

FERNANDO JOSÉ VILELA

**EFEITO DE ALGUMAS VARIÁVEIS DE PROCESSO NA OBTENÇÃO
DO FERRO FUNDIDO NODULAR FERRÍTICO NO ESTADO BRUTO
DE FUNDIÇÃO**

SÃO CAETANO DO SUL
2010

FERNANDO JOSÉ VILELA

**EFEITO DE ALGUMAS VARIÁVEIS DE PROCESSO NA OBTENÇÃO
DO FERRO FUNDIDO NODULAR FERRÍTICO NO ESTADO BRUTO
DE FUNDIÇÃO**

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia para obtenção do Título de Mestre em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Linha de Pesquisa: Análise e Otimização de Processos Industriais e Embalagem.

Orientadora: Profa. Dra. Susana Marraccini G. Lebrão

SÃO CAETANO DO SUL
2010

Vilela, Fernando José

Efeito de algumas variáveis de processo na obtenção do ferro fundido nodular ferrítico no estado bruto de fundição. / Fernando José Vilela – São Caetano do Sul, SP, CEUN-EEM, 2010
84f.

Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação, Linha de Pesquisa: Análise e Controle de Processos Químicos – Escola de Engenharia Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, SP, 2010.

Orientadora: Profª Dª Susana M. G. Lebrão

Ferro fundido nodular, matriz ferrítica, nodularizante I. Instituto Mauá de Tecnologia. Centro Universitário, Escola de Engenharia Mauá. II. Título

DEDICATÓRIA

Dedico a minha família, em especial a minha Mãe Cidinha.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus e Nossa Senhora por dar-me tantas oportunidades e por dar-me forças para aproveitar algumas delas. Gostaria de agradecer a todos os amigos que contribuíram para este trabalho e de maneira especial ao André Albuquerque, pelos ensinamentos, conselhos e amizade. Gostaria de agradecer a Italmagnésio Nordeste S.A. e ao grupo Sada Siderurgia, em especial ao Guilherme pela parceria. Agradecimento especial à professora Susana Lebrão e o professor Ricardo Fuoco pela orientação e ensinamentos. Enfim, meus sinceros agradecimentos a todos que participaram e torceram pela realização deste trabalho.

RESUMO

Este trabalho objetivou avaliar a influência de inoculantes, ligas nodularizantes e diferentes tempos de desmoldagem na obtenção do ferro fundido nodular ferrítico no estado bruto de fundição. Foram avaliados os processos com utilização das ligas nodularizantes Mg5 e Mg9, assim como os Inoculantes FeSi 75%, FeSiCaBa e FeSi com Mg e tempos de desmoldagem de 40, 60 e 80 minutos. Os resultados obtidos demonstraram que o tempo de desmoldagem é a variável com maior influência na obtenção da matriz ferrítica. Para o tempo de desmoldagem de 60 minutos, o inoculante FeSi75% contendo cálcio e bário quando utilizado com a liga Mg9, assim como o inoculante contendo magnésio quando utilizado com a liga Mg5 possibilitaram a obtenção de maior percentual de ferrita na microestrutura bruta de fundição, resultando em melhores valores de alongamento e limite de resistência a tração.

Palavras-chave: Ferro fundido nodular, matriz ferrítica, nodularização e inoculação.

ABSTRACT

This study evaluated the influence of inoculants, nodularization alloys and different demolding times, in obtaining the as cast ferritic nodular cast iron. It was evaluated the use of nodularization alloys Mg5 and Mg9, as well as inoculants FeSi 75%, FeSiCaBa and FeSi with Mg and demolding times of 40, 60 and 80 minutes. The results showed that the demolding time is the most important variable in obtaining the ferritic matrix. For the demolding time of 60 minutes, the inoculant FeSi75% containing calcium and barium when used with alloy Mg9, as well as the inoculant containing magnesium when used with alloy Mg5 led to higher ferritic percentages in as cast ferritic cast iron's microstructures, resulting best values for elongation and tensile strength.

Key words: ductile iron, ferritic matrix, nodularization e inoculation

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 Produção mundial de fundidos.....	13
TABELA 2 Classes ASTM para os ferros fundidos nodulares.....	16
TABELA 3 Composição Química típica do Ferro Gusa.....	27
TABELA 4 Composição Química típica das ligas nodularizantes 1 e 4	30
TABELA 5 Características do principais processos nodularizantes.....	31
TABELA 6 Variáveis dos inoculantes que influenciam no processo de inoculação.....	38
TABELA 7 Variáveis de processo que influenciam no processo de inoculação.....	39
TABELA 8 Tipos de inoculantes e suas características.....	40
TABELA 9 Concentração típica de alguns elementos em ferro fundido nodular.....	42
TABELA 10 Concentração máxima de alguns elementos em ferro fundido nodular	42
TABELA 11 Composição química e granulometria dos inoculantes utilizados.....	47
TABELA 12 Composição química e granulometria das ligas nodularizantes utilizadas.....	48
TABELA 13 Percentuais de ligas e Inoculantes a serem utilizados.....	49
TABELA 14 Propriedades mecânicas do fundido a ser produzido.....	51
TABELA 15 Análise química do ferro base.....	53
TABELA 16 Análises químicas dos corpos de prova para cada experimento.....	53
TABELA 17 Temperaturas de nodularização e inoculação.....	55
TABELA 18 Resultados dos testes efetuados com tempo de desmoldagem de 40 minutos.....	56
TABELA 19 Resultados dos testes efetuados com tempo de desmoldagem de 60 minutos.....	58
TABELA 20 Resultados dos testes efetuados com tempo de desmoldagem de 80 minutos.....	67
TABELA 21 Avaliação econômica da utilização das ligas nodularizantes Mg5 e Mg9.....	77

LISTAS DE FIGURAS

FIGURA 1 Ferro fundido nodular com matriz ferrítica.....	14
FIGURA 2 Ferro fundido nodular com matriz perlítica.....	14
FIGURA 3 Ferro fundido nodular com matriz ferrítica-perlítica.....	15
FIGURA 4 Influência da composição da matriz nas propriedades mecânicas do ferro fundido nodular.....	15
FIGURA 5 Diagrama Binário Fe-C	17
FIGURA 6 Curva típica de resfriamento durante a solidificação de um ferro fundido	19
FIGURA 7 Variação da Energia Livre de Gibbs com o raio crítico.....	21
FIGURA 8 Diagrama terciário Fe-C-Si(2,0%).....	24
FIGURA 9 Esquema da microestrutura tipo “olho de boi”.....	25
FIGURA 10 – Formas degeneradas da grafita no ferro fundido nodular.....	29
FIGURA 11 Microestrutura da liga nodularizante FeSiMg.....	30
FIGURA 12 Panela de tratamento para o processo de nodularização Sanduíche.....	32
FIGURA 13 Panela de tratamento para o processo de nodularização <i>Tundish cover</i>	33
FIGURA 14 Processo de Nodularização <i>In mold</i>	34
FIGURA 15 Forma do núcleo de crescimento da grafita.....	36
FIGURA 16 Representação esquemática dos experimentos	49
FIGURA 17 Imagem da peça com indicação de onde foram retirados os corpos de prova	51
FIGURA 18 Variação da %Ferrita para diferentes ligas nodularizantes e inoculantes com tempo de desmoldagem de 40 minutos.....	60
FIGURA 19 Variação da resistência à tração para diferentes ligas nodularizantes e inoculantes com tempo de desmoldagem de 40 minutos.....	60
FIGURA 20 Variação do alongamento para diferentes ligas nodularizantes e Inoculantes com tempo de desmoldagem de 40 minutos.....	60
FIGURA 21 Variação da dureza para diferentes ligas nodularizantes e inoculantes com tempo de desmoldagem de 40 minutos.....	60
FIGURA 22 Micrografia do fundido obtido no teste 1.1.1.....	61
FIGURA 23 Micrografia do fundido obtido no teste 1.2.1.....	61
FIGURA 24 Micrografia do fundido obtido no teste 1.3.1.....	61
FIGURA 25 Micrografia do fundido obtido no teste 2.1.1.....	61
FIGURA 26 Micrografia do fundido obtido no teste 2.2.1.....	61
FIGURA 27 Micrografia do fundido obtido no teste 2.3.1.....	61

FIGURA 28 Variação da %Ferrita para diferentes ligas nodularizantes e inoculantes com tempo de desmoldagem de 60 minutos.....	65
FIGURA 29 Variação da resistência à tração para diferentes ligas nodularizantes e inoculantes com tempo de desmoldagem de 60 minutos.....	65
FIGURA 30 Variação do alongamento para diferentes ligas nodularizantes e Inoculantes com tempo de desmoldagem de 60 minutos.....	65
FIGURA 31 Variação da dureza para diferentes ligas nodularizantes e inoculantes com tempo de desmoldagem de 60 minutos.....	65
FIGURA 32 Micrografia do fundido obtido no teste 1.1.2.....	66
FIGURA 33 Micrografia do fundido obtido no teste 1.2.2.....	66
FIGURA 34 Micrografia do fundido obtido no teste 1.3.2.....	66
FIGURA 35 Micrografia do fundido obtido no teste 2.1.2.....	66
FIGURA 36 Micrografia do fundido obtido no teste 2.2.2.....	66
FIGURA 37 Micrografia do fundido obtido no teste 2.3.2.....	66
FIGURA 38 Variação da %Ferrita para diferentes ligas nodularizantes e inoculantes com tempo de desmoldagem de 80 minutos.....	70
FIGURA 39 Variação da resistência à tração para diferentes ligas nodularizantes e inoculantes com tempo de desmoldagem de 80 minutos.....	70
FIGURA 40 Variação do alongamento para diferentes ligas nodularizantes e Inoculantes com tempo de desmoldagem de 80 minutos.....	70
FIGURA 41 Variação da dureza para diferentes ligas nodularizantes e inoculantes com tempo de desmoldagem de 80 minutos.....	70
FIGURA 42 Micrografia do fundido obtido no teste 1.1.3.....	70
FIGURA 43 Micrografia do fundido obtido no teste 1.2.3.....	71
FIGURA 44 Micrografia do fundido obtido no teste 1.3.3.....	71
FIGURA 45 Micrografia do fundido obtido no teste 2.1.3.....	71
FIGURA 46 Micrografia do fundido obtido no teste 2.2.3.....	71
FIGURA 47 Micrografia do fundido obtido no teste 2.3.3.....	71
FIGURA 48 Variação do percentual de ferrita para todos os tratamentos.....	72
FIGURA 49 Variação do número de nódulos para todos os tratamentos.....	73
FIGURA 50 Variação do alongamento para todos os tratamentos.....	74
FIGURA 51 Variação da resistência a tração para todos os tratamentos.....	74
FIGURA 52 Gráfico de PCA para todos os tratamentos efetuados.....	75
FIGURA 53 Gráficos de Score para as principais componentes.....	75

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	11
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	12
2.1 FERRO FUNDIDO NODULAR.....	12
2.1.1 Ferro fundido nodular ferrítico.....	13
2.2 METALURGIA DOS FERROS FUNDIDOS NODULARES.....	17
2.3 PRODUÇÃO INDUSTRIAL DO FERRO FUNDIDO NODULAR.....	27
2.3.1 Processo de nodularização.....	28
2.3.1.1 Processo de nodularização Sanduíche.....	31
2.3.1.2 Processo de nodularização <i>Tundish Cover</i>	32
2.3.1.3 Processo de nodularização <i>In Mold</i>	33
2.3.2 Processo de inoculação.....	34
2.3.3 Variáveis de processo que afetam a produção do ferro fundido nodular.....	41
3. METODOLOGIA.....	47
3.1 SELEÇÃO DAS LIGAS NODULARIZANTES.....	47
3.2 SELEÇÃO DOS INOCULANTES.....	47
3.3 QUANTIDADES DE INOCULANTES E LIGAS NODULARIZANTES.....	48
3.4 TEMPO DE DESMOLDAGEM	48
3.5 PROCESSO DE FABRICAÇÃO.....	49
3.6 ANÁLISE QUÍMICAS E ENSAIOS MECÂNICOS.....	50
3.7 PROPRIEDADES MECÂNICAS DO FUNDIDO A SER PRODUZIDO.....	51
3.8 ANÁLISES ESTATÍSTICAS.....	52
4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	53
4.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA.....	53
4.2 TEMPERATURA DE NODULARIZAÇÃO E INOCULAÇÃO.....	54
4.3 TEMPO DE DESMOLDAGEM DE 40 MINUTOS.....	56
4.4 TEMPO DE DESMOLDAGEM DE 60 MINUTOS.....	58
4.5 TEMPO DE DESMOLDAGEM DE 80 MINUTOS.....	67
4.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA MULTIVARIADA.....	75
4.7 ANÁLISE ECONÔMICA.....	77
5. CONCLUSÕES	78
6. TRABALHOS FUTUROS.....	79
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	80

1. INTRODUÇÃO

A fabricação e aplicação dos ferros fundidos nodulares têm crescido constantemente desde sua descoberta em 1948. Somente no Brasil, a produção praticamente dobrou na última década, sendo este comportamento percebido em todo o mundo. Desde o início da fabricação das primeiras peças de ferro fundido nodular, muitas pesquisas e desenvolvimentos têm sido feitos no intuito de aprimorar a tecnologia de fabricação e diminuir os custos. Processos mais eficientes de nodularização foram desenvolvidos, possibilitando um maior rendimento do magnésio. Novas ligas nodularizantes possibilitaram uma maior eficiência na obtenção da grafite nodular, assim como novos conhecimentos foram agregados pelos fundidores. A soma destes e outros fatores impulsionaram o crescimento da aplicação deste produto.

No processo de produção do ferro fundido nodular os processos de nodularização e inoculação são etapas críticas e determinantes na obtenção da qualidade final objetivada no produto, portanto, um aprimoramento destes controles pode resultar em aumento de qualidade e diminuição do custo fabril dos mesmos.

A principal aplicação dos ferros fundidos é na indústria automotiva. Os ferros fundidos nodulares ocupam papel significativo na produção de peças que exigem elevadas propriedades mecânicas. Suas vantagens em relação ao ferro fundido cinzento são maiores resistências mecânicas e alongamento.

Dentre os ferros fundidos nodulares, os ferros fundidos com matriz ferrítica têm ganhado notoriedade devido ao elevado alongamento e boa usinabilidade. Estes ferros fundidos são aplicados principalmente em peças sujeitas a choques e carregamentos cíclicos, devido à boa tenacidade dos mesmos. Para que se possa obter o ferro fundido nodular ferrítico no estado bruto de fundição, algumas variáveis de processo são importantes e, sendo assim, este trabalho objetiva avaliar a influência de algumas destas variáveis neste processo. As peças produzidas através do processo de produção proposto devem apresentar matriz ferrítica e propriedades mecânicas adequadas à aplicação final das mesmas. O processo produtivo proposto possibilita diminuição do custo fabril além de ganho de produtividade para a fundição.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Ferro Fundido Nodular

A comunicação oficial da obtenção do ferro fundido nodular ocorreu em 1948 quando pesquisadores da British Cast Iron Research Association (BCIRA) e da Internation Nickel Corporation (INCO) divulgaram seus resultados na reunião anual da American Foundry Society. Os pesquisadores da BCIRA obtiveram o ferro fundido nodular por meio da adição de cério pouco antes do vazamento em um ferro fundido hipereutético com baixo teor de enxofre, sendo necessária ainda a inoculação com compostos grafitizantes. Já o processo desenvolvido pelo INCO estava baseado na adição de magnésio ao ferro fundido antes do vazamento. Esta descoberta foi feita quando estes pesquisadores testavam vários elementos para substituição do cromo na produção do ferro fundido branco. Quando o teste foi realizado com o magnésio, eles perceberam que a grafita apresentava-se na forma de nódulos e as propriedades mecânicas do fundido tinham sido alteradas consideravelmente (Karsay, 1985). Atualmente tem-se conhecimento de vários elementos que atuam como nodularizante, entre os quais pode-se destacar o magnésio, cálcio, cério e outros do grupo das terras raras, com potencial econômico para utilização na indústria. O avanço tecnológico permitiu o desenvolvimento de ligas nodularizantes contendo vários elementos nodularizantes, que são amplamente utilizadas com grande eficiência nos dias atuais e permitindo a diminuição da quantidade de liga nodularizante necessária para a produção do ferro nodular.

Segundo a Associação Brasileira de Fundição (ABIFA, 2009) o Brasil tem 1.340 empresas de fundição, das quais 496 (37%) são fundições de ferro. Somente as fundições de ferro obtiveram um faturamento estimado em 2008 de US\$ 6.27 bilhões, com uma produção de 2.9 milhões de toneladas / ano e 48.000 funcionários.

A indústria nacional de fundidos (ferro, aço e não ferrosos) apresentou um crescimento considerável na produção principalmente na última década, onde a produção saltou de menos de 2 milhões de toneladas em 2000 para mais de 3 milhões no ano de 2008. Desta produção, aproximadamente 20% é exportada e da grande parcela destinada ao mercado interno, 53,3% é destinada ao setor automotivo. Apesar do crescimento na última década, o Brasil ainda apresenta um grande potencial para crescimento (ABIFA, 2009).

No cenário mundial o Brasil ocupa a 7^a posição no ranking de produção de fundidos, produzindo 10 vezes menos que a China, primeira colocada com produção de 31 milhões de

toneladas / ano. Em segundo lugar encontra-se o EUA com 11.6 milhões de toneladas e em terceiro lugar a Rússia com 7.8 milhões de toneladas/ano. Os dez maiores produtores de fundidos estão apresentados na tabela 1.

O Brasil exportou em 2008 U\$ 1.5 bilhão, o que representou um crescimento de aproximadamente 11% ao ano nas últimas duas décadas. Do volume exportado, 59.4% do volume é para a América do Norte e 22.1% para Europa. Apesar do crescimento observado no Brasil na última década, este crescimento é pequeno quando comparado com a China que praticamente dobrou a sua produção de fundidos nos últimos 5 anos, passando de aproximadamente 16 milhões de toneladas / ano em 2002 para quase 32 milhões de toneladas / ano em 2007 (ABIFA, 2009).

TABELA 1 – Produção Mundial de Fundidos

Indústria de Fundição		
Produção Mundial (Ferro + Aço + Não Ferrosos) / t		
1º	China	31.269.630
2º	Estados Unidos	11.666.000
3º	Rússia	7.800.000
4º	Índia	7.771.100
5º	Japão	6.960.765
6º	Alemanha	5.840.022
7º	Brasil	3.249.573
8º	Itália	2.742.914
9º	França	2.471.700
10º	Coréia	2.023.900

FONTE: ABIFA, 2009

2.1.1 Ferro Fundido Nodular Ferrítico

O ferro fundido nodular é caracterizado por apresentar a grafita na forma de nódulos. Esta característica permite ao ferro fundido nodular excelentes propriedades mecânicas como alto alongamento, tenacidade, limite de escoamento e resistência ao impacto (Santos, 1989). As propriedades mecânicas dos ferros fundidos nodulares estão correlacionadas, principalmente, com a composição química e microestrutura da matriz (Stets e Dobota, 2008). Dentre os ferros fundidos nodulares, pode-se destacar os com matriz ferrítica, matriz perlítica e matriz ferrítica-perlítica.

O ferro fundido nodular com matriz ferrítica apresenta, praticamente, todo o carbono na forma de nódulos de grafita, e todo o ferro na forma de ferrita. Este material apresenta elevado alongamento e baixa dureza, além de uma boa usinabilidade. Suas principais

aplicações são para fabricação de componentes submetidos ao choque, válvulas, carcaças de bombas, articulações de direção, mangas de eixo, entre outros. Uma microestrutura de um ferro fundido nodular com matriz ferrítica está apresentada na figura 1.

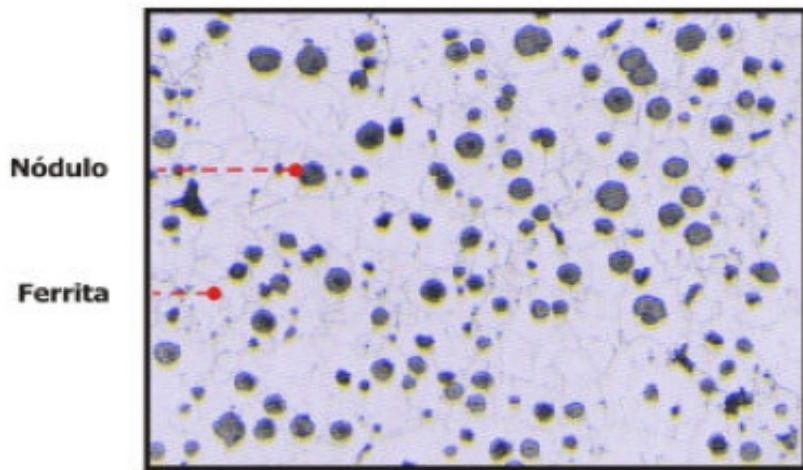


FIGURA 1 - Ferro fundido nodular com matriz ferrítica (Junior, 2003)

O ferro fundido nodular com matriz perlítica apresenta, praticamente, todo o carbono da matriz na forma de carboneto de ferro, Fe_3C , também denominado cementita e que está contida dentro da matriz perlítica. Apresenta dureza elevada, alta resistência mecânica e ao desgaste e menor tenacidade. Suas principais aplicações são peças submetidas ao impacto e à fadiga, como balancins e engrenagens (Soremetal, 2000). Uma microestrutura de um ferro fundido nodular com matriz perlítica está apresentada na figura 2.

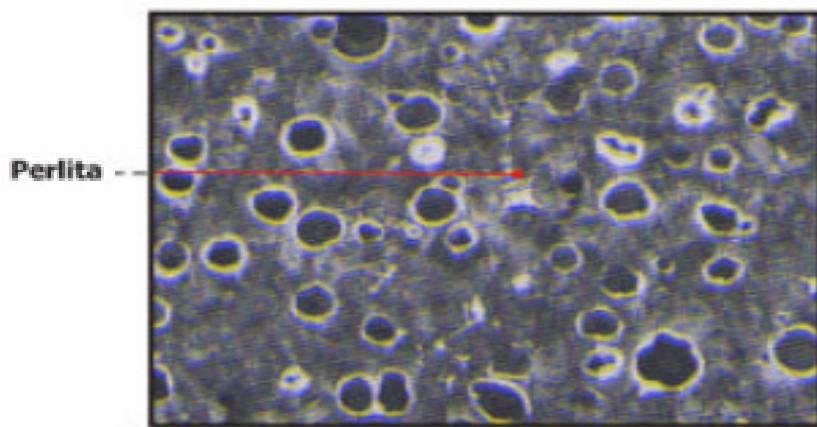


FIGURA 2 - Ferro fundido nodular com matriz perlítica (Junior, 2003)

No ferro fundido nodular com matriz ferrítica-perlítica, parte da microestrutura é ferrítica e parte é perlítica. Este material apresenta valores intermediários de dureza e resistência à

tração. Suas principais aplicações são girabrequins, engrenagens e buchas (Soremetal, 2000). Uma microestrutura de um ferro fundido nodular com matriz ferrítica-perlítica está apresentada na figura 3.

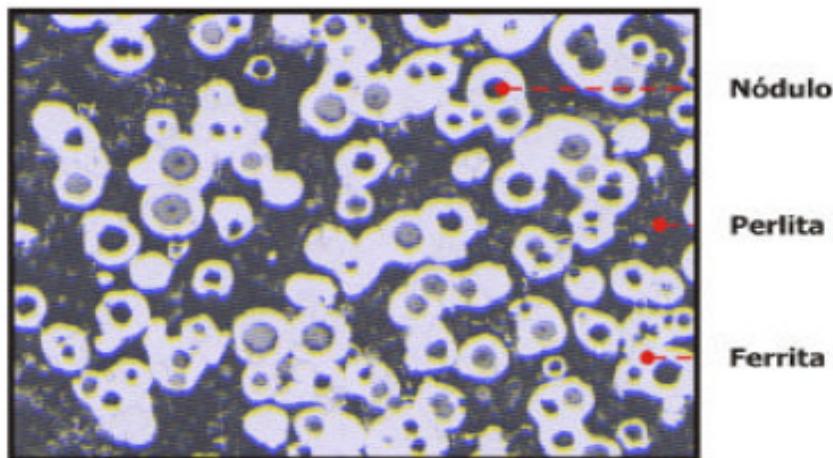


FIGURA 3 - Ferro fundido nodular com matriz ferrítica-perlítica (Junior, 2003)

A figura 4 apresenta a influência da microestrutura da matriz nas propriedades do ferro fundido nodular. Como pode ser observado, uma matriz totalmente ferrítica resulta em um aumento considerável do alongamento, podendo ultrapassar 20%. Observa-se também que um ferro fundido nodular com uma matriz ferrítica-perlítica apresenta alongamento que varia de 3 a 10%. Para um ferro fundido nodular com uma matriz tipicamente perlítica observa-se alongamento menor que 2% e dureza acima de 800 MPa (Lussoli, 2003).

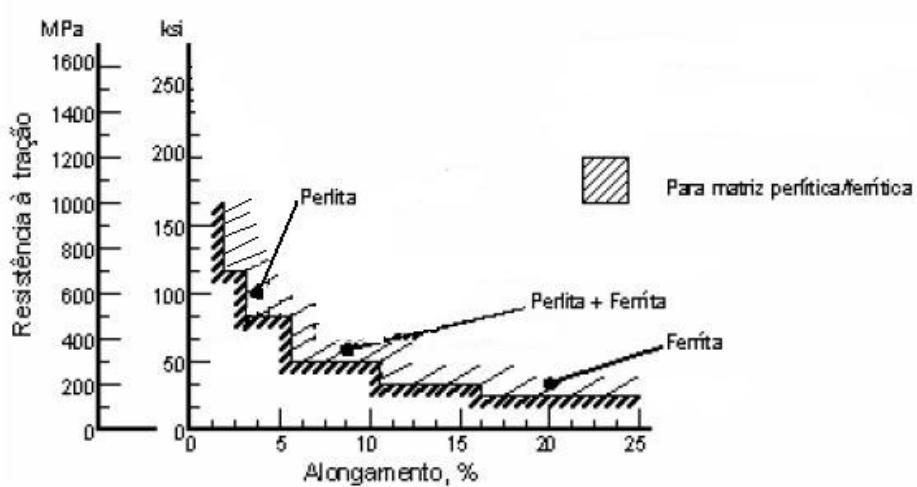


FIGURA 4 - Influência da Composição da Matriz nas propriedades mecânicas do Ferro Fundido nodular (Lussoli, 2003)

TABELA 2 - Classes ASTM para os ferros fundidos nodulares. (ASTM, 1997)

Classes ASTM para os Ferros Fundidos Nodulares											
Especificação nº	Classe	Composição					Microestrutura	Propriedades Mecânicas			
		C	Si	Mn	P	S		Dureza Brinel	Resist. Tração Kgf /mm ²	Limite Escoamento Kgf/mm ²	Alongamento em 50 mm (%)
ASTM A 395	60-40-18	3.0 min	2.5 max	-	0.08 max	-	Ferrítica; recozida	143-187	42	28	18
ASTM A 476	80-60-03	3.0 min	3.0 max	-	0.08 max	0.05 máx	Perlítica	201 min	56	42	3
	60-40-18						Ferrítica	-	42	28	18
	65-45-12						Principalmente Ferrítica	-	45,5	31,5	12
ASTM A 536	80-55-06	Composição Química mediante acordo mútuo entre produtor e consumidor					Ferrítica Perlítica	-	56	38,5	6
	100-70-03						Principalmente Perlítica	-	70	49	3
	120-90-02						Martensítica temperada	-	84	63	2

FONTE: ASTM, 1997

As classes dos ferros fundidos nodulares conforme a ASTM estão apresentadas na tabela 2.

