. Dr. Marcelo de Aquino Martorano
Doutor em Engenharia Metalúrgica
Universidade de São Paulo

À minha amada e querida esposa Maria Luiza,
Compreensiva em todos os momentos;
companheira que sempre acreditou e apoiou
os meus estudos; e às minhas maravilhosas
filhas Gabriela e Karine, frutos de um grande amor.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por tudo e por ter me proporcionado este momento único e especial da minha vida.

Em especial ao professor Dr. Marcio Ferreira Hupalo, por acreditar que seria possível a realização desse trabalho dando apoio e orientação no seu desenvolvimento.

Ao professor Dr. Osvaldo Mitsuyuki Cintho, do Departamento de Engenharia de Materiais da UEPG por sua participação efetiva, e na doação dos pós.

Ao professor Dr. Milton Domingues, do Departamento de Engenharia de Materiais da UEPG pela colaboração para caracterização microestrutural com MEV.

Aos professores: Guido Warmling, Marcos Antônio Rebello, pelos ensinamentos e principalmente pela minha formação acadêmica.

A empresa Schulz pela oportunidade de realização deste trabalho.

A todos os que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

“Se o dinheiro for a sua esperança de independência, você
jamais a terá. A única segurança verdadeira consiste numa
reserva de sabedoria, de experiência e de competência.”

(Henry Ford)

RESUMO

O presente trabalho teve por objetivo principal analisar os efeitos dos elementos de liga nas curvas de solidificação de um ferro fundido cinzento, utilizando a técnica de análise térmica. A inoculação foi adicionada em um teor muito abaixo do utilizado na indústria metalúrgica, ou seja, de apenas 0,02% do inoculante IM22. O suficiente para haver número mínimo de substratos para a grafita nuclear durante a solidificação. A condição de inoculação constante teve por objetivo destacar a influência dos elementos de liga estudados nas curvas de resfriamento, bem como nos parâmetros de solidificação. Os seguintes elementos foram adicionados ao metal base: selênio (0,2 a 0,5% em peso), níquel (0,2 a 0,5% em peso), ferro-fósforo (0,2 a 1,0% em peso), silício (0,05 a 0,4% em peso), chumbo (0,2 a 1,0% em peso) e estanho (0,2 a 0,8% em peso). Os pós destes elementos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com microanálise química por dispersão de raios x (EDS). O metal base foi fundido em um forno de indução de média frequência, sendo sua composição característica de um ferro fundido cinzento de classe FC-25, corrigindo-se apenas o carbono e o silício. As amostras obtidas após a adição dos elementos de liga foram caracterizadas por microscopia óptica, espectrometria de emissão óptica e ensaios mecânicos de tração e dureza. Os resultados mostram que o selênio possui um forte efeito no super-resfriamento, favorecendo a formação de carbetos eutéticos. O níquel tende ao favorecimento da formação da grafita do tipo "A". O fósforo tem o efeito de diminuir a resistência à tração do ferro fundido cinzento e promove a formação de "esteadita". O silício favorece a formação da grafita do tipo "A". O chumbo tem efeito deletério na morfologia da grafita. O estanho tem o efeito de aumentar as propriedades mecânicas. A utilização da técnica de análise térmica permitiu encontrar uma boa correlação entre os diversos parâmetros de solidificação estudados. Os resultados mostram que os elementos de liga atuam fortemente nas temperaturas do eutético estável e do eutético metaestável. Por fim, são propostas novas equações para o cálculo das temperaturas dos eutéticos estável e metaestável. As equações são baseadas nos resultados experimentais e nos dados do programa ATAS.

Palavras-chave: Ferro fundido cinzento. Grafita. Solidificação. Análise térmica. Elementos de liga.

ABSTRACT

The present study aimed at analyzing the effects of alloying elements on the solidification curves of a gray cast iron using the thermal analysis technique. Inoculation was performed by adding of only 0.02% (in wt. %) of IM22 inoculant, in order to minimize undercooling and provide a minimal quantity of nucleation sites for graphite during solidification. A constant inoculation condition allows highlighting the influence of alloying elements in the cooling curves, as well as in the solidification parameters. The following elements have been added to the base metal (in wt. %): selenium (0.2% to 0.5%), nickel (0.2% to 0.5%), iron-phosphorus (0.2% to 1.0%), silicon (0.05% to 0.4%), lead (0.2% to 1.0%) and tin (0.2% to 0.8%). The elementary powders were characterized by scanning electron microscopy (SEM) with energy-dispersive X-ray microanalysis (EDX). The base metal was produced in a medium frequency induction furnace and its chemical composition corresponded to a FC-25 class. The samples obtained after the addition of alloying elements were characterized by optical microscopy, optical emission spectrometry, tensile and hardness tests. The results showed that selenium has a strong effect on undercooling, favoring the formation of eutectic carbides. Nickel tends to favor the formation of type "A" graphite. The phosphorus has the effect of reducing the tensile strength of gray iron and promotes the formation of steadite, consisting of the eutectic of ferrite and iron phosphide (Fe_3P). The silicon favors the formation of type "A" graphite. Lead has deleterious effect on the morphology of graphite. Tin has the effect of increasing the mechanical properties. The use of thermal analysis technique allowed the finding of good correlations between the different solidification parameters studied. The stable and metastable eutectic temperatures are strongly affected by the alloying elements. Finally, new equations for the temperatures of stable and metastable eutectics are proposed. The equations are based on experimental results and data extracted from ATAS program.

Keywords: Gray cast iron. Graphite. Solidification. Thermal analysis. Alloying elements.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Representação esquemática da posição de MnS, a) em torno das células eutéticas b) em torno das dendritas de austenitas.....	26
Figura 2 – Evolução virtual da microestrutura durante a solidificação do ferro fundido nodular.	27
Figura 3 – Diagrama Fe-C, linhas tracejadas na reação eutética representa a fase estável (γ +G), linha cheia na reação eutética representa a fase metaestável (γ +Fe ₃ C).....	29
Figura 4 – Secção próxima ao ponto eutético, no diagrama de equilíbrio do sistema Fe-C apresentado na figura 3.	29
Figura 5 – Secção vertical do diagrama ternário Fe-C-Si.....	31
Figura 6 – Elementos que alteram o intervalo de solidificação: a) Influência do silício ampliando o intervalo de solidificação. b) Influência do cromo reduzindo o intervalo de solidificação.....	31
Figura 7 – Influência de elementos de liga na temperatura eutética no estado de equilíbrio para (γ + G) e (γ + Fe ₃ C).....	32
Figura 8 – Diagrama (a) zona acoplada simétrica (b) zona acoplada assimétrica.	40
Figura 9 – Esquema de solidificação de uma liga eutética dentro da zona acoplada assimétrica.....	42
Figura 10 – Esquema de solidificação de uma liga hipoeutética perante a zona acoplada assimétrica.....	43
Figura 11 – Esquema de solidificação de uma liga hipereutética perante a zona acoplada assimétrica.....	45
Figura 12 – Representação esquemática da estrutura cristalina da grafita.....	48
Figura 13 – Apresentação esquemática do crescimento lamelar: a) Empilhamento dos planos prismáticos. b) Crescimento em degraus.....	49
Figura 14 – Apresentação esquemática do crescimento da austenita e grafita em contato com o líquido: a) Nucleação. b) / c) crescimento cooperativo. d) Ramificação.....	50
Figura 15 – Classificação do tipo de grafita em relação a morfologia apresentada.	52
Figura 16 – Diagrama Fe-C em 3D representando no eixo do tempo a curva esquemática típica de grafita tipo “A”.....	54

Figura 17 – Distribuição uniforme e orientação ao acaso, características da grafita do tipo “A”.....	55
Figura 18 – Diagrama Fe-C em 3D representando no eixo do tempo a curva esquemática típica de grafita tipo “B”.....	57
Figura 19 – Morfologia da grafita tipo “B”.....	58
Figura 20 – A matriz no centro da grafita do tipo “B” é ferrítica, microscópio óptico.....	58
Figura 21 – Diagrama Fe-C em 3D representando no eixo do tempo a curva esquemática típica de grafita tipo “C”.....	60
Figura 22 – Morfologia da grafita tipo “C”.....	61
Figura 23 – Diagrama Fe-C em 3D representando no eixo do tempo a curva esquemática típica de grafita tipo “D”.....	62
Figura 24 – Morfologia da grafita do tipo “D”.....	63
Figura 25 – Diagrama Fe-C em 3D representando no eixo do tempo a curva esquemática típica de grafita tipo “E”, carbono equivalente menor que 4.	64
Figura 26 – Morfologia da grafita do tipo “E”.....	65
Figura 27 – Ilustração do sistema de análise térmica: (a) inoculado; (b) metal base; e (c) adição de telúrio.	66
Figura 28 – Ilustração da sistemática utilizada entre análise térmica e a peça de teste: (a) investigação de rechupe no molde; (b) copo de análise térmica.	67
Figura 29 – Ilustração da curva típica de análise térmica e sua primeira derivada, de um ferro fundido cinzento de liga hipoeutética, e seus principais parâmetros.	68
Figura 30 – Curvas de análise térmica de ferro fundido cinzento obtidas em copos sem telúrio (vermelho) e com telúrio (azul), ilustrando o parâmetro “UC”.	69
Figura 31 – Correlação das curvas de análise térmica do ferro base (Ch1) em relação ao ferro final (Ch3).....	69
Figura 32 – Curva esquemática de resfriamento para um ferro fundido hipoeutético.....	70
Figura 33: Tela que apresenta os 20 dos mais importantes parâmetros térmicos.	72
Figura 34 – Esquema da curva em relação ao diagrama e a derivada.	75

Figura 35 – Esquema da curva em relação ao diagrama e a derivada.	76
Figura 36 – Apresentação esquemática da reação eutética.	78
Figura 37 – Imagem de elétrons secundários do pó de selênio. MEV	80
Figura 38 – Espectro de EDS do pó de selênio.....	80
Figura 39 – Imagem de elétrons secundários do pó de níquel. MEV.	81
Figura 40 – Espectro de EDS do pó de níquel.	81
Figura 41 – Imagem de elétrons secundários do pó da liga ferro-fósforo. MEV....	82
Figura 42 – Espectro de EDS do pó da liga ferro-fósforo.....	82
Figura 43 – Imagem de elétrons secundários do pó de silício. MEV.....	83
Figura 44 – Espectro de EDS do pó de silício.....	83
Figura 45 – Imagem de elétrons secundários do pó de chumbo. MEV.	84
Figura 46 – Espectro de EDS do pó de chumbo.	84
Figura 47 – Imagem de elétrons secundários do pó de estanho. MEV.	85
Figura 48 – Espectro de EDS do pó de estanho.	85
Figura 49 – Imagem de elétrons secundários do inoculante IM22. MEV.	86
Figura 50 – Espectro de EDS do inoculante IM22.....	86
Figura 51 – Banco de dados do programa ATAS 1)Tipo de liga Base ou final, 2) Composição química.....	87
Figura 52 – Concha tipo caulim.....	88
Figura 53 – Cadinho de fusão.	89
Figura 54 – Espátula de madeira.	89
Figura 55 – Cápsula de Quik-Cup com telúrio.....	89
Figura 56 – Pedestal padrão para análise térmica.	89
Figura 57 – Calibrador portátil.	90
Figura 58 – Mapa do procedimento experimental.	93
Figura 59 – Corpo de prova 59a) Regiões de análise do corpo de prova 1) dureza, 2) composição química, e 3) ensaio de tração; 59b) Corpo de prova usinado.....	94
Figura 60 – Dimensões do corpo de prova conforme DIN-50125.	95
Figura 61 – Microestrutura de amostra com adição de 0,5% Se. Microscopia óptica, aumento de 200x, ataque com nital a 2%.....	103
Figura 62 – Microscopia óptica, aumento de 100x, sem ataque: a) microestrutura de amostra com adição de 0,2% Se; b) microestrutura de amostra	

com adição de 0,4% Se; e c) microestrutura de amostra com adição de 0,5% Se.....	104
Figura 63 – Microscopia óptica, aumento de 100x, ataque com nital a 2%: 63a) microestrutura de amostra com adição de 0,2% Se; 63b) microestrutura de amostra com adição de 0,4% Se; e 63c) microestrutura de amostra com adição de 0,5% Se.....	104
Figura 64 – Microestrutura de amostra com adição de 0,5% Ni. Microscopia óptica, aumento de 500x, ataque com nital a 2%.....	105
Figura 65 – Microscopia óptica, aumento de 100x, sem ataque: 65a) microestrutura de amostra com adição de 0,2% Ni; 65b) microestrutura de amostra com adição de 0,4% Ni; e 65c) microestrutura de amostra com adição de 0,5% Ni.....	106
Figura 66 – Microscopia óptica, aumento de 100x, ataque com nital a 2%: 66a) microestrutura de amostra com adição de 0,2% Ni; 66b) microestrutura de amostra com adição de 0,4% Ni; e 66c) microestrutura de amostra com adição de 0,5% Ni.....	106
Figura 67– Nota-se a presença de grafitas degeneradas com aumento de 200x sem ataque.	108
Figura 68 – Esteadita 68a) ferro fundido cinzento contendo 1,0% Fe-P a 500x, ataque nital 2%; e 68b) desenho esquemático da formação da esteadita no último líquido a solidificar.....	108
Figura 69 – Microscopia óptica, aumento de 100x, sem ataque: 69a) microestrutura de amostra com adição de 0,2% Fe-P; 69b) microestrutura de amostra com adição de 0,4% Fe-P; 69c) microestrutura de amostra com adição de 0,5% Fe-P; 69d) microestrutura de amostra com adição de 0,8% Fe-P; 69e) microestrutura de amostra com adição de 1,0% Fe-P.	109
Figura 70 – Microscopia óptica, aumento de 100x, ataque com nital a 2%: 70a) microestrutura de amostra com adição de 0,2% Fe-P; 70b) microestrutura de amostra com adição de 0,4% Fe-P; 70c) microestrutura de amostra com adição de 0,5% Fe-P; 70d) microestrutura de amostra com adição de 0,8% Fe-P; e 70e) microestrutura de amostra com adição de 1,0% Fe-P.	110

Figura 71 – Microscopia óptica, aumento de 100x, sem ataque: 71a) microestrutura de amostra com adição de 0,05% Si; 71b) microestrutura de amostra com adição de 0,08% Si; 71c) microestrutura de amostra com adição de 0,1% Si; 71d) microestrutura de amostra com adição de 0,2% Si; e 71e) microestrutura de amostra com adição de 0,4% Si.....	112
Figura 72 – Microscopia óptica, aumento de 100x, ataque com nital a 2%: 72a) microestrutura de amostra com adição de 0,05% Si; 72b) microestrutura de amostra com adição de 0,08% Si; 72c) microestrutura de amostra com adição de 0,1% Si; 72d) microestrutura de amostra com adição de 0,2% Si; e 72e) microestrutura de amostra com adição de 0,4% Si.....	113
Figura 73 – Microestrutura de amostra com adição de 1,0% Pb. Microscopia óptica, aumento de 200x, sem ataque.	115
Figura 74 – Microestrutura de amostra com adição de 0,5% Pb. Microscopia óptica, aumento de 500x, ataque com nital a 2%.....	115
Figura 75 – Microscopia óptica, aumento de 100x, sem ataque: 75a) microestrutura de amostra com adição de 0,2% Pb; 75b) microestrutura de amostra com adição de 0,4 Pb; 75c) microestrutura de amostra com adição de 0,5% Pb; 75d) microestrutura de amostra com adição de 0,8% Pb; 75e) microestrutura de amostra com adição de 1,0% Pb.....	116
Figura 76 – Microscopia óptica, aumento de 100x, ataque com nital a 2%: 76a) microestrutura de amostra com adição de 0,2% Pb; 76b) microestrutura de amostra com adição de 0,4% Pb; 76c) microestrutura de amostra com adição de 0,5% Pb; 76d) microestrutura de amostra com adição de 0,8% Pb; e 76e) microestrutura de amostra com adição de 1,0% Pb.....	117
Figura 77 – Microestrutura de amostra com adição de 0,2% Sn. Microscopia óptica, aumento de 500x, ataque com nital a 2%.....	119
Figura 78 – Microestrutura de amostra com adição de 0,4% Sn. Microscopia óptica, aumento de 500x, ataque com nital a 2%.....	119
Figura 79 – Microscopia óptica, aumento de 100x, sem ataque: 79a) microestrutura de amostra com adição de 0,2% Sn; 79b)	

microestrutura de amostra com adição de 0,4 Sn; 79c)	
microestrutura de amostra com adição de 0,5% Sn; e 79d)	
microestrutura de amostra com adição de 0,8% Sn.....	120
Figura 80 – Microscopia óptica, aumento de 100x, ataque com nital a 2%: 80a)	
microestrutura de amostra com adição de 0,2% Sn; 80b)	
microestrutura de amostra com adição de 0,4% Sn; 80c)	
microestrutura de amostra com adição de 0,5% Sn; e 80d)	
microestrutura de amostra com adição de 0,8% Sn.....	121
Figura 81 – 81a) Curvas de análise térmica com adição de 0.2% Se; 81b) Curva	
de análise térmica com adição de 0,4%Se; 81c) Curva de análise	
térmica com adição de 0,5% Se.....	124
Figura 82 – 82a) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0.2% Se;	
82b) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0.2%	
Se; 82c) Derivadas da curva de análise térmica com adição de	
0.4% Se; 82d) Derivadas da curva de análise térmica com adição	
de 0.4% Se; 82e) Derivadas da curva de análise térmica com	
adição de 0.5% Se; 82f) Derivadas da curva de análise térmica	
com adição de 0.5% Se.	125
Figura 83 – 83a) Curvas de análise térmica com adição de 0.2% Ni; 83b) Curva	
de análise térmica com adição de 0,4%Ni; 83c) Curva de análise	
térmica com adição de 0,5% Ni.....	128
Figura 84 – 84a) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0.2% Ni;	
84b) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0.2%	
Ni; 84c) Derivadas da curva de análise térmica com adição de	
0.4% Ni; 84d) Derivadas da curva de análise térmica com adição de	
0.4% Ni; 84e) Derivadas da curva de análise térmica com adição de	
0.5% Ni; 84f) Derivadas da curva de análise térmica com adição de	
0.5% Ni.....	129
Figura 85 – 85a) Curvas de análise térmica com adição de 0.2% Fe-P; 85b)	
Curva de análise térmica com adição de 0,4%Fe-P; 85c) Curva de	
análise térmica com adição de 0,5% Fe-P; 85d) Curva de análise	
térmica com adição de 0,8% Fe-P; e 85e) Curva de análise térmica	
com adição de 1,0% Fe-P.	132

Figura 86 – 86a) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0.2% Fe-P; 86b) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0.2% Fe-P; 86c) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0.4% Fe-P; 86d) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0.4% Fe-P; 86e) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0.5% Fe-P; 86f) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0.5% Fe-P.....	133
Figura 87 – 87g) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0.8% Fe-P; 87h) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0.8% Fe-P; 87i) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 1,0% Fe-P; 87j) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 1,0% Fe-P.	134
Figura 88 – 88a) Curvas de análise térmica com adição de 0,05% Si; 88b) Curva de análise térmica com adição de 0,08%Si; 88c) Curva de análise térmica com adição de 0,1% Si; 88d) Curva de análise térmica com adição de 0,2% Si; 88e) Curva de análise térmica com adição de 0,4% Si.....	137
Figura 89 – 89a) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0,05% Si; 89b) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0,05% Si; 89c) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0,08% Si; 89d) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0,08% Si; 89e) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0,1% Si; 89f) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0,1% Si.....	138
Figura 90 – 90g) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0,2% Si; 90h) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0,2% Si; 90i) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0,4% Si; 90j) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0,4% Si.....	139
Figura 91 – 91a) Curvas de análise térmica com adição de 0.2% Pb; 91b) Curva de análise térmica com adição de 0,4%Pb; 91c) Curva de análise térmica com adição de 0,5% Pb; 91d) Curva de análise térmica com adição de 0,8% Pb; 91e) Curva de análise térmica com adição de 1,0% Pb.....	142

Figura 92 – 92a) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0,2% Pb; 92b) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0,2% Pb; 92c) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0,4% Pb; 92d) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0,4% Pb; 92e) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0,5% Pb; 92f) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0,5% Pb.	143
Figura 93 – 93g) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0,8% Pb; 93h) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0,8% Pb; 93i) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 1,0% Pb; 93j) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 1,0% Pb.....	144
Figura 94 – 94a) Curvas de análise térmica com adição de 0,2% Sn; 94b) Curva de análise térmica com adição de 0,4%Sn; 94c) Curva de análise térmica com adição de 0,5% Sn; 94d) Curva de análise térmica com adição de 0,8% Sn.	147
Figura 95 – 95a) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0,2% Sn; 95b) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0,2% Sn; 95c) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0,4% Sn; 95d) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0,4% Sn; 95e) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0,5% Sn; 95f) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0,5% Sn.	148
Figura 96 – 96g) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0,8% Sn; 96h) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0,8% Sn.....	149
Figura 97 – Efeito do selênio na dureza do ferro fundido cinzento.....	150
Figura 98 – Efeito do níquel na dureza do ferro fundido cinzento.	151
Figura 99 – Efeito do níquel na resistência a tração do ferro fundido cinzento. ..	151
Figura 100 – Efeito do fósforo na dureza do ferro fundido cinzento.	152
Figura 101 – Efeito do fósforo na resistência a tração do ferro fundido cinzento.	152
Figura 102 – Efeito do silício na dureza do ferro fundido cinzento.	153
Figura 103 – Efeito do silício na resistência a tração do ferro fundido cinzento. ..	153
Figura 104 – Efeito do chumbo na dureza do ferro fundido cinzento.	154

Figura 105 – Efeito do chumbo na resistência a tração do ferro fundido cinzento.	154
Figura 106 – Efeito do estanho na dureza do ferro fundido cinzento.	155
Figura 107 – Efeito do estanho na resistência a tração do ferro fundido cinzento.	155

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades físicas dos elementos químicos.	33
Tabela 2: Descrição dos parâmetros apresentados na figura 34 [1].	73
Tabela 3: Composição química do pó de selênio.....	80
Tabela 4: Composição química do pó de níquel. Setembro 2012.	81
Tabela 5: Composição química do pó da liga ferro-fósforo.	82
Tabela 6: Composição química do pó de silício.	83
Tabela 7: Composição química do pó de chumbo.	84
Tabela 8: Composição química do pó de estanho.	85
Tabela 9: Composição química do inoculante IM22.....	86
Tabela 10: Especificações do metal base (% em peso).	87
Tabela 11: Faixa de teores de diferentes elementos de liga [Autor].....	92
Tabela 12: Planejamento do %P adicionado.....	93
Tabela 13: Composição do ferro fundido antes da adição (% em peso).	98
Tabela 14: Composição do ferro fundido após a adição de selênio (% em peso). 98	
Tabela 15: Composição do ferro fundido após a adição de níquel (% em peso). . 99	
Tabela 16: Composição do ferro fundido após adição da liga Fe-P (% em peso).100	
Tabela 17: Composição do ferro fundido após adição de silício (% em peso). ... 100	
Tabela 18: Composição do ferro fundido após adição de chumbo (% em peso). 101	
Tabela 19: Composição do ferro fundido após adição de estanho (% em peso). 102	
Tabela 20: Parâmetros das curvas de resfriamento, obtidas através da técnica de análise térmica com adição de selênio.....	122
Tabela 21: Parâmetros obtidos através das derivadas das curvas de resfriamento, obtidas através da técnica de análise térmica, com adição de selênio.	123
Tabela 22: Parâmetros das curvas de resfriamento, obtidas através da técnica de análise térmica, com adição de níquel.	127
Tabela 23: Parâmetros obtidos através das derivadas das curvas de resfriamento, através da técnica de análise térmica, com adição de níquel.	127
Tabela 24: Parâmetros das curvas de resfriamento, obtidas através da técnica de análise térmica com adição da liga Fe-P.....	131

Tabela 25: Parâmetros obtidos através das derivadas das curvas de resfriamento, obtidas através da técnica de análise térmica, com adição da liga Fe-P.	131
Tabela 26: Parâmetros das curvas de resfriamento, obtidas através da técnica de análise térmica com adição do silício.	136
Tabela 27: Parâmetros obtidos através das derivadas das curvas de resfriamento, obtidas através da técnica de análise térmica, com adição do silício.....	136
Tabela 28: Parâmetros das curvas de resfriamento, obtidas através da técnica de análise térmica com adição do chumbo.	140
Tabela 29: Parâmetros obtidos através das derivadas das curvas de resfriamento, obtidas através da técnica de análise térmica, com adição do chumbo.	141
Tabela 30: Parâmetros das curvas de resfriamento, obtidas através da técnica de análise térmica com adição do estanho.	145
Tabela 31: Parâmetros obtidos através das derivadas das curvas de resfriamento, obtidas através da técnica de análise térmica, com adição do estanho.	146
Tabela 32: Simulação dos resultados em relação a liga.	157
Tabela 33: Simulação dos resultados em relação ao estanho.	157
Tabela 34: Simulação dos resultados em relação ao fósforo.....	157
Tabela 35: Simulação dos resultados em relação ao níquel.	158
Tabela 36: Simulação dos resultados em relação ao silício.....	158

LISTA DE SIGLAS

ATAS -	Sistema de Análise Térmica Adaptavel
TEE -	Temperatura do eutético estável
TEM -	Temperatura do eutético metaestável
C_{eq} -	Carbono equivalente
FFC -	Ferro fundido cinzento
FC -	Ferro cinzento
T -	Temperatura
t -	Tempo
ΔT_E -	Intervalo de solidificação eutética
ΔT_S -	Grau de super-resfriamento
ΔT_R -	Grau de recalescência
γ -	Austenita
G -	Grafita
L -	Líquido
TL -	Temperatura líquido
TS -	Temperatura sólido
R -	Recalescência
TES -	Temperatura do início da nucleação eutética
TElow -	A mais baixa temperatura eutética
TEhigh -	A mais alta temperatura eutética
Max R rate -	Velocidade calculada no instante da máxima recalescência
TEP -	Verdadeiro ponto eutético
UC -	Parâmetro do grau de nucleação

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
1.1	OBJETIVO	24
1.1.1	Objetivo geral	24
1.1.2	Objetivos específicos	24
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
2.1	INTRODUÇÃO HISTÓRICA	25
2.2	FERROS FUNDIDOS	28
2.2.1	Tipos de ferros fundidos.....	28
2.2.2	Diagrama ferro-carbono	28
2.3	EFEITOS GERAIS DOS ELEMENTOS DE LIGA	33
2.3.1	Efeito da adição do cromo.....	34
2.3.2	Efeito da adição do molibdênio	34
2.3.3	Efeito da adição do níquel.....	35
2.3.4	Efeito da adição do cobre.....	35
2.3.5	Efeito da adição do estanho	36
2.3.6	Efeito da adição do alumínio	37
2.3.7	Efeito da adição do chumbo	37
2.3.8	Efeito da adição do fósforo.....	37
2.3.9	Efeito da adição do antimônio	38
2.3.10	Efeito da adição do silício	38
2.3.11	Efeito da adição do Manganês.....	39
2.4	DIAGRAMA DE FASES ASSIMÉTRICAS ACOPLADAS	39
2.4.1	Sequência de solidificação de uma liga eutética.....	41
2.4.2	Sequência de solidificação de uma liga hipoeutética	42
2.4.3	Sequência de solidificação de uma liga hipereutética	44
2.5	GRAFITA	46
2.5.1	Mecanismo de inoculação da grafita.....	46
2.5.2	Crescimento da grafita	47
2.5.3	As diversas disposições da grafita	51
2.5.4	Detalhamento da grafita tipo “A”	52
2.5.5	Detalhamento da grafita tipo “B”	55
2.5.6	Detalhamento da grafita tipo “C”	59

2.5.7	Detalhamento da grafita tipo “D”	61
2.5.8	Detalhamento da grafita tipo “E”	63
2.6	INTRODUÇÃO A ANÁLISE TÉRMICA	65
2.7	CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA PARA FERROS FUNDIDOS	70
2.8	PROGRAMA ATAS®.....	72
2.8.1	Parâmetros do programa ATAS®	72
2.8.2	Interpretação das curvas via ATAS®	74
2.8.3	Interpretação das derivadas das curvas via ATAS®	76
2.8.4	Interpretação do eutético via ATAS®	77
3	MATERIAIS E MÉTODOS	79
3.1	DESCRIÇÃO GERAL	79
3.2	MATERIAIS	79
3.2.1	Pós-metálicos.....	79
3.2.2	Metal base.....	87
3.2.3	Acessórios.....	88
3.3	MÉTODOS	91
3.3.1	Procedimento experimental.....	91
3.3.2	Corpos de prova.....	93
3.3.3	Dureza Hardness Brinell (HB)	94
3.3.4	Microscopia óptica.....	94
3.3.5	Microscopia eletrônica de varredura	95
3.3.6	Ensaio mecânicos	95
3.3.7	Análise Química	96
4	RESULTADOS.....	98
4.1	ADIÇÕES DOS ELEMENTOS.....	98
4.1.1	Adição de selênio em ferro fundido cinzento.....	98
4.1.2	Adição do níquel em ferro fundido cinzento	99
4.1.3	Adição do Fe-P em ferro fundido cinzento	99
4.1.4	Adição do silício em ferro fundido cinzento	100
4.1.5	Adição do chumbo em ferro fundido cinzento	101
4.1.6	Adição do estanho em ferro fundido cinzento	101
4.2	MICROESTRUTURAS	102
4.2.1	Evolução da microestrutura com a adição de selênio	102
4.2.2	Evolução da microestrutura com a adição de níquel.....	105

4.2.3	Evolução da microestrutura com a adição de fósforo.....	107
4.2.4	Evolução da microestrutura com a adição de silício.....	111
4.2.5	Evolução da microestrutura com a adição de chumbo.....	114
4.2.6	Evolução da microestrutura com a adição de estanho.....	118
4.3	CURVAS DE SOLIDIFICAÇÃO	122
4.3.1	Evolução das curvas de resfriamento, com a adição de selênio	122
4.3.2	Evolução das curvas de resfriamento, com a adição de níquel	126
4.3.3	Evolução das curvas de resfriamento, com a adição de fósforo	130
4.3.4	Evolução das curvas de resfriamento com a adição de silício	135
4.3.5	Evolução das curvas de resfriamento com a adição de chumbo	140
4.3.6	Evolução das curvas de resfriamento com a adição de estanho	145
4.4	PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	150
4.4.1	Efeito do selênio nas propriedades mecânicas	150
4.4.2	Efeito do níquel nas propriedades mecânicas.....	150
4.4.3	Efeito do fósforo nas propriedades mecânicas	152
4.4.4	Efeito do silício nas propriedades mecânicas	153
4.4.5	Efeito do chumbo nas propriedades mecânicas.....	154
4.4.6	Efeito do estanho nas propriedades mecânicas.....	155
4.5	EFEITO DA INTERAÇÃO ENTRE OS ELEMENTOS	156
4.5.1	Efeito da interação dos elementos na temperatura eutética estável	156
4.5.2	Efeito da interação dos elementos na temperatura eutética metaestável.....	156
4.5.3	Simulação dos resultados das fórmulas propostas	157
5	DISCUSSÃO	159
6	CONCLUSÕES	165
	REFERÊNCIAS.....	167

1 INTRODUÇÃO

A indústria de fundição é constantemente pressionada a atender requisitos de propriedades cada vez mais rígidos, bem como a reduzir os índices de refugo no processo produtivo. Neste contexto, o domínio e o entendimento dos fenômenos metalúrgicos que ocorrem durante a solidificação de ligas metálicas são de fundamental importância. Os ferros fundidos se caracterizam por apresentar dois eutéticos provenientes da existência de duas temperaturas de equilíbrio, a temperatura do eutético estável (TEE) e a temperatura do eutético metaestável (TEM). As temperaturas destes dois equilíbrios promovem um intervalo de solidificação eutética (ΔT_E), o qual é alterado com a presença de elementos grafitizantes (elementos que ampliam o intervalo de solidificação), e elementos formadores de carbonetos (elementos coquilhantes, que diminuem o intervalo de solidificação). Destaca-se a importância do estudo dos efeitos de elementos de liga nos fenômenos relacionados à solidificação de ferros fundidos, com ênfase na obtenção de curvas de solidificação via análise térmica. Os ferros fundidos cinzentos são produzidos a partir de ligas base com diferentes composições químicas, que resultam, por exemplo, em diferentes faixas de valores de carbono equivalente. Carbono equivalente é um conceito que reúne em uma só grandeza, os elementos presentes na liga, que apresentam influências relevantes na composição do eutético estável.

Apesar de a solidificação parecer, em princípio, um fenômeno simples e natural, que ocorre de modo passivo; na realidade a transformação de líquido para sólido apresenta um comportamento ativo e dinâmico, a partir do qual ocorrem diversas alterações que, se não forem devidamente controladas, podem comprometer a qualidade e sanidade do produto final e, conseqüentemente, o seu desempenho em campo.

É justamente durante a solidificação que ocorre a maior parte das heterogeneidades (físicas, químicas e microestruturais) que podem interferir drasticamente na qualidade dos ferros fundidos. Através do estudo de solidificação podem-se conhecer melhor os fenômenos que ocorrem durante a solidificação bem como a natureza destas heterogeneidades, indicando as variáveis de

processo ou os parâmetros que podem ser controlados de forma a aprimorar os processos de fundição, melhorando a qualidade e o desempenho do produto final.

1.1 OBJETIVO

1.1.1 Objetivo geral

Com este trabalho pretende-se adicionar selênio, níquel, silício, chumbo, estanho e fósforo, estudando os efeitos destes elementos na morfologia da grafita e nas propriedades mecânicas.

1.1.2 Objetivos específicos

Com este trabalho pretende-se inicialmente demonstrar as alterações das temperaturas do eutético estável e do eutético metaestável, causadas pela adição de elementos de liga, através da técnica de análise térmica.

Este trabalho contribuirá com a implantação da técnica de análise térmica na Schulz S.A, empresa do setor de fundição localizada em Joinville, SC.

Propor equações empíricas, da temperatura eutética estável e eutético metaestável, realizando uma inclusão de elementos das equações encontradas na literatura. Com base nos resultados experimentais obtidos e através do programa ATAS® [1].

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 INTRODUÇÃO HISTÓRICA

A revisão bibliográfica, desta dissertação é composta por conceitos fundamentais relacionados à obtenção dos ferros fundidos, que surgiram por volta de 1500 a.C. e que prevalecem até os dias atuais como os materiais de fundição mais importantes, devido à sua vasta gama de propriedades mecânicas e físicas, associadas ao seu preço competitivo. O setor metalúrgico é um dos principais responsáveis pelo crescimento da siderurgia no Brasil, evoluindo de acordo com o crescimento e o grau de exigências do parque industrial, se expandido até serem transformadas em grandes usinas de fundição, atividade importantíssima no estágio atual da metalurgia no País [2,3].

Autores nacionais e internacionais [2-4] descreveram sobre as descobertas fundamentais na compreensão da solidificação dos ferros fundidos, sendo que em 1540, Vannocio Biringuccio publicou sua obra clássica “De La Pirotechnia”, na qual trata da fundição e conformação de metais. Outra obra clássica foi publicada em 1556, por George Bauer, denominada “De Re Metallica”. Uma das obras que levaram o ferro fundido para sua posição atual é a famosa monografia Piwowarsky [3,5] realizada em 1942. Segundo esta fonte, Ledebur, em 1892, reconheceu o papel do silício na estrutura de solidificação dos ferros fundidos, propondo a primeira equação [3], na qual utilizando a %C do eutético do diagrama binário Fe-C (aproximadamente 4,3%C), e adicionando 2%Si, resultaria em um carbono equivalente muito próximo do %C apresentado no diagrama Fe-C.

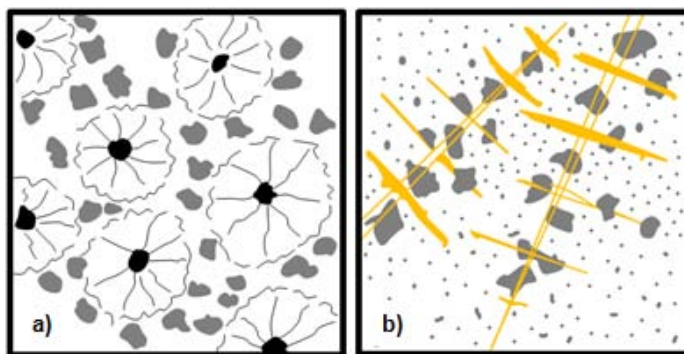
$$\frac{(\%C + \%Si)}{1,5} = 4,2 - 4,4$$

(1)

A primeira tentativa de compreender a microestrutura de solidificação foi a representação esquemática dos cristais primários e a posição dos sulfetos, de 1934 [3,5], os quais possuem um papel importantíssimo na nucleação da

grafita, conforme ilustrado na figura 1. Em 1959, Patterson e Ammann demonstraram o efeito do super-resfriamento na contagem de células eutéticas, que dependem da forma como ocorre o resfriamento [3,6]. As análises de solidificação durante muitos anos foram baseadas em observações indiretas, quando em 1961, Oldfield foi capaz de quantificar a nucleação e crescimento de células eutéticas [3,7]. Todas estas experiências construíram uma extensa base de dados para a modelagem de solidificação dos ferros fundidos. Sendo que o entendimento do fenômeno de nucleação foi e permanece a ser objeto de vários estudos [3,8-17].

Figura 1 – Representação esquemática da posição de MnS, a) em torno das células eutéticas b) em torno das dendritas de austenitas.



Fonte: Adaptado de [5].

Em 1965, Herfurth descreve sobre a direção preferencial de crescimento da grafita, postulando que a mudança lamelar da grafita esferoidal ocorre devido a uma alteração da direção de crescimento do cristal. Quando a direção do crescimento se dá pelo plano basal, na direção [1010], a grafita cresce na forma esferoidal e quando a direção de crescimento se dá pela face prismática, na direção [0001], a grafita cresce na forma lamelar [3,18]. Em 1975, Lux et al evidenciaram experimentalmente ambos os crescimentos [3,19]. Entre 1968 e 1993, diversos estudos sobre inoculação construíram as teorias clássicas de inoculação conhecidas como as teorias dos óxidos e dos sulfetos [8-17].

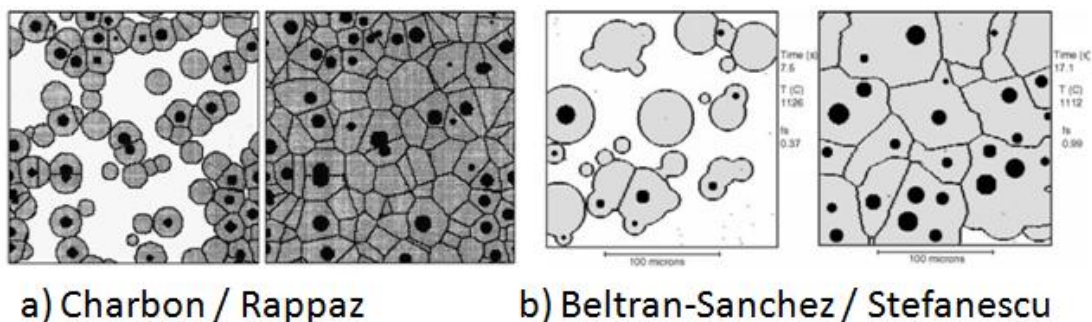
Um dos conceitos mais importantes para compreensão da variedade de microestruturas que podem ocorrer durante a solidificação dos ferros fundidos é o

diagrama de fases “assimétricas acopladas”, cuja construção teórica foi pela primeira vez demonstrada em 1975, sendo somente em 1980 documentada experimentalmente [3].

Muitos anos antes, em 1949, após a descoberta da grafita esferoidal, Patterson [6] afirma que, após a sua formação, a mesma é encapsulada por uma camada de austenita, que foi confirmada por Schöbel [3,20]. Em 1953, Scheil e Huter [3,21] mediram o raio da grafita em relação à camada de austenita que a encapsulou, e concluíram que este mecanismo se desenvolve para manter uma relação constante do raio durante toda a microestrutura ($r_{\gamma}/r_G=2,3$), o que foi confirmado em 1972 por Wetterfal e tal [3,22].

Experimentos relacionados à solidificação direcional geraram informações importantes sobre o mecanismo de formação de microestrutura [23-29]. Novos avanços tecnológicos ocorreram, gerando a modelagem computacional, desenvolvendo cálculos termodinâmicos com derivadas para nucleação e crescimento de grãos, apresentando a evolução microestrutural durante a solidificação. A utilização do computador como um microscópio dinâmico, que permite transformar o ferro fundido em um material virtual, conforme podem ser observado em dois modelos de crescimento da grafita através do encapsulamento da austenita por difusão controlada (figura 2), gerados por autores diferentes [30,31]. O primeiro (figura 2a) apresenta um nódulo em cada grão de austenita; no entanto, evidências experimentais sugerem que a célula eutética é formada por mais de um nódulo de grafita, conforme o modelo da figura 2b.

Figura 2 – Evolução virtual da microestrutura durante a solidificação do ferro fundido nodular.



Fonte: Adaptado de [3,30,31].

2.2 FERROS FUNDIDOS

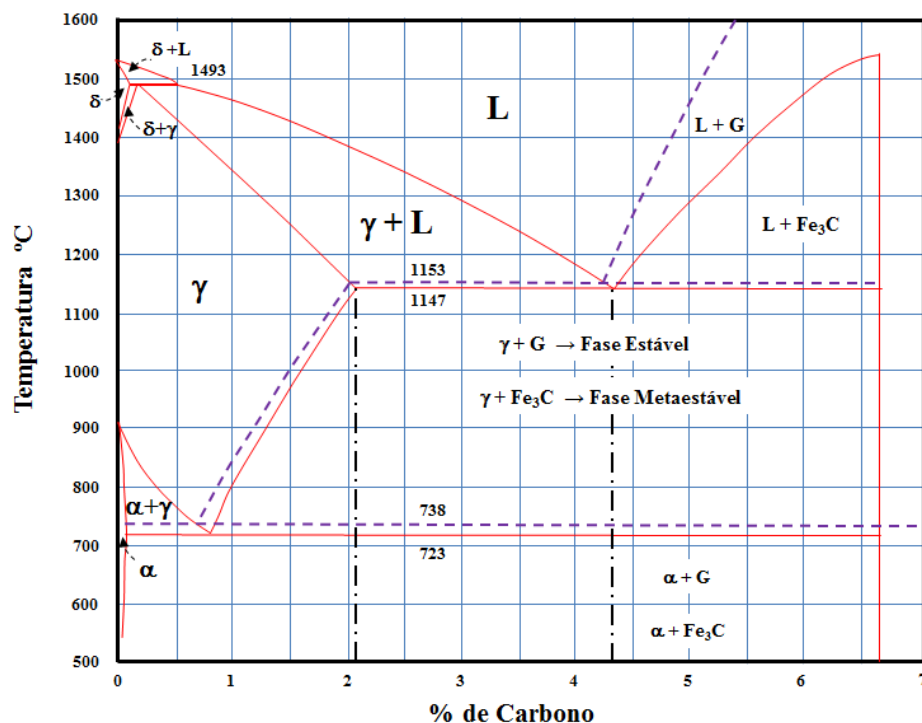
2.2.1 Tipos de ferros fundidos

Os ferros fundidos são classificados em diferentes tipos, principalmente em função da forma geométrica com que se apresenta a grafita, nodular porque as grafitas se apresentam em forma de nódulos, ferro fundido vermicular porque a grafita se apresenta em formas de vermes, ferro fundido cinzento porque a grafita se apresenta em lamelas. Seus nomes podem estar relacionados com o tipo de fratura (branco, cinzento) ou até mesmo com uma propriedade mecânica relevante que é o caso do ferro fundido maleável [32]. No entanto, esta dissertação se concentrará nos ferros fundidos cinzentos.

2.2.2 Diagrama ferro-carbono

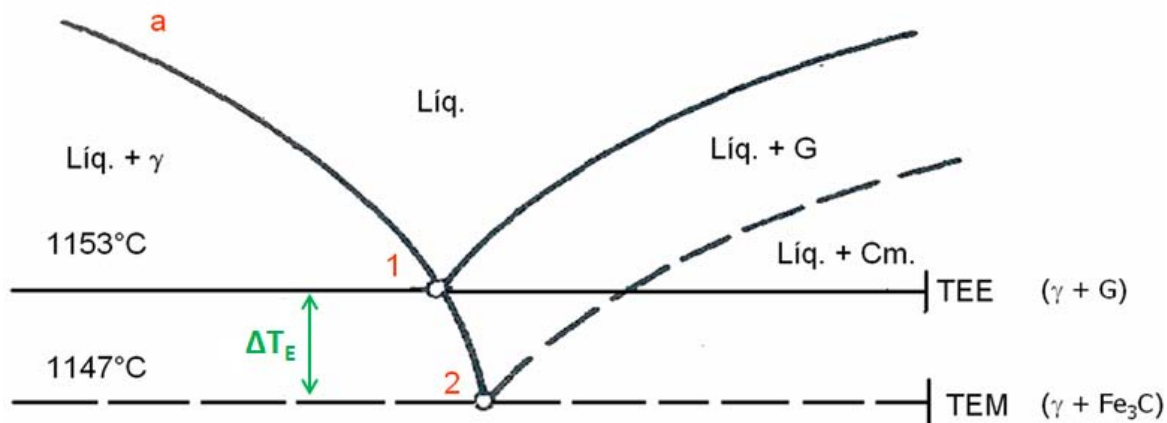
O diagrama ferro-carbono é um dos conceitos mais importantes para interpretar a solidificação em condições de equilíbrio. Os ferros fundidos são ligas do sistema ferro-carbono que se caracterizam por apresentar dois eutéticos provenientes da existência de dois equilíbrios: eutético estável (TEE) e eutético metaestável (TEM) [33-35]. O eutético estável (linha tracejada) é formado por austenita + grafita e o eutético metaestável (linha cheia) por austenita + cementita, conforme apresentado no diagrama da figura 3. O diagrama para o sistema Fe-C apresenta uma diferença de aproximadamente 7° C entre as temperaturas de equilíbrio do eutético estável e do eutético metaestável [33], como se pode observar na secção referente às composições próximas ao ponto eutético, apresentada esquematicamente na figura 4.

Figura 3 – Diagrama Fe-C, linhas tracejadas na reação eutética representa a fase estável ($\gamma + G$), linha cheia na reação eutética representa a fase metaestável ($\gamma + Fe_3C$).



Fonte: Adaptado de [36].

Figura 4 – Secção próxima ao ponto eutético, no diagrama de equilíbrio do sistema Fe-C apresentado na figura 3.

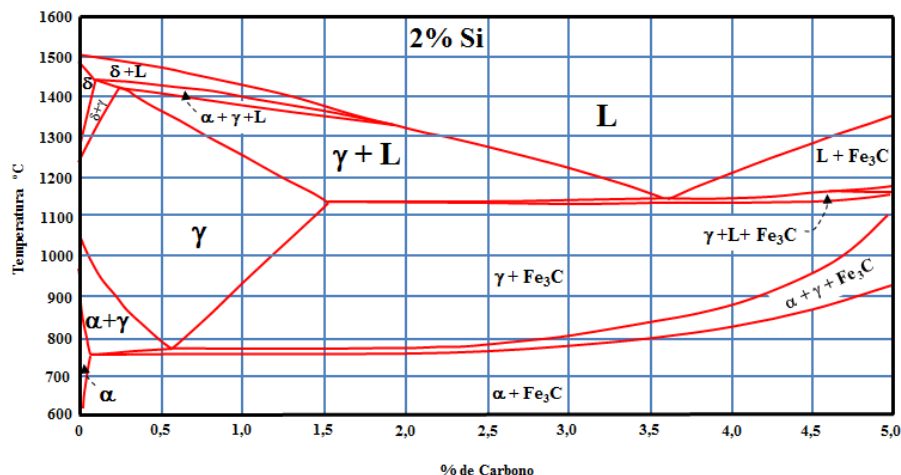


Fonte: Adaptado de [34].

