

Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais



Dissertação de Mestrado

Otto Luciano Mol

**DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL NUCLEANTE EM BANHO
DE LIGA FERRO-LAMELAR HIPOEUTÉTICA VIA ANÁLISE
TÉRMICA.**

**Belo Horizonte
Agosto de 2014**

Otto Luciano Mol

Determinação do potencial nucleante em banho de liga ferro-lamelar hipoeutética via análise térmica.

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação, em Engenharia de Materiais do CEFET-MG, na área de concentração de Ciência e Desenvolvimento de Materiais, na Linha de Pesquisa em Seleção, Processamento e Caracterização, como parte integrante dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Prof. Sandro Cardoso dos Santos – orientador
Doutor em Engenharia Mecânica, Centro Federal de Educação
Tecnológica de Minas Gerais.

Belo Horizonte
Agosto de 2014

Mol, Otto Luciano.

M717a Determinação do potencial nucleante em banho de liga ferrolamelar hipoeutética via análise térmica / Otto Luciano Mol. - 2014.

90 f. : il.; tabs. ; grafs. ; fotos. –

Orientador: Sandro Cardoso dos Santos.

Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Belo Horizonte, 2014.

Bibliografia.

1. Análise térmica. 2. Ferro fundido. 3. Solidificação. 4. Cristalização. 5. Estatística. I. Santos, Sandro Cardoso dos. II. Título.

CDD: 669.94

Determinação do potencial nucleante em banho de liga ferro-lamelar hipoeutética via análise térmica

Dissertação apresentada em 29 de agosto de 2014 por Otto Luciano Mol, ao curso de Mestrado em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET-MG, na área de concentração de Ciência e Desenvolvimento de Materiais, na linha de Pesquisa em Seleção, Processamento e Caracterização, aprovada pela banca examinadora constituída dos professores:

Prof. Dr. Sandro Cardoso dos Santos – orientador
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais.

Prof. Dr. Guilherme Marconi Silva
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

Prof. Dr. Rogério Antônio Xavier Nunes
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

Prof. Dr. José Rubens Gonçalves Carneiro
Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais

Belo Horizonte, 29 de agosto de 2014.

AGRADECIMENTOS

- **Ao Prof. Dr. Sandro Cardoso dos Santos:**

...que me orientou com competência e jamais limitou minha forma de abordar o tema!

- **Ao Prof. Dr. Iukio Shigaki:**

...que confiou!

- **Ao Prof. Dr. Sidney Nicodemos:**

...uma prova de que os idealistas ainda existem... E movem o mundo!

- **Aos Professores Doutores Elaine Carballo Corrêa; Ivete Peixoto Pinheiro; Weber Guadanagnin Moravia; Ezequiel de Souza Junior:**

...que me reapresentaram o fascinante mundo da termodinâmica, da estrutura e dualidade da matéria!

- **À minha esposa Rosane:**

...guerreira... Que me desafiou!

- **Aos estimados amigos da Teksid do Brasil:**

...uma das maiores plantas de fundição do mundo!

- **Ao meu pai Otto e à minha adorada mãe Creuza:**

...que já se foram... Para onde?

- **A Deus:**

...essa entidade misteriosa que teima em estar sempre além dos limites do saber e do sentir humano.

... Mas que nos leva à humildade, a mais difícil das virtudes, quando percebemos nossa pequenez diante das complexas maravilhas da vida!

RESUMO

Nesse trabalho são abordados alguns dos mais notáveis fenômenos da solidificação metálica através de um experimento onde um banho de liga Fe-C hipoeutética foi solidificado em equilíbrio (de forma lenta) dentro de um molde. Foram então investigados quatro fenômenos térmicos distintos durante a fase eutética da solidificação, sendo um deles, aqui denominado como “ $t_g \alpha$ ”, considerado inédito. Assim tal experimento avaliou se, de fato, tais fenômenos seriam medidores robustos do potencial nucleante em banhos de ligas de ferro cinzento. Para tanto foi utilizada a técnica de análise térmica com suas respectivas curvas “ T/t ” (variação da temperatura “ T ” em função do tempo “ t ”) e “ dT/dt (primeira derivada da curva “ T/t ”), explorando ainda a derivada segunda “ d^2T/dt^2 ”. Os resultados foram fundamentados com as técnicas estatísticas de análise de variâncias (anova) e estudos de regressão. Tais fenômenos foram correlacionados com o número de células eutéticas na microestrutura, associados ao tipo de tratamento do banho metálico. A análise estatística do experimento apresentou as seguintes correlações entre os parâmetros térmicos investigados e a nucleação metálica: i) O parâmetro “ ΔSN ” (*faixa de temperatura do super-resfriamento da nucleação*), foi considerado um medidor apto ao se correlacionar, no mínimo em 73%, com o fenômeno da nucleação metálica. ii) O parâmetro “ ΔT ” (*faixa de temperatura da recalescência eutética*), foi considerado um medidor “discreto” ao se correlacionar em 46% com o fenômeno da nucleação metálica. iii) O parâmetro “ $t_g \alpha$ ” (*aceleração constante da solidificação num dado período da fase eutética*) foi considerado um medidor apto ao se correlacionar, no mínimo em 79%, com o fenômeno da nucleação metálica. iv) O parâmetro “ $t_E / t_{L \rightarrow S}$ ” (*taxa entre o tempo de duração da fase eutética e o tempo entre as fases Liquidus-Solidus*), foi considerado um medidor apto ao se correlacionar, no mínimo em 68%, com o fenômeno da nucleação metálica. Tais resultados apontaram os parâmetros “ ΔSN ”, “ $t_g \alpha$ ” e “ $t_E / t_{L \rightarrow S}$ ” como fortes medidores do potencial nucleante. Tais resultados os torna aptos a serem aplicados nos processos de medição da nucleação de banhos metálicos para as indústrias siderúrgicas e de fundição.

Palavras-chave: Ferro cinzento; célula eutética; solidificação; análise térmica; nucleação.

ABSTRACT

This paper approaches some remarkable thermal phenomena during the metallic solidification by an experiment where a Fe-C alloy is solidified in equilibrium condition, inside sand molds. Thus, it was investigated four specific thermal phenomena during the eutectic solidification phase, being one of them, here nominated “ $t_g \alpha$ ”, considered unprecedented. So, the experiment has determined if actually such phenomena could be strong measurers of the potential nucleation for liquid baths of gray iron alloys. Thus, thermal analysis techniques were applied with their “ T/t ” curve (temperature variation “ T ” as function of time “ t ”) and “ dT/dt ” (first derivative curve), still exploring the second derivative “ d^2T/dt^2 ”. The results were based on statistical techniques such as analysis of variances (anova) and regression analysis. Such phenomena were correlated with the eutectic cells number in the microstructure, associated to the type of metal treatment on the metallic bath. The statistical analysis of the experiment presented the following correlation among the analyzed thermal parameters and the metallic nucleation: i) The “ ΔSN ” parameter (*undercooling temperature range for nucleation*), was considered an able measurer with a correlation level, at least in 72.6%, on the nucleation phenomena. ii) The “ ΔT ” parameter (*temperature range of eutectic recalescence*), was considered a “discrete” measurer with a correlation level of 46%, on the nucleation phenomena. iii) The “ $t_g \alpha$ ” parameter (*constant cooling acceleration, during a specific period of the eutectic phase*), was considered an able measurer with a correlation level at least in 78.7%, on the nucleation phenomena. iv) The parameter “ $t_E/t_{L \rightarrow S}$ ” (*rate between eutectic phase time and Liquidus-Solidus time*), was considered an able measurer with a correlation level at least in 68%, on the nucleation phenomena. Such results have approved the parameters “ ΔSN ”, “ $t_g \alpha$ ” and “ $t_E/t_{L \rightarrow S}$ ” as strong measurers of the metallic nucleation phenomena, pointing them as capable to be applied on industrial processes for steel mill and foundry industries.

Keywords: Gray iron; eutectic cell; solidification; thermal analysis; nucleation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama de equilíbrio “Fe-C”	14
Figura 2: Morfologias típicas da grafita em ligas de ferro fundido.....	15
Figura 3: Células eutéticas da liga cinzenta HPI.....	17
Figura 4: Células eutéticas da liga cinzenta tradicional.....	17
Figura 5: Modelo clássico da nucleação heterogênea.....	19
Figura 6: Variação do super-resfriamento X Desarranjo entre redes.....	21
Figura 7: Imagens de núcleo ativo via mapeamento com Raios-X e MEV.....	23
Figura 8: Curvas de análise térmica indicando pontos notáveis.....	26
Figura 9: Curvas de análise térmica indicando pontos notáveis.....	26
Figura 10: Fluxograma do experimento da nucleação.....	32
Figura 11: Corpo de prova do teste de análise térmica.....	35
Figura 12: Corpo de prova seccionado no centro volumétrico.....	36
Figura 13: Forno a arco elétrico em fase de escorificação.....	37
Figura 14: FeSi em pedras.....	38
Figura 15: Grafite cristalino.....	38
Figura 16: “Sn” em barras.....	38
Figura 17: Liga inoculante à base de FeSi-Ba-La.....	38
Figura 18: Cápsula em areia “shell” para corpos de prova de análise térmica.....	39
Figura 19: Sistema básico de medição para análise térmica.....	40
Figura 20: Equipamentos “AROTEC”: Lixadeira e polítriz.....	40
Figura 21: Microscópio “HUND WETZLAR” com câmara “MotCam 2300”.....	41
Figura 22: Espectrômetro ótico modelo “SPECTROLAB”.....	41
Figura 23: Medição da temperatura com cápsula de imersão.....	42
Figura 24: Cápsulas de medição da temperatura do banho metálico.....	42
Figura 25: Teste normalidade dos resultados “Células eutéticas para GR1”	47
Figura 26: Teste normalidade dos resultados “Células eutéticas para GR2”	48
Figura 27: Teste normalidade dos resultados “Células eutéticas para GR2”	48
Figura 28: Homogeneidade variâncias: “Cel. eutéticas X GR1, GR2, GR3”	49
Figura 29: Gráfico de dispersão: “Cel. eutéticas X GR1, GR2, GR3”.....	52
Figura 30: Teste de normalidade: “Faixas temperatura Δ SN para GR1”	53
Figura 31: Teste de normalidade: “Faixas temperatura Δ SN para GR2”	53
Figura 32: Teste de normalidade: “Faixas temperatura Δ SN para GR3”	54

Figura 33: Homogeneidade variâncias: “Faixas ΔSN X GR1, GR2, GR3.....55	55
Figura 34: Gráfico de dispersão: “Faixas temperatura ΔSN X GR1, GR2, GR3”58	58
Figura 35: Teste de normalidade: “Faixas temperatura ΔT para Gr1”59	59
Figura 36: Teste de normalidade: “Faixas temperatura ΔT para GR2”59	59
Figura 37: Teste de normalidade: “Faixas temperatura ΔT para GR3”60	60
Figura 38: Homogeneidade variâncias: “Temperatura ΔT X GR1, GR2, GR3”61	61
Figura 39: Gráfico de dispersão: “Faixas temperatura ΔT X GR1, GR2, GR3”64	64
Figura 40: Teste de normalidade do parâmetro $tg\alpha$ para GR1.....65	65
Figura 41: Teste de normalidade do parâmetro $tg\alpha$ para GR2.....65	65
Figura 42: Teste de normalidade do parâmetro $tg\alpha$ para GR3.....66	66
Figura 43: Homogeneidade de variâncias: “Parâmetro $tg\alpha$ X Gr1, GR2, GR3”67	67
Figura 44: Gráfico de dispersão: “Parâmetro $tg\alpha$ X GR1, GR2, GR3”70	70
Figura 45: Teste de normalidade: Parâmetro $t_E/t_{L \rightarrow S}$ para o grupo GR1.....71	71
Figura 46: Teste de normalidade: Parâmetro $t_E/t_{L \rightarrow S}$ para o grupo GR2.....72	72
Figura 47: Teste de normalidade: Parâmetro $t_E/t_{L \rightarrow S}$ para o grupo GR3.....72	72
Figura 48: Homogeneidade de variâncias: “ $t_E/t_{L \rightarrow S}$ X GR1, GR2, GR3”73	73
Figura 49: Gráfico de dispersão: “Parâmetro $t_E/t_{L \rightarrow S}$ X GR1, GR2, GR3”76	76
Figura 50: Curvas de análise térmica da amostra “1e” (GR1).....77	77
Figura 51: Curvas de análise térmica da amostra “2a” (GR2).....77	77
Figura 52: Curvas de análise térmica da amostra “3a” (GR3).....78	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades de ligas Fe-C com diferentes morfologias de grafita.....	16
Tabela 2: Parâmetros térmicos de uma liga Fe-C com diferentes inoculantes.....	29
Tabela 3: Dados microestruturais das amostras do experimento de nucleação.....	43
Tabela 4: Parâmetros térmicos das amostras do experimento com nucleação.....	44
Tabela 5: Anova fator único: “Nº células eutéticas X GR1, Gr2, Gr3”.....	50
Tabela 6: Teste de Tukey: “Gr1, Gr2, Gr3 X nº células eutéticas”.....	51
Tabela 7: Anova fator único: “Faixas de temperatura ΔSN X Gr1, Gr2, Gr3”.....	56
Tabela 8: Teste de Tukey: “GR1, GR2, GR3 X ΔSN ”.....	57
Tabela 9: Anova fator único: “Faixas de temperatura ΔT X GR1, GR2, GR3”.....	62
Tabela 10: Teste de Tukey: “GR1, GR2, GR3 X ΔT ”.....	63
Tabela 11: Anova fator único: “Aceleração eutética $tg\alpha$ X GR1, GR2, GR3”.....	68
Tabela 12: Teste de Tukey: “GR1, GR2, GR3 X $tg\alpha$ ”.....	69
Tabela 13: Anova fator único: “ $t_E/t_{L \rightarrow S}$ X GR1, GR2, GR3”.....	74
Tabela 14: Teste de Tukey: “Gr1, GR2, GR3 X $t_E/t_{L \rightarrow S}$ ”.....	75

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- \AA = Angstrom (unidade de medida atômica: 10^{-10} m)
- A_{GL} = Área de interface do metal líquido com o núcleo de grafita
- A_{GN} = Área de interface do substrato com o núcleo de grafita
- C_1 = Constante cinética do sistema durante a nucleação heterogênea
- dT = Derivada da temperatura durante a solidificação
- dt = Derivada do tempo durante a solidificação
- HPI = “High Performance Iron” (ferro fundido de alto desempenho)
- k = Constante de Boltzmann
- MEV = Microscopia eletrônica de varredura
- N^* = Numero de núcleos de grafita por unidade de volume e tempo
- N_v = Número de sítios com nucleação heterogênea por unidade de volume
- r^* = Raio crítico para a nucleação
- t_E = Tempo de duração da fase eutética durante a solidificação
- $t_{L \rightarrow S}$ = Tempo de solidificação entre as fases Liquidus-Solidus
- T = Temperatura durante a solidificação
- ΔG = Energia livre de Gibbs
- ΔG_D = Energia de ativação na difusão de átomos na interface dos núcleos
- ΔG_V = Variação da energia de Gibbs num núcleo de volume “V”
- ΔG^* = Energia livre crítica de Gibbs
- ΔSN = Faixa de temperatura do super-resfriamento da nucleação
- ΔT = Faixa de temperatura do super-resfriamento
- α = Inclinação média da curva dT/dt logo após o ponto de máx. dT/dt
- γ = Energia de interface num sistema em nucleação heterogênea
- γ_{GL} = Energia de interface entre o núcleo de grafita e o metal líquido
- γ_{GN} = Energia de interface entre o núcleo de grafita e o substrato nucleante
- γ_{NL} = Energia de interface entre o núcleo de grafita e o substrato nucleante
- θ = Ângulo de reversão da curva dT/dt ao final da fase eutética
- Θ = Ângulo de contato entre substrato (nucleante) e fase (nucleado)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 OBJETIVOS	13
2.1 Gerais	13
2.2 Específicos	13
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1 Ligas de ferro-carbono	14
3.2 Morfologia da grafita nos ferro fundidos	15
3.3 Nucleação metálica	17
3.3.1 Oxidação do carbono e do silício.....	17
3.3.2 Teoria da nucleação heterogênea.....	18
3.3.3 Mecanismo da nucleação da grafita.....	22
3.4 Análise térmica	24
3.4.1 Métodos de avaliação da nucleação do banho metálico.....	24
3.4.2 Parâmetros das curvas de análise térmica.....	25
3.5 Formulação estatística	29
3.5.1 Formulação estatística para “anova” fator único.....	29
3.5.2 Parâmetros estatísticos de investigação.....	31
4 METODOLOGIA DA PESQUISA	32
4.1 Descrição geral do experimento	32
4.2 Metodologia para o experimento do potencial nucleante	33
4.2.1 Critérios de avaliação da amostragem para nucleação.....	33
4.2.2 Tratamento estatístico da amostragem.....	34
4.2.3 Corpos de prova do experimento de nucleação.....	35
4.3 Materiais e equipamentos no experimento com nucleação	36
4.3.1 Fusão do banho metálico.....	36
4.3.2 Preparação do banho metálico.....	37
4.4 Equipamentos de medição e ensaio	39
4.4.1 Análise térmica.....	39
4.4.2 Micrografia.....	40

4.4.3	Análise química.....	41
4.4.4	Contagem das células eutéticas.....	41
4.4.5	Temperatura do banho metálico.....	42
5	RESULTADOS	43
5.1	Levantamento de dados do experimento do potencial nucleante.....	43
5.2	Registro das curvas de análise térmica do experimento.....	45
5.2.1	Curvas “T/t” e “dT/dt” das amostras do grupo GR1.....	45
5.2.2	Curvas “T/t” e “dT/dt” das amostras do grupo GR2.....	45
5.2.3	Curvas “T/t” e “dT/dt” das amostras do grupo GR3.....	46
5.3	Resultados estatísticos do experimento do potencial nucleante.....	47
5.3.1	Resultados estatísticos das etapas de preparação do banho.....	47
5.3.1.1	Teste de normalidade dos grupos de tratamento: GR1, GR2, GR3.....	47
5.3.1.2	Homogeneidade variâncias: N° cel. eutéticas X grupos de tratamento.....	49
5.3.1.3	Anova fator único: N° cel. eutéticas X grupos de tratamento.....	50
5.3.1.4	Diferenças entre médias: N° cel. eutéticas X grupos de tratamento.....	51
5.3.1.5	Estudo de regressão: N° cel. eutéticas X grupos de tratamento.....	52
5.3.2	Resultados estatísticos do parâmetro ΔSN	53
5.3.2.1	Testes de normalidade do parâmetro ΔSN	53
5.3.2.2	Homogeneidade de variâncias: ΔSN X grupos de tratamento.....	55
5.3.2.3	Anova fator único: ΔSN X grupos de tratamento.....	56
5.3.2.4	Diferenças entre médias: ΔSN X grupos de tratamento.....	57
5.3.2.5	Estudo de regressão: ΔSN X grupos de tratamento.....	58
5.3.3	Resultados estatísticos do parâmetro ΔT	59
5.3.3.1	Testes de normalidade do parâmetro ΔT	59
5.3.3.2	Homogeneidade de variâncias: ΔT X grupos de tratamento.....	61
5.3.3.3	Anova fator único: ΔT X grupos de tratamento.....	62
5.3.3.4	Diferenças entre médias: ΔT X grupos de tratamento.....	63
5.3.3.5	Estudo de regressão: ΔT X grupos de tratamento.....	64
5.3.4	Resultados estatísticos do parâmetro “tg α ”.....	65
5.3.4.1	Testes de normalidade do parâmetro “tg α ”.....	65
5.3.4.2	Homogeneidade de variâncias: “tg α ” X grupos de tratamento.....	67
5.3.4.3	Anova fator único: “tg α ” X grupos de tratamento.....	68
5.3.4.4	Diferenças entre médias: “tg α ” X grupos de tratamento.....	69

5.3.4.5 Estudo de regressão: “tg α ” X grupos de tratamento.....	70
5.3.5 Resultados estatísticos do parâmetro “ $t_E/t_{L \rightarrow S}$ ”	71
5.3.5.1 Testes de normalidade do parâmetro “ $t_E/t_{L \rightarrow S}$ ”	71
5.3.5.2 Homogeneidade de variâncias: “ $t_E/t_{L \rightarrow S}$ ” X grupos de tratamento.....	73
5.3.5.3 Anova fator único: “ $t_E/t_{L \rightarrow S}$ ” X grupos de tratamento.....	74
5.3.5.4 Diferenças entre médias: “ $t_E/t_{L \rightarrow S}$ ” X grupos de tratamento.....	75
5.3.5.5 Estudo de regressão: “ $t_E/t_{L \rightarrow S}$ ” X grupos de tratamento.....	76
5.4 Discussão dos valores extraídos das curvas de análise térmica.....	77
6 CONCLUSÕES.....	79
6.1 Conclusões sobre o experimento do potencial nucleante.....	79
6.1.1 Conclusões sobre os grupos de tratamento GR1, GR2, GR3.....	79
6.1.2 Conclusões sobre o super-resfriamento da nucleação: ΔSN	79
6.1.3 Conclusões sobre a faixa de recalescência eutética: ΔT	79
6.1.4 Conclusões sobre a aceleração eutética: “tg α ”	80
6.1.5 Conclusões sobre a taxa entre tempos eutético/Liquidus-Solidus: $t_E/t_{L \rightarrow S}$	80
6.2 Discussão dos resultados do experimento do potencial nucleante.....	80
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	82
APÊNDICE A: Registro das células eutéticas.....	84
APÊNDICE B: Registro das micrografias.....	87
APÊNDICE C: Incidência de carbonetos eutéticos nas amostras.....	89

1 INTRODUÇÃO

O advento recente da nova geração de motores a combustão com alto desempenho (baixo consumo, alta potência e baixa emissão), vem exigindo das indústrias metalúrgicas uma crescente demanda por processos cada vez mais estáveis e por materiais que tenham rígidas exigências de propriedades mecânicas associadas ao mesmo tempo a uma alta usinabilidade. Esse cenário já é uma realidade para os motores ciclo Diesel em países desenvolvidos (exemplo: Normas EURO para emissões de gases poluentes) e caminha inevitavelmente em direção aos motores ciclo Otto.

Até recentemente a única alternativa estava na produção das ligas de ferro vermicular que, lamentavelmente, vêm apresentando uma série de limitações técnicas e econômicas que trazem enormes dificuldades em sua produção. Dentre tais limitações citam-se: baixa absorção de vibrações; alto custo de usinagem; alta taxa de contração (porosidades); baixo índice de condutividade térmica além da grande instabilidade para a formação da grafita vermicular. Portanto, as ligas de ferro cinzento (com grafita lamelar), continuam com a missão de atender às demandas técnicas especiais para essa nova geração de motores.

A produção de peças fundidas em ligas de ferro cinzento (grafita lamelar), que possuam propriedades mecânicas estáveis e ausência de porosidades, requer inequivocamente um potencial de nucleação adequado do banho metálico dentro do forno. Além disso, sabe-se que a usinabilidade dessas peças (maior fator na composição do custo de seu processamento) tem na nucleação do material um de seus maiores aliados. Isso porque a presença de MnS (sulfeto de manganês) no interior do núcleo metálico, atua como blindagem protetora do fio de corte das ferramentas.

Usualmente os banhos metálicos são preparados em fornos à indução onde é ajustada a análise química e a temperatura do banho. Cumprida essa etapa, procede-se ao teste de cunha que, basicamente, apenas informa a tendência ao coquilhamento do metal dentro do forno. Entretanto, entender a solidificação não é tarefa simples. As complexidades dos fenômenos químicos, metalúrgicos e termodinâmicos que interagem entre si, ocorrem num tempo relativamente breve, sendo ainda fortemente afetados pela interação “metal-molde” ou pela geometria do componente produzido.

Por isso é comum que os requisitos de análise química, com frequência, não consigam garantir por si mesmos a resistência, dureza e sanidade interna exigidas na aplicação do material. Como consequência todo o lote vazado ainda corre o risco de ser retrabalhado via tratamento térmico ou até refugado.

Esse problema pode ter diferentes origens, como por exemplo: processo fusório via indução, arco elétrico ou cubilot; marcha fusória; composição da carga do forno; tempo de espera do metal dentro do forno (“holding”); quantidade, classe ou qualidade do inoculante utilizado; etc. Contudo, todas essas variáveis interagindo entre si apresentarão como resultado um fundamento metalúrgico que indicará com boa precisão o nível da qualidade do banho. Tal fundamento é a nucleação metálica, ou seja, o fenômeno responsável pelo número de células que serão formadas na fase eutética e observadas na microestrutura da peça fundida.

A utilização de um método confiável e veloz para informar o potencial nucleante do banho metálico, permitirá aos profissionais que atuam nas indústrias siderúrgicas e de fundição, tomar as ações preventivas que evitem a produção de milhares de peças incompatíveis com as especificações do produto. Isso porque a nucleação metálica afeta diretamente as propriedades físicas e mecânicas das ligas de Fe-C.

Um caminho seguro para superar esse desafio está no domínio e estabilização dos parâmetros metalúrgicos das ligas de ferro cinzento que, além de permitirem a exploração de suas excepcionais propriedades físicas e mecânicas, já são utilizadas há décadas em blocos e cabeçotes de motores a combustão sendo, portanto, amplamente aprovadas nesse segmento de mercado.

É sabido que a nucleação do banho metálico representa um dos fundamentos metalúrgicos da maior importância para as propriedades finais das peças fundidas. Tal nucleação, normalmente heterogênea, é realizada via inoculação do banho com ligas à base de Fe-Si, eventualmente associadas ao Sr, Ba, Ca, La, etc. Entretanto, a limitação para os metalurgistas está na ausência de um método que lhes permita avaliar se o banho metálico no forno está ou não em condições confiáveis de nucleação para ser utilizado na produção das peças fundidas. De fato, devido a limitações técnicas e econômicas, a maioria das fundições ainda não dispõe de um

método rápido e eficaz que seja capaz de medir o nível de nucleação dos banhos metálicos. Por isso mesmo segue-se utilizando o tradicional “teste de cunha” que, além de possuir limitações técnicas, não é capaz de medir diretamente a nucleação do banho com a confiabilidade exigida nos modernos processos metalúrgicos. O único parâmetro que o teste de cunha mede (indireta e subjetivamente) é a tendência ao coquilhamento do banho metálico.

Portanto, essa dissertação analisa estatisticamente o comportamento de alguns fenômenos térmicos que ocorrem na fase eutética das ligas de ferro cinzento, tendo como referência as respectivas curvas de análise térmica. Tais curvas representam, na atualidade, a ferramenta mais completa para obter informações do banho metálico dentro do forno. Assim, esses fenômenos serão estudados e sua associação verificada direta ou indiretamente com o grau de nucleação do banho metálico. Até porque a complexidade dos fenômenos térmicos ocorrentes nos aproximados três minutos de duração da fase eutética, podem indicar com clareza aquilo que o material será ou não será, depois de completada a solidificação.

2 OBJETIVOS

2.1 Gerais

Esse trabalho definiu quais parâmetros térmicos foram os mais capazes de medir de forma veloz e confiável, o grau de nucleação dos banhos de ligas hipoeutéticas de ferro cinzento. Tal fato permitirá que os resultados encontrados sejam incorporados nos “softwares” dos dispositivos de análise térmica avançada. Dessa forma será possível garantir que os banhos metálicos, processados pelas indústrias siderúrgicas e de fundição, gerem materiais com propriedades finais de excelência ou confortavelmente dentro do especificado.

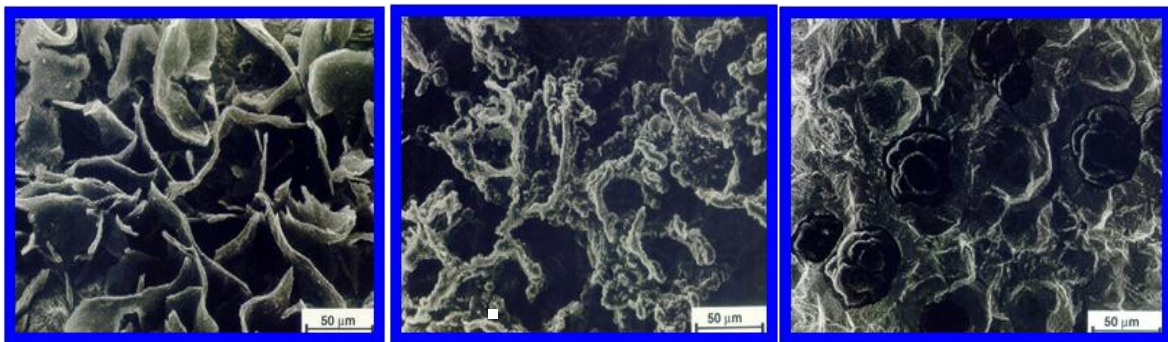
2.2 Específicos

Como extensão, foram medidas e avaliadas as eventuais mudanças morfológicas das curvas de análise térmica tendo como referência os principais parâmetros térmicos ligados ao potencial nucleante do banho. Os dados coletados da medição foram tratados estatisticamente e foram baseados nas curvas “T/t” (variação da temperatura com o tempo), “dT/dt” (variação da velocidade da solidificação com o tempo) e d^2T/dt^2 (variação da aceleração da solidificação com o tempo).

3.2 Morfologias da grafita nos ferros fundidos

Vários elementos como o Cr, Mo, Cu, Ni e Mn, incrementam as propriedades finais das ligas de ferro cinzento, entretanto, a grafita é aquela que mais pesa na determinação das propriedades mecânicas destas ligas. Devido a isso, a morfologia da grafita precipitada na microestrutura também é utilizada como referência na classificação das ligas de ferro fundido. Três dos principais tipos morfológicos de grafita são classificados nas normas **ASTM**, caracterizando assim as três ligas de ferro fundido mais utilizadas nas indústrias de fundição seriada: Ferro cinzento ou lamelar **A247 (2007)**; Ferro vermicular ou com grafita compacta **A842 (2007)**; Ferro fundido nodular ou esferoidal **A536 (2009)**. Na figura 2 são mostrados esses três tipos de grafita, obtidas via microscopia eletrônica de varredura (MEV), com ataque profundo:

Figura 2 - Morfologias típicas da grafita em ligas de Fe-C: a) lamelar; b) vermicular; c) nodular



a) Grafita lamelar

b) Grafita vermicular

c) Grafita nodular

Fonte: <http://congreso.pucp.edu.pe> (2012)

Os três tipos de grafita apresentados na figura 2 definem três classes de ferro fundido com propriedades físicas e mecânicas bastante diferentes. Dentre as propriedades mais afetadas pelo tipo de grafita, pode-se citar, por exemplo, a condutividade térmica, o coeficiente de absorção de vibrações, a resistência à tração e a usinabilidade. Na Tabela 1, a seguir, é apresentada uma comparação entre as propriedades de três diferentes ligas de ferro fundido: Ferro fundido cinzento tradicional; Ferro fundido cinzento HPI (“High Performance Iron”) e Ferro fundido vermicular:

Tabela 1 – Comparação de propriedades entre ligas de ferro fundido com diferentes morfologias de grafita:

PROPRIEDADES MECÂNICAS	LIGA CINZENTA TRADICIONAL	LIGA CINZENTA HPI	LIGA VERMICULAR
Condutividade Térmica [W/m.K]	50	50	35
Dureza [HB]	180 - 240	200 -240	200 - 255
Resistência Tração [MPa]	170 – 270	300 – 370	300 - 450
Fadiga Mecânica (rotação sob carga) [MPa]	100	180	200
Fadiga Térmica (faixa de temperatura 50-600°C) [ciclos]	$10,5 \times 10^3$	19×10^3	23×10^3
Usinabilidade: com ferramenta cerâmica a 400m/min. [km]	12	10	6

Fonte: Elaboração própria, Teksid (2010)

Como mostrado na Tabela 1, as propriedades mecânicas entre o ferro cinzento tradicional com grafita lamelar e o ferro fundido vermicular (grafita compacta), apresentam diferenças significativas. Já a liga “HPI” (patenteada pelo autor dessa dissertação), apesar de também constituir uma liga de ferro lamelar, apresenta resistência mecânica com valores mais próximos à liga vermicular. Como se verá mais à frente, o potencial nucleante do banho, função dos núcleos de grafita precipitados, foi um dos fatores responsáveis pelo incremento nas propriedades mecânicas na liga HPI. Esse fato é abordado nessa dissertação, à medida que se estuda o fundamento metalúrgico da “nucleação”, tendo como base as curvas de análise térmica.

