



Estudo das curvas de análise térmica e sua aplicação no controlo de produção de Ferro Fundido Compacto

Autor: Vítor Emanuel Azevedo dos Anjos
Orientador: Professor Doutor C.A. Silva Ribeiro
Orientador de campo: Sr. Wolfgang Baumgart

Maio de 2008

Tese de Mestrado do Mestrado Integrado em
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Candidato: Vitor Emanuel Azevedo dos Anjos **Código:** 020508020

Título: Estudo das curvas de análise térmica e sua aplicação no controlo de produção de Ferro Fundido Compacto

Data: 20 de Maio de 2008

Local: Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto - Sala C 603 - 17:00h

Júri	<i>Presidente:</i> Professor Doutor Henrique Martins dos Santos	DEMM-FEUP
	<i>Arguente:</i> Professor Doutor José Joaquim Carneiro Barbosa	DEM - EEUM
	<i>Orientador:</i> Professor Doutor Carlos Alberto Silva Ribeiro	DEMM_FEUP

Índice Geral

Prólogo	1
Objectivos / Preâmbulo	1
Abstract.....	3
1. Produção de ferro fundido compacto	4
1.1 Características dos ferros fundidos compactos.....	4
1.2 Metal base.....	5
1.3 Considerações gerais sobre o tratamento de Nodularização	6
1.4 Considerações gerais sobre Inoculação	8
1.5 Eficiência da Inoculação e técnicas de adição.....	10
1.6 Efeito da adição de titânio	12
2. Pesquisa sobre as técnicas mais actuais de produção de ferro fundido compacto.	13
2.1 Produção de ferro fundido compacto, num processo com forno de vazamento... 14	
2.2. Processo de Controlo de produção de ferro fundido compacto em forno de vazamento – SinterCast	15
2.3. Processo de Controlo de produção de ferro fundido compacto em forno de vazamento – NovaCast AB	18
3. Análise Térmica aplicada à avaliação dos fenómenos de solidificação.	20
4. Análise térmica aplicada ao controlo de produção de ferro fundido compacto	25
4.1 Caracterização das curvas de análise térmica dos ferros compactos.....	26
4.2 Controlo dos pontos característicos das curvas de análise térmica.	28
5. Apresentação do modelo matemático utilizado para o controlo da produção de F.F. Compacto.....	30
5.1 Descrição do software de calculo de regressões lineares - CSL [®] usado pelo modelo matemático.....	31
5.2 Preparação do modelo matemático para controlo empírico do processo de produção.	32
5.3 Amostragem por análise térmica.	34
6. Aplicação prática do modelo matemático.	35
6.1 Descrição do trabalho prático realizado.	35
6.2 Descrição do processo e definição dos pontos críticos de controlo.	36
6.2.1 Planeamento dos testes realizados.....	38
6.3 Amostragem e análise.....	39
6.3.1 Recolha de amostras	39
6.3.2 Preparação laboratorial das amostras para avaliação microestrutural.	39
6.4 Resultados experimentais e sua interpretação	42
6.4.1 Determinação empírica dos níveis de magnésio através de análise térmica. 44	
6.4.2 Determinação empírica da Nodularidade através de análise térmica.	51
6.4.3 Determinação empírica da densidade de partículas através de análise térmica.	55
6.5 Reflexão sobre os resultados práticos.....	60
7. Conclusões.....	65
8. Sugestões para futuros desenvolvimentos.	65

9. Referências Bibliográficas.....	67
Anexos.....	69
A1 -Correlação entre a velocidade de arrefecimento eutético e a recalescência eutética.	69
A2 - PAQI Macro para análise metalográfica.	69
A3 – Estudo do erro associado à medição da temperatura.	71

Índice de Figuras

Figura 1 - Microestrutura característica de um ferro fundido compacto com Nodularidade de 5%.	4
Figura 2 - Comparação entre a densidade de partículas obtidas para inoculação na colher e tardia ^[1]	11
Figura 3 - Esquema de um sistema electro-pneumático de adição tardia de inoculante ^[1]	11
Figura 4 - Efeito da adição do titânio na obtenção de partículas de grafite compacta ^[1] . ..	12
Figura 5 - Ilustração da sequência de etapas de produção de ferro fundido Compacto. Indicação dos pontos de recolha de amostras para análise térmica [8a].	15
Figura 6 - Esquema do processo de produção de ferro fundido compacto proposto pela SinterCast. ^[10]	16
Figura 7 - Cadinho de análise térmica desenvolvido e patenteado pela SinterCast. ^[11] ..	17
Figura 8 - Ilustração da sequência de operações propostas pela NovaCast, para a produção de ferro fundido compacto ^{[12] [13]}	18
Figura 9 - Cadinho de análise térmica Electro-nite [®] , usado pelo sistema ATAS [®] da NovaCast AB. ^[13]	19
Figura 10 - Ilustração de uma curva de análise térmica e respectivas derivadas, na região de solidificação primária e eutética. Identificação dos principais pontos críticos. ^{[8a] [8b]}	21
Figura 11 - Representação das curvas de análise térmica para os ferros fundidos compactos(CG), lamelares(FG) e nodulares(SG) com composição Hipo-eutectica ^[1] ..	23
Figura 12 - Curva de análise térmica característica de um ferro fundido compacto ^[8a] . ..	26
Figura 13 - Ilustração da relação entre os principais pontos característicos da curva. ^[8a] ..	27
Figura 14 - Alteração da curva de análise térmica por aumento de adição de inoculante. ^[8a]	28
Figura 15 - Curva de arrefecimento segundo a reacção metaestável, por adição de telúrio. ^[8a]	29
Figura 16 - Representação da recta de ajuste a um grupo de pontos experimentais. ^[14] ..	32
Figura 17 - Representação do fluxo de informação necessário para a preparação do modelo matemático de controlo empírico do processo de produção de ferro fundido compacto ^[8]	33
Figura 18 - À esquerda o desenho do cadinho de amostragem para análise térmica. À direita o desenho da montagem do cadinho de amostragem no suporte. ^[8]	35
Figura 19 - Sequência do processo de produção sobre o qual se realizaram os testes deste trabalho.	37
Figura 20 - Ilustração das amostras resultantes da análise térmica, usadas na análise microestrutural.	40
Figura 21 - Apresentação das curvas de análise térmica tipo, obtidas durante os ensaios realizados.	43
Figura 22 - Ilustração das rectas imaginárias entre o ponto eutético mínimo e o final da reacção eutética estimado para $dT/dt=0,4^{\circ}\text{C/s}$, para as diferentes curvas.	46
Figura 23 - Comparação entre curvas obtidas com inoculante CSF10, para níveis de Mg de 0,006 e 0,009%.	49
Figura 24 - Exemplificação das curvas obtidas com inoculante SMW, para teores de magnésio de 13 e 15%.	50
Figura 25 - Comparação entre curvas com diferente Nodularidade [%], e indicação da variação dos pontos usados pela equação do gráfico 4.	54

Figura 26 - Variação da microestrutura com a densidade de partículas.....	57
Figura 27 - Comparação entre duas curvas com diferente densidade de partículas, e indicação dos principais pontos usados pela equação do gráfico 6.	58
Figura 28 - Comparação entre curvas de análise térmica de ferro fundido compacto. α_1 excesso de lamelas; α_2 boa estrutura compacta; α_3 excesso de nódulos.	61
Figura 29 - Proposta da definição dos principais pontos de controlo qualitativo para o ferro fundido compacto, utilizando as curvas inoculadas com SMW605 (a verde) e CSF10 (a preto).	63
Figura 30 - Correlação entre a taxa de arrefecimento eutético e a recalescência eutética.	69
Figura 31 - Comparação da temperatura registrada para os principais pontos de inflexão, registrados para as duas curvas não inoculadas resultantes da mesma etapa de amostragem.....	72

Prólogo

O trabalho aqui apresentado, é uma dissertação elaborada com vista à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, no Departamento de Metalurgia e Materiais da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP).

A tese tem como base um trabalho prático realizado em ambiente industrial entre Setembro de 2007 e Janeiro de 2008, na empresa OCC GmbH (Mönchengladbach, Alemanha), sob a orientação do Professor Doutor Carlos Alberto Silva Ribeiro, docente no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da FEUP.

A dissertação descreve os princípios e procedimentos seguidos na aplicação de uma técnica de controlo, por utilização de análise térmica, do processo de elaboração de ferro fundido compacto, sem utilização de ligas dopantes com Ti, para controlo dos teores de magnésio, e previsão da Nodularidade e Densidade de Partículas.

Objectivos / Preâmbulo

No seguinte trabalho prático, é proposto um método expedido do controlo de produção de ferro fundido compacto, utilizando as técnicas de análise térmica, para a produção de componentes mecânicos, em grandes séries. A produção destas ligas é complexa na medida em que os parâmetros de produção têm tolerâncias muito pequenas, para que se produza a liga dentro das especificações pretendidas. Normalmente o controlo do processo é demorado, na medida em que este se baseia nos resultados de análise química dos banhos metálicos em processamento. Para além de ser uma técnica de controlo demorada (cerca de 6 a 7 minutos até se obterem os resultados) que diminui a cadência de produção, não permite determinar factores importantes como o estado de inoculação do banho. Por estes motivos, o estudo e desenvolvimento de novas técnicas é louvável.

Nesta tese, é apresentado um método de controlo da produção de ferro fundido compacto por utilização de um modelo matemático empírico. O modelo é baseado na utilização de curvas de análise térmica e estudo das relações de causa efeito entre os parâmetros das curvas (temperatura de liquidus, temperatura eutética, entre outros) e a microestrutura das peças produzidas. O método de produção estudado é o de produção em forno de vazamento automático.

Para além da descrição dos processos e metodologia de controlo, são também apresentados os critérios de avaliação das curvas de análise térmica que melhor caracterizam um ferro fundido compacto, assim como o efeito que as variáveis do processo (principalmente a nodularização e a inoculação) têm sobre elas, com base no procedimento aplicado durante os testes realizados. Os testes foram executados nas instalações de uma empresa cliente da OCC, na Alemanha, que pediu anonimato.

É objectivo desta tese, igualmente, estudar o efeito do magnésio sobre as curvas de análise térmica e usar o modelo matemático como ferramenta para obter uma equação que permita estimar os teores de magnésio, sem recorrer à determinação por análise química.

Pretende-se também obter uma equação que permita estimar a Nodularidade e Densidade de Partículas, antes do vazamento, para otimizar os tratamentos de inoculação e nodularização.

No final deste relatório, é apresentada uma reflexão sobre o trabalho desenvolvido, bem como sugestões para trabalhos futuros.

Abstract

In the following work, is proposed a easy method for the production control of Compacted Graphite cast Iron, using thermal analyses, in high production rates. The fabrication of this alloy is complex because the production parameters are very strict, with very demanding quality control, in order to obtain the correct microstructure and mechanical properties. This control is most of the times very complex and cost taking, reason why the development of new techniques is appreciated.

In this work, is presented a control method based in a empirical mathematical model, using thermal analyses data. The model is based in the analyses of the cooling curves of the material being produced, and the correlation of these parameters with the final microstructure by means of a prediction. The study was made in a pouring furnace process, to produce engine blocks.

Besides the process description and control, it is also present some of the criterions for the evaluation of the compacted cast iron as well as the relation between the change in the microstructure and their effect on the cooling curve. The testes were carried in the German company OCC GmbH, developer of the thermal analyses system and software's.

Applying this mathematical model procedure, in is possible to study the effect that the change of magnesium as on the curve and evaluate the effect over the final microstructure, being also possible to estimate the magnesium contempt without waiting for the spectrometer results. It is also possible to obtain a mathematical equation to predict, from the analyses of the melt, microestrutural parameters like nodularity or particle density, to allow the correction of the melt if necessary.

At the end of the report, stands a evaluation of the control method defined as well as suggestions for future works.

1. Produção de ferro fundido compacto

1.1 Características dos ferros fundidos compactos

O ferro fundido compacto é caracterizado por ter a grafite numa forma muito particular, semelhante a pequenas “larvas”, como é caracterizado no termo anglo-saxónico “worm-shaped graphite particles”. Embora as partículas sejam alongadas e aleatoriamente orientadas como no ferro fundido lamelar, estas partículas de grafite na forma compacta são mais curtas e grossas, com a particularidade de possuírem extremidades arredondadas. A forma das partículas de grafite dos ferros fundidos compactos é definida pela norma ASTM A 247 forma IV ^[1].

Tradicionalmente, a microestrutura contem as habituais partículas de grafite compacta e uma pequena fracção de grafite nodular, como ilustrado na figura 1.