Como pode ser observado na tabela 2, obtendo-se matriz 100% ferrítica é possível produzir um ferro fundido com no mínimo 18% de alongamento, conforme a classe 60-40-18 (ASTM, 1997).

2.2 Metalurgia dos ferros fundidos nodulares

Como já mencionado anteriormente os ferros fundidos são, basicamente, ligas do sistema ferro-carbono-silício contendo um percentual de silício que varia de 2 a 4%, aproximadamente. A fração binária Fe-C do diagrama ternário Fe-C-Si é bastante semelhante ao diagrama binário Fe-C, havendo uma pequena variação no teor de carbono do ponto eutético e nas temperaturas de equilíbrio (Santos, 1989). Sendo assim, a figura 5 apresenta um diagrama de equilíbrio binário Fe-C.

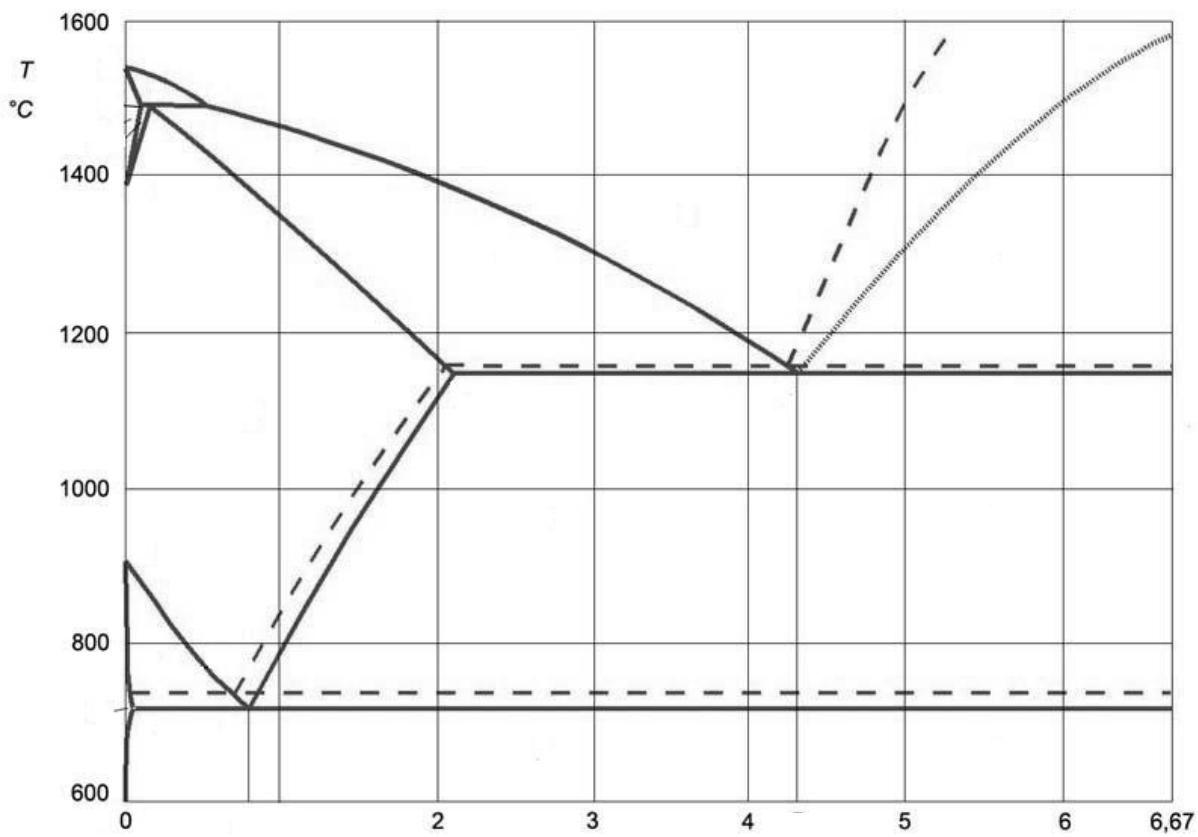


FIGURA 5 - Diagrama binário Fe-C (Callister, 2008)

O diagrama de equilíbrio Fe-C apresenta dois equilíbrios, um estável e outro meta-estável, representados pelas curvas pontilhadas e contínuas, respectivamente. No equilíbrio estável ocorre a solidificação do ferro γ (austenita) e do carbono (grafita), separadamente, já no diagrama meta-estável ocorre a solidificação da austenita e carboneto de ferro, Fe_3C (cementita). Para o estudo da solidificação do ferro fundido nodular utiliza-se o diagrama estável, enquanto que para os ferros fundidos brancos utiliza-se o diagrama meta-estável.

O diagrama de equilíbrio ferro-carbono é caracterizado por apresentar um ponto eutético, ou seja, a composição química na qual se apresenta a menor temperatura de fusão de uma liga binária ferro-carbono. Para uma liga contendo somente ferro e carbono, o ponto eutético estável ocorre com percentual de carbono de 4.3% e temperatura de 1148°C (Santos, 1989). Já para as ligas contendo silício, este percentual de carbono é reduzido, e para sua determinação criou-se a grandeza carbono equivalente – CE – que é dada pela expressão (Karsay, 1985):

$$CE = \%C_t + (0.33 * \%Si + 0.33 * \%P) \quad (1)$$

CE = Carbono eutético

$\%C_t$ = Percentual de carbono total

Como pode ser percebido pela equação 1, o silício exerce um deslocamento positivo para o CE, o mesmo percebido pelo fósforo. Outros elementos como o manganês e o níquel exercem um deslocamento negativo (Karsay, 1985), ou seja, atuam deslocando o CE para valores menores. Apesar da influência de vários elementos no CE, a expressão 1 é a mais usual e é a que será adotada neste trabalho.

A distância entre os eutéticos estável e meta-estável é de 7°C para uma liga Fe-C. Esta distância aumenta com a adição de elementos de liga como, por exemplo, o silício que em concentrações próximas a 2% pode aumentar a distância entre estas duas curvas para até 35°C. Elementos que aumentam a distância entre os eutéticos estável e meta-estável são chamado grafitizantes, ou seja, favorecem a solidificação do ferro e do carbono livre. Entre os principais elementos grafitizantes estão o silício, o cobre, o níquel, o cálcio e o bário. Já os elementos que diminuem a distância entre os eutéticos são chamados formadores de carboneto de ferro. Entre estes elementos estão o manganês, o molibdênio, o magnésio, o cério e o cromo. Para concentrações de cromo acima de 2% ocorre o cruzamento das linhas do eutético estável e meta-estável, podendo-se considerar nestas condições que a solidificação ocorre somente segundo o sistema meta-estável (Santos, 1989).

As ligas que apresentam carbono equivalente inferior à composição eutética são denominadas ligas hipoeutéticas. Aquelas que apresentam carbono equivalente superior à composição eutética são denominadas ligas hipereutéticas. Os ferros fundidos nodulares são geralmente ligas hipereutéticas, ou seja, apresentam carbono equivalente superior a 4.3%. Esta escolha é necessária porque o processo de nodularização é realizado utilizando uma liga contendo magnésio, e como este elemento atua favorecendo a formação de carboneto, é necessário que o banho tenha uma maior quantidade de carbono equivalente, já que assim há uma maior probabilidade de formação da grafita.

O processo de solidificação de um metal líquido ocorre em duas etapas seqüenciais, sendo elas a nucleação e o crescimento dos cristais. Estas duas etapas ocorrem com a diminuição da temperatura (Atkins, 2005).

Na figura 6 é possível observar que quando a temperatura cai abaixo da temperatura de fusão, devido à perda de calor para o ambiente ou molde, ocorre a formação dos primeiros núcleos. Em seguida observa-se um pequeno aumento da temperatura, processo o qual é chamado de recalescência. Este aumento ocorre devido à dissociação dos primeiros nódulos formados, o que promove uma liberação de energia que não é compensada pela perda de energia para o molde ou para o ambiente. Esta queda de temperatura abaixo da temperatura de solidificação é chamada de super-resfriamento. Na seqüência do gráfico da figura 3 observa-se uma estabilização da queda de temperatura. Neste patamar coexistem o líquido e o sólido e ao final todo o líquido terá se solidificado (Levine, 1995 / Smallman, 1999).

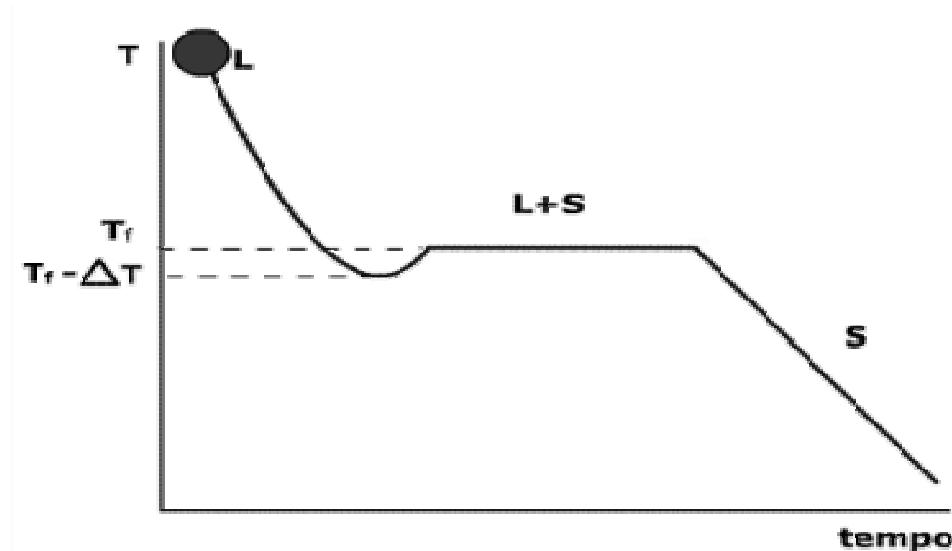


FIGURA 6 - Curva típica de resfriamento durante a solidificação de um ferro fundido
(Atkins, 2005)

O processo de nucleação pode ocorrer diretamente no líquido, pela junção dos átomos (nucleação homogênea) ou pode ocorrer a partir de superfícies ou núcleos já existentes (nucleação heterogênea) (Levine, 1995; Smallman, 1999). A seguir é apresentada uma análise termodinâmica para compreensão da solidificação a partir de uma nucleação homogênea.

Partindo da preposição que a solidificação é um processo espontâneo, a sua variação da energia livre de Gibbs é negativa, ou seja:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \quad (2)$$

Onde ΔG = Variação da energia livre de Gibbs

ΔH = Variação da entalpia

ΔS = Variação da entropia

T = Temperatura

Para que se possa ter uma compreensão da energia total do sistema, é preciso fazer uma análise da energia envolvida na formação de cada núcleo. Quando ocorre a formação de um núcleo, ocorrem duas variações de energia que devem ser destacadas (Levine, 1995; Smallman, 1999):

- Variação de energia de volume envolvida na transformação do líquido para o sólido, ΔG_{vol} que é negativa, e
- Variação de energia da superfície do núcleo formado, ΔG_{sup} que está relacionada com a interface sólido-líquido e é positiva, funcionando como uma barreira para a solidificação.

A ΔG_{vol} está correlacionada com a forma do núcleo a ser formado, que é esférico, e sua variação é proporcional ao cubo do raio (r^3). Já a ΔG_{sup} varia com a superfície do núcleo formado, e é proporcional ao quadrado do raio (r^2). Considerando somente estas duas energias envolvidas, e sabendo que ΔG_{total} é negativo, pode se concluir que o produto de $\Delta G_{vol} + \Delta G_{sup} < 0$.

A figura 7 mostra a variação de ΔG_{vol} e ΔG_{sup} em função do raio do núcleo formado.

Como se pode observar, a soma $\Delta G_{vol} + \Delta G_{sup}$ resulta em $\Delta G_{total} > 0$ até um certo valor de r . Este determinado valor de r onde ocorre a inflexão da curva da ΔG_{total} é conhecido como raio crítico (r_c). Para todos os valores de raio maiores que r_c a ΔG_{total} é sempre negativa, tornando a solidificação termodinamicamente viável. Analisando estas informações, pode se observar que existe, para o processo de nucleação, um raio mínimo

para o qual o núcleo formado pode crescer, paralelo a diminuição da ΔG_{total} . Isto significa que, no processo de solidificação, se um conjunto de átomo formarem um núcleo (nucleação homogênea) menor que r_c , este núcleo não poderá crescer, já que isto acarretaria em um aumento na energia livre de Gibbs total do sistema. Já se o núcleo formado for maior que r_c , este núcleo poderá receber mais átomos e crescer, resultando em uma diminuição da energia livre total do sistema e permitindo a solidificação.

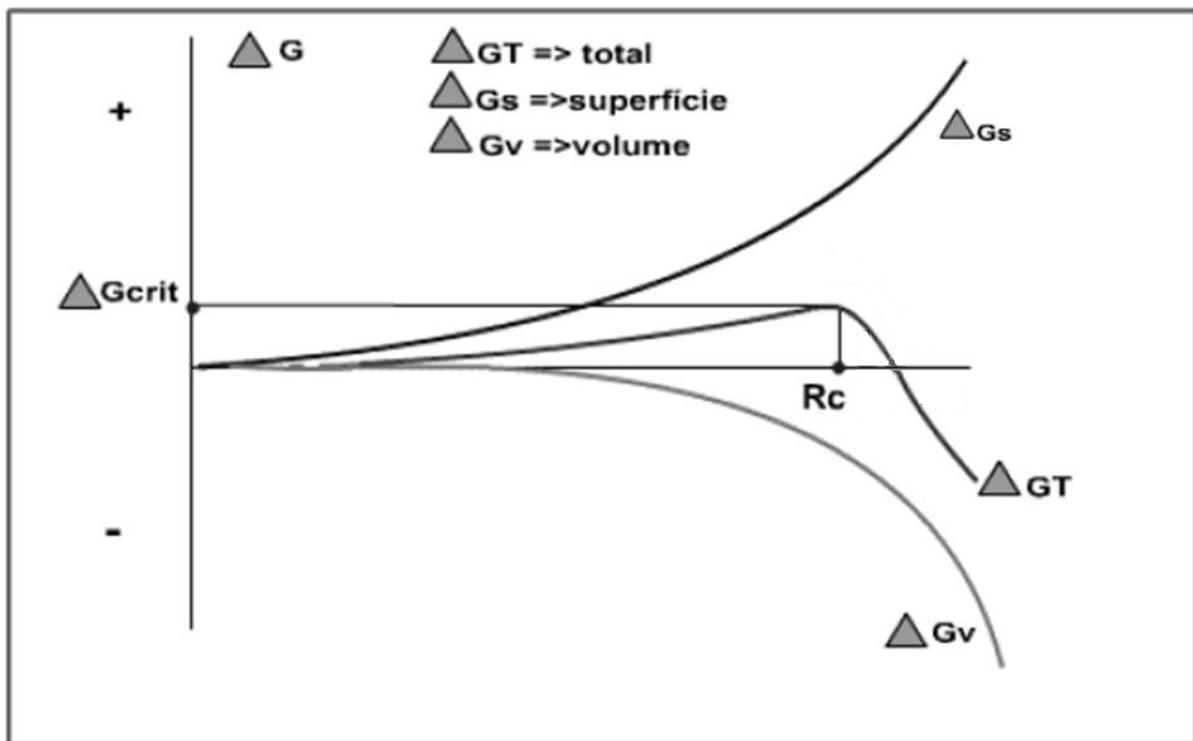


FIGURA 7 - Variação da Energia Livre de Gibbs em função do raio do núcleo e determinação do raio crítico (Atkins, 2005)

Na nucleação heterogênea, o crescimento do núcleo ocorre a partir de uma superfície ou um núcleo pré-existente (Levine, 1995; Smallman, 1999). Se o núcleo pré-existente for maior que r_c , o crescimento do núcleo será favorável termodinamicamente e um cristal poderá ser formado. Se o núcleo for menor que r_c , não ocorrerá o crescimento do cristal a partir deste núcleo porque isto acarretaria em um aumento da ΔG_{total} . A compreensão do mecanismo de ação dos inoculantes (seção 2.3.2) está pautada justamente na ocorrência da nucleação heterogênea. O inoculante adicionado atua como formador de núcleos de solidificação com tamanhos maiores que o raio crítico, tornando, desta forma, o crescimento da fase sólida termodinamicamente viável.

Estudos de Turnbull e Vonnegut (1952) demonstraram que na nucleação heterogênea de um ferro fundido, o super resfriamento necessário para formação dos primeiros núcleos é de 2 a 10°C, quando se utiliza inoculantes. Ainda segundo estes autores, este baixo super resfriamento está relacionado com as divergências do reticulado cristalino entre os compostos formados a partir do inoculante e a grafita, que estaria entre 3 a 10% (Turnbull e Vonnegut, 1952; Minkoff, 1983).

O baixo super resfriamento observado na solidificação do ferro fundido nodular também é mais uma evidência que, ao menos uma quantidade mínima de nucleação heterogênea ocorre, já que, para ocorrer somente a nucleação homogênea da grafite o super resfriamento necessário seria maior que 250 °C, promovendo solidificação metaestável e promovendo a formação de carbonetos (Turnbull e Vonnegut, 1952; Minkoff, 1983).

Como mencionado, alguns elementos de liga exercem efeito sobre a distância entre as curvas do equilíbrio eutético estável e meta estável. Isto influenciará significativamente na forma com que o carbono estará precipitado, já que, durante o super resfriamento pode ser formado o carboneto.

A seqüência de solidificação dos ferros fundidos nodulares hipoeutéticos, eutéticos e hipereutéticos é distinta e cada processo é descrito abaixo.

A solidificação de um ferro fundido nodular hipoeutético se inicia pela formação de dendritas de austenita relativamente pobre em carbono no banho líquido. Com isto, o líquido residual torna-se mais rico em carbono até que, quando a composição do eutético é atingida, ocorre a solidificação eutética, onde núcleos de grafita são formados e em seguida são envolvidos por um invólucro de austenita. As células eutéticas crescem até que a solidificação se encerre (Santos, 1989).

A solidificação de um ferro fundido nodular eutético inicia-se após um super resfriamento abaixo da temperatura do eutético, com a formação de nódulos de grafita diretamente no líquido. Estes nódulos de grafita são posteriormente envolvidos por um invólucro de austenita (Santos, 1989).

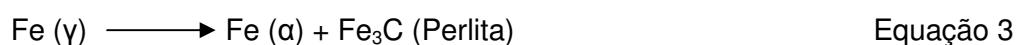
A solidificação do ferro fundido nodular hipereutético inicia-se pela precipitação da grafita diretamente no líquido, promovendo a diminuição do teor de carbono no banho até que, quando na composição do eutético forma-se mais nódulos de grafita que posteriormente são envolvidos por um invólucro de austenita (Santos, 1989).

A forma dos nódulos de grafita formados dependem do teor residual dos elementos nodularizantes, da composição química do metal base e da presença de elementos deletérios em teores acima de 0,001% (Pb, B, As, Sb, Ti e Te) que causam a degenerescência da grafite nodular, a diminuição do grau de nucleação do metal líquido e da velocidade de esfriamento. Já o tamanho destes nódulos está correlacionado com o percentual de carbono equivalente no ferro fundido nodular. Nos ferros fundidos nodulares hipoeutéticos e eutéticos, os nódulos de grafite serão formados em uma temperatura um pouco abaixo da temperatura do eutético estável, e seu tamanho dependerá da intensidade do super resfriamento, obtendo-se, portanto nódulos maiores para super resfriamento menores e nódulos menores para super resfriamento elevados. Nos ferros fundidos nodulares hipereutéticos os tamanhos dos nódulos são variáveis, sendo que os nódulos formados entre o início da solidificação e a reação eutética são maiores que os formados na reação eutética. O tamanho dos nódulos formados está correlacionado com o número de nódulos, de maneira que quanto maior for o número de nódulos, menor será o tamanho observado. O número de nódulos formados está correlacionado com o grau de nucleação, que é afetado pelo poder de nucleação do banho metálico, com a velocidade de resfriamento e com a eficiência do processo de inoculação, sendo que, quando mais efetivo for o processo de inoculação, maior será o número de nódulos formados (Santos, 1989).

A forma e o tamanho dos nódulos de grafita, assim como a composição da matriz terão influências significativas nas propriedades mecânicas do ferro fundido nodular (Straffeneli, 2002).

Nos ferros fundidos hipoeutéticos, eutéticos e hipereutéticos o crescimento dos nódulos de grafita após o fim da reação eutética se dará por meio da difusão do carbono através do invólucro de austenita que envolve o nódulo de grafita. Esta difusão do carbono da austenita para os nódulos de grafita será determinante para determinar a composição da matriz após a reação eutetóide, quando a austenita presente irá se decompor em ferrita e grafita ou ferrita e perlita, dependendo do percentual de carbono presente na austenita (Santos, 1989).

A transformação eutetóide em ferros fundidos caracteriza-se pelo processo competitivo entre as reações estável e meta estável onde a autenita irá se decompor em ferrita e grafita ou ferrita e perlita, respectivamente (Junior, 2003). Abaixo são apresentadas as equações para ambas as possibilidades de decomposição da austenita:



A decomposição da austenita segundo a equação 2 ou 3 está correlacionada com o teor de carbono presente na mesma. Para baixos teores de carbono, a decomposição ocorrerá segundo a equação 2, já com maiores teores de carbono, a decomposição ocorrerá conforme a equação 3.

Na figura 8 está apresentado um corte do diagrama ternário para a liga Fe-C-Si (2,0%) sem escala, onde pode-se observar a transformação eutetóide segundo o equilíbrio estável.

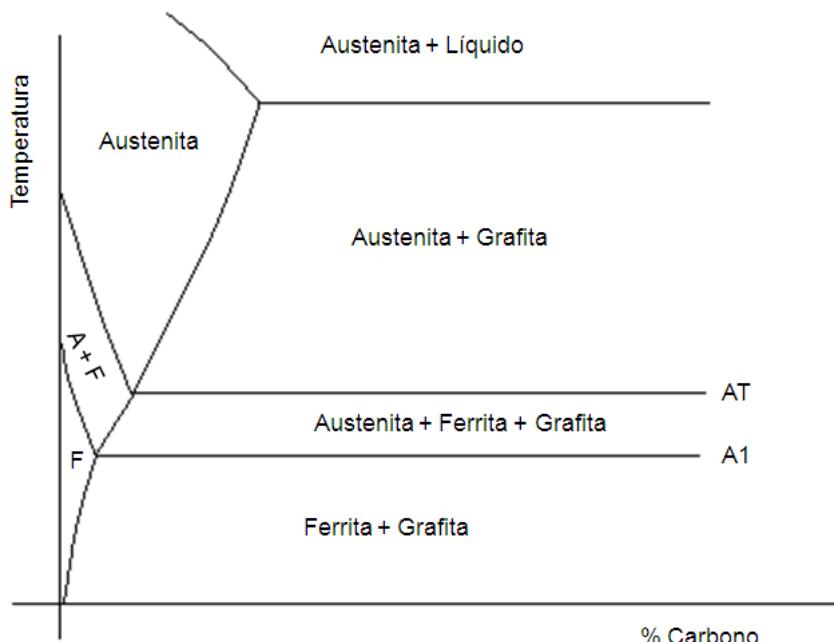


Figura 8 – Diagrama pseudo-binário Fe-C-Si(2,0%) (Albertin, 1984)

Como pode ser observado no diagrama apresentado na figura 8, existe uma faixa de temperatura entre AT e A1 que coexistem a austenita, a ferrita e a grafita. No resfriamento no estado sólido, quando o material atinge a temperatura AT, inicia-se a formação de ferrita. Esta decomposição de austenita em ferrita e grafita persiste até que a temperatura A1 seja atingida, quando, se ainda houver carbono na austenita, esta irá se decompor em ferrita e perlita. O tempo de permanência entre as temperaturas AT e A1 é determinado pela velocidade de resfriamento, ou seja, quando maior a velocidade de resfriamento, menor será o tempo para decomposição da austenita em ferrita e grafita, e consequentemente uma maior quantidade de perlita poderá ser formada.

Na reação eutetóide forma-se primeiro a ferrita como um invólucro nos nódulos de grafita, formando uma interface grafita / ferrita e ferrita / austenita. Quando a temperatura A1 for atingida, se ainda houver carbono na austenita, iniciará a formação de perlita na interface

ferrita / austenita, ou até mesmo nos contornos dos grãos de austenita, dependendo da concentração de elementos perlitzantes. Elementos que favorecem a difusão do carbono da austenita para os nódulos de grafita são chamados ferritizantes, como por exemplo o silício, cálcio e bário. Já elementos que diminuem esta difusão pelo aumento da estabilidade da austenita saturada, pela elevação da temperatura do eutetóide meta estável, entre outros fatores, são chamados perlitzantes, como por exemplo o manganês, cromo e cobre.

Como mencionado, um dos elementos com maior influência na obtenção de uma matriz ferrítica é o silício. Como discutido por Albertin (1984), o aumento do teor de silício resulta na diminuição da solubilidade de carbono na austenita e favorece, desta maneira a reação eutetóide apresenta na equação 2.

