

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Victor Randon Barbosa

Produção de inoculante a base de carbeto de nióbio gerado a partir da carbonetação do ferronióbio

Florianópolis
2025

Victor Randon Barbosa

Produção de inoculante a base de carbeto de nióbio gerado a partir da carbonetação do ferronióbio

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador(a): Prof. Aloisio Nelmo Klein, Dr.-Ing.
Coorientador(a): Dra. Isadora Schramm Deschamps

Florianópolis
2025

Ficha catalográfica gerada por meio de sistema automatizado gerenciado pela BU/UFSC.
Dados inseridos pelo próprio autor.

Barbosa, Victor Randon
Produção de inoculante a base de carbeto de nióbio gerado a partir da carbonetação do ferronióbio / Victor Randon Barbosa ; orientador, Aloisio Nelmo Klein, coorientador, Isadora Schramm Deschamps, 2025.
110 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2025.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Ciência e Engenharia de Materiais. 3. Carbeto de nióbio. 4. Carbonetação. 5. Inoculação. I. Klein, Aloisio Nelmo. II. Deschamps, Isadora Schramm. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

Victor Randon Barbosa

Produção de inoculante a base de carbeto de nióbio produzido a partir da carbonetação do ferronióbio

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Dr.-Ing Aloisio Nelmo Klein
EMC/UFSC

Prof. Dr. João Batista Rodrigues Neto
BLU/UFSC

Prof. Dra. Tatiana Bendo
PGMAT/UFSC

Dr. Eng. Leonardo Pereira
UFRGS/IHR

Dr. Joel Boaretto
IHR

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

GOV.BR
Documento assinado digitalmente
GEAN VITOR SALMORIA
Data: 12/08/2025 12:17:53-0300
CPF: ***.305.709-**
Verifique as assinaturas em https://v.ufsc.br

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

ICP-Edu
Documento assinado digitalmente
Aloisio Nelmo Klein
Data: 08/08/2025 16:39:11-0300
CPF: ***.316.770-**
Verifique as assinaturas em https://v.ufsc.br

Orientador Prof. Dr.-Ing. Aloisio Nelmo Klein

Florianópolis, 2025

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, prof. Aloisio Nelmo Klein, que sempre foi atencioso, gentil, paciente e disposto a me ajudar durante o meu mestrado. Agradeço a ele por compartilhar comigo sua ideia genial, na qual o tema da dissertação é baseado. Sua humildade e simplicidade, junto ao reconhecimento internacional por seus trabalhos na pesquisa, me fazem considerá-lo uma pessoa exemplar e fico muito grato por ter sido orientado por ele.

Agradeço a minha coorientadora, profa. Isadora Schramm Deschamps, pelo imenso e crucial apoio que me deu, desde o início do planejamento dos primeiros experimentos, até a escrita e apresentação da dissertação. Agradeço a paciência que teve comigo perante alguns erros que cometi, seja nos experimentos, na interpretação dos resultados ou na escrita da dissertação. Com certeza aprendi muito com seus ensinamentos sobre organização e eficiência no planejamento dos experimentos e resultados, sobre conceitos importantes da termodinâmica e sobre ter iniciativa de corrigir erros cometidos nos experimentos.

Agradeço ao prof. João Batista Rodrigues Neto pelas suas orientações nas conversas que tive com ele, seja no laboratório ou nos horários de almoço, além dos momentos de descontração e sabedoria compartilhados comigo.

Agradeço a profa. Tatiana Bendo por todo o auxílio dado a mim nas análises de MEV, na organização da parte escrita, na preparação da amostra e pelas suas orientações durante o mestrado.

Agradeço ao Fernando Chon, Isadora Machado, Eduardo Souza e Mauricio Giaretton por todas as instruções e ajudas que me deram para operar equipamentos e máquinas do laboratório. Também carrego ótimas lembranças de momentos de bom humor e descontração que tive com eles.

Agradeço toda a ajuda que o Ângelo Titton e sua equipe, pesquisadores do Instituto Hercílio Randon, me deram no planejamento e execução do teste de inoculação. Sem a ajuda deles, o teste não teria se concretizado. Também agradeço a eles por se disponibilizarem a me ajudar com dúvidas relacionadas a caracterização do ferro fundido nodular. Agradeço a mais duas grandes pessoas que trabalham no instituto: prof. Robinson e Joel. Se mostraram sempre dispostos a me ajudar no que fosse possível, seja com conceitos que precisei adicionar ao trabalho, ou em solicitar análises das minhas amostras para algum laboratório externo ao LABMAT.

Deixo o meu agradecimento a todos os meus colegas do laboratório em que convivi por um tempo e que, em algum momento, também me ajudaram a sanar dúvidas que tive durante o mestrado. Me recordo com alegria dos bons momentos que passei com eles: Felipe Jedyn, Marcelo Damian, Joeverton Pereira, Guilherme Kobayashi, Nathalia Figueiredo e Fernando Zanetti.

Agradeço ao Labmat, ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e à Universidade Federal de Santa Catarina, por toda a infraestrutura e recursos oferecidos ao longo do desenvolvimento deste trabalho. Também agradeço ao CNPq pelo apoio financeiro através da bolsa de mestrado.

Agradeço a minha família, pelo apoio financeiro e emocional que me deram durante o período que estive fora de Caxias do Sul. Vocês são e sempre serão uma parte muito importante na minha vida e sinto orgulho de fazer parte dessa família.

“Você não tem que lutar para ser melhor que ninguém, você precisa lutar para ser melhor a cada dia consigo mesmo.”

Olavo de Carvalho

RESUMO

A inoculação de ferro fundido nodular é uma etapa fundamental da sua produção e, constantemente, se busca novos inoculantes de maior potencial para aumentar suas propriedades mecânicas por proporcionarem ao fundido maiores quantidades de substratos propícios a nucleação da grafita e dos grãos de austenita. O potencial de substratos de NbC já formados e introduzidos em fundidos metálicos, processo chamado de inoculação *ex situ*, está sendo explorado atualmente por, principalmente, possuírem alto ponto de fusão e baixa solubilidade na austenita. O NbC pode estar presente em pós compósitos (Fe+NbC), produzidos por moagem de alta energia. Contudo, a forma de obter os mesmos ainda é limitada, oportunizando explorar novos processos para a sua produção, como através da carbonetação de FeNb. O presente trabalho propõe produzir, através da carbonetação de partículas de ferronióbio (FeNb), partículas compósitas de Fe + NbC e investigar a viabilidade de serem utilizadas como inoculantes de ferro fundido nodular, dissolvendo-se e dispersando as partículas de NbC adequadamente para nuclear maior quantidade de grafita no ferro fundido. Inicialmente, estudou-se a cinética de difusão do carbono nos fragmentos de FeNb de acordo com cada configuração de carbonetação (temperatura de patamar entre 650 e 1150 °C, tempo de patamar de 1 e 2 h, e grafite, metano puro ou diluído como agentes) realizada para gerar pó compósito (Fe+NbC) contendo precipitados finos de NbC envoltos em ferro. Nas carbonetações com tempo de patamar de 1 h, as temperaturas de patamar mínimas para a formação da camada carbonetada com os agentes grafite, metano puro e diluído são 1150, 850 e 1150 °C, respectivamente. Dobrando o tempo de patamar (2 h), em temperatura de patamar de 1150 °C, a profundidade de difusão com o uso do metano diluído quase dobrou ao comparar com o uso do metano puro sob os mesmos parâmetros. O alto teor de nióbio no FeNb ocasionou a aglomeração dos precipitados de NbC após a carbonetação. A partir desse estudo da cinética, produziu-se dois pós compósitos com metano diluído, sendo que em um deles gerou-se carbetos finos (0,3 μm) envoltos em ferro. Realizou-se também um teste de inoculação *ex situ* do ferro fundido nodular com um pó compósito (Fe+NbC) — carbonetado com grafite e depositado na base do molde de areia antes de verter o fundido líquido — para analisar a sua capacidade de dissolução e a distribuição dos precipitados de NbC no mesmo. Isso resultou em falta de distribuição do pó compósito no líquido, a qual pode ter contribuído para a aglomeração de grande parte dos carbetos que se incorporaram a matriz do mesmo, além da falta de dissolução. Possivelmente, a causa principal foi o método escolhido de introdução do pó compósito que, além de não dispersar as suas partículas, não forneceu aporte térmico o suficiente para a dissolução das mesmas. Apesar de ser necessário mudar o método de introdução do pó com o intuito de dissolver e dispersar o mesmo, comprovou-se a viabilidade de carbonetar pó de FeNb para gerar precipitados finos de NbC envoltos em ferro.

Palavras-chave: carbeto de nióbio; pó compósito; inoculação; ferro fundido nodular; carbonetação.

ABSTRACT

The inoculation of ductile cast iron is a fundamental step in its production, and new inoculants with greater potential are constantly being sought to enhance its mechanical properties by providing larger amounts of substrates favorable to the nucleation of graphite and austenite grains. The potential of pre-formed NbC substrates introduced into molten metals—a process known as *ex situ* inoculation—is currently being explored, primarily due to their high melting point and low solubility in austenite. NbC can be present in composite powders (Fe+NbC), produced by high-energy milling. However, the methods for obtaining such powders are still limited, which creates an opportunity to explore new production processes, such as the carburization of FeNb. This study proposes to produce Fe + NbC composite particles through the carburization of ferroniobium (FeNb) particles and to investigate their viability as inoculants for ductile cast iron, assessing whether the NbC precipitates can adequately dissolve and disperse to nucleate a greater amount of graphite. Initially, the carbon diffusion kinetics in FeNb fragments were studied according to each carburization configuration (holding temperatures between 650 and 1150 °C, holding times of 1 and 2 hours, and graphite, pure methane, or diluted methane as agents), aiming to produce composite powder (Fe+NbC) containing fine NbC precipitates embedded in iron. For carburization with a holding time of 1 hour, the minimum holding temperatures required to form the carburized layer with graphite, pure methane and diluted methane were 1150 °C, 850 °C, and 1150 °C, respectively. When the holding time was doubled (2 h) at a temperature of 1150 °C, the diffusion depth achieved using diluted methane almost doubled compared to that achieved with pure methane under the same conditions. The high niobium content in FeNb led to the agglomeration of NbC precipitates after carburization. Based on this kinetic study, two composite powders were produced using diluted methane, where in one of them, fine carbides (0.3 μm) were formed and embedded in iron. An *ex situ* inoculation test of ductile cast iron was also performed using a composite powder (Fe+NbC)—carburized with graphite and placed at the bottom of the sand mold before pouring the molten metal—to assess its dissolution capability and the distribution of NbC precipitates within the metal. The result was a lack of distribution of the composite powder in the molten metal, which may have contributed to the agglomeration of a large portion of the carbides incorporated into the matrix, in addition to incomplete dissolution. The main cause was likely the chosen method of powder introduction, which, besides failing to disperse the particles, did not provide sufficient thermal input for their dissolution. Although the powder introduction method needs to be changed to ensure proper dissolution and dispersion, the feasibility of carburizing FeNb powder to generate fine NbC precipitates embedded in iron has been demonstrated.

Keywords: niobium carbide; composite powder; inoculation; ductile cast iron; carburization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Variação da energia livre ligada à nucleação homogênea de uma esfera com raio r, resultante da soma da energia livre do volume do sólido com a energia livre de superfície, correspondente à interface sólido/líquido. Após a ultrapassagem da barreira energética $\Delta Ghom*$ com raio de partícula r*, a nucleação homogênea ocDorre espontaneamente. 22
Figura 2 - As energias interfaciais promovem determinado ângulo de molhabilidade, do qual influencia diretamente a ocorrência da nucleação heterogênea. 24
Figura 3 – Barreira energética gerada pelo excesso do agrupamento de partículas sólidas nas nucleações homogênea e heterogênea. A energia necessária para se aplicar ao sistema, como o super resfriamento, visando ultrapassar a barreira energética da nucleação heterogênea, é menor do que a da homogênea. 25
Figura 4 - Variação da energia livre em excesso da partícula sólida (ΔGr), com as contribuições das energias relacionadas a interface entre o precipitado e a matriz, volume do precipitado e tensões elásticas em seu redor. 27
Figura 5 - (a) Influência da nodularidade da grafita nas propriedades mecânicas do ferro fundido e (b) comparativo da resistência à tração entre os diferentes tipos de ferro fundido. 31
Figura 6 - Reação eutética do ferro fundido nodular. Após a geração individual da grafita nodular e da austenita eutética (a), esta segunda fase se incorpora ao entorno da grafita nodular (b). Posteriormente, outras dendritas de austenitas e grafitas nodulares (c) se envolverão entre si, gerando gradualmente a matriz sólida de austenita (d). 32
Figura 7 - Ferros fundidos nodulares com diferentes tipos de matriz: ferrítica (a), com frações volumétricas equilibradas de ferrita e perlita (b) e de fração volumétrica, majoritariamente, constituída de perlita(c). 33
Figura 8 - Esquema dos diferentes métodos de inoculação mais utilizados, sendo que a inoculação diretamente no molde e durante o vazamento do fundido líquido no molde são os métodos que mais retardam a degradação da eficiência do inoculante. 38
Figura 9 - Diagrama de fases Fe-Nb destacando a formação dos compostos intermetálicos Fe_2Nb e Fe_7Nb_6. 40
Figura 10 - Diagrama de fases Nb-C destacando a formação dos compostos intermetálicos NbC e Nb2C. 41

Figura 11 - Diagrama pseudobinário FeNb-C. Devido a alta afinidade do nióbio com o carbono e a baixa solubilidade do NbC na austenita e ferrita, este carbeto já é formado no FeNb com teores, em massa, de carbono menores que 0,1%. 42
Figura 12 - Diagrama pseudobinário Fe-NbC. A presença do NbC em teores abaixo de ~85 wt.% Fe, em todas as temperaturas abaixo de 2000 °C, demonstra sua alta estabilidade no ferro líquido. 42
Figura 13 - Solubilidade máxima do nióbio na austenita sob condições de equilíbrio termodinâmico. A 1100 °C, a solubilidade deste elemento é de, aproximadamente, 0,22% em massa. Contudo, sob condições fora do equilíbrio, a velocidade de resfriamento do ferro fundido pode aumentar a sua solubilidade. 45
Figura 14 - Micrografias das fases ferrita, perlita e nódulo de grafita. A fração de ferrita ao redor dos nódulos de grafita reduz conforme aumento do teor de Nb, em massa, adicionado no ferro fundido nodular: (a) 0,0% Nb; (b) 0,04% Nb; (c) 0,06% Nb; (d) 0,08% Nb. 46
Figura 15 - Fluxograma da preparação do pó compósito (Fe+NbC) para o primeiro teste de inoculação. 52
Figura 16 - Ilustração da peça fundida com as dimensões da região em que análises metalográficas, segundo a norma, são feitas no material. Os pontos em vermelho na região inferior da peça representam o pó compósito que entrou em contato com ela e as regiões em verde se referem a região transversal e longitudinal da peça em que as amostras foram extraídas.....53
Figura 17 - fragmentos de FeNb utilizadas no estudo da difusão do carbono. 54
Figura 18 - Método para determinar o tamanho de partícula do pó de FeNb para ser totalmente carbonetada. Inicia-se com (a) carbonetação dos fragmentos de FeNb com tempo de patamar, temperatura de patamar e agente. Depois, cada amostra carbonetada é cortada transversalmente, a sua camada carbonetada é identificada e medida em mais de 10 regiões diferentes por MEV (b). Posteriormente, é calculada a média aritmética (μ) destas medidas realizadas de cada amostra e o seu valor corresponde ao raio teórico que uma partícula de FeNb esférica precisa ter para ser totalmente carbonetada e ter precipitados finos de NbC gerados (c). 56
Figura 19 – Etapas realizadas para obter as duas granulometrias dos pós de FeNb que são as matérias-primas para a posterior carbonetação delas com metano diluído, gerando os pós compósitos (Fe + NbC), denominados inoculantes 1 e 2. 58

Figura 20 - Difratograma de raios-X do pó compósito (Fe+NbC). De acordo com o demonstrado, gerou-se NbC e ferro após a carbonetação da mistura de pós de FeNb e grafite. R_{wp}=4,93 e σ=4,41. 63
Figura 21 - MEV/SE do pó compósito (Fe+NbC) a ser usado no primeiro teste de inoculação. Nele, aparecem as regiões escuras (a), correspondendo ao grafite excedente que foi adicionado durante sua preparação, além das partículas aglomeradas de NbC geradas na matriz de ferro (b).....64
Figura 22 - Pó compósito (Fe+NbC) que se acumulou na base da peça recém fundida (a), indicando falta de dispersão do pó no fundido líquido, além do ferro presente no pó, aparentemente, não ter se dissolvido durante sua interação com o líquido, deixando irregularidades na base da peça (b).....65
Figura 23 – MEV/SE e EDS dos precipitados de NbC no ferro fundido nodular, com alguns deles dispersos na matriz do ferro fundido (a). Porém, a maioria ficou aglomerada na matriz (b). Como análise complementar, realizou-se mapa EDS (c) do fundido, evidenciando os NbC presentes na matriz.....66
Figura 24 – Imagem SE/MEV da camada difundida de carbono na segunda amostra de fragmento de FeNb, com as medidas da sua profundidade, das quais foi calculada a média aritmética de 5 μm. 69
Figura 25 - Análise de composição em linha do teor de carbono, medido por EDS, da camada difundida do fragmento de FeNb, correspondente a amostra 2. Esta análise parte da extremidade do fragmento em direção ao seu interior. Ele foi carbonetado através do seu contato com o grafite e submetido a temperatura de patamar de 1150 °C e tempo de patamar de 1 h. 70
Figura 26 – Gráficos da análise de composição em linha por EDS, demonstrando a queda do teor de carbono nas amostras de fragmentos de FeNb (amostras 5 e 6), conforme a análise parte da extremidade do fragmento em direção ao seu interior. 71
Figura 27 – Amostras de fragmento de FeNb carbonetadas nas quais foi possível medir os precipitados de NbC. Na imagem do MEV de cada uma, estão as informações da temperatura de patamar (T), tempo de patamar (t) e o tipo de atmosfera (A) a que cada uma foi submetida. Em todas elas, os carbetos estão aglomeradas entre si, evidenciando o excesso de nióbio no material. 72
Figura 28 - Imagem de BSE/MEV da amostra 5, demonstrando a camada difundida com a frente de difusão (destacada com pontilhados pretos) que enriquece a área de FeNb com carbono. Porém, o carbono não se difunde na mesma velocidade do que

na área de FeNb contendo regiões ricas em nióbio, que influenciam a frente de difusão (destacada com pontilhados laranjas). 75
Figura 29 – Imagem de BSE/MEV da camada de NbC (circundada em laranja), nomeada como “Região 3”, que se forma ao entorno da região rica em nióbio. 76
Figura 30 - DRX do inoculante 2. Verifica-se a geração de NbO_2, além de NbC e ferro. Apesar de uma parte do nióbio presente ter oxidado, este óxido, conforme mencionado na Subseção 2.2.4, pode atuar como substrato para a nucleação heterogênea da grafita. R_{wp}=2,42 e σ=1,6. 79
Figura 31 - MEV dos pós compósitos (Fe+NbC) produzidos. Acima de suas imagens, são mostrados os parâmetros do processo de carbonetação aplicados. Comparando o inoculante 1 com o 2, os precipitados de NbC são muito maiores e possuem morfologia cuboide. Além disso, em ambos torna-se evidente a presença de espaços vazios ao redor dos carbetos em função da falta de ferro no compósito — o FeNb utilizado para produzir os inoculantes possui alto teor de nióbio. No inoculante 1, a medida mais frequente resultou em cerca de 1,1 μm e no inoculante 2, resultou em cerca de 0,3 μm. 80
Figura 32 – MEV dos precipitados de NbC, identificados na superfície das partículas dos inoculantes 1 e 2. 82
Figura 33 – Imagem MEV/SE com algumas das medidas da camada carbonetada nas seguintes condições: temperatura de patamar de 1150 °C, tempo de patamar de 1 hora e com fluxo de gás contendo 99,995% CH_4. 92
Figura 34 - Imagem MEV/BSE com algumas das medidas da camada carbonetada nas seguintes condições: temperatura de patamar de 1000 °C, tempo de patamar de 1 hora e com fluxo de gás contendo 99,995% CH4. 92
Figura 35 - Imagem MEV/BSE com algumas das medidas da camada carbonetada nas seguintes condições: temperatura de patamar de 850 °C, tempo de patamar de 1 hora e com fluxo de gás contendo 99,995% CH4. 93
Figura 36 - Imagem MEV/SE com algumas das medidas da camada carbonetada nas seguintes condições: temperatura de patamar de 1150 °C, tempo de patamar de 2 horas e com fluxo de gás contendo 10% CH_4. 93
Figura 37 - Imagem MEV/SE com algumas das medidas da camada carbonetada nas seguintes condições: temperatura de patamar de 1000 °C, tempo de patamar de 2 horas e com fluxo de gás contendo 10% CH4. 94

Figura 38 - Linhas horizontais onde foram feitas medições dos precipitados de NbC da amostra 5 usando o método “Diâmetro de Martin” no software “ImageJ”. 95
Figura 39 – Linhas horizontais onde foram feitas medições dos precipitados de NbC da amostra 6 usando o método “Diâmetro de Martin” no software “ImageJ”. 96
Figura 40 - Linhas horizontais onde foram feitas medições dos precipitados de NbC da amostra 11 usando o método “Diâmetro de Martin” no software “ImageJ”. 97
Figura 41 - Linhas horizontais onde foram feitas medições dos precipitados de NbC da amostra 12 usando o método “Diâmetro de Martin” no software “ImageJ”. 98
Figura 42 - Gráfico da distribuição de tamanho dos precipitados de NbC da amostra 5..... 99
Figura 43 - Gráfico da distribuição de tamanho dos precipitados de NbC da amostra 6..... 99
Figura 44 - Gráfico da distribuição de tamanho dos precipitados de NbC da amostra 11..... 100
Figura 45 - Gráfico da distribuição de tamanho dos precipitados de NbC da amostra 12..... 100
Figura 46 - Linhas horizontais onde foram feitas medições dos precipitados de NbC do inoculante 1 usando o método “Diâmetro de Martin” no software “ImageJ”..... 101
Figura 47 - Linhas horizontais onde foram feitas medições dos precipitados de NbC do inoculante 2 usando o método “Diâmetro de Martin” no software “ImageJ”..... 101
Figura 48 - Gráfico de distribuição de tamanho do NbC do inoculante 1. 102
Figura 49 - Gráfico de distribuição de tamanho do NbC do inoculante 2. 102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Descrição resumida dos principais métodos de inoculação do ferro fundido. 37
Tabela 2 – Cargas utilizadas para a elaboração da liga de ferro fundido nodular que posteriormente interagiu com o pó compósito (Fe+NbC). 51
Tabela 3 - Parâmetros da carbonetação dos fragmentos de FeNb.1-Testes realizados sob atmosfera a vácuo. 55
Tabela 4 - Padrões das fases utilizados nas análises de DRX. 59
Tabela 5 - Resultado da análise EDS de 10 diferentes regiões aleatórias do fragmentos de FeNb da CBMM. Estes resultados correspondem a média aritmética calculada do teor de cada elemento presente. 61
Tabela 6 - Composição química do ferro fundido nodular para o primeiro teste de inoculação. Valores em percentual em massa. 64
Tabela 7 - Parâmetros da carbonetação, profundidade carbonetada, desvio-padrão das medidas da profundidade e diâmetro do NbC. 1 - Células com "-" significa que não foi possível identificar por MEV a camada carbonetada. 2 - Células com "-", significa que não foi possível medir os NbC. 72
Tabela 8 - Análise EDS da região de nióbio puro (Região 1), da área de FeNb carbonetada (Região 2) e da camada de NbC (Região 3). Valores em percentual em massa. 77
Tabela 9 – Seleção de 2 configurações de carbonetação realizada nos fragmentos de FeNb, com seus correspondentes resultados da profundidade da camada carbonetada e tamanho médio de NbC medido, para aplicar o método em pós do mesmo material. O agente utilizado para carbonetar estes fragmentos foi metano diluído (10% CH_4 – 90% Ar). 77
Tabela 10 – Aplicação do método para a produção dos pós (Fe+NbC). No primeiro, nomeado de "inoculante 1", calculou-se o raio teórico da partícula, incluindo o coeficiente de segurança, que resultou em 67,5 µm. O mesmo foi feito para a produção do segundo pó (Fe+NbC), nomeado de "inoculante 2", resultando em 11,5 µm. O agente utilizado para carbonetar os pós de FeNb foi metano diluído (10% CH_4 – 90% Ar). 78
Tabela 11 - Comparativo entre os fragmentos e as partículas micrométricas de FeNb, carbonetados com seus respectivos parâmetros (tempo de patamar, temperatura de

patamar e agente). O agente utilizado para todas foi o CH_4 diluído (10% CH_4 - 90% Ar). 82

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CCC	Estrutura Cúbica de corpo centrada
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
LABMAT	Laboratório de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina
DRX	Difração de Raios-X
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
ASTM	*American Society for Testing and Materials*
ISO	*International Organization for Standardization*
MEV-BSE	Microscópio Eletrônico de Varredura com detecção de elétrons retroespalhados
MEV-SE	Microscópio Eletrônico de Varredura com detecção de elétrons espalhados
LAFUN	Laboratório de Fundição da UFRGS

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔG_r	Variação da energia livre em excesso da partícula sólida
r	Raio da partícula sólida
ΔG_v	Variação da energia livre volumétrica para a formação do sólido
γ_{SL}	Energia livre de interface entre a partícula sólida e o meio líquido
L	Calor latente de fusão
ΔT	Variação da temperatura de super resfriamento
T_m	Temperatura de fusão
r^*	Raio crítico da partícula sólida
ΔG_{het}	Variação da energia livre associada a nucleação heterogênea
ΔG_{hom}	Variação da energia livre associada a nucleação homogênea
ΔG^*_{het}	Variação da energia livre crítica associada a nucleação heterogênea
ΔG^*_{hom}	Variação da energia livre crítica associada a nucleação homogênea
γ_{NL}	Energia livre de interface entre o líquido e o substrato do agente nucleante
γ_{SN}	Energia livre de interface entre a partícula sólida e o substrato do agente nucleante
θ	Ângulo de molhabilidade entre o sólido em formação e o substrato do agente nucleante
ΔG_s	Variação da energia livre de superfície
γ_s	Energia livre interfacial entre o precipitado e a matriz
ΔG^*	Variação da energia livre crítica associada a nucleação no estado sólido
CE	Carbono Equivalente
%C	Percentual mássico de carbono presente no ferro fundido
%Si	Percentual mássico de silício presente no ferro fundido
%P	Percentual mássico de fósforo presente no ferro fundido

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 17
1.1 OBJETIVOS 20
2 REVISÃO DA LITERATURA 21
2.1 NUCLEAÇÃO 21
2.1.1 Nucleação no estado líquido 21
2.1.2 Nucleação no estado sólido 26
2.2 FUNDAMENTOS DA FUNDIÇÃO 27
2.2.1 Tipos de ferro fundido 28
2.2.2 Estruturas na solidificação do ferro fundido nodular 30
2.2.2.1 Super-resfriamento constitucional 33
2.2.3 Refinamento por inoculação do ferro fundido 34
2.2.4 Sistema ferro – nióbio – carbono 39
2.2.5 Ferro fundido inoculado com nióbio 43
***2.2.6* Análise entre a geração de NbC *in situ* e *ex situ* no ferro fundido 47**
3 MATERIAIS E MÉTODOS 50
3.1 PLANEJAMENTO DO TESTE DE INOCULAÇÃO 50
3.2 ESTUDO DA CARBONETAÇÃO DO FENB 54
3.3 PÓS DE FENB PARA A PRODUÇÃO DOS INOCULANTES 1 E 2 57
3.4 EMBUTIMENTO DO INOCULANTE 2 COM BRONZE 58
3.5 ANÁLISES 59
3.5.1 Difratometria de raios-X 59
3.5.2 Microestrutura e composição química 59
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES 61
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA 61
4.1.1 Análise química do FeNb 61
4.2 TESTE DE INOCULAÇÃO 62
4.2.1 Produção do primeiro pó compósito (Fe+NbC) 62
4.2.2 Caracterização do primeiro pó compósito (Fe+NbC) 62
4.2.3 Resultados do teste de inoculação 64
4.3 ANÁLISE DA CARBONETAÇÃO DO FENB 67
4.3.1 Teste de carbonetação do FeNb com grafite 67
4.3.2 Análise dos parâmetros de produção do pó compósito (Fe+NbC) 70
4.3.3 Caracterização do FeNb carbonetado 75

4.3.4 Produção dos pós compósitos (Fe+NbC) 77
4.3.4.1 Granulometria dos pós de FeNb..... 77
4.3.5 Caracterização dos inoculantes 1 e 2..... 78
4.3.6 Análise da metodologia adotada 81
5 RESULTADOS E CONCLUSÕES..... 84
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 86

1 INTRODUÇÃO

Os ferros fundidos são considerados os metais fundidos mais importantes da atualidade, pois os valores em suas propriedades mecânicas e físicas são flexíveis e possuem custo de fabricação competitivo. Apesar de possuírem maior densidade e requererem maior quantidade de energia para a sua produção quando comparados com as ligas de alumínio fundidas — as quais foram utilizadas em diferentes tipos de componentes automotivos ao longo das últimas décadas —, uma boa qualidade na microestrutura final dos ferros fundidos pode ser alcançada com técnicas simples de fundição (STEFANESCU *et al.*, 2017, CAMPBELL, 2015).

A flexibilidade dos ferros fundidos está relacionada às diferentes microestruturas que podem ser produzidas, sendo as principais: ferro fundido branco, cinzento, compactado, nodular e maleável. Além disso, os ferros fundidos podem receber tratamentos térmicos (processo que origina os ferros fundidos maleável e austemperado) e podem ser adicionados distintos elementos de liga na sua composição para alterar a sua microestrutura conforme a aplicação (STEFANESCU *et al.*, 2017). Como consequência desta variedade de ferros fundidos, numa produção mundial de 103 milhões de toneladas de metais fundidos (incluindo a produção do alumínio, cobre, magnésio, aço, zinco e outros metais não-ferrosos), os mesmos representam, juntos, cerca de 70% (MODERN CASTING, 2014).

No ferro fundido nodular, o carbono se precipita como grafita na forma de nódulos, sendo estes o fator que mais afeta as propriedades mecânicas do material. Mesmo sem receber tratamento térmico, confere uma relação de alongamento e limite de resistência à tração maior do que o ferro fundido cinzento (ASM, 1993, STEFANESCU *et al.*, 2017).

O processo de inoculação é fundamental para as propriedades mecânicas — como o limite de resistência à tração, limite de escoamento e alongamento —, pois promove a precipitação do carbono na forma de grafita, aumentando a sua quantidade no fundido. Isto evita com que regiões de pouca formação de grafita fiquem supersaturadas de carbono e, consequentemente, gerem a fase Fe_3C livre na matriz, que fragiliza o material (CAMPBELL, 2015).

Dentre os estudos que visam produzir novos inoculantes por meio da combinação de elementos com potencial de alterar a microestrutura do ferro fundido nodular, o envolvimento do nióbio é um assunto já estudado há décadas e o

aprimoramento das propriedades mecânicas dos fundidos ocorre pelo refinamento da matriz perlítica, geração de precipitados de NbC que endurecem a matriz ferrítica e a atuação como substrato para a nucleação da grafita eutética (VATAVUK; MARIANO, 1992, BEDOLLA-JACUINDE, A.; SOLIS, E.; HERNANDEZ, B., 2003, YAN *et al*., 2014, CHEN et al., 2017, VALDEZ et al., 2023).

O Brasil, sendo detentor de 98% das reservas mundiais de nióbio e responsável por 94% da produção global deste elemento (CORDEIRO; GARATTONI, 2021), possui um cenário promissor de fomento a pesquisas tecnológicas envolvendo este elemento. Com isso, o país pode aumentar sua competitividade na exportação de produtos em que o nióbio agrega valor, além de continuar exportando esta matéria-prima.

Há processos de inoculação de fundidos metálicos denominados *in situ*, em que o substrato de nucleação heterogênea é gerado dentro do metal líquido. Para o caso da inoculação *in situ* do ferro fundido nodular, são adicionadas partículas de FeNb no forno de indução para servirem como material precursor da geração de precipitados de NbC no líquido e estes servirem como substratos para a nucleação da grafita (SOUZA *et al.*, 2014, AHMED *et al.*, 2021).

Quanto a inoculação *ex-situ*, o substrato de nucleação heterogênea é introduzido no metal líquido. Inoculações que envolveram o NbC foram realizadas em estudos com aço de baixo carbono, em que nanoprecipitados de NbC, envoltos por ferro, foram incorporados no metal líquido.

A inoculação *in situ* por NbC refina a matriz perlítica e aumenta a sua fração volumétrica em detrimento da fase ferrítica, promovendo aumento do limite de resistência à tração e escoamento, apesar de ocorrer também a degradação dos nódulos de grafita — prejudicial para as propriedades mecânicas, como o limite de resistência à tração e escoamento — e redução da ferrita ao redor dos mesmos no ferro fundido nodular — prejudicando a ductilidade e o alongamento. (BEDOLLA-JACUINDE, A.; SOLIS, E.; HERNANDEZ, B., 2003, SOUZA *et al.*, 2014).

Apesar de não terem sido encontrados na literatura trabalhos de inoculação *ex situ* de ferros fundidos nodulares utilizando-se micropartículas de NbC, elas também podem se aglomerar devido a sua energia livre de superfície, além de não terem boa molhabilidade no metal líquido. Caso estiverem revestidas por metal, como o ferro, ele provavelmente evitará a aglomeração delas e aumentará sua

molhabilidade ao serem incorporadas ao fundido líquido, aumentando o seu potencial de nucleação da grafita e grãos de austenita.

Neste trabalho, propõe-se produzir e estudar a viabilidade de se utilizar inoculantes a base ferro e carbeto de nióbio (Fe+NbC), produzidos pela carbonetação das partículas de ferronióbio (FeNb), para que os precipitados de NbC se incorporem no fundido nodular líquido e não se aglomerem.

Como etapa inicial do estudo, foi necessário analisar a cinética de difusão do carbono na microestrutura do FeNb com o intuito de definir os parâmetros do processo de carbonetação do FeNb para formação de NbC no seu volume e, com isso, gerar o pó compósito (Fe+NbC).