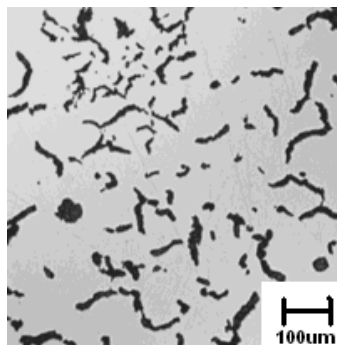


Figura 1 - Microestrutura característica de um ferro fundido compacto com Nodularidade de 5%.

A nodularidade é um parâmetro microestrutural frequentemente utilizado para caracterizar o ferro fundido compacto, e esta não deve ser superior a 20%. Na indústria automóvel, este parâmetro, é mantido entre os 5% e os 10% sem quaisquer sinais de grafite lamelar, para ser possível obter as características mecânicas pretendidas. ^{[1] [2]}

A composição química deve ser rigorosamente controlada, em especial os teores em enxofre, que devem ser mantidos abaixo de 0,010% , porque um excesso de enxofre dá origem à formação de lamelas. Estes valores dependem das características específicas das peças. ^[1]

As propriedades mecânicas dos ferros fundidos compactos situam-se, normalmente, entre as propriedades do ferro lamelar e nodular, sendo a Resistência à Tração de aproximadamente 450MPa, para uma nodularidade de 5%. A condutividade térmica, de grande importância para o fabrico de motores onde o ferro compacto encontra a sua maior aplicação, também varia com a forma da grafite. Também aqui o ferro compacto tem propriedades intermédias, uma vez que

tem menor condutividade térmica comparativamente ao ferro lamelar, mas superior à do ferro nodular, como se apresenta na tabela 1.

Tabela 1 - Diferenças de condutividade térmica entre as varias formas da grafite nos ferros fundidos.^[1]

Forma da grafite	Carbono equivalente	Condutividade Térmica, W/m . αK (Btu/ft . h. °F)				
		100 °C (212 °F)	200 °C (390 °F)	300 °C (570 °F)	400 °C (750 °F)	500 °C (930 °F)
Lamelar	3.8	50.24 (29.02)	48.99 (28.30)	45.22 (26.12)	41.87 (24.19)	38.52 (22.25)
	4.8	53.39 (30.84)	50.66 (29.27)	47.31 (27.33)	43.12 (24.91)	38.94 (22.49)
Compacta	3.9	38.10 (22.01)	41.0 (23.69)	39.40 (22.76)	37.30 (21.55)	35.20 (20.34)
	4.1	43.54 (25.15)	43.12 (24.91)	40.19 (23.22)	37.68 (21.77)	35.17 (20.32)
Nodular	4.2	32.34 (18.68)	34.75 (20.08)	33.08 (19.11)	31.40 (18.14)	29.31 (16.93)

A principal dificuldade, que está inerente a produção do ferro compacto, é a necessidade de controlar com elevada precisão os teores de magnésio durante todo o processo, para assegurar que se obtém a microestrutura desejada, especialmente no que diz respeito a forma das partículas de grafite. ^{[1] [2]}

1.2 Metal base

Os requisitos do metal base para a produção de ferro fundido compacto são semelhantes aos requisitos necessários à produção de ferro fundido nodular.

De forma a garantir a qualidade, o metal base deve ter baixos teores de elementos modificadores da forma da grafite (exemplo: enxofre e titânio) e de elementos que promovam a formação de carbonetos.

Dependendo das especificações de cada processo, a composição química do metal base deve estar dentro dos intervalos apresentados na tabela seguinte ^[2].

Tabela 2 – Intervalo de composição dos principais elementos da composição química do metal base para a produção de ferro fundido compacto.^[2]

% C	% Si	% Mn	% S	% P	% Cu	% Sn	% Mo
3,1 – 4,0	1,7 – 3,0	0,1 – 0,6	0,01- 0,02	< 0,06	0,40 – 0,65	0,03-0,06	0,5 – 1%

A adição de outros elementos de liga, como alumínio, níquel, vanádio, entre outros, deve ser ajustada com base nas características específicas que se pretendem

obter para a estrutura e consequentemente para algumas propriedades, como dureza e resistência ao desgaste. O chumbo, antimónio, bismuto, e titânio são elementos indesejáveis, por promoverem o crescimento da grafite na forma de lamelas, devendo a escolha das matérias-primas ser feita com especial atenção para estes elementos de forma a garantir a nodularidade desejada. Os seus efeitos sobre a microestrutura podem ser atenuados com a adição de cério, embora este último não deva estar presente em teores superiores a 0,01% [2].

1.3 Considerações gerais sobre o tratamento de Nodularização

O tratamento de nodularização consiste na adição de magnésio ou uma liga de magnésio, ao metal base, de forma a modificar a estrutura da grafite sobre a qual o ferro vai solidificar. O magnésio reage com o oxigénio e o enxofre para formar precipitados MgO e MgS. O excesso de magnésio, que não reage com o enxofre ou o oxigénio, fica presente no metal líquido e exerce influência sobre o crescimento da grafite, sendo denominado simplesmente por magnésio dissolvido. Este tratamento é tido como responsável pela alteração da forma de crescimento da grafite, que varia desde a forma lamelar, passando pela compacta até à nodular com o aumento progressivo dos teores de magnésio [1][3][4].

Os teores de magnésio dissolvido para a produção de ferro fundido compacto podem variar entre 0,007 e 0,015%, dependendo do processo de produção, secções do fundido ou velocidade de arrefecimento local e das matérias-primas utilizadas. Para o fabrico de uma determinada peça, a variação dos teores de magnésio não deverá ser superior a $\pm 0,002\%$, para garantir consistência na qualidade da produção. Para teores menores a grafite crescerá sob a forma de lamelas e para teores maiores potencialmente sobre a forma de nódulos. [1][3][4]

De acordo com a prática actual, o magnésio é adicionado sob a forma de uma liga de FeSi-Mg, com pequenos teores de cálcio, alumínio e terras raras (contendo cério, lantânio e nióbio entre outros elementos do mesmo grupo).

O cálcio é um elemento activo para a germinação da grafite e aparece usualmente associado nas ligas de ferro-silício, sendo frequentemente usado juntamente com o magnésio, na medida em que ajuda a facilitar o processo de nucleação da grafite. No entanto o efeito do cálcio sobre a forma de crescimento da grafite é pouco significativo, influenciando apenas a sua nucleação, como veremos mais adiante no capítulo sobre Inoculação. As terras raras, têm um efeito semelhante ao do magnésio e auxiliam na obtenção de uma estrutura compacta. Em alguns processos são utilizados directamente elementos como cério (CerMM) e lantânio

devido à sua capacidade de se combinarem preferencialmente com o enxofre e oxigénio, formando óxidos e sulfuretos que são incorporados na escória e retirados do banho ^{[1][4]}. O cério tem a vantagem de não esvanecer, mas em excesso pode causar defeitos como o aparecimento de grafite explosiva.

Estes tratamentos são normalmente realizados segundo o método “Sandwich” ou “Tundish Cover” utilizando de uma liga de FeSi-Mg na forma de grânulos, cuja dimensão varia entre 1 e 20 mm. Actualmente, esta técnica tem sido substituída pela técnica de tratamento por fio fluxado, onde se usa a mesma liga de magnésio, mas desta feita na forma de fio, permitindo um controlo mais preciso sobre a quantidade de liga adicionada à colher.

A bibliografia [5], sugere uma fórmula de cálculo, para determinar as necessidades de liga de magnésio, para um determinado banho metálico a tratar. A fórmula é a indicada:

Equação 1

$$Q = \left\{ \frac{P \times [0,76(\%S - 0,01) + K + t \times 10^{-3}]}{\left(\frac{R \times \%Mg}{100} \right)} \right\} \times \left(\frac{T}{1450} \right)^2$$

onde Q é o peso (em Kg) de liga de magnésio a ser adicionado à colher, P é o peso (em Kg) de metal a ser tratado, %S expressa a concentração de enxofre(%), K representa o teor final de magnésio dissolvido no banho (em percentagem), t é o tempo (em minutos) que medeia entre o tratamento e o vazamento da última moldação expresso em minutos, R é a recuperação do magnésio após tratamento (em percentagem), %Mg representa a concentração de magnésio na liga de tratamento (em percentagem) e finalmente, T representa a temperatura (°C) à qual o tratamento é efectuado^[5].

No entanto, a fórmula é negligente quanto a certos factores que influenciam de forma predominante as necessidades de adição de magnésio. A fórmula não contempla, os teores em oxigénio no metal a tratar, assim como não equaciona a presença de outros elementos como o Cério ou Terras Raras que também se combinam com o enxofre e o oxigénio e estão muitas vezes presentes na liga de tratamento. Uma vez que a produção de ferro fundido compacto pressupõe um controlo muito preciso dos níveis de magnésio, esta formula não é totalmente precisa e a sua utilização deve ser muito cuidadosa.

Um outro parâmetro importante na determinação da quantidade de liga de magnésio a usar, é a determinação da recuperação do magnésio, podendo ser calculado por intermédio da equação 2. A taxa de recuperação de magnésio ou

simplesmente recuperação de magnésio, expressa em percentagem, o balanço entre a quantidade de magnésio adicionado no tratamento e a quantidade de magnésio que ficou dissolvido no metal e que é determinado pelo espectrómetro. Desta forma é possível conhecer a perda de magnésio por reacção com o enxofre e oxigénio, permitindo fazer uma adição em excesso, de forma a compensar as perdas.

Equação 2

$$\% \text{Recuperação} = \left[\frac{\% \text{final}_{Mg}}{\% Mg_{Adicionado} - \frac{3}{4} \% S_{Inicial}} \right] \times 100$$

No entanto desde o momento da adição do magnésio, ocorrem mais perdas que podem ter várias origens, como a temperatura de tratamento, tipo e forma da colher e quantidade de metal a tratar. Torna-se necessário contemplar estas perdas e consequentemente fazer uma adição de magnésio em excesso. ^[5] Estas considerações são muito complexas quando se avaliam os sistemas onde elas ocorrem, e o que se verifica na prática é que, a maioria das fórmulas falham, quando se pretende realizar as adições necessárias de magnésio. As equações não consideram parâmetros importantes como os níveis de oxigénio do banho e a presença de outros elementos que também influenciam a acção magnésio, como por exemplo o cério.

1.4 Considerações gerais sobre Inoculação

Na produção de ferro fundido em geral, surgem dificuldades quanto à precipitação da grafite no seio do banho, por questões termodinâmicas e cinéticas. Tal dificuldade deve-se ao facto da nucleação homogénea necessitar de um sobrearrefecimento muito elevado, potenciando a formação de carbonetos, e ao facto da grafite ser uma fase não metálica, tendo uma velocidade de crescimento muito inferior à das fases metálicas como a austenite ou a cementite. Este evento constitui um problema sempre que se pretende precipitar a grafite, na medida em que, se o sobrearrefecimento necessário à sua nucleação for tal que atinja a temperatura de formação do eutético ledebúritico (arrefecimento rápido típico de peças de secção fina ou não inoculadas), esta crescerá preferencialmente devido à sua elevada velocidade de crescimento, o que resultará numa estrutura com grande fracção de carbonetos.

Um inoculante é uma liga metálica de tratamento do banho, adicionada com o objectivo de promover uma eficiente nucleação heterogenia da grafite. As ligas inoculantes são constituídas por elementos “portadores”, normalmente ligas de FeSi

ou FeSiAl que contêm pequenas adições de elementos activos. Os elementos activos mais usados são o Bário, Estrôncio e Cálcio para a precipitação da grafite, mas também Bismuto, Mangânes e Cério. Em determinados processo é possível utilizar a própria grafite como agente nucleante, principalmente quando são usadas cargas à base de retornos e lingote, em vez de cargas à base de sucata de aço com teores de enxofre elevados, típicos dos ferros cinzentos. ^{[1][4]}

O material de transporte mais comum é a base de FeSi, sendo que os teores de Si variam entre 45 a 80% para os diferentes inoculantes. O silício tem o principal objectivo de aumentar a actividade do carbono (difusão) promovendo desta forma a precipitação da grafite nas regiões onde se dissolve, potenciando a sua nucleação e crescimento. Alguns inoculantes usam ainda alumínio, mas no entanto a sua utilização deve ser feita em pequenas quantidades (0,6-1,6%) de forma a evitar problemas por incorporação de hidrogénio. ^{[1][4]}

Focando agora nos elementos activos, estes são principalmente agentes alcalinos e alcalino-terrosos como o bário, estrôncio, cálcio e lantânio. Quando adicionados ao banho metálico, estes elementos combinam-se para formar óxidos ou sulfuretos complexos que actuam como superfícies activas para a nucleação e posterior crescimento da grafite. Tal facto deve-se à estrutura cristalina destes precipitados complexos que se assemelha à estrutura hexagonal compacta da grafite. Os estudos realizados nesta área, resumidos na bibliografia ^[6], indicam que os núcleos são formados por estes óxidos e sulfuretos, e que a forma da grafite depende exclusivamente da composição química do banho metálico, em especial da sua tensão superficial entre o banho e as fases sólidas em crescimento. Alguns inoculantes usam ainda aditivos como o Mn ou o Zr para baixar a sua temperatura de dissolução. O Bi é um elemento tenso-activo também utilizado por alguns inoculantes com o objectivo de baixar a tensão interfacial local entre o banho e a grafite. Devido à tendência de degeneração da grafite que é demonstrada por este elemento a sua utilização é sempre realizada em pequenas quantidades e sempre acompanhada pela adição de Terras Raras.