Segundo Lalich(1973) é possível descrever matematicamente o espessura do anel de ferrita em torno do nódulo de grafita em função dos parâmetro geométricos, como: percentual de área de ferrita, diâmetro do nódulo de grafita e número de nódulos por unidade de área. A figura 9 apresenta a competição entre o sistema estável e meta estável, propiciando a estrutura conhecida como “olho de boi”.

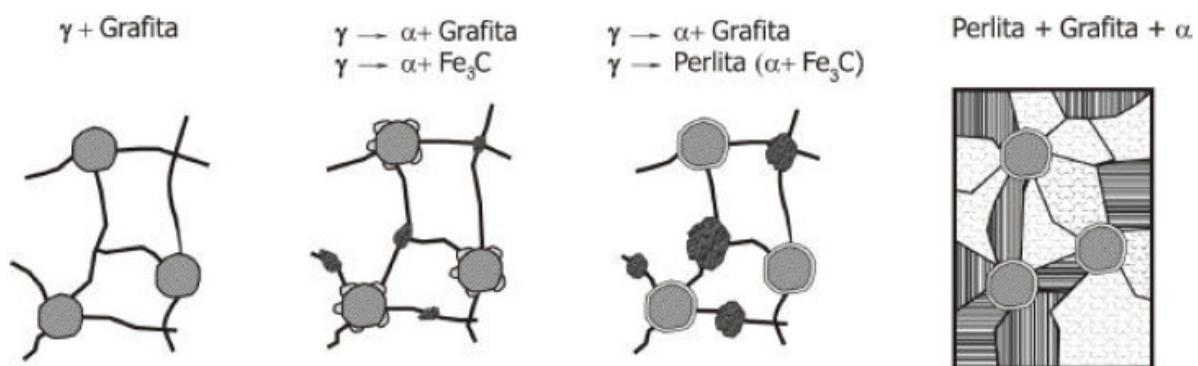


Figura 9 – Esquema da microestrutura tipo “olho de boi” (Junior, 2003)

A formação de uma matriz completamente ferrítica está relacionada com a eficiência do inoculante utilizado e com a velocidade de resfriamento no estado sólido. A velocidade de resfriamento no estado sólido influencia na velocidade de difusão do carbono da austenita para os nódulos de grafita, tendendo, portanto, a aumentar a quantidade de perlita na microestrutura quanto maior for esta velocidade. Já o processo de inoculação influencia no número de nódulos, e quando maior o número de nódulos, menores serão as distâncias entre este eles e menores serão as distâncias que o carbono terá que percorrer, e consequentemente, a difusão será facilitada.

Para que se possa compreender o mecanismo de solidificação dos ferros fundidos, é preciso entender o conceito de difusão:

Difusão é o meio pelo qual a matéria é transportada através da matéria (Callister, 2008). A difusão é possível porque toda matéria encontra-se em movimento, seja este mais notório como no estado gasoso ou quase imperceptível, como no estado sólido. Este movimento atômico é termo dependente, ou seja, está correlacionada com a temperatura conforme demonstrado por Boltzmann em 1884 e depois por Arrhenius em 1889 (Atkins, 2002).

Segundo Boltzmann, todo átomo com temperatura acima do zero absoluto tem energia para movimentar-se, quanto maior a temperatura, maior é a energia e maior a probabilidade destes átomos apresentarem movimento.

Os movimentos destes átomos podem ocorrer por três mecanismos distintos:

- ✓ Mecanismo substitucional: os átomos podem mover-se no interior de um cristal ocupando posições atômicas vazias ou defeitos cristalinos da estrutura atômica.
- ✓ Mecanismo intersticial: os átomos se movem em posições intersticiais da estrutura cristalina sem que haja um deslocamento na estrutura. Para que este mecanismo ocorra é de fundamental importância que o átomo que apresentará difusão seja relativamente pequeno quando comparado com os átomos da estrutura cristalina.
- ✓ Mecanismo de anel: vários átomos mudam de posição simultaneamente, onde cada um ocupa a posição do outro, fazendo um rodízio de posições na estrutura cristalina.

Estes movimentos atômicos e moleculares foram estudados por Adolf Fick em meados do século 19 e destes estudos foram elaboradas as leis que levaram o nome do pesquisador. A primeira lei de Fick apresenta o sentido do fluxo de difusão, demonstrando que o fluxo em uma direção x é proporcional ao coeficiente de proporcionalidade e proporcional à concentração, sendo que o sinal negativo representa que o fluxo ocorre da maior para a menor concentração, matematicamente (Callister, 2008):

$$J_x = - D (\partial C / \partial x) \quad (4)$$

J_x = Fluxo de difusão

$D = \alpha^2 (\Gamma/6)$ = Coeficiente de difusão

C = Concentração

A primeira lei de Fick é válida somente para movimentos estacionários, onde não há variação da concentração com tempo, sendo assim, tem a sua aplicabilidade restrita na engenharia.

A segunda lei de Fick apresenta variação da concentração com o tempo.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \quad (5)$$

Com a equação acima é possível calcular o fluxo instantâneo e isso pode ser aplicado a vários casos práticos.

2.3 Produção Industrial do Ferro Fundido Nodular

A principal diferença entre os processos de produção do ferro fundido cinzento e nodular está no processo de nodularização. Como será discutido no item 2.3.1, este processo é responsável pela obtenção de ferros fundidos com grafite na forma esferoidal.

A composição química do ferro base é importante na obtenção de um ferro fundido nodular com matriz ferrítica, deste modo, deve ser observada a qualidade da matéria prima a ser fundida. A composição química é definida anteriormente com base na aplicação do produto, ou seja, em função das propriedades mecânicas que se espera obter no produto final (Soremetal, 2000).

As matérias primas principais para a produção do ferro fundido nodular são o ferro gusa e a sucata de aço, podendo ser utilizadas individualmente ou em proporções que são muitas vezes reguladas pelo custo de cada uma. A composição química típica do ferro gusa está apresentada na tabela 3.

Tabela 3 – Composição química típica do ferro gusa

Material	%C	%Si	%Mn	%S	%P
Ferro Gusa	4.0-4.5	0.5-1.5	0.3-1.5	0.03-0.05	0.04-0.15

FONTE: Araújo, 2009

Estas matérias primas são fundidas, na maioria das fundições do Brasil, em fornos à indução. Estes fornos são fornos elétricos compostos de um cadinho que é circundado por uma bobina de indução magnética. Estas ondas magnéticas produzidas, ao entrar com contato com a carga ou banho metálico promovem o aquecimento (Stasi, 1982). O consumo médio de energia elétrica para fundir 1 tonelada de ferro fundido é em torno de 550 KWh

(Edneral, 1979). Durante a fusão são feitas as correções necessárias para ajuste da composição química, visando-se, evidentemente a composição final após a adição da liga nodularizante e do inoculante. O acerto da composição química geralmente é necessário para o elemento silício. Esta adição pode ser feita utilizando FeSi75%, ou silício metálico, sendo o primeiro o de menor custo.

Segundo Olsen, Skaland e Hartung (2004) durante a fusão, o ferro fundido não deve ser aquecido a temperaturas superiores a 1550°C, já que este super aquecimento provoca a destruição dos sítios de grafita em solução, podendo eventualmente, resultar na diminuição do número de nódulos final.

2.3.1 Processo de Nodularização

O processo de nodularização consiste no processo de obtenção do ferro fundido com grafita na forma esferoidal, ou nodular (Karsay, 1985). Este processo de nodularização é conseguido graças ao efeito nodularizante de alguns elementos como magnésio, cálcio, cério e outros do grupo das terras raras. O elemento nodularizante mais utilizado é o magnésio e este é geralmente utilizado na forma de ligas com outros componentes, tipicamente ligas FeSiMg. Estas ligas apresentam a principal vantagem de terem um maior peso específico quando comparadas com o magnésio e a adição de outros elementos que têm a função de minimizar as reações violentas entre o magnésio e o ferro fundido base, assim como estes elementos atuam no sentido de minimizar a influência dos elementos deletérios na morfologia da grafita e controlar a composição da matriz (Skaland, 2003; Onslien et al, 1999; Onslien et al, 1999a).

Nas ligas FeSiMg, o teor de magnésio varia de 3 a 12% em massa, e as quantidades necessárias de ligas nodularizantes variam conforme o tipo de processo utilizado e o tipo de liga adicionada, sendo que estas quantidades variam de 0.9 a 2.5% (Olsen e Hartung, 2001).

A adição das quantidades adequadas dos compostos nodularizantes é de extrema importância, já que teores excessivos de magnésio e cério, por exemplo, podem resultar na formação de carbonetos e grafita do tipo *Spiky*. Já quando a quantidade de elementos nodularizantes for menor que o necessário, ocorrerá a formação de grafita degenerada. Os teores residuais desejados são de 0.04 a 0.08% para o magnésio, enquanto que para o cério estes teores não podem ultrapassar 0.002% (Ecob, 1998). A figura 10 apresenta algumas alterações na forma da grafita nodular.

Existem várias teorias para explicar o mecanismo de nucleação da grafita em ferros fundidos nodulares, como a teoria da bolha de gás (Karsay, 1985), teoria da grafita (Kayama, 1979) e finalmente a teoria dos sulfetos (Gadd, 1984) que foi melhor compreendida com as publicações de Skaland (1992). Este autor propõe que os átomos de magnésio adicionados através da liga FeSiMg formam sulfetos estáveis que resultam em pequenas inclusões finamente dispersas pelo banho. Estas inclusões servirão de base para receber uma camada de silicatos e finalmente servir de sítios para crescimento da grafita (Onslien et al, 1999b; Skaland, 2005).

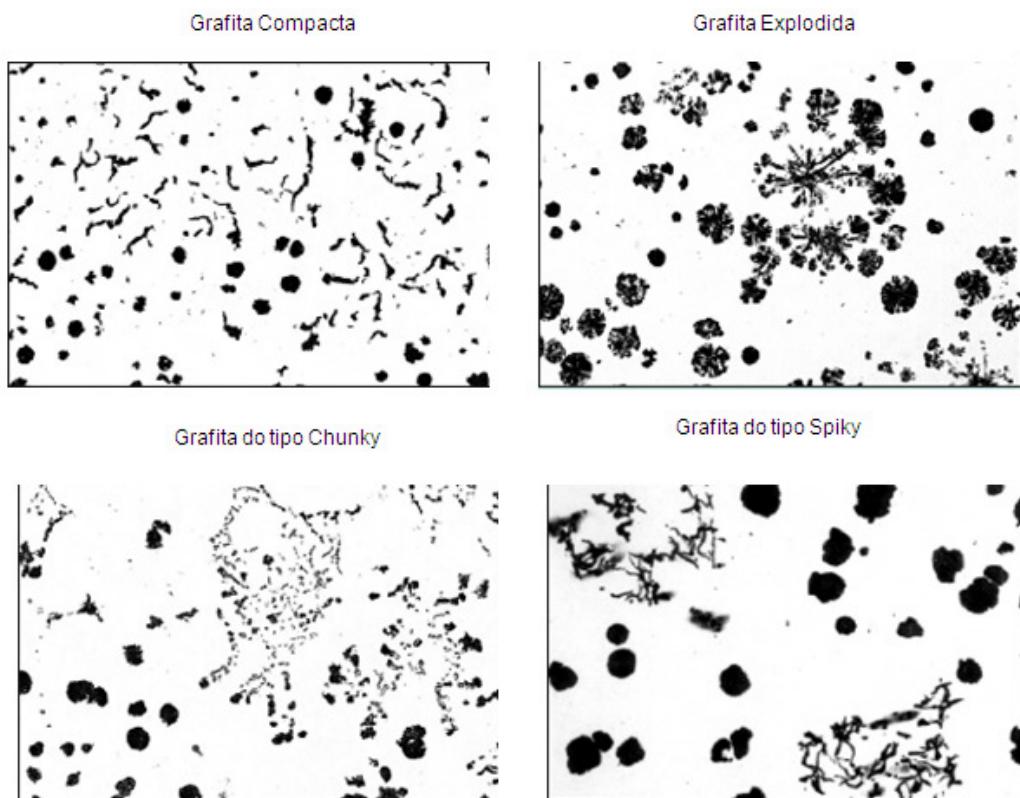


Figura 10 – Formas degeneradas da grafita no ferro fundido nodular (Elkem, 2004h)

A granulometria da liga nodularizante varia de acordo com o tamanho da panela, sendo o mais comum a liga 9 a 25mm para panelas de tratamento de 800 a 1000 kg. Para panela com capacidade entre 500 e 700 kg a liga mais utilizada é na granulometria 6 a 12 mm, nas panelas de tratamento menores pode ser utilizada a liga nodularizante até 6 mm (Elkem, 2004a; Elkem, 2004b; Elkem, 2004c). A composição química da liga nodularizante pode ser escolhida de acordo com o processo, sendo as ligas mais comuns as comercialmente conhecidas como liga 1 e liga 4. A composição química típica destas ligas é apresentada na tabela 4.

TABELA 4 – Composição típica das ligas nodularizantes 1 e 4 (Italmagnésio, 2005)

Liga	%Si	%Ca	%Al	%Mg	%TR
Liga 1	44-48	1.0-1.5	1.2 máx	8.0-10.0	1.0-1.2
Liga 4	44-48	1.0-1.5	1.2 máx	5.0-7.0	1.0-1.2

Além da composição da liga nodularizante, a microestrutura da liga de FeSiMg também apresenta-se como uma variável importante ao processo. Como pode ser observado na microestrutura apresentada na figura 11, as ligas FeSiMg apresentam diferentes fases e cada uma terá uma velocidade de dissolução e uma reatividade diferente no banho (Skaland, 1999; Skaland, 2002).

A fração Mg₂Si da microestrutura da liga nodularizante é reativa no metal líquido, porém esta reatividade é menor quando comparada à reatividade do magnésio metálico. A fração Ca-Si-Mg é bastante estável e menos reativa que a fase Mg₂Si. Aqui, pode-se perceber o efeito benéfico da presença de cálcio na liga nodularizante, já que quando este elemento estiver presente, aumentará a fração volumétrica desta fase e consequentemente poderá aumentar o rendimento do magnésio. A fração Fe-Si não apresenta reação violenta (Skaland, 1999; Skaland, 2002).

A concentração de aproximadamente 45% de silício nas ligas FeSiMg visa, justamente, a formação de silicatos dos elementos reativos apresentados, aumentando assim a solubilidade da liga nodularizante e diminuindo a violência das reações (Skaland, 1999; Skaland, 2002).

Para que se obtenha uma boa microestrutura no FeSiMg, a velocidade de resfriamento é de extrema importância, pois minimiza a segregação e garante uma microestrutura mais homogênea. Publicações da Globe® (2007) relatam a obtenção de um FeSiMg com estrutura bastante homogênea utilizando resfriamento dos lingotes em moldes refrigerados com água.

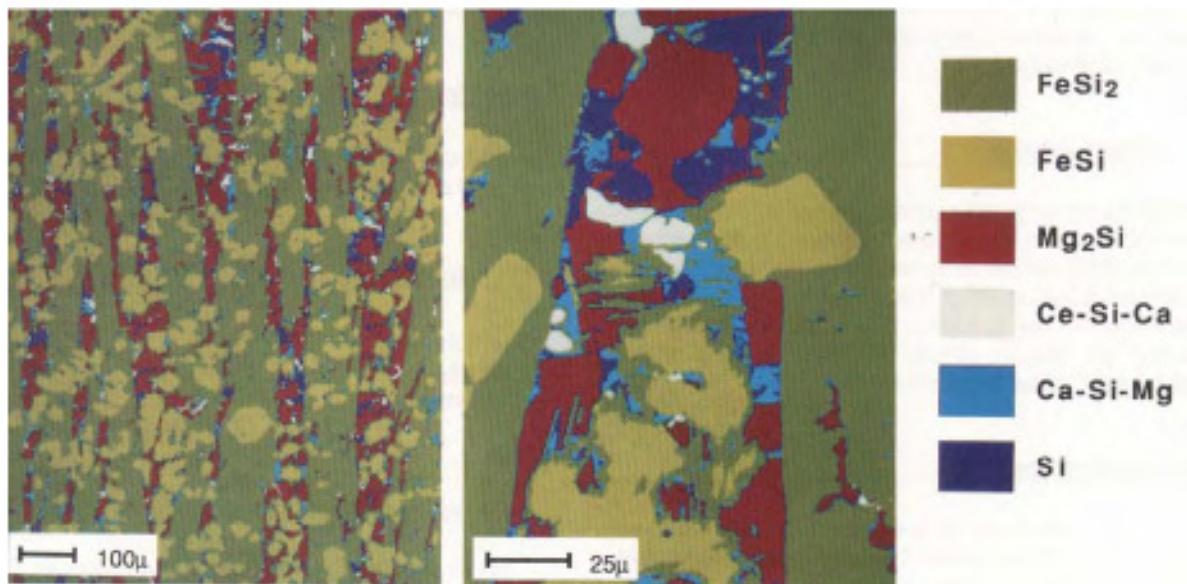


Figura 11 - Microestrutura do FeSiMg (Skaland, 2002)

Alguns processos de nodularização estão apresentados na tabela 5. Os principais processos serão discutidos nos tópicos seguintes.

TABELA 5 – Características dos principais processos nodularizantes

Parâmetro	Sanduíche	Tundich Cover	In Mould	Cored Wide
Tipo de Liga	NiMg	FeSiMg	FeSiMg	Mg ou Si-Mg
Concentração de (%)	Mg	4 - 15	3 - 10	3 - 10
Rendimento de (%)	Mg	45-90	35 - 70	70-80
Custo	Baixo	Baixo	Médio	Médio
Flexibilidade	Boa	Boa	Média	Média
Geração de Fumos	Média	Média - Alta	Baixa	Nenhum
Restrição de S no Metal Base (%)	0.04	0.03	0.03	0.01
Restrição de Peso do Metal	Sem restrição	Sem restrição	Sem restrição	< 500 Kg
Efeito Inoculante	Nenhum	Baixo - Médio	Médio - Alto	Alto
Violência da Reação	Baixa - Média	Média - Alta	Baixa - Média	Baixa

FONTE: Skaland, 2002

2.3.1.1 Processo de Nodularização Sanduíche

Neste processo a adição da liga contendo magnésio ocorre no fundo da panela, em um recipiente específico, como apresentado na figura 12. Este processo foi um dos primeiros a ser amplamente aplicado nas indústrias e, até os dias de hoje, é o mais comumente utilizado, principalmente nas pequenas e médias fundições.

No processo sanduíche a liga nodularizante contendo magnésio é adicionada na cavidade no fundo da panela de tratamento. Pode-se, então, ser ou não adicionado juntamente com a liga um composto inoculante (conforme será discutido no item 2.3.2) e fazer-se a cobertura com uma camada de chapinhas de aço. Além do efeito de proteção, as chapinhas de aço atuam diminuindo o impacto da reação exotérmica entre o magnésio e o ferro. Isto é extremamente favorável já que o rendimento do magnésio aumenta com a diminuição da temperatura. O rendimento do magnésio neste processo varia de 35 a 50%. As principais vantagens do processo sanduíche são: simplicidade, baixo custo, rapidez e flexibilidade (Skaland, 2002; Huerta e Popovisk, 2005; Onsoien et al, 1997).

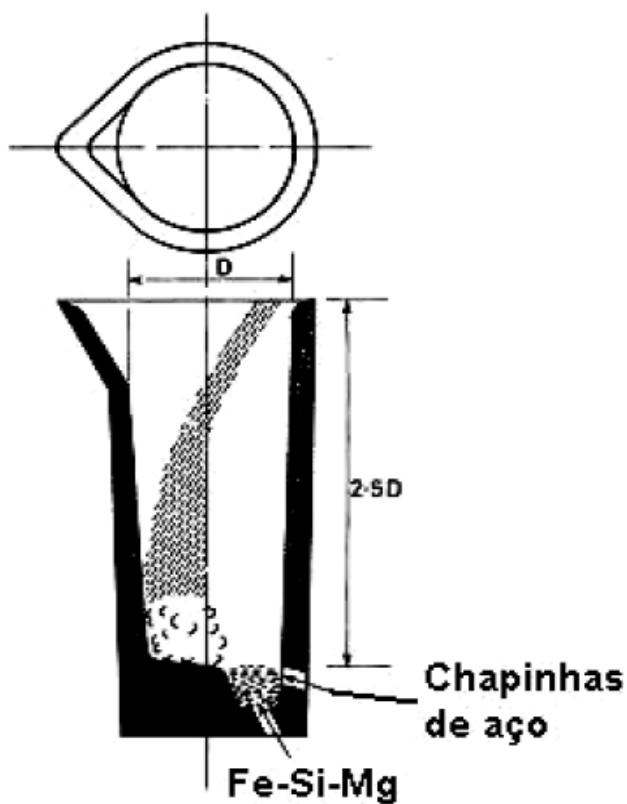


FIGURA 12 - Panela de tratamento para processo de nodularização Sanduíche
(Silva, 2005)

2.3.1.2 Processo de nodularização *Tundish Cover*.

No processo *Tundish Cover* a panela utilizada tem uma cavidade separada no fundo para a adição da liga nodularizante, e contém uma tampa que aumenta a pressão do sistema aumentando o rendimento do magnésio (Karsay, 1985). Um modelo de panela empregada no processo *Tundish Cover* está apresentado na figura 13.

Este processo foi desenvolvido na década de 70 e desde então muitas fundições adotaram-no devido ao ganho no rendimento do magnésio. Existem vários tipos de panelas para o processo *Tundish Cover* e suas capacidades podem variar de 100 a 10.000 Kg. Alguns tipos de panela não possibilitam a retirada de escória e isto é uma das desvantagens deste processo. Neste caso específico, onde a escória não pode ser retirada, o uso de uma liga nodularizante com baixos teores de cálcio e terras raras é recomendado (Skaland, 1999; Onslien et al, 1997; Elkem, 2004d).

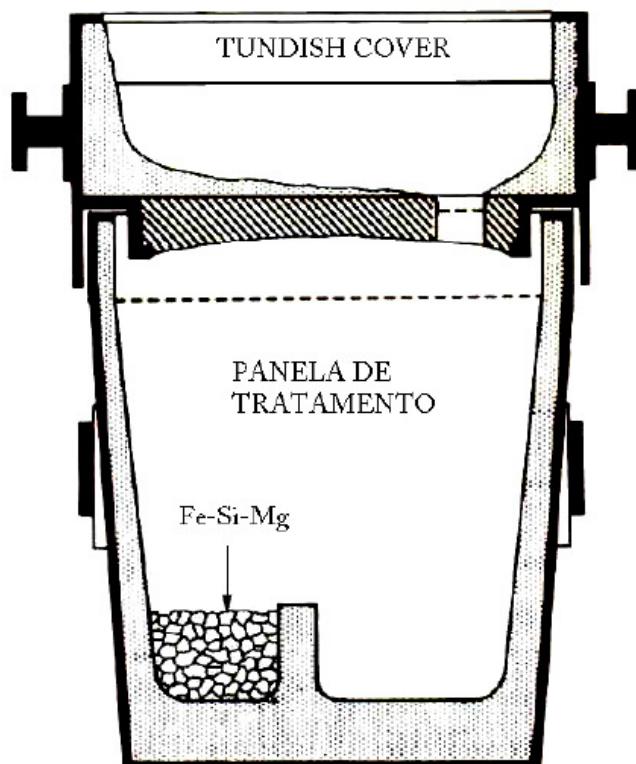


FIGURA 13 - Panela de tratamento do processo de nodularização *Tundish Cover*
(Silva, 2005)

No processo *Tundish Cover* o rendimento do magnésio pode ser próximo de 80% e esta é a principal vantagem do processo (Skaland, 1999; Onslien, 1997; Elkem, 2004d).

2.3.1.3 Processo de nodularização *In Mould*.

No processo de nodularização *In Mould* a liga nodularizante é injetada no metal diretamente no molde (Juretzko et al, 2009). A liga nodularizante é adicionada em uma câmara juntamente com o molde onde ocorrerá a nodularização. Neste processo podem ser obtidos rendimentos de até 80% e é essencial que os teores de enxofre sejam menores que 0.01% para minimizar a formação de escória. Um desenho esquemático deste processo está apresentado na figura 14.

Este processo foi desenvolvido no final do século 20 e sua utilização ainda é limitada devido ao elevado número de restrições do processo, principalmente no que refere-se à qualidade e granulometria da liga nodularizante adicionada. A liga típica utilizada neste processo é uma liga de 1 a 4 mm com baixos teores de óxidos, já que diferentemente dos dois processos anteriores, neste processo não é possível a retirada da escória gerada pelos teores de MgO e CaO presentes na liga nodularizante, o que pode resultar em inclusões não metálicas (Smalley, 1975).

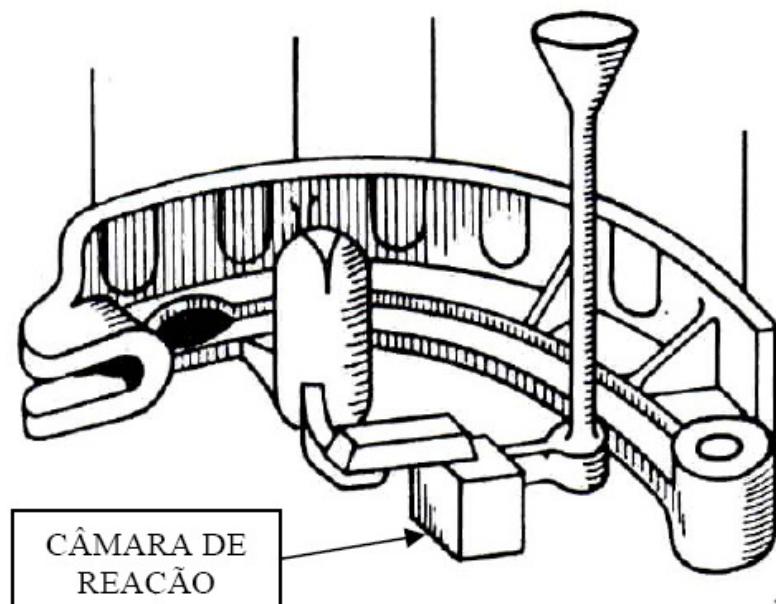


FIGURA 14 - Processo de nodularização *In Mould* (Silva, 2005)

2.3.2 Processo de Inoculação

O processo de inoculação consiste na adição de compostos que servirão diretamente como substrato para a formação de núcleos (inoculação exógena) ou reagirão com elementos presentes no banho para posteriormente servirem como substrato para

crescimento dos núcleos (inoculação endógena). O principal objetivo da inoculação é garantir a formação de grafita durante a reação eutética e aumentar o número de nódulos. Como efeitos da inoculação nos ferros fundidos nodulares temos: o aumento a usinabilidade, da resistência mecânica e ductilidade, a redução da dureza e a promoção de uma microestrutura mais homogênea. A inoculação reduz também a tendência para formação de rechupes durante a solidificação (Skjegstad e Skaland, 1996; Skaland, 2001a; Skaland, 1999; Skjegstad e Skaland, 1996a; Chaves Filho, 1981; Santos, 1989).