Além deste estudo, realizou-se um teste de inoculação do ferro fundido nodular com um pó compósito (Fe+NbC) — produzido pela carbonetação da mistura de pó de FeNb com grafite — que foi depositado na base do molde de areia. O intuito deste teste inicial foi analisar qualitativamente os resultados da interação deste pó com o fundido líquido, sob o ponto de vista da sua capacidade de dissolução e dispersão, além de avaliar o método escolhido de incorporá-lo.

Os resultados deste trabalho demonstram que é possível produzir pó compósito (Fe+NbC) através da carbonetação do pó de FeNb. Com diferentes parâmetros de carbonetação (tempo de patamar, temperatura de patamar e agente) nos fragmentos de FeNb, pôde-se mapear a cinética da difusão do carbono nos mesmos com medidas da camada carbonetada e do tamanho dos NbC gerados.

Com isso, a carbonetação do FeNb demonstrou-se viável para produzir pó compósito (Fe+NbC), mas são necessários aperfeiçoamentos na forma de introduzir ele no fundido líquido, buscando dissolver o ferro presente nele e dispersar homogeneamente os precipitados de NbC.

1.1 OBJETIVOS

Produzir, através da carbonetação de partículas de ferronióbio (FeNb), partículas compósitas de Fe + NbC e investigar se o pó, a base de ferro e carbeto de nióbio (Fe+NbC) possui capacidade de se dissolver dentro da janela de solidificação do ferro fundido nodular, permitindo dispersar os precipitados de NbC no fundido líquido para estes atuarem como substratos de nucleação da grafita e grãos de austenita.

Objetivos específicos:

a) Medir a profundidade de difusão do carbono no FeNb e o tamanho dos precipitados de NbC gerados de acordo com o tempo e temperatura de patamar e tipo de agente carbonetante no processo de carbonetação;
b) Comparar o tamanho e geometria entre os precipitados de NbC gerados nos pós inoculantes 1 e 2.
c) Realizar teste preliminar de inoculação do ferro fundido nodular, depositando o pó inoculante (Fe+NbC) na base do molde e vertendo o ferro fundido líquido sobre ele.
d) Analisar os resultados do teste preliminar de inoculação, verificando a capacidade da partícula compósita (Fe+NbC) de se dissolver dentro da janela de solidificação do ferro fundido nodular para dispersar os precipitados de NbC no fundido líquido.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 NUCLEAÇÃO

Busca-se fundamentar conceitualmente os diferentes processos de nucleação envolvidos no presente trabalho, pois a inoculação do ferro fundido nodular pelo material proposto envolve diretamente a nucleação heterogênea no estado líquido. Além disso, o pó compósito (Fe+NbC) usado no teste de inoculação é preparado a partir de uma nucleação em estado sólido da reação entre FeNb e carbono.

2.1.1 Nucleação no estado líquido

A nucleação de uma fase sólida no metal que se encontra no estado líquido ocorre, para a maioria dos casos, quando a temperatura do líquido é reduzida a valores abaixo do seu equilíbrio. Entretanto, há casos em que o metal continua líquido, mesmo em temperaturas abaixo da sua fusão, fenômeno chamado de super resfriamento. Isso ocorre porque não basta apenas a temperatura reduzir para garantir a solidificação, pois existe uma barreira energética que precisa ser vencida para formação partículas sólidas no líquido, chamadas de núcleos (PORTER; EASTERLING; SHERIF, 2009).

O processo de nucleação pode ser descrito em termos de duas contribuições para a energia total do sistema: volumétrica e de superfície. Caso a tensão da interface entre a superfície do embrião/núcleo seja isotrópica (tensões de mesma amplitude em todas as direções), formando uma esfera, a energia envolvida no processo pode ser representada da seguinte forma (PORTER; EASTERLING; SHERIF, 2009):

$$\Delta G\mathrm{r} = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma_{SL} \quad (1)$$

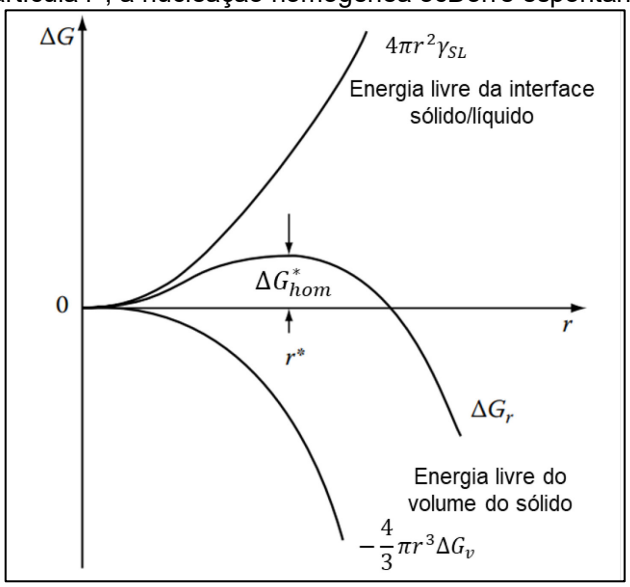
Ou

$$\Delta G\mathrm{r} = -\frac{4}{3}\pi r^3 \frac{L\Delta T}{T_m} + 4\pi r^2 \gamma_{SL} \quad (2)$$

Onde ΔG_r é a variação da energia livre em excesso da partícula sólida, r refere-se ao raio da partícula sólida, ΔG_v representa a variação da energia livre volumétrica para a formação do sólido, γ_{SL} é a energia livre de interface entre a partícula sólida e o meio líquido, L refere-se ao calor latente de fusão por unidade de volume, ΔT representa a variação da temperatura de super resfriamento e T_m é a temperatura de fusão.

Uma representação gráfica dos termos das equações 1 e 2 é apresentada na Figura 1. A contribuição volumétrica consiste no pequeno volume de sólido esférico formado e este possui uma contribuição negativa de energia, devido a formação de um sólido termodinamicamente mais estável naquela temperatura. A contribuição superficial se refere a energia interfacial positiva entre a partícula sólida e o meio líquido em seu entorno. Esta representação demonstra que há um determinado valor de r* (raio crítico da partícula sólida), possuindo barreira energética ΔG^*_{hom} a ser ultrapassada, a partir do qual a formação de um núcleo promove redução da energia livre do sistema (PORTER; EASTERLING; SHERIF, 2009).

Figura 1 - Variação da energia livre ligada à nucleação homogênea de uma esfera com raio r, resultante da soma da energia livre do volume do sólido com a energia livre de superfície, correspondente à interface sólido/líquido. Após a ultrapassagem da barreira energética ΔG^*_{hom} com raio de partícula r*, a nucleação homogênea ocDorre espontaneamente.



Fonte: Adaptado de (PORTER; EASTERLING; SHERIF, 2009).

Durante o super resfriamento, quando o raio r do embrião alcança o raio crítico r^*, o sistema alcança a máxima energia livre. Se o $r < r^*$, o sistema pode reduzir sua energia livre com a redissolução do embrião no líquido. Quando $r > r^*$, o conjunto

de átomos se encontra estável e a redução da energia livre do sistema consiste no aumento deste núcleo para valores maiores do que o seu tamanho crítico – etapa em que o sólido inicia o seu crescimento. Quanto menor a variação da temperatura de super resfriamento, maior o r^* e, consequentemente, maior a barreira energética ΔG^*_{hom} para ser ultrapassada para ocorrer a nucleação homogênea (PORTER; EASTERLING; SHERIF, 2009; GLICKSMAN, 2011).

A nucleação heterogênea (ΔG_{het}) ocorre na presença de substratos sólidos de nucleação que apresentam composição química diferente do líquido, podendo ser superfícies de moldes, impurezas ou inoculantes. Estes substratos são regiões preferenciais para haver a nucleação em baixos valores de super resfriamento, pois a nucleação sobre eles promove a redução da energia interfacial (STEFANESCU, 2008; ABBASCHIAN; 2009, PORTER; EASTERLING; SHERIF, 2009).

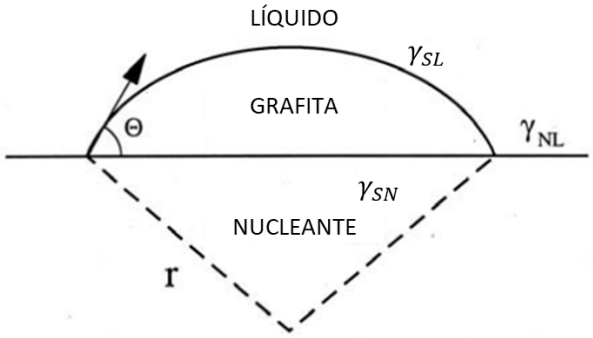
Para um metal líquido ou ligas em molde de fundição, é comum existirem impurezas na forma de partículas sólidas, com diâmetros menores do que 0,1 μm, as quais se movem aleatoriamente através da agitação térmica no meio líquido. São milhares de partículas presentes em cada centímetro cúbico do metal líquido, podendo ser óxidos, nitretos, carbetos, ou até mesmo detritos contidos na parede dos moldes.

Pode-se demonstrar de forma quantitativa as forças envolvidas na nucleação heterogênea usando o caso simplificado da formação de um sólido na superfície totalmente plana de um agente nucleante. Este sólido consiste numa partícula sólida com geometria em forma de cápsula esférica de raio r, em função da tensão superficial na interface entre o líquido e a partícula ser isotrópica, correspondendo a energia de interface γ_{SL}, como ilustrado na Figura 2. As energias interfaciais entre o líquido e a partícula sólida, entre o líquido e o substrato do agente nucleante (γ_{NL}) e entre a partícula sólida e o substrato do agente nucleante (γ_{SN}) estão em equilíbrio entre si e há um determinado valor de ângulo θ, representando o ângulo de molhabilidade entre o sólido e o substrato do agente nucleante, que promove este equilíbrio entre essas energias, conforme mostra a Equação 3. Esta equação considera a geometria do núcleo como sendo a do tipo que mais reduz a barreira energética do sistema, além da superfície com que o núcleo se forma sendo plana (PORTER; EASTERLING; SHERIF, 2009; SKALAND, 2005).

$$\gamma_{NL} = \gamma_{SN} + \gamma_{SL}\, cos\, \theta \tag{3}$$

Os valores das três energias interfaciais envolvidas na nucleação heterogênea promovem determinado valor do ângulo de molhabilidade e, consequentemente, a variação da energia livre da nucleação heterogênea (ABBASCHIAN, 2009). Em função do substrato servir como catalisador do processo de nucleação, a variação da energia livre para ocorrer a nucleação heterogênea é menor do que a homogênea (CAHN; HAASEN, 1996).

Figura 2 - As energias interfaciais promovem determinado ângulo de molhabilidade, do qual influencia diretamente a ocorrência da nucleação heterogênea.



Fonte: Adaptado de (PORTER; EASTERLING; SHERIF, 2009).

A Equação 4 representa a variação da energia livre da nucleação heterogênea (ΔG_{het}) em função do ângulo de molhabilidade (θ), da energia de interface entre o sólido e o líquido (γ_{SL}), além da energia livre volumétrica para a formação do sólido (ΔG_v).

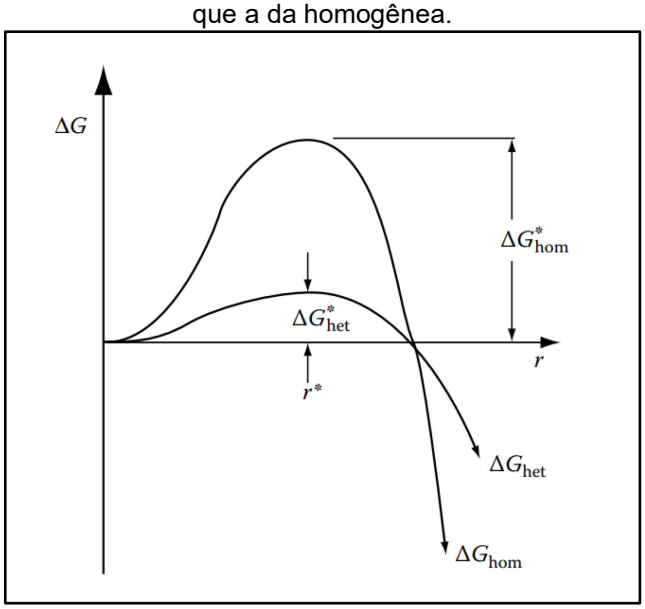
$$\Delta G_{het} = \left\{-\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma_{SL}\right\} S(\theta) \quad (4)$$

$$S(\theta) = ((2cos\theta)(1 - cos\theta)^2)/4 \quad (5)$$

O fator $S(\theta)$ (Equação 5) é dependente apenas do ângulo de molhabilidade. A Equação 4, excluindo este fator, é igual a Equação 1, referente a nucleação homogênea.

Assim como para o caso da nucleação homogênea, a nucleação heterogênea possui o raio crítico da partícula r^* , que necessita ser superado para que a barreira energética associada a ele ($\Delta G *_{het}$) seja ultrapassada, havendo formação de núcleos estáveis e o seu posterior desenvolvimento durante a solidificação. Esta barreira energética associada a nucleação heterogênea, conforme ilustrado na Figura 3, é menor do que a da nucleação homogênea (PORTER; EASTERLING; SHERIF, 2009).

Figura 3 – Barreira energética gerada pelo excesso do agrupamento de partículas sólidas nas nucleações homogênea e heterogênea. A energia necessária para se aplicar ao sistema, como o super resfriamento, visando ultrapassar a barreira energética da nucleação heterogênea, é menor do que a da homogênea.



Fonte: (PORTER; EASTERLING; SHERIF, 2009).

Analisando a Figura 3, nota-se que, tanto para o caso da nucleação homogênea quanto para a heterogênea, o valor do raio crítico é o mesmo, mudando apenas a amplitude da barreira energética a ser vencida para que o processo ocorra (PORTER; EASTERLING; SHERIF, 2009).

Para o caso da solidificação de ligas de ferro fundido nodular inoculado, a nucleação heterogênea da grafita corresponde a uma importante característica destes materiais, pois o super resfriamento necessário para haver sua nucleação varia de apenas 2 a 10 °C, condição totalmente praticável na fundição. O sólido a ser gerado no substrato corresponde a grafita e o substrato corresponde a superfície do inoculante (MINKOFF, 1983 apud SKALAND, 2005).

2.1.2 Nucleação no estado sólido

A nucleação em estado sólido ocorre quando uma nova fase se forma dentro de outro sólido. De forma análoga a nucleação no estado líquido, no estado sólido os átomos devem difundir-se através de um sólido já existente, sendo este a matriz, até alcançarem o limite de solubilidade deste sólido, formando um embrião estável que corresponde a uma nova fase formada (PORTER; EASTERLING; SHERIF, 2009).

Com a formação deste embrião, surgem dois novos fatores que aumentam a energia livre do sistema, gerando uma barreira de energia que se opõe a geração do núcleo: a interface entre o precipitado em desenvolvimento e a matriz, e as tensões elásticas na região da matriz que circunda o embrião em função da diferença entre suas densidades. Com o passar do tempo, mais átomos são gradualmente incorporados no precipitado causando o seu crescimento para ser formado o núcleo. Este processo de crescimento é denominado coalescimento (PORTER; EASTERLING; SHERIF, 2009; ABBASCHIAN; ABBASCHIAN; HILL, 2009).

A Equação 6 representa a variação da energia livre, promovida pelas três contribuições mencionadas: de volume, de superfície e de interface. Ela é semelhante à Equação 1, exceto por incluir a variação da energia livre de superfície (ΔG_s), promovida pelas tensões elásticas na matriz ao redor do precipitado, e substituir a energia livre de interface entre a partícula sólida e o meio líquido (γ_{SL}) pela energia livre interfacial entre o precipitado e a matriz (γ_s) (PORTER; EASTERLING; SHERIF, 2009).

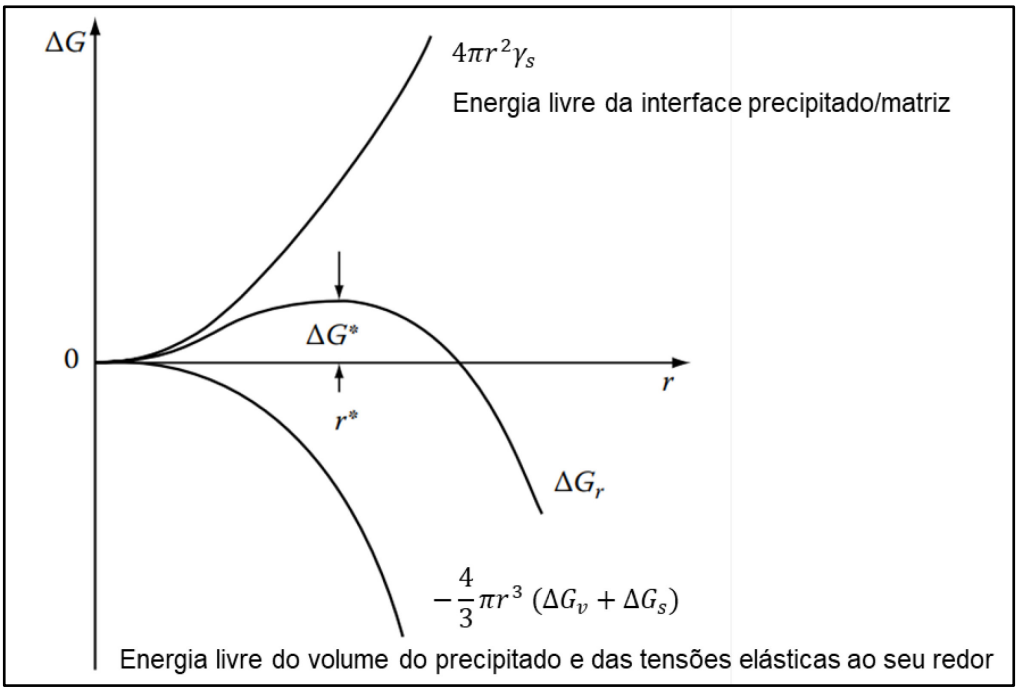
$$\Delta G_r = -\frac{4}{3}\pi r^3(\Delta G_v - \Delta G_s) + 4\pi r^2\gamma_s \quad (6)$$

Onde ΔG_r é a variação da energia livre em excesso, r refere-se ao raio da partícula sólida (precipitado), ΔG_v representa a variação da energia livre volumétrica para a formação do sólido, γ_s é a energia livre interfacial entre o precipitado e a matriz e ΔG_s é a variação da energia livre de superfície.

Verifica-se na Equação 6 que o segundo termo multiplicado por r^2, presente na forma gráfica (Figura 4), inicia crescendo mais rapidamente em amplitude do que o primeiro, multiplicado por r^3. Isso porque, como na etapa de formação do precipitado em forma de embrião tem volume pequeno, a variação das energias ΔG_v e ΔG_s

(dependentes do volume) são pequenas comparado a γ_s, dependente da área de superfície desta nova fase em formação (PORTER; EASTERLING; SHERIF, 2009).

Figura 4 - Variação da energia livre em excesso da partícula sólida (ΔG_r), com as contribuições das energias relacionadas a interface entre o precipitado e a matriz, volume do precipitado e tensões elásticas em seu redor.



Fonte: Adaptado de (PORTER; EASTERLING; SHERIF, 2009; CALLISTER; RETHWISCH, 2014).

Assim como para as nucleações no estado líquido, a que ocorre no estado sólido também possui raio crítico da partícula sólida (r^*), correspondendo ao precipitado em formação, e a variação da energia livre crítica associada a nucleação no estado sólido (ΔG^*), podendo ocorrer de forma homogênea ou heterogênea (PORTER; EASTERLING; SHERIF, 2009). A formação de uma nova fase, relacionando ao caso deste trabalho, se dá através da nucleação heterogênea durante o processo de precipitação, ocorrendo em regiões do sólido que contém defeitos cristalinos fora do equilíbrio — como discordâncias, contornos de grão, vacâncias, inclusões etc. — os quais aumentam a energia livre do material.

2.2 FUNDAMENTOS DA FUNDIÇÃO

Nesta seção são apresentados os tipos de ferros fundidos mais conhecidos, com ênfase no ferro fundido nodular. Este último ganha destaque, pois é onde o pó

(Fe+NbC) foi testado. Serão descritas suas respectivas microestruturas e a influência do super-resfriamento constitucional e dos elementos presentes na formação delas.

Serão também revisados os fundamentos da inoculação: os principais tipos, seus efeitos na microestrutura do ferro fundido e formas de se introduzir o inoculante no material fundido.

Por fim, será analisado o papel do nióbio na inoculação de ferros fundidos, principalmente nos nodulares, e seu efeito na microestrutura, refletindo nas propriedades mecânicas.

2.2.1 Tipos de ferro fundido

Os ferros fundidos pertencem a classe de ligas ferrosas que possui solidificação eutética que, em sua grande parte, possui teor de carbono acima dos 2,14 wt.%. Em outras palavras, devido ao grande teor deste elemento dissolvido no ferro fundido, em comparação ao ferro puro, ocorre a redução de sua temperatura de fusão, de 1536 °C para 1150 °C. Por esse motivo, os ferros fundidos demandam de menos energia para serem fundidos do que os aços. Na prática, os ferros fundidos contêm teores de carbono entre 3 e 4,5 wt.%, além de outros elementos de liga presentes na sua composição, principalmente o Si, que alteram a sua solidificação e resfriamento, impactando diretamente em sua microestrutura. Por possuírem maior concentração de carbono do que os aços, sua estrutura contém fases ricas em carbono, como a grafita e a cementita (STEFANESCU *et al.al*, 2017, CALLISTER; RETHWISCH, 2014).

O envolvimento do silício, carbono e fósforo são levados em consideração por influenciarem na geração das grafitas e, consequentemente, nas propriedades mecânicas dos ferros fundidos cinzento e nodular (STEFANESCU *et al.al*, 2017). A Equação 7 é denominada Carbono Equivalente (CE) e baseia-se nestes elementos para definir se o ferro fundido é hipoeutético (CE < 4,3), eutético (CE = 4,3) ou hipereutético (CE > 4,3).

$$CE = \%C + \frac{\%Si + \%P}{3} \tag{7}$$

Onde %C, %Si e %P correspondem, respectivamente, ao percentual mássico de carbono, silício e fósforo presentes no ferro fundido.

As diferentes microestruturas dos ferros fundidos dependem da sua composição, da taxa de resfriamento durante a solidificação, tipos de elementos de liga envolvidos e da forma com que o carbono se precipita. Os ferros fundidos podem apresentar combinações entre Fe_3C e grafita na mesma microestrutura, diferentes geometrias da grafita e tipos de matrizes (ferrítica e/ou perlítica, martensítica, bainítica ou austenítica). Contudo, os tipos mais comuns de ferros fundidos comerciais são divididos em: cinzento, nodular, branco e vermicular (STEFANESCU *et al.*, 2017).

Os ferros fundidos cinzentos possuem boa usinabilidade, resistência ao desgaste (a grafita atua como lubrificante sólido), alta absorção de vibrações, alta condutividade térmica e podem reter lubrificantes em sua microestrutura. O carbono se precipita na forma de lamelas de grafita – as quais promovem fragilidade ao material por concentrar tensões – e seu teor de carbono varia de 2,5 a 4 wt.%. Os ferros fundidos cinzentos podem ter matriz ferrítica ou perlítica, dependendo do ajuste de sua composição e/ou da taxa de resfriamento (STEFANESCU *et al.*, 2017, CALLISTER; RETHWISCH, 2014).

Os ferros fundidos nodulares possuem esta denominação por terem grafita na forma de nódulos, produzidas através da adição de magnésio (como 0,04 wt.%) em sua composição num tratamento chamado de nodularização. Sua matriz pode ter diferentes frações volumétricas de ferrita e perlita. A maior vantagem que os ferros fundidos nodulares possuem sobre os cinzentos é a combinação de alta resistência e ductilidade (STEFANESCU *et al.*, 2017).

De forma geral, os materiais usados no forno para a produção dos ferros fundidos nodulares são: sucata de aço, ou ferro gusa com baixo teor de enxofre, com sucata retornável de ferro fundido nodular. A sua composição é considerada mais pura do que a do cinzento, divergindo deste por, principalmente, não possuir tanto enxofre (STEFANESCU *et al.*, 2017).

Os ferros fundidos vermiculares possuem composição semelhante aos ferros fundidos nodulares, exceto pela menor quantidade de magnésio que é adicionada no líquido (cerca de 0,02 wt.%). O formato da grafita é uma mescla entre o ferro fundido cinzento e o nodular: parte da grafita está na forma vermicular, enquanto o restante (menos de 20%) está na forma de nódulos. Dependendo do tratamento térmico, sua matriz pode ser perlítica e/ou ferrítica. A combinação entre alta resistência mecânica

e ductilidade é menor do que os ferros fundidos nodulares, mas é maior do que a dos cinzentos (CALLISTER; RETHWISCH, 2014).

Os ferros fundidos brancos, por terem baixo teor de Si e solidificarem rapidamente, possuem a fase Fe_3C, promovida pelo carbono que estava em solução sólida na austenita. Nos hipoeutéticos, grande parte do carbono está solubilizado no líquido e, ao se solidificarem, ocorre inicialmente a precipitação da austenita e posteriormente o líquido remanescente é enriquecido com carbono até alcançar a composição eutética. Já nos hipereutéticos, ocorre a precipitação da fase Fe_3C e o líquido remanescente é empobrecido de carbono até alcançar a composição eutética. Nos eutéticos, o líquido solidifica-se em austenita e cementita, gerando o constituinte chamado de ledeburita. Os ferros fundidos brancos são duros, possuem alta resistência à compressão e excelente resistência ao desgaste e à abrasão em função da presença do Fe_3C na sua microestrutura (STEFANESCU *et al.*, 2017, CALLISTER; RETHWISCH, 2014).

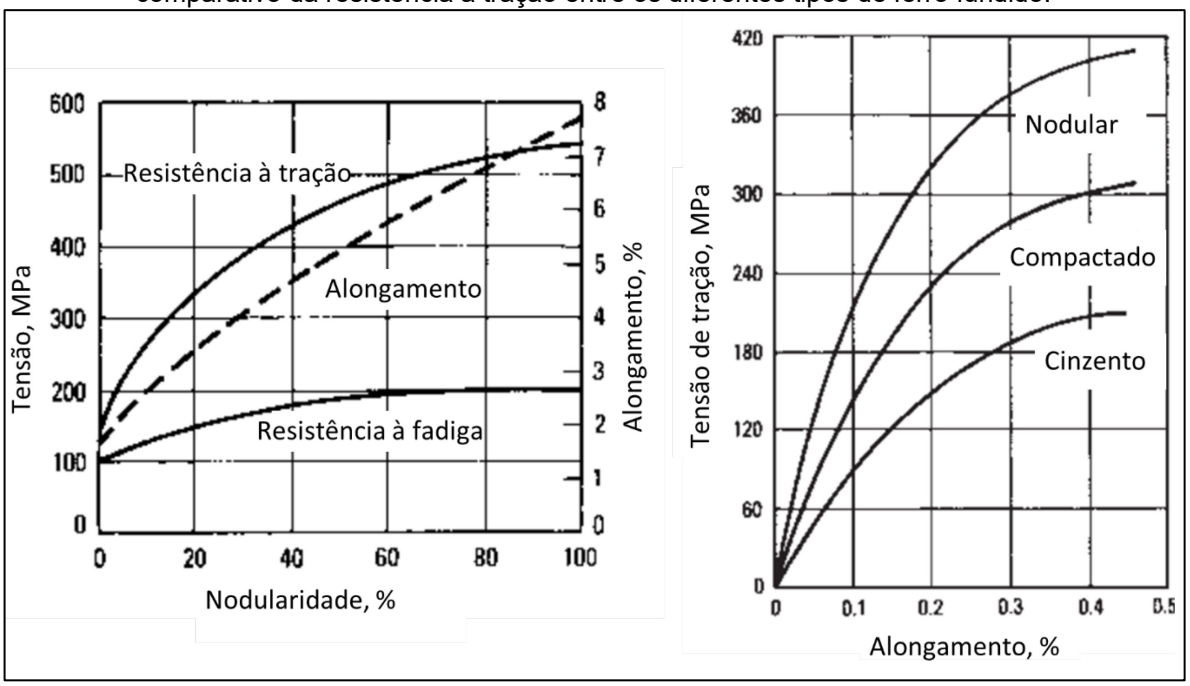
2.2.2 Estruturas na solidificação do ferro fundido nodular

Os fatores que mais influenciam nas propriedades dos ferros fundidos são os aspectos físicos que a grafita apresenta – tamanho, geometria e quantidade de nódulos – e estes dependem, principalmente, do potencial de nucleação heterogênea do líquido e da sua composição química (STEFANESCU, *et al*., 2017).

O tamanho, geometria e quantidade de nódulos de grafita recebem classificações de normas como ASTM A247 e ISO 945 1. A classificação de geometrias I e II da ASTM A247 equivalem a classificação IV da ISO 945 1 e o termo “nodularidade” é definido matematicamente na norma ISO 945 2 que descreve a forma de medir o tamanho e geometria do nódulo de grafita por análise de imagem. A diferença entre as classificações I e II da ASTM A247 está no quão circular a grafita nodular é, variando de 100 a 80%, respectivamente (STEFANESCU, *et al.*, 2017).

A nodularidade da grafita impacta diretamente o alongamento, resistência à tração e resistência à fadiga (Figura 5a), além de promover no ferro fundido nodular um maior valor do limite de resistência à tração, superior aos ferros fundidos compactados e cinzentos, conforme ilustrado na Figura 5b. Isso porque a grafita com baixa nodularidade promove concentração de tensões, fragilizando o material (STEFANESCU, *et al.*, 2017, GHONAMY et al., 2010).

Figura 5 - (a) Influência da nodularidade da grafita nas propriedades mecânicas do ferro fundido e (b) comparativo da resistência à tração entre os diferentes tipos de ferro fundido.

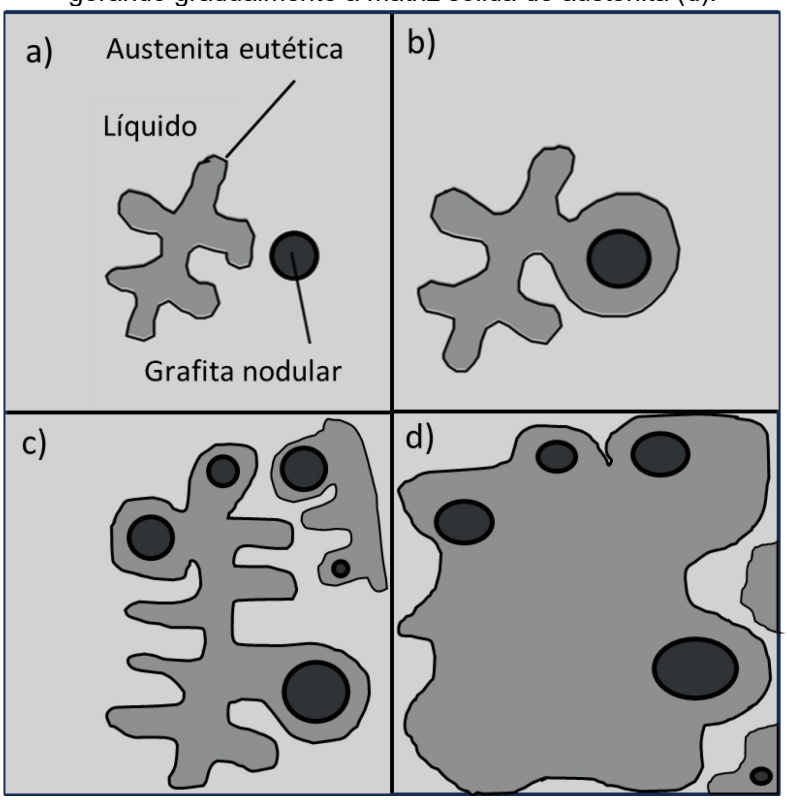


Fonte: Adaptado de (STEFANESCU *et al*., 2017).

As classificações referentes ao tipo de matriz dos ferros fundidos nodulares estão descritas na norma ISO 945 3 (STEFANESCU, *et al.*, 2017). Como o trabalho não envolve a formação de martensita e nem de bainita, estas fases não serão discutidas.

Durante a solidificação do ferro fundido nodular, inicialmente, ocorre o processo de transformação eutética – formação de dois sólidos a partir do líquido –, gerando as grafitas nodulares e as dendritas de austenita eutética. Neste momento, não há difusão entre as duas fases sólidas em meio ao líquido, pois elas se formam separadamente, conforme ilustra o esquema da Figura 6a. Em seguida, a austenita se forma também ao redor do nódulo de grafita (Figura 6b), junta-se a outras dendritas de austenita formadas (Figura 6c) e gradualmente a matriz de austenita com nódulos de grafita é consolidada, conforme a Figura 6d (STEFANESCU*, et al.*, 2017).

Figura 6 - Reação eutética do ferro fundido nodular. Após a geração individual da grafita nodular e da austenita eutética (a), esta segunda fase se incorpora ao entorno da grafita nodular (b). Posteriormente, outras dendritas de austenitas e grafitas nodulares (c) se envolverão entre si, gerando gradualmente a matriz sólida de austenita (d).



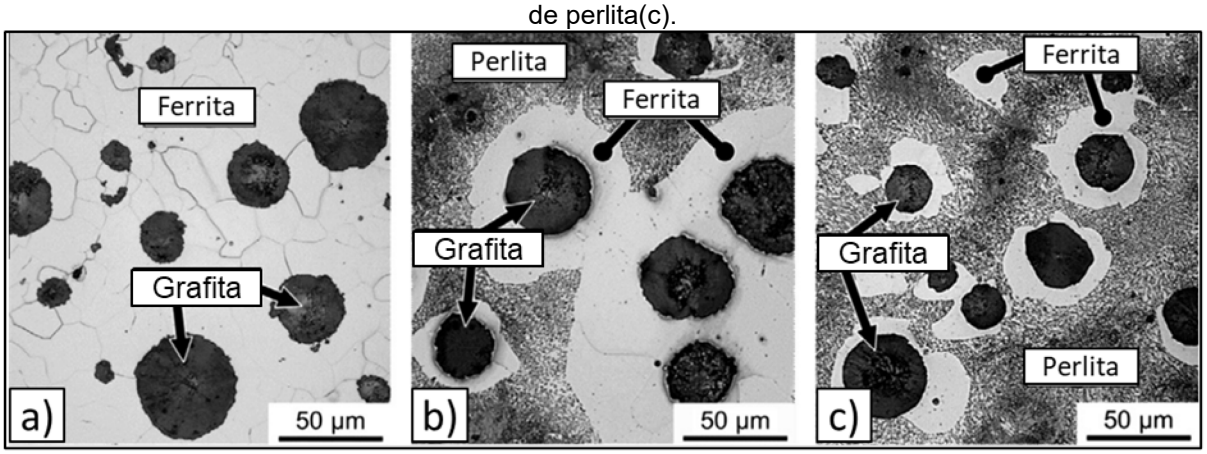
Fonte: Adaptado de (STEFANESCU *et al.*, 2017).