Tomando como base a figura 4, quando se tem uma solidificação no intervalo ΔT_E , tem-se a formação de eutético de austenita mais grafita, e este intervalo é da ordem de 6° a 7°C, quando se trabalha com a liga ferro-carbono. Teoricamente, o material deveria iniciar a solidificação no ponto eutético 1. No caso de uma liga hipoeutética, tem-se a linha de *liquidus* “a”, núcleos de dendritas primária são formados durante a queda de temperatura. Se o eutético iniciar a solidificação no ponto 1 e terminar entre os pontos 1 e 2, haverá dendritas de austenita mais eutético ($\gamma + G$). No entanto, se a solidificação iniciar abaixo do ponto 1 e terminar abaixo do ponto 2, serão formadas dendritas de austenita mais eutético ($\gamma + Fe_3C$), microestrutura característica dos ferros fundidos brancos (ledeburita) [33-36].

No entanto, os ferros fundidos comerciais são basicamente ligas Fe-C-Si, portanto o estudo de solidificação está ligado ao exame do diagrama ternário Fe-C-Si [33]. Como há diferenças entre as temperaturas dos dois eutéticos (ΔT_E), existe uma grande facilidade da liga solidificar-se segundo o sistema metaestável. Nesta competição do sistema estável versus sistema metaestável, quando se adiciona 2% de silício, o intervalo pode ser ampliado em até 35°C. Quando além do silício coloca-se mais 1,1% de cromo, o intervalo diminui para 14°C [33]. Na figura 5 pode-se notar que o silício reduz a composição eutética (aproximadamente 4,3%C no diagrama binário e 3,8%C na secção vertical do diagrama ternário) e a solubilidade máxima do carbono na austenita (aproximadamente 2,04%C no diagrama binário e aproximadamente 1,5%C na secção vertical do diagrama ternário), enquanto que no diagrama binário essas transformações, teoricamente, ocorrem em temperaturas constantes [33-36].

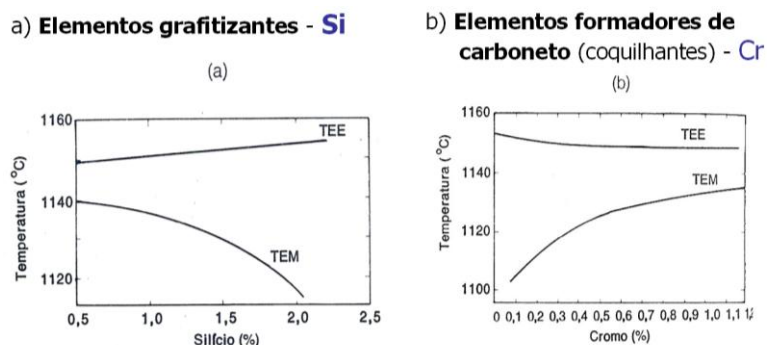
Figura 5 – Seção vertical do diagrama ternário Fe-C-Si.



Fonte: Adaptado de [33,37,38].

Elementos como silício, cobre e níquel, ampliam o intervalo de solidificação. Isto proporciona maior facilidade da liga solidificar-se segundo o sistema estável, ou seja, se antes era coquilhado ou mesclado agora passa a ser grafítico. Estes elementos que ampliam o intervalo de solidificação denominam-se elementos grafitizantes, conforme figura 6a. Os elementos cromo, manganês e molibdênio, que tem efeitos contrários, denominam-se elementos formadores de carbonetos conforme figura 6b [33].

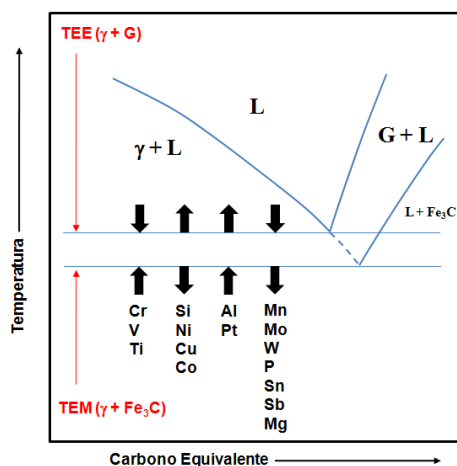
Figura 6 – Elementos que alteram o intervalo de solidificação: a) Influência do silício ampliando o intervalo de solidificação. b) Influência do cromo reduzindo o intervalo de solidificação.



Fonte: Adaptado de [33].

Na figura 7, são apresentadas as tendências dos elementos de liga que podem afetar significativamente o intervalo de temperatura entre o eutético estável (TEE) e o eutético metaestável (TEM) [35].

Figura 7 – Influência de elementos de liga na temperatura eutética no estado de equilíbrio para ($\gamma + G$) e ($\gamma + Fe_3C$).



Fonte: Adaptado de [35].

Com base na influência de alguns elementos, a expressão 2 permite calcular a temperatura no equilíbrio do eutético estável (TEE) [39], citado em [40,41], e a expressão 3 fornece a temperatura do eutético metaestável (TEM) [42], citado em [41]:

$$T_{EE} [^{\circ}C] = 1171 - 30 \left[1 + \%P - \left(\frac{\%Si}{4} \right) \right] \quad (2)$$

$$T_{EM} [^{\circ}C] = 1104 + 9,8(\%C) - 12,1(\%Si + 2,45\%P) \quad (3)$$

O sistema Fe-C-Si pode ser comparado com o sistema Fe-C através do “carbono equivalente” (C_{eq}) [33]. O conceito do carbono equivalente agrupa, em uma só grandeza, os elementos presentes na liga que apresentam influências relevantes na composição do eutético estável, sendo expresso pela equação (4):

$$C_{eq} = \%C + \frac{\%Si}{3} + \frac{\%P}{3} \quad (4)$$

De acordo com a composição química, os ferros fundidos podem ser classificados em ligas hipoeutéticas ($C_{eq} < 4,3\%$), liga eutética ($C_{eq} = 4,3\%$) e liga hipereutética ($C_{eq} > 4,3\%$) [33]. Existem expressões mais detalhadas para o cálculo do carbono equivalente, as quais consideram a influência relativa dos elementos de liga, essas expressões são utilizadas principalmente nos programas de análise térmica [1].

2.3 EFEITOS GERAIS DOS ELEMENTOS DE LIGA

Adições de elementos de liga facilitam a obtenção de ferros fundidos cinzentos de alta qualidade, causando efeitos microestruturais e influenciando nas propriedades mecânicas. Nestes materiais com adição de elementos de liga, em geral, visa-se aumentar as resistências à tração e ao desgaste, além da tenacidade, sem prejudicar a usinabilidade e a tendência ao coquilhamento [34,43]. A tabela 1 apresenta algumas propriedades dos elementos químicos.

Tabela 1: Propriedades físicas dos elementos químicos.

Elementos	Densidade (g/cm ³)	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Raio atômico (nm)
S	2,09	115,22	444,60	0,106
P	1,83	44,14	277	0,109
Mn	7,43	1246	2062	0,112
Se	4,809	221	685	0,116
Si	2,329	1414	3267	0,117
Fe	7,87	1538	2862	0,124
Ni	8,902	1455	2914	0,125
Cr	7,19	1863	2672	0,125
Cu	8,93	1084,87	2563	0,128
Al	2,699	660,45	2520	0,143
Sn	5,765	231,968	2603	0,158
Sb	6,697	630,755	1587	0,161
Pb	11,34	327,502	1750	0,175

Fonte: Adaptado de [44,45].

A adição dos elementos de liga num ferro fundido pode ser feita de diferentes maneiras, podendo ser adicionados juntamente com os materiais da carga, no banho líquido no forno, em antecadinho ou na própria panela de vazamento. Se as quantidades de elementos de liga a serem adicionadas forem grandes, a introdução em panela ou mesmo no antecadinho podem provocar uma queda excessiva da temperatura. Já para quantidades pequenas e, para elementos de liga que oxidam facilmente, é mais recomendável a introdução do mesmo na própria panela de vazamento [33].

2.3.1 Efeito da adição do cromo

O cromo tem o efeito de baixar a temperatura eutética estável e aumentar a temperatura eutética metaestável, conforme ilustrado na figura 7; sendo sua estrutura cristalina cúbica de corpo centrado. O cromo, quando adicionado isoladamente em teores de até 0,30%, é considerado um elemento grafitizante. Porém, em teores acima deste valor seu efeito é de estabilizar carbonetos, ou seja, retarda a formação da grafita. O cromo tem maior tendência à oxidação do que o ferro e a sua adição deve ser feita somente pouco antes do vazamento. O cromo é muito eficaz no sentido de aumentar a resistência, a dureza e a resistência ao desgaste, sendo o seu rendimento da ordem de 80-90% [33]. A sua maior desvantagem consiste na forte tendência ao coquilhamento que leva geralmente à formação de carbonetos livres, em teores acima de 0,5 a 0,8%Cr [46].

2.3.2 Efeito da adição do molibdênio

O molibdênio tem o efeito de baixar as temperaturas do eutético estável e do eutético metaestável, conforme ilustrado na figura 7, sendo sua estrutura cristalina cúbica de corpo centrado. A forma mais econômica de adicioná-lo é como ferro-molibdênio; pois apesar do alto ponto de fusão do molibdênio, este se dissolve facilmente no ferro líquido. Para teores da ordem de 1% pode ser adicionado na panela. É pouco oxidável, apresentando rendimento acima de 80%.

O silicieto de molibdênio (60%Mo + 30%Si + 10%Fe) é recomendado para adição na panela de vazamento, quando se deseja simultaneamente um efeito grafitizante. O molibdênio, devido à baixa reatividade com o oxigênio, é quase totalmente recuperado no retorno de canais e peças [33].

O molibdênio promove um aumento pronunciado da resistência a tração, mais acentuado ainda é o seu efeito sobre a resistência à fluência em temperaturas elevadas, bem como sobre a resistência à fadiga térmica. O molibdênio apresenta uma suave tendência ao coquilhamento, podendo ser considerado quase neutro para teores de até 0,3%. Uma de suas desvantagens está na tendência a segregar no fosfeto eutético, aumentando o volume, isto juntamente com a tendência de aumentar o número de células eutéticas, pode provocar micro-contracção. Portanto, de preferência, o teor de fósforo para ligas com molibdênio deve ser inferior a 0,08% [4,46].

2.3.3 Efeito da adição do níquel

O níquel tem o efeito de aumentar a temperatura do eutético estável e de abaixar a temperatura do eutético metaestável conforme ilustrado na figura 7, sendo sua estrutura cristalina cúbica de face centrada. Sua adição pode ser feita como níquel metálico, na forma de esferas ou pequenos pedaços (plaquetas) ou ainda briquetes. O níquel em baixos teores, até 2%, dissolve-se facilmente na panela, não se oxida facilmente e o seu rendimento tende a ser acima de 90%. O níquel não apresenta efeitos colaterais indesejáveis conhecidos, trata-se de um agente perlitizante razoavelmente fraco, que não interfere na ferritização. A vantagem principal está na adição conjunta do níquel e cobre, oferecendo uma associação de perlitização e grafitização. Ambos os elementos podem ser usados para reduzir a tendência ao coquilhamento [4,46].

2.3.4 Efeito da adição do cobre

O cobre tem o efeito de aumentar a temperatura do eutético estável e abaixar a temperatura do eutético metaestável, conforme ilustrado na figura 7, sua

estrutura cristalina é cúbica de faces centradas. O cobre é quase sempre adicionado na forma de cobre puro. Deve-se empregar de preferência cobre-eletrolítico, já que o emprego de sucata pode acarretar a introdução de outros elementos como chumbo, antimônio, estanho e arsênico, que, principalmente na presença de cobre, podem provocar degradação das propriedades mecânicas. Quando um ferro fundido de matriz parcialmente ferrítica é ligado com cobre, reduz-se o teor de ferrita e aumenta-se a resistência. O cobre pode ser especialmente usado para evitar o coquilhamento nas seções finas e a formação de ferrita livre nas seções pesadas. O efeito perlitizador e, no caso de um ferro perlítico, o reforço e refino da perlita aumentam a dureza e a resistência ao desgaste [4,46].

A adição de cobre pode ser feita em panela de vazamento, na bica, ou no forno. Não é facilmente oxidável. No caso de adição de panela não se recomenda colocá-lo no fundo, pois devido à densidade elevada pode não haver uma homogeneização completa. Deve ser adicionado de preferência em pequenos pedaços, quando na panela já se tem certa quantidade de metal líquido. O cobre apresenta uma solubilidade limitada em ferros fundidos e para se evitar a formação de uma fase rica em cobre, costuma-se limitar seu teor em cerca de 1,5%[46].

2.3.5 Efeito da adição do estanho

O estanho tem o efeito de abaixar as temperaturas do eutético estável e do eutético metaestável conforme ilustrado na figura 7, sendo sua estrutura cristalina tetragonal. O estanho é adicionado em quantidades baixas (máximo de 0,1%), as mesmas sendo feitas em panela ou na bica. O estanho funde rapidamente e é facilmente homogeneizado pela própria turbulência do jato de metal. O rendimento tende a ser acima de 90%. A recuperação na sucata interna é elevada. Deve-se preferir adição de estanho de alta pureza (acima de 99,7%), em geral na forma de varetas [33].

O estanho é usado como promotor da perlita, em um ferro fundido de matriz parcialmente ferrítico, a dureza, a resistência e a resistência ao desgaste

aumentam. É um perlitizante extremamente eficaz e economicamente interessante. Em ligas supersaturadas ele pode reduzir a tenacidade e a resistência à tração. Normalmente os teores de estanho estão na faixa de 0,05 a 0,1% [46].

2.3.6 Efeito da adição do alumínio

O alumínio tem o efeito de aumentar as temperaturas do eutético estável e do eutético metaestável conforme ilustrado na figura 7, sendo sua estrutura cristalina cúbica de faces centradas. Adições de alumínio promovem aumento do número de células eutéticas em ferros fundidos cinzentos, no entanto o alumínio em ferros fundidos é pouco usado como elemento de liga, mas quase sempre está presente como elemento residual. Teores acima 0,010% podem causar incidência de defeitos nas peças, ocorrendo a formação de *pinholes* que são porosidades devido a gases de hidrogênio [33,43,47].

2.3.7 Efeito da adição do chumbo

O chumbo possui uma estrutura cristalina cúbica de faces centradas e atua como elemento deletério à morfologia da grafita a partir de teores superiores a 0,003%. Pode provocar o surgimento de grafita de Widmanstätten e uma consequente queda da resistência à tração, da ordem de 50% [33,48].

2.3.8 Efeito da adição do fósforo

O fósforo tem o efeito de abaixar as temperaturas do eutético estável e do eutético metaestável, conforme ilustrado na figura 7. A diminuição na temperatura dos dois eutéticos promove o aumento da fluidez e o preenchimento de paredes finas. O fósforo em ferros fundidos é um elemento grafitizantes. Em teores de até 0,06% é solúvel em ferro, e em teores crescentes diminui o teor de carbono eutético, sendo sua contribuição igual à do silício, correspondendo a cerca de 1/3

do carbono, conforme demonstrado anteriormente na equação (4), para o cálculo do carbono equivalente [43].

O fósforo, quando presente em teores acima de 0,06%, é fortemente rejeitado para o líquido durante a solidificação, aumentando o risco da formação de eutéticos ricos em fósforo, que no caso particular das ligas ferro-carbono recebe o nome de *esteadita*. A *esteadita* é um eutético fosforoso que tem um ponto de fusão de aproximadamente 930 °C, em torno de 200 °C inferior à temperatura de solidificação eutética dos ferros fundidos. Como é o último componente a solidificar ocorre em limites ou em contornos das células eutéticas [43,49,50,51].

2.3.9 Efeito da adição do antimônio

O antimônio tem o efeito de abaixar as temperaturas do eutético estável e do eutético metaestável, conforme ilustrado na figura 7, sendo sua estrutura cristalina romboédrica. O principal efeito do antimônio em ferros fundidos cinzentos é a formação da perlita, sendo provavelmente o mais poderoso dos elementos perlitizantes. Por esta razão são adicionados teores em torno de 0,05% em peças de secção grossa (acima de 100 mm), e onde se deseja matriz totalmente perlítica. Não se deve adicionar teores acima de 0,01%, pois existe o perigo de perdas nas propriedades mecânicas, formação de grafitas de super-resfriamento e carbonetos eutéticos [43].

2.3.10 Efeito da adição do silício

O silício tem o efeito de aumentar a temperatura do eutético estável e de abaixar a temperatura do eutético metaestável, conforme ilustrado na figura 7, sendo sua estrutura cristalina cúbica de face centrada. O silício é o elemento mais importante na liga ferro-carbono, sendo o fator principal no controle da estrutura e das propriedades mecânicas. A principal função do silício em qualquer ferro fundido é garantir o grau desejado de grafitização. A grafitização em ferros fundidos cinzentos depende da decomposição da cementita (carboneto de ferro),

que é um composto instável e tende a decompor-se de acordo com a reação eutetóide expressa pela equação (5) [33,35,43,49]:



A taxa de decomposição do carboneto é influenciada por um número de fatores, entre os quais o teor de carbono e o teor de silício são fundamentais. Uma liga de alto carbono com elevado teor de silício promove uma rápida decomposição do carboneto, promovendo a formação da grafita e impedindo a formação do carboneto durante a solidificação e transformação pró-eutetóide [33,35,43,48].

O silício altera o diagrama de equilíbrio reduzindo a solubilidade do carbono no ferro fundido, conforme visto anteriormente (figura 5). Por apresentar esta influência relevante na composição do eutético estável, criou-se a grandeza carbono equivalente, conforme demonstrado anteriormente na equação (4) [35,49,52].

2.3.11 Efeito da adição do Manganês

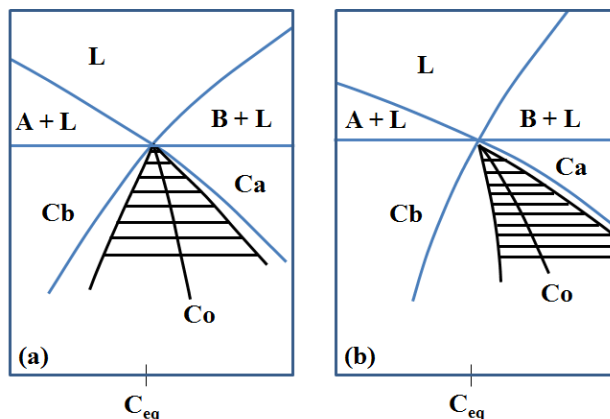
O manganês tem como finalidade principal neutralizar o enxofre, mas quando em excesso tende a atuar como perlitizante. O enxofre é considerado, em princípio, uma impureza que, se não contrabalançada pelo manganês, forma sulfetos de ferro que tendem a segregar para o contorno das células eutéticas, atuando como grafitizante. O enxofre deve ser neutralizado como sulfeto de manganês, portanto é recomendado que o nível de manganês seja de $1,7 \times \%S + 0,3\%$, ou que o manganês esteja na proporção de cinco vezes o teor de enxofre [49].

2.4 DIAGRAMA DE FASES ASSIMÉTRICAS ACOPLADAS

Este é um dos conceitos mais importantes para a compreensão da variedade de microestruturas que podem ocorrer durante a solidificação dos ferros fundidos [3]. A zona acoplada é definida com uma faixa de temperaturas abaixo da

temperatura eutética, e de composição dentro da qual as fases (grafita + austenita) que constituem o eutético podem crescer a partir do banho, em velocidades iguais [53]. A figura 8 apresenta os dois tipos de zona acoplada existentes nos sistemas metálicos, sendo a zona simétrica (figura 8a) e a zona assimétrica (8b).

Figura 8 – Diagrama (a) zona acoplada simétrica (b) zona acoplada assimétrica.



Fonte: Adaptado de [54].

Para o sistema ferro-carbono existe uma região de crescimento cooperativo onde cresce simultaneamente a grafita, que é um cristal facetado que possui alto ponto de fusão, e a austenita, que não é facetada e apresenta um ponto de fusão inferior. No caso das ligas ferro carbono, como os pontos de fusão dos componentes envolvidos são diferentes, a região de crescimento acoplado ou cooperativo é representada pela zona acoplada assimétrica [55].

A solidificação dos ferros fundidos é basicamente um processo de nucleação e crescimento das fases austenita, grafita e cementita. A nucleação é um processo termicamente ativado. A nucleação dá origem às primeiras partículas energeticamente estáveis, que ao atingirem o tamanho crítico, crescem, dando sequência à formação de fases [34].

A nucleação de cada fase é governada pelas melhores condições de cristalização e, desta maneira, as dendritas de austenita se formam mais facilmente que a grafita, pois apresentam um sistema cristalino cúbico de faces centradas, que é mais regular e isotrópico que o sistema hexagonal da grafita.

Portanto, a austenita apresenta uma nucleação muito mais favorável, sem a necessidade de um grande super-resfriamento [55].

2.4.1 Sequência de solidificação de uma liga eutética

O super-resfriamento do líquido com uma composição eutética, faz com que o início da solidificação ocorra em uma região situada fora da zona de crescimento cooperativo, ponto 1, conforme ilustração esquemática apresentada na figura 9; de tal maneira que as duas fases (austenita e grafita) não possam crescer de forma simultânea. A posição do ponto é uma forma hipotética de descrever a solidificação, pois sua localização é fortemente dependente da composição química, condições de resfriamento e número de núcleos presente no banho.

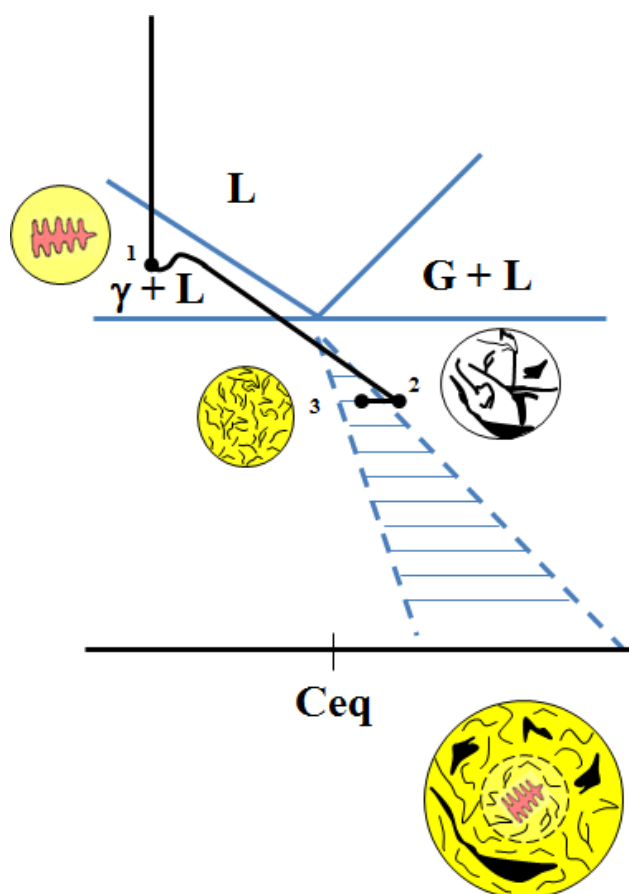
No ponto 1 da figura 9, com a queda de temperatura existe um crescimento progressivo dos núcleos, ocorrendo o crescimento das dendritas de austenita fora da zona de crescimento acoplado. Neste momento, o crescimento da austenita é alto e altera a composição devido à formação de dendritas primárias de baixo teor de carbono, tornando o líquido mais rico em carbono levando a composição para dentro da zona acoplada ponto 2.

No ponto 2, da figura 9, ocorre o crescimento cooperativo, no qual a austenita e a grafita crescem junto e com velocidades similares, a partir da interface sólido/líquido, formando o eutético. O crescimento cooperativo é governado pelo transporte de massa, isto é, pelas características de difusão dos elementos presentes no líquido, posicionados na frente da interface de solidificação, e pela capacidade de transferência do calor liberado durante a solidificação. Portanto, no final da solidificação a microestrutura pode apresentar dendritas primárias de austenitas e várias células eutéticas [56], conforme ilustrado esquematicamente abaixo da zona acoplada.

empobrecimento de carbono no líquido, levando a composição para dentro da zona acoplada no ponto 3.

No ponto 3 da figura 10, ocorre o crescimento cooperativo no qual a austenita e a grafita crescem junto e com velocidades similares, a partir da interface sólido/líquido, formando o eutético. Portanto, no final da solidificação a microestrutura pode apresentar dendritas primárias de austenitas e células eutéticas (no centro), bem como células eutéticas e grafitas primárias, que podem ocorrer devido à hereditariedade da carga do banho, muito bem estudada por Cabezas [54], conforme ilustrado abaixo da zona acoplada.

Figura 10 – Esquema de solidificação de uma liga hipoeutética perante a zona acoplada assimétrica.



Fonte: Adaptado de [53,57].

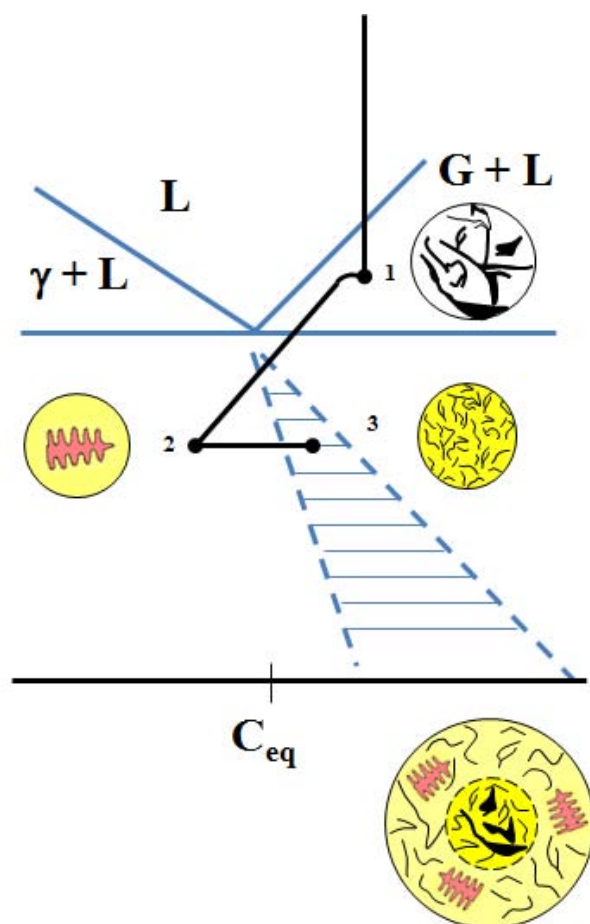
2.4.3 Sequência de solidificação de uma liga hipereutética

Em uma liga hipereutética, devido à sua composição, a nucleação das grafitas primárias ocorre acima da temperatura eutética, ponto 1, conforme demonstrado esquematicamente na figura 11. A seguir a temperatura cai ao longo da linha “*liquidus*” e atravessa a linha eutética até o ponto 2, sem a formação da grafita eutética. Isto porque a composição do líquido se altera devido à precipitação da grafita e ao empobrecimento do líquido em carbono.

No ponto 2 da figura 11 tem-se o início da nucleação da austenita, com elevado super-resfriamento, que ocorre fora da zona de crescimento acoplada, formando as dendritas no ferro fundido cinzento ou uma camada ao redor da grafita em ferros fundidos nodulares. O crescimento da austenita faz com que o líquido seja novamente enriquecido em carbono, deslocando a composição para dentro da zona acoplada, ponto 3.

No ponto 3, da figura 11, ocorre o crescimento cooperativo, no qual a austenita e a grafita crescem junto e com velocidades similares, a partir da interface sólido/líquido formando o eutético, sendo também possível o crescimento divorciado no qual ocorre o encapsulamento da grafita, no caso da formação da grafita esferoidal. Portanto, no final da solidificação a microestrutura pode apresentar grafitas primárias, dendritas de austenitas e células eutéticas [56].

Figura 11 – Esquema de solidificação de uma liga hipereutética perante a zona acoplada assimétrica.



Fonte: Adaptado de [53,57].

Assim, o conceito da zona de crescimento acoplada assimétrica torna possível a formação de diferentes estruturas, em condições adversas, dependendo das características de nucleação de cada fase envolvida, das condições de super-resfriamento e da composição química. Junto à influência das condições térmicas, tais como velocidade de crescimento na frente de solidificação e o gradiente térmico, a composição química do banho, relacionada com as impurezas e as adições presentes, também tem uma influência importante sobre a microestrutura presente do eutético, pois pode variar a cinética de adesão dos átomos na interface sólido/líquido ou a cinética de nucleação [55,57].

2.5 GRAFITA

2.5.1 Mecanismo de inoculação da grafita

Basicamente, admite-se que a inoculação atua no sentido de aumentar a nucleação, aumentando o número de células eutéticas, principalmente pela atuação como nucleante da grafita, que é uma fase facetada e portanto mais difícil se formar na temperatura do estético estável (austenita+grafita) [58,59]. Os mecanismos que explicam a formação da grafita nas ligas Fe-C-Si baseiam-se no princípio da nucleação heterogênea, que considera a existência de determinados núcleos efetivos a partir dos quais pode haver a nucleação e crescimento da grafita.

O número de centros efetivos para a nucleação da grafita é que decide, para um dado conjunto de condições, se a solidificação ocorrerá segundo o sistema estável e/ou metaestável. Nos ferros fundidos cinzentos cada núcleo em crescimento dá origem a uma célula eutética, que nestes materiais é constituída por uma colônia de grafitas e austenita, cercadas por microconstituintes de segregação, enquanto que nos ferros fundidos nodulares é constituída por dois ou mais nódulos de grafita encapsulados pela austenita. Este assunto é muito discutido na literatura, pois alguns autores [60,61] não aceitam que células eutéticas sejam chamadas de grãos eutéticos, pois os grãos são formados por dendritas. Já outro autor [62] prefere denominar como grãos eutéticos. Independente da discussão, ambos entendem que a observação das células eutéticas é de extrema importância para relacionar as características da estrutura de solidificação com as propriedades do componente fundido. A determinação do número dessas células fornece, portanto, uma medida do grau nucleação do banho metálico.

Existem várias hipóteses sobre as características que uma partícula nucleante deve apresentar, sendo a natureza química do substrato um dos fatores importantes, bem como o tipo de ligação ou estrutura do composto nucleante. Dessa forma, partículas com estrutura hexagonal compacta seriam nucleantes em substratos com estrutura cúbica de face centrada ou hexagonal compacta. Há

também referência [56] à necessidade de existir coerência entre os parâmetros do reticulado cristalino do substrato e da espécie a ser nucleada e, também, de compatibilidade entre as estruturas eletrônicas. Irregularidades na superfície do substrato e/ou a existência de filmes adsorvidos nessa superfície seriam responsáveis por alterações nas características nucleantes das partículas adicionadas [63]. A adsorção de elementos tenso-ativos estaria ligada, por exemplo, à variação da energia nos planos cristalinos [4].

Com o avanço das técnicas de microanálise química, foi possível identificar de fato partículas presentes no centro das células eutéticas, que serviram de substrato para a nucleação da grafita, identificadas como:

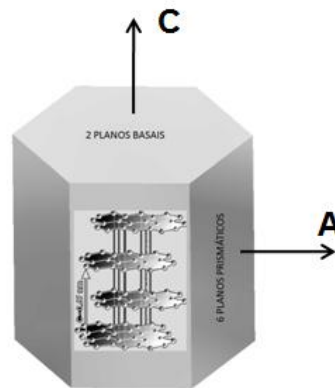
- sulfetos do tipo MnS e $(Mn,X)S$ onde $X = Ca, Sr, Fe, Al, O, Si, Ti$;
- óxidos do tipo SiO_2 ;
- carbetos de cálcio, CaC_2 ; e
- grafitas primárias (tipo C).

Em [54] estas teorias foram descritas uma a uma detalhadamente.

2.5.2 Crescimento da grafita

Existem duas formas clássicas nas quais as grafitas podem crescer, ou é no plano basal ou nos planos prismáticos de sua estrutura cristalina. A estrutura cristalina da grafita (figura 12) possui um plano basal superior e um plano basal inferior, formando dois planos basais (direção C da estrutura hexagonal compacta) sendo seis planos prismáticos.

Figura 12 – Representação esquemática da estrutura cristalina da grafita.

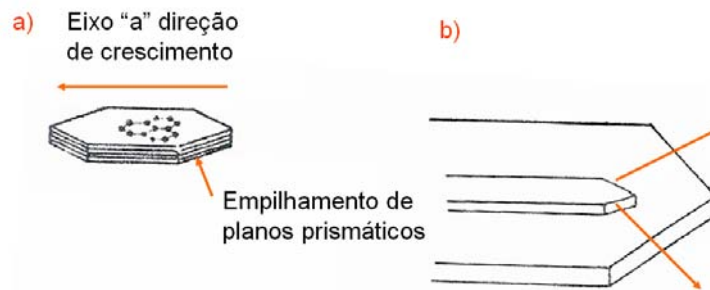


Fonte: Adaptado de [36].

No caso do ferro fundido cinzento, onde a grafita se apresenta na forma geométrica de lâminas, tem-se um crescimento lamelar, e o carbono vai se depositando nos planos prismáticos. Em princípio, o empilhamento de planos prismáticos e o crescimento são realizados na forma de degraus, conforme demonstrado esquematicamente na figura 13 [4,64,65,66].

Importante é que no estado sólido (reação eutetóide) forma-se perlita ou ferrita, que está fortemente associada a este mecanismo. Quando houver degraus na grafita, o carbono no estado sólido terá onde se ancorar, e então formará uma matriz ferrítica. Por outro lado; se a grafita tiver uma placa lisa não haverá local onde o carbono possa se ancorar, então haverá formação de uma matriz perlítica [4,64,65].

Figura 13 – Apresentação esquemática do crescimento lamelar: a) Empilhamento dos planos prismáticos. b) Crescimento em degraus.

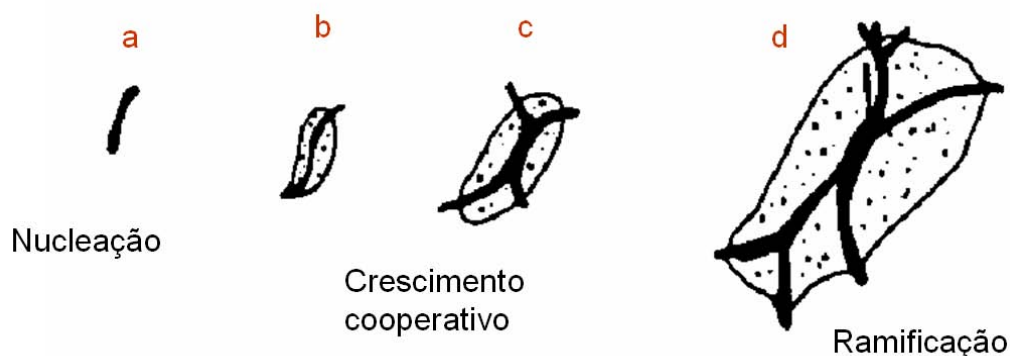


Fonte: Adaptado de [64,65].

Conforme Labrecque e Gagné [4], os elementos tenso-ativos (S, O, Pb, Te) tendem a ser adsorvidos no plano prismático, reduzindo a sua energia interfacial, que atinge valores menores que o plano basal, resultando em uma grafita lamelar. Ou seja, os elementos oxigênio e enxofre são dissolvidos em interfaces de crescimento, alterando a tensão superficial e impedindo certos mecanismos de crescimento necessários para a grafita nodular.

A austenita e a grafita lamelar crescem em contato com o líquido, realizando um eutético cooperativo. Neste processo a grafita é a fase que lidera (a grafita é contínua na célula, mas não é um monocristal). Seu crescimento lateral é dificultado pela austenita e pelo tipo de interface lisa. A figura 14 ilustra o crescimento da grafita.

Figura 14 – Apresentação esquemática do crescimento da austenita e grafita em contato com o líquido: a) Nucleação. b) / c) crescimento cooperativo. d) Ramificação.



Fonte: Adaptado de [36].

Na figura 14 pode-se utilizar a analogia de que algum lugar no líquido possui um núcleo de uma partícula sólida (figura 14a), que foi colocada no banho pelo inoculante, tornando-se um substrato. Com a queda da temperatura, tem-se líquido rico em carbono; como há uma partícula favorável o carbono se deposita sobre esta partícula e começa a crescer em contato com o líquido. Como há enxofre e oxigênio no banho, estes tendem a ser adsorvidos no plano prismático da grafita, resultando em grafita lamelar. Na figura 14b, ao lado da grafita, o líquido é pobre em carbono e começa a solidificar a austenita. Para que a austenita possa avançar no crescimento o carbono do líquido tem que migrar para a grafita (difundir) [4].

Neste caso, a placa da grafita pode ficar mais espessa ou menos espessa, e ter uma lateral em degraus (facilita a ancoragem de carbono tornando-se uma grafita mais grossa) ou não haver degraus (dificulta a ancoragem de carbono tornando-se uma grafita fina). Se a austenita crescer muito rápido dos lados, interrompe-se a ancoragem de carbono. Então, o limite de crescimento depende da velocidade de crescimento da austenita, e quanto mais rápido é o crescimento da austenita mais fina é a placa de grafita.

Na figura 14c, analisando criticamente seu lado esquerdo, é possível observar que a austenita está ficando para trás; supondo que haja um elemento

que dificulta a difusão do carbono para a grafita, a velocidade de solidificação diminui e a temperatura continua caindo e pode cair a tal ponto que este líquido pode solidificar conforme diagrama metaestável. Por outro lado, no caso do inoculante contendo ferro-silício, então pode haver uma região rica em silício e a solubilidade de carbono cai nesta região. A figura 14d representa a ramificação da grafita após a solidificação.

A forma lamelar da grafita é uma forma alterada pelo enxofre e pelo oxigênio, que são elementos tenso-ativos que não permitem que o carbono se ancore no plano basal, forçando assim o crescimento na direção do plano prismático tornando a grafita lamelar [3].

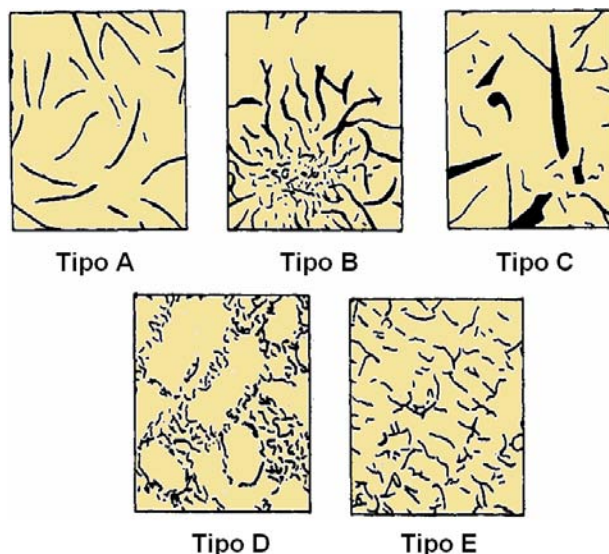
2.5.3 As diversas disposições da grafita

A grafita é classificada de acordo com a sua morfologia conforme demonstrado na figura 15, sendo a grafita tipo “C” uma grafita primária e que caracteriza uma liga hipereutética, já as grafitas tipo “A”, “B”, “D” e “E” são grafitas eutéticas. A grafita tipo “A” é a mais distribuída e a mais uniforme portanto a mais homogênea [36,43,67].

Na grafita tipo “B”, da figura 15, pode-se observar que no núcleo há grafita fina e pequena e ao seu redor uma grafita maior, portanto uma distribuição heterogênea [36,43,67].

Na grafita tipo “D”, é possível observar a presença de regiões em que não há grafita, que são dendritas de austenitas, portanto é sinal de uma liga hipoeutética [36,43,67].

Figura 15 – Classificação do tipo de grafita em relação a morfologia apresentada.



Fonte: Adaptado de [67].

2.5.4 Detalhamento da grafita tipo “A”

A grafita tipo “A” se forma com baixo super-resfriamento (ΔT_s), conforme representado no diagrama ferro-carbono em 3D esquematicamente na figura 16. A grafita atua como fragilizante da estrutura, tendo um efeito de entalhe e este efeito tende a ser menor quando a grafita é do tipo “A”, razão pela qual é a preferida para a maioria das especificações [33].

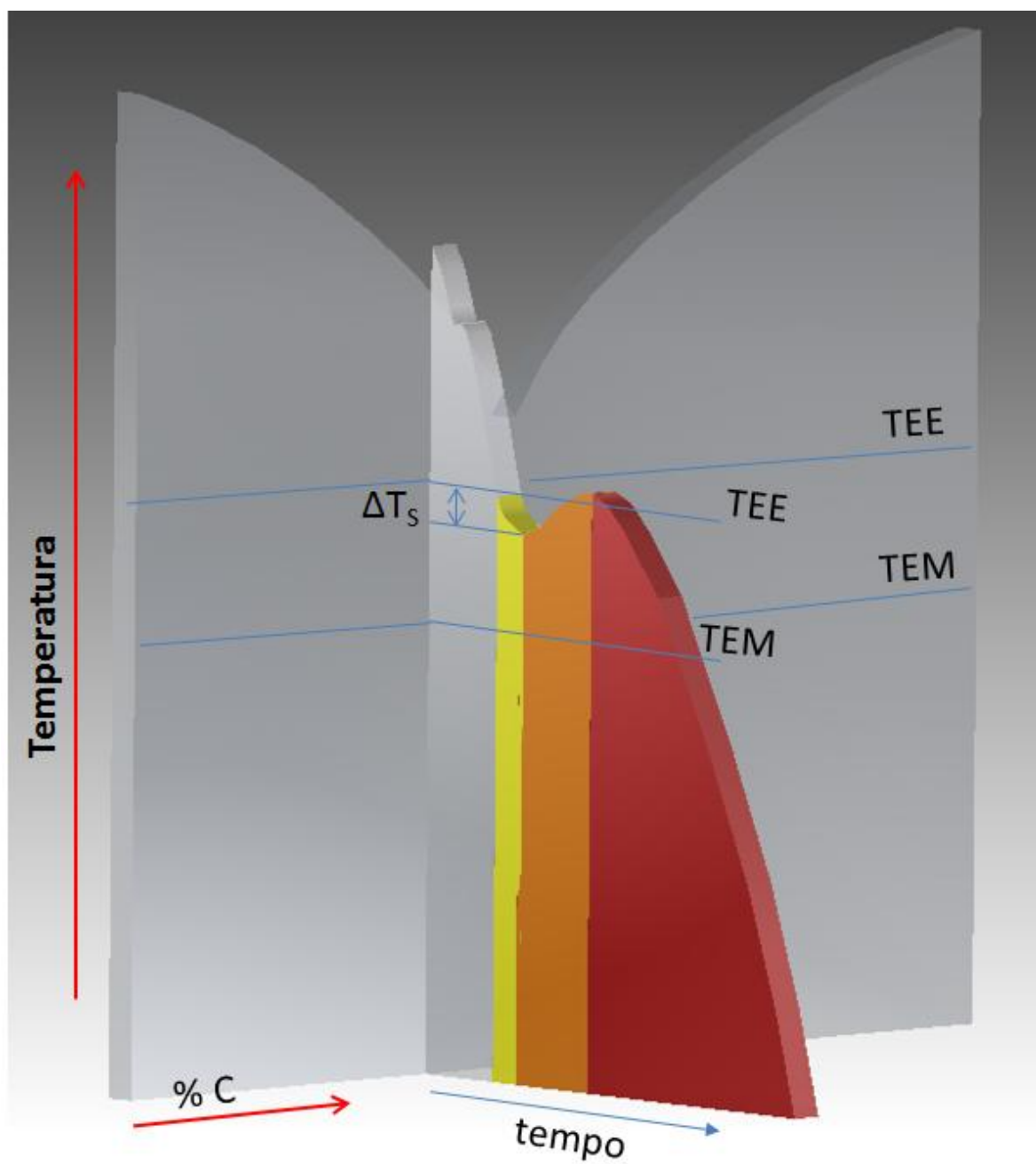
O mecanismo de formação da grafita do tipo “A” é determinado principalmente durante a solidificação, e entre os fatores que afetam o modo de solidificação estão o super-resfriamento (ΔT_s), o grau de nucleação e os efeitos da energia superficial. Os efeitos da energia superficial estão diretamente associados aos elementos químicos que compõem o inoculante, cujo objetivo principal é produzir núcleos efetivos no ferro líquido, que facilitam a nucleação da grafita e reduzem o super-resfriamento, promovendo os seguintes mecanismos [7,8,12,13,14,33,36,43,49].

- a inoculação aumenta o grau de nucleação, promovendo um aumento do número de células eutéticas;

- o aumento do número de células eutéticas promove um menor super-resfriamento (ΔT_s) favorecendo a formação da grafita tipo “A”;
- com maior número de núcleos maior é a velocidade de crescimento, e conseqüentemente maior é a frequência de ramificação, formando grafitas mais finas;
- o aumento da velocidade e a maior frequência de ramificação faz com que aumente a ativação do carbono, gerando alterações localizadas da composição química;
- as alterações localizadas alteram o carbono equivalente ocorrendo solidificação na região de crescimento da zona acoplada; e
- a solidificação na região de crescimento da zona acoplada tende a formação de grafitas do tipo “B”, “D” e “E”, as quais são comumente encontradas em um ferro fundido cinzento com predominância da grafita tipo “A”.

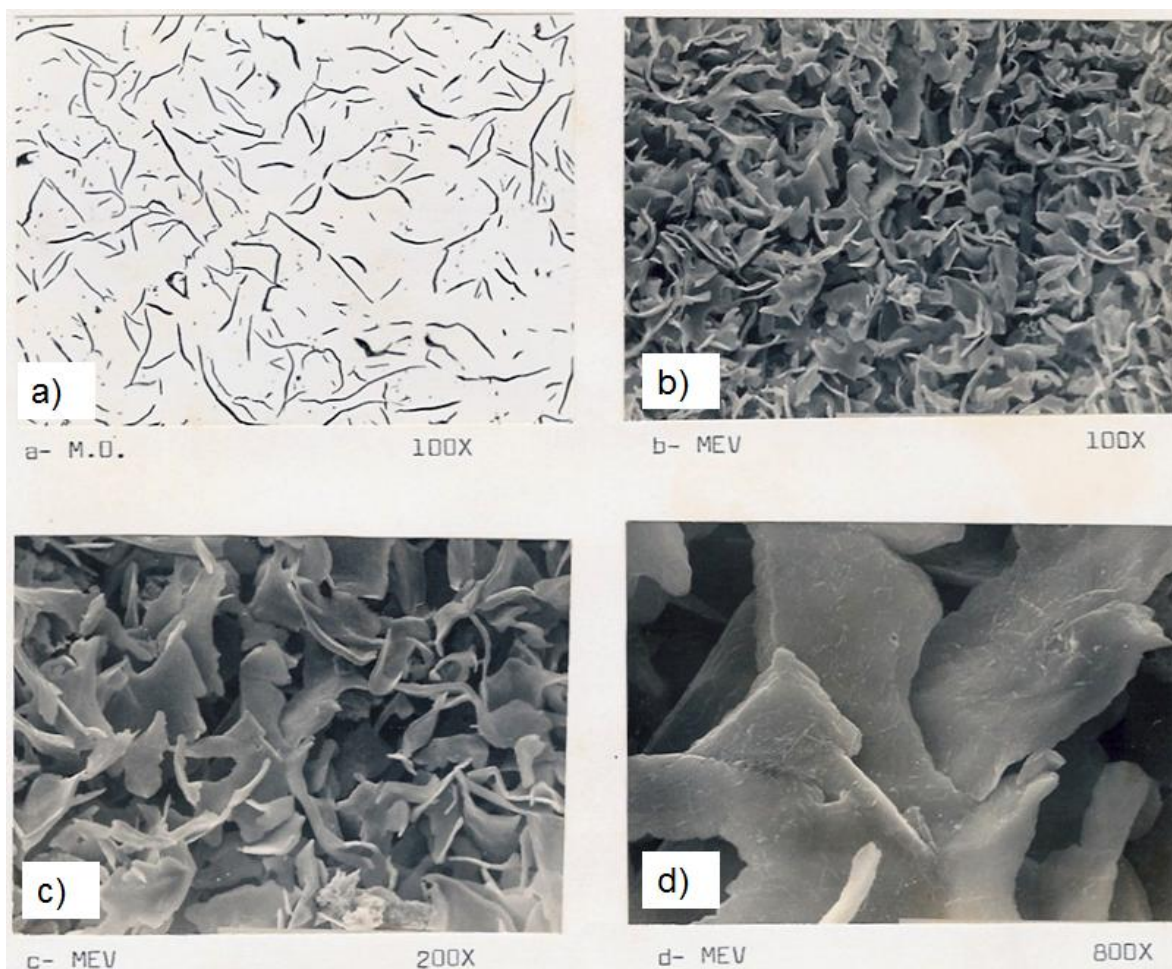
A grafita tipo “A” se caracteriza pela distribuição uniforme e orientação ao acaso das lamelas de grafita. Nas figuras 17a, 17b, 17c e 17d nota-se também a natureza ramificada e interconectada das lamelas [33,34].