Comparando-se um ferro fundido inoculado com outro não inoculado, diferenças na micro-estrutura são facilmente notadas, as quais afetam fortemente as propriedades mecânicas finais dos fundidos (Straffelini, 2003).

Os inoculantes mais comuns são baseados em ligas de ferro silício 75% contendo pequenas e definidas quantidades dos elementos químicos cálcio, bário, estrôncio, zircônio, terras raras e alumínio. Hoje é possível encontrar-se inoculantes com composições químicas variadas, porém a grande maioria é baseada no FeSi75%. Alguns inoculantes podem ser utilizados para inoculação em ferros fundidos cinzentos e nodulares. Isto ocorre devido ao fato dos elementos químicos cálcio, bário, estrôncio e zircônio serem fortes formadores de óxidos, sulfetos e silicatos em ambos os ferros fundidos (Elkem, 2004e; Elkem, 2004f; Elkem, 2004g).

A efetividade dos elementos da família II-A da tabela periódica está correlacionada com a estabilidade dos óxidos e sulfetos formados e a baixa divergência do reticulado cristalino destes compostos, que servirão como substrato para precipitação da grafita (Skaland, 1992).

Os mecanismos de inoculação são diferentes para os ferros fundidos cinzentos e nodulares.

Nos ferros fundidos cinzentos, os elementos ativos no inoculante, cálcio, bário, estrôncio e alumínio, primariamente formam óxidos estáveis, que então agirão como núcleos para a precipitação de compostos do tipo $Mn(X)S$, onde o “X” é o óxido do elemento inoculante. Esta partícula de sulfeto servirá agora como núcleo para o crescimento da grafita durante a solidificação (Onslien et al, 1999; Onslien et al 1999a; Skaland, 2001).

No ferro fundido nodular, o processo de inoculação é realizado com o intuito de aumentar o número de nódulos de nucleação da grafita, objetivando uma maior precipitação do carbono presente no banho líquido na forma de grafita e consequentemente uma menor

formação de carbonetos de ferro. Na produção de fundidos com qualidade, o processo de inoculação é de vital importância (Skjegstad e Skaland, 1996).

No ferro fundido nodular, durante o processo de nodularização, forma-se grande quantidade de núcleos para a precipitação da grafita. Estes núcleos são basicamente sulfetos de magnésio, cálcio ou cério. Estes núcleos são então recobertos por uma fina camada de silicato de magnésio. Estas partículas não servirão ainda de sítio de crescimento para a grafita devido ao fato da estrutura cristalina das mesmas não ser igual à da grafita. No entanto, depois da inoculação, a superfície destas partículas mudará devido à formação de camadas de outros complexos do silicato de magnésio com os óxidos dos elementos inoculantes adicionados, que têm a forma apresentada na figura 15 (Onslien et al, 1999; Onslien et al 1999a; Skaland, 2001).

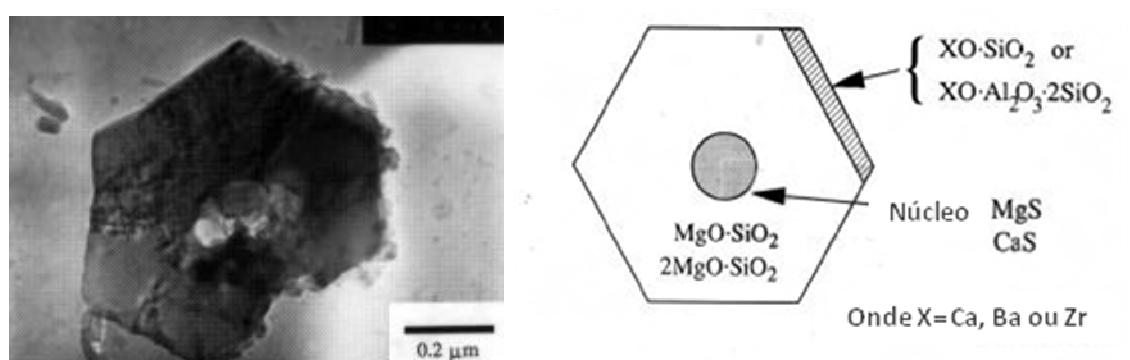


FIGURA 15 - Forma do núcleo de crescimento da grafita (Skaland, 2001)

Os silicatos formados têm a mesma estrutura cristalina hexagonal da grafita servindo, portanto, como sítios efetivos de nucleação para o crescimento dos nódulos de grafite durante a solidificação.

A perda gradual do efeito de inoculação durante o trabalho com o metal ainda líquido é conhecida como *Fading*. Este processo pode resultar na formação de carbonetos e estruturas pobres em grafita, principalmente se transcorrer um significativo tempo entre a inoculação e vazamento dos moldes. O tempo de *Fading* para os principais inoculantes varia de 5 a 12 minutos, dependendo das variáveis de processo (Huerta, 2005).

A razão desta perda de eficiência é o aumento do tamanho dos núcleos. Este *Fading* é mais rápido justamente depois da inoculação, quando a distância entre as micro-partículas diminui. Observa-se maiores perdas de qualidade do fundido devido ao *Fading*, quando os níveis de magnésio residuais são baixos (Huerta e Popovski, 2005).

A velocidade do *Fading* está diretamente relacionada com a velocidade de difusão dos elementos reativos através do metal líquido (Onslien et al, 1999; Onslien et al 1999a; Skaland, 2001).

O tipo e as quantidades de inoculantes necessárias para um efetivo processo de inoculação dependem de onde e como o inoculante é utilizado. Muitas fundições utilizam somente uma inoculação, que é realizada juntamente com o processo de nodularização. Porém, tem se tornado prática comum, devido aos bons resultados, a pós-inoculação. A pós-inoculação é feita já na panela de transferência ou diretamente no jato do metal durante o vazamento da peça. As quantidades de inoculante necessárias na pós-inoculação podem ser até 10 vezes menores e com melhores resultados de inoculação (Onslien et al, 1997; Popovski, 2004; Skaland, 2001).

A granulometria do inoculante também está diretamente correlacionada com o tipo de inoculação. Quando a inoculação é realizada na panela de tratamento, é comum o uso do inoculante com granulometria 2 a 6 mm. Já quando a inoculação é realizada na panela de transferência, a granulometria pode variar conforme o tamanho da panela, porém a granulometria mais comum é 0.5 a 2 mm. Finalmente quando a inoculação é feita diretamente no jato do metal durante o vazamento da peça, a granulometria mais usual é 0.2 a 0.5 mm (Chaves Filho, 1981; Elkem, 2004g; Italmagnésio, 2005).

Dentre os vários inoculantes disponíveis no mercado, os inoculantes à base de silício são os mais utilizados. Além da diminuição da tendência de solidificação segundo o sistema meta-estável, o silício promove o aumento da relação resistência/dureza, ou seja, atua diminuindo a dureza e aumentando a resistência (Chaves Filho, 1981).

Como já mencionado, a inoculação promove uma maior homogeneidade estrutural, aumentando o número de núcleos e a área total de superfície dos grãos, permitindo assim uma melhor distribuição de impurezas segregadas nestes contornos (Ecob, 1998).

Apesar de todos os benefícios creditados à inoculação, quando esta é realizada em excesso pode provocar porosidades. Além deste aspecto, a inoculação excessiva tende a aumentar a solubilidade dos gases no banho metálico, como por exemplo o hidrogênio, quanto utilizado um FeSi com altos teores de alumínio (Chaves Filho, 1981).

A eficiência de um inoculante está correlacionada a vários fatores, sendo alguns deles ligados diretamente ao inoculante e outros relacionados ao processo. As tabelas 6, 7 e 8 apresentam fatores de processo segundo a literatura e as características dos principais inoculantes disponíveis no mercado.

TABELA 6 – Variáveis dos inoculantes que influenciam a inoculação

Fatores	Influência e Parâmetros
1.0 Composição Química	<p>Si, Ca, Ba e Zr: apresentam ação grafitizante.</p> <p>Cr, W, V promovem a formação de carbonetos.</p> <p>Mn, Ni ,Sb e Cu apresentam ação perlitzante.</p> <p>Outros elementos acima de certa quantidade exercem efeito deletério, como:</p> <p>Ti > 0.15% favorece a formação de “pin holes” quando em conjunto com o Al.</p> <p>Sn > 0,15% forte formador de perlita</p> <p>B > 0.01% promove a formação de carbonetos e reduz as propriedades mecânicas.</p>
2.0 Granulometria	<p>A granulometria do inoculante irá variar com o local a ser realizado a inoculação, sendo o usual:</p> <p>Inoculação na panela de vazamento: 2 x 6 mm</p> <p>Inoculação na panela de tratamento: 0.5 x 2 mm</p> <p>Inoculação no jato do metal na moldagem: 0.2 x 0.5 mm</p>
3.0 Quantidade	<p>Inoculantes convencionais a base de FeSi o usual é de 0.1 a 0.5%, variando com a composição química.</p> <p>Inoculantes especiais contendo Sr e Ce são adicionados em menores concentrações, variando de 0.1 a 0.25%</p>
4.0 Oxidação	<p>Inoculantes contendo elementos facilmente oxidáveis como Ca, Sr e Mg devem ser armazenados sob cuidados especiais já que a oxidação destes elementos nos inoculantes prejudica a eficiência de inoculação e a reprodutibilidade.</p>

FONTE: Chaves Filho, 1981; Loper, 1977

TABELA 7 – Variáveis do processo que influenciam a inoculação

Fatores	Influência e Parâmetros
Composição Química do FoFo base	Elementos residuais descritos no item 1.0 da tabela 6 exercem o mesmo efeito quanto presentes no ferro fundido base. O teor de S também influencia na inoculação, sendo indicada a faixa de 0.06 a 0.12% para os ferros fundidos cinzentos e 0.006 a 0.020% para os FoFos nodulares.
Equipamento de Fusão	A eficiência da inoculação com relação ao equipamento de fusão é crescente nesta ordem: Forno Cubilô, forno a arco e forno a cadinho, muito provavelmente devido às temperaturas de trabalho.
Histórico térmico do Banho e Temperatura de Inoculação	A temperatura de trabalho influencia na quantidade de sítios de grafita, e não deve ultrapassar 1550°C. A faixa de inoculação é 1420 a 1470°C para ferro fundido cinzento e 1400 a 1450°C para ferro fundido nodular.
Tempo de Fading	O tempo de <i>fading</i> varia com o tipo de inoculante utilizado. Inoculantes contendo Ba podem apresentar <i>Fading</i> mais longo, em torno de 7 minutos, porém na maioria dos casos o tempo entre a inoculação e o vazamento não deve ser superior a 5 minutos.
Velocidade de Resfriamento	Quanto maior a velocidade de resfriamento maior a eficiência do inoculante utilizado.

FONTE: Chaves Filho, 1981

TABELA 8 – Tipos de Inoculantes e suas características

Tipo de Inoculante	Efeitos
FeSi	O FeSi contendo aproximadamente 75% de Si e teores residuais de Ca e Al em torno de 1% apresenta elevada eficiência de inoculação, já o FeSi puro apresenta baixa eficiência como inoculante.
Grafita	O uso de grafita como inoculante está relacionada com sua forma e pureza. O carbono graffítico altamente cristalino é bastante eficiente quando adicionado na panela de vazamento, já o carbono grafítico fracamente cristalino não apresenta eficiência.
CaSi	O CaSi é fortemente grafitizante devido ao elevado teor de Ca, porém, devido a este mesmo motivo e devido a sua baixa densidade há uma elevada formação de escória. A concentração ideal de Ca que apresenta os melhores resultados é 14%. Uma outra vantagem do CaSi é que sua eficiência parece não estar correlacionada como o teor de S, sendo portanto indicado para banhos com baixos teores deste elemento.
CaSiTi	O Ti em teores de até 0.10% apresenta ação grafitizante. O uso do CaSiTi apresenta boa eficiência de inoculação e é um bom desgaseificador , sendo indicado para banhos com altos teores de O ₂ e N ₂ .
FeSiZr	O Zr tem ação grafitizante e atua no sentido de refinar a estrutura bruta de fundição. Outra vantagem do FeSiZr é que, assim como o Ti, o Zr tem alta afinidade com o nitrogênio e pode evitar a formação de porosidades.
FeSiCaBa	O Ba é um poderoso grafitizante e tem seu efeito similar ao Ca, sendo mais efetivo em altas temperaturas (1480 – 1530°C) que o Ca (1370 – 1480°C). O Ba também aumenta a resistência ao <i>Fading</i> .
FeSi com Mn, Ba, Zr, Al e Ca	Este inoculante apresenta elevada eficiência no sentido de diminuir a profundidade do coquilhamento e melhorar as propriedades mecânicas. O Mn tem a função de melhorar a solubilidade do inoculante e o Ba aumenta a resistência ao Fading.
FeSiSr	O Sr apresenta elevada ação grafitizante e é considerado um inoculante bastante eficiente. Sua utilização esta correlacionada com o teor de S do banho que não deve ser menor que 0.04%.

FONTE: Chaves Filho, 1981

2.3.3 Variáveis de processo que afetam a produção do ferro fundido nodular

Além dos processos de nodularização e inoculação discutidos nos tópicos anteriores, outras variáveis referentes ao processo de produção do ferro fundido nodular também precisam ser destacadas.

2.3.3.1 Matérias Primas

A escolha da matéria prima é parte importante do processo de produção do ferro fundido nodular.

As matérias primas empregadas devem apresentar os menores teores possíveis de elementos promovedores da formação de carbonetos, como: manganês, cromo, cobre, vanádio, molibdênio entre outros, assim como de elementos que provocam a degenerescência da grafita nodular, como: chumbo, bismuto, titânio, telúrio e antimônio.

A escolha pela relação sucata de aço / ferro gusa pode se definida pelo custo de cada uma, porém, deve-se atentar a composição da matéria prima em cada caso. As correções da composição química que se fizerem necessárias podem ser efetuadas utilizando ferro ligas.

2.3.3.2 Composição Química do ferro base

A composição do metal líquido deve ser definida observando as propriedades que se espera obter no fundido final. Para o ferro fundido nodular, algumas observações são necessárias, conforme apresentado abaixo:

O teor de enxofre no metal líquido não pode exceder 0.02%, sendo tão melhor quanto menor (Karsay, 1985). Esta proposição foi questionada por Skaland (2002) que afirma que o teor de enxofre não pode ser menor que 0.01% devido a sua participação nos processos de nodularização e inoculação.

O teor de fósforo deve ser tão baixo quanto possível e não deve exceder 0.06%.

A definição do teor de carbono equivalente pode variar conforme a espessura da peça a ser fundida e uma faixa de trabalho média é de 4.45 a 4.55%. Teores altos de carbono equivalente podem resultar na flotação da grafita. (Santos, 1989; Karsay, 1985).

Nos processos de nodularização e inoculação, como já discutido 2.3.1 e 2.3.2, devem ser observados o efeito de cada um dos elementos contidos em cada material.

Tabela 09 Concentrações típicas de alguns elementos no ferro fundido nodular

Elemento	Faixa de Trabalho
Carbono	3.4 a 3.7%
Silício	2.1 a 2.8%
Magnésio	0.03 a 0.06%
Manganês	0.1 a 0.6%
Fósforo	0.06% máx
Enxofre	0.01 a 0.02%
Oxigênio	0.005% máx.

Fonte: Karsay (1985)

Tabela 10 Concentrações máximas de alguns elementos no ferro fundido nodular

Elemento	Máximo tolerável
Alumínio	0.010%
Antimônio	0.002%
Arsênio	0.020%
Bismuto	0.0020%
Cromo	0.100%
Cobre	2.0%
Chumbo	0.002%
Níquel	0.2 a 0.8%
Molibdênio	0.1 a 0.3%
Selênio	0.030%
Telúrio	0.020%
Titânio	0.100%
Zinco	0.100%
Zircônio	0.100%
Estanho	0.5%

Fonte: Karsay (1985)

As tabelas 9 e 10 apresentam os efeitos principais elementos de liga e deletérios (Karsay, 1985; Santos, 2009; Silva, 2005).

A ação dos elementos deletérios pode ser neutralizada pela adição de terras raras ao banho metálico.

O efeito de alguns elementos é apresentado a seguir:

- **Silício**

O silício diminui a concentração de carbono do eutético, conforme já apresentado na equação de cálculo do carbono equivalente. Teores crescente de silício aumentam a temperatura do eutético estável e diminuem a do eutético meta estável, promovendo a solidificação da austenita + grafita, sendo portanto um elemento grafitizante. Na transformação de fase do estado sólido, este elemento amplia a faixa de co-existência entre austenita, ferrita e grafita e aumenta o intervalo entre as temperaturas dos eutetóides estável e meta estável e ainda diminui a solubilidade do carbono na austenita, sendo portanto um elemento ferritizante (Santos, 2009).

A elevação da porcentagem de silício em ferros fundidos nodulares ferríticos, mantendo-se as concentrações dos demais elementos, para uma dada velocidade de resfriamento, resulta em aumento da dureza, do limite de resistência a tração e do limite de escoamento e na diminuição do alongamento (Santos, 2009).

- **Manganês**

O manganês em concentrações crescentes desloca a concentração do carbono equivalente para valores mais elevados e diminui o intervalo entre as temperaturas do eutético estável e meta estável. Como na reação eutética dos ferros fundidos nodulares o manganês é rejeitado para o líquido, ele aumenta sua concentração e pode resultar em condições favoráveis para a formação de carbonetos eutéticos. Nas transformações de fase do estado sólido, o manganês diminui as temperaturas dos eutetóides estável e meta estável, estabiliza a austenita e diminui o coeficiente de difusão do carbono, agindo portanto como perlitzante. Aumentando-se a quantidade de manganês obtém-se quantidades crescentes de perlita na microestrutura (Santos, 2009).

- **Fósforo**

O fósforo é considerado como contaminante no ferro fundido nodular. Durante a reação eutética, este elemento é fortemente rejeitado para o líquido durante o crescimento das células eutéticas. A segregação do fósforo é mais critica em peças espessas. Para concentrações elevadas de fósforo, após ter se completada a reação eutética com formação de austenita e grafita nos ferros fundidos nodulares, resta ainda uma fase líquida em que a concentração deste elemento é ainda maior, podendo ocorrer a formação do eutético ternário Fe-C-P (Steadita), que se verifica a 955°C. Na transformação de fase do estado sólido, o fósforo causa a elevação das temperaturas do eutetóide estável e meta estável e promove a formação de perlita. A influência deste elemento nas propriedades mecânicas é a elevação da dureza, da resistência a tração, do limite de escoamento e diminuição do alongamento (Santos, 2009).

- **Oxigênio**

A concentração de oxigênio no metal líquido dependerá das matérias primas empregadas, da composição química base, do equipamento de fusão, do tratamento de superaquecimento empregado e das características dos refratários empregados. Para a produção de ferros fundidos nodulares, a concentração de oxigênio deve ser a menor possível, já que os elementos nodularizantes e inoculantes têm alta afinidade com o oxigênio o que poderia prejudicar a eficiência de tais processos. É importante ressaltar a nucleação da grafita se processa pela reação do silício e magnésio com o oxigênio, sendo portanto necessário que exista no banho líquido um teor não menor que 0.002% (Santos, 2009; Skaland, 2002).

- **Enxofre**

O teor de enxofre nos ferros fundidos nodulares não deve exceder 0.02%, porém concentrações menores que 0.01% não são indicadas devido a participação deste elemento na nucleação da grafite. Os elementos nodularizantes e inoculante adicionados têm grande afinidade com o enxofre, e altos teores deste elemento poderia diminuir a eficiência destes processos, assim como promover formação de escória e drosses nas peças. Quando altos teores de enxofre estiverem presentes no banho líquido, um processo de dessulfuração pode ser realizado utilizando carbeto ou óxido de cálcio, este último geralmente utilizado em mistura com 5% de fluorita (Santos, 2009; Skaland, 2002).

2.3.3.3 Histórico térmico e grau de nucleação do banho

O metal líquido não deve ser aquecido a temperaturas maiores que 1550°C, já que este super aquecimento provoca a destruição dos sítios de grafita em solução, podendo eventualmente, resultar na diminuição do número de nódulos final. A temperatura de vazamento para o processo de nodularização deve estar entre 1480 a 1510°C (Skaland e Hartung, 2004 ; Santos, 1989).

Temperaturas de vazamento abaixo de 1370°C podem resultar na formação de carbonetos, assim como as temperaturas elevadas também podem diminuir a eficiência dos inoculantes e também resultar na formação de carbonetos eutéticos (Santos, 1989).

Segundo Chaves Filho (1981) o tempo de retenção do banho líquido também influencia significativamente no potencial de nucleação. Quanto maior o tempo de retenção, em qualquer temperatura, maior será a perda do potencial de nucleação. Esta perda é aumentada quanto maior for a temperatura do banho líquido.

O grau de nucleação está fortemente correlacionado com o processo inoculação, conforme discutido no item 2.3.2, já que, quando maior a eficiência do processo, maior a quantidade de núcleos formados.

Um maior grau de nucleação, e consequentemente, um maior número de nódulos influenciará na microestrutura da matriz favorecendo a formação de uma matriz ferrítica. Isto porque, conforme já discutido no item 2.2, um maior número de nódulos facilitara a difusão do carbono da austenita até os nódulos de grafita, já que uma menor distância entre estes nódulos será observada.

2.3.3.4 Velocidade de resfriamento na solidificação

Segundo Santos (1989) altas velocidades de resfriamento na solidificação favorecem a estrutura da grafita, já que isto resultaria em um maior número de nódulos durante a reação eutética. Este maior número de nódulos formados irá influenciar significativamente no percentual de ferrita da matriz, assim como o tamanho e a forma destes nódulos irão também influenciar nas propriedades mecânicas do fundido, como já discutido anteriormente.

Durante a solidificação, deve-se atentar para que o super resfriamento não ultrapasse a temperatura do eutético meta estável, o que resultaria na formação de carbonetos eutéticos.

2.3.3.5 Velocidade de resfriamento no estado sólido

A velocidade de resfriamento do metal em estado sólido irá influenciar no percentual de ferrita da microestrutura e consequentemente nas propriedades mecânicas do fundido obtido. Uma maior velocidade de resfriamento no estado sólido irá resultar em um menor tempo de permanência entre as temperaturas eutetóide estável e meta estável, e consequentemente um menor percentual de ferrita será obtido, conforme já discutido anteriormente. A velocidade de resfriamento no estado sólido também influencia na difusão do carbono da austenita para os nódulos de grafita, podendo ser observado que, quanto maior a velocidade de resfriamento do molde, menor será a taxa de difusão de carbono e consequentemente menores serão os teores de ferrita na matriz. Esta velocidade de resfriamento do metal sólido e o tempo de desmoldagem podem ser utilizados como variáveis para controlar a matriz metálica obtida (Santos, 1989)

3 METODOLOGIA

3.1 Seleção das ligas nodularizantes

Para realização dos experimentos, escolheu-se uma liga nodularizante amplamente utilizada no mercado nacional, conhecida pelos fundidores como liga 4 e neste trabalho denominada Mg5. Além desta liga nodularizante, escolheu-se uma liga especial, com composição química contendo altos teores de cálcio e cério, além de um maior teor de magnésio que a liga Mg5. Neste trabalho, esta liga especial será denominada Mg9. A escolha desta liga especial está pautada na expectativa de redução do custo fabril, já que, devido a sua composição química especial espera-se que se possa utilizar-lá em menores quantidades, quando comparada com a liga Mg5.

A composição química e os custos normatizados para um mil reais para ambas as ligas estão apresentadas na tabela 11.

TABELA 11 – Composição química e granulometria das ligas utilizadas.

Liga	Granulometria	Composição Química						Custo Normatizado a R\$ 1.000,00
		%Si	%Ca	%Al	%Mg	%TR	%Ce	
Mg5	6.35 x 12.7 mm	45.0	1.2	0.6	6.0	1.1	-	885,00
Mg9	6.35 x 12.7 mm	45.0	3.3	0.6	8.0	-	3.0	1000,00

3.2 Seleção dos Inoculantes

Para realização dos experimentos, escolheram-se três inoculantes, sendo o primeiro um ferro silício com teores residuais de cálcio e alumínio. Este inoculante é o que apresenta o menor custo no mercado nacional e é de mais fácil aquisição no mercado de ferro ligas. O segundo inoculante utilizado nos experimentos é um ferro silício contendo cálcio, bário e alumínio, em teores próximos a um por cento. Este inoculante apresenta grande aceitação no mercado de fundidores de ferro fundido nodular e segundo Chaves Filho (1981), Elkem (2004c) e Italmagnésio (2005) apresenta elevada eficiência de inoculação. O terceiro inoculante utilizado no teste é um novo inoculante, ainda não comercializado no mercado nacional e pretende-se

com este trabalho avaliar a sua eficiência de inoculação quando comparada com os demais inoculantes testados.

A composição química e o custo normatizado para um mil reais para os três inoculantes estão apresentados na tabela 12.

TABELA 12 – Composição química e granulometria dos inoculantes utilizados.

Inoculante	Granulometria	Composição Química					Custo Normatizado
		% Si	%Ca	%Al	%Ba	%Mg	
FeSi 75%	2.38 x 6.35 mm	75.0	0.5	0.3	-	-	750,00
FeSiCaBa	2.38 x 6.35 mm	75.0	1.1	1.0	1.2	-	952,00
FeSi c/Mg	2.38 x 6.35 mm	75.0	1.1	1.0	-	1.2	1000,00

3.3 Quantidades de nodularizantes e inoculantes

As definições das quantidades de ligas nodularizantes e inoculantes foram realizadas de acordo com as indicações do fabricante (Italmagnésio, 2005) para produção de ferro fundido nodular.