Após o término da reação eutética no ferro fundido nodular, inicia-se a reação no estado sólido, que é a eutetóide – onde uma fase sólida gera duas fases sólidas distintas. Para o caso dos ferros fundidos nodulares, ocorrem duas reações eutetóides durante a decomposição da austenita: a primeira gera ferrita e grafita, enquanto a segunda gera a ferrita e cementita, formando o microconstituinte chamado perlita (FREULON *et al.*, 2016).

Na primeira reação eutetóide, o elemento Si, estabilizador da ferrita, está segregado aos nódulos de grafita e, devido também a uma menor concentração de carbono ao redor destes nódulos, ocorre a decomposição da austenita adjacente. Com isso, a ferrita é gerada e cresce ao redor dos nódulos de grafita, conforme ilustrado na Figura 7c, transferindo carbono para estes nódulos que também crescerão. A velocidade de difusão do carbono para os nódulos de grafita reduz gradualmente, conforme a espessura da camada de ferrita ao redor dos nódulos aumenta e a temperatura do ferro fundido reduz (JOHNSON; KOVACS, 1978 apud LACAZE *et al.,* 2016).

Pode ocorrer a nucleação e crescimento de três diferentes proporções de fases na austenita: totalmente ferrítica (Figura 7a), de proporção volumétrica mais equilibrada entre as fases (Figura 7b) ou com proporção volumétrica consistindo majoritariamente de perlita (Figura 7c). A geração de determinadas frações volumétricas de ferrita e perlita dependerá, entre outros fatores, do uso e do teor de elementos estabilizadores da perlita, como Sn, Cu e Mn, além da taxa de resfriamento a qual o fundido nodular é submetido (ELORZ *et al.*, 2018).

Figura 7 - Ferros fundidos nodulares com diferentes tipos de matriz: ferrítica (a), com frações volumétricas equilibradas de ferrita e perlita (b) e de fração volumétrica, majoritariamente, constituída de perlita(c).



Fonte: Adaptado de (ENDO; YANASE, 2014).

2.2.2.1 Super-resfriamento constitucional

Para que um material no estado líquido se solidifique, é necessário haver a força motriz da solidificação que é a variação da Energia Livre de Gibbs entre a fase líquida e a sólida resultante do mesmo material (PORTER; EASTERLING; SHERIF, 2009).

A transformação de fase das ligas requer determinado tempo para alcançar o equilíbrio termodinâmico e a velocidade com que esta ocorre é outro fator importante no desenvolvimento da microestrutura (CALLISTER; RETHWISCH, 2014).

Contudo, a solidificação descrita pelos diagramas de fase não considera o tempo decorrido. Nela é considerado que o equilíbrio químico em todo o material está sempre presente e que há homogeneização da temperatura em toda a sua extensão. Esta situação seria possível, caso o sistema alcançasse condições de velocidade de solidificação muito menor do que a velocidade de difusão dos elementos envolvidos. Na realidade, o que ocorre é a solidificação fora do equilíbrio, onde há gradientes de

temperatura e composição em toda a extensão do metal fundido (STEFANESCU *et al.*, 2017).

Durante o processo de nucleação heterogênea de uma liga metálica, uma interface sólido/líquido é criada entre os núcleos da nova fase – sendo esta gerada em substratos sólidos (impurezas, parede do molde, inoculantes etc.) – e o líquido. Esta interface se propaga por toda a extensão do metal líquido durante o crescimento da nova fase, recebendo átomos do líquido que atravessam a interface e ligam-se a sua microestrutura (PORTER; EASTERLING; SHERIF, 2009).

Neste processo de solidificação da liga, parte do soluto é rejeitada das regiões em que se solidificam para outras que são constituídas de líquido e estão próximas à interface sólido/líquido. Com a presença de maior quantidade de soluto nestas regiões do que no metal líquido restante, a temperatura delas é menor do que a de fusão do restante do líquido que está distante da interface, promovendo a instabilidade da mesma. Este fenômeno é denominado como *super-resfriamento constitucional* que promove a solidificação preferencial nas regiões instáveis da interface, gerando o crescimento de diferentes morfologias de grãos, como equiaxiais, dendríticos e colunares (STEFANESCU *et al.*, 2017).

2.2.3 Refinamento por inoculação do ferro fundido

Apesar de haver diferentes processos para melhorar as propriedades mecânicas de materiais metálicos – como o endurecimento por dispersão de segunda fase, por deformação ou por transformação de fase –, o único que promove a resistência mecânica e tenacidade simultaneamente é o endurecimento por refinamento de grão (QIU *et al.*, 2020).

O refinamento de grão, para o caso de ferros fundidos nodulares, é resultado da geração de maior quantidade de substratos propícios a nucleação heterogênea, tanto de grãos eutéticos de austenita quanto de nódulos de grafita. Apesar do refinamento dos grãos eutéticos de austenita serem fundamentais na melhoria das propriedades mecânicas dos ferros fundidos, normalmente estas propriedades não são correlacionadas ao seu refinamento, mas sim às modificações ocorridas na nodularização e quantidade de grafita na matriz. Esta correlação é feita em pesquisas devido as dificuldades em identificar individualmente cada grão de austenita para mensurar o seu refinamento, uma vez que ela passa por transformações no estado

sólido durante a solidificação, resultando na recristalização para a formação de ferrita e/ou perlita (STEFANESCU *et al.*, 2017).

O tratamento realizado para gerar maior quantidade dos substratos de nucleação dos grãos eutéticos e da grafita é através da introdução de partículas sólidas no líquido, com tamanhos usualmente menores ou iguais a 4 µm, chamada de inoculação. Propiciando essa maior quantidade de substratos, maior será a quantidade de precipitados de grafita e grãos de austenita no fundido, levando ao refinamento da microestrutura (MASCHKE; JONULEIT, [s.d.], STEFANESCU *et al.*, 2017).

A inoculação e a nodularização são dois processos distintos. Enquanto a nodularização é realizada antes da inoculação, utilizando-se o Mg como o principal elemento, e tem como principal objetivo promover a nodularização da grafita eutética, a inoculação possui como principal objetivo a criação de núcleos para a precipitação do grafite (STEFANESCU *et al.*, 2017, PEARCE *et al.*, 2008).

O processo de inoculação, prática comum e imprescindível na produção do ferro fundido nodular, aumenta a quantidade de substratos para a nucleação dos precipitados de grafita e dos grãos de austenita que, consequentemente, evita a formação de Fe_3C — fase que fragiliza o material. Estas modificações do nódulo de grafita impactam a estrutura eutetóide da matriz, principalmente a fração volumétrica de ferrita e perlita. O sucesso na inoculação do ferro fundido depende de diversos fatores, como os tipos de materiais de carga, fluxo de calor do forno para o fundido, composição química do ferro-base, tipo de inoculante usado e o tempo de permanência do inoculante no líquido (STEFANESCU *et al.*, 2017, PEARCE *et al.*, 2008).

O tempo de permanência do inoculante no fundido é um fator muito importante para a sua efetiva atuação, pois a sua eficiência como substrato de nucleação heterogênea é gradualmente reduzida com o tempo. Isso ocorre devido à redução gradual de substratos favoráveis à nucleação heterogênea e perda da nodularidade da grafita com o passar do tempo. Esta perda é influenciada pela redução do teor de magnésio presente no fundido, revertendo a geometria esférica da grafita para compactada, ou até para a geometria em flocos (HUERTA; POPOVSKI, 2005, KALININ *et al.*, 2010).

Esta gradual redução da eficiência está relacionada ao fato de que, logo após a introdução do inoculante, gera-se heterogeneidade química instável entre o metal

líquido e o inoculante, na qual decresce com o passar do tempo (STEFANESCU et *al.*, 2017). Consequentemente, gera-se menor quantidade de nódulos de grafita, reduzindo a fração de ferrita e aumentando a de perlita (PEARCE *et al.*, 2008).

A medida da eficiência de um inoculante baseia-se na amplitude do super-resfriamento causado no ferro fundido durante a sua solidificação: quanto mais eficiente o inoculante, menor o valor do super-resfriamento causado. A alta eficiência de um inoculante promove um pequeno valor de super-resfriamento, pois este valor representa a quantidade de energia necessária para ultrapassar a barreira energética e ocasionar a nucleação heterogênea. Além disso, esta alta eficiência promove a precipitação da grafita em detrimento do Fe_3C. Inoculantes menos eficientes precisam ser introduzidos em maior quantidade — com teores típicos de 0,4 wt.% — enquanto os mais eficientes são colocados em menor quantidade – tipicamente em teores de 0,15 wt.% (STEFANESCU *et al.*, 2017).

Existem diferentes métodos de inoculação em ferros fundidos e cada um possui suas particularidades. A Tabela 1 mostra, de maneira resumida, os métodos mais conhecidos e utilizados para a inoculação, enquanto a Figura 8 ilustra estes métodos (WASCHKE; JONULEIT, [s.d.]; STEFANESCU *et al.*, 2017).

Tabela 1 - Descrição resumida dos principais métodos de inoculação do ferro fundido.

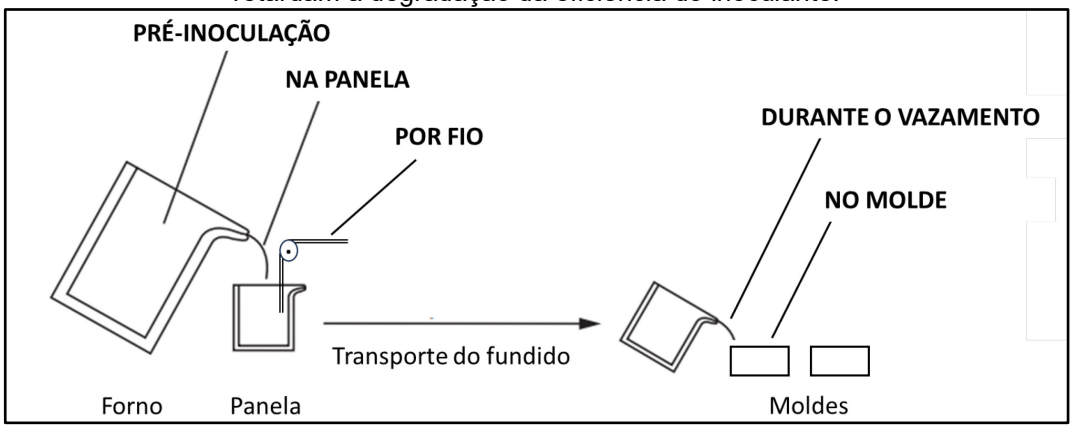
Técnicas de inoculação	Características gerais
Pré-inoculação	Adição de agentes de pré-condicionamento, ou outras substâncias efetivas à nucleação, no forno. Ex: inoculante contendo Ce-Zr-Mn para contribuir com a redução do teor de oxigênio e melhoria na distribuição da nucleação.
Na panela	Adição de inoculantes no fundo da panela. É recomendável que o inoculante seja adicionado na panela logo depois de verter um pouco de metal líquido no fundo dela e em seguida, preencher a panela com o restante do metal líquido. Isso evita com que o inoculante sinterize e perca sua eficiência quando adicionado no fundo da panela antes de verter qualquer quantidade de metal líquido.
Por fio	A inoculação é realizada através da introdução de um fio tubular na panela contendo o metal líquido. Este fio possui partículas de inoculante. Sua introdução é controlada por uma máquina, proporcionando maior precisão do teor adicionado.
Durante o vazamento no molde	O inoculante é incorporado no metal líquido durante o vazamento da panela para o molde. Na maioria dos casos, são utilizados dispositivos para controlar a uniformidade da incorporação de inoculante no fluxo de metal vazado.
No molde	O inoculante é colocado na base do canal de alimentação do molde.

Fonte: Adaptado de (WASCHKE; JONULEIT, [s.d.]; STEFANESCU *et al.*, 2017).

A inoculação no molde e a inoculação durante o vazamento no molde são as que mais retardam a degradação da eficiência do inoculante, pois são os períodos mais curtos que o inoculante permanecerá incorporado ao ferro fundido até a sua solidificação (STEFANESCU *et al.*, 2017, MASCHKE; JONULEIT, [s.d.]).

No entanto, a inoculação no molde possui o risco de não distribuir uniformemente o inoculante no líquido, impedindo a distribuição homogênea da grafita nodular (HENNING; MERCER, 1993), além da taxa de dissolução do inoculante não ser grande o suficiente para que ele possa interagir efetivamente com o metal líquido (MASCHKE; JONULEIT, [s.d.]; STEFANESCU *et al.*, 2017).

Figura 8 - Esquema dos diferentes métodos de inoculação mais utilizados, sendo que a inoculação diretamente no molde e durante o vazamento do fundido líquido no molde são os métodos que mais retardam a degradação da eficiência do inoculante.



Fonte: adaptado de (STEFANESCU *et al.*, 2017).

Dos inoculantes para ferro fundido, as ligas FeSi, normalmente contendo elementos como Al, Ba, Ca, Ce ou terras raras, são as mais comumente utilizadas (ELLIOTT, 1988, HENNING; MERCER, 1993). Quando adicionado ao metal líquido, o FeSi, com rápida dissolução, atuará como portador destes elementos, espalhando-os pelo metal líquido. Estes elementos reagirão facilmente com o oxigênio e o enxofre presentes no metal líquido que, de acordo com a teoria mais aceita sobre a nucleação heterogênea do ferro fundido nodular, leva a formação da grafita nodular ao redor de substratos de sulfetos (MgS, CaS) revestidos por silicatos de magnésio, como o $MgO{\cdot}SiO_2$, por exemplo (STEFANESCU *et al.*, 2017).

O grafite também é utilizado como inoculante, normalmente adicionado em conjunto com o FeSi, e quanto maior sua cristalinidade, maior será o seu efeito na inoculação. Apesar de gerar grandes quantidades de núcleos eutéticos durante a nucleação, é necessário haver métodos de adição cuidadosos e temperaturas relativamente altas na fundição para garantir sua completa dissolução (STEFANESCU *et al.*, 2017).

O sucesso para a inoculação do ferro fundido sempre envolverá a redução do teor de oxigênio dissolvido através da formação de óxidos, resultado da alta afinidade que alguns elementos possuem com o oxigênio, levando a formação de óxidos estáveis. Em contrapartida, o FeSi utilizado sem a combinação com outros elementos demonstra-se ineficaz como inoculante (WASCHKE; JONULEIT, [s.d.], CAMPBELL, 2015).

Na utilização de inoculantes para ligas ferrosas de alto teor de carbono, os FeSi estão no grupo dos solúveis, existindo também o grupo dos que possuem alto ponto de fusão e dos que sofrem decomposição (KALININ *et al*., 2010).

Inoculantes solúveis possuem atuação como grafitizantes e nodularizantes. Eles possuem o efeito de interagir com outros elementos, como o oxigênio e o enxofre, para formar substratos favoráveis a nucleação heterogênea da grafita (KALININ *et al.*, 2010). A atuação como grafitizante consiste na inibição da geração de carbetos Fe_3C e formação da grafita. A atuação do inoculante como nodularizante envolve a utilização do FeSi junto a elementos como Mg, Ca, Ce e elementos terras raras, sendo o Mg o mais utilizado para precipitar a grafita na forma de nódulo (STEFANESCU *et al.*, 2017).

Inoculantes com alto ponto de fusão são solubilizados parcialmente no fundido e servem como substratos para a nucleação heterogênea da grafita. Alguns exemplos de inoculantes com essa característica são: SiC, ZrC, WC ou TiN (KALININ *et al.*, 2010; STEFANESCU *et al.*, 2017).

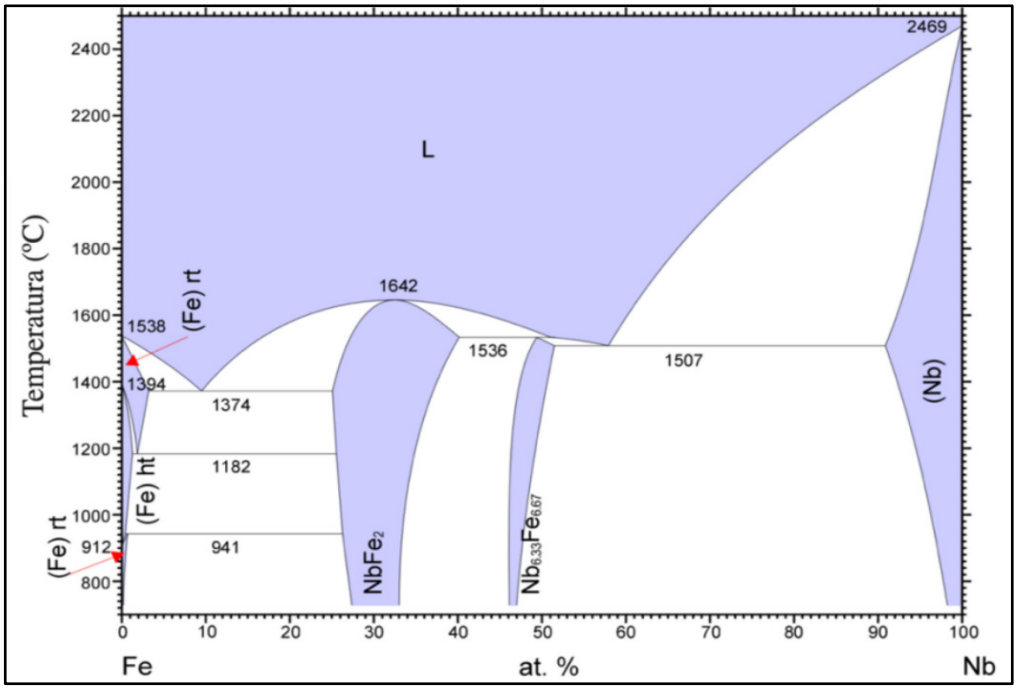
Dos inoculantes que se decompõem ao interagirem com o metal líquido, alguns possuem efeito grafitizante – como SiC, Sa_2S, Si_3N_4 ou AlN – enquanto outros possuem efeito nodularizante – como Mg_2Si, Mg_3N_2 ou MgC (KALININ *et al.*, 2010).

De forma geral, o potencial de nucleação da grafita, promovida pelos agentes, decresce na seguinte ordem: grafite, silicatos, óxidos, sulfetos, carbetos, nitretos e austenita (LOPER; GUNDLACH, 1998, LOPER, 1999 apud STEFANESCU *et al.*, 2017).

2.2.4 Sistema ferro – nióbio – carbono

Apesar de que, em temperatura ambiente, tanto o ferro quanto o nióbio se cristalizam com a mesma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), seus raios atômicos são distintos (RAHM; HOFFMANN; ASHCROFT, 2016) e com diferentes eletronegatividades (TANTARDINI; OGANOV, 2021), fazendo com que não haja total solubilização entre estes elementos. O resultado disto é a geração de compostos intermetálicos, conforme ilustrado no diagrama de fases da Figura 9. Estes compostos são o Fe_2Nb e Fe_7Nb_6, este segundo também denominado por alguns autores como FeNb.

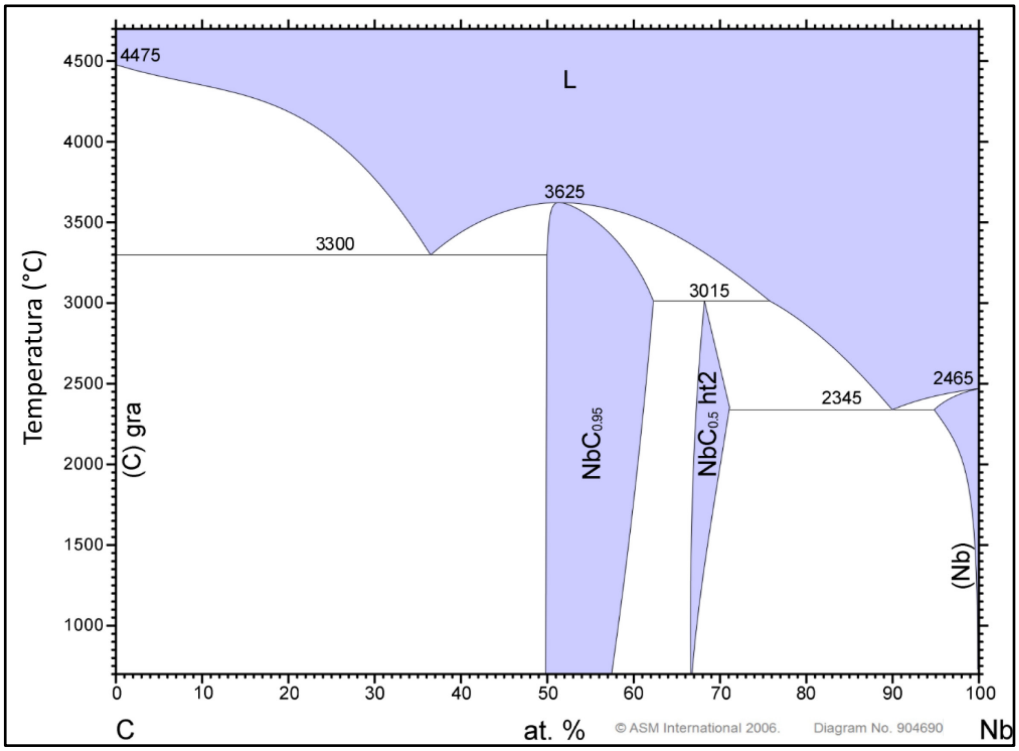
Figura 9 - Diagrama de fases Fe-Nb destacando a formação dos compostos intermetálicos Fe_2Nb e Fe_7Nb_6.



Fonte: Khvan *et al*. (2012).

O carbono e o nióbio possuem alta afinidade um pelo outro, podendo formar os compostos NbC e Nb_2C, conforme ilustrado na Figura 10, de alta estabilidade térmica. Além disso, o nióbio pode formar NbO_2 e NbN quando interage com o oxigênio e o nitrogênio, respectivamente. Tais compostos possuem alta dureza e módulo de elasticidade (PIERSON, 1996). Em se tratando da geração de NbO_2 e NbN no ferro fundido, os óxidos possuem maior potencial como substrato de nucleação heterogênea do que carbetos, enquanto os nitretos possuem menor potencial do que os carbetos (LOPER; GUNDLACH, 1998, LOPER, 1999 apud STEFANESCU *et al.*, 2017). Caso haja nióbio livre no ferro fundido, ele pode formar o NbO_2, promovendo maior eficiência do inoculante.

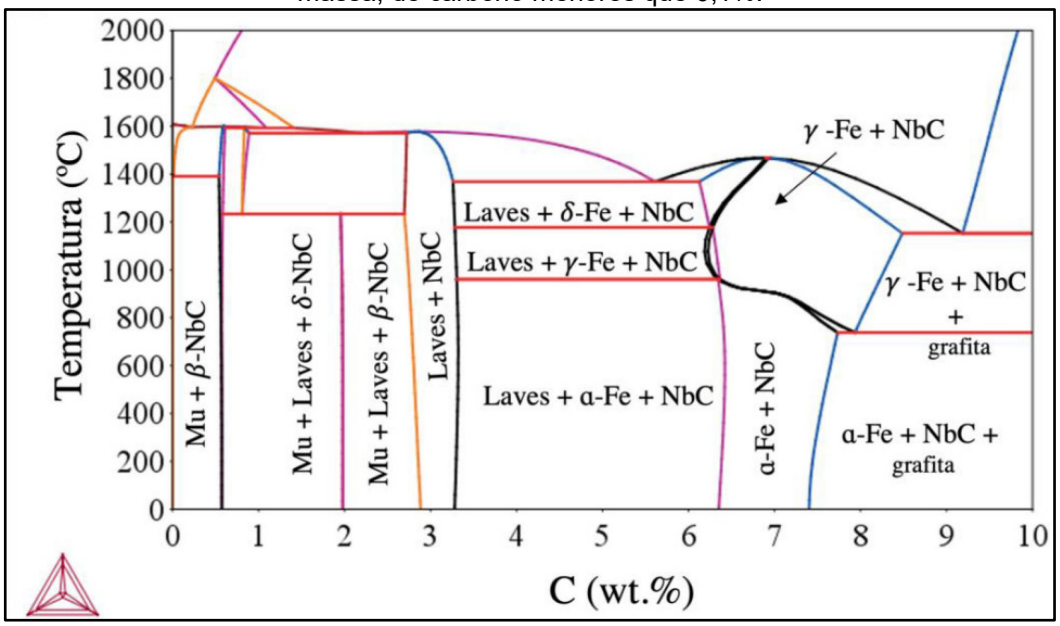
Figura 10 - Diagrama de fases Nb-C destacando a formação dos compostos intermetálicos NbC e Nb2C.



Fonte: adaptado de Avila (2020) e ASM (2024).

As possíveis fases a serem formadas pela reação entre o FeNb e o carbono estão presentes no diagrama FeNb-C, na Figura 11. Nota-se que o NbC já é formado quando teores, em massa, menores que 0,1% de carbono interage com a fase FeNb (fase Mu). Isso ocorre devido à alta afinidade que o nióbio possui com o carbono e da baixa solubilidade que o NbC possui na austenita e na ferrita. Conforme aumenta o teor de carbono, há formação de NbC até que não haja mais nióbio disponível, enquanto o carbono excedente, ou se dissolve na matriz, ou se precipita na forma de grafita ou cementita. Utilizando-se o pó intermetálico FeNb, já contendo os elementos de ferro e nióbio homogeneamente distribuídos neste material, a geração dos precipitados finos de NbC, homogeneamente dispersos na matriz de ferro do pó compósito (Fe+NbC), dependerá exclusivamente dos parâmetros de carbonetação aplicados a ele.

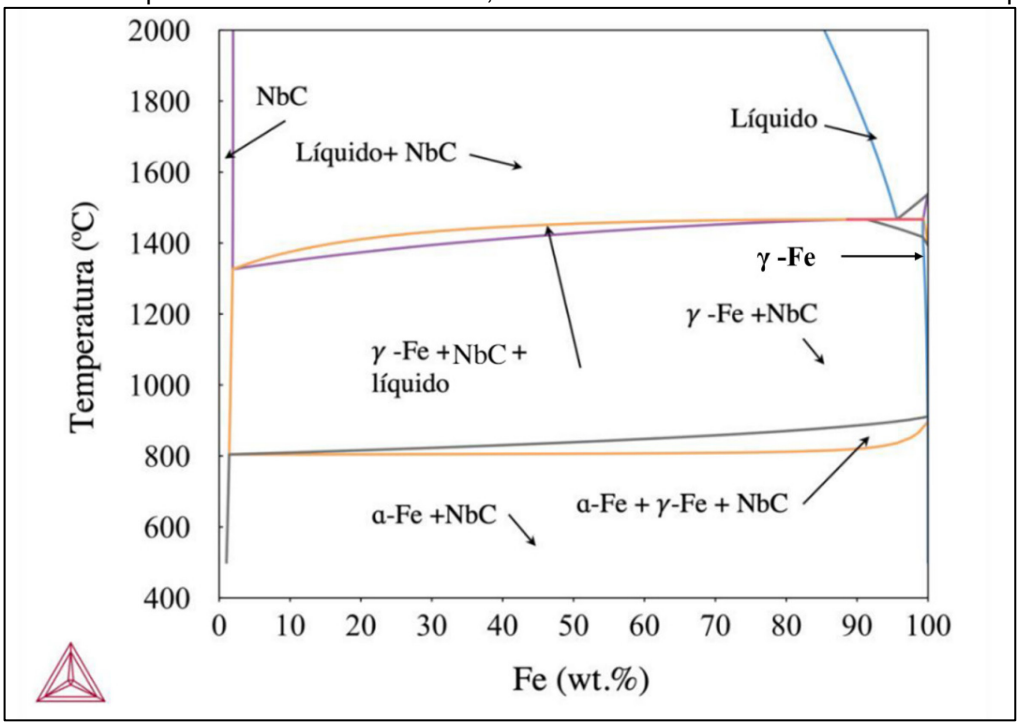
Figura 11 - Diagrama pseudobinário FeNb-C. Devido a alta afinidade do nióbio com o carbono e a baixa solubilidade do NbC na austenita e ferrita, este carbeto já é formado no FeNb com teores, em massa, de carbono menores que 0,1%.



Fonte: Deschamps (2023).

De acordo com Deschamps (2023), verifica-se que não há decomposição completa do NbC no diagrama Fe-NbC (Figura 12) em teores abaixo de ~85 wt.% de Fe para qualquer temperatura que esteja abaixo de 2000 °C.

Figura 12 - Diagrama pseudobinário Fe-NbC. A presença do NbC em teores abaixo de ~85 wt.% Fe, em todas as temperaturas abaixo de 2000 °C, demonstra sua alta estabilidade no ferro líquido.



Fonte: adaptado de Deschamps (2023).

Contudo, desconsiderando a cinética do processo de difusão entre os elementos e a velocidade de resfriamento, pode ocorrer dissolução do NbC na fase $\gamma - Fe$, presente na Figura 12, ao se incorporar porcentagens pequenas, no máximo 1 wt.%, de NbC no ferro fundido nodular líquido na etapa de vazamento (com temperaturas entre 1390 e 1410 °C).

2.2.5 Ferro fundido inoculado com nióbio

O uso do nióbio como elemento de liga nos ferros fundidos não é uma prática recente, sendo bastante investigado ao longo das últimas décadas e promovendo resultados distintos, até certo ponto, para cada tipo de ferro fundido (AHMED *et al.*, 2021). O seu uso aumenta a resistência à abrasão e a dureza de ferros fundidos cinzentos (WENBIN *et al.*, 2011), aumenta o limite de resistência à tração e escoamento de ferros fundidos nodulares (SOUZA *et al.*, 2014, ABDULLAH *et al.*, 2012, CHEN *et al*., 2017) e nodulares austemperados (ABDULLAH *et al.*, 2010) e aumenta a resistência à abrasão (KUSUMOTO *et al.*, 2017) e dureza (POURASIABI *et al.*, 2021) de ferros fundidos brancos.

Dentre os principais motivos do uso do nióbio para inocular a microestrutura dos ferros fundidos são a sua alta afinidade com o carbono, a sua baixa solubilidade na austenita, o alto ponto de fusão e dureza no NbC gerado, além deste elemento refinar a perlita quando solubilizado na matriz (PAN *et al*., 2020, CHEN *et al*., 2017, PIERSON, 1996, HUANG, 1997, ASM, 2024).

A geração de NbC para inocular a microestrutura do ferro fundido pode ser feita na forma *in situ* ou *ex situ.* A formação *in situ* ocorre através de reações químicas relacionadas à alta afinidade entre o carbono e o nióbio e ao alto ponto de fusão do NbC, ocasionando sua solidificação antes da formação de qualquer outra fase sólida durante a solidificação do fundido, servindo como substrato de nucleação heterogênea (CHEN *et al*., 2017, BEDOLLA-JACUINDE, 2016). Já na forma *ex situ*, o NbC é produzido antes de ser incorporado ao metal líquido e, assim como quando gerado *in situ*, atua como substrato de nucleação heterogênea (Li *et al*., 2017, QIN *et al*., 2014).

De acordo com a literatura pesquisada, trabalhos envolvendo a geração de NbC *in situ* no ferro fundido, como o de Valdez *et al.* (2023), Melo *et al.* (2020), Souza *et al.* (2014) e Ahmed *et al*. (2021), utilizaram o composto intermetálico FeNb como precursor. A incorporação da liga FeNb nos ferros fundidos pode ocorrer através da

sua adição, na forma de pó ou de grânulos, junto aos materiais de carga em forno de indução, ou na panela de transferência, havendo a opção de deixar homogeneizar a mistura pelo próprio movimento das correntes de convecção do líquido, ou através da agitação da mistura fundida para dissolver mais rapidamente o composto no líquido.

De acordo com Chen *et al*. (2017), dependendo do teor de nióbio e carbono presentes na liga, pode haver geração de NbC *in situ* de quatro maneiras diferentes no fundido: precipitação de NbC primário no líquido, precipitação de NbC durante o intervalo sólido-líquido, precipitação de NbC na austenita ou precipitação de NbC na ferrita.

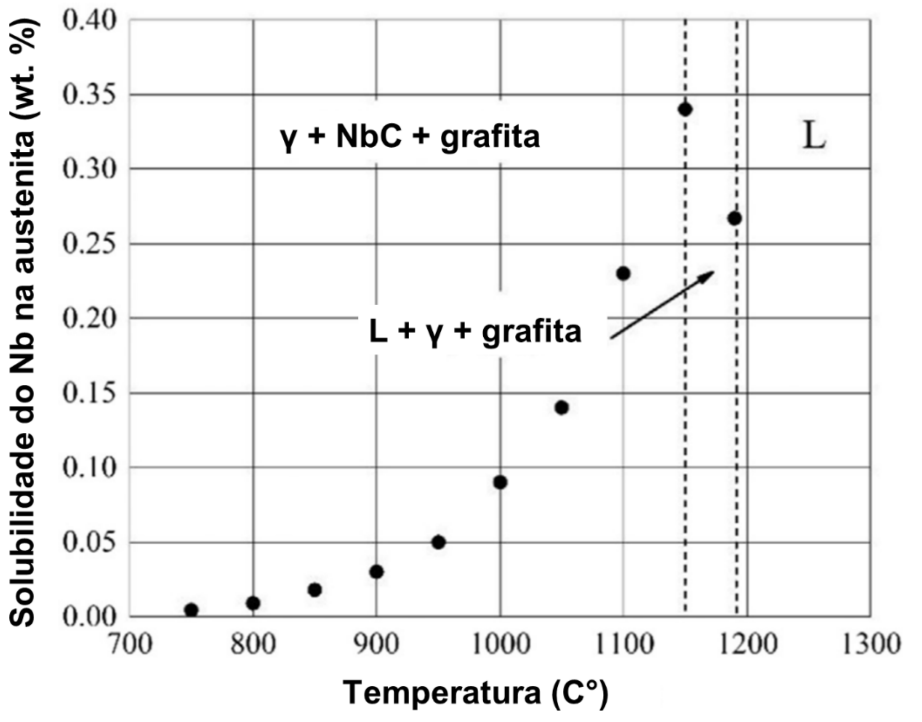
Em ferros fundidos brancos, o nióbio é adicionado para controlar a microestrutura final, com a geração de NbC *in situ* no fundido que, apesar de reduzir a fração volumétrica do carbeto M7C3, promove aumento da resistência ao desgaste, da dureza e da tenacidade (BEDOLLA-JACUINDE *et al.*, 2019; POURASIABI; GATES, 2022; REDA *et al.*, 2012).