A utilização de determinados elementos activos em detrimento de outros está relacionada com a composição e grau de contaminação do banho metálico, assim como o método de tratamento escolhido, microestrutura pretendida e características do fundido. ^[7]

1.5 Eficiência da Inoculação e técnicas de adição.

A eficiência do inoculante é máxima imediatamente após a sua adição ao banho, e perde efectividade à medida que o seu tempo de permanência aumenta, num fenómeno denominado por desvanecimento, semelhante ao que se verifica para o magnésio.

Tradicionalmente, a liga inoculante pode ser adicionada na colher pelo método “Sandwish”, “ Thundish Cover” ou pode ser realizada por uma técnica de inoculação por fio feita na colher. Existem ainda técnicas de inoculação tardias como a técnica de adição na corrente de vazamento ou no sistema de gitagem da moldação. Os tratamentos na colher têm a desvantagem de aumentar a tendência de desvanecimento do inoculante por via do tempo que medeia a sua adição e o início de solidificação, mas permite controlar a eficiência do tratamento durante o transporte da colher e realizar possíveis correcções. Pode ainda funcionar como um condicionante alterando as características gerais do banho metálico tornando-o mais apto aos tratamentos seguintes. As técnicas de inoculação tardia têm justamente as características inversas, pois embora a susceptibilidade ao desvanecimento seja menor, não é possível avaliar a eficácia do tratamento antes da peça ter solidificado. Associada à técnica de inoculação utilizada, estão diferentes características microestruturais das partículas de grafite. A prática mostra de as técnicas de tratamento na colher dão origem a partículas de maior dimensão, comparativamente com as técnicas de inoculação tardia, caracterizada por uma maior densidade de partículas de pequena dimensão. ^[1] A figura 2 compara directamente a densidade de nódulos de grafite para as técnicas de adição na colher e tardias, onde se verifica que esta última dá origem a um maior número de nódulos, mesmo para menores adições. ^{[1][7]}

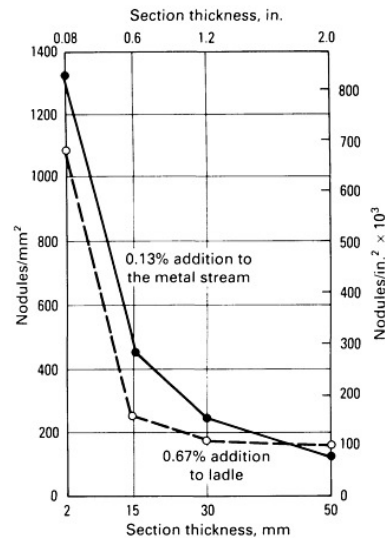


Figura 2 - Comparação entre a densidade de partículas obtidas para inoculação na colher e tardia^[1].

Como foi referido no início deste capítulo, a actividade do inoculante é máxima logo após a sua adição, e este desvanecesse ao longo do tempo de permanência entre a sua adição e o vazamento. Estima-se que 50% da eficiência do inoculante se perde nos primeiros 5 minutos de permanência no banho ^[1]. Este é um dos motivos pelo qual, em determinados processos se realiza igualmente uma etapa de inoculação tardia, de forma a compensar a diminuição de eficiência do inoculante ^[1]. Desta forma evita-se a perda de resistência associada a diminuição da densidade de partículas e os riscos de aparecimento de carbonetos, por ineficiência do tratamento de inoculação.

Existem várias técnicas de inoculação tardia disponíveis, sendo que duas delas são mais praticadas. A adição na corrente de vazamento, como ilustra a figura 3, ou a adição de inoculante na própria caixa de moldação. ^{[1][7]}

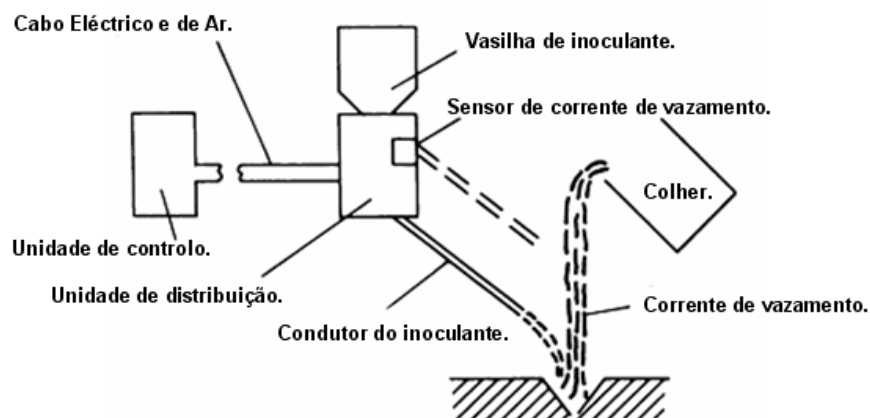


Figura 3 - Esquema de um sistema electro-pneumático de adição tardia de inoculante^[1].

No entanto, é prática nas fundições actuais, realizarem-se as etapas de inoculação na colher e inoculação tardia para garantir uma constante qualidade dos fundidos produzidos.

Para uma melhor compreensão dos benefícios e inconvenientes das diferentes técnicas de inoculação seria necessário uma descrição mais intensiva, mas não seria uma mais valia para o âmbito desta tese.

1.6 Efeito da adição de titânio

Devido à elevada dificuldade de controlo dos teores residuais de magnésio necessários para produzir ferro fundido compacto, é usual, utilizarem-se ligas de tratamento com elementos activos anti-nodularizantes como o titânio.

A utilização de ligas nodularizantes com cerca de 5%Mg, 0,4%Ce e 9% de Ti, permite obter uma estrutura de grafite compacta para teores residuais de 0,015 a 0,035% de Mg e com 0,06 a 0,13% Ti ^[1]. A figura 4, ilustra bem o efeito do titânio sobre a amplitude percentual de magnésio residual na qual é possível produzir eficazmente ferro fundido compacto. Por observação da figura concluímos que sem a adição de titânio, a amplitude admissível de teores residuais de magnésio é de apenas 0,002% Mg, mas com a utilização de titânio são aceitáveis níveis mais elevados de magnésio residual (>0,018%Mg).

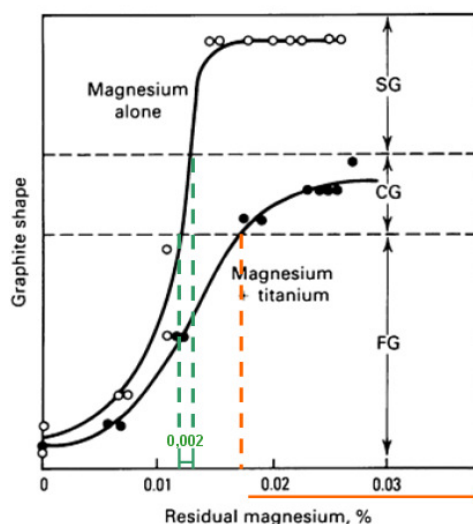


Figura 4 - Efeito da adição do titânio na obtenção de partículas de grafite compacta^[1].

A possibilidade de usar teores de magnésio mais elevados permite uma maior segurança quanto à não formação de grafite lamelar, considerada nefasta por diminuir drasticamente a resistência à tracção, sem aumento significativo da nodularidade.

Contudo, o balanço entre as vantagens e desvantagem da utilização do titânio é negativo na medida em que a sua utilização implica dois grandes inconvenientes. O primeiro inconveniente prende-se com as operações de maquinagem subsequentes à produção dos fundidos. O titânio tem tendência a formar carbonetos da forma TiC , muito duros que causam um desgaste muito rápido nas ferramentas de corte, aumentando os custos globais de produção. O segundo inconveniente é o da impossibilidade de utilização dos retornos na produção de outras ligas. A grande maioria das fundições produz ferro fundido compacto, produz também peças em ferro fundido nodular, uma vez que o metal base para ambas as produções é igual. A existência de retornos com teores residuais de titânio de cerca de 0,06 a 0,13%, impossibilita a sua utilização numa carga que se destine a produção de ferro nodular, uma vez que este elemento irá provocar a degeneração dos nódulos de grafite. Para evitar erros é necessário que os retornos provenientes da produção de ferro fundido compacto sejam separados e acondicionados separadamente. Estes cuidados adicionais têm custos anexados e existe sempre a possibilidade de ocorrência de erros. Por estas razões, sempre foi um objectivo das fundições que se dedicam à produção de ferro compacto eliminar a utilização do titânio, diminuindo assim os custos de produção. ^{[1][5]}

A única opção viável é a de produzir ferro compacto controlando cuidadosamente os teores residuais de magnésio, sendo necessário desenvolver metodologias expeditas de controlo do processo de tratamento, como o que se apresenta nesta tese.

2. Pesquisa sobre as técnicas mais actuais de produção de ferro fundido compacto.

Este capítulo destina-se a apresentar uma revisão sobre as mais modernas técnicas de controlo de produção de ferro fundido compacto. Estas técnicas são desenvolvidas pelas empresas que, dedicam a sua actividade a este ramo, sendo as mais importantes a SinterCast e a NovaCast AB. Os processos aqui apresentados estão devidamente patenteados, pelo que a sua aplicação é exclusiva das respectivas empresas. A sua apresentação tem como objectivo fazer referência ao “estado da arte” sobre estas técnicas.

Os processos descritos referem-se a processos de produção que usam forno de vazamento, característicos da produção de peças em grandes séries. As dificuldades

do processo residem na necessidade de manter o banho contido no forno de vazamento em condições adequadas à produção de ferro fundido compacto. As técnicas de controlo desenvolvidas para estes processos visam a manutenção das potencialidades metalográficas do banho para assegurar o mínimo de não conformidades nas peças. A expressão "potencialidades metalográficas" é a tradução directa de um termo usado frequentemente na Alemanha que pretende avaliar simultaneamente a composição química do banho e a eficiência do tratamento de inoculação para a obtenção da microestrutura pretendida.

Os métodos de controlo usam um modelo matemático baseado na interpretação das curvas de análise térmica para recolher dados sobre o estado do banho no forno de vazamento, e determinar qual o tratamento de nodularização e inoculação mais apropriado para realizar na próxima colher a ser transferida para o forno de vazamento. Desta forma tenta-se manter o equilíbrio, ao longo do tempo, do metal a vazar para as moldações.

2.1 Produção de ferro fundido compacto, num processo com forno de vazamento.

O processo de produção com forno de vazamento, é utilizado pelas grandes empresas com produções em série muito elevadas. Uma sequência do processo é apresentada na figura 5.

É caracterizado pelo facto do tratamento ser realizado numa colher, e depois ser transferido para um forno de vazamento. O tratamento de nodularização/inoculação é realizado por adição das ligas na forma de grânulos ou realizado por fio, devido ao maior rigor e facilidade de adição das ligas, em especial no que diz respeito aos teores de magnésio. O magnésio a adicionar deve ser o necessário para a reacção com o enxofre e oxigénio e obter os teores residuais adequados para influenciar a forma final da grafite.

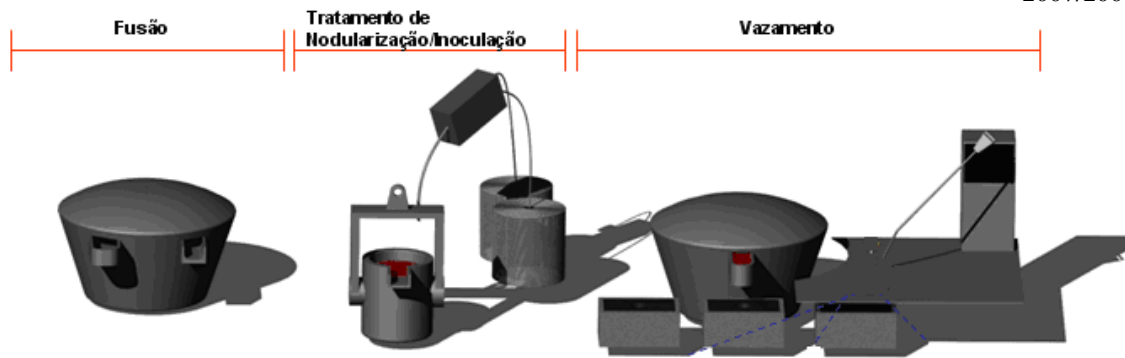


Figura 5 - Ilustração da sequência de etapas de produção de ferro fundido Compacto. Indicação dos pontos de recolha de amostras para análise térmica [8a].