Visando maximizar o processo de inoculação, a correção do teor de silício do ferro base, que normalmente é realizada com adição de ferro silício em pedras, somente será realizada no momento da nodularização, utilizando o próprio composto inoculante. Desta maneira, pode-se aumentar a eficiência do processo de inoculação sem que haja um aumento significativo no custo final do fundido. Quando utilizada a liga Mg9, uma correção de 0,15% de FeSi 75% será realizada no forno de indução para ajuste do teor de silício que ainda se fizer necessário, já que esta liga nodularizante é adicionada em menores percentuais que a liga Mg5. As quantidades de ligas nodularizantes e inoculantes estão apresentadas na tabela 13.

3.4 Tempos de desmoldagem

O tempo de desmoldagem é uma variável importante na formação da matriz metálica dos ferros fundidos nodulares. Tempos de desmoldagem menores tendem a aumentar a formação de matrizes perlíticas, enquanto tempos de desmoldagem maiores facilitam a formação de matrizes ferríticas. Na indústria em que se realizaram os experimentos esta variável poderia ser controlada pelo uso de uma linha principal,

com desmoldagem após 60 minutos do vazamento ou em duas linhas alternativas, sendo uma com tempo de desmoldagem de 40 minutos e outra de 80 minutos após o vazamento

TABELA 13 – Percentuais de ligas e Inoculantes a serem utilizados.

Tratamento	Liga Nodularizante	Inoculação	Pós Inoculação
1	1.3 % Mg5	0.4% FeSi 75%	0.6% FeSi 75%
2	1.3 % Mg5	0.4% FeSiCaBa	0.6% FeSiCaBa
3	1.3 % Mg5	0.4% FeSi c/Mg	0.6% FeSi c/Mg
4	0.9% Mg9	0.4% FeSi 75%	0.6% FeSi 75%
5	0.9% Mg9	0.4% FeSiCaBa	0.6% FeSiCaBa
6	0.9% Mg9	0.4% FeSi c/Mg	0.6% FeSi c/Mg

3.5 Processo de fabricação

Visando minimizar as variáveis de processo como matéria prima, composição química do ferro base, temperatura de vazamento, processos de nodularização, inoculação e operador, o experimento foi realizado a partir de uma mesma fusão em um forno de seis toneladas de ferro fundido, conforme apresentado esquematicamente na figura 16.

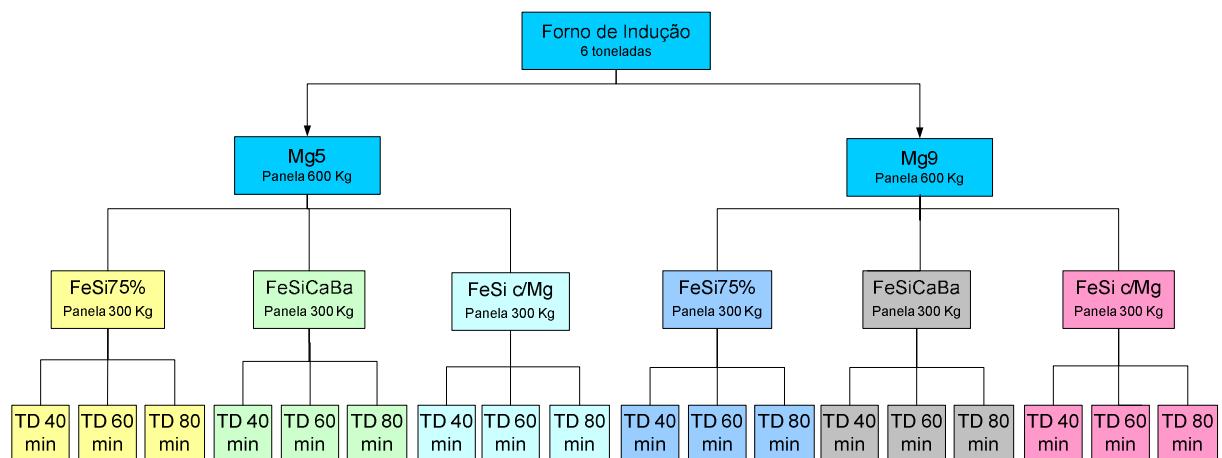


FIGURA 16 Representação esquemática dos experimentos.

A fusão foi realizada em um forno de indução com potência de 1000 KWA da marca ASEA com capacidade para 6 toneladas de ferro fundido líquido, utilizando-se sucata de aço carbono e ferro gusa como matéria prima da carga. A moldagem foi feita em areia verde e os corpos de prova foram identificados e separados conforme

cada experimento. Como corpo de prova para o estudo selecionou-se diretamente a peça a ser produzida, como descrito abaixo.

O processo de nodularização foi realizado utilizando panela do tipo sanduíche e foi realizada a inoculação e a pós-inoculação em panelas de 600 Kg e 300 Kg, respectivamente.

Cada panela de 300 kg, que representava um teste específico foi vazada em 12 a 13 moldes, que foram desmoldados nos tempos apresentados de 40, 60 e 80 minutos.

3.6 Análises químicas e ensaios mecânicos

As análises químicas foram realizadas em espectrômetro de emissão óptica, marca Spectro, através da queima de pastilhas coquinhadas. As análises específicas de carbono e enxofre serão realizadas através de pinos coquinhados pelo processo de combustão direta por infravermelho, aparelho marca QUIMITRON. As análises de bário, cério e lantânio foram realizadas em um espectrômetro de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado, marca Spectro, modelo Modula.

Foram realizados ensaios mecânicos de tração em todos os corpos de prova em máquina universal de ensaios marca EMIC, modelo DL1000, capacidade de 100KN. Os ensaios de tração foram realizados com carregamento constante de 10MPa/s, conforme norma ABNT 6892:2002.

Foi determinada a dureza Brinell dos corpos de prova utilizando-se durômetro portátil, marca Microtest Brinella, penetrador de esfera com 10mm de diâmetro e carga de 3000kgf conforme norma ABNT 6506-1:2010.

A contagem de nódulos e análise de microestrutura foi realizada baseada em fotomicrografia do quadro DUCTILE IRON MICROSTRUCTURES RATING CHART (AFS) e Guia Micrográfico dos Ferros Fundidos – SENAI/MG – CETEF.

3.7 Propriedades mecânicas do fundido a ser produzido.

A peça fundida a ser produzida é uma manga de eixo que deve atender as especificações da montadora, conforme norma específica. Na tabela 14 são apresentadas as propriedades exigidas e na figura 17 está apresenta a forma da peça sem dimensão e a indicação de onde foram retirados os corpos de prova.

TABELA 14 – Propriedades do ferro fundido nodular a ser produzido.

Propriedade	Unidade	Especificação
Resistência à Tração	MPa	> 400
Alongamento	%	> 15
Dureza Brinell	HB	> 140
Ferrita	%	> 80

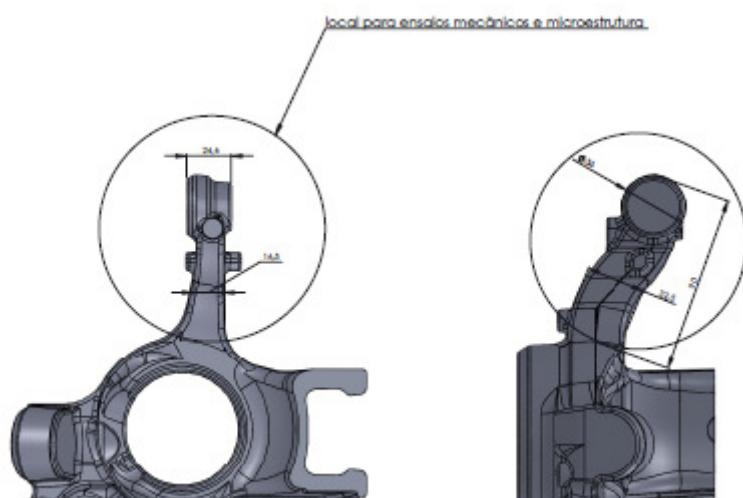


Figura 17 – Imagem da peça e indicação de onde foram retirados os corpos de prova.

3.8 Análises Estatísticas

Aos resultados obtidos aplicou-se a técnica de análise estatística multivariada que é uma ferramenta estatística que permite a análise de uma matriz de dados levando em consideração todos os parâmetros ou variáveis, simultaneamente. A análise multivariada é uma técnica ampla, compostas por várias outras ferramentas, dentre as quais serão utilizadas as técnicas de análise exploratória, as quais são as mais úteis para o problema apresentado.

A análise por componente principal (PCA) é uma ferramenta que se baseia nas informações oferecidas pelas componentes mais importantes de uma matriz de dados. As componentes foram organizadas segundo os pesos (scores) de suas componentes principais. O Score de cada variável é obtido projetando-se cada uma das variáveis em dois eixos ortogonais (componentes principais). Segundo Paradkar (2003) e Cardoso (2004) esta técnica pode ser utilizada eficientemente para análise de processos com várias variáveis.

Foi utilizado o software S-plus® em dados tabulados em uma matriz $i \times j$. Foi utilizada uma matriz de correlação e foram calculados os *Loadings* e *Scores* para cada uma das componentes principais.

4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 – Composição Química

As análises químicas do ferro base e dos corpos de prova para cada experimento realizado estão apresentadas nas tabelas 15 e 16, respectivamente.

TABELA 15 – Análise química do ferro base

Identificação	Análises Químicas							
	%C	%Si	%Mn	%S	%P	%Cr	%Cu	%Mg
Metal Base Inicial	3,80	1,61	0,20	0,015	0,043	0,02	0,09	0,000

Tabela 16 – Análises químicas dos corpos de prova para cada experimento

Como pode ser observado na tabela 15, a composição química do ferro base foi obtida dentro do planejamento experimental e em concordância com a literatura no que se refere aos baixos teores de manganês, fósforo, cobre e cromo necessários para obtenção de uma matriz ferrítica.

O carbono equivalente obtido foi de 4,35%, porém, é importante observar que neste momento ainda não foi realizada a correção do teor de silício do ferro base, que, conforme descrito na metodologia, será realizada juntamente com o processo de nodularização, visando maximizar o efeito do processo de inoculação.

O teor de enxofre foi corrigido para 0,015% com adição de pirita para que, conforme indicado na literatura, haja enxofre suficiente para garantir a eficiência do processo de inoculação.

Os resultados das análises química dos corpos de prova apresentados na tabela 16 demonstram que os teores dos elementos foram obtidos dentro do planejamento experimental. Observa-se que houve uma variação no teor de cério + lantânio quando se utilizou a liga Mg9. Esta variação se deve a maior concentração de cério desta liga quando comparada com a Mg5.

O rendimento de magnésio para a liga Mg5 foi de 55%, enquanto que para a liga Mg9, este rendimento 60%. Estes rendimentos estão de acordo com o previsto na literatura para o processo de nodularização sanduíche, porém, estes valores são melhores que os rendimentos que a indústria vinha obtendo no processo convencional. Esta melhora de rendimento pode estar correlacionada com a utilização do inoculante para correção do silício juntamente com a liga nodularizante, já que, como o inoculante é adicionado sobre a liga nodularizante, este atuaria retardando o contato do metal com a liga nodularizante, e consequentemente, melhoria o rendimento do magnésio. Já o maior rendimento de magnésio observado para a liga Mg9, quando comparada com a liga Mg5, pode estar correlacionado com o maior teor de cálcio desta liga, já que, ligas com maior teor de cálcio diminuem a reatividade da liga nodularizante e consequentemente melhores rendimentos de magnésio podem ser obtidos.

4.2 – Temperaturas de nodularização e inoculação

Os resultados das medições de temperatura no momento do vazamento do forno para o processo de nodularização e no momento da transferência para a panela de vazamento nos moldes, onde foi realizada a pós inoculação, estão apresentados na tabela 17.

Os resultados da temperatura de vazamento do metal do forno estão de acordo com o previsto na literatura, que indica que o vazamento deve ocorrer entre 1480 a 1510°C (Skaland e Hartung, 2004 ; Santos, 1989). A temperatura de vazamento nos moldes ficou em torno de 1435°C, podendo ser observada uma pequena diminuição da temperatura quando se utilizou a liga Mg9. Este diminuição de temperatura pode estar correlacionada com a composição da liga, já que, conforme apresentado na literatura, ligas nodularizantes com maior teor de cálcio tendem a provocar reações menos violentas no processo de nodularização, e consequentemente, um menor saldo exotérmico pode ser observado.

TABELA 17 – Temperaturas de nodularização e inoculação.

Identificação					
ID Teste	Liga Nodularizante	Inoculante	Tempo Desmoldagem	Temperatura de Vazamento / °C	Temperatura Pós Inoculação / °C
1.1.1	Mg5	FeSi 75%	40 min		
1.1.2	Mg5	FeSi 75%	60 min	1510	1439
1.1.2	Mg5	FeSi 75%	80 min		
1.2.1	Mg5	FeSiCaBa	40 min		
1.2.2	Mg5	FeSiCaBa	60 min	1510	1440
1.2.3	Mg5	FeSiCaBa	80 min		
1.3.1	Mg5	FeSi c/Mg	40 min		
1.3.2	Mg5	FeSi c/Mg	60 min	1508	1437
1.3.3	Mg5	FeSi c/Mg	80 min		
2.1.1	Mg9	FeSi 75%	40 min		
2.1.2	Mg9	FeSi 75%	60 min	1508	1434
2.1.3	Mg9	FeSi 75%	80 min		
2.2.1	Mg9	FeSiCaBa	40 min		
2.2.2	Mg9	FeSiCaBa	60 min	1508	1431
2.2.3	Mg9	FeSiCaBa	80 min		
2.3.1	Mg9	FeSi c/Mg	40 min		
2.3.2	Mg9	FeSi c/Mg	60 min	1508	1432
2.3.3	Mg9	FeSi c/Mg	80 min		

4.3 – Tempo de Desmoldagem de 40 minutos

Os resultados dos testes efetuados com as ligas nodularizantes Mg5 e Mg9 e inoculantes FeSi 75%, FeSiCaBa e FeSi c/Mg para o tempo de desmoldagem de 40 minutos estão apresentados na tabela 18 e figuras 18 a 21.

TABELA 18 – Resultados dos testes efetuados para o tempo de desmoldagem de 40 minutos.

ID Teste	Liga Nodularizante	Inoculante	Tempo Desmoldagem	Matriz		Nº de nódulos	Propriedades Mecânicas		
				Ferrita	Perlitá		Resistência a Tração	Alongamento	Dureza Brinell
				%	%	MPa	%	HB	
1.1.1	Mg5	FeSi 75%	40 min	75	25	175	497	9	185
1.2.1	Mg5	FeSiCaBa	40 min	80	20	200	494	10	183
1.3.1	Mg5	FeSi c/Mg	40 min	80	20	200	503	12	189
2.1.1	Mg9	FeSi 75%	40 min	75	25	175	496	9	189
2.2.1	Mg9	FeSiCaBa	40 min	85	15	225	519	12	177
2.3.1	Mg9	FeSi c/Mg	40 min	80	20	200	492	9	184

Conforme pode ser observado na tabela 18 e figura 18, a utilização dos inoculantes FeSiCaBa e FeSi c/ Mg em conjunto com a liga Mg5 possibilitaram a obtenção de um fundido com 80% de ferrita na matriz, com tempo de resfriamento de 40 minutos. Este maior percentual de ferrita quando comparada com a utilização do inoculante FeSi75% pode estar correlacionado com o maior número de nódulos obtidos, o que demonstra uma maior eficiência destes dois inoculante.

A utilização da liga nodularizante Mg5 com o inoculante FeSi75% apresentou os menores percentuais de ferrita na microestrutura dos fundidos para o tempo de desmoldagem de 40 minutos. Este menor percentual de ferrita pode estar relacionado com o baixo número de nódulos de grafita obtidos, o que poderia estar relacionado com a menor eficiência do inoculante. Estes resultados estão de acordo com a literatura que afirma que somente o FeSi não apresenta boa eficiência de inoculação. A variação do percentual de ferrita para os testes realizados também pode ser observada nas micrografias apresentadas nas figuras 22 a 27.

Quando avaliada a eficiência da utilização da liga Mg9 na tabela 18, nota-se que se os maiores percentuais de ferrita foram obtidos com a utilização do FeSiCaBa,

que possibilitou a obtenção de 85% de ferrita na microestrutura. Este resultado pode estar relacionado com a maior eficiência do inoculante FeSiCaBa, visto que foi o inoculante que apresentou o maior número de nódulos, o que favoreceu a difusão de carbono da austenita para os nódulos de grafita e consequentemente uma maior fração de ferrita na matriz. Esta maior eficiência observada para o inoculante FeSiCaBa pode estar relacionada com a presença do bário na sua composição. Conforme estudado por Chaves Filho (1981) o bário atua durante a inoculação diminuindo o efeito do *Fading*, o que resultaria em uma maior eficiência na inoculação.

Diferentemente da combinação Mg9 e FeSiCaBa, a combinação Mg9 e FeSi c/Mg não apresentou bons resultados para ferrita. Nesta combinação foram obtidos resultados de 80% de ferrita na microestrutura. Este resultado pode estar relacionado com altos valores de magnésio e cério, isto porque quando em excesso estes elementos atuam como perlitzantes. Este maior percentual de perlita também pode ser observado na micrografia apresentada na figura 27.

As figuras 19 e 21 apresentam os resultados obtidos nos ensaios de resistência à tração e dureza para ambas as ligas nodularizantes e o três inoculantes testados. Como se pode observar na figura 19, os maiores resultados de resistência a tração para o tempo de desmoldagem de 40 minutos foram obtidos com a combinação Mg9 e FeSiCaBa, seguido da combinação Mg5 e FeSi c/Mg. Esta maior resistência a tração observada para estes dois testes pode estar correlacionada com uma maior homogeneidade no tamanho dos nódulos, conforme pode ser observado nas micrografias apresentadas nas figuras 22 a 27. Uma maior homogeneidade no tamanho dos nódulos atuaria diminuindo as regiões de concentração de tensão e consequentemente uma maior resistência a tração poderia ser obtida.

Os resultados obtidos para os ensaios de dureza estão apresentados na figura 21. Como pode ser observado, a combinação Mg9 e FeSiCaBa apresentou os menores valores de dureza. Esta propriedade mecânica está relacionada com o percentual de perlita na microestrutura, o que pode ser observado na tabela 18.

Quando comparados todos os testes realizados para o tempo de desmoldagem de 40 minutos pode-se perceber que os maiores resultados para ferrita foram obtidos para a combinação Mg9 e FeSiCaBa, seguido das combinações Mg5 e FeSi c/Mg e Mg5 e FeSiCaBa. Apesar destes resultados, para o tempo de desmoldagem de 40 minutos nenhuma das combinações apresentou resultados que possibilissem atingir a especificação mínima para o alongamento, conforme apresentada na figura 20. Estes baixos percentuais de alongamento obtidos nos testes onde o percentual de

ferrita foi superior a 80%, pode estar correlacionado com a formação de um entorno de perlita que circunda vários nódulos de grafita e forma uma espécie de capa de perlita, conforme pode ser observado principalmente nas micrografias das figuras 22 e 27. Esta capa de perlita atuaria como centro de concentração de tensão e causaria a diminuição do alongamento.

Pode se observar também uma correlação positiva entre o número de nódulos e o alongamento, o que esta de acordo com o proposto por Silva (2005) e Melo e Carmo (1992). Esta correlação ressalta a necessidade de utilização de um inoculante que possibilite um maior número de nódulos, favorecendo assim a obtenção de uma microestrutura ferrítica e maiores valores de alongamento.

4.4 – Tempo de Resfriamento de 60 minutos

Os resultados dos testes efetuados com as ligas nodularizantes Mg5 e Mg9 e inoculantes FeSi 75%, FeSiCaBa e FeSi c/Mg para o tempo de desmoldagem de 60 minutos estão apresentados na tabela 19 e nas figuras 28 a 31.

TABELA 19 – Resultados dos testes efetuados para o tempo de desmoldagem de 60 minutos.

ID Teste	Liga Nodularizante	Inoculante	Tempo Desmoldagem	Matriz		Nº de nódulos/mm ²	Propriedades Mecânicas		
				Ferrita	Perita		Resistência a Tração	Alongamento	Dureza Brinell
				%	%	MPa	%	HB	
1.1.2	Mg5	FeSi 75%	60 min	80	20	175	483	10	176
1.2.2	Mg5	FeSiCaBa	60 min	90	10	200	504	15	179
1.3.2	Mg5	FeSi c/Mg	60 min	90	10	200	523	17	179
2.1.2	Mg9	FeSi 75%	60 min	80	20	175	499	11	185
2.2.2	Mg9	FeSiCaBa	60 min	90	10	225	541	15	175
2.3.2	Mg9	FeSi c/Mg	60 min	80	20	200	516	12	181

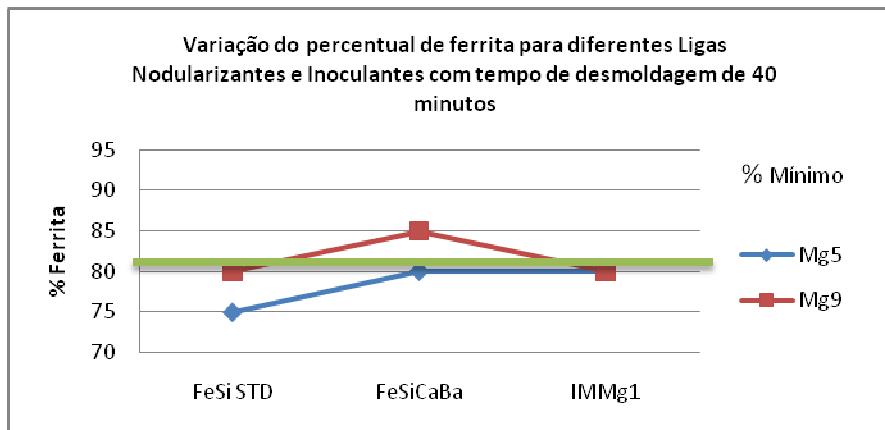


Figura 18. Variação do percentual de ferrita para os diferentes tratamentos.

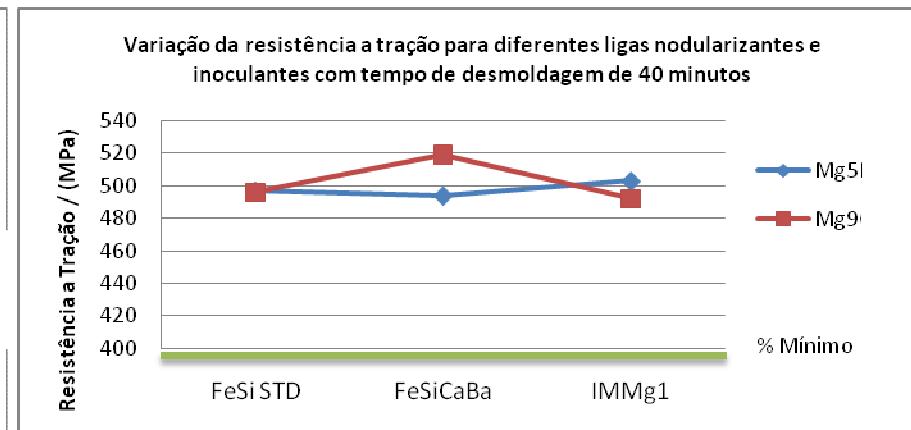


Figura 19. Variação da Resistência a Tração para os diferentes tratamentos.

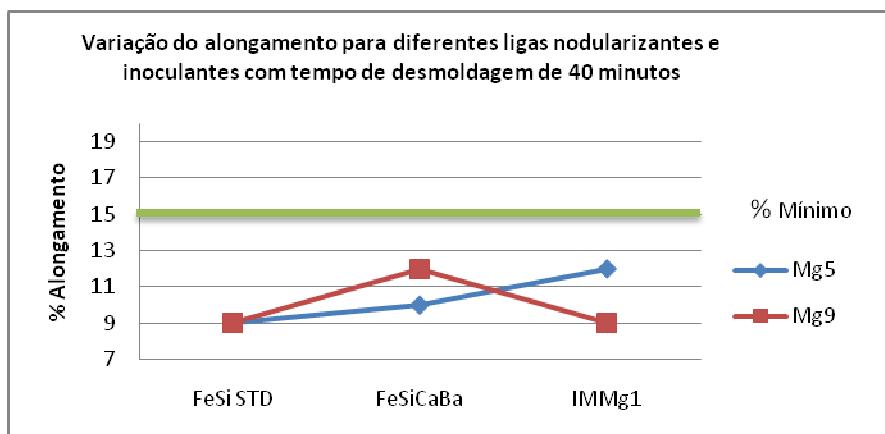


Figura 20. Variação do alongamento para os diferentes tratamentos.

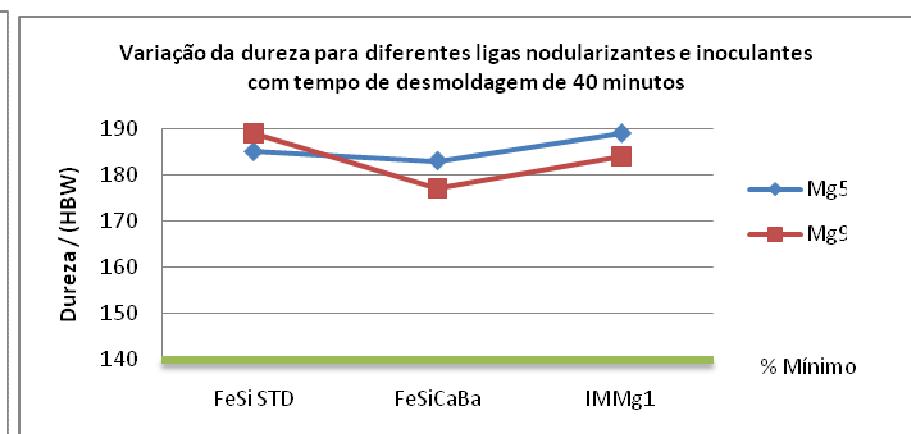


Figura 21. Variação da dureza para os diferentes tratamentos.