Em ferros fundidos cinzentos, grande parte do nióbio adicionado se liga ao carbono, gerando os precipitados de NbC *in situ* que podem agir como substratos de nucleação heterogênea da grafita, e uma pequena fração deste elemento se solubiliza na austenita. Com essa geração de NbC, a fração volumétrica de perlita aumentará devido a uma maior quantidade de carbono solubilizado na austenita e, devido a dissolução do nióbio na austenita, ocorrerá o refinamento deste microconstituinte na matriz em função da redução da difusão do carbono das lamelas de ferrita para as de Fe_3C, retardando a cinética da reação eutetóide. Além destas mudanças, as lamelas de grafita na matriz e os grãos de austenita eutéticos também refinaram. Essas mudanças aumentam a dureza e resistência à abrasão do fundido (WENBIN *et al*., 2011, CHEN *et al*., 2017).

Apesar de ser bem limitada ao ser analisada em condições de equilíbrio termodinâmico, a solubilidade do nióbio na austenita pode ser maior em função da velocidade de resfriamento presente em processos usuais de solidificação de ligas. Com isso, há mudanças na matriz perlítica, enquanto a maior parte do nióbio presente alcança o limite de solubilidade para ligar-se ao carbono e formar os precipitados de NbC. Analisando-se, em condições de equilíbrio termodinâmico, a sua solubilidade na austenita de um ferro fundido cinzento, é evidente que a sua capacidade de estar em solução sólida é limitada: apenas cerca de 0,22 wt.% de nióbio solubilizado na austenita a 1100 °C, conforme Figura 13. Esta condição de baixa solubilidade do

nióbio entre 700 e, aproximadamente, 1200 °C promove rapidamente a saturação dele na matriz, precipitando este elemento para ligar-se ao carbono e formar NbC (CHEN *et al*., 2017).

Figura 13 - Solubilidade máxima do nióbio na austenita sob condições de equilíbrio termodinâmico. A 1100 °C, a solubilidade deste elemento é de, aproximadamente, 0,22% em massa. Contudo, sob condições fora do equilíbrio, a velocidade de resfriamento do ferro fundido pode aumentar a sua solubilidade.



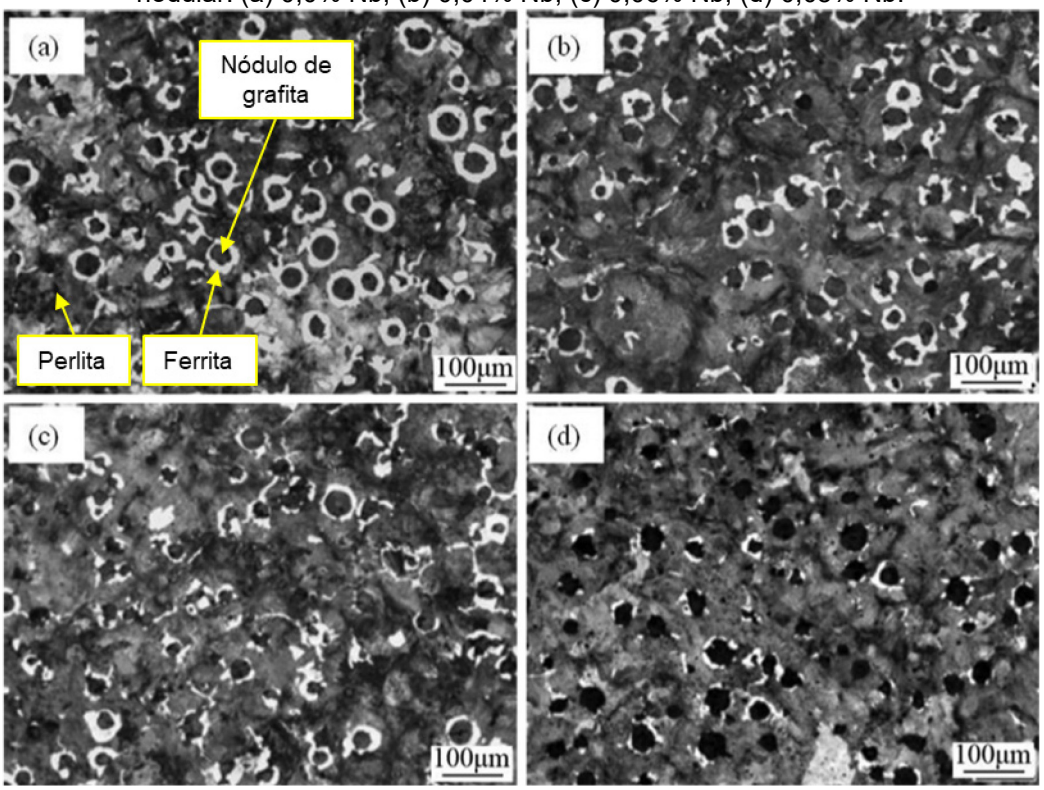
Fonte: adaptado de Chen *et al.* (2017).

As mudanças anteriormente citadas na microestrutura do ferro fundido cinzento — aumento da fração volumétrica e refinamento da perlita, além da geração de precipitados de NbC que podem agir como substratos de nucleação da grafita — também ocorrem no ferro fundido nodular ao ser inoculado *in situ* por NbC.

Contudo, este tipo de inoculação por NbC ocasiona a degradação dos nódulos de grafita. Isso ocorre devido à alta afinidade do nióbio com o carbono, gerando o NbC, que deixa menos carbono solubilizado no metal líquido para precipitar na forma de grafita com maior nodularidade. A redução da ferrita ao redor dos nódulos é proporcional a quantidade de nióbio adicionado no fundido, conforme ilustra a Figura 14, e ocorre devido a uma pequena quantidade de nióbio estar em solução sólida na austenita, que por sua vez restringe a difusão do carbono em direção aos nódulos de grafita. A redução da nodularidade da grafita, além da fração volumétrica de ferrita ao

redor dos nódulos, impactam negativamente o limite de resistência à tração, alongamento e tenacidade. Apesar deste impacto, o refinamento e aumento da fração volumétrica da matriz perlítica aumenta a tensão de escoamento e limite de resistência à tração (BEDOLLAH-JACUINDE, 2016, CHEN *et al*., 2017, AHMED *et al*., 2021, SOUZA *et al*., 2014).

Figura 14 - Micrografias das fases ferrita, perlita e nódulo de grafita. A fração de ferrita ao redor dos nódulos de grafita reduz conforme aumento do teor de Nb, em massa, adicionado no ferro fundido nodular: (a) 0,0% Nb; (b) 0,04% Nb; (c) 0,06% Nb; (d) 0,08% Nb.



Fonte: adaptado de Chen *et al*. (2017).

Como as aplicações dos ferros fundidos nodulares requerem que ele possua tenacidade e alongamento, uma das alternativas para contornar este problema, caso o custo do tratamento térmico não fosse um fator crítico, seria de se realizar austêmpera no ferro fundido nodular, conforme reportado em trabalhos envolvendo o nióbio, trazendo melhoria nas suas propriedades mecânicas, como o alongamento (ABDULLAH *et al*., 2012) e a tenacidade (ABDULLAH *et al*., 2010). Contudo, o custo da austêmpera é alto ao se considerar uma produção em série de peças de ferros fundidos nodulares, além de aumentar o tempo de processo. Para isso, é desejável que a condição de peça recém fundida não necessite de tratamentos térmicos posteriores para alcançar as propriedades mecânicas desejadas e que ocorra no

próprio processo de fundição, controlando a solidificação e/ou composição química (BEDOLLA-JACUINDE, 2016).

2.2.6 Análise entre a geração de NbC *in situ* e *ex situ* no ferro fundido

Pela literatura encontrada, a incorporação do NbC *ex situ* no metal líquido foi reportada para a produção de um pó Fe+NbC obtido por moagem de alta energia, redução eletroquímica e posterior carbonização (LI *et al*., 2017), ou da produção do mesmo tipo de pó, mas através de moagem de alta energia e posterior tratamento térmico (QIN *et al*., 2014). Estes trabalhos visaram produzir precipitados de NbC em escala nanométrica para serem incorporados ao aço fundido de baixo teor de carbono, sendo necessário o cuidado para não promover o coalescimento das partículas de NbC durante a produção do pó. Em ambos os trabalhos, a geração de nanopartículas de NbC envoltas em ferro foi um sucesso: no primeiro gerou-se essas nanopartículas com tamanho de, aproximadamente, 100 nm e no segundo elas apresentaram tamanhos menores que 50 nm.

Li *et al.* (2018) prepararam o inoculante contendo nanopartículas de NbC, CrC, Cr_7C_3, Fe_5C_2, Cr_3C_2 e Fe_3C revestidas de Fe através da mistura de Fe, C, Cr e Nb com posterior fusão dela num forno a vácuo. Depois, esta mistura foi processada no sistema de fiação por fusão a vácuo, gerando o inoculante em forma de fita com nanopartículas de carbetos homogeneamente distribuídas na matriz do inoculante e com tamanhos médios menores que 50 nm. No trabalho de Zhu *et al*. (2018), o inoculante produzido consiste em nanopartículas de (NbTi)C, com tamanho médio variando de 50 a 200 nm, revestidas por Fe através do processo de moagem de alta energia e posterior tratamento térmico.

Analisando os dois métodos de incorporação do NbC, pode-se destacar algumas semelhanças e particularidades entre a geração de NbC *ex situ* e *in situ*.

Tanto no primeiro como no segundo caso, a etapa da fundição que exigirá mais da estabilidade do NbC é no forno de indução. Na inoculação *ex situ*, em trabalhos como de Li *et al*. (2017) e Qin *et al*. (2014), o NbC foi introduzido com os materiais de carga para a fundição do aço de baixo carbono em temperaturas de, aproximadamente, 1600 °C com posterior agitação mecânica durante dois minutos para garantir a homogeneização da composição no metal líquido. Considerando que

nestes trabalhos as nanopartículas de NbC foram identificadas no fundido após sua solidificação, aparentemente não houve dissolução desse carbeto no metal líquido.

Dentre os desafios presentes na inoculação *ex situ* de fundidos metálicos por nanopartículas cerâmicas, destacam-se o risco da aglomeração entre elas, baixa molhabilidade e flutuação das mesmas na superfície do metal líquido (QIU *et al*., 2020, WANG *et al*., 2021).

A maioria dos materiais cerâmicos, como mencionado por Cherepanov *et al*. (2022), não apresenta boa molhabilidade com os fundidos metálicos e, consequentemente, as partículas cerâmicas do inoculante podem ser expelidas pelo metal líquido. A baixa molhabilidade da partícula cerâmica com o metal líquido é devido à alta energia de superfície (γ_{SL}) presente na interface entre eles que aumenta a barreira energética (ΔG_{het}) para ocorrer a nucleação heterogênea (MOUSAVIAN *et al*., 2015).

O revestimento metálico de nanopartículas cerâmicas antes de sua introdução no metal líquido é essencial para evitar aglomeração entre elas, devido a sua alta energia de superfície, e a flutuação delas na superfície, em função da alta energia de superfície e da grande diferença de densidade relativa entre elas e o metal líquido (QIU *et al*., 2020).

Para o caso de partículas cerâmicas micrométricas, a baixa molhabilidade e o risco de aglomeração também pode ocorrer. Promotoras da nucleação da grafita, sua aglomeração no ferro fundido ocasionaria heterogeneidade na sua microestrutura e, consequentemente, impactaria negativamente nas suas propriedades mecânicas.

Além de evitar a aglomeração entre as nanopartículas e micropartículas cerâmicas, a adição de um elemento metálico como revestimento promove maior molhabilidade delas no fundido líquido, característica necessária para promover maior nucleação heterogênea (STEFANESCU *et al.al*, 2017).

Ao analisar a necessidade do revestimento das partículas micrométricas de NbC com ferro para evitar a flutuação das mesmas no fundido líquido, a diferença de gravidade específica das suas partículas e o ferro fundido é muito pequena: o NbC possui densidade aproximada de 7,6 g/cm³, enquanto o ferro fundido líquido possui valores variando entre 6,65 e 7,27 g/cm³. Portanto, aparentemente, não haveria problemas de flutuação destas partículas na superfície do fundido (CHEMICAL BOOK, 2023, STEFANESCU *et al*., 2017).

No presente trabalho, as micropartículas de NbC são revestidas com ferro, através do processo de carbonetação do FeNb, para reduzir a energia livre de superfície das mesmas e evitar a aglomeração ao serem incorporadas no ferro fundido líquido. Com isso, a sua interação com o metal líquido será maior para atuarem como substratos de nucleação heterogênea.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção, serão descritos o processo de desenvolvimento do pó compósito (Fe+NbC) para ferro fundido nodular e o teste de inoculação do mesmo. Na Seção 3.1, será descrito o planejamento do teste de inoculação que envolve a produção do primeiro pó compósito para inocular o fundido, além dos materiais usados e as etapas do processo de inoculação. Na Seção 3.2, será descrito o método proposto para carbonetar o pó FeNb com o intuito de gerar Fe+NbC contendo precipitados finos de NbC em toda a extensão das partículas.

3.1 PLANEJAMENTO DO TESTE DE INOCULAÇÃO

No processo de inoculação, existem os diferentes métodos de adição do inoculante em fundido, sendo a deposição do inoculante na base do molde antes do metal líquido verter sobre ele o método escolhido para o teste de inoculação.

O forno de indução no qual foram colocados os materiais que constituíram a carga da liga de ferro fundido nodular (Tabela 2) é da marca Inductotherm, de média frequência, e possui capacidade para 9,5 kg de ferro fundido. O procedimento adotado para a fusão do ferro fundido foi realizado na seguinte ordem:

a. Início da carga com 50% de retorno de ferro nodular, liga “Cast 45”.
b. Adição do aço 1020 e carburante (carbono natural e sintético) conforme evolução da fusão.
c. Adição dos 50% restantes do retorno e mais o cavaco.
d. Limpeza do fundido líquido, se necessário (1/3 escorificante).
e. Adição da liga FeMn.
f. Medir a temperatura, estimar o tempo até 1500 (±15) °C.
g. Posicionar o molde em Y contendo o pó compósito distribuído na base.
h. Iniciar o aquecimento da panela de nodularização (8 min antes do tempo estimado para o basculamento do forno).
i. Três minutos antes do tempo estimado de basculamento, adicionar Fe-Si e SiC.
j. Dois minutos antes do tempo estimado, adicionar 1/3 de escorificante.

k. Posicionar e preparar a panela de nodularização e vazamento (nodularizante + inoculante + limalha de ferro fundido + chapa fina de aço).
l. Verificar a temperatura — 1500 (±15) °C — e bascular do forno para a panela de nodularização e vazamento.
m. Retirar amostra de análise química da coquilha de cobre.
n. Vazar no molde ao atingir 1390 (±10) °C.

Tabela 2 – Cargas utilizadas para a elaboração da liga de ferro fundido nodular que posteriormente interagiu com o pó compósito (Fe+NbC).

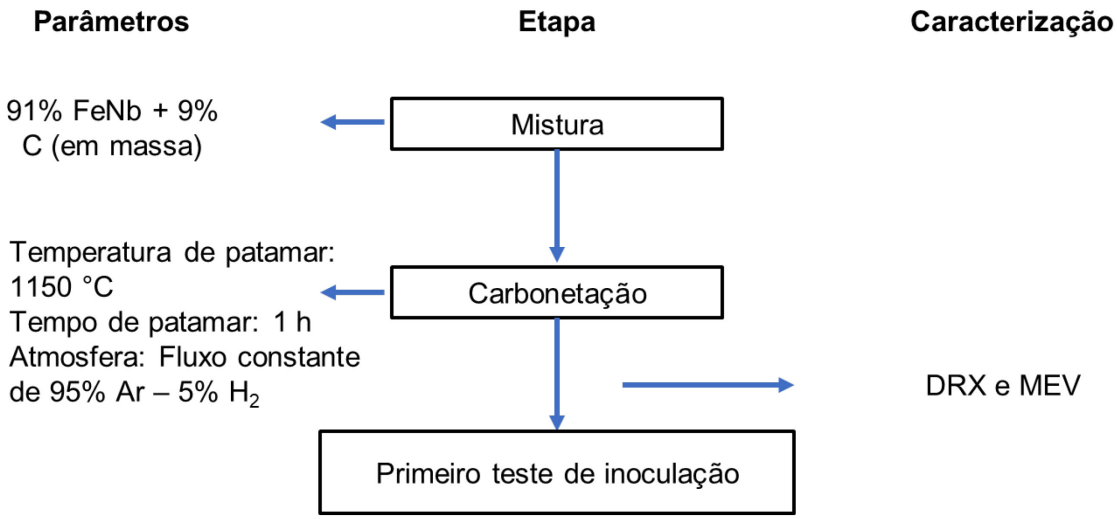
Material	**Massa (g)**
Retorno (Cast 45)	920
Aço 1020	1290
Cavaco	400
Carbono sintético	30
Carbono natural	30
SiC	30
FeMn	4
FeSi	4
FeSiMg	20
Inoc. Elkem	4

Fonte: autor.

Foram realizados os tratamentos de nodularização e inoculação do tipo sanduíche em panela previamente aquecida, utilizando respectivamente 20g de Fe-46Si-8Mg e 4g de Fe-76Si-1,25Ca-2Ce-1,25Al (inoculante da empresa Elkem). Atingindo temperatura de 1390 °C, foi retirada a amostra coquilhada utilizando amostrador ITALSAMP F, da Italterm, para análise química em espectrômetro de emissão óptica Q2 ION, da Bruker. Como o intuito do teste é de estudar a interação das partículas do pó compósito (Fe+NbC) com o ferro fundido líquido, sob o ponto de vista de dissolução dele e distribuição dos carbetos no fundido líquido, a inoculação realizada na panela aparentemente não interferirá no objetivo deste estudo inicial. O molde em Y utilizado foi confeccionado em areia de sílica ligada com 4% de silicato de sódio.

Na produção do pó compósito (Fe+NbC) para o teste de inoculação, realizou-se as etapas da Figura 15.

Figura 15 - Fluxograma da preparação do pó compósito (Fe+NbC) para o primeiro teste de inoculação.



Fonte: autor.

O FeNb utilizado na produção do pó compósito (Fe+NbC) para o teste de inoculação foi fabricado pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) e moído por Avila (2020) em sua dissertação. Inicialmente, ele reduziu o tamanho dos fragmentos de FeNb utilizando um martelo e, posteriormente, moeu eles no moinho atritor NETZSCH — em jarro de alumina contendo esferas de zircônia, na fração mássica de 1:1, e Etanol (pureza 99,5%) — por 12 h em 300 rpm. A granulometria deste pó resultou em d_{90} = 3,29 µm.

No presente trabalho, utilizando o misturador 3D modelo Alphie-3 durante 20 minutos, misturou-se os pós de FeNb (d_{90} = 3,29 µm) e carbono na forma de grafite (d_{90} = 5 µm) na proporção mássica de 91% de FeNb e 9% de C, definido com base nos resultados da análise por EDS deste FeNb, realizada no trabalho de Avila (2020), sendo essa quantidade de carbono mais que suficiente para a total conversão do nióbio em NbC. Com isso, o primeiro pó compósito produzido estava pronto para ser utilizado no teste de inoculação.

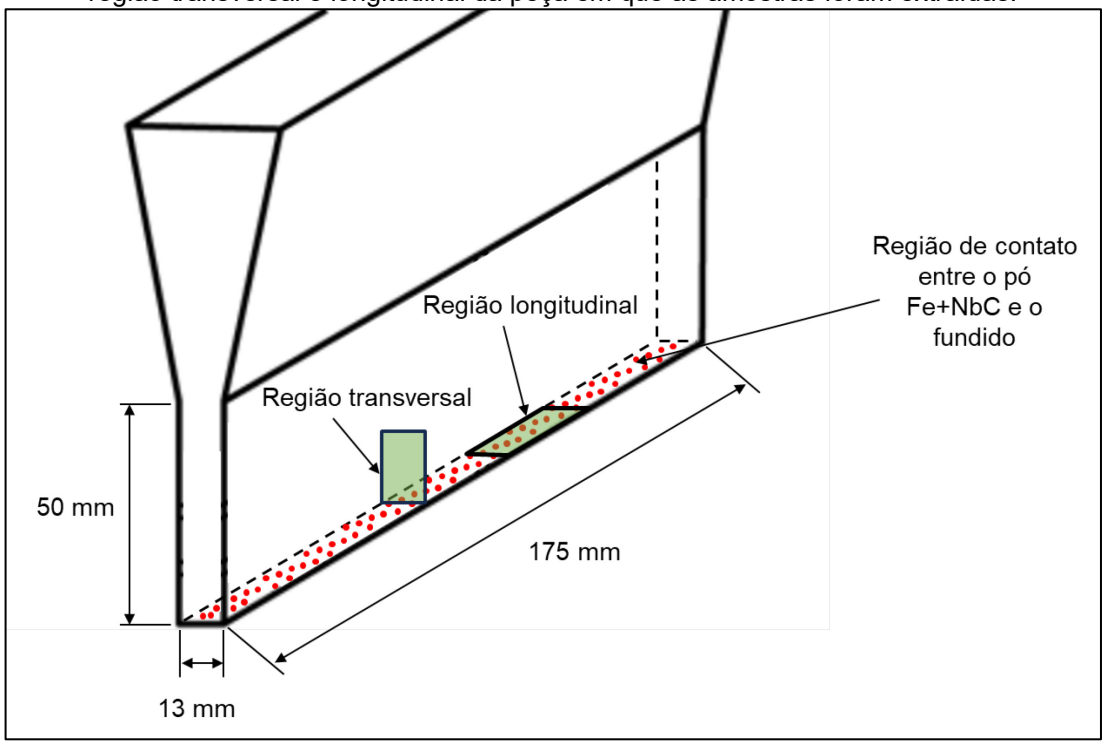
O teste de inoculação ocorreu no laboratório LAFUN, na UFRGS. O ferro fundido nodular líquido foi vazado no molde de areia, em Y e curada a frio, com o pó compósito previamente depositado em sua base. O teor, em massa, de nióbio que foi planejado neste teste corresponde a 0,8 wt.% do fundido nodular líquido presente no molde. Este molde não é permanente (em areia) e produz uma peça fundida com

espessura de 13 mm (Figura 16) que segue as especificações normativas do molde em Y (ASTM, 2019).

Conforme indicado na região em vermelho da Figura 16, se depositou o pó compósito na base do molde, de forma distribuída, antes do fundido ser vertido neste.

Com o intuito de analisar os precipitados de NbC na microestrutura da peça fundida, realizou-se um corte da região transversal e longitudinal da peça que estavam próximas ao pó compósito (Figura 16), extraindo uma amostra para ser atacada com 2% de Nital e analisada por MEV.

Figura 16 - Ilustração da peça fundida com as dimensões da região em que análises metalográficas, segundo a norma, são feitas no material. Os pontos em vermelho na região inferior da peça representam o pó compósito que entrou em contato com ela e as regiões em verde se referem a região transversal e longitudinal da peça em que as amostras foram extraídas.



Fonte: adaptado de ASTM (2019).

3.2 ESTUDO DA CARBONETAÇÃO DO FENB

Para produzir os pós compósitos (Fe+NbC) com tamanhos de NbC gerados de maneira controlada, é necessário o estudo das condições em que serão obtidos estes carbetos. Para isso, é sugerido um estudo da reação entre o FeNb e o carbono.

Com isso, optou-se pelo estudo da difusão do carbono em fragmentos (cerca de alguns milímetros) de FeNb adquiridos da CBMM, conforme Figura 17.

Figura 17 - fragmentos de FeNb utilizadas no estudo da difusão do carbono.



Fonte: autor.

A primeira etapa deste estudo consiste em realizar a carbonetação, em forno tubular, dos fragmentos de FeNb, variando os seguintes parâmetros de processo: tempo de patamar, temperatura de patamar e agente utilizado para carbonetar. Cada um dos fragmentos teve uma de suas faces lixada, na qual ficou exposta a cada agente utilizado, para servir como região de análise da profundidade carbonetada e tamanho de NbC gerado. O planejamento de cada configuração está ilustrado na Tabela 3.

As medições da profundidade carbonetada foram feitas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Após elas serem realizadas em mais de dez regiões da camada em cada amostra, calculou-se a média aritmética delas. Para se certificar de que a camada identificada no MEV corresponde ao carbono difundido, foi realizada análise EDS de composição em linha nas primeiras amostras.

Para os precipitados com tamanho identificável no MEV, eles foram medidos através do método “Diâmetro de Martin”, utilizando o software “ImageJ”. Com as medições dos diâmetros dos NbC, foi gerado um gráfico de distribuição de tamanho destes para saber qual o valor é o mais recorrente.

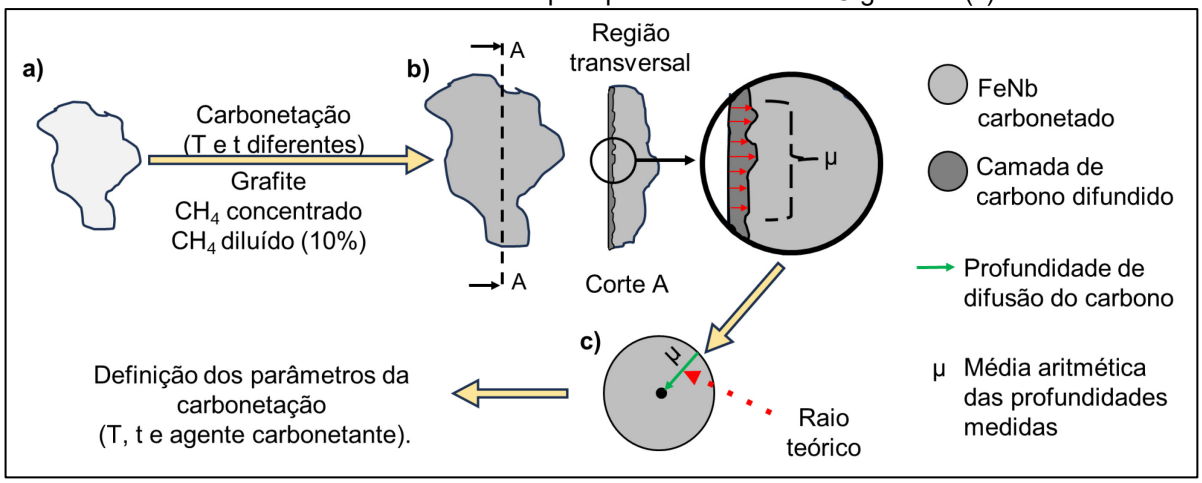
Tabela 3 - Parâmetros da carbonetação dos fragmentos de FeNb.1-Testes realizados sob atmosfera a vácuo.

Tempo de patamar (horas)	**Temperatura de patamar (C°)**	**Agente**
1	1000	Grafite[1]
	1150	
1	650	99,995% CH_4
	850	
	1000	
	1150	
1	850	10% CH_4 – 90% Ar
2		
1	1000	
2		
1	1150	
2		

Fonte: autor.

A segunda etapa deste estudo consiste em um método, ilustrado na Figura 18, proposto neste trabalho que possui o objetivo de realizar carbonetação de partículas micrométricas de FeNb em que o carbono as difunda totalmente e sejam gerados precipitados finos de NbC. Inicialmente, fragmentos de FeNb (Figura 18a) são carbonetados e, posteriormente, cortados de forma transversal para identificar e realizar mais de dez medições da camada carbonetada através do MEV (Figura 18b). É calculada a média aritmética destas medições em cada amostra, correspondendo ao raio teórico de uma partícula esférica de FeNb na qual o carbono difundirá por toda a extensão e gerará precipitados finos de NbC ao ser carbonetada com os respectivos parâmetros (Figura 18c).

Figura 18 - Método para determinar o tamanho de partícula do pó de FeNb para ser totalmente carbonetada. Inicia-se com (a) carbonetação dos fragmentos de FeNb com tempo de patamar, temperatura de patamar e agente. Depois, cada amostra carbonetada é cortada transversalmente, a sua camada carbonetada é identificada e medida em mais de 10 regiões diferentes por MEV (b). Posteriormente, é calculada a média aritmética (μ) destas medidas realizadas de cada amostra e o seu valor corresponde ao raio teórico que uma partícula de FeNb esférica precisa ter para ser totalmente carbonetada e ter precipitados finos de NbC gerados (c).



Fonte: autor.

Como as partículas do pó não são esféricas, possuindo comprimentos maiores em diferentes regiões, há o risco de não serem completamente carbonetadas ao se determinar o raio teórico com um valor menor do que estes comprimentos. Além disso, as granulometrias das partículas são separadas pelo mínimo diâmetro de Feret, o que traz mais incerteza quanto a total carbonetação delas.

Para reduzir este risco, o raio teórico é dividido por um coeficiente de segurança de valor 2. Ou seja, caso o raio teórico resultante correspondesse a uma média de profundidade carbonetada de 30 μm, sob determinados parâmetros, a partícula teórica possuiria 30 μm de diâmetro ao incluir o coeficiente de segurança. Com isso, seriam separadas partículas do pó com diâmetros próximos dos 30 μm — dentro de uma faixa estreita de valor de abertura das peneiras de 25 μm e 45 μm.

Os testes iniciais de carbonetação foram realizados num forno tubular contendo os fragmentos de FeNb, onde estes ficaram em contato com o pó de grafite (d_{90} = 5 μm), sendo o mesmo utilizado no trabalho de Avila (2020).

Posteriormente, foram realizados outros testes de carbonetação em fragmentos de FeNb, utilizando diferentes agentes: CH_4 puro (99,99% CH_4) e CH_4 diluído (10% CH_4 - 90% Ar).

De acordo com os resultados das carbonetações realizadas apenas com o CH_4 diluído como agente, foram selecionadas duas configurações do processo com seus respectivos valores de granulometria do pó de FeNb, provenientes do mesmo

lote de material dos fragmentos. Estas granulometrias foram escolhidas com base na aplicação do método proposto (Figura 18), no qual cada uma destas granulometrias selecionadas terá sua respectiva configuração de parâmetros de carbonetação, visando a difusão do carbono em toda a extensão das partículas de FeNb e a geração de precipitados finos de NbC. Além disso, os tamanhos dos precipitados de NbC gerados nestes pós de FeNb carbonetados poderão ser comparados com os gerados anteriormente nos fragmentos de FeNb carbonetados, com o intuito de avaliar o método proposto.

3.3 PÓS DE FENB PARA A PRODUÇÃO DOS INOCULANTES 1 E 2

Assim como demonstradas as etapas para a obtenção dos pós de FeNb na Figura 19, inicia-se com a obtenção dos dois pós de FeNb com granulometrias distintas através da trituração dos fragmentos de FeNb não carbonetados, pois eles estavam grandes demais para serem moídos diretamente no moinho.

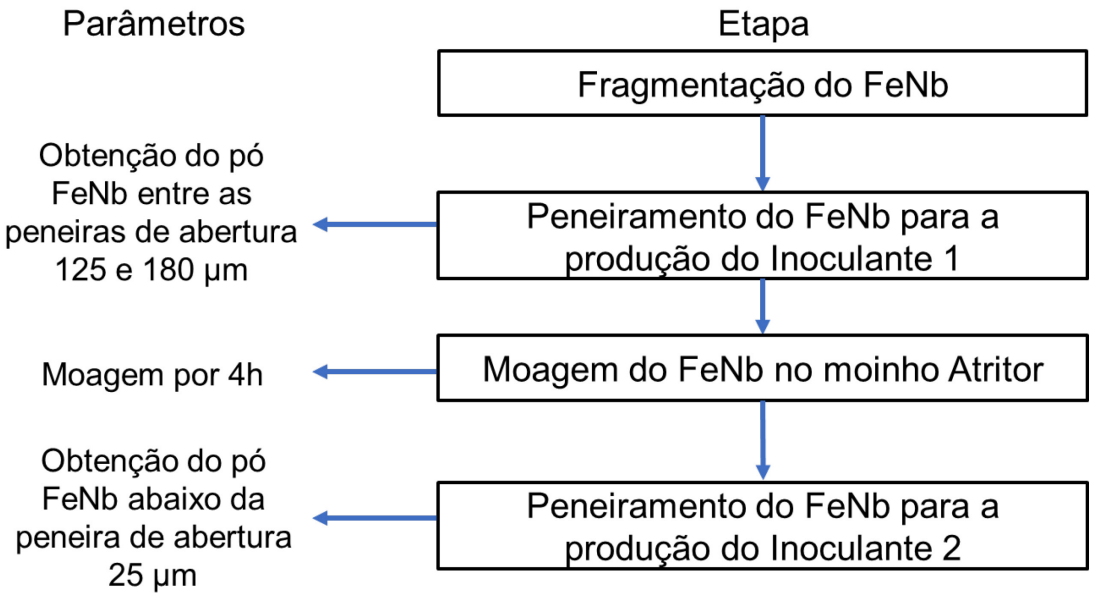
Depois, cerca de 10g do pó de FeNb para a produção do inoculante 1 foi separado entre as peneiras de abertura 125 μm e 180 μm. Essa faixa de abertura foi selecionada, pois, com base no método explicado na Seção anterior, foi escolhida uma das configurações dos parâmetros de carbonetação (temperatura de patamar de 1150 °C, tempo de patamar de 2 h, com fluxo de metano diluído) que gerou a média de camada carbonetada com o valor de 135 μm o qual, após ser dividido por dois (coeficiente de segurança), serviu como base para separar partículas com diâmetros próximos a 135 μm.

Após a separação da quantidade do pó de FeNb do inoculante 1 para ser carbonetado, o restante do FeNb foi moído a 300 rpm por 4 horas, no moinho Atritor NETZSCH em jarro de alumina contendo esferas de zircônia, na fração mássica de 2:1, e em meio líquido de Etanol (pureza 99,5%).

Depois da moagem, cerca de 10g do pó de FeNb do inoculante 2 foi obtido com diâmetro de partículas abaixo da peneira com o menor valor de abertura disponível no laboratório (25 μm). Esse valor de abertura foi selecionado, pois escolheu-se uma das configurações dos parâmetros de carbonetação (temperatura de patamar de 1000 °C, tempo de patamar de 2 h, com fluxo de metano diluído) que gerou a média de camada carbonetada com o valor de 23 μm o qual, após ser dividido

por dois (coeficiente de segurança), serviu como base para separar partículas com diâmetros próximos a 23 µm.

