



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

ROSINEIDE JUNKES LUSSOLI

**DESENVOLVIMENTO DE PORTADORES DE
NANOPARTÍCULAS CERÂMICAS COMO NUCLEANTE PARA
SOLIDIFICAÇÃO DE FERRO FUNDIDO CINZENTO**

**FLORIANÓPOLIS
2011**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

ROSINEIDE JUNKES LUSSOLI

**DESENVOLVIMENTO DE PORTADORES DE
NANOPARTÍCULAS CERÂMICAS COMO NUCLEANTE PARA
SOLIDIFICAÇÃO DE FERRO FUNDIDO CINZENTO**

Tese submetida ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Dachamir Hotza

Coorientador: Prof. Dr. João Batista Rodrigues Neto

Supervisor na Espanha: Prof. Dr. Rodrigo Moreno

Florianópolis
2011

Catálogo na fonte pela Biblioteca Universitária da
Universidade Federal de Santa Catarina

L972d Lussoli, Rosineide Junkes
Desenvolvimento de portadores de nanopartículas cerâmicas
como nucleante para solidificação de ferro fundido cinzento
[tese] / Rosineide Junkes Lussoli ; orientador, Dachamir
Hotza. - Florianópolis, SC, 2011.
205 p.: ils., grafs.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina,
Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Ciência
e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência dos materiais. 2. Engenharia de materiais. 3.
Nanopartículas. 4. Ferro fundido. 5. Grafita. I. Hotza,
Dachamir. II. Universidade Federal de Santa Catarina.
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais. III. Título.

CDU 620.1

ROSINEIDE JUNKES LUSSOLI

**DESENVOLVIMENTO DE PORTADORES DE
NANOPARTÍCULAS CERÂMICAS COMO NUCLEANTE PARA
SOLIDIFICAÇÃO DE FERRO FUNDIDO CINZENTO**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutor”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 10 novembro de 2011.

Prof. Dr. Carlos Augusto Silva de Oliveira
Coordenador do Programa

Prof. Dr. Dachamir Hotza
Orientador-UFSC

Prof. Dr. João Batista Rodrigues Neto
Coorientador -UFSC

Banca Examinadora:

Dr. Rodrigo Moreno Botella-CSIC

Dr. Luis Carlos Guedes-Fundição Tupy

Prof. Dr. Pedro Amedeo Nannetti Bernardini-UFSC

Prof. Dr. Antônio Pedro Novaes de Oliveira-UFSC

Prof. Dr. Aloisio Nelmo Klein-UFSC

A TODA minha FAMÍLIA: Carlito (pai), Luzia (mãe),
irmãos (Itamar, Ronize e Ani) e Gelásio (espos)
pelo apoio em mais esta fase da minha vida.
Aos dois GRANDES amores de minha vida
LUANA E LEONARDO.

“O destino não é uma questão de sorte,
é uma questão de escolha.
Não é algo pelo que se espera,
mas algo a alcançar”

(William Jennings Bryan)

Meus Agradecimentos:

São tantas as pessoas que tenho que agradecer ao longo desses anos e mesmo sabendo que palavras nunca expressam realmente nossos sentimentos de gratidão, faço questão de citá-las num gesto de profundo agradecimento. A realização de uma tese, mesmo sendo um trabalho individual, jamais seria possível se não tivéssemos um grupo de pessoas dedicadas te ajudando e apoiando nas mais diversas etapas.

Agradeço, especialmente:

Meu orientador *Dachamir Hotza*, pelo apoio e novas oportunidades ao longo desses anos. Sua sensatez, dedicação e organização são realmente admiráveis.

Meu coorientador *João Batista Rodrigues Neto*, por acreditar e idealizar esse tema de doutorado. Agradeço sua sinceridade, confiança, consideração, compreensão e paciência demonstrada durante toda esta minha caminhada.

Meu supervisor no Instituto de Cerâmica y Vidrio, *Rodrigo Moreno*, a quem tive o enorme privilégio de conhecer e trabalhar. Agradeço pela oportunidade e tratamento recebido durante minha estada no CSIC.

Aos amigos que fiz no CSIC, *Tamara Molina*, *Carmen Alcázar Rodrigo* e *Mário Borlaf Pinar* pessoas incríveis, que não mediram esforços em me ajudar na realização dos experimentos além de outros apoios.

A minha querida e amada irmã, *Ani Caroline Junkes*, que mesmo com todas as suas atividades sempre contribuiu ativamente na realização desse tema.

A todos que contribuíram na execução da parte experimental: *Teresinha Martins* e *Mateus Tischer Winczkiewicz* da Sociesc; *Luiz Eloi Vieira* e *Keila Christina Kleinjohann* da UFSC e aos profissionais da Fundação Tupy, especialmente ao *Luis Carlos Guedes* que permitiu o envolvimento de pessoas como *Wilson Madeira*, *Almir de Araújo*, *Elder Gregol dos Santos* e *Carlos Cabezas* na parte experimental metalúrgica. Essa equipe fez toda a diferença neste trabalho.

Aos amigos da Sociesc *Max Hermann*, *Iberê Roberto Duarte*, *Marcos Balzer*, *Danielle Bond* e *Maria Inêz Reinert*. Em especial ao

Marcos Rebello pelo seu enorme conhecimento matemático; Guido Warmling por sua enorme sabedoria metalúrgica, sempre disposto a compartilhá-la e Orlando Preti pelo companheirismo e auxílio nos resultados gerados.

As minhas comadres e grandes amigas, Palova Santos Balzer e Mariane Bonatti, pelas palavras de apoio e incentivo.

Aos amigos Lucilaine Lourençato e Adilson Oliveira que tive o prazer de conviver durante um período, obrigada pelas imagens.

A CAPES, que propiciou apoio financeiro para realização da parte experimental desenvolvida no CSIC (ES).

RESUMO

Este estudo trata da obtenção de portadores de ferro com adição de nanopartículas cerâmicas, cuja eficiência foi testada como agente nucleante da grafita nos ferros fundidos. Técnicas de processamento coloidal foram aplicadas na confecção dos portadores constituídos de uma matriz metálica de ferro com partículas cerâmicas de SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 ou BaTiO_3 , em teores de 1, 2.5 e 7.5 vol.% e tamanho nanométrico, dispersas a esta. Ensaios reológicos foram utilizados para determinar as condições necessárias para obter suspensões aquosas estáveis de baixa viscosidade para serem conformadas via colagem em molde de gesso. A fração de pó de ferro, 40 vol.%, pH alcalino (9-10.5), adição de agente dispersantes, 2 vol.% de poliácido acrílico (PAA), foram as condições otimizadas. Caracterizações microestruturais foram feitas para determinar a homogeneização da dispersão das nanocerâmicas na matriz metálica. O processo de moagem de alta energia foi aplicado nos portadores colados a fim de obter uma melhor dispersão das nanocerâmicas na matriz de ferro, deformada plasticamente. A atuação desses compactados como agente nucleante da grafita foi avaliada em uma liga base de ferro fundido cinzento. Nesse caso, foram criadas todas as condições para favorecer a reação metaestável: liga metálica hipoeutética, condições de alto superresfriamento (manutenção em forno por 14 h a 1535°C), no intuito de eliminar todos os núcleos pré-existent; vazamento em molde para análise térmica com telúrio, favorecendo a formação de carbetos. Dessa forma, a ocorrência de grafita nas amostras de ferro fundido com portadores Fe-ZrO₂ (1 e 2.5% colado e 2.5 e 7.5% moído) e Fe-BaTiO₃ (2.5 e 7.5% colado e moído) atribuiu-se às condições termodinamicamente favoráveis criadas a partir destas partículas no meio ao líquido permitindo a nucleação da grafita. O evento de solidificação foi acompanhado via análise térmica e os microconstituintes obtidos foram analisados microscopicamente. Foi observado que a grafita formada se encontra próxima aos portadores, os quais não foram totalmente dissolvidos e flotaram para a superfície do molde.

Palavras-chave: processamento coloidal; nanopartículas; nucleação; ferro fundido; grafita.

ABSTRACT

This study deals with the fabrication of cast iron with addition of ceramic nanoparticles whose efficiency was tested as a nucleation agent of graphite. Colloidal processing techniques have been applied for obtaining carriers consisting of an iron metal matrix with dispersed particles of SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 or BaTiO_3 , at 1, 2.5 and 7.5 vol.% and nanometric size. Rheology tests were used to determine the conditions necessary to obtain stable aqueous suspensions of low viscosity to be cast in plaster molds. The optimized conditions were fraction of iron powder (40% vol.), pH (9-10.5), amount of coupling agent (2 vol.% ammonium polyacrylate). Microstructural characterization was done to determine the homogenization of the dispersion of nanoparticles in the metal matrix. The high-energy milling process was applied in cast carriers in order to obtain a better dispersion of nanoceramics in the plastically deformed iron matrix. Their performance as nucleation agents of graphite was evaluated in a basis alloy of grey cast iron. In this case, conditions to favour the metastable reaction were supplied: hypoeutectic alloy, conditions of high overcooling (holding in oven for 14 h at 1535°C), in order to eliminate any pre-existing nuclei; casting mould for thermal analysis with tellurium, favouring the formation of carbides. In this way, the occurrence of graphite in cast iron samples with carriers Fe-ZrO₂ (1 and 2.5% cast and 2.5 and 7.5% milled) and Fe-BaTiO₃ (2.5 and 7.5% cast and milled) was assigned to the thermodynamically favourable conditions created from particles in the middle to the liquid allowing graphite nucleation. The event was accompanied by solidification and thermal analyses and the microconstituents obtained were analyzed microscopically. It was noticed that the graphite is formed next to carriers, which have not been fully dissolved and floated on the surface of the mold.

Key words: colloidal processing, nanocomposites; nucleation, cast iron, graphite.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	33
1.1 OBJETIVOS	34
1.1.1 Objetivo Geral	34
1.1.2 Objetivos Específicos	34
1.2 LIMITAÇÕES	35
1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO.....	35
1.4 INOVAÇÃO	36
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	37
2.1 PROCESSAMENTO COLOIDAL.....	37
2.1.1 A Dupla Camada Elétrica nos Colóides	37
2.1.2 Estabilidade das Suspensões.....	40
2.1.3 Reologia das Suspensões.....	43
2.2 SOLIDIFICAÇÃO DOS FERROS FUNDIDOS GRAFÍTICOS.....	47
2.2.1 Avaliação da Solidificação via Análise Térmica.....	50
2.3 NUCLEAÇÃO.....	52
2.3.1 Nucleação Homogênea.....	53
2.3.2 Nucleação Heterogênea	56
2.4 INOCULAÇÃO	62
2.4.1 Variáveis que Afetam a Inoculação.....	67
2.4.1.1 Histórico do banho.....	68
2.4.1.2 Superaquecimento.....	68
2.4.1.3 Temperatura de vazamento e tempo transcorrido entre adição do inoculante e vazamento	70
2.4.1.4 Velocidade de resfriamento e seção da peça.....	71

2.4.1.5 Composição química, quantidade e granulometria do inoculante	71
2.5 TECNOLOGIA DO FERRO FUNDIDO CINZENTO ...	73
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	77
3.1 PROCESSAMENTO DE PORTADORES DE FERRO COM NANOCERÂMICAS	77
3.1.1 Materiais.....	77
3.1.2 Métodos.....	78
3.1.2.1 Caracterização do pó de ferro	78
3.1.2.2 Comportamento do pó de ferro em água com variação pH	79
3.1.2.3 Potencial zeta.....	79
3.1.2.4 Estudo reológico das suspensões	79
3.1.2.5 Moagem de alta energia dos portadores	81
3.1.2.6 Caracterização da microestrutura dos portadores	81
3.2 FUSÃO DO FERRO FUNDIDO CINZENTO E ADIÇÃO DOS PORTADORES DE INOCULANTES.....	82
3.2.1 Material	82
3.2.2 Métodos.....	83
3.2.2.1 Análise térmica	83
3.2.2.2 Tratamento das curvas de análise térmica	85
3.2.2.3. Caracterização microestrutural	87
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	89
4.1 SUSPENSÃO AQUOSA DE FERRO.....	89
4.1.1 Comportamento do Pó de Ferro em Água com Variações de pH.....	90
4.1.2 Potencial Zeta.....	91
4.1.3 Estudo Reológico da Suspensão de Ferro	95

4.2 SUSPENSÕES DE FERRO COM NANOPARTÍCULAS CERÂMICAS	96
4.2.1 Fe-SiO ₂	96
4.2.2 Fe-Al ₂ O ₃	102
4.2.3 Fe-ZrO ₂	106
4.2.4 Fe-BaTiO ₃	111
4.3 MOAGEM DE ALTA ENERGIA DOS PORTADORES COLADOS	117
4.4 FUSÃO DO FERRO FUNDIDO CINZENTO E ADIÇÕES DOS PORTADORES DE INOCULANTES.....	117
4.4.1 Composição Química	117
4.4.2 Temperatura de Superaquecimento	121
4.4.3 Amostragem sem Portadores e com Inoculante Convencional	122
4.4.4 Amostragem com Portadores Fe-SiO ₂ , Fe-Al ₂ O ₃ , Fe-ZrO ₂ e Fe-BaTiO ₃	125
4.4.4.1 Parâmetros da análise térmica.....	125
4.4.4.2 Análise metalográfica das amostras com Fe-SiO ₂ e Fe-Al ₂ O ₃	130
4.4.4.3 Análise metalográfica das amostras com Fe-ZrO ₂	136
4.4.4.4 Análise metalográfica das amostras com Fe-BaTiO ₃	148
5. CONCLUSÕES.....	163
6. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	167
7. REFERÊNCIAS.....	169
ANEXOS.....	185

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: A dupla camada elétrica.	38
Figura 2.2: (a) Forças repulsivas (b) impedimento estérico.....	40
Figura 2.3: Estabilidade das soluções coloidais de nanopartícula de ferro.....	43
Figura 2.4: Curva de fluxo.....	45
Figura 2.5: Modelo quantitativo microestrutural, segundo Fullman....	46
Figura 2.6: Região próxima do ponto eutético no diagrama de equilíbrio Fe-C.....	48
Figura 2.7 Estrutura cristalina da grafita. (a) organização hexagonal dos átomos e (b) estrutura hexagonal da célula unitária da grafita mostrando A plano prismático, ferros fundidos cinzentos e C plano basal, ferros fundidos nodulares.	49
Figura 2.8: Curva esquemática de análise térmica de formação do eutético, demonstrando os parâmetros a serem analisados.....	51
Figura 2.9: Variação da energia livre em função da temperatura.	53
Figura 2.10: Variação da energia livre em função do raio do núcleo. .	54
Figura 2.11: Dependência do raio crítico com o superresfriamento. ...	55
Figura 2.12: Formação da calota esférica na nucleação heterogênea...	57
Figura 2.13: Representação esquemática demonstrando possíveis valores de ângulo θ	57
Figura 2.14: Variação de energia livre, para nucleação homogênea e heterogênea, dependente do raio.	58
Figura 2.15: Variação de energia livre, para nucleação homogênea e heterogênea, dependente do tamanho do núcleo.	58
Figura 2.16: Curvaturas possíveis do substrato: (a) côncava, (b) plana e (c) convexa.....	59
Figura 2.17: Tipos de interface sólido / líquido: (a) lisa ou facetada e (b) rugosa ou difusa.....	60

Figura 2.18: Superresfriamento em função do desajuste planar.	61
Figura 2.19: Energia livre de alguns óxidos, sulfetos, nitretos e carbetos na $T=1450^{\circ}\text{C}$	64
Figura 2.20: Mapeamento de raios-X demonstrando a seqüência de formação de núcleos para formação da grafita lamelar.	65
Figura 2.21: Disposição atômica dos silicatos (a) $(001)\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2// (001)$ grafita e (b) $(001)\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2// (001)$ grafita.	66
Figura 2.22: Evolução do teor de oxigênio em função da temperatura do banho.	69
Figura 2.23: <i>Fading</i> em diversas composições de inoculantes.	70
Figura 2.24: Altura de coquilhamento em função da porcentagem de adição dos inoculantes.	71
Figura 2.25: Aspecto da grafita (a) liso propiciando matriz perlítica e (b) ponta rugosa propiciando ilhas de ferrita.	75
Figura 2.26: Esquema ilustrativo dos pontos de deposição do carbono sobre a lamela de grafita durante reação eutetóide.	76
Figura 3.1: Obtenção das amostras colada de ferro com nanopartículas cerâmicas.	80
Figura 3.2: Modelo dos portadores testados no ferro fundido cinzento (dimensões em mm).	81
Figura 3.3: Copos de análise térmica com as pastilhas posicionadas no fundo.	83
Figura 3.4: Análise térmica: (a) vazamento do metal no molde e (b) durante a análise (~ 3 min).	84
Figura 3.5: Curvas de solidificação: (a) ajustada mediante tratamento matemático (curva contínua) e valores medidos durante a análise térmica (curva de pontos); (b) curva da derivado (dT/dt) da temperatura em função do tempo nas amostras não inoculadas (linha contínua) e com $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ (7.5%) (linha tracejada).	86
Figura 3.6: Corpo de prova de FC com 7.5% de Fe-BaTiO_3 , amostra moída.	87
Figura 4.1: Comportamento da suspensão aquosa de ferro em pH 2, 4, 6, 8, 10 e 12 em até 48 h.	90

Figura 4.2: Representação esquemática da partícula de ferro em solução aquosa.....	91
Figura 4.3: Potencial Zeta do pó de ferro em água e microestruturas em pH 4, 6 e 10.	92
Figura 4.4: Potencial Zeta do pó de ferro em água com diferentes porcentagens de PAA (a) medidos após preparação da mistura e (b) após 24 h.....	94
Figura 4.5: Curvas reológicas da suspensão de ferro variando %PAA após homogeneização em 1 h de moinho.	95
Figura 4.6: Curvas de fluxo das suspensões Fe-SiO ₂ nas composições de 1, 2.5 e 7.5% comparadas com a curva de 100% Ferro.	96
Figura 4.7: Micrografias (FEG) dos sistemas Fe-SiO ₂ processado por colagem de barbotina.	98
Figura 4.8: Micrografias (FEG) dos sistemas Fe-SiO ₂ processado por colagem de barbotina.	100
Figura 4.9: Potencial Zeta: (a) em diferentes valores pH e (b) em diferentes concentrações de PAA de suspensões de alumina e sílica submicrométricas	101
Figura 4.10: Curvas de fluxo das suspensões Fe- Al ₂ O ₃ nas composições de 1, 2.5 e 7.5% comparadas com a curva de 100% Ferro.	102
Figura 4.11: Micrografias (FEG) dos sistemas Fe-Al ₂ O ₃ processado por colagem de barbotina.	104
Figura 4.12: Micrografias (FEG) dos sistemas Fe-Al ₂ O ₃ processado por colagem de barbotina.	105
Figura 4.13: Curvas de fluxo das suspensões Fe-ZrO ₂ nas composições de 1, 2.5 e 7.5% comparadas com a curva de 100% Ferro.	107
Figura 4.14: Potencial Zeta de suspensões de zircônia em diferentes pH.....	107
Figura 4.15: Micrografias (FEG) dos sistemas Fe-ZrO ₂ processado por colagem de barbotina.	109
Figura 4.16: Micrografias (FEG) dos sistemas Fe-ZrO ₂ processado por colagem de barbotina.	110

Figura 4.17: Curvas de fluxo das suspensões Fe-BaTiO ₃ nas composições de 1, 2.5 e 7.5% comparadas com a curva de 100% Ferro.	112
Figura 4.18: Potencial Zeta em diferentes valores de pH em suspensões de titanato de bário.....	112
Figura 4.19: Micrografias (FEG) dos sistemas Fe-BaTiO ₃ processado por colagem de barbotina.....	114
Figura 4.20: Micrografias (FEG) dos sistemas Fe-BaTiO ₃ processado por colagem de barbotina.....	116
Figura 4.21: (a) TEE e TEM em função do teor de silício e (b) Zona Acoplada dos ferros fundidos grafíticos.	119
Figura 4.22: Micrografias da amostra não inoculada, (a) óptica e (b) MEV, com ataque químico Nital 3%.	122
Figura 4.23: Micrografias da amostra com inoculante convencional, (a) óptica e (b) MEV, com ataque químico Nital 3%.	122
Figura 4.24: Espectro de EDS da amostra sem portador.	123
Figura 4.25: Análises térmicas da amostra sem portador: (a) Curva de solidificação; (b) taxa de resfriamento em função do tempo e (c) da temperatura.	124
Figura 4.26: Comportamento da Temperatura Liquidus em função dos tipos de portadores testados, colados e moídos.....	126
Figura 4.27: Comportamento da Temperatura Eutética em função dos tipos de portadores testados, colados e moídos.....	127
Figura 4.28: Comportamento da Temperatura de Recalescência em função dos tipos de portadores testados, colados e moídos.	128
Figura 4.29: Comportamento do Superresfriamento de Nucleação (ΔT) em função dos tipos de portadores testados, colados e moídos.....	129
Figura 4.30: Comportamento do Superresfriamento de Crescimento em função dos tipos de portadores testados, colados e moídos.	129
Figura 4.31: Representações esquemáticas dos arranjos cristalinos (substrato _{SiO₂} //núcleo _{grafita}), nos planos apresentados, bem como os respectivos ângulos formados entre as direções analisadas.	131

Figura 4.32: Representações esquemáticas dos arranjos cristalinos (substrato _{Al₂O₃} //núcleo _{grafita}), nos planos apresentados, bem como os respectivos ângulos formados entre as direções analisadas.....	134
Figura 4.33: Micrografias da amostra com portadores colados de Fe-ZrO ₂ (1%), com e sem ataque químico: (a, b) MO e (c, d) MEV.....	138
Figura 4.34: Micrografias da amostra com portadores colados de Fe-ZrO ₂ (2.5%), com e sem ataque químico: (a, b) MO e (c, d) MEV.....	140
Figura 4.35: Micrografias da amostra com portadores moídos de Fe-ZrO ₂ (2.5%), com e sem ataque químico: (a, b) MO e (c, d) MEV.....	142
Figura 4.36: Micrografias da amostra com portadores moídos de Fe-ZrO ₂ (7.5%), com e sem ataque químico: (a, b) MO e (c, d) MEV.....	144
Figura 4.37: Representações esquemáticas dos arranjos cristalinos (substrato _{ZrO₂} //núcleo _{grafita}), nos planos apresentados, bem como os respectivos ângulos formados entre as direções analisadas.....	146
Figura 4.38: Micrografias da amostra com portadores colado de Fe-BaTiO ₃ (2.5%), com e sem ataque químico: (a, b) MO e (c, d) MEV.	150
Figura 4.39: Micrografias da amostra com portadores colado de Fe-BaTiO ₃ (7.5%), com e sem ataque químico: (a, b) MO e (c, d) MEV.	152
Figura 4.40: Micrografias da amostra com portadores moído de Fe-BaTiO ₃ (2.5%), com e sem ataque químico: (a, b) MO e (c, d) MEV.	154
Figura 4.41: Micrografias da amostra com portadores moídos de Fe-BaTiO ₃ (7.5%), com e sem ataque químico(a, b) MO e (c, d) MEV. .	156
Figura 4.42: Representações esquemáticas dos arranjos cristalinos (substrato _{BaTiO₃} //núcleo _{grafita}), nos planos apresentados, bem como os respectivos ângulos formados entre as direções analisadas.....	158
Figura 4.43: Micrografias (MEV) da amostra com portadores Fe-BaTiO ₃ , 7.5%.....	161
Figura 4.44: Espectro de EDS da amostra com portadores Fe-BaTiO ₃ , 7.5%, região do portador.....	161
Figura 4.45: Micrografias (MEV) da amostra com portador Fe-BaTiO ₃ (7.5%), demonstrando aspecto da grafita após ataque químico profundo (30 min.) com Nital 3%	162
Figura 6.1: (a) Filtro recheado com inoculante e (b) câmara de dissolução do inoculante.....	167

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.2: Composição química de alguns inoculante para ferros fundidos.....	63
Tabela 3.1: Amostras de nanopartículas usadas como inoculantes.....	82
Tabela 3.2: Composição química do inoculante Ca-Bearing.....	84
Tabela 4.1: Tamanho médio das partículas (TMP) e o pH dos sistemas Fe-SiO ₂	101
Tabela 4.2: Tamanho médio das partículas (TMP) e o pH dos sistemas Fe-Al ₂ O ₃	106
Tabela 4.3: Tamanho médio das partículas (TMP) e o pH dos sistemas Fe-ZrO ₂	111
Tabela 4.4: Tamanho médio das partículas (TMP) e o pH dos sistemas Fe-BaTiO ₃	116
Tabela 4.5: Composição química do ferro fundido cinzento ao longo do tempo.	118
Tabela 4.6: Composição química do ferro fundido cinzento inoculado com Ca-Bearing.	118
Tabela 4.7: Parâmetros obtidos, via análise térmica, da amostra sem portador e inoculada com Ca-Bearing.....	123
Tabela 4.8: Dados cristalográficos das fases analisadas, grafita e sílica.	132
Tabela 4.9: Parâmetros cristalográficos e desajuste planar considerando a nucleação da grafita sobre o substrato sílica.....	132
Tabela 4.10: Dados cristalográficos das fases analisadas, grafita e alumina.	135
Tabela 4.11: Parâmetros cristalográficos e desajuste planar considerando a nucleação da grafita sobre o substrato alumina.....	135
Tabela 4.12: Propriedades físicas dos substratos selecionados a 1700K (adaptado de GADD e BENNETT, 1984).....	145

Tabela 4.13: Dados cristalográficos das fases analisadas, grafita e zircônia.....	147
Tabela 4.14: Parâmetros cristalográficos e desajuste planar considerando a nucleação da grafita sobre o substrato zircônia.....	147
Tabela 4.15: Dados cristalográficos das fases analisadas, grafita e titanato de bário.	159
Tabela 4.16: Parâmetros cristalográficos e desajuste planar considerando a nucleação da grafita sobre o substrato titanato de bário.....	159

EQUAÇÕES

$\sigma = \eta \cdot (dc/dt)$	44
$\eta/\eta_0 = 1 + 2,5\Phi$	45
$\eta_s = 2,5\Phi$	45
$\lambda = (2/3) \cdot d_{\beta} \cdot (1 - fv_{\beta}) / fv_{\beta}$	46
$G_I = G_s$	52
$G = \Delta H - T_f \Delta S$	53
$G_{VOL} = - 4/3 \pi \cdot r^3 (\Delta G_v)$	55
$G_{SUP} = + 4 \pi \cdot r^2 \sigma_{s/l}$	55
$G_{TOTAL} = \Delta G_{SUP} + \Delta G_{VOL}$	55
$r^* = 2\sigma_{s/l} \cdot T_f / L_f \cdot \Delta T$	55
$e = \alpha_s - \alpha_n / \alpha_n$	60
$\delta(hkl)_{s/n} = \Sigma(1/3) \cdot ((d_{[uvw]_s} \cos\theta) - d_{[uvw]_n}) / d_{[uvw]_s} \cdot 100$	61
$SiO_2 + C \rightarrow Si + 2CO$	68
$\%Mn = 1.7 \cdot \%S + 0.15 \text{ à } 0.3\%$	74
$Fe^0 + 2 H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2$	90
$Fe^0 + 2 H_2O \rightarrow Fe^{2+} + H_2 + 2OH^-$	90
$2Fe^0 + O_2 + 2 H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 4OH^-$	90
$C + O \rightarrow CO$	121

LISTA DE ABREVIÇÕES

θ	ângulo de molhamento do substrato pelo embrião
λ	caminho médio
fV_{β}	concentração volumétrica de sólidos, (%)
ϵ	deformação, (%)
$d\Delta G^*/dr$	derivada da energia livre total pela derivado do raio
δ	desajuste planar
d_{β}	diâmetro das partículas sólidas, (m)
$\sigma_{s/l}$	energia da interface sólido/líquido, (J/m ²)
ΔG^*_{het}	energia de ativação para nucleação heterogênea, (J)
ΔG^*_{hom}	energia de ativação para nucleação homogênea, (J)
ΔG^*	energia de ativação, (J)
G_l	energia livre da fase líquida
G_s	energia livre da fase sólida, (J/m ³)
Φ	fração de sólidos
e	índice de epitaxia
α	meio dispersor
n_o	número total de átomos por unidade de volume, (mol/m ³)
β	partículas sólidas de diâmetro, (m)
r^*	raio crítico, (m)
SC	superresfriamento no crescimento, (°C)
SN	superresfriamento de nucleação, (°C)
ΔT	superresfriamento, (°C)
T_f	temperatura de fusão, (°C)
TRE	temperatura de recalescência do eutético, (°C)
TSE	temperatura de superresfriamento do eutético, (°C)
TEE	temperatura do eutético estável, (°C)
TEM	temperatura do eutético metaestável, (°C)
TE	temperatura do eutético, (°C)
ΔG_{SUP}	variação da energia de formação da superfície, (J/m ³)

ΔG_{VOL}	variação da energia de formação do volume, (J/m ³)
ΔG_{TOTAL}	variação da energia livre de Gibbs total (J)
ΔG	variação da energia livre de Gibbs, (J)
ΔH	variação da entalpia, (J)
ΔS	variação da entropia, (J)
dT/dt	velocidade de crescimento, (°C/s)
η_s	viscosidade da suspensão, (Pa·s)
η_o	viscosidade do líquido dispersante, (Pa·s)
η	viscosidade, (Pa·s)

1. INTRODUÇÃO

Processamento coloidal é uma técnica amplamente empregada na obtenção de componentes cerâmicos, o qual parte da elaboração de uma suspensão estabilizada (sólido + líquido + agentes dispersante) com alta fluidez, a fim de ser vertida em moldes de gesso. Entretanto, Moreno et al. (2000 e 2005), apresentaram a possibilidade de se obter suspensões concentradas de pó de níquel em meio aquoso com elevada estabilidade, desde que variáveis como pH e adição de defloculante, sejam devidamente equacionadas.

A partir daí, foram investigadas suspensões concentradas de pó de ferro micrométrico em água para servir de veículo na inserção das nanopartículas cerâmicas (SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 e BaTiO_3), denominados de portadores. Os portadores de nanopartículas cerâmicas foram testados como inoculantes num ferro fundido cinzento, submetido a condições favoráveis para a reação metaestável, no intuito de avaliar a possibilidade das nanopartículas cerâmicas atuarem como substratos efetivos na nucleação heterogênea da grafita.

A grafita é um microconstituente primordial que estabelece as propriedades e direciona as aplicações desses ferros fundidos. Deve-se criar condições favoráveis para que a maior parte do carbono presente nesses materiais nucleie e cresça na forma mais estável como carbono livre (grafita), uma vez que a fase metaestável, carbetos de ferro (Fe_3C , cementita), compete diretamente com a fase estável.

A inoculação é um tratamento realizado no metal líquido, visando adicionar ao metal partículas termodinamicamente favoráveis à fase que se quer nuclear, no caso, grafita. Skaland (2005) demonstra que essas adições promovem reações entre os elementos químicos presentes nos inoculantes (silício, cálcio, alumínio, zircônio, bário, terras raras, estrôncio, entre outros) com o oxigênio e/ou enxofre dissolvidos no metal líquido, formando substratos efetivos para a nucleação. Tais compostos apresentam parâmetros químicos e estruturais semelhantes ao da grafita, reduzindo a energia livre do sistema e nucleando grafitas em meio à fase líquida e sólida de austenita. Todavia, o metal líquido necessita apresentar condições prévias para responder bem ao tratamento de inoculação, por exemplo, histórico do metal, superaquecimento, temperatura de vazamento entre outros.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Concretizar a obtenção de portadores de nanopartículas cerâmicas (SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 e BaTiO_3) com matriz metálica (Fe), via o processamento coloidal em meio aquoso, e analisar sua potencialidade na nucleação da grafita lamelar em ferro fundido cinzento.

1.1.2 Objetivos Específicos

Como objetivos específicos podem ser citados:

- Caracterizar as matérias primas empregadas para a manufatura dos portadores Fe-Nanocerâmicas (SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 e BaTiO_3);
- Estabilizar a suspensão aquosa de ferro com dispersante, mediante análise do potencial zeta e estudos reológicos;
- Caracterizar reologicamente as suspensões aquosas de ferro e nanopartículas cerâmicas nos teores de 1, 2.5 e 7.5 vol.%, bem como a sua dispersão por meio de microscopia eletrônica de alta resolução (FEG);
- Testar a efetividade dos portadores (1%vol.) no ferro fundido cinzento, como inoculantes da grafita, comparando-os com amostra não inoculada e inoculada com um inoculante convencional, Ca-Bearing;
- Comparar a potencialidade dos portadores colados com os moídos em alta energia;
- Caracterizar os microconstituintes do ferro fundido cinzento, por meio de microscopia óptica e eletrônica de varredura.

1.2 LIMITAÇÕES

A nucleação da grafita é uma etapa bastante complexa, uma vez que muitas são as variáveis que interferem nesse processo. Testar os portadores num ferro fundido sintético seria o recomendável, na tentativa de isolar todas as demais variáveis que possam corroborar o efeito das nanopartículas cerâmicas. Entretanto, optou-se desenvolver todos os testes numa liga comercial e num ambiente industrial, em razão da falta de fornos apropriados para a execução da fusão em pequenas quantidades. Tal escolha possibilitou a análise térmica em função do corpo de prova ser gerado no próprio molde do equipamento.

1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO

O trabalho está estruturado em 7 capítulos. O referencial teórico relativo ao objeto de análise desta pesquisa, a obtenção de portadores por meio do processamento coloidal, a solidificação dos ferros fundidos grafiticos, os mecanismos de nucleação homogênea e heterogênea e o tratamento de inoculação são apresentados no capítulo 2. Ainda nesse capítulo é discutida a tecnologia do ferro fundido cinzento.

O capítulo 3 descreve a metodologia e as técnicas empregadas para a manufatura dos portadores de ferro com nanopartículas cerâmicas e a obtenção dos corpos de prova de ferro fundido cinzento com e sem os portadores, além de um corpo de prova com um inoculante convencional, Ca-Bearing. Técnicas de caracterização dos portadores e corpos-de-prova fundido, também são apresentados nesse capítulo.

O propósito dessa pesquisa não é, em hipótese alguma, esgotar o assunto em questão, apresentado e discutido no capítulo 4. A intenção é mostrar novas contribuições, capítulo 5, partindo dos resultados obtidos baseados nos procedimentos do capítulo 3, no desenvolvimento de portadores de nanopartículas cerâmicas para a nucleação da grafita, auxiliando assim os futuros trabalhos que poderão ser desenvolvidos, capítulo 6.

1.4 INOVAÇÃO

Alcançar uma suspensão estabilizada de ferro em meio aquoso para o desenvolvimento de portadores de nanopartículas cerâmicas, utilizando uma técnica de conformação (processamento coloidal), até então aplicado exclusivamente a processos cerâmicos. Avaliar se adições de nanopartículas (SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 e BaTiO_3) possam atuar como substratos na nucleação da grafita, pois os inoculantes comerciais empregados atualmente promovem a formação dos substratos “in-situ”. Entretanto, a produção desses inoculantes requer um consumo muito intenso de energia para separação dos elementos desejáveis dos respectivos óxidos – forma natural como se encontram na natureza. Em se tratando de questões energéticas, pesquisas e desenvolvimentos buscam alternativas como fator determinante para a competitividade industrial.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 PROCESSAMENTO COLOIDAL

Processamento coloidal é uma técnica que consiste na compreensão e manipulação do comportamento de sólidos de tamanho submicrométricos dispersos em meio a uma fase líquida. Alcançar essa dispersão tem sido objeto de inúmeros trabalhos desenvolvidos na área de nanotecnologia, uma vez que forças interpartículas (dos sólidos em meio ao líquido) quando não controladas, ocasionam aglomeração e sedimentação, comprometendo as características necessárias para uma dispersão (DINGER, 2002 e 2005; WANG e GUO, 2008).

A ordem de grandeza dessas partículas sólidas no caso coloidal, estão compreendidas entre 1 μm a 1 nm. Neste tamanho, condição inicial para que se tenha uma dispersão coloidal, a superfície química do sólido, bem como a interação entre o líquido, determinaram o comportamento e o processamento coloidal (SUN et al., 2007).

Ajustar as cargas elétricas superficiais, através de eletrólitos e/ou agentes dispersantes e/ou ajuste de pH, para promover a desaglomeração das partículas, é a segunda condição necessária para uma suspensão coloidal estável. Por fim, o meio dispersante deve ter uma boa molhabilidade em relação ao sólido, que deve ser insolúvel nesse meio. Todas essas condições serão detalhadas a seguir (RAO et al., 1999; MORENO, 2005; ZHAO et al., 2007).

2.1.1 A Dupla Camada Elétrica nos Colóides

Partículas submicrométricas podem atrair-se muito facilmente, em decorrência da grande área superficial existente entre elas, tornando-as termodinamicamente instáveis enquanto suspensão coloidal. A formação, natural ou induzida, da dupla camada elétrica nos colóides é considerada o fator mais importante para a estabilidade cinética da suspensão. Como o próprio nome sugere, existem duas camadas de cargas elétricas distintas, camada interna e externa mostradas na Figura 2.1.

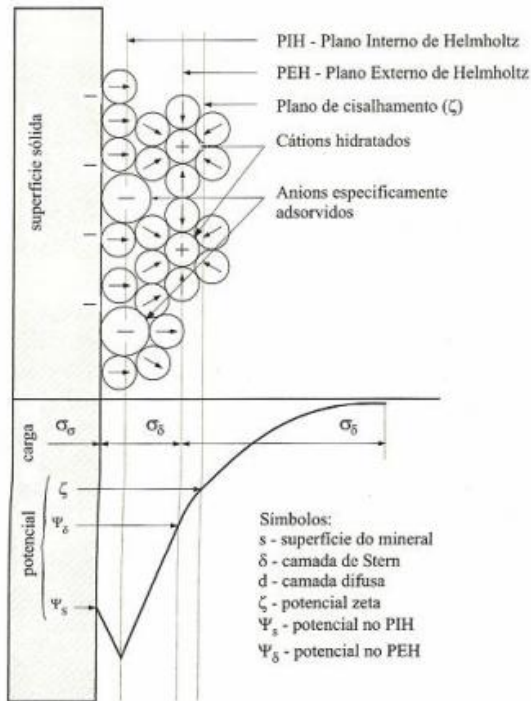


Figura 2.1: A dupla camada elétrica.

(ADIAN e ALMENDRA, 2002)

Inicialmente, sobre as partículas sólidas há cargas elétricas praticamente imóveis, fixas, que podem ser provenientes das moléculas de água (solvatação) quando o sistema coloidal apresentar um caráter liofílico¹. Essa camada interna é determinante na avaliação da mobilidade das partículas. Sobre esta região, há uma camada de cargas elétricas móvel, difusa, de sinal contrário ao da partícula, denominada camada externa. A combinação dessas duas camadas, por meio da adsorção, é a responsável pela atmosfera iônica em torno da partícula sólida que passam a atuar como uma película protetora interfacial. O

¹ Liofílicos: partículas que apresentam uma afinidade forte com o meio dispersante.

rompimento dessa camada tenderá ao coalescimento da fase sólida, desestabilizando a suspensão coloidal (ADAIAM e ALMENDRA, 2002; MORENO, 2005).

Por outro lado, os sistemas coloidais liofóbicos² necessitam de agentes (eletrólitos) que possam atribuir cargas elétricas ao meio disperso, necessárias para a formação dessa dupla camada iônica. Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek foram os precursores no estudo da estabilidade desses sistemas, desenvolvendo um modelo teórico, conhecido como DLVO. Nele se estabelece uma relação de equilíbrio entre as interações repulsivas, provenientes das cargas elétricas das duplas camadas sobre as partículas vizinhas, e as interações atrativas, de Van der Waals, entre as moléculas nas partículas (ORTEGA, 1997; RAMI et al., 2009).

A determinação do sinal da carga elétrica que a partícula assumiu no meio dispersante é um dado altamente relevante durante a preparação de suspensão coloidal. O potencial elétrico da partícula, Potencial Zeta (ζ), também conhecido como Potencial Eletrocinético é o indicador do comportamento superficial do sólido durante a dispersão, quando a este é aplicado uma diferença de potencial que promove o movimento dessas cargas elétricas (SETZ e MELLO-CASTANHO, 2007).

De acordo com o valor obtido, é possível determinar se as partículas sólidas ficarão em suspensão ou formarão flocos, os quais, por ação da gravidade, sedimentarão. Experimentalmente, existe um valor, denominado ponto isoelétrico também chamado de “potencial zeta crítico” que informa exatamente o ponto que a partícula coloidal não se move na eletroforese³, em razão da inexistência de cargas elétricas (RAMI et al., 2009).

Helmholtz demonstrou que em qualquer suspensão coloidal sempre haverá uma dupla camada iônica mesmo que o meio dispersor seja somente a água, que pode dissociar-se em H_3O^+ e OH^- . Também ressalta que é possível realizar alterações de cargas nas partículas

² Liofóbicos: partículas que apresentam uma afinidade fraca com o meio dispersante;

³ Eletroforese se define como sendo a migração de espécies carregadas eletricamente, que ocorre quando as mesmas são dissolvidas ou suspensas em um eletrólito, através do qual uma corrente elétrica é aplicada.

sólidas, em função do eletrólito utilizado (ADAIAM e ALMENDRA, 2002).

2.1.2 Estabilidade das Suspensões

A obtenção da estabilidade de suspensões tem sido objeto de estudo, na ciência dos colóides, por muitos pesquisadores. Através de ensaios reológicos e potencial zeta, podem-se determinar as condições necessárias para obtenção das suspensões estáveis, conhecendo as principais variáveis que alteram esse comportamento, bem como o efeito das forças que atuam no sistema sólido/líquido (BERGSTROM, 1998; XIN, 2003; MONTE e MORENO, 2008).

Todas as partículas presentes em uma suspensão coloidal apresentam-se em um constante e desordenado movimento devido à agitação térmica das moléculas do líquido, denominado movimento browniano. Durante esse movimento, se as forças repulsivas não forem predominantes, haverá interações entre as partículas distribuídas em meio ao líquido (Figura 2.2) (MORENO, 2005).

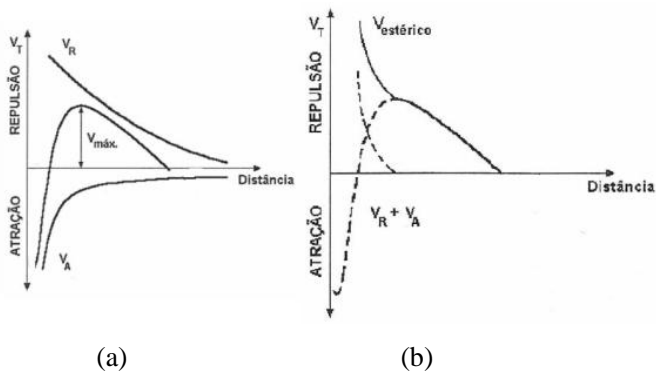


Figura 2.2: (a) Forças repulsivas (b) impedimento estérico.

(MORENO, 2005)

Esse tipo de interação poderá promover uma atração entre as partículas, mesmo sendo apolares, levando a formação de aglomerados. Esse efeito causa a desestabilização das suspensões, comprometendo

todas as características e propriedades do processamento coloidal (SINGH et al., 2005).

As condições primordiais das suspensões coloidais estáveis são comumente abordadas entendendo os mecanismos fenomenológicos do efeito eletrostático e a estabilização estérica, ou ainda a combinação dos dois (SINGH et al., 2005). A força de repulsão é considerada como principal mecanismo de estabilização das suspensões coloidais. Atua entre as duplas camadas iônicas desenvolvidas em torno das partículas sólidas dispersas em líquido polar. As forças repulsivas podem existir numa suspensão em função da sobreposição dos campos elétricos existentes em torno da partícula, impedindo que as mesmas entrem em contato por apresentarem a mesma carga elétrica. Portanto, uma suspensão bem dispersa pode ser obtida com alta densidade de carga superficial, conseqüentemente, alta força de repulsão (BERGSTROM, 1997, RAO et al., 1999).

Muito embora a força repulsiva possa ser alcançada controlando apenas o pH da suspensão, em muitas situações, não é o suficiente para se obter uma dispersão estável e homogênea. Sendo assim a estabilização estérica é alcançada pela adsorção de agentes químicos sobrepostos intencionalmente nas partículas da suspensão, por exemplo, adições de polímeros de longas cadeias, causando um impedimento de aproximação entre as partículas (Figura 2.2 (b)). Esses agentes dispersantes podem ser polieletrólitos, com ação tensoativa, podendo ainda alterar as cargas superficiais das partículas (MONTE e MORENO, 2009).

O impedimento estérico pode causar dois efeitos isolados ou combinados, sobre a partícula sólida. O primeiro efeito é uma pressão osmótica, oriunda da concentração do polímero localizado principalmente ao redor das partículas sólidas. Desta forma, o líquido é expulso desta região (para dar espaço ao polímero) originando esse efeito osmótico, responsável pelo momento de retorno do líquido em volta da partícula. O segundo efeito é pelo espaço restrito que as cadeias poliméricas possuem entre as partículas para se acomodarem durante o processo de adsorção (MORENO, 2005).

Muitas vezes, a combinação dos dois mecanismos é necessária para a estabilização da suspensão coloidal, pois uma diferença marcante entre eles é que a repulsão das partículas pelo efeito eletrostático ocorre em pequenas distâncias interpartículas e o estérico atua em distâncias maiores.

Como os efeitos superficiais são mais susceptíveis, tanto menor for o tamanho da partícula, a introdução de agentes defloculantes ou agentes de acoplamentos, tem sido uma alternativa interessante na preparação das suspensões coloidais estáveis. Polieletrólitos como polimetilmetaacrilato (PMMA), por exemplo, são empregados com sucesso na estabilidade de suspensões de ítria-zircônia com óxido de níquel (RAMI et al., 2009).

Quando uma partícula está em contato com uma solução eletrolítica ela adquire ou modifica sua carga superficial. Essas alterações são tanto mais efetivas quanto maior for o grau de dissociação do defloculante ou agente de acoplamento. Em determinados valores de pH, esse efeito ocorre com maior intensidade propiciando assim, não apenas a adsorção física, mas a adsorção química entre a partícula e os polieletrólitos, gerando uma alta densidade de cargas na suspensão, conseqüentemente, alta repulsão das duplas camadas formadas. Outro aspecto importante observado nos eletrólitos é a configuração das cadeias carbônicas: quanto mais ramificada, maior a dificuldade de aglomeração do sólido em suspensão, devido ao impedimento estérico (MORENO, 2005).

Em se tratando de preparação de suspensões de pós metálicos, a estabilização é alcançada mediante a incorporação desses agentes eletrolíticos (ou de acoplamento). Isso porque os metais apresentam reações de oxidação naturalmente em meio hidrofílico (favorecido em determinadas faixas de pH), além da sua alta densidade que pode tender a sedimentação. Herencia-Sánchez et al. (2000), avaliaram o efeito do dispersante Duramax, um polietrólito acrílico e constataram que a melhor condição de dispersão do pó de níquel ocorreu na concentração de 1% juntamente com hidroxitetrametilamônio para alcançar o pH 10 (HERENCIA-SÀNCHEZ et al., 2006).

Sun et al. (2007) avaliaram a estabilidade da nanopartícula de ferro em meio aquoso com pH de 5,0 à 10,0 na presença do álcool polivinílico-co-vinil ácido acetato-co-etacônico (PV3A). Os resultados mostraram a alta velocidade de floculação das nanopartículas de ferro sem a presença do agente dispersante: em 20 s já foi visível o efeito. Já com o agente de acoplamento as suspensões se mantiveram estabilizadas por um período de 6 meses (Figura 2.3).

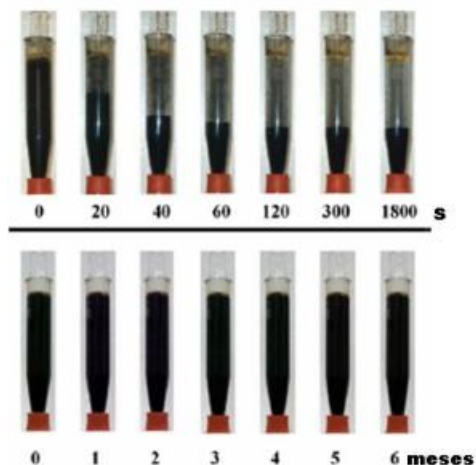


Figura 2.3: Estabilidade das soluções coloidais de nanopartícula de ferro.

(SUN et al., 2007)

A obtenção de suspensões estabilizadas confere características reológicas mais benéficas nas etapas que sucedem à preparação da suspensão, conformação, por exemplo. As microestruturas são muito mais homogêneas e, conseqüentemente, obtêm-se propriedades mais uniformes (HERNÁNDEZ et al., 2005; HERENCIA-SÀNCHEZ et al., 2006).