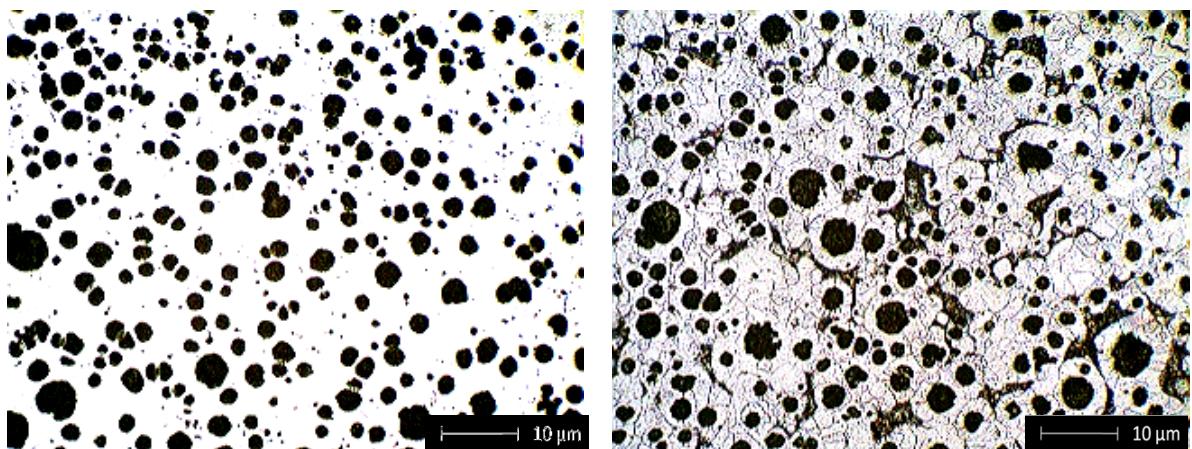


Figura 22 – Micrografia do fundido obtido com o teste 1.1.1

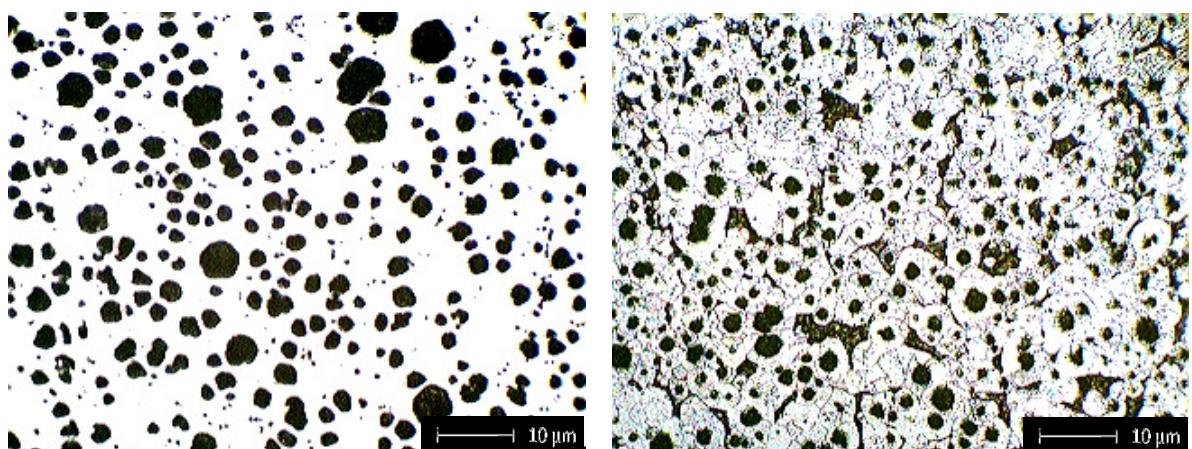


Figura 23 – Micrografia do fundido obtido com o teste 1.2.1

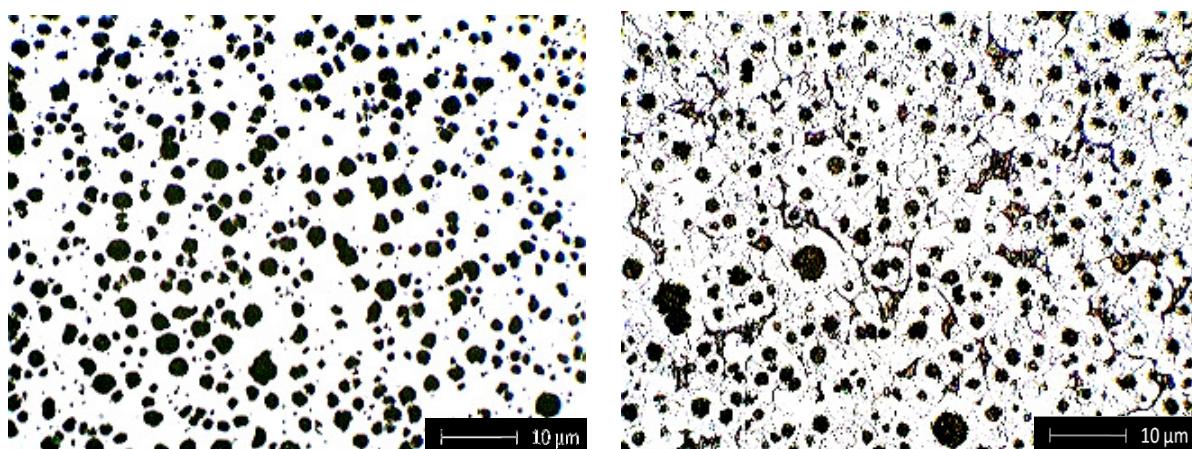


Figura 24 – Micrografia do fundido obtido com o teste 1.3.1

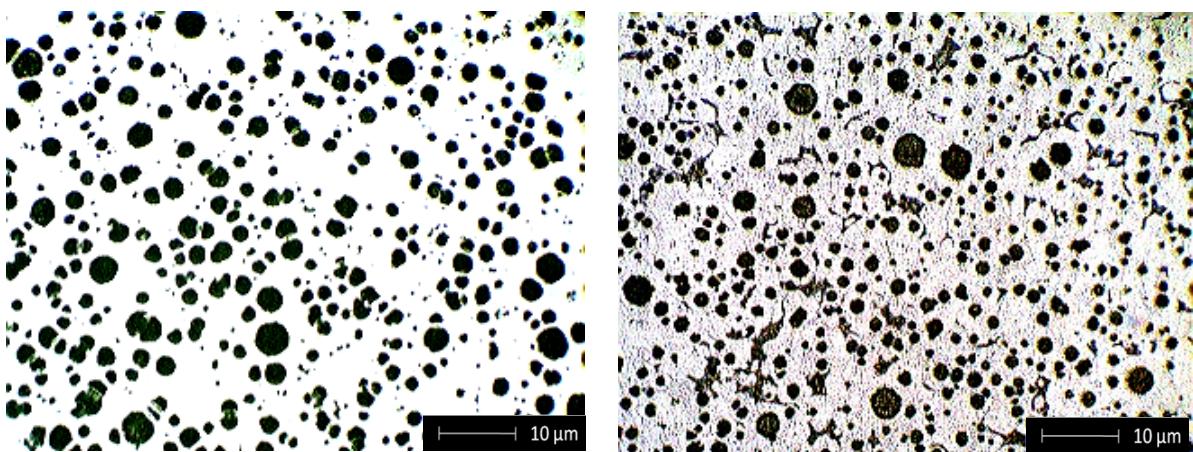


Figura 25 – Micrografia do fundido obtido com o teste 2.1.1

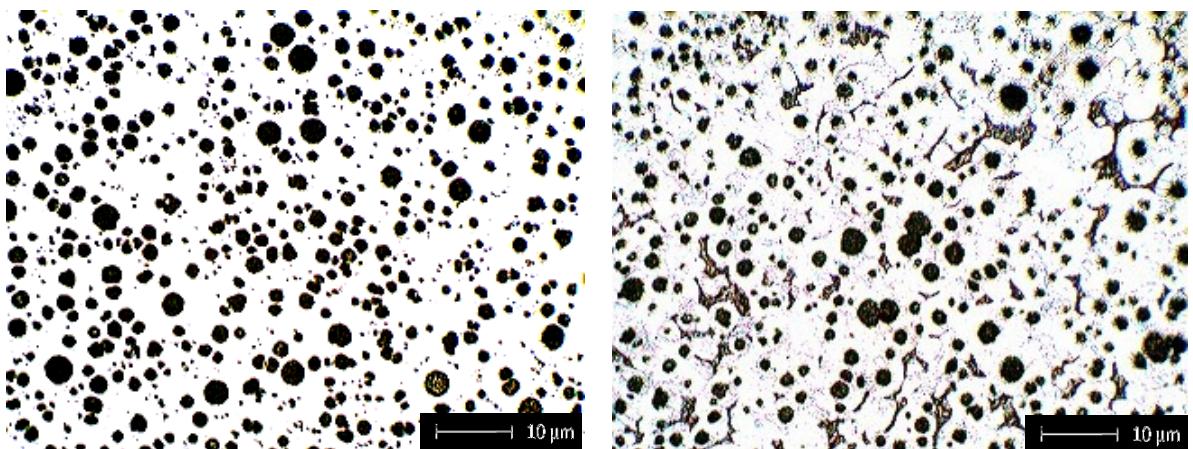
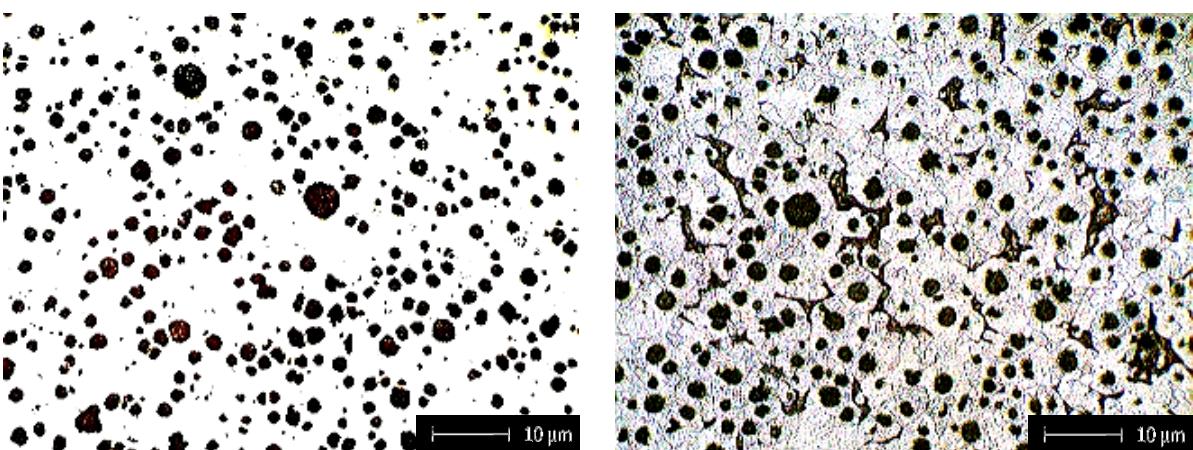


Figura 26 – Micrografia do fundido obtido com o teste 2.2.1



Como pode ser observado na tabela 19 e figura 28 os maiores resultados obtidos para ferrita no tempo de desmoldagem de 60 minutos quando utilizada a liga nodularizante Mg5 foram com os inoculantes FeSi c/Mg e FeSiCaBa, com número de nódulos de 200 nódulos por mm². Assim como observado para o tempo de desmoldagem de 40 minutos, estes inoculantes apresentam-se como boa opção para obtenção do ferro fundido nodular ferrítico. As micrografias apresentadas nas figuras 32 a 37 apresentam uma diminuição significativa no percentual de perlita na microestrutura quando comparada com as micrografias dos fundidos com tempo de desmoldagem de 40 minutos.

O inoculante FeSi75% apresentou baixa eficiência na obtenção de matriz ferrítica quando comparado com os demais inoculantes e também o menor número de nódulos por mm². O resultado obtido foi de 80% de ferrita na microestrutura, apresentando o mesmo comportamento com o tempo de desmoldagem de 40 minutos. Como já discutido, o FeSi com baixos teores de cálcio e alumínio resulta em um baixo número de nódulos e consequentemente menor fração de ferrita na matriz.

Quando utilizada a liga nodularizante Mg9 com tempo de desmoldagem de 60 minutos, o inoculante que apresentou a melhor eficiência foi o FeSiCaBa, com 90% de ferrita na microestrutura, assim como apresentou o maior número de nódulos quando comparado com os demais tratamentos. A combinação Mg9 e FeSiCaBa apresenta-se como uma boa alternativa para obtenção de um fundido com matriz ferrítica, muito provavelmente devido a eficiência da liga Mg9 na nodularização com maiores teores de magnésio, cério e cálcio e a boa eficiência do inoculante contendo cálcio, alumínio e bário. Esta maior eficiência é evidenciada pelo maior número de nódulos e pela homogeneidade do tamanho destes nódulos, conforme pode ser observado nas micrografias apresentadas para todos os testes nas figuras 32 a 37.

Quanto avaliada a eficiência dos demais inoculantes utilizados em combinação com a liga Mg9, percebe-se que o inoculante FeSi75% apresenta baixa eficiência, visto o baixo número de nódulos. O mesmo ser observado para o inoculante FeSi c/Mg, quando combinado com a liga Mg9, que assim como discutido para o tempo de desmoldagem de 40 minutos, esta combinação resulta em uma elevada quantidade de magnésio e cério e estes elementos atuariam favorecendo a formação de perlita.

As figuras 29 e 31 apresentam os valores obtidos para os ensaios de resistência a tração e dureza, respectivamente. Os maiores resultados de resistência a tração foram obtidos para a combinação Mg9 e FeSiCaBa, estes maiores valores de resistência tração podem estar correlacionados com uma maior homogeneidade no

tamanho dos nódulos, conforme pode ser observado nas micrografias apresentadas nas figuras 32 a 37. Esta mesma combinação também apresentou os menores valores de dureza, o que pode estar correlacionado com o percentual de perlita na microestrutura.

Para o tempo de desmoldagem de 60 minutos, considerando todos os testes realizados, as combinações que apresentaram os melhores resultados de alongamento foram a Mg5 e FeSi c/Mg seguida da combinação Mg9 e FeSiCaBa e Mg5 e FeSiCaBa, conforme pode ser observado na figura 30.

Os melhores resultados de alongamento obtidos para o tempo de desmoldagem de 60 minutos pode estar correlacionado com o menor percentual de perlita na interface dos grãos. Conforme discutido anteriormente, a formação de uma capa de perlita causa a diminuição do alongamento.

Observa-se também que para o tempo de desmoldagem de 60 minutos, uma maior fração de ferrita foi observada para todos os tratamentos, evidenciando o efeito positivo da menor velocidade de resfriamento no estado sólido para a obtenção de uma matriz ferrítica. Este aumento observado na fração de ferrita na matriz se deve, muito provavelmente, ao maior tempo transcorrido entre as temperaturas do eutetóide estável e metaestável, favorecendo a decomposição da austenita em ferrita e grafita.

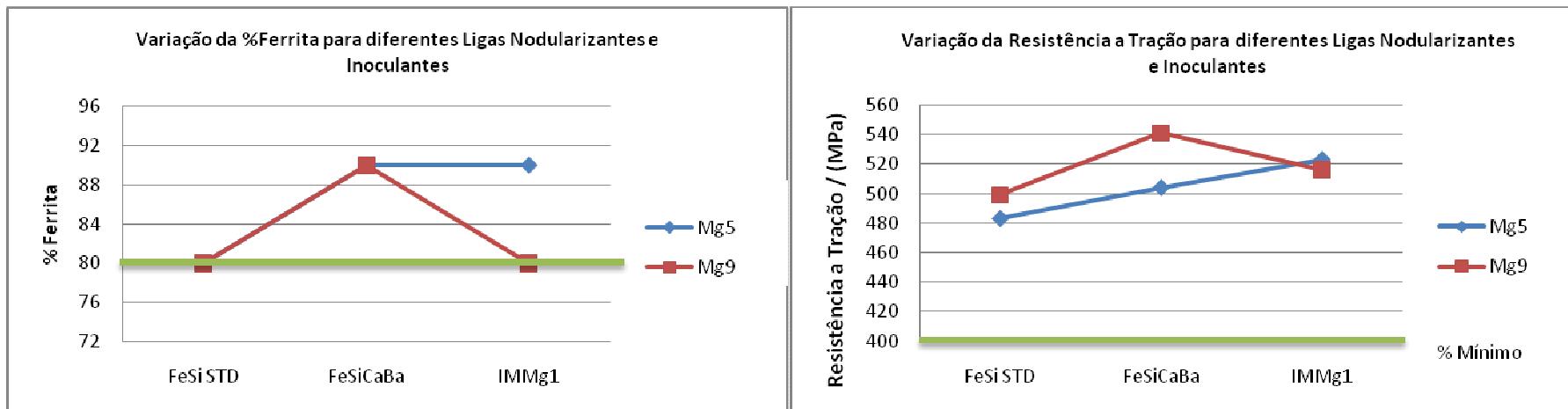


Figura 28. Variação do percentual de ferrita para os diferentes tratamentos.

Figura 29. Variação da resistência a tração para os diferentes tratamentos.

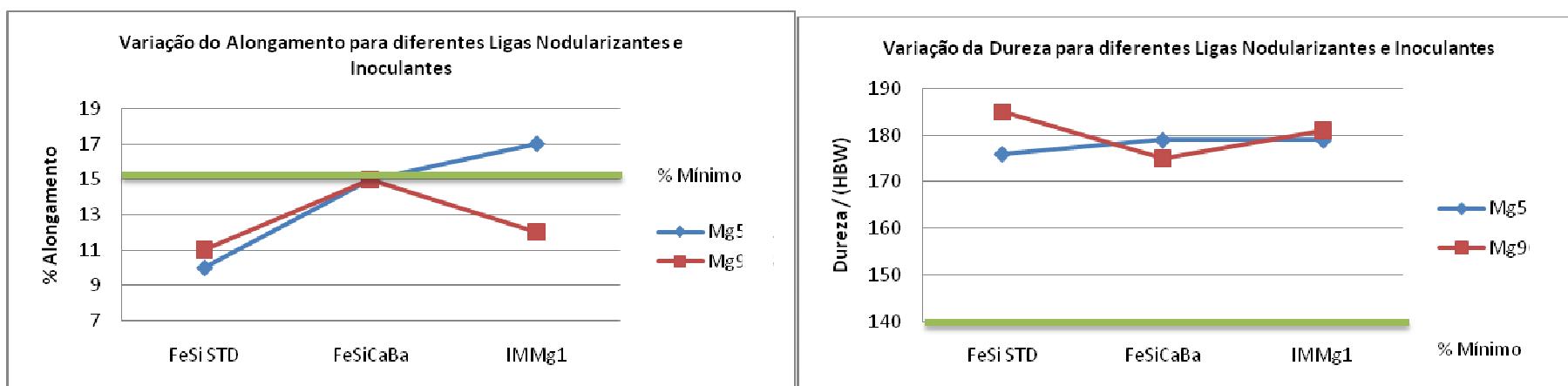


Figura 30. Variação do alongamento para os diferentes tratamentos.

Figura 31. Variação da dureza para os diferentes tratamentos.

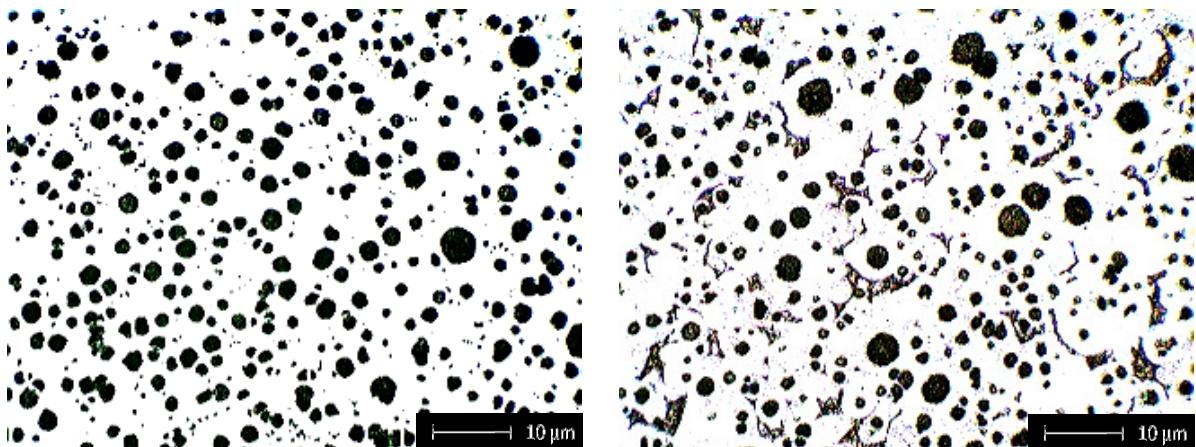


Figura 32 – Micrografia do fundido obtido com o teste 1.1.2

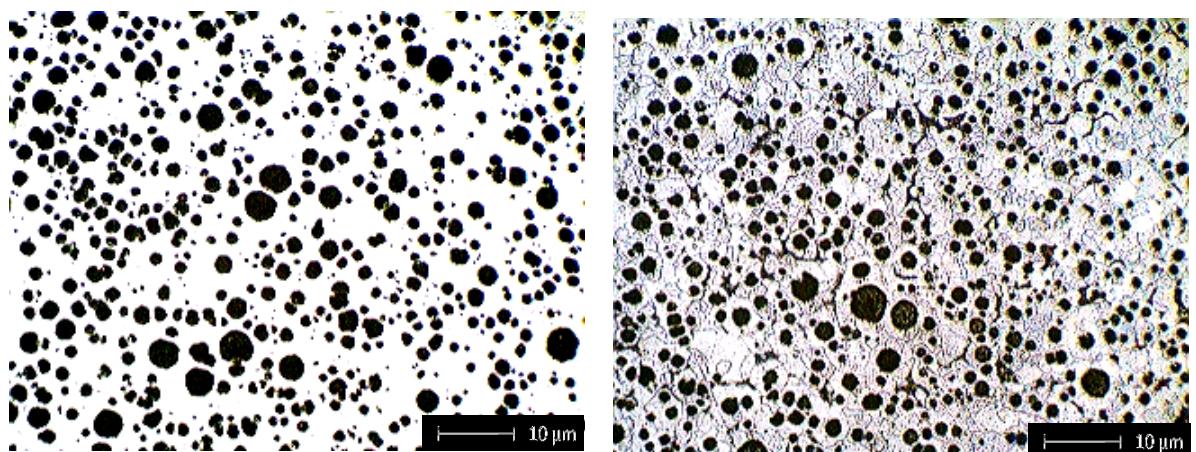


Figura 33 – Micrografia do fundido obtido com o teste 1.2. 2

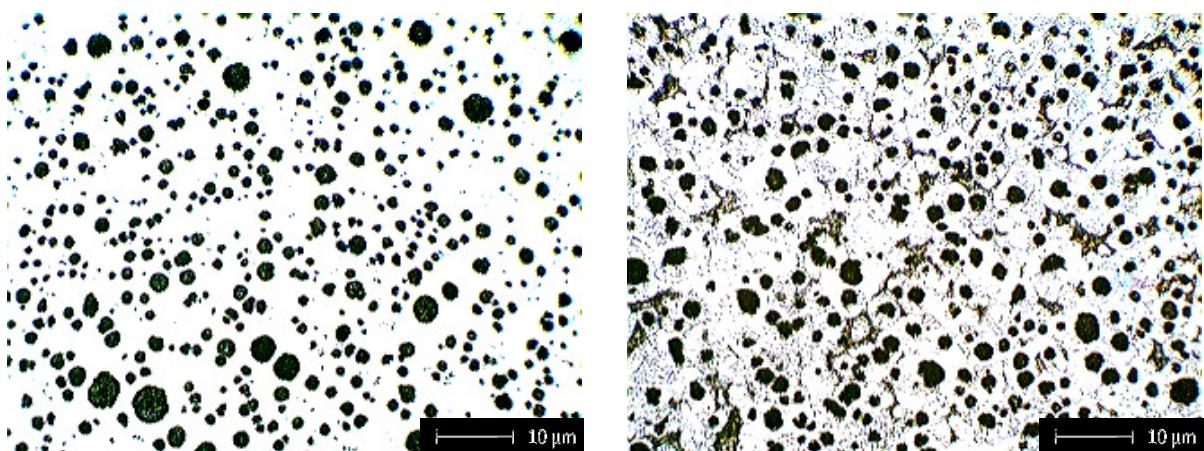


Figura 34 – Micrografia do fundido obtido com o teste 1.3.2

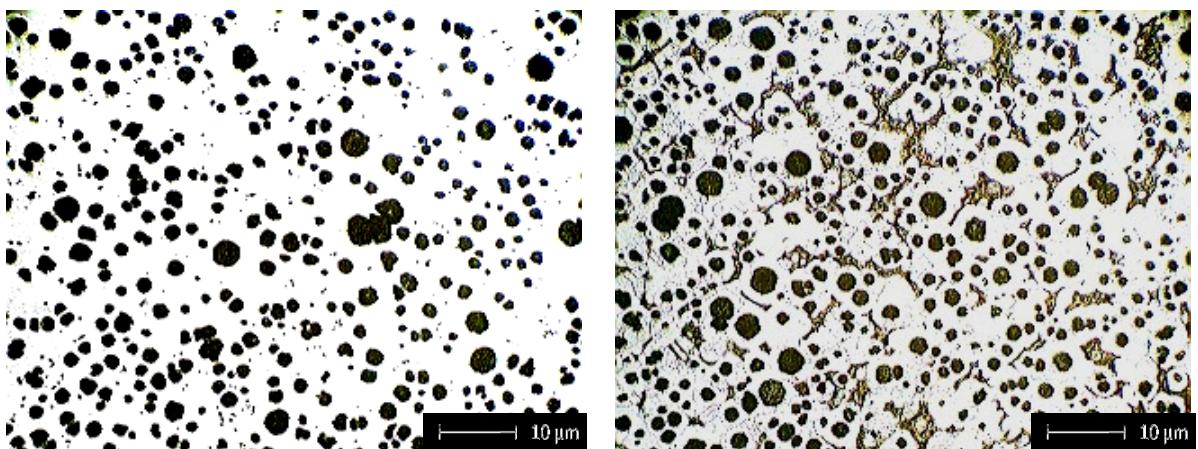


Figura 35 – Micrografia do fundido obtido com o teste 2.1.2

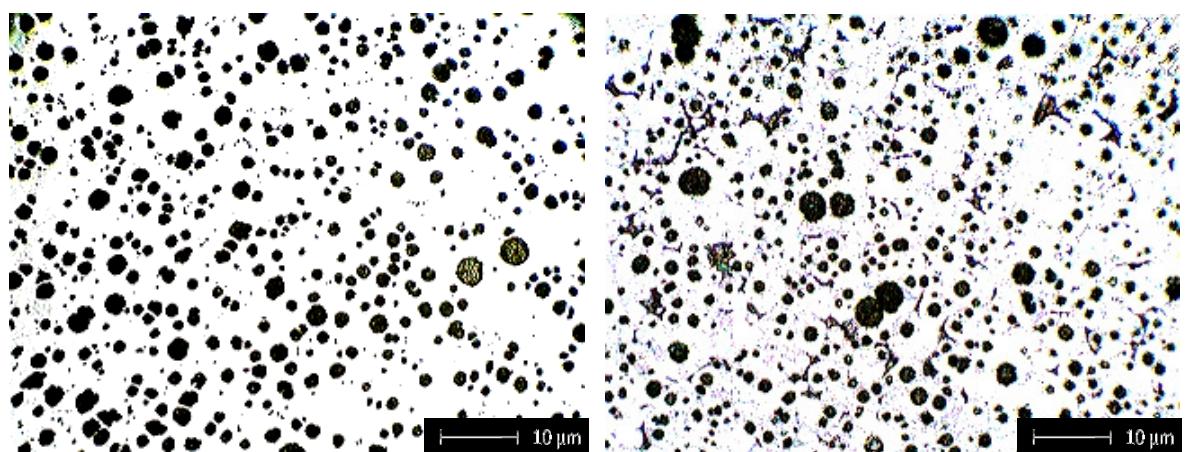


Figura 37 – Micrografia do fundido obtido com o teste 2.3.2

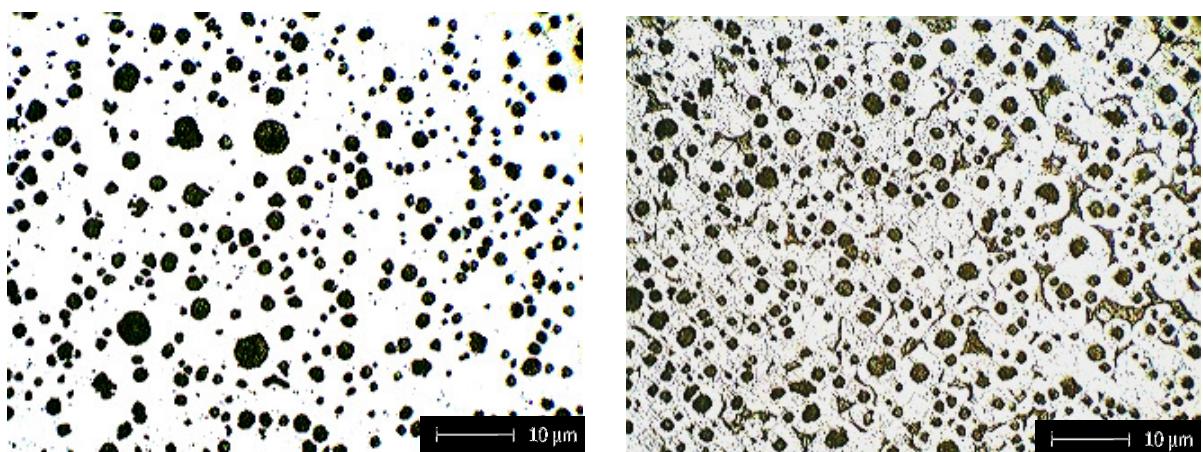


Figura 36 – Micrografia do fundido obtido com o teste 2.2.2

4.5 – Tempo de Resfriamento de 80 minutos

Os resultados dos testes efetuados com as ligas nodularizantes Mg5 e Mg9 e inoculantes FeSi 75%, FeSiCaBa e FeSi c/Mg para o tempo de desmoldagem de 80 minutos estão apresentados na tabela 20 e nas figuras 38 a 41.