Figura 19 – Etapas realizadas para obter as duas granulometrias dos pós de FeNb que são as matérias-primas para a posterior carbonetação delas com metano diluído, gerando os pós compósitos (Fe + NbC), denominados inoculantes 1 e 2.



Fonte: autor.

3.4 EMBUTIMENTO DO INOCULANTE 2 COM BRONZE

Não foi possível analisar por MEV as partículas micrométricas do inoculante 2 após embuti-las diretamente na baquelite, pois como este pó é constituído de partículas de NbC, ele apresenta alta dureza e é arrancado durante a preparação metalográfica na etapa de lixamento.

Para contornar este problema, foi preparado pó de bronze, contendo dureza maior do que a baquelite, com o objetivo de evitar o arrancamento das partículas do inoculante 2 durante a preparação metalográfica. Foi realizada uma mistura de pó de bronze com o inoculante 2 (correspondendo a 5 wt.% da mistura), no misturador 3D modelo Alphie-3 durante 20 minutos. Posteriormente, realizou-se a compactação uniaxial da mistura em prensa hidráulica manual com pressão de 700 Mpa, formando um cilindro de 25 mm de diâmetro e 15 mm de altura. Esta mistura compactada foi sinterizada em temperatura de patamar de 800 °C e tempo de patamar de 1 h sob fluxo de gás inerte (90% Argônio e 10% Hidrogênio).

Após embutimento da mistura sinterizada e preparação metalográfica, as partículas do inoculante 2 foram analisadas por MEV.

3.5 ANÁLISES

Nas subseções seguintes, serão descritos os equipamentos e técnicas utilizados para analisar e caracterizar os materiais envolvidos neste trabalho.

3.5.1 Difratometria de raios-X

Utilizando o difratômetro Rigaku Miniflex 600 com radiação Cu Kα e calibrado com padrão de silício policristalino em pó, a análise das fases por difração de raios-X foi realizada. As aquisições foram realizadas com intervalo angular (2θ) de 20° a 90°, com *step size* de 0,05° e velocidade de varredura de 10°/min. O software utilizado para a análise dos dados foi o *Material Analisys Using Diffraction* (MAUD), baseado no método de refinamento de Rietveld. O método utilizado pelo software é descrito no artigo de Lutterotti *et al.* (2004).

Os padrões cristalográficos, extraídos da base de dados da *Inorganic Cristal Structure Database* (ICSD), e suas referências são mostradas na Tabela 4.

Tabela 4 - Padrões das fases utilizados nas análises de DRX.

	Código ICSD	**Referência**
Fe_7Nb_6	632784	Kraan e Buschow (1986)
Nb	645061	Drys *et al*. (1979)
Fe α	53451	Kohlhaas *et al*. (1967)
NbC	94449	Will e Platzbecker (2001)
NbO_2	96	Cheetham e Rao (1976)

Fonte: autor.

3.5.2 Microestrutura e composição química

A microestrutura e a composição química dos fragmentos de FeNb, além da microestrutura do ferro fundido nodular, foram analisados utilizando o microscópio eletrônico de varredura (MEV) TESCAN Vega3 com microssonda de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) modelo OXFORD acoplada.

Os precipitados de NbC, tanto os localizados no ferro fundido nodular quanto os presentes nos fragmentos e nos pós de FeNb carbonetados, foram medidos utilizando o software "ImageJ".

O método de medição que se utilizou no software foi o chamado "Diâmetro de Martin", que é utilizado para medir horizontalmente partículas irregulares. É traçada uma série de linhas horizontais que interceptam as partículas e depois é medido, de um ponto a outro, o tamanho de cada partícula que está sobre essas linhas.

Após realizar uma série destas medidas, é gerado um gráfico de distribuição de tamanho de partícula no Microsoft Excel para descobrir qual medida feita é a mais recorrente.

A análise química do ferro fundido nodular do teste de inoculação foi realizada por espectroscopia por emissão óptica no laboratório de fundição (LAFUN), presente na UFRGS. O equipamento utilizado é da marca Bruker, modelo Q2.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA

4.1.1 Análise química do FeNb

Para determinar a composição de nióbio e ferro nos fragmentos de FeNb, realizou-se análise EDS de 10 regiões aleatórias e calculou-se a média aritmética do teor, em massa, de cada elemento (Tabela 5).

Tabela 5 - Resultado da análise EDS de 10 diferentes regiões aleatórias do fragmentos de FeNb da CBMM. Estes resultados correspondem a média aritmética calculada do teor de cada elemento presente.

Região	Nb (wt.%)	Fe (wt.%)	Si (wt.%)
1	69,7	28,1	2,2
2	67,4	30	2,6
3	72,5	25,5	2
4	69,6	28	2,4
5	65,2	31,9	2,9
6	71,1	26,8	2,1
7	66,8	30,4	2,8
8	63,9	32,9	3,2
9	70,8	27	2,2
10	73	25,2	1,8
Média (wt.%)	69	28,6	2,4
Desvio padrão (wt.%)	2,5	2,2	0,4
Especificado	63,5 – 67,5	28,0 – 32,0	3,0 máx.

Fonte: autor.

A média do teor dos três elementos, presentes na tabela acima, do lote de FeNb utilizado no presente trabalho, possui valores semelhantes ao lote utilizado por Deschamps (2023) e está dentro do intervalo especificado pela CBMM ao se considerar o intervalo inferior da média com o desvio padrão.

Este lote possui uma microestrutura que é compatível com o esperado para sua composição química no equilíbrio. Convertendo a média do teor de nióbio (69 wt.%) em peso atômico (cerca de 60 at.%), verifica-se no diagrama Fe-Nb que são mostradas duas fases (Nb e FeNb) coexistindo em equilíbrio para este material.

4.2 TESTE DE INOCULAÇÃO

4.2.1 Produção do primeiro pó compósito (Fe+NbC)

Após realizados os primeiros testes de carbonetação com o grafite em pó, verificou-se que, em 1150 °C de temperatura de patamar e tempo de patamar de 1 h, a camada carbonetada pôde ser identificada no MEV. Após mais de dez medidas da profundidade desta camada, o resultado foi uma média aritmética de, aproximadamente, 5 µm. Esta profundidade, baseando-se na metodologia da Seção 3.2 e aplicando o coeficiente de segurança de valor 2, é considerada como o diâmetro teórico do limite máximo do tamanho de uma partícula esférica que pode ser totalmente carbonetada.

A partir dessa informação, o lote de pós de FeNb (d_{90}= 3,29 µm), obtidos na dissertação de Avila (2020), foi utilizado para a produção do pó compósito (Fe+NbC) para a realização do teste de inoculação, o qual pôde ser executado em paralelo aos estudos de cinética de reação e otimização da carbonetação da matéria prima. Os parâmetros para a produção do pó compósito foram: pó de FeNb (d_{90}= 3,29 µm) misturado com pó de grafite (d_{90}= 5 µm), temperatura de patamar de 1150 ºC, tempo de patamar de 1 hora e atmosfera com fluxo de gás inerte (90% Argônio e 10% Hidrogênio).

4.2.2 Caracterização do primeiro pó compósito (Fe+NbC)

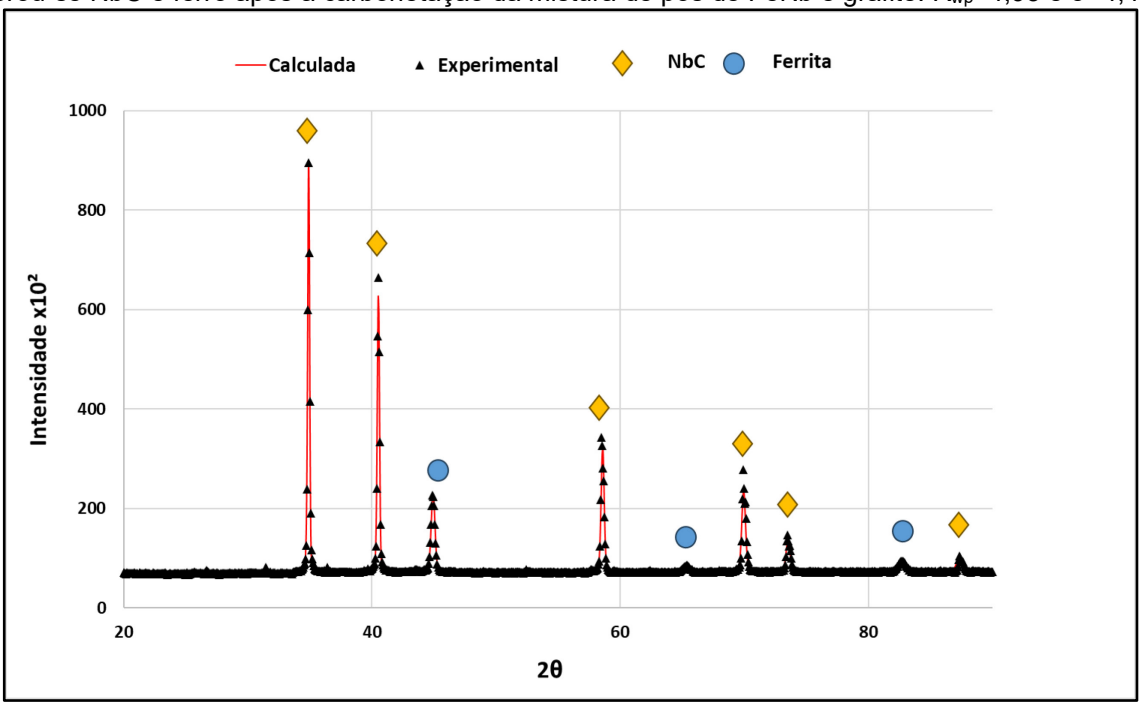
Posteriormente, realizou-se análise por DRX para verificar as fases formadas no material produzido (Figura 20) antes de ser utilizado no primeiro teste. Conforme observado pela presença exclusiva das fases NbC e Fe no difratograma, o pó compósito (Fe+NbC) foi produzido com sucesso.

Como análise complementar deste pó compósito, as partículas foram também observadas no MEV (Figura 21). Nas imagens, é possível observar os carbetos dentro da matriz ferrosa, alguns dos quais ficaram aglomerados entre si devido ao alto teor de nióbio no FeNb.

No estudo da viabilidade de se utilizar FeNb carbonetado como inoculante, é importante considerar a quantidade de nióbio presente no material a ser carbonetado.

Para o caso do FeNb, uma única partícula pode originar vários carbetos e estes coalescerem entre si devido a sua fração volumétrica representar 66% desta partícula. Com maior proporção de nióbio no FeNb, a aglomeração entre os precipitados de NbC no pó compósito (Fe+NbC) é muito provável de ocorrer.

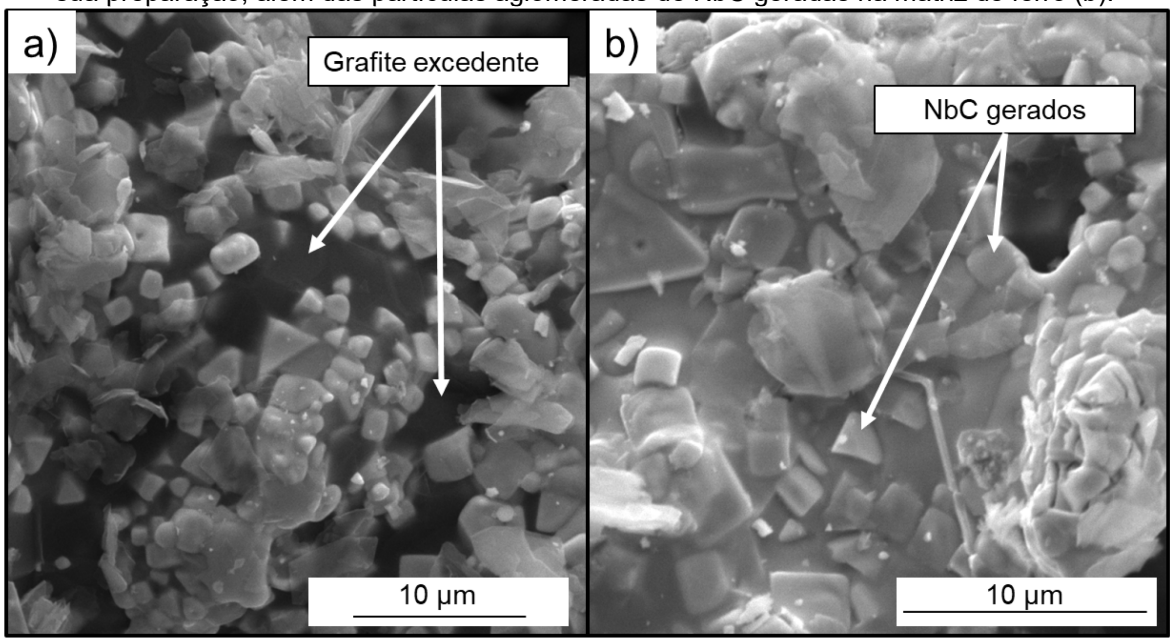
Figura 20 - Difratograma de raios-X do pó compósito (Fe+NbC). De acordo com o demonstrado, gerou-se NbC e ferro após a carbonetação da mistura de pós de FeNb e grafite. R_{wp}=4,93 e σ=4,41.



Fonte: autor.

Ademais, foi observado que havia grafite em excesso na mistura, mas que, devido a quantidade diminuta de inoculante adicionado, não deve interferir no teste de inoculação executado neste trabalho.

Figura 21 - MEV/SE do pó compósito (Fe+NbC) a ser usado no primeiro teste de inoculação. Nele, aparecem as regiões escuras (a), correspondendo ao grafite excedente que foi adicionado durante sua preparação, além das partículas aglomeradas de NbC geradas na matriz de ferro (b).



Fonte: autor.

4.2.3 Resultados do teste de inoculação

A composição química do ferro fundido nodular encontra-se na Tabela 6.

Tabela 6 - Composição química do ferro fundido nodular para o primeiro teste de inoculação. Valores em percentual em massa.

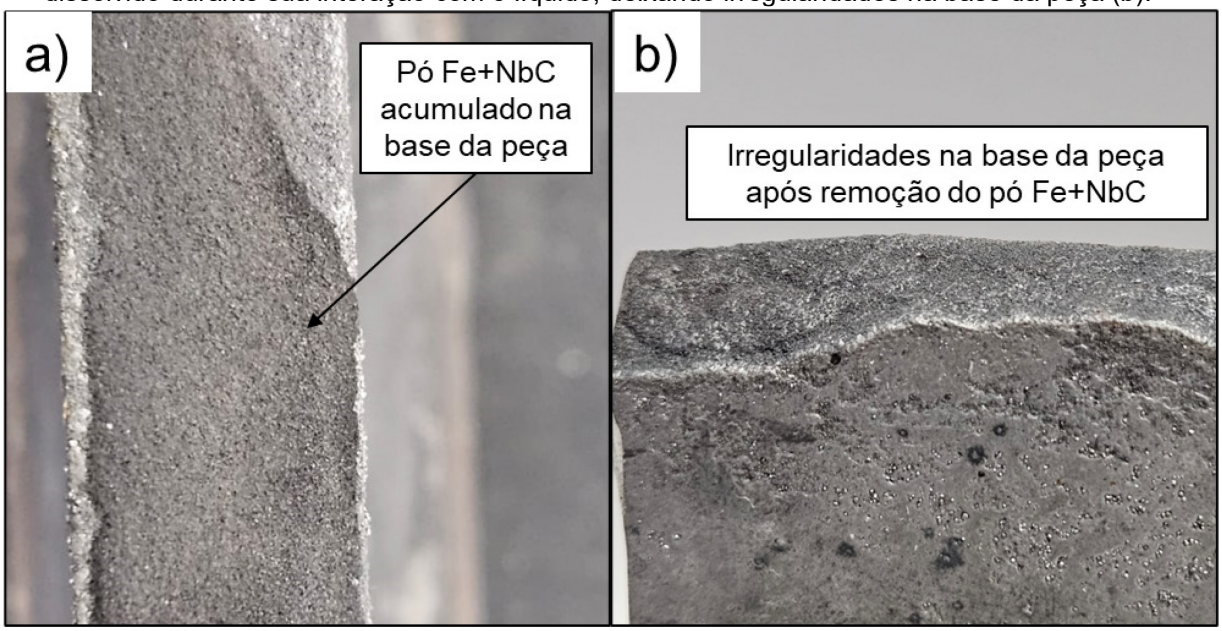
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Mg	Nb	Sn
Ferro fundido nodular	3,60	2,46	0,51	0,003	0,02	0,03	0,02	0,02	0,04	<0,005	0,063

Fonte: autor

Através da Equação 7, determinou-se que este ferro fundido nodular é hipereutético, pois o CE resulta, aproximadamente, em 4,42.

Após desmoldar a peça resultante, verificou-se que o pó compósito (Fe+NbC) permaneceu acumulado na base da peça, conforme demonstra a Figura 22a. Isso indica que, além deste pó não ter se dispersado homogeneamente no volume do molde quando o fundido líquido o preencheu, aparentemente, o ferro do pó não se dissolveu durante sua interação com o líquido, deixando irregularidades na base da peça quando ele foi removido (Figura 22b).

Figura 22 - Pó compósito (Fe+NbC) que se acumulou na base da peça recém fundida (a), indicando falta de dispersão do pó no fundido líquido, além do ferro presente no pó, aparentemente, não ter se dissolvido durante sua interação com o líquido, deixando irregularidades na base da peça (b).



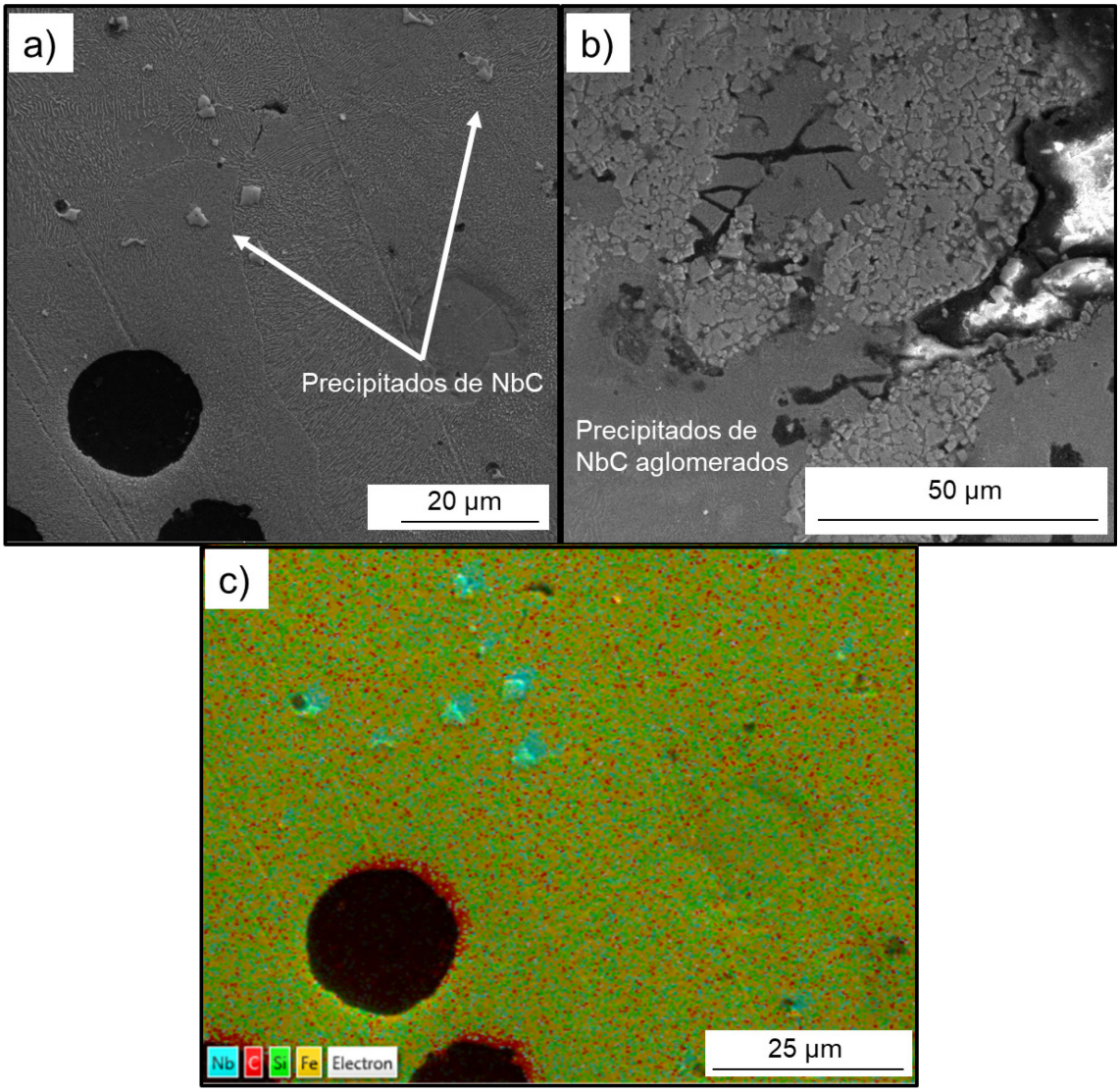
Fonte: autor.

Levantou-se como hipótese de que em função da alta taxa de remoção de calor do ferro fundido líquido pelo próprio ambiente e pelas paredes frias do molde de areia, o tempo de dissolução do pó compósito no fundido líquido foi muito limitado com base na região em que o mesmo se encontrava. Ademais, a temperatura de fusão do ferro, presente no pó compósito, é maior do que a temperatura de vazamento do ferro fundido líquido, o que também dificulta sua dissolução.

Realizou-se análise metalográfica da região da peça fundida que estava em contato com o pó compósito para identificar, por MEV, se havia precipitados de NbC na sua microestrutura que porventura tenham se incorporado na matriz do fundido. Nesta preparação, esta peça foi atacada com 2% de Nital para destacar os precipitados de NbC. Na Figura 23, é possível observar estes precipitados, estando alguns distribuídos na matriz do ferro fundido nodular contendo perlita e ferrita, além dos seus nódulos de grafita característicos (Figura 23a). Contudo, a maioria deles aglomerou na matriz (Figura 23b), deixando evidente, mais uma vez, a falta de dissolução do pó compósito e distribuição dos precipitados na peça fundida. Isso também torna a medição de seus tamanhos difícil de se realizar.

Para se certificar de que os precipitados de NbC foram identificados, realizou-se mapa EDS desta região do ferro fundido nodular (Figura 23c).

Figura 23 – MEV/SE e EDS dos precipitados de NbC no ferro fundido nodular, com alguns deles dispersos na matriz do ferro fundido (a). Porém, a maioria ficou aglomerada na matriz (b). Como análise complementar, realizou-se mapa EDS (c) do fundido, evidenciando os NbC presentes na matriz.



Fonte: autor.

Mediu-se os carbetos que não estavam aglomerados entre si na matriz do ferro fundido e os gerados no pó compósito (Fe+NbC) da mesma forma que os presentes nos fragmentos de FeNb carbonetados: utilizando o método “Diâmetro de Martin” com o Image J e gerando o gráfico de frequência dos valores medidos. Para o caso dos carbetos presentes neste pó, o valor mais frequentemente medido, de 83 medições realizadas, foi de 0,9 µm, enquanto para o caso dos carbetos não aglomerados na matriz do ferro fundido, de 107 medições realizadas, o valor foi de 1,2 µm.

Apesar do aparente coalescimento dos precipitados, os resultado destas medições, provavelmente, é pouco representativo ao considerar a quantidade total de

precipitados de NbC presentes tanto no pó compósito (Fe+NbC) quanto no ferro fundido. Sendo assim, não é possível concluir se houve ou não o coalescimento dos NbC durante sua interação com o ferro fundido líquido.

4.3 ANÁLISE DA CARBONETAÇÃO DO FENB

Os resultados desta seção estão divididos em cinco partes. A primeira parte mostra a utilização do grafite como o primeiro tipo de agente para estudar a cinética do carbono nos fragmentos de FeNb, com parâmetros iniciais de carbonetação (temperatura de patamar, tempo de patamar e agente) baseados na dissertação de Avila (2020) e a utilização da análise de composição em linha com o EDS para confirmar a identificação da camada difundida de carbono nestes fragmentos. A segunda parte apresenta os resultados da camada difundida de carbono e geração dos precipitados de NbC de acordo com as diferentes configurações dos parâmetros de carbonetação. A terceira parte discute a influência das regiões ricas em nióbio na difusão do FeNb pelo carbono. Durante a carbonetação do FeNb, estas regiões podem afetar a profundidade carbonetada, além de poderem formar precipitados grosseiros de NbC. A quarta parte mostra as diferenças de tamanho e geometria dos NbC presentes nos pós compósitos, denominados como “inoculante 1” e “inoculante 2”, após serem carbonetados com metano diluído. Por fim, é analisada a eficácia do método adotado no controle da carbonetação do pó de FeNb, levantando como hipótese a influência da energia livre de superfície nos tamanhos de NbC gerados no pó compósito (Fe+NbC).

4.3.1 Teste de carbonetação do FeNb com grafite

Considerando que o intuito do presente trabalho é a geração de pó compósito contendo precipitados finos de NbC em matriz de ferro, buscou-se analisar o efeito dos parâmetros de carbonetação no tamanho das partículas de NbC diretamente no pó carbonetado.

Contudo, verificou-se não ser possível analisar por MEV a profundidade de carbono difundido diretamente em partículas micrométricas do pó, pois este material, possuindo alta dureza, impede a sua preparação metalográfica por embutimento e

posterior lixamento, fazendo com que elas sejam arrancadas da baquelite durante o lixamento.

Para contornar este problema, foi proposto um método (Figura 18) que analisa indiretamente a cinética e microestrutura da reação do carbono nas partículas do pó de FeNb a partir das carbonetações realizadas nos fragmentos do mesmo material.

Como ponto de partida do estudo da cinética de carbonetação do FeNb, analisou-se o trabalho de Avila (2020), o qual demonstra que a mistura entre os pós de grafite e de Fe_2Nb, após ser submetida a temperaturas de patamar a partir de 850 °C durante 1 h, gera um compósito constituído de precipitados de NbC em matriz de ferro.

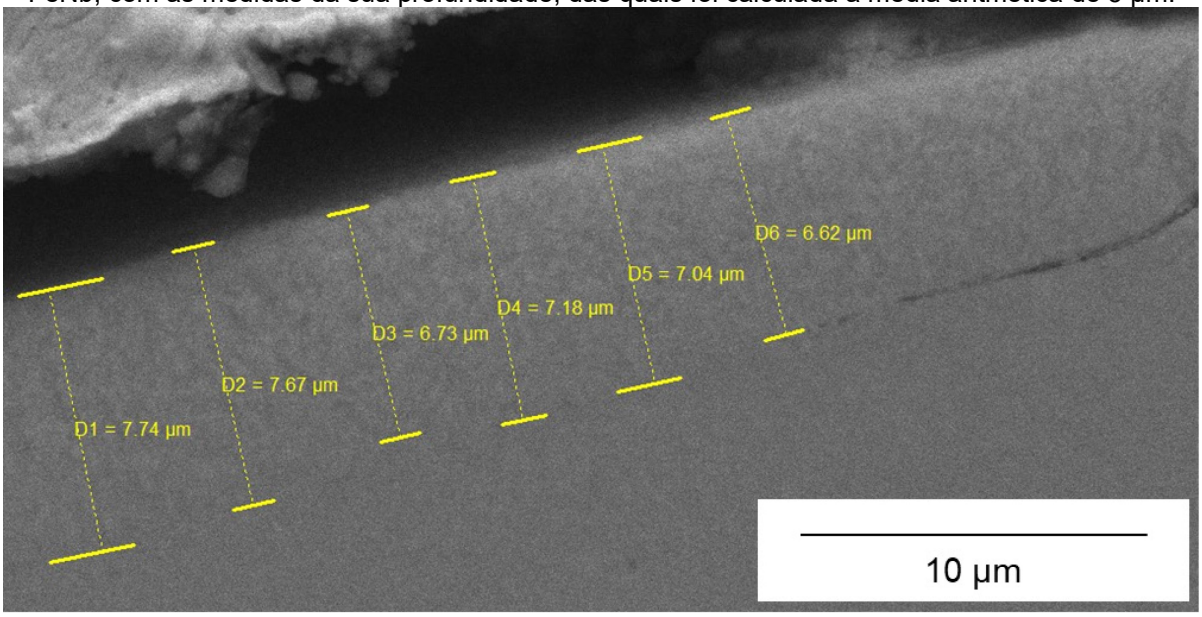
No trabalho de Avila (2020), dentre os resultados apresentados do tamanho médio de NbC medido, o tratamento termoquímico que gerou os menores NbC identificados (aproximadamente 500 nm) e sem a geração de óxido de nióbio, foi feito em temperatura de patamar de 1050 °C por 1 h.

Com isso, a primeira amostra de fragmento de FeNb carbonetada, através do contato de sua superfície com o grafite em pó, foi feita em temperatura de patamar de 1000 °C com tempo de patamar de 1 h sob fluxo de gás inerte (90% Argônio e 10% Hidrogênio).

Como não foi possível identificar a camada de carbono por MEV na região transversal da primeira amostra, foi feita outra carbonetação do fragmento de FeNb, correspondendo a segunda amostra, aumentando a temperatura de patamar para 1150 °C e mantendo o tempo de patamar de 1 h sob fluxo de gás inerte.

Como resultado, identificado por MEV (Figura 24), a camada carbonetada da região transversal da segunda pôde ser identificada. Foram feitas mais de dez medidas nesta camada, sendo posteriormente calculada a média aritmética para definir o tamanho médio da mesma.

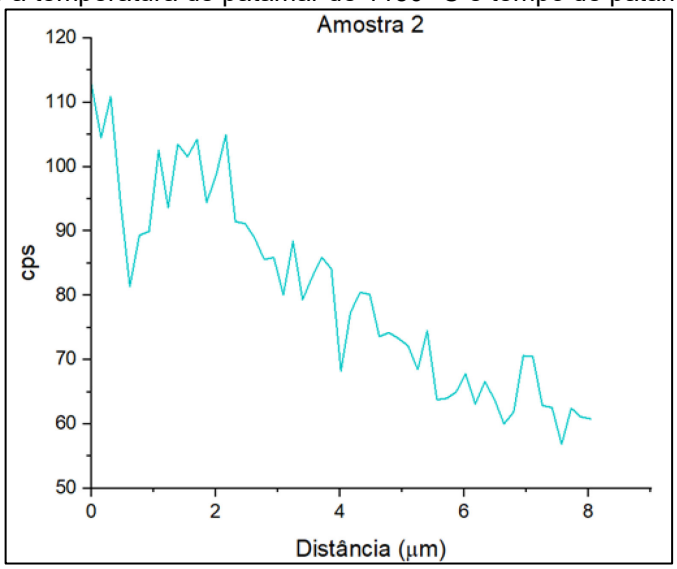
Figura 24 – Imagem SE/MEV da camada difundida de carbono na segunda amostra de fragmento de FeNb, com as medidas da sua profundidade, das quais foi calculada a média aritmética de 5 µm.



Fonte: autor.

Devido ao baixo contraste na imagem entre a região da camada difundida com o restante do FeNb, foi necessário realizar a análise da composição em linha do teor de carbono desta camada (Figura 25), por EDS, para se certificar de que estas regiões visualizadas no MEV são da camada carbonetada. Conforme demonstra essa análise, a concentração de carbono decresce ao analisar a região transversal do fragmento de FeNb que está próxima a sua superfície em direção ao seu interior, confirmando a formação da camada.

Figura 25 - Análise de composição em linha do teor de carbono, medido por EDS, da camada difundida do fragmento de FeNb, correspondente a amostra 2. Esta análise parte da extremidade do fragmento em direção ao seu interior. Ele foi carbonetado através do seu contato com o grafite e submetido a temperatura de patamar de 1150 °C e tempo de patamar de 1 h.



Fonte: autor.

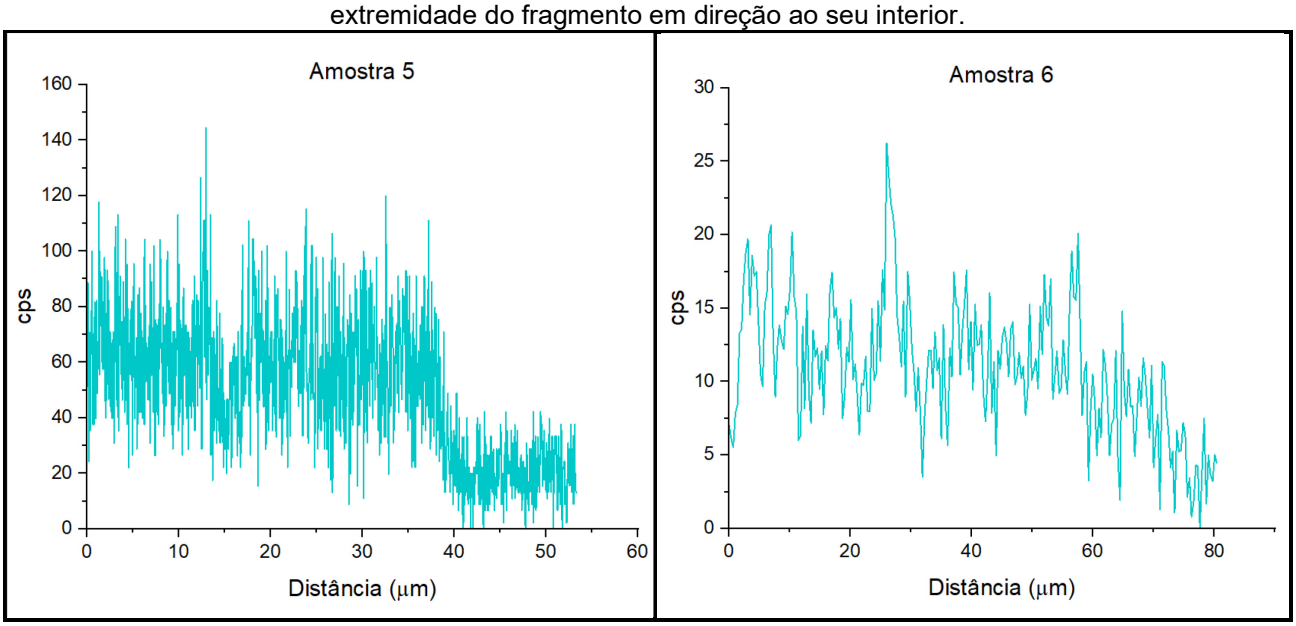
4.3.2 Análise dos parâmetros de produção do pó compósito (Fe+NbC)

Apesar da profundidade carbonetada (5 μm), obtida com o grafite em pó, ser compatível com uma das granulometrias de FeNb que possuímos, buscou-se outra alternativa para amplificar essa profundidade carbonetada. Isso porque partículas menos finas de FeNb são obtidas e manipuladas mais facilmente do que partículas com poucos micrômetros de diâmetro. Com o intuito de carbonetar totalmente estas partículas menos finas, utilizou-se o gás metano (CH_4) como agente nos demais testes de carbonetação.