2.1.3 Reologia das Suspensões

Muitas são as variáveis que afetam as características reológicas de uma suspensão, como: (i) concentração volumétrica da fase sólida; (ii) caráter do meio líquido (pH); (iii) temperatura; (iv) características físicas das partículas (campos elétricos e magnéticos); (v) tipo de interação entre as partículas e o meio dispersante; (vi) concentração do dispersante no meio líquido; (vii) peso molecular da molécula dispersante; (viii) viscosidade do dispersante; (ix) espessura formada da camada do dispersante adsorvido em torno das partículas e (x) taxa e tempo de cisalhamento. Essas variáveis afetam diretamente o

comportamento reológico da suspensão, e conseqüentemente, o processamento coloidal (ORTEGA et al., 1997).

Dentre as variáveis citadas, destaca-se a taxa de cisalhamento, que define a viscosidade, que pode ser independente (fluidos newtonianos) ou dependente do cisalhamento (YAR et al., 2010).

Reologia etimologicamente significa ciência do que escoar, ou seja, o estudo das tensões (σ) e correspondentes deformações (ϵ) levando em conta o tempo (t), conforme Equação 1.

$$\sigma = \eta.(d\epsilon/dt) \quad (1)$$

A viscosidade, η , por sua vez, é a resistência que o fluido apresenta ao escoamento, como definida na Equação 1.

A viscosidade pode diminuir com o aumento da taxa de cisalhamento, denominado fluidificação por cisalhamento (*shear thinning*), origem da definição do comportamento pseudoplástico ou plasticidade. Nesse comportamento há um ponto de escoamento definido. O comportamento contrário corresponde à dilatância (*shear thickening*) onde a viscosidade aumenta em função da taxa de cisalhamento (espessamento do fluido) (MORENO, 2005).

Preferencialmente, a obtenção de suspensões de comportamento pseudoplástico, com a máxima fração volumétrica de sólido presente, se torna interessante quando o processo de conformação for por meio de colagem de barbotina (HERENCIA-SÀNCHEZ et al., 2006). Maiores valores de viscosidade são desejados quando a suspensão se mantém em repouso, pois há dificuldade na sedimentação das partículas presentes, mas deve diminuir quando submetida à condição de fluxo.

A variável que mais influencia o comportamento reológico de uma suspensão é a sua maior ou menor concentração de sólidos.

Os diversos comportamentos que as suspensões podem assumir, em função das variáveis apresentadas na Equação 1, são apresentados com curvas de fluxo ou escoamento. A Figura 2.4 mostra três regiões distintas geradas durante certo tempo que uma suspensão esta sob a aplicação de uma força cisalhante.

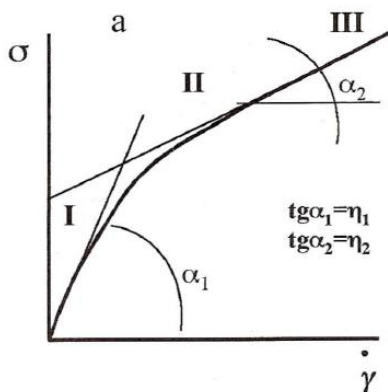


Figura 2.4: Curva de fluxo.

(MORENO, 2005)

Na região I a velocidade de cisalhamento é baixa (comportamento newtoniano). Já na região II com o aumento da velocidade a viscosidade diminui (comportamento não-newtoniano) e a velocidade aumenta mais ainda na região III, retornando o comportamento newtoniano novamente. Entretanto, a viscosidade é proporcional à tangente do ângulo: quanto maior, menor o comportamento fluído. Em suspensões concentradas é possível haver mudanças microestruturais na região III.

Einstein desenvolveu um modelo para determinar valores de viscosidade para suspensões (η) e líquido dispersante (η_0), apresentada na Equação 2.

$$\eta/\eta_0 = 1 + 2,5\Phi \quad (2)$$

Determina-se por meio da Equação 2 a viscosidade relativa (η_r) pela razão η/η_0 e a viscosidade da suspensão (η_s), apresentada na Equação 3, pela diferença $\eta/\eta_0 - 1$, chamada de Equação de Einstein.

$$\eta_s = 2,5\Phi \quad (3)$$

Essas equações são aplicadas em suspensões apenas quando as partículas são esféricas com baixa fração volumétrica relativa ($\Phi < 5\%$).

Atualmente há vários modelos desenvolvidos para prever a viscosidade suspensões coloidais, uma vez que os valores de viscosidade determinam o comportamento reológico das suspensões revelando se as partículas sólidas estão dispersas e estáveis (RAO et al., 1999; XU, 2003).

A Figura 2.5 apresenta uma suspensão hipotética de partículas sólidas (β), de diâmetro d_β dispersos em um líquido α . A concentração volumétrica de sólidos (fv_β), bem como a distribuição de tamanho das partículas, define um livre caminho médio (λ) entre elas, segundo Fullman, representado na Equação 4 (RODRIGUES NETO, 1999).

$$\lambda = (2/3) \cdot d_\beta \cdot (1 - fv_\beta) / fv_\beta \quad (4)$$

Para pequenos fv_β , ou seja, suspensão diluída, o livre caminho médio entre as partículas é grande e a possibilidade de contato entre elas é nula. Constata-se também que o diâmetro das partículas contribui fortemente na estabilidade da suspensão e está diretamente ligada com a interação entre elas (BERGSTROM, 1997).

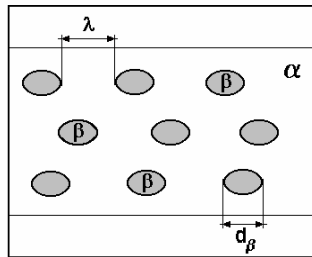


Figura 2.5: Modelo quantitativo microestrutural, segundo Fullman (RODRIGUES NETO, 1999)

Já para pós nanométricos, cujo diâmetro é extremamente pequeno, o livre caminho médio é conseqüentemente também muito

pequeno, havendo maior probabilidade de interações entre as partículas, levando a um aumento da viscosidade relativa. Aglomerados são geralmente formados, como estruturas porosas oriundas da junção de várias partículas, com parte do líquido destinado à sua separação, retido entre elas (ORTEGA et al., 1997; XU et al., 2003).

Em suspensões cuja fração de sólido da suspensão está totalmente dispersa e homogênea, a viscosidade relativa é menor, aumentando assim a fluidez da suspensão (SUN et al., 2007).

Valores de viscosidade também podem ser utilizados para calcular a cinética de sedimentação dos aglomerados formados, nos casos em que o comportamento das suspensões evoluírem com o tempo para uma desestabilização (MORENO, 2005).

Compreender e manipular as cargas superficiais das partículas com ou sem a ação dos polieletrólitos através do monitoramento do potencial zeta (PZ), bem como o comportamento reológico da suspensão em termos da determinação da viscosidade da suspensão são fatores primordiais para o processamento coloidal. Tais fatores são vistos como ferramentas indispensáveis para análise da evolução do comportamento da suspensão (BERGSTROM, 1997; XU et al., 2003).

2.2 SOLIDIFICAÇÃO DOS FERROS FUNDIDOS GRAFÍTICOS

Ferros fundidos grafíticos solidificam, sob o ponto de vista estrutural, segundo o sistema estável. Isso significa que todo o carbono livre se apresenta na forma de grafita e não na forma combinado, formando cementsita (Fe_3C), segundo o sistema metaestável. Entretanto, existe uma competição entre esses dois sistemas, visualizados na Figura 2.6. (GUESSER e GUEDES, 1997; GUESSER et al., 2003; CAMPOS et al., 2005; HOLMGREN et al., 2008).

Durante o processo de nucleação, maiores valores de superresfriamento podem levar a formação do eutético metaestável, conseqüentemente fases indesejáveis serão formadas. Sendo assim, recomenda-se que o evento aconteça em menores valores de superresfriamento.

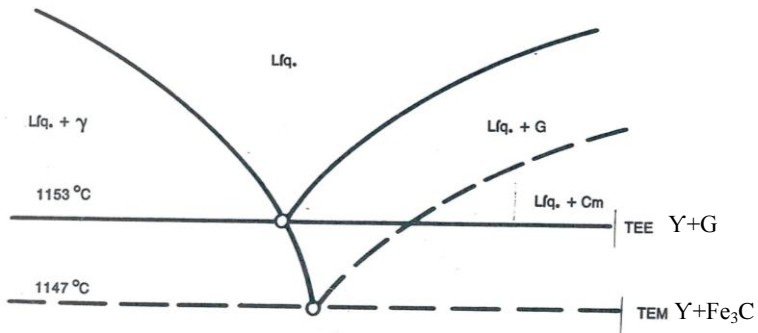


Figura 2.6: Região próxima do ponto eutético no diagrama de equilíbrio Fe-C.

(Adaptado de CASTELO BRANCO et al., 1989)

Em se tratando de ligas puras de Fe-C, o intervalo de solidificação consiste em apenas 6°C (Figura 2.6), entre o sistema estável e metaestável, o que torna praticamente inviável o direcionamento da solidificação visando à obtenção da grafita. Por outro lado, adições de elementos grafitizantes como silício, ampliam esse intervalo em 35°C (com 2%Si, por exemplo), favorecendo a obtenção da grafita na solidificação (HAQUE, 2007; RUNDMAN 1998).

Alguns pesquisadores como Labrecque e Gagne (1998) e Rundman (1998), atribuem o formato lamelar à forma natural da grafita crescer em um ferro fundido comercial. De outra forma, quando a grafita é promovida em um metal fundido isento de elementos como oxigênio e enxofre (denominados elementos tensoativos), o crescimento ocorre no formato esférico.

A direção preferida para crescer é a do plano basal, porque este plano tem baixa energia interfacial com o líquido (Figura 2.7). Obter essa condição naturalmente, não é realidade nas fundições. As variações da carga metálica, por exemplo, matérias primas contendo enxofre, acarretam na inserção deste elemento no metal, além da adsorção do oxigênio durante a prática de fusão (LACAZE, 1999).

Assim sendo, para o controle da forma de crescimento da grafita lamelar, entende-se como necessidade a presença de elementos ativadores da direção prismática (oxigênio e enxofre), que combinados

aos elementos constituintes dos inoculantes convencionais (zircônio, cálcio, alumínio, titânio, entre outros) criarão substratos coerentes e receptivos para a nucleação da grafita (LUX et al., 1974). A combinação da eficiência dos tratamentos de inoculação e/ou nodularização com a composição química do ferro fundido, bem como a velocidade de resfriamento, irá determinar o tipo de grafita.

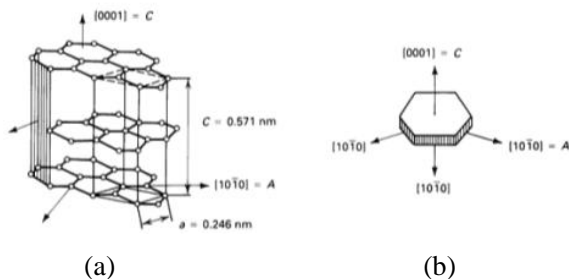


Figura 2.7 Estrutura cristalina da grafita. (a) organização hexagonal dos átomos e (b) estrutura hexagonal da célula unitária da grafita mostrando A plano prismático, ferros fundidos cinzentos e C plano basal, ferros fundidos nodulares.

(METAL HANDBOOK vol. 10, 1992)

O eutético austenita/grafita nodular se desenvolvem com crescimento denominado divorciado, pois o nódulo rapidamente é envolvido pela fase austenítica. Desta forma, o nódulo de grafita não tem mais contato com a fase líquida, diferente do mecanismo de crescimento que ocorre no eutética austenita/ grafita lamelar. Neste caso, tanto a grafita quanto a austenita crescem em contato com o líquido, denominado crescimento cooperativo (LACAZE, 1999 e 2001; METAL HANDBOOK vol. 10, 1992).

Enfim, nos ferros fundidos grafíticos a combinação de (i) microconstituintes; (ii) composição química e (iii) espessura, direcionaram as propriedades e as aplicações.

2.2.1 Avaliação da Solidificação via Análise Térmica

Avaliar a eficiência da etapa de inoculação significa poder mensurar quantitativamente as grafitas nos ferros fundidos. A análise térmica diferencial (ATD ou DTA, *Differential Thermal Analysis*) tem sido utilizada com sucesso para determinação da condição inicial do metal fundido e os parâmetros importantes transcorridos durante as transições de fase, desde que estas apresentem liberação ou consumo de calor latente (MIZOGUCHI et al., 1997; LI e WANG, 2005).

A ATD apresenta maior precisão quando comparada ao teste de cunha que consiste na medição da altura de coquilhamento de um corpo de prova com formato de cunha, principalmente por esta ser facilmente influenciada pela temperatura de vazamento do metal (ARANGO, 2009).

Na análise térmica a vantagem é que, para qualquer variação de temperatura, ficará registrado na curva de resfriamento a qual é possível realizar as devidas interpretações. O processo de captação de dados ser totalmente automatizado e os parâmetros serem gerados por meio de recursos computacionais também fazem parte das vantagens desse processo. A partir dos dados interpretados há possibilidade de atuar na quantidade, forma de adição e tipo de nucleantes necessários para alcançar condições satisfatórias no processo de nucleação, de forma muito mais rápida e segura (CABEZAS, 2005; FUOCO et al., 2003).

A técnica baseia-se em vaziar uma quantidade de metal líquido num recipiente contendo um termopar e este deve estar acoplado num equipamento para registrar e armazenar os dados durante o processo de solidificação, os quais serão transformados em uma curva de solidificação, ilustrado na Figura 2.8 (FUOCO et al., 1999).

As inclinações da curva em função da busca do equilíbrio térmico entre o metal e a parede do molde; os patamares demonstrando a manutenção da temperatura nos momentos de transformação de fase e o desequilíbrio entre as temperaturas internas e externas gerando o fenômeno da recalescência são os principais constituintes da curva de solidificação. Através de ferramentas matemáticas como as derivadas (em função da temperatura e tempo) é possível avaliar com que velocidade as transformações ocorreram (MACNAUGHTAN, 2001).

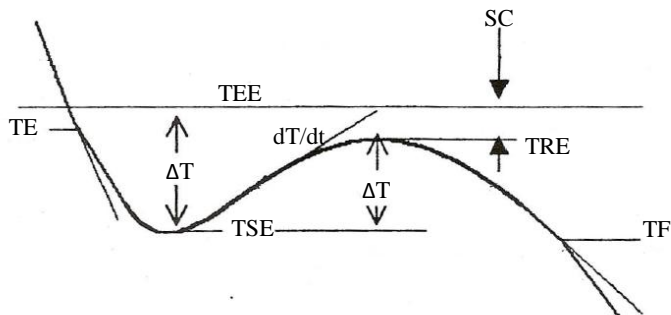


Figura 2.8: Curva esquemática de análise térmica de formação do eutético, demonstrando os parâmetros a serem analisados.

(FUOCO et al., 1999)

Segundo Fuoco et al. (1999), a análise térmica mostra por meio da inclinação da curva a temperatura em que começa a nucleação do eutético (TE) até o momento que finaliza o evento de solidificação (TF).

Outros parâmetros importantes registrados na análise térmica são o superresfriamento (ΔT), também denominado de superesfriamento de nucleação (SN), e TRE (temperatura de recalescência do eutético). A recalescência acontece quando o molde não consegue promover uma rápida extração de calor e, se tratando de condições de solidificação “atrasada”, a quantidade de calor latente no sistema será significativa no sistema o que causará um aumento na temperatura. A diferença entre TRE e TSE fornece o valor da recalescência. Dependendo do tipo de grafita a ser formada, essa temperatura poderá se aproximar da temperatura do eutético, além de apresentar velocidades diferentes (dT/dt) medida pela maior inclinação da curva entre TSE e TRE (máximo valor da derivada da curva) (HUI et al., 1985).

O tamanho médio das células eutéticas é definido até TSE, uma vez que a velocidade de crescimento diminui a partir deste ponto. Desta forma o superresfriamento de crescimento (SC) pode ser quantificado pela diferença entre TEE e TER (FUOCO et al., 1999).

Em se tratando de ferro fundido cinzento, é possível identificar o tipo de grafita lamelar, via análise térmica, além das fases indesejáveis

como carbeto ou a mistura desse com a grafita (ferro fundido mesclado) (CABEZAS, 2005).

2.3 NUCLEAÇÃO

A nucleação pode ser descrita como a formação de uma nova fase a partir de outra, onde átomos assumem posições específicas caracterizados por contornos bem definidos que os separam do meio em que os originou (GARCIA, 2007; WANG e YANG, 2005).

O processo de nucleação pode ser termodinamicamente favorecido quando ao líquido são adicionadas substratos (ou mesmo a partir das paredes do molde), denominado nucleação heterogênea. A nucleação homogênea é caracterizada pela ausência destes agentes nucleantes, e por consequência, todo o processo ocorre de forma mais lenta (TOSHIYUKINOMURA e ALONSO, 2001).

Como normalmente esse processo é físico, a solidificação ocorre como em qualquer transformação de fases sendo necessário um afastamento da condição de equilíbrio. No entanto, devem ser levados em conta tanto os aspectos termodinâmicos quanto os cinéticos.

A única temperatura na qual coexistem as fases sólido/líquido em equilíbrio, segundo leis da termodinâmica, é a temperatura de fusão (T_f), conforme visualizado na Figura 2.9. Nessa temperatura, há igualdade da energia livre da fase líquida com a fase sólida, Equação 5, então a variação de energia livre total é zero ($\Delta G = 0$):

$$G_l = G_s \quad (5)$$

Entretanto, o processo de solidificação, por ser um processo termicamente ativado, não ocorre exatamente nessa temperatura, mas em uma próxima a esta (T_1 ou T_2). Sendo assim, no evento de solidificação é indispensável ocorrer um superresfriamento (ΔT), mostrado na Figura 2.9.

Quanto maior for o ΔT maior será o potencial termodinâmico, energia livre de volume (ΔG_v), para a transformação da fase líquida para a fase sólida. Isso significa que para um pequeno superresfriamento

(ΔT_1), a ΔG_v também será pequena (círculo tracejado, Fig. 2.9), conseqüentemente maior será a dificuldade do processo de nucleação ocorrer naturalmente (nucleação homogênea).

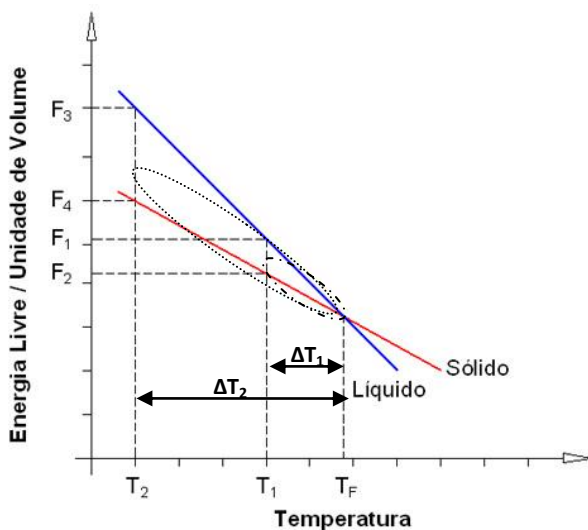


Figura 2.9: Variação da energia livre em função da temperatura.

(GARCIA, 2007)

Por outro lado, o sistema apresentará maiores créditos de energia (círculo pontilhado, Fig. 2.9), quanto maior for o superresfriamento (ΔT_2), favorecendo assim a sobrevivência de pequenos núcleos em meio à fase líquida.

2.3.1 Nucleação Homogênea

Na ausência de núcleos, os átomos necessitam agruparem entre si para formarem um núcleo sólido estável em meio à fase líquida. Dessa forma a nucleação homogênea se estabelece. A Equação 6 apresenta a Equação geral da energia livre, com os aspectos relacionados considerando a pressão constante.

$$\Delta G = \Delta H - T_f \Delta S \quad (6)$$

Nessa Equação fica estabelecida a dependência da energia livre com as variáveis: (i) entalpia (ΔH) que governa termicamente as condições de um sistema, liberando ou absorvendo calor das reações químicas ou transformações físicas, ou seja, reflete uma medida da energia de ligação entre os átomos que pode ser denominada de calor latente de fusão (L_f); (ii) temperatura de fusão (T_f), e (iii) entropia (ΔS) que pode ser entendida como uma medida da desorganização interna da substância, isto é, uma medida de como os átomos se organizam.

Durante a nucleação, há duas energias livres distintas: uma negativa, pela formação do volume dos átomos agrupados durante a formação dos primeiros sólidos (Fig. 2.10, Equação 7) e outra positiva, pelo ganho de energia durante a criação da interface sólido/líquido (Equação 8) (PORTER e EASTERLING, 2004).

A somatória dessas duas energias livres é a energia livre total do sistema (ΔG^* , Fig. 2.10) observada na Equação 9, que corresponde à barreira energética que núcleo precisa vencer para sobreviver em meio ao líquido.

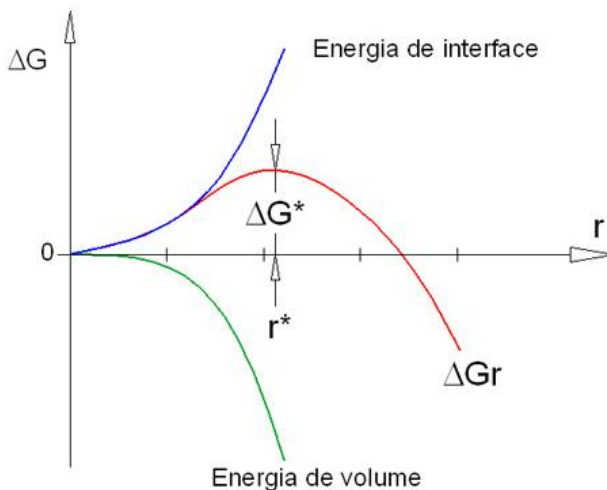


Figura 2.10: Variação da energia livre em função do raio do núcleo.

(PORTER e EASTERLING, 2004)

$$\Delta G_{VOL} = - 4/3 \pi \cdot r^3 (\Delta G_v) \quad (7)$$

$$\Delta G_{SUP} = + 4 \pi \cdot r^2 \sigma_{s/l} \quad (8)$$

$$\Delta G_{TOTAL} = \Delta G_{SUP} + \Delta G_{VOL} \quad (9)$$

Considerando esférico o núcleo, este deve apresentar certo valor de raio para que possa transpor a barreira energética, denominado de raio crítico (r^*). Sendo assim, este sólido continuará crescendo em meio ao líquido toda vez que atingir esse valor, conseqüentemente vencendo a energia de ativação (ΔG^*) gerando valores menores de energia livre, tornando-o estável.

Substituindo as variáveis das Equações 7 e 8 na 9, considerando r como raio crítico e a derivada da energia livre total pela derivada do raio ($d\Delta G^*/dr$) como zero, obtém-se (FRAS et al., 2003):

$$r^* = 2\sigma_{s/L} \cdot T_f / L_f \cdot \Delta T \quad (10)$$

A Figura 2.11 apresenta a dependência do raio crítico com o superresfriamento ($r^*=f(\Delta T)$).

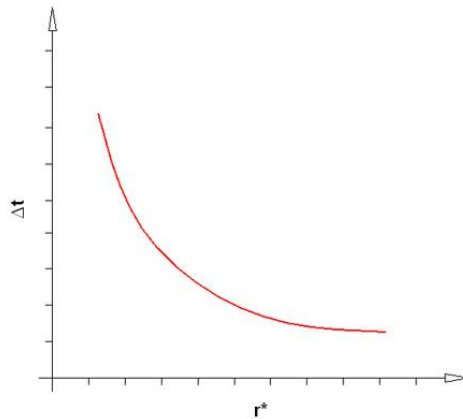


Figura 2.11: Dependência do raio crítico com o superresfriamento.

(GARCIA, 2007)

Entretanto, pode-se correlacionar não apenas energia de ativação em função do raio crítico ($\Delta G^*=f(r^*)$), mas também em função do tamanho do núcleo, ($\Delta G^*=f(N_c)$), denominado de núcleo crítico. Desta forma, não apenas a energia de interface é função do raio crítico ($\Delta G_{\text{sup}}=f(r)$), mas também função do núcleo crítico ($\Delta G_{\text{sup}}=f(N_c)$) e a energia de volume, do superresfriamento ($\Delta G_{\text{vol}}=f(\Delta T)$).

Sendo assim, menores energias de ativação são alcançadas quando (i) diminui-se a energia de interface (através do r^* ou N_c) ou (ii) de volume, aumentando a extração de calor (ΔT).

2.3.2 Nucleação Heterogênea

A nucleação heterogênea consiste na inserção de substratos que tem como principal função (i) promover o evento de solidificação em temperaturas maiores e (ii) diminuir a energia interfacial sólido/líquido. Desta forma há uma redução considerável do superresfriamento, uma vez que são adicionadas substratos com afinidades químicas e estruturais para a formação da fase sólida que se deseja nuclear (CAMPBELL, 2003).

Os substratos devem apresentar características importantes durante o processo de nucleação como: (i) temperatura de fusão maior que a do banho líquido; (ii) tamanho compatível ao método de adição e (iii) menor ângulo de contato possível com o metal sólido. Portanto, na nucleação heterogênea, há apenas a necessidade de formação de uma calota (Figura 2.12) sobre o substrato que necessita apenas de um equilíbrio entre as três superfícies relacionadas:

- energia superficial líquido/substrato ($\sigma_{L/S}$),
- energia superficial sólido/substrato ($\sigma_{S/S}$) e
- energia superficial sólido/líquido ($\sigma_{S/L}$).

Quando o ângulo θ é próximo de 180° (Figura 2.13), a energia necessária é equivalente à requerida para a nucleação homogênea, pois o líquido não molha o sólido e não se espalha sobre ele. Quanto menor for o ângulo entre o substrato e o núcleo, maior será a efetividade da nucleação heterogênea (GARCIA, 2007).

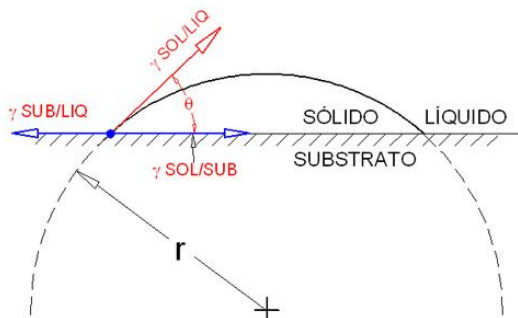


Figura 2.12: Formação da calota esférica na nucleação heterogênea.
(PORTER e EASTERLING, 2004)

Quando o ângulo é zero, o trabalho de adesão entre sólido e líquido é igual ao trabalho de coesão do líquido (FRAS et al., 2003; WANG e YANG, 2005). Desta forma, o líquido espalha indefinidamente sobre o substrato, pois energeticamente o sistema é indiferente ao fato do líquido estar em contato com si mesmo, ou com o sólido, favorecendo a nucleação heterogênea.

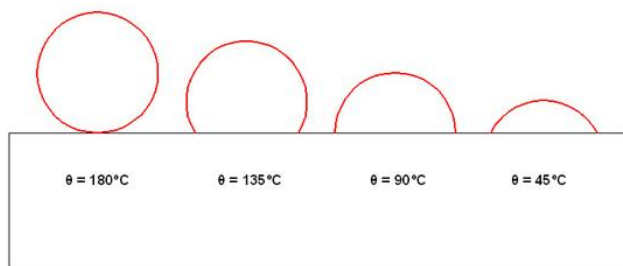


Figura 2.13: Representação esquemática demonstrando possíveis valores de ângulo θ .

(Adaptado de PORTER e EASTERLING, 2004)

O raio (r , demonstrado na Figura 2.12), será sempre o mesmo, independente se for formada apenas a calota ou todo o núcleo (região

tracejada, Fig. 2.12). Desta forma, o raio crítico independe do tipo de nucleação, homogênea ou heterogênea, demonstrado na Figura 2.14.

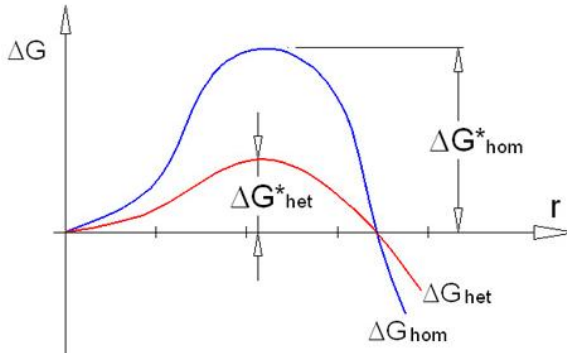


Figura 2.14: Variação de energia livre, para nucleação homogênea e heterogênea, dependente do raio.

(PORTER e EASTERLING, 2004)

Entretanto, a independência da energia de ativação não se aplica quando a variável for tamanho do núcleo (N_c), Figura 2.15.

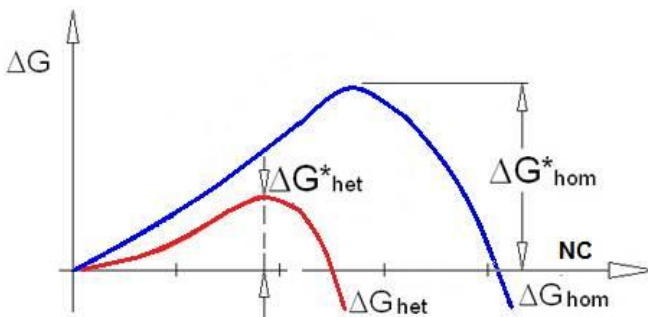


Figura 2.15: Variação de energia livre, para nucleação homogênea e heterogênea, dependente do tamanho do núcleo.

(Adaptado de PORTER e EASTERLING, 2004)

Portanto, o tamanho do núcleo, bem como suas características físico-químicas, são fatores determinantes para reduções significativas da energia de ativação, em função da redução da energia de interface. Desta forma, corrobora-se com as características necessárias para nucleação heterogênea (PORTER e EASTERLING, 2004).

Dentre as características do substrato, o formato físico, denominado de curvatura, influencia na redução do balanço energético. Curvaturas planas, convexas ou côncavas podem ser visualizadas na Figura 2.16.

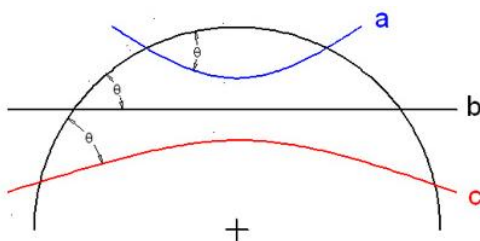


Figura 2.16: Curvaturas possíveis do substrato: (a) côncava, (b) plana e (c) convexa.

(GARCIA, 2007)

Superfície côncava é a que apresenta menor volume de átomos (evento estatístico) necessários para atingir o raio crítico, conseqüentemente menor superresfriamento gerando condições favoráveis a nucleação heterogênea.

Átomos sobre superfícies lisas ou facetadas requerem ganhos altos de energia livre, significando ir contra o balanço energético do sistema. Já quando dispostos em superfícies rugosas ou difusas, as leis termodinâmicas são favorecidas, pois a acomodação em regiões em que há presença dos átomos vizinhos favorece a diminuição da energia livre do sistema (Figura 2.17) (PORTER e EASTERLING, 2004).

Conforme demonstrado na Figura 2.12, o grau de molhabilidade interfere diretamente no tipo de nucleação. Entretanto, esse parâmetro é puramente físico, medindo a interação entre um líquido e um sólido. Quando se avalia a interação entre dois sólidos (substrato e núcleo

formado (calota)), é necessário analisar os efeitos de coerência cristalográfica, linear ou planar.

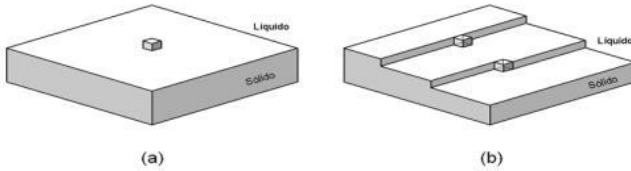


Figura 2.17: Tipos de interface sólido / líquido: (a) lisa ou facetada e (b) rugosa ou difusa.

(PORTER e EASTERLING, 2004)

O parâmetro epitaxial (e), Equação 11, quantifica a distorção cristalina existente entre ambos pela diferença entre os espaçamentos de rede entre os reticulados cristalinos das partes envolvidas (GARCIA, 2007).

$$e = \alpha_s - \alpha_n / \alpha_n \quad (11)$$

onde:

α_s é o espaçamento da rede cristalina do substrato, e
 α_n é o espaçamento da rede cristalina do núcleo.

Quando o índice de epitaxia for menor que 0,06 (6%), o substrato apresentará uma alta capacidade de nucleação, podendo ser interpretado como um indicador para o refino da microestrutura e/ou redução do superresfriamento. Valores compreendidos entre 0,06 e 0,12 (6 a 12%) são considerados moderadamente efetivos para nucleação e, acima deste valor, pouco efetivos (SERANTONI, 2009).

No entanto, esse índice é restrito apenas a coerência cristalina linear, atribuído ao parâmetro de rede das estruturas envolvidas. A coerência cristalográfica planar foi proposta por Bramfitt em 1970 e

calcula a efetividade da nucleação através do desajuste planar (δ), demonstrado na Equação 12 (SKALAND, 2005).

$$\delta(hkl)_{s/n} = \frac{\Sigma(1/3)((d_{[uvw]_s} \cos \theta) - d_{[uvw]_n})}{d_{[uvw]_s}} 100 \quad (12)$$

onde:

$(hkl)_s$ é um plano de baixo índice do substrato;
 $[uvw]_s$ é uma direção de baixo índice em $(hkl)_s$;
 $(hkl)_n$ é um plano de baixo índice do núcleo;
 $[uvw]_n$ é uma direção de baixo índice em $(hkl)_n$;
 $d_{[uvw]_n}$ é o espaçamento interatômico ao longo de $[uvw]_n$;
 $d_{[uvw]_s}$ é o espaçamento interatômico ao longo de $[uvw]_s$.

Esse parâmetro, muito mais completo, mensura que estruturas plenamente coerentes (substrato/núcleo), devem apresentar valores de desajustes planares extremamente pequenos. A coerência entre as estruturas cristalinas do substrato com o núcleo que se deseja formar, também denominado de grau de *mismatch*, é tanto maior quanto mais similares forem às estruturas, Figura 2.18.

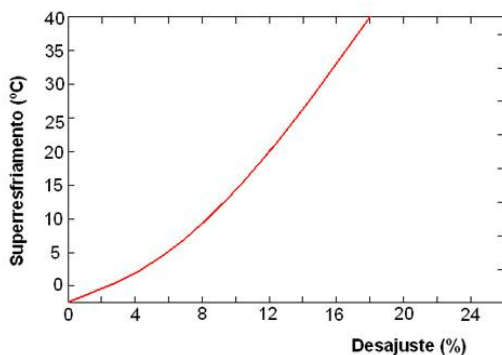


Figura 2.18: Superresfriamento em função do desajuste planar. (SKALAND, 2005)

Todos esses fatores citados têm como propósito a redução significativa da energia total do sistema (Figura 2.10), quando comparada com a energia necessária na ausência dessas partículas

nucleantes, caracterizando a nucleação homogênea (MAZIERO e MADEIRA, 2004).

2.4 INOCULAÇÃO

A inoculação consiste na adição de determinadas substâncias, ao metal líquido, a fim de provocar modificações físico-químicas, no intuito de reduzir o superresfriamento no evento de solidificação aumentando o número de células eutéticas e evitar a ocorrência do eutético metaestável (MANI e HAY, 1998; ONSOIEN et al., 2004).

Skaland discute em inúmeros trabalhos publicados (1996, 2001 e 2005) que os inoculantes com teores de silício, cálcio, alumínio, estrôncio, bário, terras raras entre outros (Tabela 2.2), necessitam dos elementos oxigênio e enxofre para formação de óxidos, sulfetos e silicatos. Os compostos não se formam necessariamente nessa ordem, depende do modelo abordado para formação de substratos para nucleação da grafita. Também é mostrado que apenas os óxidos, sulfetos e silicatos oriundos da etapa de reação com o magnésio não são suficientes para nucleação da grafita nodular. (ELKEM TI 12, 15, 16 e 18, 1997; BASAJ, 1998).

Nesse sentido, muitos pesquisadores desenvolveram teorias no intuito de compreender o comportamento do inoculante durante o processo de nucleação nos ferros fundidos grafíticos. Todas concordam que o processo de nucleação é heterogêneo onde há envolvimento de substâncias não-metálicas, mas discordam da natureza do substrato. As teorias propostas são: grafita; áreas ricas em silício; silicatos; óxido, sulfetos; oxi-sulfetos; carbetos iônicos; nitretos e bolhas de gases (WANG e FREDERIKSSON, 1981; ISERM et al., 2000; RIPOSAN et al., 2001 e 2005).

Nos últimos anos, com a tecnologia desenvolvida na área de microscopia, surgiu a possibilidade de poder observar cada vez mais partículas menores e determinar qualitativamente e quantitativamente o que realmente possa ter no interior das primeiras fases nucleadas (BATES e GRIFFIN, 1998). Então, muitas teorias envolvendo partículas micrométricas ou nanométricas puderam ser validadas diante da precisão das observações.

Tabela 2.2: Composição química de alguns inoculante para ferros fundidos. (ELKEM TI 6, 15 e 16, 1997)

Grupos	Inoculantes	Composições Químicas (%)			Outros Elementos (%)
		Si	Ca	Al	
Inoculantes Grafitizantes Comuns	Grafita	-	-	-	-
	Silício Metálico	98,5	0,04 Máx	-	-
	Ferro-Silício 50%	47,5	0,2	1,3	-
	Ferro-Silício 75%	-	-	-	-
	Tipo A	76,5	-	0,5 Máx	-
	Tipo B	76,5	0,5 Máx	1,3	-
	Ferro-Silício 85%	86,0	0,5 Mín	1,3	-
Inoculantes Grafitizantes Especiais	Siliceto de Cálcio	62,5	32,0	1,1	-
	Cálcio-Silício	57,5	14,0	1,0	-
	Ca-Si-Ti	52,5	6,0	1,0	Ti=10
	Ca-Si-Mn	55,0	11,0	1,0	Mn=18
	Ca-Si-Mn-C	52,5	9,0	-	Mn=7,5; C=3,5
	Si-Zr	50,0	-	2,0	Zr=40
	Si-Zr-Ca	80,0	2,5	1,5	Zr=1,5
	Si-Mn-Zr	62,5	3,5	1,0	Mn=6; Zr=6
	Si-Ba	50,0	1,0	1,0	Ba=10
	Si-Mn-Zr-Ba	62,5	2,1	1,0	Mn=6; Zr=6; Ba=2,50
	Si-Mn-Ca-Ba	62,5	2,5	1,25	Mn=10; Ba=5
	Si-Mn-Zr-Ca-Ba-C	47,5	5,0	0,75	Ba=4; Zr=7; Mn=7; C=18
	Si/Terras-Raras	50,0	2,5	4,25	T.R.=31,5
	Si-Ca	30,0	0,5	0,5	Ca=10; Outras T.R.=3,0
	Si-Sr	77,5	-	0,5	Sr=1
	Silício Exotérmico	61,0	0,5	1,1	NaNO ₃ =10; Mg=2,5
	SiC	63	-	-	C=28
Inoculantes Estabilizadores (Perlitizantes)	Cr-Si	15	-	-	Cr=60; C=5
	Siliceto de Cromo	40	-	0,1	Cr=43; C=0,5
	Cr-Si-Mn	18	0,8	0,2	Cr=40; Mn=6,5; C=5,5
	Cr-Si-Mn-C	10	-	-	Cr=54; Mn=6,5; C=5,5
	Cr-Si-Mn-Zr	22,5	2,5	-	Cr=27,5; Zr=5,5 Ba=2,5; Mn=10

Entretanto, independente da natureza do substrato, este necessita de algumas características para apresentar uma boa atuação na formação da grafita. Estabilidade termodinâmica na temperatura do líquido, estrutura cristalina do composto similar com a grafita (hexagonal) para obter coerência entre os parâmetros de rede do reticulado cristalino e compatibilidade entre as estruturas eletrônicas são condições primordiais para a efetividade do substrato (HARDING et al., 1998; LOPER e GUNDLACH, 1998; LOPER, 1999).

Termodinamicamente, pela energia livre do composto formado na temperatura de 1450°C, haverá sempre a formação primeiramente de óxidos seguidos de sulfetos, nitretos e por fim, carbetos (Figura 2.19).

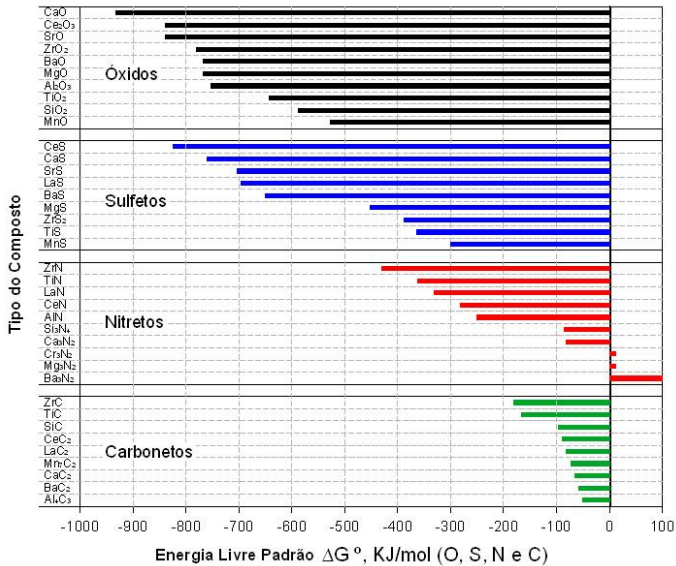


Figura 2.19: Energia livre de alguns óxidos, sulfetos, nitretos e carbetos na T=1450°C.

(RIPOSAN et al., 2005)

Mesmo assim, segundo Onsoien e Skaland (2001) e Edalati et al. (2004), o carbeto de silício (SiC) pode ser adicionado na composição da carga metálica no intuito de elevar o grau de nucleação do metal (teoria dos carbetos iônicos).

Todavia, como nos ferros fundidos cinzentos não há o processo de nodularização, fica para a etapa da inoculação a responsabilidade de gerar os substratos efetivos (SKALAND, 2001).

A Figura 2.20 apresenta a grafita lamelar submetida a um mapeamento de raios-X para avaliar a composição química das micro-inclusões do núcleo central, bem como a “casca” externa sobre o núcleo, durante o processo de nucleação (ELKEM TI 15, 1997).

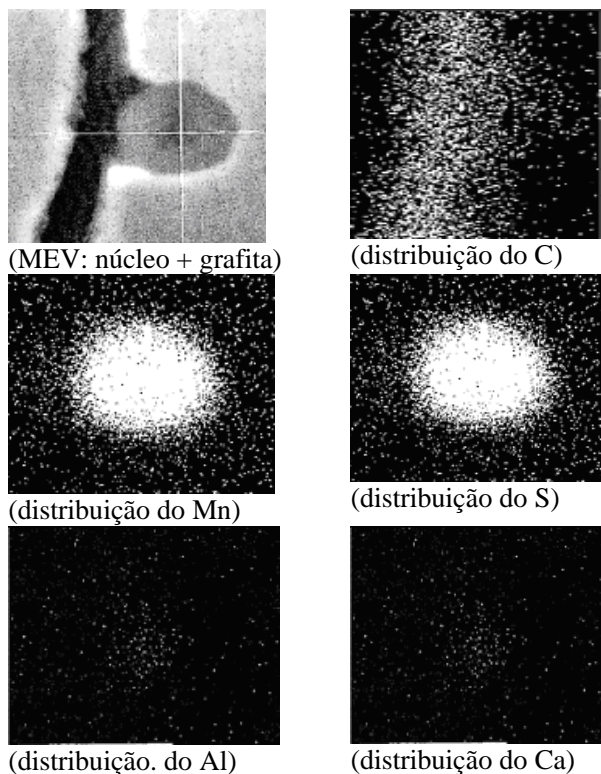


Figura 2.20: Mapeamento de raios-X demonstrando a seqüência de formação de núcleos para formação da grafita lamelar.

(RIPOSAN et al., 2001)

Fica evidenciada a presença do óxido (alumínio e/ou cálcio) no interior da grafita lamelar (podendo ser também de silício, titânio ou zircônio), bem como sulfetos de manganês (com possibilidades de $Mn(X)S$ onde X =cério, cálcio, bário, zircônio ou estrôncio) na “casca” externa (RIPOSAN et al., 2001 e 2005; OLSEN et al., 2004).

Elementos como zircônio e bário aumentam a densidade de óxidos presentes, gerando mais sítios para precipitação dos sulfetos (SKJEGSTAD e SKALAND, 1996).

Sulfetos (teoria dos sulfetos) têm sido propostos por muitos autores, como sendo os primeiros núcleos que se formam durante a

nucleação da grafita lamelar. Os sulfetos apresentam parâmetros cristalinos similares ao da grafita (baixo desajuste planar), divergindo no tipo de estrutura cristalina, pois não são hexagonais e sim cúbicos (a grande maioria) (RONG e XIANG, 1991; FRAS, 2003).

O sulfeto de manganês apresenta uma estrutura cúbica e o óxido de alumínio hexagonal. Rong e Xiang, (1991) determinaram em 12,1% o desajuste estrutural no plano (110) para MnS. Embora esse valor esteja no limite do desajuste aceitável, estudos comprovam que esse sulfeto combinado com outro óxido pode atuar com substratos potenciais (teoria dos oxi-sulfetos).

Entretanto, os óxidos (teoria dos óxidos) e os silicatos (teoria dos silicatos) são os que apresentam melhores afinidades, termodinâmicas e estruturais, com a grafita, principalmente os silicatos, Figura 2.21.

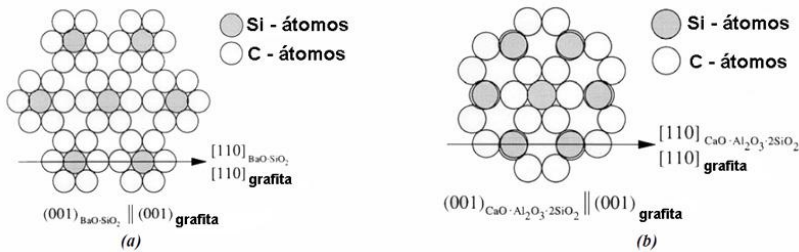


Figura 2.21: Disposição atômica dos silicatos (a) $(001)\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2 // (001)$ grafita e (b) $(001)\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 // (001)$ grafita (SKALAND, 2005)

Como quase todos os inoculantes contêm altos teores de silício, há possibilidade de formação de regiões ricas em silício (teoria das áreas ricas em silício) o que leva a composição química do líquido ao campo hipereutético, facilitando a precipitação da grafita. Entretanto, a homogeneização do metal desfaz essas regiões, comprometendo o evento de nucleação (EDALATI et al., 2004).

Da mesma forma, a presença da grafita, oriunda da composição da carga metálica, pode resultar num metal previamente nucleado (teoria

da grafita). Contudo, grafitas devem dissolver em temperaturas acima do eutético (CHAVES FILHO et al., 1975).

A nucleação da grafita também pode ser favorecida com teores de nitrogênio presentes no metal líquido (oriundo da elevada quantidade de sucata de aço na composição da carga) combinado com elementos fortemente formadores de nitretos (teoria dos nitretos), por exemplo, zircônio, titânio e terras raras (CASTELO BRANCO e SOUZA SANTOS, 1989).

Outro fato que pode contribuir na nucleação, nesse caso mais evidente em grafitas nodulares, é a formação de vapor, decorrente da adição de elementos de liga como magnésio. Na evolução desse gás, criam-se pequenas bolhas que podem conduzir ao crescimento (radial) da grafita da parte externa para a interna (teoria das bolhas de gases) (POPOVSKI et al., 2005; SKALAND, 2005).

Enfim, segundo Mizoguchi et al., (1997), todas as teorias desenvolvidas para explicar a nucleação da grafita se fez justamento pelo fato da austenita (fase não facetada) não ser um bom substrato para nuclear a grafita (fase facetada) mesmo que o grau de *mismatch* seja 4,55% entre os planos 0001_{GR}//111_Y, considerado como efetivo.

2.4.1 Variáveis que Afetam a Inoculação

Adições de inoculantes nos ferros fundidos apresentam como premissa a modificação da seqüência de solidificação. Então, a escolha do tipo de inoculante é fator decisivo, porém não o único, para garantir os efeitos desejados (SOUZA SANTOS, 2005).