Figura 16 – Diagrama Fe-C em 3D representando no eixo do tempo a curva esquemática típica de grafita tipo “A”.



Fonte: Autor

Figura 17 – Distribuição uniforme e orientação ao acaso, características da grafita do tipo “A”.



Fonte: Adaptado de [36].

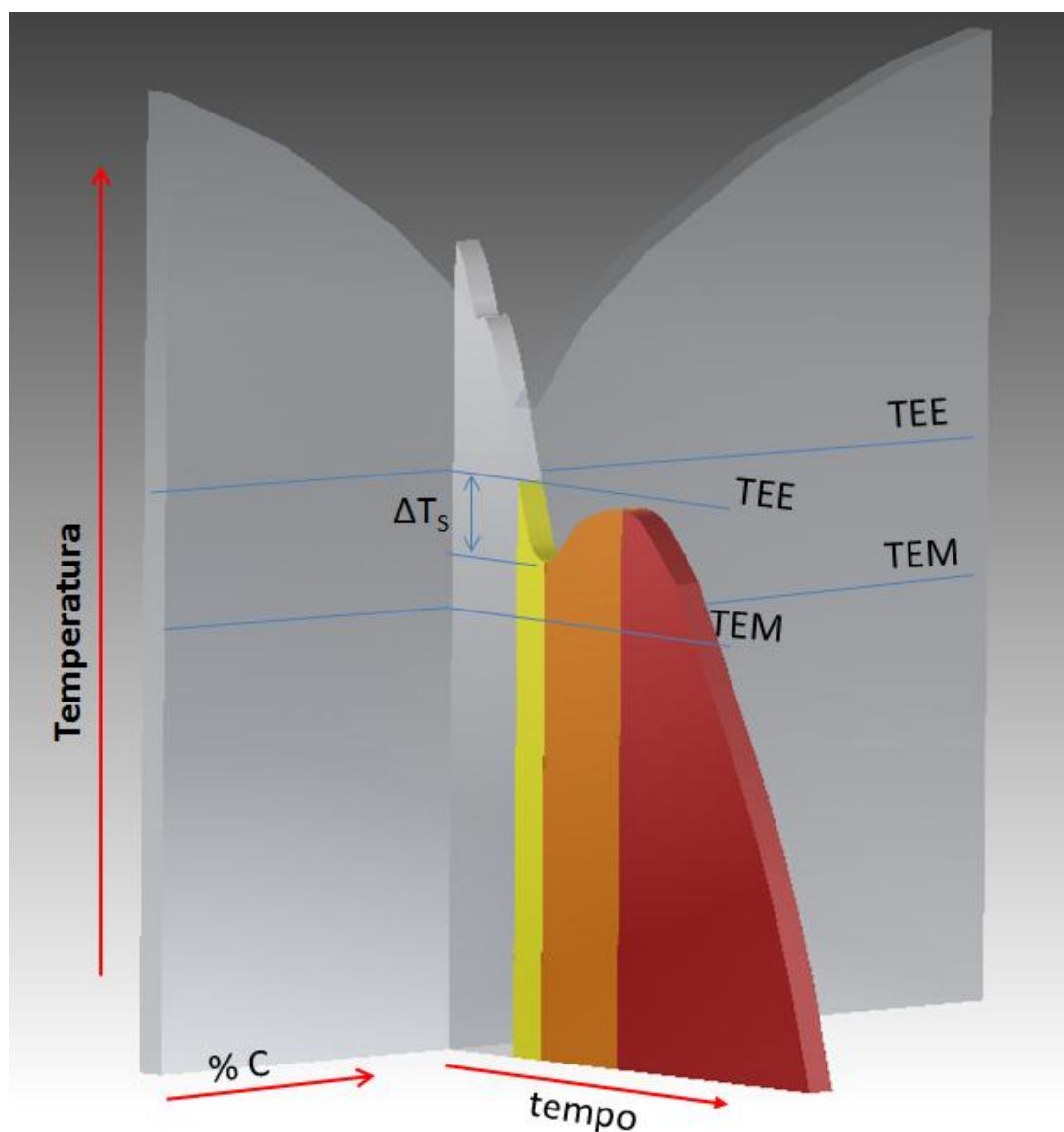
2.5.5 Detalhamento da grafita tipo “B”

A grafita tipo “B” se forma com alto super-resfriamento (ΔT_s) conforme representado no diagrama ferro-carbono em 3D esquemático da figura 18. Este tipo de grafita normalmente ocorre sobre toda a superfície do fundido que está em contato com o molde, comumente conhecido como reação metal molde, promovendo os seguintes mecanismos:

- o diferencial de temperatura entre a interface metal molde, promove alta velocidade de extração de calor;

- quanto maior a velocidade de extração de calor, mais alto é o super-resfriamento, originando maior número de núcleos com grandes velocidades de crescimento das células eutéticas;
- quanto maior a velocidade de crescimento das células eutéticas, menor é o tamanho da grafita, o que explica a grafita do tipo “D” na parte central da grafita tipo “B”;
- na parte central da grafita tipo “B” ocorre a solidificação de inúmeras grafitas, liberando calor e fazendo com que se diminua o super-resfriamento (altera a cinética de crescimento), dando origem às grafitas do tipo “A” com veios alongados, estando sua disposição parcialmente orientada (radial) a parte central (figura 19a); e
- estes mecanismos descrevem que a grafita do tipo “B” é uma grafita mista, inicialmente tem alto super-resfriamento (ΔT_S) sendo pequena e fina (grafita do tipo “D”) e depois, por causa da recalescência, proporciona menor velocidade de crescimento da célula eutética promovendo grafita do tipo “A” [33,34].

Figura 18 – Diagrama Fe-C em 3D representando no eixo do tempo a curva esquemática típica de grafita tipo “B”.

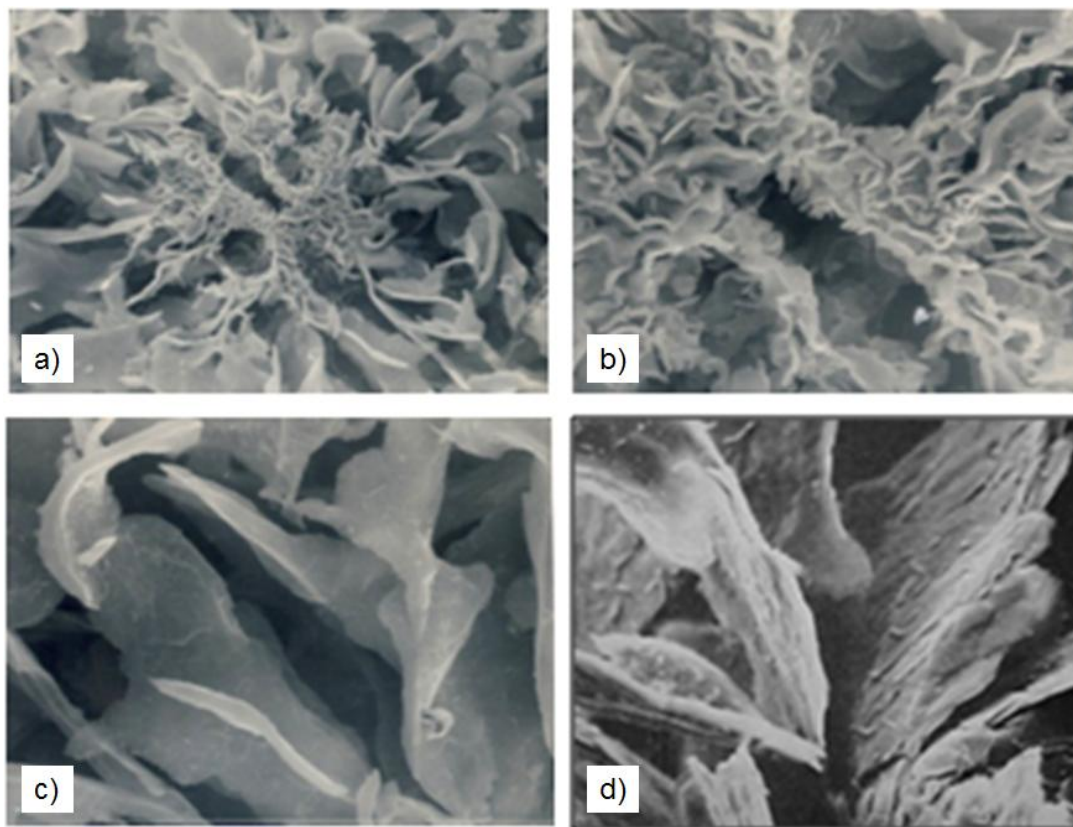


Fonte: Autor.

A grafita tipo “B” se caracteriza pelo agrupamento em forma de roseta das lamelas de grafita (figura 19a), tendo-se no núcleo das células eutéticas, grafita de distribuição do tipo “D” (figura 19b) e nos contornos grafita de distribuição do tipo “A” (figura 19c). Como é possível observar na figura 20 a matriz no centro será ferrítica, isto ocorre devido à pequena distância de difusão, de modo que no

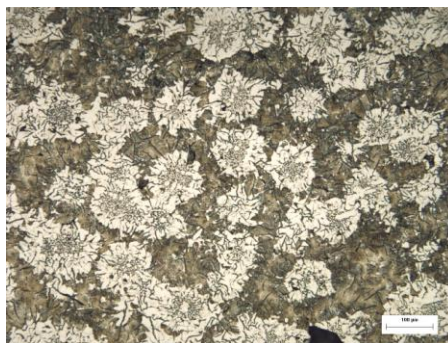
resfriamento (ΔT_s) não se consegue manter o carbono suficiente em solução para formar estrutura perlítica. A figura 19d ilustra a deposição dos átomos de carbono na interface da grafita.

Figura 19 – Morfologia da grafita tipo “B”.



Fonte: Adaptado de [36].

Figura 20 – A matriz no centro da grafita do tipo “B” é ferrítica, microscópio óptico.



Fonte: Autor.

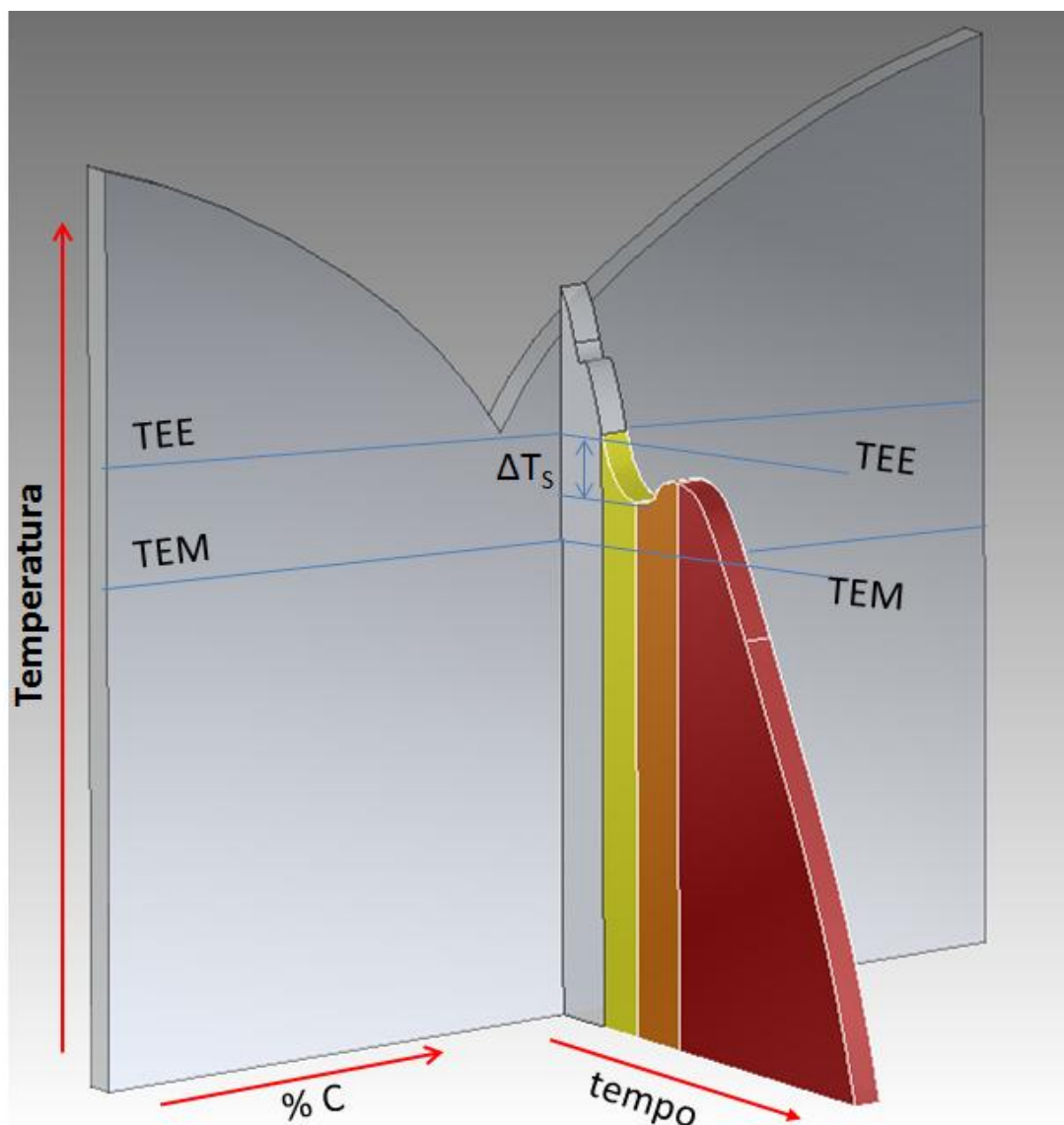
2.5.6 Detalhamento da grafita tipo “C”

A grafita do tipo “C” é a primeira fase a nuclear, como também pode vir junto à grafita do tipo “A”. Sua curva de resfriamento está representada esquematicamente no diagrama ferro-carbono em 3D da figura 21. A grafita de distribuição do tipo “C” pode ocorrer em ligas hipoeutéticas quando houver partículas de grafitas não dissolvidas durante a fusão, neste caso específico ocorre a hereditariedade [54], mas principalmente quando a liga é hipereutética, promovendo os seguintes mecanismos:

- em ligas hipoeutéticas a primeira fase a nuclear são as dendritas de austenita, porém existem partículas de grafitas não dissolvidas no banho;
- durante o crescimento da austenita o carbono deveria segregar para o líquido, porém os vértices dos planos prismáticos dos cristais da grafita hereditária estão expostos, e o carbono se deposita nestes vértices promovendo o crescimento a partir da grafita já existente (caso específico);
- em ligas hipereutéticas a grafita do tipo “C” é a primeira fase a nuclear com baixa velocidade de extração de calor, e consequentemente menor número de núcleos;
- com menor número de núcleos, menor é a velocidade de crescimento, e consequentemente menor é a frequência de ramificação, formando grafitas mais grosseiras do tipo “C” (figura 22c);
- a grafita primária é totalmente envolvida pela austenita, impedindo que sirva de substrato para a formação da grafita eutética; e
- com a solidificação das grafitas grosseiras ocorre liberação de calor, fazendo com que se promova um super-resfriamento baixo (ΔT_S), dando origem às grafitas do tipo “A” com veios alongados, estando suas disposições orientadas aleatoriamente (figura 22a).

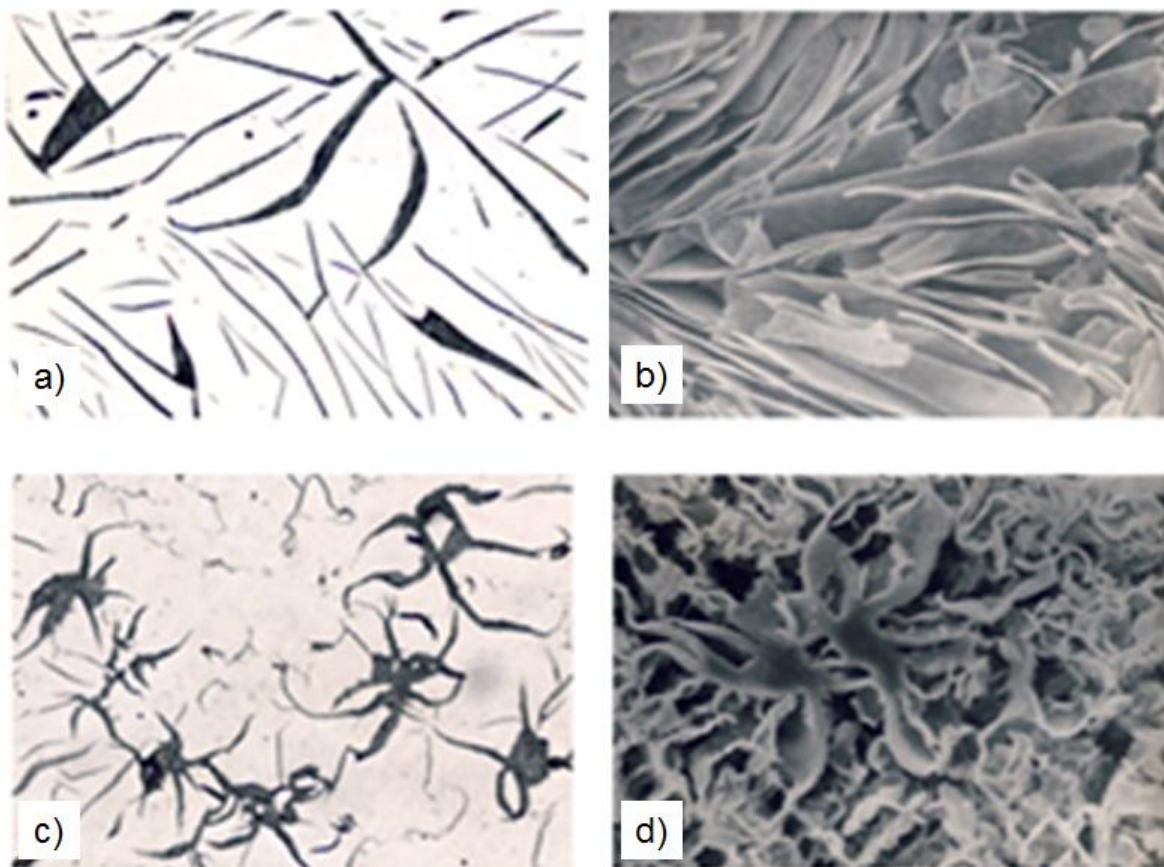
A grafita tipo “C” caracteriza-se pela formação de placas (lamelas) bastante grosseiras quando presentes em secções espessas, conforme representado nas figuras 22a e 22b, assim como em secções finas se apresentam em formas de estrelas, conforme representado nas figuras 22c e 22d [33,34].

Figura 21 – Diagrama Fe-C em 3D representando no eixo do tempo a curva esquemática típica de grafita tipo “C”.



Fonte: Autor.

Figura 22 – Morfologia da grafita tipo “C”.



Fonte: Adaptado de [36].

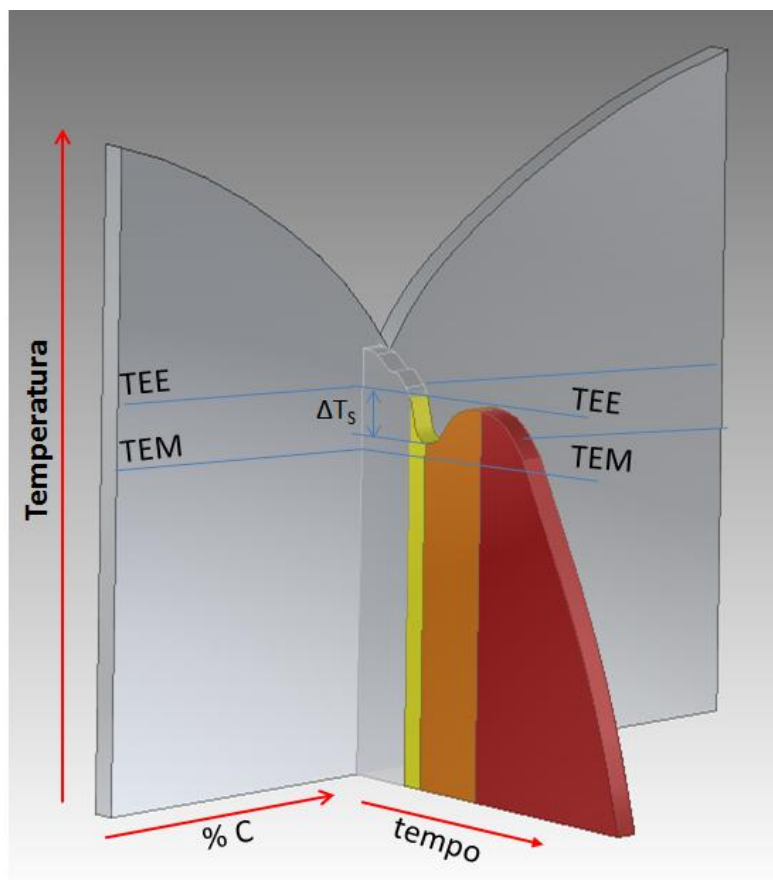
2.5.7 Detalhamento da grafita tipo “D”

A grafita do tipo “D” é uma grafita de alto super-resfriamento (ΔT_S), sua curva de resfriamento está representada esquematicamente no diagrama ferro-carbono em 3D da figura 23. A grafita tipo “D” se caracteriza pela formação de finas lamelas de grafita delineando os contornos da austenita primária dos ferros fundidos (figura 24a). Na figura 24b é possível observar alguns vales nos quais a matriz foi corroída. Esta observação lembra as dendritas de austenitas primárias. Logo se constata que é uma liga hipoeutética, mas com composição muito próxima da liga eutética, com o carbono equivalente menor que 4,3 e maior que 4,0, sendo a fase primária a austenita, e a grafita é interdendrítica com distribuição

ao acaso (figura 24c). As grafitas do tipo “D” possuem os seguintes mecanismos de formação:

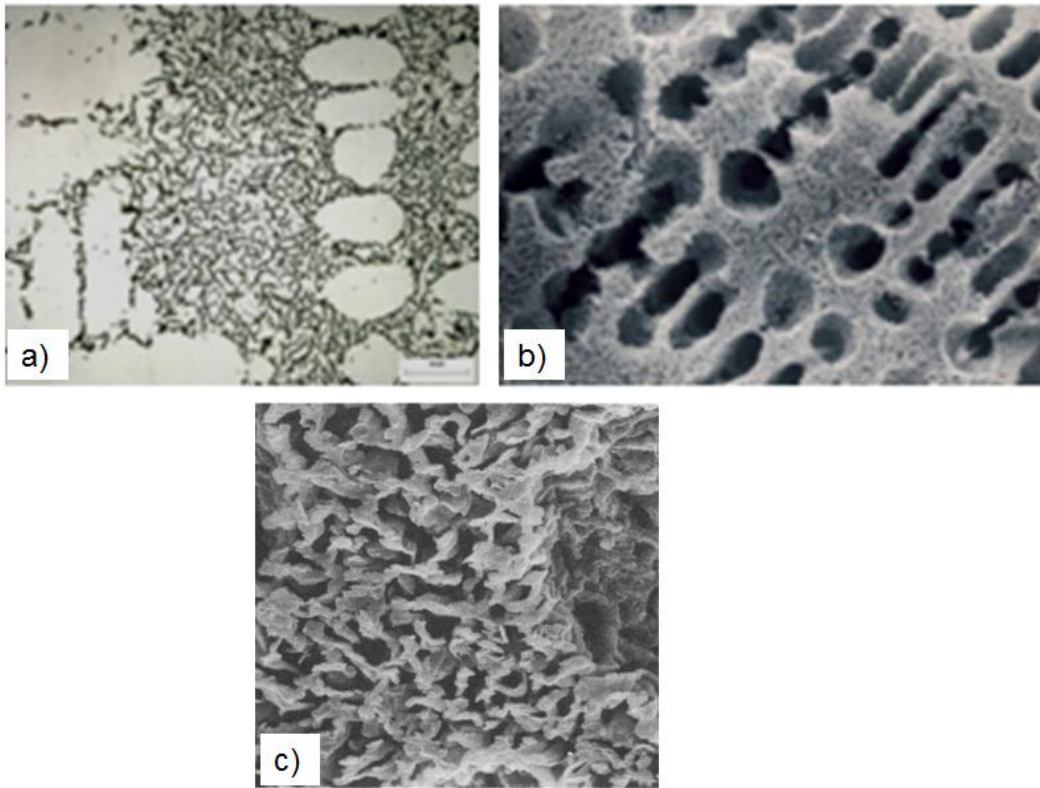
- a grafita do tipo “D” são formadas quando o estado de inoculação é muito deficiente, prestes a solidificar na temperatura metaestável, devido seu alto super-resfriamento;
- quanto mais alto é o super-resfriamento (ΔT_s) maior é o número de núcleos com grandes velocidades de crescimento das células eutéticas; e
- quanto maior a velocidade de crescimento das células eutéticas, menor é o tamanho da grafita (a grafita é rapidamente envolvida pela austenita).

Figura 23 – Diagrama Fe-C em 3D representando no eixo do tempo a curva esquemática típica de grafita tipo “D”.



Fonte: Autor

Figura 24 – Morfologia da grafita do tipo “D”.



Fonte: Adaptado de [36].

2.5.8 Detalhamento da grafita tipo “E”

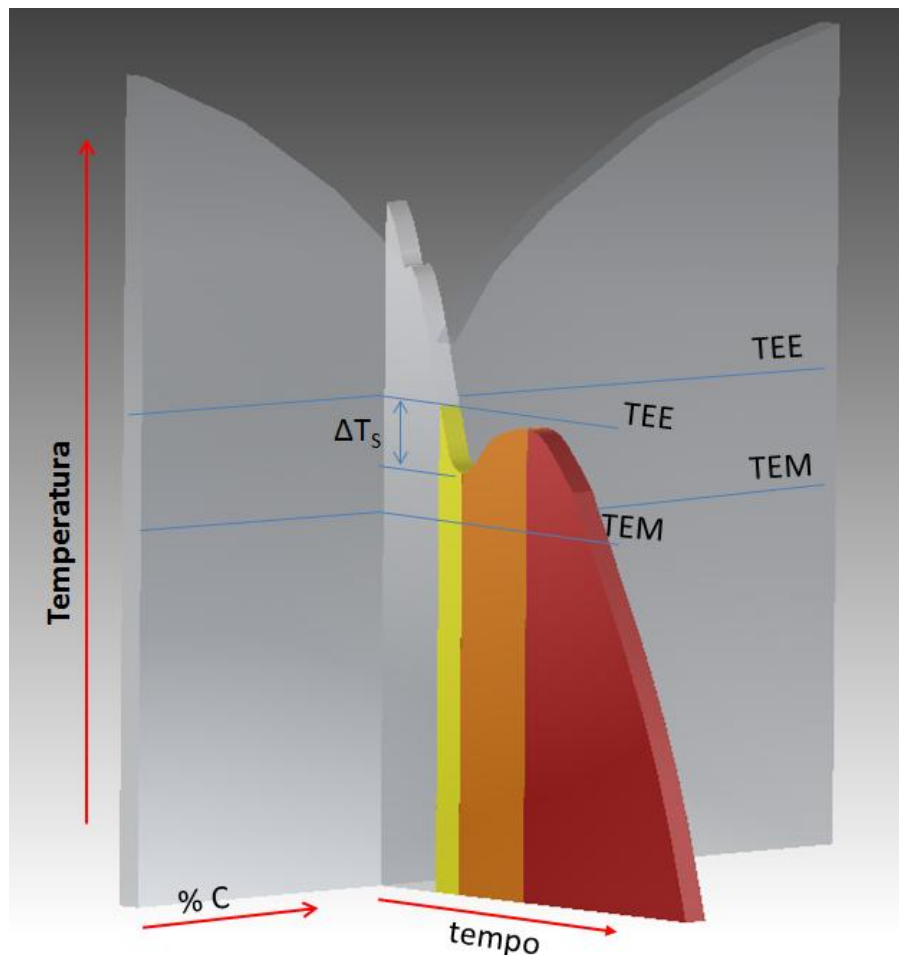
A grafita do tipo “E” é uma grafita de alto super-resfriamento (ΔT_S), sua curva de resfriamento está representada esquematicamente no diagrama ferro-carbono em 3D da figura 25. Como o carbono equivalente é menor que 4, o líquido tem o teor de carbono bastante baixo, sendo uma liga hipoeutética e promovendo os seguintes mecanismos de formação:

- em ligas hipoeutéticas a primeira fase a nuclear são as dendritas de austenita, e durante o crescimento das dendritas de austenita o carbono segrega para o líquido;
- o líquido rico em carbono é aprisionado entre os braços dendríticos, comumente chamados de líquido interdendrítico, que é afetado diretamente pela velocidade de extração de calor;

- o aumento da velocidade de extração promove um maior super-resfriamento (ΔT_s) originando maior número de núcleos;
- aumentando o número de núcleos, maior é o número de células eutéticas, promovendo uma maior velocidade de crescimento; e
- o aumento da velocidade de crescimento favorece a uma maior frequência de ramificação, formando grafitas mais finas.

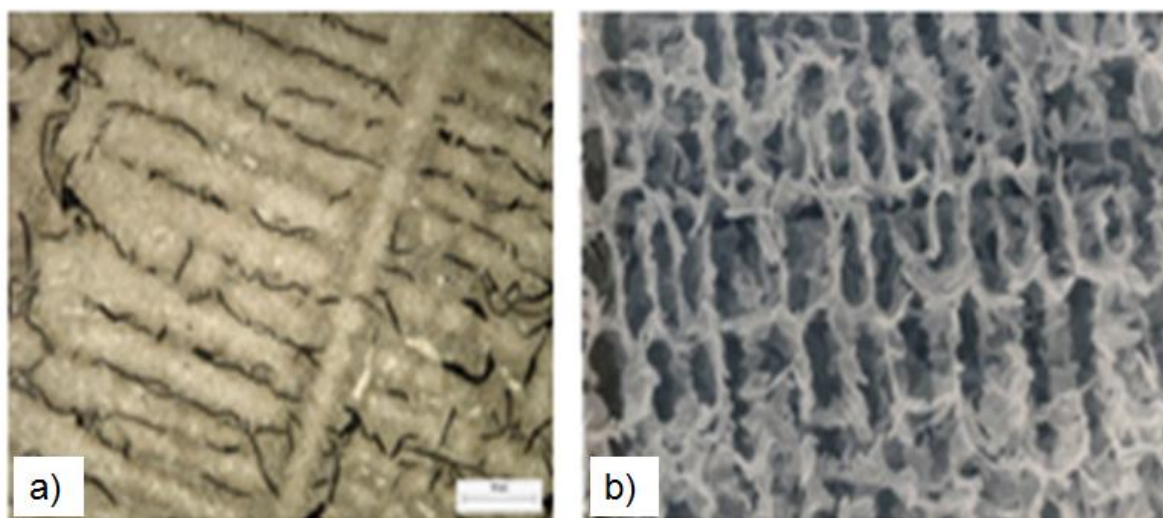
A grafita do tipo “E” caracteriza-se pela formação lamelar interdendrítica, e por isso é bastante alinhada conforme demonstrado nas figuras 26a e 26b.

Figura 25 – Diagrama Fe-C em 3D representando no eixo do tempo a curva esquemática típica de grafita tipo “E”, carbono equivalente menor que 4.



Fonte: Autor.

Figura 26 – Morfologia da grafita do tipo “E”.



Fonte: Adaptado de [36].

2.6 INTRODUÇÃO A ANÁLISE TÉRMICA

As qualidades dos ferros fundidos dependem de fatores como a sua solidificação e os tratamentos subsequentes. Outros fatores incluem a composição química, temperatura, a eficiência da inoculação e ou nodularização, a tendência à formação de carbonetos e rechupes. Estas características determinam o processo de solidificação, microestrutura e propriedades mecânicas dos ferros fundidos.

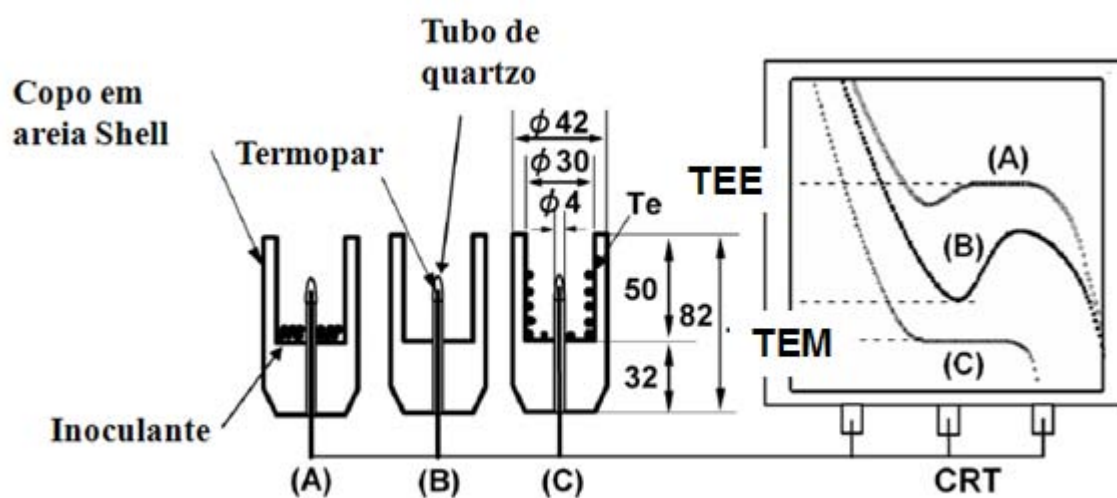
A técnica de análise térmica para avaliação da qualidade de ferros fundidos surgiu no início de 1960. BICIRA foi o primeiro a utilizar um método de análise térmica para medir o carbono equivalente (C_{eq}) [68]. Sendo o C_{eq} um parâmetro importantíssimo na determinação das características do ferro fundido. Cerca de 10 anos depois, a Ford desenvolveu um “ C_{eq} Cooling Curve Computer” [69].

Estudos realizados por Yanxiang e Sun [68,70] demonstraram teorias da comparação entre curvas de resfriamentos. Quanto maior é a semelhança entre as curvas, mais similares são as microestruturas de solidificação [68, 70,71].

Com o surgimento da análise térmica, deu-se início à várias frentes de pesquisa. Kanno [72] realizou estudos sobre os efeitos de elementos de liga na temperatura eutética de ferros fundidos, utilizando-se de três copos de análise térmica, conforme representado na figura 27, registrando assim a influência de

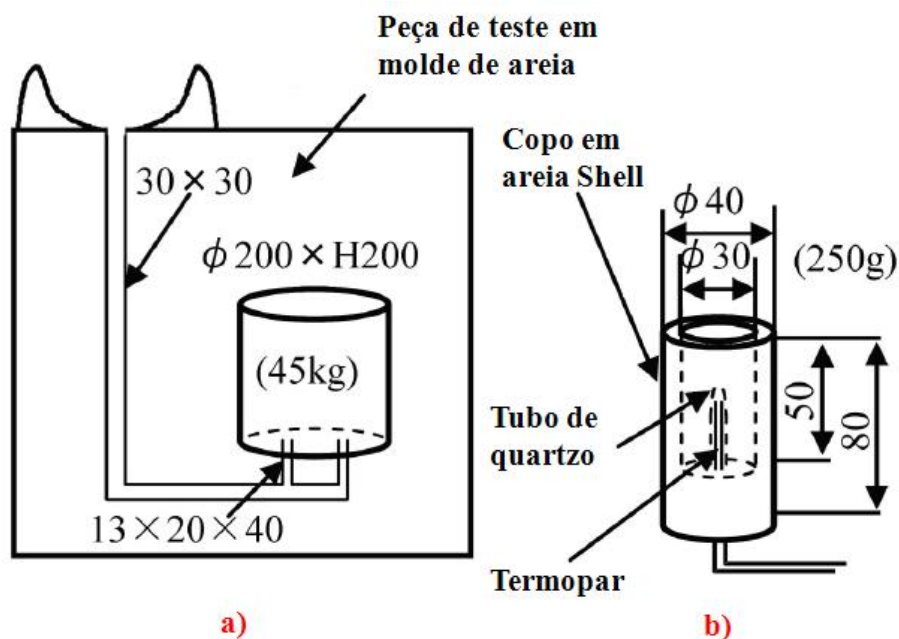
cada elemento na temperatura eutética em relação qualitativa e não quantitativa. O mesmo sistema representado na figura 27 foi utilizado para estudos da capacidade de grafitação em relação às propriedades mecânicas [73]. Kanno et al [74], investigaram por meio de análise térmica o mecanismo de formação de rechupes em ferro fundido nodular, utilizando-se de copos de análise térmica e de peça de teste conforme ilustrado na figura 28. Estes autores concluíram que no vazamento em temperaturas elevadas, o volume do rechupe torna-se maior devido a três razões: i) diminui-se a contagem de nódulos e forma da grafita se torna maior; ii) a expansão da grafita durante a solidificação eutética diminui; e iii) a velocidade de solidificação aumenta [74,73].

Figura 27 – Ilustração do sistema de análise térmica: (a) inoculado; (b) metal base; e (c) adição de telúrio.



Fonte: Adaptado de [72].

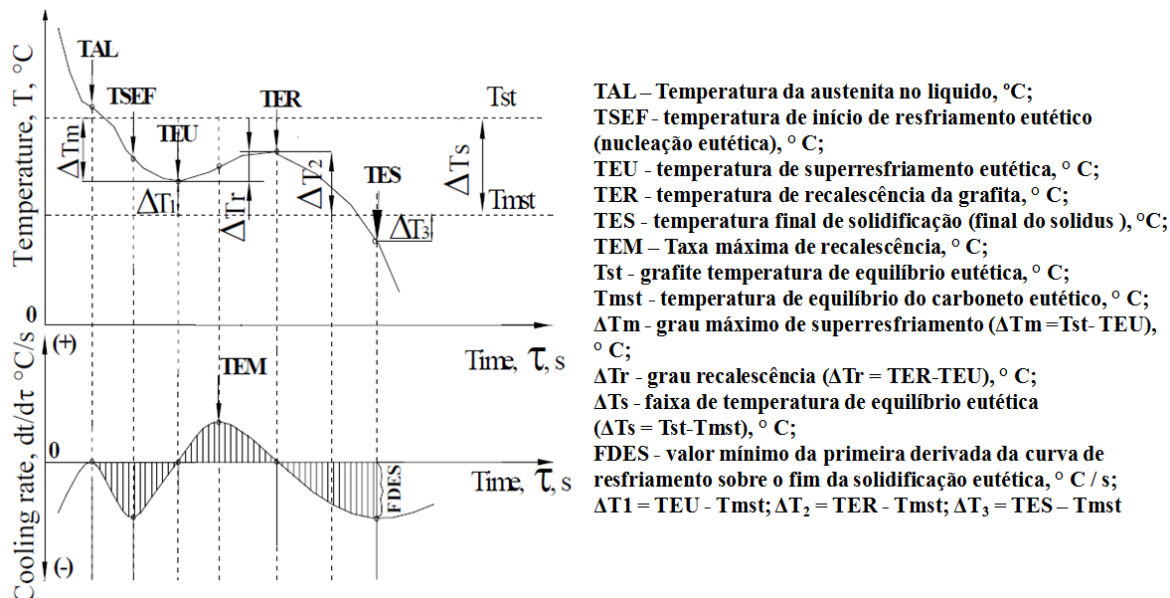
Figura 28 – Ilustração da sistemática utilizada entre análise térmica e a peça de teste: (a) investigação de rechupe no molde; (b) copo de análise térmica.



Fonte: Adaptado de [73].

Fras et al [75] empregaram diferentes processos de inoculação para estudos sobre o grau máximo de super-resfriamento em ferro fundido nodular, utilizando da técnica de análise térmica para estabelecer o grau máximo de super-resfriamento para temperatura eutética da grafita, e apresentando expressões analíticas para comparar com os dados experimentais [75]. Chisamera et al [76], estimaram os parâmetros das curvas de análise térmica em ferros fundidos cinzentos com baixo teor de enxofre (0,025%S), alumínio residual (0,003%Al), em uma liga hipoeutética (3,5-3,6% C_{eq}), com o mesmo tipo de inoculante (Zr, Ca, Al – FeSi) , adicionando em várias proporções (de 0 a 0,25 %). A figura 29 representa o aspecto de uma típica curva de análise térmica e sua primeira derivada de uma liga hipoeutética de um ferro fundido, com seus parâmetros mais importantes [76].

Figura 29 – Ilustração da curva típica de análise térmica e sua primeira derivada, de um ferro fundido cinzento de liga hipoeutética, e seus principais parâmetros.

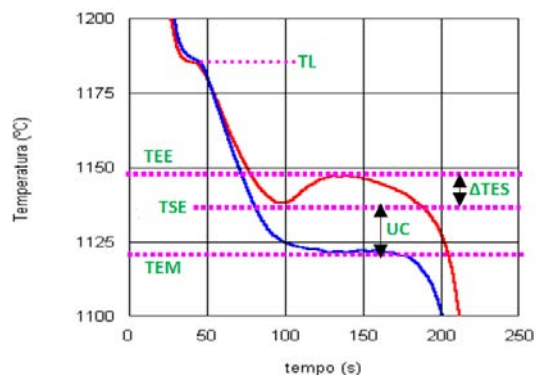


Fonte: Adaptado de [76].

Sertucha et al [77] utilizaram análise térmica para obter informações sobre a morfologia da grafita, constatando que a formação de nódulos de grafita primária ocorre a flutuação da grafita primária, em seguida o crescimento de dendritas de austenitas, com o crescimento das dendritas de austenita o líquido seria enriquecido de carbono e as regiões próximas as frente de solidificação estariam rica em carbono, o fluxo de calor está na direção oposta ao crescimento dendrítico, com o crescimento dos braços dendríticos ocorre a região interdendrítica, sendo a direção de crescimento, de acordo com o esquema proposto por Zhou et al [78]. Fuoco et al [79] utilizaram-na para otimização do uso de inoculantes, buscando correlacionar a variação no grau de nucleação dos banhos com a quantidade adicionada de inoculante, determinando um parâmetro “UC”, como sendo a diferença de temperaturas de super-resfriamento obtidas em curvas de análise térmica de copos com e sem telúrio como ilustrado na figura 30. Eles constataram quanto maior é o valor de “UC”, maior o grau de nucleação, desde que não ocorram condições específicas ao longo da corrida, como a longa permanência do banho sob temperaturas elevadas. Bhaskaran e Wirt [80] realizaram experimentos sobre a ocorrência de rechupes em ferros fundidos

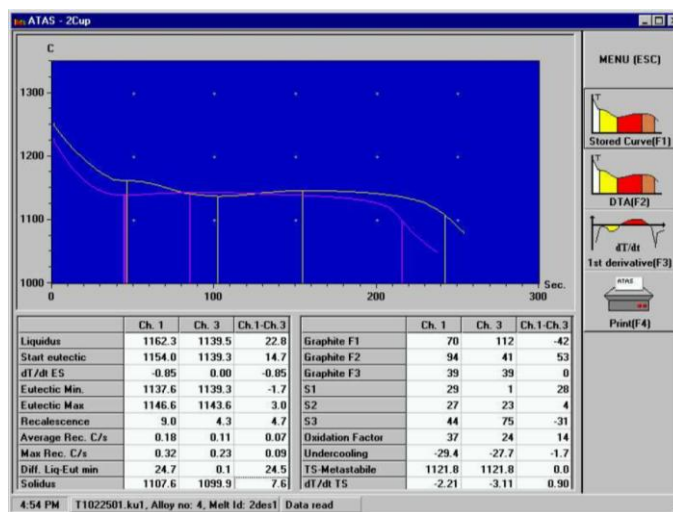
nodulares, utilizando o programa ATAS® [1], conforme ilustrado na figura 31. Todos estes estudos contribuíram para o avanço tecnológico da técnica de análise térmica e para o surgimento de diversas ferramentas, tais como programas de solidificação e simulações da microestrutura.

Figura 30 – Curvas de análise térmica de ferro fundido cinzento obtidas em copos sem telúrio (vermelho) e com telúrio (azul), ilustrando o parâmetro “UC”.



Fonte: Adaptado de [79].

Figura 31 – Correlação das curvas de análise térmica do ferro base (Ch1) em relação ao ferro final (Ch3).

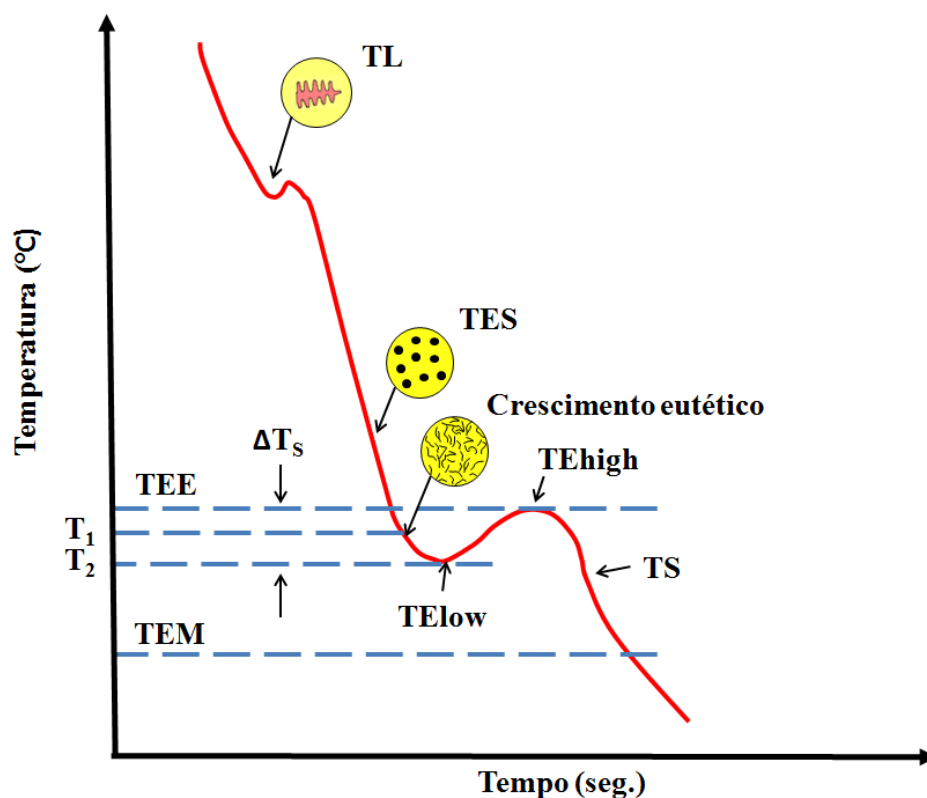


Fonte: Bhaskaran e Wirt [80] .