Com isso, o gás CH_4 de alta pureza (99,995%) foi usado como substituto do grafite e realizou-se novos testes de carbonetação em quatro amostras de fragmento de FeNb — cada uma carbonetada em temperaturas de patamar de 650, 850, 1000 e 1150 °C com tempo de patamar de 1 h.

Nas amostras em que a camada carbonetada se formou foram realizadas análises de composição em linha (Figura 26) que evidenciaram a presença de regiões contendo maior teor de carbono. As medidas da profundidade carbonetada foram realizadas com base nestas regiões ricas em carbono, nas quais há um gradiente deste elemento que decresce a medida em que a análise de composição na região transversal da amostra parte da extremidade do fragmento de FeNb até o seu interior.

Figura 26 – Gráficos da análise de composição em linha por EDS, demonstrando a queda do teor de carbono nas amostras de fragmentos de FeNb (amostras 5 e 6), conforme a análise parte da extremidade do fragmento em direção ao seu interior.



Fonte: autor

Contudo, como o gás CH_4 concentrado possui alto custo, optou-se por realizar novos testes de carbonetação com o gás CH_4 diluído, consistindo em uma mistura de 10% de CH_4 e 90% de argônio (Ar). Também foram mapeados os resultados de profundidade carbonetada e tamanhos de NbC gerados na carbonetação com temperaturas de patamar de 850, 1000 e 1150 °C por tempo de patamar de 1 h, além de também aumentar este tempo de patamar para 2 h, em cada uma dessas temperaturas, com o intuito de analisar a influência do tempo na profundidade carbonetada e na geração dos precipitados de NbC. Foi decidido não testar a carbonetação com temperatura de patamar de 650 °C em gás CH_4 diluído, pois no teste anterior, com o gás CH_4 concentrado e com essa temperatura, não foi possível identificar a camada carbonetada.

A Tabela 7 resume os parâmetros de carbonetação, o agente, o valor médio da profundidade de camada e o tamanho mais recorrente dos precipitados de NbC medidos em cada uma das amostras. No Apêndice A, são mostradas as medições das camadas de carbono difundido nas amostras.

Dependendo da configuração dos parâmetros de carbonetação, houve amostras que não foi possível identificar por MEV a camada de carbono difundido, além de outras que, apesar de terem estas camadas identificadas, os precipitados de NbC foram tão pequenos a ponto de não ser possível medi-los.

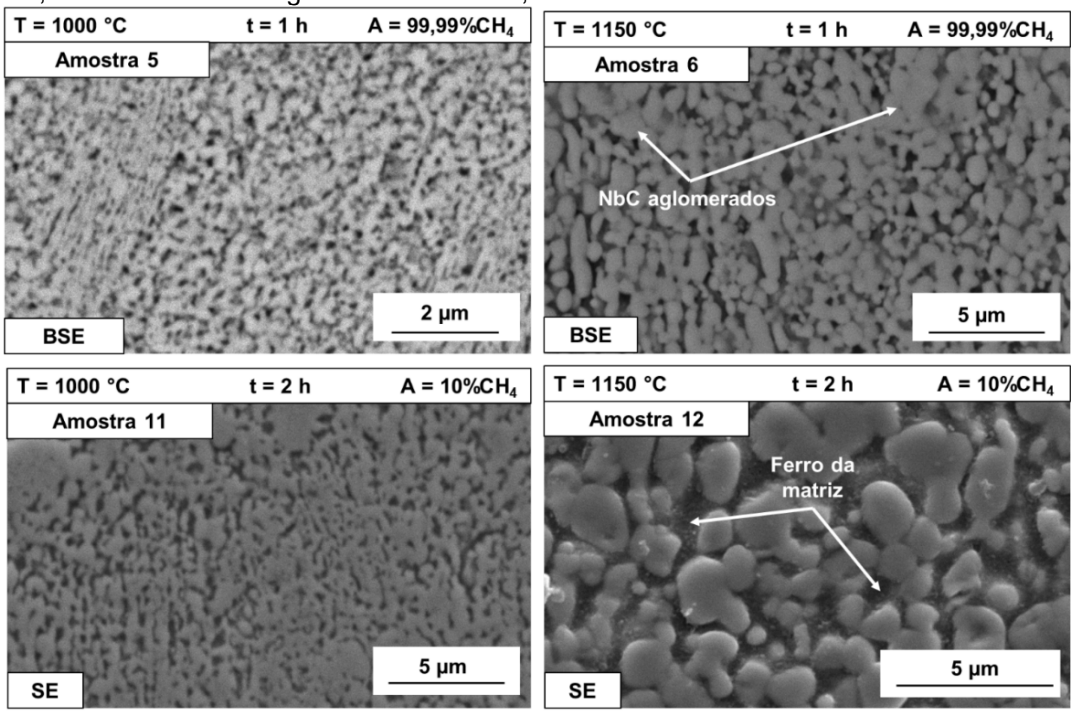
Tabela 7 - Parâmetros da carbonetação, profundidade carbonetada, desvio-padrão das medidas da profundidade e diâmetro do NbC. 1 - Células com "-" significa que não foi possível identificar por MEV a camada carbonetada. 2 - Células com "-", significa que não foi possível medir os NbC.

Amostra	Tempo de patamar (horas)	Temperatura de patamar (C°)	Agente	Valor médio da camada carbonetada (μm)[1]	Desvio-padrão (μm)	Diâmetro médio do NbC (μm)[2]
1	1	1000	Grafite	-	-	-
2		1150		5	1,3	-
3	1	650	99,995% CH_4	-	-	-
4		850		8	1,9	-
5		1000		69	20,7	0,2
6		1150		72	12,2	0,6
7	1	850	10% CH_4 – 90% Ar	-	-	-
8	2			-	-	-
9	1	1000		-	-	-
10	2			23	4	-
11	1	1150		85	23	0,6
12	2			135	18,3	0,7

Fonte: autor.

Nas amostras em que é possível medir o tamanho de precipitado de NbC, há regiões em que estes carbetos estão aglomerados entre si, evidenciando o excesso de nióbio no intermetálico, como demonstra a Figura 27. Todos eles apresentaram geometria, aproximadamente, esférica.

Figura 27 – Amostras de fragmento de FeNb carbonetadas nas quais foi possível medir os precipitados de NbC. Na imagem do MEV de cada uma, estão as informações da temperatura de patamar (T), tempo de patamar (t) e o tipo de atmosfera (A) a que cada uma foi submetida. Em todas elas, os carbetos estão aglomeradas entre si, evidenciando o excesso de nióbio no material.



Fonte: autor.

No Apêndice B, se encontram as imagens das linhas horizontais onde foi possível medir os precipitados de NbC utilizando o software “ImageJ” para aplicar o método “diâmetro de Martin” e posteriormente visualizar o valor medido que foi o mais frequente, através do gráfico de distribuição de tamanho. Estes gráficos estão presentes no Apêndice C.

Ao analisar os precipitados de NbC nas amostras 5 e 11 (Figura 27) para realizar as medições de cada um, a distinção entre os carbetos é menor do que os gerados nas amostras 6 e 12. Isso, provavelmente influenciou na menor precisão das medições.

Após a análise dos resultados da profundidade da camada e tamanho dos precipitados de NbC, são descritas, a seguir, algumas observações relacionadas aos parâmetros de carbonetação aplicados e os resultados da difusão do carbono em cada amostra.

Começando pela carbonetação do fragmento de FeNb com temperatura de patamar de 650 °C, tempo de patamar de 1 h e atmosfera de CH_4 puro, verificou-se que a camada de difusão não se formou. Com isso, esta temperatura de patamar foi descartada nos testes posteriores envolvendo o gás CH_4 diluído.

Nas carbonetações dos fragmentos de FeNb em temperatura de patamar de 850 °C, o potencial de carbonetação do CH_4 puro ficou evidenciado. A amostra que foi carbonetada em tempo de patamar de 1 h e atmosfera de CH_4 puro apresenta 8 µm de espessura média de camada, apesar do tamanho dos precipitados de NbC ser pequeno demais para medir. Contudo, para as mesmas condições (850 °C e patamar de 1 h) em CH_4 diluído, a camada carbonetada não se formou. Mesmo com o aumento do tempo de patamar para 2 h, não houve formação de camada carbonetada. O motivo deste maior potencial de carbonetação do gás CH_4 puro é de que ele depende da sua pressão parcial na atmosfera, ou seja, da sua concentração de carbono. Quanto maior esta pressão parcial, maior a concentração de carbono e, consequentemente, maior será o potencial carbonetante deste gás (ROWAN; KEIL, 2013).

Para as carbonetações em temperatura de patamar de 1000 °C dos fragmentos de FeNb, nota-se que o aumento do tempo de patamar contribuiu com a formação da camada carbonetada. Na amostra carbonetada em temperatura de patamar de 1000 °C, tempo de patamar de 1 h e em atmosfera de CH_4 puro, a média da camada carbonetada resultou em 69 µm e o tamanho médio dos precipitados de NbC resultou em 0,2 µm. Quando foi realizada a próxima carbonetação de outra

amostra, com mesma temperatura de patamar de 1000 °C, tempo de patamar de 1 h, mas agora em atmosfera de CH_4 diluído, a camada carbonetada não se formou. Contudo, ao carbonetar uma nova amostra em temperatura de patamar de 1000 °C, em atmosfera de CH_4 diluído, mas com o aumento do tempo de patamar para 2 h, uma camada carbonetada (23 μm) se formou, apesar de não ter gerado precipitados de NbC com tamanho possível de ser medido.

As amostras de fragmento de FeNb, carbonetadas em temperatura de patamar de 1150 °C, foram as que geraram as maiores profundidades de carbonetação. Na amostra carbonetada em temperatura de patamar de 1150 °C, tempo de patamar de 1 h e em atmosfera de CH_4 puro, a camada difundida de carbono tem em média 72 μm e tamanho médio dos precipitados de NbC de 0,6 μm.

Ao carbonetar o FeNb em CH_4 diluído, com temperatura de patamar de 1150 °C e tempo de patamar de 1 h, o tamanho médio dos carbetos resultou em 0,6 μm e a média da camada carbonetada, em 85 μm, 13 μm a mais do que a camada carbonetada da amostra anterior que estava sob atmosfera de CH_4 puro. Uma hipótese para isso ter ocorrido é devido a maior quantidade de regiões ricas em nióbio na amostra carbonetada com CH_4 puro, as quais reduzem a espessura da camada carbonetada pela maior demanda delas de carbono do que as regiões de FeNb ao redor, conforme será demonstrado na Figura 28 da Subseção 4.3.3.

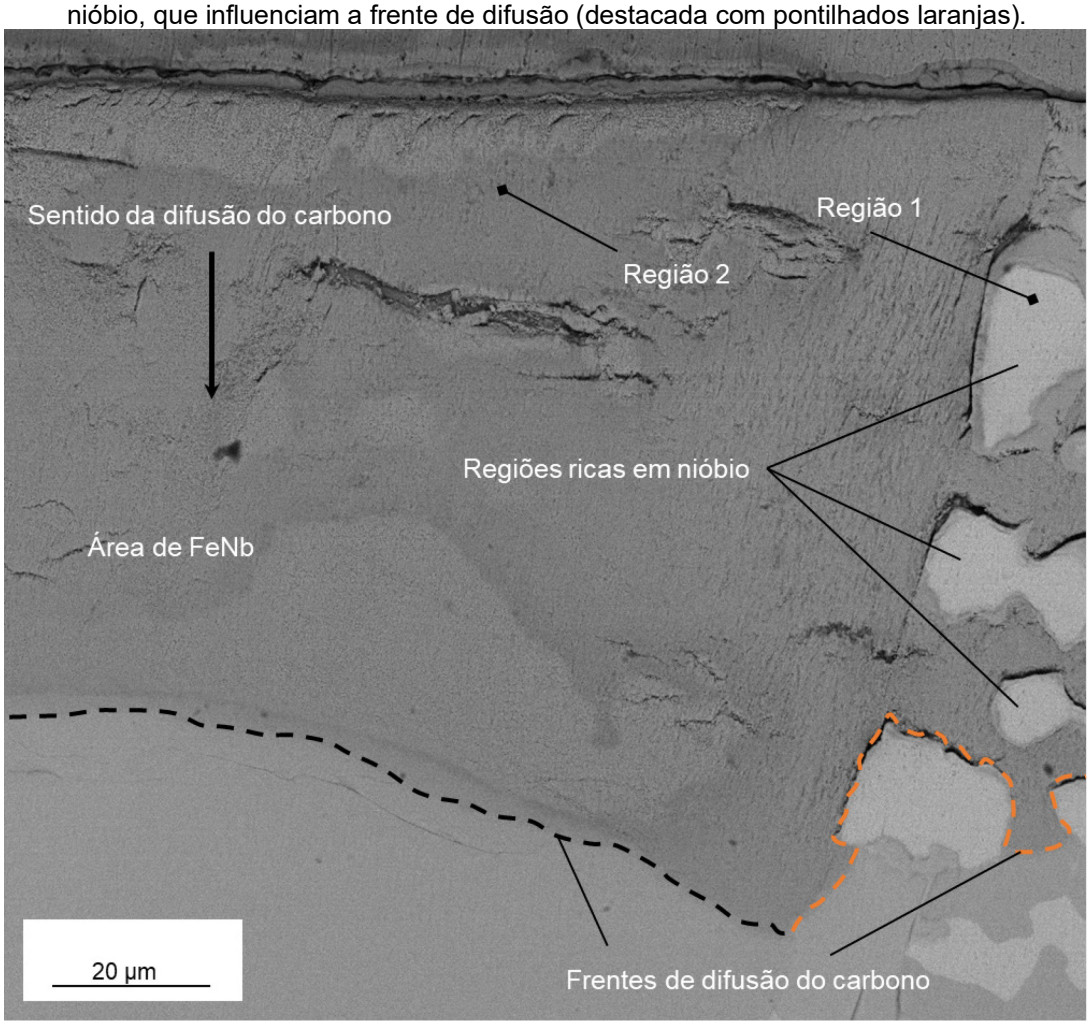
Ao carbonetar uma nova amostra com temperatura de patamar de 1150 °C, tempo de patamar de 2 h e em atmosfera de CH_4 diluído, o tamanho médio dos carbetos resultou em 0,7 μm e a espessura média da camada carbonetada (135 μm) quase dobrou ao ser comparada com o valor de 72 μm, resultante da amostra — com tamanho médio dos carbetos de 0,6 μm — que foi submetida a temperatura de patamar de 1150 °C, tempo de patamar de 1 h e atmosfera de CH_4 puro.

O coalescimento dos carbetos com o aumento do tempo de patamar pode ser justificado com base na teoria clássica da nucleação no estado sólido. Com o acréscimo do tempo de processo, houve maior dissolução dos precipitados menores na matriz, difusão e incorporação destes aos maiores para que a área da interface entre os precipitados e a matriz reduza e, consequentemente, a energia livre total do sistema diminua (PORTER; EASTERLING; SHERIF, 2009).

4.3.3 Caracterização do FeNb carbonetado

Além da heterogeneidade de teores de nióbio e ferro na composição do FeNb da CBMM, como identificado anteriormente por Deschamps (2023) e Avila (2020), há um outro aspecto deste material que foi identificado: após ele ser carbonetado, as regiões ricas em nióbio promovem a redução da camada de carbono difundido na microestrutura do FeNb – conforme demonstrado na Figura 28.

Figura 28 - Imagem de BSE/MEV da amostra 5, demonstrando a camada difundida com a frente de difusão (destacada com pontilhados pretos) que enriquece a área de FeNb com carbono. Porém, o carbono não se difunde na mesma velocidade do que na área de FeNb contendo regiões ricas em nióbio, que influenciam a frente de difusão (destacada com pontilhados laranjas).



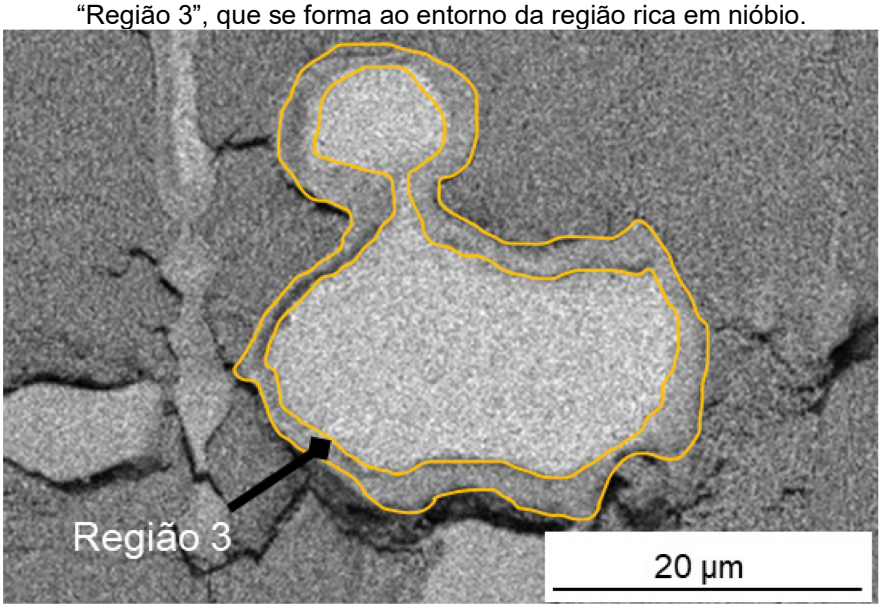
Fonte: autor.

Pode-se notar que a difusão do carbono na área de FeNb sem as regiões ricas em nióbio das proximidades foi maior do que nas regiões ricas em nióbio. Devido à alta afinidade entre o nióbio e o carbono, as regiões que consistem em nióbio puro (conforme diagnosticado pela caracterização do ferronióbio e pelo diagrama de fases

Fe-Nb) prejudicaram a difusão do carbono nas áreas adjacentes com menor concentração deste elemento, retardando a frente de difusão (destacado com pontilhado laranja na Figura 28). A maior concentração de nióbio presente nessas regiões demanda maior quantidade de carbono do que as demais regiões em que não há concentrações tão elevadas de nióbio. Como resultado, a frente de difusão não possui carbono suficiente para difundir numa extensão maior da área de FeNb próxima.

Além desta região de nióbio puro influenciar na espessura da camada difundida, ela não é facilmente carbonetada. Nota-se, na Figura 29, que o carbono permanece em sua superfície (“Região 3” da Tabela 8), destacada em laranja para melhor visualização. Esta camada de NbC que se forma na superfície dificulta a difusão do carbono para o interior desta região.

Figura 29 – Imagem de BSE/MEV da camada de NbC (circundada em laranja), nomeada como “Região 3”, que se forma ao entorno da região rica em nióbio.



Fonte: autor.

Ao se produzir pós compósitos (Fe+NbC) contendo regiões de nióbio puro parcialmente carbonetadas, é possível que o carbono, solubilizado no ferro fundido líquido, se difunda para o interior destas regiões. Isso formará precipitados grosseiros de NbC no ferro fundido que podem prejudicar suas propriedades mecânicas, como tensão de escoamento ou limite de resistência à tração.

Contudo, essa hipótese futuramente precisa ser avaliada em testes de tração de fundidos inoculados com pó compósito contendo estas regiões de nióbio puro parcialmente difundidas para verificar se ela pode se concretizar ou não.

A Tabela 8 resume o resultado da análise EDS das regiões de nióbio puro (Região 1), de FeNb carbonetada (Região 2) e da camada de NbC (Região 3) formada ao redor das regiões de nióbio puro.

Tabela 8 - Análise EDS da região de nióbio puro (Região 1), da área de FeNb carbonetada (Região 2) e da camada de NbC (Região 3). Valores em percentual em massa.

Região	Nb	Fe	O	C	Si
Região 1	90,5 ± 0,4	4,1 ± 0,2	5,4 ± 0,4	-	-
Região 2	52,3 ± 0,5	19,7 ± 0,3	7,5 ± 0,3	18,5 ± 0,6	2,0 ± 0,1
Região 3	80,2 ± 1,1	2,7 ± 0,3	1,7 ± 0,4	15,4 ± 1,1	-

Fonte: autor.

4.3.4 Produção dos pós compósitos (Fe+NbC)

4.3.4.1 Granulometria dos pós de FeNb

Após análise da profundidade de difusão do carbono nos fragmentos de FeNb — carbonetados com metano diluído — e dos tamanhos de NbC medidos, foram selecionadas duas configurações de carbonetação diferentes (Tabela 9). A primeira, denominada de “configuração A”, foi escolhida com o intuito de comparar o tamanho médio dos NbC gerados entre as partículas do pó e os fragmentos de FeNb, enquanto a segunda, denominada “configuração B”, foi escolhida com o objetivo principal de gerar precipitados finos de NbC em matriz de ferro.

Tabela 9 – Seleção de 2 configurações de carbonetação realizada nos fragmentos de FeNb, com seus correspondentes resultados da profundidade da camada carbonetada e tamanho médio de NbC medido, para aplicar o método em pós do mesmo material. O agente utilizado para carbonetar estes fragmentos foi metano diluído (10% CH_4 – 90% Ar).

	Parâmetros		Resultados	
Configuração	Tempo de patamar (h)	Temperatura de patamar (°C)	Média da camada carbonetada (µm)	Diâmetro médio do NbC (µm)
A	2	1150	135	0,7
B	2	1000	23	-

Fonte: autor.

Em cada uma destas configurações, foi aplicado o método de correlacionar a média da profundidade carbonetada no fragmento de FeNb com o raio teórico de uma partícula de mesmo material para a sua completa carbonetação e geração de precipitados finos de NbC na matriz de ferro (Tabela 10). Então, com base no resultado da média da camada carbonetada para a “configuração A”, seria necessário

obter pós com granulometrias semelhantes a 270 μm. E para o caso da “configuração B”, a granulometria necessária de pós teria que ser próxima de 46 μm.

Contudo, como mencionado anteriormente, no cálculo do raio teórico foi incluso um coeficiente de valor 2 para reduzir o risco de não haver total carbonetação das partículas do pó FeNb. Então, para o caso da “configuração A”, a granulometria dos pós que foram utilizados para produzir o “inoculante 1” é com base no diâmetro teórico de 135 μm, enquanto na “configuração B”, a granulometria aproximada dos pós para a produção do “inoculante 2” é baseada no diâmetro teórico de 23 μm. Como o pó consiste em um conjunto de partículas contendo uma distribuição granulométrica, o valor do diâmetro da partícula teórica escolhida está entre duas faixas de granulometria, correspondendo às aberturas das peneiras para a separação dos pós.

Este método foi aplicado apenas entre as amostras de fragmentos e de pós de FeNb, carbonetadas com o CH_4 diluído.

Tabela 10 – Aplicação do método para a produção dos pós (Fe+NbC). No primeiro, nomeado de “inoculante 1”, calculou-se o raio teórico da partícula, incluindo o coeficiente de segurança, que resultou em 67,5 μm. O mesmo foi feito para a produção do segundo pó (Fe+NbC), nomeado de “inoculante 2”, resultando em 11,5 μm. O agente utilizado para carbonetar os pós de FeNb foi metano diluído (10% CH_4 – 90% Ar).

Configuração	Inoculante	Raio teórico (μm)	Diâmetro teórico (μm)
A	1	67,5	135
B	2	11,5	23

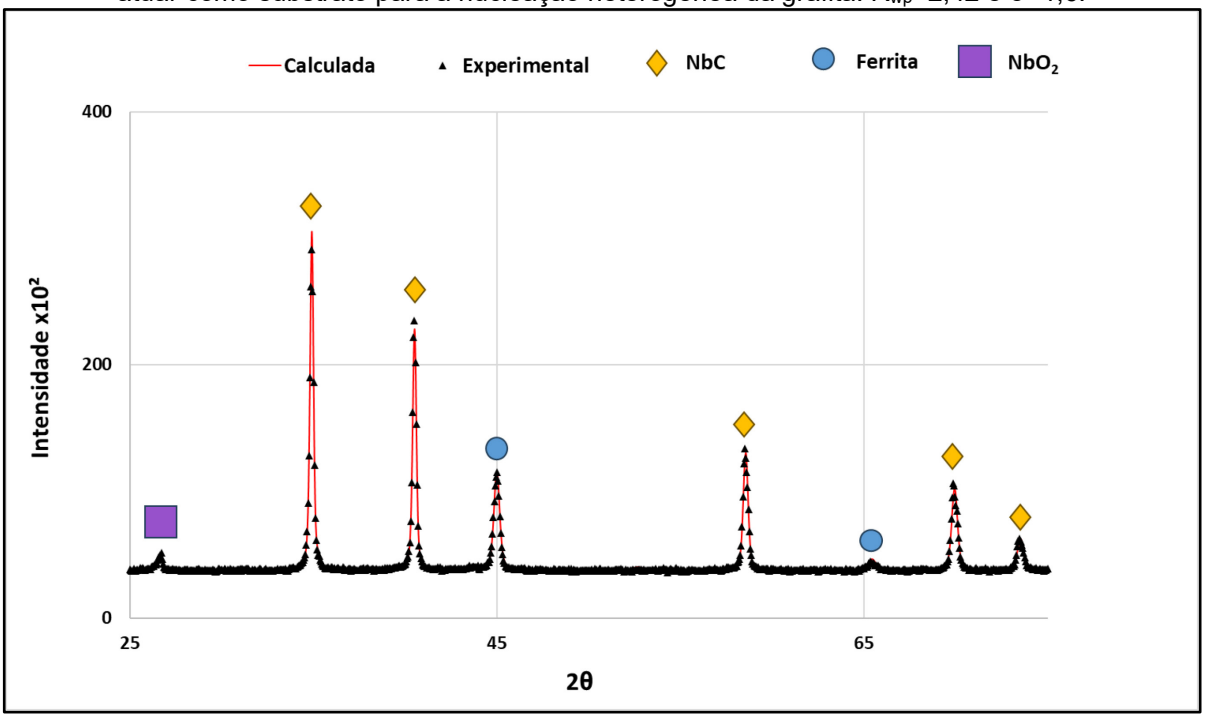
Fonte: autor.

Após a separação dos pós de FeNb para a produção dos inoculantes 1 e 2, eles foram carbonetados com suas configurações de parâmetros A e B, respectivamente.

4.3.5 Caracterização dos inoculantes 1 e 2

Foi realizado DRX do inoculante 2 (Figura 30) para verificar as fases formadas após a sua carbonetação. O mesmo não foi realizado para o inoculante 1 (125<d<180 μm), devido a limitação da profundidade de penetração dos raios-X na estrutura cristalina de partículas com tamanho maior que 70 μm.

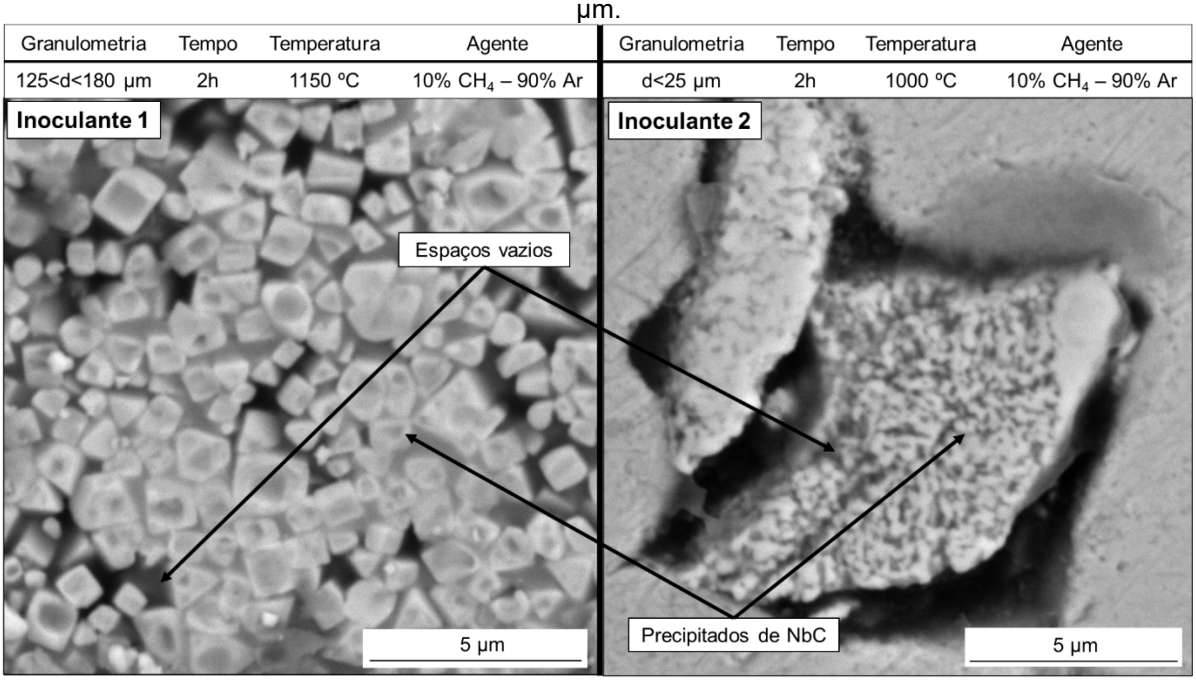
Figura 30 - DRX do inoculante 2. Verifica-se a geração de NbO_2, além de NbC e ferro. Apesar de uma parte do nióbio presente ter oxidado, este óxido, conforme mencionado na Subseção 2.2.4, pode atuar como substrato para a nucleação heterogênea da grafita. R_{wp}=2,42 e σ=1,6.



Fonte: autor

Foram analisadas as partículas de NbC através das imagens de MEV e suas medições de tamanho foram feitas da mesma forma que nos fragmentos de FeNb: aplicou-se o método “Diâmetro de Martin” e gerou-se o gráfico de distribuição de partícula para verificar qual medida é a mais frequente. No inoculante 1, o resultado da medida dos NbC foi cerca de 1,1 µm, enquanto no inoculante 2, resultou em cerca de 0,3 µm. No Apêndice C e D, são mostradas imagens das linhas horizontais em que foram medidos os precipitados de NbC e os gráficos de tamanho de partícula de NbC gerados, respectivamente.

Figura 31 - MEV dos pós compósitos (Fe+NbC) produzidos. Acima de suas imagens, são mostrados os parâmetros do processo de carbonetação aplicados. Comparando o inoculante 1 com o 2, os precipitados de NbC são muito maiores e possuem morfologia cuboide. Além disso, em ambos torna-se evidente a presença de espaços vazios ao redor dos carbetos em função da falta de ferro no compósito — o FeNb utilizado para produzir os inoculantes possui alto teor de nióbio. No inoculante 1, a medida mais frequente resultou em cerca de 1,1 μm e no inoculante 2, resultou em cerca de 0,3 μm.



Fonte: autor.

Torna-se evidente que os precipitados estão aglomerados entre si em função do alto teor de nióbio (69 wt.%) presente na liga FeNb utilizada, além dos presentes no inoculante 1 possuírem média de tamanho quase 4 vezes maior do que o medido no inoculante 2, eles possuem morfologia cuboide. Também, devido ao alto teor de nióbio, não há ferro o suficiente para envolver todos os carbetos, gerando espaços vazios na maior parte das regiões de ambos os inoculantes.

A carbonetação do FeNb para a geração de precipitados finos de NbC mostra-se promissora, comparado ao processo de misturar pós elementares de nióbio, carbono e ferro para gerar o mesmo resultado. Como o coeficiente de difusão do carbono no nióbio é três ordens de grandeza maior do que o nióbio no ferro, ao misturar estes pós elementares, os carbetos serão formados antes da interdifusão do nióbio com o ferro. Portanto, o tamanho das partículas de nióbio definirá o tamanho dos carbetos.

Mesmo se fosse optado o manuseio e homogeneização de partículas extremamente finas de nióbio para a formação de carbetos finos, este é um processo complexo que resulta em aglomeração dos mesmos, gerando carbetos grosseiros.

Conforme visto na literatura, é necessária a dispersão homogênea dos substratos de nucleação heterogênea no ferro fundido líquido para promover homogeneidade na microestrutura e consequente homogeneidade nas propriedades finais do ferro fundido inoculado. Para o caso do pó compósito (Fe+NbC), é necessário haver separação entre os precipitados de NbC, pois não será possível homogeneizar sua dispersão no fundido líquido se houver aglomeração entre eles.

Contudo, são necessários futuros testes de inoculação com os inoculantes 1 e 2 para verificar se os carbetos presentes nos mesmos permanecerão aglomerados entre si após sua incorporação na matriz do ferro fundido nodular.

4.3.6 Análise da metodologia adotada

Comparando o tamanho dos precipitados gerados no inoculante 2 com os gerados no fragmento de FeNb, carbonetado com os mesmos parâmetros (Tabela 11), supõe-se que a energia livre de superfície possa ter influenciado na geração dos precipitados de NbC do inoculante 2 que puderam ser medidos (0,3 μm). Isso porque neste fragmento de FeNb os precipitados de NbC possuíram tamanhos tão pequenos que impossibilitou a medição dos mesmos.

Possivelmente, a energia livre maior nas partículas micrométricas de FeNb do inoculante 1 tenha amplificado o processo difusivo do carbono no FeNb. Sob os mesmos parâmetros de carbonetação, o tamanho médio dos carbetos no inoculante 1 resultou em 1,1 μm, enquanto no fragmento de FeNb carbonetado, a medida resultou em 0,7 μm.

No processo de sinterização, a difusão entre os elementos presentes nas partículas é diretamente proporcional ao aumento da energia livre de superfície, o que implica em maior área de interface para a difusão (THÜMMLER; OBERACKER, 1993). Sob os mesmos parâmetros de carbonetação, a cinética da difusão do carbono no FeNb também aumentará ao carbonetar partículas micrométricas ao invés de fragmentos.

No inoculante 2, foi possível identificar os NbC gerados, comparado com a amostra 10 carbonetada com os mesmos parâmetros. É provável que a energia livre de superfície, sendo maior nas partículas micrométricas do pó de FeNb do que nos fragmentos do mesmo material, tenha promovido maior cinética na difusão do carbono

para este reagir com o nióbio e formar NbC. Com isso, os precipitados de NbC gerados tiveram tamanhos que possibilitaram a sua identificação no MEV.