Após tratamento o metal da colher é transferido para o forno, sendo adicionado ao metal já lá contido. Neste processo, é necessário controlar continuamente o estado de nodularização e inoculação do banho que se mantém no interior do forno de vazamento, para garantir que os fenómenos de desvanecimento do magnésio ou dissolução excessiva do inoculante são acautelados e a qualidade do banho é mantida constante. No final do processo, é ainda possível realizar uma etapa de inoculação tardia.^[8a]

2.2. Processo de Controlo de produção de ferro fundido compacto em forno de vazamento – SinterCast

O método de controlo da produção de ferro fundido compacto, apresentado pela SinterCast, baseia-se na utilização da análise térmica para controlo das etapas de tratamento de nodularização e inoculação, usando um único passo de amostragem, como é apresentado na figura 6.

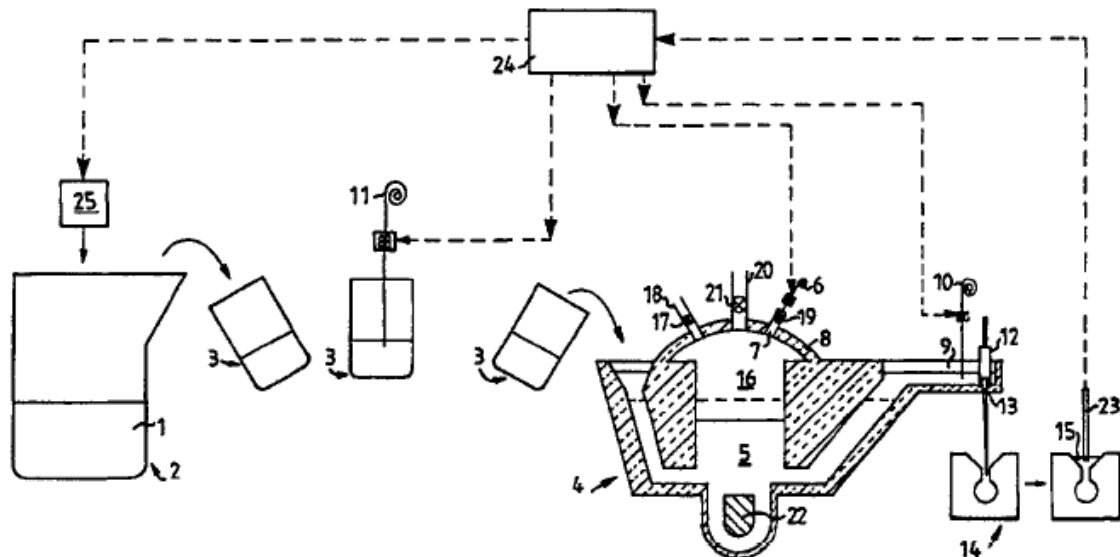


Figura 6 - Esquema do processo de produção de ferro fundido compacto proposto pela SinterCast.^[10]

O sistema é caracterizado pela possibilidade de realização do tratamento de nodularização em duas etapas (na colher e no forno de vazamento) e inoculação numa etapa com a aquisição de apenas uma amostra para análise térmica. A amostragem é realizada no final do processo de produção, no ponto onde se realiza o vazamento do banho para as moldações. Os dados são recolhidos por um módulo informático (ponto 24 figura 6), que processa a informação recorrendo a um modelo matemático desenvolvido pela SinterCast que, de acordo com a descrição, avalia o estado actual do banho no forno de vazamento, e determina os seguintes parâmetros:

- Correções a serem realizadas no forno de fusão, para ajuste do Carbono Equivalente;
- Quantidade de liga nodularizante a usar, para ajustar o estado banho do forno de vazamento;
- Ajuste das adições de inoculante.

Por observação da figura 6, podemos contactar que existe apenas uma entrada de informação para o modelo matemático, proveniente das amostras recolhidas no final do processo, e quatro saídas de informação, respectivamente para o forno de fusão, 1ª e 2ª etapas de adição de nodularizante e para a etapa de inoculação.^[10]

De acordo com a descrição, o metal base é preparado no forno de fusão (1 na figura 6), onde se realiza também o ajuste do carbono equivalente. O banho é posteriormente transferido para uma colher de tratamento (3 na figura 6), que é transportada para a estação de tratamento de nodularização (11 na figura 6). O processo de nodularização é realizado com a utilização de uma liga de FeSiMg na

forma de fio (segundo a fonte bibliográfica o fio contém entre 46-60%Fe, 40-70%Si e 1-12%Mg, mediante o tipo de peças em produção). O comprimento do fio adicionado é determinado pela última amostragem de análise térmica. Após tratamento, o banho da colher é transferido para o forno de vazamento (4 na figura 6). No forno de vazamento pode ser realizada mais uma etapa de tratamento de nodularização por fio, como mostra o ponto 6 na figura 6. No entanto esta etapa só é usada em caso de paragem prolongada do processo de produção. Nesses casos, antes do reinício das operações de vazamento, é recolhida uma amostra de análise térmica (ponto 14 na figura 6), e o modelo matemático determina a quantidade de fio a adicionar de forma a compensar o magnésio perdido por desvanecimento durante o interregno de produção. Por fim, é realizado o tratamento de inoculação, também por fio. A periodicidade de amostragem varia mediante o maior ou menor controlo exigido pelas peças e pelo ritmo de produção. ^[10]

Este método, proposto pela SinterCast, usa um cadinho de amostragem aberto apresentado na figura 7, composto por dois termopares (um no centro e um no fundo do cadinho, contidos no mesmo tubo), com a particularidade de ter as paredes revestidas com um agente químico que consome o magnésio activo (ou magnésio dissolvido). Este agente químico provoca uma diminuição do magnésio activo de 0,003%.



Figura 7 - Cadinho de análise térmica desenvolvido e patenteado pela SinterCast.^[11]

O princípio desta técnica de análise é a de obter um gradiente de estrutura na amostra, sendo que junto às paredes a estrutura será lamelar tipo D, e no centro será uma estrutura compacta. As curvas registradas pelos dois termopares são apresentadas pelo software de análise térmica e simulam o efeito de desvanecimento durante o processo de vazamento. Por interpolação, o sistema otimiza os tratamentos de nodularização e inoculação para o período de vazamento planeado. A empresa afirma que desta forma é possível produzir ferro fundido compacto de muito

baixa nodularidade (cerca de 5%), para uma boa optimização entre a estrutura obtida e facilidade de vazamento. ^[11]

2.3. Processo de Controlo de produção de ferro fundido compacto em forno de vazamento – NovaCast AB

A empresa NovaCast desenvolveu, à semelhança da SinterCast, um processo de controlo de produção de ferro fundido compacto, baseado no uso da análise térmica. As principais diferenças residem na metodologia de processo e no software desenvolvido para realização da análise térmica e procedimento de controlo. A imagem 8, ilustra a sequência de procedimentos do processo.

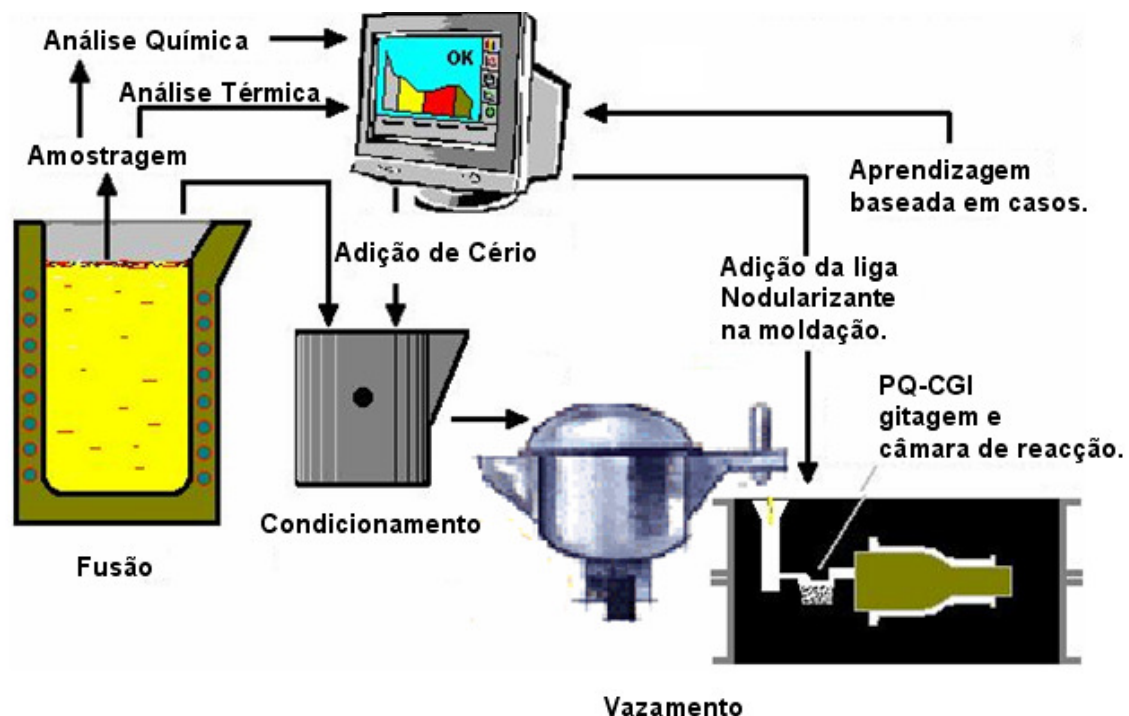


Figura 8 - Ilustração da sequência de operações propostas pela NovaCast, para a produção de ferro fundido compacto ^{[12][13]}.

O processo usa uma única etapa de controlo, e duas etapas de tratamento. O controlo é realizado no forno de fusão, com o objectivo de avaliar o estado do metal base, por vazamento de uma amostra para um cadinho Electro-nite®, como apresentado na figura 9. O cadinho é aberto no topo.



Figura 9 - Cadinho de análise térmica Electro-nite[®], usado pelo sistema ATAS[®] da NovaCast AB.^[13]

A informação recolhida na amostragem é usada pelo software ATAS[®], desenvolvido pela mesma companhia, que determina as adições a fazer nos tratamentos em função do estado inicial do banho.

Os tratamentos ao banho são realizados em duas etapas. O primeiro tratamento consiste na adição de uma liga de cério com a composição 65%Fe, 25%Ce, 7%La e Terras Raras. A percentagem de cério a adicionar é calculada em função dos teores iniciais de enxofre e das características da peça a produzir de acordo com uma constante A que varia entre 0,01 e 0,03, de acordo com a equação 3. ^{[12][13]}

Equação 3^[13]

$$\%Cério = (\%Enxofre - 0,006) \times 2,9 + A$$

Os teores finais de enxofre pretendidos são de 0,02% para um carbono equivalente entre 4,0 e 4,4% e um teor final de cério que pode variar de 0,008 - 0,025%. A adição da liga de cério pode ser realizada na colher ou directamente no forno.^[13] Após o tratamento, o banho pode ser transferido para o forno de vazamento, sem qualquer tratamento adicional.

Por fim, o último tratamento é o de Nodularização, realizado por um processo de tratamento no interior da moldação. Este é realizado pela deposição de uma liga de FeSiMg, numa câmara de tratamento existente no sistema de gitagem de cada moldação. No momento do vazamento do metal para a moldação, este passa pela câmara de tratamento onde se processa a Nodularização, imediatamente antes de preencher as cavidades que darão origem a peça ^{[12][13]}. Desta forma, segundo a descrição bibliográfica, evitam-se os fenómenos de desvanecimento do magnésio que ocorrem no interior do forno de vazamento. A liga de magnésio utilizada é constituída por 48%Fe, 45%Si, 5%Mg, 1,0%Al, 0,5%Ca, e os valores de magnésio dissolvido no metal são mantidos entre 0,008% e 0,015% mediante as especificidades das peças em produção. ^[13]

O sistema matemático de cálculo das adições a realizar nos tratamentos, é actualizado em função dos resultados obtidos nas peças após produção, onde é cruzada a informação dos tratamentos realizados com o resultado obtido.