2.7 CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA PARA FERROS FUNDIDOS

Os ferros fundidos solidificam-se basicamente em dois processos consecutivos, solidificação da fase primária e solidificação do microconstituente eutético. Cada processo ocorre por nucleação e crescimento, os quais podem ser monitorados por curvas de análise térmica. Uma curva de resfriamento típica de um ferro fundido cinzento hipoeutético está representada esquematicamente na figura 32 [34]. A sequência com que ocorrem a nucleação e o crescimento das diversas fases, durante a solidificação, depende da composição química, da velocidade de extração de calor e do número de núcleos disponíveis para a nucleação (grau de nucleação natural do banho e/ou modificado por inoculação).

Figura 32 – Curva esquemática de resfriamento para um ferro fundido hipoeutético.



Fonte: Adaptado de [34].

O primeiro patamar da curva de resfriamento corresponde à temperatura de nucleação das dendritas de austenita (TL), como verificada na curva esquemática

de resfriamento da figura 32, sendo que se a liga fosse hipereutética a fase primária seria a grafita. Porém, em um ferro fundido cinzento é preferível uma liga hipoeutética, porque quando se tem uma liga hipereutética obtêm-se uma grafita primária muito grosseira, diminuindo a resistência do material.

Conforme a temperatura decresce, o crescimento das dendritas de austenita continua, havendo um enriquecimento progressivo de carbono no líquido remanescente, rejeitado pela própria austenita, na medida em que esta cresce. Quando a temperatura atinge a nucleação eutética (TES) o metal deveria iniciar a solidificação eutética, mas não inicia porque sempre vai ocorrer um pequeno super-resfriamento em relação à temperatura eutética estável (TEE) da liga considerada. Deve haver o líquido super-resfriado, dando condições energéticas para átomos com menos energia, e facilitando a ancoragem no núcleo de crescimento formando o embrião [34].

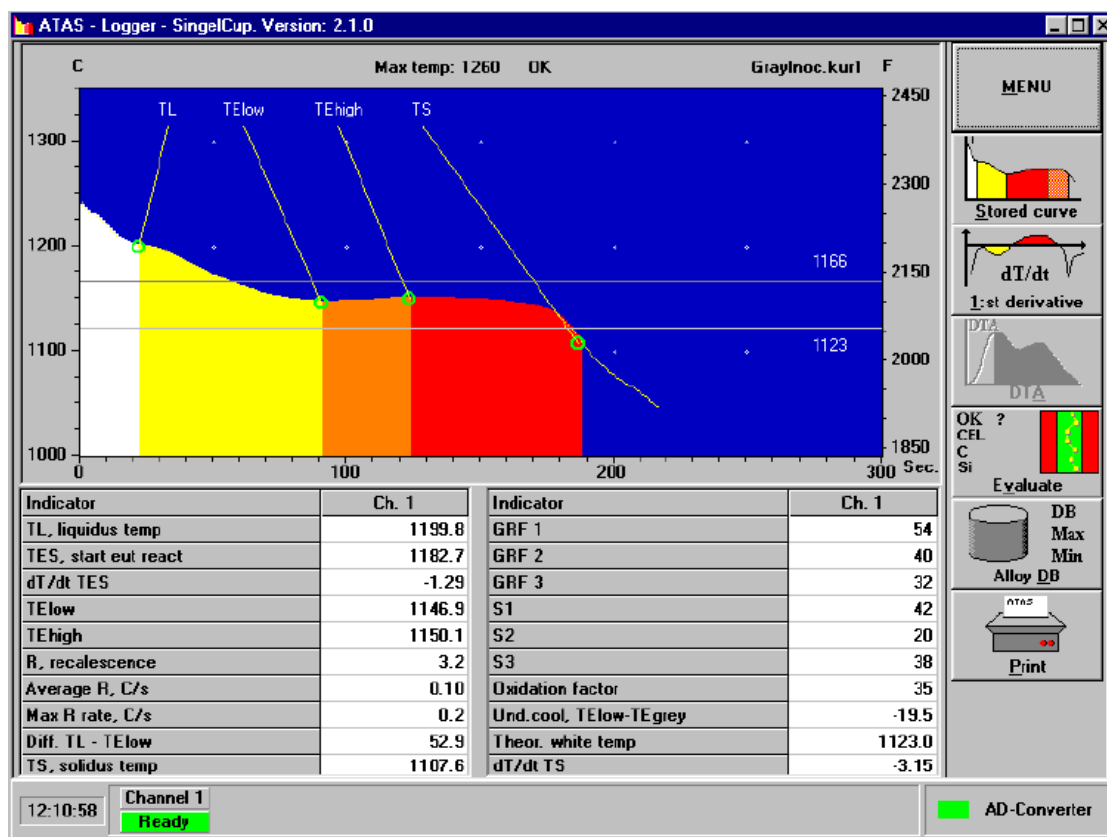
Quanto o líquido cruza a linha T_1 , inicia-se o crescimento do eutético austenita + grafita, até atingir a temperatura mais baixa do eutético (TElow), a partir deste ponto ocorre o crescimento (solidificação em massa) e a temperatura se eleva devido a liberação de energia (calor latente de transformação). Esta energia deveria ir para o molde, mas como o molde não consegue absorver toda a energia liberada, parte fica retido ocorrendo a recalescência, sendo o ponto de máxima recalescência (TEhigh). Com a diminuição da taxa de crescimento das células eutéticas, a taxa de extração de calor se torna maior que a liberação de calor e a curva volta a ser decrescente com o tempo, até a solidificação completa do metal. O ponto de inflexão que ocorre durante a descida indica a temperatura final de solidificação (TS) [34].

2.8 PROGRAMA ATAS®

2.8.1 Parâmetros do programa ATAS®

O ATAS® [1], desenvolvido pela NovaCast®, tem uma característica adicional que pode armazenar informações em uma fundição específica e incorporá-la em um sistema de banco de dados. Deste modo produz 20 dos parâmetros mais importantes da análise térmica, conforme ilustrado na figura 33, sendo que todos os parâmetros não são explicados claramente, assim como, não são reconhecidos cientificamente. Os significados dos parâmetros estão descritos na tabela 2.

Figura 33: Tela que apresenta os 20 dos mais importantes parâmetros térmicos.



Fonte: Atas® [1].

Tabela 2: Descrição dos parâmetros apresentados na figura 34 [1].

TL	Temperatura do líquido começa a precipitação sólida, como austenita pró-eutética	* Temperatura da primeira fase (sem ocorrer recalescência) * A primeira derivada é zero * TL deve ter um patamar bem definido, 2-10 seg * TL às vezes pode ser reduzido por meio de inoculação
TES	Temperatura do início da nucleação da reação eutética	* Derivados tem um mínimo, entre TL e Telow, em ferro fundido cinzento. * Não deve ser muito profundo
TElow	A mais baixa temperatura eutética	* O mínimo ponto antes de a temperatura começar a aumentar * A primeira derivada é zero * Inoculação aumenta Telow [TElow, cerca de 25 ° C acima Temperatura Eutética Metaestável]
TEhigh	A mais alta temperatura eutética	* A temperatura máxima, após o aumento da temperatura * A primeira derivada é zero * As altas taxas de resfriamento pode não atingir essa temperatura
dT/dt TES	[°C / s]	* É o valor da primeira derivada no início da nucleação eutética (ponto de mínimo).
R	Grau de Recalescência [$\Delta T_R = T_{\text{ehigh}} - T_{\text{elow}}$]	* É a recalescência o reflexo da quantidade de austenita e grafite, que são precipitados durante a primeira parte da solidificação eutética * Muito alto pode ser prejudicial, em moldes macio * Valores ideais dependem do tipo de molde e no módulo de seleção do fundido: $\Delta T_R = 2 \dots 5^\circ\text{C}$, como uma diretriz * Inoculação normalmente reduz recalescência
Aver R rate	Velocidade média de Recalescência [°C / s]	* Velocidade média é o intervalo da máxima expansão grafitica subtraída dos primeiros precipitados da primeira solidificação eutética em relação ao tempo que ocorre este fenômeno
Max R rate	Velocidade máxima de Recalescência [°C /s]	* Velocidade máxima é o valor máximo da primeira derivada, ou seja, é a velocidade calculada no instante da máxima recalescência.
Diff TL – Telow	Tempo percorrido entre TL a Telow	* É o tempo da solidificação dendrítica.

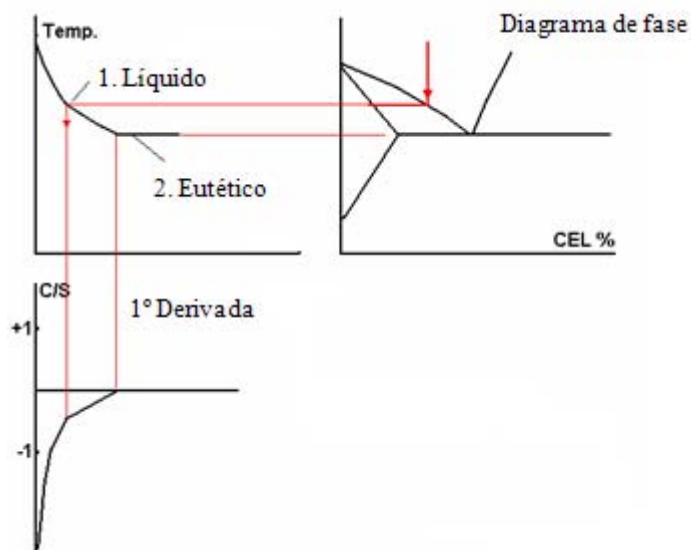
TS	Temperatura do final da solidificação (solidus)	* Todo o metal solidificou * Valor mais baixo do pico negativo sobre a primeira derivada * Baixa (TS), maior sensibilidade a defeitos de contração
GR1	Fator de grafita primária	* Precipitação da grafita no estado semi líquido * Valor alto indica uma alta quantidade de grafita eutética.
GR2	Fator de grafita secundária	* Condutividade térmica invertida em estado sólido * Valor mais baixo equivale a altas temperaturas de condutividade, que é sinal de uma elevada quantidade de grafita * O ângulo da derivada de TS, o pico negativo na última parte da curva é usada para calcular GR2
GR3	Ângulo da curva do derivado imediatamente antes do pico TS	* Fator de austenita primária
S1	Porcentagem da área de superfície entre TL - TElow	Representa a solidificação dendrítica.
S2	Porcentagem da área de superfície entre TElow - Tehigh	Representa a primeira parte da reação eutética durante a qual a grafita e austenita são precipitadas
S3	Porcentagem da área de superfície entre TEhigh - TS	Representa a segunda parte da solidificação eutética.
Fator de oxidação	Fator de oxidação, expressado como $S2/(S2+S3)$	
Und.cool [ΔT_s]	Grau de sub-resfriamento eutético $[[\Delta T_s = T_{Egray} - TE_{low}]$ $TE_{gray} = TEE = 1153 + 6.7 * \%Si$	* Super-resfriamento em comparação com a temperatura eutética da grafite (TEE) * O máximo super-resfriamento eutética * O alto super-resfriamento significa: - Grafite-D pode desenvolver - Mais austenita, o risco de macro rechupe - Risco de carbonetos $\Delta T_s > TS$ * ΔT_s é superior no ferro base, maior a necessidade de inoculação: Ferro base, $\Delta T_s = 20 \dots 35^\circ C$, valor normal * Inoculação reduz super-resfriamento do eutético
Temperatura teórica branco	A temperatura solidus em condições metaestáveis (C na forma de Fe ₃ C), $TEM = 1147 - 12 * \%Si$	Temperatura do eutético metaestável
dT/dt TS	[°C / s]	O valor da primeira derivada na temperatura do <i>solidus</i> , (profundidade do pico negativo)

2.8.2 Interpretação das curvas via ATAS®

A temperatura *liquidus* é o primeiro patamar na curva de resfriamento medida com uma cápsula “Quik-Cup” (módulo térmico de 0,67 centímetros). A explicação tradicional é que a taxa de resfriamento desde o primeiro momento diminui devido à precipitação de austenita e da liberação de calor latente correspondente. A temperatura diminui até atingir a baixa temperatura eutética [1].

Esse comportamento teoricamente é da precipitação da dendrita de austenita com um teor inferior a 1,5% de carbono. A austenita é enriquecida com carbono até atingir seu limite de solubilidade, a temperatura cai e precipitam dendritas de austenita. Este processo é repetido até atingir a temperatura eutética. A partir desta teoria, a curva de resfriamento pode cair muito rapidamente até atingir o *liquidus* (1), então poderá continuar a diminuir, mas em um ritmo mais lento devido à evolução de calor latente a partir da austenita (cerca de 160 kJ / kg) até atingir a temperatura eutética (2) [1], conforme demonstrado na figura 34.

Figura 34 – Esquema da curva em relação ao diagrama e a derivada.

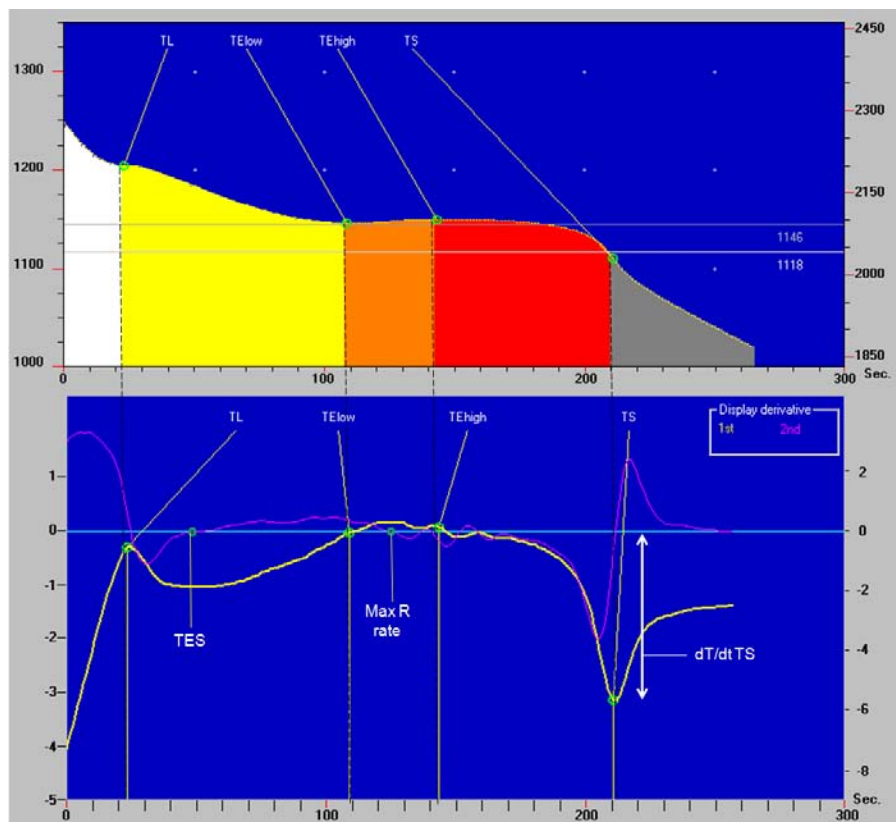


Fonte: Adaptado de [1].

A curva de resfriamento básica fornece muitas informações sobre o comportamento da solidificação, e conforme ilustrado na parte superior da figura 35, a curva básica é dividida em secções coloridas. A primeira secção ilustrada na cor branca identifica a queda de temperatura do metal líquido antes da primeira inflexão da curva. A segunda secção ilustrada na cor amarela, identifica a área correspondente da primeira inflexão da curva TL (geralmente em uma liga hipoeutética é a precipitação sólida da austenita pró-eutética), até a mais baixa temperatura eutética Telow (esta temperatura depende principalmente do estado de nucleação). A terceira secção, ilustrada na cor laranja, identifica a área que

representa a primeira parte da reação eutética, durante a qual a grafita e austenita são precipitadas (Telow-Tehigh). A quarta secção, ilustrada na cor vermelha, identifica a área que representa a segunda parte da solidificação eutética (Tehigh-TS) [1].

Figura 35 – Esquema da curva em relação ao diagrama e a derivada.



Fonte: Adaptado de [1].

2.8.3 Interpretação das derivadas das curvas via ATAS®

Informações adicionais podem ser obtidas a partir das derivadas da curva de resfriamento. Na parte inferior da figura 35, a linha amarela é a primeira derivada e em linha vermelha é a segunda derivada, ambas relacionadas à curva de resfriamento representada na parte superior da figura 35. Observa-se na trajetória da primeira derivada que o ponto de máximo indica a primeira inflexão da curva de resfriamento, exatamente onde inicia-se a precipitação da austenita

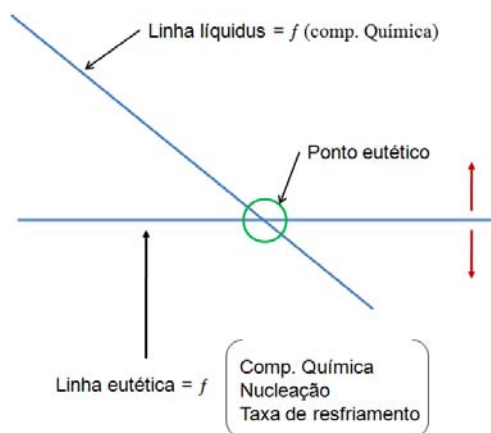
pró-eutética (TL). Neste mesmo ponto é possível observar a trajetória da segunda derivada, que cruza o eixo da abcissa em uma direção negativa promovendo um evento exotérmico, indicando que de fato iniciou-se a cristalização neste ponto. Seguindo a trajetória da primeira derivada, observa-se um ponto de mínimo indicando que iniciou-se a nucleação da reação eutética (TES), que não é possível observar utilizando-se apenas a curva de resfriamento. Porém, observa-se que a trajetória da segunda derivada, que cruza o eixo da abcissa em uma direção positiva, promove um evento endotérmico, indicando que iniciou-se a formação de núcleos. Em seguida a trajetória da primeira derivada cruza o eixo da abcissa ($dT/dt=0$). Neste ponto o qual a derivada é zero indica o mínimo ponto antes da temperatura começar a aumentar, ou seja, a mais baixa temperatura da reação eutética (Telow). Em seguida a trajetória da primeira derivada continua na direção positiva e atinge o valor máximo da primeira derivada, indicando a velocidade calculada no instante da máxima recalescência (Max R rate), que não é possível observar utilizando-se apenas da curva de resfriamento. Porém, observa-se que a trajetória da segunda derivada, que cruza o eixo da abcissa em direção negativa, promove um evento exotérmico, indicando a expansão gráfica dos primeiros precipitados da solidificação eutética. Em seguida a trajetória da primeira derivada cruza o eixo da abcissa ($dT/dt=0$) indicando a mais alta temperatura eutética (TEhigh), informando a temperatura mais alta da recalescência. Esta temperatura, subtraída pela mais baixa temperatura eutética (Telow), é conhecida como grau de recalescência (ΔT_R). Em seguida a trajetória da primeira derivada prossegue na direção negativa até atingir seu mínimo indicando que o metal solidificou-se (TS) [1,81].

2.8.4 Interpretação do eutético via ATAS®

Conforme descrito no item 2.2, uma liga é considerada eutética quando o carbono equivalente corresponder a aproximadamente 4,3% para as ligas de ferro fundidos comerciais. No entanto, a NovaCast® determina que o ponto eutético não é apenas uma função da composição química, mas também é uma função do

nível de nucleação da grafita, bem como a taxa de resfriamento. O ponto eutético pode variar consideravelmente, por exemplo, de 4,1 para 4,6%, embora a composição química seja idêntica. Para a NovaCast© a definição é que o verdadeiro ponto eutético (TEP) é onde a linha horizontal eutética cruza a linha *liquidus*. No diagrama de fases do ponto eutético é onde a linha *liquidus* encontra a linha horizontal eutética. A linha *liquidus* é dependente principalmente da composição química (principalmente Carbono, Silício, e Fósforo), mas o nível horizontal da linha eutética é uma função não só da composição, mas também da nucleação e da taxa de resfriamento conforme ilustrado na figura 36 [1].

Figura 36 – Apresentação esquemática da reação eutética.



Fonte: Adaptado de [1].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 DESCRIÇÃO GERAL

Os elementos de liga estudados serão adicionados em porcentagens crescentes em forma de pós-metálicos, de modo que se possa apresentar a alteração do intervalo de solidificação demonstrado qualitativamente na figura 7 da revisão da literatura e os efeitos causados na morfológica da grafita.

3.2 MATERIAIS

3.2.1 Pós-metálicos

Neste trabalho, foram utilizados pós elementares de Sn, Se, Pb, Si, Ni, Fe-P, e o inoculante IM22. A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para análise morfológica das partículas dos pós-metálicos. Foram obtidas imagens com auxílio de elétrons secundários e retroespalhados. Para todos os pós a composição química de microrregiões foi determinada com auxílio da técnica de microanálise química por dispersão de energia (EDS). O pó de selênio é mostrada na micrografia da figura 37. O espectro resultante da análise é apresentado na figura 38. A composição química do pó analisado é apresentada na tabela 3. O pó de níquel é mostrado na micrografia da figura 39. O espectro resultante da análise é apresentado na figura 40. A composição química do pó analisado é apresentada na tabela 4. O pó da liga ferro-fósforo é mostrada na micrografia da figura 41. O espectro resultante da análise é apresentado na figura 42. A composição química do pó analisado é apresentada na tabela 5. O pó de silício é mostrado na micrografia da figura 43. O espectro resultante da análise é apresentado na figura 44. A composição química do pó analisado é apresentada na tabela 6. O pó de chumbo é mostrado na micrografia da figura 45. O espectro resultante da análise é apresentado na figura 46. A composição química do pó analisado é apresentada na tabela 7. O pó de estanho é mostrado na micrografia

da figura 47. O espectro resultante da análise é apresentado na figura 48. A composição química do pó analisado é apresentada na tabela 8. O inoculante IM22 é mostrado na micrografia da figura 49. O espectro resultante da análise é apresentado na figura 50. A composição química do pó analisado é apresentada na tabela 9.

Figura 37 – Imagem de elétrons secundários do pó de selênio. MEV .

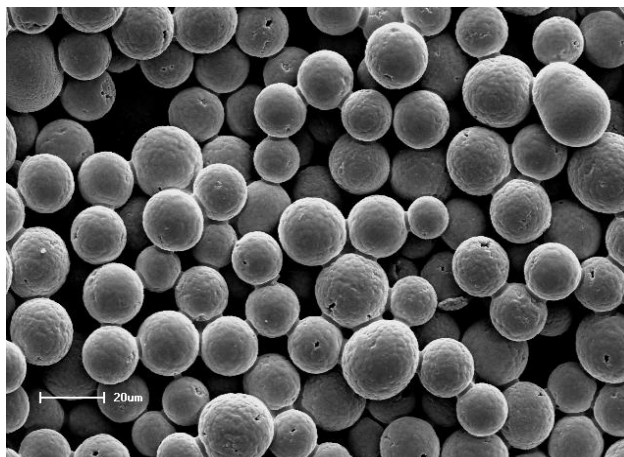


Figura 38 – Espectro de EDS do pó de selênio.

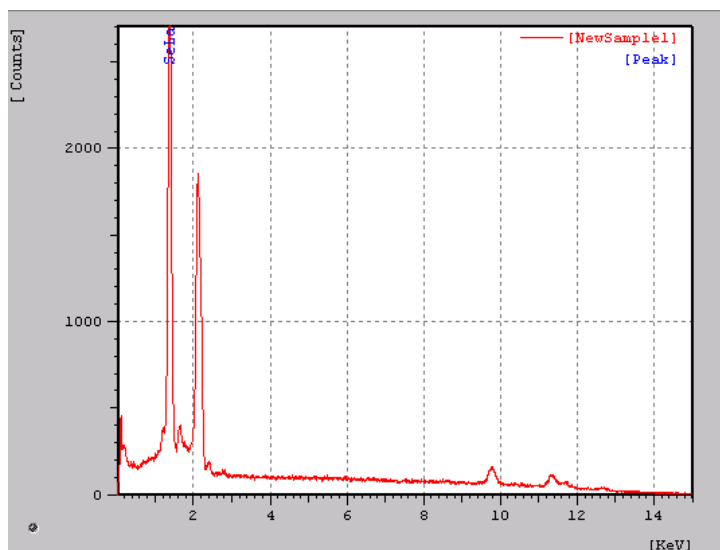


Tabela 3: Composição química do pó de selênio.

Elemento	Se
% em peso	100

Figura 39 – Imagem de elétrons secundários do pó de níquel. MEV.

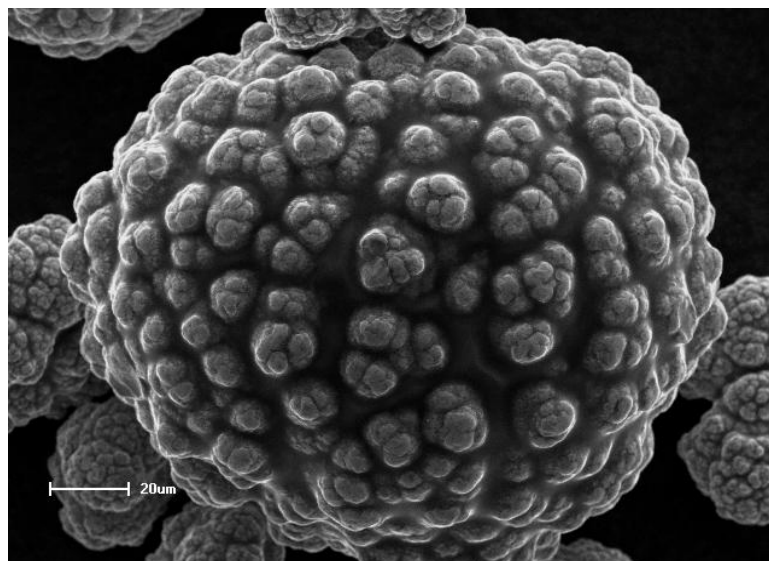


Figura 40 – Espectro de EDS do pó de níquel.

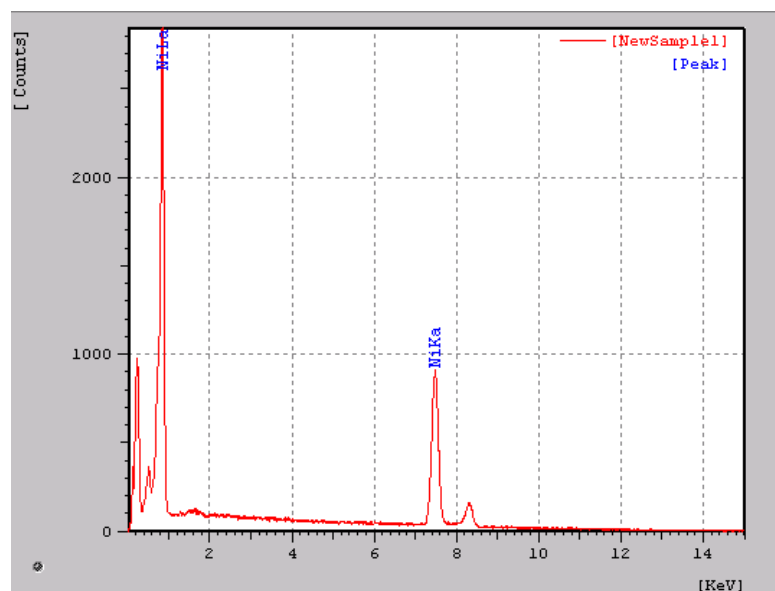


Tabela 4: Composição química do pó de níquel. Setembro 2012.

Elemento	Ni
% em peso	100

Figura 41 – Imagem de elétrons secundários do pó da liga ferro-fósforo. MEV.

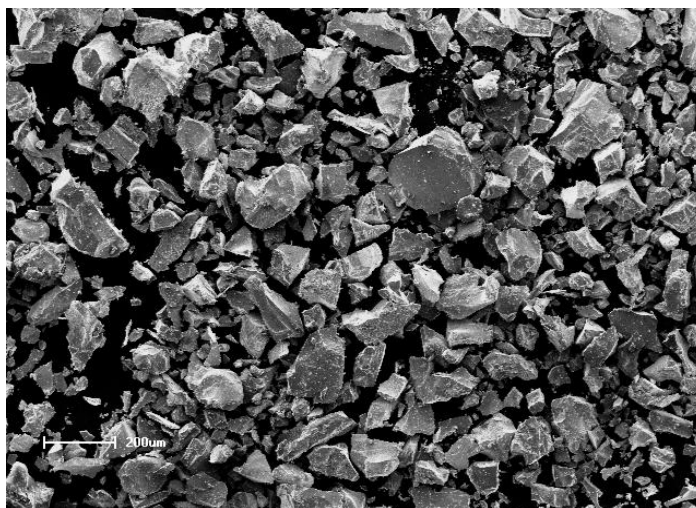


Figura 42 – Espectro de EDS do pó da liga ferro-fósforo.

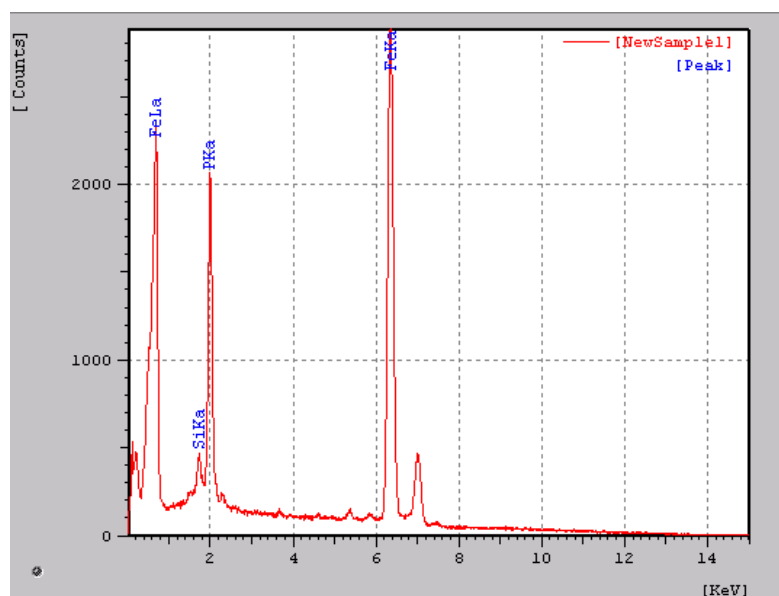


Tabela 5: Composição química do pó da liga ferro-fósforo.

Elemento	Si	P	Fe
% em peso	2,37	21,69	75,94

Figura 43 – Imagem de elétrons secundários do pó de silício. MEV.

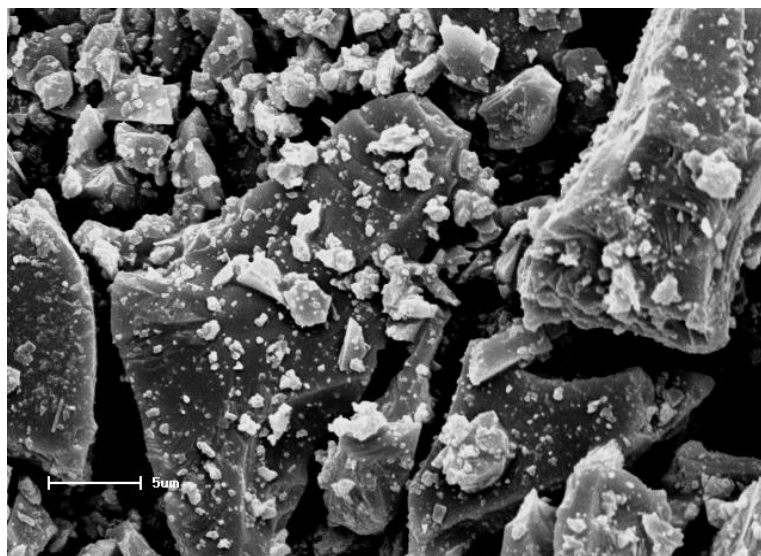


Figura 44 – Espectro de EDS do pó de silício.

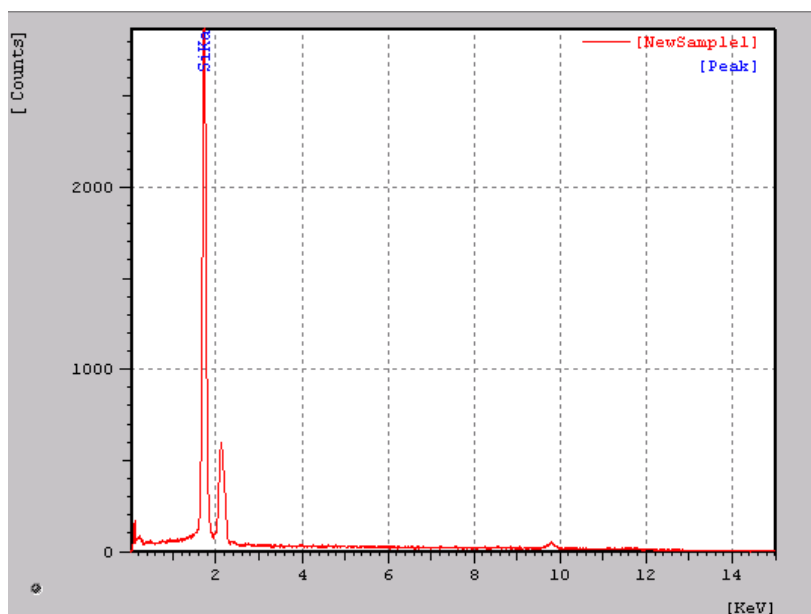


Tabela 6: Composição química do pó de silício.

Elemento	Si
% em peso	100

Figura 45 – Imagem de elétrons secundários do pó de chumbo. MEV.

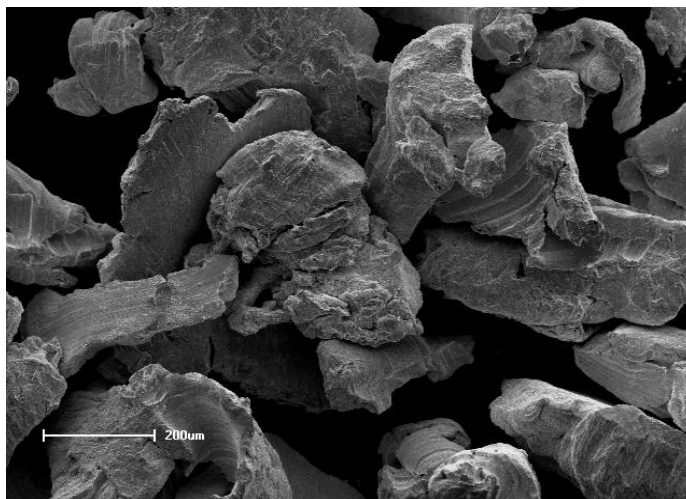


Figura 46 – Espectro de EDS do pó de chumbo.

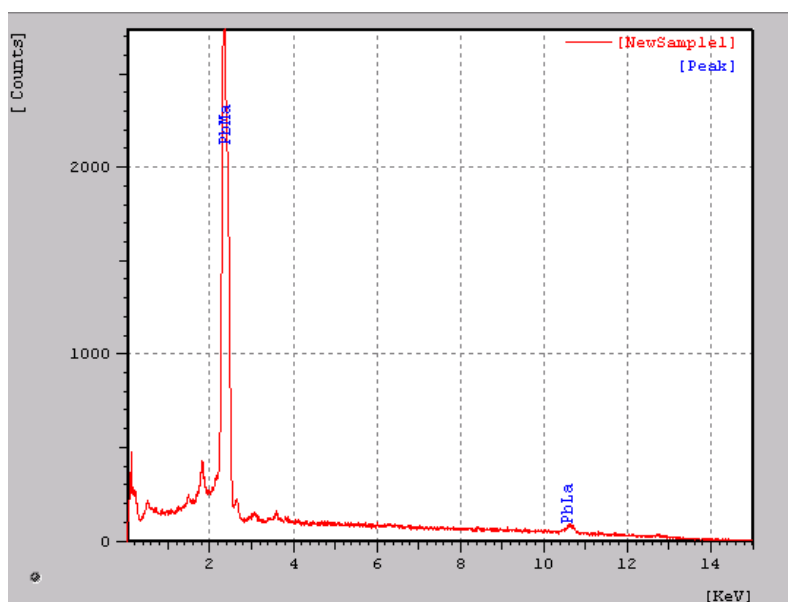


Tabela 7: Composição química do pó de chumbo.

Elemento	Pb
% em peso	100

Figura 47 – Imagem de elétrons secundários do pó de estanho. MEV.

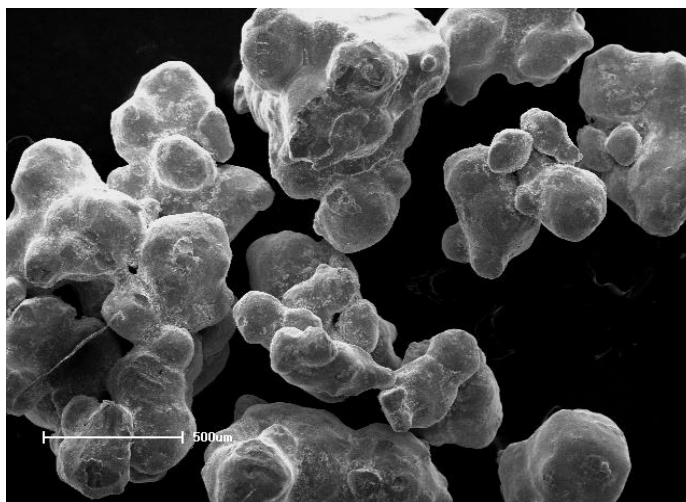


Figura 48 – Espectro de EDS do pó de estanho.

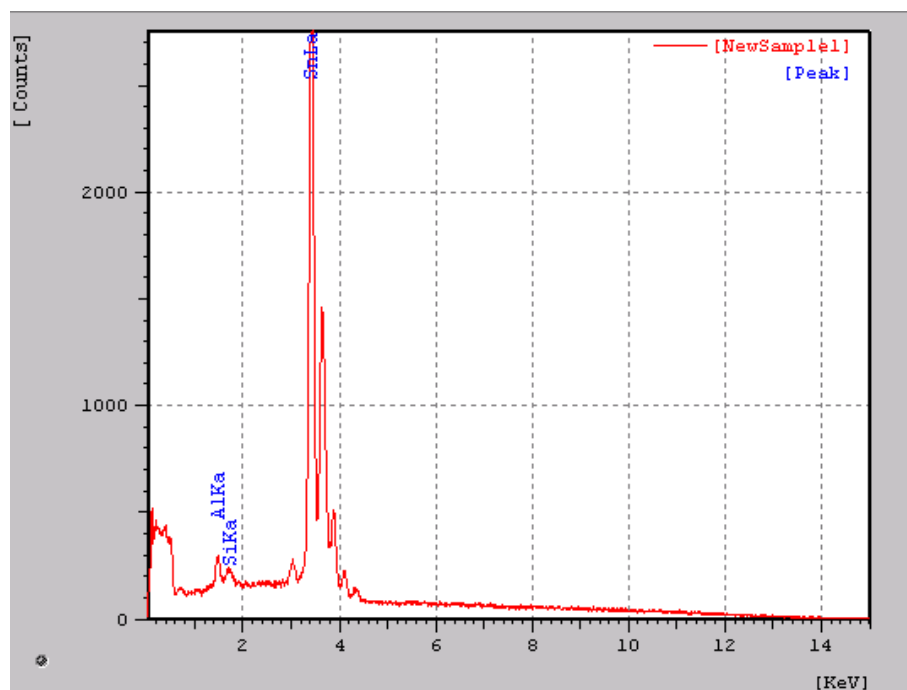


Tabela 8: Composição química do pó de estanho.

Elemento	Si	Al	Sn
% em peso	5,81	2,65	91,54

Figura 49 – Imagem de elétrons secundários do inoculante IM22. MEV.

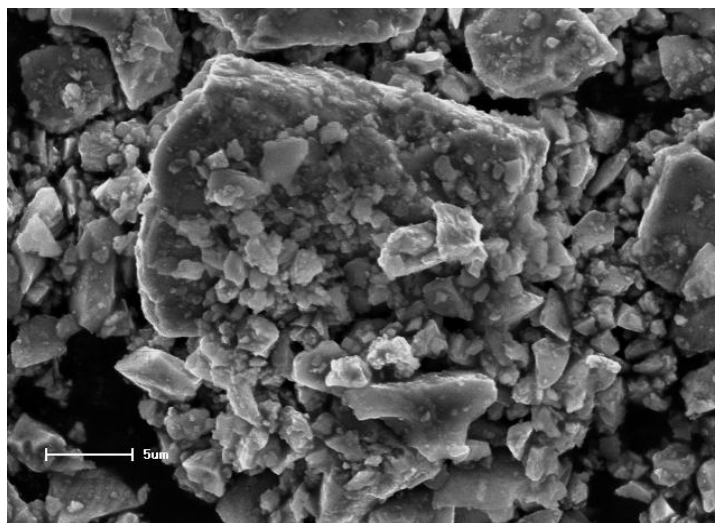


Figura 50 – Espectro de EDS do inoculante IM22.

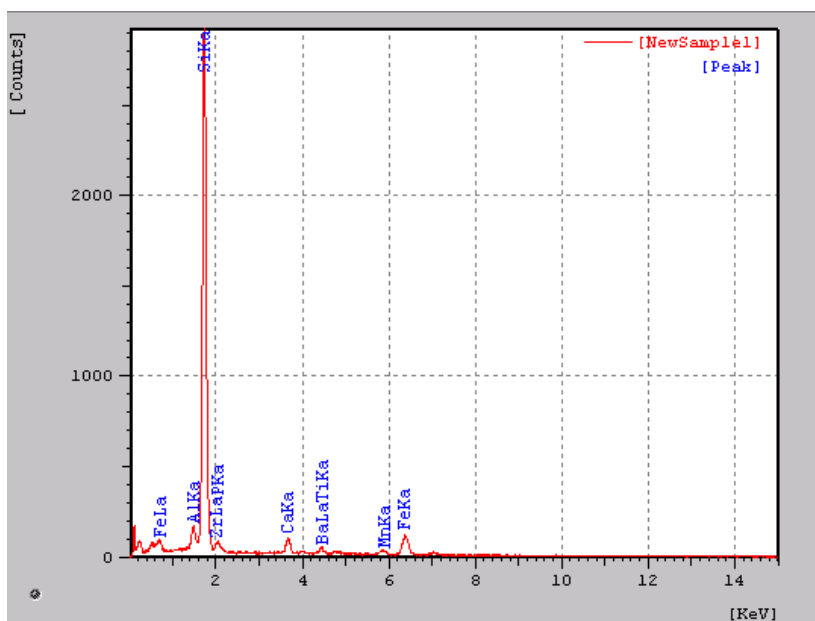


Tabela 9: Composição química do inoculante IM22.

Elemento	Si	Ca	Al	Mn	Zr	Ba	Fe	Ti	P
% em peso	76,40	3,53	3,19	1,92	0,85	1,48	10,11	1,04	1,45

3.2.2 Metal base

Inicialmente foi estabelecido o metal do forno para um ferro fundido cinzento de classe FC-25, conforme tabela 10, para execução de todos os experimentos, sendo as composições da tabela 10 inseridas no banco de dados do programa ATAS® conforme ilustrado na figura 51.

Tabela 10: Especificações do metal base (% em peso).

Composição do Ferro Fundido Cinzento								
Elemento	C	Si	P	S	Mn	Sn	Ni	Pb
Classe FC-25	3,0	1.90	0,02	0,08	Max. 0,40	0,002	Max. 0,050	>0,001
	a	a	a	a		a		
	3,5	2,40	0,08	0,13		0,010		

Figura 51 – Banco de dados do programa ATAS 1) Tipo de liga Base ou final, 2) Composição química.

ATAS - Verifier version: 6.0.0

Alloy database | Learning | Coefficients | Chem DB | Nodules | Pearlite DB | Dyn. inoc.

Primary Data
 Alloy Description: Demo_GI
 Alloy Type: ☐ Gray Iron Base ☒ Gray Iron Final ☐ Ductile Iron Base ☐ Ductile Iron Final

Chemical Data

Elem/limit	Min	Max
C	3.300	3.400
Si	1.900	2.100
Mn	0.600	0.700
P	0.080	0.120
Cr	0.010	0.020
Mo	0.000	0.000
Ni	0.000	0.000
Cu	0.000	0.000
Sn	0.000	0.000

ACEL correction
☒ Use ACEL correction
 Chemical CE, target for correction
 CE-equation: ☒ $CE = C + Si/4 + P/2$ (3.90) ☐ $CE = C + Si/3 + P/3$ (4.05)
 Non-correction interval: 3.88 to 3.92
 FerroAlloys: ☒ Graphite ☐ SiC ☐ FeSi
 Ladle or furnace size, kg: 1000

Calculated Reference temperatures
 TL : 1185.4
 TE Gray : 1159.4
 TE White: 1120.8

Calculated Physical Properties
 UTS MPa : 251
 BHN : 195

Close

FeAlloys

Edit
 Save Insert Print Update

Fonte: ATAS® [1].

3.2.3 Acessórios

Para a realização dos experimentos foi necessário a utilização de alguns acessórios. Portanto, o metal foi coletado do forno através de uma concha específica para ensaios laboratoriais, sendo fundamental para processos de análise térmica, estando isento de impurezas ou materiais que possam influenciar na composição química do material coletado, confeccionadas em fibras cerâmicas do tipo caulim, com capacidade máxima de coleta de 1,4Kg conforme demonstrado na figura 52. As adições dos elementos de liga foram realizadas através de um cadinho de fusão com capacidade de 30ml, demonstrado na figura 53. A cinética de incorporação da liga no metal foi realizada através de uma espátula de madeira conforme figura 54. O metal foi vazado em uma cápsula de Quic-Cup (QC) a qual é formada por um corpo de areia e montada com um termopar tipo “K” na posição horizontal e isolado com um tubo de quartzo, conforme demonstrado na figura 55 juntamente com suas dimensões internas. O Quic-Cup é colocado sobre uma base que faz contato elétrico que repassa os sinais para um conversor A/D, todo este conjunto está montado em um pedestal conforme ilustrado na figura 56. Para os melhores resultados, é essencial que seja realizada a calibração dos instrumentos de medição, para isto é utilizado um calibrador portátil (figura 57) que é ligado aos conectores do porta-copo iniciando a calibração a 1100 +/- 1 para cada canal selecionado.

Figura 52 – Concha tipo caulim.



Fonte: Autor.

Figura 53 – Cadinho de fusão.



Figura 54 – Espátula de madeira.