3.3 Nucleação metálica

Nas ligas de ferro fundido lamelar o nível de nucleação (associado ao nº de células eutéticas) influencia diretamente a morfologia da grafita ao variar o tamanho da mesma. Essa variação de tamanho, no caso das ligas cinzentas, é classificada conforme norma [ASTM A247 \(2007\)](#). Nas Figuras 3 e 4 são apresentadas as fotos micrográficas das células eutéticas das duas ligas cinzentas da Tabela 1, onde o nº de células foi um dos fatores decisivos para as diferenças de propriedades mecânicas entre ambas as ligas:

Figura 3:

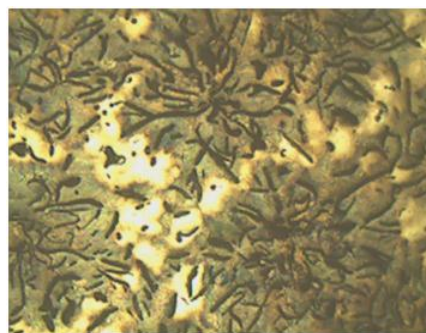
Células eutéticas liga HPI: 285/cm²



Aumento: 50X

Figura 4:

Células eutéticas liga tradicional: 143/cm²



Aumento: 50X

Fonte: Elaboração própria – Laboratório metalográfico, Teksid (2010)

Entretanto, para melhor entender a nucleação, é preciso antes um estudo mais detalhado da oxidação e do mecanismo de formação do núcleo nas ligas de ferro fundido.

3.3.1 Oxidação do carbono e do silício

As partículas de óxidos presentes no banho líquido são as grandes responsáveis por promover a cristalização do carbono sob a forma de grafita. Entretanto parte da oferta de carbono também se oxida em contato com o oxigênio presente na atmosfera. [Lange \(1951\)](#) avaliou a oxidação do carbono devido ao contato do banho líquido com atmosfera padrão e com atmosfera redutora. Os banhos líquidos sujeitos a atmosfera redutora (CO) apresentaram uma perda de carbono aproximadamente 80% inferior aos

banhos em contato com o ar. A reação padrão entre o oxigênio da atmosfera e o carbono obedece às Equações (1) e (2) a seguir:



Entretanto, não só o carbono é oxidado. Outros elementos presentes no banho também se oxidam formando partículas sólidas. Tais partículas, no caso dos banhos de ferro fundido cinzento, são constituídas principalmente pela sílica ou dióxido de silício (SiO_2), já que o silício é o elemento metálico de maior peso percentual depois do ferro e do carbono. Portanto a oxidação do carbono e a redução da sílica representam fatores vitais na formação dos núcleos, principalmente porque as partículas de SiO_2 , distribuídas ao longo do banho metálico, atuam como ativadores da nucleação da grafita. [Sharma e Ward \(1967\)](#) pesquisaram as cinco etapas da redução da sílica pelo carbono dissolvido no banho, onde, a principal etapa de redução é apresentada na Equação (3) a seguir:



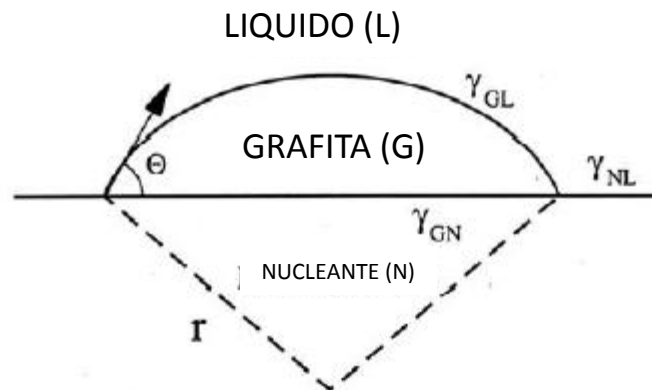
O processo ocorre com a dissociação da sílica na interface metal/sílica, conforme a Equação (3), e termina com a reação do carbono na interface metal/atmosfera para formar o monóxido de carbono, conforme a Equação (2). Portanto a nucleação do banho metálico depende também de sua temperatura dentro do forno: Temperaturas mais altas, acima da temperatura de equilíbrio da Equação (3), tendem a favorecer a manutenção de átomos livres de silício e de oxigênio (ambos no estado líquido); Por outro lado, temperaturas mais baixas que a de equilíbrio tendem a favorecer a formação da sílica ou dióxido de silício " SiO_2 " (sólido). Todo este processo de oxidação cumpre função vital na formação futura do núcleo metálico, conforme [Gadd et al \(1985\)](#).

3.3.2 Teoria da nucleação heterogênea

A nucleação heterogênea é um processo veloz e fundamental na metalurgia dos ferros fundidos, conforme destaca [Minkoff \(1986\)](#), sendo amplamente estudada por

diversos pesquisadores. De fato, ela prevalece sobre a nucleação homogênea devido à maior facilidade na formação dos núcleos que, sendo estimulados por agentes nucleantes externos, necessitam superar menores barreiras de energia livre na sua formação. Na Figura 5 é apresentado o modelo clássico da nucleação heterogênea:

Figura 5- Modelo clássico da nucleação heterogênea



Fonte: Elaboração própria, CEFET (2013).

Por convenção, “ γ ” representa as energias de interface do sistema termodinâmico formado pelo nucleante (N), pela grafita (G) e pelo metal líquido (L), com “ Θ ” representando o ângulo de contato. Em equilíbrio, as energias de interface projetadas na linha “nucleante-grafita” (Fig. 5) obedecem à Equação (4) a seguir:

$$\gamma_{GL} \cos \Theta + \gamma_{GN} = \gamma_{NL} \quad (\text{Eq. 4})$$

Conforme Skaland (2005), o núcleo de grafita que se forma durante a solidificação é acompanhado pela variação total na energia livre de Gibbs “ ΔG ”, conforme a Equação 5, a seguir:

$$\Delta G = -V_G \Delta G_V + A_{GL} \gamma_{GL} + A_{GN} \gamma_{GN} - A_{GN} \gamma_{NL} = f(\Theta) [(-4/3)\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma_{GL}] \quad (\text{Eq. 5})$$

Onde: “ V_G ” representa o volume do núcleo de grafita; “ A ” representa as respectivas áreas de interface entre os sistemas da Figura 3; “ $f(\Theta)$ ” representa o “*fator*”

de perfil' (relacionado à morfologia do núcleo) e definido por Skaland (2005) conforme a Equação 6, a seguir:

$$f(\Theta) = [(2+\cos\Theta)(1-\cos\Theta)^2] / 4 \quad (\text{Eq. 6})$$

Ainda, de acordo com Skaland (2005), diferenciando-se a Equação (5) em relação ao raio "r" do núcleo e igualando-a a zero, chega-se à expressão do raio crítico "r*" para a nucleação e, em decorrência, ao valor para romper a barreira da energia livre crítica " ΔG^* ":

$$r^* = -2\gamma_{GL}\text{sen}\Theta / \Delta G_V \quad (\text{Eq. 7})$$

$$\Delta G^* = [16\pi(\gamma_{GL})^3 / 3(\Delta G_V)^2] f(\Theta) = [C_1 / (\Delta T)^2] f(\Theta) \quad (\text{Eq. 8})$$

A Equação (8) apresenta um fator importantíssimo dentro do objetivo dessa dissertação: Trata-se da faixa da temperatura de super-resfriamento " ΔT ", simbolizado por " ΔSN " nos experimentos aqui realizados. Essa equação claramente indica uma relação inversa de segunda potência entre o super-resfriamento e a energia livre crítica ou, em outras palavras, entre o super-resfriamento e o potencial do banho para formar núcleos. O fator " C_1 ", conforme Skaland (2005) é uma "constante cinética do sistema em consideração". Esse fator também é interessante no escopo dessa dissertação, dado que a velocidade e a aceleração do crescimento dos núcleos pode ser inferida, respectivamente, nas curvas "dT/dt" e "d²T/dt²" da análise térmica.

Elliott (1988) apresenta a equação que relaciona a taxa de nucleação " N^* " (nº de núcleos de grafita formados por unidades de volume e tempo), com a variação da energia livre crítica " ΔG^* ":

$$N^* = vN_v \exp [- (\Delta G_D + \Delta G^*) / kT] \quad (\text{Eq. 9})$$

Na Equação (9), " N_v " indica o nº total de sítios com nucleação heterogênea, por unidade de volume e " v " representa um fator de frequência. O parâmetro ΔG_D (energia de ativação na difusão de átomos na interface dos núcleos), é muito menor que ΔG^* e, por isto mesmo, pode ser descartado nesta equação.

O postulado mais importante da teoria da nucleação heterogênea, afirma a dependência dos parâmetros ΔG^* (energia livre crítica), ou ΔT (super-resfriamento), com o grau de desarranjo cristalográfico (diferença entre parâmetros de rede) do substrato (nucleante) e do sólido nucleado. Esse desarranjo cristalográfico “ Δ ” foi definido em publicação de [Turnbull \(1952\)](#), conforme a Equação (10) a seguir:

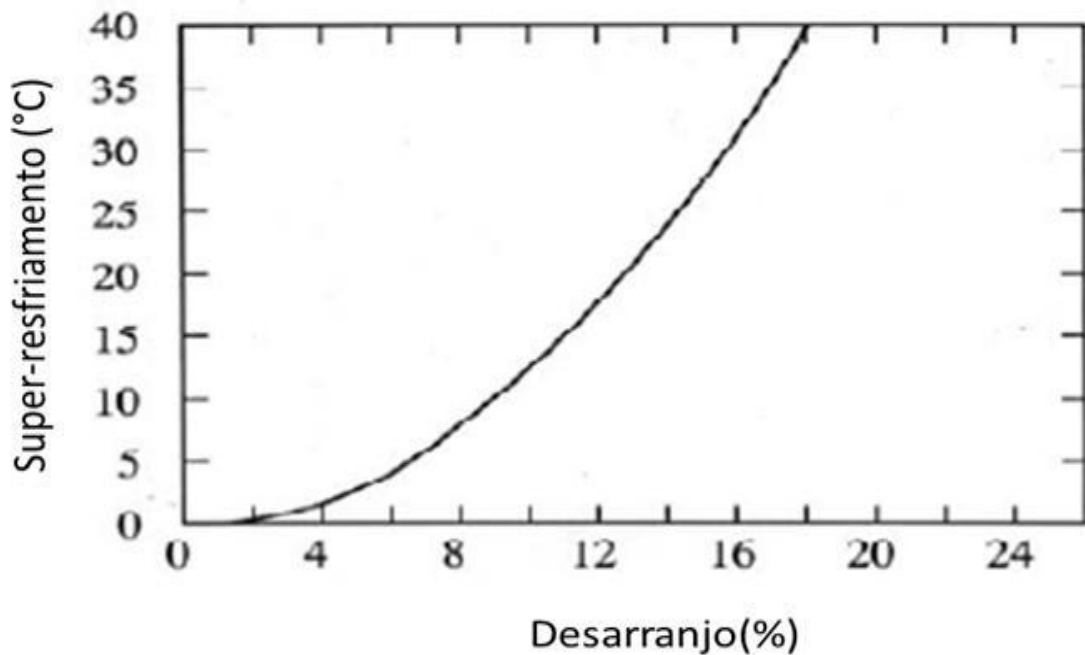
$$\Delta = \Delta a_0 / a_0 \quad (\text{Eq. 10})$$

Onde “ Δa_0 ” é a menor diferença entre os parâmetros de rede do substrato “ a ” e do sólido nucleado “ a_0 ”, conforme a Equação 11, a seguir:

$$\Delta a_0 = a - a_0 \quad (\text{Eq. 11})$$

A Figura 6, extraída dos experimentos de [Turnbull e Vonnegut \(1952\)](#), apresenta uma clara relação parabólica do super-resfriamento em função do menor desarranjo percentual entre parâmetros de rede nucleante/nucleado, num banho de ferro fundido:

Fig. 6: Faixa de variação do Super-resfriamento X menor desarranjo (%) entre redes



Fonte: [Turnbull e Vonnegut \(1952\)](#)

3.3.3 Mecanismo da nucleação da grafita

No decorrer das últimas décadas, muitos estudos e teorias foram formulados na tentativa de se entender o mecanismo da formação de um núcleo de grafita. A maioria desses estudos aponta os óxidos e os sulfetos presentes no banho como fatores primordiais da nucleação da grafita. **Gadd et al (1985)**, por exemplo, propõem que o mecanismo da formação da grafita segue três etapas na seguinte sequência:

- 1 – partículas de óxidos CaO, Al₂O₃ e sulfetos MnS, “X”S, etc.
- 2 – formação da sílica SiO₂ sobre as partículas de óxidos/sulfetos.
- 3 – nucleação da grafita sobre a sílica envolvendo a partícula de óxido/sulfeto.

Ainda, conforme **Gadd et al (1985)**, a nucleação homogênea, por exemplo, do CaO e Al₂O₃ é possível porque a variação da energia livre de Gibbs, para que tal nucleação ocorra, é muito pequena se comparada à variação da energia livre na formação destes compostos: 0,54% para o CaO e 2,5% para o Al₂O₃.

Os estudos de **Gadd et al (1985)** sugerem ainda que, apesar da variação da energia livre de Gibbs para a nucleação do SiO₂ corresponder a 42% da energia livre para a formação deste composto, a grafita se forma sobre a camada de sílica pelo fato de haver maior compatibilidade entre os arranjos dos reticulados da grafita e da sílica. Dessa forma, a sílica SiO₂ (cristobalita), com reticulado tetragonal, tem parâmetros de rede “**a_o**” com valores 0,50 nm e **0,60 nm**, enquanto a grafita com reticulado hexagonal tem parâmetros de rede “**a_o**” com valores **0,67 nm** e 0,26 nm. Portanto, a menor diferença é de apenas 3% entre dois de seus respectivos eixos: **0,60 nm** na sílica (cristobalita) e **0,67 nm** na grafita. Isto tornaria possível a nucleação da grafita sobre a sílica e inviabilizaria a nucleação da grafita diretamente sobre os óxidos e sulfetos que possuem um grande desarranjo entre seus reticulados cristalinos, comparados com o da grafita.

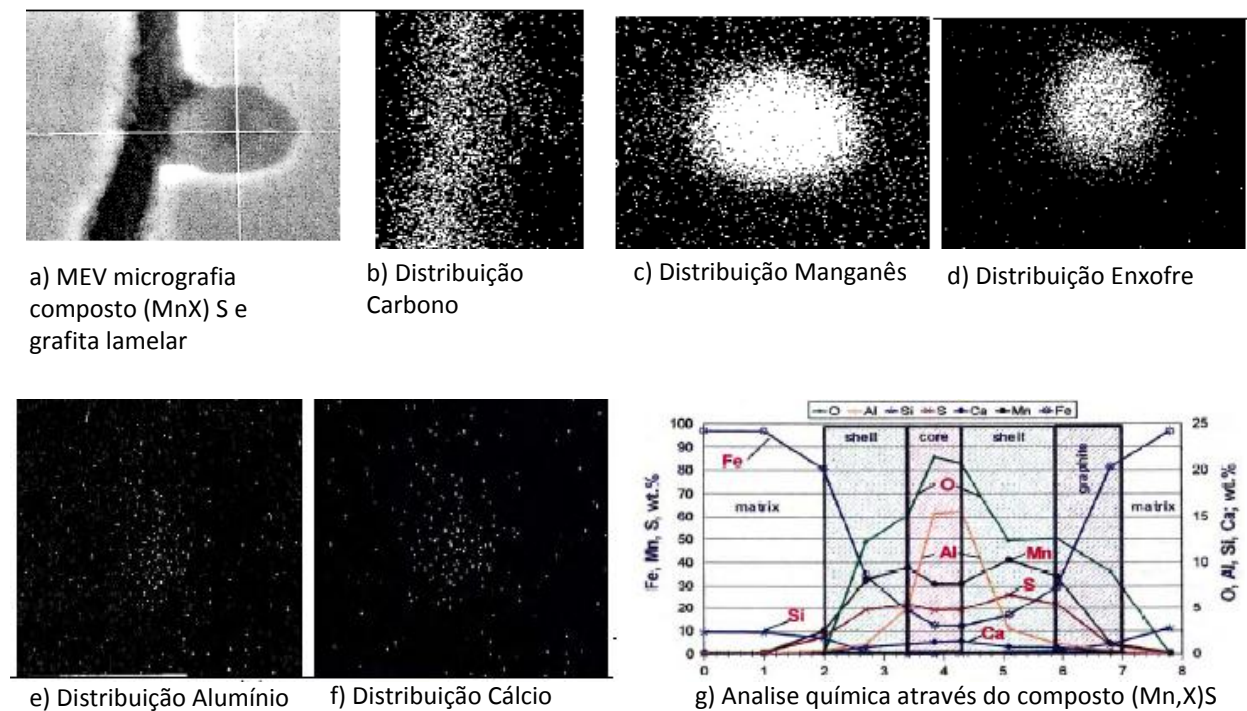
Tais estudos levaram em conta o trabalho de **Bramfitt (1970)** que propôs, com a Equação (12), o cálculo de um fator médio “**δ(%)**” que representasse o desarranjo planar entre os reticulados “nucleante/nucleado”:

$$\delta(\%) = [(\delta_1 + \delta_2 + \delta_3) / 3]100 \quad (\text{Eq. 12})$$

Onde δ_1 , δ_2 e δ_3 representam os desarranjos dos três planos direcionais formados entre nucleante e nucleado (defasados em 90°), com o índice de desarranjo mais baixo.

Olsen et al (2001), utilizando as técnicas MEV e mapeamento por raios-X, mostraram de forma inequívoca a composição de um núcleo ativo. Desse modo puderam confirmar várias das teorias e estudos prévios sobre a formação do núcleo de grafita, conforme apresentado na Figura 7 a seguir:

Figura 7 – Imagens de um núcleo ativo através de mapeamento com Raios-X e MEV



Fonte: Olsen et al, (2001)

Cabe ainda lembrar que outros pesquisadores chegaram a conclusões similares em seus trabalhos. De Sy (1967) confirmou que banhos que continham partículas de sílica em suspensão apresentavam maior número de células eutéticas e menor profundidade de coquilhamento que aqueles banhos com similar composição química

onde tais partículas eram ausentes. Seguindo conceito similar, **Riposan (2001)** formulou sua teoria da nucleação da grafita sobre sulfetos complexos ao sugerir que em banhos inoculados acontece a formação de uma camada de sílica sobre tais sulfetos, a partir da qual acontece a nucleação da grafita.

Por isso mesmo, a antiga prática de inocular o banho com uma liga de Fe-Si granulado, imediatamente antes da operação de vazamento nos moldes, tem sido objeto de intensa pesquisa nos principais fabricantes de inoculantes como, por exemplo, a empresa Norueguesa ELKEM. Muitos trabalhos de pesquisa foram direcionados especialmente à inoculação: **Minkoff (1986); Olsen (2001); Gadd et al (1985); Riposan (2001)**, etc. Todos esses trabalhos são unânimes em ressaltar a importância dos óxidos e sulfetos na formação dos futuros núcleos dentro do banho.

Atualmente a grande diversidade de ligas inoculantes ofertadas no mercado não mais se restringe à presença do elemento Si. Tais ligas trazem também elementos como Ca, Al, Sr, La e Ba, que estimulam a formação das partículas de óxidos e sulfetos. Tais partículas, após interagirem com o SiO_2 , criarão o substrato onde a grafita será nucleada, conforme ilustrado na Figura 7.

3.4 Análise térmica

3.4.1 Métodos de avaliação da nucleação do banho metálico

Atualmente existem dois métodos velozes para se avaliar o potencial de nucleação de um banho: teste de cunha (baixa precisão) e teste via análise térmica (alta precisão). O teste de cunha é baseado na altura de coquilhamento medida num corpo de prova em forma de cunha. Tal medição é considerada indireta e subjetiva, mas, pela sua simplicidade, esse teste vem sendo aplicado há décadas pela quase totalidade das indústrias de fundição. O teste de cunha está padronizado pela norma **ASTM A367-60 (2007)**.

Entretanto, as exigências sempre crescentes na qualidade e nas propriedades das peças fundidas da indústria da mobilidade (automóveis, caminhões, ferroviária, aeroespacial, etc.) estão evidenciando a baixa confiabilidade desse método para se

medir o nível de nucleação do banho metálico. Essa baixa confiabilidade ocorre principalmente pela grande sensibilidade que o teste de cunha apresenta à temperatura de vazamento. Por exemplo, se forem retiradas duas amostras de um mesmo banho com diferentes temperaturas, aquela com temperatura mais baixa tende a indicar maior altura de coquilhamento. Isso porque, quanto menor a temperatura do banho metálico, menor o nível de “saturação térmica” produzida pelo banho no molde amostral. Essa baixa saturação térmica do molde acarreta maior velocidade média na troca de calor metal/molde ao longo da solidificação da amostra dentro desse molde, elevando assim o grau de coquilhamento da cunha. Essa dependência da temperatura no teste de cunha pode levar à produção de peças refugadas ou, por outro lado, ao gasto desnecessário com excesso de inoculação, onerando assim o custo da produção.

Resta então o método via análise térmica que, além de independe da temperatura do banho, fornece informações valiosas dos parâmetros termodinâmicos indicados pelas curvas de resfriamento. A partir dessas curvas podem-se inferir as informações necessárias na avaliação do banho metálico, inclusive sobre a nucleação (principal item a ser investigado nessa dissertação).

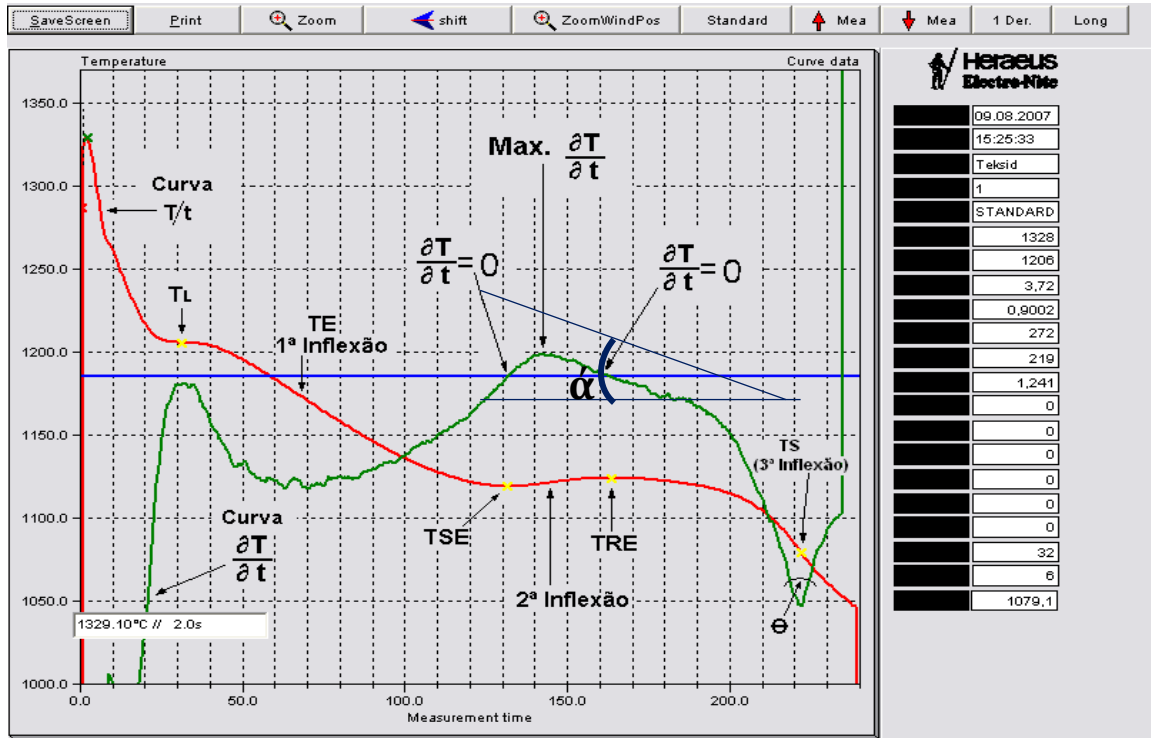
3.4.2 Parâmetros das curvas de análise térmica

O método de análise térmica consiste no vazamento do metal contido no forno em uma “cápsula”, ou seja, um pequeno recipiente moldado em areia “Shell”, acoplado a termopares (ver Fig. 18). Essa cápsula, por sua vez, está ligada a um software que traça em tempo real duas curvas principais: A curva da variação da temperatura com o tempo “ T/t ” e a curva da primeira derivada que indica a variação da velocidade de resfriamento com o tempo “ dT/dt ”. Essas duas curvas representam todas as interações térmicas que ocorrem entre o calor absorvido pela cápsula e o calor cedido pelo metal líquido. A abrangência do teste ocorre no período em que a temperatura da amostra cai da linha “Liquidus” à linha “Solidus” do diagrama Fe-C (ver Figura 1).

A solidificação é um fenômeno termodinâmico que envolve troca de energia (calor) em função do tempo. Portanto, qualquer perturbação decorrente de reações exotérmicas, formação de fases, constituintes, etc., irá afetar, direta ou indiretamente, a morfologia da curva “ T/t ” ou de sua primeira derivada “ dT/dt ”.

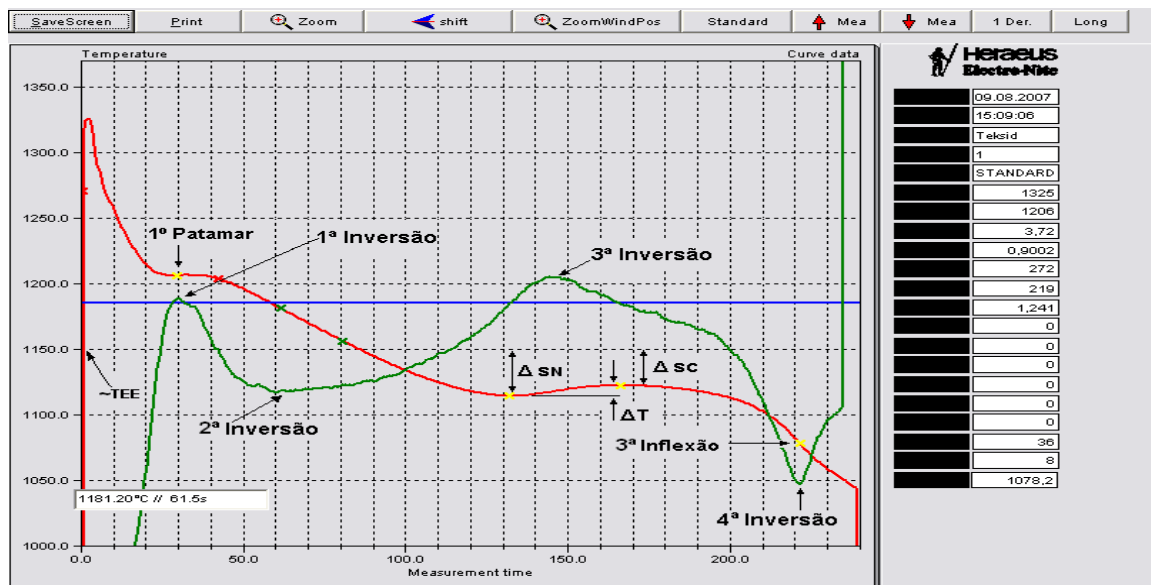
Nas Figuras 8 e 9, a seguir, são mostrados dois exemplos dessas curvas com as indicações dos pontos notáveis das interações térmicas “metal/molde”.

Figura 8 – Curvas de análise térmica indicando os pontos notáveis



Fonte: Elaboração própria, Teksid (2010)

Figura 9 – Curvas de análise térmica indicando os pontos notáveis



Fonte: Elaboração própria, Teksid (2010)

As curvas de análise térmica, via de regra, cobrem a faixa do tempo de solidificação desde a linha “Liquidus” do diagrama de fases, passando pela fase eutética, até a linha “Solidus”. Os pontos notáveis das curvas, indicados nas Figuras 8 e 9, foram determinados a partir de um banho de ferro cinzento com liga HPI (ver Tabela 1) e são definidos conforme segue:

→ **TEE (temperatura do eutético estável)**. Indica a temperatura estável da faixa eutética, sendo referência no cálculo do super-resfriamento. Conforme **Pirweck e Beer (1983)**, essa temperatura é calculada pela Equação 13, a seguir:

$$TEE = 1171 - 30[1 + \%P - (\%Si/4)] \text{ (}^\circ\text{C)} \quad (\text{Eq. 13})$$

→ **TL (temperatura Liquidus)**. Associada ao ponto onde a curva dT/dt apresenta sua primeira inversão. É também definida no primeiro patamar da curva T/t . O ponto TL marca o início efetivo da solidificação.

→ **TE (temperatura de início da solidificação eutética)**. Definida pelo 1º ponto de inflexão da curva T/t logo após o patamar da temperatura Liquidus (É associada também à 2ª inversão da curva dT/dt).

→ **TSE (temperatura do super-resfriamento eutético)**. A partir da qual o calor do banho somado ao calor latente da precipitação da grafita supera o calor extraído pelo molde, provocando assim um aquecimento no banho (é associada ao 1º ponto onde $dT/dt=0$). A condição de “aquecimento” da curva derivada ocorre na área acima da linha cheia horizontal (logo abaixo de 1200 °C) das figuras 8 e 9.

→ **TRE (temperatura de recalescência eutética)**. A partir da qual o calor do banho somado ao calor latente da precipitação da grafita não consegue mais superar o calor retirado pelo molde, levando assim ao resfriamento definitivo do banho até completar sua solidificação. É definida pelo ponto mais alto no 2º patamar da curva T/t . É também associada ao 2º ponto onde $dT/dt=0$.

→ **$\Delta T = TRE - TSE$ (faixa da recalescência eutética)**. Mede o aumento total da temperatura do banho na fase de recalescência.

→ $\Delta SN = TEE - TSE$ (faixa do super-resfriamento da nucleação). Mede a intensidade do super-resfriamento a partir da temperatura do eutético estável.

→ $\Delta SC = TEE - TRE$ (faixa do super-resfriamento do crescimento). Mede a intensidade da recalescência a partir da temperatura do eutético estável.

→ **TS (temperatura Solidus)**. É a temperatura que indica o final da solidificação eutética, associada ao ponto onde a curva dT/dt apresenta sua 4ª reversão. É também definida pelo 3º ponto de inflexão da curva T/t .

→ **Ângulo θ** : Formado pela 4ª reversão da curva dT/dt ao final da solidificação eutética. Pode-se inferir que valores de $\theta < 90^\circ$ (agudo) indicam término da atividade eutética na temperatura TS, tendendo à formação de grafitas tipo A. Entretanto valores de $\theta > 90^\circ$ (obtusos) indicam continuação da atividade eutética após a temperatura TS, abaixo da temperatura do eutético metaestável, aumentando o risco da formação de carbonetos e grafitas degeneradas (tipos B, C, D e E), classificadas na norma [ASTM A247 \(2007\)](#).

→ **Máximo valor dT/dt** : É o ponto mais alto da curva dT/dt durante a fase de recalescência (3ª inversão). Representa o momento de maior velocidade de crescimento das células durante a precipitação da grafita. Este parâmetro é associado ao ponto da 2ª inflexão da curva T/t , ocorrente entre as temperaturas TSE e TRE.

→ **Ângulo “ α ”;** (d^2T/dt^2); “**tg α** ”: O ângulo “ α ” indica a aceleração ou a taxa com que a velocidade da solidificação varia em relação ao tempo. O caráter inédito desse fenômeno leva essa dissertação a propor o ângulo “ α ” como um fenômeno térmico típico durante um período do momento eutético. Portanto, o parâmetro “**tg α** ” mede essa aceleração num dado período em que a mesma tende a ficar constante, logo após o ponto de máx. “ dT/dt ”.

Apenas como ilustração, na Tabela 2 é apresentado o registro de vários parâmetros térmicos de duas amostras da mesma liga cinzenta hipoeutética “HPI” (referenciada nas Figuras 8 e 9). Cada uma das amostras foi inoculada com um diferente tipo de inoculante: “FeSi-Ba-La” e “FeSi-Sr”:

Tabela 2 – Parâmetros de análise térmica: “Liga cinzenta HPI X diferentes inoculantes” (°C)

INOCULANTE	TL	TEE	TE	TSE	TRE	ΔT	ΔSN	ΔSC	TS	Ângulo “α”
FeSi-Ba-La	1210	1156	1181	1115	1123	8	41	33	1081	25°
FeSi-Sr	1210	1156	1176	1119	1124	5	37	32	1079	22°

Fonte: elaboração própria, Teksid (2010)

Cabe ainda ressaltar que pequenas variações nos parâmetros da análise térmica podem representar diferenças na nucleação e nas propriedades finais do material. Isto porque os fenômenos delicados e velozes da fase eutética influenciam as propriedades finais do material depois de completada a solidificação.