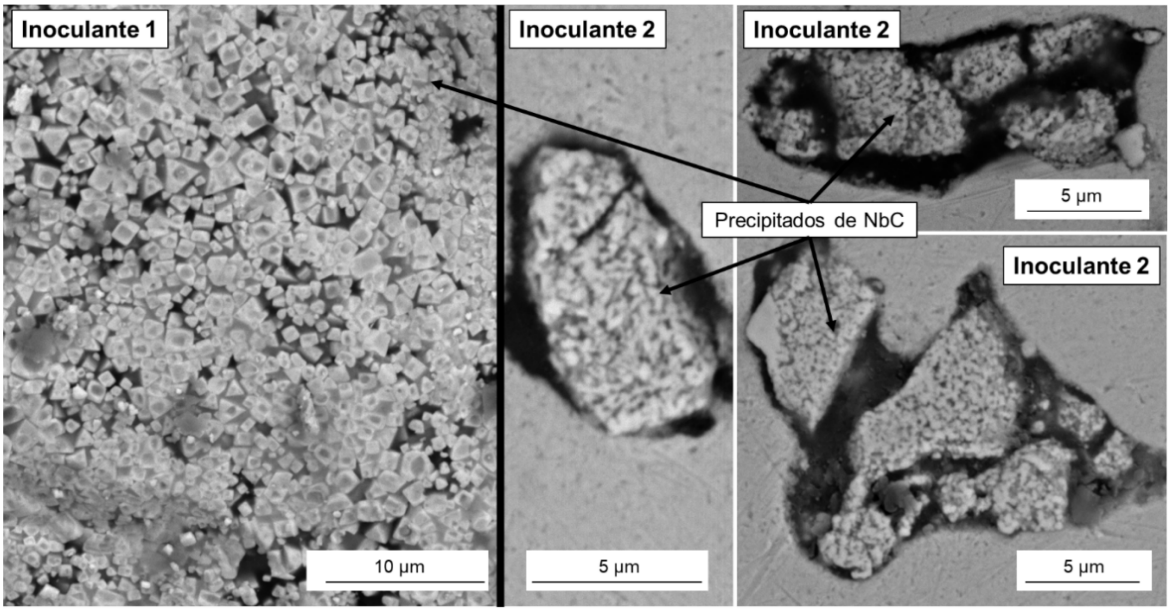
Tabela 11 - Comparativo entre os fragmentos e as partículas micrométricas de FeNb, carbonetados com seus respectivos parâmetros (tempo de patamar, temperatura de patamar e agente). O agente utilizado para todas foi o CH_4 diluído (10% CH_4 - 90% Ar).

	Amostra	Parâmetros de carbonetação		Tamanho médio do NbC (µm)
		Temperatura de patamar (ºC)	Tempo de patamar (h)	
Fragmentos de FeNb	10	1000	2	-
	12	1150		0,7
Pós de FeNb	Inoculante 1	1150		1,1
	Inoculante 2	1000		0,3

Fonte: autor

Analisando as imagens do MEV dos precipitados de NbC gerados nos inoculantes (Figura 32), não é possível garantir que todas as partículas destes pós foram totalmente carbonetadas. Apesar do coeficiente, de valor 2, aumentar as chances da total carbonetação destas partículas, é possível haver regiões de nióbio puro em seu interior que não se ligou ao carbono.

Figura 32 – MEV dos precipitados de NbC, identificados na superfície das partículas dos inoculantes 1 e 2.



Fonte: autor.

Portanto, futuramente torna-se necessário elaborar um método de preparação metalográfica que possibilite analisar o interior das partículas do pó (Fe+NbC) para considerar se todas elas foram totalmente carbonetadas.

5 RESULTADOS E CONCLUSÕES

O presente trabalho teve como objetivo geral desenvolver partículas compósitas (Fe + NbC), através da carbonetação do composto intermetálico FeNb, para avaliar a sua atuação como inoculante de ferro fundido nodular. Para isso, fragmentos de FeNb (fornecidos pela CBMM) foram moídos e o pó resultante foi carbonetado com parâmetros (tempo de patamar, temperatura de patamar e agente) provenientes do estudo da cinética de difusão do carbono no intermetálico.

Através deste estudo, realizado em fragmentos de FeNb, foi possível determinar os parâmetros mais adequados de carbonetação do pó de FeNb em CH_4 diluído para a obtenção de pó compósito contendo precipitados finos de NbC envoltos em ferro: temperatura de patamar de 1000 °C e tempo de patamar de 2 horas.

Contudo, foram identificados potenciais problemas de controle na microestrutura do pó compósito (Fe+NbC) decorrentes da presença de regiões contendo precipitados de nióbio puro nos fragmentos.

Verificou-se que o uso do gás CH_4 como substituto do grafite em pó amplifica muito o valor da profundidade de carbonetação nos fragmentos de FeNb, além de resultar em partículas de NbC com tamanhos mensuráveis na maioria das carbonetações feitas a partir de 1000 ºC.

Ao substituir a carbonetação por CH_4 puro pela carbonetação por CH_4 diluído, verificou-se que a redução da cinética de difusão do carbono no FeNb, devido a menor atividade presente no fluxo de gás CH_4 pôde ser compensada pelo maior tempo de patamar de exposição (de 1 h para 2 h) da amostra a uma temperatura de patamar de 1150 ºC.

Após a produção dos inoculantes 1 e 2, e analisadas as suas microestruturas, foi possível visualizar a diferença de tamanho dos precipitados de NbC gerados: no inoculante 1 encontrou-se um diâmetro médio dos carbetos (1,1 µm) sendo quase 4 vezes maior do que o valor medido no inoculante 2, o qual foi apenas 0,3 µm, além de terem morfologia cuboide. Também houve aglomeração entre os carbetos de ambos os pós compósitos (Fe+NbC), devido ao elevado teor de nióbio presente no composto intermetálico utilizado (69 wt.% de Nb). Este alto teor também ocasionou a falta de ferro entre os carbetos, evidenciado pelos espaços vazios presentes na maior parte da microestrutura destes pós.

Como complemento ao estudo da viabilidade de se produzir o inoculante através da carbonetação do FeNb, realizou-se o primeiro teste de inoculação *ex situ* para uma análise inicial do comportamento do NbC ao interagir com o ferro fundido nodular líquido, sob o ponto de vista da sua capacidade de dissolução e dispersão das partículas de carbeto liberadas na dissolução da matriz do pó compósito utilizado na inoculação.

Verificou-se que, aparentemente, o ferro que envolve as partículas de NbC no pó compósito não se dissolveu durante o seu contato com o fundido líquido no molde. Isso pode ter ocorrido devido a escolha da técnica de inoculação que está associada a uma região de altas taxas de resfriamento — e justamente por isso, essa técnica é conhecida por ser um dos métodos que menos degrada os inoculantes convencionais — de modo que o tempo de exposição do pó no líquido tenha sido insuficiente para dissolver o ferro (matriz da partícula compósita) e dispersar os precipitados de NbC.

No experimento de inoculação realizado, a maioria dos precipitados de NbC que se incorporaram a matriz do ferro fundido, aparentemente estavam aglomerados entre si. No entanto, a falta de dissolução do pó compósito (Fe+NbC) e dispersão dos mesmos no fundido pode ter contribuído para essa aglomeração.

Através das análises da microestrutura dos fragmentos de FeNb carbonetados, é possível verificar que as regiões de nióbio puro prejudicam a difusão do carbono no intermetálico e, consequentemente, a formação de precipitados de NbC ao longo de todo o volume das partículas de FeNb durante o processo de carbonetação, além de, possivelmente, gerarem precipitados grosseiros de NbC. Esta falta de controle na microestrutura do pó compósito (Fe+NbC) compromete o controle nas propriedades do ferro fundido que for inoculado por ele.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As principais sugestões para a continuidade deste estudo:

a) Aprimorar a forma de introduzir o pó compósito (Fe+NbC) no ferro fundido nodular líquido para a sua completa dissolução e distribuição homogênea das partículas do pó de NbC;
b) Caso a mudança no método de inoculação não evitar a aglomeração das partículas de NbC no ferro fundido nodular, deve-se reduzir o teor de nióbio no material a ser carbonetado para que reduza o risco de aglomeração entre os precipitados de NbC no pó compósito (Fe+NbC) produzido. Assim como realizado no trabalho de Avila (2020), pode ser incorporado mais ferro no intermetálico FeNb, produzindo o Fe_2Nb, com o intuito de evitar a aglomeração dos precipitados no fundido;
c) Adotar alguma metodologia que permita estudar a difusão do carbono diretamente nas partículas do pó de FeNb carbonetado para verificar se a presença das regiões de nióbio puro prejudica a difusão do carbono ao longo de todo o volume das partículas de ferronióbio e se gera os precipitados grosseiros de NbC;
d) Avaliar se o pó compósito (Fe+NbC), introduzido no ferro fundido nodular, reduz a degradação dos nódulos de grafita em comparação a inoculação *in situ* deste fundido por NbC;
e) Avaliar se a diferença entre os tamanhos dos precipitados de NbC dos inoculantes 1 e 2, após incorporados nos ferros fundidos nodulares, influencia na quantidade de nódulos de grafita gerados;
f) Analisar a capacidade de dissolução e coalescimento dos carbetos do pó compósito (Fe+NbC) no líquido fundido, através de simulações no programa Dictra do ThermoCalc, e comparar com os diferentes carbetos de inoculantes existentes no mercado;
g) Comparar as propriedades mecânicas entre um ferro fundido nodular inoculado de forma *ex situ* por NbC com outro que foi inoculado de forma *in situ* e verificar qual deles poderia ser o mais adequado para atender a determinadas aplicações.

REFERÊNCIAS

ABBASCHIAN, R.; ABBASCHIAN, L.; HILL, R. **Physical Metallurgy Principles.** 4 ed. Stamford: Cengage Learning, 2009.

ABDULLAH, B.; ALIAS, S.; JAFFAR, A.; RASHID, A.; RAMLI, A. Mechanical properties and microstructure analysis of 0.5% Niobium alloyed ductile iron under austempered process in salt bath treatment. **International Conference on Mechanical and Electrical Technology**. [S.L], p. 610-614. Singapura, 2010. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1109/icmet.2010.5598431. Acesso em: 8 jun. 2023.

ABDULLAH, B.; ALIAS, S.; JAFFAR, A.; ABDULLAH, A.; JENAL, N. Development of High Strength Ductile Iron with Niobium addition. **Advanced Materials Research**. [S.L], v. 576, p. 366-369, out. 2012. Disponível em: https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.576.366. Acesso em: 7 jun. 2023.

AHMED, M.; SOLIMAN, M.; YOUSSEF, M.; BÄHR, R.; NOFAL, A. Effect of Niobium on the Microstructure and Mechanical Properties of Alloyed Ductile Irons and Austempered Ductile Irons. **Metals**. [S.L], v. 11, n. 5, p. 703, abr 2021. Disponível em: https://doi.org/10.3390/met11050703. Acesso em: 10 ago. 2023.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **A536 − 84**: Standard Specification for Ductile Iron Castings. West Conshohocken: Astm International, 6 p, 2019.

ASM INTERNATIONAL. **ASM Handbook Volume 1 – Properties and Selection: Irons Steels and High Performance Alloys**. [S.L]: Asm International, 1993.

ASM. **ASM Alloy Phase Diagram Database**. Disponível em: https://bdec.dotlib.com.br/inicio_asm/application/alloy_phase_diagram_database. Acesso em 20 ago. 2024.

AVILA, Daniel dos Santos. **Desenvolvimento de compósito de matriz ferrosa reforçado por carbeto de nióbio formado in situ durante a sinterização.** Dissertação de Mestrado – Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2020.

BEDOLLA-JACUINDE, A.; SOLIS, E.; HERNANDEZ, B. Effect of niobium in medium alloyed ductile cast irons. **International Journal of Cast Metals Research**. [S.L], v. 16, n. 5, p. 481-486, jul. 2003. Disponível em: https://doi.org/10.1080/13640461.2003.11819625. Acesso em: 16 abr. 2022.

BEDOLLA-JACUINDE, Arnoldo. Niobium in Cast Irons**. Progress in Metallic Alloys**. [S.L]: Books On Demand, 2016. p. 187-219. Disponível em: https://www.intechopen.com/chapters/51797. Acesso em: 10 jun. 2023

BEDOLLA-JACUINDE, Arnoldo; GUERRA, Francisco; MEJIA, Ignacio; VERA, Uzzi. Niobium Additions to a 15%Cr–3%C White Iron and Its Effects on the Microstructure and on Abrasive Wear Behavior. **Metals**, [S.L.], v. 9, n. 12, p. 1321-1322, 7 dez.

2019. MDPI AG. http://dx.doi.org/10.3390/met9121321. Disponível em: https://www.mdpi.com/2075-4701/9/12/1321. Acesso em: 08 dez. 2023.

CALLISTER, William D.; RETHWISCH, David G. **Materials Science and Engineering: An Introduction.** 9 ed. Hoboken: Wiley & Sons, 2014.

CAMPBELL, John. **Complete Casting Handbook: Metal Casting Processes, Metallurgy, Techniques and Design**. 2 ed. Waltham: Elsevier, 2015.

CHEMICAL BOOK. Niobium carbide Properties. 2023. Disponível em: https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB5484548.htm. Acesso em: 5 jun. 2023.

CHEN, X.; XU, J.; HU, H.; MOHRBACHER, H.; KANG, M.; ZHANG, W.; GUO, A.; ZHAI, Q. Effects of niobium addition on microstructure and tensile behavior of as-cast ductile iron. **Materials Science & Engineering A**. [S.L], v. 688, n. 14, p. 416-428, mar. 2017. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2017.01.032. Acesso em: 11 ago. 2023.

CHEREPANOV, A. N.; MANOLOV V. K. Application of Nanopowders in Casting Production. J**ournal of Material Sciences & Engineering**. [S.L], v. 11, n. 2, mar. 2022. Disponível em: 10.37421/jme.2022.11.06. Acesso em: 20 mai. 2022.

CORDEIRO, Tiago; GARATTONI, Bruno. A verdade sobre o nióbio. 2021. Disponível em: https://super.abril.com.br/ciencia/a-verdade-sobre-o-niobio/. Acesso em: 23 mar. 2022.

DESCHAMPS, Isadora Schramm. **Produção in situ de pós compósitos para o desenvolvimento de componentes sinterizados**. 2023. 236 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2023.

ELORZ, J.; GONZÁLEZ, D.; VERDEJA, L. **Physical Metallurgy of Cast Irons**. Cham: Springer, 2018.

FREULON, A.; PARSEVAL, P.; JOSSE, C.; BOURDIE, J.; LACAZE, J. Study of the Eutectoid Transformation in Nodular Cast Irons in Relation to Solidification Microsegregation. **Metallurgical and Materials Transactions A**. [S.L], v. 47, n. 11, p. 5362-5371, 8 jan. 2016. Disponível em: https://hal.science/hal-01677364. Acesso em: 17 ago. 2023.

GHONAMY, A.; RAMADAN, M.; FATHY, N.; HAFEZ, K.; WAKIL, A. Effect of Graphite Nodularity on Mechanical Properties of Ductile Iron for Waterworks Fittings and Acessories. **International Journal of Civil & Environmental Engineering IJCEE-IJENS**. [S.L], v. 10, n. 3, 30 abr. 2010.

GLICKSMAN, Martin. **Principles of Solidification: an introduction To modern casting and crystal growth concepts.** Gainesville: Springer, 2011.

HAASEN, Peter; CAHN, Robert W. **Physical Metallurgy Volume I**. 4 ed. Amsterdam: Elsevier Science B. V., 1996.

HENNING, William A.; MERCER, Jerry. **Ductile Iron Handbook**. Illinois: American Foundrymen's Society, 1993.

HUERTA, E.; POPOVSKI, V. A Study of Hold Time, Fade Effects and Microstructure in Ductile Iron. **Proceedings of the AFS Cast Iron Inoculation Conference**, set. 2005.

KALININ, V.; KHRYCHIKOV, V.; KRIVOSHEEV, V.; MENYAILO, E. Theory and Practice of Cast-Iron Inoculation by Ultra and Nanodispersed Materials. **Metallurgical and Minning Industry**. [S.L], v. 2, n. 5, p. 341-347, out. 2010. Acesso em: 5 out. 2023.

KHVAN, A. V.; HALLSTEDT, B. Thermodynamic description of the Fe–Mn–Nb–C system. **Calphad**, v. 39, p. 62–69, dez. 2012.

KUSUMOTO, K.; SHIMIZU, K.; YAER, X.; ZHANG, Y.; OTA, Y.; ITO, J. Abrasive wear characteristics of Fe-2C-5Cr-5Mo-5W-5Nb multi-component white cast iron. **Wear.** [S.L.], p. 22-29. 15 abr. 2017. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.wear.2017.01.096. Acesso em: 19 jun. 2024.

LACAZE, J.; SERTUCHA, J.; ÅBERG, L. Microstructure of as-cast ferritic-pearlitic nodular cast iron. **ISIJ International**. [S.L], v. 56, n. 9, p. 1606-1615, 2016. Disponível em: https://hal.science/hal-01565250. Acesso em: 23 set. 2023.

LI, H.; SONG, Q.; XU, Q.; CHEN, Y.; XU, L.; MAN, T.; GUO, A.; ZHAI, Q. Electrochemical Synthesis of Core–Shell-Structured NbC–Fe Composite Powder for Enforcement in Low-Carbon Steel. **Materials.** [S.L], p. 1257. out. 2017. Disponível em: https://doi.org/10.3390/ma10111257. Acesso em: 3 mai. 2022.

MASCHKE, Werner; JONULEIT, Manfred. Inoculation of Cast Iron. **ASK Chemicals**, Ohio [s.d.].

MELO, I.; SILVA, A.; SILVA, L.; PINHEIRO, I. Effect of niobium addition on the properties and microstructure of a high chromium cast iron alloy. **Revista Matéria**. [S.L], v. 25, n. 2, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1590/S1517-707620200002.1023. Acesso em: 5 set. 2023.

PAN, S.; ZENG, F.; SU, N.; XIAN, Z. The effect of niobium addition on the microstructure and properties of cast iron used in cylinder head. **Journal Of Materials Research And Technology.** [S.L.], p. 1509-1518. abr. 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.11.076. Acesso em: 20 ago. 2024.

PEARCE, John. Inoculation of cast irons: practices and developments. **Foundry Trade Journal.** [S.L], p. 28-32, jan. 2008. Acesso em: 11 ago. 2023.

PIERSON, Hugh O. **Handbook of Refractory Carbides and Nitrides**: properties, characteristics, processing and applications. Westwood: Noyes Publications, 1996.

PORTER, D.; EASTERLING, K.; SHERIF, M. **Phase Transformations in Metals and Alloys.** 3 ed. New York: Taylor & Francis Group, 2009.

POURASIABI, Hamid; GATES, J. D. Effects of niobium macro-additions to high chromium white cast iron on microstructure, hardness and abrasive wear behavior. **Materials & Design**. [S.L.], v. 212, 15 dez 2021. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.110261. Acesso em: 6 ago. 2024.

POURASIABI, Hamid; GATES, J. D. Effects of chromium carbide volume fraction on high-stress abrasion performance of NbC-bearing high chromium white cast irons. **Wear**. [S.L], v. 498-499, jun 2022. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.wear.2022.204312. Acesso em: 10 jul. 2023.

QIN, S.; LIAO, B.; MAO, L.; XIAO, F.. A novel method for preparing nano-NbC/Fe powder and nano-NbC particle reinforced cast low-carbon steel. **Materials Letters.** [S.L], p. 162-165. abr. 2014. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.01.168. Acesso em: 3 jun. 2023.

QIU, F.; LIU, T.; ZHANG, X.; CHANG, F.; SHU, S.; YANG, H.; ZHAO, Q.; JIANG, Q. Application of nanoparticles in cast steel: An overview. **China Foundry**. [S.L], v. 17, n. 2, p. 111-126, mar. 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s41230-020-0037-z. Acesso em: 15 ago. 2023.

RAHM, M.; HOFFMANN, R.; ASHCROFT, N. Atomic and Ionic Radii of Elements 1–96. **Chemistry: A European Journal**. [S.L], v. 22, n. 41, p. 14625-14632, out. 2016. Disponível em: https://doi.org/10.1002/chem.201602949. Acesso em: 23 abr. 2022.

REDA, R.; NOFAL, A.; IBRAHIM, K.; HUSSIEN, A. Microstructure – wear performance relationship of hypoeutectic 15% Cr-2% Mo white iron. **International Journal of Materials Research**. [S.L], v. 103, n. 7, p. 838-846, jul. 2012. Disponível em: https://doi.org/10.3139/146.110704. Acesso em: 15 jul. 2023.

ROWAN, Olga K.; KEIL, Gary D. Gas Carburizing. In: ASM (Ohio). **Steel Heat Treating Fundamentals and Processes**. [S.L]: Asm International, 2013. p. 528-559. Disponível em: https://bdec.dotlib.com.br/inicio_asm/application/handbooks_online. Acesso em: 25 ago. 2024.

SKALAND, T. Nucleation Mechanisms in Ductile Iron. **Proceedings of the AFS Cast Iron Inoculation Conference**, Schamburg, Illinois, setembro de 2005.

SOUZA, T.; NOGUEIRA, R.; FRANCO, F.; AGUILAR, M.; CETLIN, P. Mechanical and Microstructural Characterization of Nodular Cast Iron (NCI) with Niobium Additions. **Materials Research**. [S.L], v. 17, n. 5, p. 1167-1172, out 2014. Disponível em: https://doi.org/10.1590/1516-1439.249413. Acesso em: 5 ago. 2023.

STEFANESCU, Doru Michael. **Science and Engineering of Casting Solidification**. 2. ed. Columbus: Springer, 2008.

STEFANESCU, Doru Michael. **ASM Handbook Volume A1 – Cast Iron Science and Technology**. [s.l]: Asm International, 2017.

TANTARDINI, Christian; OGANOV, Artem R. Thermochemical electronegativities of the elements. **Nature Communications**. [S.L], v. 12, abr. 2021. Disponível em: https://doi.org/10.1038/s41467-021-22429-0. Acesso em: 23 mar. 2023.

THÜMMLER, F.; OBERACKER, R.; **An Introduction to Powder Metallurgy**. London: The Institute Of Materials, 1993.

VALDEZ, C.; NAVARRO, D.; VALDÉS, J.; GONZÁLEZ, F.; CASAS, E.; ROSALES, N. Determination of Corrosion Resistance of High-Silicon Ductile Iron Alloyed with Nb. **Metals**. [S.L], v. 13, n. 5, p. 917, mai. 2023. MDPI. Disponível em: https://doi.org/10.3390/met13050917. Acesso em: 1 set. 2023.

VATAVUK, J.; MARIANO, J. Wear-resistant nodular iron for automotive piston rings. **Automotive Iron ans Steel**. [S.L], v. 44, p. 13-14, jan. 1992. Disponível em: https://link.springer.com/article/10.1007/BF03222743#citeas. Acesso em: 20 jun. 2024.

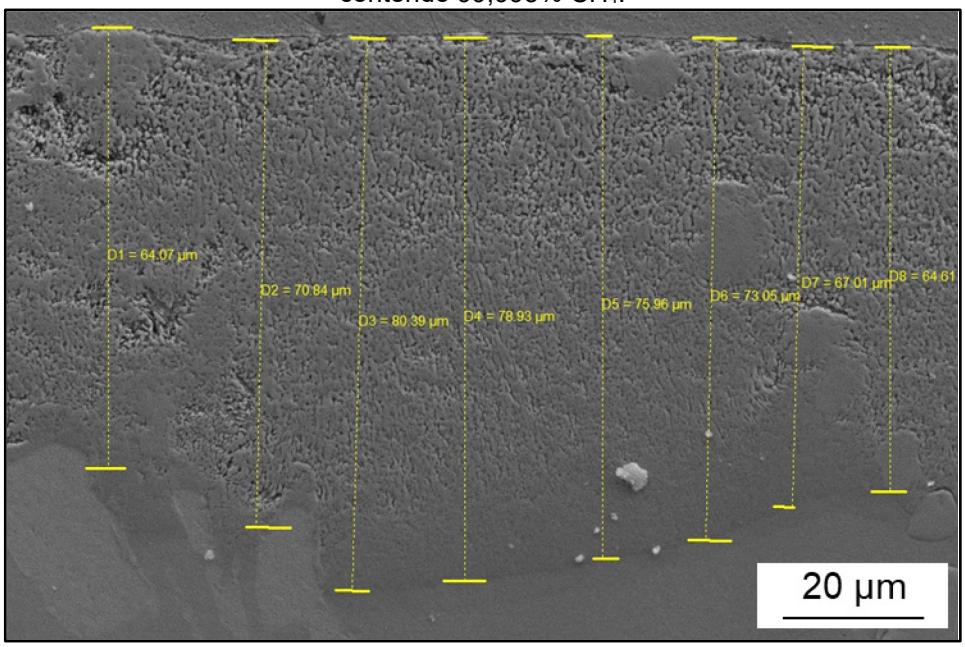
WANG, B.; QIU, F.; CUI, W.; JIN, Y.; ZHANG, Y.; HU, Z.; BARBER, G. Microstructure and Tensile Properties of Graphite Ductile Iron Improved by Minor Amount of Dual-Phased TiC–TiB2 Nanoparticles. **Advanced Engineering Materials**. [S.L], v. 23, n. 8, mai. 2021. Disponível em: https://doi.org/10.1002/adem.202100246. Acesso em: 5 jun. 2023.

WENBIN, Z.; HONGBO, Z.; DENGKE, Z.; HONGXING, Z.; QIN, H.; QIJIE, Z. Niobium alloying effect in high carbon equivalent grey cast iron. **China Foundry**. [S.L], v. 8, n. 1, fev 2011. Acesso em: 10 jun. 2023.

YAN, Y.; CHANG, L.; CHEN, X.; HUA, Q.; ZHAI, Q. Effect of Niobium on the Morphology of Nodular Graphite in Ductile Iron. **Advanced Materials Research**. [S.L], v. 852, p. 163-167, jan. 2014. Disponível em: https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.852.163. Acesso em: 10 abr. 2022.

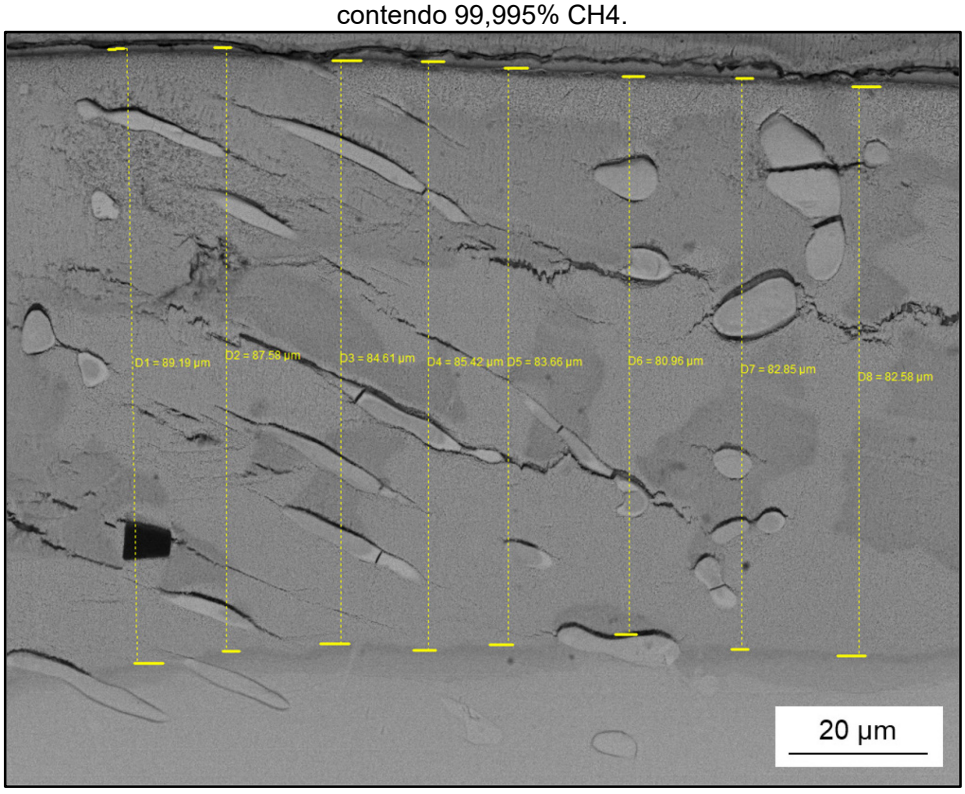
APÊNDICE A – Medições das camadas carbonetadas dos fragmentos de FeNb

Figura 33 – Imagem MEV/SE com algumas das medidas da camada carbonetada nas seguintes condições: temperatura de patamar de 1150 °C, tempo de patamar de 1 hora e com fluxo de gás contendo 99,995% CH_4.



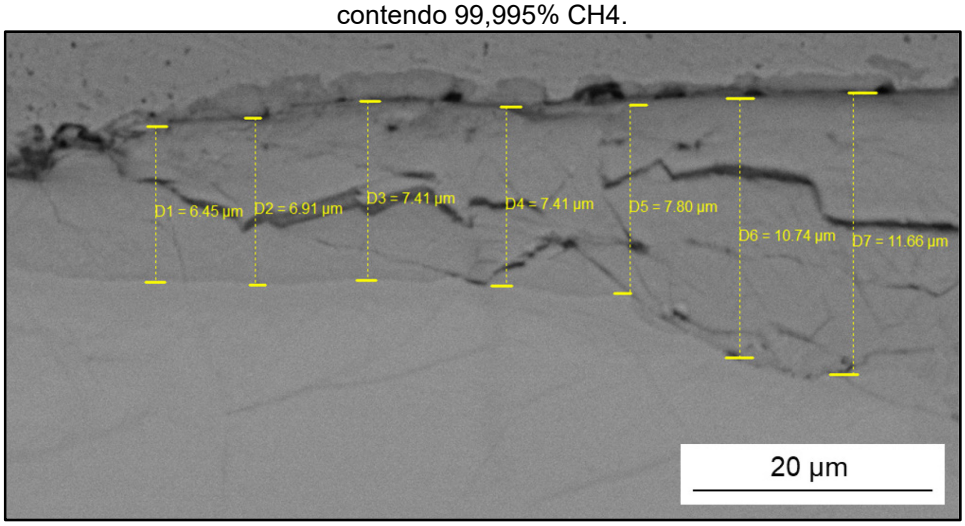
Fonte: autor.

Figura 34 - Imagem MEV/BSE com algumas das medidas da camada carbonetada nas seguintes condições: temperatura de patamar de 1000 °C, tempo de patamar de 1 hora e com fluxo de gás contendo 99,995% CH4.



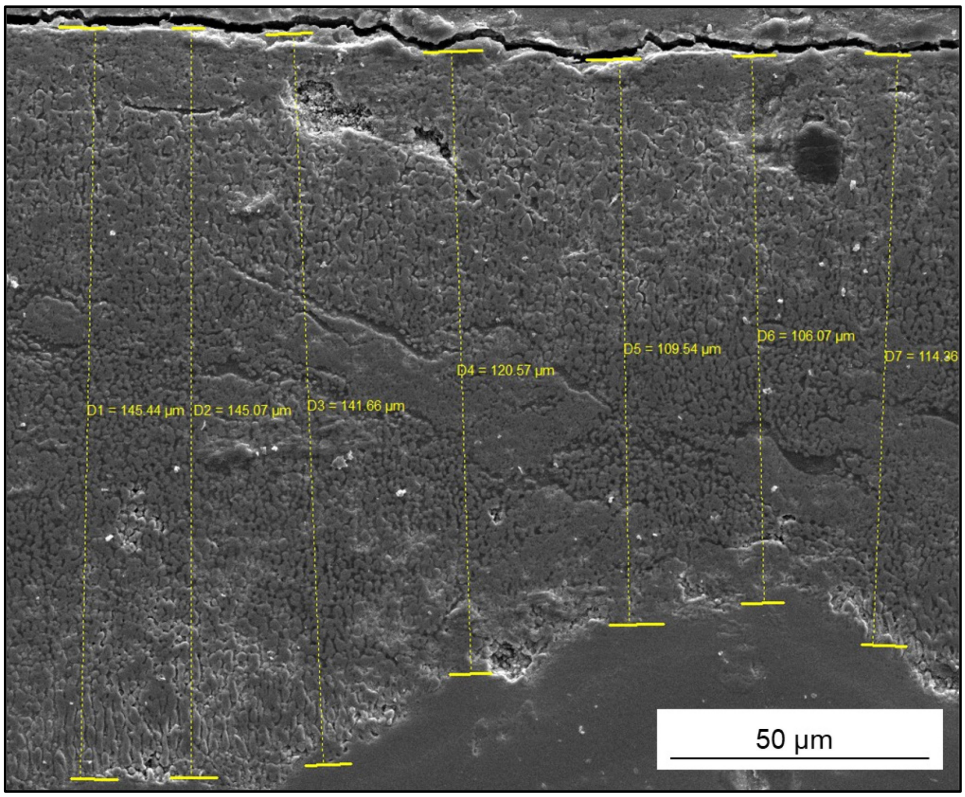
Fonte: autor.

Figura 35 - Imagem MEV/BSE com algumas das medidas da camada carbonetada nas seguintes condições: temperatura de patamar de 850 °C, tempo de patamar de 1 hora e com fluxo de gás contendo 99,995% CH4.



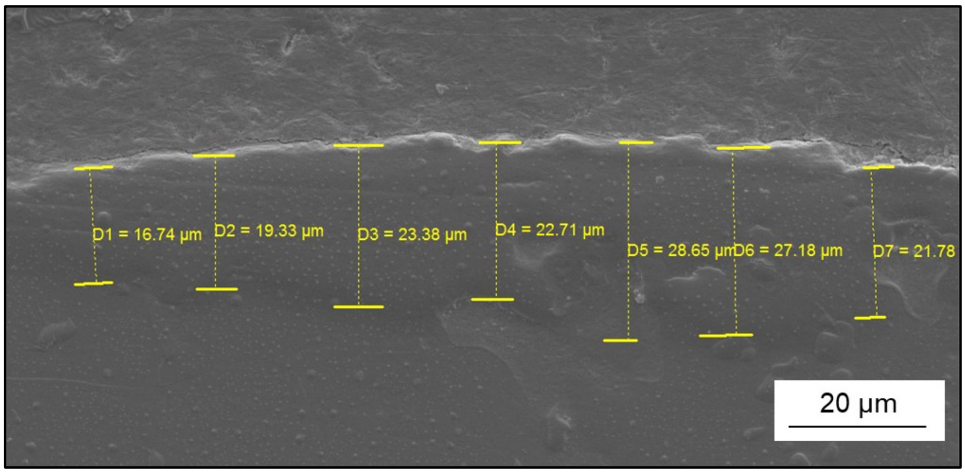
Fonte: autor.