Algumas propriedades físicas se repetem na grande maioria dos inoculantes produzidos, como por exemplo, densidade aparente de 3,1 g/cm³, densidade de carga 1,75 g/cm³, faixa de temperatura 1325°C (líquida) e 1208°C (sólido) (ELKEM TI 4, 1997).

Por outro lado, uma série de variáveis interfere na sua atuação como: (i) histórico do banho; (ii) superaquecimento (iii) temperatura de vazamento e tempo transcorrido entre adição do inoculante e vazamento; (iv) velocidade de resfriamento e seção da peça e (v) composição química, quantidade e granulometria do inoculante. Pode-se selecionar o melhor tipo de inoculante para cada condição requisitada do

ferro fundido a fim de obter um maior aproveitamento (SOUZA SANTOS, 1998 e 2005).

2.4.1.1 Histórico do banho

O histórico do banho é uma das mais importantes informações necessárias antes da inoculação. O controle da preparação da carga do forno determinará o estado de nucleação do banho e esses dados servirão para quantificar e qualificar a etapa de inoculação. A presença de gusa e/ou retorno, aumenta sensivelmente o número de núcleo substratos presente no banho (visível no teste de cunha pela redução da área branca) decorrente da teoria que grafita atua como substrato efetivo para nucleação (MURATORE, 1998; THOMAS, 1998).

Na prática de fundição é comum fixar a composição química, temperatura de vazamento e porcentagem de inoculação. Entretanto por muitas vezes, a microestrutura e conseqüentemente as propriedades, não são alcançadas. Isso porque, dependendo do estado inicial do banho fundido, o comportamento durante a solidificação será diferente, podendo assumir comportamento de banho mal inoculado ou superinoculado (ELKEM TI 15, 1997).

2.4.1.2 Superaquecimento

O superaquecimento do metal líquido é uma das formas de controlar o potencial de nucleação. Quanto maior a temperatura de superaquecimento, menor a quantidade substratos dissolvidos no banho, resultando em banho mais homogêneo com menos flutuações decorrente do histórico do banho. Da mesma forma o tempo, quanto maior, menor a quantidade de substratos, resultando num banho mais desnucleado (SY, 1967).

A principal reação de decomposição ou formação que ocorre nessa etapa esta descrita na Equação 13.



A reação é favorecida para esquerda em menores temperaturas (abaixo da temperatura de equilíbrio), favorecendo a nucleação pela formação da sílica, segundo Neumann (1996). Em temperaturas maiores

(acima da temperatura de equilíbrio) a decomposição da sílica para formação do monóxido de carbono é preferencial, diminuindo o potencial de nucleação. Entretanto, o monóxido de carbono apresenta dificuldades cinéticas em se formar no ferro fundido o que possibilita a presença de oxigênio no metal em equilíbrio com o silício.

A Figura 2.22 mostra o comportamento do silício e do carbono em função do teor de oxigênio presente no ferro fundido e temperatura de superaquecimento.

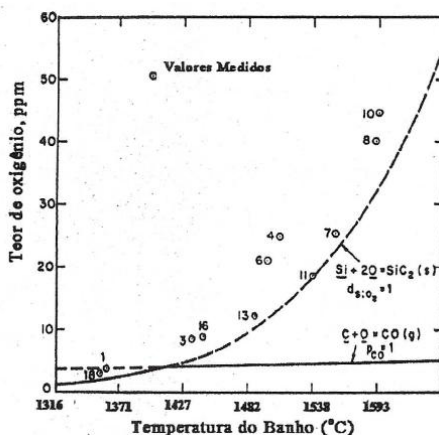


Figura 2.22: Evolução do teor de oxigênio em função da temperatura do banho.

(GHORPADE et al., 1975).

Um banho metálico poderá apresentar teores mais elevados de oxigênio (40 ppm) e mesmo assim apresentar potencial de nucleação baixo. Isso ocorre em função de reações indesejáveis com o ferro em temperaturas excessivas formando a faialita ($2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$) a qual mesmo sendo um óxido, não será um núcleo efetivo na formação da grafita (CABEZAS, 2005).

2.4.1.3 Temperatura de vazamento e tempo transcorrido entre adição do inoculante e vazamento

Temperatura de vazamento é outra variável que merece destaque nos ferros fundidos. No intuito de impedir a reação metaestável, é recomendado vazamento em temperaturas mais altas, a fim de diminuir a velocidade de resfriamento, desde que esta não seja excessiva para não originar outros problemas, por exemplo, a reação metal/molde e perda da eficiência do inoculante, denominado de *fading* (ELKEM TI 6, 1997).

Chaves Filho, Piske e Castro (1975) já apresentavam e discutiam o *fading* comparando-o com uma solução coloidal. Os substratos, introduzidos pelo inoculante ou formados in situ através de reações químicas com elementos presentes no metal, devem permanecer homogeneamente dispersos com tamanho médio de 0,5 a 1 μm . O aumento do tempo de vazamento confere um coalescimento destes substratos, favorecendo a flotação e consequentemente a perda da eficiência do tratamento de inoculação.

A Figura 2.23 apresenta a influência da composição química de alguns inoculantes no tempo de *fading*.

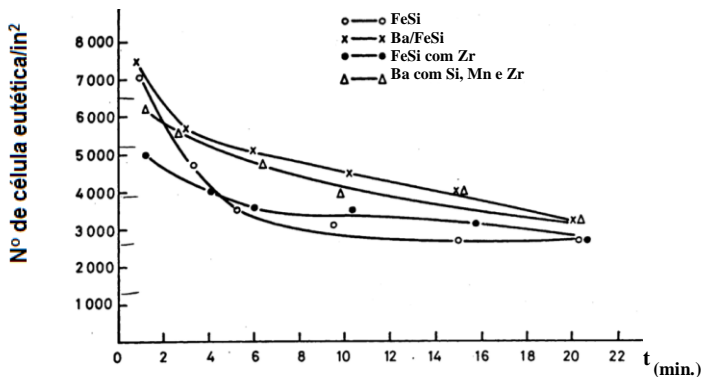


Figura 2.23: *Fading* em diversas composições de inoculantes.

(ELKEM TI 6, 1997)

Todos os inoculantes apresentam deterioração logo após o contato com o metal líquido, entretanto o *fading* é tanto maior quanto maior o tempo de vazamento (SOUZA SANTOS, 2005).

2.4.1.4 Velocidade de resfriamento e seção da peça

Seções muito finas ou velocidades de resfriamento muito alto requerem temperaturas de vazamentos maiores. É justamente nessa condição que a inoculação deve desempenhar seu papel importante, contribuir para um número considerável de substratos efetivos, permitindo que sejam alcançadas microestruturas isentas de carbeto em seções menores (POWELL e SHERWOOD, 1998; FUOCO et al., 2003).

2.4.1.5 Composição química, quantidade e granulometria do inoculante

A composição química do inoculante (apresentada e discutida no item 2.4) é a variável primordial que se estabelece em razão de todos os controles preliminares (HOYLE e CSONKA, 1998).

A Figura 2.24 apresenta o efeito da adição de três tipos de inoculação sobre o número na altura de coquilhamento (teste de cunha).

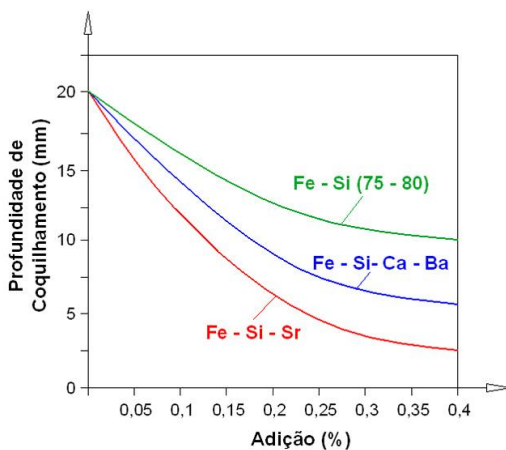


Figura 2.24: Altura de coquilhamento em função da porcentagem de adição dos inoculantes.

(ELKEM TI 16, 1997)

Nota-se que inoculantes constituídos de Fe-Si não são efetivos na redução da altura de coquilhamento. Já os inoculantes que apresentam na sua constituição elementos como estrôncio, cálcio e bário, por exemplo, são mais efetivos justamente pela formação de óxidos e/ou sulfetos e/ou silicatos (SOUZA SANTOS, 1998).

O método de adição do inoculante depende do momento em que se deseja efetuar esse tratamento e desta escolha depende a granulometria do inoculante. Os métodos mais usuais são:

(i) inoculação no forno de espera, denominado pré-inoculação, que favorece a não desnucleação do metal (pelo longo tempo de vazamento), mas é uma prática muito sensível ao *fading* do inoculante;

(ii) inoculação na panela de transferência/vazamento que introduz substratos de forma mais homogênea, desde que as adições sejam feitas diretamente no fluxo de metal, seguido do vazamento;

(iii) a inoculação durante o vazamento do metal é a mais recomendada, pois permite que os substratos sejam adicionados ao longo de todo o fluxo de metal necessário para o preenchimento do molde, sem que haja *fading*;

(iv) os inoculantes adicionados dentro do molde nem sempre são totalmente dissolvidos, gerando defeitos de inclusões ou má distribuição dos substratos (ELKEM TI 4, 1997).

Conforme já mencionado, a quantidade adicionada de inoculante depende do método de adição. Isso acarretará em levar mais ou menores teores dos elementos para o seio do metal base. Para formação de grafitas lamelares recomenda-se 0,3% de inoculantes, sobre o peso do metal, e para grafitas esferoidais, 0,6%. Isso porque a temperatura de vazamento do ferro fundido nodular é em torno de 1520°C, enquanto que no ferro fundido cinzento é 1450°C (CHAVES FILHO et al., 1975; HUMER, 1975; HAQUE e YOUNG, 1995).

Para cada método de adição é estabelecido uma faixa de tamanho do inoculante, no intuito de garantir uma boa homogeneização dos substratos adicionados. Desta forma, recomenda-se:

(i) 0,5-3 mm para painéis com capacidade até 300 kg de metal fundido e 1-6 mm para valores acima deste, quando os inoculantes forem adicionados na panela de vazamento;

(ii) 0,05 à 0,7 mm para inoculação no fluxo de metal para o molde;

(iii) 0,2 à 0,4 mm para inoculação no molde (CHAVES FILHO et al., 1975).

Portanto, o tamanho dos inoculantes adicionados não deve ser pequeno ao ponto de dissolverem totalmente, nem tão grandes para prejudicar a dissolução, gerando inclusões indesejáveis no metal.

2.5 TECNOLOGIA DO FERRO FUNDIDO CINZENTO

Ferros fundidos cinzentos vêm sendo investigado em razão do conjunto de propriedades que oferece tanto mecânicas quanto físicas. Esse material apresenta uma excelente fundibilidade, quando comparada aos demais ferros fundidos grafiticos (GUESSER e GUEDES, 1997; GUESSER et al., 2003; CAMPOS et al., 2005; HOLMGREN et al., 2008).

Durante a solidificação do ferro fundido cinzento, a alteração da energia de ativação se deve decorrente a redução da energia de interface, por meio de adições de substratos compatíveis a grafita, uma vez que alterações na energia de volume podem levar a formações do eutético metaestável (WANG e FREDERIKSSON, 1981).

Adições de substratos compatíveis a grafita, por sua vez, atuam diretamente no ΔT . Quanto menor ΔT , menor deverá ser o desajuste planar em função do baixo potencial termodinâmico (Figura 2.9), já que não é recomendado realizar o evento de solidificação em grandes ΔT , mesmo que desta forma tem-se um desvio aceitável maior do desajuste planar (Figura 2.18), decorrente da alta energia livre que se tem para gastar, para formação da interface sólido/líquido (THOMAS, 1998).

Em toda produção de ferro fundido cinzento, é necessária a presença de oxigênio (~25 ppm) e enxofre (0,05 a 0,15%) para promover a formação da grafita lamelar em razão do ancoramento nos planos prismáticos. O enxofre apresenta um comportamento dual: (i) diminui o superresfriamento por favorece a nucleação e/ou (ii) aumenta o superresfriamento por dificultar a nucleação, decorrente do retardamento do crescimento do eutético austenita/grafita (principalmente da fase austenítica), no líquido residual. Reduz a tensão

superficial do líquido e a energia de interface entre o líquido e a grafita. Para ligas contendo apenas Fe-C-Si, a tensão superficial é 1500 dyn/cm e com 0,12% de enxofre o valor reduz para 914 dyn/cm. A atividade do carbono no líquido é aumentada com a presença do enxofre no líquido e a solubilidade do carbono diminuída favorecendo assim a precipitação (CHISAMERA e RIPOSAN, 1998; BAZDAR et al., 2009).

Entretanto, o enxofre precisa ser balanceado com manganês (adicionado de forma metálica ou silício manganês) e ainda ter-se um excesso (Equação 14) para garantir que não haja enxofre livre envenenando a frente de solidificação da autenita/grafita o que favoreceria a formação de carbetos no líquido residual (GOODRICH et al., 2003).

$$\%Mn = 1.7.\%S + 0.15 \text{ à } 0.3\% \quad (14)$$

Entende-se que a inoculação é a etapa que melhor desempenha a função de inserção dos maiores números de substratos, no ferro fundido cinzento, quando combinada a outras variáveis anteriormente citadas (item 2.4.1), já que esse material dispensa o tratamento de nodularização. Tais substratos visam atuar como catalisadores de formação da grafita, reduzindo a energia livre total do sistema (SKJEGSTAD e SKALAND, 1996; RUNDMAN, 1998).

A combinação da eficiência do processo de inoculação com a composição química e velocidade de resfriamento do ferro fundido cinzento, irão determinar o tipo de grafita A, B, C, D ou E (CASTELO BRANCO E SOUZA SANTOS, 1989; SOUZA SANTOS, 2001).

Grafitas do tipo A geram matrizes perlíticas, visualizadas na Figura 2.25 (a)

Esse tipo de grafita, proveniente de metal bem nucleado, apresenta exposição apenas das arestas do plano basal (e não dos vértices), o que acaba dificultando o ancoramento do carbono durante o processo de difusão na reação eutetóide. Combina boas propriedades mecânicas com usinabilidade (CABEZAS et al., 2001).

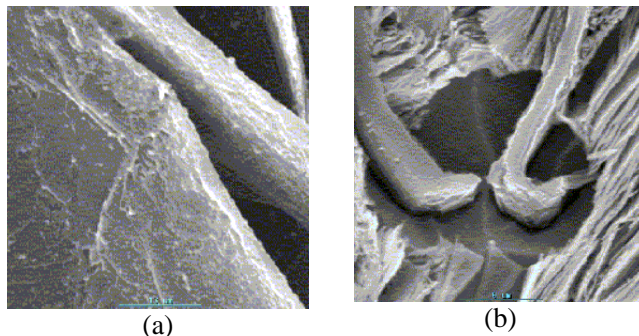


Figura 2.25: Aspecto da grafita (a) liso propiciando matriz perlítica e (b) ponta rugosa propiciando ilhas de ferrita.

(FUOCO e CABEZAS, 2004)

Grafitas do tipo C podem gerar ilhas de ferrita, por apresentar regiões rugosas (Figura 2.25 (b)), permitindo o ancoramento do carbono. Portanto, as propriedades mecânicas são prejudicadas, não somente pela matriz, mas pelo formato (grosseiro) da grafita. Por outro lado, tem-se um aumento nas propriedades físicas como troca térmica e amortecimento de vibrações (FUOCO e CABEZAS, 2004; HOLMGREN et al., 2008).

Grafitas do tipo D e E, por crescerem nos contornos dos braços das dendritas, apresentam-se muito finas e ramificadas (grandes ΔT). A presença da fase ferrítica também é visível, principalmente no tipo E, pois o vértice do plano basal fica exposto em muitos locais, favorecendo a deposição do carbono da austenita, Figura 2.26. Esses tipos de grafita propiciam um melhor acabamento superficial após o processo de usinagem, decorrente da baixa rugosidade (FUOCO e CABEZAS, 2004; LACAZE, 1999; PISKE et al., 1975 e 1985).

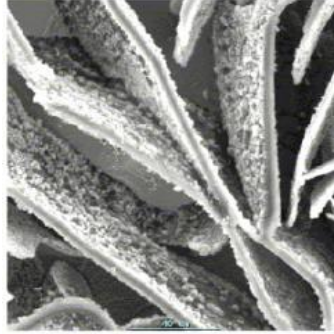


Figura 2.26: Esquema ilustrativo dos pontos de deposição do carbono sobre a lamela de grafita durante reação eutetóide.

(FUOCO e CABEZAS, 2004)

Portanto, o tipo de inoculante interfere não apenas na promoção dos tipos de grafita, mas também no aumento do número de células eutéticas, além de reduzir o tamanho das dentritas de austenita. Esse fato é tanto maior, quanto maior a estabilidade dos substratos formados (ELKEM, 2004; SKALAND et al., 2001).

Por isso é perceptível nos vários tipos de inoculantes comerciais (Tabela 2.2) que apenas Fe-Si não são bons inoculantes. Há necessidade da presença, mesmo que pequenas quantidades, de elementos como cálcio, alumínio, bismuto, zircônio, bário e terras raras (cério e/ou lantânio) para a formação de óxidos, sulfeto e silicatos. Na temperatura de fusão, usualmente empregada nos ferros fundidos cinzentos (1450°C), não há decomposição dos óxidos nos seus produtos metálicos, o que vem a auxiliar a nucleação da grafita (DAWSON, 1998; EDALATI et al., 2004; ONSOEN et al., 1999).

Desta forma, a escolha do tipo de inoculante deve ser a que mais se adequa ao processo de fabricação de determinados tipos de peças. Geometria, propriedades mecânicas desejadas, variáveis de fusão, e o tratamento pós fusão, são as variáveis que irão delinear a melhor composição química do inoculante, garantindo a produção de ferros fundidos cinzentos de alta qualidade (CASTELO BRANCO e SOUZA SANTOS, 1989; RIPOSAN et al., 2005).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir serão apresentados os materiais, equipamentos e metodologia para a realização deste trabalho, dividida em duas partes. A primeira refere-se à fabricação dos portadores de ferro com as nanopartículas cerâmicas e à caracterização desses constituintes, Essa etapa foi desenvolvida no Instituto de Cerâmica y Vidrio, na Universidade Autónoma de Madri, Espanha, sob orientação do Dr. Rodrigo Moreno e sua equipe.

A segunda descreve os experimentos de fusão, curvas de solidificação obtida por análise térmica, composição química e caracterização do ferro fundido cinzento. A fundição foi realizada na Fundição Tupy, Joinville, SC, e a caracterização do ferro fundido cinzento no Laboratório de Materiais da Sociedade Educacional de Santa Catarina (Sociesc), Joinville, SC, e no Laboratório Central de Microscopia (LCME) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, SC.

3.1 PROCESSAMENTO DE PORTADORES DE FERRO COM NANOCERÂMICAS

3.1.1 Materiais

Para realização deste trabalho foi utilizado o pó de ferro (Diafe 2000, Alemanha), com tamanho médio de partícula de 1.63 μm . O ferro micrométrico foi empregado na obtenção da suspensão aquosa, com uso de água deionizada, por ser um dos principais constituintes dos inoculantes comerciais atuais. Sua função é basicamente atuar como veículo para inserção de outros elementos ou compostos químicos ao metal fundido.

As nanopartículas cerâmicas empregadas foram sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3), zircônia (ZrO_2) e titanato de bário (BaTiO_3), fornecidas como suspensões aquosas e/ou na forma sólida (pó).

A suspensão de sílica nanométrica utilizada foi Levasil (H.C. Starck, Alemanha), com área específica de 200 m^2/g , 40% em massa de SiO_2 e tamanho médio de partículas de 15 nm. Esse óxido foi escolhido

em razão do elemento silício ser um elemento grafitizante, que por sua vez o faz presente em quase todos os inoculantes empregados em fundições.

Alternativamente foi utilizado alumina em razão da maioria dos inoculantes apresentarem alumínio na composição química (Anexo XI), objetivando o aumento da efetividade do substrato. Foi usada uma suspensão de alumina (W 630X, Degussa-Evonik, Alemanha), com área específica de $100 \text{ m}^2/\text{g}$, 10% em volume de Al_2O_3 e tamanho médio de partículas de 10-15 nm.

A suspensão de zircônia utilizada (MELox Nanosize Undoped (Y_2O_3), Mel Chemicals, XX) foi com 5.5% volume ou 25% em massa, área específica de $85\text{-}95 \text{ m}^2/\text{g}$ e um tamanho médio de partícula de 50 nm, em função da boa estabilidade termodinâmica, segundo Skjeggstad e Skaland (1996), superiores a sílica e alumina.

Por fim, foi usado pó de titanato de bário (Nanoamor, calcinado a 350°C , Nanostructured & Amorphous Materials, Inc., EUA) com área específica de $31.2 \text{ m}^2/\text{g}$, densidade $4.3 \text{ g}/\text{cm}^3$, relação Ba/Ti de 0.995-1.010 e tamanho médio de partícula de 45 nm. A escolha desse composto se fez pela presença de bário em alguns inoculantes (Anexo XI).

Como dispersante utilizou-se poliacrilato de amônia (PAA, Duramax D3005, Rohm & Haas EUA), para promover a estabilização eletrostérica, auxiliando também na manutenção dos valores de pH da suspensão.

3.1.2 Métodos

3.1.2.1 Caracterização do pó de ferro

A superfície específica do pó foi medida (Monosorb (MS-13, Quantachrome, EUA), utilizando uma mistura de He- N_2 , em que a pressão relativa do N_2 (P/P_o) é 0.3, sendo P_o a pressão de saturação do N_2 a 77 K. O erro de determinação estimado é de 5%.

A densidade do pó foi determinada utilizando por picnometria de He (Monosorb Multipycnometer, Quantachrome, EUA). O erro estimado das medidas oscila entre 5 e 10%, dependendo do tipo de amostra utilizado e do método de trabalho.

A medição da distribuição do tamanho de partícula se realizou utilizando o princípio de difração a laser (Mastersizer, Malvern, Reino Unido). Para dispersar as amostras em água utilizou-se ultrassom para romper aglomerados e homogeneizar a mistura.

3.1.2.2 Comportamento do pó de ferro em água com variação pH

Misturas de pó de ferro (1% em massa) em água (1000 mL) foram preparadas e distribuídas em seis alíquotas menores (100 mL cada). Suspensões com valores de pH 2, 4, 6, 8, 10 e 12 foram obtidas mediante adições de KOH 10^{-3} M e HCl 10^{-3} M. Os valores de pH nas suspensões medidos durante 48 h, nos primeiros 15 min a cada 1 min.

3.1.2.3 Potencial zeta

A medição do potencial zeta (Micromeritics, EUA). foi feita em suspensão aquosa de pó de ferro (1% em massa) variando (a) valores de pH: 2, 4, 6, 8, 10 e 12 e (b) porcentagem, em volume, de dispersante (PAA): 0.2; 0.4; 0.6; 0.8 e 1.0% em pH natural da suspensão (6.5), bem como 8.0 e 10.

Inicialmente, preparou-se 1 L de suspensão aquosa de pó de ferro a uma concentração de 0.1% em massa de sólidos, da qual foram retiradas 6 alíquotas de 100 mL para o ajuste dos respectivos pH, com KOH e HCl, ambos nas concentrações de 0.1 e 1.0M. A seguir, preparou-se 1 L de suspensão aquosa de pó de ferro a uma concentração (em massa) de 0,1% de sólidos, da qual foram retiradas 6 alíquotas de 100 mL para as adições do dispersante. Medidas de pH e potencial zeta foram realizadas logo após sua preparação e após 24 h, a fim de avaliar o comportamento da suspensão com o tempo.

Durante o tempo de medição todas as alíquotas de suspensão foram mantidas em constante agitação para assegurar uma homogeneidade durante o tempo de ensaio. Foi calculada uma média do valor do potencial zeta a partir de no mínimo 10 medições com um desvio padrão permitido em até 5 unidades.

3.1.2.4 Estudo reológico das suspensões

Suspensões de partículas micrométricas de ferro com 40% em volume de sólidos em água deionizada foram elaboradas empregando 0.1; 0.5; 1.0; 1.5 e 2.0% em volume do dispersante PAA (com base nos sólidos). A preparação das suspensões seguiu a ordem: (a) água +

dispersante com agitação com agitador helicoidal; (b) adições lentas de pó de ferro (mantendo a agitação); (c) homogeneização em moinho de bolas de alumina (ocupando um volume de aproximadamente 30% da área do recipiente), por 1 h e (d) agitação ultrassônica (IKA U400S, Alemanha) por 1 min.

Medições de pH foram realizadas após cada adição de dispersante, a fim de avaliar seu efeito e necessidade de ajustar o pH para condição alcalina.

As suspensões foram caracterizadas a 25°C em um reômetro (RS50 Haake, Alemanha), em taxas de cisalhamento de zero até 1000 s⁻¹ em 3 min, com patamar de 1 min, sendo então desaceleradas na mesma taxa, ou seja, num tempo de 3 min para gerar as curvas de fluxo com controle de taxa.

Todas as adições cerâmicas foram feitas nas suspensões aquosas de ferro, previamente preparadas no moinho de bolas e a homogeneização das nanopartículas se fez mediante agitação mecânica, seguida da ultrassônica por 1 min. As misturas foram compostas de ferro com 1, 2.5 e 7.5% em volume de SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂ ou BaTiO₃.

Em todas as misturas, pH e tamanho de partícula foram medidos antes de as suspensões serem vertidas. Foram usados moldes de plástico sobre uma placa de gesso gerando corpos de prova cilíndricos, conforme esquema mostrado na Figura 3.1.

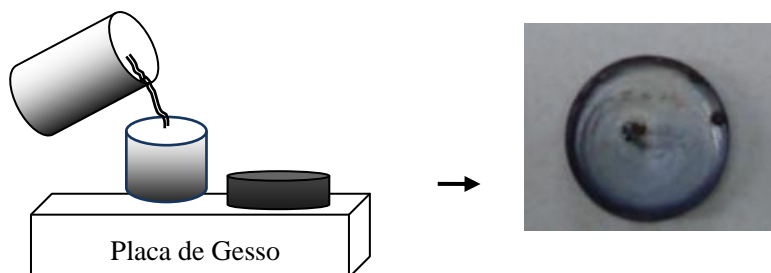


Figura 3.1: Obtenção das amostras colada de ferro com nanopartículas cerâmicas.

3.1.2.5 Moagem de alta energia dos portadores

Para testar o efeito das nanopartículas no ferro fundido cinzento, optou-se por duas técnicas distintas para geração dos portadores:

(a) moagem de alta energia (atritor, Netzsch) para inserir as nanopartículas na matriz de ferro, por deformação plástica, com os seguintes parâmetros: esferas de aço temperado, jarra de aço inox 304 (volume de 500 mL), velocidade de 305 rpm, 10:01 de BPR, atmosfera de ar ambiente, estearato de zinco (sólido) como lubrificante, refrigeração com fluxo de água e 12 h de tempo de moagem.

(b) colagem de corpos de prova, os quais foram destorroados em pequenos pedaços e comprimidos, gerando formatos padrões.

Em seguida, os corpos de prova foram compactados em cilindros a 350 MPa, conforme Figura 3.2. A massa de cada compactado foi de (1.00 ± 0.25) g.

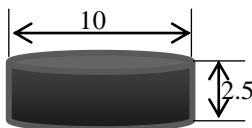


Figura 3.2: Modelo dos portadores testados no ferro fundido cinzento (dimensões em mm).

3.1.2.6 Caracterização da microestrutura dos portadores

Análises microscópicas, no microscópio eletrônico de varredura (MEV, Jeol, JSM 6390LV) foram realizadas nos portadores colados, visando avaliar a disposição das nanocerâmicas nas esferas de pó de ferro.

3.2 FUSÃO DO FERRO FUNDIDO CINZENTO E ADIÇÃO DOS PORTADORES DE INOCULANTES

3.2.1 Material

O ferro fundido grafitico utilizado foi o ferro fundido cinzento (FC). Esse material foi escolhido por necessitar somente do tratamento de inoculação para formação da grafita lamelar, dispensando a etapa de nodularização.

A carga metálica, para a fusão deste material foi constituída de 40% sucata de aço (diversificada), 60% retorno de ferro fundido e 12% de carvão mineral (coque). Composição típica de forno Cubilô. O forno fusor foi o forno cubilô GHW de capacidade 26 t/h. O metal ficou armazenado em forno Holding de capacidade 35 t a 1535 ± 15 °C por ~14 h antes de realizar os experimentos. A designação das amostras obtidas está apresentada na Tabela 3.1. Foi obtido também amostra sem inoculante (referência zero) e com inoculante convencional Ca-Bearing.

Tabela 3.1: Amostras de nanopartículas usadas como inoculantes.

Nanopartículas	%	Amostras coladas	Amostras moídas
sílica	1	S1C	S1M
sílica	2.5	S2C	S2M
sílica	7.5	S7C	S7M
alumina	1	A1C	A1M
alumina	2.5	A2C	A2M
alumina	7.5	A7C	A7M
zircônia	1	Z1C	Z1M
zircônia	2.5	Z2C	Z2M
zircônia	7.5	Z7C	Z7M
titanato bário	1	B1C	B1M
titanato bário	2.5	B2C	B2M
titanato bário	7.5	B7C	B7M

3.2.2 Métodos

3.2.2.1 Análise térmica

O molde utilizado foi confeccionado em areia Shell, modelo CarbonTip K/Kt MKV, no formato paralelepípedo, com um termopar colocado na horizontal do tipo K (cromel/alumel) atravessando as paredes laterais do molde, com revestimento de telúrio no fundo. O telúrio foi escolhido por não permitir a precipitação do carbono, dissolvido no metal, na forma de grafita, e sim cementita, favorecendo a solidificação segundo diagrama metaestável (SILLÉN, 1998). Desta forma, a análise da efetividade dos portadores com as nanopartículas cerâmicas na nucleação da grafita no ferro fundido cinzento seria mais evidente. Para tal constatação, a condição primordial de partida era um metal com forte tendência ao coquilhamento, ou seja, condições favoráveis para o carbono formar cementita (Fe_3C) e não grafita.

Os portadores foram dispostos no fundo do copo de análise térmica, visualizados na Figura 3.3.



Figura 3.3: Copos de análise térmica com as pastilhas posicionadas no fundo.

A quantidade de pastilhas foi padronizada em 1% em peso, em relação a massa total do ferro fundido no molde (3 g no total). As porcentagens volumétricas são 1, 2.5 e 7.5% de nanopartículas cerâmicas (por pastilhas) e não podem ser mensurada no total em função da não completa dissolução das mesmas no metal, decorrentes da flotação das mesmas. Na amostra com inoculante convencional (Ca-Bearing), adicionou-se 0.3% sobre o peso do metal da panela de

vazamento. A Tabela 3.2 apresenta a composição química e a granulometria desse inoculante.

Tabela 3.2: Composição química do inoculante Ca-Bearing.

Elementos	(%)	Granulometria (mm)
Si	70 mín.	0.2-0.7
Ca e Al	0.8 – 1.2	

Todos os moldes e pastilhas foram previamente aquecidos em estufa a temperatura de 100°C por 24 h, a fim de eliminar toda a umidade. A transferência do metal do forno Holding para o copo de análise térmica foi feita com canecas de aço revestida com areia refratária (zirconita), sendo lavadas com metal líquido por 3 vezes para promover o aquecimento das mesmas, Figura 3.4.



(a)



(b)

Figura 3.4: Análise térmica: (a) vazamento do metal no molde e (b) durante a análise (~3 min).

A base de colocação dos copos de análise térmica estava a 1 m de distância, evitando assim perdas de temperatura durante o vazamento. A velocidade de transferência do metal para o molde foi moderada e contínua, para evitar o borbulhamento do metal. Entretanto, foi visível a

efervescência das pastilhas em função da queima do dispersante PAA nas mesmas.

Para análise da composição química do metal foram retiradas amostras a cada hora e analisada via espectrometria de emissão ótica (ARL, Suíça). A temperatura do forno Holding foi monitorada a cada 30 min. utilizando um pirômetro de imersão.

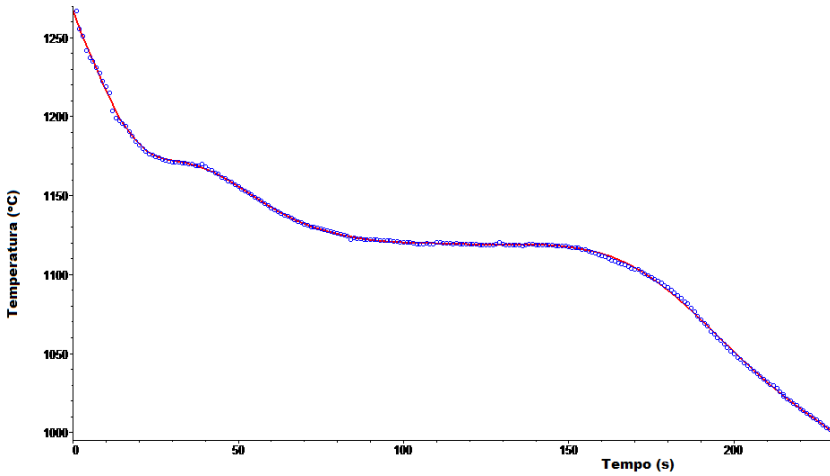
3.2.2.2 Tratamento das curvas de análise térmica

O registro das informações obtidas durante análise térmica se fez através da conexão da base de recebimento do copo amostrador a um equipamento que faz as leituras das temperaturas durante a evolução da solidificação a cada segundo. O programa utilizado na obtenção dos parâmetros das curvas de análise térmica foi Análise Térmica versão 4.4.

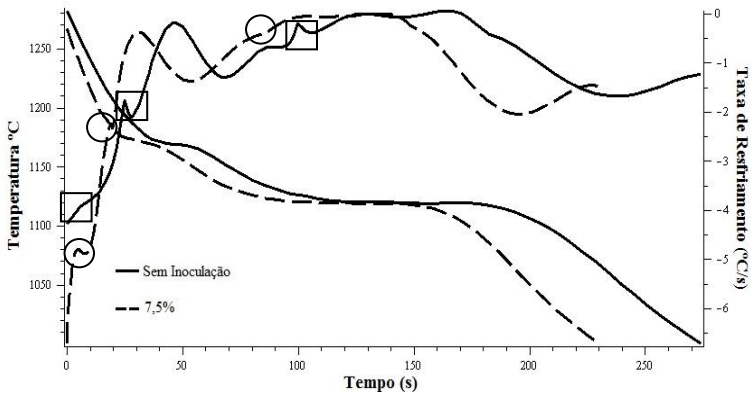
Com base nos dados armazenados, em blocos de notas ($T \times t$), foi gerada a curva de solidificação no programa Maple 13 (Figura 3.5, (a) curva de pontos). No entanto, se fez necessário o tratamento matemático nas curvas na busca de suavizar os parâmetros envolvidos, principalmente dT/dt , (Figura 3.5, (a) curva contínua) permitindo uma interpretação mais uniforme dos dados gerados (ARANGO, 2009).

Em razão das curvas apresentarem um nível de ruído de fundo muito baixo no presente trabalho, o tratamento na curva da primeira derivada se fez mediante uma regressão polinomial obtida pelo método dos mínimos quadrados. Nesse método foi feita a substituição dos dados originais por valores ajustados (Figura 3.5 (a)) aplicando polinômios de até sétima ordem.

No entanto, é perceptível as emendas na curva dT/dt dos polinômios aplicados, destacados em círculos na Figura 3.5 (b).



(a)



(b)

Figura 3.5: Curvas de solidificação: (a) ajustada mediante tratamento matemático (curva contínua) e valores medidos durante a análise térmica (curva de pontos); (b) curva da derivado (dT/dt) da temperatura em função do tempo nas amostras não inoculadas (linha contínua) e com $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ (7.5%) (linha tracejada)

A escolha dos intervalos em que a curva foi subdividida foi outro fator observado de maneira a não perder informações importantes. Quanto maior o tamanho da subdivisão, maior a probabilidade de perda.

Os parâmetros extraídos da curva de análise térmica foram:

- TL - Temperatura Liquidus;
- TSE - Temperatura de Superresfriamento do Eutético;
- TRE - Temperatura de Recalescência do Eutético;
- ΔT - Superresfriamento de Nucleação (TEE – TSE);
- SC - Superresfriamento de Crescimento (TEE – TRE);
- $dT/dt_{\text{máx.}}$ – velocidade máxima de recalescência.

3.2.2.3. Caracterização microestrutural

A caracterização microestrutural foi efetuada nas amostras obtidas dos copos de análise térmica. Durante o vazamento do metal, as pastilhas que estavam dispostas soltas no fundo do copo não dissolveram totalmente e flotaram. Assim sendo, a secção das amostras se fez de maneira que a caracterização fosse na região próxima à pastilha em direção à base do corpo de prova. A Figura 3.6 apresenta o corpo de prova com 7.5% de Fe-BaTiO₃, exemplificando.



Figura 3.6: Corpo de prova de FC com 7.5% de Fe-BaTiO₃, amostra moída.

A preparação das amostras, para o exame metalográfico consistiu no lixamento, com lixas de carbetto de silício de 80, 120, 320, 600 e 1000 mesh. O polimento foi com pasta de diamante de granulometria 1 e 3 μm , e como lubrificante foi utilizado álcool etílico absoluto. Para a revelação da microestrutura, empregou-se o reagente Nital na concentração de 3%.

A avaliação metalográfica foi realizada inicialmente analisando a ocorrência de grafitas em todos os corpos de prova.

Com base nessa verificação, foi feita a caracterização da forma da grafita e matriz resultante, nas seguintes amostras:

- amostras coladas: ZrO_2 (1 e 2.5%) e BaTiO_3 (2.5 e 7.5%);
- amostras moídas: ZrO_2 (2.5 e 7.5%) e BaTiO_3 (2.5 e 7.5%);
- amostra sem inoculação;
- amostra com inoculante Ca-Bearing.

Os microconstituintes das amostras foram analisados em dois tipos de microscopia:

- Microscopia ótica, utilizando um analisador de imagens acoplada a um microscópio óptico (Optiphot, Nikon, EUA) usando software Image-Pro Plus;
- Microscopia eletrônica de varredura, (MEV, Jeol, JSM 6390LV), além de microanálise realizada por meio de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) como técnica qualitativa.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos e as respectivas discussões, serão apresentados neste capítulo. Primeiramente, as condições necessárias para a estabilização da suspensão aquosa de pó de ferro serão discutidas, seguidas da análise das adições das nanopartículas. Os eventos gerados durante a fundição do ferro fundido e a interpretação das curvas de análise térmica serão mostrados juntamente com as análises micrográficas no intuito de comprovar a formação da grafita, a partir dos portadores desenvolvidos.

4.1 SUSPENSÃO AQUOSA DE FERRO

A dispersão de partículas sólidas em meio líquido é uma das etapas mais críticas do processo de colagem, já que a preparação de uma suspensão defloculada e estável conduzirá a um melhor grau de empacotamento das partículas durante a fase de conformação à verde. Sendo assim, algumas etapas são primordiais, nas quais a adição de diferentes componentes associados às suas quantidades apresentam um papel decisivo. Foram caracterizados os pós empregados e preparada uma suspensão de elevada estabilidade, constituída por uma mistura de pó metálico e/ou cerâmico com um meio dispersor auxiliado por um agente dispersante. Foi analisado o comportamento dessas suspensões em diferentes valores de pH (ácidos, básicos e neutros), incluindo seus aspectos reológicos, que definem o processamento coloidal.

As etapas estabelecidas por muitos autores, entre eles Dinger (2002 e 2005), Fengqiu et al., (2000), Hernández et al., (2005), Herencia-Sánchez et al., (2006), além de Moreno (2005) foram contempladas neste trabalho, iniciando pela caracterização do pó de ferro:

- Tamanho médio de partícula: 1.63 μm ;
- Área superficial: 1.0 m^2/g ;
- Densidade: 7.6 g/cm^3 .

4.1.1 Comportamento do Pó de Ferro em Água com Variações de pH

O comportamento do pó de ferro em água em diversos valores de pH é a condição de partida de análise dos requisitos necessários para preparação de uma suspensão coloidal e pode ser visualizado na Figura 4.1.

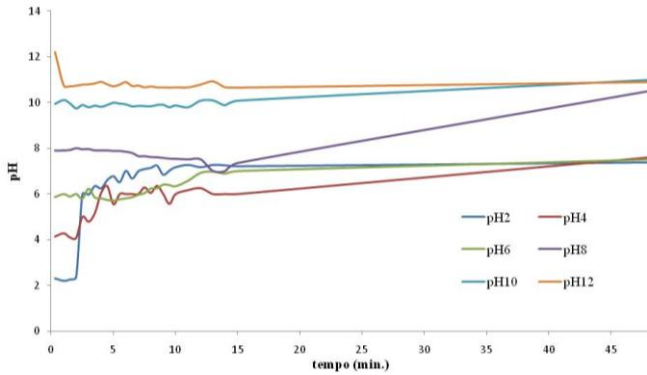
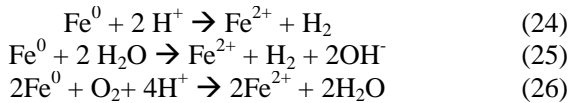


Figura 4.1: Comportamento da suspensão aquosa de ferro em pH 2, 4, 6, 8, 10 e 12 em até 48 h.

Nota-se a dificuldade de manter por mais de 5 min a suspensão em pH inferior ao pH natural da suspensão, 6,5. Esse fato é atribuído às reações que ocorrem no sistema Fe-H₂O, apresentadas nas Equações a seguir (SUN et al., 2006):



A reatividade do ferro está diretamente ligada à interface metal/meio em que se encontra, podendo ser em sistemas anaeróbicos (Equação 24 e 25) ou aeróbicos (Equação 26). Em se tratando de água e meio ácido, as equações 25 e 26 apresentam a formação de íons hidroxila, que juntamente com Fe²⁺ poderá formar hidróxido de ferroso (Fe(OH)₂). Esse precipitado alcalino pode assumir duas funções

importantes: (i) ser o agente responsável pelo aumento do pH, mais acentuado nos sistemas aeróbicos (4OH^-) e (ii) atuar como inibidor da reatividade na superfície do metal, principalmente quando a concentração das espécies presentes forem elevadas. Essa última função contribuirá no controle da alta reatividade do ferro, principalmente em concentrações elevadas (40% vol.).

As espécies do Fe que predominam superficialmente em solução aquosa alcalinas são FeOOH , segundo Sun et al., (2006 e 2007), visualizadas esquematicamente na Figura 4.2.

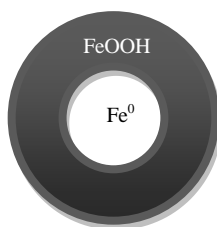


Figura 4.2: Representação esquemática da partícula de ferro em solução aquosa.

(Adaptado de SUN et al., 2006).

As maiores estabilidades de pH em função do tempo se apresentam preferencialmente no valor 8, nos primeiros 15 min., e em pH 10 e 11 (esse último oriundo do decréscimo do pH 12). Observa-se um comportamento linear ao longo de todo o tempo ensaiado, 48 h. Isso mostra que o pH deve ser mantido em valores alcalinos (8 à 11) durante a preparação da suspensão.

4.1.2 Potencial Zeta

O comportamento das cargas elétricas das partículas com seus respectivos aspectos superficiais foi avaliado mediante a curva apresentada do potencial zeta, no mesmo teor de sólidos, variando o pH, Figura 4.3.

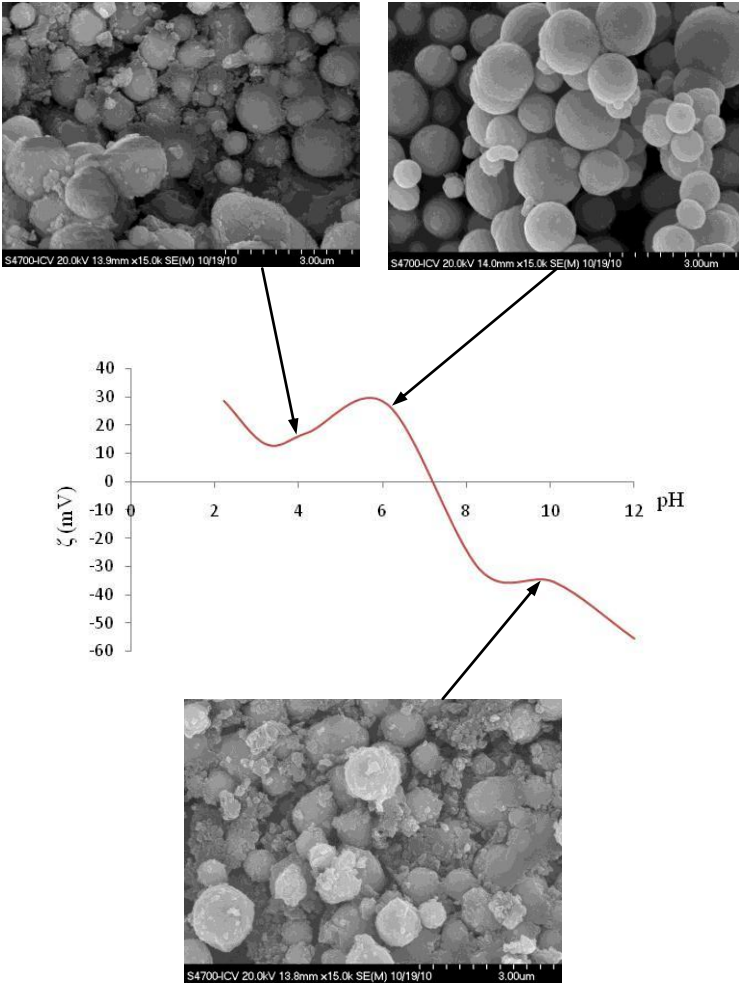


Figura 4.3: Potencial Zeta do pó de ferro em água e microestruturas em pH 4, 6 e 10.

As partículas de ferro apresentam uma dependência importante com o pH. No pH natural da suspensão não há oxidação na superfície do ferro em razão desse valor estar próximo ao valor do ponto zero de cargas elétricas presentes no meio. Isso compromete a completa dispersão das partículas pela ausência de cargas elétricas, conseqüentemente a floculação será favorecida.

Segundo Sun et al., (2006 e 2007), o nível de repulsão entre as partículas será tanto maior quanto maior for a magnitude da carga medida na superfície. A literatura sugere um valor de pelo menos ± 30 mV para uma boa estabilidade da suspensão. Em pH ácido, os maiores valores obtidos para a suspensão de Fe foram de +28,67 mV e +27,49 mV para pH 2 e 6, respectivamente. Entretanto, conforme discutido anteriormente, há grande dificuldade em manter o valor de pH 2 e uma visível oxidação, demonstrada na microestrutura da Figura 4.3, em decorrência dos produtos formados, Equação 24.

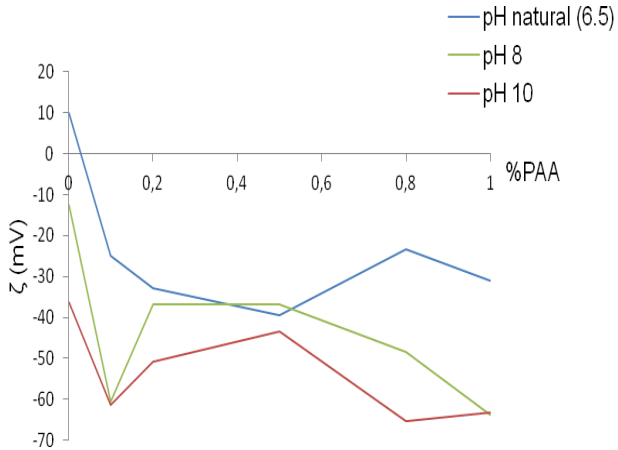
Os maiores valores encontrados do potencial zeta são para pHs alcalinos, gerando um patamar entre os 8 e 10 por volta dos -35 mV, chegando a -55 mV em pH 12. Nessa região encontram-se as melhores condições para a preparação da suspensão estável, pelo resultado da força de repulsão eletrostática criando um alto valor do potencial zeta negativo desenvolvido na interface partícula/solução. Já em pH mais elevado (pH > 10) as superfícies das esferas de Fe se apresentam degeneradas, Figura 4.3.

Para Sun et al., (2006 e 2007), o potencial zeta apresenta pouca variação independente do teor de Fe adicionado. Variações significativas são percebidas quando outros agentes são adicionados ao sistema, como, por exemplo, cloretos, fosfatos ou defloculantes.