3.5 Formulação estatística

A “evidência estatística” será utilizada como critério para investigar a maior ou menor influência dos parâmetros térmicos no nível de nucleação do banho. Dentre as técnicas estatísticas disponíveis definiu-se pela análise de variâncias “anova”, capaz de medir o grau de significância dos diversos grupos de tratamento através dos respectivos testes de hipóteses. Cada “anova” foi seguida da comparação entre pares de médias através do teste de Tukey (ver item 3.5.2). As fórmulas apresentadas a seguir estão conforme publicação de [Edgard \(UNESP - 2011\)](#).

3.5.1 Formulação para “anova fator único”

⇒ Valor Total “T” para os grupos (colunas “i”) com as amostras (linhas “j”):

$$Ti = \sum x_{ij}; \quad T = \sum Ti; \quad Ti^2 = (\sum x_{ij})^2;$$

⇒ Valor total “Qi” para a soma do quadrado de cada amostra de um grupo “k”:

$$Qi = \sum x^2_{ij}; \quad Q = \sum Qi;$$

⇒ Valores das médias, \bar{x} de um único grupo e $\bar{\bar{x}}$ entre todos os grupos:

$$\bar{x} = \sum x_{ij} / n; \quad \bar{\bar{x}} = \sum \bar{x} / k;$$

⇒ Soma de quadrados totais “SQT”:

$$\mathbf{SQT} = \mathbf{SQE} + \mathbf{SQR}; \text{ (Para igual } ^\circ \text{ de observações)}$$

$$\mathbf{SQT} = \mathbf{Q} - (\mathbf{T}^2 / \sum \mathbf{ni}); \text{ (Para diferentes } n^\circ \text{s de observações)}$$

⇒ Soma de quadrados entre amostras “SQE”:

$$\mathbf{SQE} = \sum (\mathbf{T}_i / \mathbf{ni})^2 - (\mathbf{T}^2 / \sum \mathbf{ni}); \text{ (Para diferentes } n^\circ \text{s de observações).}$$

$$\mathbf{SQE} = (\sum \mathbf{T}_i^2 / \mathbf{n}) - (\mathbf{T}^2 / \mathbf{nk}); \text{ (Para igual } n^\circ \text{ de observações).}$$

⇒ Soma de quadrados residuais “SQR”:

$$\mathbf{SQR} = \mathbf{Q} - (\sum \mathbf{T}_i^2 / \mathbf{ni}); \text{ (Para diferentes } n^\circ \text{s de observações).}$$

$$\mathbf{SQR} = \mathbf{Q} - (\sum \mathbf{T}_i^2 / \mathbf{n}); \text{ (Para igual } n^\circ \text{ de observações).}$$

⇒ Estimador “S²_E” da variância (σ^2) entre os grupos de tratamento:

$$\mathbf{S}^2_{\mathbf{E}} = \mathbf{SQE} / \mathbf{k}-1; \text{ (Independente do } n^\circ \text{ de observações para cada grupo).}$$

⇒ Estimador “S²_R” da variância dentro dos grupos (residual):

$$\mathbf{S}^2_{\mathbf{R}} = \mathbf{SQR} / (\sum \mathbf{ni} - \mathbf{k}); \text{ (Para diferentes } n^\circ \text{s de observações).}$$

$$\mathbf{S}^2_{\mathbf{R}} = \mathbf{SQR} / \mathbf{k}(\mathbf{n}-1); \text{ (Para igual } n^\circ \text{ de observações).}$$

⇒ Fator calculado “F”:

$$\mathbf{F} = \mathbf{S}^2_{\mathbf{E}} / \mathbf{S}^2_{\mathbf{R}}$$

⇒ Fator crítico “F_c”, considerando um nível de significância de 5% ($\alpha=0,05$):

$$\mathbf{F}_c = \mathbf{F}_{\mathbf{k}-1, \mathbf{k}(\mathbf{n}-1), \alpha} \rightarrow \text{(Distribuição de Snedecor, tabelado, com igual } n^\circ \text{ de obs.).}$$

$$\mathbf{F}_c = \mathbf{F}_{\mathbf{k}-1, \sum \mathbf{ni}-\mathbf{k}, \alpha} \rightarrow \text{(Distribuição de Snedecor, tabelado, com diferentes } n^\circ \text{s de obs.).}$$

⇒ Teste de hipóteses fator único:

Se $\mathbf{F} > \mathbf{F}_c$, rejeito a hipótese H_0 e aceito a hipótese H_1 como verdadeira.

3.5.2 Parâmetros estatísticos de investigação

A abordagem estatística em todos os grupos de tratamento foi realizada através de cinco critérios de investigação, baseado em [Montgomery e Runger \(2012\)](#), com o clássico nível de significância $\alpha=5\%$:

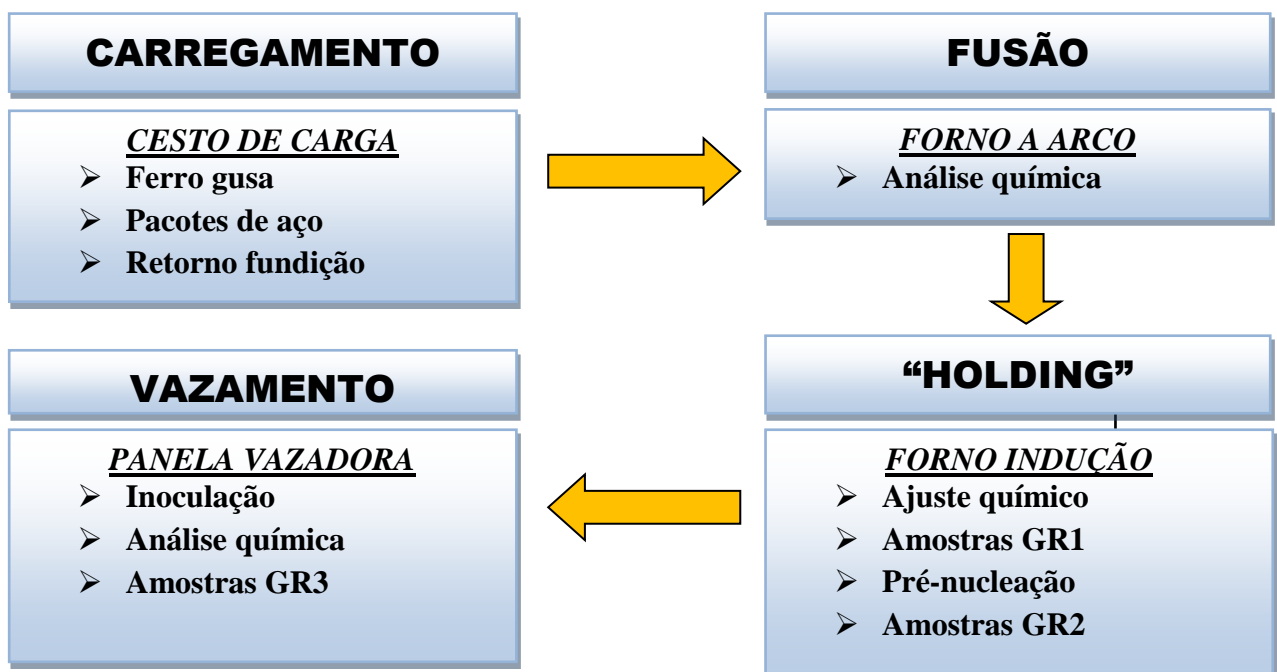
- i) teste de normalidade: Para que os resultados da análise estatística sejam mais confiáveis, é necessário que os valores coletados nos grupos de tratamento tenham distribuição normal, obedecendo a curva de Gauss. Foram assim realizados testes de normalidade utilizando os métodos “Anderson-Darling” ou “Ryan-Joiner” com o respectivo gráfico de probabilidade do grupo de tratamento. Os valores terão distribuição normal sempre que o “*P-value*” for acima de 5%.
- ii) teste da homogeneidade das variâncias: Foi elaborado gráfico com intervalos de confiança para os desvios padrões dos tratamentos, seguidos dos resultados dos testes de “Bartlett” e de “Levene”. As variâncias serão consideradas iguais se o índice “*P-Value*” dos resultados for superior a 5%.
- iii) análise de variâncias: Foi elaborada tabela “anova com um fator” para testar se é verdadeira ou não a hipótese H_0 : “*Não há diferença entre as médias dos grupos de tratamento.*”
- iv) teste de Tukey: No caso da hipótese “ H_1 ” ser verdadeira (“*existe diferença entre as médias dos grupos*”), foi realizado o teste de Tukey. O objetivo é investigar quais diferenças entre as médias de um ou mais pares de grupos são, de fato, significativas.
- v) estudo de regressão: Para cada um dos fatores sob investigação foi elaborado um gráfico de dispersão com curva ajustada. Tal curva deve representar a função matemática mais adequada entre os níveis das dispersões dos grupos e os valores do fator investigado. Com isso chega-se a uma expressão matemática capaz de inferir a resposta do fator de referência ao nível de nucleação do banho: O coeficiente de determinação calculado mede o nível de “certeza” da influência da nucleação nesse fator.

4 METODOLOGIA DE PESQUISA

4.1 Descrição geral do experimento

O experimento dessa dissertação visa avaliar o potencial nucleante de um banho de ferro cinzento via análise térmica. Para tanto, foi realizada a fusão em forno a arco elétrico, com o metal líquido vertido a seguir em forno a indução. A partir daí iniciou-se a etapa de preparação do metal, onde a liga foi ajustada quimicamente numa composição hipoeutética, própria para blocos motores, e processada a seguir com os tratamentos de pré-nucleação e inoculação. Quatro parâmetros térmicos foram definidos no item 4.2.1(c), sendo então avaliados, estatisticamente, em três grupos de tratamento com seis amostras obtidas em cada um deles: Após a correção química (GR1), após a etapa de pré-nucleação (GR2) e após a inoculação final do banho (GR3). O fluxograma desse experimento é mostrado na Fig. 10, a seguir:

Figura 10: Fluxograma do experimento da nucleação



Fonte: Elaboração própria, CEFET (2013)

4.2 Metodologia para o experimento do potencial nucleante

4.2.1 Critérios de avaliação da amostragem para nucleação

As amostras foram coletadas nas etapas de pós-correção química (GR1), pós-nucleação do banho (GR2) e pós-inoculação na panela de vazamento (GR3). Para cada etapa foram coletadas seis amostras com as respectivas curvas Temperatura/tempo “T/t” e sua derivada “dT/dt”, sendo então avaliadas quanto ao nível de nucleação através dos seguintes critérios:

- a) matriz microestrutural: Tanto a presença de carbonetos eutéticos do tipo Fe₃C (cementita), quanto a presença de grafitas degeneradas das classes B, C, D e E (ASTM A247), sugerem menor potencial nucleante do banho líquido. As micrografias, incluindo a avaliação de carbonetos presentes, são mostradas respectivamente nos Apêndices B e C.
- b) nº de células eutéticas: Quanto maior o nº de células eutéticas, maior o potencial nucleante do banho metálico. O número de células eutéticas por unidade de área é um critério direto na medição da nucleação metálica. Essa contagem foi realizada conforme procedimento descrito no Apêndice A, onde são também mostradas as fotos micrográficas representativas das células de cada amostra.
- c) parâmetros selecionados das curvas de análise térmica: “ ΔSN ”; “ ΔT ”; “tg α ”; “ t_e/t_{LS} ”. Através de evidência estatística, foram avaliadas as relações entre esses parâmetros térmicos e o potencial nucleante do banho. Essa avaliação foi realizada para cada parâmetro térmico, individualmente.

Os quatro parâmetros térmicos do item “c”, anterior, foram selecionados devido à possibilidade de sofrerem maior influência dos mecanismos de formação dos núcleos. Os fundamentos dessa seleção são apresentados a seguir:

→ “ ΔSN ” (diferença de temperatura entre o eutético estável e o super-resfriamento): É capaz de sinalizar se o super-resfriamento ocorre acima ou abaixo da temperatura de formação do eutético metaestável Fe₃C. Conforme indicado na Equação (8), o super-

resfriamento é função da energia livre crítica de Gibbs e, portanto, do potencial nucleante do banho.

→“ ΔT ” (faixa de recalescência eutética): É associada à quantidade de grafita precipitada na fase eutética, portanto, função do teor de carbono equivalente do banho.

→“ $\text{tg } \alpha$ ” (inclinação da primeira derivada após o ponto de máx. dT/dt): Indica também a aceleração da solidificação. Em outras palavras: É capaz de mostrar se a formação de núcleos na fase eutética ocorre com maior ou menor variação de velocidade. Esse parâmetro, introduzido por essa dissertação, foi investigado através do ângulo “ α ”, previamente definido no item 3.4.2. A seleção desse parâmetro se deve ao fato de que a “*constante cinética do sistema (C_1)*” também é função da energia livre crítica de Gibbs e, portanto, da nucleação, conforme mostrado na Equação (8).

→“ $t_e/t_{L \rightarrow S}$ ” (Taxa de duração entre o tempo eutético e o tempo necessário para atingir a temperatura Solidus a partir da temperatura Liquidus): Pode sinalizar se o tempo eutético é suficiente o bastante para a formação da maior parte dos núcleos de grafita, logo no início da solidificação em equilíbrio.

As curvas de análise térmica elaboradas nos experimentos dessa dissertação são mostradas no item 5.2.

4.2.2 Tratamento estatístico da amostragem

Como ferramenta matemática de suporte, foi utilizado o teste de hipóteses, aplicando a técnica de análise de variância (anova). O programa “**Statistical Software-MINITAB, Release 14.20 (2005)**” foi utilizado em conformidade com a formulação matemática apresentada no item 3.5 dessa dissertação. Em sequência, cada tabela “anova” foi complementada com a verificação da diferença entre médias, via teste de Tukey, bem como com a investigação da homogeneidade de variâncias, normalidade e estudo de regressão. Esse tratamento estatístico visa estipular a correlação dos parâmetros térmicos, previamente selecionados, com o potencial nucleante do banho.

Inicialmente foi elaborada uma tabela “anova fator único”, considerando três grupos que representam as três etapas de preparação do banho líquido: “GR1”, pós-correção química; “GR2”, tratamento de pré-nucleação; “GR3”, pós-inoculação da panela. O objetivo desse passo visa medir as já esperadas diferenças entre os níveis de nucleação do banho após cada etapa de tratamento.

No passo seguinte foi avaliada individualmente a influência de cada um dos quatro parâmetros térmicos (ΔSN ; ΔT ; $tg \alpha$; t_e/t_{LS}), no potencial nucleante do banho. Dessa forma foi elaborada uma tabela “anova fator único” para cada um dos quatro parâmetros térmicos previamente selecionados. A análise estatística de cada parâmetro térmico contém os valores do parâmetro em estudo, divididos nos três grupos de tratamento: “GR1”, pós-correção química; “GR2”, tratamento de pré-nucleação; “GR3”, pós-inoculação da panela. A sequência do tratamento estatístico obedeceu à ordem detalhada previamente no item 3.5.2.

4.2.3 Corpos de prova do experimento de nucleação

As análises microestruturais e contagem de células eutéticas foram realizadas diretamente nos corpos de prova oriundos dos testes de análise térmica. Na Figura 11 é apresentado como referência um desses corpos de prova (geometria cúbica, $35\text{ mm} \times 35\text{ mm} \times 35\text{ mm}$), solidificado diretamente na cápsula de teste de análise térmica:

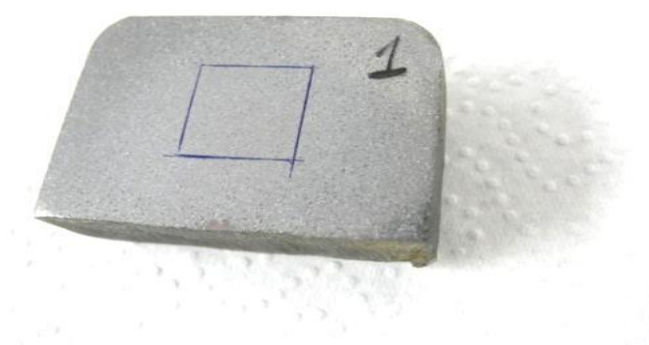
Figura 11 - Corpo de prova do teste de análise térmica



Fonte: Elaboração própria, Teksid (2013)

A localização de todas as microestruturas (mostradas no **Apêndice B**) e das áreas de contagem de células (mostradas no **Apêndice A**) foi realizada nas imediações do centro volumétrico dos corpos de prova. Para tanto foi efetuado um corte com serra, aproximadamente a 17 mm a partir de uma das faces do cubo. Na Figura 12 é mostrado um exemplo de um corpo de prova já seccionado, indicando o local de realização da contagem de células e da verificação microestrutural:

Figura 12 – Corpo de prova seccionado no centro volumétrico



Fonte: Elaboração própria, Teksid (2013)

4.3 Materiais e equipamentos no experimento com nucleação

4.3.1 Fusão do banho metálico

O processo fusório foi realizado em forno a arco elétrico “Asea Brown Boveri”: Capacidade 50 t; potência 21 MW; transformador com 21 kV no primário; 180 - 480 (V) no secundário; frequência de 60 Hz. O carregamento do forno a arco consistiu de 18 t de ferro gusa, 20 t de sucatas de ligas diversas de ferro cinzento e 12 t de pacotes prensados de chapas finas de aço SAE 1020.

Na Figura 13 a seguir é mostrado o forno a arco elétrico utilizado nos experimentos dessa dissertação, ao se realizar a etapa de escorificação, já na fase final de fusão:

Figura 13 – Forno a arco elétrico em fase de escorificação



Fonte: Elaboração própria, Teksid (2013)

Depois de fundida e escorificada a 1530°C , foi retirada amostra (“moeda” em coquilha) para realização da análise química da liga-base de ferro fundido, utilizada no experimento. Foram encontrados os seguintes resultados em peso percentual: C=3,07%; Si=1,43%; Mn=0,239%; Cu=0,147%; S=0,047%; Cr=0,084%; Sn=0,022%; P=0,048%; Fe=94,8%; demais elementos em traços percentuais.

4.3.2 Preparação do banho metálico

A preparação do banho metálico foi realizada em três etapas com diferentes níveis de nucleação conforme detalhado a seguir:

1ª etapa (GR1): Depois de vertida em um forno a indução de média frequência (60 Hz); capacidade 5 t; potência 1.500 kW; transformador com entrada de 21 kV no primário e 200 - 1.600 V no secundário; a liga-base foi ajustada numa composição química típica de blocos motores, ciclo Otto. A correção química foi realizada com o banho a 1.420°C através da adição de ferros-liga em pedras do tipo Fe-Cr, Fe-Mn, Fe-Si além de enxofre em pó, estanho em barras (99% de pureza), grafite cristalino em pó e cobre eletrolítico (99% de pureza). Após o ajuste químico, a liga cinzenta do experimento apresentou os seguintes resultados em peso percentual: C=3,45%; Si=1,80%; Cr=0,27%; Mn=0,51%, Cu=0,26%; Sn=0,035%; S=0,10%; P=0,048%; Fe= 93,5%; demais elementos em traços percentuais.

Nas Figuras 14, 15 e 16 são mostrados alguns exemplos dos materiais utilizados na correção química dentro do forno indução: Ferro silício em pedras (máx. dimensão 300 mm) com 75% de rendimento (Figura 14); grafite cristalino em pó com máx. dimensão 1 mm (Figura 15); estanho em barras com 99% de pureza (Figura 16):

Figura 14- FeSi em pedras Figura 15- Grafite cristalino Figura 16- “Sn” em barras



Fonte: Elaboração própria, Teksid (2013)

2ª etapa (GR2): Nessa fase (pré-nucleação do banho), desligou-se o forno indução obedecendo a um tempo de espera de 5 minutos para flotação dos óxidos coalescidos. Decorrido esse tempo de espera, o forno indução foi escorificado e religado para a etapa de pré-inoculação. Nessa operação foram adicionados dentro do forno 4 kg de liga inoculante à base de FeSi-Ba-La, com variação granulométrica de 2 a 10 (mm). Essa operação foi realizada com o banho a 1.408° C. Na Figura 17 é mostrada a liga inoculante utilizada tanto na etapa de pré-nucleação como na etapa de inoculação final do banho:

Figura 17 – Liga inoculante à base de FeSi-Ba-La (Fornecedor: Rotavi)



Fonte: Elaboração própria, Teksid (2013)

3ª etapa (GR3): Finalmente o metal foi vertido a 1.438° C numa panela com capacidade de 1,5 t onde, durante a operação de enchimento, foram adicionados outros 4 kg da mesma liga granulada à base de FeSi-Ba-La. A composição química final da liga, após essa terceira etapa de preparação, apresentou os seguintes resultados em peso percentual: C=3,45%; Si=2,10%; Cr=0,27%; Mn=0,51%; S=0,10%; Cu=0,26%; Sn=0,035%; P=0,048%; Fe=93,2%; demais elementos em traços percentuais.

Após cada uma das etapas de preparação (identificadas nessa dissertação como GR1, GR2 e GR3), foram extraídos seis corpos de provas para a realização das análises térmicas, contagem de células e micrografias, conforme item 4.2.1.

4.4 Equipamentos de medição e ensaio

4.4.1 Análise térmica

Os ensaios de análise térmica foram realizados em equipamento de fabricação “HeraeusElectro-Nite”, composto dos seguintes dispositivos:

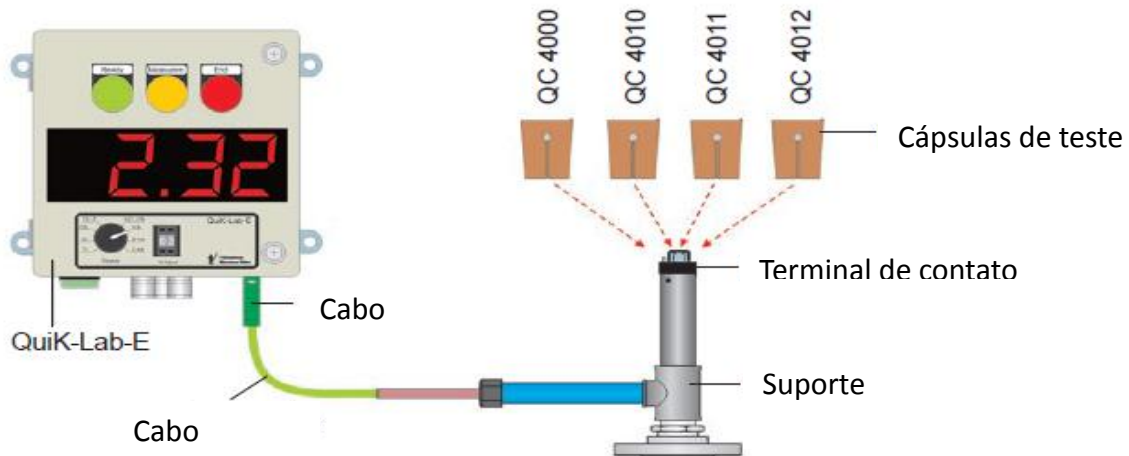
- a) cápsulas em “shell molding”, dimensões internas 35 mm x 35 mm x 35 mm, classe “QC-4011”, sem telúrio (Figura 18).
- b) suporte de cápsula para contato rápido (Figura 19).
- c) cabo de extensão do tipo “K” (Figura 19).
- d) dispositivo eletrônico para medição de análise térmica, modelo “Quick-Lab-EWinProcess” (Figura 19).
- e) “software” versão “Melt Control 2000-Win”.

Figura 18 - Cápsula em areia “shell” para corpos de prova de análise térmica



Fonte: Van der Perre, Heraeus Electro-Nite folder (2013)

Figura 19 – Sistema básico de medição para análise térmica



Fonte: [Van der Perre, Heraeus Electro-Nite folder \(2013\)](#)

As curvas de análise térmica elaboradas no experimento são mostradas no item 5.2.

4.4.2 Micrografia

As amostras foram lixadas e polidas (conforme descrito no [Apêndice A](#)) em equipamentos “Arotec” e, na sequência, atacadas com solução Nital 3-4%. A análise microestrutural foi realizada em microscópio “HUND Wetzlar – H500” acoplado com câmara fotográfica “Motcam 2300”. Nas Figuras 20 e 21 são mostrados os equipamentos Arotec e o microscópio ótico, utilizados na preparação, análise e registro micrográfico das amostras, conforme norma [ASTM A247 \(2007\)](#). No [Apêndice B](#) são mostradas todas as fotos micrográficas dos corpos de prova.

Figura 20 – Equipamentos “Arotec”: Lixadeira e politriz



Fonte : Elaboração própria, laboratório micrográfico Teksid (2013)

Figura 21 – Microscópio ótico “HUND Wetzlar” acoplado com câmara “Motcam 2300”



Fonte : Elaboração própria, laboratório micrográfico Teksid (2013)

4.4.3 Análise química

Todas as análises químicas foram realizadas em espectrômetro de emissão ótica, modelo “SPECTROLAB – M10” do fabricante “Spectro Sul Americana”. A calibração do aparelho é realizada a cada duas horas, utilizando padrão secundário P.190, fundidos na Teksid do Brasil. A calibração geral é realizada com frequência mensal utilizando padrões primários RN’s, RH’s e SUS, de fornecimento “Spectro LAB”. A Figura 22, a seguir, mostra o espectrômetro em referência durante sua utilização.

Figura 22: Espectrômetro ótico modelo “SPECTROLAB”



Fonte: Elaboração própria, laboratório químico Teksid (2013)

4.4.4 Contagem das células eutéticas

A contagem das células eutéticas foi realizada em “Nº células/cm²”, tomando-se uma área quadrada com um centímetro de lado, medida em microscópio ótico, com aumento de 50X. As fotos representativas das células eutéticas são mostradas no **Apêndice A** dessa dissertação, onde também está descrito o método utilizado para a contagem das mesmas.

4.4.5 Temperatura do banho metálico

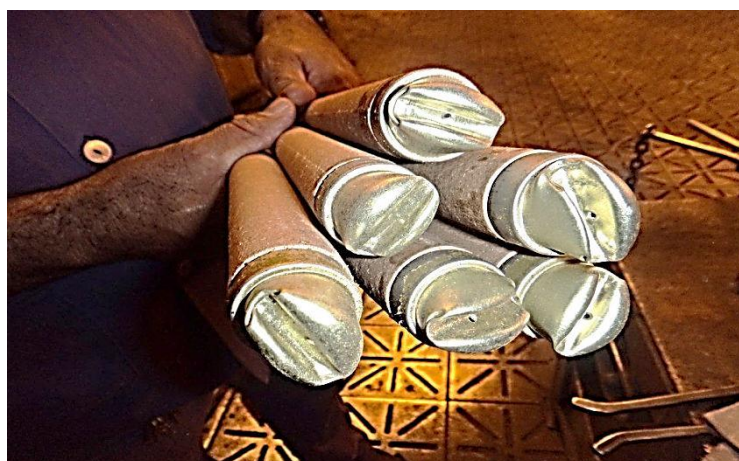
A medição das temperaturas seja no forno a arco elétrico, forno a indução ou ainda nas panelas de vazamento, foi realizada através de pirômetros de imersão. Tais pirômetros são constituídos de cápsulas descartáveis com termopares, acoplados a uma tela digital para leitura da temperatura do banho. As cápsulas são do tipo “Met-Tec” fabricadas pelo fornecedor ECIL S/A. Nas Figuras 23 e 24 são mostrados, respectivamente, a medição da temperatura do banho numa panela de vazamento e várias cápsulas descartáveis, utilizadas nos experimentos dessa dissertação:

Figura 23 – Medição da temperatura com cápsula de imersão



Fonte: Elaboração própria, estação de vazamento Teksid (2014)

Figura 24 – Cápsulas de medição da temperatura do banho metálico



Fonte: Elaboração própria, estação de vazamento Teksid (2014)

5 RESULTADOS

5.1 Levantamento de dados do experimento do potencial nucleante

Na Tabela 3, a seguir, são apresentados os dados gerais obtidos da análise microestrutural dos corpos de prova, conforme referência dos **Apêndices A, B e C**:

Tabela 3 – Resultados microestruturais das amostras do experimento de nucleação

Etapa de preparação do banho	Amostras	Nº de células eutéicas	Matriz Microestrutural	Morfologia da grafita	Cementita (%)
GR1: Ajuste químico	1a	225	Matriz predominante perlítica	Tipo VII, distribuição A, tamanho 3-4-5	10 – 30
	1b	240			
	1c	225			
	1d	240			
	1e	256			
	1f	240			
GR2: Pré-nucleação	2a	272	Matriz prediminante perlítica	Tipo VII, distribuição A, tamanho 3-4-5	7 - 15
	2b	256			
	2c	289			
	2d	272			
	2e	306			
(*)					
GR3: Pós-inoculação	3a	360	Matriz 100% perlítica	Tipo VII, distribuição A, tamanho 4-5-6	Ausente
	3b	380			
	3c	406			
	3d	462			
	3e	440			
	3f	484			

Fonte: Elaboração própria (2013)

Os dados na Tab. 3, partindo de GR1 até GR3, mostram aumento no número de células, seguido da diminuição do tamanho da grafita e do % de cementita. Esse fato sugere que a sequência de tratamentos influenciou no grau de nucleação do banho metálico.

(*): A amostra 2f foi abortada devido a “pico” de tensão na rede elétrica durante a realização do ensaio.

Na Tabela 4, a seguir, são apresentados os valores extraídos das curvas de análise térmica dos corpos de prova, conforme mostrado no item 5.2. Os dados foram extraídos para os quatro parâmetros térmicos previamente definidos no item 4.2.1(c).

Tabela 4—Valores de análise térmica das amostras do experimento de nucleação

Etapa de preparação do banho	Amostras	ΔSN (°C)	ΔT (°C)	α (°)	d^2T/dt^2 : “tg α ” (°C/s ²)	t_e (s)	$t_{L \rightarrow S}$ (s)	$t_e/t_{L \rightarrow S}$ (%)
GR1: Ajuste químico	1a	15	8,6	33	0,649	144	171	84,2
	1b	15	8,4	37	0,754	145	171	84,8
	1c	17	8,8	40	0,839	138	164	84,2
	1d	17	8,6	40	0,839	134	157	85,4
	1e	17	8,8	40	0,839	148	173	85,6
	1f	17	8,6	35	0,700	162	189	85,7
GR2: Pré- nucleação	2a	15	6,4	35	0,700	140	166	84,3
	2b	15	8,6	29	0,554	167	195	85,6
	2c	15	7,5	33	0,649	168	199	84,4
	2d	19	8,8	33	0,649	151	180	83,9
	2e	21	6,4	30	0,577	156	186	83,9
	(*)							
GR3: Pós-inoculação	3a	4,5	5	21	0,384	162	194	83,5
	3b	7	4,3	23	0,424	150	182	82,4
	3c	9	6,4	25	0,466	134	164	81,7
	3d	9	6,4	24	0,445	159	190	83,7
	3e	12	6,6	29	0,554	146	176	83,0
	3f	13	8,6	29	0,554	134	162	82,7

Fonte: Elaboração própria (2013)

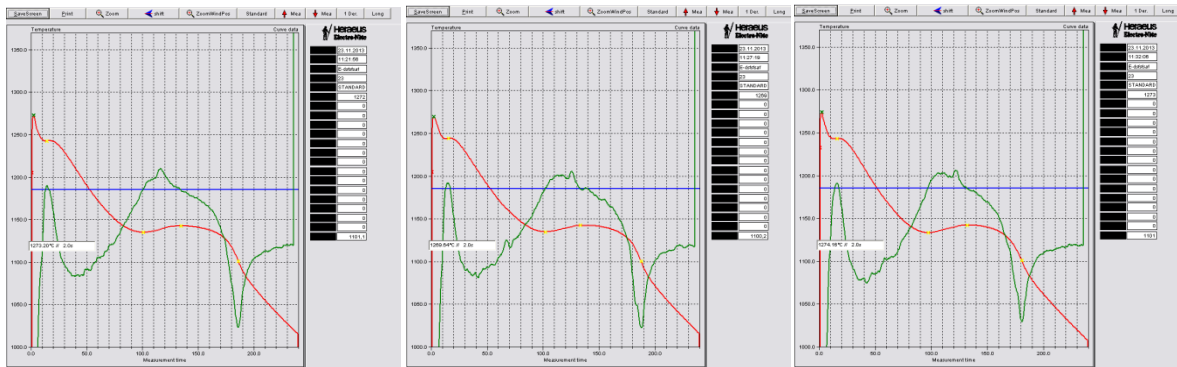
Na Tabela 4 observa-se que os valores menores do parâmetro ΔSN estão associados ao grupo GR3, com maior nível de nucleação. Esse fenômeno é coerente com a pesquisa de [Turnbull e Vonnegut \(1952\)](#), registrada na Figura 6.