TABELA 20 – Resultados dos testes efetuados para o tempo de desmoldagem de 80 minutos.

ID Teste	Liga Nodularizante	Inoculante	Tempo Desmoldagem	Matriz		Nº de nódulos	Propriedades Mecânicas		
				Ferrita	Perlit		Resistência a Tração	Alongamento	Dureza Brinell
				%	%		MPa	%	HB
1.1.3	Mg5	FeSi 75%	80 min	80	20	175	516	15	173
1.2.3	Mg5	FeSiCaBa	80 min	95	5	200	520	18	177
1.3.3	Mg5	FeSi c/Mg	80 min	90	10	200	512	18	175
2.1.3	Mg9	FeSi 75%	80 min	80	20	175	527	15	173
2.2.3	Mg9	FeSiCaBa	80 min	90	10	225	537	19	171
2.3.3	Mg9	FeSi c/Mg	80 min	85	15	200	529	17	177

Como pode ser observado na tabela 20, para o tempo de desmoldagem de 80 minutos, todos os testes possibilitaram a obtenção do fundido com matriz ferrítica e propriedades mecânicas objetivadas, demonstrando que o tempo de resfriamento do estado sólido apresenta-se como variável importante na obtenção de um fundido com matriz ferrítica, conforme pode ser observado também nas micrografias apresentadas nas figuras 42 a 47.

Os maiores resultados de ferrita foram obtidos quando se utilizou a liga Mg5 foram obtidos com as combinações Mg5 e FeSiCaBa e Mg5 e FeSi c/Mg. Similarmente aos testes anteriores, estes inoculante apresentaram um maior número de nódulos de grafita quando comparados com o inoculante FeSi e consequentemente possibilita a obtenção de uma maior fração de ferrita na matriz, apresentando-se como uma boa opção na obtenção de um ferro fundido nodular com matriz ferrítica.

Quando avaliada a liga Mg9, a combinação Mg9 e FeSiCaBa foi a combinação que apresentou os maiores valores de ferrita, assim como maior número de nódulos. Estes resultados demonstram um bom potencial de aplicabilidade desta composição na obtenção de um ferro fundido nodular com matriz ferrítica.

Os resultados dos ensaios de resistência a tração e dureza para ambas as ligas estão apresentados nas figuras 39 e 41. Como pode ser observado, para o tempo de desmoldagem de 80 minutos, a liga Mg9 apresentou os melhores resultados de resistência a tração para todas as combinações de inoculantes quando comparada com a liga Mg5, muito provavelmente devido ao maior eficiência de nodularização desta liga, evidenciada pelo maior homogeneidade do tamanho dos nódulos e maior número de nódulos.

Observando-se todos os resultados, as combinações que resultaram nos maiores valores de alongamento foram Mg9 e FeSiCaBa, Mg5 e FeSi c/Mg e Mg5 e FeSiCaBa, conforme pode ser observado na figura 40. Conforme pode ser observado nas micrografias apresentadas nas figuras 42 a 47, houve uma significativa redução do percentual de perlita em todos os testes realizados. A diminuição deste percentual de perlita resultou na não formação da capa de perlita, observada nos testes anteriores e consequentemente houve um aumento significativo no percentual de alongamento para todos os testes realizados.

Os melhores resultados observados em todos os tratamentos com a liga Mg9 devem estar correlacionados com a presença de cério e lantânio em maiores concentrações nesta liga quando comparada com a liga Mg5. O cério e o lantânio apresentam uma grande energia livre de Gibbs para formação de sulfetos e estes sulfetos aumentam o poder de nucleação da liga nodularizante. Além disto, o cério e o lantânio minimizam também a interferência dos elementos deletérios, possibilitando nódulos de grafita mais homogêneos e menos degenerados. Isto pode evidenciado pelo melhor limite de resistência a tração dos experimentos com liga Mg9.

Os melhores resultados obtidos com a utilização do inoculante FeSiCaBa devem estar relacionados a efeito sinérgico do bário e do cálcio neste inoculante. Estes dois elementos em concentrações próximas a 1% atuam maximizando o poder de inoculação do inoculante e, este efeito somado a diminuição do efeito do Fading, promove a este inoculante um eficiência superior aos demais inoculantes testados.

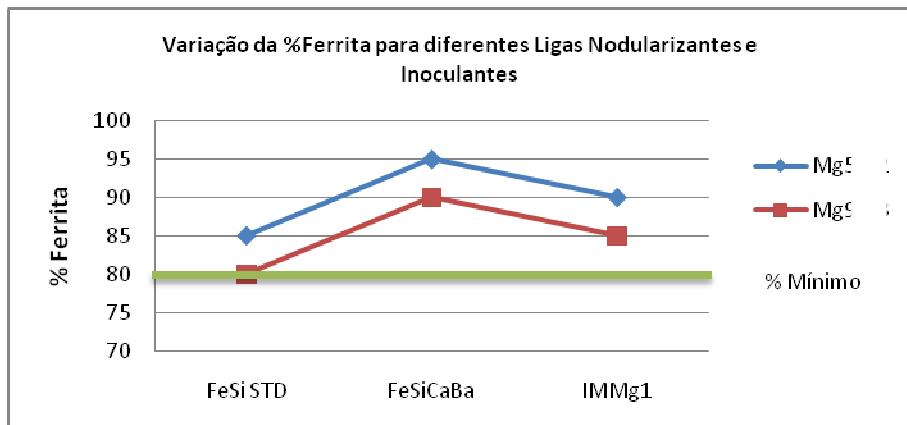


Figura 38. Variação do percentual de ferrita para os diferentes tratamentos.

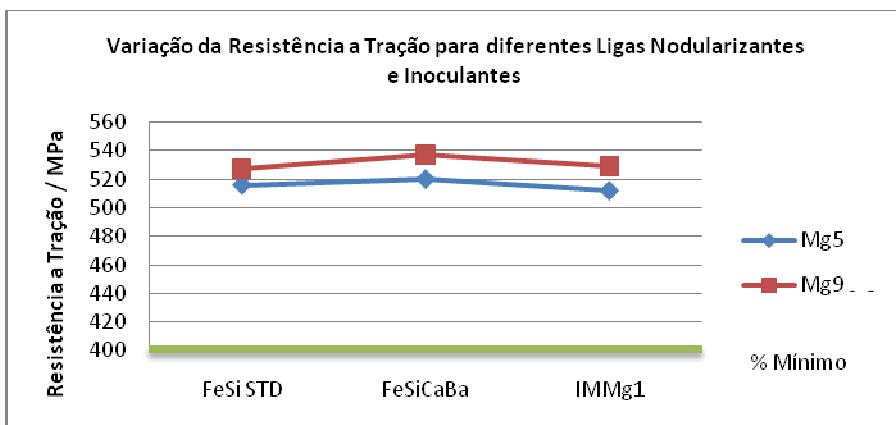


Figura 39. Variação da resistência a tração para os diferentes tratamentos.

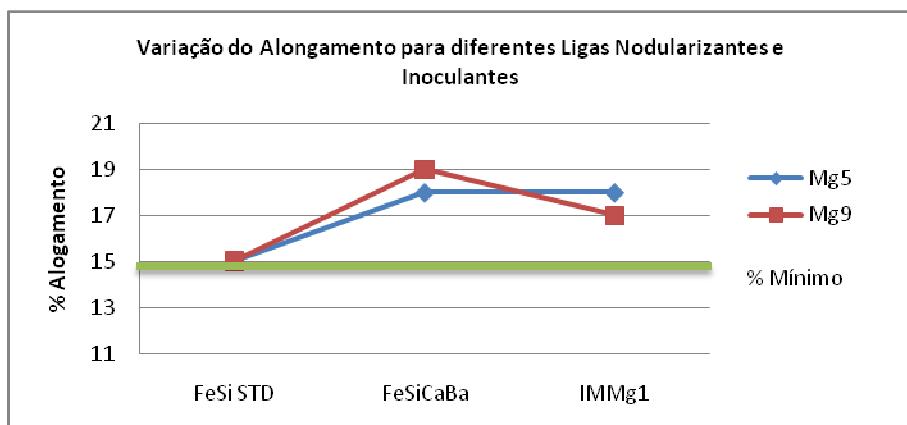


Figura 40. Variação do alongamento para os diferentes tratamentos.

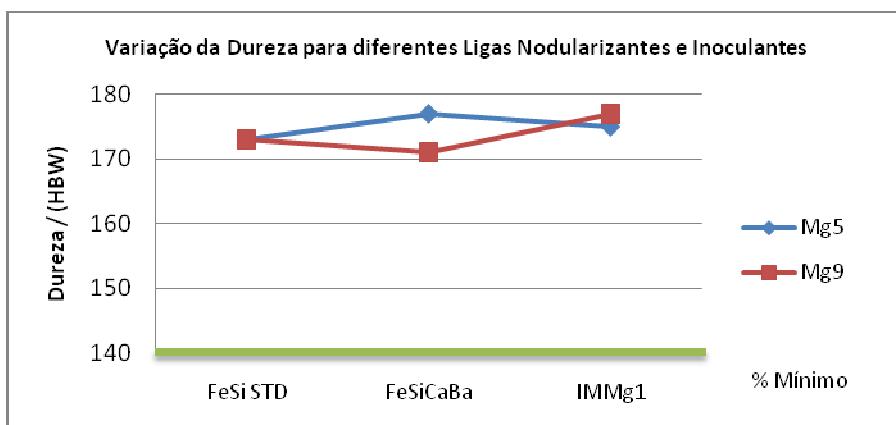


Figura 41. Variação da dureza para os diferentes tratamentos.

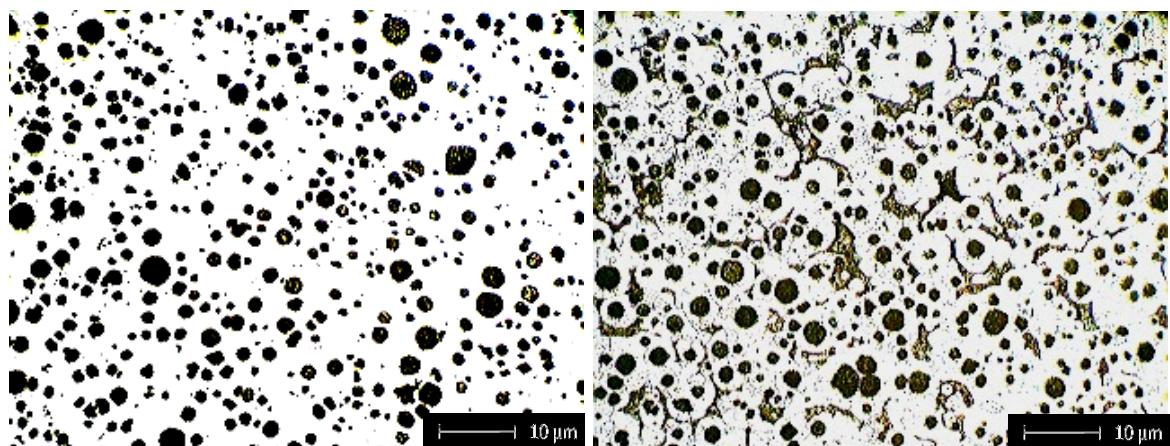


Figura 42 – Micrografia do fundido obtido com o teste 1.1.3

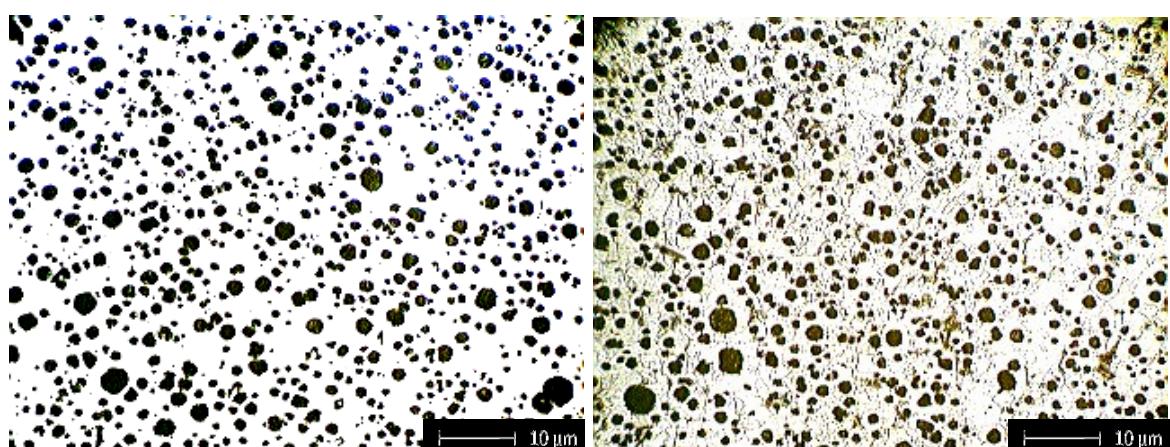


Figura 43 – Micrografia do fundido obtido com o teste 1.2.3

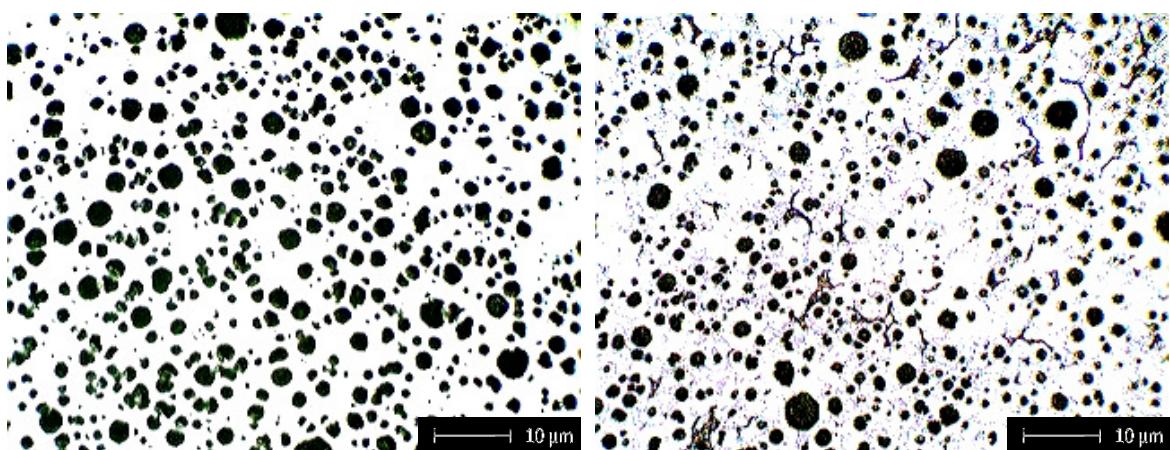


Figura 44 – Micrografia do fundido obtido com o teste 1.3.3

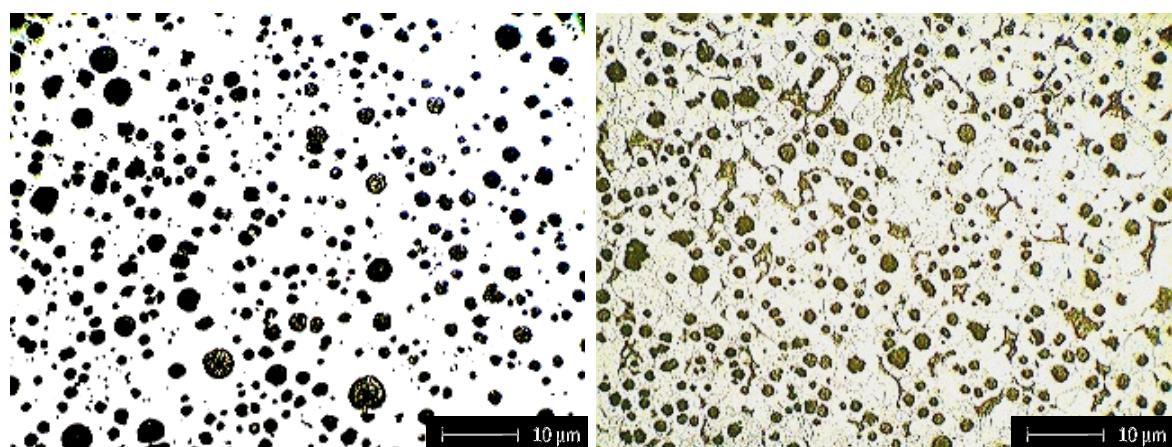


Figura 45 – Micrografia do fundido obtido com o teste 2.1.3

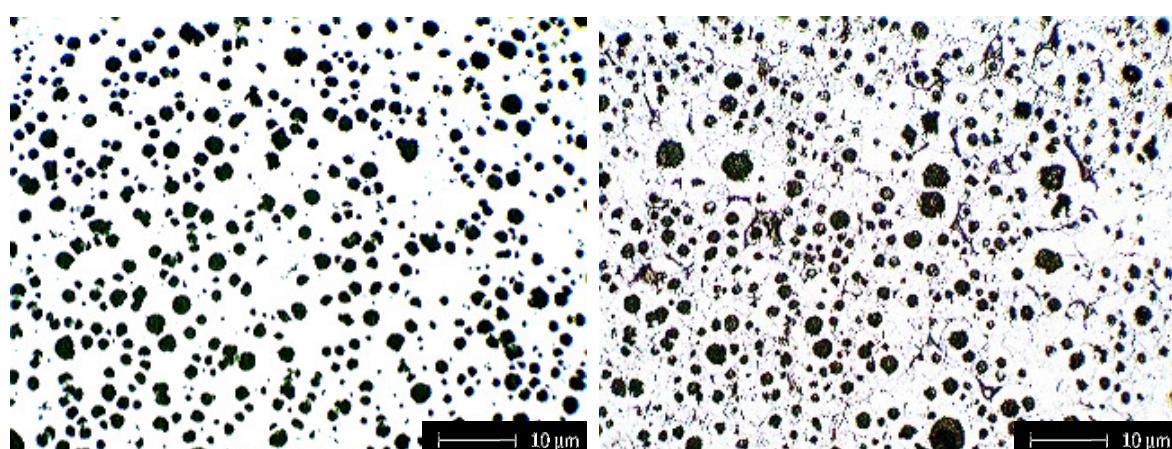


Figura 46 – Micrografia do fundido obtido com o teste 2.2.3

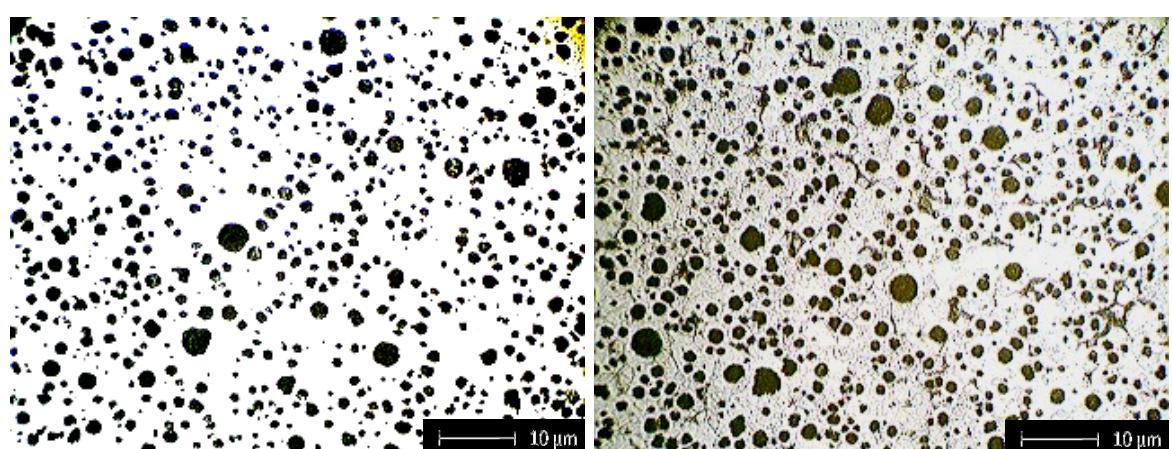


Figura 47 – Micrografia do fundido obtido com o teste 2.3.3

Visando possibilitar a comparação de todos os tratamentos com relação às principais variáveis, as figuras 48 à 51 apresentam estes dados com relação ao percentual de ferrita, ao alongamento, ao número de nódulos e ao limite de resistência a tração.

A figura 48 apresenta os resultados de ferrita obtidos para todos os tratamentos. Como pode se observado, os menores percentuais de ferrita foram obtidos com tempo de desmoldagem de 40 minutos, enquanto que os maiores valores foram obtidos com tempo de desmoldagem de 80 minutos. Estes resultados demonstram que o tempo de desmoldagem é a variável de maior importância na obtenção de um ferro fundido com matriz ferrítica, já que, para menores tempos de desmoldagem, mesmo com a utilização de inoculantes mais eficientes não é possível obter uma matriz ferrítica.

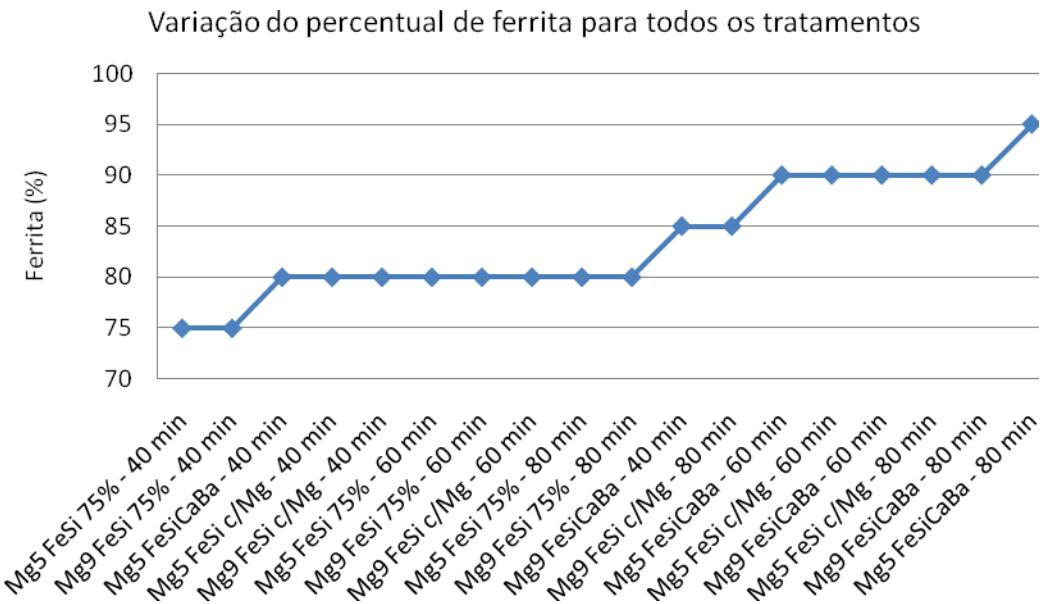


Figura 48. Variação do percentual de ferrita para todos os tratamentos.