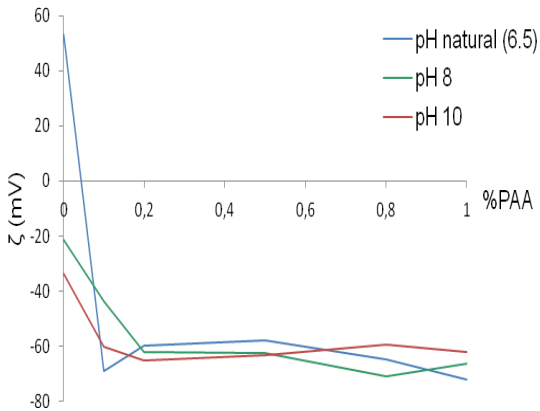
A Figura 4.4 apresenta o comportamento de potencial zeta em função das adições do dispersante PAA. As medidas foram feitas imediatamente após a preparação da suspensão e depois de 24 h (em agitação), respectivamente.

Em pequenas porcentagens de PAA (menos que 0,1% em volume) ocorreu uma redução significativa de +10 mV para -25 mV no pH natural e para -60 mV nos pHs 8 e 10. Em pH 10, o valor do potencial zeta (Figura 4.3) já apresentava um valor negativo representativo, sem o PAA, o qual se tornou ainda maior com pequenas adições desse dispersante.

Após 24 h, os valores se apresentaram de maneira mais homogênea e uniforme, gerando valores mais elevados (-60 mV). Isso é atribuído pela combinação de dois mecanismos: (i) estabilização da suspensão pela força repulsiva (em função do pH) e (ii) impedimento estérico (em função do dispersante PAA), gerando o mecanismo final de estabilização eletroestérico (HERNÁNDEZ et al., 2004).



(a)



(b)

Figura 4.4: Potencial Zeta do pó de ferro em água com diferentes porcentagens de PAA (a) medidos após preparação da mistura e (b) após 24 h.

4.1.3 Estudo Reológico da Suspensão de Ferro

No intuito de alcançar suspensões concentradas e estabilizadas de alta fluidez, para serem vertidas em moldes de plásticos sobre a placa de gesso, teores maiores de PAA foram adicionados. Os respectivos comportamentos reológicos foram avaliados, Figura 4.5.

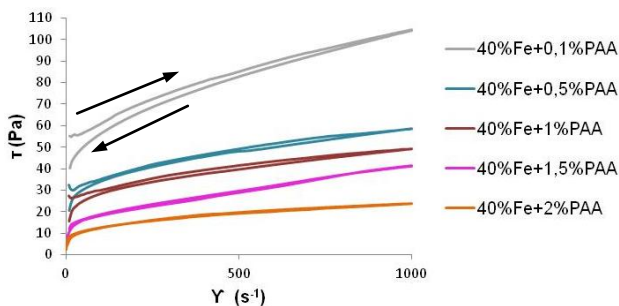


Figura 4.5: Curvas reológicas da suspensão de ferro variando %PAA após homogeneização em 1 h de moinho.

Todas as suspensões apresentaram um comportamento pseudoplástico, ou seja, diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento. Aumentando a %PAA, percebe-se que a viscosidade da suspensão diminui significativamente. A melhor condição foi com 2% em vol. de PAA, onde a tensão de cisalhamento foi menor que 15 Pa durante até uma taxa máxima de cisalhamento de 1000 s^{-1} . Segundo Montes e Moreno (2008), a escolha de valores mais elevados nas porcentagens de dispersantes adicionados preserva a estabilidade da suspensão em função da boa cobertura da superfície sólida, evitando assim que as mesmas se toquem entre si o que favoreceria a sedimentação.

A força cisalhante na suspensão pode causar uma deformação ou desaglomeração, mecanismos que facilitam o escoamento das partículas em suspensão durante o ensaio. Em se tratando de uma suspensão de ferro com 2% de PAA, esses dois efeitos podem estar ocorrendo simultaneamente.

As curvas de fluxo com teor de PAA menor ou igual a 1% apresentaram pouca histerese, conforme as setas indicando o sentido do

processo na Figura 4.5. A área de histerese projetada da curva indica que nessas suspensões pode haver presença de aglomerados. Para 1.5 e 2% PAA a histerese não é perceptível, demonstrando melhores condições de estabilização da suspensão. Notou-se que a escolha do dispersante foi primordial para alcançar a combinação dos dois mecanismos citados, em função das partes positiva (amônia) e negativa (poliacrilato) do PAA contribuírem também com a repulsão eletrostática.

4.2 SUSPENSÕES DE FERRO COM NANOPARTÍCULAS CERÂMICAS

4.2.1 Fe-SiO₂

A Figura 4.6 apresenta as curvas de fluxo do sistema Fe-SiO₂ para as seguintes adições de nanocerâmicas: 1, 2.5 e 7.5%.

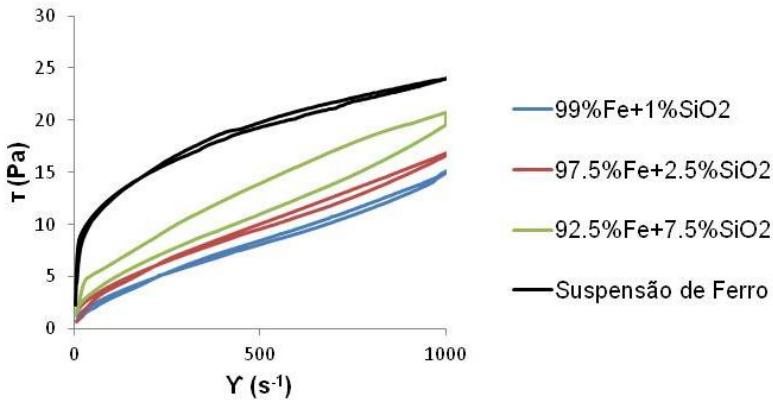
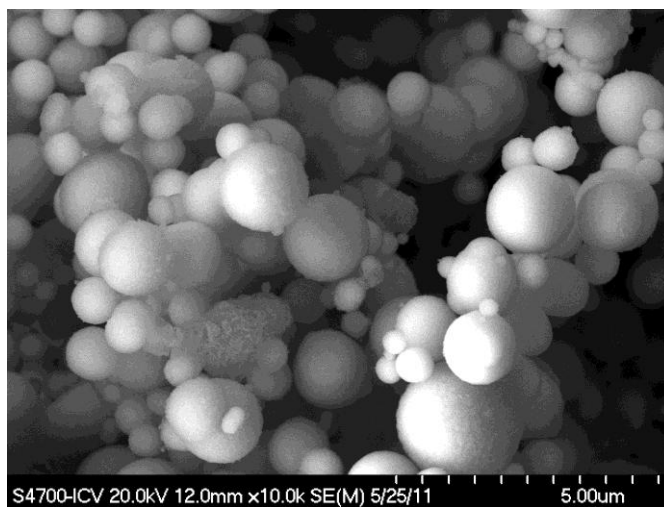


Figura 4.6: Curvas de fluxo das suspensões Fe-SiO₂ nas composições de 1, 2.5 e 7.5% comparadas com a curva de 100% Ferro.

Tomando como referência a suspensão de Fe, nota-se que em todas as adições de nanopartículas cerâmicas houve uma significativa redução da viscosidade. Além disso, houve um ligeiro aumento da

viscosidade, para maiores porcentagens adicionadas (1, 2.5 e 7.5%). Houve tixotropia nas adições de 7.5% de SiO_2 .

A redução da viscosidade pode ser atribuída à substituição de uma fração de partículas micrométricas (partículas grosseiras) por partículas de segunda fase de tamanho nanométrico, gerando uma distribuição de tamanho bimodal. Tal distribuição pode ser visualizada nas micrografias dos sistemas apresentados na Figura 4.7. Isso contribui para o fenômeno de adsorção dos constituintes da suspensão.



(1% SiO_2)

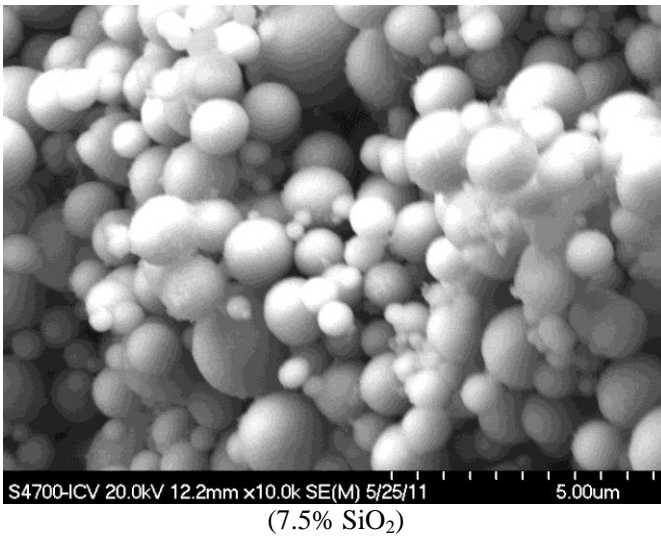
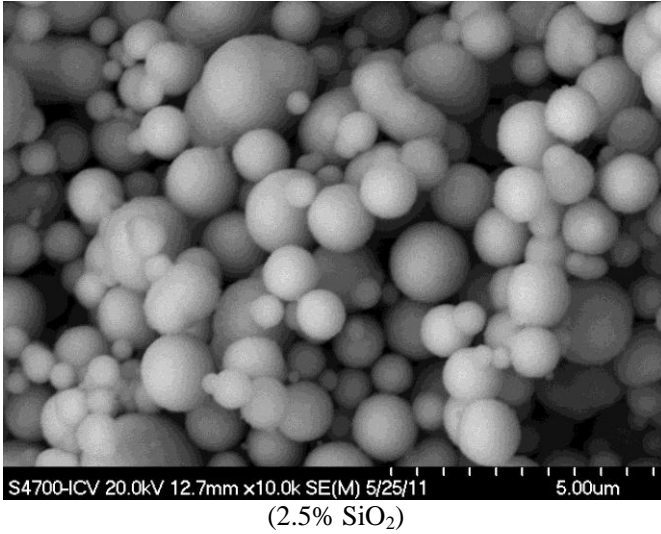


Figura 4.7: Micrografias (FEG) dos sistemas Fe-SiO₂ processado por colagem de barbotina.

Já o aumento da viscosidade com o aumento das porcentagens se deve ao fato de que as partículas nanométricas tendem a ficar envoltas das partículas micrométricas do ferro, visualizada na Figuras 4.8.

Quando se aumenta o teor dessas partículas, diminui-se a distância de separação entre elas, conseqüentemente as interações tornam-se mais fortes (segundo Fulmann, Figura 2.5). Isso contribui para a agregação e sedimentação das partículas, o que pode ser observado nas medidas reológicas (Figura 4.6) e na distribuição dos tamanhos de partículas (Tabela 4.1).



(1% SiO₂)

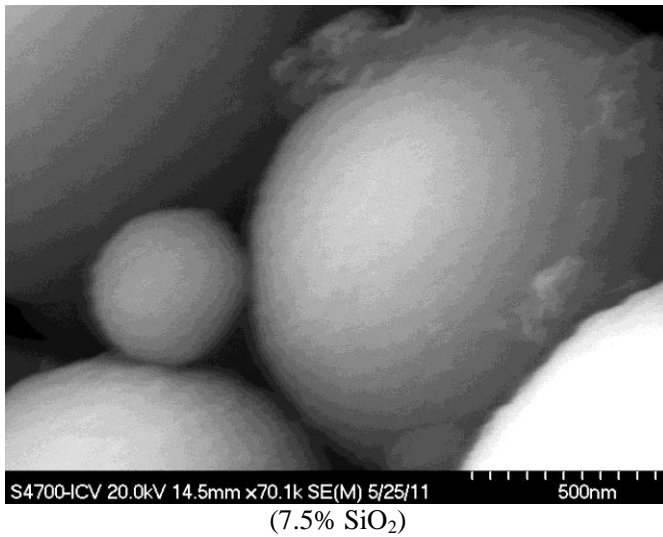
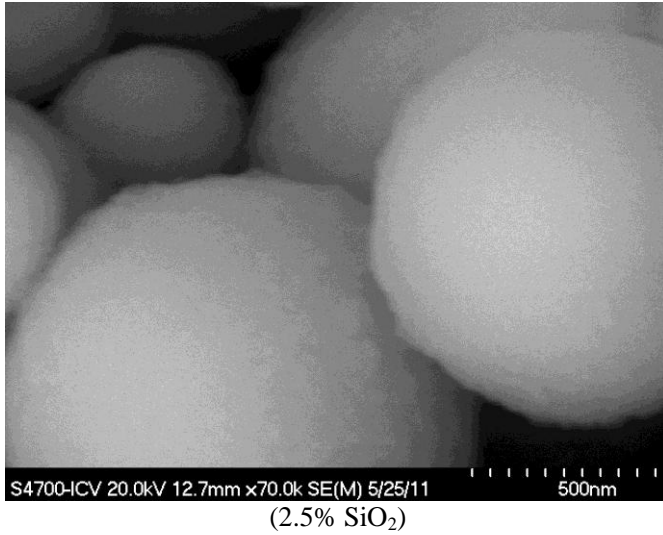


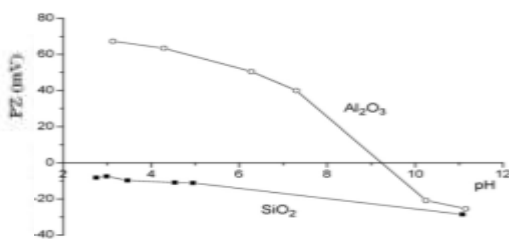
Figura 4.8: Micrografias (FEG) dos sistemas Fe-SiO₂ processado por colagem de barbotina.

Com o aumento do teor de sílica, de 1 para 7.5%, há um pequeno aumento (1.2%) entre os TMP de 1.59 para 1.61 μm , respectivamente em decorrência da aglomeração (Figura 4.8).

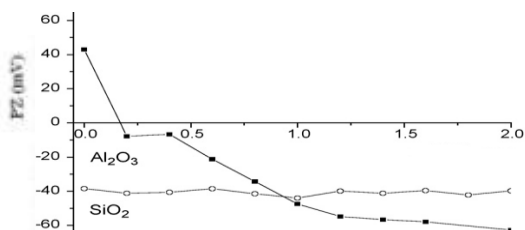
Tabela 4.1: Tamanho médio das partículas (TMP) e o pH dos sistemas Fe-SiO₂.

% vol. SiO ₂ na suspensão de Fe	TMP (μm)	pH
0	2.80	10.5
1	1.59	9.2
2.5	1.59	9.1
7.5	1.61	9.1

Montes e Moreno (2008) discutiram o comportamento do PZ da sílica e da alumina nos mesmos valores de pH e %PAA investigados neste trabalho, Figura 4.9 (a) e (b), respectivamente.



(a)



(b)

Figura 4.9: Potencial Zeta: (a) em diferentes valores pH e (b) em diferentes concentrações de PAA de suspensões de alumina e sílica submicrométricas

(MONTES e MORENO, 2008).

A sílica apresenta potencial zeta constante (negativo) em todos os valores de pH medidos e notavelmente maior com adições do dispersante PAA, para valores em torno de -40 mV (Figura 4.9 (a)). Por não apresentar ponto isoelétrico, apresenta uma boa estabilidade, nessas condições de ensaio. Portanto, quando comparada com as condições estabelecidas da suspensão de ferro, é possível alcançar suspensões estáveis em sistemas Fe-SiO₂, no pH 9 (Tabela 4.1) com 2%PAA.

4.2.2 Fe-Al₂O₃

A Figura 4.10 apresenta as curvas de fluxo do sistema Fe-Al₂O₃ para as seguintes adições de nanocerâmicas: 1, 2.5 e 7.5%.

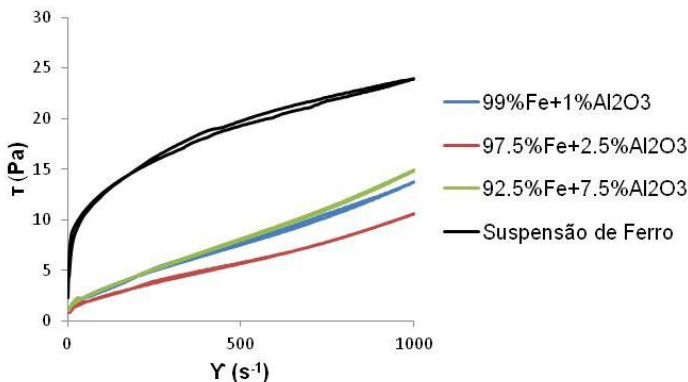
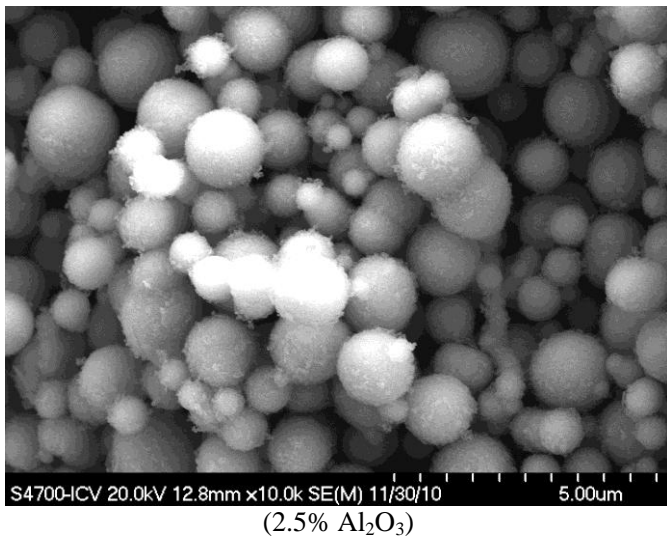
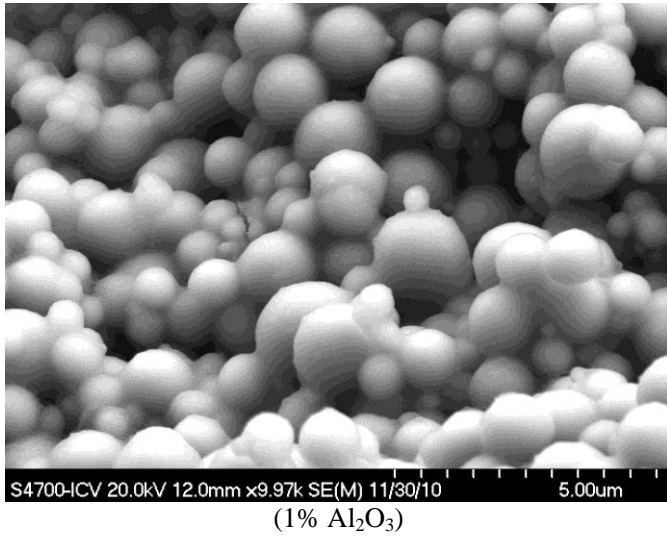


Figura 4.10: Curvas de fluxo das suspensões Fe- Al₂O₃ nas composições de 1, 2.5 e 7.5% comparadas com a curva de 100% Ferro.

Da mesma forma como no sistema Fe-SiO₂, nota-se que em todas as adições de nanopartículas cerâmicas de alumina houve uma significativa redução da viscosidade, apresentando valores ainda menores quando comparada aos mesmos teores de sílica. Houve um ligeiro aumento da viscosidade para porcentagens adicionadas de 1 e 7.5%, decorrentes de alguns prováveis aglomerados existentes na suspensão. A Figura 4.11 e 4.12 mostra as micrografias desse sistema e a Tabela 4.2 apresenta o valor do tamanho médio das partículas juntamente com o pH do sistema.



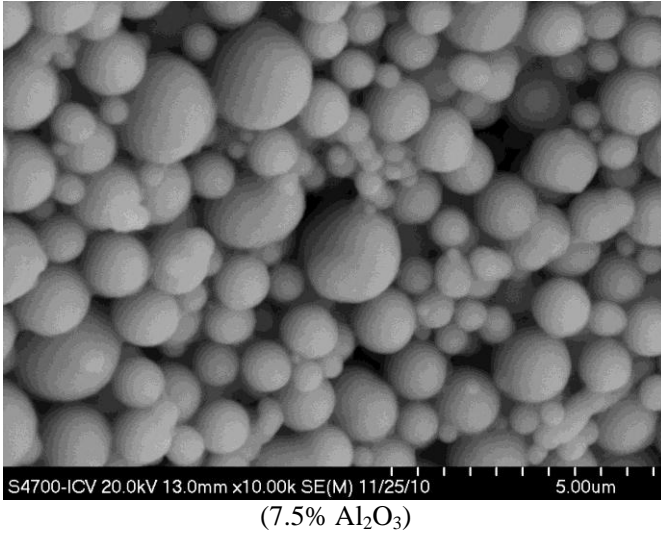
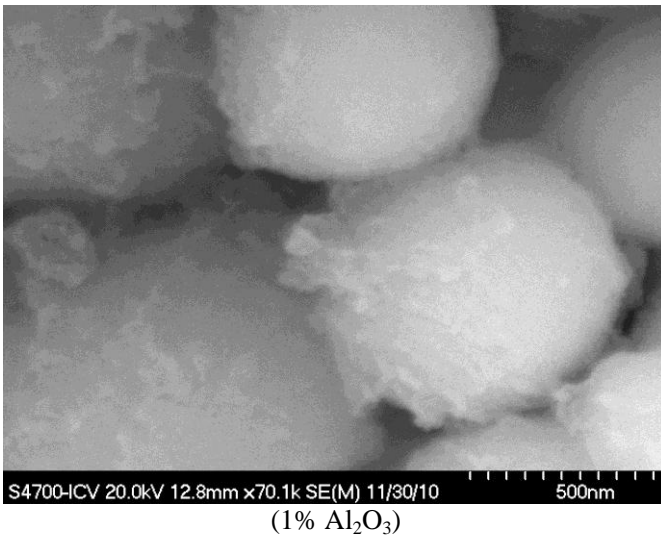


Figura 4.11: Micrografias (FEG) dos sistemas Fe-Al₂O₃ processado por colagem de barbotina.



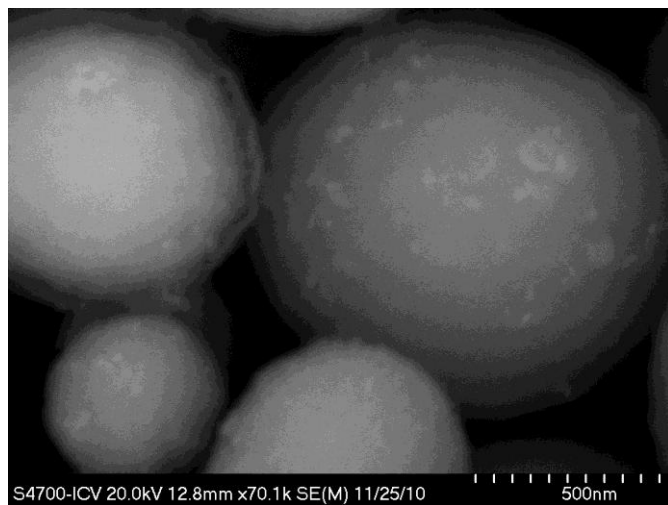
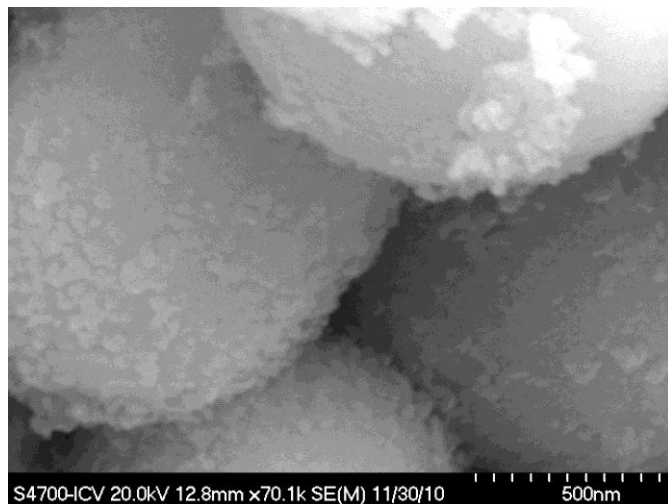


Figura 4.12: Micrografias (FEG) dos sistemas Fe-Al₂O₃ processado por colagem de barbotina.

Com o aumento da porcentagem de 1 para 7.5% há uma pequena variação de 1.2% do TMP da suspensão Fe-Al₂O₃

Tabela 4.2: Tamanho médio das partículas (TMP) e o pH dos sistemas Fe-Al₂O₃.

% vol. Al ₂ O ₃ na suspensão de Fe	TMP (µm)	pH
0	2.78	10.5
1	1.60	9.5
2.5	1.58	9.2
7.5	1.62	9.1

Para a alumina, dependendo do valor de pH e concentração de PAA, as partículas apresentaram cargas elétricas diferentes. Segundo Singh et al., (2005), o ponto isoelétrico da alumina ocorre em pH 9.1. Montes e Moreno (2008) discutem que cargas mais negativas são geradas quando as partículas estão envolvidas pelo dispersante PAA. Esses valores são mais elevados que o potencial zeta da sílica, aproximadamente -60 mV em 2% PAA (Figura 4.9 (b)), semelhante ao da suspensão de ferro com 1% PAA (Figura 4.4 (b)).

Portanto, não há variação de pH significativa e o potencial zeta é sempre negativo nos sistemas Fe-SiO₂ e Fe-Al₂O₃, bem como na suspensão 100% ferro. Assim, é favorecida a repulsão eletrostática associada ao impedimento estérico do PAA, obtendo-se condições essenciais para promover a diminuição da viscosidade da suspensão. Entretanto, o sistema Fe-Al₂O₃ (Figura 4.10) tende a ser mais estável que sistema Fe-SiO₂ (Figura 4.6), apresentando uma suspensão mais fluida, conseqüentemente, menores valores de viscosidade.

4.2.3 Fe-ZrO₂

No sistema Fe-ZrO₂, também é perceptível que em todas as adições de nanopartículas cerâmicas, houve uma significativa redução da viscosidade, mostrado na Figura 4.13, quando comparados a suspensão de ferro.

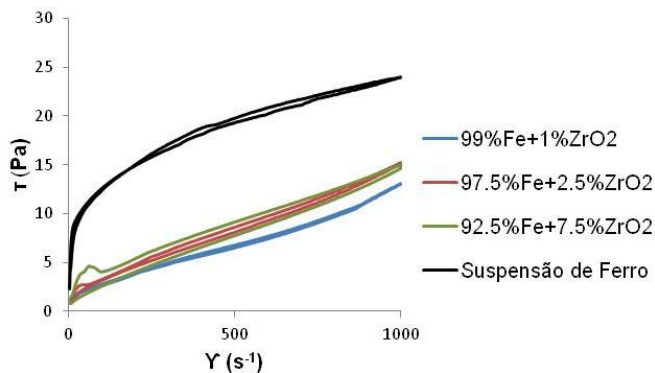


Figura 4.13: Curvas de fluxo das suspensões Fe-ZrO₂ nas composições de 1, 2.5 e 7.5% comparadas com a curva de 100% Ferro.

Entretanto, não houve variação significativa da viscosidade nas porcentagens adicionadas. A curva com 7.5% apresenta uma pequena tixotropia.

Jachimska e Adamczyk (2006) apresentam a curva do potencial zeta de uma suspensão de zircônia em função do pH (Figura 4.14).

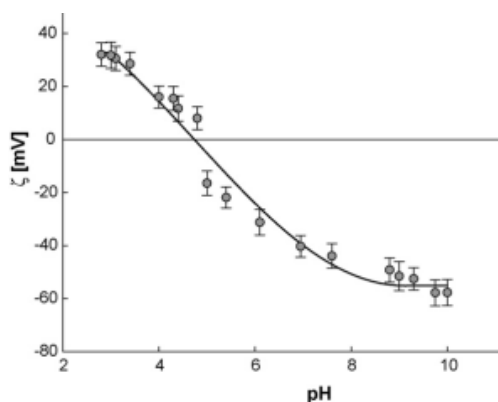
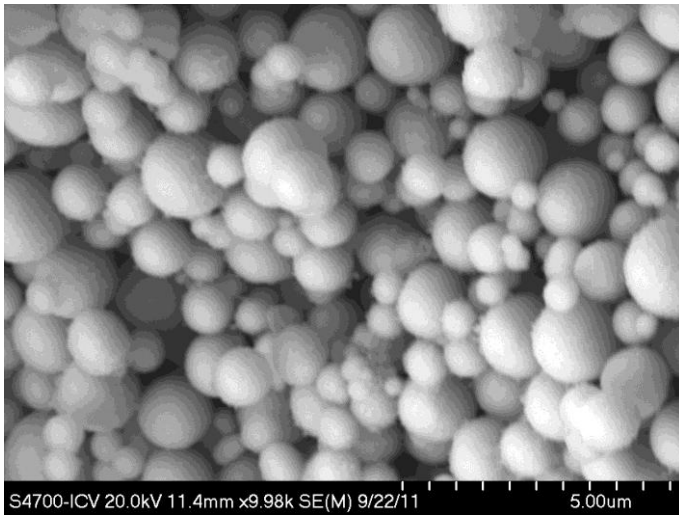


Figura 4.14: Potencial Zeta de suspensões de zircônia em diferentes pH.

(JACHIMSKA e ADAMCZYK, 2006)

As Figuras 4.15 e 4.16 mostram as micrografias desses sistemas.



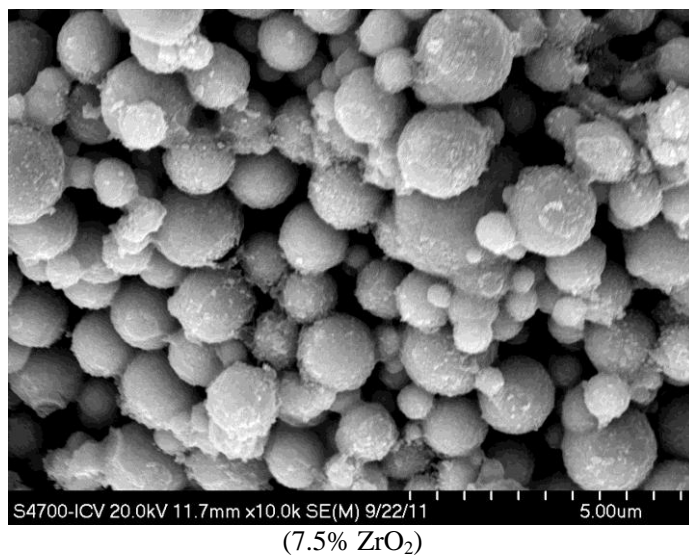
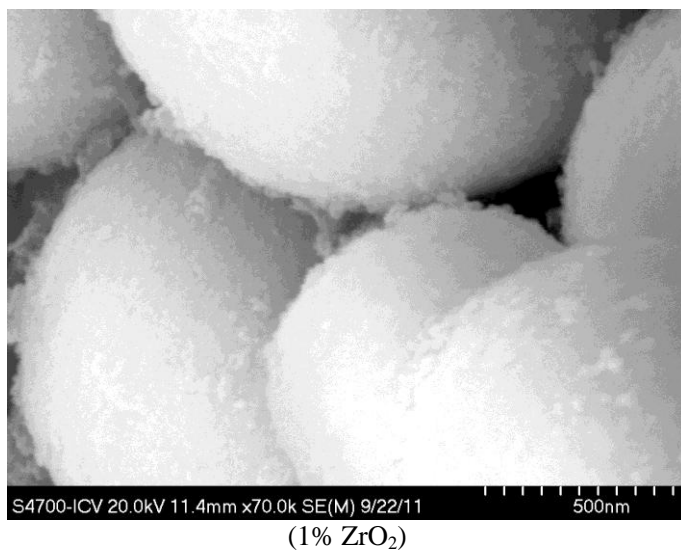


Figura 4.15: Micrografias (FEG) dos sistemas Fe-ZrO₂ processado por colagem de barbotina.



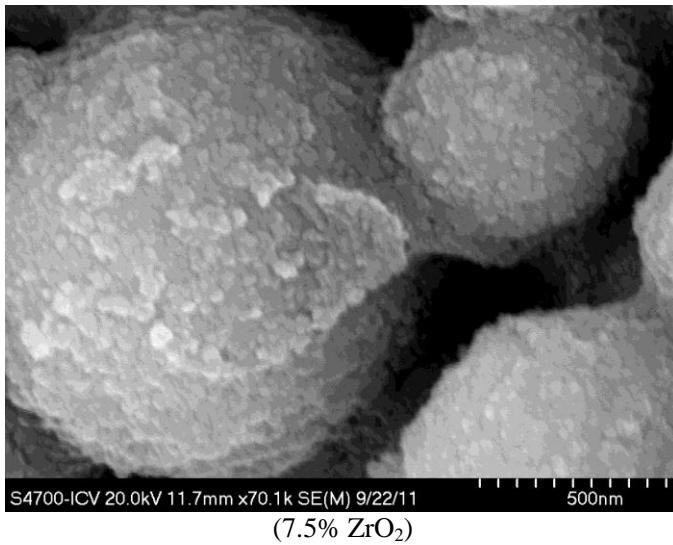
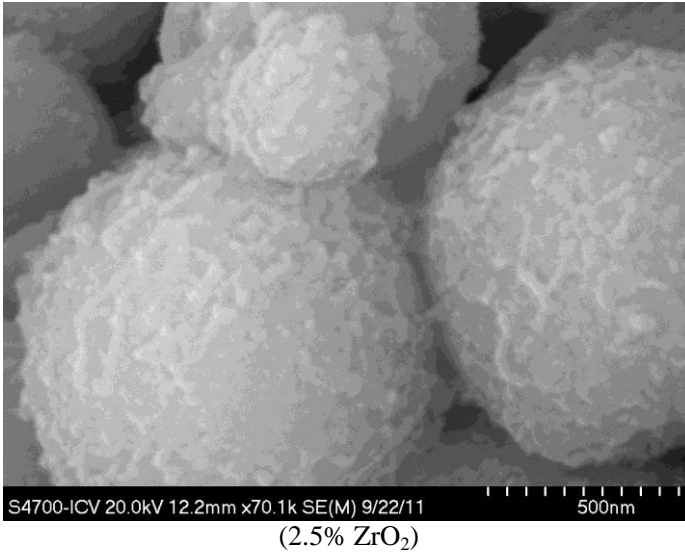


Figura 4.16: Micrografias (FEG) dos sistemas Fe-ZrO₂ processado por colagem de barbotina.

Melhores estabilidades são visualizadas em pH básicos (entre 9 e 10) com -55 mV (WANG et. al, 1999; SUN et. al., 1999). Além disso, nota-se que o ponto isoelétrico é próximo de 5.

Portanto, zircônia quando adicionada à suspensão de Fe, o pH final se estabiliza em 9 (Tabela 4.3), exatamente na faixa de pH recomendada. Esse fato contribuiu na redução da viscosidade, quando comparada com a suspensão de ferro sem nanopartículas cerâmicas.

Tabela 4.3: Tamanho médio das partículas (TMP) e o pH dos sistemas Fe-ZrO₂.

% vol. ZrO ₂ na suspensão de Fe	TMP (μm)	pH
0	2.77	10.5
1	1.64	9.2
2.5	1.70	9.1
7.5	1.71	9.1

Com o aumento da porcentagem de 1 para 7.5% há um aumento de 4% do TMP do sistema Fe-ZrO₂, comparado a suspensão de Fe.

4.2.4 Fe-BaTiO₃

Sistemas constituídos de Fe-BaTiO₃ apresentam a mesma tendência dos demais sistemas apresentados (Fe-SiO₂, Fe-Al₂O₃ e Fe-ZrO₂) nas curvas de fluxo (Figura 4.17), ou seja, redução da viscosidade.

Santacruz et al., (2009) apresenta a curva do PZ em suspensões de titanato de bário em função do pH (Figura 4.18). Nota-se que a melhor condição para estabilização da suspensão com titanato de bário é em pH ácido, a qual apresenta também que o ponto isoelétrico é próximo de 8.5 (CIOFANI et al., 2010).

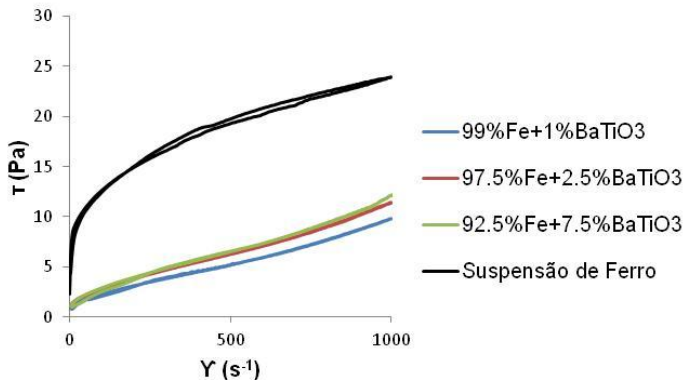


Figura 4.17: Curvas de fluxo das suspensões Fe-BaTiO₃ nas composições de 1, 2.5 e 7.5% comparadas com a curva de 100% Ferro.

Entretanto, segundo Lopez et al., (1997), em pH ácido tem-se uma mudança química na superfície da partícula em função da quantidade de íons bário (Ba⁺²) presente na suspensão formando o composto TiO₂, conforme a reação descrita na Equação 27.

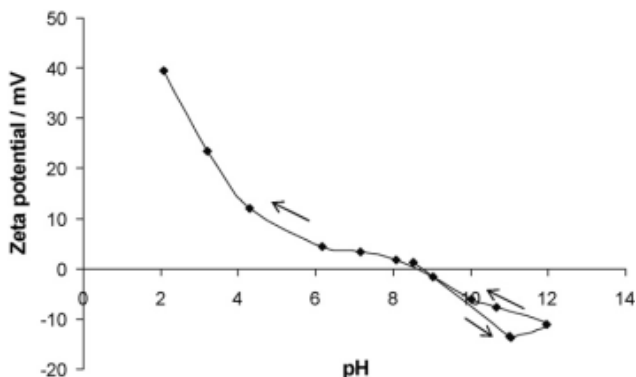


Figura 4.18: Potencial Zeta em diferentes valores de pH em suspensões de titanato de bário

(SANTACRUZ et al., 2009).

O titanato de bário em suspensão aquosa apresenta maior estabilidade em $\text{pH} > 12$, reduzindo fortemente a quantidade de Ba^{+2} presente na suspensão (LI et al., 2010; SHEN, et al., 2004).

Shen et al., (2003) estudaram o comportamento da dispersão de nanopartículas de titanato de bário em suspensão aquosa em vários teores de poliacrilato de amônia. Para um teor de 2%, tem-se o máximo valor obtido, próximos de -40 mV em $\text{pH} 9.5$, no mesmo pH determinado neste trabalho, (Tabela 4.4).

Portanto, reduções de viscosidades são alcançadas e, tendo em vista o propósito desses colados no ferro fundido visando a nucleação da grafita, a presença de TiO_2 em pontos localizados sob a superfície de ferro, pode corroborar essa função.

A Figura 4.19 mostra os sistemas Fe-BaTiO₃.



(1% BaTiO₃)

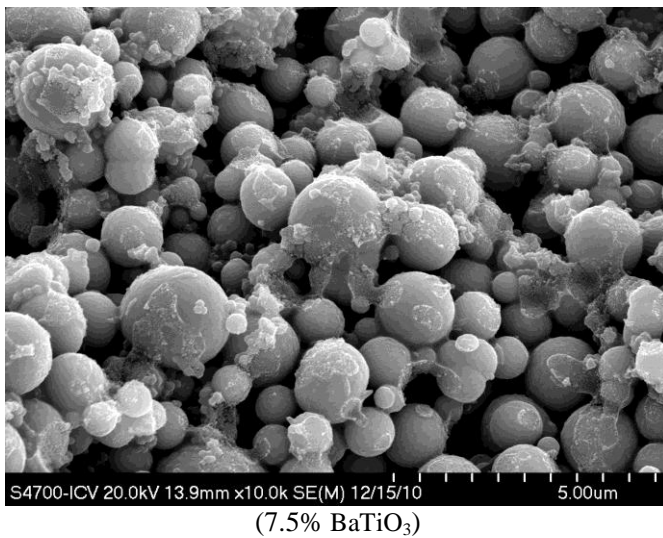
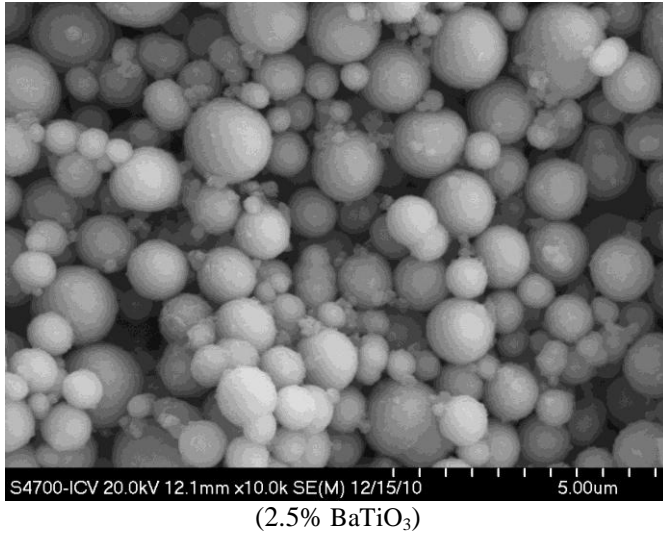


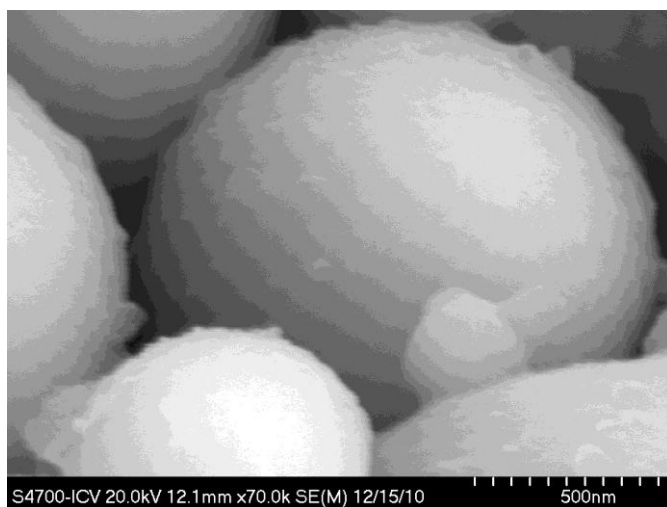
Figura 4.19: Micrografias (FEG) dos sistemas Fe-BaTiO₃ processado por colagem de barbotina.

A Figura 4.20 apresenta detalhes da distribuição do sistema bimodal de partículas nanométricas adsorvidas nas esferas

micrométricas de ferro no sistema Fe-BaTiO₃. Nota-se na micrografia de 7.5% de BaTiO₃ a fratura das partículas de ferro.



(1% BaTiO₃)



(2.5% BaTiO₃)

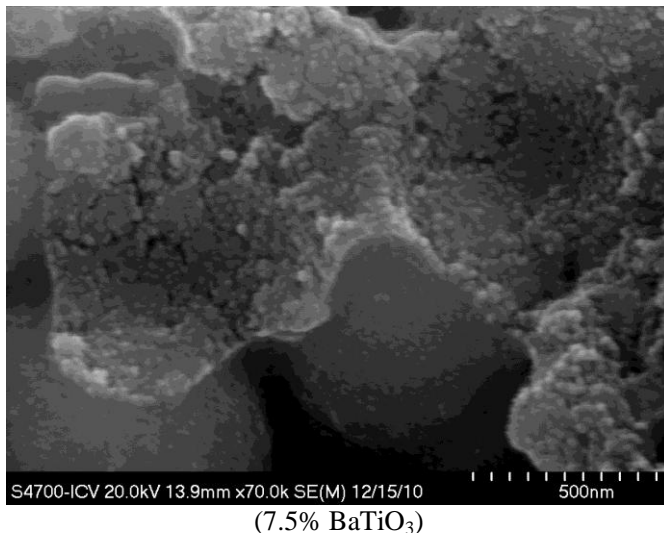


Figura 4.20: Micrografias (FEG) dos sistemas Fe-BaTiO₃ processado por colagem de barbotina.

A Tabela 4.4 (assim como as Tabelas 4.1, 4.2 e 4.3) apresenta o comportamento do tamanho médio das partículas (TMP) e pH das suspensões elaboradas, medidos imediatamente após a preparação.

Tabela 4.4: Tamanho médio das partículas (TMP) e o pH dos sistemas Fe-BaTiO₃.

% vol. BaTiO ₃ na suspensão de Fe	TMP (μm)	pH
0	2.79	10.5
1	1.58	9.5
2.5	1.61	9.5
7.5	1.65	9.4

Em todas as porcentagens de nanopartículas foi perceptível a redução do TMP quando comparadas a suspensão de 100% ferro. A média do TMP de todas as composições (Fe + nanopartículas) foi de 1.58 μm, ou seja, uma redução de 43% do TMP da suspensão de ferro (TMP_{Fe} = 2.78 μm). Isso favorece a redução da viscosidade, desde que

as mesmas estejam dispersas em torno das esferas de ferro. O sistema Fe-BaTiO₃ apresentou um aumento de 4,2% do TMP de 1 para 7.5%.

4.3 MOAGEM DE ALTA ENERGIA DOS PORTADORES COLADOS

Em se tratando da produção de portadores de inoculantes para a nucleação da grafita, se buscou avaliar a influência da inserção desses substratos na forma nanométrica no ferro fundido cinzento a fim de reduzir o caminho médio entre as fases nucleadas.

Para melhor dispersar as nanopartículas na matriz metálica, foi usada moagem de alta energia por 12 h. Essa técnica permite que o componente dúctil (ferro) se deforme plasticamente e envolva o componente frágil (nanopartículas) dispersando-as de maneira mais uniforme e homogênea.

4.4 FUSÃO DO FERRO FUNDIDO CINZENTO E ADIÇÕES DOS PORTADORES DE INOCULANTES

Para possibilitar a formação da grafita no ferro fundido a partir de óxidos e titanato adicionados no ferro fundido, criaram-se condições em que a reação metaestável fosse favorecida, dificultando a reação estável. A análise metalográfica foi em perfil em torno dos portadores, visualizados macrograficamente nos corpos de prova (Figura 3.6).

As condições preestabelecidas foram, (i) composição química típica de um ferro fundido cinzento hipoeutético; (ii) combinação de alta temperatura e longo tempo de superaquecimento (1535°C por 14 h), visando a desnucleação do metal e (iii) utilização do copo de análise térmica com telúrio, elemento fortemente coquilhante.

4.4.1 Composição Química

A Tabela 4.5 apresenta os valores da composição química durante as amostragens a cada 30 min. e a Tabela 4.6 a composição química da amostra inoculada com um inoculante convencional, Ca-Bearing.

Tabela 4.5: Composição química do ferro fundido cinzento ao longo do tempo.

tempo (min.)	Porcentagem elementar (% massa)					
	% C	% Si	% Mn	% P	% S	CE*
0	3.53	1.84	0.29	0.04	0.104	4.16
30	3.55	1.85	0.29	0.041	0.106	4.18
60	3.53	1.83	0.29	0.04	0.103	4.15
120	3.54	1.86	0.29	0.04	0.103	4.17
180	3.57	1.86	0.29	0.039	0.101	4.20
240	3.53	1.84	0.29	0.04	0.103	4.16
300	3.54	1.84	0.29	0.039	0.102	4.17
360	3.56	1.86	0.29	0.038	0.099	4.25
420	3.58	1.85	0.29	0.04	0.102	4.21
480	3.54	1.83	0.29	0.04	0.102	4.16
540	3.57	1.86	0.29	0.04	0.103	4.20
Média	3.55	1.85	0.29	0.039	0.102	4.18

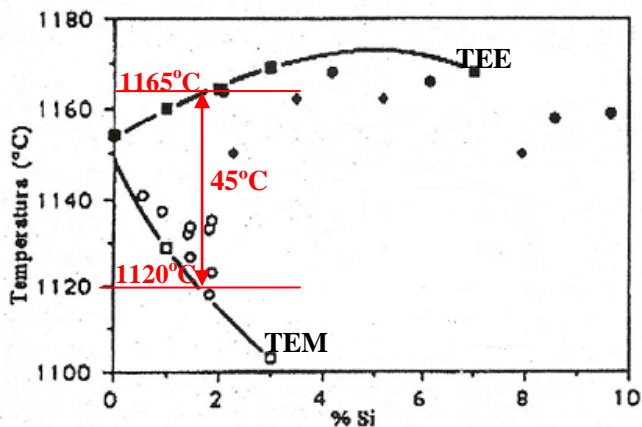
*CE = Carbono equivalente

Tabela 4.6: Composição química do ferro fundido cinzento inoculado com Ca-Bearing.