3. Análise Térmica aplicada à avaliação dos fenómenos de solidificação.

A utilização das técnicas de análise térmica é tradicionalmente utilizada nos processos de fundição como um método de controlo do processo de produção e previsão da estrutura de solidificação do metal em processamento. A sua aplicação, na produção de ligas ferrosas, abrange toda a classe de aços e ferros fundidos. ^[1]

A análise e interpretação é feita por observação dos principais pontos de inflexão das curvas de arrefecimento, sendo possível vislumbrar características específicas das microestruturas das ligas. Uma curva de análise térmica é apresentada na figura 10 onde os seus principais pontos de inflexão são identificados. Os pontos identificados estão de acordo com a terminologia usada na empresa OCC, que desenvolveu o software de análise PhaseLab[®] usado nesta tese. Estes pontos são apontados como os que melhor traduzem as diferenças entre as curvas e os fenómenos de solidificação que ocorrem, com base na literatura de referência e nos 15 anos de experiência no sector, transcritos na bibliografia [8a].

As inflexões correspondem à ocorrência de transformações físicas ou metalográficas, evidenciando um desvio na normal curva de arrefecimento. Essas inflexões podem resultar de reacções endotérmicas ou exotérmicas, dependendo da natureza da reacção que ocorre. Por exemplo, num ferro fundido de composição hipo-eutética, existem duas reacções exotérmicas importantes nos 90 segundos iniciais de solidificação: o início de solidificação da austenite e a solidificação eutética. Ambas as reacções são facilmente identificadas, pela inflexão que causam na curva de arrefecimento durante a sua ocorrência. ^[8a]

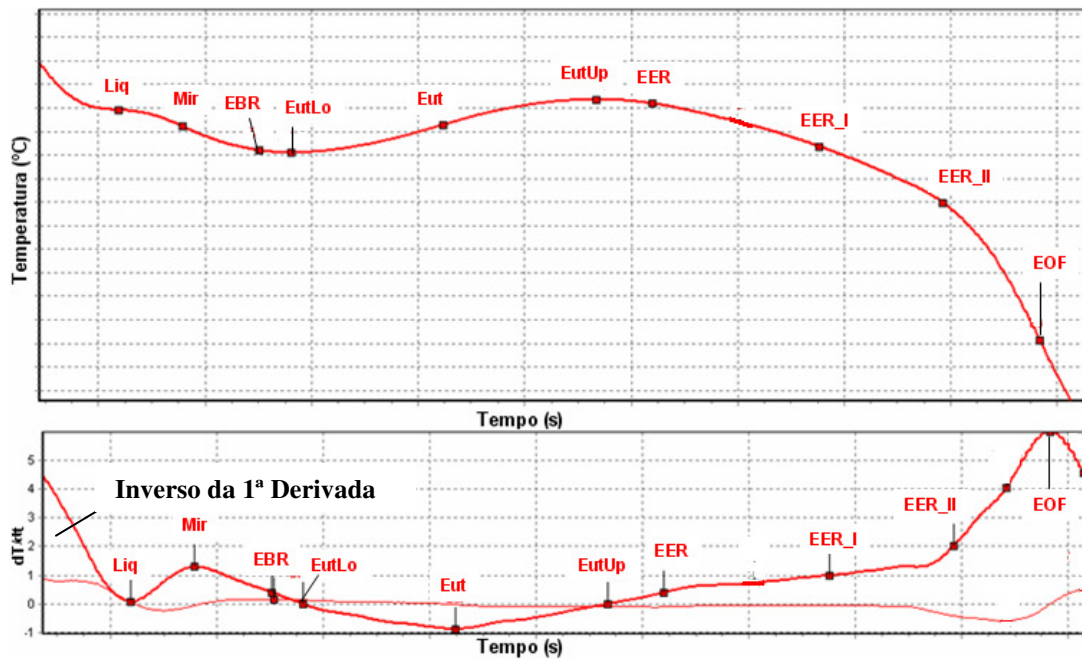


Figura 10 - Ilustração de uma curva de análise térmica e respectivas derivadas, na região de solidificação primária e eutética. Identificação dos principais pontos críticos. ^[8a] ^[8b]

Legenda e apresentação de pontos complementares: ^[8a] ^[8b]

Liq - Temperatura de liquidus; 1º Mínimo da primeira derivada;

Liq_ROC - Velocidade de arrefecimento no ponto de inflexão de liquidus;

Liq_REC - Recalescência do ponto de inflexão de liquidus;

Liq_REC_DUR - Duração em segundos da recalescência no ponto de liquidus;

Mir - Ponto médio entre a temperatura de liquidus e eutético mínimo, 1º máximo da primeira derivada;

Mir_ROC - Velocidade de arrefecimento no ponto MIR;

EBR (*Eut_Beg_By_ROC*) - Estimativa do início da reacção eutética, estimado em função da 1ª derivada, correspondendo ao ponto de $dT/dt = 0,4$ antes do ponto eutético mínimo.

EutLo - Ponto eutético mínimo; $dT/dt = 0$ antes do ponto eutético;

Eut - Ponto Eutético; 2º mínimo da primeira derivada;

Eut_ROC - Velocidade de arrefecimento no ponto eutético;

Eut_REC - Recalescência do ponto de inflexão do eutético;

Liq_REC_DUR - Duração em segundos da recalescência no ponto eutético;

EutUp - Ponto máximo no patamar da reacção eutética, $dT/dt = 0$ após o ponto eutético;

EER (*Eut_End_By_ROC*) - Estimativa do final da reacção eutética, estimado em função da 1ª derivada, correspondendo ao ponto de $dT/dt = 0,4$ após o ponto eutético máximo.

EER_I (*Eut_End_By_ROC_II*) - Estimativa do final da reacção eutética, estimado em função da 1ª derivada, correspondendo ao ponto de $dT/dt = 1$ após o ponto eutético máximo.

EER_II (*Eut_End_By_ROC_III*) - Estimativa do final da reacção eutética, estimado em função da 1ª derivada, correspondendo ao ponto de $dT/dt = 2$ após o ponto eutético máximo.

EOF - Final de solidificação; corresponde ao segundo máximo da 1ª derivada.

Para além dos pontos identificados directamente a partir da curva de análise térmica, existem ainda alguns parâmetros que são calculados em função deles como:

$$\text{Sobrarrefecimento}(^{\circ}\text{C}) = T_{\text{Eutectica}} - \text{Estável} - \text{EutLo}$$

$$\text{Recalescência}_{\text{no Liquidus}}(^{\circ}\text{C}) = \text{LiqUP} - \text{LiqLo}$$

$$\text{Recalescência}_{\text{no Eutético}}(^{\circ}\text{C}) = \text{EutUp} - \text{EutLo}$$

Os pontos referidos podem ainda ser definidos pelo instante (em segundos) da sua ocorrência, desde o início da medição, sendo que, neste trabalho, essas variáveis têm sempre a terminologia “Z”, em adição às variáveis apresentadas na figura 10. [8a][8b]

Alguns dos pontos apresentados, são referentes a pontos da curva, sem um significado metalúrgico definido, como por exemplo os pontos *Eut_Beg_By_ROC* ou *Eut_End_By_ROC*. A designação apresentada é apenas um nome para identificar o ponto e a forma como é determinado na curva, não significa de forma rígida que esse é o ponto exacto onde se inicia ou termina a reacção eutética. [8a][8b]

A determinação dos pontos é definida pela presença de uma inflexão na curva que corresponde directamente a uma reacção, ou é a definição de um ponto na curva onde nenhuma inflexão ocorre, mas que é um ponto que varia com relativa frequência entre as diversas curvas, auxiliando na sua comparação com demais curvas. A título de exemplo, os pontos *Eut_End_By_ROC*, *Eut_End_By_ROC_I*, *Eut_End_By_ROC_II* são pontos definidos na curva numa região onde nenhuma inflexão ocorre (entre o ponto eutético máximo e o final de solidificação) mas que varia entre as diferentes curvas. A definição destes pontos permite avaliar e comparar essa secção das curvas. A sua localização nos instantes de $-dT/dt = 0,4; 1$ e 2 respectivamente, apenas tem o objectivo de avaliar a evolução da taxa de arrefecimento nestes pontos, que poderá estar relacionada com a quantidade de partículas de grafite ainda em crescimento e com a sua forma, uma vez que estas têm diferentes índices de condutividade térmica. A diferença de condutividade térmica entre partículas de forma lamelar, compacta e nodular pode dar origem a diferentes taxas de arrefecimento após o ponto eutético, servindo de indicação para o tipo de estrutura formada.

Deste modo é possível monitorizar os momentos que antecedem o final da solidificação eutética. Se esta for uma secção critica na curva, podem criar-se mais pontos de avaliação. [8a][8b]

Segundo a bibliografia consultada [1], as curvas de análise térmica para os ferros fundidos lamelares, nodulares e compactos têm a forma apresentada na figura 11.

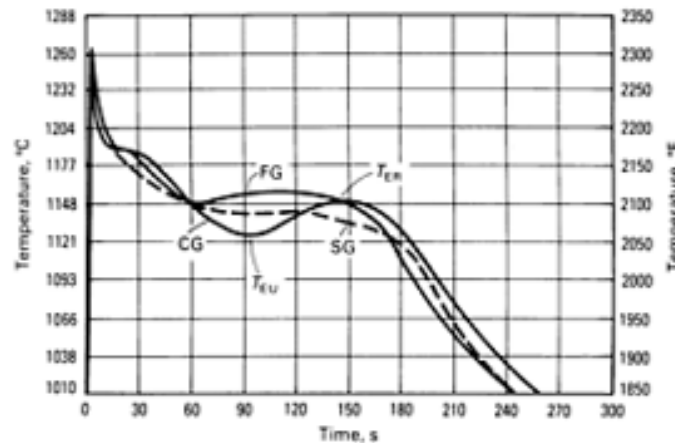


Figura 11 - Representação das curvas de análise térmica para os ferros fundidos compactos(CG), lamelares(FG) e nodulares(SG) com composição Hipo-eutética ^[1].

A figura mostra que é possível distinguir as diferentes curvas, em especial as curvas de ferro compacto. Esta distingue-se pelo maior sobreaquecimento e pela maior recalescência eutética. Os mecanismos segundo os quais a nucleação do eutético ocorre nos ferros fundidos varia mediante o tipo de grafite em crescimento. Os fenómenos que estão na base de tais transformações prendem-se, possivelmente com os diferentes mecanismos de crescimento eutético. Os diferentes eutéticos têm diferentes mecanismos de crescimento, sendo que nos extremos temos o crescimento do eutético com a grafite na forma nodular num crescimento denominado por divorciado, e o crescimento eutético com grafite lamelar denominado por crescimento emparelhado.

O crescimento eutético emparelhado é mais rápido na medida em que há uma constante interface entre a grafite em crescimento e o líquido em solidificação. O crescimento divorciado, típico dos ferros fundidos nodulares, é mais lento na medida em que, quando um núcleo de grafite fica envolvido pela austenite (na estrutura denominada por “olho de boi”) o seu crescimento só é possível à custa da difusão do carbono do líquido, através da austenite até atingir o nódulo de grafite.^[1] Estas diferenças influenciam as curvas de análise térmica e justificam em parte as diferenças entre as curvas.

As curvas de análise térmica representam o balanço entre o calor libertado pela amostra e o calor transportado para o ambiente ^[1]. Se definirmos o transporte de calor para o ambiente como dQ/dt , este transporte de calor deve ser igual ao

calor libertado pela amostra, e antes da ocorrência de algum fenómeno de solidificação é calculado segundo a equação 4 ^[1].

Equação 4

$$\frac{dQ}{dt} = V \cdot \rho \cdot C_P \times \frac{dT}{dt}$$

onde, V representa o volume da amostra, ρ a densidade do liquido, C_P a capacidade calorífica e dT/dt a velocidade de arrefecimento. A variável dT/dt expressa o declive da curva de arrefecimento temperatura/tempo em cada instante. Contudo, quando se atinge a temperatura de solidificação, dá-se início à nucleação e crescimento dos cristais, e o balanço apresentado na equação 4 passa a ser calculado pela equação 5 ^[1].

Equação 5

$$\frac{dQ}{dt} = \left(V \cdot \rho \cdot C_P + \rho \Delta H \times \frac{df}{dT} \right) \frac{dT}{dt}$$

onde ΔH é o calor de solidificação e df/dT é a fracção de volume formada por variação de temperatura.