(*): A amostra 2f foi abortada devido a “pico” de tensão na rede elétrica durante a realização do ensaio.

5.2 Registros das curvas de análise térmica do experimento

A seguir são mostrados os registros das curvas de análise térmica do experimento, para cada um dos três grupos “GR’s” de preparação do banho metálico:

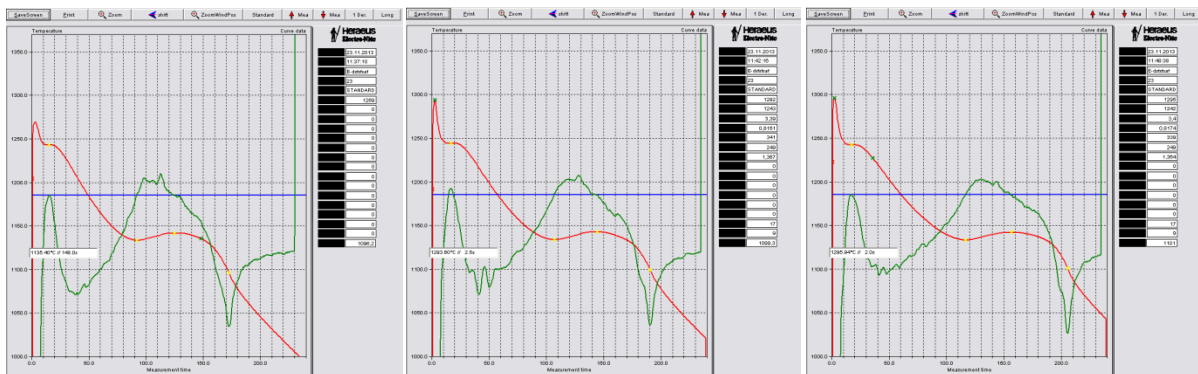
5.2.1 Curvas “T/t” e “dT/dt” das amostras do grupo “GR1”



Amostra “1a”

Amostra “1b”

Amostra “1c”

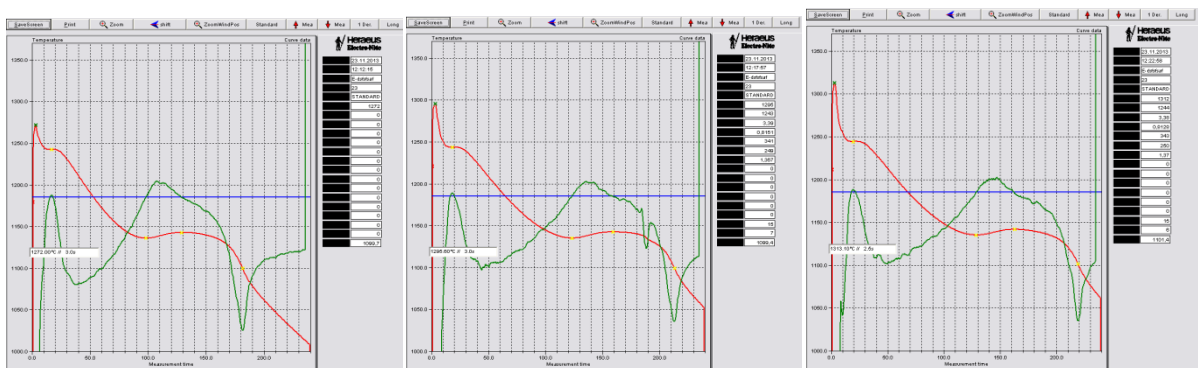


Amostra “1d”

Amostra “1e”

Amostra “1f”

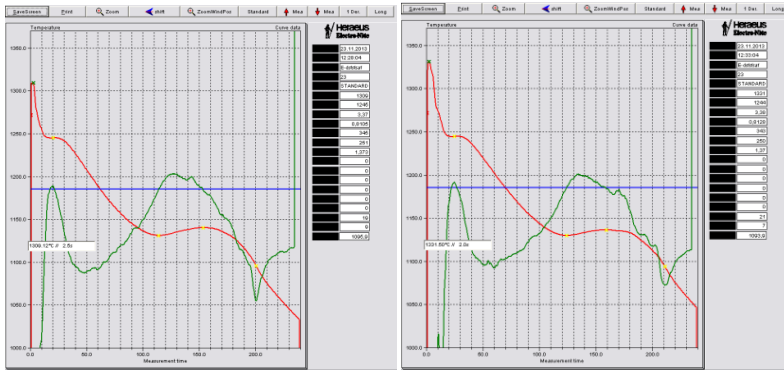
5.2.2 Curvas “T/t” e “dT/dt” das amostras do grupo “GR2”



Amostra “2a”

Amostra “2b”

Amostra “2c”

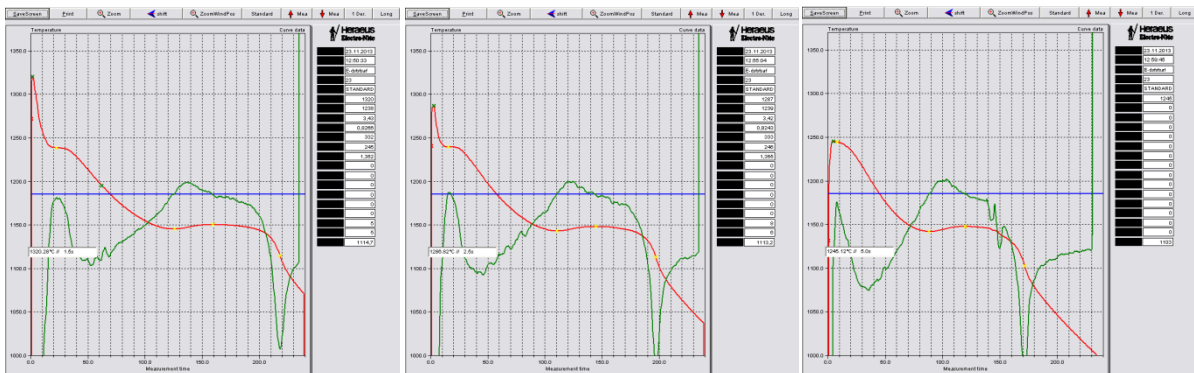


Amostra “2d”

Amostra “2e”

OBS: A amostra “2f” foi abortada devido a pico de tensão na rede elétrica durante o ensaio de análise térmica.

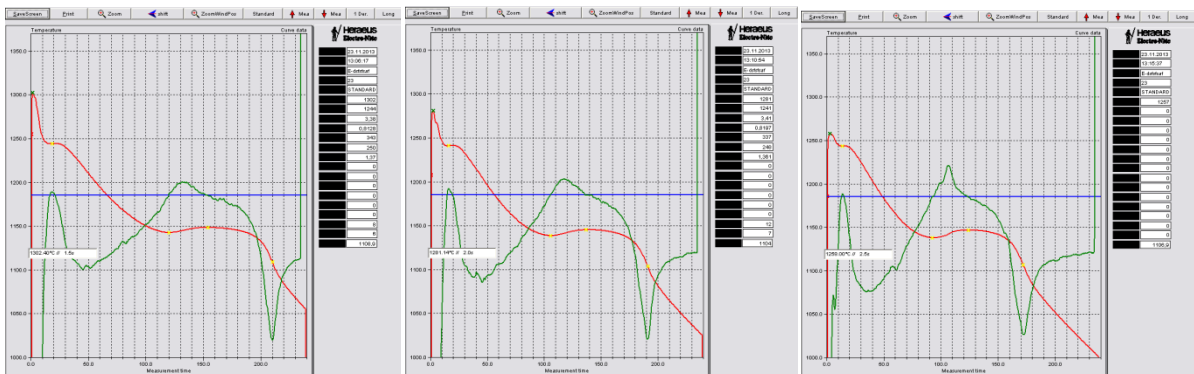
5.2.3 Curvas “T/t” e “dT/dt” das amostras do grupo “GR3”



Amostra “3a”

Amostra “3b”

Amostra “3c”



Amostra “3d”

Amostra “3e”

Amostra “3f”

5.3 Resultados estatísticos do experimento do potencial nucleante

Os resultados apresentados nesse item obedecem aos critérios previamente definidos no item 4.2.1 dessa dissertação.

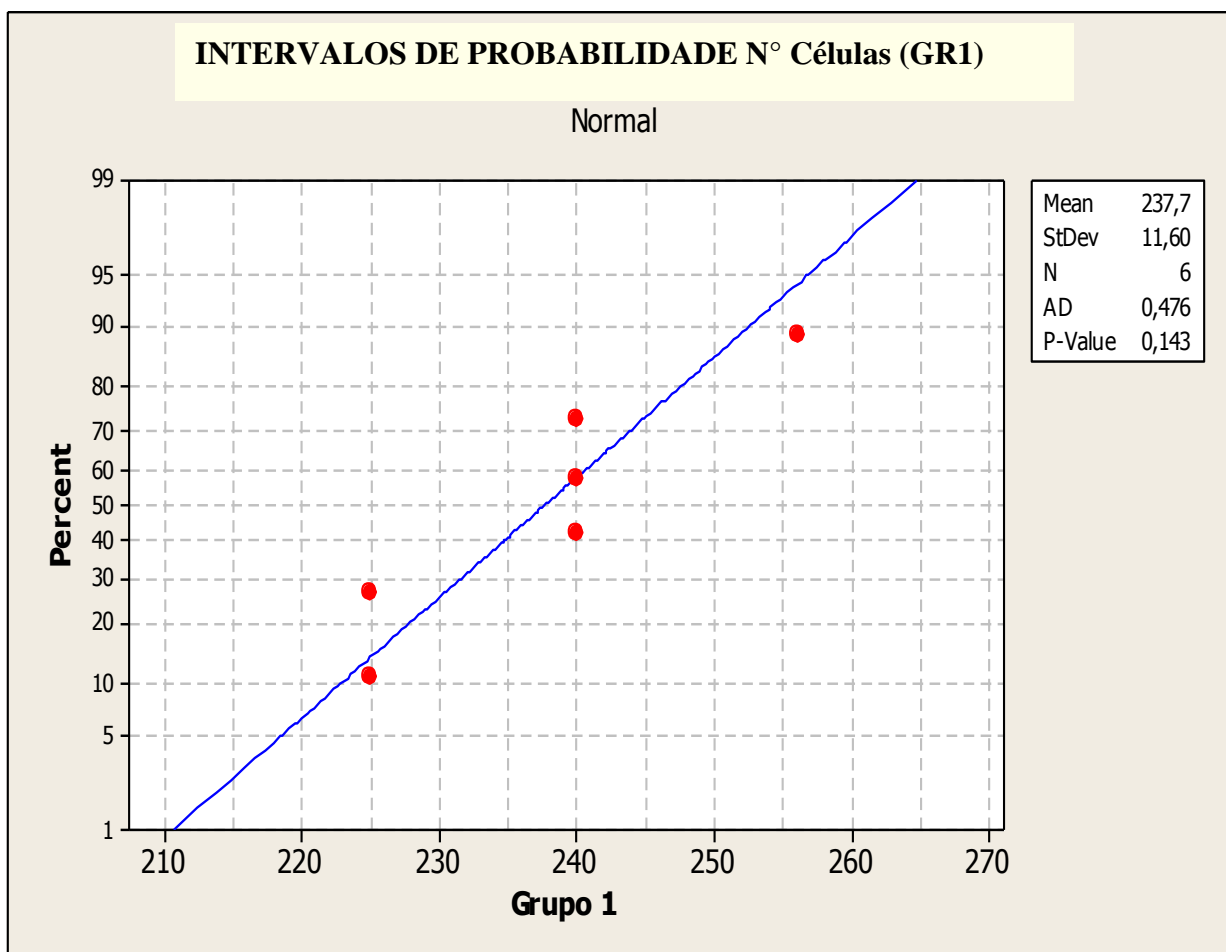
5.3.1 Resultados estatísticos das etapas de preparação do banho

Grupos de tratamento → GR1, GR2 e GR3

Fator de referência → N° de células eutéticas/cm²

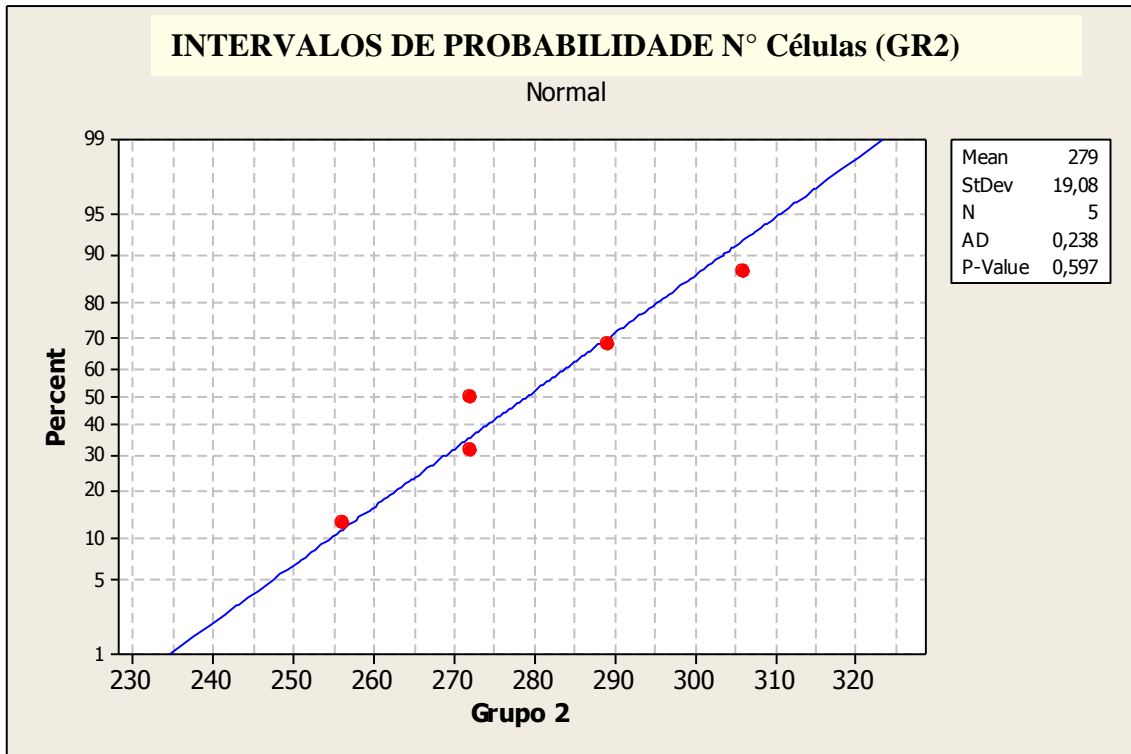
5.3.1.1 Teste de normalidade dos valores de GR1, GR2 e GR3

Figura 25 - Teste de normalidade dos resultados “Células eutéticas” para GR1



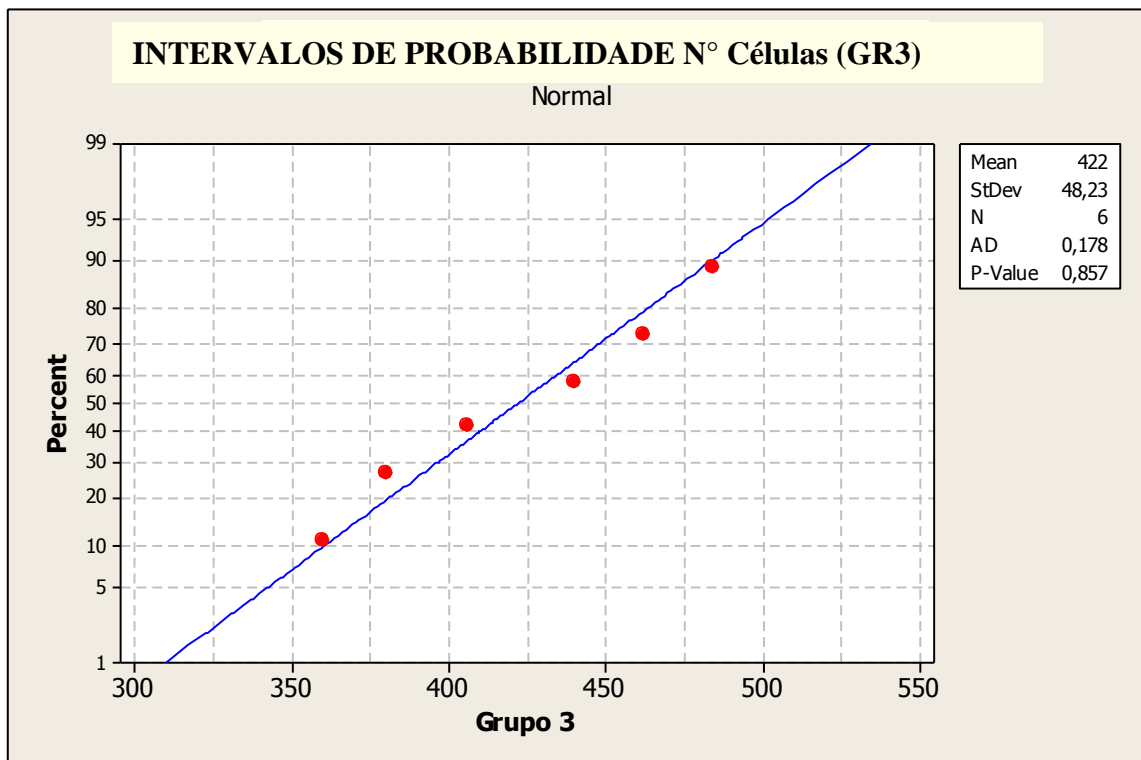
Fonte: Elaboração própria, “Software MINTAB, 14.20” (2014)

Figura 26 – Teste de normalidade dos resultados “células eutéticas” para GR2



Fonte: Elaboração própria, “Software MINITAB, 14.20 (2014)”

Figura 27 – Teste de normalidade dos resultados “células eutéticas” para GR3

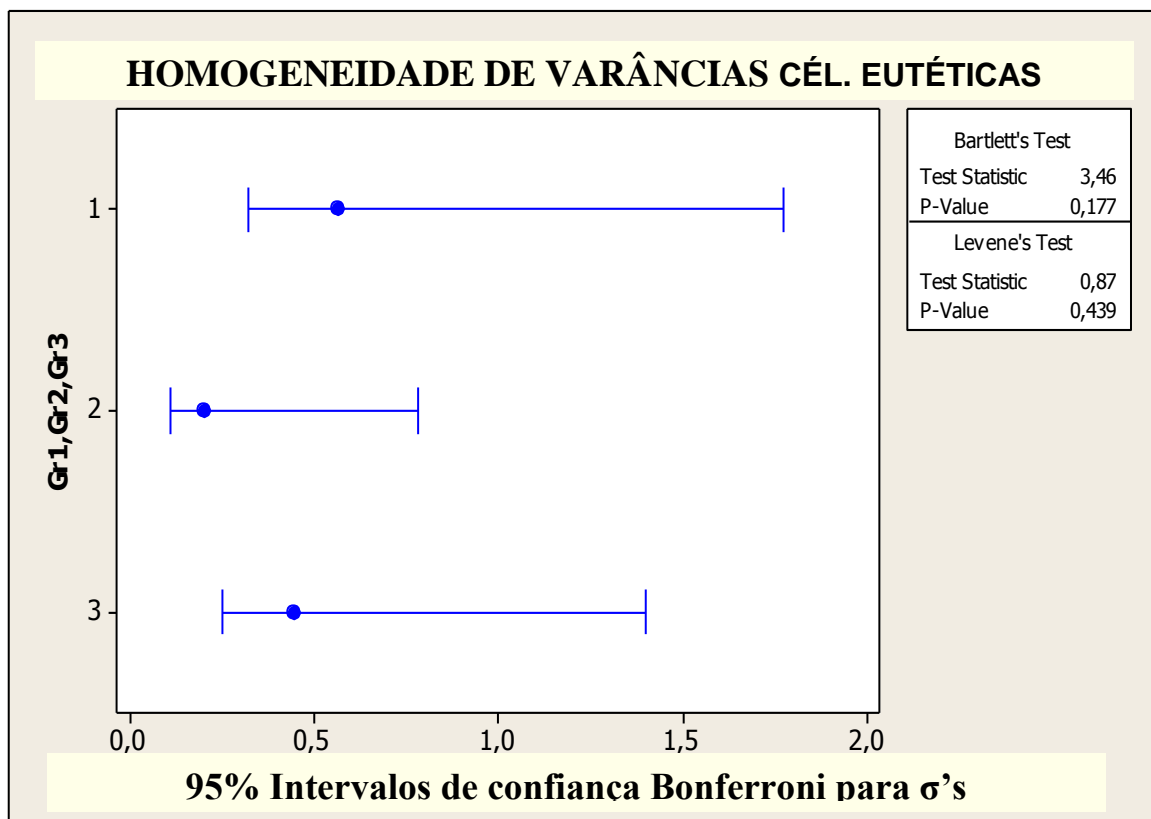


Fonte: Elaboração própria, “Software MINITAB, 14.20 (2014)”

Utilizando o método “Anderson-Darling”, verifica-se que os valores encontrados para o número de células eutéticas em cada etapa de preparação atendem à distribuição normal (Gauss). De fato, nas Figuras 25, 26 e 27 os “*P-values*” dos três grupos são superiores a 5% (condição de normalidade num nível de significância $\alpha=5\%$): “*P-value*” GR1=14,3%; “*P-value*” GR2=59,7%; “*P-value*” GR3=85,7%.

5.3.1.2 Homogeneidade de variâncias entre nº células e grupos de tratamento

Figura 28 – Teste de homogeneidade das variâncias: “Cel. eutéticas x GR1, GR2, GR3”

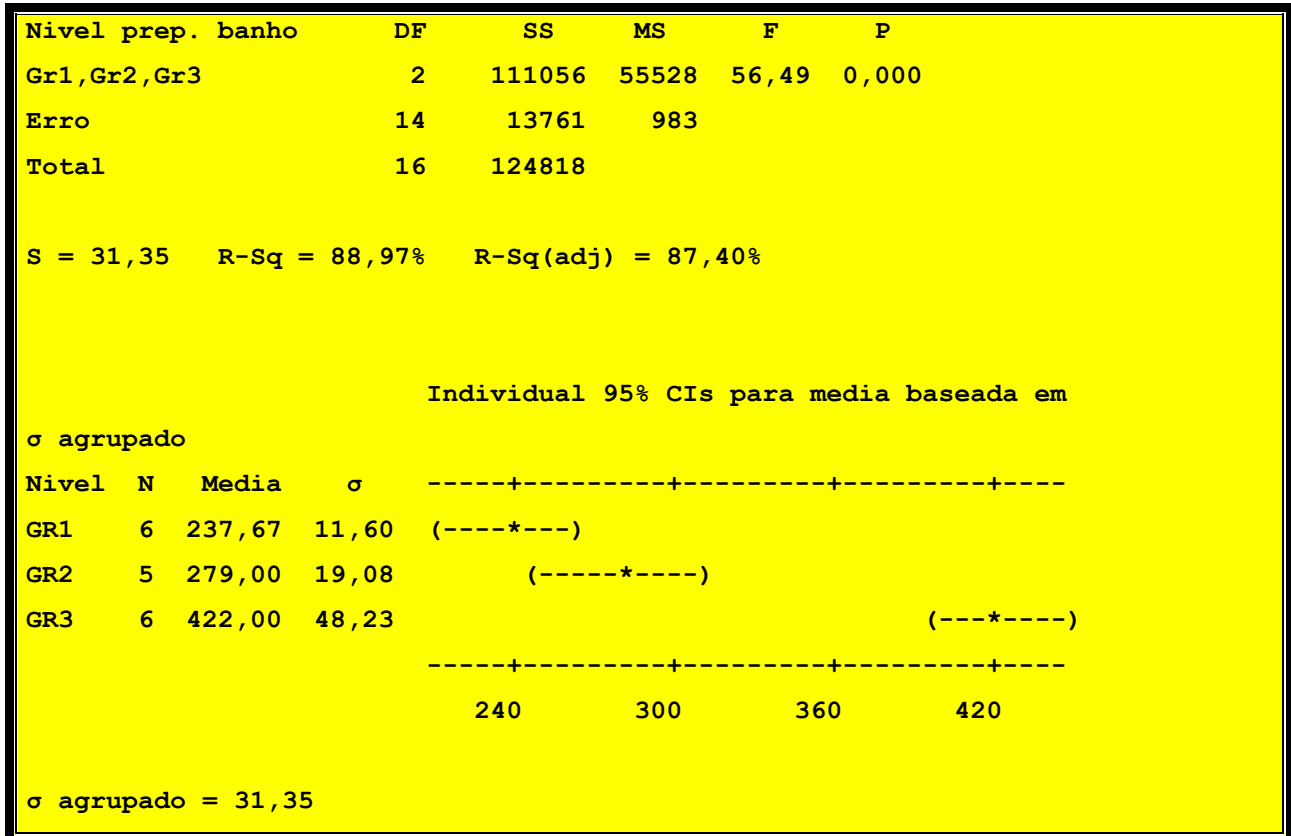


Fonte: Elaboração própria, “Software” MINITAB, 14.20 (2014)

A variabilidade dos valores de células eutéticas (Fig. 28), entre os três grupos de preparação do banho, foi considerada homogênea após aplicar o método de “Johnson” (células eutéticas com valores transformados). Tanto o teste de “Bartlett” (“*P-value*”=17,7%), quanto o teste de “Levene” (“*P-value*”=43,9%) satisfazem a condição estatística de homogeneidade das variâncias: “*P-value*”>5%”.

5.3.1.3 Anova fator único: “Nº células eutéticas X Etapas de preparação do banho”

Tabela 5 – Anova fator único: Nº células eutéticas X Grupos Gr1, Gr2 e Gr3



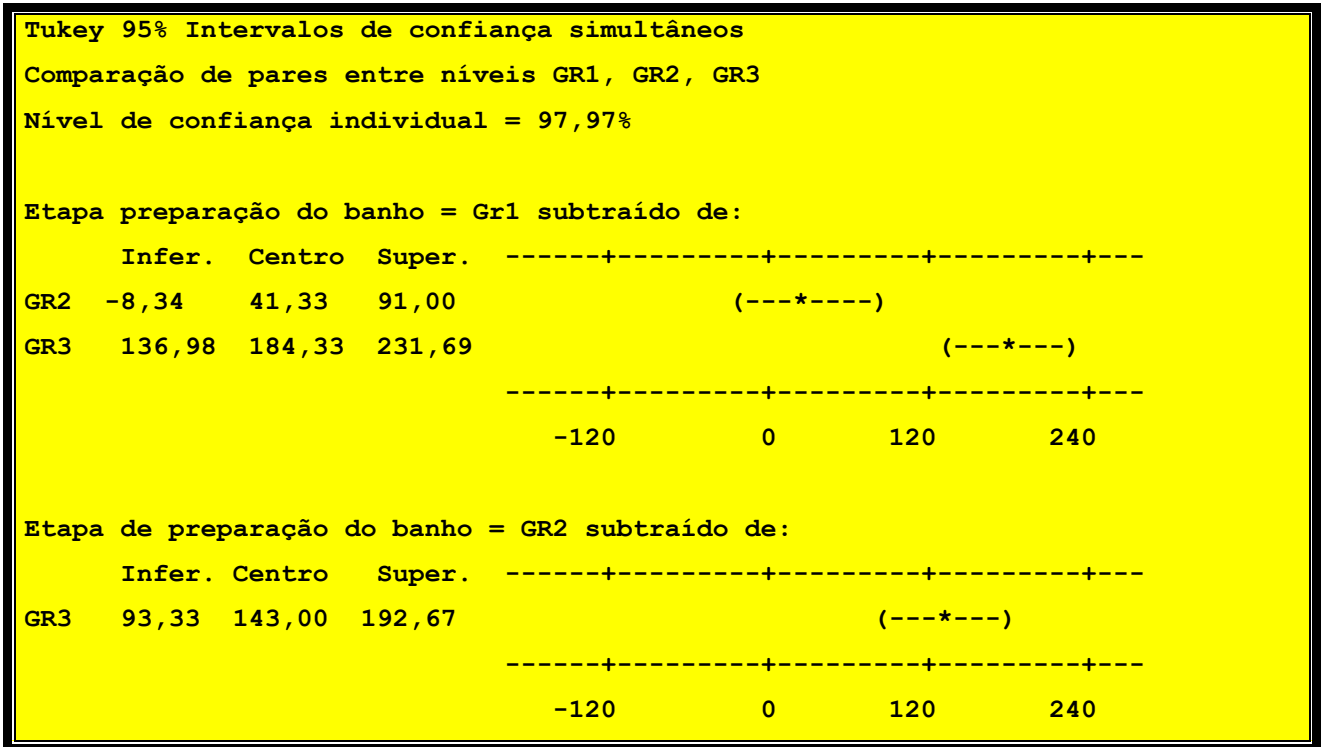
Fonte: Elaboração própria, “Software” MINITAB, 14.20 (2014)

Com base nos resultados mostrados na Tabela 5, pode-se afirmar que:

- i) A significância do fator “F-calculado” (56,49) é representada pelo valor “*P-value*” obtido: 0,000. Isso implica dizer que a hipótese H_0 (não há diferença entre as médias) tem probabilidade inferior a 1/1.000 de ser verdadeira, podendo-se então rejeitar H_0 e aceitar como verdadeira a hipótese H_1 : Há diferença em pelo menos uma das médias.
- ii) Conclui-se, portanto, que pelo menos um dos grupos de preparação do banho influenciou significativamente no nº de células eutéticas (nucleação) do metal.

5.3.1.4 Diferença entre médias: “Etapas preparação X nº células”

Tabela 6 – Teste de Tukey para os grupos “GR1, GR2, GR3 X nº células”.