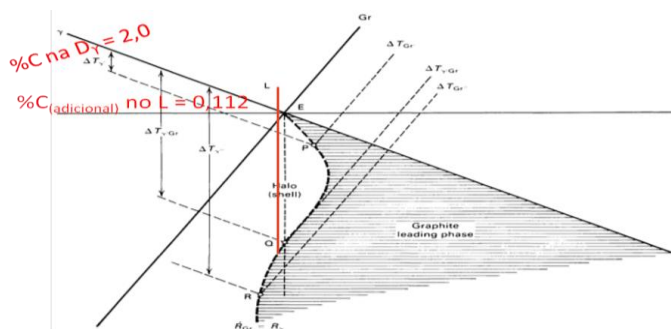
Porcentagem elementar (% massa)					
% C	% Si	% Mn	% P	% S	CE*
3.9	2.33	0.53	0.04	0.11	4.69

Com base no teor de carbono, silício e fósforo (carbono equivalente, CE), verificou-se que a composição química do ferro fundido cinzento (Tabela 4.5) se apresentou hipoeutética. Condição hipereutética o metal assumiu após adição do inoculante Ca-Bearing. Esse inoculante, por apresentar uma quantidade maior de silício, aumentou em 0.48% esse elemento.

Lacaze e Sundman (1991) apresentam na Figura 4.21 (a) o intervalo de solidificação entre TEE e TEM em função do teor de silício. Para 1.85% o intervalo é em torno de 45°C (TEE=1165°C e TEM=1120°C), enquanto que em 2.33% Si, esse intervalo é ~60°C (TEE=1170°C e TEM=1110°C).



(a)



(b)

Figura 4.21: (a) TEE e TEM em função do teor de silício e (b) Zona Acoplada dos ferros fundidos gráfiticos.

(Adaptado de LACAZE e SUNDMAN, 1991 e METALS HANDBOOK v. 15, 1992)

Com base no carbono equivalente (CE) 4.18, pode-se através do diagrama de equilíbrio Fe-C (Anexo I), calcular a porcentagem de dendritas (D_{γ}) de austenita formada, segundo as linhas do diagrama estável:

$$\%D_{\gamma} = (4.35-4.18)/(4.35-2.0) = 7.23\%$$

Para a formação das dendritas de austenita é necessário que parte do carbono presente no líquido segregue para o líquido residual em torno dessa fase sólida. Esse teor de carbono segregado é 1.55% (oriundo da diferença entre 3.55 e 2.0%) que multiplicado pela fração volumétrica da D_{γ} formada (0.0723×1.55) gera um acréscimo efetivo de 0.112% de carbono no líquido residual levando-o a composição química ao eutético visualizado na Figura 4.21 (b). Nesse instante, se o carbono encontrar condições favoráveis, como por exemplo, substratos efetivos, haverá a formação da grafita.

O teor de enxofre (0.102%) apesar de encontrar-se na faixa recomendada para a produção do ferro fundido cinzento (entre 0.05 a 0.12%) está muito próximo do valor máximo. Nessa condição, quando não neutralizados totalmente com manganês, formando MnS, favorecem a formação de grafita do tipo D. De acordo com Loper e Gundlach (1998), valores menores do ângulo de molhabilidade, entre a grafita e o metal, são alcançados a medida que se aumenta o teor de enxofre. Conseqüentemente há uma diminuição da energia interfacial entre eles, favorecendo a precipitação do carbono na forma de grafita, além de retardar o crescimento da austenita impedindo o encapsulamento rápido da grafita (como acontece nos ferros fundidos nodulares). Porém, em níveis demasiadamente elevados de enxofre, uma fração deste elemento migra para a interface grafita/líquido impedindo a difusão do carbono do líquido para a grafita, favorecendo a grafita de superresfriamento ou carbetos. Por outro lado, quando a concentração de enxofre diminui demasiadamente, a energia interfacial aumenta, requerendo maiores valores de energia interfacial para formação da grafita.

O teor de manganês recomendado, segundo a Equação 14, é de 0.1734 (%Mn = 1.7%S) ou 0.4734 (%Mn = 1.7% S + 0.3). O valor médio medido nas amostragens foi 0.29%, ou seja, ficou entre os valores estabelecidos, não atingindo o valor máximo de excesso de manganês necessário para neutralizar totalmente o enxofre. O composto

MnS forma-se no início da solidificação de maneira uniforme, podendo atuar como núcleos, principalmente quando combinados a outros óxidos.

Muito embora sulfetos de manganês sejam considerados substratos pouco efetivos na nucleação da grafita, tanto o enxofre como o oxigênio apresentam um papel marcante no direcionamento do seu crescimento. Nesse trabalho não houve adições de outros elementos capazes de formar outros sulfetos mais estáveis.

4.4.2 Temperatura de Superaquecimento

A temperatura de superaquecimento, 1535°C, em 14 h., mostrou-se efetiva na redução do potencial de nucleação. Durante todo o tempo de amostragem, a temperatura de vazamento oscilou de 1534 a 1550°C. Fuoco et al., (2003) apresentam a temperatura de equilíbrio da reação descrita na Equação 15 como sendo 1454°C. Quando o banho é submetido ao tratamento de superaquecimento 90°C acima desta temperatura, tem-se uma significativa redução do teor de sílica, favorecendo a redução do potencial de nucleação. Entretanto, se a temperatura fosse ainda mais elevada, FeO seria formado, que é um produto indesejado, e se fosse inferior, a formação de SiO₂ seria favorecida.

Cabezas (2005) constatou que a velocidade de oxidação parcial do carbono formando monóxido de carbono (Equação 15) é dependente da presença de oxigênio do ar. No presente trabalho, não houve variação significativa do teor de carbono (Tabela 4.5), medidos ao longo do processo de fundição.



Muratore (1998) cita que longos tempos de manutenção têm efeito similar a temperaturas elevadas de fusão. Por isso, a fim de garantir um banho altamente desnucleado, optou-se pela combinação das duas variáveis (T e t).

4.4.3 Amostragem sem Portadores e com Inoculante Convencional

As Figuras 4.22 e 4.23 apresentam as micrografias da amostra sem adições de portadores e com inoculante Ca-Bearing.

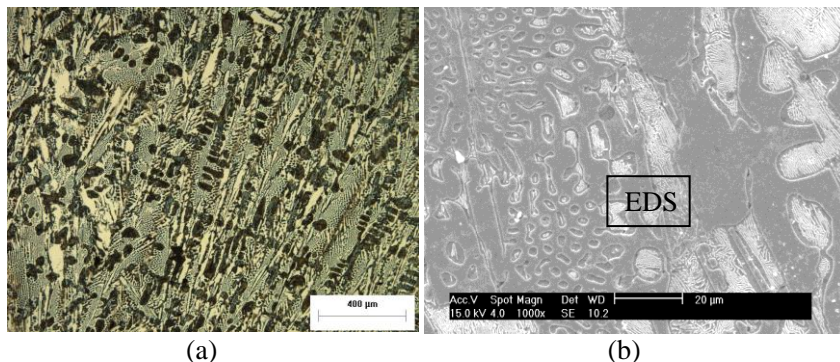


Figura 4.22: Micrografias da amostra não inoculada, (a) óptica e (b) MEV, com ataque químico Nital 3%.

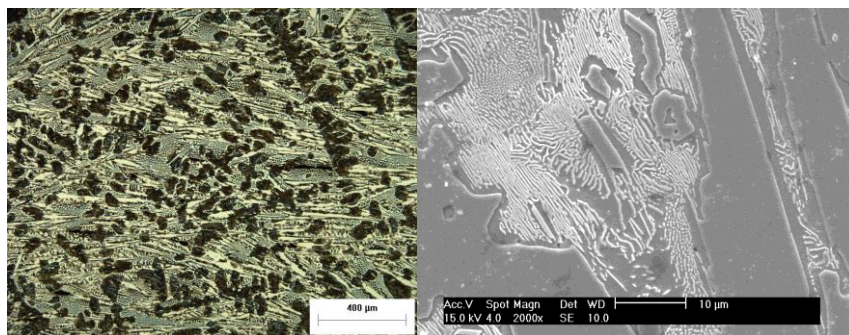


Figura 4.23: Micrografias da amostra com inoculante convencional, (a) óptica e (b) MEV, com ataque químico Nital 3%.

A presença da ledeburida, característica da reação metaestável, predomina em toda a extensão dos corpos de prova. Isso significa que pelas condições severas em que o metal foi submetido (superaquecimento + molde com telúrio), a fim de favorecer a reação

metaestável, nem mesmo a inoculação convencional foi capaz de formar grafitas.

A Figura 4.24 mostra o espectro de EDS da amostra não inoculada (medido na área marcada na Figura 4.22 (b)), que apresenta qualitativamente os constituintes do ferro fundido.

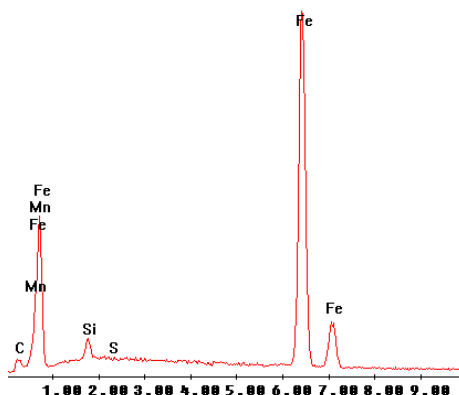


Figura 4.24: Espectro de EDS da amostra sem portador.

A curva de análise térmica para a amostra sem portador, esta demonstrada na Figura 4.25, juntamente com as respectivas velocidades de resfriamento (dT/dt) e para a amostra inoculada com Ca-Bearing, as curvas podem ser visualizadas no Anexo X.

A partir dessas curvas foi possível extrair os seguintes parâmetros, demonstrados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7: Parâmetros obtidos, via análise térmica, da amostra sem portador e inoculada com Ca-Bearing.

AMOSTRA	TL (°C)	TSE (°C)	TER (°C)	ΔT (°C)	SC (°C)
s/ portador	1169.7	1119.7	1119.8	45.3	45.2
Ca-Bearing	1168.1	1116.8	1117.7	48.2	47.3

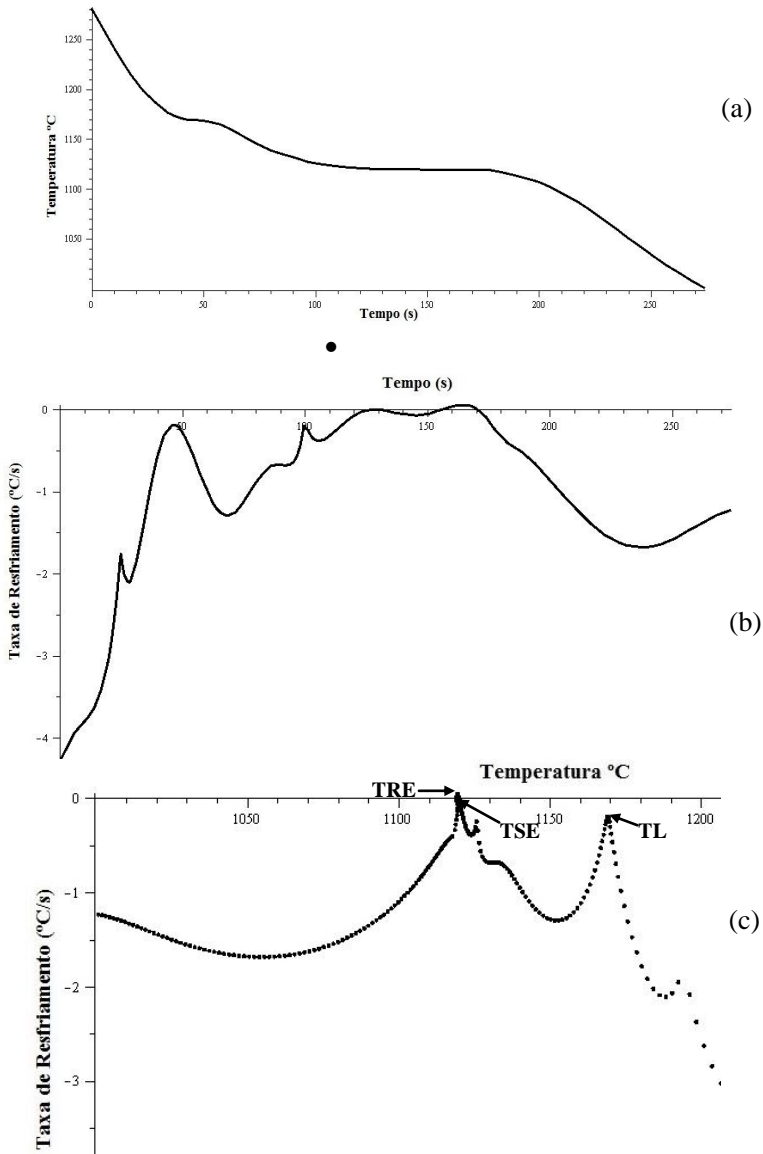


Figura 4.25: Análises térmicas da amostra sem portador: (a) Curva de solidificação; (b) taxa de resfriamento em função do tempo e (c) da temperatura.

Em função do teor de silício obtido na amostra sem portador (1.85%), as temperaturas TEE, TEM e TL são 1165, 1120 e 1167°C, respectivamente (Figura 4.21 (a)). Nota-se que a TL está ligeiramente superior desta liga, 2.7°C, pelo posicionamento do termopar no copo de análise térmica (Figura 3.3), realizando as medições de temperatura na região central (última região a solidificar). Dessa forma, o início de solidificação pode ter sido alterado, induzindo a erros de determinação dessa temperatura.

Nota-se que a TL apresentada está muito próximo a TEE (apenas 4.7°C acima), o que acaba produzindo uma pequena fração de fase primária (7.23%) numa quantidade de tempo muito pequena (~50 s, Figura 4.25 (b)) e a TSE a 1119.7°C (ligeiramente menor que 1120°C), gerando uma estrutura totalmente com ledeburita em aproximadamente 170 s, (Figura 4.25 (b)). O valor de ΔT mostra-se característico da reação metaestável, assim como o superresfriamento no crescimento (SC).

Para a amostra inoculada com Ca-Bearing, o comportamento dos parâmetros obtidos via análise térmica, foi similar a amostra sem portador, mesmo apresentando um teor de silício maior (2.33%).

4.4.4 Amostragem com Portadores Fe-SiO₂, Fe-Al₂O₃, Fe-ZrO₂ e Fe-BaTiO₃

4.4.4.1 Parâmetros da análise térmica

As curvas de análise térmica das amostras contendo portadores colados em molde de gesso e moídos em moinho de alta energia, juntamente com as respectivas velocidades de resfriamento (dT/dt), são apresentadas nos Anexos II, III, IV, V, VI, VII, VIII e IX (a, b, c, d, e): Fe-SiO₂; Fe- Al₂O₃; Fe- ZrO₂ e Fe- BaTiO₃, respectivamente.

A Figura 4.26 mostra o parâmetro TL medido durante a análise térmica de todos os sistemas testados, juntamente com os parâmetros da amostra sem portador (s/ inoculação). A identificação dos tipos de portadores é: S=silica; A=alumina; Z=zircônia e B=titanato de bário. Os respectivos números, 1, 2.5 e 7.5 referem-se às porcentagens volumétricas adicionadas das nanopartículas cerâmicas.

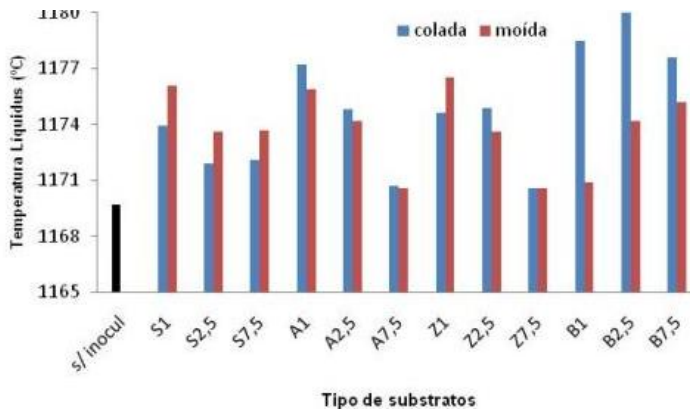


Figura 4.26: Comportamento da Temperatura Liquidus em função dos tipos de portadores testados, colados e moídos.

Em quase todos os tipos de portadores e porcentagens das nanopartículas adicionadas é visível um ligeiro aumento da temperatura liquidus e uma antecipação do evento de solidificação dos primeiros sólidos em meio ao líquido, quando comparado ao metal base (sem o portador), conforme Anexos: II e III (a, b, c, d); IV e V (a, b, c, d); VI e VII (a, b, c, d), VIII e IX (a, b, c, d). O tempo de início de solidificação pode ser visualizado nas curvas dT/dt , no instante em que ocorre uma elevação significativa da curva em função do calor latente sendo gerado pela fase que esta solidificando.

As TLs das amostras com portadores contendo Fe-SiO₂, Fe-Al₂O₃ e Fe-ZrO₂ colados e moídos, apresentaram um aumento (aproximado) de 2 a 4°C e 4 a 6.5°C, 1 a 7.5°C e 1 a 6°C, 1 a 5°C e 1 a 7°C respectivamente, quando comparadas à amostra sem portador (Tabela 4.7 e Figura 4.25). Da mesma forma, as amostras com portador Fe-BaTiO₃ moído apresentou uma pequena elevação de 1 a 5.5°C, mas um aumento significativo nas amostras moídas, 8 a 17°C.

Diószegi et al., (2007) discutem que o elemento ferro em pó favorece o aumento do número de grãos equiaxiais da austenita pró-eutética durante a solidificação do ferro fundido cinzento hipoeutético, além de diminuir a quantidade dos grãos colunares, refinando-os. Assim, o evento de solidificação deve ocorrer mais rapidamente. O desajuste planar zero entre a fase que se quer nuclear (austenita) e o

núcleo adicionado no metal (ferro) gera interfaces altamente coerentes. Entretanto, isso só é possível caso o ferro se mantenha sólido em meio ao líquido. Portanto, como o teor de ferro presente nos portadores foi igual ou maior que 92.5%, é possível que este elemento tenha influenciado não somente na temperatura antecipada de formação da austenita, mas também no menor tempo necessário para isso. Essas duas variáveis (T e t) apresentam relação direta com as modificações na quantidade de grãos que durante o processo de nucleação e crescimento, liberam calor latente de forma diferenciada (MIYAKE, 1997; AGUIAR, 2011).

A Figura 4.27 mostra o parâmetro TSE determinado durante a análise térmica de todos os sistemas testados, juntamente com os parâmetros da amostra sem portador.

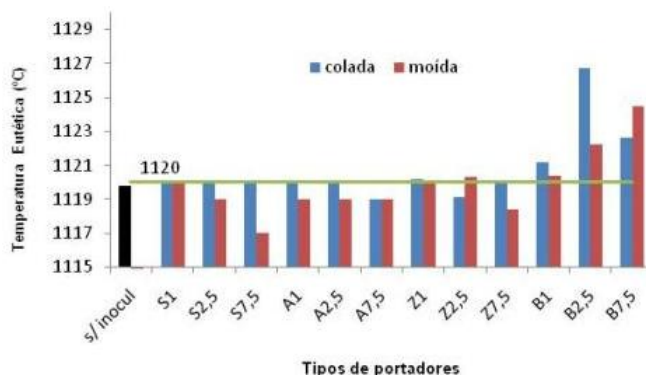


Figura 4.27: Comportamento da Temperatura Eutética em função dos tipos de portadores testados, colados e moídos.

Analisando o parâmetro TSE, nota-se que as amostras com os portadores Fe-SiO₂, Fe-Al₂O₃ e Fe-ZrO₂ não apresentaram variação. Os valores ficaram iguais ou menores que a TEM (1200°C, linha verde na Figura 4.27). No entanto, as amostras com Fe-BaTiO₃, principalmente nos teores de 2.5 e 7.5%, mostraram valores de TSE acima da TEM, justamente nas amostras que mais apresentaram grafitas entorno dos portadores (Figuras 4.38 à 4.41 (a)). Pode-se salientar que nesses valores de TSE é atribuída a desvantagem à formação da grafita, de o líquido estar com alto superresfriamento que favorece significativamente a nucleação da grafita de alto superresfriamento (tipo D) ou cementita,

decorrentes da grande energia livre acumulada, favorecendo pequenos raios críticos a se desenvolverem (FRAS et al., 2003).

Atribui-se o fato de não se alcançar TSE maiores nas amostras com Fe-ZrO₂ e Fe-BaTiO₃ pela grande quantidade de ledeburita formada em todas as amostras, mesmo naquelas em que há presença de grafita. Além disso, as grafitas apareceram no topo da amostra (flotação dos portadores, decorrentes da baixa densidade em comparação ao metal) e o termopar da análise térmica (localizado na região central do molde) medindo o evento de solidificação governado pela reação metaestável.

A Figura 4.28 mostra outro parâmetro TRE determinado durante a análise térmica de todos os sistemas testados.

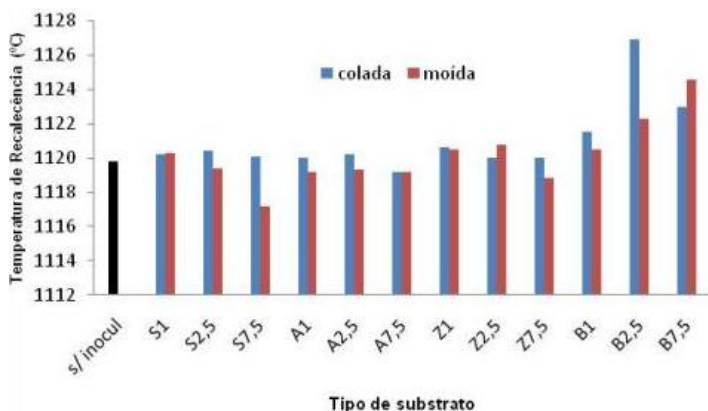


Figura 4.28: Comportamento da Temperatura de Recalescência em função dos tipos de portadores testados, colados e moídos.

Segundo Sillén (1998), curvas de resfriamento oriundas de amostras originadas em copos com telúrio não apresentam nenhuma recalescência (TRE) na TEM, visualizado na amostra sem inoculação pela igualdade da TSE com TRE (Figuras 4.27 e 4.28).

Os baixos valores de recalescência nas demais amostras com os diversos portadores testados também mostraram uma pequena variação na TRE, justamente pela maior fração gerada de ledeburita. Somente nas amostras com Fe-BaTiO₃ houve um leve aumento em decorrência da

quantidade de grafita formada. Segundo Müller (2002), quanto menor o teor de grafita livre, menor a temperatura da recalescência.

As Figuras 4.29 e 4.30, mostram o comportamento do ΔT e SC.

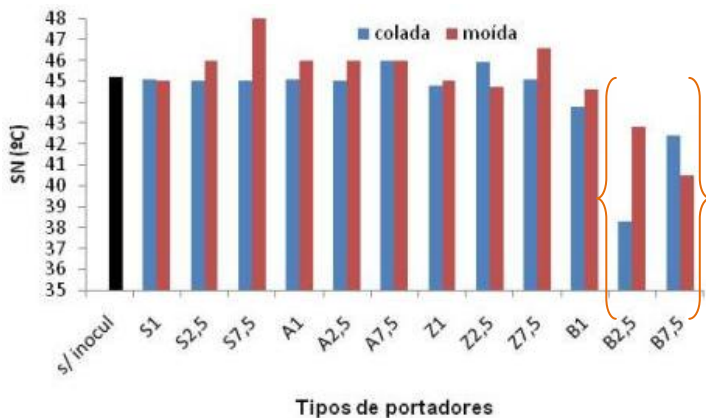


Figura 4.29: Comportamento do Superresfriamento de Nucleação (ΔT) em função dos tipos de portadores testados, colados e moídos.

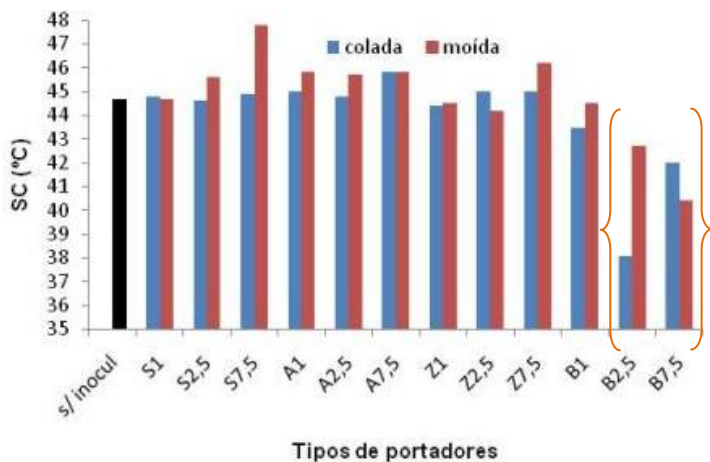


Figura 4.30: Comportamento do Superresfriamento de Crescimento em função dos tipos de portadores testados, colados e moídos.

O comportamento de ΔT e SC são equivalentes e decorrentes dos demais parâmetros apresentados nas Figuras 4.27 e 4.28. Ferros fundidos grafíticos que apresentam valores de TSE baixo, consequentemente apresentam valores de ΔT grandes. Da mesma forma ocorre com o SC, este será tanto maior quanto menor for a TRE. Nota-se uma diminuição desses valores apenas nas amostras com portadores Fe-BaTiO₃.

Normalmente se observa em trabalhos publicados por muitos pesquisadores que, aplicando a ferramenta de análise térmica, ferros fundidos cinzentos bem nucleados apresentam valores de TSE $\geq 1145^\circ\text{C}$ e TRE $\geq 1150^\circ\text{C}$, gerando um ΔT médio de 5°C . Entretanto, neste trabalho, essa ferramenta não se mostrou efetiva pelos motivos já apresentados anteriormente (posição do termopar no molde; falta de dissolução e homogeneização dos portadores no metal líquido e flotação dos portadores, criando pequenas regiões de grafita em pontos distantes ao ponto de medida dos eventos ocorridos durante a solidificação).

4.4.4.2 Análise metalográfica das amostras com Fe-SiO₂ e Fe-Al₂O₃

Em todas as amostras com portadores contendo Fe-SiO₂ e Fe-Al₂O₃ não foram identificadas grafitas em toda extensão do corpo de prova, apenas ledeburita (iguais as Figuras 4.22 e 4.23).

Acredita-se que a forma polimórfica da sílica nanométrica contida nos portadores, na temperatura de nucleação do eutético, seja tridimita (compreendida na faixa de $867\text{-}1470^\circ\text{C}$), cuja estrutura cristalina é tetragonal (BROEKMANS, 2004).

A Figura 4.31 apresenta representações esquemáticas dos arranjos cristalinos de cada possibilidade avaliada (substrato_{SiO₂}//núcleo_{grafita}), com os respectivos ângulos nas direções analisadas.

A Tabela 4.8 apresenta os parâmetros de reticulado utilizado para calcular o desajuste planar, demonstrado na Tabela 4.9 (os quais foram aplicados o coeficiente de expansão térmico das fases em função da temperatura de 1250°C , para todos os substratos testados neste trabalho).

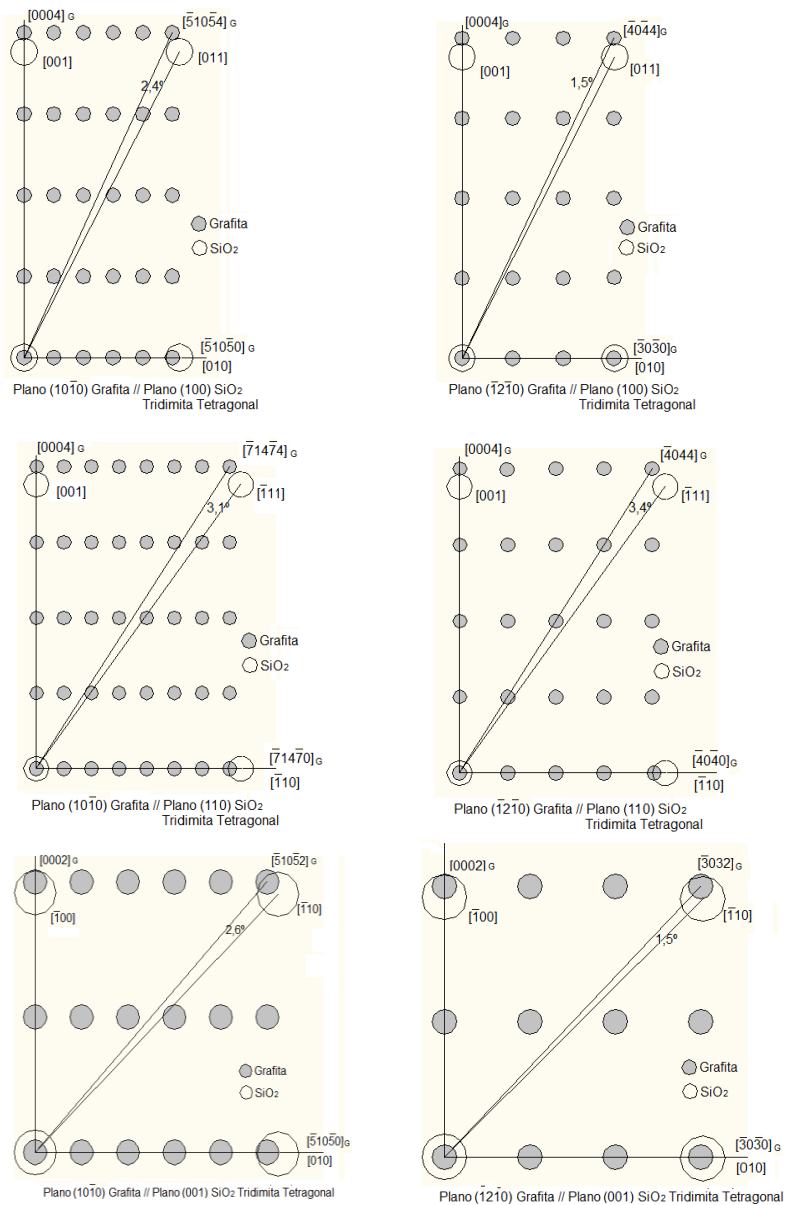


Figura 4.31: Representações esquemáticas dos arranjos cristalinos (substrato_{SiO₂}//núcleo_{grafita}), nos planos apresentados, bem como os respectivos ângulos formados entre as direções analisadas.

Tabela 4.8: Dados cristalográficos das fases analisadas, grafita e sílica.

FASES	ESTRUTURA CRISTALINA	PARÂMETROS DO RETICULADO (Å)	
		a	c
Grafita	Hexagonal	2.456	6.696
SiO ₂	Tetragonal	12.8528	25.2136

Tabela 4.9: Parâmetros cristalográficos e desajuste planar considerando a nucleação da grafita sobre o substrato sílica.

PLANOS	$d_{[hkl]s}$	$d_{[hkl]Gr}$	θ	$d_{[hkl]s} \cos\theta$	δ (%)
(10-10) _{Gr} //(100) _{SiO2}	[010]	[-510-50]	0	12.8901	5.0
	[011]	[-510-54]	2.4	28.3578	
	[001]	[0004]	0	25.2869	
(-12-10) _{Gr} //(100) _{SiO2}	[010]	[-30-30]	0	12.8901	3.9
	[011]	[-40-44]	1.5	28.3730	
	[001]	[0004]	0	25.2869	
(10-10) _{Gr} //(110) _{SiO2}	[-110]	[-714-70]	0	18.2294	4.9
	[-111]	[-714-74]	3.1	31.1271	
	[001]	[0004]	0	25.2869	
(-12-10) _{Gr} //(110) _{SiO2}	[-110]	[-40-40]	0	18.2294	5.1
	[-111]	[-4044]	3.4	31.1178	
	[001]	[0004]	0	25.2869	
(10-10) _{Gr} //(001) _{SiO2}	[010]	[-510-50]	0	12.8901	3.1
	[-110]	[-510-52]	2.6	18.2106	
	[-100]	[0002]	0	12.8901	
(-12-10) _{Gr} //(001) _{SiO2}	[010]	[-30-30]	0	12.8901	2.4
	[-110]	[-30-32]	1.5	18.2232	
	[-100]	[0002]	0	12.8901	

Baseado nos desajustes planares calculados, a sílica apresenta-se como substrato potencialmente efetivo para a nucleação da grafita, em todos os planos analisados (Tabela 4.9).

Entretanto, de acordo com os dados termodinâmicos apresentados por Gadd e Bennett, (1984), da sílica, alumina e zircônia para inoculação de ferro fundido, há dificuldade de ocorrer nucleação homogênea da sílica a 1427°C ($\Delta G = -82.1$ kJ/mol) quando comparados

aos outros dois óxidos ($\Delta G_{\text{alumina}} = -14.3$ kJ/mol e $\Delta G_{\text{zircônia}} = -29.8$ kJ/mol).

Por outro lado, há facilidade da reação química entre o silício e o oxigênio presente no banho ($\Delta G = -194.7$ kJ/mol), superior a alumina ($\Delta G = -571.1$ kJ/mol) e a zircônia ($\Delta G = -394.5$ kJ/mol). Isso significa que nos inoculantes convencionais, de acordo com a Elkem TI 5, 12 e 15 (1997) os quais apresentam na grande maioria teores e silício em elevadas quantidades (72 à 78%) as principais funções são: (i) ampliar o intervalo de solidificação; (ii) aumentar a atividade do carbono criando regiões supersaturadas (comportamento hipereutético) que favorecem a nucleação da grafita (segundo a teoria da área rica em silício); (iii) promover a desoxidação do banho, principalmente quando se almeja grafitas nodulares (juntamente com o magnésio) e (iv) contribuir na nucleação da grafita pelo produto formado (SiO_2), desde que o inoculante insira outros elementos (ou óxido e/ou sulfetos desses elementos) como cálcio, bário, alumínio, zircônio, terras raras entre outros para formação de compostos mais complexos (segundo a teoria dos oxí-sulfetos).

Sendo assim, somente partículas de sílica, como demonstra esse experimento, não podem nuclear grafita, pois ambas necessitam de nucleação heterogênea. Entretanto, alguns óxidos e sulfetos (por exemplo: CaO, Al_2O_3 , ZrO_2 , MnS e CaS) podem, termodinamicamente, nuclear homogeneamente e servir de substratos para a nucleação da sílica, formando os silicatos (segundo a teoria dos silicatos) os quais atuarão de forma mais efetivos para nucleação da grafita. Entretanto, nenhum outro elemento foi adicionado ao banho no intuito de favorecer a formação desses silicatos.

Constatou-se também que adições de sílica não promoveram aumento do teor de silício no metal fundido, o que ocorre durante o processo de inoculação convencional, demonstrado na Tabela 4.6. Atribui-se ao silício (dos inoculantes) o promotor da reação de desoxidação a qual irá gerar como produto, a sílica. Normalmente, a concentração de oxigênio presente nos ferros fundidos industriais é de 10-15 ppm e 500-1200 ppm de enxofre. Isso indica que a concentração de óxidos oriundos do silício é bem menor quando comparada aos sulfetos (EDALATI et al., 2004; HUMER, 1975; OLSEN et al., 2004).

Da mesma forma, somente a presença da alumina não demonstrou efetividade na nucleação da grafita, apesar dos baixos valores dos desajustes planares (Tabela 4.11).

Zhang e Li (2005) apresentam α -Al₂O₃ (acima de 1000°C) de estrutura hexagonal com densidade=3.99 g/cm³.

A Figura 4.32 mostra as representações estruturais esquemáticas de cada possibilidade avaliada (substrato_{Al2O3}//núcleo_{grafita}).

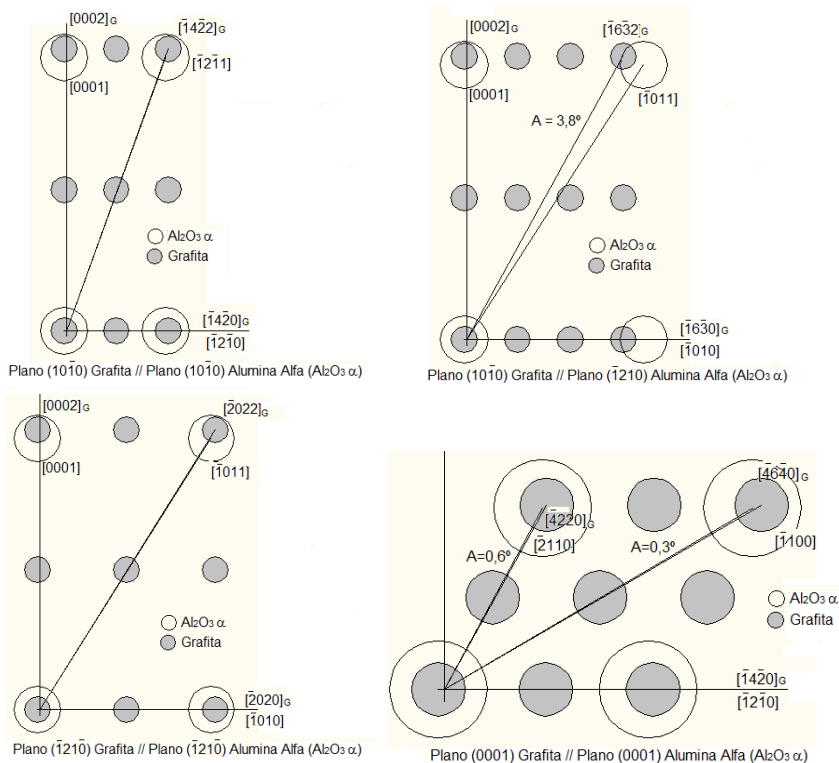


Figura 4.32: Representações esquemáticas dos arranjos cristalinos (substrato_{Al2O3}//núcleo_{grafita}), nos planos apresentados, bem como os respectivos ângulos formados entre as direções analisadas.

A Tabela 4.10 apresenta os parâmetros de reticulado utilizado para calcular o desajuste planar.

Tabela 4.10: Dados cristalográficos das fases analisadas, grafita e alumina.

FASES	ESTRUTURA CRISTALINA	PARÂMETROS DO RETICULADO (Å)	
		a	c
Grafita	Hexagonal	2.456	6.696
Al ₂ O ₃	Hexagonal	4.8045	12.99

Tabela 4.11: Parâmetros cristalográficos e desajuste planar considerando a nucleação da grafita sobre o substrato alumina.

PLANOS	d _{[hkl]_s}	d _{[hkl]_{Gr}}	θ	d _{[hkl]_s} cosθ	δ (%)
(10-10) _{Gr} //(10-10) _{Al₂O₃}	[-12-10] [-12-11] [0001]	[-14-20] [-14-22] [0002]	0 0 0	4.8536 13.9915 13.1227	2.6
(10-10) _{Gr} //(-1210) _{Al₂O₃}	[-1010] [-10-11] [0001]	[-16-30] [-16-32] [0002]	0 3.8 0	8.4066 15.5502 13.1227	5.6
(-12-10) _{Gr} //(-12-10) _{Al₂O₃}	[-1010] [-10-11] [0001]	[-20-20] [-20-22] [0002]	0 0 0	8.4066 10.7902 13.1227	2.0
(0001) _{Gr} //(0001) _{Al₂O₃}	[-12-10] [-1100] [-2110]	[-14-20] [-46-40] [-4220]	0 0.3 0.6	4.8536 8.4065 4.8533	2.1

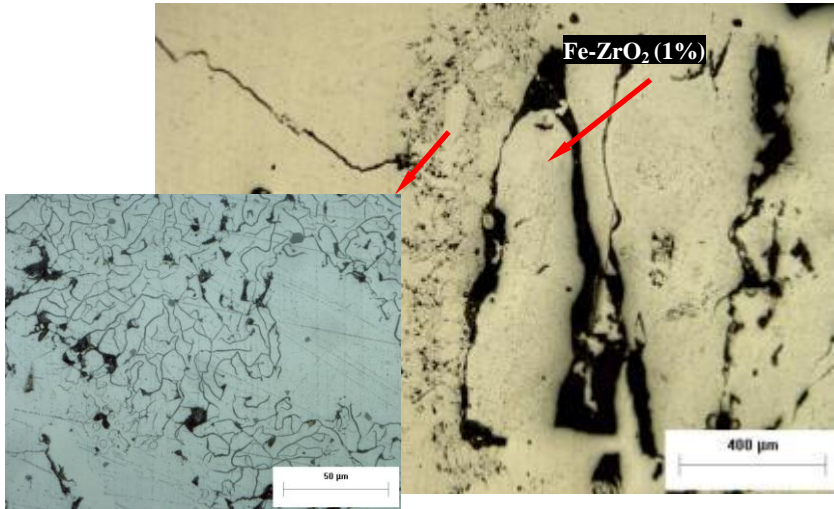
Para todos os planos analisados, a alumina mostrou-se como substrato fortemente efetivo para a nucleação da grafita (similar a sílica), quando se analisa o critério do desajuste planar.

Entretanto, Skaland (2005) mostrou que a inoculação com FeSi contendo teores de alumínio e outros elementos como cálcio, estrôncio ou bário levam à formação de filmes finos de silicatos hexagonais, XO.SiO₂ ou XO.Al₂O₃.2SiO₂ (onde X=Ca, Sr ou Ba) sobre sulfetos de (Mg, Ca, Mn)S. Portanto, entende-se que haja necessidade da combinação da alumina e/ou sílica com outros óxidos e/ou sulfetos

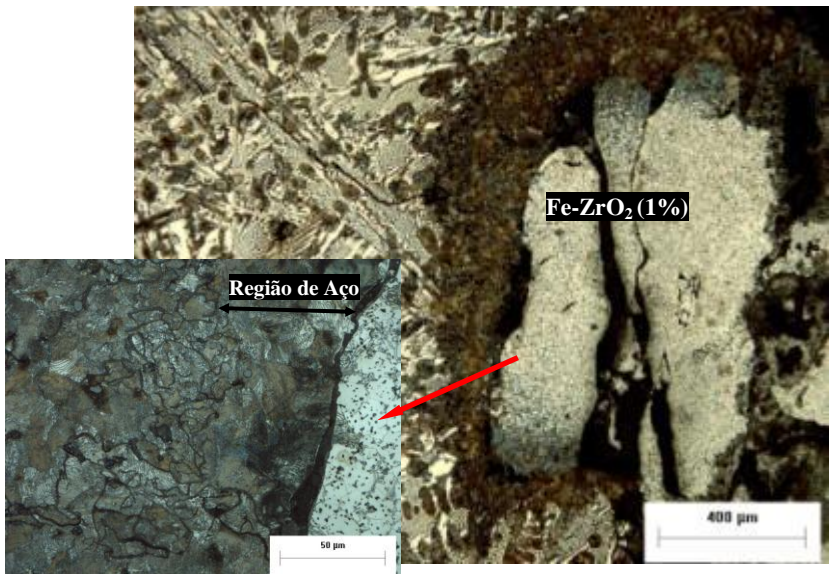
(teoria do oxi-sulfeto) para favorecer a formação da partícula duplex, altamente efetiva pela estabilidade termodinâmica, na nucleação da grafita.

4.4.4.3 Análise metalográfica das amostras com Fe-ZrO₂

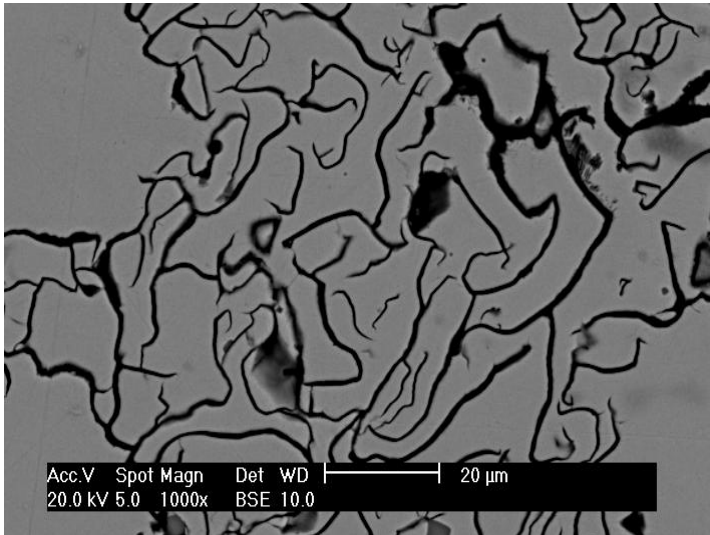
As Figuras 4.33 e 4.34 mostram a presença de grafita com portadores Fe-ZrO₂ colado (com 1 e 2.5% de zircônia) e as Figura 4.35 e 4.36 mostram as grafitas quando os mesmos portadores, porém moídos (nos teores 2.5 e 7.5%), foram adicionados ao ferro fundido.



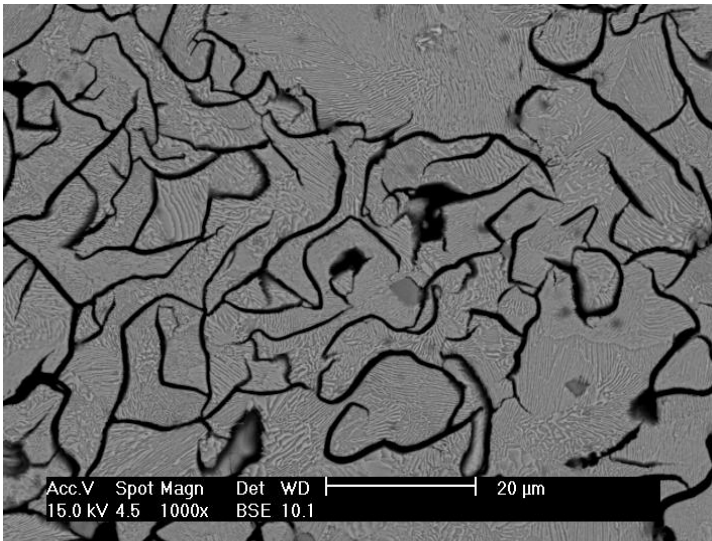
(a)



(b)

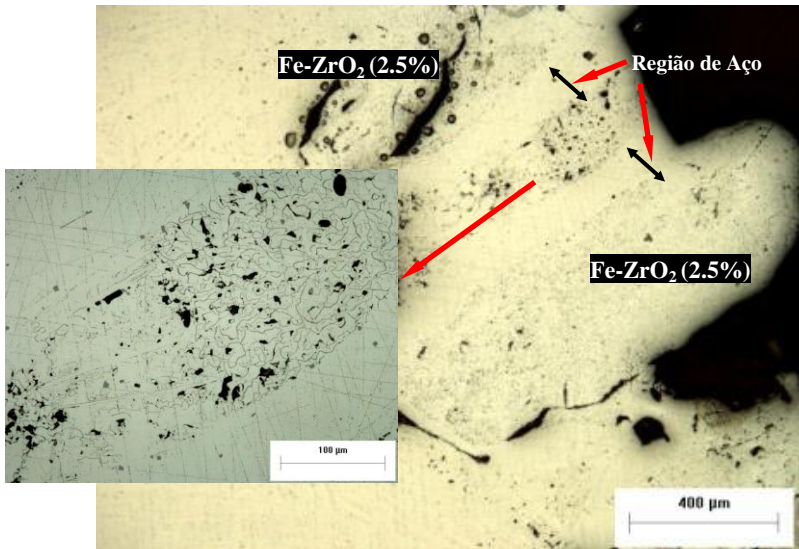


(c)

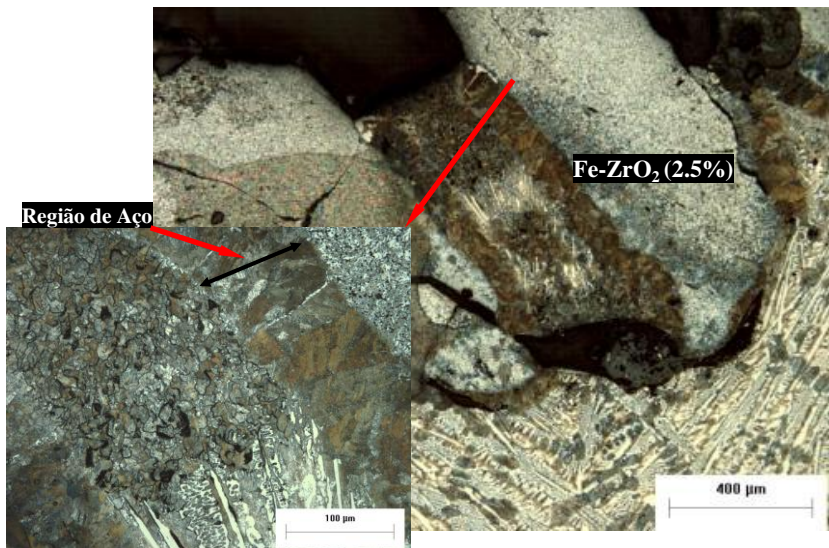


(d)

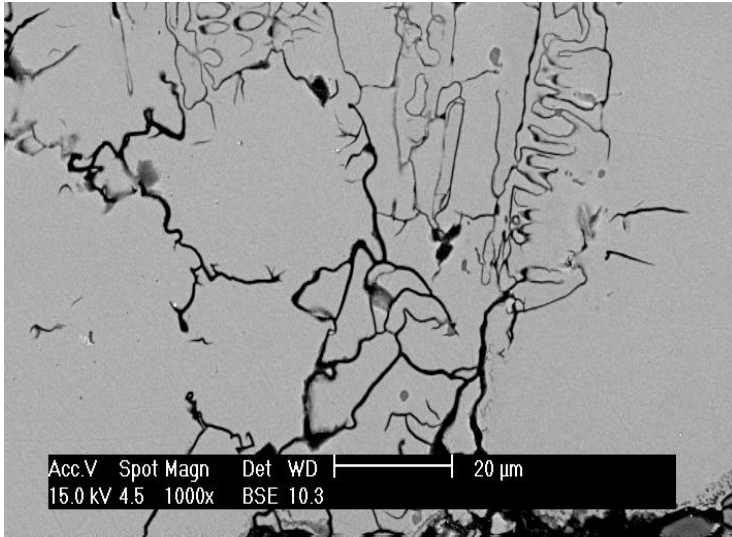
Figura 4.33: Micrografias da amostra com portadores colados de Fe-ZrO₂ (1%), com e sem ataque químico: (a, b) MO e (c, d) MEV.