Os desvios ou inflexões registradas pela curva, são proporcionais à fracção volúmica de sólido que se forma, sendo que quanto maior for a taxa de crescimento do sólido, menor será o declive dT/dt na curva temperatura/tempo. Isto indica que a quantidade de calor libertada pela amostra durante essa etapa de solidificação é superior a quantidade de calor transportada para o ambiente. A fracção volúmica de sólido formado está relacionada com o número de partículas e velocidade de crescimento ^[1].

Tendo em consideração as curvas apresentadas na figura 11, a austenite é o primeiro sólido a formar-se, uma vez que se tratam de ferros com composição hipoeutética. Nas temperaturas próximas à temperatura de liquidus, os sobrearrefecimentos são muito baixos, e consequentemente a taxa de crescimento das partículas em solidificação é baixa, causando uma inflexão pequena na curva de temperatura/tempo. À medida que a temperatura diminui, os sobrearrefecimentos são maiores e as taxas de crescimento aumentam à medida que a área das partículas sólidas aumenta. ^[1] Como resultado deste fenómeno, é libertada uma maior quantidade de calor e o declive da curva dado por dT/dt diminui progressivamente. Quanto maior for o número de partículas sólidas formadas, mais cedo se dão as variações do declive de dT/dt e mais pronunciada será a inflexão na curva. Esta variação está associada à maior taxa de libertação de calor por parte da amostra,

que ultrapassa a capacidade de transporte do calor para o ambiente, causando este aquecimento. Quando a temperatura sobe, devido à diminuição de dT/dt (que em casos como no eutético se torna negativo), o crescimento dos cristais diminui, mas a sua dimensão é já tão grande, que o volume em solidificação por unidade de tempo vai continuar a ser elevado. A temperatura continuará então a aumentar até que a quantidade de calor libertada pela solidificação iguale novamente a capacidade de transporte de calor para o ambiente, ou seja quando a taxa de crescimento diminui à custa do aumento da área das partículas ^[1]. O que se verifica para a reacção eutética é semelhante ao que foi aqui descrito para a nucleação primária da austenite. A diferença reside no facto de que a reacção eutética se dá a temperaturas consideravelmente mais baixas, o que dá origem a maiores sobrearrefecimentos, e também ao facto de que a nucleação da grafite é substancialmente mais exotérmica. Por estes motivos, e como foi referido anteriormente, estas condições vão provocar uma alteração mais brusca do declive dT/dt induzindo consequentemente uma maior subida da temperatura durante a reacção. ^[1]

A explicação detalhada em termos de termodinâmica e cinética destes fenómenos está fora do objectivo a que esta tese se propõe, pelo que não iram ser abordados, uma vez que o fundamental para o tema em análise foi já apresentado.

A prática da análise térmica, permite determinar o instante no qual estes fenómenos ocorrem, assim como a sua duração e intensidade, possibilitando retirar conclusões sobre o tipo e forma de microestrutura produzida. Um estudo mais detalhado sobre as curvas de análise térmica, em especial as de ferro fundido compacto, será apresentado no capítulo 4.

4. Análise térmica aplicada ao controlo de produção de ferro fundido compacto

As técnicas de análise térmica mais actuais permitem uma avaliação mais precisa das curvas e seus principais pontos de inflexão, devido à maior sensibilidade dos instrumentos de medida e do maior número de medições por segundo. Por este facto, durante a pesquisa realizada para este trabalho, foram encontradas muitas teorias que mais tarde vieram a ser abandonadas ou corrigidas, motivo pelo qual a consulta bibliográfica sobre estes temas deve ser muita cuidadosa, para não se cometerem erros.

Visto que este trabalho foi realizado numa empresa que se dedica a este ramo de actividade, e desenvolve sofisticados sistemas de análise térmica, muita da informação apresentada neste capítulo tem como base investigações e “know-how” interno. [8a]

Uma vez que esta tese versa sobre a produção de ferros fundidos compactos, apenas as curvas de análise térmica desta liga serão aqui estudadas.

4.1 Caracterização das curvas de análise térmica dos ferros compactos.

Os ferros fundidos compactos são considerados como uma forma intermédia da grafite, entre os ferros lamelares e nodulares. Segundo a referência bibliográfica 1, um ferro compacto não deve conter qualquer vestígio de grafite lamelar, e deve ter uma fracção de grafite nodular não superior a 20%, devendo a grafite na forma compacta estar de acordo com a norma ASTM A247 forma IV [1].

É com o objectivo de obter esta estrutura que o processo e os instrumentos de controlo são utilizados.

As curvas de análise térmica apresentadas neste capítulo dizem respeito à obtenção de estruturas do tipo compacto, assim como serão indicadas as anormalidades da curva que indicam a presença de lamelas ou nodularidade elevada.

A figura 12 apresenta uma secção da curva característica de um ferro fundido compacto, na região da nucleação primária da austenite e reacção eutética:

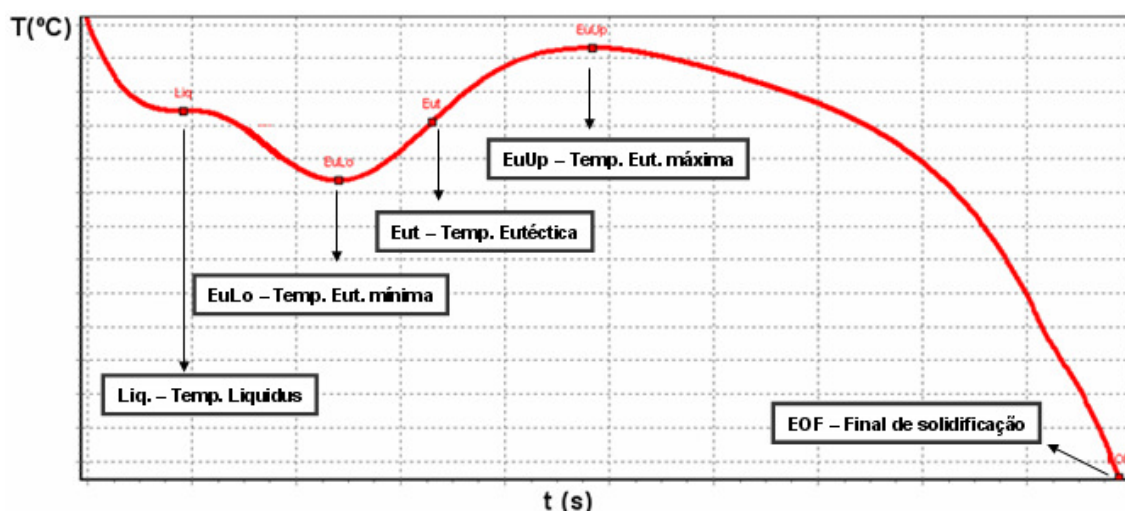


Figura 12 - Curva de análise térmica característica de um ferro fundido compacto [8a].

A curva apresentada apenas a secção entre o início e o fim de solidificação, pois é nesta etapa de arrefecimento que se define a morfologia das partículas de

grafite. Após o ponto de fim de solidificação, apenas se define a natureza da matriz, que normalmente é ferrítica e perlítica.

A característica principal que permite distinguir esta curva das restantes curvas é a sua acentuada inflexão no patamar eutético, caracterizada por um sobrearrefecimento e recalescência eutética muito pronunciadas, devendo a temperatura do ponto eutético máximo ser próxima ou superior à temperatura de liquidus. A temperatura de liquidus tem uma dependência directa do Carbono Equivalente (C.E.) e pode ser ajustada por variação do teor em carbono ou silício. A figura 13 evidencia estas características da curva. [8a][8b]

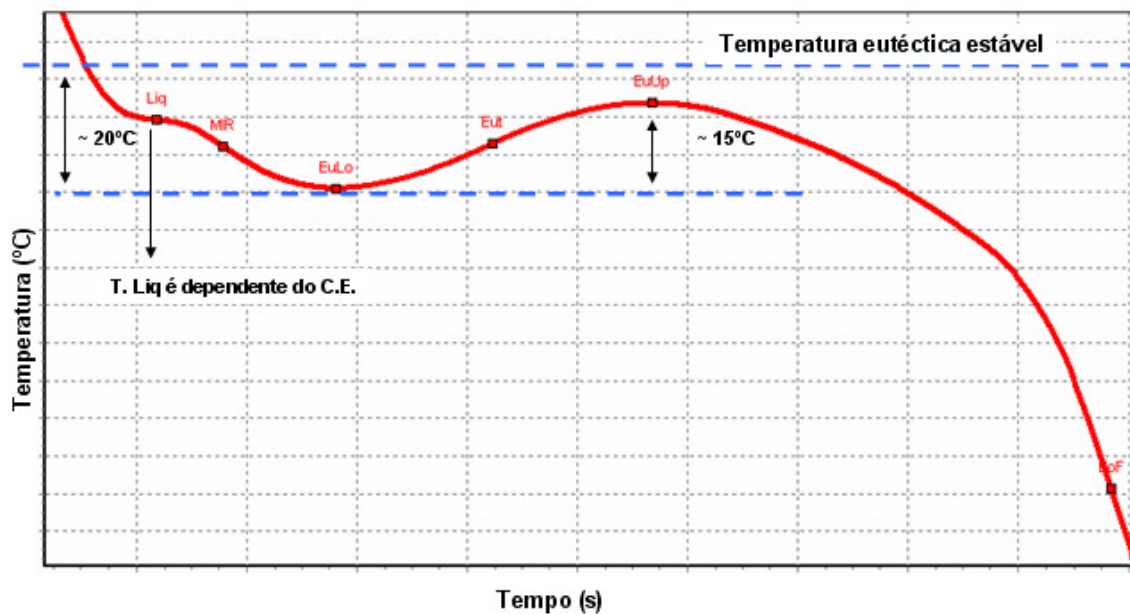


Figura 13 - Ilustração da relação entre os principais pontos característicos da curva. [8a]

As curvas com estas características são verificadas para os diferentes processos de produção (à colher ou com forno de vazamento), sendo que as temperaturas específicas de cada ponto variam entre os processos, tratamentos, composição química e morfologia do fundido.

Para além da temperatura de liquidus já mencionada, outros pontos da curva devem ser minuciosamente controlados, devido à influência que exercem sobre a microestrutura.

Como foi referido anteriormente neste trabalho, a adição de inoculante tem um efeito directo no sobrearrefecimento da liga antes do início da transformação eutética. Este facto indicia que o ponto eutético mínimo varia com a adição de inoculante. Esta é, na prática industrial, a forma mais simples de evitar o aparecimento de estrutura ledebúritica, e aumentar a densidade de partículas, muitas vezes associada também à necessidade de aumento da resistência à tracção.

O ponto eutético mínimo determina o sobrearrefecimento que a liga necessita para iniciar a nucleação eutética. Como foi visto anteriormente no capítulo que aborda o tema da nucleação, se este sobrearrefecimento for muito elevado, haverá a possibilidade de precipitação de carbonetos. Como a velocidade de crescimento dos carbonetos é muito superior à de crescimento da grafite, uma vez precipitados os carbonetos deixam de haver condições termodinâmicas para formar partículas de grafite. Na prática, para determinar o sobrearrefecimento limite da liga, para o qual se inicia a precipitação de carbonetos, retira-se uma amostra de metal para um cadinho de análise térmica contendo telúrio, obtendo-se a curva da figura 15, na qual se determina a temperatura de reacção eutética metaestável.