A figura 49 apresenta a variação do número de nódulos para todos os tratamentos realizados. Como pode se observar, o inoculante FeSi75% apresentou os menores números de nódulos, evidenciando a baixa eficiência deste inoculante. O inoculante IMMg1 apresentou maior eficiência quando utilizado em conjunto com a liga Mg5, isto porque, quando este inoculante é utilizado com a liga Mg9, há um excesso de magnésio e cério e estes elementos atuariam, quando em excesso, favorecendo a formação de perlita. O inoculante FeSiCaBa também apresentou comportamento distinto quando utilizado com a liga Mg5 e Mg9. Como pode se observar na figura 43, um maior número de nódulos foi obtido quando se utilizou a combinação Mg9 e FeSiCaBa. Estes resultados podem estar

relacionados ao maior poder de nodularização da liga Mg9, devido aos maiores teores de magnésio, cálcio e cério e ao efeito do bário presente neste inoculante, que atuaria diminuindo o tempo de Fading e possibilitaria assim a obtenção de um fundido com maior número de nódulos.

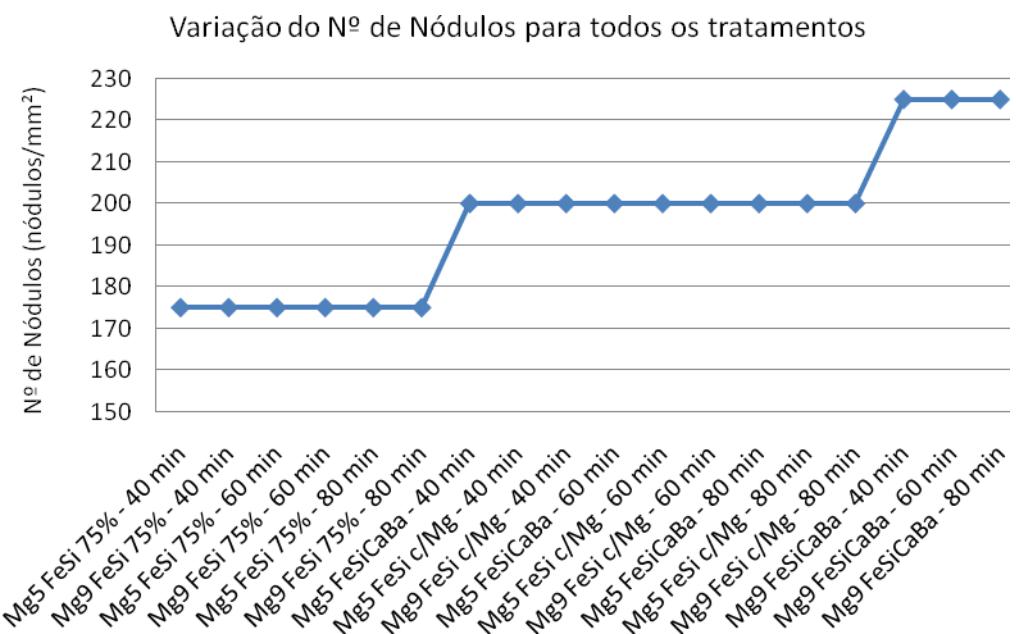


Figura 49. Variação do número de nódulos para todos os tratamentos.

A variação do percentual de alongamento para todos os tratamentos realizados está apresentada na figura 50. Como pode observar, o alongamento apresenta uma correlação positiva com a ferrita, evidenciando que para maiores teores de ferrita, maiores percentuais de alongamento podem ser obtidos. Além do percentual de ferrita, observou-se também que a formação de um entorno de perlita circundando vários nódulos de grafita diminui os percentuais de alongamento, como pode ser evidenciado nas micrografias apresentadas.

Os resultados obtidos para o limite de resistência à tração em todos os tratamentos estão apresentados na figura 51. Como pode se observar, maiores tempos de desmoldagem, assim como a maior eficiência do inoculante utilizado tendem a resultar em um fundido com melhores limites de resistência a tração. Observa-se também que a liga Mg9 apresentou os maiores resultados de limite de resistência a tração, isto pode estar relacionado com o maior número de nódulos e com a maior homogeneidade no tamanho destes nódulos.



Figura 50. Variação do percentual de alongamento para todos os tratamentos.



Figura 51. Variação do limite de resistência à tração para todos os tratamentos.

4.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA MULTIVARIADA

Os resultados da análise multivariada exploratória por análises das componentes principais (PCA) estão apresentados na figura 52. Cada tratamento foi identificado pela codificação apresentada na primeira coluna da tabela 17.

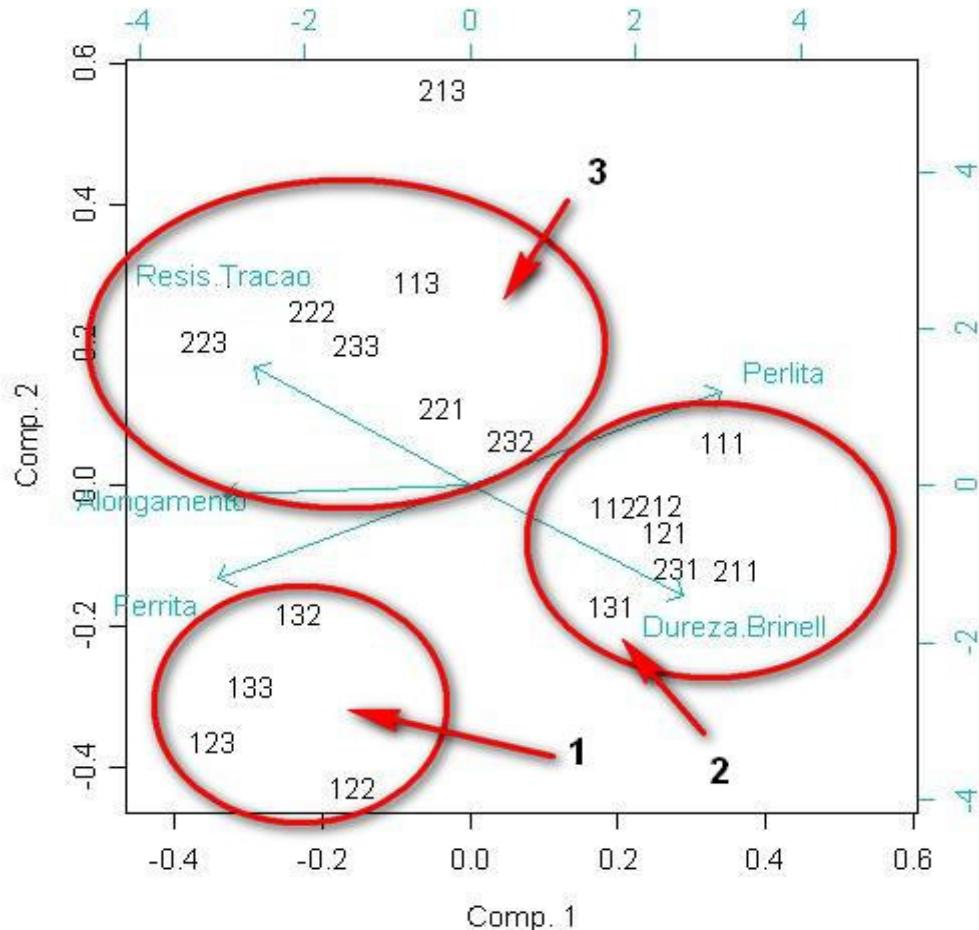


Figura 52. Análises por componentes principais para todos os tratamentos efetuados.

A análise por PCA da componente 1 versus a componente 2 explica 88% da variância dos dados e os *Scores* para cada uma das componentes estão apresentados na figura 53.

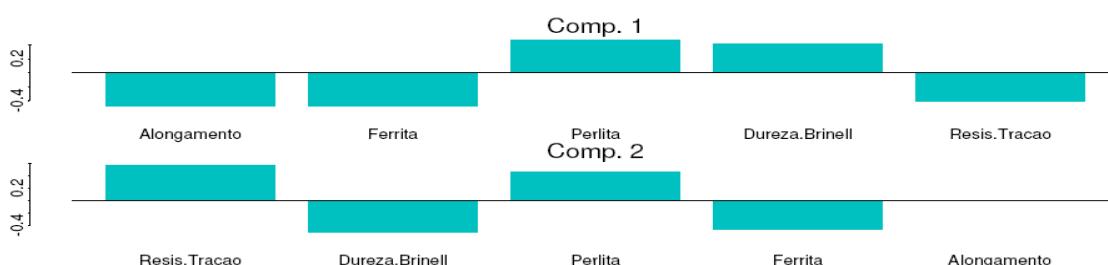


Figura 53. *Score* das componentes 1 e 2 da análise por componentes principais.

Como pode ser observado na figura 53, para a componente principal 1, as variáveis com maior peso são alongamento e ferrita. Já para a componente principal 2, as variáveis com maior peso são resistência a tração e dureza. A importância destas variáveis também pode ser observada pela posição dos vetores no gráfico de PCA apresentado na figura 52.

A análise por componente principal se caracteriza pela proximidade entre as posições de cada tratamento no gráfico das componentes principais, ou seja, quanto mais próximo um tratamento estiver do outro, maior será a semelhança entre eles. Esta semelhança também permite observar a formação de agrupamentos. Estes agrupamentos apresentam características em comum que o diferenciam estatisticamente dos demais agrupamentos. Os vetores apresentados no gráfico de PCA tem a função de elucidar a variável mais importante para cada componente principal e consequentemente permite a identificação de quais componentes apresentam maior influência em determinado agrupamento.

No gráfico de PCA apresentado na figura 52 observa-se a separação de três agrupamentos. O agrupamento 1 é composto dos testes utilizando a liga Mg5 e inoculantes FeSi c/Mg e FeSiCaBa, com tempo de desmoldagem de 60 e 80 minutos. Este agrupamento é caracterizado pelos maiores valores de ferrita.

O agrupamento 2 é composto quase que na totalidade pelos testes realizados com 40 minutos de desmoldagem e os testes utilizando o inoculante FeSi 75% com ambas as ligas nodularizantes. Este agrupamento é caracterizado pela maior dureza quando comparado com os demais testes.

O agrupamento 3 é composto quase que na totalidade pelos testes realizados com a liga Mg9 para os tempos de desmoldagem de 60 e 80 minutos. Este agrupamento é caracterizado pela maior resistência a tração, quando comparado com os demais testes.

Quando se faz uma análise dos resultados obtidos com a análise por PCA, considerando todos os tratamentos realizados, observa-se que a liga Mg9 apresenta os melhores resultados de resistência a tração, podendo se inferir que esta liga promove um maior refino na microestrutura. A maior resistência a tração observada quando se utilizou a liga Mg9 pode também estar correlacionada com um maior número de nódulos ou com uma maior homogeneidade no tamanho destes nódulos, quando comparado com os testes realizados com a liga Mg5. Esta variação no número de nódulos pode não ter sido melhor evidenciada devido a limitação da técnica de contagem por método comparativo, com variação de 50 em 50 nódulos.

Os maiores resultados para ferrita foram obtidos pelos testes que compõem o agrupamento 1, que é composto pela liga nodularizante Mg5 e inoculantes FeSiCaBa e FeSi c/Mg. Este resultado se deve, muito provavelmente, ao baixo teor de ferrita observado quando utilizou-se a liga Mg9, que, conforme já discutido anteriormente, apresenta maior fração de perlita devido aos maiores teores de magnésio e cério.

A influência do tempo de desmoldagem é principalmente evidenciada pela formação do agrupamento 2, constituído basicamente dos testes realizados com tempo de desmoldagem de 40 minutos. Este agrupamento caracteriza-se pelos maiores valores de dureza e menores valores de ferrita, alongamento e resistência a tração. A formação deste agrupamento evidencia que, independente das ligas nodularizantes e inoculantes utilizados, para o tempo de desmoldagem de 40 minutos este se apresenta como variável mais importante. Já para os tempos de desmoldagem de 60 e 80 minutos estão presentes nos agrupamentos 2 e 3, evidenciando que, nestas circunstâncias a influencia das ligas nodularizantes e inoculantes apresentou um efeito mais significativo.

4.7 ANÁLISE ECONÔMICA

A tabela 21 apresenta os custos estimados e normatizados para R\$ 1.000,00 para utilização das ligas nodularizantes Mg5 e Mg9, considerando como inoculante o FeSiCaBa.

TABELA 21 – Avaliação econômica da utilização das ligas nodularizantes Mg5 e Mg9.

	Mg5		Mg9		Convencional	
	% Adicionado	Custo	% Adicionado	Custo	% Adicionado	Custo
Custo por Tonelada	-	R\$ 885,00	-	R\$ 1.000,00	-	R\$ 885,00
Adição	1,30%	R\$ 11,51	0,90%	R\$ 9,00	1,30%	R\$ 11,51
FeSi 75% (correção Si)	0%	R\$ 0,00	0,15%	R\$ 1,13	0,40%	R\$ 3,00
Inoculante FeSiCaBa	1%	R\$ 9,52	1%	R\$ 9,52	0,6%	R\$ 5,71
Custo Acumulado		R\$ 21,03		R\$ 19,65		R\$ 20,22
Redução Custo com relação a liga Mg5				R\$ 1,38		6,6%
Redução Custo com relação ao processo convencional				R\$ 0,57		2,8%

Como pode ser observado na tabela 21, a utilização da liga Mg9 possibilita uma redução do custo dos processos de nodularização e inoculação de até 6,6% por tonelada de ferro fundido líquido quando comparada com a utilização da liga Mg5 e 2,8% quando comparada com o processo tradicionalmente utilizado pela indústria onde foi realizado o

experimento. Esta diminuição significativa no custo se deve ao maior poder nodularizante da liga Mg9, que apresenta maiores teores de magnésio e cério, possibilitando maior poder de nodularização e maiores teores de cálcio, que diminui a violência das reações de nodularização e possibilita a obtenção de um maior rendimento do magnésio. Estes fatores somados permitem a diminuição da quantidade de liga nodularizante necessária para o processo e consequentemente permite a redução no custo final do produto.

5 CONCLUSÕES

O tempo de desmoldagem apresenta-se como uma importante variável na obtenção do ferro fundido nodular com matriz ferrítica em estado bruto de fundição. Foi evidenciado que para o tempo de desmoldagem de 40 minutos não foi possível atingir os objetivos esperados para nenhuma das composições de nodularizantes e inoculantes testados. Já para o tempo de desmoldagem de 80 minutos, todos os testes realizados possibilitaram a obtenção de um fundido com as propriedades objetivadas.

Para o tempo de desmoldagem de 60 minutos, as combinações Mg5 com FeSi c/Mg, Mg5 e FeSiCaBa e Mg9 e FeSiCaBa possibilitaram a obtenção do fundido objetivado, evidenciando o potencial de utilização destas composições em escala industrial.

O inoculante FeSi c/Mg testado apresenta boa eficiência de inoculação quando utilizado em conjunto com a liga Mg5. Sua eficiência pode ser comparada com a do inoculante FeSiCaBa, amplamente aceito no mercado de fundição.

Os resultados demonstraram que a utilização da liga Mg9 resulta em um fundido com melhores limites de resistência a tração, porém, menores percentuais de ferrita foram obtidos muito provavelmente devido aos elevados teores de magnésio e cério.

A análise estatística multivariada realizada pelas análises das componentes principais demonstrou que para o tempo de desmoldagem de 40 minutos, este apresenta-se como a variável mais importante, influenciando diretamente na eficiência de todos os nodularizantes e inoculantes testados, já para os tempos de desmoldagem de 60 e 80 minutos, foi evidenciada que a liga Mg9 resulta em maiores resultados de resistência a tração e a liga Mg5 em maiores percentuais de ferrita na matriz.

A utilização da liga Mg9 possibilitou uma redução no custo de inoculação e nodularização de 6,6% quando comparada com a utilização da liga Mg5 e 2,8% quando comparada com o processo convencional utilizado pela indústria onde o experimento foi realizado.

6 TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos neste projeto, pode-se avaliar em estudos posteriores:

- Influência do teor de enxofre no ferro base na eficiência das ligas e nodularizantes avaliados neste projeto.
- Variação do percentual de liga Mg9 para avaliar a possibilidade de diminuição do percentual de nodularizante utilizado.
- Avaliação de inoculantes contendo maiores quantidades de bário e verificar a influência na utilização em conjunto com a liga Mg9.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- Abertin, Eduardo. *Obtenção de ferro fundido nodular ferrítico no estado bruto de fundição.* Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, SP, 1984
- ABIFA, Associação Brasileira de Fundição. *Ameaça trazida pela importação de Bens de outros países.* Devanir Brichesi. Apresentação no 1º seminário de materiais não ferrosos, set/2009. <<http://www.abmbrasil.com.br/cim/download.asp>> (Acessado em set/2009)
- ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. NM-ISO 6506-1:2010. Materiais metálicos – Ensaio de dureza Brinell. Brasil, 2010.
- ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. ISO 6892:2002. Materiais metálicos - Ensaio de tração à temperatura ambiente. Brasil, 2002.
- Araújo, L.A. **Manual de Siderurgia.** Volume 1. Editora Arte e Ciência, 2009
- ASTM, American Society For Testing And Materials. A 536: Standards specific for ductile iron casting [Metric] 1. West Conshohocken, 1997.
- Atkins, P. **Físico Química,** 7ºEd. Vol. 2. Editora LTC, RJ, 2005.
- Atkins, P.; Jones, L. **Princípios de Química, questionando o meio ambiente e a vida moderna.** Quinta Edição. Bookman, 2002.
- Callister, JR, Willian, D. **Ciência e Engenharia de Materiais:** Uma Introdução. Sétima Edição, Editora LTC, 2008.
- Cardoso, R.D.; Sobrinho, L.G.A.; Neto, A.F.L.; Reche, R.V.; Isique, W.D.; Ferreira, M.M.C.; Neto, B.L.N.; Franco, D.W. Comparison between Cachaça and Rum using pattern recognition methods. Journal of Agriculture and Food Chemistry 52 3429-3433 2004
- Chaves Filho, L., M.; Pieske, A.; Castro, C. P.; **Avaliação do comportamento de alguns inoculantes para ferros fundidos cinzentos.** Sociedade Educacional Tupy, 1981.
- Chiaverini, V. **Aços e Ferros Fundidos,** 4 ed. Associação Brasileira de Metais. SP, 1977
- Ecob, C.M.; Review of Common Metallurgical Defects in Ductile Cast Iron. Elkem Technical Information Sheets, Elkem Foundry Products, Kristiansand, Norway, 1998

Edneral, F.P. ***Electrometallurgical of Steel and ferro Alloys***. Volume 2. Mir Publishers. Moscow, 1979

Elkem ASA Foundry Products; Magnesium Contents in Ductile Iron, Technical Information 7, Revision No. 2.1, Norway, 2004a

_____; Magnesium Treatment Processes, Technical Information 9, Revision No. 2.1, Norway, 2004b

_____; Selection of Nodularizers, Technical Information 20, Revision No. 1.1, Norway, 2004c

_____; Inoculation, Technical Information 4, Revision No. 2.1, Norway, 2004d

_____; Inoculation Mechanisms, Technical Information 5, Revision No. 2.1, Norway, 2004e

_____; Fading of inoculation, Technical Information 5, Revision No. 2.1, Norway, 2004f

_____; Selection of Inoculants for ductile cast iron, Technical Information 16, Revision No. 2.1, Norway, 2004g

_____; Common metallurgical defects in cast iron, Technical Information. Norway, 2004h

Gadd, M.A. Bennett, G.H.J. Physical Chemistry of inoculation in cast iron. International Symposium of physical metallurgy of cast iron. Stockholm, 1984.

Globe Metallurgical Inc, *The newcast process for casting magnesium ferrosilicon nodularizers*. Technical Bulletin, Aug, 2007

Huerta, E; Popovski, V; Study of Hold Time, Fade Effects and Microstructure in Ductile Iron, Proceeding of the AFS Cast Iron Inoculation Conference, Schaumburg, Illinois, September, 2005.

Italmagnésio Nordeste, S.A.; Boletim Técnico, Revisão 04, Brasil, 2005

Junior, E.C.A. Caracterização de ferro fundido nodular obtido por fundição contínua. Dissertação de mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Paraná, 2003

Juretzko, F.R.; Hitching J; Stefanescu, D.M. *Novo método de tratamento in mold para peças de ferro fundido nodular*. Fundição e Serviços, nº 195, Mar-2009, pág. 16-35

Karsay, S I. **Ductile Iron – Productin and Pratice**. American Foundry Society, USA, 1985

Kayama, M. Suzuki, K. Report casting research laboratory, Waseda University, vol. 30, 1979, pag 61-67

Levine, Ira N. **Physical chemistry**. 4th ed. New York: McGraw-Hill, 1995

Lussole, R. J. **Efeito da adição de cobre e da seção da peça sobre as Características microestruturais e mecânicas de ferro Fundido nodular austemperado**, Dissertação de Mestrado, UFSC, 2003

Minkoff, I. **The physical metallurgy of cast Iron**, John Wiley & Sons, NY, 1983

LOPER, C.J.J. Tramps Elements in Cast Iron. Foundry M&T, 57-50, 1977

Olsen, S.O; Skaland, T., Hartung, C. *Inoculation of grey and ductile iron: A comparison of nucleation sites and some practical advises*. World Foundry Congress, Turkey, 2004.

Olsen S.O.; Hartung, C; Recovery of Magnesium in a Ductile Iron Process. Elkem Technical Information Sheets, Elkem Foundry Products, Kristiansand, Norway, 2001

Onslien, M.I.; Grong, O., Gurdersen, O.; Skaland, T; A Process Model for Microstructure Evolution in Ductile Cast Iron - Part I - The Model. Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 30A, April, 1999a

Onslien, M.I.; Grong, O., Gurdersen, O.; Skaland, T; A Process Model for Microstructure Evolution in Ductile Cast Iron - Part II - Applications of the Model - The Model. Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 30A, April, 1999b

Onslien, M.I.; Grong, O., Skaland, T; Jorgensen, K.; Mechanisms of Graphite Formation in Ductile Cast Iron Containing Rare Earth Metals, Materials Science and Technology, vol. 15, Mach 1999

Onslien, M.I.; Grong, O.; Rorvik, G.; Nordmark, A.; Skaland, T.; Design and Development of Treatment Alloys for Ductile Cast Iron, International Journal Cast Metals Research, Vol. 10, 1997

Paradkar, M.M.; Sivakesava, S.; Irudayaraj, J. Discrimination and classification of adulterants in maple syrup whit the use of infrared spectroscopic techniques. Journal oh Science of Food and Agricultural 83 714-721 2003

Popovski, P.E.; Determining the Optimum Level of Inoculant Addition by Thermal Analysis - A case Study. Elkem Technical Information Sheets, Elkem Foundry Products, Kristiansand, Norway, 2004

Santos; A., B.,S.; Castello. Branco, C. H. **Metalurgia dos ferros fundidos cíntentos e nodulares.** Instituto de Pesquisas Tecnológicas - IPT 1989

Santos; A., B.,S.; *Alguns efeitos da composição química em ferros fundidos nodulares.* Abifa, Edição 106, pág 53-59, Março/2009, Brasil

Silva, C., *Influência do número de nódulos de grafita nas propriedades mecânicas do ferro fundido nodular austemperado.* Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, 2005

Skaland, T. *A new method for chill and shrinkage control in ladle treated ductile iron.* World Foundry Congress, Turkey, 2004.

Skaland, T., *A Model for the Graphite Formation in Ductile Cast Iron,* Ph.D. Thesis 1992:33, The University of Trondheim, NTH, Department of Metallurgy, Norway, 1992

Skaland, T. A New Method for Chill and Shrinkage Control in Ladle Treated Ductile Iron - Keith Millis Symposium on Ductile Iron, Las Vegas, EUA. 2003.

Skaland, T.; Nucleation Mechanisms in Ductile Iron, Proceeding of the AFS Cast Iron Inoculation Conference, Schaumburg, Illinois, September, 2005

Skaland, T.; Ductile Iron Production - A Comparison of Alternative Treatment Methods, Metal Casting and Surface Finishing, Elkem Technical Information Sheets, Elkem Foundry Products, Kristiansand, Norway, 1999

Skaland, T.; Ductile Iron Shrinkage Control Through Graphite Nucleation and Growth. Elkem Technical Information Sheets, Elkem Foundry Products, Kristiansand, Norway, 2002

Skaland, T.; A New Approach to Ductile Iron Inoculation, AFS Transation, EUA, 2001

Skaland, T.; A New Method for Chill and Shrinkage Control in Ladle Treated Ductile Iron, Elkem Technical Information Sheets, Elkem Foundry Products, Kristiansand, Norway, 1999

Skaland, T.; Developments in Cast Iron Metallurgical Treatments. Elkem Technical Information Sheets, Elkem Foundry Products, Kristiansand, Norway, 2001a

Skjegstad N.T.; Skaland, T.; *Inoculation of Grey and Ductile Iron*. Bombay Foundry Congress, Indian, 24 -25 May, 1996

Skjegstad, N.T.; Skaland, T.; Inoculation of Grey and Ductile Iron - A comparison of Nucleation Sites and Some Practical Advises, Bombay Foundry Congress, Indian, 24 -25 May, 1996

Smalley, O. *Treatment of nodular graphite iron in mold process*. Foundry Trade Journal, n. 25, p. 423-430, Sep. 1975.

Smallman, RE and Bishop, RJ, **Modern Physical Metallurgy and Material Engineering** – Butterwother-Heinemann , six edition, 1999

Soremetal, Ductile Iron Data, for design engineers. Rio Tinto Iron and Titanium Corporation, 2000.

Stasi, L. *Fornos Elétricos*, hemus Editora, Brasil, 1981.

Stets, W.; Dobota, A. *A influência dos desvios da microestrutura sobre as propriedades do ferro fundido nodular*. Fundição e Serviço. Nº 185, Ano 18. Maio de 2008

Straffelini, Giovanni. Ductility of materials whit ferritic matrix. Material Science e Engeneering, A 342, p. 251-257, 2003.

TurnBull, D; Vonnegut, R. Industrial Engineering Chemistry, Vol 44, 1952.