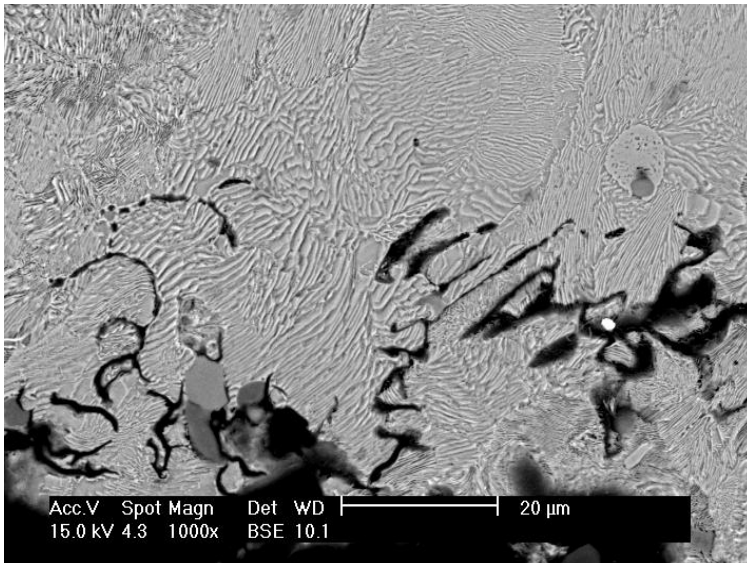
(a)



(b)

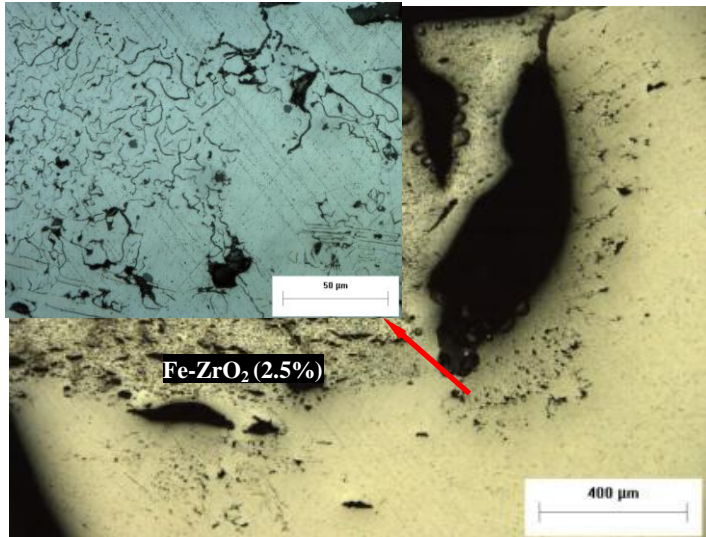


(c)

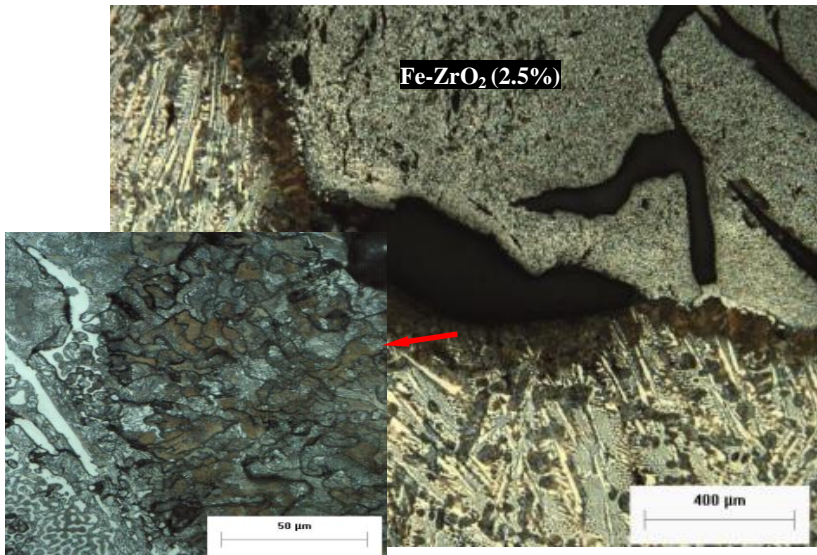


(d)

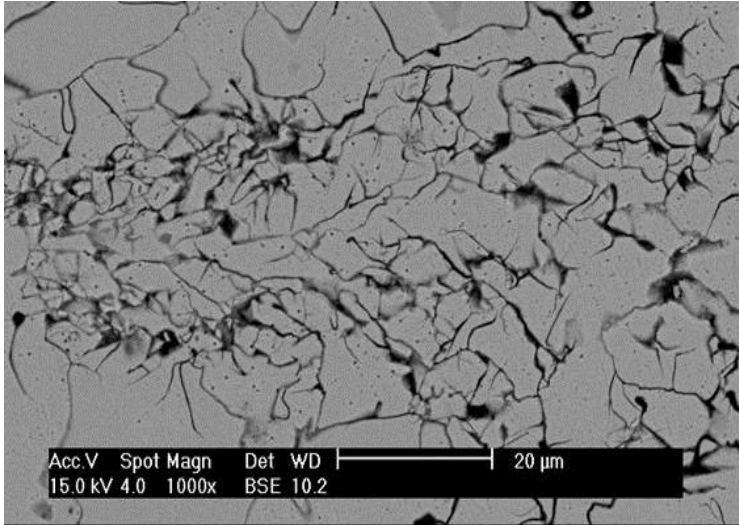
Figura 4.34: Micrografias da amostra com portadores colados de Fe-ZrO_2 (2.5%), com e sem ataque químico: (a, b) MO e (c, d) MEV.



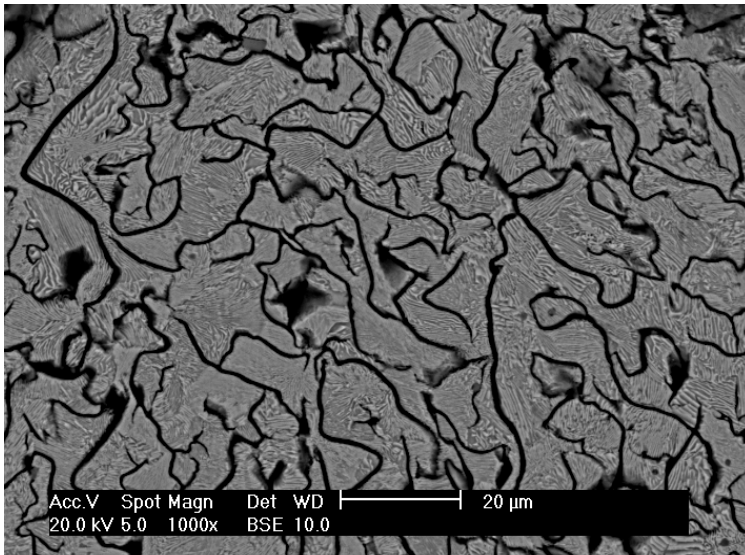
(a)



(b)

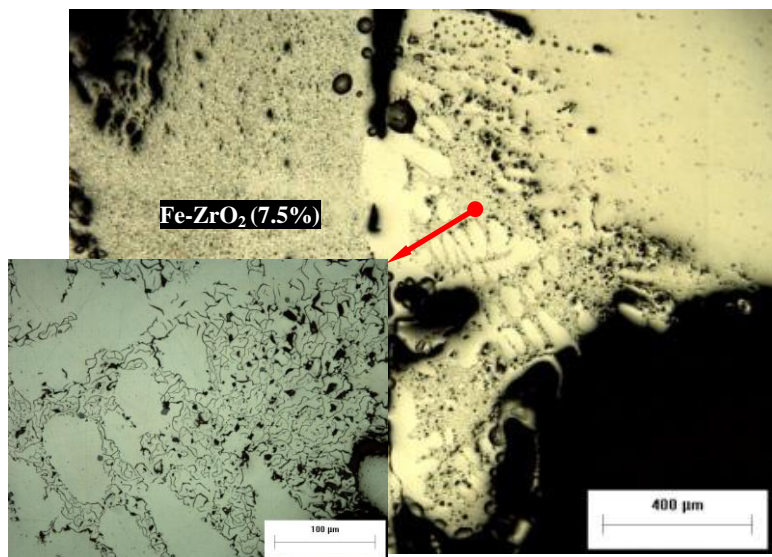


(c)



(d)

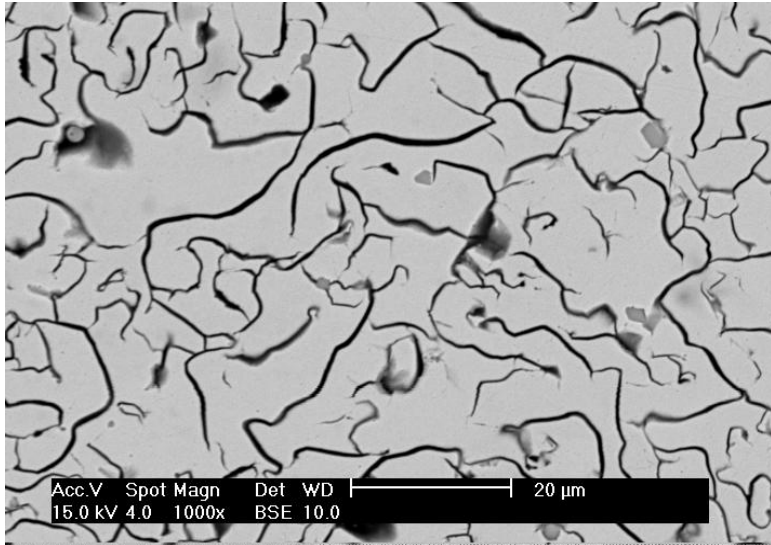
Figura 4.35: Micrografias da amostra com portadores moídos de Fe-ZrO₂ (2.5%), com e sem ataque químico: (a, b) MO e (c, d) MEV.



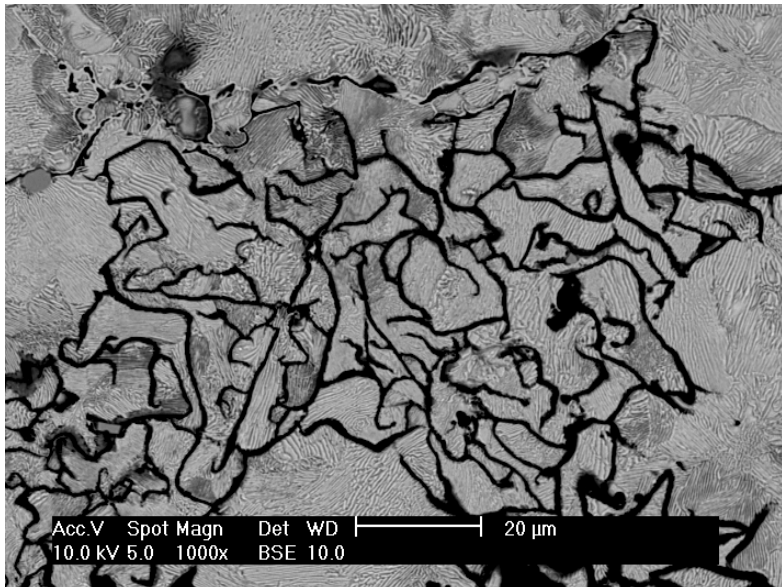
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.36: Micrografias da amostra com portadores moídos de Fe-ZrO₂ (7.5%), com e sem ataque químico: (a, b) MO e (c, d) MEV.

Os portadores testados com sistemas Fe-ZrO₂ demonstraram efetividade na formação da grafita, em razão da boa estabilidade termodinâmica desse óxido (Figura 2.19), mesmo apresentando valores de TSE semelhante à amostra não inoculada (Figura 4.27) e maiores valores de desajuste planar calculado, conforme Tabela 4.14 (superiores quando comparados com os valores da alumina e sílica).

Grafitas em rede (*mesh*) são visualizadas em todas as amostras, decorrentes do elemento telúrio presente no molde. A matriz obtida em todas as regiões em que apresenta grafita é perlítica.

Amostra moída com 7.5% de ZrO₂, apresentou uma região maior de grafitas, quando comparadas com a amostra de 2.5% (moída) e as coladas, em razão da maior população desse óxido para o carbono precipitar como grafita. A amostra com portador de 7.5% de zircônia colada não apresentou grafita.

É visualizada uma área de difusão do carbono, na direção do metal para o portador, gerando uma região de aço perlítico, exemplificadas nas Figuras 4.33, 4.34 e 4.36 (b).

Em razão da não dissolução dos portadores acredita-se que tenha ocorrido sinterização durante a prática de fundição, conseqüentemente há presença de vazios em torno deles, mostrados nas Figuras 4.33, 4.34 e 4.36 (a).

A zircônia possui uma densidade superior aos óxidos e silicatos de alumínio, cálcio e silício (Tabela 4.12). Isso torna esse composto menos sensível ao *fading*.

Tabela 4.12: Propriedades físicas dos substratos selecionados a 1700K (adaptado de GADD e BENNETT, 1984).

SUBSTÂNCIAS	DENSIDADE (g/cm ³)	r* (nm)	SISTEMA	T _f (°C)
Al	2.4			600
Al ₂ O ₃ (γ)	2.9	1.14	cúbico	2040
3Al ₂ O ₃ .2SiO ₂	3.2		hexagonal	1850
Zr	6.0			1868
ZrO ₂	6.0	0.76	tetragonal	2700
ZrO ₂ .SiO ₂	4.7		tetragonal	2430
SiO ₂ (tridimita)	2.3	-	tetragonal	1723

A Tabela 4.12 também apresenta os valores do raio crítico (r^*), sistemas cristalinos e ponto de fusão de alguns substratos.

Por apresentar um pequeno raio crítico, em comparação aos demais compostos apresentados, acredita-se que utilizando zircônia como substrato há uma maior probabilidade do evento da nucleação ocorrer.

A Figura 4.37 mostra as representações estruturais esquemáticas de cada possibilidade avaliada (substrato_{ZrO₂}//núcleo_{grafita}).

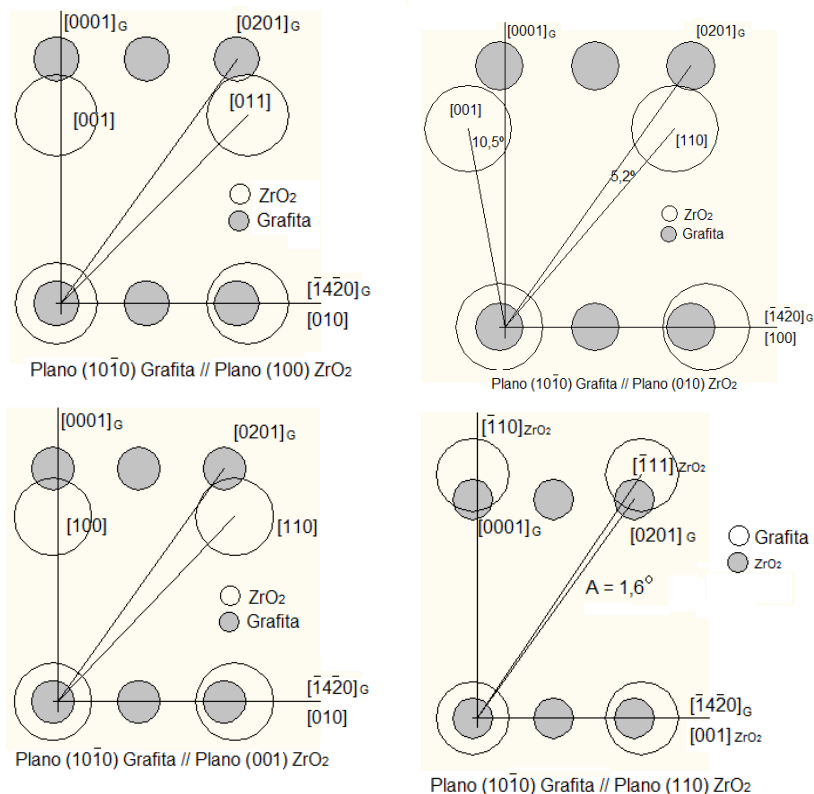


Figura 4.37: Representações esquemáticas dos arranjos cristalinos (substrato_{ZrO₂}//núcleo_{grafita}), nos planos apresentados, bem como os respectivos ângulos formados entre as direções analisadas.

A zircônia apresenta 3 formas de polimorfismo: monoclinica ($T > 1170^{\circ}\text{C}$), tetragonal (1170 à 2370°C) e cúbica ($T < 2370^{\circ}\text{C}$) (REZAEI et al., 2006). Como toda transformação de fase requer certo tempo de transformação, e todo o evento de solidificação (por amostra, nesse trabalho) ocorreu num curto intervalo de tempo (menos que 3 min.) acredita-se que na temperatura de solidificação do ferro fundido cinzento a zircônia é monoclinica.

A Tabela 4.13 apresenta os parâmetros de reticulado utilizado para calcular o desajuste planar, visualizado na Tabela 4.14.

Tabela 4.13: Dados cristalográficos das fases analisadas, grafita e zircônia.

FASES	ESTRUTURA CRISTALINA	PARÂMETROS DO RETICULADO (Å)		
		a	b	c
Grafita	Hexagonal	2.456	-	6.696
ZrO ₂	Monoclinica	5.3129	5.2125	5.1471

Tabela 4.14: Parâmetros cristalográficos e desajuste planar considerando a nucleação da grafita sobre o substrato zircônia.

PLANOS	$d_{[hkl]s}$	$d_{[hkl]Gr}$	θ	$d_{[hkl]s} \cos\theta$	δ (%)
$(10-10)_{Gr} // (100)_{ZrO_2}$	[010]	[-14-20]	0	5.2131	14.2
	[011]	[0201]	9.1	7.2496	
	[001]	[0001]	0	5.1477	
$(10-10)_{Gr} // (010)_{ZrO_2}$	[100]	[-14-20]	0	5.3135	16.8
	[101]	[0201]	5.2	6.8578	
	[001]	[0001]	10.5	5.0615	
$(10-10)_{Gr} // (001)_{ZrO_2}$	[010]	[-14-20]	0	5.2131	12.9
	[110]	[0201]	8.2	7.3677	
	[100]	[0001]	00	5.3135	
$(10-10)_{Gr} // (110)_{ZrO_2}$	[001]	[-14-20]	0	5.1477	7.4
	[111]	[0201]	1.6	9.0469	
	[-110]	[0001]	0	7.4438	

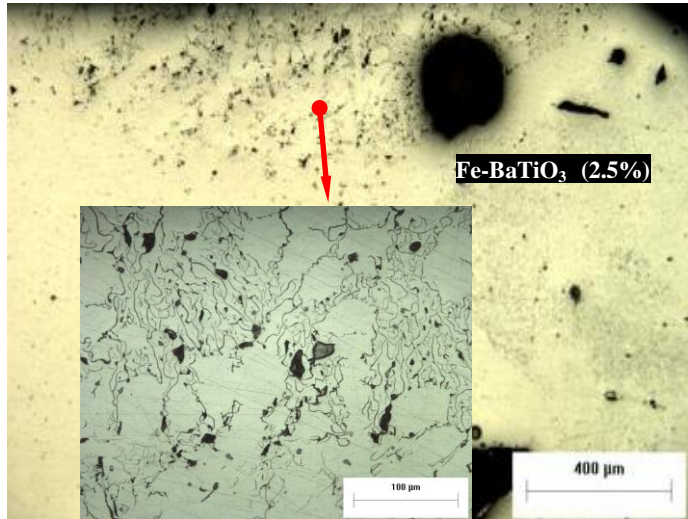
Portanto, conforme esse critério, a zircônia apresenta-se como um substrato moderado para nucleação da grafita, considerando o plano $(10-10)_{\text{Gr}}// (110)_{\text{ZrO}_2}$ (nos demais planos, como substrato não efetivo). Entretanto, mesmo apresentando valores de desajuste planar maiores que a alumina e sílica, a zircônia atuou como substrato para a precipitação do carbono em grafita.

Conforme Loper e Gundlach (1998), os óxidos apresentam energia interfacial (substrato/grafita) mais alta quando comparada aos silicatos, conseqüentemente maior deverá ser o superresfriamento para promover a nucleação da grafita sob óxidos (menor TSE).

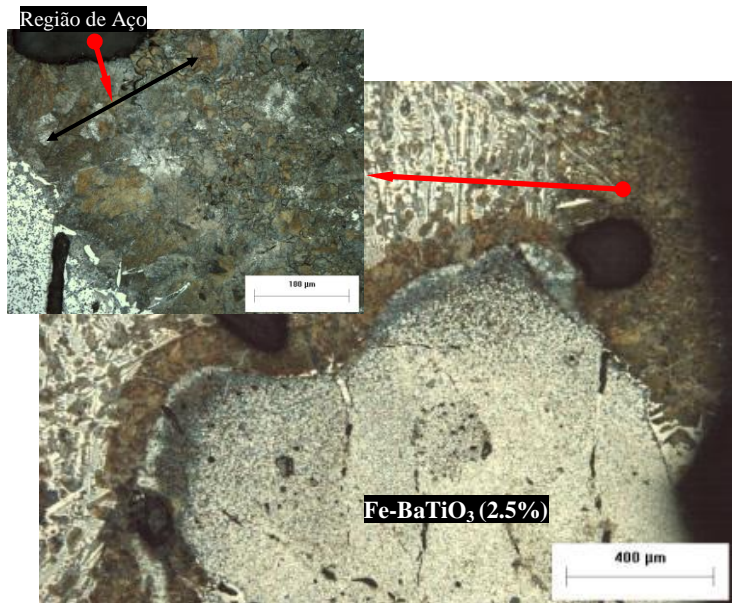
Segundo Skjegstad e Skaland (1996), inoculantes contendo zircônio (Zirconic e Superseed Extra, (Elkem), Anexo XI) auxiliam fortemente no controle do nitrogênio. Nitreto de zircônio (ZrN) é o composto mais estável, termodinamicamente, quando comparados aos demais nitretos (Figura 2.19), os quais também podem atuar como núcleos adicionais para nucleação da grafita.

4.4.4.4 Análise metalográfica das amostras com Fe-BaTiO₃

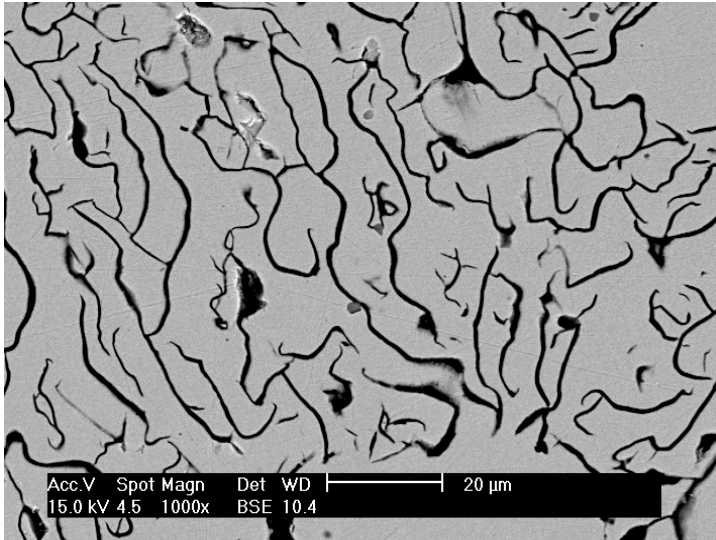
As Figuras 4.38 e 4.39 mostram a presença de grafita com portadores Fe-BaTiO₃ colado (2.5 e 7.5%) e as Figura 4.40 e 4.41 mostram as grafitas quando os mesmos portadores, porém moídos (2.5 e 7.5%), foram adicionados ao ferro fundido cinzento.



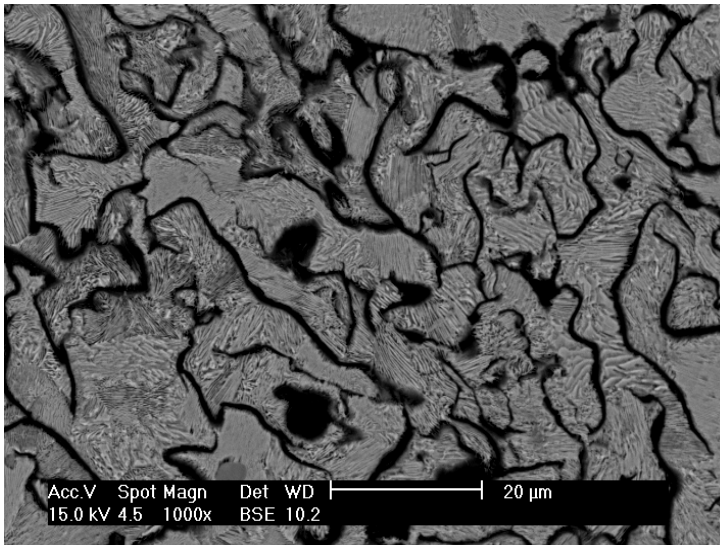
(a)



(b)

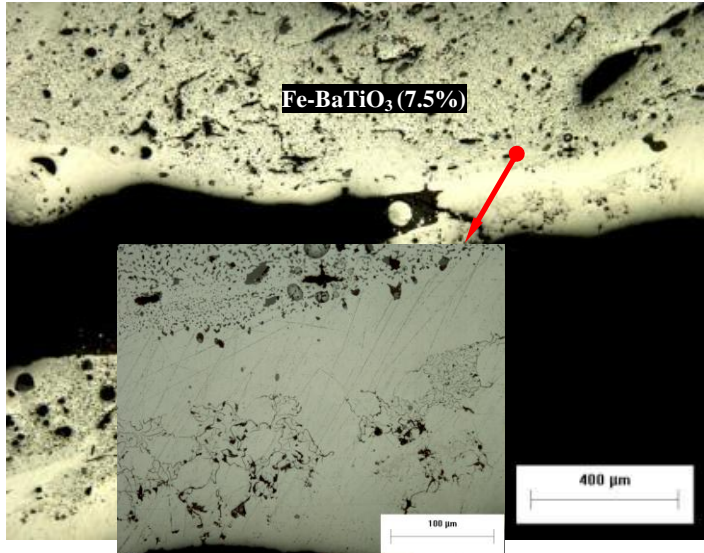


(c)

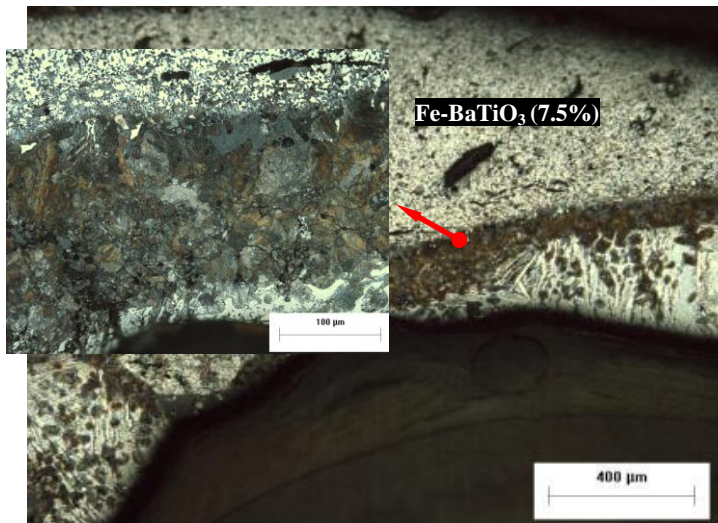


(d)

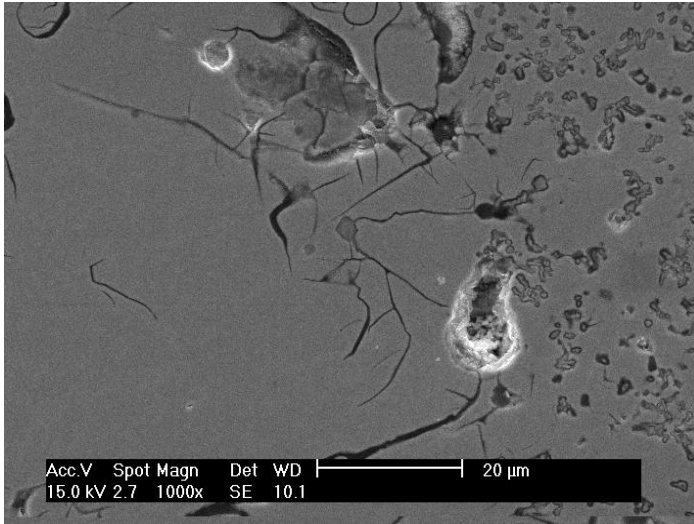
Figura 4.38: Micrografias da amostra com portadores colado de Fe-BaTiO₃ (2.5%), com e sem ataque químico: (a, b) MO e (c, d) MEV.



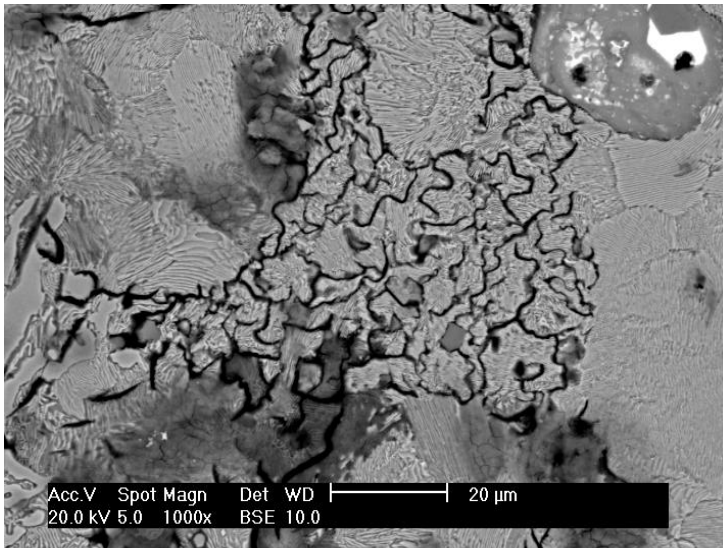
(a)



(b)

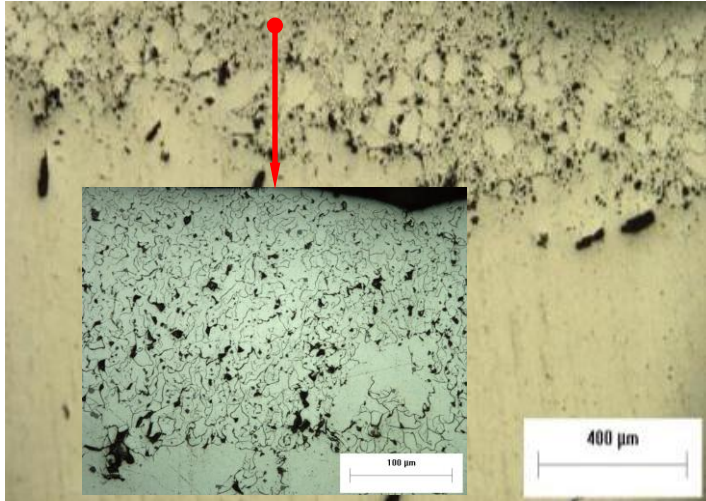


(c)

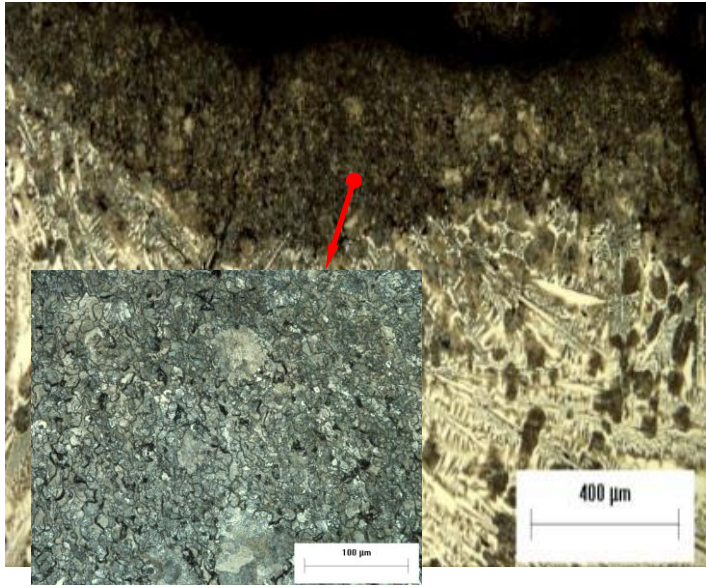


(d)

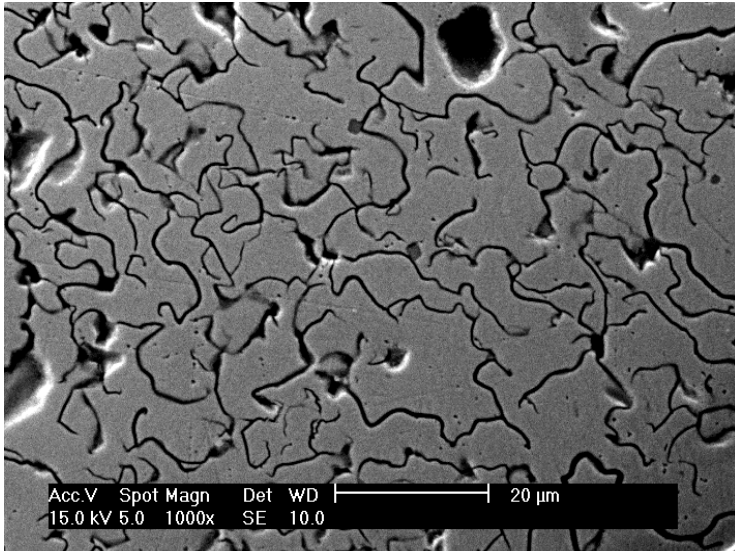
Figura 4.39: Micrografias da amostra com portadores colado de Fe-BaTiO₃ (7.5%), com e sem ataque químico: (a, b) MO e (c, d) MEV.



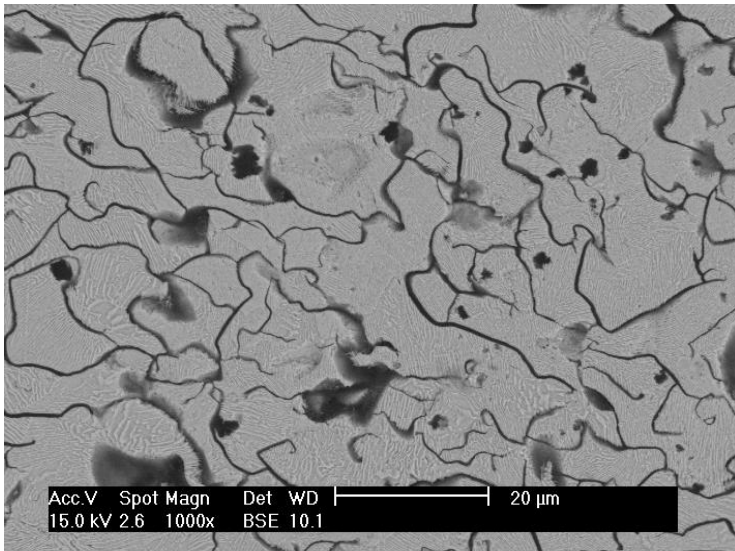
(a)



(b)

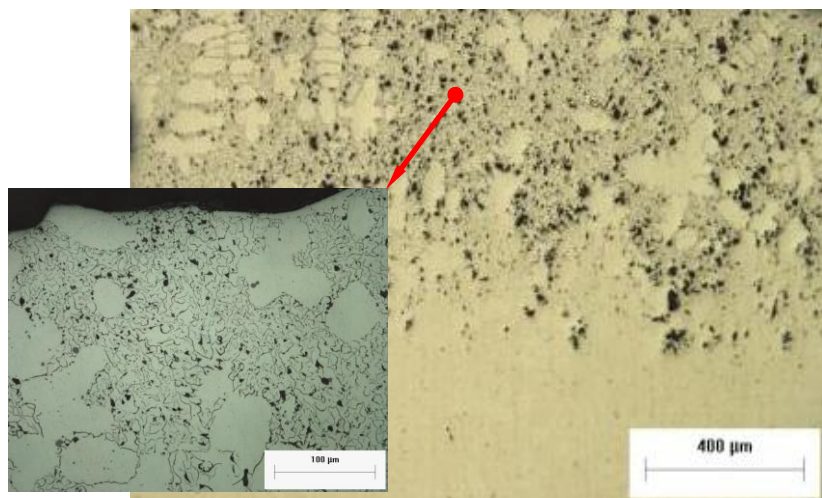


(c)

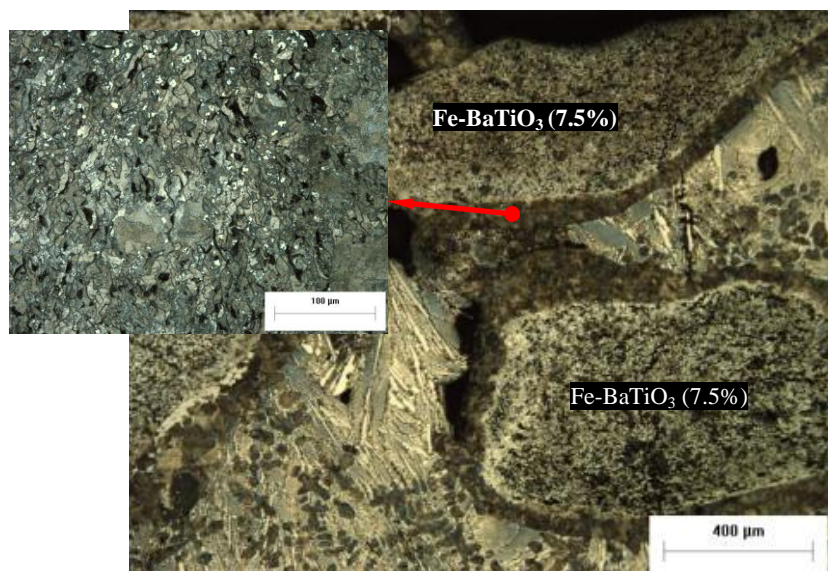


(d)

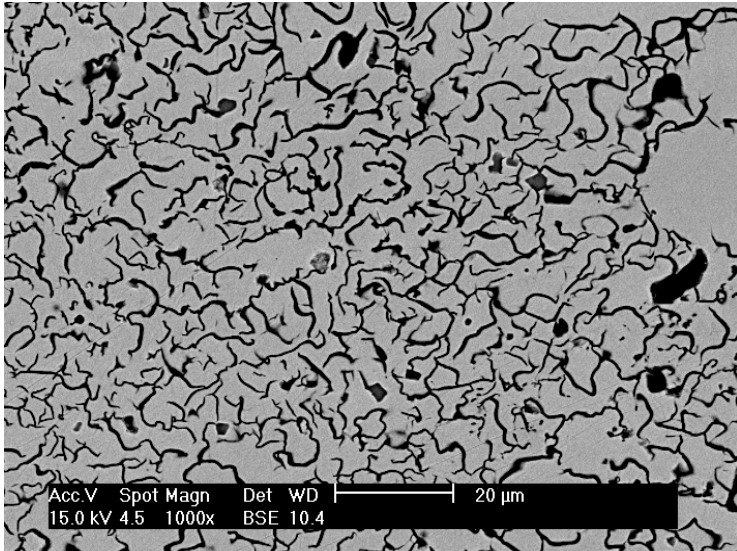
Figura 4.40: Micrografias da amostra com portadores moído de Fe-BaTiO₃ (2.5%), com e sem ataque químico: (a, b) MO e (c, d) MEV.



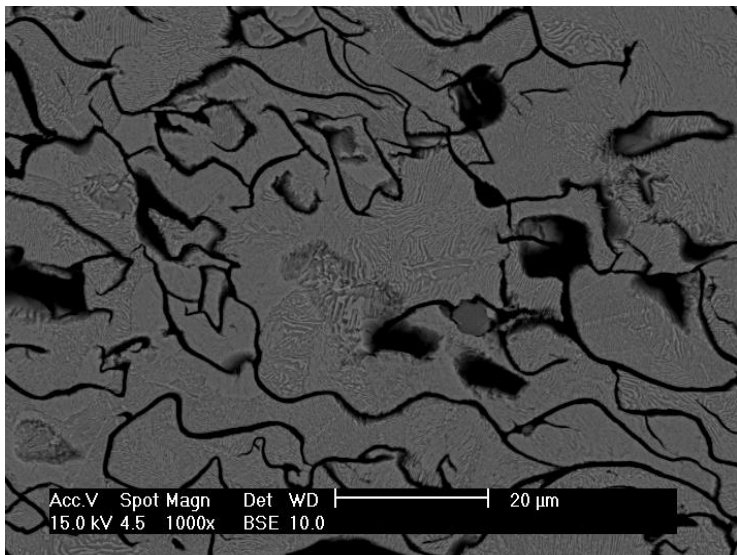
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.41: Micrografias da amostra com portadores moídos de Fe-BaTiO₃ (7.5%), com e sem ataque químico(a, b) MO e (c, d) MEV.

Da mesma forma que nas amostras com zircônia, é visualizada grafitas (*mesh*) nas amostras inoculadas com Fe-BaTiO₃.

Os portadores testados com sistemas Fe-BaTiO₃ demonstraram melhor efetividade na formação da grafita, quando comparadas às amostras com Fe-ZrO₂, analisando nas mesmas condições de moagem, teor de nanopartícula e processo de fundição (Figuras 4.38 e 4.34 (c), respectivamente). Maiores valores de TSE foram alcançados nessas amostras (Figura 4.27), em detrimento do maior número de grafitas formadas. A amostra com 2.5% colada iniciou a reação eutética numa temperatura mais elevada, 1126.7°C. Isso significa 7°C acima da TSE da amostra sem portador. A amostra com 7.5% BaTiO₃ moída apresentou um aumento de aproximadamente 5°C e as demais 3°C.

Também foi visualizado áreas de difusão do carbono próximo aos portadores de Fe-BaTiO₃, gerando uma região de aço perlítico, exemplificada na Figura 4.38 (b).

Comparando as amostras com Fe-BaTiO₃ moídas (Figuras 4.40 e 4.41 (a)) com a colada (Figura 4.38 e 4.39 (a)), nos mesmos teores de titanato de bário (2.5 e 7.5%, respectivamente) a quantidade de grafitas formada próximo ao portador é maior nas amostras moídas e aumenta nas adições de 7.5%. Para essas amostras, a etapa de moagem de alta energia conferiu aos portadores um maior número de nanopartículas individualizadas, por meio do efeito da deformação plástica do ferro. Sendo assim, as quantidades de núcleos individualizados podem conferir um aumento no potencial de nucleação do metal entorno dos portadores.

A escolha de testar a efetividade do titanato de bário se fez em razão de que alguns inoculantes apresentam teores bário na composição química (Barinoc e Foundrisil, (Elkem), Anexo XI). Termodinamicamente são mais estáveis que os óxidos, podendo promover a nucleação da grafita em temperaturas maiores.

De acordo com Lu e Jin (2000), o titanato de bário apresenta polimorfismo: em altas temperaturas ($T > 1000^{\circ}\text{C}$) a forma estável é hexagonal (funde a $1618 \pm 5^{\circ}\text{C}$), cúbica em moderadas temperaturas e esta transforma-se em tetragonal abaixo de 127°C (SARKAR, 2011). Sendo assim, na temperatura de nucleação da grafita o substrato BaTiO₃ apresentou o mesmo parâmetro cristalino, hexagonal.

Entretanto, os valores dos desajustes planares calculados (Tabela 4.16) mostraram-se os maiores, quando comparados a zircônia, alumina e sílica.

A Figura 4.42 mostra as representações estruturais esquemáticas de cada possibilidade avaliada (substrato_{BaTiO₃}//núcleo_{grafita}).

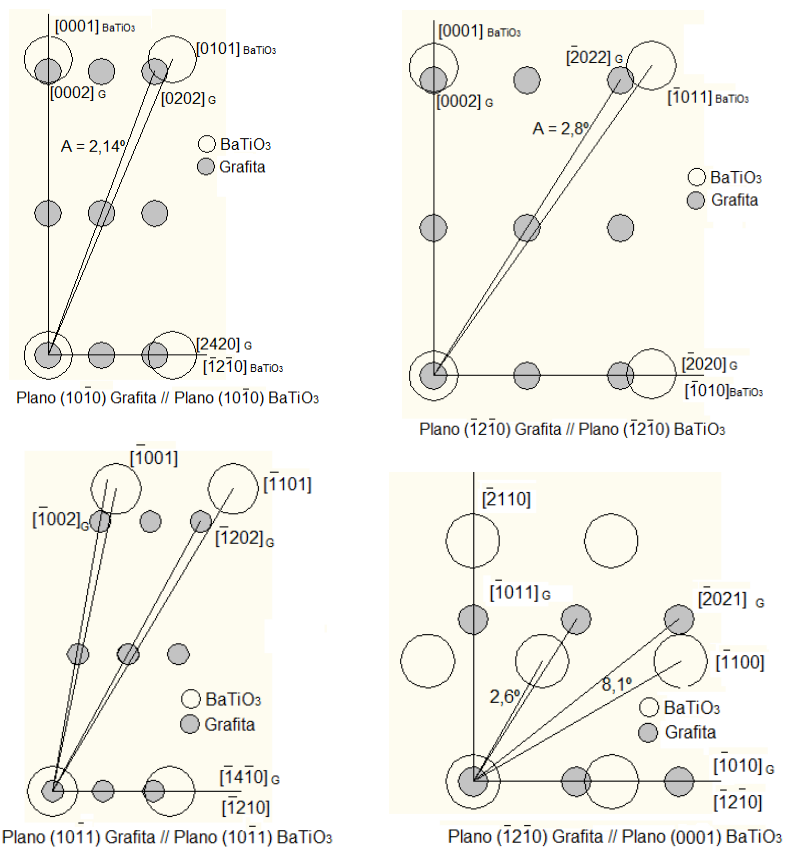


Figura 4.42: Representações esquemáticas dos arranjos cristalinos (substrato_{BaTiO₃}//núcleo_{grafita}), nos planos apresentados, bem como os respectivos ângulos formados entre as direções analisadas.

A Tabela 4.15 apresenta os parâmetros de reticulado utilizado para calcular o desajuste planar, Tabela 4.16.

Tabela 4.15: Dados cristalográficos das fases analisadas, grafita e titanato de bário.

FASES	ESTRUTURA CRISTALINA	PARÂMETROS DO RETICULADO (Å)	
		a	c
Grafita	Hexagonal	2.456	6.696
BaTiO ₃	Hexagonal	5.72481	13.9673

Tabela 4.16: Parâmetros cristalográficos e desajuste planar considerando a nucleação da grafita sobre o substrato titanato de bário.