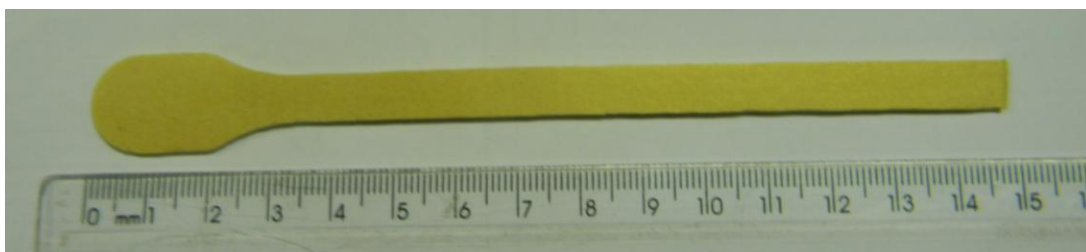
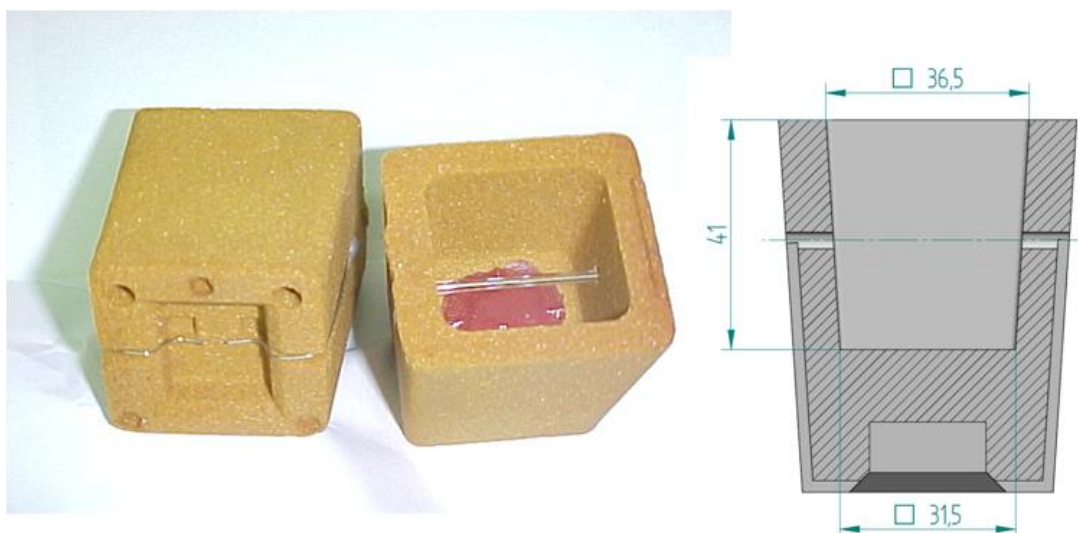


Figura 55 – Cápsula de Quik-Cup com telúrio.



Fonte: Autor.

Figura 56 – Pedestal padrão para análise térmica.



Fonte: Autor

Figura 57 – Calibrador portátil.



Fonte: Autor

3.3 MÉTODOS

3.3.1 Procedimento experimental

Para o estudo dos efeitos de elementos de liga correlacionados com os parâmetros térmicos do programa ATAS®, foi realizada a calibração do equipamento com o calibrador portátil, em ambiente climatizado e refeito a calibração no ambiente de amostragem (plataforma de fusão). Na primeira coleta do metal não foram adicionados elementos de liga, o metal foi vazado em uma cápsula com telúrio (utilizado pelo programa para estabelecer o Carbono equivalente, e utilizado como referência do super-resfriamento), e em outra cápsula sem telúrio (utilizado como referência para as propriedades mecânicas).

Em seguida a cada metal coletado pela concha foram adicionados os elementos em estudo, sendo suas percentagens em ordem crescente e mantida como constante a adição de 0,02% de inoculante IM 22. O inoculante utilizado é duas ordens de grandeza menor do que o habitual, para que não influencie nos parâmetros de análise térmica e proporcionando o mínimo de substratos para favorecer o crescimento da grafita.

A quantidade de elemento foi calculada levando em consideração a capacidade de coleta da concha (conforme mencionado anteriormente 1,4 kg e suas dimensões demonstradas na figura 52). Os pós foram devidamente pesados nas proporções mostradas na tabela 11, onde se verifica o estabelecimento das faixas de teores dos diferentes elementos em relação a concha padrão ao qual foram adicionados os elementos de liga.

Para facilitar a adição dos elementos em forma livre foi utilizado um cadinho de fusão, que em seu interior encontrava-se o inoculante mais o elemento de estudo. Após a coleta do metal com a concha era adicionado o produto contido no cadinho e com o auxílio de uma espátula de madeira, agitava-se o metal buscando promover a incorporação dos elementos em estudo no metal.

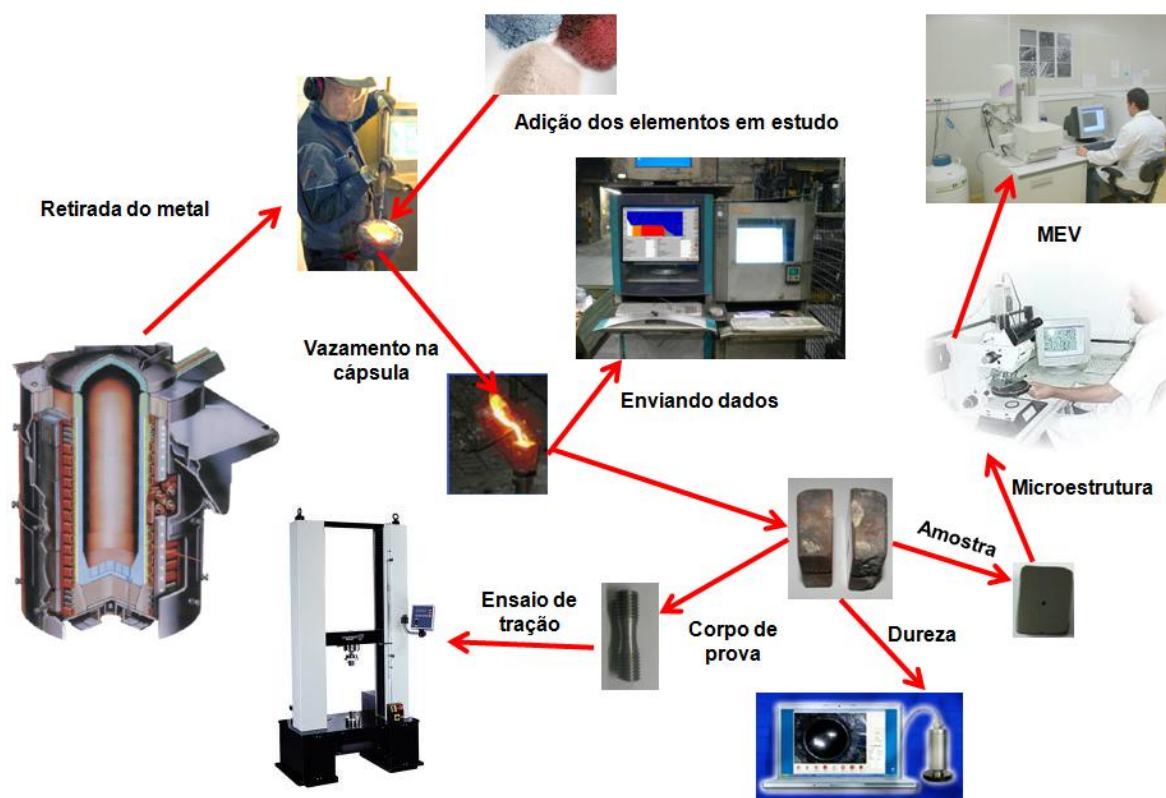
O metal adquirido de apenas uma fornada, foi fundido em um forno de indução de média frequência (260Hz) com capacidade de 3.500kg. O procedimento experimental está mapeado conforme mostra a figura 58.

Em relação ao fósforo foi utilizada uma liga ferro-fósforo, a tabela 5 informa a composição química analisada pela técnica de EDS acoplada ao MEV. Neste caso o percentual da liga adicionada não corresponderá diretamente ao teor de fósforo. Portanto, com base nos dados da análise química foi realizado um cálculo aproximado de quanto estaria aumentando o teor de fósforo no ferro fundido cinzento. Na tabela 12 está representado o percentual da liga correspondente ao peso da adição, que estaria correspondendo ao equivalente de peso em fósforo da liga, resultando no teor de fósforo adicionado, este resultado somado com o residual médio encontrado no ferro fundido cinzento do metal base resultará no planejamento do percentual adicionado.

Tabela 11: Faixa de teores de diferentes elementos de liga [Autor].

Concha Ø63mm x h 65mm (1,396 Kg)	
% Adição	Peso (g)
0,02	0,28
0,04	0,56
0,05	0,70
0,08	1,12
0,1	1,40
0,2	2,79
0,4	5,58
0,5	6,98
0,8	11,17
1	13,96

Figura 58 – Mapa do procedimento experimental.



Fonte: Autor.

Tabela 12: Planejamento do %P adicionado.

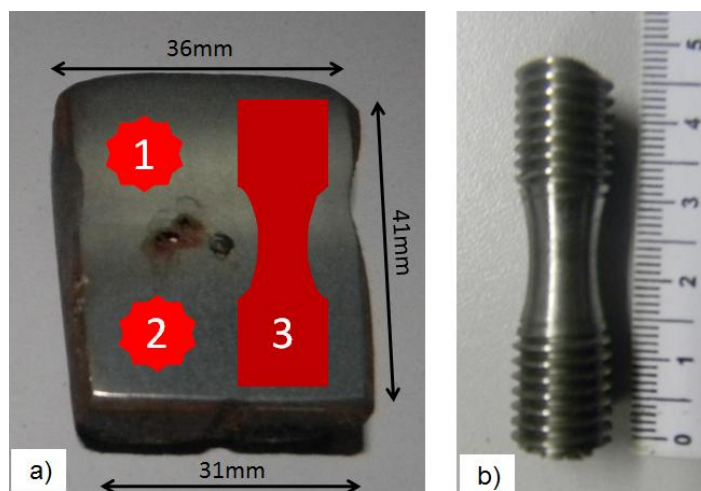
%	Adição (g)	Eq 21,69%P (g)	Adição (%P)	Residual FFC (%P)	Planejado (%P)
0,20%	2,79	0,6	0,04	0,045	0,085
0,40%	5,58	1,21	0,08	0,045	0,125
0,50%	6,98	1,51	0,10	0,045	0,145
0,80%	1,17	2,42	0,17	0,045	0,215
1,00%	13,96	3,02	0,21	0,045	0,255

3.3.2 Corpos de prova

Os corpos de prova retirados das cápsulas de análise térmica com adição de elementos de liga foram cortados no sentido transversal ao termopar, sendo um

dos lados foi utilizado para análise metalográfica e o outro lado foi utilizado para ensaios de dureza, composição química e tração conforme ilustrado na figura 59a (corpo de prova sem adição foi utilizado como referência para as propriedades mecânicas). A figura 59b mostra o corpo de prova já usinado para o ensaio de tração.

Figura 59 – Corpo de prova 59a) Regiões de análise do corpo de prova 1) dureza, 2) composição química, e 3) ensaio de tração; 59b) Corpo de prova usinado.



Fonte: Autor.

3.3.3 Dureza Hardness Brinell (HB)

Com o objetivo de analisar os resultados obtidos após amostra de análise térmica, medidas de durezas HB foram realizadas na amostra com o intuito de servir como prospectivo para a análise de tração. As durezas foram realizadas em um durômetro da marca IZDA modelo Z01Q0, instalado na área de acabamento da Schulz. Unidade é em kgf/mm^2 , o material da esfera é de tungstênio sendo o diâmetro da esfera de 5,0mm. A força utilizada no ensaio foi de 750 kgf/mm^2 , com a duração da aplicação da força em 5 segundos.

3.3.4 Microscopia óptica

A técnica de microscopia óptica foi utilizada na observação das microestruturas dos corpos de prova das amostras de análise térmica. As microestruturas foram obtidas com o auxílio de um microscópio óptico Olympus, modelo BX51, com câmera de captura modelo Q-Color 3 acoplada ao programa de análise de imagens Image ProPlus®, instalado no Laboratório de Metalografia da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

A preparação metalográfica das amostras retiradas da cápsula de análise térmica, seguiu o seguinte procedimento:

- a) lixamento com lixas 120, 320, 600 e 1000 mesh, respectivamente;
- b) polimento em pasta diamantada com granulometria de 3 μm durante 3 minutos, utilizando prato de polimento para ferro fundido e álcool absoluto como solvente;
- c) ataque químico com Nital 2%, seguido de secagem com álcool.

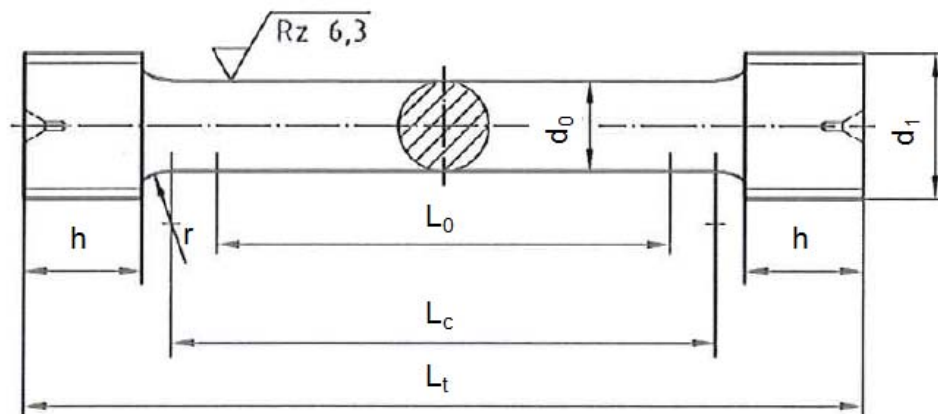
3.3.5 Microscopia eletrônica de varredura

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para caracterização dos pós-metálicos. Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu, modelo SSX-550, Superscan (Scanning Electron Microscope), instalado no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade de Ponta Grossa (UEPG). Foram obtidas imagens com auxílio de elétrons secundários (SE).

3.3.6 Ensaios mecânicos

Os ensaios foram realizados em uma máquina universal de ensaios mecânicos Panantec, com capacidade de 20T, velocidade do ensaio 5mm/min. (DIN-50125). Através deste equipamento foram coletadas as informações para obter as propriedades dos cinquenta corpos de prova, a figura 60 mostra as dimensões utilizadas para o corpo de prova.

Figura 60 – Dimensões do corpo de prova conforme DIN-50125.



Exemplos de dimensões para as peças de teste do tipo B (mm)						
d_0	l_0	d_1	r min.	h min.	L_c min.	L_t min.
4	20	M6	3	6	24	41

Fonte: DIN-50125.

3.3.7 Análise Química

Foram utilizadas duas técnicas para quantificar a composição química, para os elementos; fósforo, chumbo, selênio, estanho, silício e níquel foi utilizado um espectrômetro de emissão ótica. Para os elementos; chumbo e estanho foi utilizado a técnica de absorção atômica.

A composição química foi obtida a partir dos corpos de prova, os quais foram retificados com a finalidade de remover as impurezas superficiais e obter superfície plana. Para a análise química utilizou-se um espectrômetro de emissão ótica, marca SPECTROMAXX, modelo 2005, fabricante Spectro, fazendo-se três queimas por amostra, em regiões distintas.

A composição química também foi obtida por um segundo método, no qual os corpos de prova foram perfurados, com a finalidade de obter cavacos para dissolução da amostra. Os ensaios foram baseados nas instruções de trabalhos do laboratório da Sociesc com referência nas normas NBR13287 e NBR13290. Para a análise utilizou-se um espectrofotômetro de absorção atômica, da marca Varian modelo AA1275. A rotina de abertura da amostra procedeu-se da seguinte forma:

1. Transferir a amostra para um béquer de 250ml, adicionar 15ml de água-régia, cobrindo o béquer com vidro de relógio e aquecendo por aproximadamente cinco minutos para a dissolução da amostra.
2. Após esfriar, foi filtrada a solução por meio de papel filtro médio, recolhendo o filtrado em balão volumétrico. Lavado até o desaparecimento da cor amarela dos íons de cloreto de ferro III.
3. Completado o volume com água deionizada e homogeneizar. Descartar o resíduo.

4 RESULTADOS

4.1 ADIÇÕES DOS ELEMENTOS

4.1.1 Adição de selênio em ferro fundido cinzento

A tabela 13 mostra a composição química do ferro fundido cinzento antes de introduzir o selênio como elemento de liga. A fusão foi realizada em um forno de indução de média frequência, utilizando como carga sucata de aço e gusa, ajustado carbono e silício.

Tabela 13: Composição do ferro fundido antes da adição (% em peso).

Elemento	C	Si	P	S	Mn	Sn	Ni	Pb
Classe FC-25	3,33	1,98	0,058	0,10	0,133	0,004	0,001	>0,001

Após a fusão o metal foi coletado com a concha (figura 52), durante a transferência, foi inoculado com 0,02% do inoculante IM22 juntamente com o elemento selênio. Em seguida, o metal foi vazado em duas cápsulas de análise térmica. A composição química após o vazamento esta demonstrada na tabela 14, sendo que mesmo utilizando as técnicas disponíveis não foi possível quantificar o percentual de selênio em relação ao planejado.

Tabela 14: Composição do ferro fundido após a adição de selênio (% em peso).

Elemento	C	Si	P	S	Mn
0,2% Se	3,31	2,08	0,049	0,009	0,133
	3,31	2,08	0,046	0,007	0,134
0,4% Se	3,22	2,02	0,048	0,008	0,122
	3,26	2,05	0,051	0,011	0,114
0,5% Se	2,99	2,09	0,038	0,005	0,121
	3,31	2	0,049	0,007	0,109

4.1.2 Adição do níquel em ferro fundido cinzento

A tabela 13 mostra a composição química do ferro fundido cinzento antes de introduzir o níquel como elemento de liga.

Após a fusão o metal foi coletado com a concha (figura 52), durante a transferência, foi inoculado com 0,02% do inoculante IM22 juntamente com o elemento níquel. A composição química após o vazamento esta demonstrado na tabela 15.

Tabela 15: Composição do ferro fundido após a adição de níquel (% em peso).

Elemento	C	Si	P	S	Mn	Ni
0,2% Ni	3,24	2,09	0,043	0,006	0,135	0,19
	3,19	2,04	0,048	0,01	0,139	0,191
0,4% Ni	3,12	2,06	0,047	0,009	0,136	0,369
	3,14	2,11	0,05	0,013	0,138	0,405
0,5% Ni	3,06	2,05	0,053	0,009	0,138	0,444
	3,09	2,11	0,045	0,008	0,134	0,477

4.1.3 Adição do Fe-P em ferro fundido cinzento

A tabela 13 mostra a composição química do ferro fundido cinzento antes de introduzir a liga ferro-fósforo como elemento de liga.

Após a fusão o metal foi coletado com a concha (figura 52), durante a transferência, foi inoculado com 0,02% do inoculante IM22 juntamente com a liga ferro-fósforo. Estando demonstrado na tabela 16 o porcentual e fósforo atingido após sua adição no ferro fundido cinzento.

Tabela 16: Composição do ferro fundido após adição da liga Fe-P (% em peso).

Elemento	C	Si	P	S	Mn
0,2%FeP	3,28	2,07	0,073	0,009	0,138
	3,34	2,05	0,077	0,008	0,139
0,4%FeP	3,34	2,12	0,116	0,01	0,138
	3,46	2,03	0,117	0,01	0,14
0,5%FeP	3,24	2,18	0,109	0,01	0,136
	3,33	2,09	0,108	0,007	0,137
0,8%FeP	3,33	2,09	0,163	0,011	0,138
	3,3	1,98	0,2	0,012	0,138
1,0%FeP	3,27	2,03	0,258	0,011	0,141
	3,31	1,99	0,297	0,016	0,139

4.1.4 Adição do silício em ferro fundido cinzento

A tabela 13 mostra a composição química do ferro fundido cinzento antes de introduzir o silício como elemento de liga.

Após a fusão o metal foi coletado por uma concha padrão (figura 52), durante a transferência, foi inoculado com 0,02% do inoculante IM22 juntamente com o elemento silício. A composição química após o vazamento está demonstrado na tabela 17.

Tabela 17: Composição do ferro fundido após adição de silício (% em peso).

Elemento	C	Si	P	S	Mn
0,05% Si	3,29	2,08	0,044	0,006	0,138
	3,17	2,11	0,057	0,011	0,144
0,08% Si	3,18	2,12	0,048	0,008	0,138
	3,16	2,17	0,049	0,008	0,142
0,1% Si	3,2	2,13	0,047	0,008	0,139
	3,57	2,14	0,053	0,012	0,138
0,2% Si	3,41	2,19	0,048	0,009	0,142
	3,3	2,11	0,05	0,009	0,141
0,4% Si	3,19	2,26	0,043	0,008	0,138
	3,16	2,3	0,044	0,006	0,145

4.1.5 Adição do chumbo em ferro fundido cinzento

A tabela 13 mostra a composição química do ferro fundido cinzento antes de introduzir o chumbo como elemento de liga. Após a fusão o metal foi coletado com uma concha padrão de vazamento (figura 52), durante a transferência, foi inoculado com 0,02% do inoculante IM22, juntamente com o elemento silício. A composição química após o vazamento está demonstrada na tabela 18, sendo que mesmo utilizando as técnicas disponíveis não foi possível quantificar o percentual de chumbo em relação ao planejado.

Tabela 18: Composição do ferro fundido após adição de chumbo (% em peso).

Elemento	C	Si	P	S	Mn
0,2% Pb	3,27	2,17	0,046	0,009	0,133
	3,24	2,17	0,045	0,009	0,135
0,4% Pb	3,34	2,15	0,043	0,008	0,127
	3,37	2,15	0,041	0,006	0,132
0,5% Pb	3,25	2,17	0,043	0,007	0,127
	3,26	2,08	0,046	0,006	0,129
0,8% Pb	3,28	2,13	0,044	0,008	0,132
	3,29	2,02	0,047	0,007	0,129
1,0% Pb	3,2	2,18	0,046	0,009	0,129
	3,05	2,09	0,046	0,007	0,129

4.1.6 Adição do estanho em ferro fundido cinzento

A tabela 13 mostra a composição química do ferro fundido cinzento antes de introduzir o estanho como elemento de liga.

Após a fusão o metal foi coletado com uma concha padrão de vazamento (figura 52), durante a transferência, foi inoculado com 0,02% do inoculante IM22, juntamente com o elemento estanho. A composição química após o vazamento está demonstrado na tabela 19.

Tabela 19: Composição do ferro fundido após adição de estanho (% em peso).

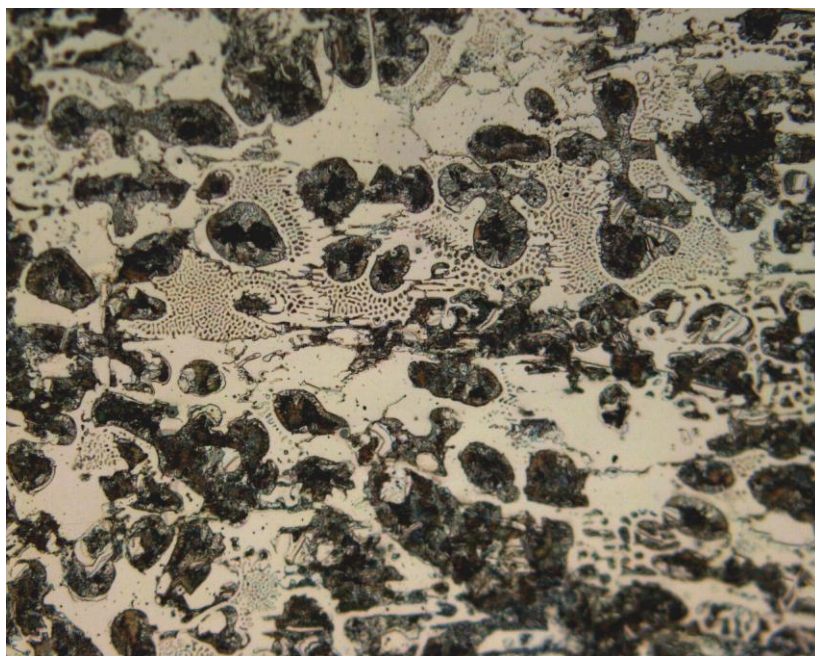
Elemento	C	Si	P	S	Mn	Sn
0,2% Sn	3,25	2,05	0,042	0,007	0,137	0,258
	3,19	1,94	0,055	0,011	0,132	0,269
0,4% Sn	3,13	2	0,05	0,011	0,14	0,507
	3,18	2,02	0,045	0,007	0,138	0,481
0,5% Sn	3,11	1,99	0,054	0,013	0,144	0,669
	2,99	2,05	0,053	0,011	0,149	0,687
0,8% Sn	3,04	2,08	0,05	0,012	0,147	0,996
	3,06	2,05	0,049	0,01	0,148	1,032

4.2 MICROESTRUTURAS

4.2.1 Evolução da microestrutura com a adição de selênio

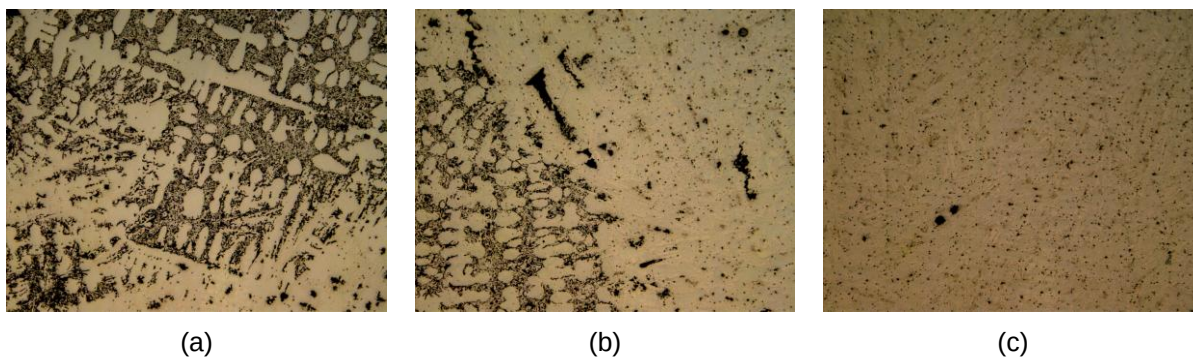
O selênio demonstrou ser um bom formador de carbonetos, sua formação ocorre devido ao aumento do super-resfriamento durante a solidificação, apresentando estrutura ledeburítica conforme ilustrado na figura 61. Depois de solidificado, as metalografias da figura 62 demonstram que com o aumento da adição de selênio diminui a quantidade de grafitas. Nas figuras 62a e 63a pode-se observar dendritas de austenitas e grafitas de alto super-resfriamento no núcleo da amostra, enquanto o restante da matriz é totalmente formado por carbonetos, nas figuras 62b e 63b com o aumento do teor de selênio, a área formada por dendritas de austenitas e grafitas de alto super-resfriamento, diminuem em relação às figuras 62a e 63a, demais áreas da matriz composta de carbonetos. Nas figuras 62c e 63c, apresenta matriz com predominância de carbonetos.

Figura 61 – Microestrutura de amostra com adição de 0,5% Se. Microscopia óptica, aumento de 200x, ataque com nital a 2%.



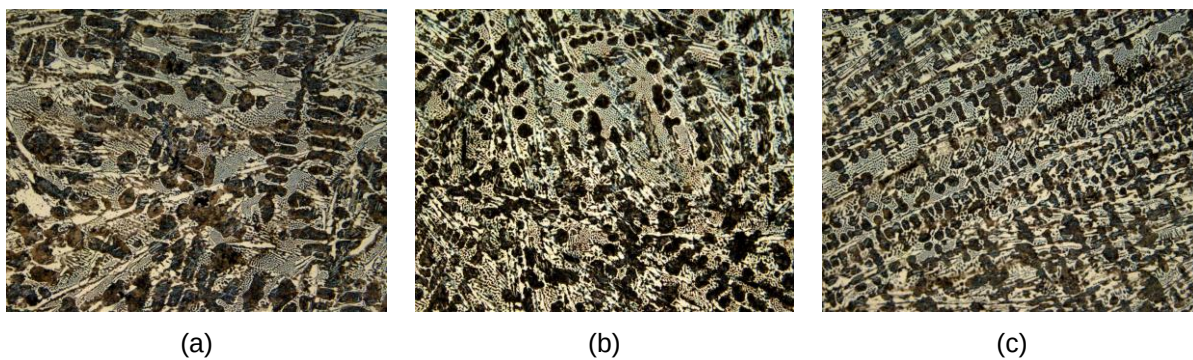
Fonte: O autor.

Figura 62 – Microscopia óptica, aumento de 100x, sem ataque: a) microestrutura de amostra com adição de 0,2% Se; b) microestrutura de amostra com adição de 0,4% Se; e c) microestrutura de amostra com adição de 0,5% Se.



Fonte: O autor.

Figura 63 – Microscopia óptica, aumento de 100x, ataque com nital a 2%: a) microestrutura de amostra com adição de 0,2% Se; b) microestrutura de amostra com adição de 0,4% Se; e c) microestrutura de amostra com adição de 0,5% Se.



Fonte: O autor.

4.2.2 Evolução da microestrutura com a adição de níquel

A adição de níquel nas amostras demonstra uma evolução microestrutural interessante, com presença de grafitas do tipo A, C, D, e E. As grafitas do tipo E favorecem a difusão do carbono para a grafita, formando regiões ferríticas conforme demonstrado na figura 64. A evolução microestrutural está representada nas figuras 65 e 66, sendo que na figura 65a com 0,2% de níquel observa-se grafita do tipo A, C, D e E. A figura 66a, que possui a mesma adição de níquel observa-se em vários pontos próximos a grafita matriz ferrítica. Com o aumento da adição de níquel para 0,4%, é possível observar na figura 65b grafitas do tipo A, C, D e E, sendo que é perceptível a presença de grafitas mais grosseiras. Na figura 66b, com a mesma adição de níquel observa-se uma tendência a predominar grafita do tipo A. Com o aumento da adição para 0,5% de níquel, é possível observar na figura 65c, que mantém os mesmos tipos de grafita e o que chama a atenção é o tamanho das dendritas de austenitas, como é possível observar na figura 66c com a mesma adição de níquel.

Figura 64 – Microestrutura de amostra com adição de 0,5% Ni. Microscopia óptica, aumento de 500x, ataque com nital a 2%.

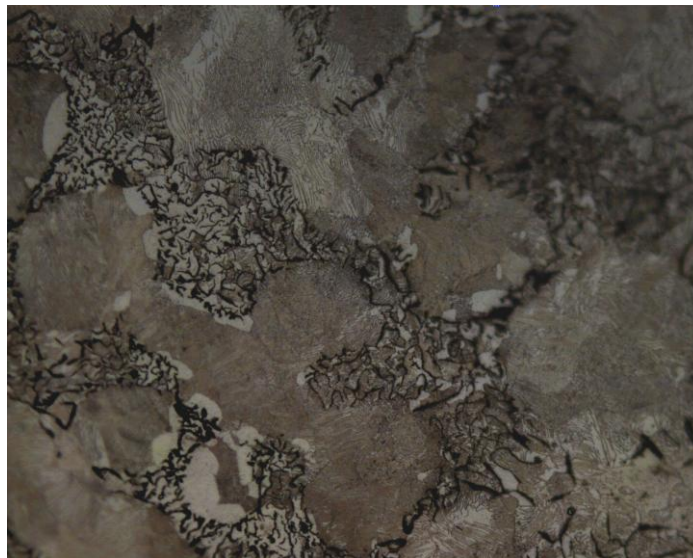


Figura 65 – Microscopia óptica, aumento de 100x, sem ataque: a) microestrutura de amostra com adição de 0,2% Ni; b) microestrutura de amostra com adição de 0,4% Ni; e c) microestrutura de amostra com adição de 0,5% Ni.

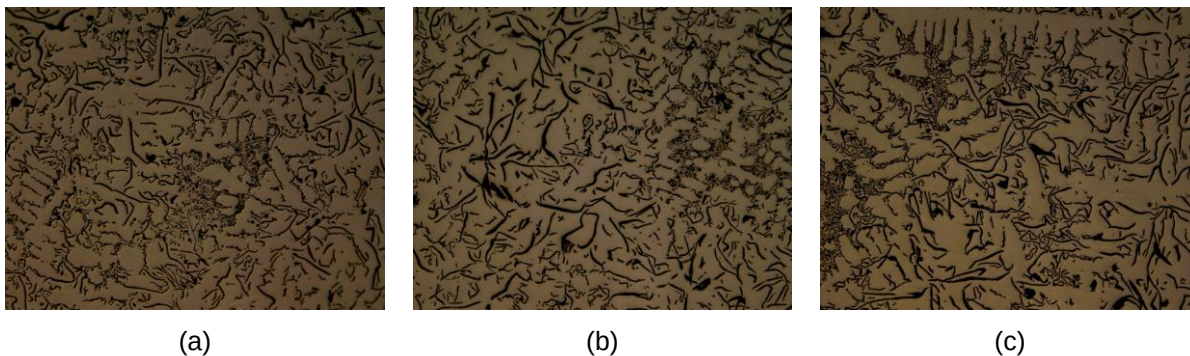


Figura 66 – Microscopia óptica, aumento de 100x, ataque com nital a 2%: a) microestrutura de amostra com adição de 0,2% Ni; b) microestrutura de amostra com adição de 0,4% Ni; e c) microestrutura de amostra com adição de 0,5% Ni.



4.2.3 Evolução da microestrutura com a adição de fósforo

O fósforo realmente degenera a grafita conforme ilustrado na figura 67, onde se observa protuberâncias na lateral das grafitas, a figura 68 representa esquematicamente o mecanismo de formação do microconstituente, comumente conhecido como esteadita. A evolução da degeneração da grafita pode ser observada na sequência de imagens da figura 69. Sendo que na figura 69a com adição de 0,2% Fe-P, observa-se a presença de grafitas do tipo A, D e E. As grafitas do tipo A, representam grafitas grosseiras e degeneradas. As grafitas do tipo D, aparecem na mesma proporção da grafita do tipo A e as grafitas do tipo E em menores proporções. Na figura 69b com adição de 0,4% Fe-P, a um grande aumento nas proporções da grafita tipo C, e apresenta grafitas do tipo A degeneradas. Na figura 69c com adição de 0,5% Fe-P, diminui a proporção de grafita do tipo C, e aumenta a proporção de grafita do tipo A degenerada. Na figura 69d, permanece a presença de grafitas do tipo C e do tipo A degeneradas. Porém, observa-se um certo refino da microestrutura, já na figura 69e nota-se a presença de grafitas do tipo A degeneradas, e do tipo C. O que chama a atenção é a presença de grafitas em redes do tipo Mesch.

O fósforo segrega para o líquido durante a solidificação, depois de solidificado as metalografias da figura 70, demonstram a evolução desta segregação em redor das células eutéticas. A figura 70a não é perceptível a presença de esteadita. Porém na figura 70b com adição de 0,4% Fe-P, fica nítido a presença de elementos de segregação em torno das células eutéticas. Na figura 70c, esta segregação configura a formação de microconstituintes de esteadita ao redor da célula eutética. Na figura 70d com adição de 0,8% Fe-P, observa-se o aumento do percentual de esteadita em contornos da célula eutética e na figura 70e com adição de 1,0% Fe-p, constata-se que com o aumento da adição, aumenta o porcentual do microconstituente de esteadita.

Figura 67 – Nota-se a presença de grafitas degeneradas com aumento de 200x, sem ataque.



Figura 68 – Esteadita: a) ferro fundido cinzento contendo 1,0% Fe-P a 500x, ataque nital 2%; e b) desenho esquemático da formação da esteadita no último líquido a solidificar.

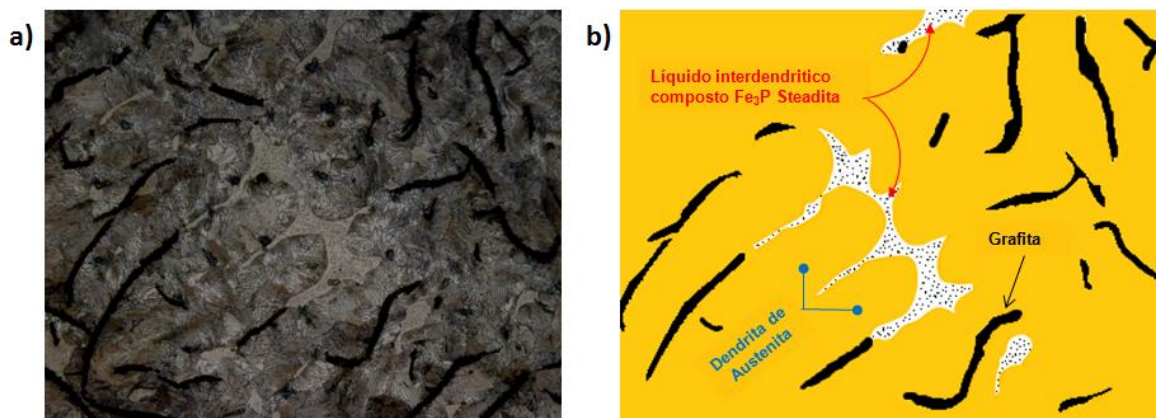


Figura 69 – Microscopia óptica, aumento de 100x, sem ataque: a) microestrutura de amostra com adição de 0,2% Fe-P; b) microestrutura de amostra com adição de 0,4% Fe-P; c) microestrutura de amostra com adição de 0,5% Fe-P; d) microestrutura de amostra com adição de 0,8% Fe-P; e) microestrutura de amostra com adição de 1,0% Fe-P.

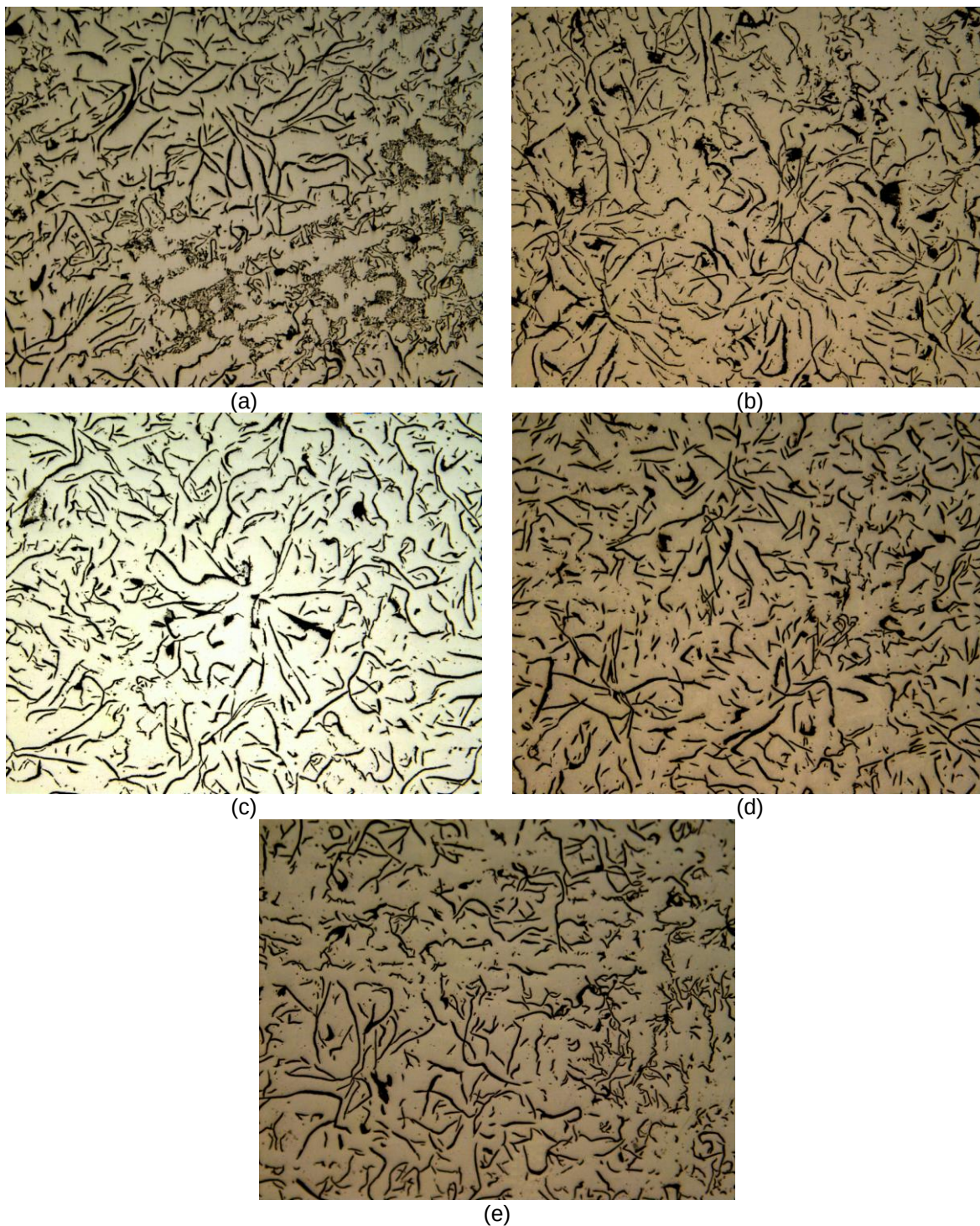
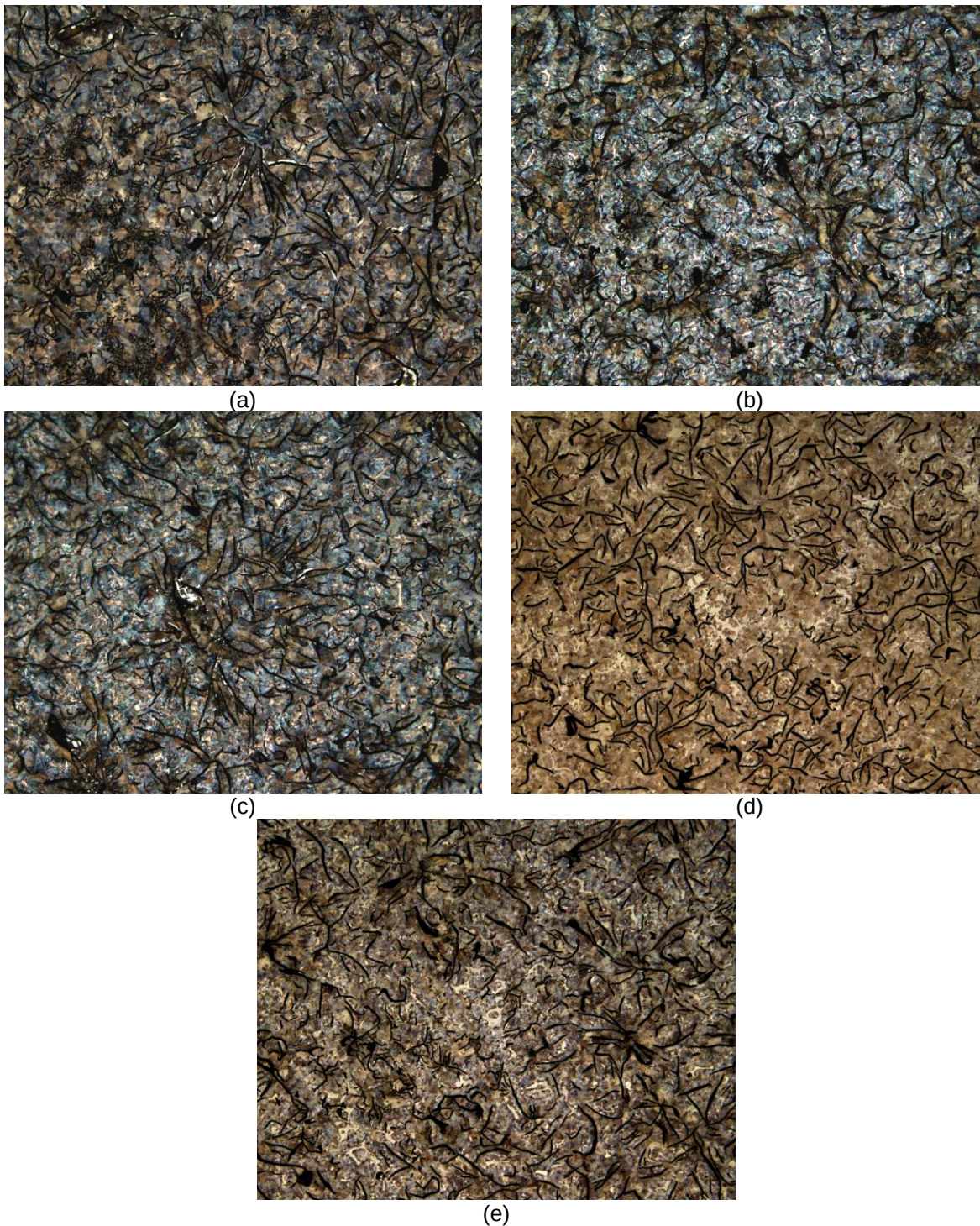


Figura 70 – Microscopia óptica, aumento de 100x, ataque com nital a 2%: a) microestrutura de amostra com adição de 0,2% Fe-P; b) microestrutura de amostra com adição de 0,4% Fe-P; c) microestrutura de amostra com adição de 0,5% Fe-P; d) microestrutura de amostra com adição de 0,8% Fe-P; e) microestrutura de amostra com adição de 1,0% Fe-P.



4.2.4 Evolução da microestrutura com a adição de silício

A liga de ferro fundido cinzento preparada antes da adição do silício como elemento de liga, já apresentava em sua composição química um teor aproximado de 2% de silício, sendo necessárias pequenas proporções para avaliar seu efeito na evolução microestrutural, conforme ilustrados nas sequências das figuras 71 e 72.

A figura 71a com adição de 0,05% Si apresenta grafitas do tipo A, C e E, sendo que na figura 71b com adição de 0,08% Si apresenta grafita do tipo A, C, D e E. No entanto quando é adicionado 0,1% Si, é possível observar na figura 71c que há uma evolução microestrutural da morfologia da grafita do tipo A, tendendo a uma diminuição proporcional da grafita do tipo E. Sendo que com a adição de 0,2% Si a evolução microestrutural na figura 71d continua apresentando grafitas do tipo A, C, D e E, com maiores proporções a grafita do tipo A e C. no entanto quando adicionado 0,4% Si é revelado que a evolução da microestrutura é totalmente predominante as grafitas do tipo A e C.

A sequência das figuras 72 com ataque demonstra que a adição crescente de silício não apresenta aumento de perlitização nas microestruturas, por ser um elemento grafitizante, e sua sequência apenas evidencia os comentários realizados na sequência das figuras 71.

Figura 71 – Microscopia óptica, aumento de 100x, sem ataque: a) microestrutura de amostra com adição de 0,05% Si; b) microestrutura de amostra com adição de 0,08% Si; c) microestrutura de amostra com adição de 0,1% Si; d) microestrutura de amostra com adição de 0,2% Si; e e) microestrutura de amostra com adição de 0,4% Si.



Figura 72 – Microscopia óptica, aumento de 100x, ataque com nital a 2%: a) microestrutura de amostra com adição de 0,05% Si; b) microestrutura de amostra com adição de 0,08% Si; c) microestrutura de amostra com adição de 0,1% Si; d) microestrutura de amostra com adição de 0,2% Si; e e) microestrutura de amostra com adição de 0,4% Si.