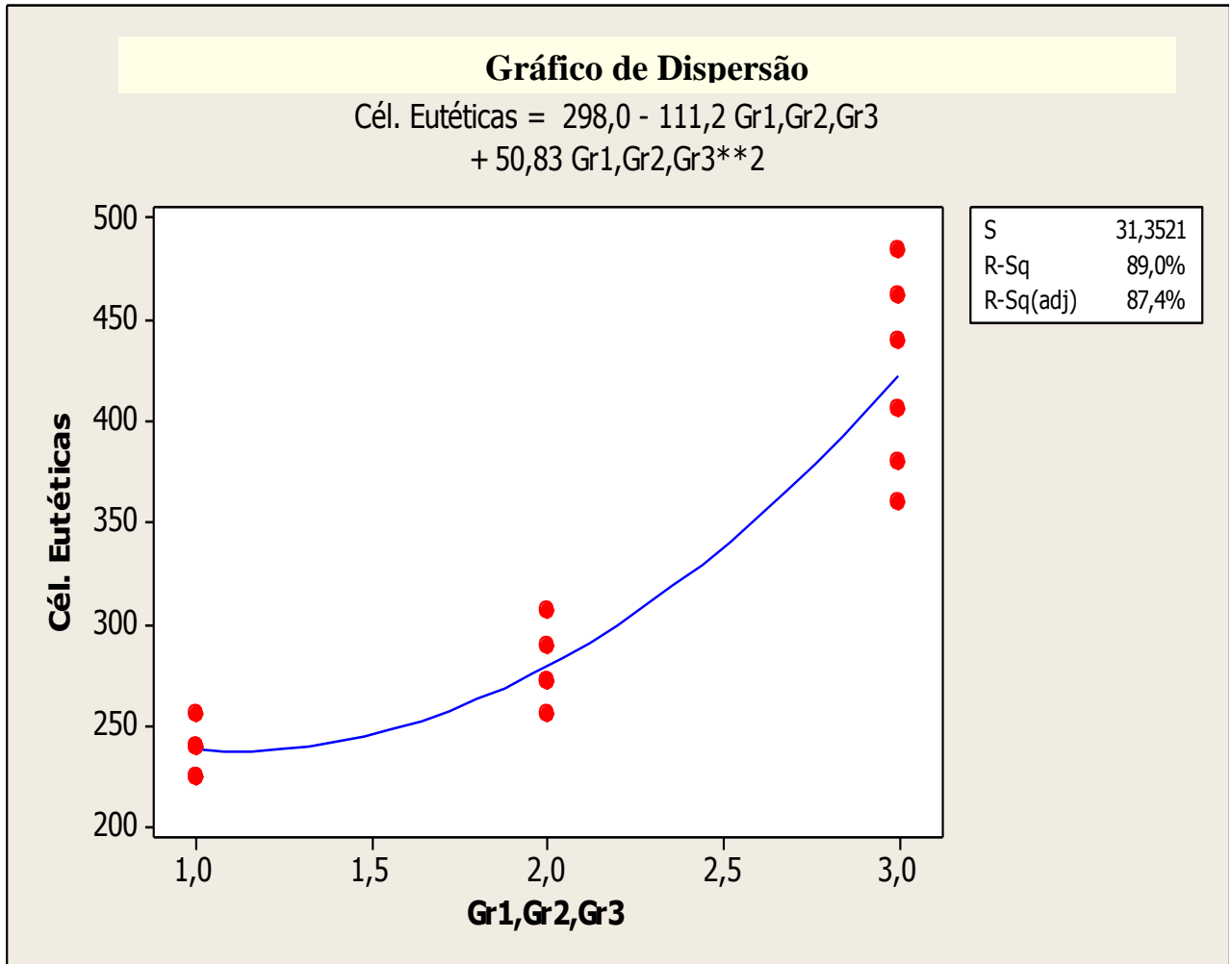
Fonte: Elaboração própria, “Software MINITAB, 14.20 (2014)”

O teste de Tukey, com 95% de certeza indica discreta diferença entre os tratamentos GR1 e GR2, ou seja, entre as etapas de correção química e pré-nucleação do banho. Entretanto indica também que a etapa GR3 difere significativamente das etapas GR1 e GR2. Conclui-se então que a etapa GR3 (inoculação final do banho) foi a mais decisiva no aumento do nº de células eutéticas da liga.

Apesar de o teste de Tukey indicar menor eficácia de criação de células na etapa GR2 (pré-nucleação do banho), essa etapa foi fundamental para o resultado do tratamento GR3 (pós-inoculação do banho). Isso porque o tratamento GR2, tal como descrito no item 4.3.2, cumpriu a função de eliminar óxidos coalescidos (que não geram núcleos), aumentando assim a eficácia da inoculação final da liga na etapa GR3.

5.3.1.5 Estudo de regressão: Células eutéticas X grupos de tratamento do banho

Figura 29 – Gráfico de dispersão: “Células eutéticas X GR1, GR2, GR3”



Fonte: Elaboração própria, “Software MINITAB, 14.20 (2014)”

A equação que mais representou os resultados da dispersão é do tipo “*modelo linear de segundo grau*”, conforme definida na Figura 29. O resultado obtido do estudo de regressão apresentou um “coeficiente de determinação” de 89,0%, ou seja, $R^2 = 0,89$. Pode-se então afirmar, com 89% de certeza, que os tratamentos realizados no banho metálico, de fato, influíram significativamente na nucleação das amostras analisadas.

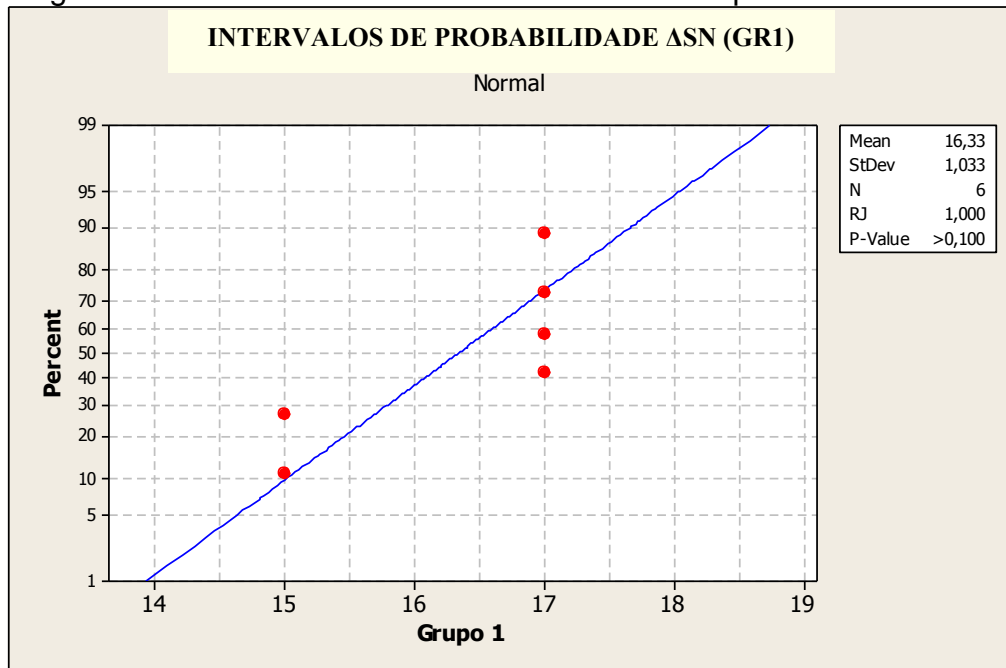
5.3.2 Resultados estatísticos do parâmetro ΔSN

Grupos de tratamento → GR1, GR2, GR3

Fator de referência → ΔSN (super-resfriamento da nucleação)

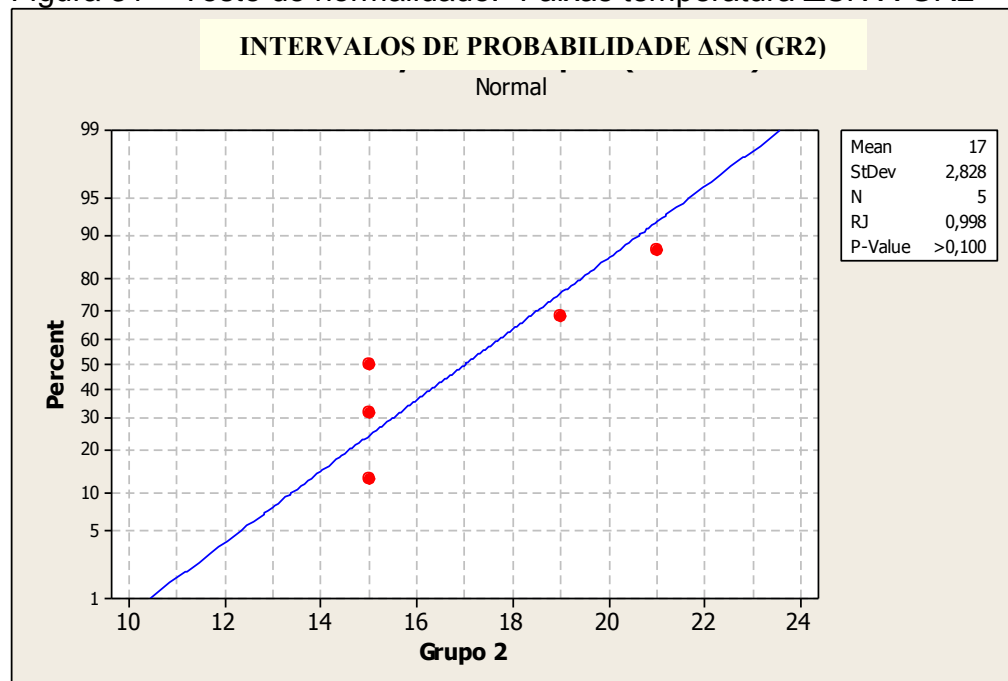
5.3.2.1 Teste de normalidade do parâmetro ΔSN

Figura 30 – Teste de normalidade: “Faixas de temperatura ΔSN X GR1”

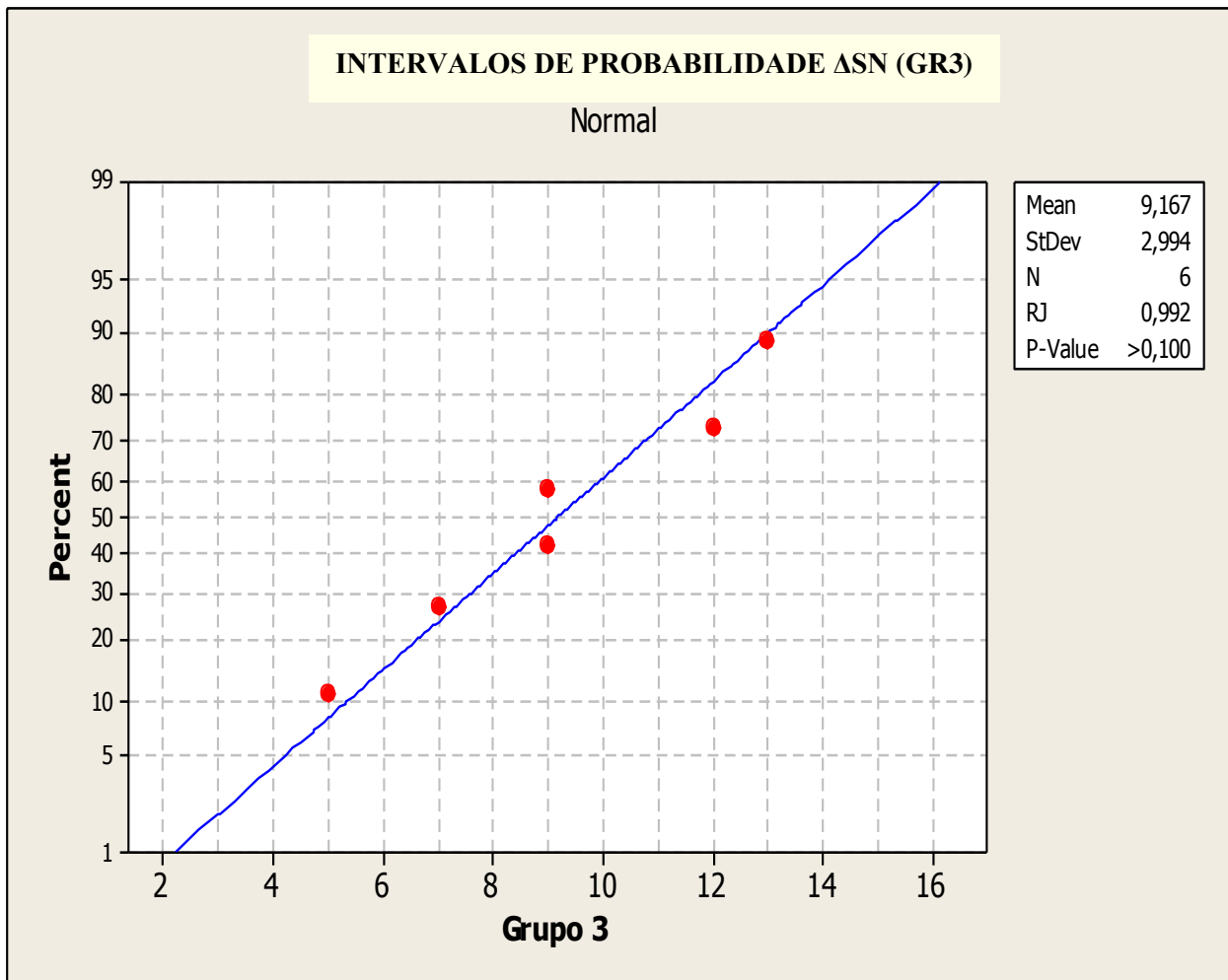


Fonte: Elaboração própria, “Software MINITAB, 14.20 (2014)”

Figura 31 – Teste de normalidade: “Faixas temperatura ΔSN X GR2”



Fonte: Elaboração própria, “Software MINITAB, 14.20 (2014)”

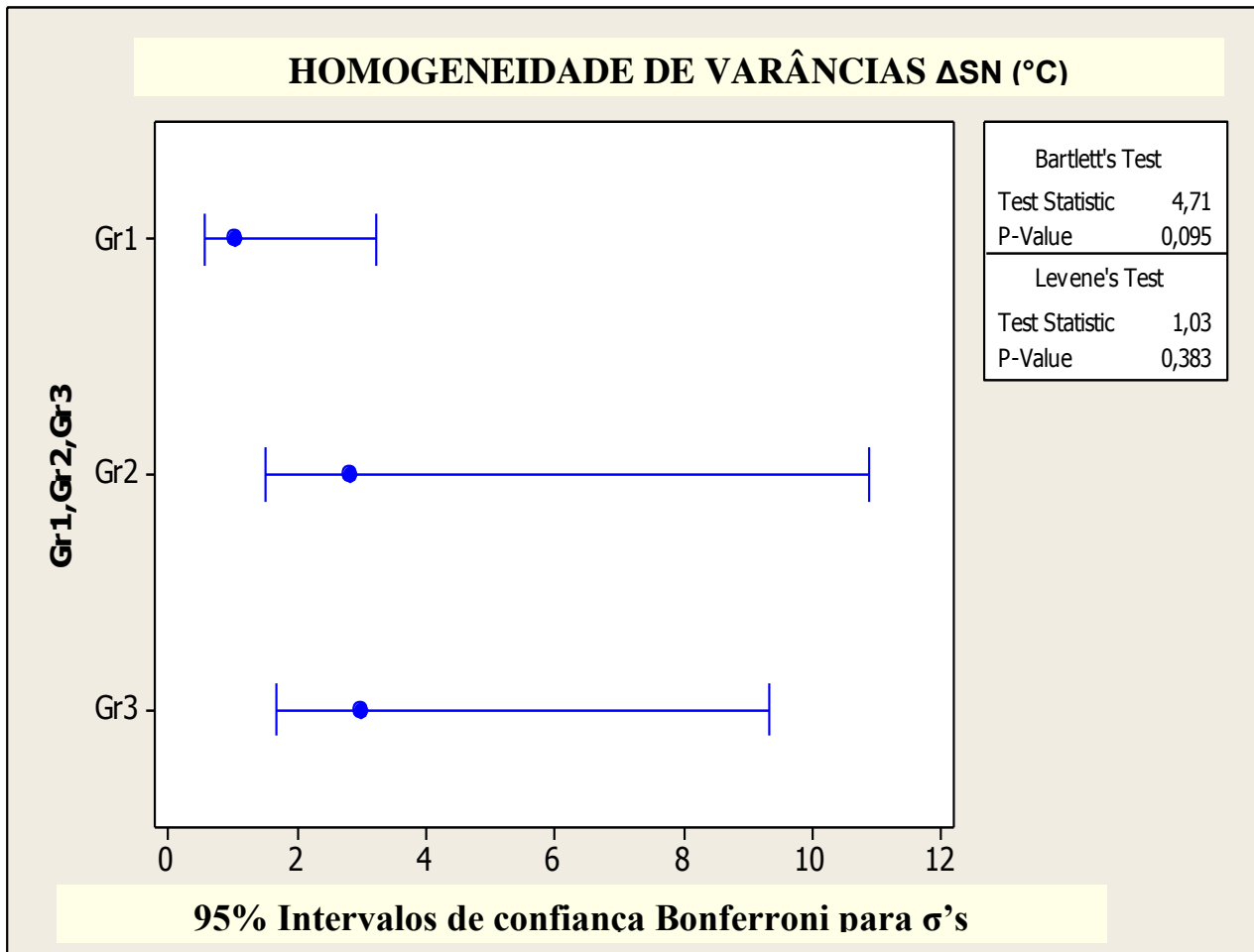
Figura 32 – Teste de normalidade: “Faixas de temperatura Δ SN X GR3”

Fonte: Elaboração própria, “Software MINITAB, 14.20 (2014)”

Utilizando o método de “Ryan-Joiner”, verifica-se que os valores encontrados para as faixas de temperatura do super-resfriamento “ Δ SN”, em cada etapa de preparação do banho, atendem à distribuição normal (Gauss). De fato nas Figuras 30, 31 e 32 verifica-se que os “*P-values*” dos três grupos são superiores a 5% (condição de normalidade num nível de significância $\alpha=5\%$): “*P-value*” GR1>10%; “*P-value*” GR2>10%; “*P-value*” GR3>10%. Tais resultados indicam que os valores de Δ SN mostram-se coerentes com a distribuição normal.

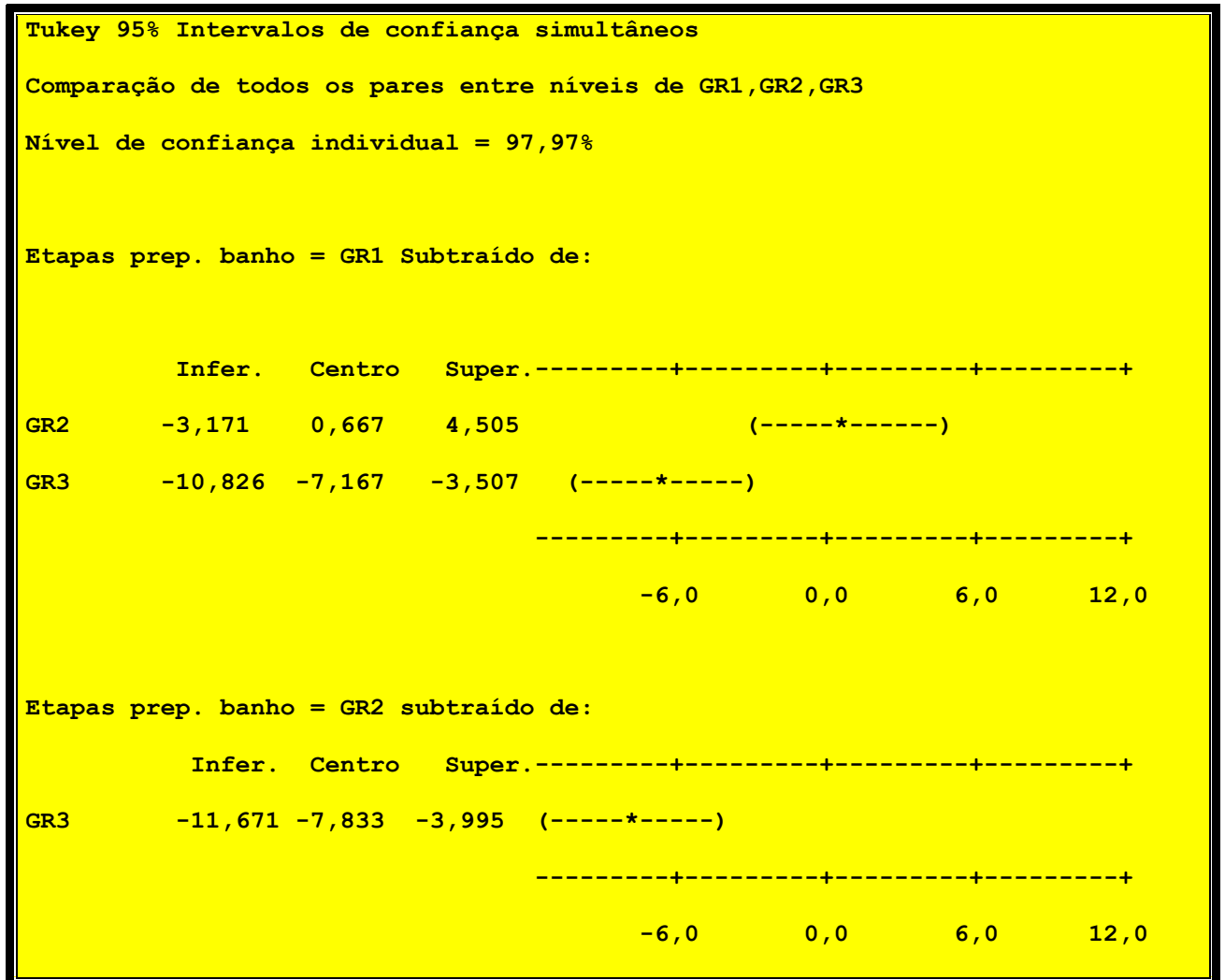
5.3.2.2 Homogeneidade de variâncias entre Δ SN e os grupos de tratamento

Figura 33 – Teste de homogeneidade das variâncias: “Faixas de temperatura Δ SN X GR1, GR2, GR3”.



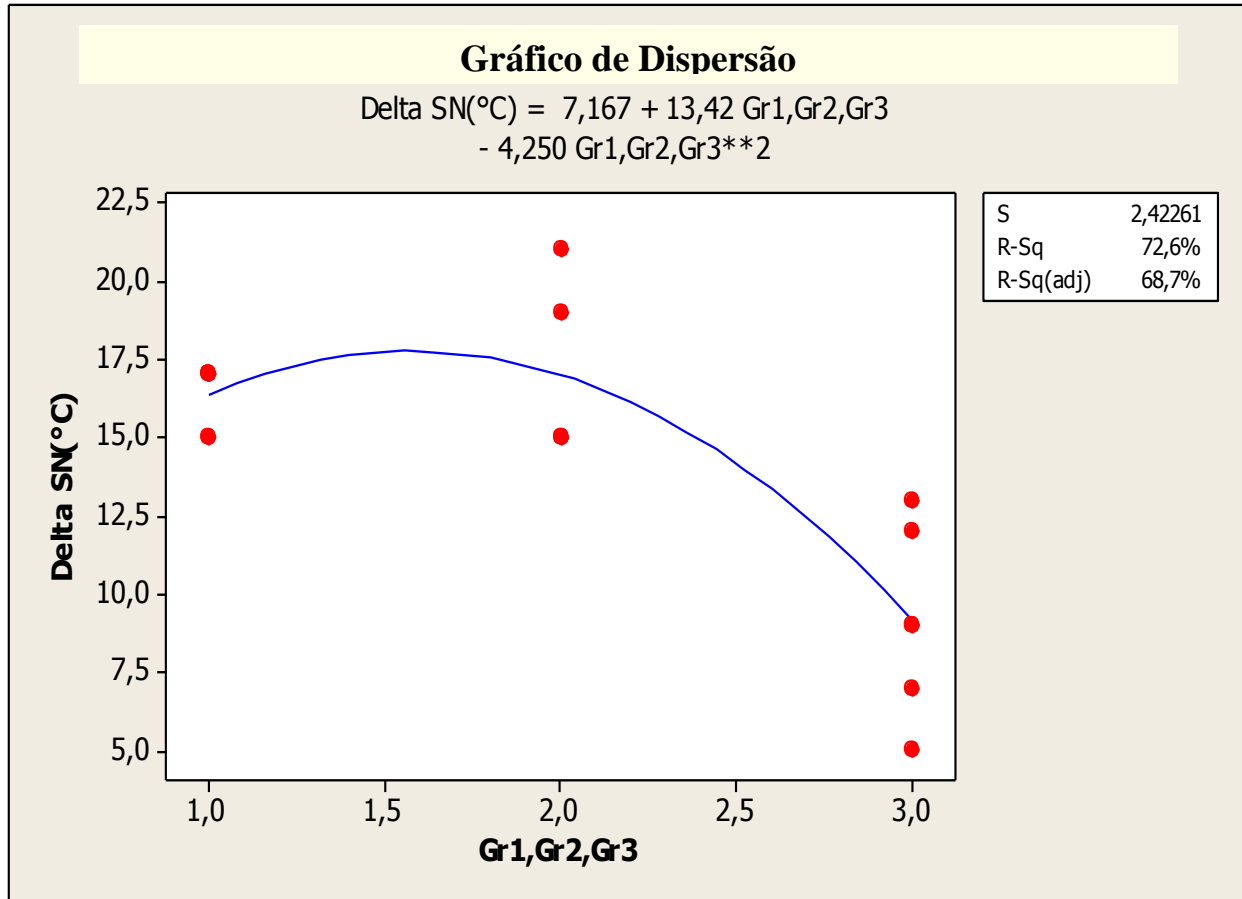
Fonte: Elaboração própria, “Software MINITAB, 14.20 (2014)”

A variabilidade dos valores de Δ SN entre os três grupos de preparação do banho (Fig. 33) é considerada homogênea num nível de significância $\alpha=5\%$. Tanto o teste de “Bartlett” (“P-value”=9,5%), quanto o teste de “Levene” (“P-value”=38,3%), satisfazem a condição estatística de homogeneidade de variâncias: “P-value”>5%.

5.3.2.4 Diferença entre médias: “Grupos de tratamento X faixas temperatura Δ SN”Tabla 8 - Teste de Tukey para os grupos “GR1, GR2, GR3 X Δ SN”.

Fonte: Elaboração própria, “Software MINITAB, 14.20 (2014)”

O teste de Tukey, com 95% de certeza, indica que há diferença apenas discreta entre os grupos GR1 e GR2, ou seja, entre as etapas de correção química e pré-nucleação do banho. Entretanto indica também que o grupo GR3 difere significativamente dos grupos GR1 e GR2, ou seja, o grupo GR3 influenciou significativamente no fator Δ SN. O comentário final no item 5.3.1.4, relativo à importância da etapa GR2, aplica-se também aqui para o parâmetro Δ SN.

5.3.2.5 Estudo de regressão: Faixas temperatura ΔSN X grupos tratamento do banhoFigura 34 – Gráfico de dispersão: “Faixas temperatura ΔSN X GR1, GR2, GR3”.

Fonte: Elaboração própria, “Software” MINITAB, 14.20 (2014)

A equação que mais representou os resultados da dispersão é do tipo “*modelo linear do segundo grau*”, conforme definida no gráfico da Figura 34. O resultado obtido do estudo de regressão apresentou um “coeficiente de determinação” de 72,6%, ou seja, $R^2 = 0,726$. Pode-se então afirmar que a equação definida na Figura 40 prevê com 72,6% de certeza a correlação entre as faixas de temperatura do super-resfriamento da nucleação e os tipos de tratamentos realizados no banho metálico.

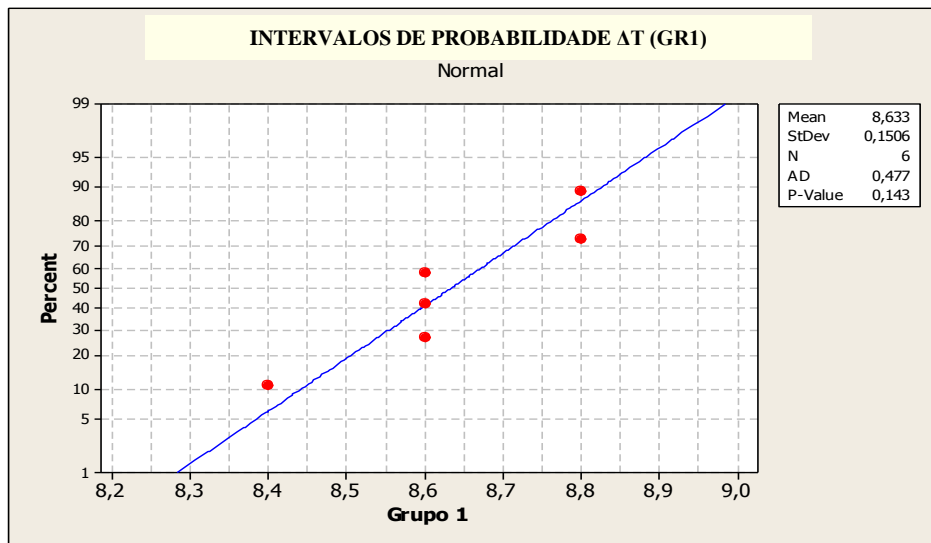
5.3.3 Resultados estatísticos do parâmetro ΔT : Recalescência eutética

Grupos de tratamento → GR1, GR2 e GR3

Fator de referência → ΔT (faixa de temperatura da recalescência eutética)

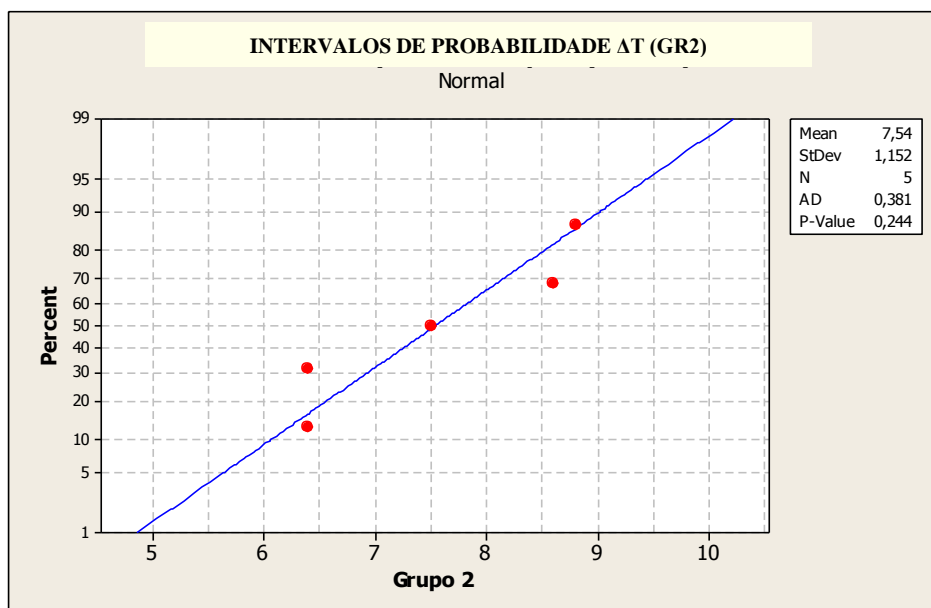
5.3.3.1 Teste de normalidade do parâmetro ΔT

Figura 35 – Teste de normalidade: “Faixas de temperatura ΔT para GR1”

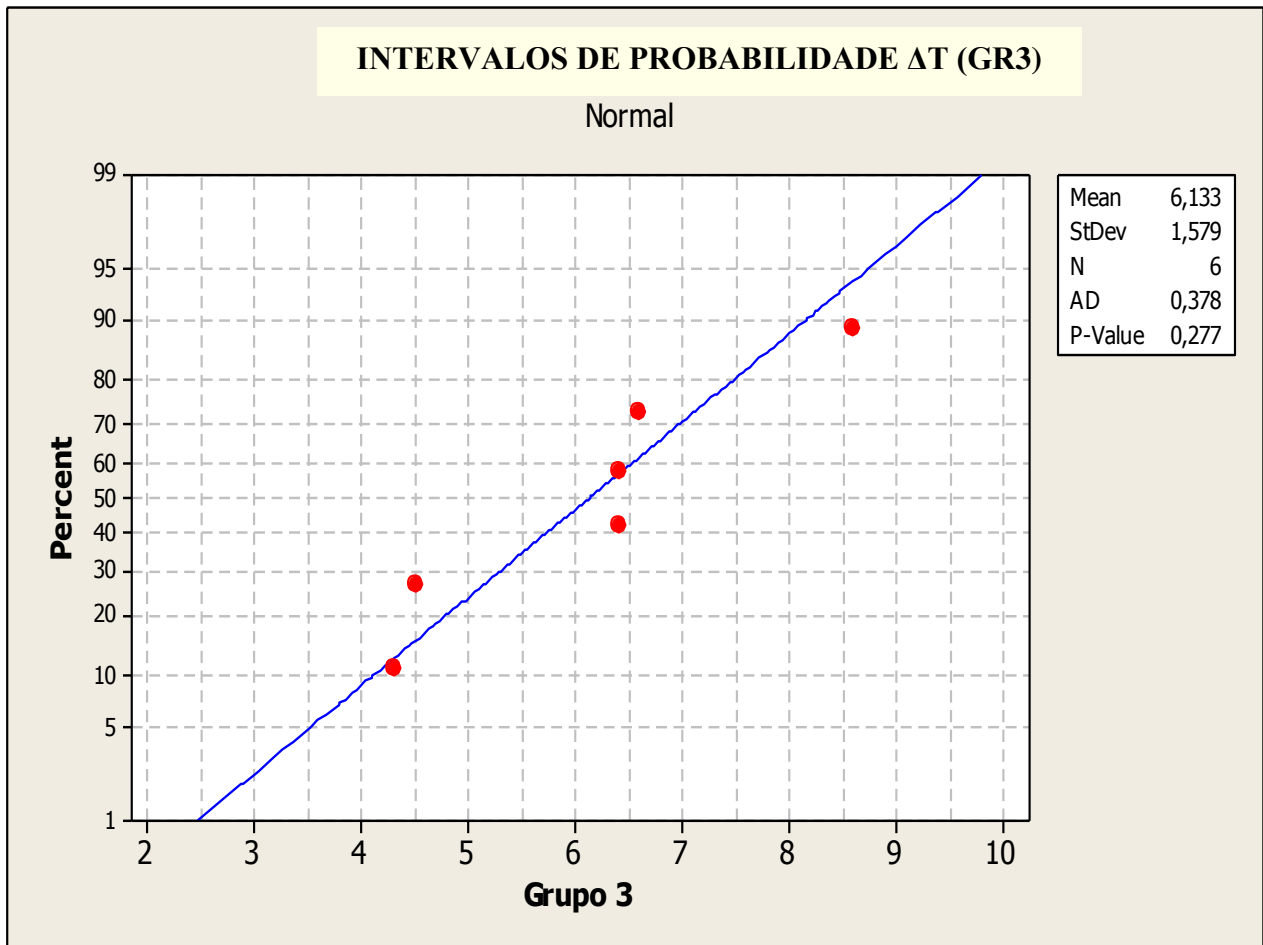


Fonte: Elaboração própria, “Software” MINITAB, 14.20(2014)