PLANOS	$d_{[hkl]s}$	$d_{[hkl]Gr}$	θ	$\frac{d_{[hkl]s}}{\cos\theta}$	δ (%)
(10-10) _{Gr} //(10-10) _{BaTiO₃}	[-12-10]	[12-10]	0	5.7583	8.5
	[0101]	[0202]	2.14	15.1740	
	[0001]	[0002]	0	14.0491	
(-12-10) _{Gr} //(-12-10) _{BaTiO₃}	[-1010]	[-2020]	0	9.9737	9.2
	[-1011]	[-2022]	2.8	17.2088	
	[0001]	[0002]	0	14.0491	
(10-11) _{Gr} //(10-11) _{BaTiO₃}	[-12-10]	[-14-10]	0	5.7583	11.9
	[-1101]	[-1202]	2.1	17.2921	
	[-1001]	[-1002]	1.9	15.1750	
(-12-10) _{Gr} //(0001) _{BaTiO₃}	[-12-10]	[-1010]	0	5.7583	24
	[-1100]	[-2021]	8.1	9.8742	
	[-2110]	[-1011]	2.6	5.7524	

Conforme os valores determinados, dos desajustes planares, nos respectivos planos apresentados na Tabela 4.16, o titanato de bário mostrou-se como substrato moderado apenas para os planos (10-10)_{Gr}//(10-10)_{BaTiO₃} e (-12-10)_{Gr}//(-12-10)_{BaTiO₃}.

Contudo, segundo Sarkar (2011), pode-se considerar esse composto como a junção química do bário (Ba⁺²O⁻²) + titânia (TiO₂) com ligação iônica entre Ba-O e ligação covalente entre Ti-O, ou seja, duas possibilidades de núcleos efetivos para nucleação da grafita (XIAO et al., 2011).

O titanato de bário, assim como a zircônia, apresenta maiores valores de densidade, 4 à 5 g/cm³, dependendo da temperatura de sinterização (1180 à 1265°C, respectivamente) o que melhora o tempo de permanência dessas partículas no metal fundido, diminuindo o *fading* (MENDES FILHO et al., 2002).

Desta forma, baseado nas análises metalográficas e nos parâmetros medidos durante a análise térmica, entende-se que o processo de solidificação seguiu basicamente a transformação metaestável, ocorrendo a transformação estável apenas nos locais que circundam os portadores.

Sendo assim pode-se descrever a seguinte sequência desses eventos:

- a) nos primeiros instantes após o vazamento (~40 s, em média), houve a formação da fase primária de austenita, que consome apenas 2,11% de carbono (segundo Diagrama de Equilíbrio Fe-C, estável) ou 2,14 % de carbono (segundo Diagrama de Equilíbrio Fe-C, metaestável), enriquecendo de carbono o líquido remanescente, levando-o para o ponto da transformação eutética. As Figuras 4.36 e 4.40 (a) mostram os aspectos das dendritas formadas nas amostras com Fe-ZrO₂ e Fe-BaTiO₃, respectivamente;
- b) formação simultânea dos eutéticos: austenita/cementita (dominando o evento) e austenita/grafita em locais delimitados pela presença dos portadores (topo do molde) seguindo o caminho de dissolução dos sistemas de Fe-ZrO₂ e Fe-BaTiO₃. A grafita formada é refinada e em rede (característica das ramificações laterais), exemplificadas nas Figuras 4.36 e 4.41 (c). Durante essa etapa não há liberação de calor latente suficiente para apresentar recalescência.

A Figura 4.43 evidencia a nucleação da grafita frente ao portador Fe-BaTiO₃ (7.5%) com 3 crescimentos lamelares nas laterais. A imagem foi obtida após a amostra ser submetida a um ataque químico profundo (30 min.) com nital 3%.

A Figura 4.44 mostra o espectro de EDS da mesma amostra (medido na área marcada na Figura 4.43), que apresenta qualitativamente os constituintes do portador Fe-BaTiO₃.

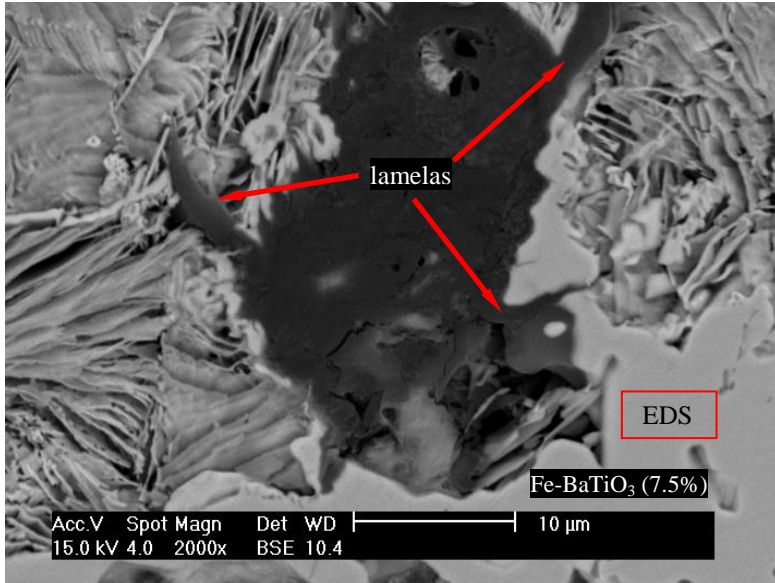


Figura 4.43: Micrografias (MEV) da amostra com portadores Fe-BaTiO₃, 7.5%.

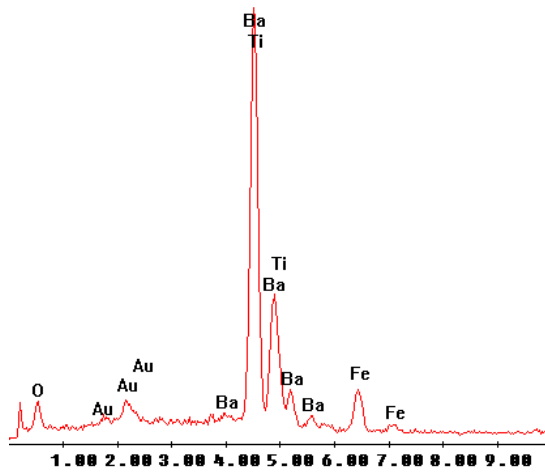


Figura 4.44: Espectro de EDS da amostra com portadores Fe-BaTiO₃, 7.5%, região do portador.

Estima-se também que o aspecto físico das lamelas de grafita sejam “folhas” lisas, dificultando o ancoramento do carbono. Apenas em pontos específicos apresenta aspecto rugoso, favorecendo pequenas áreas de ferrita. A Figura 4.45 demonstra esses aspectos.

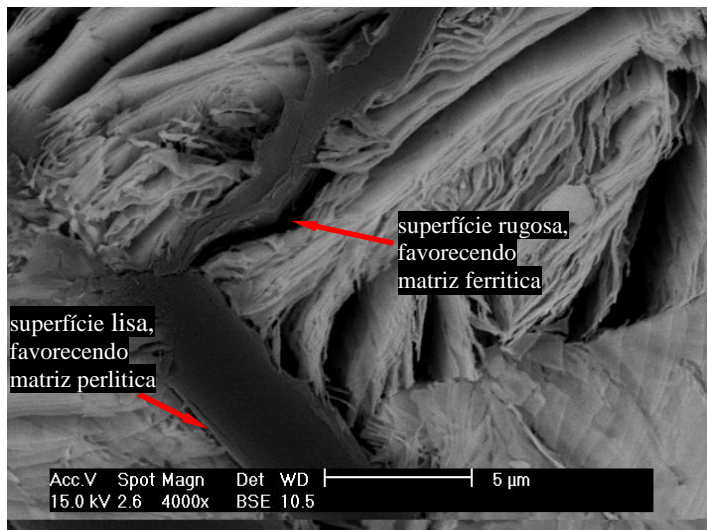


Figura 4.45: Micrografias (MEV) da amostra com portador Fe-BaTiO₃ (7.5%), demonstrando aspecto da grafita após ataque químico profundo (30 min.) com Nital 3% .

A morfologia da grafita, governada basicamente pelo evento de inoculação, afeta o tipo de matriz no ferro fundido cinzento e as propriedades mecânicas são governadas pela morfologia da grafita.

5. CONCLUSÕES

Com base nos experimentos desenvolvidos, divididos em duas partes, as devidas conclusões serão apresentadas seguindo a mesma sequência:

- Processamento de portadores de ferro com nanocerâmicas:

Foi possível alcançar uma suspensão de pó de ferro em água, estabilizada. As condições necessárias para a estabilização foram:

- (i) ajuste de pH na faixa de 8-10.5;
- (ii) adição de 2% vol. de PAA (poliacrilato de amônia);
- (iii) 40% vol. de pó de ferro micrométrico;
- (iv) mistura em moinho de bolas por 1h.

O pH natural da suspensão aquosa de ferro é 6.5, muito próximo do ponto isoelétrico, pH 7. Maiores valores de potencial zeta, -35 mV, foram alcançadas na faixa de pH mencionada, o qual foi significativamente alterado para -60 mV quando medido com 1% de PAA.

Estudos reológicos demonstraram uma tensão de cisalhamento menor que 15 Pa numa taxa máxima de cisalhamento de 1000 s^{-1} , quando tais condições foram aplicadas.

Em todos os tipos de nanocerâmicas (SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 e BaTiO_3) e quantidades (1, 2.5 e 7.5%) adicionadas à suspensão de ferro (totalizando sempre 40% vol. de sólidos), obteve-se tensões de cisalhamento ainda menores, quando comparada a suspensão de ferro. Nos sistemas Fe- SiO_2 ; Fe- ZrO_2 , Fe- Al_2O_3 e Fe- BaTiO_3 a redução foi, aproximadamente: 60, 85, 80 e 85%, respectivamente. Isso significa, que em todos os sistemas formados, se obteve suspensões altamente fluídas para serem manipuladas via processo de colagem, ou seja, vertidas num molde de gesso.

Por meio de microscopia eletrônica de varredura é perceptível o envolvimento das nanopartículas cerâmica nas esferas de ferro, onde a cobertura é tanto maior quanto maior é o teor adicionado, havendo inclusive certas aglomerações nos teores de 7.5%. Esse fato também é constatado nas medidas do tamanho médio das partículas, o qual

diminui com o aumento dos teores das nanocerâmicas, decorrentes da diferença do tamanho médio das partículas nos sistemas bimodais (ferro micrométrico + nanocerâmica) e aumentam com o aumento das porcentagens adicionadas.

Em todos os sistemas formados, não houve necessidade de ajustar o pH com outros agentes alcalinos. Esse fato atribuí-se as características do agente dispersante utilizado, PAA, constituído de uma parte alcalina (amônia), gerando valores de pH compreendido entre 9-10, atendendo as condições necessárias para uma suspensão de ferro em água. O PAA conferiu estabilidade à suspensão de ferro por meio dos mecanismos de repulsão eletrostática associada ao impedimento estérico.

- Fusão do ferro fundido cinzento com adições dos portadores de inoculantes:

Foi observado grafitas lamelares em rede (*mesh*), por meio de microscopia óptica e eletrônica de varredura, em torno dos portadores Fe-ZrO₂ e Fe-BaTiO₃. Essa constatação foi visível, mesmo com os desajustes planares calculados demonstrarem valores superiores aos da sílica e alumina (as quais não nuclearam grafita).

As adições dos portadores efetivos, Fe-ZrO₂ e Fe-BaTiO₃, foram: 1 e 2.5%, e 2.5 e 7.5% de zircônia nas condições coladas e moídas respectivamente; e 2.5 e 7.5% de titanato de bário, coladas e moídas.

Não foi observado grafitas nas amostras sem portador e inoculada com inoculante convencional, Ca-Bearing. Acredita-se que este fato foi decorrente das severas condições em que o metal foi submetido (T e t de superaquecimento e moldes com telúrio).

Por meio da análise térmica determinou-se a temperatura de superresfriamento do eutético (TSE) do ferro fundido sem portador, o qual apresentou o valor de 1119.7°C, ou seja, ligeiramente abaixo da temperatura do eutético metaestável, 1120°C, indicando a presença exclusiva do microconstituente do ferro fundido branco, ledeburita. Os demais parâmetros como TRE = 1119.°C; $\Delta T = 45.3^\circ\text{C}$ e SC = 45.2°C corroboram com esse tipo de material. Valores similares foram encontrados para amostras inoculadas com Ca-Bearing.

A temperatura liquidus, 1169.7°C, do ferro fundido não inoculado esta apenas 5°C acima da TEE (1165°C) e 50°C acima da

TEM (1120°C). Isso significa que durante o evento de solidificação estável, pequena fração de dendritas de autenita se formou (~7%).

Entretanto, a ferramenta de análise térmica não se mostrou efetiva na determinação do grau de nucleação quando os portadores foram adicionados no fundo do copo de análise térmica. Isso ocorreu em razão da não dissolução dos mesmos durante o processo de vazamento do metal, flotando-os. Além disso, o posicionamento do termopar na região central do copo de análise térmica, também contribuiu para a avaliação da solidificação metaestável, uma vez que o evento da nucleação da grafita ocorreu no topo do molde, nos arredores dos portadores.

Mesmo assim, variações significativas foram verificadas nas T_Ls de todas as amostras contendo portadores. Nos sistemas Fe-SiO₂, Fe-Al₂O₃ e Fe-ZrO₂ colados e moídos, houve um aumento de 2 a 4°C e 4 a 6.5°C, 1 a 7.5°C e 1 a 6°C, 1 a 5°C e 1 a 7°C respectivamente, quando comparadas à amostra não inoculada. Da mesma forma, as amostras com portador Fe-BaTiO₃ moído apresentou uma pequena elevação de 1 a 5.5°C, mas um aumento significativo nas amostras moídas, 8 a 17°C. Acredita-se que, pelo fato de todos os portadores conterem pó de ferro, este tenha atuado como possível nucleante da fase primária, austenita. Desta forma, a solidificação das dendritas de autenita ocorreu num tempo menor, quando comparada a amostra sem inoculante.

Amostras com os portadores Fe-SiO₂, Fe-Al₂O₃ e Fe-ZrO₂ não apresentaram variação na TSE, os valores ficaram iguais ou menores que a TEM (1200°C). Somente nas amostras de ferro fundido com Fe-BaTiO₃, mostraram valores de TSE acima da TEM (2.5% colado elevaram 7°C). Isso ocorreu decorrente da maior quantidade de grafitas formadas nessas amostras, em entorno dos portadores. Os parâmetros ΔT e SC seguiram a mesma analogia: ΔT e SC grandes decorrentes dos maiores intervalos entre TEE e TSE, porém menores nos portadores Fe-BaTiO₃.

Constatou-se também, a predominância da matriz perlítica entre as grafitas.

Desta forma, conclui-se que tanto zircônia (monoclínica) quanto titanato de bário (hexagonal), de tamanho nanométricos, atuaram como substratos potenciais para a nucleação da grafita lamelar (hexagonal), decorrentes da estabilidade termodinâmica. Entretanto, sistemas Fe-

BaTiO₃ promoveram um maior número de grafitas quando comparados ao sistema Fe-ZrO₂.

6. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Testar a estabilidade de suspensões aquosas de pó de ferro nas concentrações de: 45, 50 e 55%;
- Criar portadores de Fe-SrO_2 a fim de avaliar a efetividade deste óxido na nucleação da grafita lamelar;
- A fim de dissolver os portadores testados em meio ao metal, sugere-se adicioná-lo em meio a um filtro bipartido ou criar uma câmara de dissolução, conforme mostra Figura 4.46;

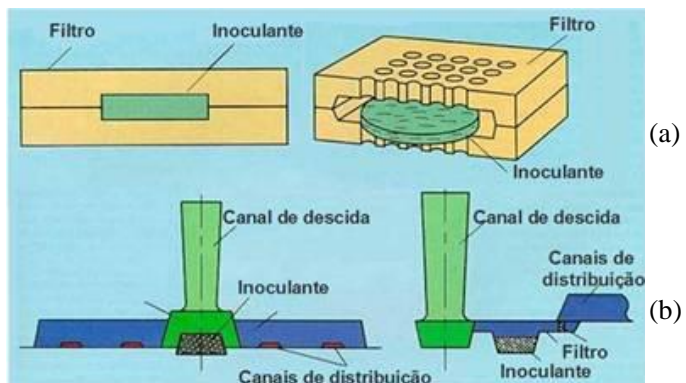


Figura 6.1: (a) Filtro recheado com inoculante e (b) câmara de dissolução do inoculante.

(ELKEM TI 4, 1997)

- Testes preliminares com a adição de 2.5% de titânia apresentaram-se efetivos na nucleação da grafita. Portanto sugere-se testar a viabilidade deste portador;
- Testar a efetividade dos portadores Fe-SiO_2 , $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$, Fe-ZrO_2 e Fe-BaTiO_3 , promovendo misturas desses substratos.
- Utilizar material compósito metal cerâmica nanoestruturados (Fe-SiO_2 , $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$, Fe-ZrO_2 , Fe-TiO_2 e Fe-BaTiO_3) para deposição de revestimentos pelo processo de soldagem plasma por arco transferido (PTA).

7. REFERÊNCIAS

ADAIAM, R.; ALMENDRA, E. **Físico-Química: uma aplicação aos materiais**. Rio de Janeiro: Coppe UFRJ, 2002, p. 483-538.

AGUIAR, D. T. **Modelo matemático multigrãos e multifásico para a previsão da solidificação equiaxial**. 2011. 127. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

American Society for Metals International Handbook Committee. In: *Metals Handbook*. v. 10, 1972.

_____. In: *Metals Handbook*. v. 15, 1992.

ARANGO, J. M. R. **Análise térmica de ligas de Al-Si com adição de inoculante**. 2009. 128. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

BASAJ, C. **Inoculation pure magnesium treated ductile iron**. In: *International Inoculation Conference Proceeding*, Rosemont IL, April 6-8, 1998.

BATES, C. E.; GRIFFIN, R. **Effect of inoculation on the machinability of gray and ductile cast iron**. In: *International Inoculation Conference Proceeding*, Rosemont IL, April 6-8, 1998.

BAZDAR, M.; ABBASI, R. H.; YAGHTIN, A. H.; RASSIZADEHGHANI, J. Effect of sulfur on graphite aspect ratio and tensile properties in compacted graphite irons. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 209, n. 4, 2009, p. 1701-1705.

BERGSTROM, L. Shear thinning and shear thickening of concentrated ceramic suspension. **Colloids and Surfaces**, n. 133, 1997, p. 151-155.

BROEKMANS, M. A. T. M. Structural properties of quartz and their potential role for ASR. **Materials Characterization**, n. 53, 2004, p. 129-140.

CABEZAS, C. **Estudo da Análise Térmica no Ferro Fundido Cinzento**. 2005. 225f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

CABEZAS, C.; FUOCO, R.; GOLDENSTEIN, H. **Influencia da interface grafita/austenita na formação da ferrita ou perlita nos ferros fundidos**. In: CONAF 2001 – Congresso de Fundição. 2001. São Paulo, SP.

CAMPBELL, J. **Castings**. 2 ed. University of Birmingham, UK: Butterworth-Heinemann, 2003. 329p.

CAMPOS, M. F.; LOPES, L. C. R.; MAGINA, P.; TAVARES, F. C. L. Texture and microtexture studies in different types of cast irons. **Materials Science and Engineering**. n. 398, 2005, p. 164-170.

CASTELO BRANCO, C. H.; SOUZA SANTOS, A. B. **Metalurgia dos ferros fundidos cinzentos e nodulares**. Instituto de Pesquisa Tecnológica, São Paulo, 1989. 205p.

CHAVES FILHO, L. M.; PIESKE, A.; CASTRO, C. P. **Avaliação do comportamento de alguns inoculantes para ferros fundidos cinzentos**. Sociedade Educacional Tupy; Joinville, SC, s.n. 1975.

CIOFANI, G.; DANTI, S.; MOSCATO, S.; ALBERTAZZI, L.; D'LESSANDRO, D.; DINUCCI, D.; CHIELLINI, F.; PETRINI, M.;

MENCIASSI, A. Preparation of stable dispersion of barium titanate nanoparticles: Potential applications in biomedicine. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, n. 76, 2010, p. 535–543.

CHISAMERA, M.; RIPOSAN J. **The Importance of sulfur to control graphite nucleation in cast irons**. In: International Inoculation Conference Proceeding, Rosemont IL, April 6-8, 1998.

DAWSON, J. V. **Ladle Inoculation**. In: International Inoculation Conference Proceeding, Rosemont IL, April 6-8, 1998.

DINGER, D. R. **Rheology for Ceramists**. Dinger Ceramic Consulting Services: Kearney, 2002. 191p.

_____. **Characterization Techniques for Ceramists**. Dinger Ceramic Consulting Services: Kearney, 2005. 257p.

DIÓSZEGI, A.; LIU, K. Z.; SVENSSON, I. L. Inoculation of primary austenite in grey cast iron. **International Journal of Cast Metals Research**, v. 20, n. 2, 2007, p. 68-72.

EDALATI, K.; AKHLAGHI, F.; AHMADABADI-NILI, M. Influence of SiC and FeSi addition on the characteristics of gray cast iron melts poured at different temperatures. **Journal of Materials Processing Technology**, n. 160, 2004, p. 183-187.

ELKEM ASA, **Inoculation Practices**. Technical Information 4, 1997.

_____. **Inoculation Mechanisms**. Technical Information 5, 1997.

_____. **Faging of Inoculation**. Technical Information 6, 1997.

_____. **Effects of Minor and Trace Elements in Cast Iron.** Technical Information 12, 1997.

_____. **Selection of Inoculants for Grey Cast Iron.** Technical Information 15, 1997.

_____. **Selection of Inoculants for Ductile Cast Iron.** Technical Information 16, 1997.

_____. **Recommended Target Analysis for Ductile Iron.** Technical Information 18, 1997.

_____. **Cast Iron Inoculation the technology of graphite shape control.** 2004.

FENGQIU, T.; XIAOXIAN, H.; YUFENG, Z.; JINGKUN, G. Effect of dispersants on surface chemical properties of nano-zirconia suspensions. **Ceramics International**, n. 26, 2000, p. 93-97

FRAS, E.; GÓRNY, M.; LOPE, H.; TARTERA, J. Nucleation and grains density in grey cast iron – a theoretical model and experimental verification. **Internacional Journal of Cast Metals Research**, n. 16, 2003, p. 99-104.

FUOCO, R.; CORRÊA, E. R.; CAVALCANTE, A. H.; SANTOS, E. R. **Determinação do grau de nucleação de ferros fundidos cinzentos via análise térmica.** In: CONAF 2003 – Congresso de Fundição. 2003. São Paulo, SP.

FUOCO, R.; CORRÊA, E. R.; CABEZAS, C.; ALBERTIN, E. **Interpretação de curvas via análise térmica de ferros fundidos com grafita vermicular.** In: CONAF 1999 – Congresso de Fundição. 1999. São Paulo, SP.

FUOCO, R.; CABEZAS, C. Influence of Graphite/Austenite Interface on Formation of Ferrite or Pearlite in Cast Iron. **American Foundry Society Transactions**, n. 126, 2004, p. 1-20.

FURUHARA, T.; MAKI, T. Variant selection in heterogeneous nucleation on defects in diffusional phase transformation and precipitation. **Materials Science and Engineering**, n. 312, 2001, p. 145-154.

GADD, M. A.; BENNETT, G. H. J. **The physical chemistry of inoculation of cast iron**. In: International Symposium on the Physical Metallurgy of Cast Iron. Stockholm, Proceeding: Royal Institute of Technology, 1984, p. 99-107.

GARCIA, A. **Solidificação: fundamentos e aplicações**. Universidade Estadual de Campinas: Editora UNICAMP, Campinas, 2007. 391p.

GHORDAPE, S. C.; HEINE, R. W.; LPER, C. R. Oxygen probe measurements in cast Irons. **Transactions of the AFS**, v. 83, 1975, p. 193-198.

GOODRICH, G. M.; OAKWOOD, T. G.; GUNDLACH, R. B. Manganese, Sulfur, and Manganese-Sulfur Ratio Effect in Gray Cast Iron. **American Foundry Society Transactions**, n.72, 2003, p. 1-30.

GUESSER, W. L.; GUEDES, L. C. **Desenvolvimentos recentes em ferros fundidos aplicados à indústria automobilística**. Associação de Engenharia Automotiva-AEA, São Paulo, 1997.

GUESSER, W; BAUMER, I; TSCHIPTSCHIN, A. P.; CUEVA, G.; SINATORA, A. **Ferros fundidos empregados para discos e tambores de freio**. In: Brake Colloquium, SAE Brazil, Gramado, RS, 2003. 6p.

HAQUE, M. M.; YOUNG, J. M. Production of spheroidal graphite aluminium cast iron and the factors affecting it. **Journal of Materials Processing Technology**, n. 55, 1995, p. 186-192.

HAQUE, M. M. Investigation on properties and microstructures of spheroidal graphite Fe-C-2Si and Fe-C-2Al cast irons. **Journal of Materials Processing Technology**, n. 191, 2007, p. 360-363.

HARDING, R. A.; CAMPBELL, J.; SAUNDERS, N. J. **An assessment of our current understanding of the inoculation of ductile iron.** In: International Inoculation Conference Proceeding, Rosemont IL, April 6-8, 1998.

HERNÁNDEZ, N.; HERENCIA-SÀNCHEZ, A. J.; MORENO, R. Forming of nickel compacts by a colloidal filtration route. **Acta Materialia**, v. 53, n. 4, 2005, p. 919-925.

HERNÁNDEZ, N.; HERENCIA-SÀNCHEZ, A. J.; MORENO, R. Surface behavior of nickel powders in aqueous suspension. **Journal American Chemical Society**, v. 109, n. 10, 2005, p. 4470-4474.

HERENCIA-SÀNCHEZ, A. J.; HERNÁNDEZ, N.; MORENO, R. Rheological Behavior and slip casting of Al₂O₃-Ni aqueous suspension. **Journal American Chemical Society**, v. 89, n. 6, 2006, p. 1890-1896.

HERENCIA-SÀNCHEZ, A. J.; MILLÁN, A. J.; NIETO, M. I.; MORENO, R. Aqueous colloidal processing of nickel powder. **Acta Materialia**, n. 49, 2000, p. 645-651.

HOLMGREN, D.; DIÓSZEGI A.; SVENSSON, I. L. Effects of carbon content and solidification rate on the thermal conductivity of grey cast iron. **Tsinghua Science and Technology**, v. 13, n. 2, 2008, p. 170-176.

HOYLE, D. S.; CSONKA, J. **Late metal stream inoculation with an engineered post inoculation feeder**. In: International Inoculation Conference Proceeding, Rosemont IL, April 6-8, 1998.

HUI, D. et al., Thermal effect during solidification of cast iron. **American Foundry Society Transactions**, n. 93, 1985, p. 917-934.

HUMER, R. Some of Inoculation of Flake and Nodular Graphite Cast Iron. **Austrian Foundry Institute**, A-8700, Austria, 1975.

ISERM, N. L.; TARTERA, J.; ESPANOL, M.; MARSAL, M.; BERTRAN, G.; CASTEL, S. Internal features of graphite in cast irons confocal microscopy: useful tool for graphite growth imaging. **Micron**, n. 33, 2002, p. 357-364.

JACHIMSKA, B., ADAMCZYK, Z. Characterization of rheological properties of colloidal zircônia. **Journal of the European Ceramic Society**, n. 27, 2006, p. 2209-2215.

LABRECQUE, C.; GAGNE, M. Review Ductile Iron: Fifty Years of Continuous Development. **Elsevier Science**, v. 37, n. 5, 1998, p 343-378.

LACAZE, J. Solidification of spheroidal graphite cast irons: III. Microsegregation related effects. **Acta Metallurgica**, v. 47, n. 14, 1999, p. 3779-3792.

_____. Transformação eutetóide direta e inversa em ferros fundidos. **Metalurgia e Materiais**, São Paulo, dezembro, 2001, p. 697-698.

LACAZE, J.; SUNDMAN, B. Na assesment of the Fe-C-Si system. **Metallurgical Transactions A**, v. 22, 1991, p. 2211-2223.

LI, Y.; WANG, Q. Intelligent evaluation of melt iron quality pattern recognition of thermal analysis cooling curves. **Materials Processing Technology**. n. 161, 2005, p.430-434.

LI, C. C.; LEE, Y.C.; CHEN, Y.M. Effect of interactions among BaTiO₃, PVA, and B₂O₃ on the rheology of aqueous BaTiO₃ suspensions. **Journal American Ceramic Society**. v. 93, n. 10, 2010, p. 3049-3051.

LOPER Jr. C. R. Inoculation of cast iron-summary of current understanding. **American Foundry Society Transactions**, n. 107, 1999, p. 523-528.

LOPER Jr., C. R.; GUNDLACH, R. B. **Inoculation what is it and how does inoculation work?** In: International Inoculation Conference Proceeding, Rosemont IL, April 6-8, 1998.

LOPEZ, M. C. B.; RAND, B.; RILEY, F. L. The properties of aqueous phase suspensions of barium titanate. **Journal of the European Ceramic Society**, n. 17, 1997, p. 281-287.

LU, X.; JIN Z. Thermodynamic of the BaO-TiO₂ quasibinary system. **Pergamon**, n. 3, v. 24, 2000, p. 319-338.

LUX, B.; MOLLARD, F.; MINKOFF, I. **On the formation of envelopes around graphite in cast iron**. In: The Metallurgy of Cast Iron, Geneva, 1974, p. 371-403.

MAZIERO, I.; MADEIRA, W. **Nucleação dos Ferros Fundidos Cinzentos**. 2004. 63f. Monografia (Pós-Graduação em Engenharia de Fundição) - Universidade Federal de Ponta Grossa e Instituto Superior Tupy, Joinville, Santa Catarina, 2004.

MACNAUGHTAN, M. The inoculation of grey cast iron. **Foundryman**, may, 2001, p. 139-143.

MANI, P. H.; HAY, S. P. **Operational experiences with wire inoculation**. In: International Inoculation Conference Proceeding, Rosemont IL, 1998.

MENDES FILHO, A. A.; PINTO, L. C. B. M.; OLIVEIRA, C. P.; ARAUJO, F. G. S. Influência das temperaturas de síntese e de queima na sinterização de cerâmicas de titanato de bário obtido por via hidrotérmica. **Revista Escola de Minas**, v. 55, n. 2, Ouro Preto, abril, 2002.

MIYAKE, H.; OKADA, A. Nucleation and growth of primary austenite in hypoeutectic cast iron. **American Foundry Society Transactions**, n. 25, 1998, p. 581-587.

MIZOGUCHI, T.; PEREPEZKO, J. H.; LOPER, C. R. Nucleation during solidification of cast iron. **American Foundry Society Transactions**, n. 29, 1997, p. 89-94.

MONTE, O. B.; MORENO, R. Stability of concentrated suspensions of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ measured by multiple light scattering. **Journal of the European Ceramic Society**. n. 29, 2008, p. 603-610.

MORENO, Rodrigo. **Reología de Suspensions Cerâmicas**. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 2005.

MÜLLER, A. **Solidificação e análise térmica dos metais**. Porto Alegre: Editora da UFRGS, 2002. 267p.

MURATORE, E. C. **The effect of metallic charge/melt history on nucleation potencial in cast irons.** In: International Inoculation Conference Proceeding, Rosemont IL, April 6-8, 1998.

NEUMANN, F. Theorien über das impfen. **Giesserei.** v. 83, n. 14, juli, 1996, p. 11-15.

OLSEN, S. O.; SKALAND, T.; HARTUNG, C. Inoculation of grey and ductile iron: a comparison of nucleation sites and some practical advises. **NORWAY Elkem ASA**, Foundry Products Division, 2004.

ONSOIEN, M. I.; GRONG, O.; SKALAND, T.; JORGENSEN, K. Mechanisms of graphite formation in ductile cast iron containing rare earth metals. **Materials Science and Technology.** v. 15, 1999, p. 253-259.

ONSOIEN, M. I.; SKALAND, T. Preconditioning of gray melts using ferrosilicon or silicon carbide. **American Foundry Society Transactions**, n. 93, 2001, p. 1-12.

_____. Preconditioning of gray iron melts using ferrosilicon or silicon carbide. **American Foundry Society.** 2001.

ORTEGA, F. S.; PANDOLFELLI, V. C.; RODRIGUES, J. A.; SOUZA, D. P. F. **Aspectos da Reologia e da Estabilidade de Suspensões Cerâmicas. Parte III: Mecanismo de Estabilização Eletroestérica de Suspensões com Alumina.** Cerâmica, São Paulo, v. 43, n. 281-282, 1997, p. 113-119.

PISKE, A.; CHAVES FILHO, L. M.; REIMER, J. F. **Ferros Fundidos Cinzentos de Alta Qualidade.** 4ª ed. Joinville SC, Sociedade Educacional de Santa Catarina, 1985.

PISKE, A; CHAVES FILHO, L. M.; GRUHL, A. H. As variáveis metalúrgicas e o controle da estrutura de ferros fundidos cinzentos. **Metalurgia**, v. 31, n. 215, outubro, 1975, p 693-699.

POPOVSKI, V.; MISTEREK, C.; KAISER, L. **Metallurgical comparisons between operating conditions, inoculant types and fade effects in gray iron**. In: American Foundry Society Cast Iron Inoculation Conference, Illinois, September 29-30, Schaumburg IL, 2005.

PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E. **Phase Transformations in Metals and Alloys**. Second Edition: Taylor & Francis Group, 1999. 510p.

POWELL, J.; SHERWOOD, R. E. **Getting back to basics – the why, what, when e how of inoculation**. In: International Inoculation Conference Proceeding, Rosemont IL, April 6-8, 1998.

RAMI, M.L.; MEIRELES, M.; CABANE, B.; GUIZARD, C. Colloidal Stability for Concentrated Zirconia Aqueous Suspensions. **Journal of the American Ceramic Society**, n. 92, 2009, p. 50–56.

RAO, R. R.; ROOPA, H. N; KANNAN, T. S. The Characterisation of Aqueous Silicon Slips. **Journal of the European Ceramic Society**, n. 19, 1999, p. 2763-2771.

REZAEI, M.; ALAVI, S. M.; SAHEBDELFAR, S.; YAN, Z. F. Tetragonal nanocrystalline zirconia powder with high surface area and mesoporous structure. **Powder Technology**, n. 168, 2006, p. 59–63.

RIPOSAN, I.; CHISAMERA, M.; STAN, S.; SKALAND, T.; ONSOIEN, M. I. Analyses of possible nucleation sites in Ca/Sr ove-inoculated gray irons. **American Foundry Society Transactions**, n. 94, 2001, p. 1-11.

RIPOSAN, I.; CHISAMERA, M.; STAN, S.; SKALAND, T. **A new approach to graphite nucleation mechanism in gray irons**. In: American Foundry Society Cast Iron Inoculation Conference, Illinois, September 29-30, Schaumburg IL, 2005.

RIVERA, G. L.; BOERI, R. E.; SIKORA, J. A. Research advances in ductile iron solidification. **American Foundry Society Transactions**, n. 59, 2003, p. 1-11.

RODRIGUES NETO, J. B. **Mecanismos de Defloculação de Suspensões Coloidais de Argila**. 1999. 133f. Tese (Doutorado em Engenharia dos Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina (doutorado em), Florianópolis, Santa Catarina, 1999.

RONG, L.; XIANG, Y. J. Heterogeneous nuclei in flake graphite. **American Foundry Society Transactions**, n. 47, 1991, p. 707-712.

RUNDMAN, K. B. **Some observations on the effect of inoculation on the tensile properties of Gray and ductile cast iron**. In: International Inoculation Conference Proceeding, Rosemont IL., April 6-8, 1998.

SANTACRUZ, I.; NIETO, M. I.; BINNER, J.; MORENO, R. Wet forming of concentrated nano-BaTiO₃ suspensions. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, 2009, p. 881-886.

_____. SANTACRUZ, I.; NIETO, M. I.; BINNER, J.; MORENO, R. Gel casting of aqueous suspensions of BaTiO₃ nano-powders. **Ceramic Internacional**, v. 35, 2009, p. 321-326.

SKALAND, T. A new approach to ductile iron inoculation. **American Foundry Society Transactions**, n. 78, 2001, p 1-12.

_____. **Nucleation mechanisms in ductile iron.** In: American Foundry Society Cast Iron Inoculation Conference, Illinois, September 29-30, Schaumburg IL, 2005.

SARKAR, D. Synthesis and properties of BaTiO₃ nanopowders. **Journal American Ceramic Society**, Orissa, India, 2011, p. 106-110

SERANTONI, Claudia Regina. **Nucleação e Crescimento do Eutético Austenita/VC em Ligas do Sistema Fe-V-C.** 2009. 207f. Tese (Doutorado em Engenharia dos Materiais) - Universidade de São Paulo (doutorado em), São Paulo, SP, 2009.

SETZ, L. F. G.; MELLO-CASTANHO, S. M. H. **Comportamento Reológico de Suspensões Aquosas de Cromito de Lantânio – Determinação do Potencial Zeta.** In: 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Salvador BA, 2007.

SHEN, Z-G.; CHEN, J-F.; ZOU, H-K.; YUN, J. Dispersion of nanosized aqueous suspensions of barium titanate with ammonium polyacrylate. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 275, 2004, p. 158-164.

SILLÉN, R. V. **Optimizing inoculation practice by means of thermal analysis.** In: International Inoculation Conference Proceeding, Rosemont IL., April 6-8, 1998.

SINGH, B. P.; MENCHAVEZ, R.; TAKAI, C. MASAYOSHI, F.; TAKAHASHI, M. Stability of dispersions of colloidal alumina particles in aqueous suspensions. **Journal of Colloid and Interface Science**, n. 291, 2005, p. 181–186.

SKALAND, T. **Nucleation mechanisms in ductile iron**, In: American Foundry Society Cast Iron Inoculation Conference, Illinois, September 29-30, Schaumburg IL, 2005, p.13-30.

_____.A new approach to ductile iron inoculation. **American Foundry Society Transactions**, n. 78, 2001, p. 1-12.

SKJEGSTAD, N. T.; SKALAND, T. **Inoculation of grey and ductile iron**. Bombay Foundry Congress. May, Norway, Elkem. 1996.

SOUZA SANTOS, A. B. **Alguns efeitos da composição química em ferros fundidos nodulares**. In: CONAF 2005 - Congresso de Fundição. São Paulo, 2005.

_____. **Principais aspectos da inoculação de ferros fundidos**. In: ABM, 53°, Belo Horizonte, 1998.

SY, A. Oxygen, oxides, superheating and graphite nucleation in cast iron. **Modern Casting**, n. 73, 1967, p. 67-78.

SUÁREZ, O. M.; KENDRICK, R. D.; LOPER, Jr. C. R. Late sulfur additions to postinoculated high-CE ductile iron melts. **American Foundry Society Transactions**, n.13, 2000, p. 63-69.

SUN, J.; GAO, L.; GUO J. Influence of the initial pH on the adsorption behavior of dispersant on nano zirconia powder. **Journal of the European Ceramic Society**, n. 19, 1999, p. 1725-1730.

SUN, Y-P; LI, X.-Q.; ZHANG, W.-X.; WANG, H. P. A method for the preparation of stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles. **Colloids and Surfaces A**, n. 308, 2007, p. 60-66.

SUN, Y-P; LI, X-Q.; CAO, J., ZHANG, W.-X.; WANG, H. P. Characterization of zero-valent iron nanoparticles. **Advances in Colloid and Interface Science**, n. 120, 2006, p. 47–56.

THOMAS, W. **Inoculation of large castings thick walls**. In: International Inoculation Conference Proceeding, Rosemont IL, April 6-8, 1998.

TOSHIYUKINOMURA, Y. K.; ALONSO, M. Simple model of particle formation by homogenous and heterogeneous nucleation. **Advanced Powder Technology**, v. 12, n. 3 2001, p. 291-309.

WANG, C.; FREDERIKSSON, H. **On the mechanism of inoculation of cast iron melts**. In: 48th International Foundry Congress, Oct, Varna-Bulgaria, 1981.

WANG, X.; GUO, L. Effect of sucrose on rheological properties of aqueous zirconia suspensions with polyacrylate. **Powder Technology**, n. 186, 2008, p. 107-112.

WANG, X.; GUO, L.; SUN, J. LI, Q. Surface characterization on NH₄PAA-stabilized zirconio suspensions. **Journal of Colloid and Interface Science**, n. 213, 1999, p. 552-556.

WANG, C. X.; YANG, G. W. Thermodynamics of metastable phase nucleation at the nanoscale. **Materials Science and Engineering**, R49, 2005, p. 157-202.

WEIS, W. **Die Bedeutung der desoxidation für die kristallisation des gusseisens**. In: Metallurgy of Cast Iron. Geneve, Switzerland, 1974.

XU, X.; OLIVEIRA, M. I. L. L.; FU, R. FERREIRA, J. M. F. Effect of dispersant on the rheological properties and slip casting of concentrated

sialon precursor suspensions. **Journal of the European Ceramic Society**, n. 23, 2003, p. 1525–1530.

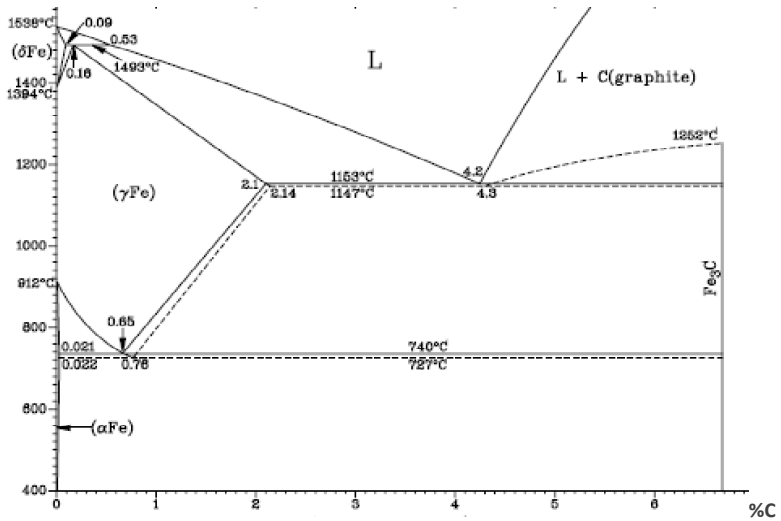
XIAO, C. J.; LI, Z. X.; DENG, X. R. Grain-size effects on thermal properties of BaTiO₃ ceramics. **Indian Academy of Sciences**, v. 34, n. 4, 2011, p. 963–966.

YAR, Y.; ACAR, F. Y.; YURTSEVER, E.; AKINC, M. Reduction of viscosity of alumina nanopowder aqueous suspensions by the addition of polyalcohols and saccharides. **Journal American Ceramic Society**. v. 93, n. 9, 2010, p. 2630-2636.

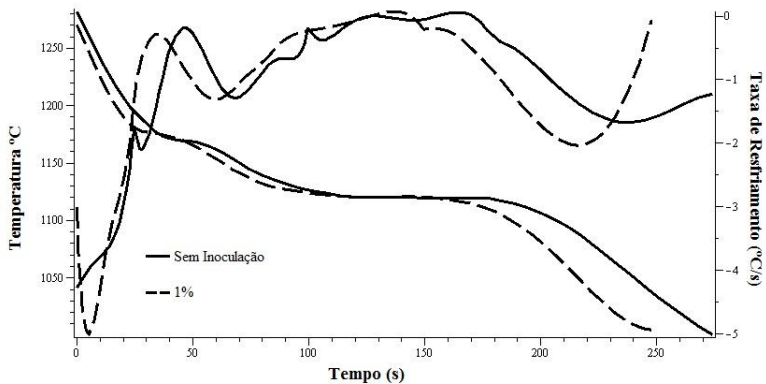
ZHANG, Z.; LI, N. Effect of polymorphism of Al₂O₃ on the synthesis of magnesium aluminate spinel. **Ceramics International**, n. 31, 2005, p. 583-589.

ZHAO, J. L.; WANG, X.; CHEN, R.; LI, L. Dispersion of barium titanate in aqueous media. **Ceramics International**, n. 33, 2007, p. 207-212.

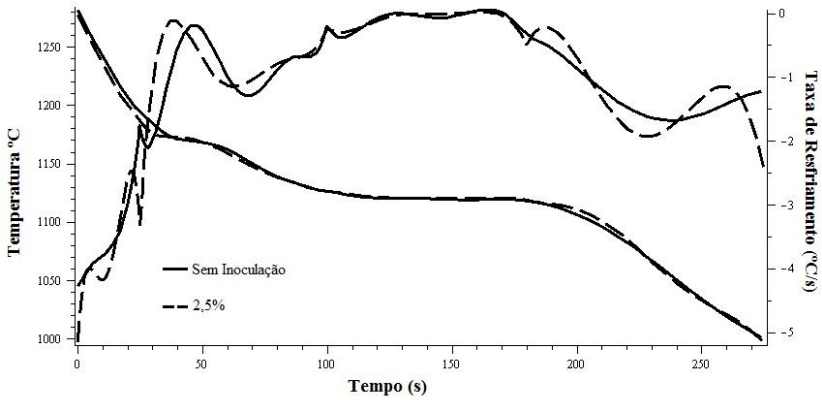
ANEXOS



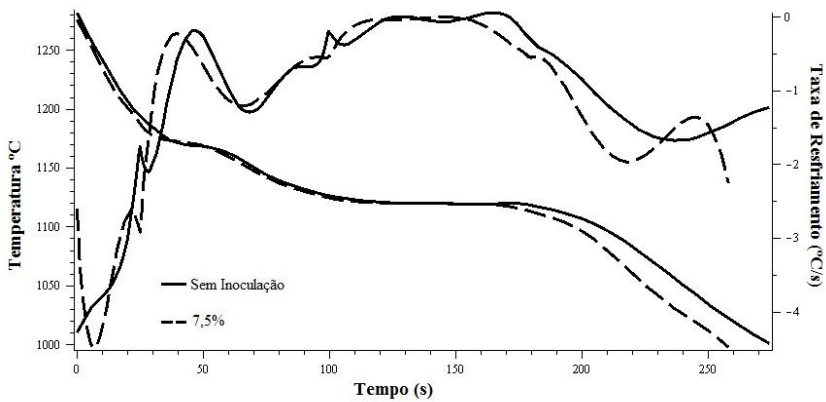
A-I: Diagrama de Equilíbrio Fe-C. (Adaptado de PIESKE et al., 1985)



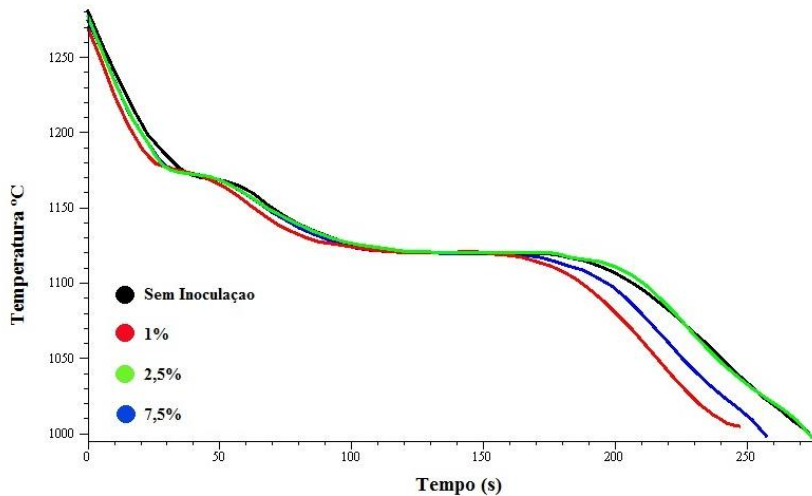
A-II (a): Curva de solidificação obtida via análise térmica, taxa de resfriamento em função do tempo na amostra colada com portadores Fe-SiO₂ com 1% de sílica.