Após determinada a temperatura metaestável, fica definido que a temperatura eutética mínima não poderá ser próxima ou inferior a esta. [8a]

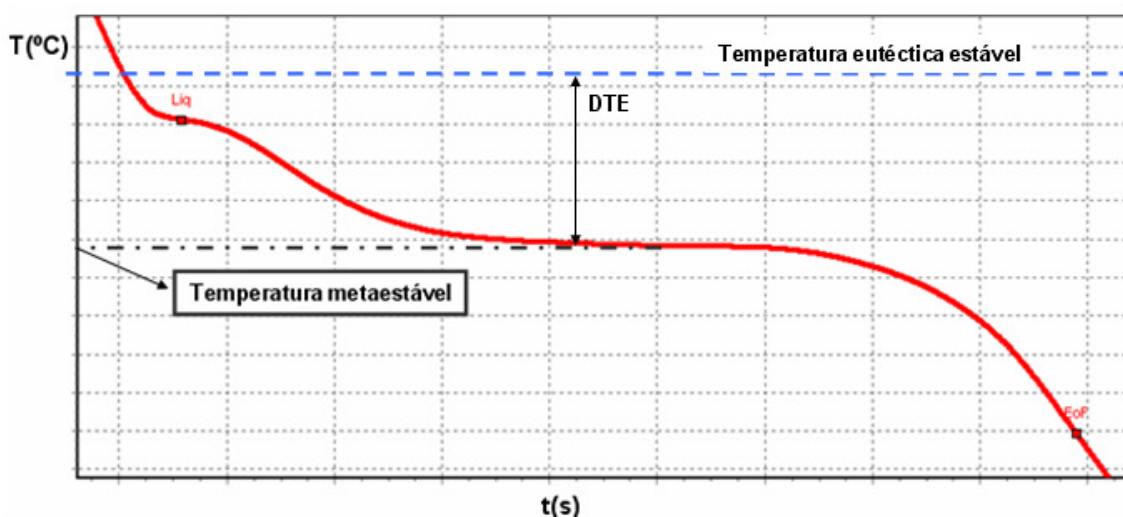


Figura 15 - Curva de arrefecimento segundo a reacção metaestável, por adição de telúrio.[8a]

O valor de DTE expressa a diferença entre a temperatura de reacção estável e metaestável. O significado deste valor é o de indicar o maior ou menor risco de obtenção de estruturas sobrearrefecidas, que necessitam de um controlo mais ou menos rigoroso. Esta variável é no entanto passível de ser influenciada por determinados elementos de liga. Elementos como o silício, alumínio, carbono, cobre, fósforo e níquel tendem a aumentar o valor de DTE, e os elementos como enxofre, vanádio, cromo, molibdénio e estanho tendem a diminuir o DTE [9]. Devido à presença de todos estes elementos num banho, é necessário realizar um estudo e determinação da temperatura de reacção metaestável. O controlo do sobrearrefecimento é na prática realizado por via da inoculação como referido anteriormente.

Por último, também a recalescência eutética deve ser controlada. Contudo este é o parâmetro mais complexo de ser controlado, sendo objecto de estudo neste trabalho.

5. Apresentação do modelo matemático utilizado para o controlo da produção de F.F. Compacto.

Neste capítulo é apresentado o modelo matemático para controlo da produção de ferro fundido compacto, desenvolvido pela OCC, com o qual este trabalho prático foi realizado, auxiliando também no seu desenvolvimento.

Na produção de ferro compacto, existem muitos parâmetros que afectam as características finais do produto obtido. É então fundamental intervir no processo de forma a evitar não conformidades. Uma das etapas mais sensíveis do processo é o tratamento de nodularização e inoculação, que têm uma grande influência sobre a qualidade final das peças, especialmente em processos que não utilizam adição de titânio.

Para tal desenvolveu-se um método empírico de controlo do processo de produção de ferro fundido compacto, com base na utilização de um modelo matemático e nos princípios de análise térmica.

O controlo do processo de produção através da utilização de um modelo matemático tem como base a implementação de três etapas:

1ª - Input de informação proveniente do processo, preferencialmente análise térmica, recolhida no forno de vazamento;

2ª - Aplicação do modelo matemático para avaliação dos dados e determinação das acções correctivas e preventivas a realizar, em especial no tratamento de Nodularização/Inoculação, mas também relativamente à temperatura de liquidus.

3ª - Output de informação, na qual consta a quantidade de nodularizante e inoculante a adicionar no próximo tratamento e previsão de alguns parâmetros fundamentais como a nodularidade e densidade de partículas em bruto de vazamento e características mecânicas.

O modelo matemático utilizado, não usa equações predefinidas pela bibliografia ou obtidas em testes realizados em processos semelhantes. Utiliza um algoritmo matemático que determina as relações de causa efeito entre os parâmetros

do processo e estado final das peças, determinando assim as equações que melhor descrevem esta relação.

Este modelo usa a amostragem por análise térmica como meio de excelência para a obtenção de um Input, o que obriga à recolha de amostras em pontos-chave do processo, permitindo assim uma intervenção cuidada e eficiente.

5.1 Descrição do software de calculo de regressões lineares - CSL[®] usado pelo modelo matemático.

O modelo matemático utilizado neste trabalho, usou um algoritmo ainda em evolução, com base na realização de regressões lineares e definição de relações de causa efeito entre variáveis.

Para a aplicação deste conceito, foi utilizado um software de cálculo de regressões lineares para múltiplas variáveis. O software usa tabelas de dados no formato Excel[®], onde consta a informação a ser correlacionada, obtida durante a realização de testes de produção. Por exemplo, para cada tratamento realizado, consta a informação da composição química do banho, quantidade de liga de nodularização e inoculação usadas nos tratamentos, temperatura de tratamento, resultados metalográficos e de análise térmica.

O programa usa um algoritmo de teste e avaliação das várias correlações possíveis entre um parâmetro em análise (ex: nodularidade) e as diversas variáveis em análise, sendo que a correlação pode ser realizada com 1 ou mais variáveis em simultâneo. ^[14]

O algoritmo funciona, fornecendo-se um parâmetro (ex: nodularidade) a determinar e um conjunto de variáveis, assim como o número de variáveis a usar na equação para estimar o parâmetro. O processo matemático inicia-se com a formulação de uma equação linear do tipo ^[15]:

Equação 3 ^[15]

$$Y = K_0 + V_1 \times K_1 + V_2 \times K_2 + V_n \times K_n$$

onde Y é o parâmetro a correlacionar, K são constantes definidas pelo algoritmo, V são as variáveis a usar na correlação e n é o numero de variáveis a usar. O algoritmo escolhe as variáveis a usar de forma sequencial, e formula uma equação de correlação para cada um das combinações possíveis entre as várias variáveis existentes. Cada uma das equações obtidas representa uma recta semelhante à apresentada na figura 16. No eixo dos xx são apresentados os valores medidos para o parâmetro em avaliação, no eixo dos yy são apresentados os valores do parâmetro em avaliação calculados em função de uma determinada combinação de variáveis. ^[14]

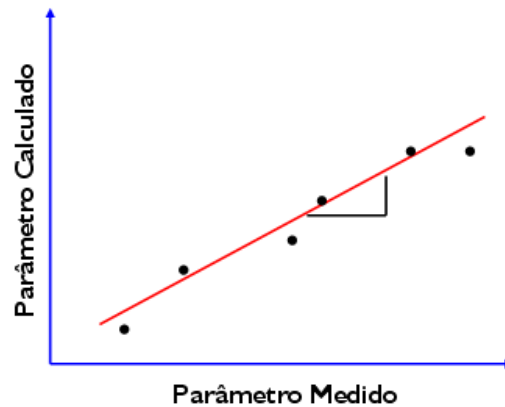


Figura 16 - Representação da recta de ajuste a um grupo de pontos experimentais.^[14]

Para cada equação formulada pelo algoritmo, é também determinado o respectivo coeficiente de correlação R^2 . O coeficiente de correlação avalia o alinhamento dos pontos apresentados no gráfico, com a recta definida pela equação 6. O mesmo é dizer que são calculadas as distâncias nos eixos dos xx e yy entre os pontos e a recta de ajusta. A dedução destas equações é longa e não justifica a sua apresentação neste texto, sendo apenas indicado que a sua dedução pode ser encontrada na referência bibliográfica 15. O valor de R^2 varia entre 0 e 1, sendo que 0 corresponde a ausência total de correlação e 1 a correlação perfeita.^[15]

Sempre que é sugerida, ao algoritmo, uma correlação entre um parâmetro em função de um número n de variáveis, ele calcula para todas as combinações possíveis de variáveis, a recta de ajuste e respectivo coeficiente de correlação. No final é apresentada a equação linear que tem um R^2 mais elevado, para a estimativa do parâmetro requerido.

Seguindo este procedimento, é possível usar os pontos característicos das curvas de análise térmica como variáveis, para estimar parâmetros como a nodularidade ou a densidade de partículas.^[14]

5.2 Preparação do modelo matemático para controlo empírico do processo de produção.

O método de controlo empírico para o processo de produção de ferro fundido compacto, tem como base um modelo matemático em desenvolvimento na empresa OCC GmbH, especificamente para esse fim. A preparação do modelo matemático tem como princípio de funcionamento, correlacionar as variáveis do processo e obter relações (normalmente por via de uma equação) de causa/efeito entre essas mesmas variáveis, para que posteriormente o modelo funcione apenas com base nos resultados de análise térmica. Para alcançar este objectivo, é necessário obter dados

provenientes do laboratório, como as análises do espectrómetro, análises metalográfica, ensaios mecânicos, mas também dados provenientes da análise térmica, como se ilustra na figura 17 ^[8].



Figura 17 - Representação do fluxo de informação necessário para a preparação do modelo matemático de controlo empírico do processo de produção de ferro fundido compacto^[8].

Toda a informação é compilada numa folha de cálculo Excel[®]. A partir da informação recolhida, determinam-se, por recurso aos software CSL[®], quais as variáveis de análise térmica que permitem prever, da forma mais exacta possível, um determinado parâmetro obtido por laboratório como a nodularidade, resistência à tracção ou teor de magnésio. Determinada a melhor correlação para o parâmetro em causa, a equação que lhe deu origem é usada no modelo matemático, e aplicada no processo de controlo de produção ^[8].

Desta forma é possível prever, em poucos segundos (90s aproximadamente), um determinado parâmetro (ex: nodularidade, resistência à tracção) momentos antes do vazamento, e em função dessa previsão prosseguir com o processo ou tomar as medidas correctivas adequadas.

Os parâmetros controlados frequentemente pelo modelo matemático são os teores em carbono e silício, magnésio, estado de inoculação, resistência à tracção, nodularidade e densidade de partículas.

5.3 Amostragem por análise térmica.

O papel principal na realização frequente de amostragem para análise térmica é o de fornecer um Input de informação ao modelo matemático de forma a determinar, o grau de tratamento mais adequado. Uma pequena amostra de metal líquido é retirada com uma colher de amostragem e vazada num cadinho de análise térmica (figura 18) onde o metal solidifica e a variação de temperatura com o tempo é registrada na forma de uma curva.

Os instantes do processo onde se recolhem as amostras são escolhidos de acordo com o controlo que se pretende fazer. Normalmente a amostragem é realizada no final do processo, imediatamente antes do vazamento, de modo a permitir estimar a estrutura de solidificação, as propriedades mecânicas e determinar o tratamento a realizar nas próximas colheres. ^[8]

O cadinho de análise térmica da figura 18, é de design exclusivo da OCC GmbH. Esta é uma peça fundamental em todo o processo de controlo pela precisão e reprodutibilidade dos resultados que fornece devido à sua morfologia e princípio de funcionamento. Este cadinho é muito semelhante a uma moldação, uma vez que as amostras solidificam num ambiente fechado, contrariamente aos cadinhos utilizados nos processos descritos nos capítulos 2.2 e 2.3, onde estes eram abertos e havia troca directa de calor entre a amostra e o ar. Desta forma, pretende-se uma reprodução mais fiel das condições reais de solidificação do metal na moldação. Este cadinho permite ainda eliminar as variações nos resultados que derivam do maior ou menor enchimento das cavidades dos cadinhos de teste, uma vez que as cavidades internas de análise levam sempre a mesma quantidade de metal. Este é um factor de erro muito comum que afecta os cadinhos abertos. ^[8]

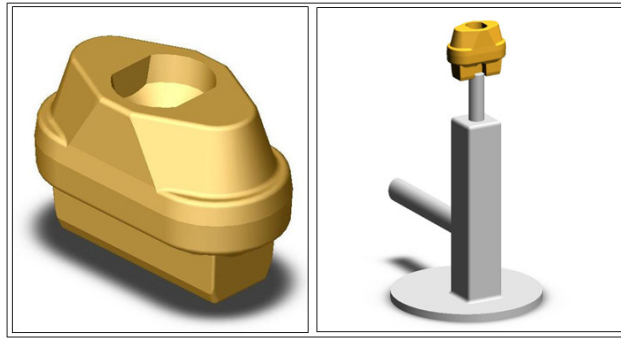


Figura 18 - À esquerda o desenho do cadinho de amostragem para análise térmica. À direita o desenho da montagem do cadinho de amostragem no suporte. ^[8]

Este cadinho é caracterizado por ter duas cavidades internas (designadas respectivamente A e B), sendo que a particularidade reside na possibilidade de uma das cavidades conter uma pequena quantidade de inoculante e a outra não. Desta forma, a técnica permite obter duas curvas de análise térmica, uma para cada cavidade interna, possibilitando assim ver o efeito que a adição de uma dada percentagem mais de inoculante terá sobre a curva de análise térmica, e consequentemente sobre o produto final. Permite também estimar o estado final de inoculação do banho, após a etapa de inoculação tardia, por adição da mesma proporção de inoculante numa das câmaras. Com este princípio é possível testar a reacção de diferentes inoculantes assim como diferentes teores de adição, e ajudar na decisão de definição dos tratamentos seguintes ^[8].