4.2.5 Evolução da microestrutura com a adição de chumbo

O chumbo atua como elemento deletério à morfologia da grafita, a partir de teores superiores a 0,003%Pb podem provocar grafita de Widmanstätten, ou protuberâncias na lateral da grafita conforme representado nas figuras 73 e 74.

As evoluções do efeito deletério à morfologia da grafita podem ser observadas nas sequências de imagens das figuras 75 e 76. Na figura 75a com a adição de 0,2% Pb é notável o aumento gradativo da grafita do tipo D, sendo que na figura 75b com a adição de 0,4% Pb observa-se uma redução gradativa da grafita do tipo D e a presença de grafitas do tipo A, C e E, o efeito deletério forma grafitas em rede. Com o aumento do teor de chumbo para 0,5% observa-se na figura 75c grafitas do tipo A, C e E o efeito deletério parece influenciar no tamanho das grafitas, tendendo para maiores e mais espessas. Na figura 75d aumentando o teor para 0,8% Pb observa-se grafitas do tipo A, C e D, grafitas degeneradas. Na figura 75e aumentando o teor para 1,0% Pb observa-se grafitas do tipo A, C, D e E e grafitas degeneradas.

Na figura 76a com adição de 0,2% Pb, observa-se que não há carbonetos eutéticos e/ou formação de uma segunda fase. Na figura 76b com o aumento do teor de chumbo para 0,4% observa-se o efeito deletério à morfologia da grafita. Na figura 76c com o aumento do teor de chumbo para 0,5%, a célula eutética no centro da imagem apresenta-se maior com predominância de grafita degenerada. Na figura 76d com o aumento no teor de chumbo para 0,8%, retorna aparecer grafitas do tipo D em grandes proporções, assim como, grafitas do tipo A e C degeneradas. Na figura 76e com o aumento do teor de chumbo para 1,0%, se mantém a degeneração da grafitas do tipo A, C, D e E.

Figura 73 – Microestrutura de amostra com adição de 1,0% Pb. Microscopia óptica, aumento de 200x, sem ataque.



Figura 74 – Microestrutura de amostra com adição de 0,5% Pb. Microscopia óptica, aumento de 500x, ataque com nital a 2%.

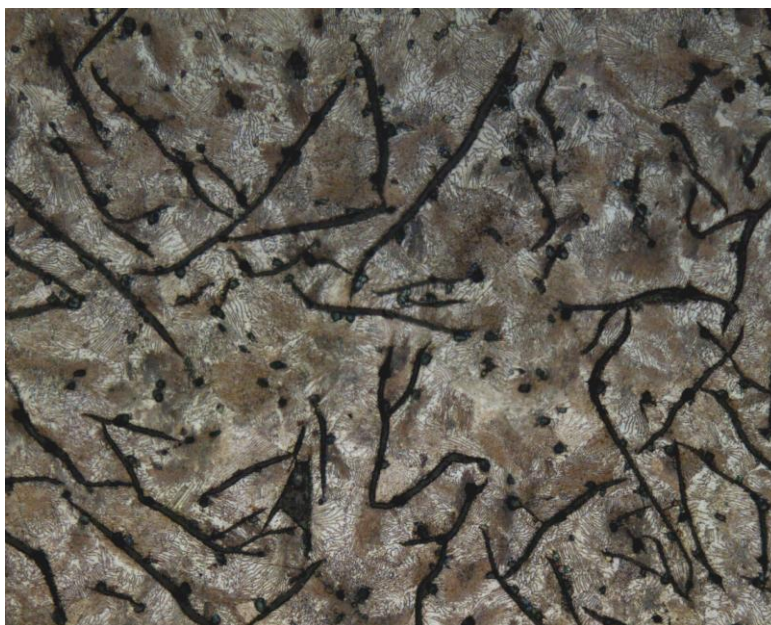


Figura 75 – Microscopia óptica, aumento de 100x, sem ataque: a) microestrutura de amostra com adição de 0,2% Pb; b) microestrutura de amostra com adição de 0,4 Pb; c) microestrutura de amostra com adição de 0,5% Pb; d) microestrutura de amostra com adição de 0,8% Pb; e) microestrutura de amostra com adição de 1,0% Pb.

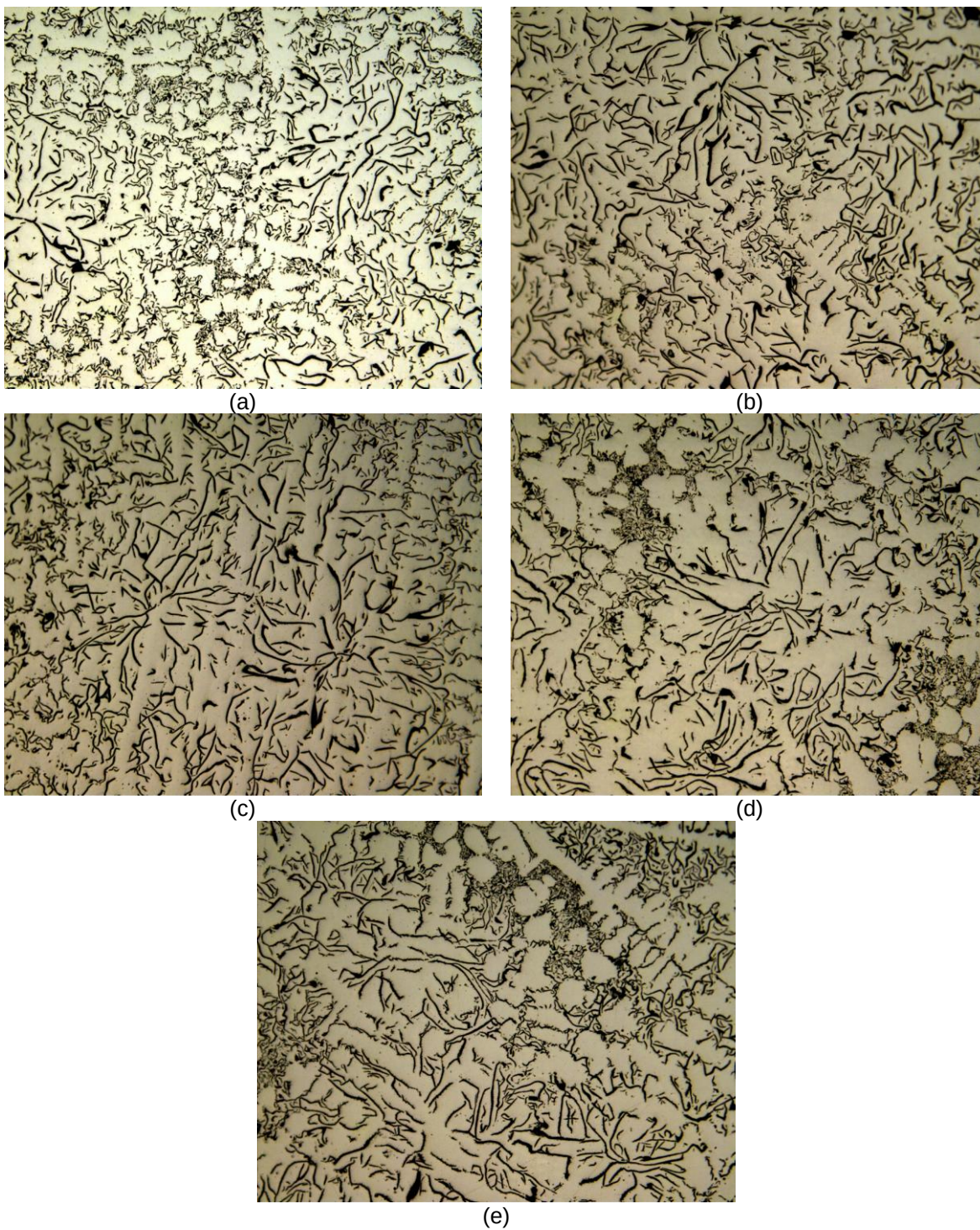


Figura 76 – Microscopia óptica, aumento de 100x, ataque com nital a 2%: a) microestrutura de amostra com adição de 0,2% Pb; b) microestrutura de amostra com adição de 0,4% Pb; c) microestrutura de amostra com adição de 0,5% Pb; d) microestrutura de amostra com adição de 0,8% Pb; e e) microestrutura de amostra com adição de 1,0% Pb.



4.2.6 Evolução da microestrutura com a adição de estanho

O estanho atua como promotor da perlita, sendo, portanto um perlitzante extremamente eficaz, normalmente, os teores de estanho são na faixa de 0,05 – 0,1% Sn. Acima destes teores promove uma liga supersaturada e pode a vir degenerar a grafita, conforme pode ser observada nas figuras 77 e 78.

As evoluções do efeito do estanho na morfologia da grafita podem ser observadas nas sequências de imagens das figuras 79 e 80. Na figura 79a com a adição de 0,2% Sn, observa-se alta proporção de grafita do tipo D, além das grafitas do tipo A e E. Sendo que na figura 79b com a adição de 0,4% Sn, observa-se um leve aumento no tamanho das grafitas e a presença de grafitas do tipo A, C, D e E, e grafitas em rede. Com o aumento do teor de estanho para 0,5%, observa-se na figura 79c grafitas do tipo A e C e uma grande proporção de grafitas Mesch. Na figura 79d, aumentando o teor para 0,8% Sn observa-se grafitas do tipo A, C, D e E, sendo que as grafitas são mais espessas.

Na figura 80a com adição de 0,2% Sn, observa-se as células eutéticas formada por grafitas pequenas. Na figura 80b com o aumento do teor de estanho para 0,4%, observam-se as grafitas do tipo D em volta das células eutéticas. Na figura 80c com o aumento do teor de estanho para 0,5%, a célula eutética no centro da imagem rodeada por grafitas do tipo Mesch. Na figura 80d com o aumento no teor de estanho para 0,8%, observa-se um aumento no tamanho das grafitas.

Figura 77 – Microestrutura de amostra com adição de 0,2% Sn. Microscopia óptica, aumento de 500x, ataque com nital a 2%.



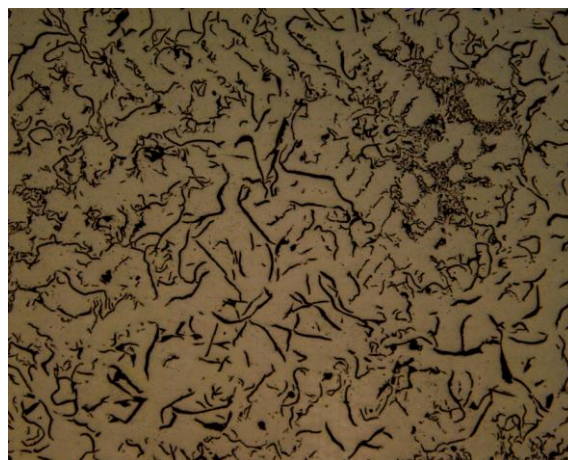
Figura 78 – Microestrutura de amostra com adição de 0,4% Sn. Microscopia óptica, aumento de 500x, ataque com nital a 2%.



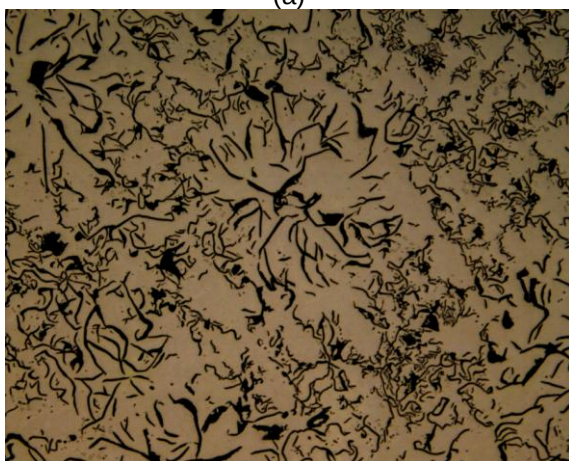
Figura 79 – Microscopia óptica, aumento de 100x, sem ataque: a) microestrutura de amostra com adição de 0,2% Sn; b) microestrutura de amostra com adição de 0,4 Sn; c) microestrutura de amostra com adição de 0,5% Sn; e d) microestrutura de amostra com adição de 0,8% Sn.



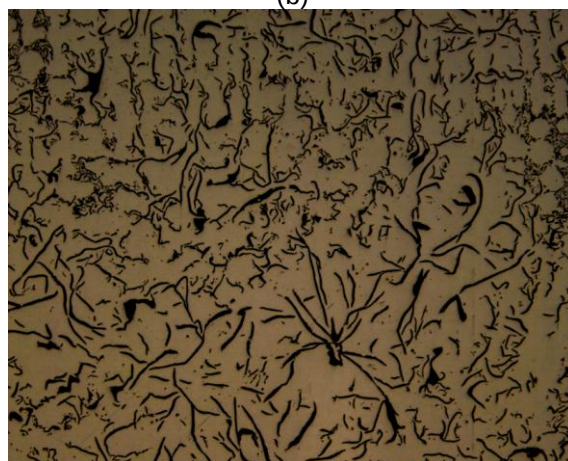
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 80 – Microscopia óptica, aumento de 100x, ataque com nital a 2%: a) microestrutura de amostra com adição de 0,2% Sn; b) microestrutura de amostra com adição de 0,4% Sn; c) microestrutura de amostra com adição de 0,5% Sn; e d) microestrutura de amostra com adição de 0,8% Sn.



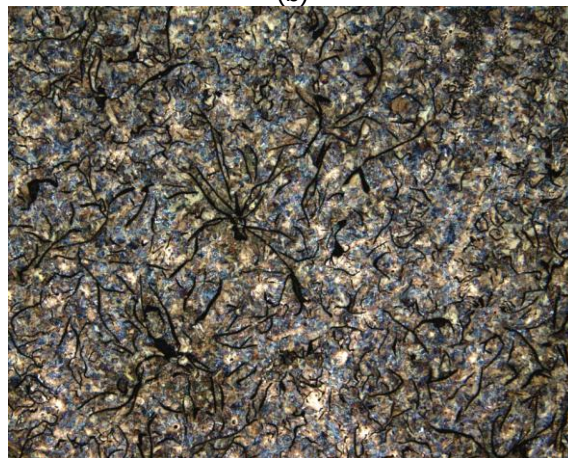
(a)



(b)



(c)



(d)

4.3 CURVAS DE SOLIDIFICAÇÃO

4.3.1 Evolução das curvas de resfriamento, com a adição de selênio

Com a adição de selênio, o super-resfriamento ($TE_{low} - TEE$) cai de tal forma que ultrapassa a temperatura do eutético metaestável, se solidificando em ferro branco. A figura 81 apresenta uma sequência de curvas de resfriamento, com adições crescentes de selênio. A figura 81a apresenta duas curvas que representam a adição de 0,2% Se, e uma curva correspondente a cápsula de telúrio. A figura 81b apresenta duas curvas que representam a adição de 0,4% Se, e uma curva correspondente a cápsula contendo telúrio. A figura 81c apresenta duas curvas com adição de 0,5% Se, e uma curva correspondente a cápsula com telúrio. A tabela 20 apresenta os parâmetros adquiridos das curvas de resfriamento, obtidas através da técnica de análise térmica durante a adição de selênio, observa-se que com o aumento do teor de selênio maior é o super-resfriamento, com o aumento da adição de selênio o grau de recalescência tende a reduzir a zero e o programa manteve o intervalo da temperatura de equilíbrio.

A figura 82 apresenta a sequência da primeira derivada e da segunda derivada, em relação a cada curva de resfriamento apresentadas anteriormente na figura 81 (exceto da curva correspondente a cápsula contendo telúrio). A tabela 21 apresenta os parâmetros, obtidos através das curvas de resfriamento, obtidas através da técnica de análise térmica com adição de selênio.

Tabela 20: Parâmetros das curvas de resfriamento, obtidas através da técnica de análise térmica com adição de selênio.

% Selênio	ΔT_S	ΔT_R	ΔT_E
0,2a	31	1	32
0,2b	25	3	32
0,4c	29	2	32
0,4d	33	0	32
0,5e	33	0	32
0,5f	33	0	32

Tabela 21: Parâmetros obtidos através das derivadas das curvas de resfriamento, obtidas através da técnica de análise térmica, com adição de selênio.

%Se	TL	TES	TElow	TEhigh	TS	MaxRate
0,2a	1208	1178,5	1117	1118	1083,2	0,13
0,2b	1210	1191,5	1123	1126	1066,5	0,22
0,4c	1207,8	1186,5	1119	1121	1083	0,15
0,4d	1206,3	0	1115	0	0	0
0,5e	1207	0	1116	0	0	0
0,5f	1206	0	1115	0	0	0

Figura 81 – a) Curvas de análise térmica com adição de 0,2% Se; b) Curva de análise térmica com adição de 0,4%Se; c) Curva de análise térmica com adição de 0,5% Se.

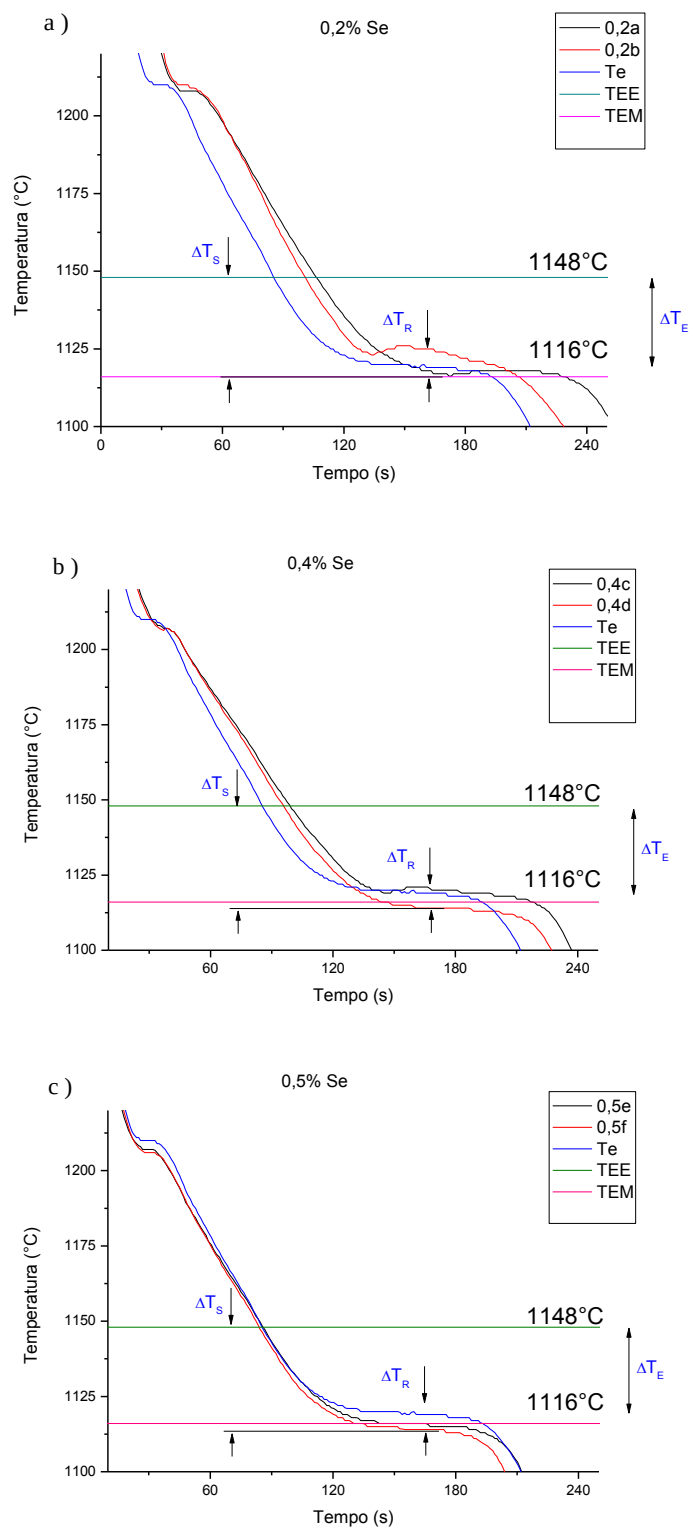
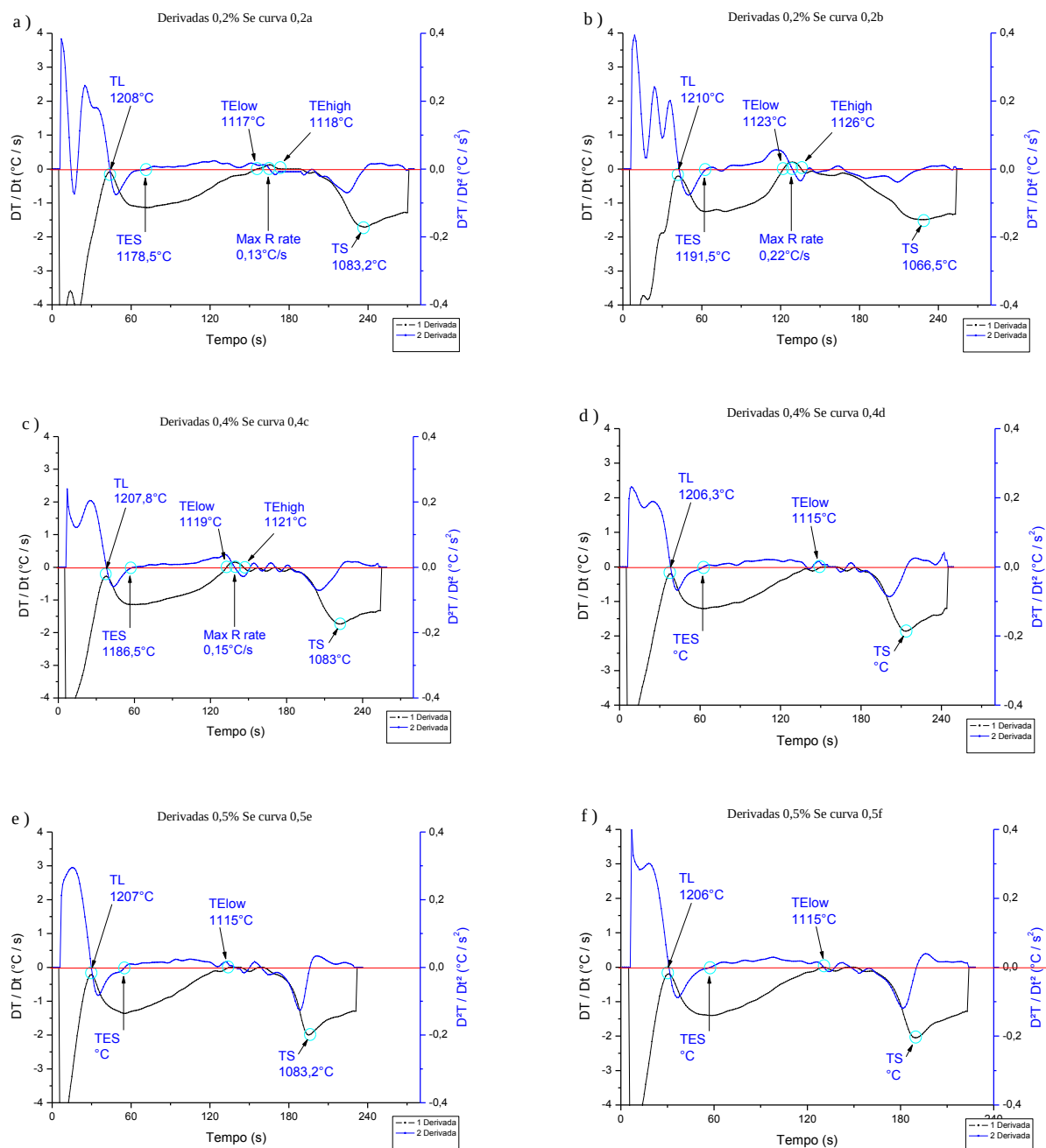


Figura 82 – a) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0,2% Se; b) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0,2% Se; c) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0,4% Se; d) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0,4% Se; e) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0,5% Se; f) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0,5% Se.



4.3.2 Evolução das curvas de resfriamento, com a adição de níquel

Com o aumento do teor de níquel observa-se que deveria haver uma elevação da temperatura eutética estável (as curvas são identificadas pelo teor encontrado na amostra e não pelo teor adicionado). A figura 83 apresenta uma sequência de curvas de resfriamento, com adições crescentes de níquel. A figura 83a apresenta duas curvas que representam a adição de 0,2% Ni, e uma curva correspondente à cápsula de telúrio. É notório que apenas a curva 0,190a solidificou abaixo da temperatura eutética estável. A figura 83b apresenta duas curvas que representam a adição de 0,4% Ni, sendo que ambas as curvas solidificaram acima da temperatura eutético estável, e uma curva correspondente a cápsula contendo telúrio. A figura 83c apresenta duas curvas com adição de 0,5% Ni, demonstrando que ambas solidificaram acima da temperatura eutética estável, e uma curva correspondente a cápsula com telúrio. A tabela 22 apresenta os parâmetros, adquiridos das curvas de resfriamentos, obtidas através da técnica de análise térmica durante a adição de níquel. Observa-se que com o aumento do teor de níquel o super-resfriamento se torna negativo, com o aumento da adição de níquel, o grau de recalescência denota uma faixa entre 1 a 3 e o intervalo da temperatura de equilíbrio tende a diminuir.

A figura 84 apresenta a sequência da primeira derivada e da segunda derivada, em relação a cada curva de resfriamento apresentadas anteriormente na figura 83 (exceto da curva correspondente a cápsula contendo telúrio). A tabela 23 apresenta os parâmetros obtidos através das curvas de resfriamento, obtidas através da técnica de análise térmica com adição de níquel, observa-se que a temperatura líquido (TL) aumenta com o aumento do teor de níquel, da mesma forma ocorrendo com TE_{low} e TE_{high} . Na temperatura final de solidificação (TS) denota-se uma faixa entre 1108°C a 1111°C.

Tabela 22: Parâmetros das curvas de resfriamento, obtidas através da técnica de análise térmica, com adição de níquel.

% Níquel	ΔT_S	ΔT_R	ΔT_E
0,2a	1	2,5	32
0,2b	-1	1	32
0,4c	-1	2	31
0,4d	-1	1,8	31
0,5e	-3,3	2,7	31
0,5f	-3	1	31

Tabela 23: Parâmetros obtidos através das derivadas das curvas de resfriamento, através da técnica de análise térmica, com adição de níquel.

%Ni	TL	TES	TElow	TEhigh	TS	MaxRrate
0,2a	1215	1192,3	1147	1149,5	1109,6	0,16
0,2b	1219	1193,3	1149	1150	1110,6	0,13
0,4c	1220	1199,7	1148	1150	1110,9	0,12
0,4d	1220	1199	1148	1149,8	1108,3	0,12
0,5e	1222	1199,5	1150,3	1153	1111,9	0,14
0,5f	1222	1202,8	1150	1151	1107,7	0,13

Figura 83 – a) Curvas de análise térmica com adição de 0,2% Ni; b) Curva de análise térmica com adição de 0,4%Ni; c) Curva de análise térmica com adição de 0,5% Ni.

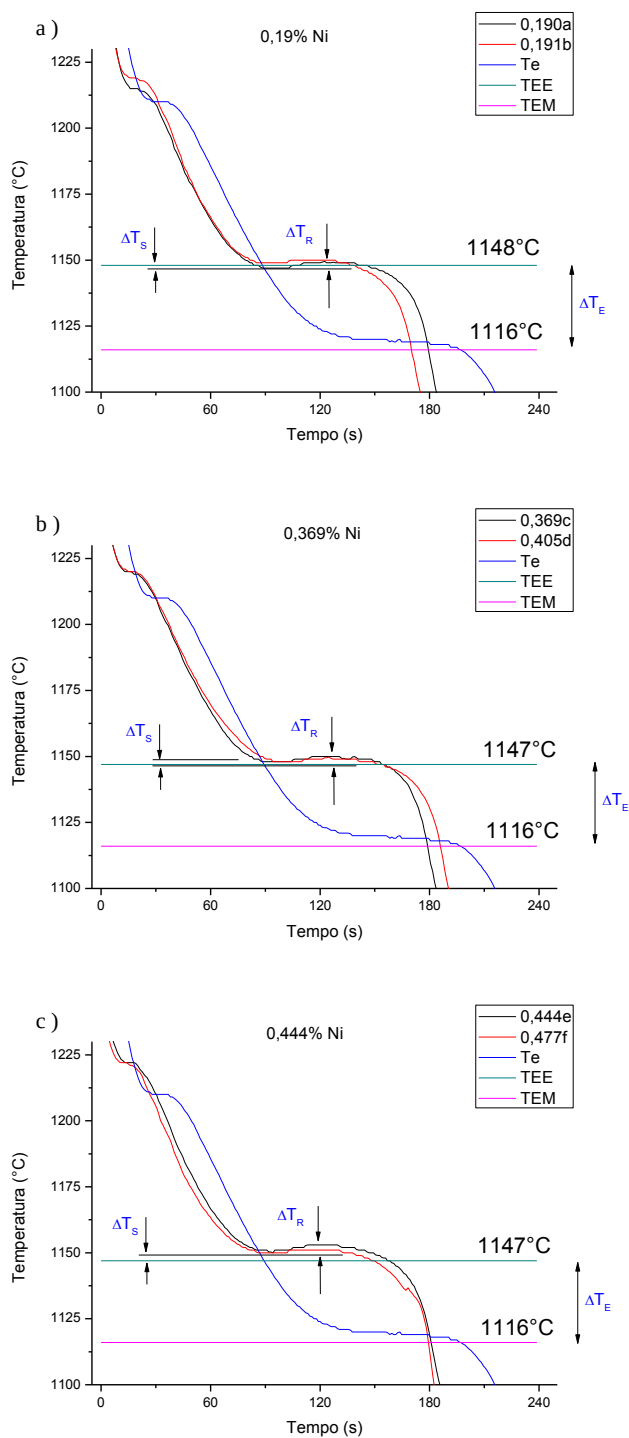
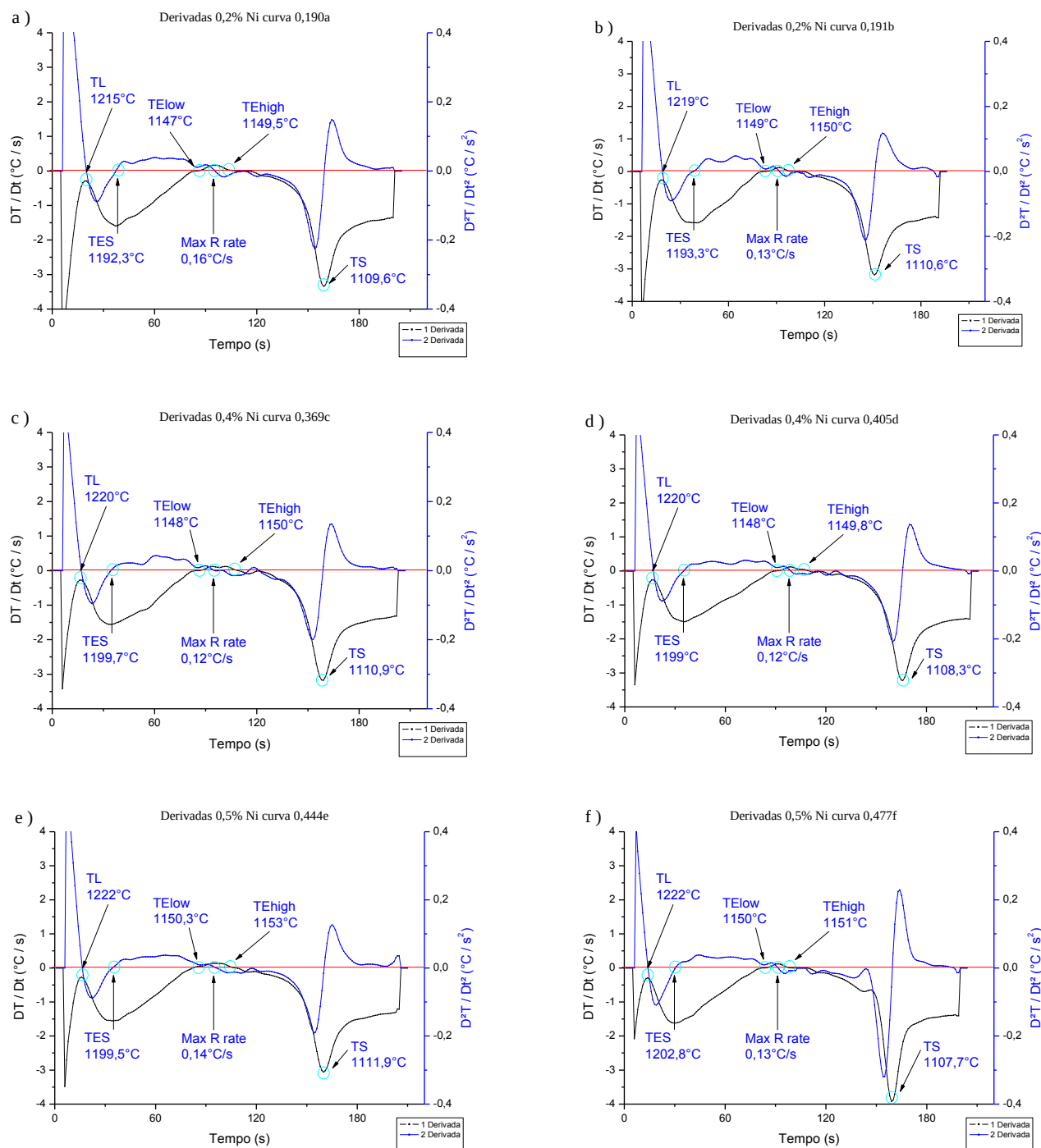


Figura 84 – a) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0,2% Ni; b) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0,2% Ni; c) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0,4% Ni; d) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0,4% Ni; e) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0,5% Ni; f) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0,5% Ni.



4.3.3 Evolução das curvas de resfriamento, com a adição de fósforo

Com o aumento do teor de fósforo, seu efeito na temperatura do eutético estável e na temperatura do eutético metaestável, fica muito pronunciado nas sequências da figura 85 (as curvas são identificadas pelo teor encontrado na amostra e não pelo teor adicionado, a curva correspondente a cápsula de telúrio acompanha todas as sequencias como orientação da solidificação ledeburítica.

A figura 85a apresenta duas curvas, que representam a adição de 0,2% Fe-P. A figura 85b apresenta duas curvas, que representam a adição de 0,4% Fe-P, nas quais se observa que o valor da temperatura eutética estável e temperatura eutética metaestável, é menor em relação a figura 85a. A figura 85c apresenta duas curvas com adição de 0,5% Fe-P, nas quais se observa que o valor da temperatura eutética estável e temperatura eutética metaestável, é menor em relação a figura 85a. A figura 85d apresenta duas curvas com adição de 0,8% Fe-P, nas quais se observa que o valor da temperatura eutética estável e temperatura eutética metaestável, é menor em relação a figura 85b. A figura 85e apresenta duas curvas com adição de 0,5% Fe-P, nas quais se observa que o valor da temperatura eutética estável e temperatura eutética metaestável, é menor em relação a figura 85d. A tabela 24 apresenta os parâmetros adquiridos das curvas de resfriamentos, obtidas através da técnica de análise térmica durante a adição de Fe-P.

As figuras 86 e 87 apresentam, a sequencia da primeira derivada e da segunda derivada, em relação a cada curva de resfriamento apresentadas anteriormente na figura 85 (exceto da curva correspondente a cápsula contendo telúrio). A tabela 25 apresenta os parâmetros obtidos, através das curvas de resfriamento, obtidas através da técnica de análise térmica com adição de FE-P. Observa-se que a temperatura líquido (TL) diminui com o aumento do teor de Fe-P, da mesma forma ocorrendo com TElow, TEhigh e TS.

Tabela 24: Parâmetros das curvas de resfriamento, obtidas através da técnica de análise térmica com adição da liga Fe-P.

% Fe-P	ΔT_S	ΔT_R	ΔT_E
0,2a	0	3	31
0,2b	1,7	3,75	31
0,4c	2	3	32
0,4d	2	3	32
0,5e	2	4	31
0,5f	3,7	2,75	31
0,8g	5	3	32
0,8h	5	4	32
1,0i	3	3	32
1,0j	4	3	32

Tabela 25: Parâmetros obtidos através das derivadas das curvas de resfriamento, obtidas através da técnica de análise térmica, com adição da liga Fe-P.

%Fe-P	TL	TES	TElow	TEhigh	TS	MaxRrate
0,2a	1200,3	1180,5	1147	1150	1108,8	0,15
0,2b	1197,5	1175,5	1145,3	1149	1107,3	0,16
0,4c	1199	1180,8	1144	1147	1104,7	0,14
0,4d	1199	1177,5	1144	1147	1105,5	0,15
0,5e	1198	1180,7	1144	1148	1106,1	0,19
0,5f	1196	1176,8	1142,3	1145	1103,3	0,15
0,8g	1197	1176,5	1139	1142	1101,2	0,18
0,8h	1197	1173,3	1139	1143	1101,8	0,19
1,0i	1195	1174,3	1138	1141	1101,5	0,2
1,0j	1193	1174	1137	1140	1100,2	0,18

Figura 85 – a) Curvas de análise térmica com adição de 0,2% Fe-P; b) Curva de análise térmica com adição de 0,4%Fe-P; c) Curva de análise térmica com adição de 0,5% Fe-P; d) Curva de análise térmica com adição de 0,8% Fe-P; e e) Curva de análise térmica com adição de 1,0% Fe-P.

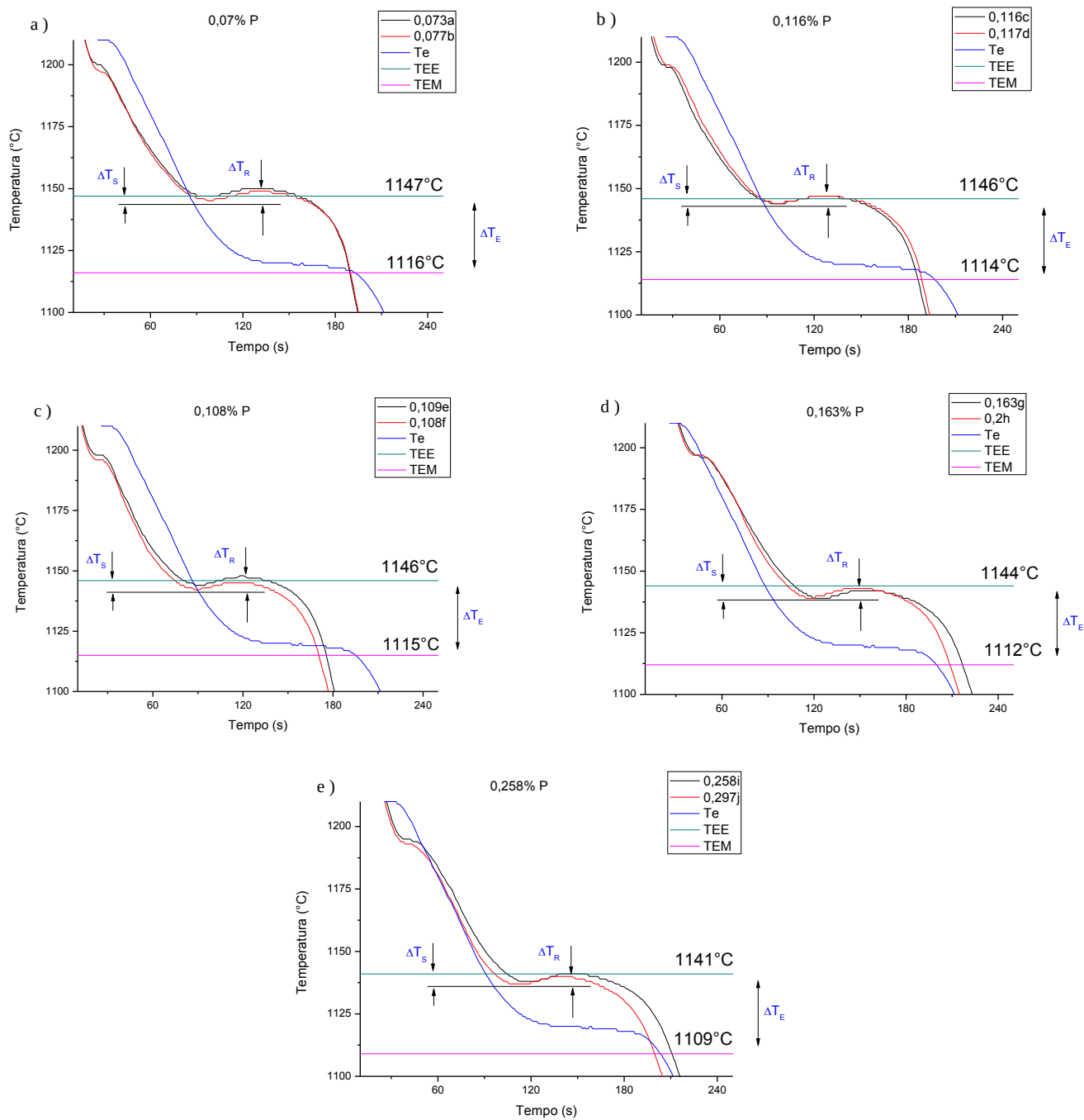


Figura 86 – 86a) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0.2% Fe-P; 86b) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0.2% Fe-P; 86c) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0.4% Fe-P; 86d) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0.4% Fe-P; 86e) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0.5% Fe-P; 86f) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0.5% Fe-P.

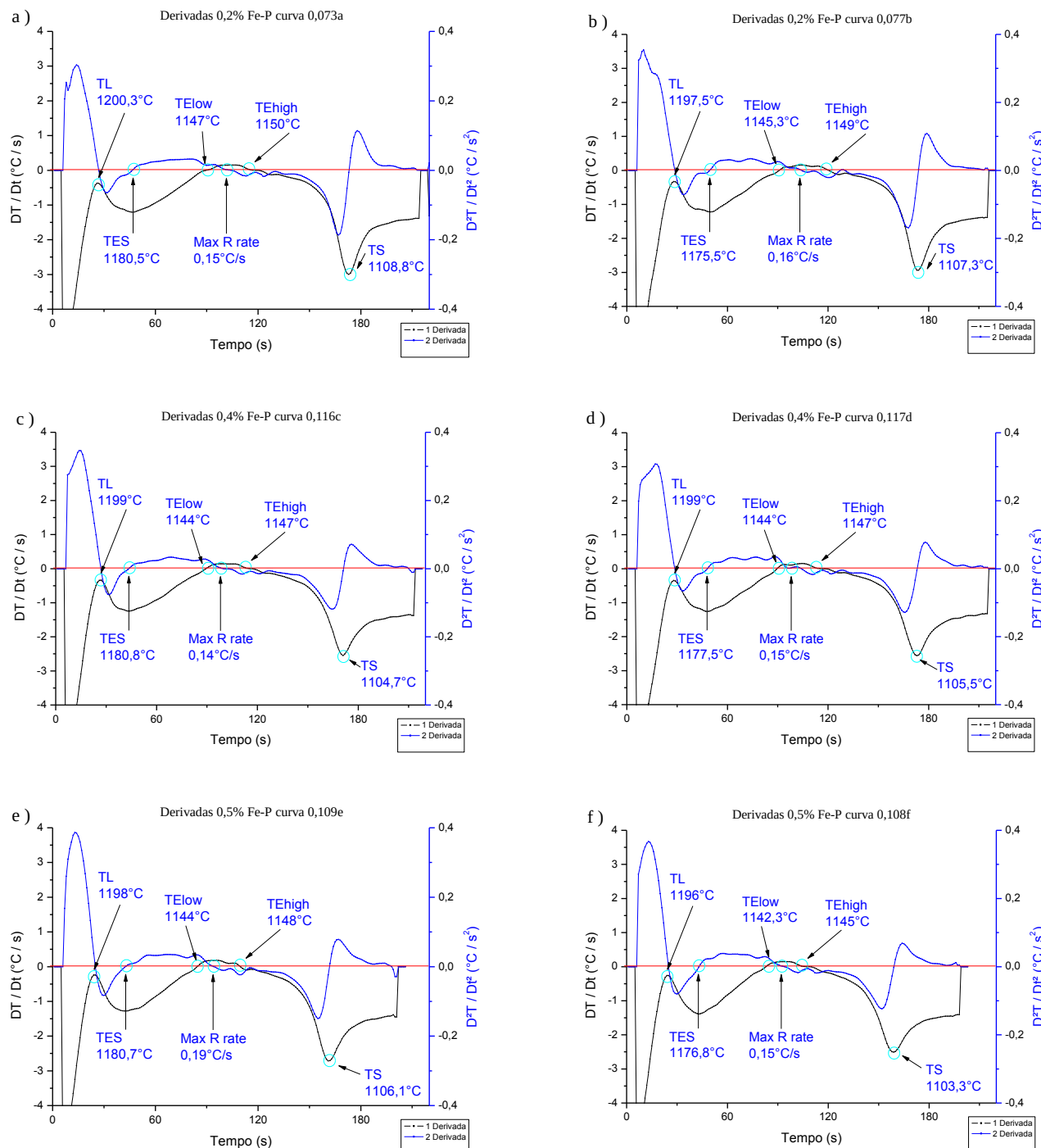
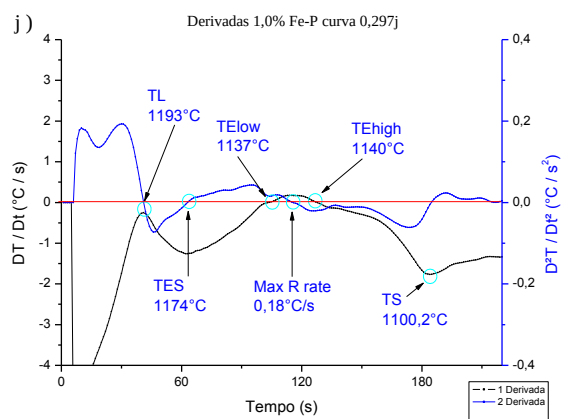
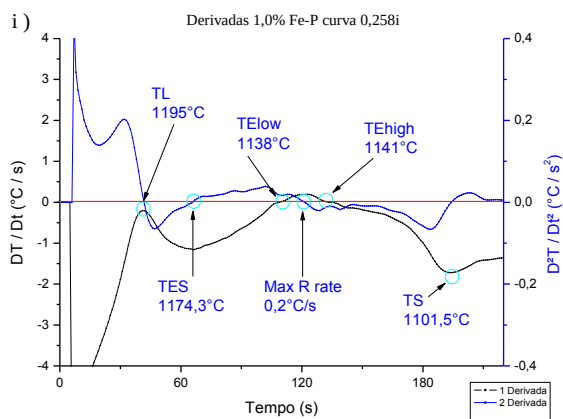
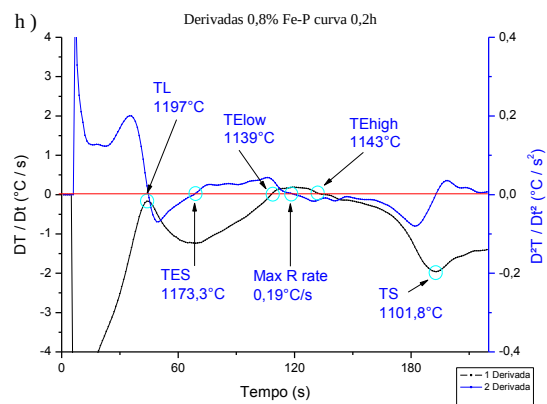
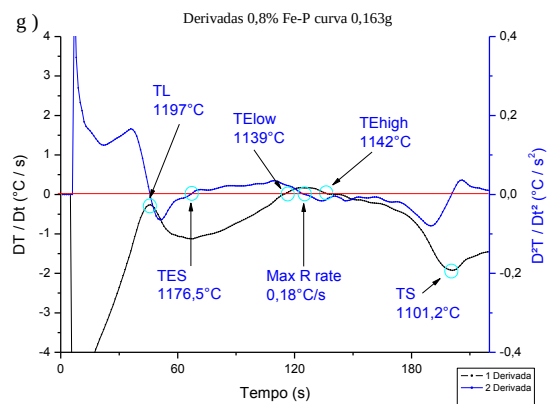


Figura 87 – 87g) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0.8% Fe-P; 87h) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0.8% Fe-P; 87i) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 1,0% Fe-P; 87j) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 1,0% Fe-P.