Figura 36 – Teste de normalidade: “Faixa de temperatura ΔT para GR2”



Fonte: Elaboração própria, “Software” MINITAB, 14.20 (2014)

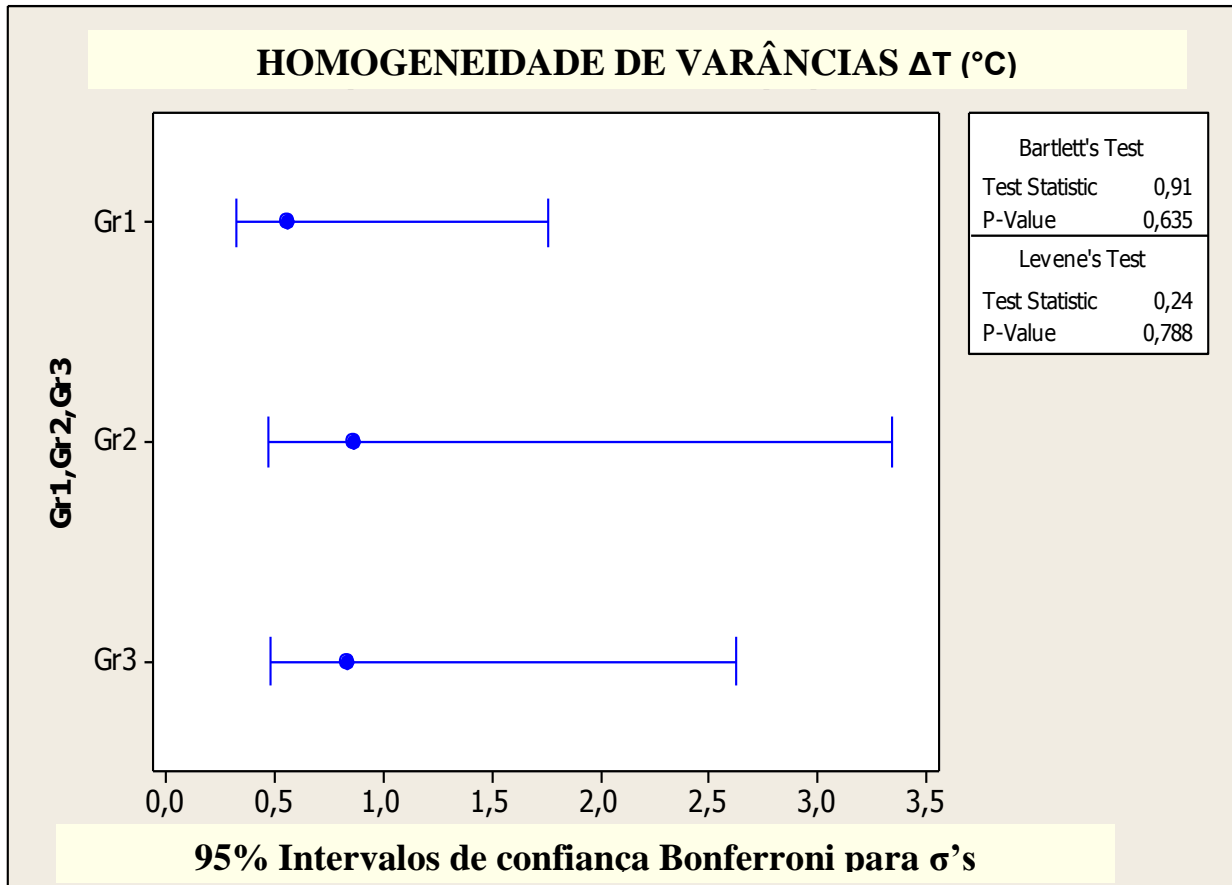
Figura 37 – Teste de normalidade: “Faixas de temperatura ΔT para GR3”

Fonte: Elaboração própria, “Software” MINITAB, 14.20 (2014)

Utilizando o método “Anderson-Darling”, verifica-se que os valores encontrados para a faixa de temperatura da recalcência eutética “ ΔT ”, atendem a condição de normalidade (Gauss), em cada etapa de preparação. De fato, nas Figuras 35, 36 e 37 verifica-se que os “*P-values*” das três etapas são superiores a 5% (condição de normalidade para um índice de significância $\alpha=5\%$): “*P-value*” GR1=14,3%; “*P-value*” GR2=24,4%; “*P-value*” GR3=27,7%. Tais resultados indicam que os valores de ΔT mostram-se coerentes com a distribuição normal.

5.3.3.2 Homogeneidade das variâncias entre ΔT e os grupos de tratamento

Figura 38 – Teste de homogeneidade das variâncias: Faixas de temperaturas ΔT X GR1, GR2, GR3



Fonte: Elaboração própria, “Software” MINITAB, 14.20(2014)

Aplicando o método de “Johnson”, a variabilidade dos valores de ΔT entre os três grupos de preparação do banho (Fig. 38) é considerada homogênea, num nível de significância $\alpha=5\%$. Tanto o teste de “Bartlett” (P-value=63,5%) quanto o teste de “Levene” (P-value=78,8%), satisfazem a condição estatística de homogeneidade das variâncias: “P-value” > 5%.

5.3.3.3 Anova fator único entre ΔT e grupos de tratamento do banhoTabela 9: Anova fator único: Faixas de temperatura ΔT X GR1, GR2, GR3

Etapas prep. banho	DF	SS	MS	F	P
GR1,GR2,GR3	2	6,987	3,493	6,02	0,013
Erro	14	8,124	0,580		
Total	16	15,110			

S = 0,7617 R-Sq = 46,24% R-Sq(adj) = 38,56%

Individual 95% CIs Para media baseada em

σ agrupado

Nivel	N	Media	σ	-----+-----+-----+-----+--
GR1	6	0,8112	0,5640	(-----*-----)
GR2	5	0,1683	0,8677	(-----*-----)
GR3	6	-0,7095	0,8392	(-----*-----)

-----+-----+-----+-----+--

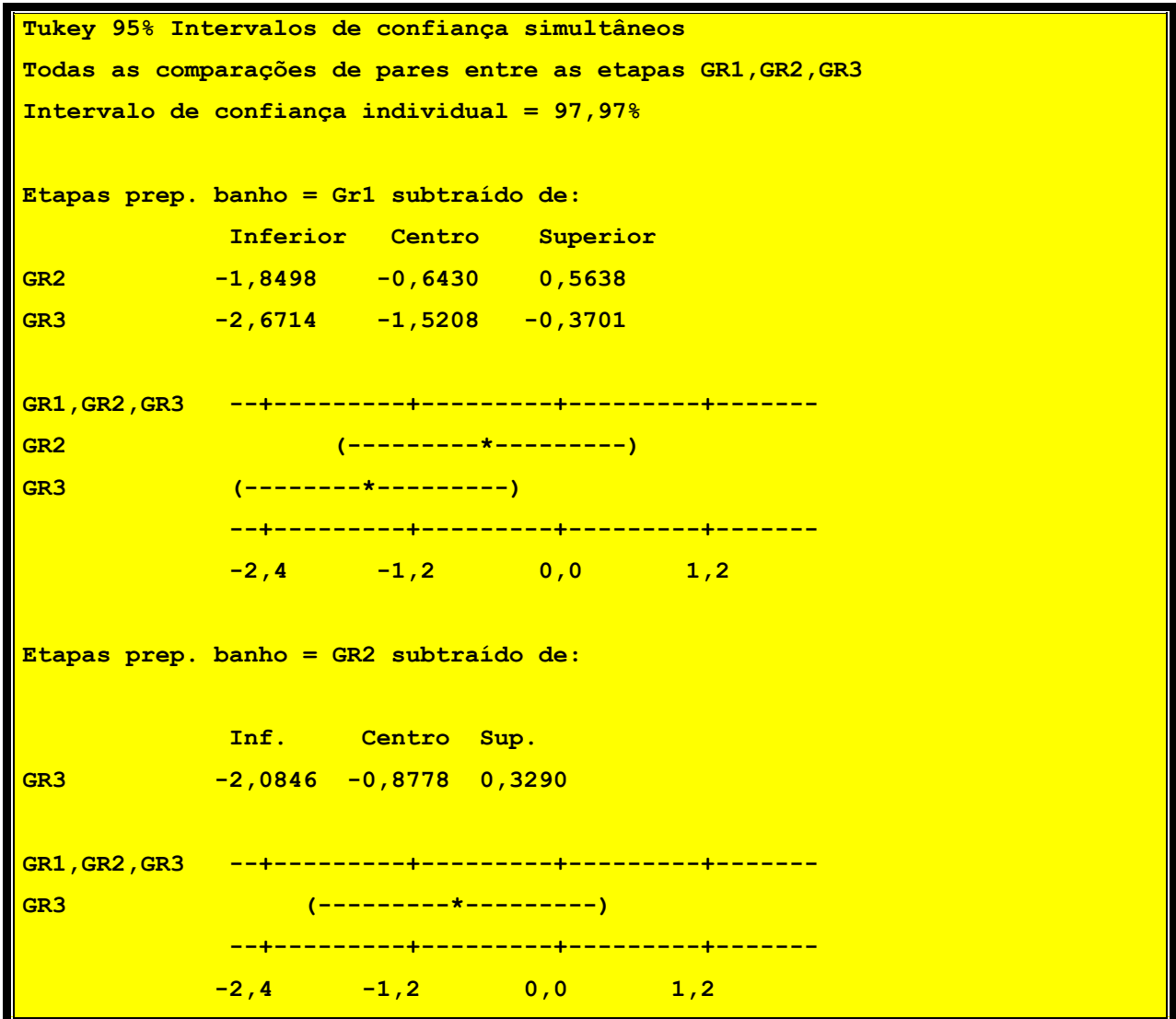
-0,80 0,00 0,80 1,60

σ agrupado = 0,7617

Fonte: Elaboração própria, "Software" MINITAB, 14.20 (2014)

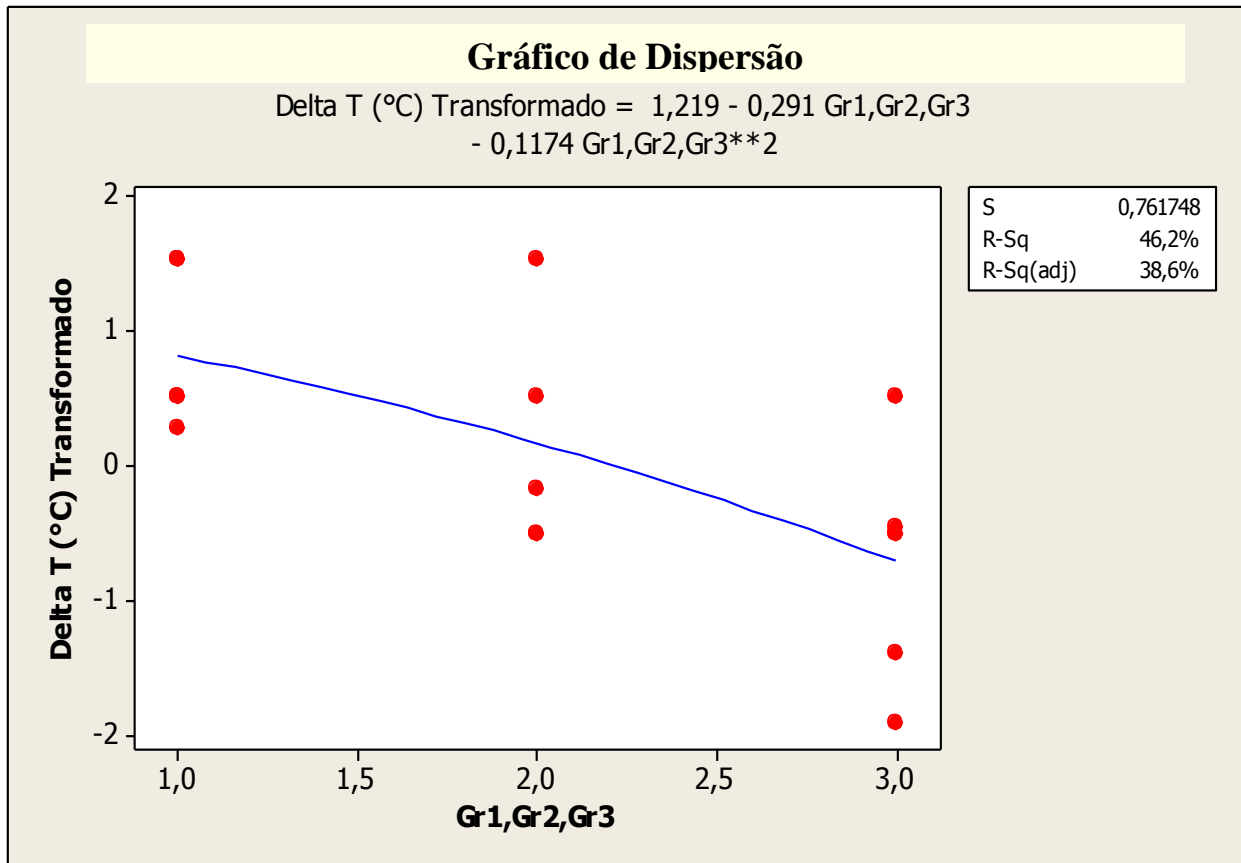
Os resultados mostrados na Tab. 9 são interpretados a seguir:

- i) A significância do fator "F-calculado" (6,02) é representada pelo "P-value" obtido: 0,013. Isso implica dizer que, num nível de significância $\alpha=5\%$, a hipótese H_0 (não há diferença entre as médias) tem probabilidade de 1,3% de ser verdadeira. Portanto, pode-se ainda rejeitar H_0 e aceitar como verdadeira a hipótese H_1 : Pelo menos uma das médias é diferente.
- ii) Pode-se afirmar, então, que pelo menos um dos grupos de preparação do banho influenciou na faixa de temperatura " ΔT " de recalcificação eutética.

5.3.3.4 Diferença entre médias: Grupos de tratamento X faixa de temperatura ΔT .Tabela 10 – Teste de Tukey para os grupos “GR1, GR2, GR3 X ΔT ”

Fonte: Elaboração própria, “Software” MINITAB, 14.20 (2014)

O teste de Tukey indica uma diferença mais significativa apenas entre os tratamentos GR1/GR3, ou seja, entre as etapas de ajuste químico e inoculação final do banho. As diferenças entre GR1/GR2 e GR2/GR3 apresentam resultados mais discretos. Em outras palavras: O grupo GR3 influenciou mais significativamente na faixa de temperatura da recalcência eutética “ ΔT ”, apenas se comparado ao grupo GR1.

5.3.3.5 Estudo de regressão: Faixas temperatura ΔT X grupos de tratamento do banhoFigura 39 – Gráfico de dispersão: Faixas de temperatura ΔT X GR1, GR2, GR3

Fonte: Elaboração própria, “Software” MINITAB, 14.20 (2014)

A equação que mais representou os resultados da dispersão é do tipo “*modelo linear do segundo grau*”, conforme definida no gráfico da Figura 39. O resultado obtido do estudo de regressão mostrou um discreto “coeficiente de determinação” com valor de 46,2%, ou seja, $R^2=0,46$. Pode-se então afirmar, com apenas 46,2% de certeza, que os tratamentos realizados no banho metálico, de fato, tiveram influência nos valores de ΔT . Em outras palavras: A equação definida na Figura 39 pode prever somente com 46,2% de certeza a correlação entre os tipos de tratamento do banho metálico e as faixas de temperatura da recalcência eutética.

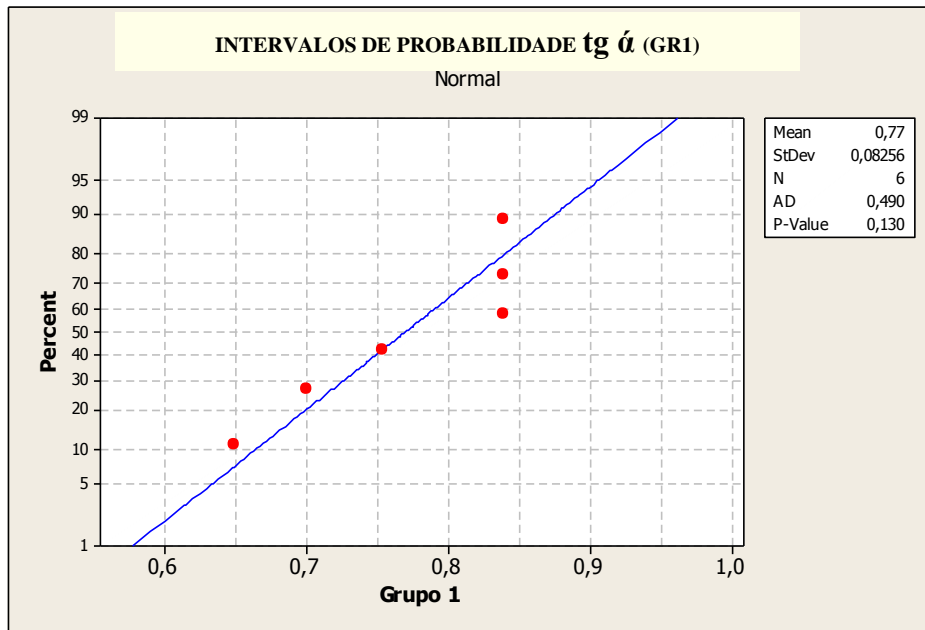
5.3.4 Resultados estatísticos do parâmetro “tg α ”: Aceleração eutética “ d^2T/dt^2 ”

Grupos de tratamento → GR1, GR2, GR3

Fator de referência → d^2T/dt^2 : tg α (taxa constante de variação da velocidade eutética)

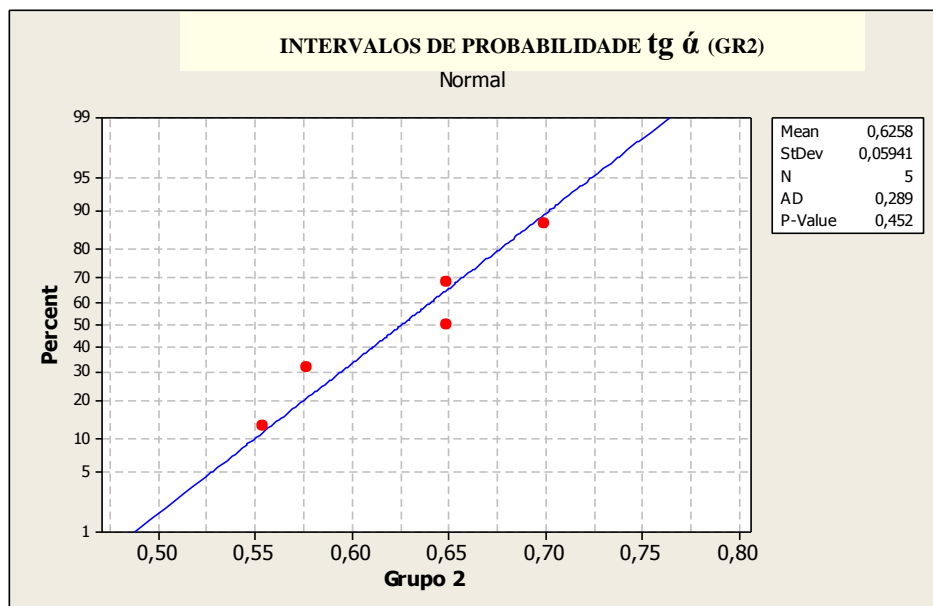
5.3.4.1 Testes de normalidade do parâmetro tg α

Figura 40 – Teste de normalidade do parâmetro tg α para GR1

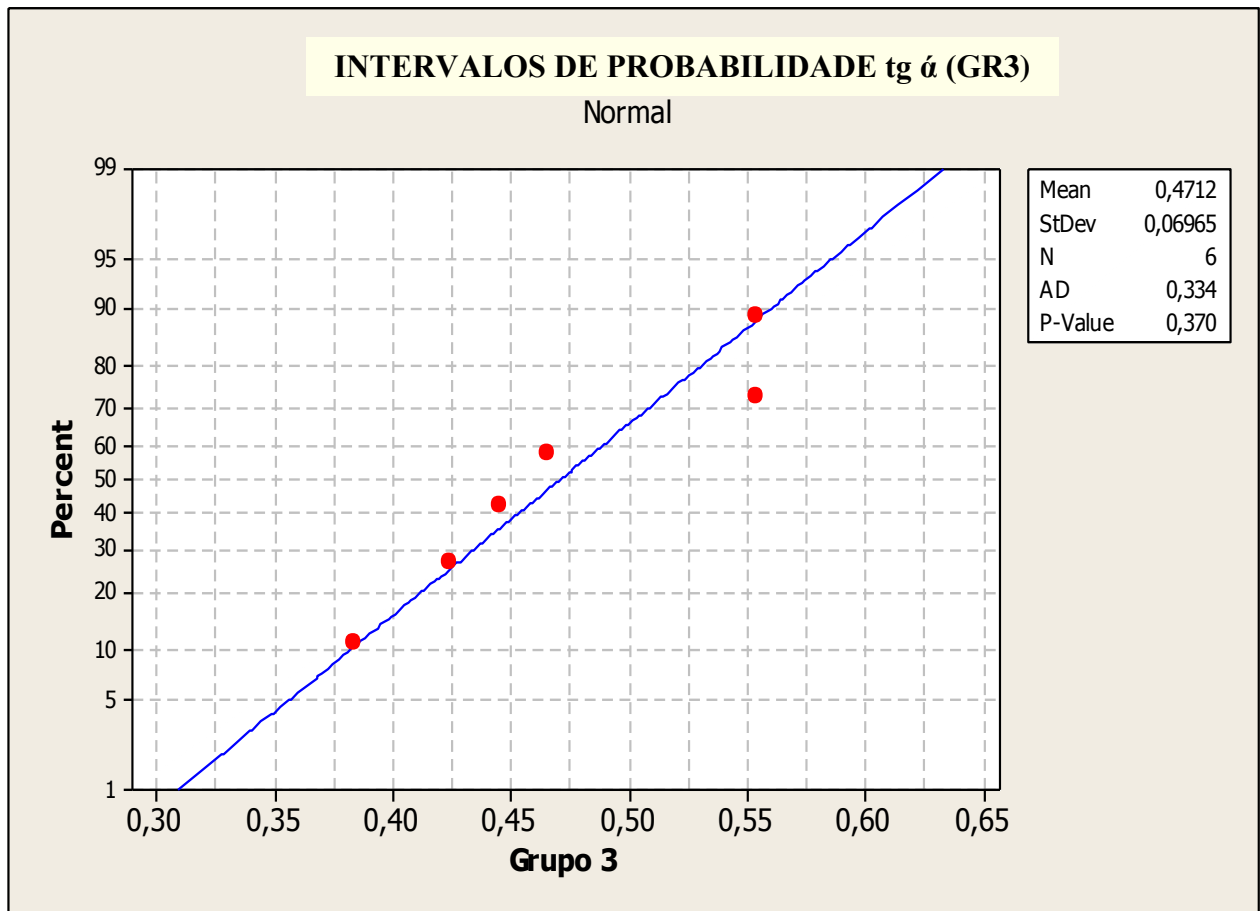


Fonte: Elaboração própria, “Software” MINITAB, 14.20 (2014)

Figura 41 - Teste de normalidade do parâmetro tg α para GR2



Fonte: Elaboração própria, “Software” MINITAB, 10.20 (2014)

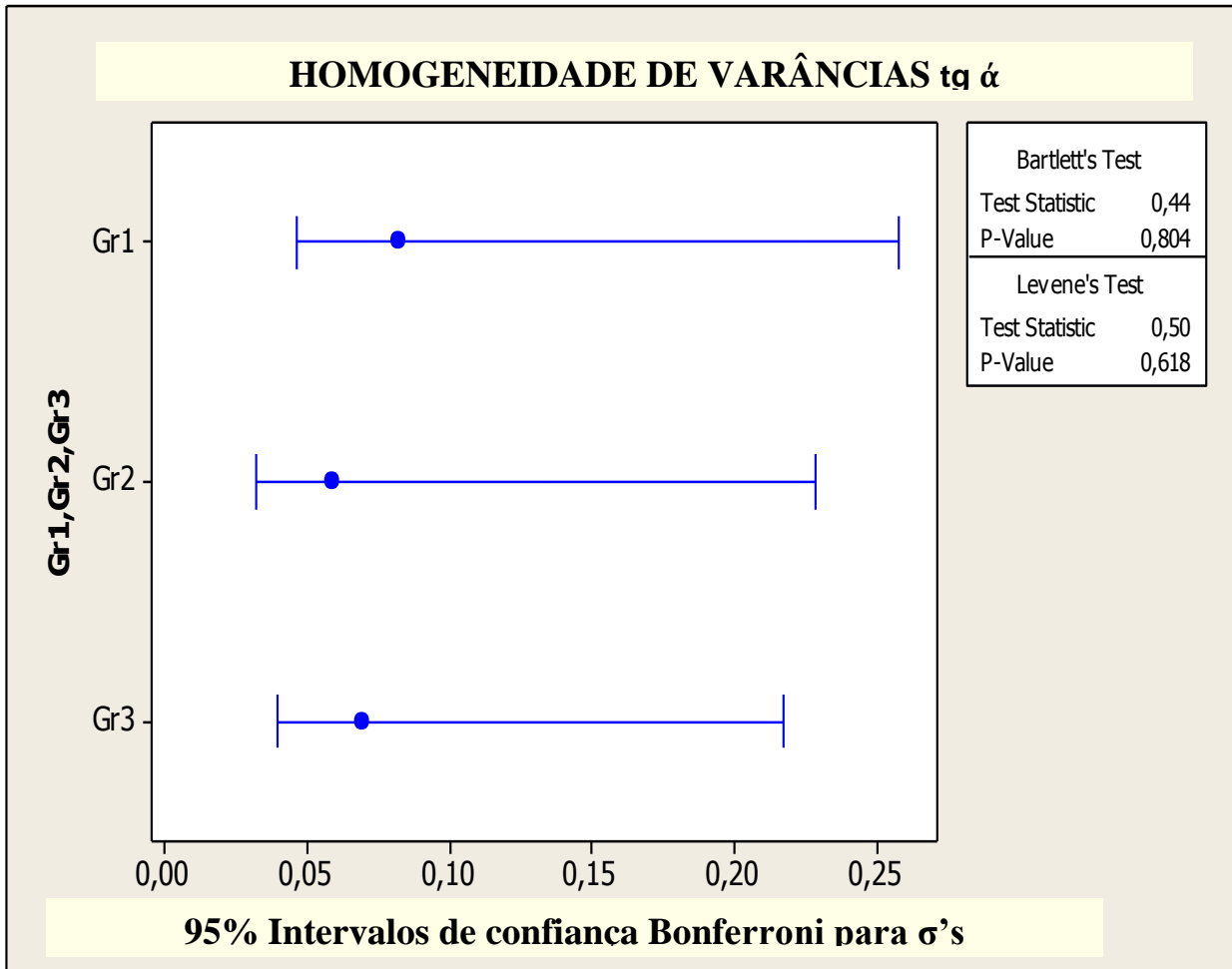
Figura 42 – Teste de normalidade do parâmetro $\text{tg } \alpha$ para o grupo GR3

Fonte: Elaboração própria, “Software” MINITAB, 14.20 (2014)

Utilizando o método “Anderson-Darling” verifica-se que os valores encontrados para a aceleração eutética ($\text{tg } \alpha$), após o ponto de máx. dT/dt , atendem à condição de normalidade (Gauss) para cada etapa de preparação. De fato, as Figuras 40, 41 e 42 mostram que os “P-values” das três etapas são superiores a 5% (condição de normalidade para um índice de significância $\alpha=5\%$): “P-value” GR1=13,0%; “P-value” GR2=45,2%; “P-value” GR3=37,0%. Tais resultados indicam a coerência da distribuição dos valores obtidos de “ $\text{tg } \alpha$ ” com a distribuição normal.

5.3.4.2 Homogeneidade das variâncias entre “tg α ” e os grupos de tratamento

Figura 43 – Teste de homogeneidade de variâncias: Aceleração eutética tg α (d^2T/dt^2)
X Gr1, Gr2, Gr3.



Fonte: Elaboração própria, “Software” MINITAB, 14.20 (2014)

A variabilidade dos valores da aceleração eutética “tg α ” ou d^2T/dt^2 é considerada homogênea para um índice de significância $\alpha=5\%$ (Fig. 43). Verifica-se que tanto o teste de “Bartlett” (P-value=80,4%), quanto o de “Levene” (P-value=61,8%), satisfaz a condição estatística de homogeneidade das variâncias: P-value > 5%.

5.3.4.3 Anova fator único entre “tg α ” e grupos de tratamento do banhoTabela 11 – Anova fator único: Aceleração eutética “tg α ” X Gr1, Gr2, Gr3.