Figura 36 - Imagem MEV/SE com algumas das medidas da camada carbonetada nas seguintes condições: temperatura de patamar de 1150 °C, tempo de patamar de 2 horas e com fluxo de gás contendo 10% CH_4.



Fonte: autor.

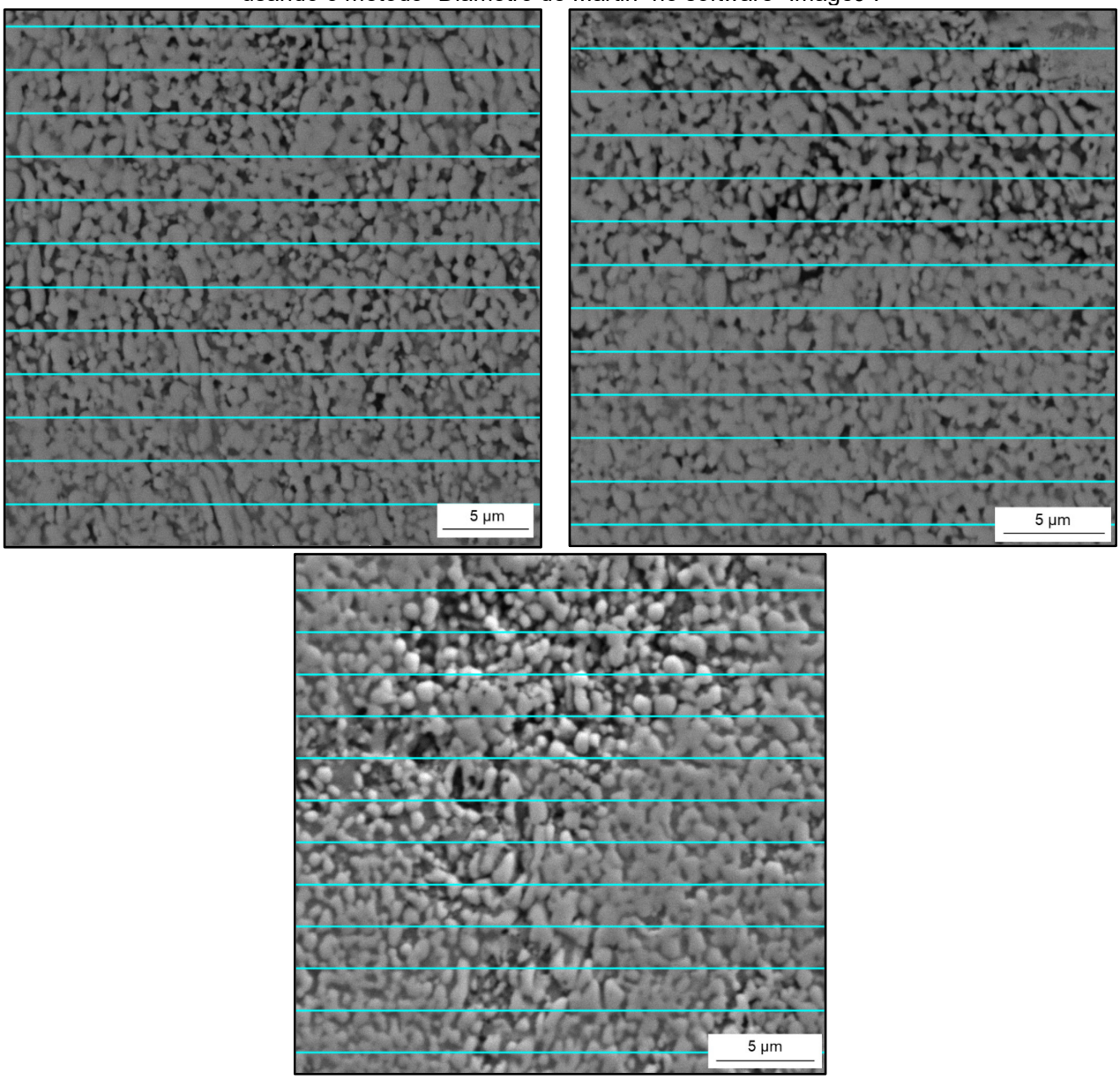
Figura 37 - Imagem MEV/SE com algumas das medidas da camada carbonetada nas seguintes condições: temperatura de patamar de 1000 °C, tempo de patamar de 2 horas e com fluxo de gás contendo 10% CH4.



Fonte: autor.

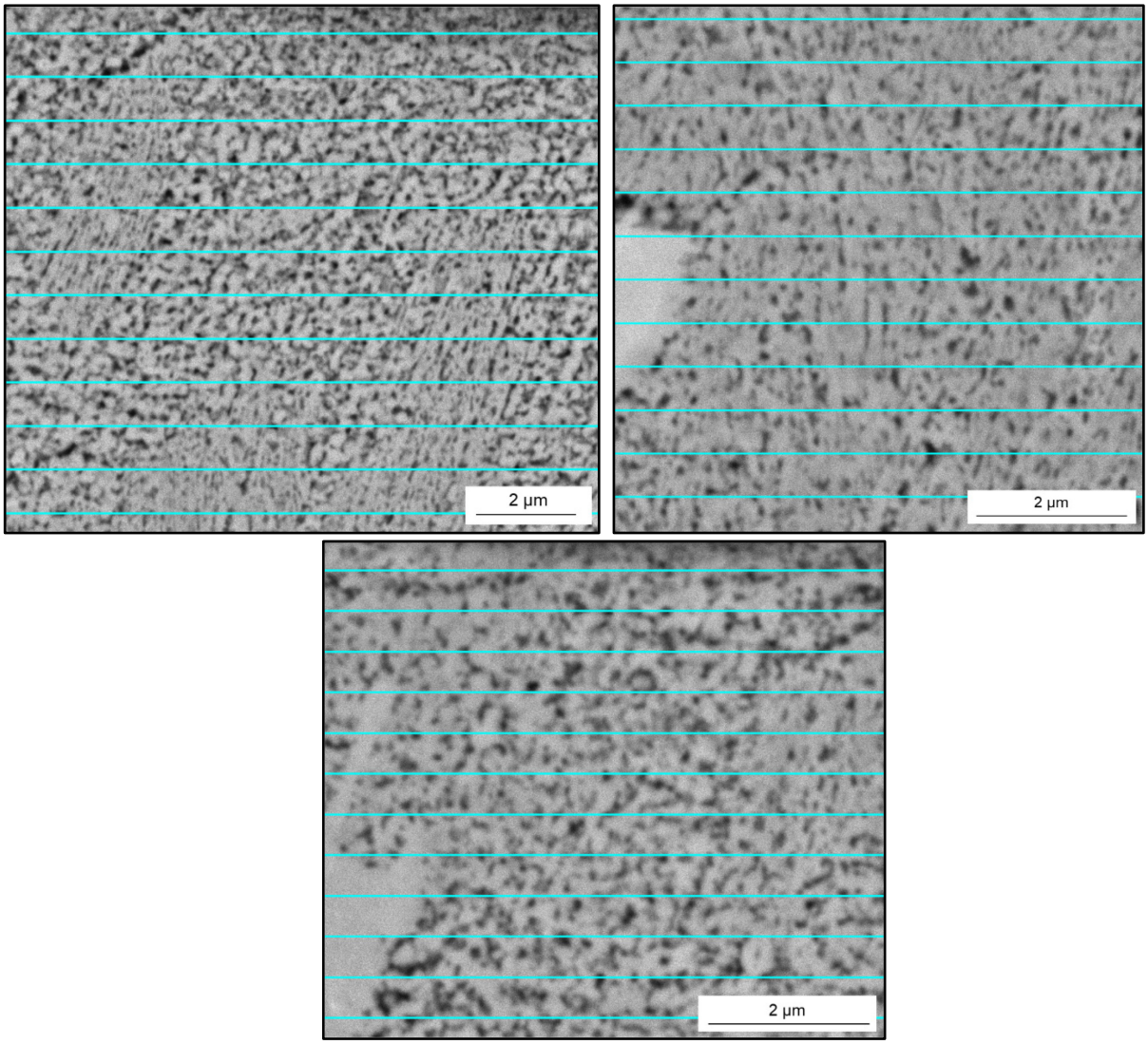
APÊNDICE B – Medições dos precipitados de NbC das amostras 5, 6, 11 e 12 usando o método “Diâmetro de Martin”

Figura 38 - Linhas horizontais onde foram feitas medições dos precipitados de NbC da amostra 5 usando o método “Diâmetro de Martin” no software “ImageJ”.



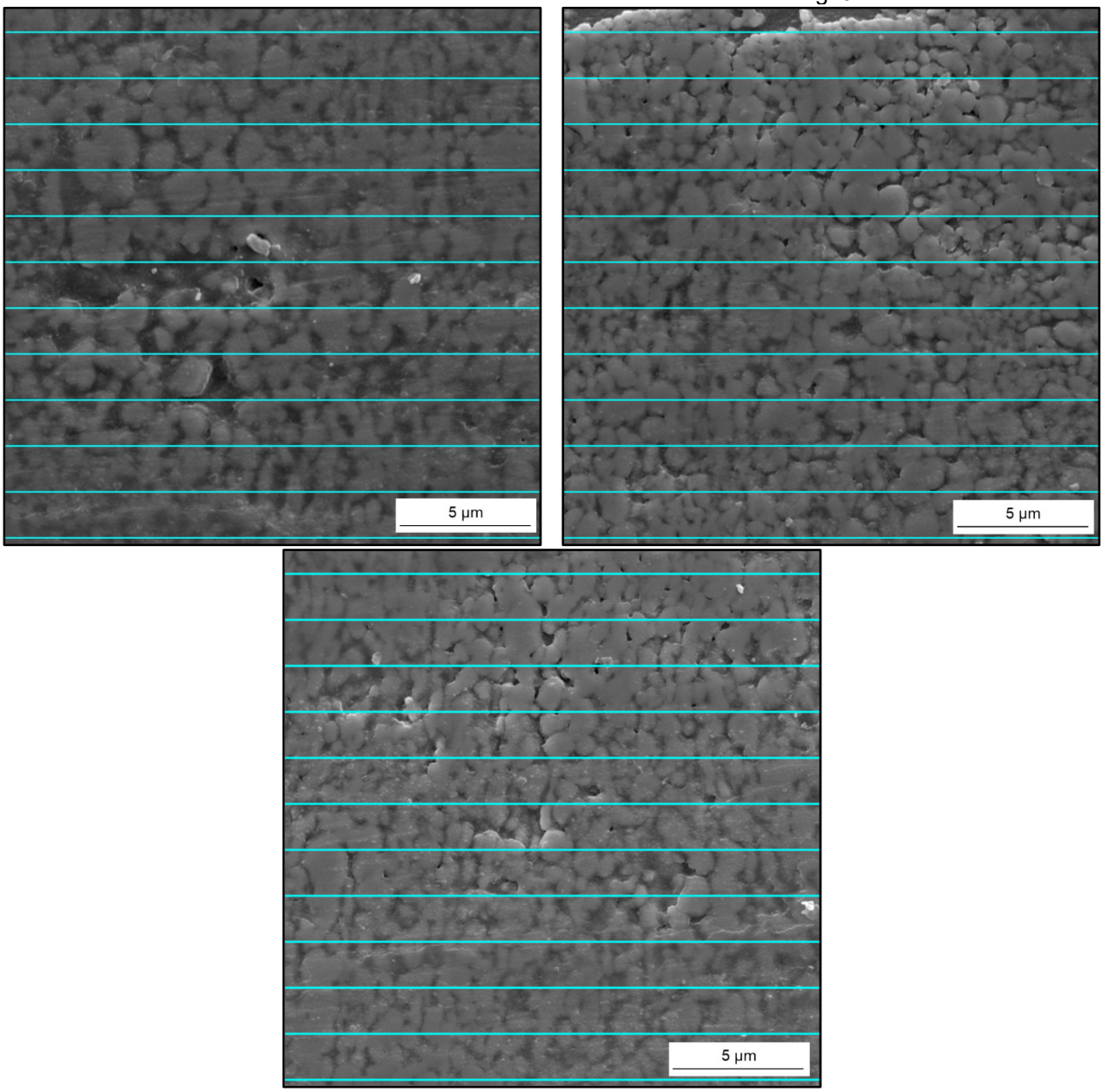
Fonte: autor.

Figura 39 – Linhas horizontais onde foram feitas medições dos precipitados de NbC da amostra 6 usando o método “Diâmetro de Martin” no software “ImageJ”.



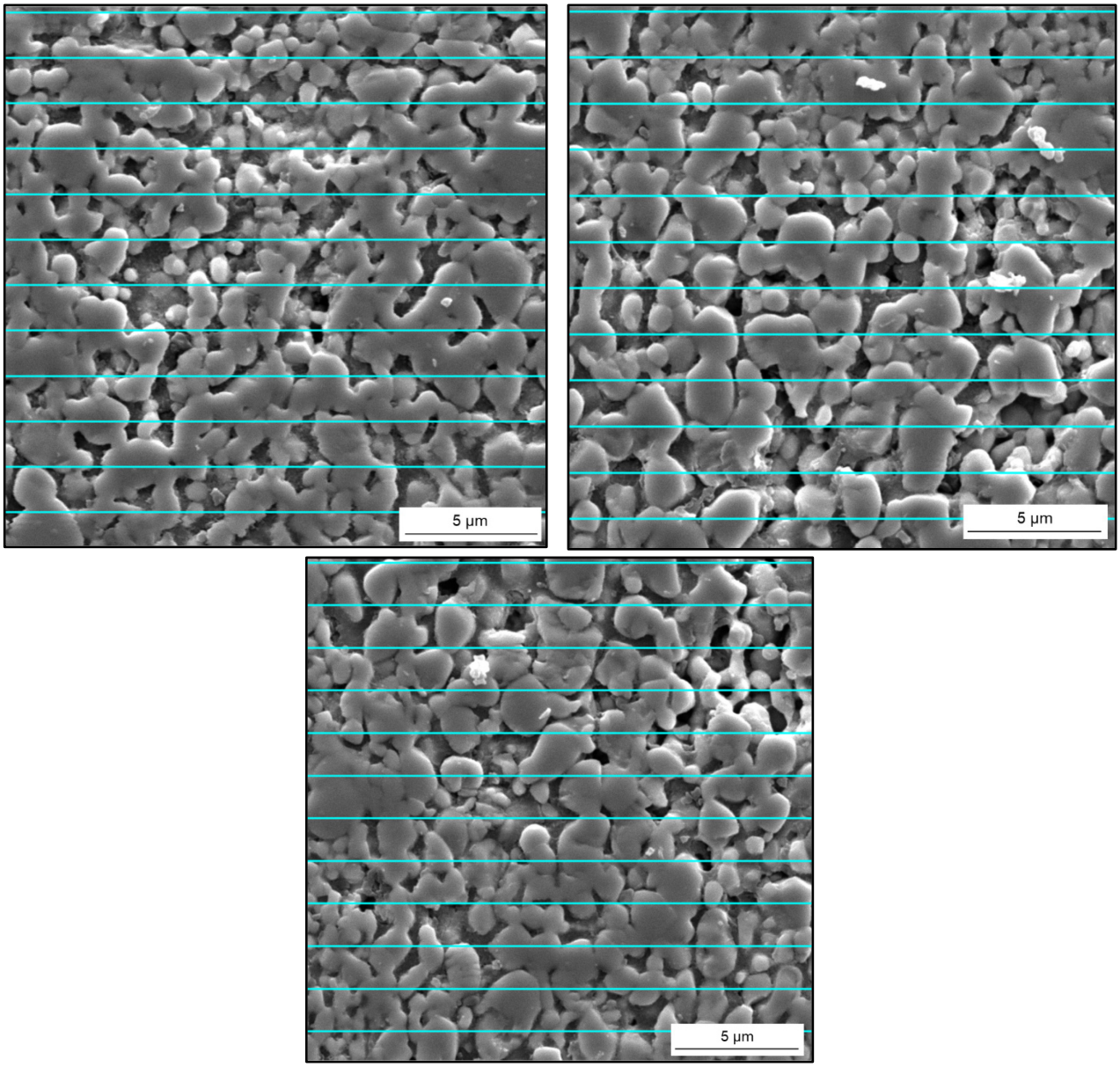
Fonte: autor.

Figura 40 - Linhas horizontais onde foram feitas medições dos precipitados de NbC da amostra 11 usando o método “Diâmetro de Martin” no software “ImageJ”.



Fonte: autor.

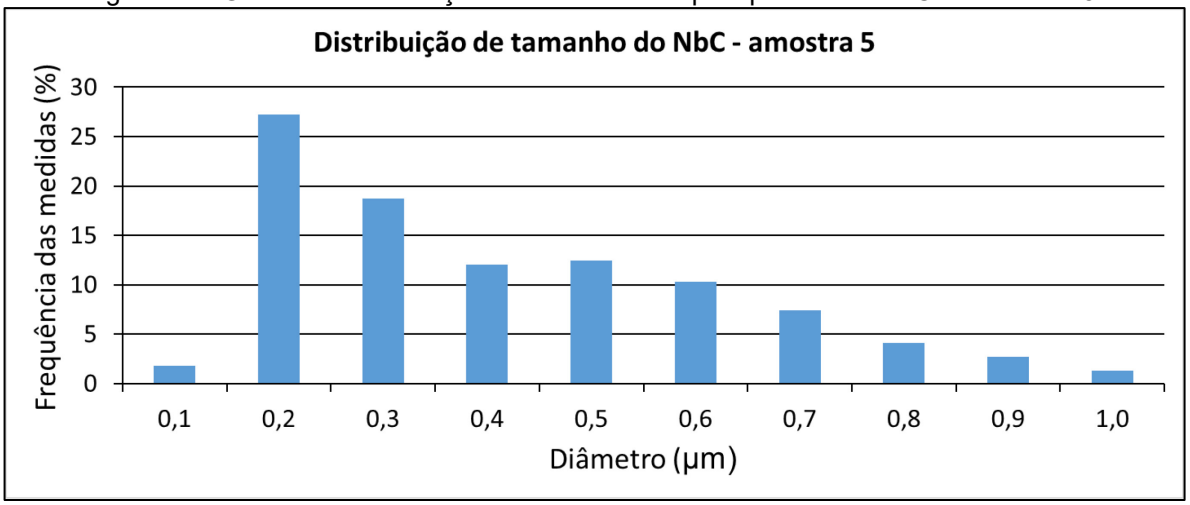
Figura 41 - Linhas horizontais onde foram feitas medições dos precipitados de NbC da amostra 12 usando o método “Diâmetro de Martin” no software “ImageJ”.



Fonte: autor.

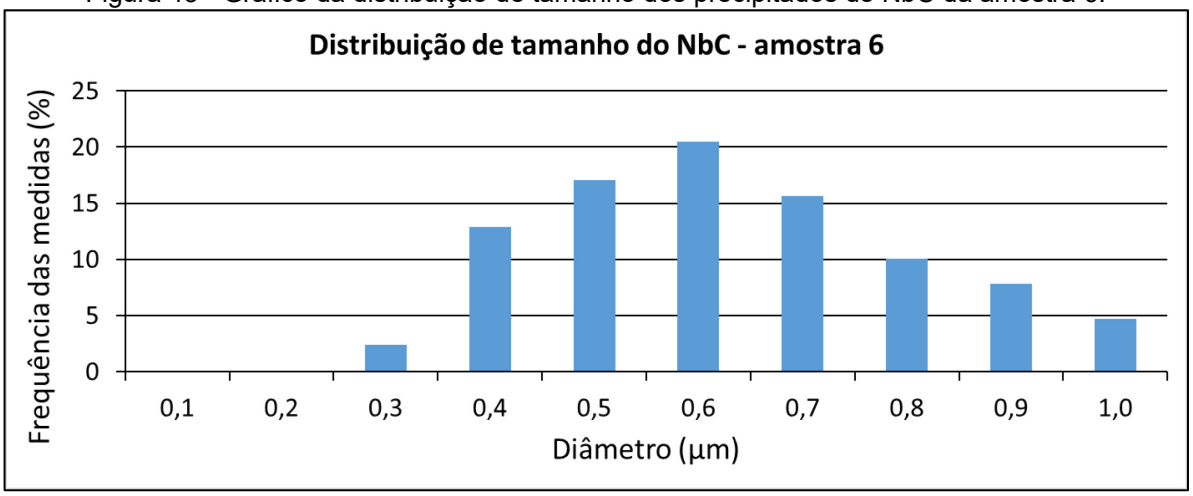
APÊNDICE C - Gráficos da distribuição de tamanho dos precipitados de NbC, correspondendo as amostras 5, 6, 11 e 12

Figura 42 - Gráfico da distribuição de tamanho dos precipitados de NbC da amostra 5.



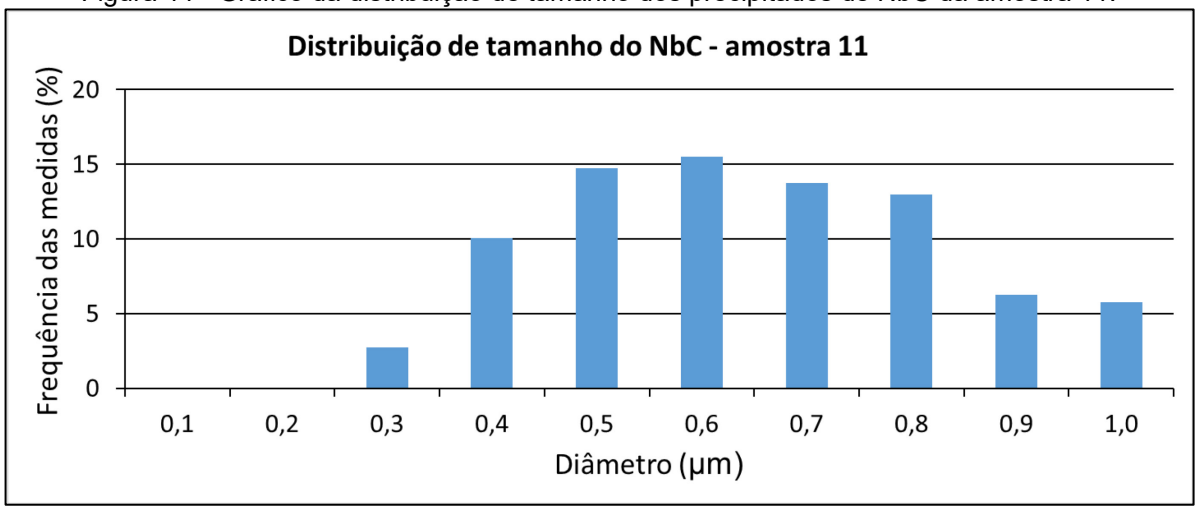
Fonte: autor.

Figura 43 - Gráfico da distribuição de tamanho dos precipitados de NbC da amostra 6.



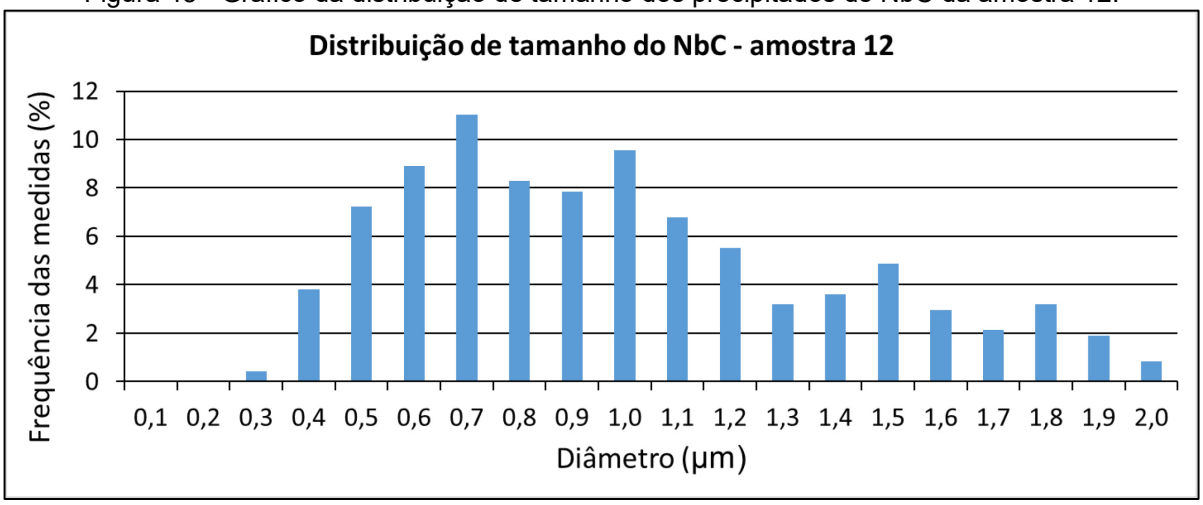
Fonte: autor.

Figura 44 - Gráfico da distribuição de tamanho dos precipitados de NbC da amostra 11.



Fonte: autor.

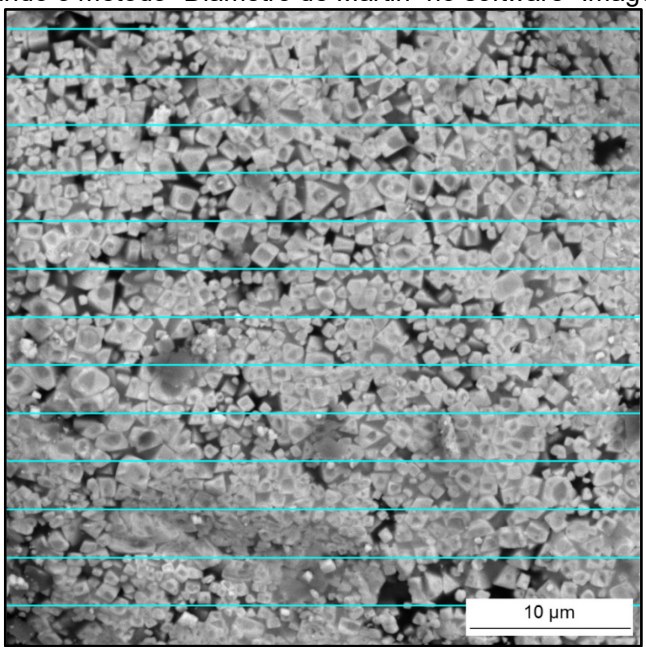
Figura 45 - Gráfico da distribuição de tamanho dos precipitados de NbC da amostra 12.



Fonte: autor.

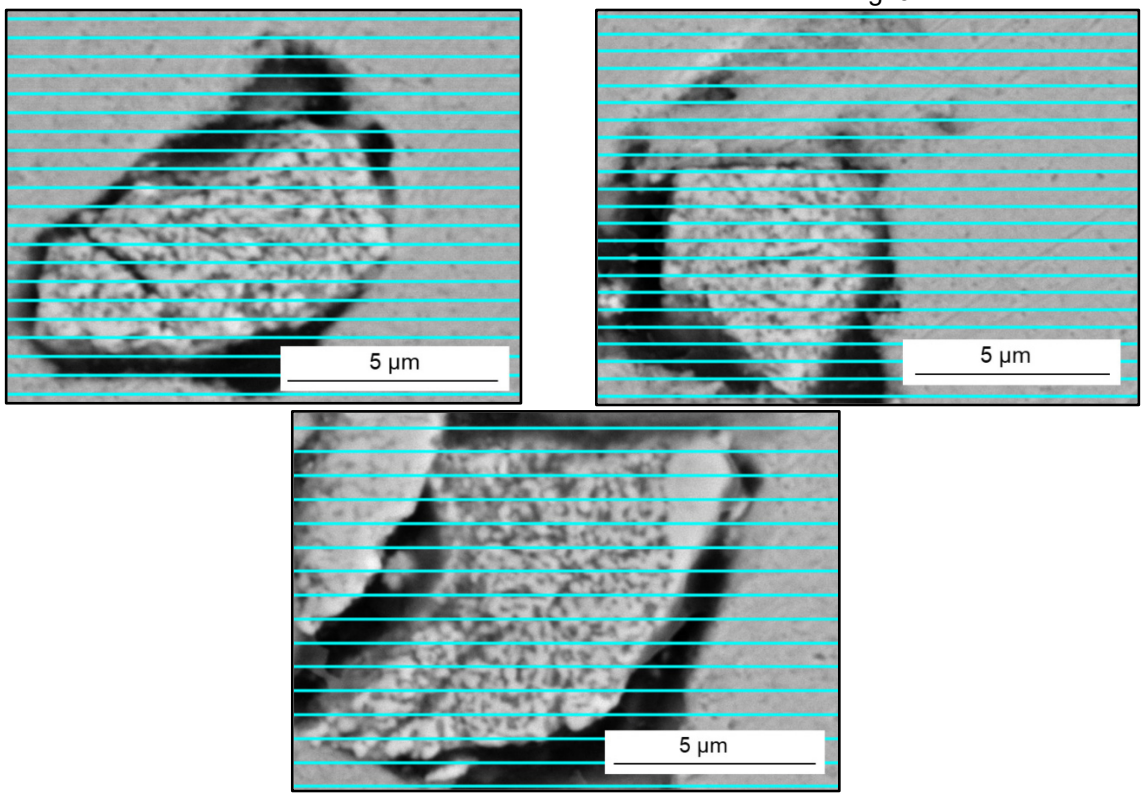
APÊNDICE D– Medições dos precipitados de NbC nos inoculantes 1 e 2 usando o método “Diâmetro de Martin”

Figura 46 - Linhas horizontais onde foram feitas medições dos precipitados de NbC do inoculante 1 usando o método “Diâmetro de Martin” no software “ImageJ”.



Fonte: autor.

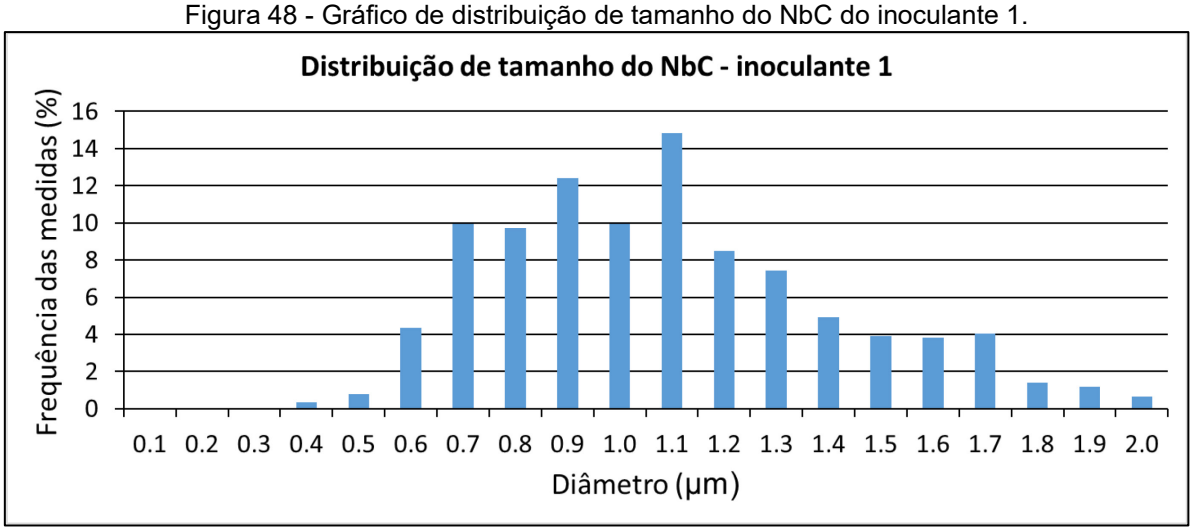
Figura 47 - Linhas horizontais onde foram feitas medições dos precipitados de NbC do inoculante 2 usando o método “Diâmetro de Martin” no software “ImageJ”.



Fonte: autor.

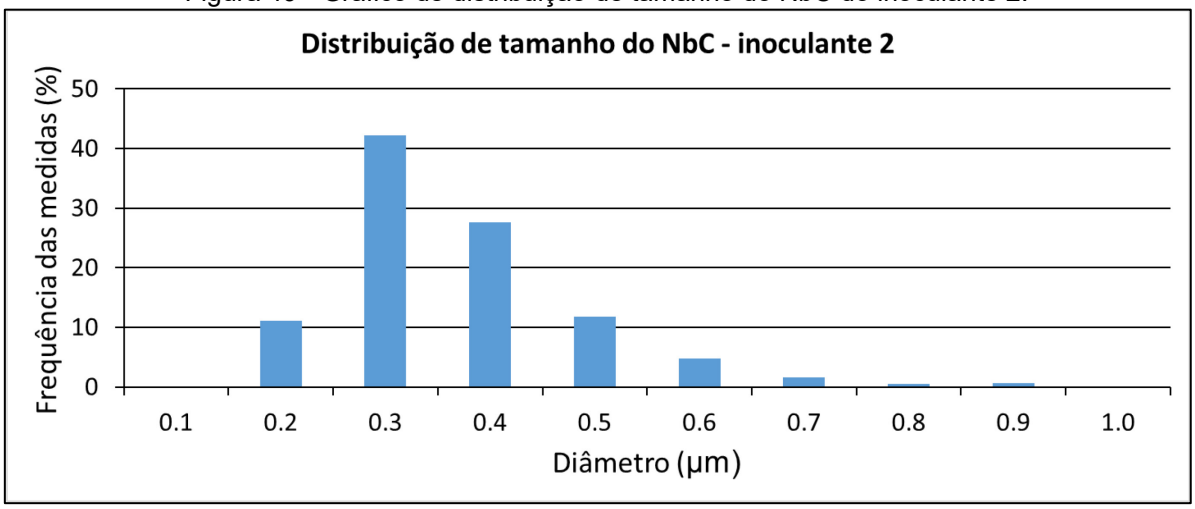
APÊNDICE E – Gráficos da distribuição de tamanho dos precipitados de NbC, correspondendo aos inoculantes 1 e 2

Figura 48 - Gráfico de distribuição de tamanho do NbC do inoculante 1.



Fonte: autor.

Figura 49 - Gráfico de distribuição de tamanho do NbC do inoculante 2.



Fonte: autor.