4.3.4 Evolução das curvas de resfriamento com a adição de silício

Com o aumento do teor de silício, seu efeito na temperatura do eutético estável e na temperatura do eutético fica pronunciado nas sequências da figura 89 (a curva correspondente a cápsula de telúrio acompanha todas as sequências como orientação da solidificação ledeburítica).

A figura 88a apresenta duas curvas, que representam a adição de 0,05% Si. A figura 88b apresenta duas curvas, que representam a adição de 0,08% Si, nas quais se observa que o valor da temperatura eutética metaestável é menor em relação a figura 88a. A figura 88c apresenta duas curvas com adição de 0,1% Si, nas quais se observa que o valor da temperatura eutética estável e temperatura eutética metaestável, se iguala em relação a figura 88a. A figura 88d apresenta duas curvas com adição de 0,2% Si, nas quais se observa que o valor da temperatura eutética metaestável é menor em relação a figura 88b. A figura 88e apresenta duas curvas com adição de 0,4% Si, nas quais se observa alteração do valor da temperatura eutética estável e temperatura eutética metaestável em relação a figura 88d. A tabela 26 apresenta os parâmetros adquiridos das curvas de resfriamento, obtidas através da técnica de análise térmica durante a adição de Si.

As figuras 89 e 90 apresentam a sequência da primeira derivada e da segunda derivada, em relação a cada curva de resfriamento apresentadas anteriormente na figura 88 (exceto da curva correspondente a cápsula contendo telúrio). A tabela 27 apresenta os parâmetros obtidos através das curvas de resfriamento, obtidas através da técnica de análise térmica com adição de Si.

Tabela 26: Parâmetros das curvas de resfriamento, obtidas através da técnica de análise térmica com adição do silício.

% Si	ΔT_S	ΔT_R	ΔT_E
0,05a	1	4	32
0,05b	1	4	32
0,08c	2,5	4,5	33
0,08d	3	4	33
0,1e	5	4	32
0,1f	2	4	32
0,2g	2	4	33
0,2h	2,7	3,7	33
0,4i	3	5	35
0,4j	2	4	35

Tabela 27: Parâmetros obtidos através das derivadas das curvas de resfriamento, obtidas através da técnica de análise térmica, com adição do silício.

% Si	TL	TES	TElow	TEhigh	TS	MaxRrate
0,05a	1206	1187	1147	1151	1110,2	0,16
0,05b	1204	1181,8	1147	1151	1109,2	0,17
0,08c	1206	1182,5	1146,5	1151	1109,9	0,21
0,08d	1203	1179,3	1145	1149	1107,8	0,17
0,1e	1203	1186	1143	1147	1106,5	0,18
0,1f	1205	1185,5	1146	1150	1110,5	0,2
0,2g	1206	1187,5	1146	1150	1110,6	0,23
0,2h	1206	1186,5	1146,3	1150	1109	0,15
0,4i	1207	1184	1146	1151	1110,6	0,19
0,4j	1206	1182,8	1147	1151	1110,6	0,17

Figura 88 – 88a) Curvas de análise térmica com adição de 0,05% Si; 88b) Curva de análise térmica com adição de 0,08%Si; 88c) Curva de análise térmica com adição de 0,1% Si; 88d) Curva de análise térmica com adição de 0,2% Si; 88e) Curva de análise térmica com adição de 0,4% Si.

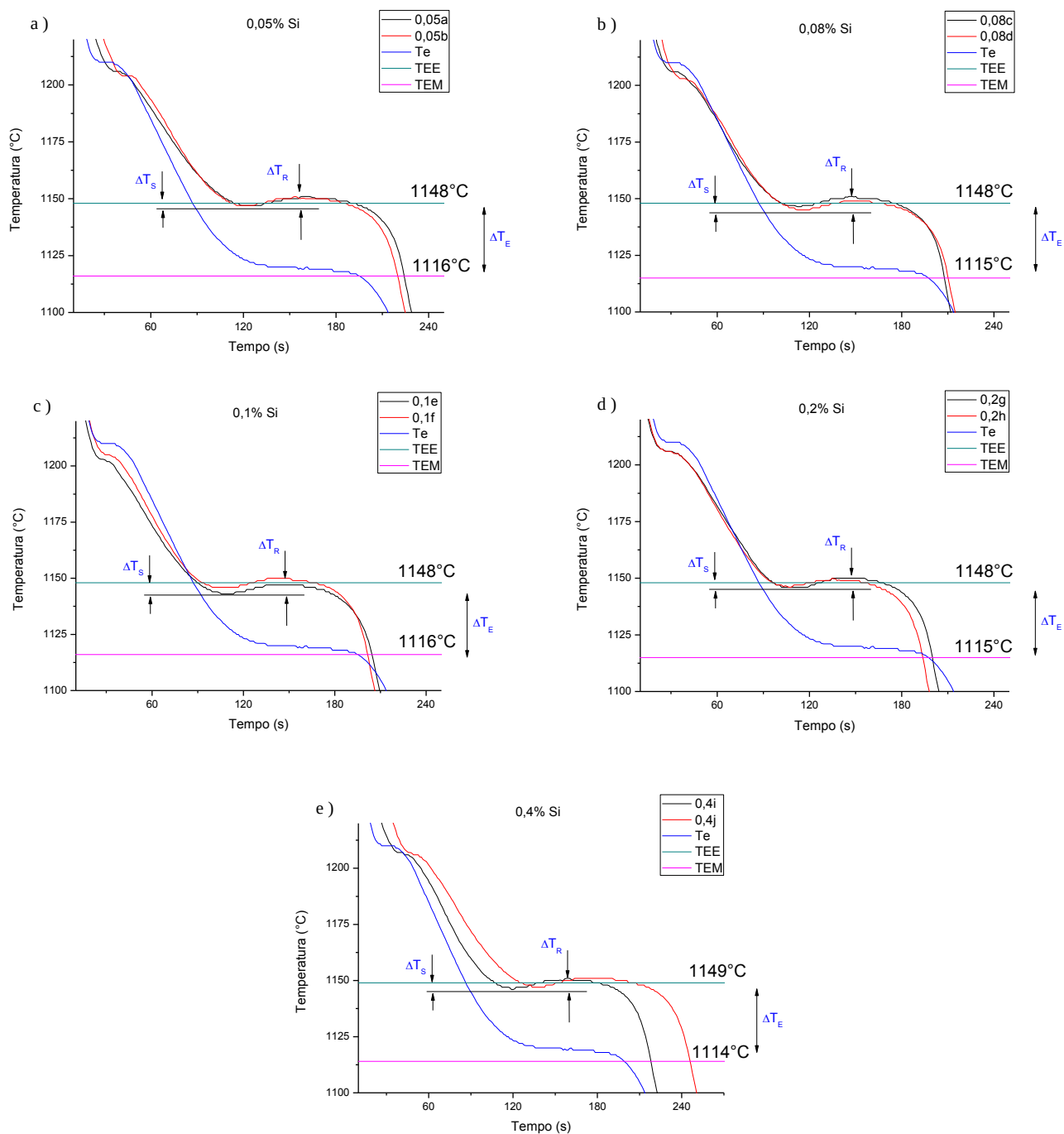


Figura 89 – 89a) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0,05% Si; 89b) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0,05% Si; 89c) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0,08% Si; 89d) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0,08% Si; 89e) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0,1% Si; 89f) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0,1% Si.

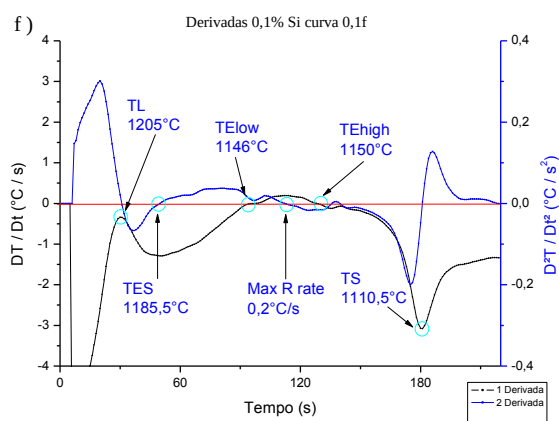
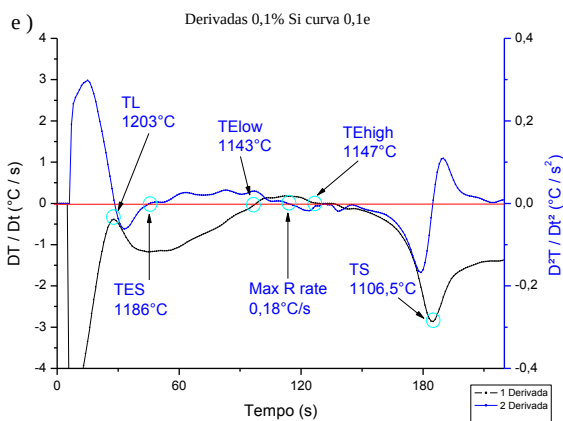
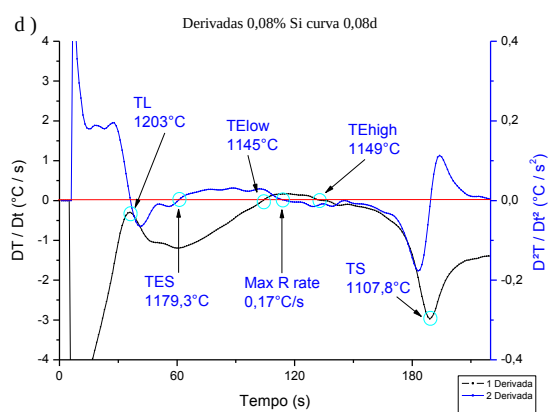
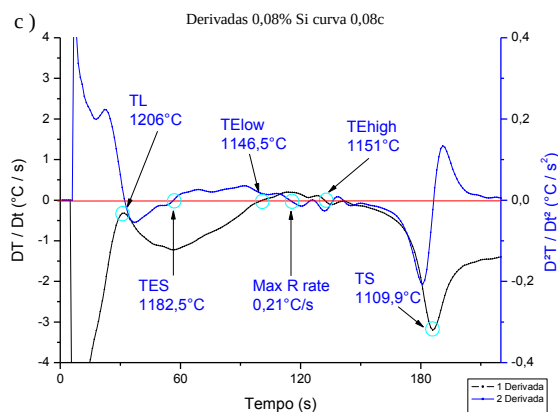
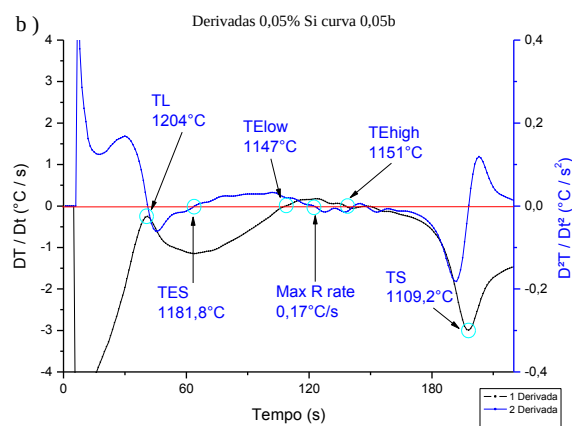
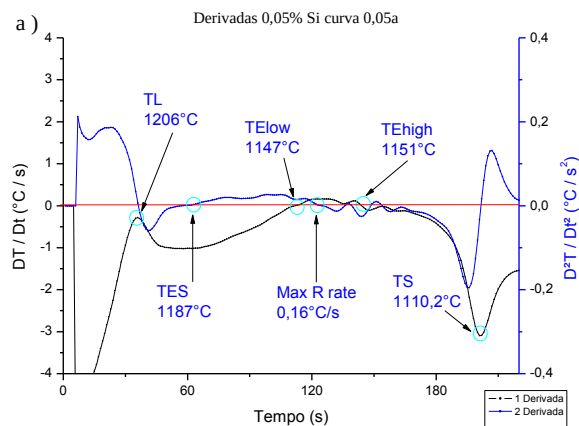
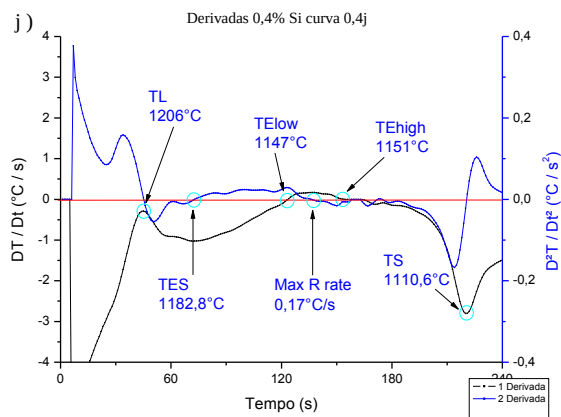
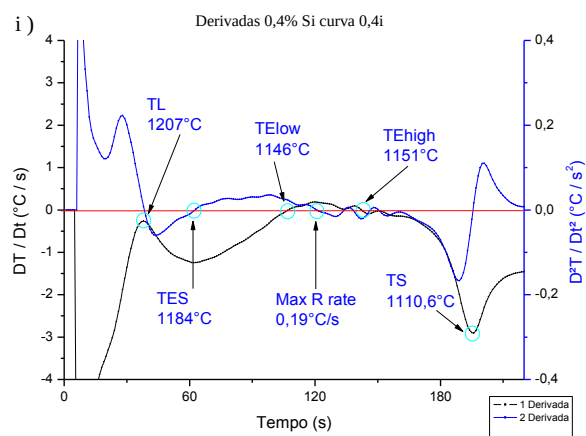
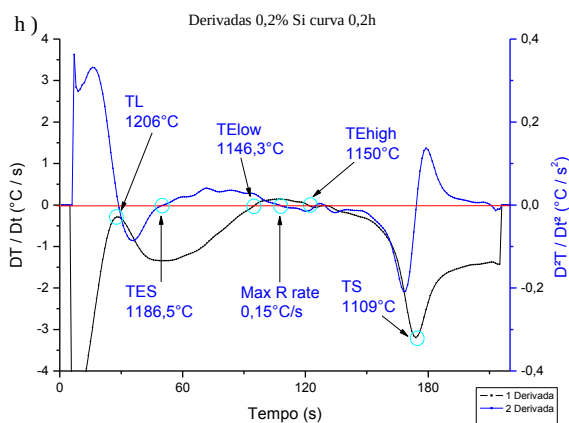
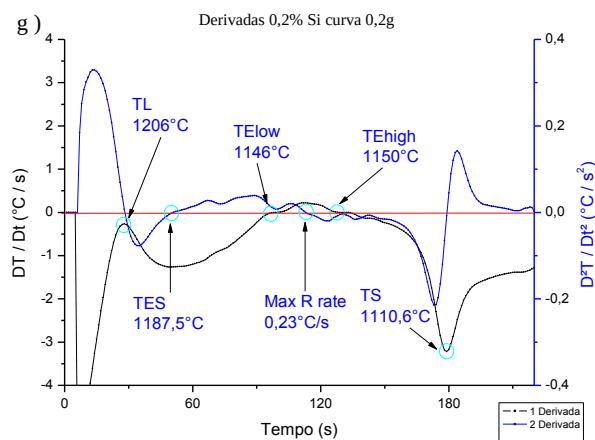


Figura 90 – 90g) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0,2% Si; 90h) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0,2% Si; 90i) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0,4% Si; 90j) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0,4% Si.



4.3.5 Evolução das curvas de resfriamento com a adição de chumbo

Com o aumento do teor de chumbo, seu efeito na temperatura do eutético estável e na temperatura do eutético, fica muito pouco pronunciado nas sequências da figura 91 (a curva correspondente a cápsula de telúrio acompanha todas as sequências como orientação da solidificação ledeburítica).

A figura 91a apresenta duas curvas, que representam a adição de 0,2% Pb. A figura 91b apresenta duas curvas, que representam a adição de 0,4% Pb, na figura 91c apresenta duas curvas, com adição de 0,5% Pb, na figura 91d apresenta duas curvas, com adição de 0,8% Pb, e na figura 91e apresenta duas curvas, com adição de 1,0% Pb. A tabela 28 apresenta os parâmetros adquiridos das curvas de resfriamento, obtidas através da técnica de análise térmica durante a adição de Pb.

As figuras 92 e 93 apresentam a sequência da primeira derivada e da segunda derivada, em relação a cada curva de resfriamento apresentadas anteriormente na figura 91 (exceto da curva correspondente a cápsula contendo telúrio). A tabela 29 apresenta os parâmetros obtidos através das curvas de resfriamento, obtidas através da técnica de análise térmica com adição de Pb.

Tabela 28: Parâmetros das curvas de resfriamento, obtidas através da técnica de análise térmica com adição do chumbo.

% Pb	ΔT_S	ΔT_R	ΔT_E
0,2a	3	3	32
0,2b	3	3	32
0,4c	2,5	3	32
0,4d	3	3	32
0,5e	4	3,2	32
0,5f	4	3	32
0,8g	3	4	32
0,8h	2,7	3	32
1,0i	3	4	32
1,0j	2	3,2	32

Tabela 29: Parâmetros obtidos através das derivadas das curvas de resfriamento, obtidas através da técnica de análise térmica, com adição do chumbo.

% Pb	TL	TES	TElow	TEhigh	TS	MaxRrate
0,2a	1196	1182,3	1145	1148	1107	0,13
0,2b	1197	1179,5	1145	1148	1106,5	0,13
0,4c	1198,7	1181,3	1146	1149	1107	0,18
0,4d	1200	1181	1145	1148	1106,4	0,16
0,5e	1198	1179,7	1144	1147,3	1105,5	0,15
0,5f	1196	1179,7	1144	1147	1104,2	0,13
0,8g	1206,3	1181,3	1145	1149	1105,4	0,16
0,8h	1206	1181,5	1145	1148	1104,1	0,15
1,0i	1221	1196	1145	1149	1108,2	0,19
1,0j	1224,8	1195,5	1146	1149,3	1108,2	0,18

Figura 91 – 91a) Curvas de análise térmica com adição de 0,2% Pb; 91b) Curva de análise térmica com adição de 0,4%Pb; 91c) Curva de análise térmica com adição de 0,5% Pb; 91d) Curva de análise térmica com adição de 0,8% Pb; 91e) Curva de análise térmica com adição de 1,0% Pb.

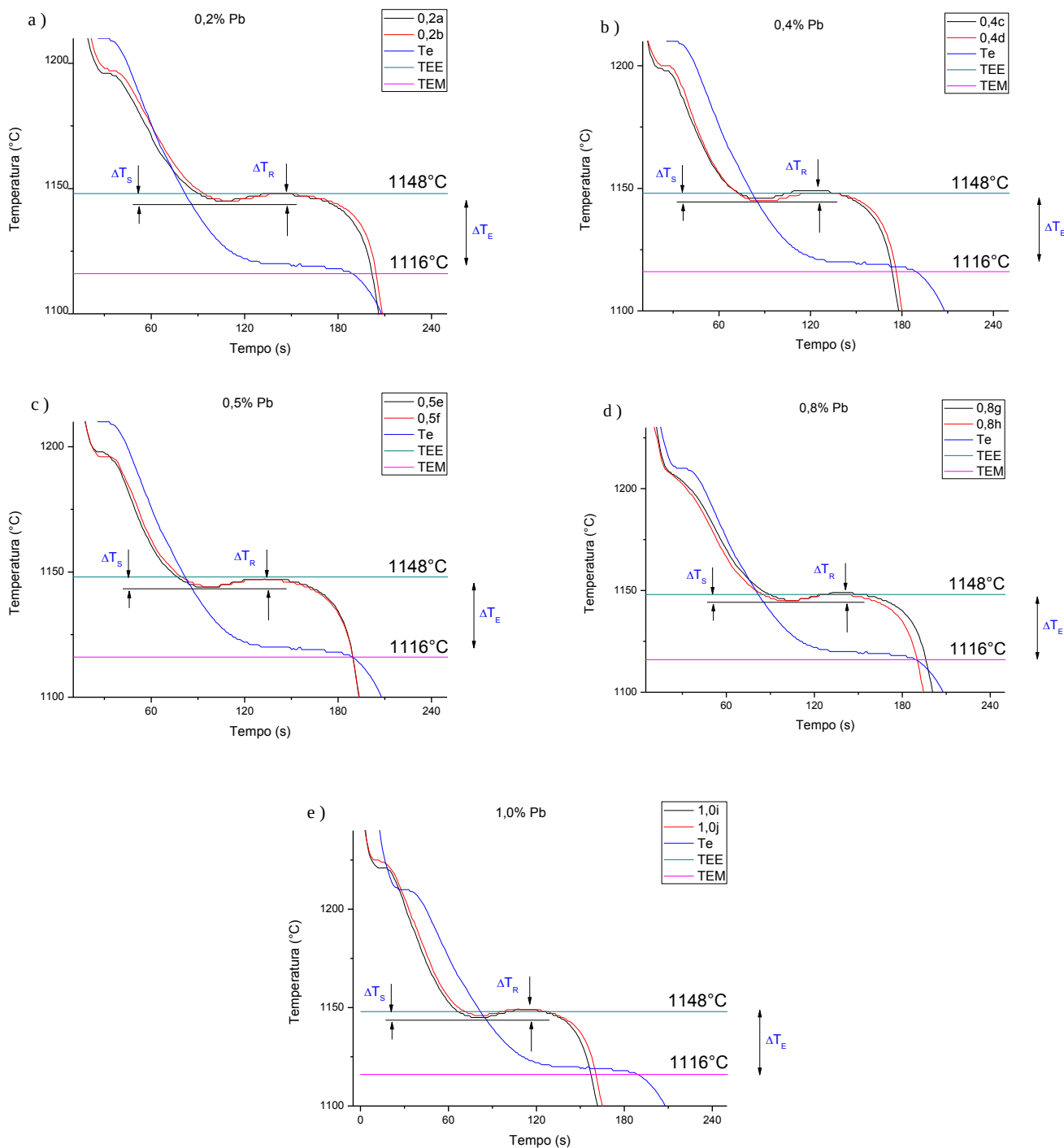


Figura 92 – 92a) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0,2% Pb; 92b) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0,2% Pb; 92c) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0,4% Pb; 92d) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0,4% Pb; 92e) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0,5% Pb; 92f) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0,5% Pb.

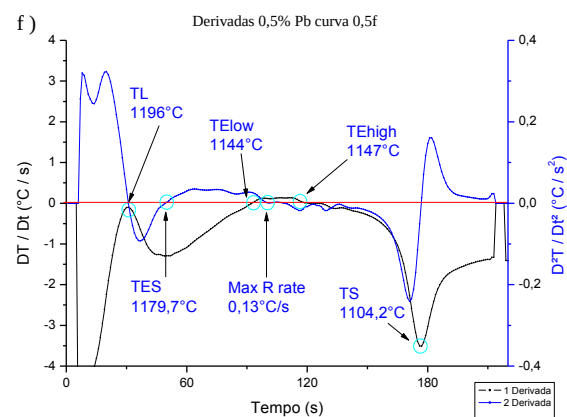
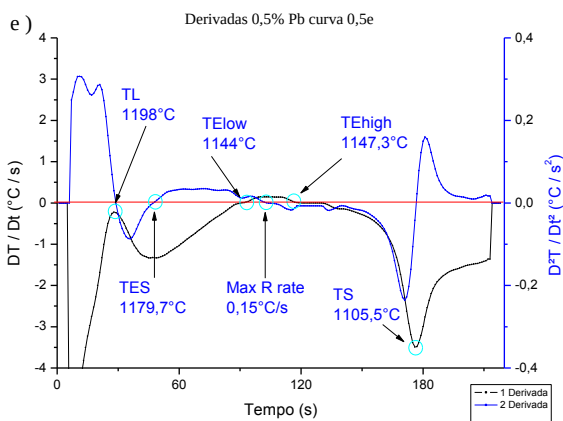
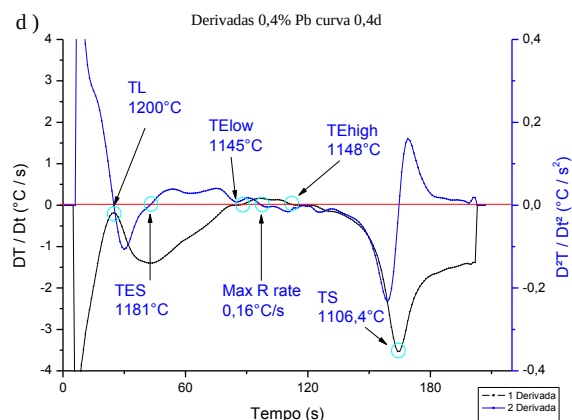
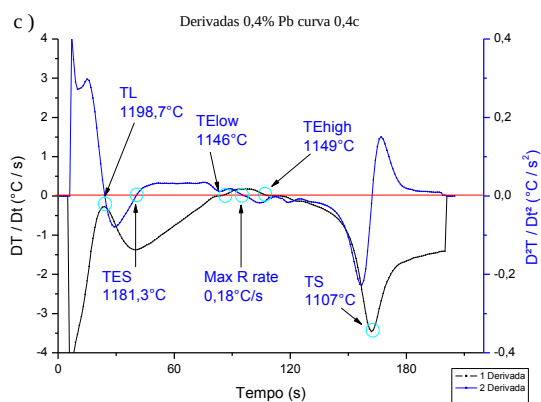
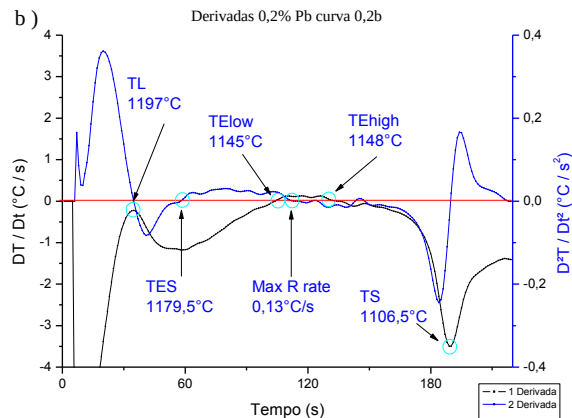
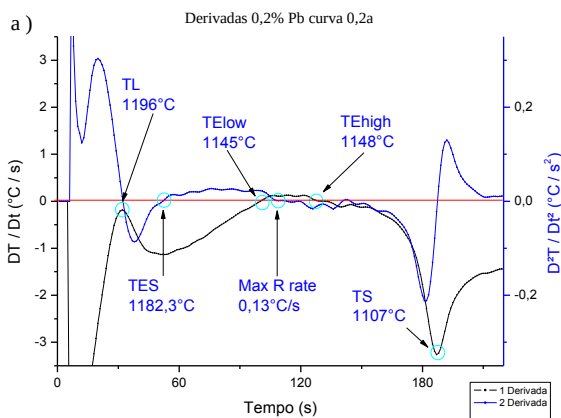
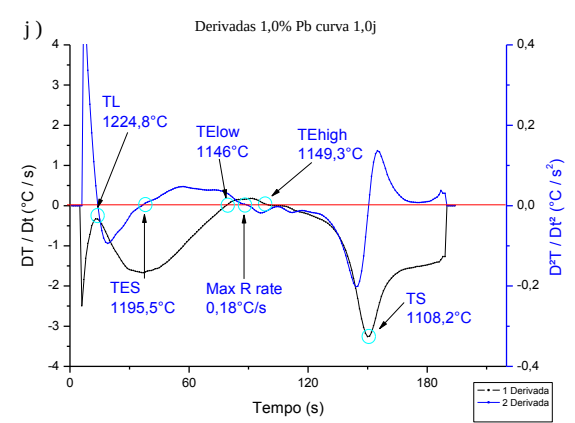
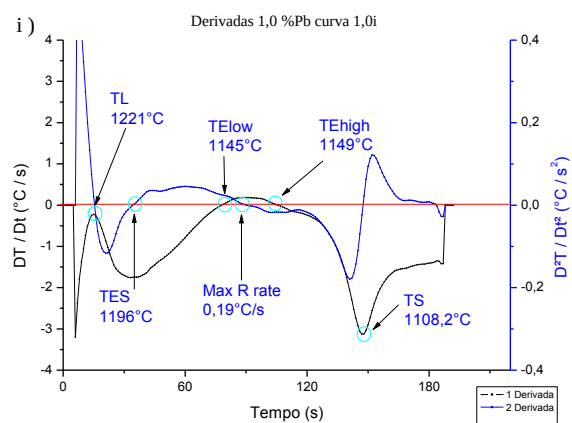
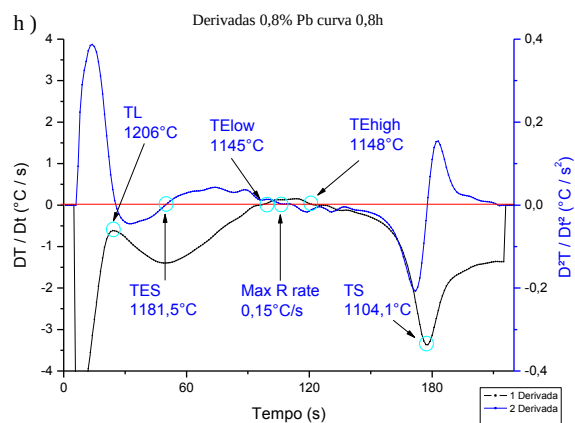
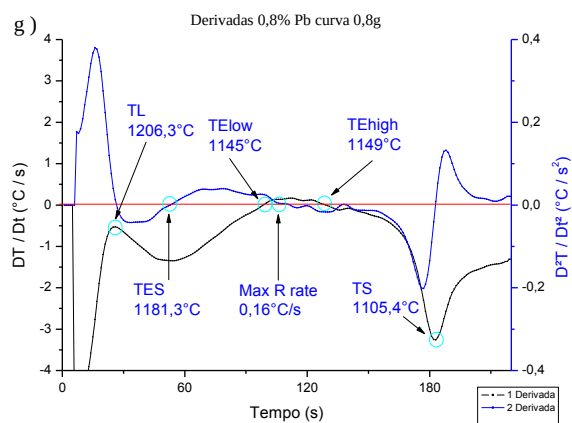


Figura 93 – 93g) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0,8% Pb; 93h) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0,8% Pb; 93i) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 1,0% Pb; 93j) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 1,0% Pb.



4.3.6 Evolução das curvas de resfriamento com a adição de estanho

Com o aumento do teor de estanho seu efeito na temperatura do eutético estável e na temperatura do eutético metaestável, fica muito pronunciado nas sequências da figura 94 (a curva correspondente a cápsula de telúrio acompanha todas as sequências como orientação da solidificação ledeburítica).

A figura 94a apresenta duas curvas, que representam a adição de 0,2% Sn. A figura 94b apresenta duas curvas, que representam a adição de 0,4% Sn, nas quais se observa que o valor da temperatura eutética estável e temperatura eutética metaestável, é menor em relação a figura 94a. A figura 94c apresenta duas curvas com adição de 0,5% Sn, nas quais se observa que o valor da temperatura eutética estável e temperatura eutética metaestável, é menor em relação a figura 94b. A figura 94d apresenta duas curvas com adição de 0,8% Sn, nas quais se observa que o valor da temperatura eutética estável e temperatura eutética metaestável, é menor em relação a figura 94c. A tabela 30 apresenta os parâmetros adquiridos das curvas de resfriamento, obtidas através da técnica de análise térmica durante a adição de Sn.

As figuras 95 e 96 apresentam a sequência da primeira derivada e da segunda derivada, em relação a cada curva de resfriamento apresentadas anteriormente na figura 94 (exceto da curva correspondente a cápsula contendo telúrio). A tabela 31 apresenta os parâmetros obtidos através das curvas de resfriamento, obtidas através da técnica de análise térmica com adição de Sn.

Tabela 30: Parâmetros das curvas de resfriamento, obtidas através da técnica de análise térmica com adição do estanho.

% Sn	ΔT_S	ΔT_R	ΔT_E
0,2a	7	4	31
0,2b	9	5	31
0,4c	2,5	4	30
0,4d	2	3	30
0,5e	2,7	2,7	30
0,5f	1	2	30
0,8g	2	3	29
0,8h	2,7	2	29

Tabela 31: Parâmetros obtidos através das derivadas das curvas de resfriamento, obtidas através da técnica de análise térmica, com adição do estanho.

% Sn	TL	TES	TElow	TEhigh	TS	MaxRrate
0,2a	1213	1185,3	1139	1143	1100,4	0,2
0,2b	1206	1181,3	1137	1142	1100,2	0,26
0,4c	1205,8	1185,3	1140	1144	1103,9	0,2
0,4d	1205,8	1183,3	1142	1145	1104,1	0,19
0,5e	1206	1187,3	1140,3	1143	1101,3	0,15
0,5f	1206	1188,7	1142	1144	1103,4	0,15
0,8g	1202	1181,7	1138	1141	1098	0,15
0,8h	1202	1182,8	1138	1140	1097,2	0,15

Figura 94 – 94a) Curvas de análise térmica com adição de 0,2% Sn; 94b) Curva de análise térmica com adição de 0,4%Sn; 94c) Curva de análise térmica com adição de 0,5% Sn; 94d) Curva de análise térmica com adição de 0,8% Sn.

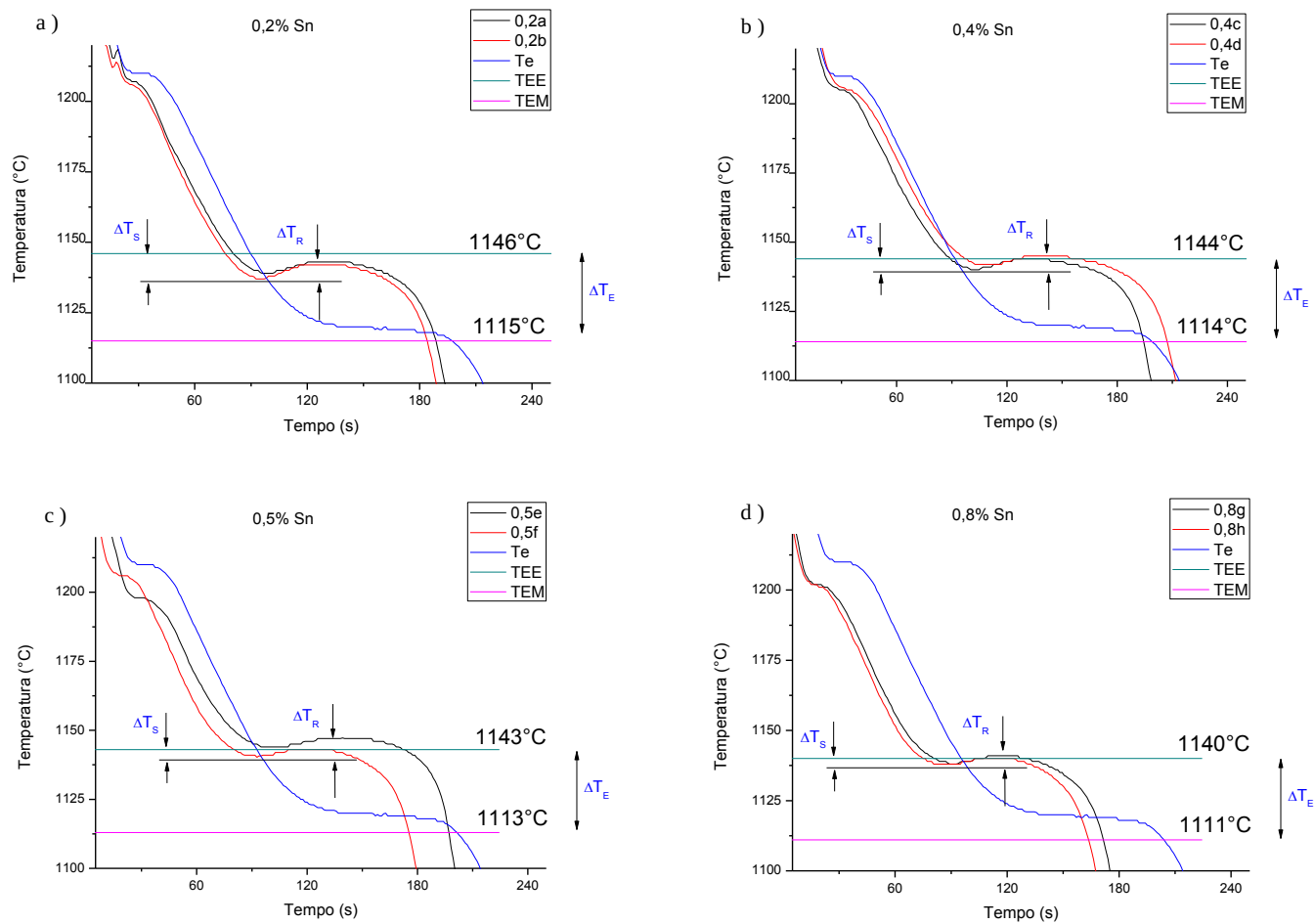


Figura 95 – 95a) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0,2% Sn; 95b) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0,2% Sn; 95c) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0,4% Sn; 95d) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0,4% Sn; 95e) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0,5% Sn; 95f) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0,5% Sn.

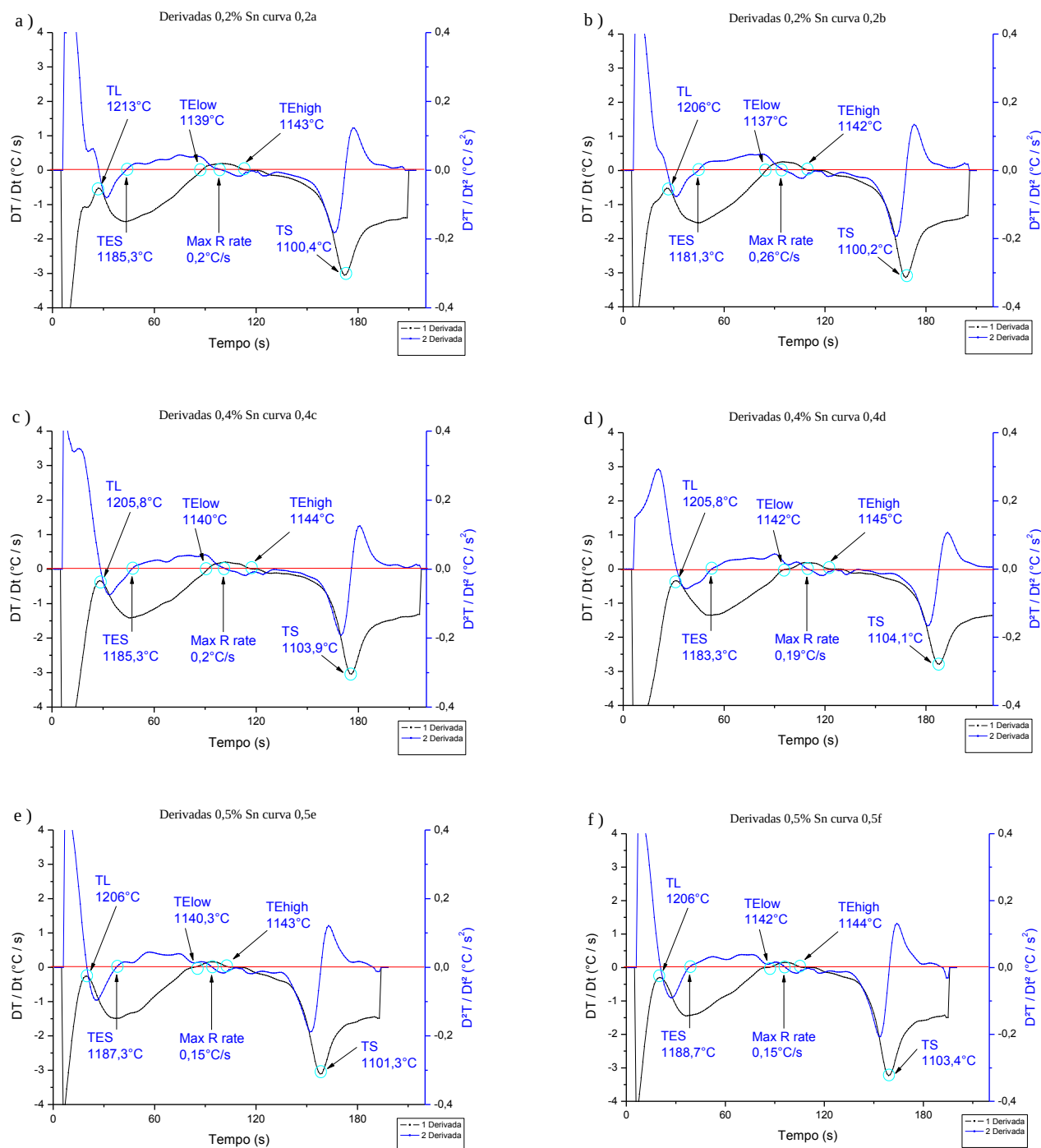
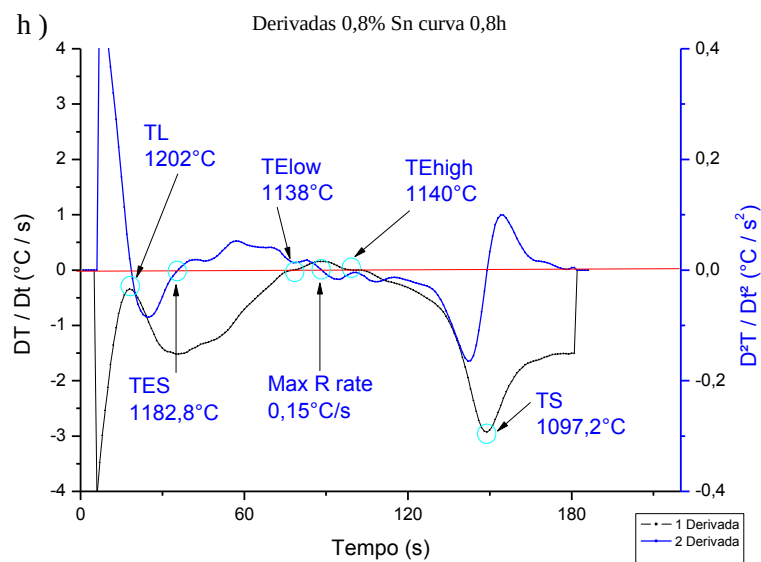
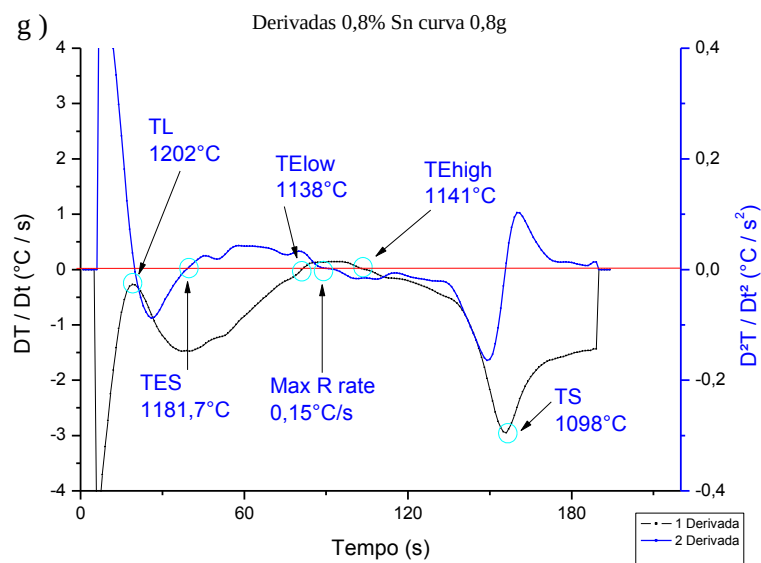


Figura 96 – 96g) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0,8% Sn; 96h) Derivadas da curva de análise térmica com adição de 0,8% Sn.

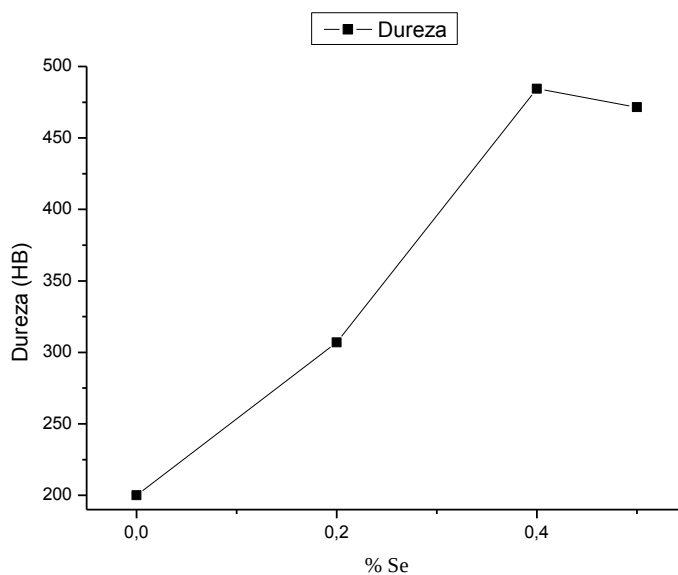


4.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS

4.4.1 Efeito do selênio nas propriedades mecânicas

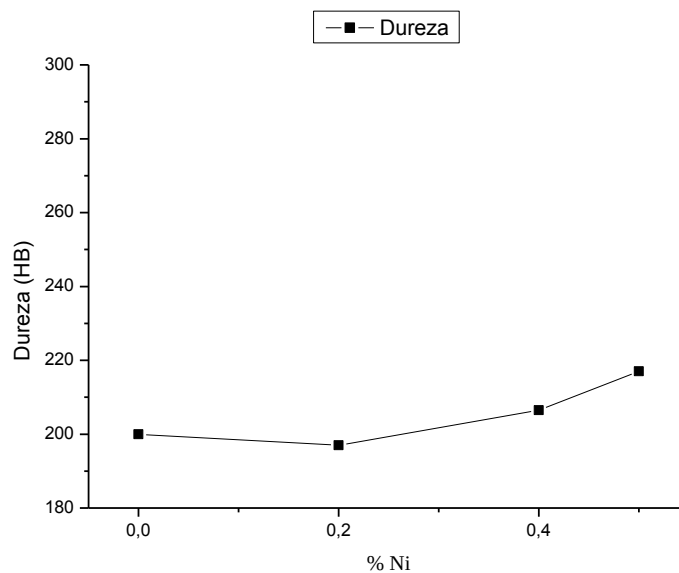
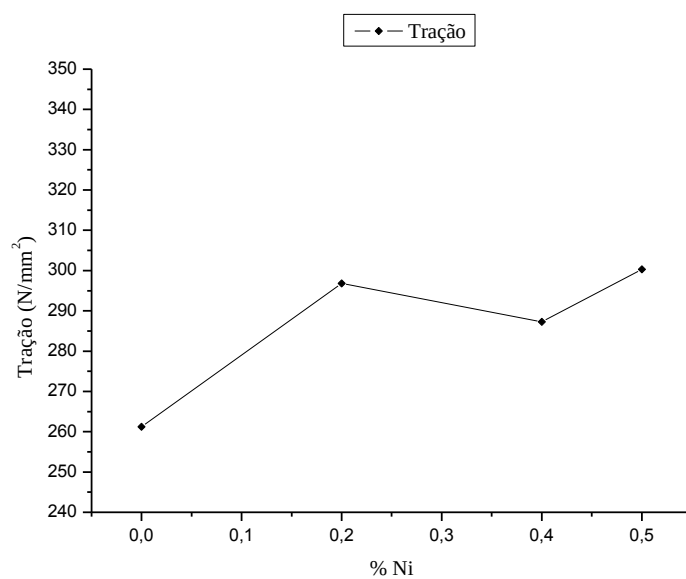
O efeito do selênio nas propriedades mecânicas pode ser observado na figura 97.