Etapas prep. banho	DF	SS	MS	F	P
Gr1,Gr2,Gr3	2	0,268	0,134	25,89	0,000
Erro	14	0,07246	0,00518		
Total	16	0,34046			

S = 0,07194 R-Sq = 78,72% R-Sq(adj) = 75,68%

Individual 95% CIs Para media baseada em
 σ agrupado

Nível	N	Media	σ	-----+-----+-----+-----+-----
GR1	6	0,77000	0,08256	(-----*-----)
GR2	5	0,62580	0,05941	(---*-----)
GR3	6	0,47117	0,06965	(-----*-----)

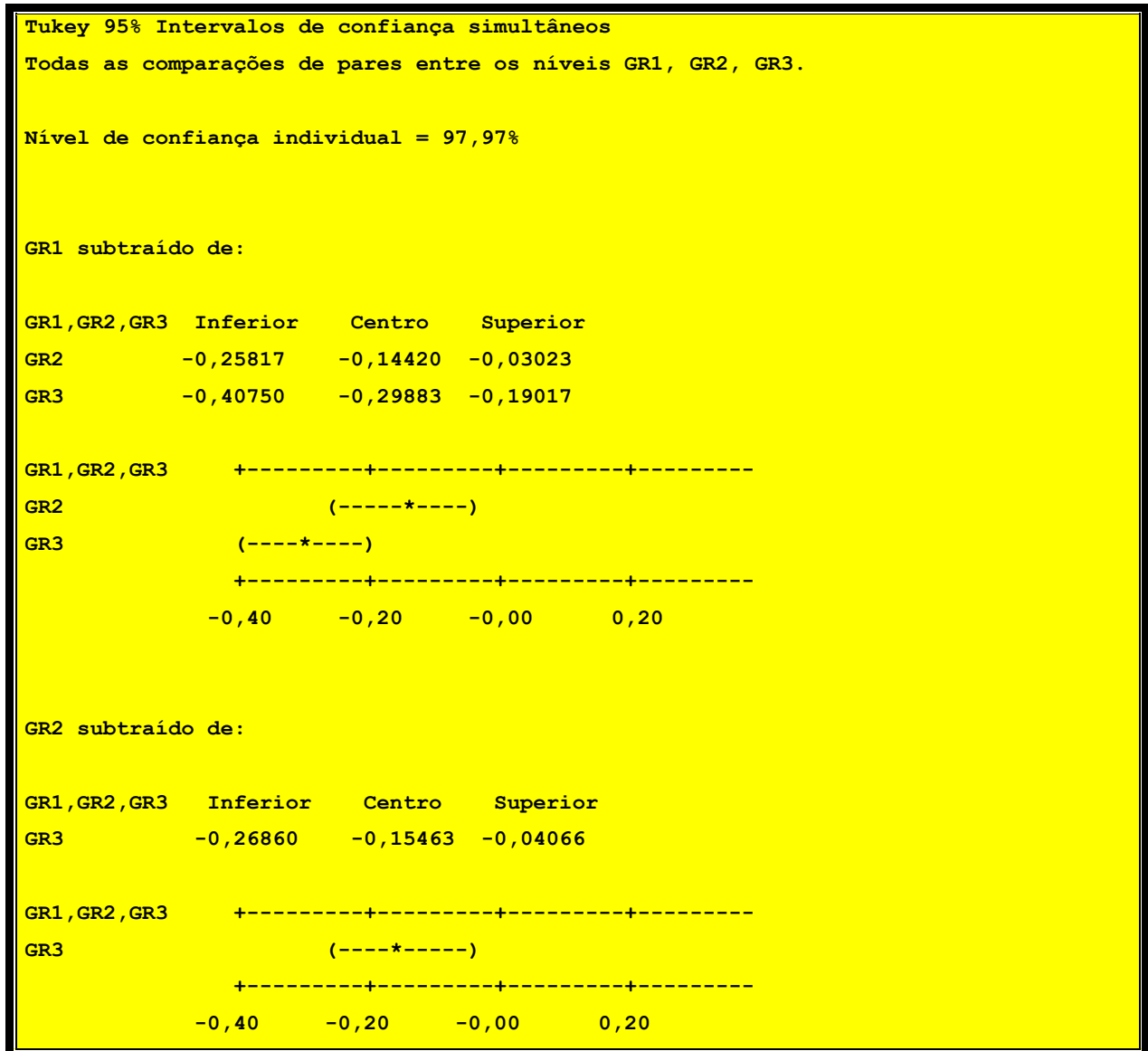
-----+-----+-----+-----+-----
0,48 0,60 0,72 0,84

σ agrupado = 0,07194

Fonte: Elaboração própria, “Software” MINITAB, 14.20 (2014)

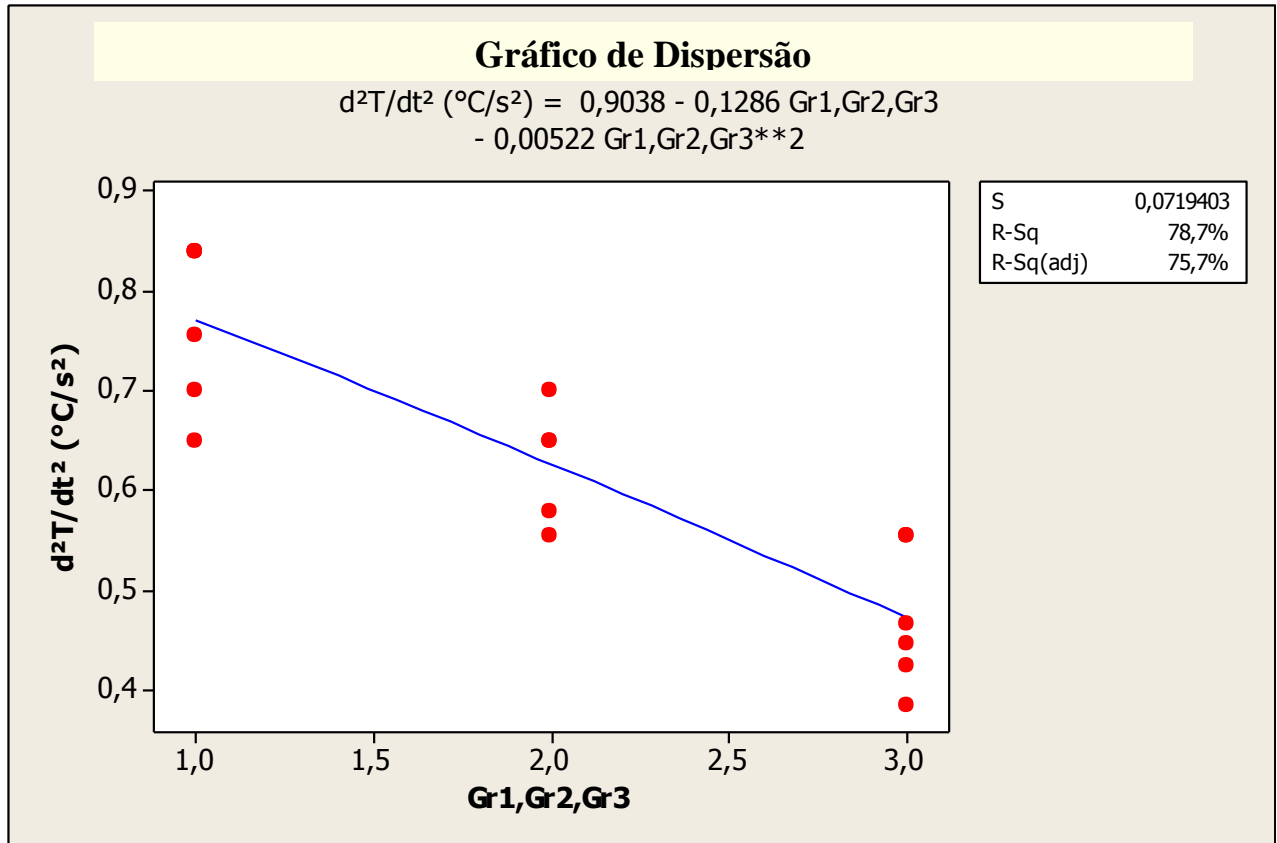
Com base nos resultados mostrados na Tabela 11, pode-se afirmar que:

- i) A significância do fator “F-calculado” é representada pelo valor do “*P-value*” obtido: 0,000. Isso implica dizer que, num nível de significância $\alpha=5\%$, a hipótese H_0 (não há diferença entre as medias) tem probabilidade menor que 1/1.000 de ser verdadeira. Portanto, pode-se rejeitar a hipótese H_0 e aceitar como verdadeira a hipótese H_1 : Pelo menos uma das médias é diferente.
- ii) Conclui-se, então, que pelo menos um dos grupos de preparação do banho influenciou significativamente na aceleração eutética “tg α ”.

5.3.4.4 Diferença entre medias: Grupos de tratamento X aceleração eutética $\text{tg } \alpha$ Tabela 12 – Teste de Tukey para os grupos Gr1, Gr2, Gr3 X “ $\text{tg } \alpha$ ”.

Fonte: Elaboração própria, “Software” MINITAB, 14.20 (2014)

O teste de Tukey mostra uma diferença significativa entre os tratamentos GR1/GR3, ou seja, entre as etapas do ajuste químico e inoculação final do banho. Observa-se ainda que as diferenças entre os tratamentos GR1/GR2 e GR2/GR3 apresentam resultados apenas razoáveis. Pode-se então afirmar que o tratamento GR3 foi aquele que mais influenciou nos valores do parâmetro térmico “ $\text{tg } \alpha$ ”. A observação final do item 5.3.1.4, relativa ao tratamento GR2, aplica-se também aqui, para o parâmetro “ $\text{tg } \alpha$ ”.

5.3.4.5 Estudo regressão: Aceleração eutética $tg \alpha$ e grupos de tratamento do banhoFigura 44 – Gráfico de dispersão: “ $tg \alpha$ (d^2T/dt^2) X GR1, GR2, GR3”.

Fonte: Elaboração própria, “Software” MINITAB, 14.20 (2014)

A equação que mais representou os resultados da dispersão é do tipo “*modelo linear do segundo grau*”, conforme definida no gráfico da Figura 44. O resultado obtido do estudo de regressão mostrou um bom coeficiente de determinação com valor de 78,7%, ou seja, $R^2=0,787$. Pode-se então afirmar com 78,7% de certeza que os resultados da aceleração eutética, “ $tg \alpha$,” sofreram significativa influência dos tratamentos realizados no banho metálico. Em outras palavras, a equação definida na Figura 44 pode prever com 78,7% de certeza, a correlação entre as etapas de tratamento do banho e a aceleração eutética “ $tg \alpha$ ”, logo após o ponto de máx. dT/dt .

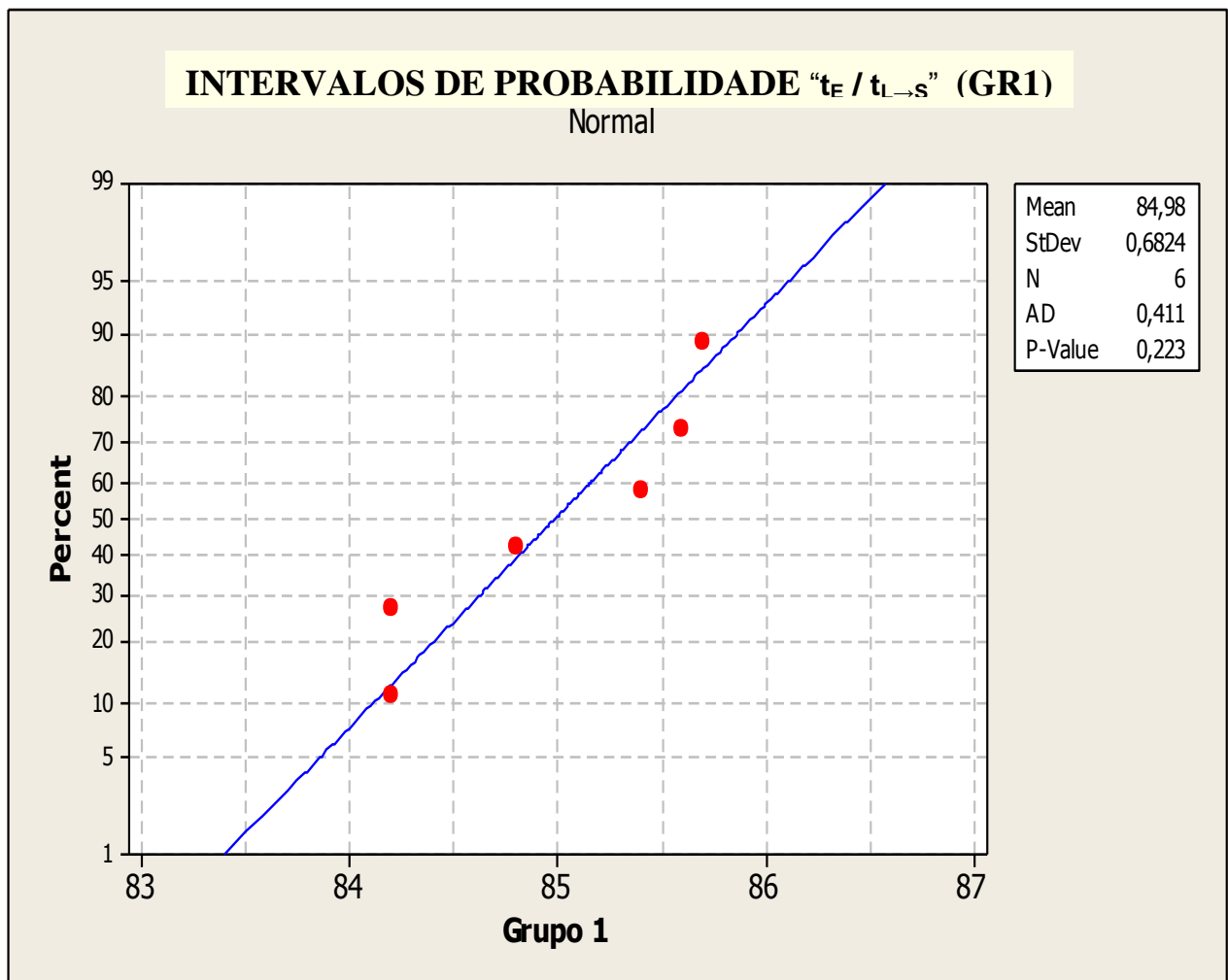
5.3.5 Resultados estatísticos do parâmetro “ $t_E / t_{L \rightarrow S}$ ”:

Grupos de tratamento → GR1, GR2, GR3

Fator de referência → “ $t_E / t_{L \rightarrow S}$ ”: Taxa (%) entre tempo de duração da fase eutética e o tempo gasto durante a solidificação para cruzar as linhas “Liquidus-Solidus” do diagrama Fe-C.

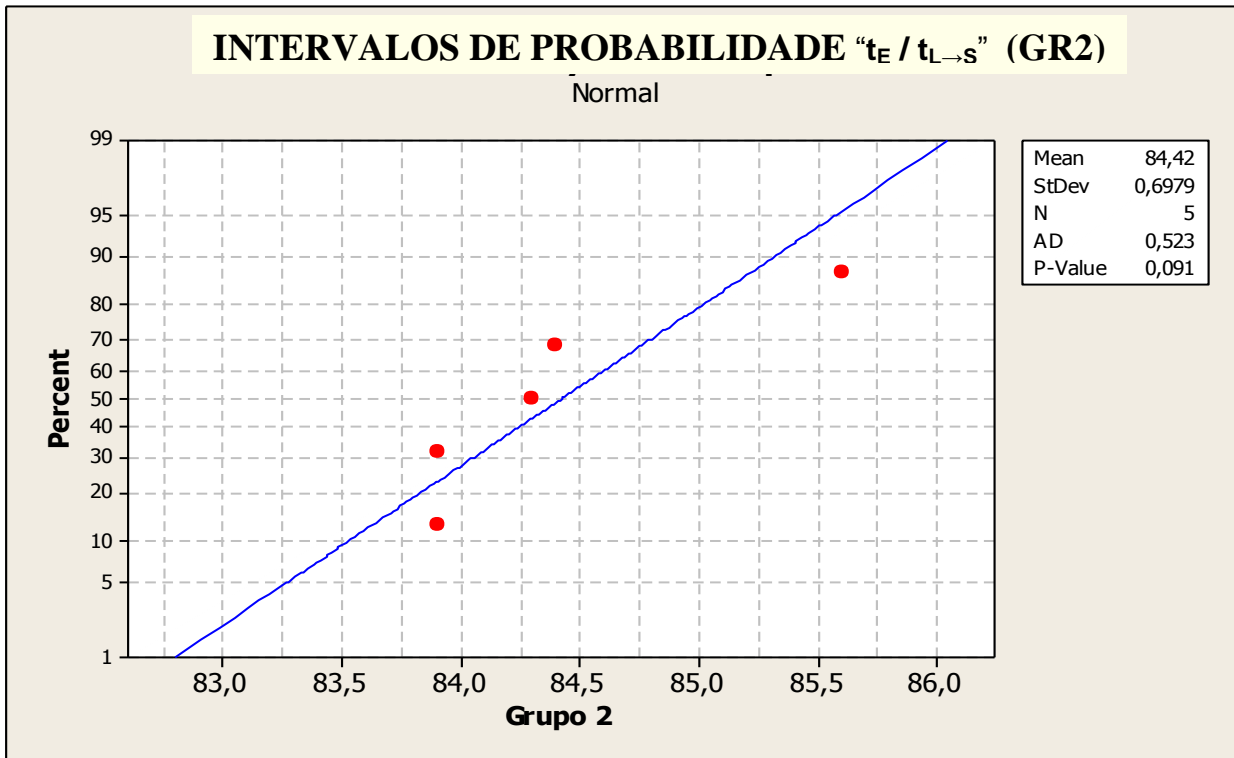
5.3.5.1 Testes de normalidade do parâmetro “ $t_E / t_{L \rightarrow S}$ ”

Figura 45 – Teste de normalidade do parâmetro “ $t_E / t_{L \rightarrow S}$ ” para o grupo GR1



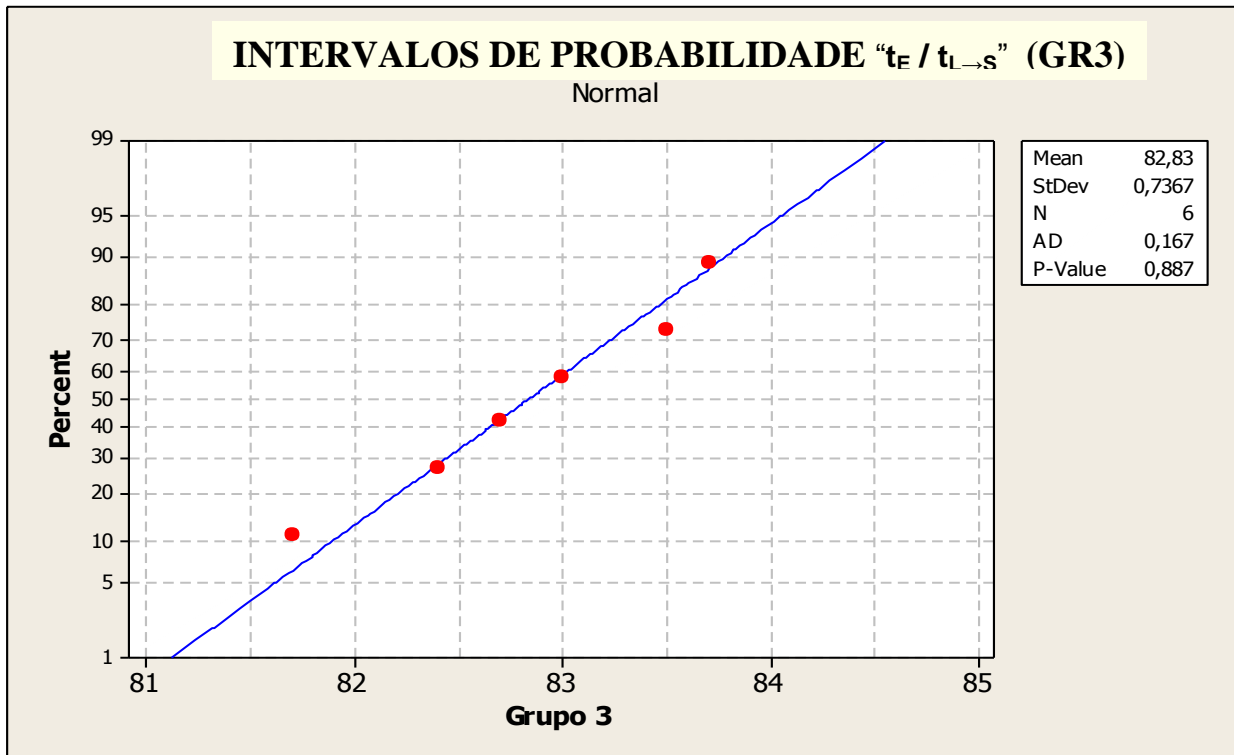
Fonte: Elaboração própria, “Software” MINITAB, 14.20 (2014)

Figura 46 – Teste de normalidade do parâmetro “ $t_E / t_{L \rightarrow s}$ ” para o grupo GR2



Fonte: Elaboração própria, “Software” MINITAB, 14.20 (2014)

Figura 47 – Teste de normalidade do parâmetro “ $t_E / t_{L \rightarrow s}$ ” para o grupo GR3

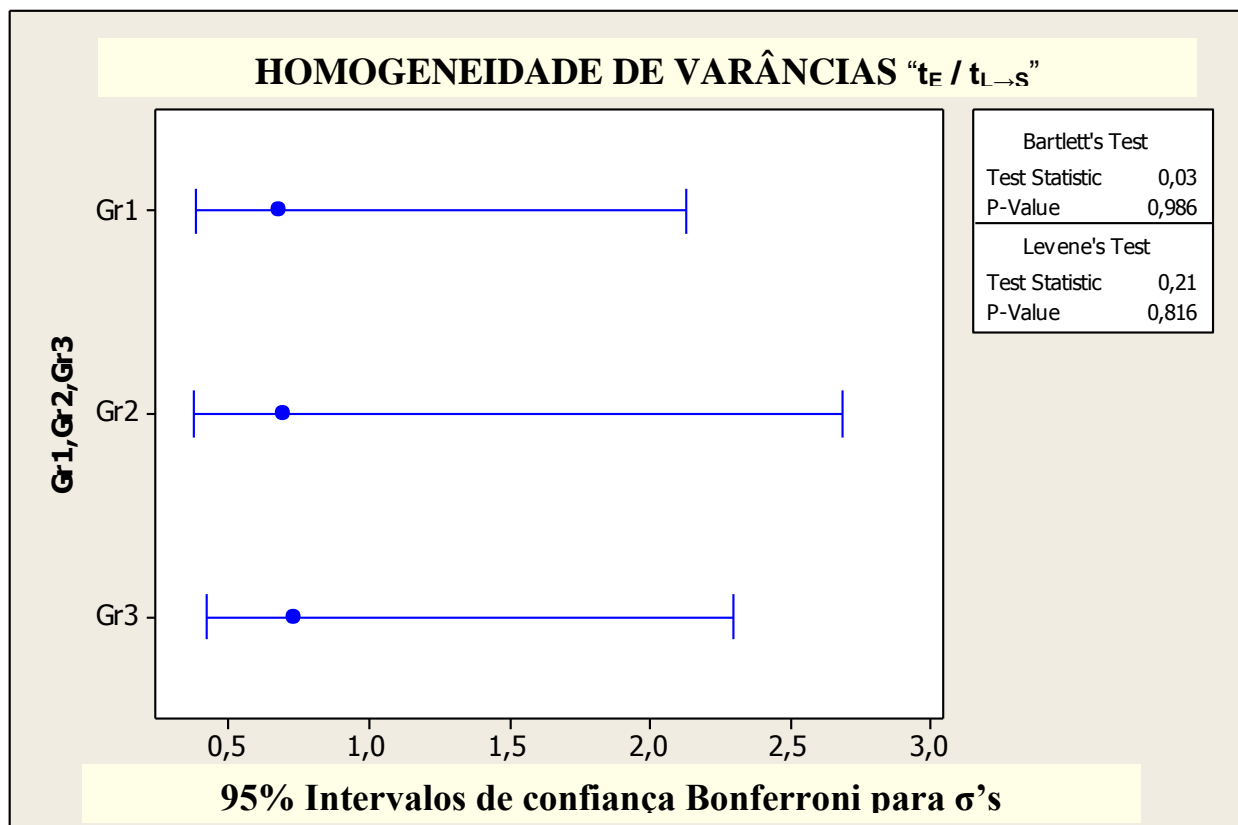


Fonte: Elaboração própria, “Software” MINITAB, 14.20 (2014)

Utilizando o método “Anderson-Darling” verifica-se que os valores encontrados para a taxa (%) entre os tempos “eutético / Liquidus-Solidus”, atendem à condição de normalidade (Gauss) para cada etapa de preparação do banho. De fato, as Figuras 45, 46 e 47 mostram que os “*P-values*” para as três etapas são superiores a 5% (condição de normalidade para um índice de significância $\alpha=5\%$): “*P-value*” GR1 = 22,3%; “*P-value*” GR2 = 9,1%; “*P-value*” GR3 = 88,7%. Tais resultados indicam a coerência da distribuição dos valores obtidos de “ $t_E / t_{L \rightarrow S}$ ” com a distribuição normal.

5.3.5.2 Homogeneidade das variâncias entre “ $t_E / t_{L \rightarrow S}$ ” e os grupos de tratamento

Figura 48 – Teste de homogeneidade de variâncias: “ $t_E / t_{L \rightarrow S}$ ” X GR1, GR2, GR3



Fonte: Elaboração própria, “Software” MINITAB, 14.20 (2014)

A variabilidade dos valores da taxa entre os tempos “eutético/Liquidus-Solidus” (Fig.48) é considerada homogênea para um índice de significância $\alpha=5\%$. Verifica-se que tanto o teste de “Bartlett” (P-value = 98,6%) quanto o de “Levene” (P-value = 81,6%), satisfazem a condição de normalidade: P-value > 5%.

5.3.5.3 Anova fator único entre “ t_E/t_{L-S} ” e grupos de tratamento do banho

Tabela 13 – Anova fator único: Taxa (%) de tempo “eutético / Liquidus-Solidus” X etapas GR1, GR2, GR3

Etapas prep. banho	DF	SS	MS	F	P
GR1, GR2, GR3	2	14,792	7,396	14,81	0,000
Erro	14	6,990	0,499		
Total	16	21,781			

S = 0,7066 R-Sq = 67,91% R-Sq(adj) = 63,33%

Individual 95% CIs Para media baseada em

σ Agrupado

Nível	N	Media	σ	-----+-----+-----+-----+
GR1	6	84,983	0,682	(-----*-----)
GR2	5	84,420	0,698	(-----*-----)
GR3	6	82,833	0,737	(-----*-----)

-----+-----+-----+-----+

83,0 84,0 85,0 86,0

σ Agrupado = 0,707

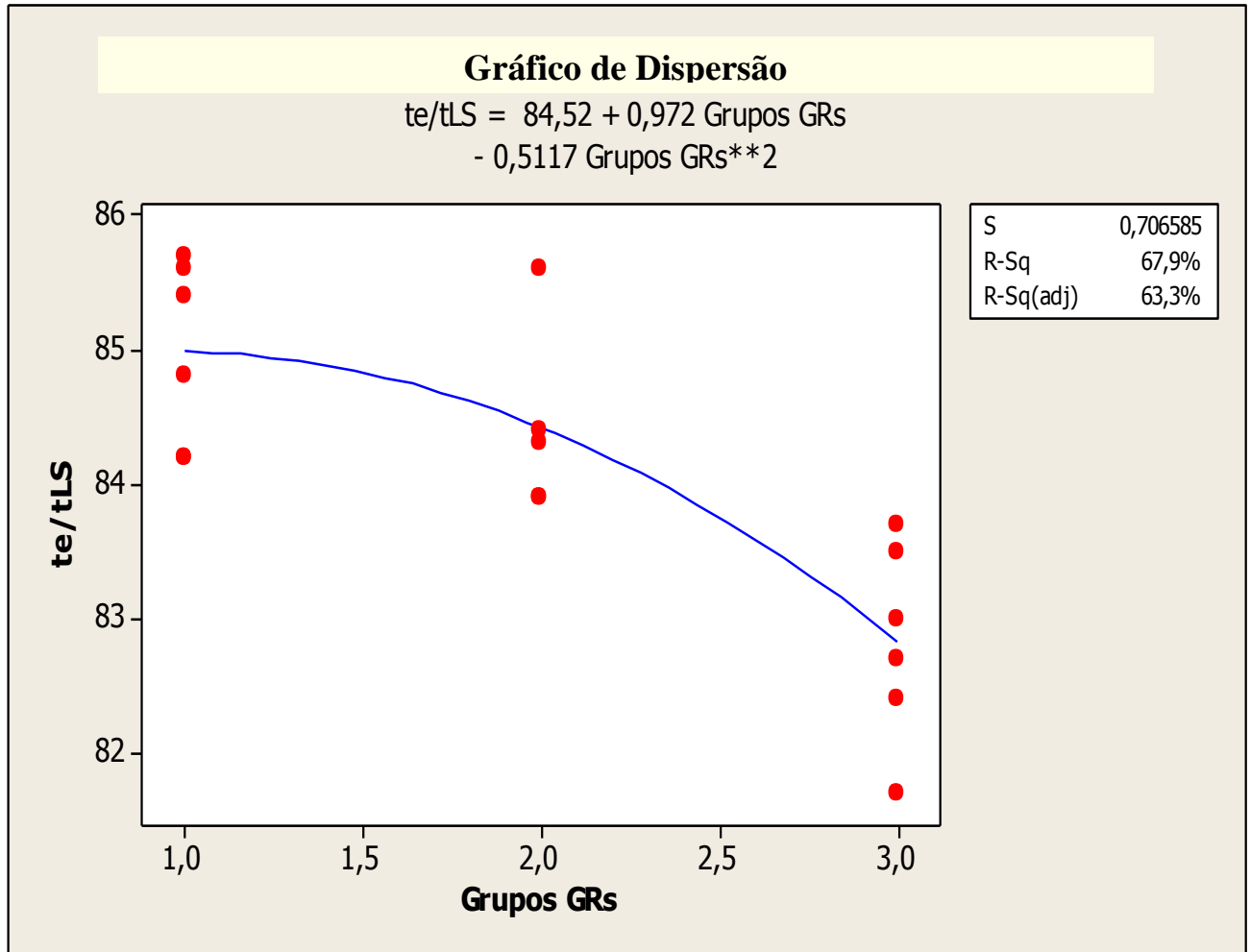
Fonte: Elaboração própria, “Software” MINITAB, 14.20 (2014)

Os resultados mostrados na Tabela 13 permitem concluir que:

- i) A significância do fator “F-calculado” é representada pelo valor do “*P-value*” obtido: 0,000. Isso implica dizer que, num nível de significância, $\alpha=5\%$, a hipótese H_0 (não há diferença entre as médias), tem probabilidade menor que 1/1.000 de ser verdadeira. Pode-se então rejeitar a hipótese H_0 e aceitar como verdadeira a hipótese H_1 : Há diferença em pelo menos uma das médias.
- ii) Afirma-se, então, que pelo menos um dos grupos de preparação do banho influenciou o parâmetro “ t_E/t_{L-S} ”: Taxa (%) entre tempo eutético e tempo gasto para a temperatura cruzar as linhas “Liquidus - Solidus”.