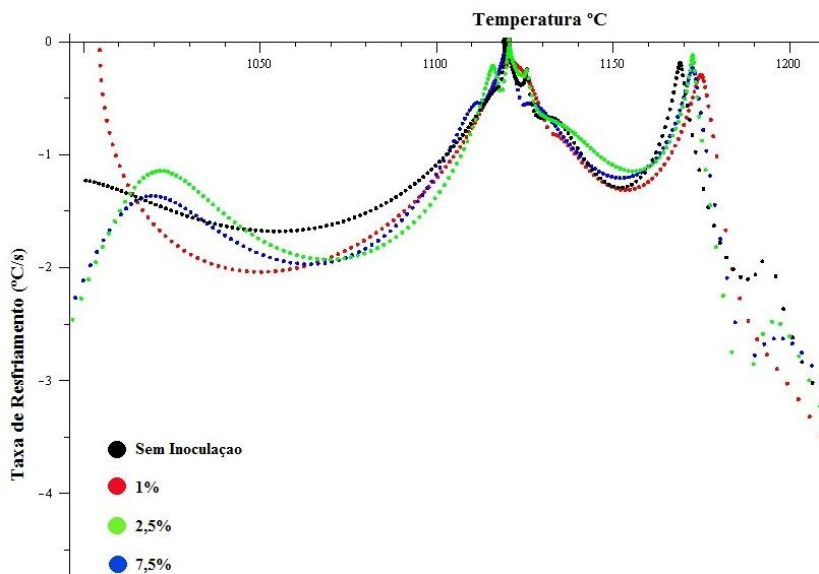
A-II (b): Curva de solidificação obtida via análise térmica, taxa de resfriamento em função do tempo na amostra colada com portadores Fe-SiO₂ com 2.5% de sílica e amostra sem inoculação.



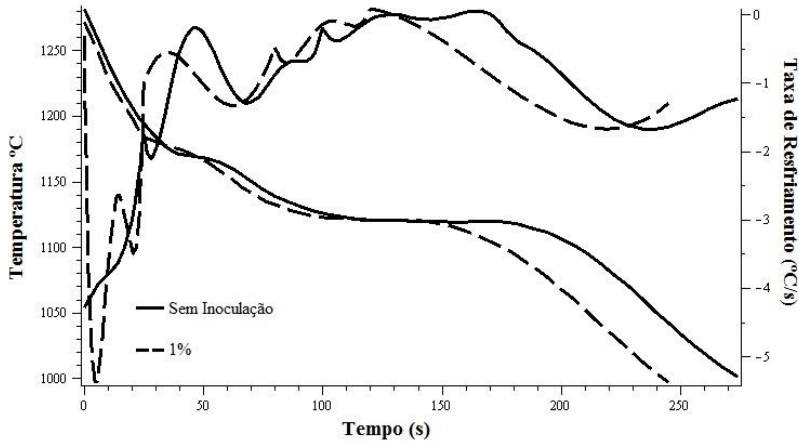
A-II (c): Curva de solidificação obtida via análise térmica, taxa de resfriamento em função do tempo na amostra colada com portadores Fe-SiO₂ com 7.5% de sílica e amostra sem inoculação.



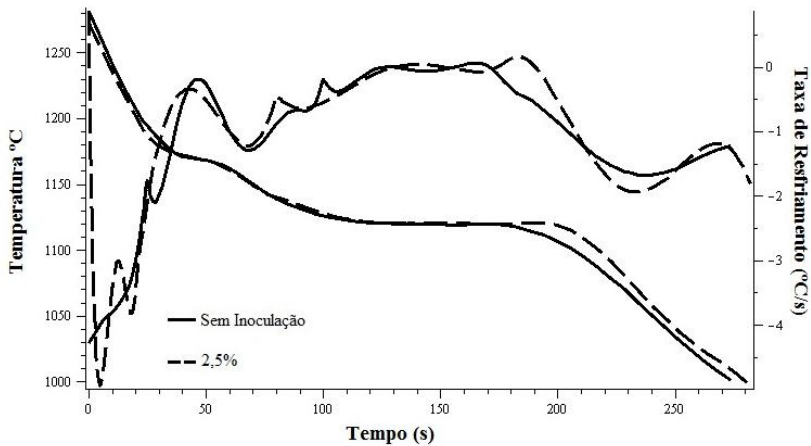
A-II (d): Curva de solidificação obtida via análise térmica nas amostras coladas com portadores Fe-SiO₂ e sem inoculação.



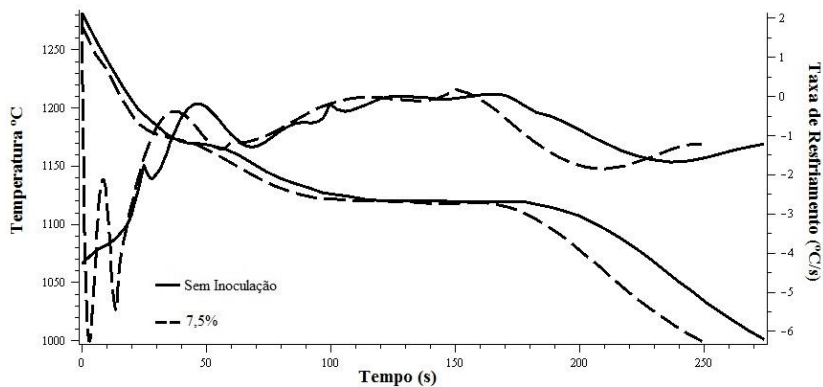
A-II (e): Velocidade de resfriamento em função da temperatura nas amostras coladas com portadores Fe-SiO₂ e sem inoculação.



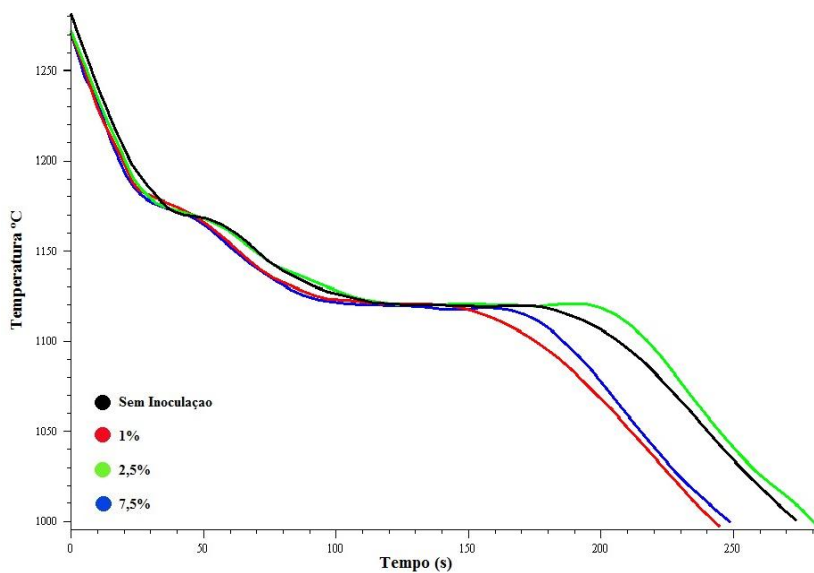
A-III (a): Curva de solidificação obtida via análise térmica e taxa de resfriamento em função do tempo na amostra moída com portadores Fe-SiO₂ com 1% de sílica e amostra sem inoculação.



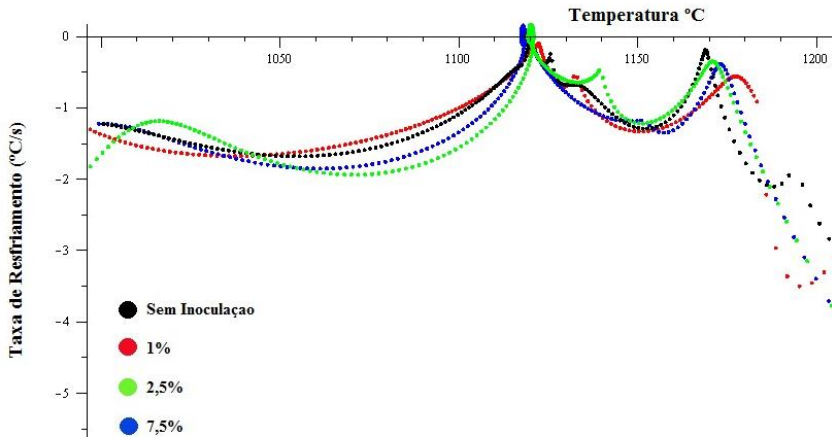
A-III (b): Curva de solidificação obtida via análise térmica, taxa de resfriamento em função do tempo na amostra moída com portadores Fe-SiO₂ com 2,5% de sílica e amostra sem inoculação.



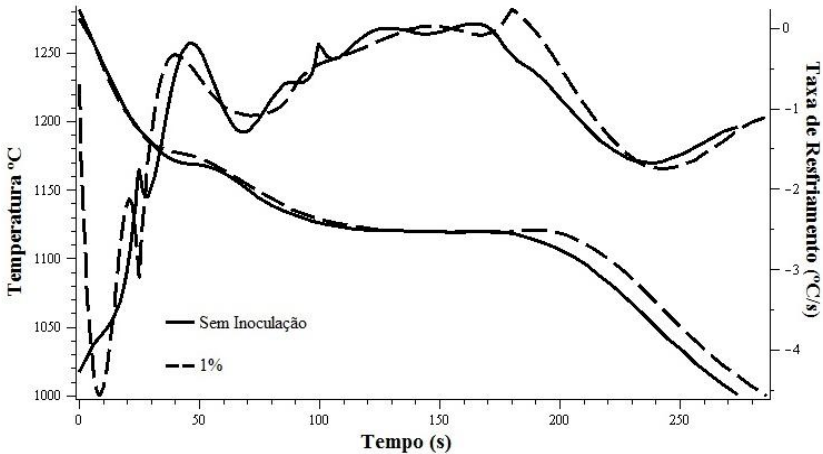
A-III (c): Curva de solidificação obtida via análise térmica, taxa de resfriamento em função do tempo na amostra moída com portadores Fe-SiO₂ com 7.5% de sílica e amostra sem inoculação.



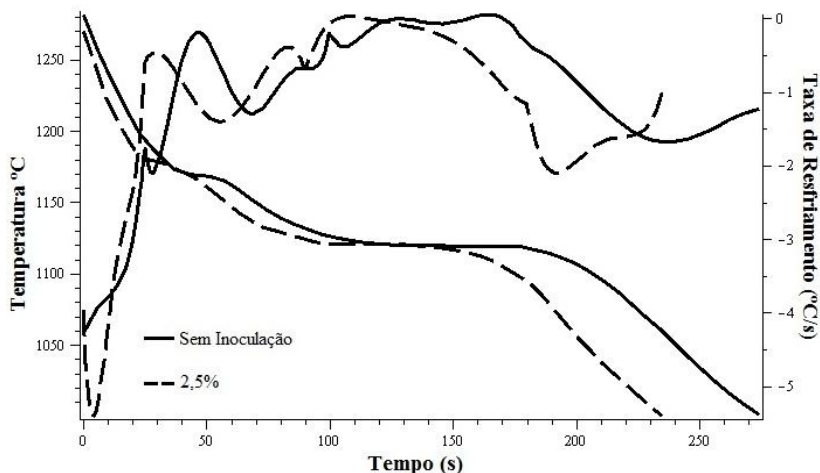
A-III (d): Curva de solidificação obtida via análise térmica nas amostras moídas com portadores Fe-SiO₂ e sem inoculação.



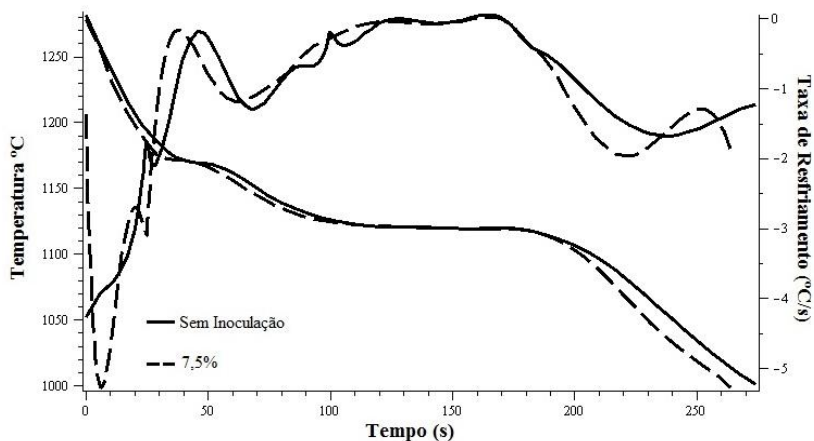
A-III (e): Velocidade de resfriamento em função da temperatura nas amostras moídas com portadores Fe-SiO₂ e sem inoculação.



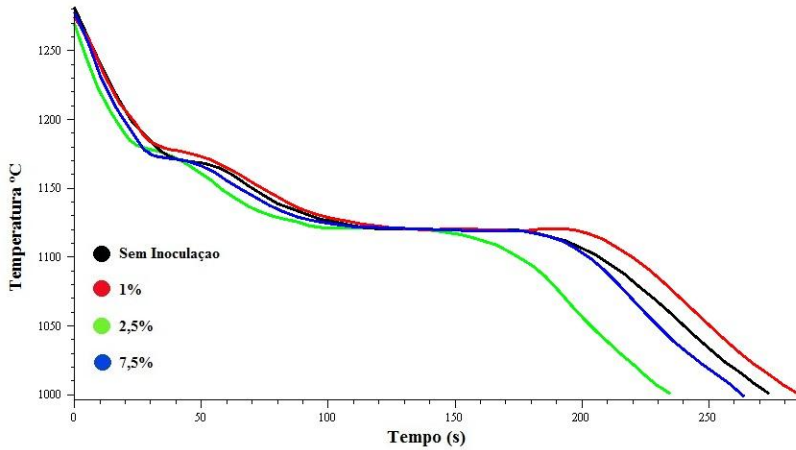
A-IV (a): Curva de solidificação obtida via análise térmica e taxa de resfriamento em função do tempo na amostra colada com portadores Fe-Al₂O₃ com 1% de alumina e amostra sem inoculação.



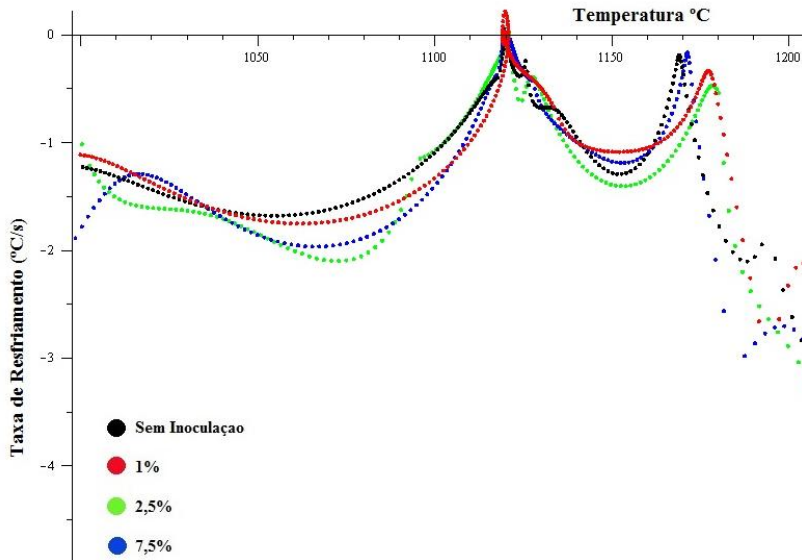
A-IV (b): Curva de solidificação obtida via análise térmica e taxa de resfriamento em função do tempo na amostra colada com portadores Fe-Al₂O₃ com 2.5% de alumina e amostra sem inoculação.



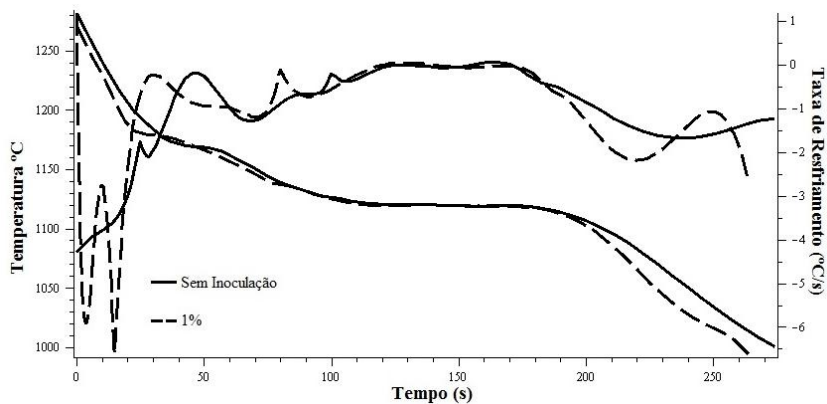
A-IV (c): Curva de solidificação obtida via análise térmica e taxa de resfriamento em função do tempo na amostra colada com portadores Fe-Al₂O₃ com 7.5% de alumina e amostra sem inoculação.



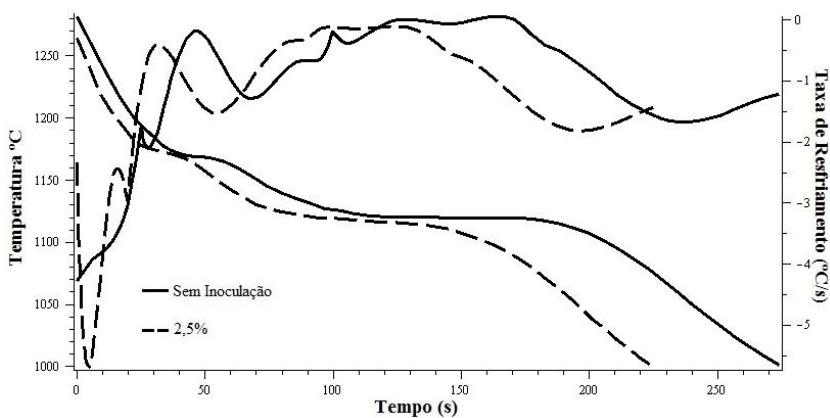
A-IV (d): Curva de solidificação obtida via análise térmica nas amostras coladas com portadores Fe-Al₂O₃ e sem inoculação.



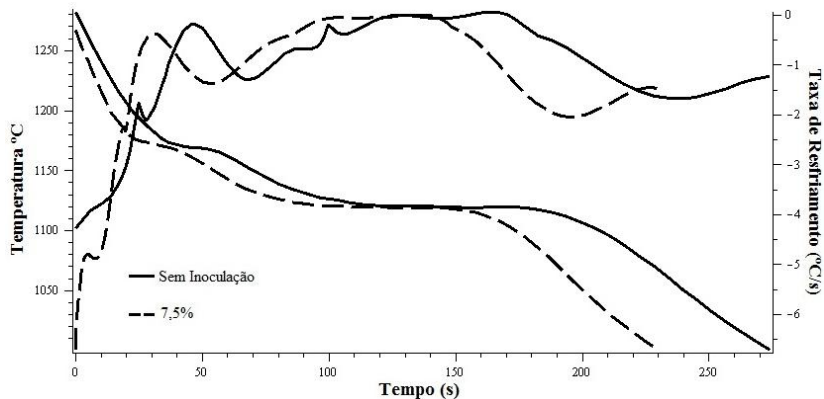
A-IV (e): Velocidade de resfriamento em função da temperatura nas amostras coladas com portadores Fe-Al₂O₃ e sem inoculação.



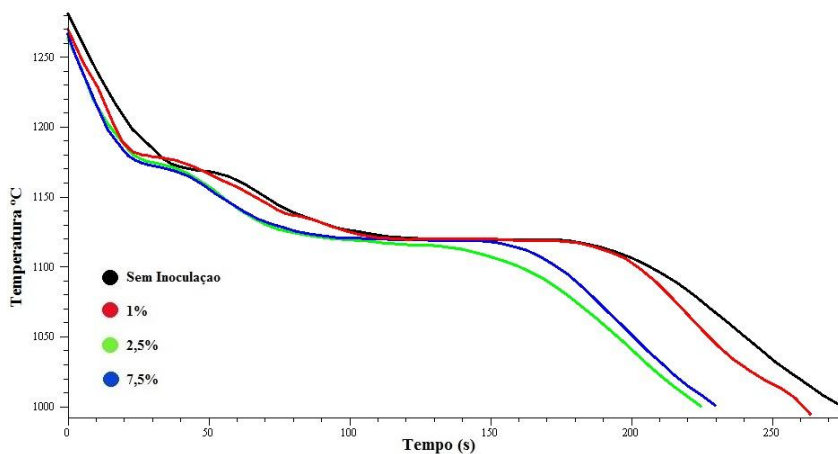
A-V (a): Curva de solidificação obtida via análise térmica, taxa de resfriamento em função do tempo na amostra moída com portadores Fe-Al₂O₃ com 1% de alumina.



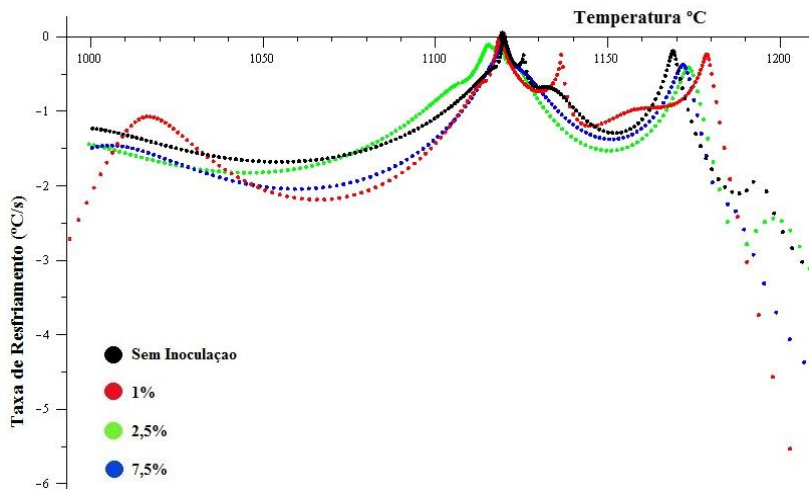
A-V (b): Curva de solidificação obtida via análise térmica, taxa de resfriamento em função do tempo na amostra moída com portadores Fe-Al₂O₃ com 2,5% de alumina.



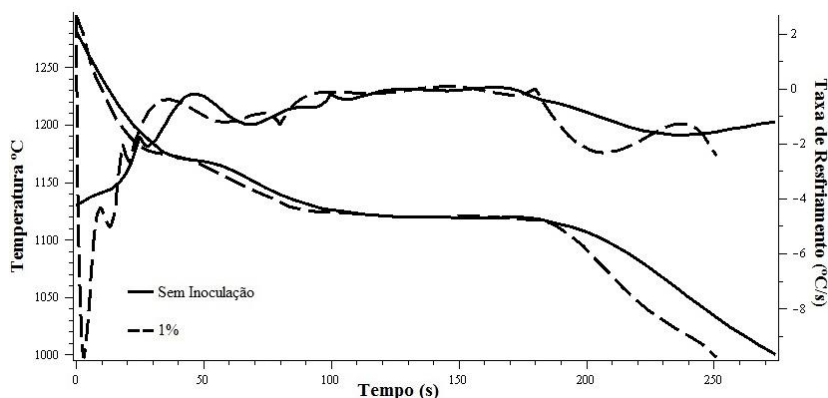
A-V (c): Curva de solidificação obtida via análise térmica, taxa de resfriamento em função do tempo na amostra moída com portadores Fe-Al₂O₃ com 7.5% de alumina.



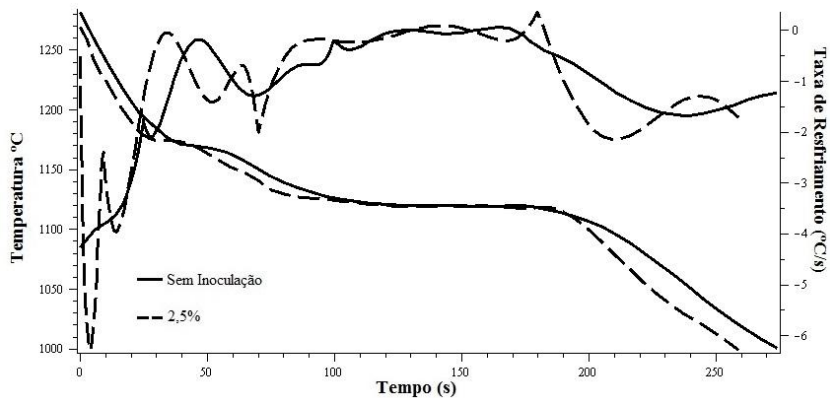
A-V (d): Curva de solidificação obtida via análise térmica nas amostras moídas com portadores Fe-Al₂O₃ e sem inoculação.



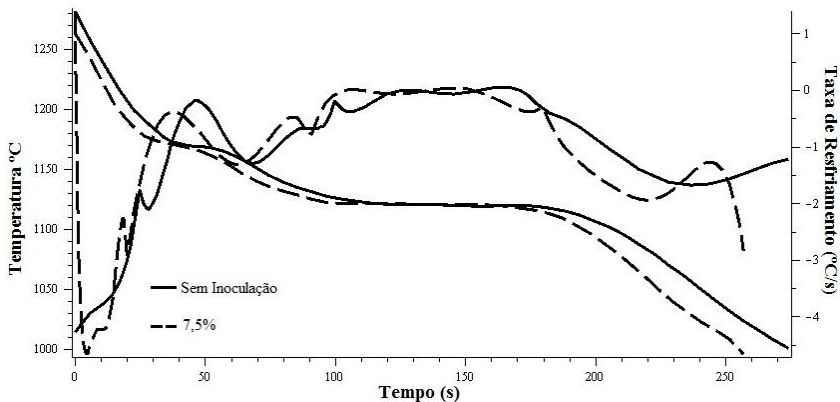
A-V (e): Velocidade de resfriamento em função da temperatura nas amostras moídas com portadores Fe-Al₂O₃ e sem inoculação.



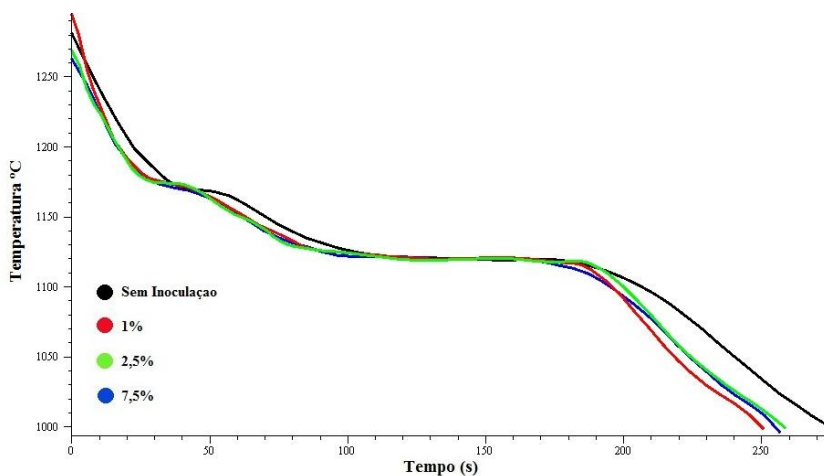
A-VI (a): Curva de solidificação obtida via análise térmica, taxa de resfriamento em função do tempo na amostra colada com portadores Fe-ZrO₂ com 1% de zircônia.



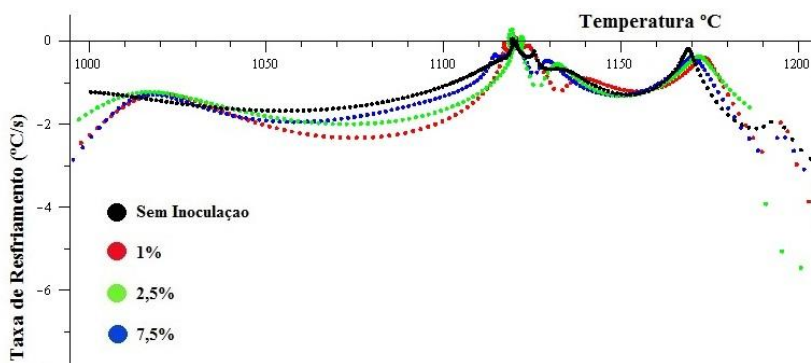
A-VI (b): Curva de solidificação obtida via análise térmica, taxa de resfriamento em função do tempo na amostra colada com portadores Fe-ZrO₂ com 2.5% de zircônia.



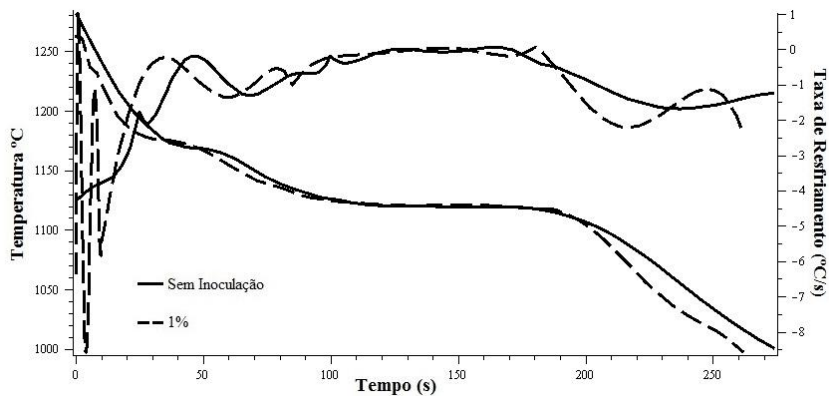
A-VI (c): Curva de solidificação obtida via análise térmica, taxa de resfriamento em função do tempo na amostra colada com portadores Fe-ZrO₂ com 7.5% de zircônia.



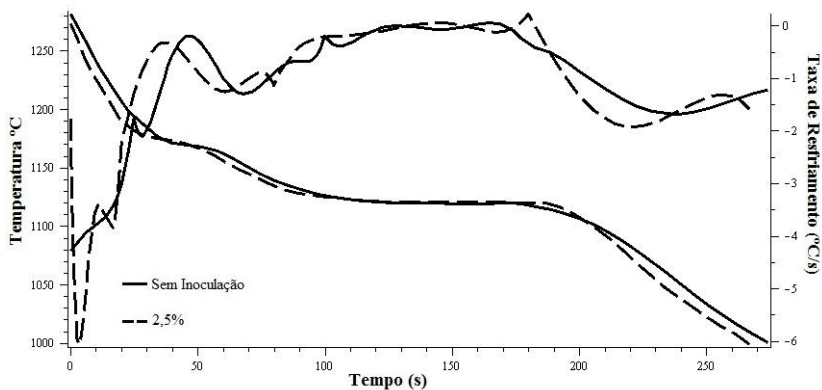
A-VI (d): Curva de solidificação obtida via análise térmica nas amostras coladas com portadores Fe-ZrO₂ e sem inoculação.



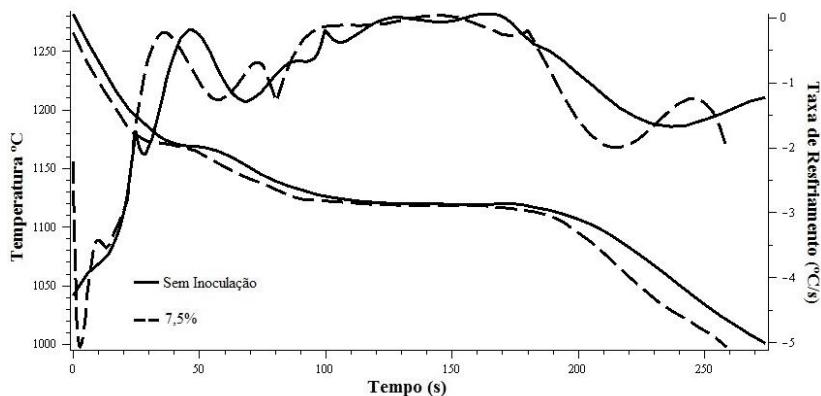
A-VI (e): Velocidade de resfriamento em função da temperatura nas amostras coladas com portadores Fe-ZrO₂ e sem inoculação.



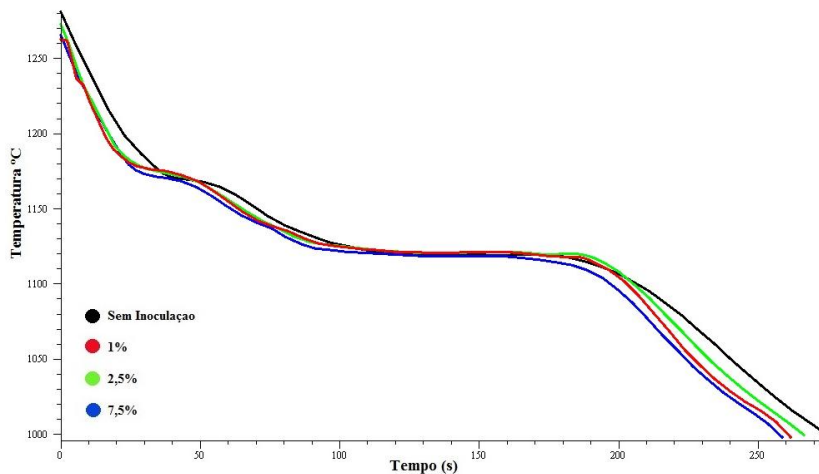
A-VII (a): Curva de solidificação obtida via análise térmica, taxa de resfriamento em função do tempo na amostra moída com portadores Fe-ZrO₂ com 1% de zircônia.



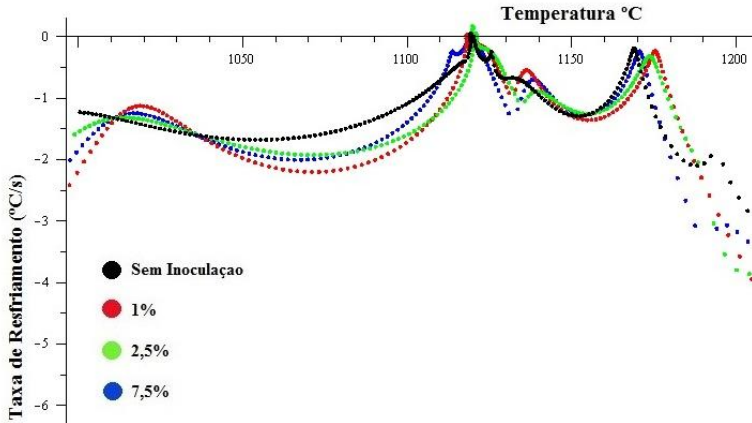
A-VII (b): Curva de solidificação obtida via análise térmica, taxa de resfriamento em função do tempo na amostra moída com portadores Fe-ZrO₂ com 2,5% de zircônia.



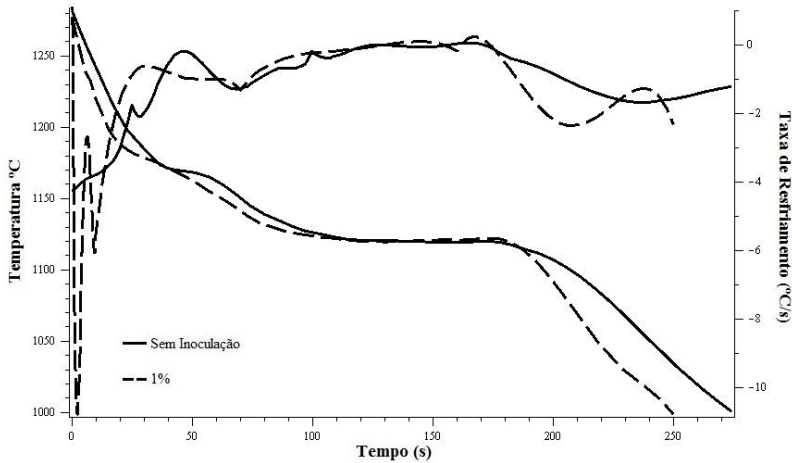
A-VII (c): Curva de solidificação obtida via análise térmica, taxa de resfriamento em função do tempo na amostra moída com portadores Fe-ZrO₂ com 7.5% de zircônia.



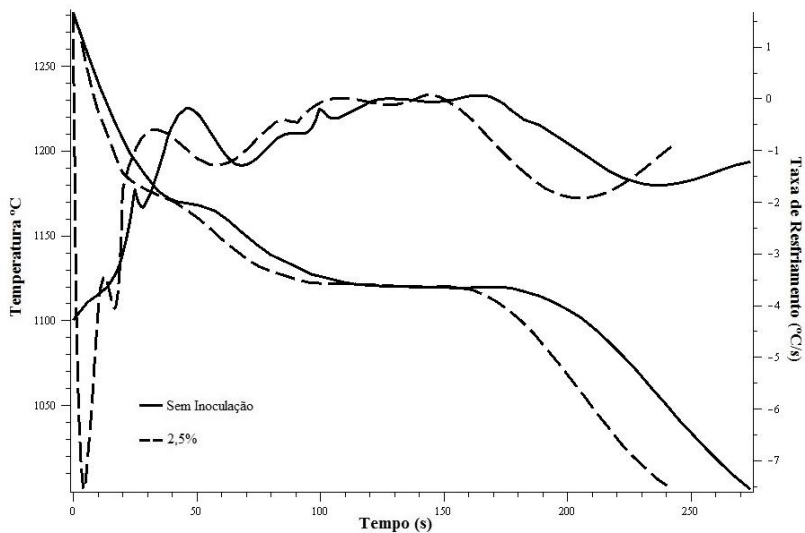
A-VII (d): Curva de solidificação obtida via análise térmica nas amostras moídas com portadores Fe-ZrO₂ e sem inoculação.



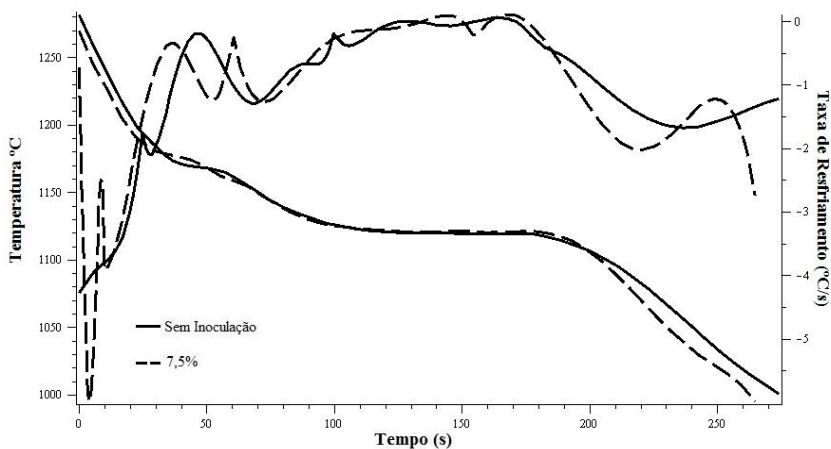
A-VII (e): Velocidade de resfriamento em função da temperatura nas amostras moídas com portadores Fe-ZrO₂ e sem inoculação.



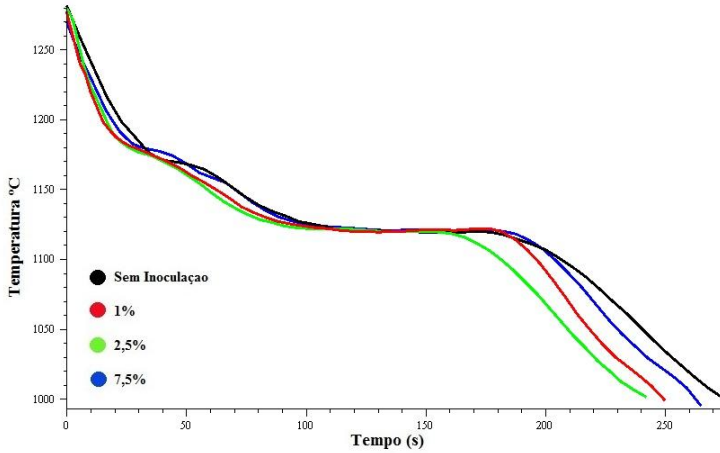
A-VIII (a): Curva de solidificação obtida via análise térmica, taxa de resfriamento em função do tempo na amostra colada com portadores Fe-BaTiO₃ com 1% de titanato de bário.



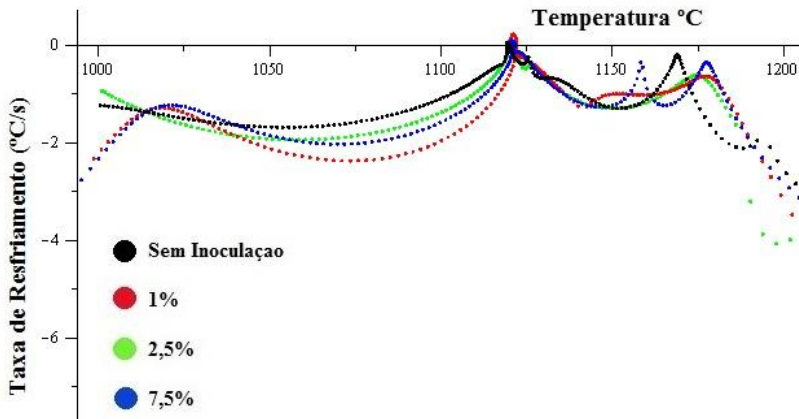
A-VIII (b): Curva de solidificação obtida via análise térmica, taxa de resfriamento em função do tempo na amostra colada com portadores Fe-BaTiO₃ com 2.5% de titanato de bário.



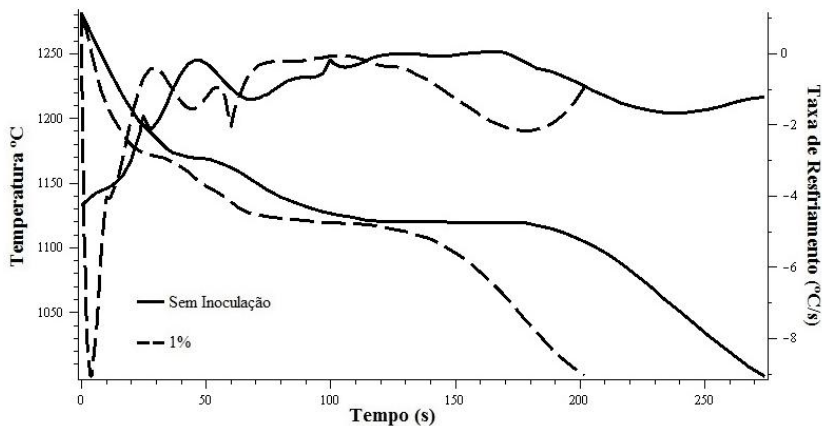
A-VIII (c): Curva de solidificação obtida via análise térmica, taxa de resfriamento em função do tempo na amostra colada com portadores Fe-BaTiO₃ com 7.5% de titanato de bário.



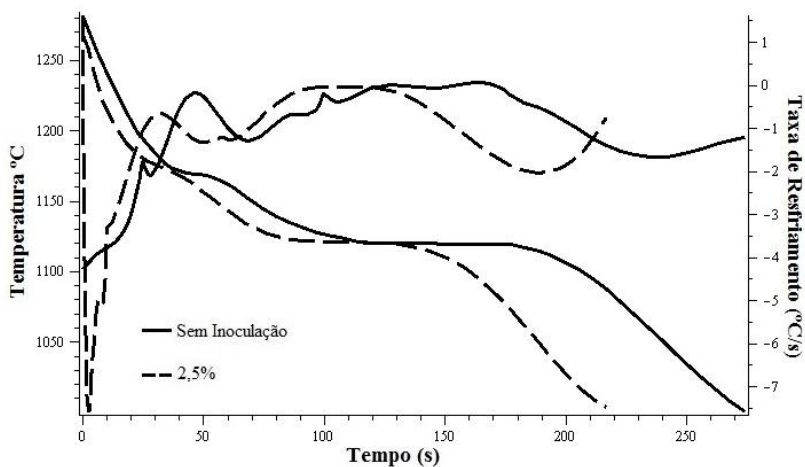
A-VIII (d): Curva de solidificação obtida via análise térmica nas amostras coladas com portadores Fe-BaTiO₃ e sem inoculação.



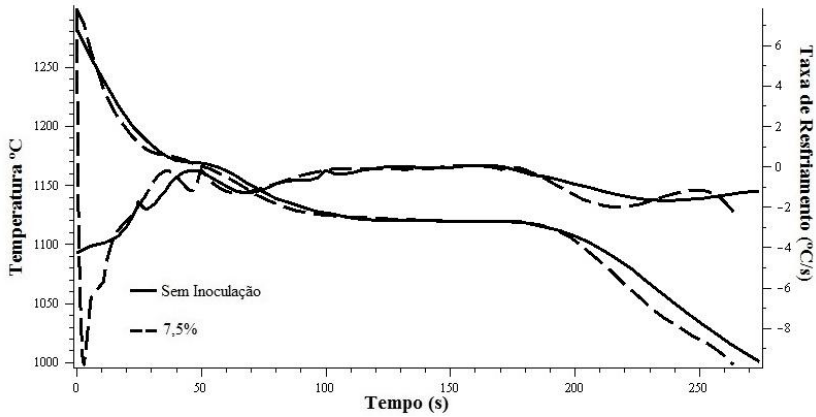
A-VIII (e): Velocidade de resfriamento em função da temperatura nas amostras coladas com portadores Fe-BaTiO₃ e sem inoculação.



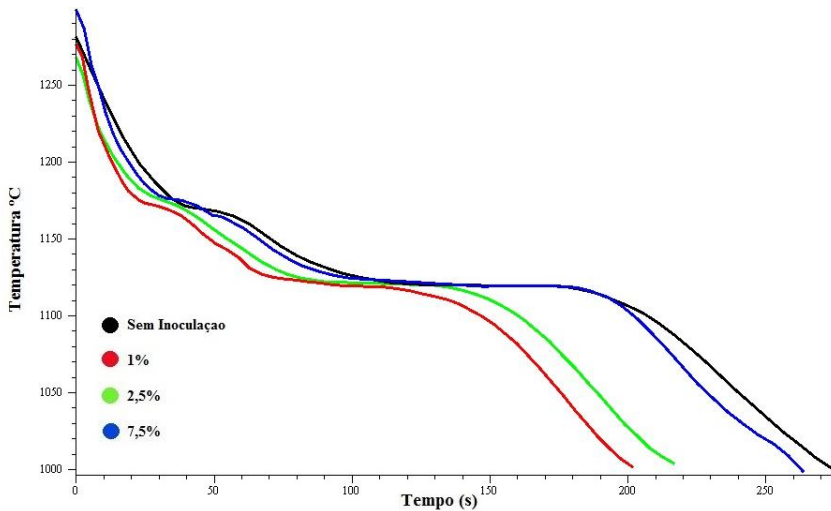
A-IX (a): Curva de solidificação obtida via análise térmica, taxa de resfriamento em função do tempo na amostra moída com portadores Fe-BaTiO₃ com 1% de titanato de bário.



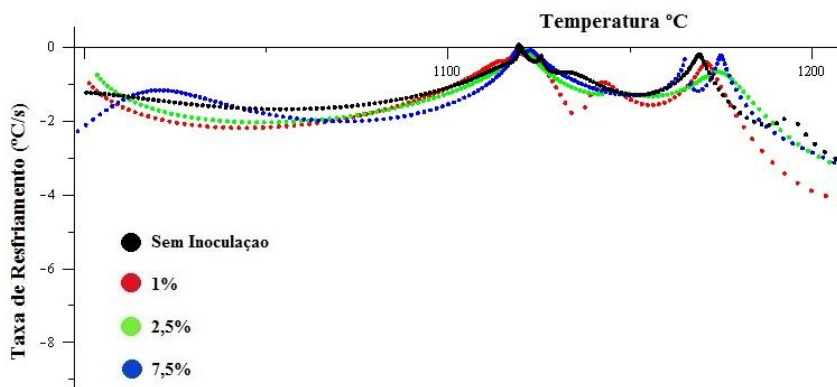
A-IX (b): Curva de solidificação obtida via análise térmica, taxa de resfriamento em função do tempo na amostra moída com portadores Fe-BaTiO₃ com 2,5% de titanato de bário.



A- IX (c): Curva de solidificação obtida via análise térmica, taxa de resfriamento em função do tempo na amostra moída com portadores Fe-BaTiO₃ com 7.5% de titanato de bário.



A- IX (d): Curva de solidificação obtida via análise térmica nas amostras moídas com portadores Fe-BaTiO₃ e sem inoculação.



A- IX (e): Velocidade de resfriamento em função da temperatura nas amostras moídas com portadores Fe-BaTiO₃ e sem inoculação.

	% Si	% Al	% Ca	% Ba	% Sr	% Zr	% RE
Superseed	73-78	max 0.50	max 0.10	-	0.6-1.0	-	-
Superseed Extra	73-78	max 0.50	max 0.10	-	0.6-1.0	1.25-1.75	-
Zircinoc	73-78	1.0-1.5	2.0-2.5	-	-	1.3-1.8	-
Foundrisil	73-78	0.75-1.25	0.75-1.25	0.75-1.25	-	-	-
Barinoc	72-78	max 1.50	1.0-2.0	2.0-3.0	-	-	-
Reseed	70-76	0.75-1.25	0.75-1.25	-	-	-	1.5-2.0
Foundry Grade FeSi	73-78	max 1.25	0.6-1.0	-	-	-	-

A-X: Inoculantes Elkem.