Figura 97 – Efeito do selênio na dureza do ferro fundido cinzento.



4.4.2 Efeito do níquel nas propriedades mecânicas

O efeito do níquel nas propriedades mecânicas pode ser observado nas figuras 98 e 99.

Figura 98 – Efeito do níquel na dureza do ferro fundido cinzento.**Figura 99 – Efeito do níquel na resistência a tração do ferro fundido cinzento.**

4.4.3 Efeito do fósforo nas propriedades mecânicas

O efeito do fósforo nas propriedades mecânicas pode ser observado nas figuras 100 e 101.

Figura 100 – Efeito do fósforo na dureza do ferro fundido cinzento.

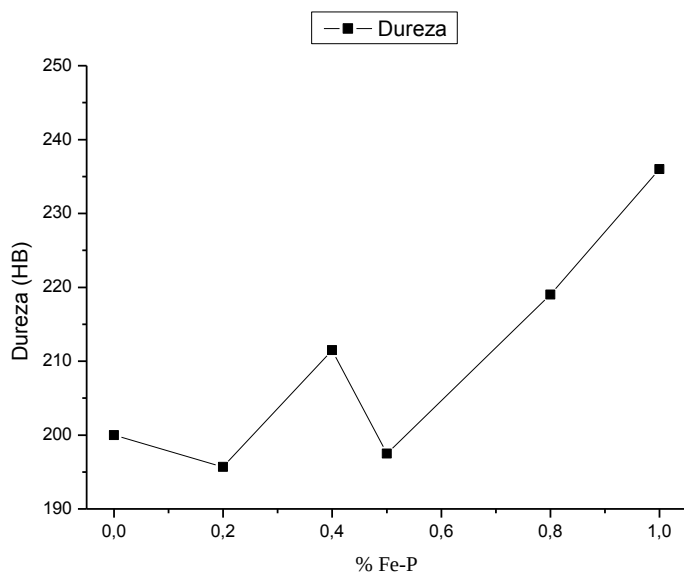
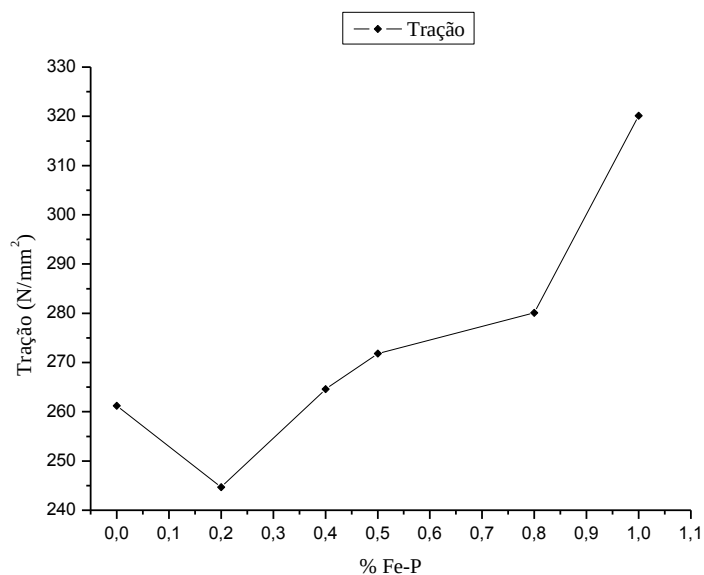


Figura 101 – Efeito do fósforo na resistência a tração do ferro fundido cinzento.



4.4.4 Efeito do silício nas propriedades mecânicas

O efeito do silício nas propriedades mecânicas pode ser observado nas figuras 102 e 103.

Figura 102 – Efeito do silício na dureza do ferro fundido cinzento.

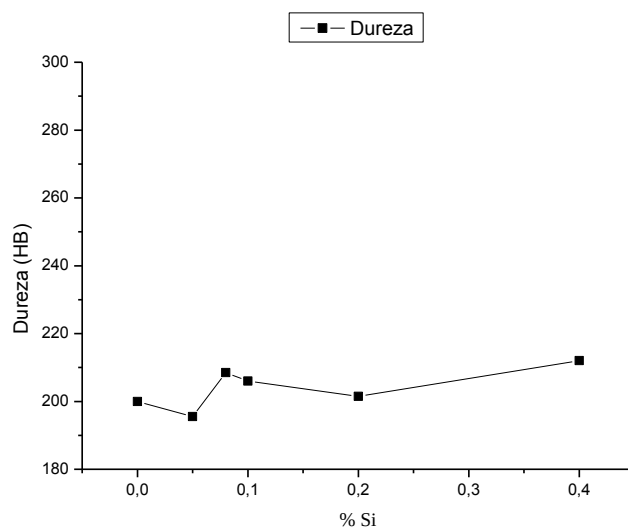
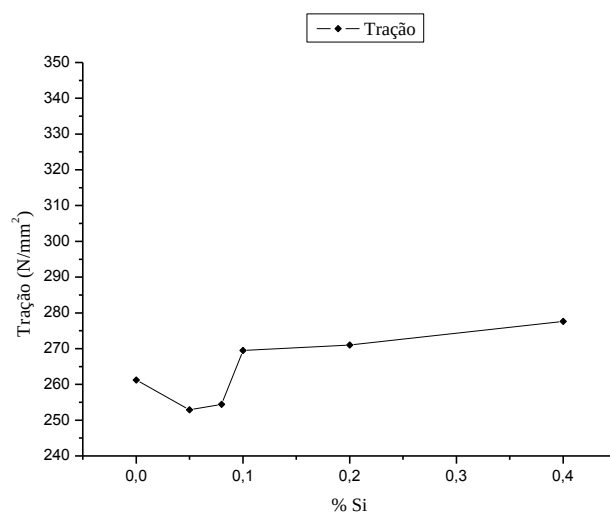


Figura 103 – Efeito do silício na resistência a tração do ferro fundido cinzento.



4.4.5 Efeito do chumbo nas propriedades mecânicas

O efeito do chumbo nas propriedades mecânicas pode ser observado nas figuras 104 e 105.

Figura 104 – Efeito do chumbo na dureza do ferro fundido cinzento.

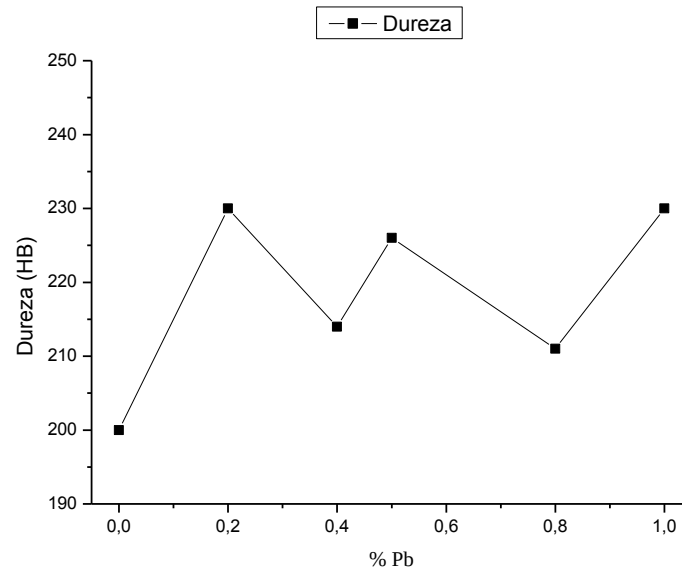
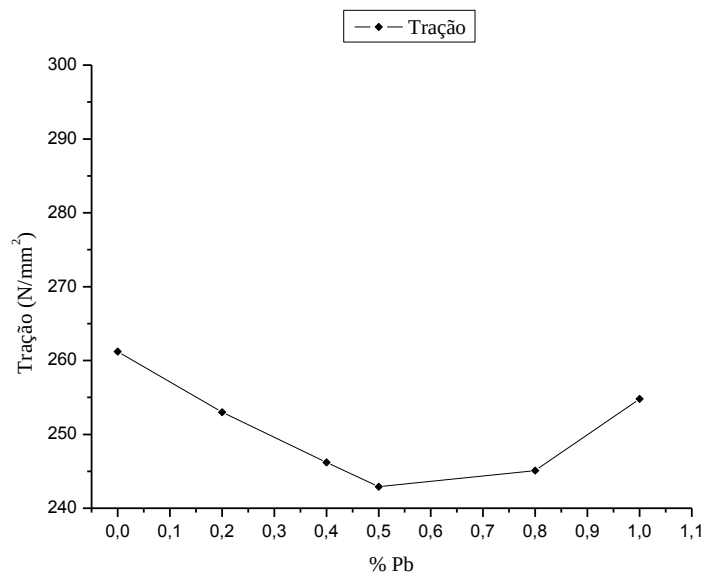


Figura 105 – Efeito do chumbo na resistência a tração do ferro fundido cinzento.



4.4.6 Efeito do estanho nas propriedades mecânicas

O efeito do estanho nas propriedades mecânicas pode ser observado nas figuras 106 e 107.

Figura 106 – Efeito do estanho na dureza do ferro fundido cinzento.

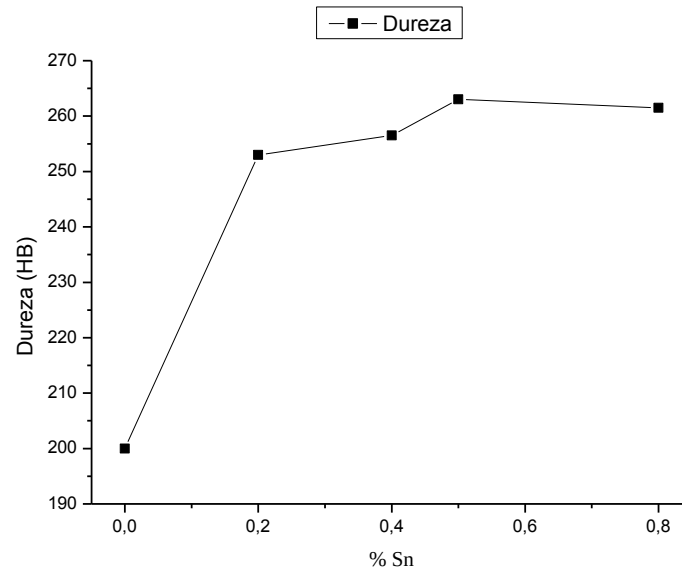
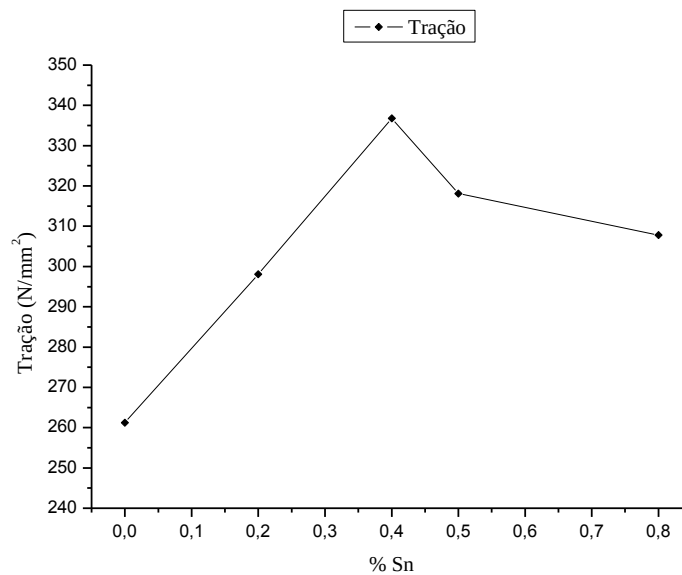


Figura 107 – Efeito do estanho na resistência a tração do ferro fundido cinzento.



4.5 EFEITO DA INTERAÇÃO ENTRE OS ELEMENTOS

4.5.1 Efeito da interação dos elementos na temperatura eutética estável

Devido a influência dos elementos de liga na temperatura do eutético estável (TEE) (austenita + grafita) é proposto uma equação empírica realizando uma reformulação na equação 2. Esta reformulação baseia-se na inclusão de elementos para realizar um resultado aproximado da alteração da temperatura do eutético estável e pode ser calculada com o efeito das interações entre elementos através da equação proposta [Autor].

$$TEE \cong 1171 - 30 * \left[1,035 + \frac{\%Mo}{1,7} + \frac{\%P}{1,04} + \frac{\%Sn}{3,2} + \frac{\%Cr}{2,9} + \frac{\%Mn}{8} - \frac{\%Cu}{10} - \frac{\%Si}{6,3} \right] \dots\dots\dots(^{\circ}C)$$

4.5.2 Efeito da interação dos elementos na temperatura eutética metaestável

Devido a influência dos elementos de liga na temperatura do eutético metaestável (TEM) (austenita + cementita) é proposto uma equação empírica realizando uma reformulação na equação 3. Esta reformulação baseia-se na inclusão de elementos para realizar um resultado aproximado da alteração da temperatura do eutético metaestável levando em consideração o diagrama ternário (Fe-C-Si) com 2% de silício, propondo desta forma que o teor de carbono na formula é de 3,8% (fator constante), podendo ser calculada com o efeito das interações entre elementos através da equação proposta [Autor].

$$TEM \cong 1104 + 10 * (\%C) - 9 * \left(0,15 * \%Cu + 1,6 * \%Mo + 0,65 * \%Sn + 0,09 * \%Mn + 1,3 * \%Si + 3,43 * \%P - \frac{\%Cr}{1,5} \right) \dots\dots\dots(^{\circ}C)$$

4.5.3 Simulação dos resultados das fórmulas propostas

A tabela 32 apresenta os elementos que compõe a liga, os resultados da TEE e TEM realizados pelo programa ATAS, e os resultados obtidos pelas fórmulas propostas demonstrando o porcentual de divergência entre os dados. Na tabela 33 estão representados os resultados que compõe a liga somada com a adição de estanho. Na tabela 34 estão representados os resultados que compõe a liga somada com a adição de fósforo. Na tabela 35 estão representados os resultados que compõe a liga somada com a adição de níquel. Na tabela 36 estão representados os resultados que compõe a liga somada com a adição de silício.

Tabela 32: Simulação dos resultados em relação a liga.

%Mo	%P	%Sn	%Cr	%Cu	%Si	%C	%Mn	% Ni
0,002	0,045	0,006	0,01	0,009	2,1	3,8	0,125	0,006
ATAS			Equação			% Erro		
TEE		TEM	TEE		TEM	TEE		TEM
1148		1116	1148,02		1115,91	0,00		0,01

Tabela 33: Simulação dos resultados em relação ao estanho.

% Sn	ATAS		Equação		% Erro	
	TEE	TEM	TEE	TEM	TEE	TEM
0,2	1146	1115	1146,14	1114,75	0,01	0,02
0,4	1144	1114	1144,27	1113,58	0,02	0,04
0,5	1143	1113	1143,33	1113,00	0,03	0,00
0,8	1140	1111	1140,52	1111,24	0,05	0,02

Tabela 34: Simulação dos resultados em relação ao fósforo.

%Fe-P	% P	ATAS		Equação		% Erro	
		TEE	TEM	TEE	TEM	TEE	TEM
0,2	0,03	1147	1116	1147,15	1115,00	0,01	0,09
0,4	0,071	1146	1114	1145,97	1113,73	0,00	0,02
0,5	0,063	1146	1115	1146,20	1113,98	0,02	0,09
0,8	0,136	1144	1112	1144,09	1111,73	0,01	0,02
1	0,232	1141	1109	1141,32	1108,76	0,03	0,02

Tabela 35: Simulação dos resultados em relação ao níquel.

% Ni	ATAS		Equação		% Erro	
	TEE	TEM	TEE	TEM	TEE	TEM
0,19	1148	1116	1148,21	1115,66	0,02	0,03
0,387	1147	1116	1148,41	1115,39	0,12	0,05
0,46	1147	1116	1148,48	1115,29	0,13	0,06

Tabela 36: Simulação dos resultados em relação ao silício.

% Si		ATAS		Equação		% Erro	
		TEE	TEM	TEE	TEM	TEE	TEM
0,05%	0	1148	1116	1148,02	1115,92	0,00	0,01
0,08%	0,04	1148	1115	1148,21	1115,46	0,02	0,04
0,10%	0,035	1148	1116	1148,18	1115,51	0,02	0,04
0,20%	0,05	1148	1115	1148,25	1115,34	0,02	0,03
0,40%	0,18	1149	1114	1148,87	1113,82	0,01	0,02

5 DISCUSSÃO

A adição de selênio foi restringida a porcentagens de 0,2%, 0,4% e 0,5%, devido ao seu baixo ponto de fusão de aproximadamente 221°C, entrando em ebulição a aproximadamente 685°C, promovendo uma reação violenta que ocasiona fervura, o selênio é vaporizado e o vapor atravessa o ferro líquido retardando a formação da grafita favorecendo a solidificação no eutético metaestável, conforme evidenciado nas imagens das figuras 63a, 63b e 63c, o aumento do teor de selênio favorece a microestrutura ledeburítica típica de ferro branco. Este resultado está de acordo com a literatura [36]. As curvas de análise térmica (figuras 81a, 81b e 81c) evidenciaram que para baixos teores de selênio formam-se apenas grafitas do tipo D, provenientes do super-resfriamento apresentado na curva.

As curvas das figuras 81a, 81b e 81c, para a mesma quantidade de adição de selênio apresentam comportamentos diferentes. Este efeito pode estar correlacionado com a alta intensidade da reação do selênio com o metal líquido, que ocorre por um período muito curto. Com o aumento do teor de selênio as curvas de análise térmica ficam muito próximas das curvas realizadas com cápsula de telúrio confirmando sua solidificação no eutético metaestável. As primeiras derivadas de todas as curvas contendo telúrio demonstram que TE_{low} ocorre após 120 segundos, tempo muito superior ao observado na adição de outros elementos, evidenciando que o efeito do selênio é de retardar a formação da grafita. As segundas derivadas de todas as curvas contendo selênio demonstram que a TES ocorre a aproximadamente 60 segundos, tempo também muito superior aos obtidos para a adição de outros elementos, promovendo a formação de cementita e consequentemente aumentando a dureza (vide figura 97).

A adição de níquel apresenta um ótimo rendimento conforme evidenciado na tabela 15, e está de acordo com o descrito na revisão de literatura [46]. As micrografias das figuras 65a, 65b e 65c mostram que com o aumento do teor de

níquel as imagens metalográficas tendem a indicar que no efeito do níquel favorece a formação da grafita do tipo A; efeito que está diretamente relacionado com a diminuição da solubilidade do carbono. Observa-se também que o níquel segrega para o sólido e favorece o crescimento dendrítico. Resultados similares foram obtidos nos estudos realizados por Labrecque e Gagné [4], que demonstraram que com o aumento do teor de níquel eleva a temperatura do eutético estável, favorecendo a formação de grafitas de baixo super-resfriamento (tipo A). No entanto, a presença de outros tipos de grafitas pode estar relacionada ao fato de terem sido usadas baixas quantidades de inoculante durante os experimentos.

Nas curvas de análise térmica para o níquel, mostradas nas figuras 83a, 83b e 83c, observa-se o aumento de alguns graus na temperatura do eutético estável. Neste caso, o efeito do níquel no ferro fundido cinzento é similar ao do silício, embora este último promova maior elevação da temperatura eutética estável. Estes resultados concordam com observações feitas por Labrecque e Gagné [4]. As curvas das figuras 83a, 83b e 83c evidenciam que o efeito do níquel em ferros fundidos cinzentos é de favorecer o baixo super-resfriamento. Nota-se também o efeito do níquel na diminuição da recalescência, promovendo uma maior estabilidade dimensional. Na sequência das curvas das derivadas, mostradas nas figuras 84a, 84b, 84c, 84d, 84e e 84f, os parâmetros TL, TE_{low} e TE_{high} comprovam o efeito do níquel em aumentar a temperatura do eutético estável. O aumento do teor de níquel também causa elevação da dureza no ferro fundido cinzento, como demonstrado pelos resultados da figura 98. Observa-se um aumento dos valores de dureza Brinell das amostras, de 200 para 222 HB, respectivamente para o metal base e amostra com adição de 0,5% de níquel. Como descrito na literatura [4,46], o níquel possui efeito perlitizante na microestrutura, além de ser um endurecedor por solução sólida. O níquel também promove um efeito na resistência à tração do ferro fundido de 260N/mm² para 303N/mm² este efeito é atribuído ao enriquecimento de níquel na ferrita por solução sólida substitucional. Labrecque e Gagné [4] e Bertoli e Rohrig [46] verificaram a mesma tendência.

As adições de fósforo não atingiram o planejado, devido ao seu baixo ponto de fusão de aproximadamente 44,1°C, entrando em ebulição a aproximadamente 277°C, promovendo volatilização do elemento e perda do rendimento metalúrgico. Este resultado está de acordo com o reportado na literatura, conforme mostra a tabela 1 [44,45]. As micrografias das figuras 70a, 70b, 70c, 70d e 70e evidenciam a segregação do fósforo para o líquido, levando a formação do microconstituente esteadita nas regiões de encontro das células eutéticas. Este fenômeno é descrito em detalhes na literatura [43,49] e é intensificado pela baixa solubilidade do fósforo na austenita. Os resultados do presente estudo concordam com as observações feitas por Gundlach e Scholz [50], que mostram o aumento da quantidade de esteadita com o teor de fósforo em ferros fundidos cinzentos.

As curvas de análise térmica das figuras 85a, 85b, 85c, 85d e 85e demonstram o efeito do fósforo na temperatura eutética estável e na temperatura eutética metaestável. As sequências das derivadas, apresentadas nas figuras 86a, 86b, 86c, 86d, 86e e 86f, reforçam estas observações. Estes resultados podem ser atribuídos ao aumento da quantidade do composto eutético fosforoso de baixo ponto de fusão na microestrutura. Abbasi et al [51] encontraram resultados similares.

O efeito do fósforo no ferro fundido cinzento pôde ser comprovado também nos valores de propriedades mecânicas. O aumento do teor de fósforo causa aumento dos valores de dureza Brinell, de 200 para 236 HB. Este resultado pode ser associado à formação do eutético fosforoso (esteadita). O fósforo também promove um efeito na resistência a tração do ferro fundido cinzento, que diminui de 260 N/mm² para 244 N/mm². Estes resultados são coerentes com os resultados obtidos por Abbasi et al [51]. A sequência de oscilações nos valores de propriedades mecânicas (vide figuras 100 e 101) pode ser atribuída à presença de grafitas degeneradas, bem como à formação de esteadita nos contornos das células eutéticas. Estas características podem ser evidenciadas pelas micrografias das figuras 70a, 70b, 70c, 70d e 70e.

As adições de silício não atingiram o planejado em termos de composição química das amostras. Entre as possíveis causas para este resultado, merecem

destaque os baixos teores adicionados, motivados pelo fato da liga base já possuir 2% em peso de silício, além de sua pequena granulometria. Já para teores de 0,2% e 0,4%, as adições resultaram em teores muito próximos aos planejados. As micrografias das figuras 71a, 71b, 71c, 71d e 71e mostram que o aumento do teor de silício favorece a formação da grafita do tipo A. Labrecque e Gagné [4] e Bertoli e Rohrig [46] verificaram a mesma tendência, e relatam que este efeito está diretamente relacionado com a diminuição da solubilidade do carbono com o aumento do teor de silício, elevando a temperatura do eutético estável e favorecendo a formação de grafitas de baixo super-resfriamento.

As curvas de análise térmica das figuras 88a, 88b, 88c, 88d e 88e demonstram o efeito do silício, que promove o aumento da temperatura eutética estável, ao mesmo tempo em que reduz a temperatura eutética metaestável, aumentando o intervalo da solidificação eutética (ΔT_E). Resultados similares foram observados por Sertucha et al [77]. As sequências das derivadas, apresentadas nas sequências das figuras 89 e 90, evidenciam este efeito.

O efeito do silício no ferro fundido cinzento pôde também ser comprovado pelos valores de propriedades mecânicas. Com o aumento do teor de silício, a dureza das amostras aumenta de 196 a 212 HB. O silício também promove um aumento na resistência à tração do ferro fundido cinzento, que para as condições estudadas variou de 230 N/mm² para 273 N/mm². Labrecque e Gagné [4] e Pieske et al [33] verificaram as mesmas tendências, atribuindo este efeito ao endurecimento da ferrita por solução sólida.

Nas adições de chumbo, mesmo utilizando as técnicas de análise química disponíveis, não foi possível quantificar seu percentual em relação ao planejado inicialmente. Como o chumbo apresenta um baixo ponto de fusão, de aproximadamente 327,5°C, a maior tendência é que este elemento concentre-se no último líquido a solidificar, segregando preferencialmente para os contornos de células eutéticas, estes resultados estão de acordo com a literatura e com as informações apresentadas na tabela 1 [44,45]. Em função de seu elevado ponto de ebulição, em torno de 1750°C, a perda de rendimento metalúrgico por volatilização pode ser descartada.

O chumbo tem efeito deletério para a morfologia da grafita, conforme demonstrado nas micrografias das figuras 76a, 76b, 76c, 76d e 76e. Nestas imagens não se observa a presença de carbonetos eutéticos e nem de partículas de segunda fase. Os resultados obtidos neste trabalho são coerentes com as observações feitas por Loper e Park [48].

Nas sequências das curvas de análise térmica apresentadas nas figuras 91a, 91b, 91c, 91d e 91e, para adições crescentes de chumbo, não se observam alterações significativas nas curvas e nem nos parâmetros térmicos, sendo o efeito do chumbo nas temperaturas do eutético estável e metaestável muito pouco pronunciado. As sequências da primeira derivada das curvas de análise térmica, apresentadas nas sequências das figuras 92 e 93, não demonstram variações significativas com o aumento do teor de chumbo. No entanto, a análise das sequências das segundas derivadas permite concluir que, após cruzar o eixo da abscissa em direção positiva, atingindo a temperatura de início de nucleação da reação eutética (TES), com o aumento do teor de chumbo esta trajetória, que tende a um ponto de máximo, vai gradativamente atingindo valores mais elevados. Este efeito pode estar associado ao aumento da atividade do carbono no líquido. Stephan Hasse [35] apresenta tendências semelhantes, sem, no entanto, quantificar a influência da adição de chumbo nos parâmetros de análise térmica.

A adição crescente de teores de chumbo resulta em oscilações na dureza das amostras de ferro fundido cinzento. Pode-se atribuir este efeito à influência deletéria deste elemento sobre a morfologia da grafita. O chumbo também promove redução na resistência à tração do ferro fundido cinzento, com valores variando entre 260 N/mm² e 226,2 N/mm². Resultados similares foram reportados nos estudos realizados por Loper e Park [48].

As adições de estanho resultaram em teores residuais nas amostras muito próximos aos planejados experimentalmente. Conforme descrito na literatura [33], o rendimento metalúrgico deste elemento é de aproximadamente 90%. As micrografias das figuras 81a, 81b, 81c e 81d mostram que o aumento do teor de estanho no ferro fundido cinzento favorece a obtenção de uma matriz supersaturada, bem como a formação de grafitas do tipo “mesch”.

As curvas de análise térmica obtidas para as amostras com adição de estanho (vide figuras 94a, 94b, 94c e 94d) demonstram que este elemento promove diminuição das temperaturas eutética estável e eutética metaestável, diminuindo o intervalo da solidificação eutética (ΔT_E).

Em relação ao efeito nas propriedades mecânicas, o aumento do teor de estanho resulta em aumento nos valores de dureza Brinell das amostras, variando entre 253 e 263 HB. Pode-se atribuir estes resultados ao efeito perlitizante do estanho [46]. A ação perlitizante do estanho também promove aumento nos valores de resistência à tração do ferro fundido cinzento, que no presente estudo aumentou de 298 N/mm² para 336,8 N/mm². Para os maiores teores de estanho adicionados, observa-se uma queda no valor de resistência à tração, para 307,8 N/mm². Pode-se atribuir esta ao surgimento de grafitas tipo “mesch”, bem como à supersaturação da matriz em estanho.

As fórmulas empíricas propostas apresentam resultados muito próximos aos calculados pelo programa ATAS, demonstrando as mesmas tendências obtidas nos estudos realizados por Kano et al [72] e Chisamera et al [76]. No entanto, os trabalhos encontrados durante a revisão de literatura descrevem os efeitos dos elementos de liga na solidificação de ferros fundidos de forma meramente qualitativa. O presente estudo se destaca pela apresentação de relações quantitativas do efeito dos elementos de liga nos parâmetros de solidificação dos ferros fundidos.

6 CONCLUSÕES

Com base nos resultados experimentais apresentados no presente trabalho, as seguintes conclusões podem ser apresentadas:

- 1) A técnica de análise térmica utilizada no presente estudo permitiu avaliar individualmente os efeitos dos elementos de liga na solidificação de um ferro fundido cinzento. A utilização de um pequeno teor de inoculação, mantido constante em 0,02% em peso, permitiu isolar os efeitos dos elementos de liga nos parâmetros de solidificação.
- 2) Foi possível avaliar os efeitos dos elementos adicionados no intervalo de solidificação eutética, bem como na evolução da proporção entre fases na matriz metálica, na morfologia da grafita e nas propriedades de tração e dureza.
- 3) O selênio demonstrou ser um forte formador de carbonetos, devido ao aumento do super-resfriamento durante a solidificação. Neste contexto o selênio pode ser estudado em maior profundidade, podendo ser utilizado em cápsulas de análise térmica, em substituição ao telúrio.
- 4) As adições de níquel e silício elevam a temperatura do eutético estável, favorecendo a formação da grafita do tipo A; efeito que está diretamente relacionado com a diminuição da solubilidade e aumento da atividade do carbono. O níquel também diminui a recalescência, favorecendo a estabilidade dimensional. O aumento nos teores de níquel e silício também causa elevação da dureza e da resistência à tração do ferro fundido cinzento. Estes efeitos são atribuídos ao endurecimento da ferrita por solução sólida substitucional.
- 5) O fósforo mostrou ser de difícil adição, devido ao seu baixo ponto de ebulição, ocorrendo volatilização e perda do rendimento metalúrgico. A segregação do fósforo para o líquido leva à formação do microconstituente esteadita nas regiões de encontro das células eutéticas. O aumento do teor de fósforo causa redução da

temperatura do eutético estável, aumento dos valores de dureza e diminuição da resistência à tração.

6) Adições crescentes de chumbo, não causaram alterações significativas nas curvas de resfriamento e nem nos parâmetros térmicos. O aumento do teor de chumbo resulta em oscilações na dureza e redução na resistência à tração do ferro fundido cinzento. Atribui-se este efeito à influência deletéria deste elemento sobre a morfologia da grafita.

7) Teores de estanho crescentes favorecem a obtenção de uma matriz supersaturada, bem como a formação de grafitas do tipo “mesch”. O estanho também promove diminuição das temperaturas do eutético estável e metaestável, diminuindo o intervalo de solidificação eutética. O aumento no teor de estanho resulta em aumento nos valores de dureza e de resistência à tração do ferro fundido cinzento, atribui-se estes resultados ao efeito perlitizante deste elemento.

8) As fórmulas propostas para o cálculo das temperaturas do eutético estável e metaestável demonstraram boa correlação com os resultados experimentais, bem como com as características microestruturais das amostras e com os resultados de propriedades mecânicas.

REFERÊNCIAS

- [1] NovaCast Foundry Solutions . **ATAS®**. Suécia: Camito Technology Center AB, 1992.
- [2] PADILHA A. F. - **Materiais de Engenharia**, Ed. Hemus, 2000, Curitiba, PR.
- [3] STEFANESCU, D., M. - **Solidification and Modeling of Cast Iron – A short history of the defining moments** - Materials Science & Engineering, A 413-414, p.322-333, 2005.
- [4] LABRECQUE, C., GAGNÉ, M. – Review Ductile Iron: **Fifty Years Of Continuous Development** Canadian Metallurgical Quarterly, V. 37, No. 5, pp. 343-378, 1998.
- [5] PIWOWARSKY, E. **Hochweriges Gusseisen**, Springer-Verlag, Berlin, 1942.
- [6] PATTERSON, W., AMMANN, D. **Giesserei Technisch-Wissenschaftliche Beihefte** V.23, p. 1247–1275, 1959.
- [7] OLDFIELD, W. **The Solidification of Hypoeutectic Cast Iron**, M.Sc. Thesis, Manchester University, 1961.
- [8] SKJEGSTAD, N.T., SKALAND, T. – **Inoculation of Grey and Ductile Iron** – Bombay Foundry Congress, 24-25, 1996.
- [9] RIPOSAN, I., SKALAND, T., ONSOEN, M.I. - **Analyses of Possible Nucleation Sites in Ca/Sr Over-inoculated Gray Irons** - American Foundry Society, 2001.
- [10] RIPOSAN, I., CHISAMERA, M., STAN, S., SKALAND, T. – **A New Approach to Graphite Nucleation Mechanism in Gray Irons** – American Foundry Society, Illinois, p. 29-41, 2005.
- [11] SKALAND, T. – **Nucleation Mechanism in Ductile Irons** – American Foundry Society, Illinois, p. 13-30, 2005.
- [12] CHAVES, F.L.M., PIESKE, A., CASTRO, C.P. - **Avaliação do Comportamento de Alguns Inoculantes para Ferros Fundidos Cinzentos** – Joinville – Soc. Ed. Tupy, p. 157 1975.
- [13] ONSOEN, M.I., SKALAND, T. – **Preconditioning of Gray Iron Melts Using Ferrosilicon or Silicon Carbide** – AFS Transactions 01-093, p. 1-12, 2001.

- [14] RIPOSAN, I., CHISAMERA, M., STAN, S., WHITE, D. – **Chilling Properties of Ba/Ca/Sr Inoculated Grey Cast Irons** – International Journal of Cast Metals Research, v. 20, p. 90-97, 2007.
- [15] SHIBUTA, Y., SUZUKI, T. – **Melting and Nucleation of Iron Nanoparticles: A molecular dynamics study** – Chemical Physics Letters, v. 445, p. 265–270, Japan, 2007.
- [16] RIVERA, G.L., BOERI, R.E., SIKORA, J.A. – **Influencia de la Inoculacion sobre el Refinamiento de la Estructura de Solidificacion y sobre las Propiedades Mecanicas de Fundiciones Esferoidales Eutecticas** – IV Coloquio Latinoamericano de Fractura y Fatiga, p. 155-162 Argentina, 2000.
- [17] ONSOEN, M.I., GRONG, O., SKALAND, T., JORGENSEN, K. – **Mechanisms of Graphite Formation in Ductile Cast Iron Containing Rare Earth Metals** – Materials Science and Technology, v.15, p. 253-259, 1999.
- [18] HERFURTH, K. **Freiberg Forschungs** v.105, p. 267, 1965.
- [19] LUX, B., MINKOFF, I., MOLLARD, F., THURY, E. **The Metallurgy of Cast Iron**, Georgi Publishing Co., St. Saphorin, Switzerland, p. 495–508, 1974.
- [20] SCHÖBEL, J.D., MERCHANT, H.D. (Ed.), **Recent Research on Cast Iron**, Gordon and Breach, New York, p. 303, 1968.
- [21] SCHEIL, E., HÜTTER, L. – **Arch. Eisenhüttenwesen**, v.4, p. 0-24, 1953.
- [22] WETTERFALL, S.E., FREDRIKSSON, H., HILLERT, M.J. **Iron Steel Inst. P.** 323, 1972.
- [23] LESOULT, G., CASTRO M., LACAZE J. **Solidification of Spheroidal Graphite Cast Irons. I Physical modeling** – Acta Metallurgica, v. 46, p. 983-995, 1998.
- [24] LACAZE J., CASTRO M., LESOULT, G. **Solidification of Spheroidal Graphite Cast Irons. II Numerical Simulation** – Acta Metallurgica, v. 46, p. 997-1010, 1998.
- [25] LACAZE J. **Solidification of Spheroidal Graphite Cast Irons. III Microsegregation Related Effects** – Acta Metallurgica, v. 47, p. 3779-3792, 1999.
- [26] CAROTENUTO, A., CASAROSA, C., DELL'ISOLA, M., MARTORANO, L. **An aquifer-well Thermal and Fluid Dynamic Model for Downhole Heat**

Exchangers With a Natural Convection Promoter – Int. J. Heat MassTransfer., v. 40, p. 4461-4472, 1997.

[27] CAPOCCHI, J.D.T., MARTORANO, M.A.. **Heat Transfer Coefficient at the Metal – mould interface in the unidirectional solidification of Cu-8%Sn alloys** – International Journal of Heat MassTransfer., v. 43, p. 3779-3792, 2000.

[28] MARTORANO, M.A., FERREIRA NETO, J.B., OLIVEIRA, T.S., TSUBAKI, T.O. - **Refining of Metallurgical Silicon by Directional Solidification** Materials Science and Engineering B 176, p. 217–226, 2011.

[29] LIU, J., ELLIOTT, R. **Numerical Modelling of the Solidification of Ductile Iron** Journal of Crystal Growth, v. 191, p. 261-267, 1998.

[30] CHARBON, C., RAPPAZ, M., LESOULT, G., LACAZE, J. **Physical Metallurgy of Cast Iron V**, Scitec Publications, Switzerland, p. 453–460, 1997.

[31] BELTRAN-S., L., STEFANESCU, D.M. **Metall.** Mater. Trans. V. 35, p. 2471–2486, 2004.

[32] GUESSER, W.L. – **Propriedades Mecânicas dos Ferros Fundidos**. Blucher, p344, 2009.

[33] PIESKE, A.; CHAVES F., L.M. & REINER, J. F. – **Ferros Fundidos de Alta Qualidade** – 3 ed. - Joinville – Soc. Ed. Tupy, p. 274, 1980.

[34] SANTOS, A.B.S. ; BRANCO, C.H.C. - **Metalurgia dos Ferros Fundidos Cinzentos e Nodulares** – 3 ed. – São Paulo – IPT., p. 206, 1989.

[35] STEPHAN HASSE – **Guß- und Gefügefehler** – Giesserei Praxis – Berlin – 1999.

[36] ALLOY PHASE DIAGRAMS – **ASM Metals Handbook** – v. 15, 1992.

[37] BOYLES, A. – **The Freezing of Cast Iron** – By Alfred Boyles, * Member AIME – New York, 1937.

[38] MORROGH, H. – **The Status of the Metallurgy of Cast Iron**. Journal of the

[39] HUMPHREYS, J.G. – **Effect of Composition on the Liquidus and Eutectic temperatures and on the Eutectic Point of Cast Irons**. BCIRA Journal, v.9, 1961, p. 609-621.

[40] STUEWE, L. – **Avaliação da Influência do Cromo e Molibdênio na Solidificação e Formação de Rechupes em Ferros Fundidos Cinzentos** – Dissertação de Mestrado, São Paulo / 2008.

- [41] SILVA, J.A. – **Análise térmica na Solidificação de Ferros Fundidos Cinzentos Hipoeutéticos**- Dissertação de Mestrado, São Paulo / 2008.
- [42] DURAN, P.V. - **Emprego de Análise Térmica na Solidificação de Ferros Fundidos**. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1985.
- [43] BRITISH CAST IRON RESEARCH ASSOCIATION - **Metallurgy and Production of Grey and Ductile Irons**, Ed. BCIRA, 1984, Alvechurch, Birmingham.
- [44] METALS HANDBOOK DESK EDITION – **ASM International** – 2 ed., 1998.
- [45] MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING – **Handbook** – 3 ed. New York, 1950.
- [46] BERTOLI, C., ROHRIG, K. – **Seleção e Efeitos Gerais de Elementos de Liga em Ferros Cinzentos e Nodulares** – Revista Fundição, março, 1981.
- [47] CHAKRABARTY, I., KUMAR, R.L., CHAKRABARTY, M. – **Effects os Small Addition of Aluminium Inocuation of Grey Cast Iron** – Cast Metals, 3, 1, 1990.
- [48] LOPER, C.R.Jr., PARK J. – **On the Mechanism of the Formation of Widmanstatten Graphite in Flake Graphite Cast Irons** – Metals and Materials International, v. 9, p. 327-336, 2003.
- [49] American Foundrymen's Society, Inc. – **Cupola Handbook** – AFS, 6 ed, Chicago, USA 1999.
- [50] GUNDLACH, R.,B., SCHOLZ, W.,G. – **Phosphide Eutectic in Gray Cast Irons Containing Molybdenum and/or Chromium** – Transactions of the AFS, v.73, p.395, 1973.
- [51] ABBASI, H.R., BAZDAR, M., HALVAEE. – **Effect of Phosphorus as an Alloying Element on Microstructure and Mechanical Properties of Pearlitic Gray Cast Iron** – Materials Science Engineering v. 444, p. 314-317, 2006.
- [52] FRÁS, E., GÓRNY, M. – **Mechanism of Silicon Influence on the Chill of Cast Iron** – Archives of Foundry Engineering, v.7, p. 57-62, 2007.
- [53] ELLIOT, R. **Cast Iron Technology**. 1 ed., Londres: Butterworths, p. 244, 1988.

- [54] CABEZAS, C.S. . **Metodologia para Estimativa do Potencial de Nucleação de um Banho de Ferro Fundido com Composição Química Hipereutética via Análise Térmica** – Tese Doutorado: São Paulo/2005.
- [55] NETO, A.O. . **Estudo da Solidificação de Ferros Fundidos através da Análise Dilatométrica** – Dissertação de Mestrado: São Carlos, 1985.
- [56] MIZOGUCHI T., PEREPEZKO, J.H. **Nucleation Behavior During Solidification of Cast Iron at High Undercooling**. Materials Science and Engineering A226-228, p. 813-817, 1997.
- [57] LUX, B. **On the Theory of Spheroidal Graphite Formation in Cast Iron**, AFS Cast Metals Research Journal, v. 8, p. 49-66, 1972.
- [58] CHAVES, F.L.M., PIESKE, A.; CASTRO, C.P. **Avaliação do Comportamento de alguns Inoculantes para Ferros Fundidos Cinzentos**. Sociedade Educacional Tupy; Joinville, SC, s.n. 1975.
- [59] MUZUNDAR, K.M., WALLACE, J.F. – **Effect of Sulfur in Cast Iron** – Transactions of the AFS, v.81, p.412, 1973.
- [60] RIVERA G.L., BOERI, R.E., SIKORA, J.A. - **Solidification of Gray Cast Iron** -Scripta Materialia, v. 50, p. 331-335, 2004.
- [61] RIVERA G.L., BOERI, R.E., SIKORA, J.A. **Reply to Comments on the Solidification of Gray Cast Iron**. Scripta Materialia v. 52, p. 251-252, 2005.
- [62] HILLERT, M. **Comments on “Eutectic Solidification of Gray Cast Iron”**. Scripta Materialia v. 52, p. 249-250, 2005.
- [63] RIPOSAN I., CHISAMERA, M. STAN, S. AND WHITE, D. **Chilling Properties of Ba/Ca/Sr Inoculated Grey Cast Iron**”. International journal of cast metals research (2007).
- [64] CABEZAS, C., FUOCO R., GOLDENSTEIN H. **Influência da Interface Grafita/Austenita na Formação de Ferrita ou Perlita em Ferros Fundidos**. CONAF, São Paulo (2001).
- [65] FUOCO, R., CABEZAS, C. **Influence of Graphite/Austenite on Formation of Ferrite or Pearlite in Cast Iron**. AFS Transactions 04-126(05), p.1-20, USA (2004).

- [66] ALP, T., WAZZAN, A.A., YILMAZ, F.- **Microstructure Property Relations Ships in Cast Irons** – The Arabian Journal for Science and Engineering v. 30 p.163 – 175, 2005
- [67] NORMA - ISO/TR **945-2:2011 - Microstructure of Cast Irons.**
- [68] YANXIANG, L., QIANG, W.- **Intelligent Evaluation of Melt Iron Quality by Pattern Recognition of Thermal Analysis Cooling Curves** – Journal of Materials Processing Technology v. 161 p.430 – 434, 2005
- [69] WARSINSKI, R.G. – **Ford Develops CE Cooling Curve Computer** – Foundry MT, v. 3, p. 104 – 107, 1975.
- [70] SUN, X.J., LI, Y.X., CHEN, X. – **Controlling Melt Quality of Graphite Iron** – Materials Science Engineering v. 466, p. 1-8, 2007.
- [71] LI, Z., LI, Y., ZHOU, R. - **Melt Quality Evaluation of Ductile Iron by Pattern Recognition of Thermal Analysis Cooling Curves** – Tsinghua Science and Technology. V13, p. 142-146, 2008.
- [72] KANNO, T., KIKUCHI, T., KANG, I., NAKAE, H. – **Effect of Alloying elements on the Eutectic Temperatures in Cast Iron** – AFS Transactions, v. 5, p. 1-9, 2005.
- [73] KANNO, T., KANG, I., FUKUDA, Y., MORINAKA, M., NAKAE, H. – **Prediction of Chilling Tendency, Graphite Types and Mechanical Properties in Cast Iron, Using three Cups Thermal Analysis** - AFS Transactions, v. 6, p. 1-10, 2006.
- [74] KANNO, T., KANG, I., FUKUDA, Y., MIZUKI, T., KIGUCHI, S. – **Effect of Pouring Temperature and Composition on Shrinkage Cavity in Spheroidal Graphite Cast Iron** - AFS Transactions, v. 5, p. 1-10, 2006.
- [75] FRAS, E., GÓRNY, M., LÓPEZ, H.F. – **Chilling Tendency and Nodule Count in Ductile Cast Iron: Part II: Experimental Verification** - AFS Transactions, 06-101 (5), p. 1-9, 2006.
- [76] CHISAMERA, M., STAN, S., RIPOSAN, I., STEFAN, E., COSTACHE, G. – **Thermal Analysis of Inoculated Grey Cast Irons** - The Annal of “Dunarea De Jos” University of Galati. Metallurgy and Materials Science. Nº 2, p. 11-16, 2008.
- [77] SERTUCHA, J., SUÁREZ, R., ASENJO, I., LARRANAGA, P., LACAZE, J., FERRER, I., ARMENDARIZ, S. – **Thermal Analysis of the Formation of Chunky**

Graphite During Solidification of Heavy-section Spheroidal Graphite Iron Parts – ISIJ International, v.49, p. 220-228, 2009.

[78] ZHOU, J., SCHMITZ, W., ENGLER, S. **Untersuchung der Gefügebildung von Gusseisen mit Kugelgraphite bei langsamer Erstarrung.** Giesserei – Forschung, v. 2, p. 55-70, 1987.

[79] FUOCO, R., et al. **Otimização do uso de Inoculantes em Ferros Fundidos Cinzentos utilizando Análise Térmica** . In CONAF 2005. São Paulo: ABIFA-ABAL-ABMM, 2005.

[80] BHASKARAN, C.A., WIRTH, D.J. – **Ductile Iron Shrinkage Evaluation Through Thermal Analysis** - AFS Transactions – 02-003, p. 1-16, 2002.

[81] CRUZ, H., et al. **Quantification of the Microconstituents Formed During Solidification by the Newton Thermal Analysis Method** - Journal of Materials Processing Technology v. 178 p.128 – 134, 2006.