5.3.5.5 Estudo de regressão: “ $t_E / t_{L \rightarrow S}$ ” X grupos de tratamento do banho

Figura 49 – Gráfico de dispersão: “ $t_E / t_{L \rightarrow S}$ ” X GR1, GR2, GR3



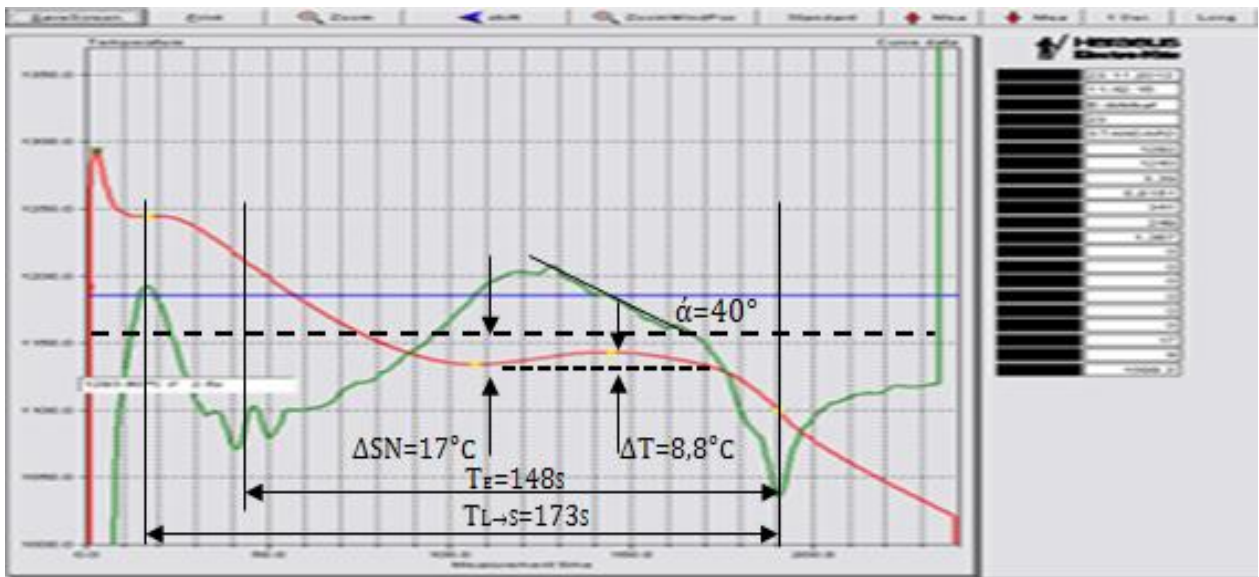
Fonte: Elaboração própria, “Software MINITAB, 14.20 (2014)”

A equação que mais representou os resultados da dispersão é do tipo “*modelo linear do segundo grau*”, conforme definida no gráfico da Figura 49. O resultado obtido do estudo de regressão mostrou um razoável coeficiente de determinação de 67,9%, ou seja, $R^2=0,679$. Pode-se então afirmar com 67,9% de certeza que os resultados da taxa (%) dos tempos “ $t_E / t_{L \rightarrow S}$ ” sofreram influência dos tratamentos realizados no banho metálico. Em outras palavras, a equação da Figura 49 pode prever com 67,9% de certeza a correlação dos tipos de tratamento do banho com a taxa (%) entre os tempos “eutético /Liquidus-Solidus”

5.4 Discussão dos valores extraídos das curvas de análise térmica

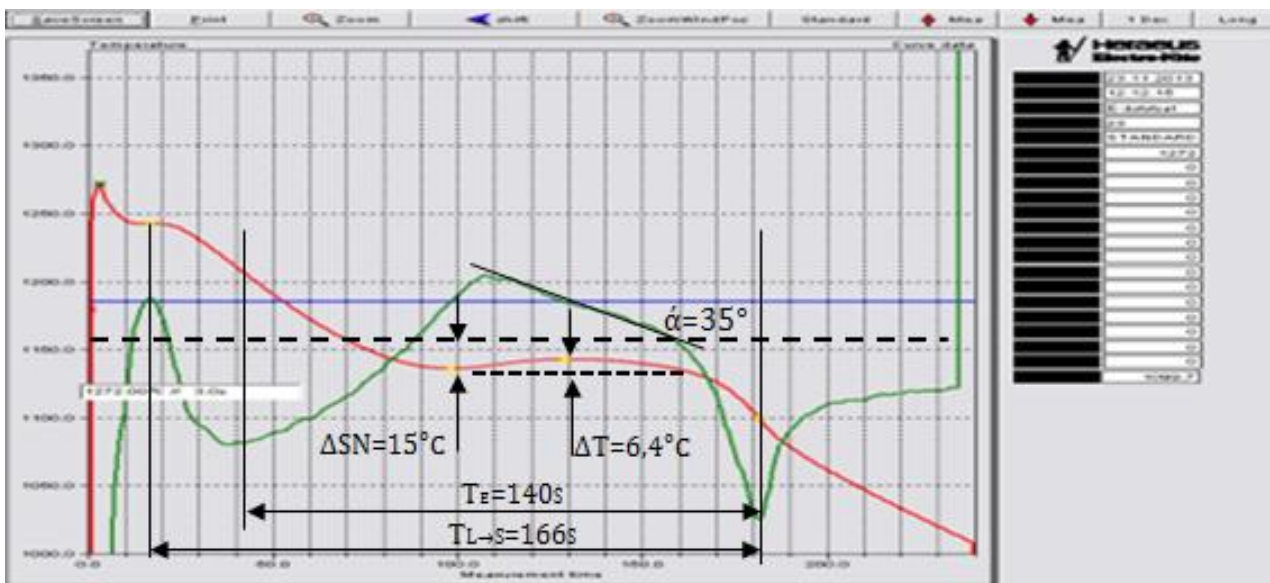
As curvas mostradas nas Figuras 50, 51 e 52, a seguir, foram extraídas dos registros do experimento mostrados no item 5.2. Cada figura representa uma amostra de cada um dos grupos de tratamento (GR1, GR2 e GR3), conforme registrado na Tabela 4:

Figura 50: Curvas de análise térmica da amostra “1e” (GR1)



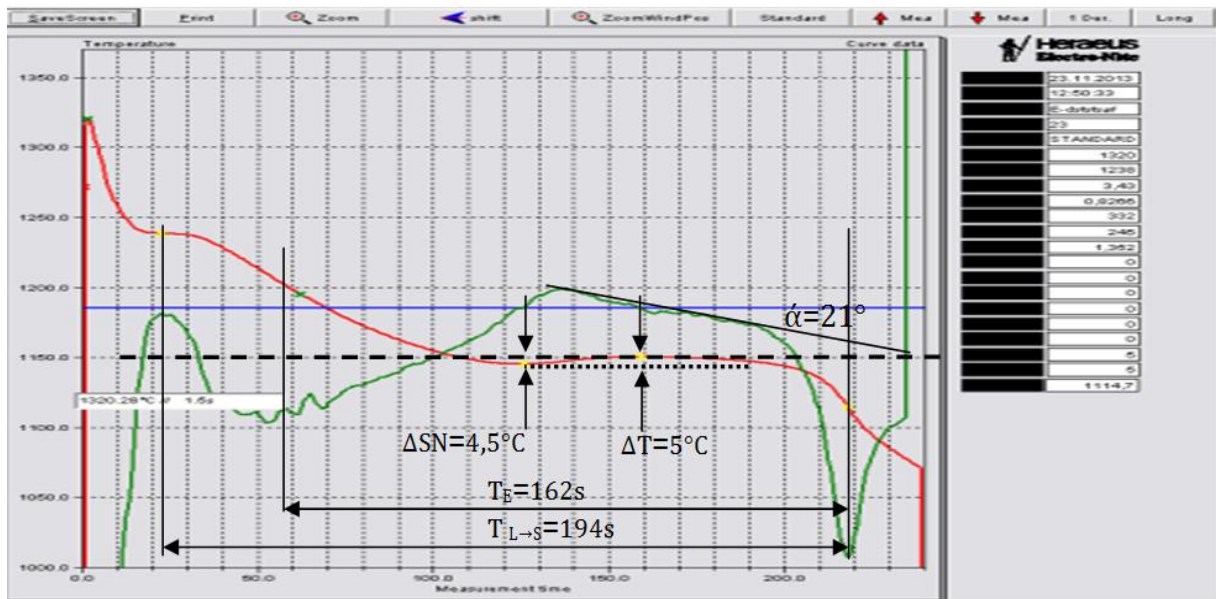
Fonte: Elaboração própria, Teksid (2013)

Figura 51: Curvas de análise térmica da amostra “2a” (GR2)



Fonte: Elaboração própria, Teksid (2013)

Figura 52: Curvas de análise térmica da amostra “3a” (GR3)



Fonte: Elaboração própria, (2013)

Observando os dados extraídos das curvas das Figuras 50, 51 e 52, constata-se a influência dos diversos tipos de tratamentos do banho nos parâmetros térmicos escolhidos. Considerando-se ainda o crescimento do nível de nucleação com a sequência dos tratamentos (GR1, GR2, GR3), pode-se afirmar que:

- i) Todos os quatro parâmetros investigados apresentaram valores menores à medida que se aumentou o nível de nucleação do banho: ΔSN (super-resfriamento da nucleação); ΔT (faixa de recalescência eutética); α (aceleração constante na queda da temperatura após o ponto de máx. dT/dt); $T_E / T_{L \rightarrow S}$ (taxa entre o tempo de duração da fase eutética e o tempo de duração para ir da linha Liquidus até a linha Solidus).
- ii) A evidente tendência de redução dos valores com o aumento da nucleação é um fato indicativo de que os parâmetros escolhidos foram, em princípio, corretos. Entretanto tal fato, por si mesmo, apresentaria pouca consistência sem a realização de uma abordagem estatística, conforme proposto no item 3.5.2. Dessa forma, o nível de certeza da influência da nucleação em cada parâmetro térmico, somente foi determinado após a investigação estatística registrada no item 5.3.

6 CONCLUSÕES

6.1 Conclusões sobre o experimento do potencial nucleante

6.1.1 Conclusões sobre os grupos de tratamento do banho metálico: GR1, GR2, GR3

A análise estatística das etapas de preparação do banho foi realizada apenas para fundamentar os grupos GR1, GR2 e GR3, como referência de níveis de potencial nucleante. Essa confirmação foi necessária para servir de base nas análises que foram feitas para os demais parâmetros. Dessa forma, com um nível de significância de 5%, essas etapas apresentaram um coeficiente de determinação $R^2=0,89$. Portanto, o tipo de preparação do banho (GR1, GR2 e GR3) influenciou no mínimo em 89% o fenômeno da nucleação metálica na liga cinzenta em estudo. Esse resultado confirma GR1, GR2 e GR3 como sendo estatisticamente consistentes e, portanto, aptos para serem utilizados como base na avaliação dos demais parâmetros térmicos.

6.1.2 Conclusões sobre o super-resfriamento da nucleação: ΔSN

A faixa de temperatura do super-resfriamento da nucleação, ΔSN , apresentou um coeficiente de determinação $R^2=0,726$. Isso significa que o fenômeno da nucleação influenciou no mínimo em 73% o parâmetro ΔSN . Tal resultado fundamenta esse parâmetro como um medidor apto do potencial nucleante de banhos metálicos.

6.1.3 Conclusões sobre a faixa de temperatura da recalescência eutética: ΔT

A faixa de temperatura de recalescência eutética, ΔT , apresentou um coeficiente de determinação $R^2=0,462$. Isso significa que o fenômeno da nucleação influenciou em aproximadamente 46% o parâmetro ΔT . Tal resultado é considerado apenas discreto em termos estatísticos e, portanto, com modesto fundamento para ser considerado um sólido medidor do potencial nucleante.

6.1.4 Conclusões sobre a aceleração eutética: $tg \alpha$

A aceleração eutética ($tg \alpha$), logo após o ponto de máx. dT/dt , apresentou um coeficiente de determinação $R^2=0,787$. Isso significa que o fenômeno da nucleação influenciou no mínimo em 79% o parâmetro $tg \alpha$. Tal resultado fundamenta a aceleração eutética como um dos parâmetros aptos a medir o potencial nucleante de um banho metálico.

OBS.: No estudo comparativo de uma série de curvas de análise térmica, foi observado um padrão nas curvas “ dT/dt ”, logo após o ponto de “máx. dT/dt ”. Esse padrão foi identificado como a inclinação “ α ” da curva “ dT/dt ” que, por certo período de tempo, tende a manter um decaimento aproximadamente retilíneo. Esse decaimento médio, por sua vez, sugere uma aceleração aproximadamente constante: “ $d^2T/dt^2 \approx$ constante” (conforme ilustrado na Figura 8). Entretanto, o autor verificou que esse ângulo “ α ” adquire valores decrescentes à medida que os banhos apresentam níveis crescentes de nucleação. Esse novo fenômeno térmico, aqui observado, fundamentou a escolha do parâmetro “ $tg \alpha$ ” como um item a ser investigado.

6.1.5 Conclusões sobre a taxa dos tempos “eutético/ Liquidus- Solidus”: $t_E / t_{L \rightarrow S}$

A relação entre o tempo de duração da fase eutética e o tempo que a solidificação leva para ir da linha Liquidus até a linha Solidus ($t_E / t_{L \rightarrow S}$), apresentou um coeficiente de determinação $R^2=0,679$. Isso significa que o fenômeno da nucleação influenciou no mínimo em 68% o parâmetro $t_E / t_{L \rightarrow S}$. Tal resultado mostra que ainda há uma correlação suficientemente forte para considerar a taxa (%) de tempos como apta para medir o potencial nucleante de um banho metálico.

6.2 Discussão dos resultados do experimento do potencial nucleante

O fenômeno da solidificação num experimento prático envolve dezenas de parâmetros (térmicos ou não) que interagem entre si. Dentre tais parâmetros pode-se citar, por exemplo: variação na composição da mistura de areia/resinas dos moldes amostrais; variação do tempo de “fading” do inoculante dentro da panela, durante o

vazamento das amostras; variação da oxidação do carbono dentro da panela, durante o vazamento das amostras; variação da temperatura do banho durante o vazamento das amostras; etc. Na metodologia aplicada ao experimento aqui realizado buscou-se reduzir ao mínimo a influência de tais variações, entretanto, em termos práticos, é extremamente difícil eliminá-las totalmente. Assim, os parâmetros investigados foram considerados como medidores “robustos” da nucleação quando apresentaram coeficiente de determinação $R^2 \geq 0,60$. Isso significa que, mesmo sofrendo influência das inevitáveis variações durante a solidificação, tais parâmetros conseguiram ainda se correlacionar em mais de 60% com o fenômeno da nucleação.

Portanto, à exceção do parâmetro ΔT , os resultados estatísticos dos demais parâmetros térmicos apresentaram, em geral, índices de probabilidades fortes e consistentes na medição da nucleação. Tais resultados foram obtidos num experimento baseado em apenas três grupos sequenciais de tratamento do banho metálico. Isso representa o número mínimo necessário para se optar por um gráfico do tipo “*modelo linear do segundo grau*” no estudo de regressão. Mesmo assim, se por um lado o coeficiente de determinação dos grupos de tratamento alcançou o expressivo valor de 89%, por outro lado limitou os demais parâmetros em investigação a não superar tal valor.

Pode-se então inferir, das observações do parágrafo anterior, que os resultados dos parâmetros em estudo teriam valores ainda mais expressivos, caso fosse utilizado um maior número de grupos de tratamento do banho. Isso significa dizer que, na prática, existirá a tendência de que os coeficientes de determinação dos parâmetros sejam ainda maiores que os obtidos no experimento aqui realizado. Tal inferência reforça ainda mais a margem de segurança dos resultados obtidos e a natureza ortodoxa do experimento realizado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **A247**: testing method for evaluating the microstructure of graphite in iron castings - ASTM International. West Conshohocken, 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **A367-60**: standard methods of chill testing of cast iron - ASTM International. West Conshohocken, 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **A536**: standard specifications for ductile iron castings - ASTM International. West Conshohocken, 2009.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **A842**: standard specifications for compacted graphite iron castings – ASTM International. West Conshohocken, 2007.

BRANFITT, B. L. Crystallographic disregistry in nucleated solid. **Metallurgical Transactions**, Ohio, v.1, p. 1987-1995, 1970.

COLPAERT, H. **Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns**. 3. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1974.

DE SY, A. Oxygen, oxides, superheating and graphite nucleation in cast iron. **Modern Castings**, Chicago, v.73, n.7, p. 67-78, 1967.

EDGARD, R.S. **Estatística**: comparação entre várias populações (análise de variância e comparação de variâncias). Disponível em <<http://www2.feg.unesp.br/>>. Acesso em 30 set. 2013.

ELLIOTT, R. **Cast iron technology**. 2. ed. London: Butterworths & Co. Ltd., 1988. p.79-85.

GADD, M. A.; BENNET, G. H. J. **The physical chemistry of inoculation in cast iron**. 2. ed. Chicago: Elsevier Science Publishing Co., 1985

LANGE, E. A.; HEINE, R. W. Some effects of temperature and melting variables on chemical compositions and structure of gray irons. **Transactions of the AFS**, Michigan, v.59, p. 472-487, 1951.

MINITAB: **Statistical software**. Release 14.20, 2005.

MINKOFF, I. **The physical metallurgy of cast iron**. 1. ed. New York: John Wiley & Sons, 1986. 234p.

MONTGOMERY, Douglas; RUNGER, George. **Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros**. 5. ed, São Paulo: LTC, 2012.

OLSEN, K. Nucleation and inoculation analysis. **Foundry and metallurgy**. London, v. 66, p. 325-331, 2001.

PIRWECK, Erick; BEER, Hans. **Technologien und gütemaßstäbe für die bewertung von gußeisen mit lamellengraphite**: berechnungen metallurgischer und physikalischer kenngrößen. 1. ed, Braunschweig/Wiesbaden: Friedr. Vieweg & Sohn, 1983. p. 47-61.

RIPOSAN, I.; et al. Analyses of possible nucleation sites in Ca/Sr over-inoculated gray irons. **Transactions of the AFS**, Michigan, v. 94, 2001.

SHARMA, A. K.; WARD, R. G. Kinetics of silica reduction by carbon saturated iron: reduction of solid silica by carbon in liquid iron, **Journal of Iron and Steel Institute**, Wisconsin, Fev. 1967.

SKALAND, TORBJØRN. Nucleation mechanisms in ductile iron. In: CONFERENCE OF CAST IRON INOCULATION, 2005, Illinois. **Proceedings of the AFS cast iron inoculation conference**: AFS, 2005. v.1, p. 13-30.

TURNBULL, D.; VONNEGUT, R. Heterogeneous Nucleation Theory. **Industrial Engineering Chemistry**, Ohio, v.44, p. 1292-1297, 1952.

VAN DER PERRE, WILLY. Thermal analysis: principles and applications (booklet). In: HERAEUS ELECTRO-NITE FOLDER, 2013, London. **Thermal analysis of cast iron**: Heraeus Electro-Nite, 2013.

APÊNDICE A: Registro das células eutéticas

A.1 Método para contagem de células eutéticas

Depois de seccionadas nas imediações de seu centro volumétrico, conforme item 5.2.4, as amostras foram devidamente preparadas e avaliadas quanto ao número de células eutéticas, conforme o procedimento a seguir.

A.1.1 Preparação da amostra

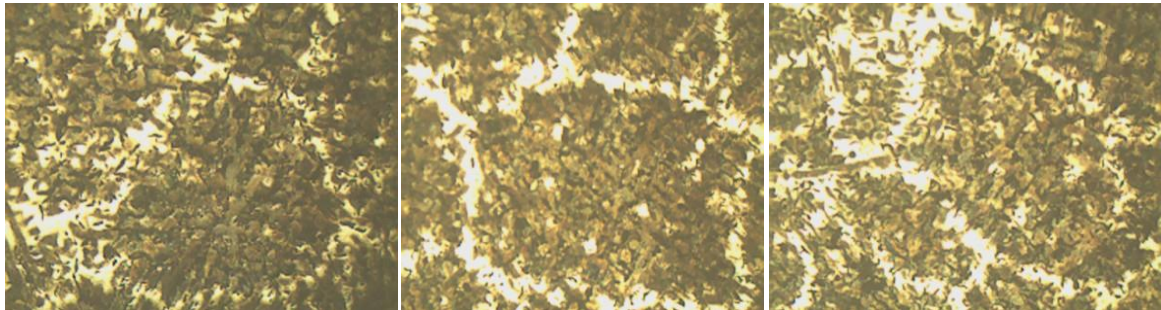
- i) A superfície cortada foi lixada em equipamento Arotec, utilizando lixa Norton, classe 80 (Fig. 20).
- ii) A primeira etapa do polimento foi realizada em politriz Arotec, utilizando lixa Norton, classe 320. Nas etapas seguintes do polimento foram utilizadas na sequência as lixas classe 400 e classe 600.
- iii) O polimento final foi realizado em feltro embebido em solução líquida de Al_2O_3 (alumina), conforme mostrado na Figura 20.
- iv) O ataque químico foi realizado com solução “STEAD”: Cloretos de cobre e magnésio, álcool etílico e ácido clorídrico.

A.1.2 Contagem das células

- i) Marcar no centro da superfície polida um quadrado com área de 1cm^2 (10 mm x 10 mm), conforme indicado na Figura 12.
- ii) Posicionar a amostra no microscópio ótico e regular com aumento “50X”, conforme indicado na Figura 21.
- iii) Escolher um dos lados do quadrado e contar o número de células que são interceptadas pela trajetória do mesmo, ainda que parcialmente.
- iv) Realizar o mesmo procedimento de contagem em um dos lados adjacentes (90°) em relação ao lado escolhido no item “iii” anterior.
- v) Obter o número de células por cm^2 fazendo a multiplicação dos valores encontrados no item “iii”, pelos valores encontrados no item “iv”.

A.2 Fotos representativas das células eutéticas do experimento de nucleação

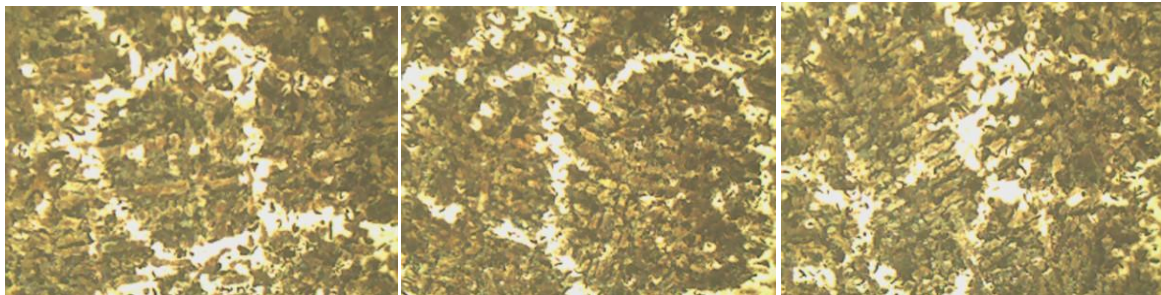
A.2.1 Células eutéticas das amostras “GR1” (Após o ajuste químico do banho)



Amostra “1a” (50x)

Amostra “1b” (50x)

Amostra “1c” (50x)

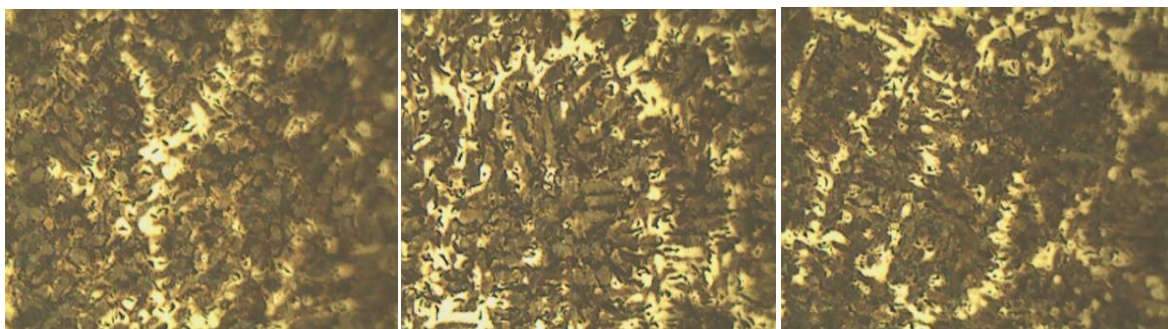


Amostra “1d” (50x)

Amostra “1e” (50x)

Amostra “1f” (50x)

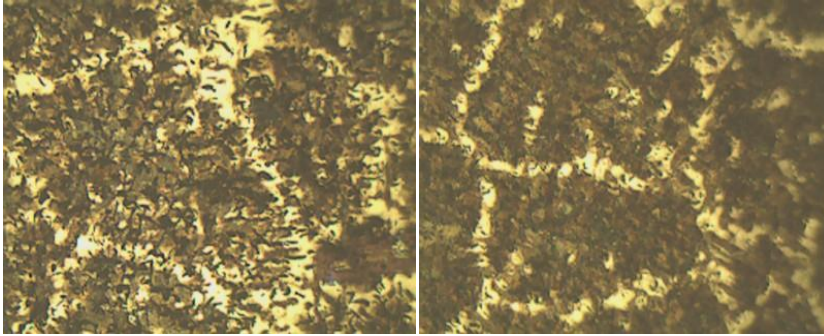
A.2.2 Células eutéticas das amostras “GR2” (Após a pré nucleação do banho)



Amostra “2a” (50x)

Amostra “2b” (50x)

Amostra “2c” (50x)

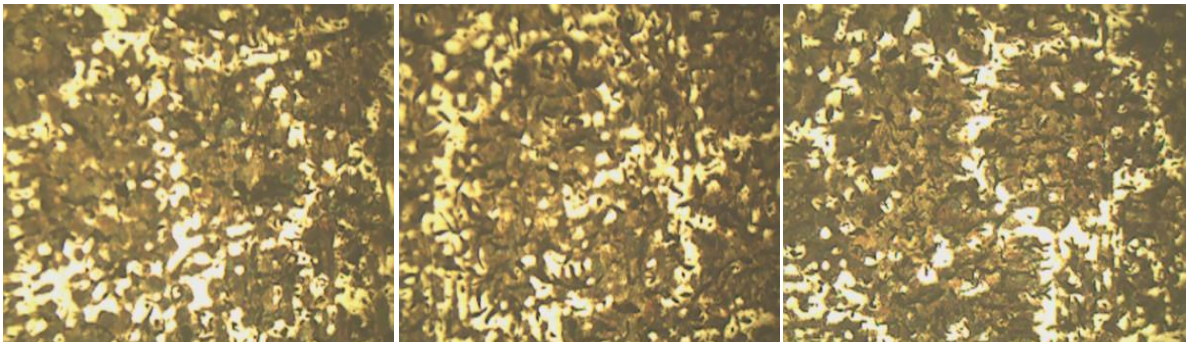


Amostra "2d" (50x)

Amostra "2e" (50x)

OBS: A amostra "2f" foi abortada devido a pico de tensão na rede elétrica durante a realização do teste de análise térmica.

A.2.3 Células eutéticas das amostras "GR3" (Após a inoculação final do banho)



Amostra "3a" (50X)

Amostra "3b" (50X)

Amostra "3c" (50X)



Amostra "3d" (50X)

Amostra "3e" (50X)

Amostra "3f" (50X)

APÊNDICE B: Registro das micrografias

B.1 Micrografias das amostras “GR1” (Após ajuste químico do banho)



Amostra “1a” (100X)

Amostra “1b” (100X)

Amostra “1c” (100X)

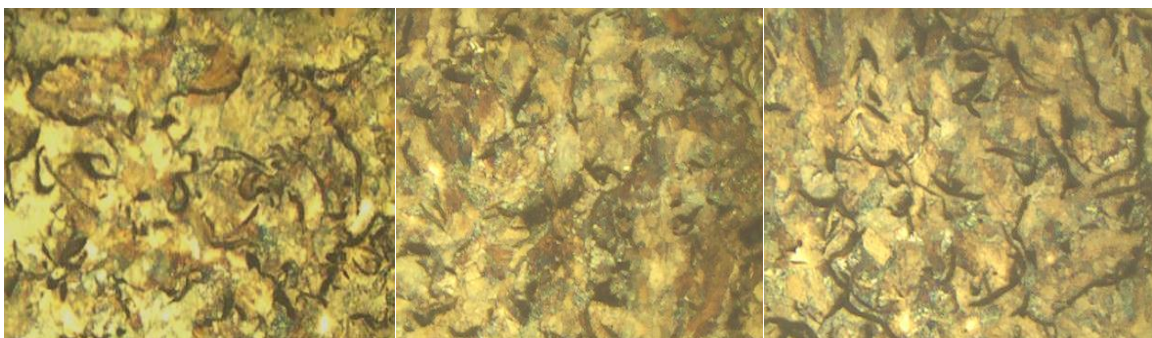


Amostra “1d” (100X)

Amostra “1e” (100X)

Amostra “1f” (100X)

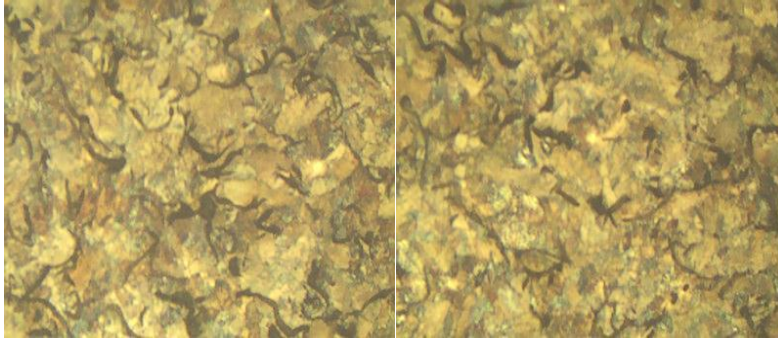
B.2 Micrografias das Amostras “GR2” (Após a pré nucleação do banho)



Amostra “2a” (100X)

Amostra “2b” (100X)

Amostra “2c” (100X)



Amostra "2d" (100X)

Amostra "2e" (100X)

OBS: A amostra "2f" foi abortada devido a pico de tensão na rede elétrica durante a elaboração do teste de análise térmica.

B.3 Micrografias das amostras "GR3" (Após a inoculação final do banho)



Amostra "3a" (100X)

Amostra "3b" (100X)

Amostra "3c" (100X)



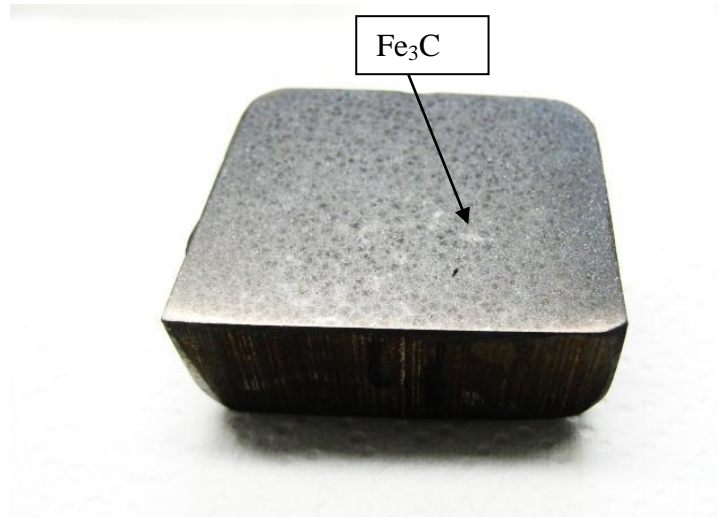
Amostra "3d" (100X)

Amostra "3e" (100X)

Amostra "3f" (100X)

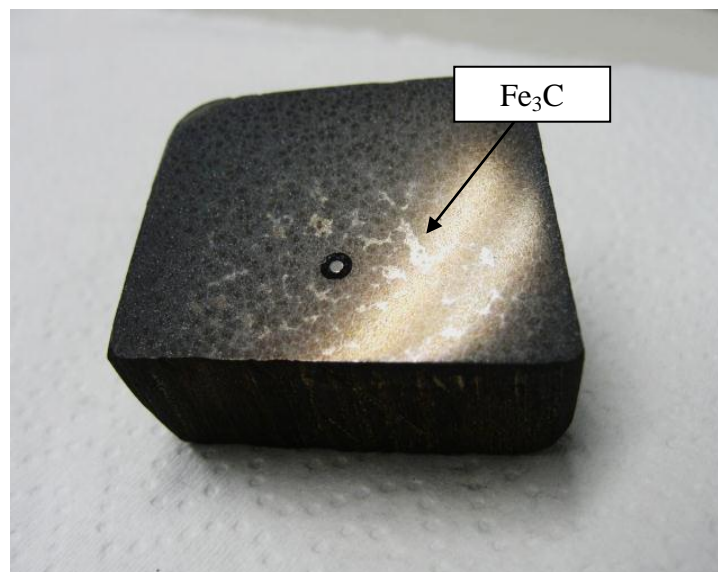
APÊNDICE C: Incidência de carbonetos eutéticos nas amostras

C.1 Amostra “GR1” com menor incidência de cementita na matriz



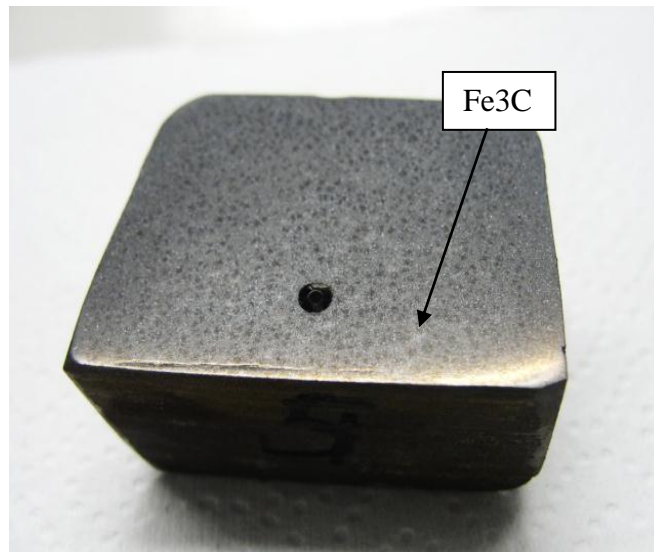
Amostra “1a” → Fe₃C: 10%

C.2 Amostra “GR1” com maior incidência de cementita na matriz



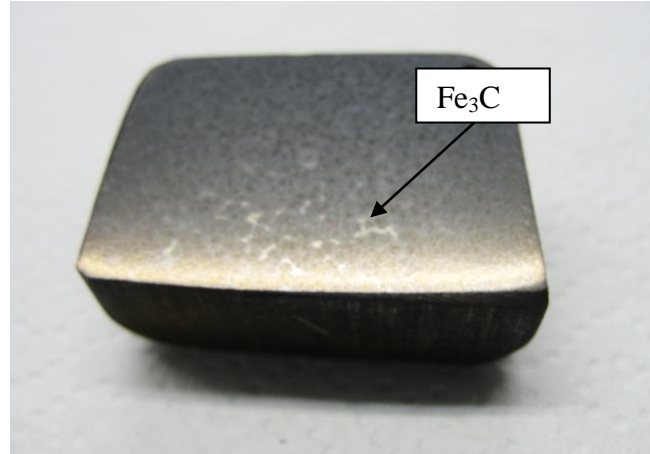
Amostra “1d” → Fe₃C: 30%

C.3 Amostra GR2 com menor incidência de cementita na matriz



Amostra "2a" → Fe₃C: 7%

C.4 Amostra GR2 com maior incidência de cementita na matriz



Amostra "2e" → Fe₃C: 15%

C.5 Amostras "GR3" com incidência de cementita na matriz

As amostras do grupo "Gr3" não apresentaram quaisquer traços de carbonetos eutéticos na matriz.