6. Aplicação prática do modelo matemático.

6.1 Descrição do trabalho prático realizado.

O trabalho seguinte teve como objectivo testar a aplicabilidade do modelo matemático proposto, para a produção de ferro fundido compacto, e determinar as equações que permitam ao sistema estimar os teores de magnésio, nodularidade e densidade de partículas, com recurso exclusivo aos dados de análise térmica.

A partir do modelo matemático, pretende-se compreender melhor as características das curvas de análise térmica que resultam da produção destas ligas, assim como compreender de que forma as variáveis do processo, tais como os teores de magnésio e inoculante, influenciam a curva e consequentemente a estrutura de solidificação.

O estudo foi realizado em duas fases. Na primeira foi realizado um estudo intensivo do efeito do magnésio sobre as curvas de análise térmica, sendo que todos

os outros parâmetros foram mantidos constantes. O objectivo deste estudo foi o de obter uma fórmula empírica expedita de conhecer os níveis de magnésio no forno de vazamento por intermédio de análise térmica.

A segunda fase do estudo prendeu-se com a avaliação das curvas de análise térmica para obtenção de uma estrutura de grafite compacta, em função da manipulação do tratamento do metal base tanto a nível de nodularização como de inoculação.

Realizado o estudo sobre estas questões, é objectivo deste trabalho, definir quais os pontos característicos das curvas com influência directa sobre os parâmetros em estudo.

6.2 Descrição do processo e definição dos pontos críticos de controlo.

O processo de produção sobre o qual o estudo foi realizado, é um processo de produção com forno de vazamento, cujas várias etapas são apresentadas na figura 19.

A composição do metal base é semelhante à da produção de ferro fundido nodular e é apresentada na tabela 3. No forno de vazamento era recolhida uma amostra para análise química, para controlar a composição, principalmente os teores em enxofre, que eram fornecidos ao modelo matemático.

Tabela 3 - Composição química aproximada do metal base utilizado na produção de ferro fundido compacto para este trabalho prático.

% C	% Si	% Mn	%S	% Sn	% P	% Cu	% Ni
3,80	1,60	0,30	0,01	0,06	0,01	0,67	0,030

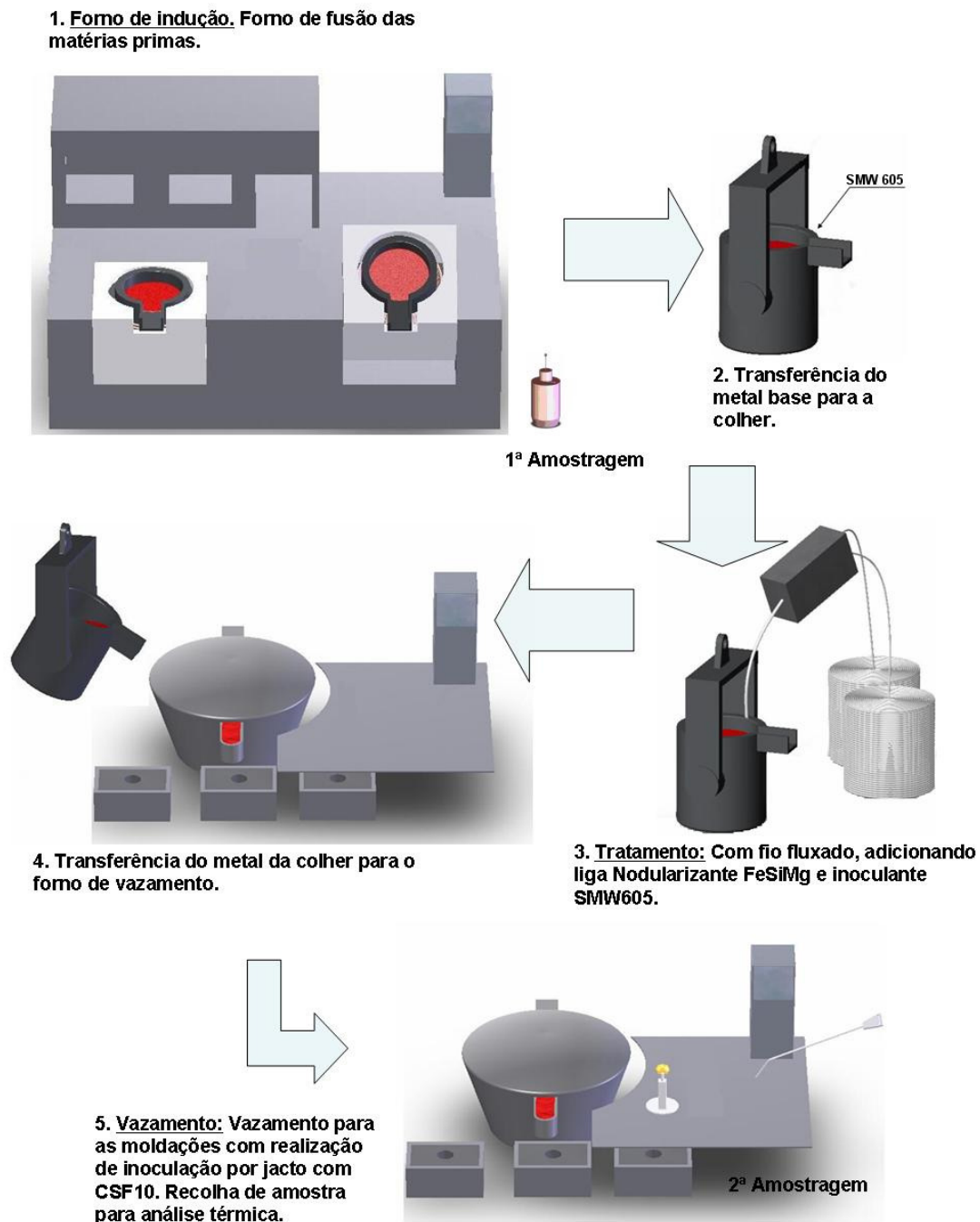


Figura 19 - Sequência do processo de produção sobre o qual se realizaram os testes deste trabalho.

O tratamento de nodularização e inoculação eram realizados na colher de transporte entre o forno de fusão e o forno de vazamento, por intermédio da adição de fio fluxado, com o metal a uma temperatura próxima dos 1435°C. A composição

dos fios é a apresentada na tabela 4. O fio nodularizante utilizado foi uma liga de FeSiMg, e o fio inoculante de designação SMW605 fornecido pela empresa SKW, sendo a adição dos fios realizada à velocidade de 28 m/min. O tratamento era realizado numa colher de 2000Kg, que era transportada para o forno de vazamento logo após o tratamento.

Tabela 4 - Composição do fio nodularizante e inoculante.^[8a]

Nodularizante	46%Si	0,25%R.E.	1,5%Ca	0,7%Al	6%Mg
Inoculante (SMW605)	65% Si	0,8 – 1,2% R.E.	1,8 - 2,4% Ca	0,8% Al	0,8 -1,2% Bi
Inoculante (CSF10)	40% Si	9,6% R.E.	0,56% Ca	0,6% Al	

A amostra para análise térmica era recolhida no bico de vazamento do forno. No momento do vazamento para as moldações, era realizada a etapa de tratamento de inoculação tardia, com CSF10, por projecção de um granulado com 0,5mm a uma velocidade de adição de 17g/mim, à corrente de vazamento.

6.2.1 Planeamento dos testes realizados.

Os testes foram realizados sobre duas temáticas, como referido anteriormente. A primeira foi a definição de uma fórmula de determinação empírica do teor de magnésio por análise térmica. Para isso foram realizados vários tratamentos de nodularização com diferentes adições de fio. Os testes foram realizados em cerca de 200 tratamentos onde se fizeram variar os teores de magnésio entre 0,008 e 0,017%. A variação aqui realizada é muito superior à admissível para produzir ferro fundido compacto, mas é necessária para obter uma boa correlação entre a análise química e a análise térmica, pelo que foi propositada para a realização dos testes. Não foram recolhidas amostras para análise microestrutural, apenas amostras de análise térmica e análise química.

A segunda fase do trabalho foi a definição de uma fórmula de cálculo que permitisse controlar de forma mais eficaz a liga produzida, principalmente no controlo da forma de grafite e dispersão. Para isso, foi definido um plano de amostragem integrado no normal processo de produção, para recolha de dados. Esta fase de testes foi realizada de forma dinâmica, por avaliação das curvas de análise térmica obtidas e correcção dos tratamentos realizados com base na experiência de trabalhos efectuados anteriormente. Nesta etapa foram recolhidas amostras para observação microestrutural e análise térmica simultaneamente (amostras do tipo AccuVo[®], figura 18). Foram recolhidas cerca de 80 amostras, correspondendo a 80 tratamentos.

O procedimento de amostragem e examinação das amostras é apresentado em seguida.

6.3 Amostragem e análise.

6.3.1 Recolha de amostras

A figura 19, ilustra o processo de produção no qual os testes foram realizados. Foram definidos 2 locais de amostragem cuja descrição é a seguinte:

1ª Amostragem: Aquisição de uma amostra para análise química, em especial para determinação do carbono equivalente e teor de enxofre.

2ª Amostragem: A segunda etapa de análise era realizada no forno de vazamento com o objectivo de avaliar o estado do metal a ser vazado para as moldações. A amostra para análise térmica era realizada para dois cadinhos do tipo AccuVo® com a particularidade de que um cadinho continha uma pequena adição do inoculante CSF10 numa das duas câmaras, e o outro cadinho continha uma pequena adição do inoculante SMW605. O propósito desta metodologia de análise é o de avaliar o efeito que o aumento da adição dos inoculantes usados no processo, têm sobre a curva de análise térmica.

As amostras de análise térmica recolhidas para o estudo de nodularidade e densidade de partículas, eram usadas posteriormente para análise microestrutural nos laboratórios da empresa OCC em Mönchengladbach.

6.3.2 Preparação laboratorial das amostras para avaliação microestrutural.

As amostras destinadas a avaliação microestrutural foram analisadas segundo o procedimento apresentado em seguida.

A análise foi desenvolvida de forma a torná-la o mais reprodutível possível, definindo criteriosamente as várias etapas de polimento e de avaliação microestrutural, de forma a evitar desvios entre os resultados obtidos para as várias amostras.

Preparação e análise das amostras

As amostras para análise metalográfica, são provenientes dos ensaios de análise térmica, e têm a forma apresentada na figura 20, após serem retiradas da areia.

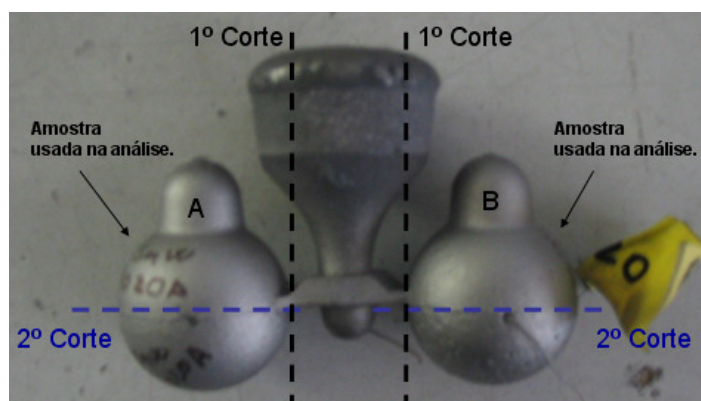


Figura 20 - Ilustração das amostras resultantes da análise térmica, usadas na análise microestrutural.

As amostras foram então cortadas, conforme se indica na figura acima, com uma serra de fita. A superfície das amostras analisada era a parte superior que resultava do 2º corte. Em seguida as amostras foram devidamente envolvidas em resina, num processo de montagem a frio e posteriormente identificadas. Seguiu-se o processo de preparação metalográfica das amostras. O polimento foi realizado num equipamento de polimento automático, com um suporte para seis amostras. O procedimento de polimento é descrito na tabela 5, e foi meticulosamente seguido, para que possíveis variações no processo não alterassem os resultados.

Tabela 5 - Descrição do processo de preparação metalográfica das amostras provenientes dos ensaios de análise térmica.

Etapa de Preparação	Descrição	Tempo de preparação (minutos)
Polimento Grosseiro	Disco de polimento diamantado de 120 mesh da Struers.	1
	Disco de polimento diamantado de 200 mesh da Struers.	1
	Disco de polimento diamantado de 600 mesh da Struers.	1
	Lixa abrasiva de SiC, 800mesh da Struers.	2
Lavagem das amostras	Lavagem do suporte e amostras, em água corrente. Secagem com ar comprimido.	1
Polimento Fino	Suspensão de Diamante Floc-Tuch da DiaProPlus (Struers), num pano de polimento	9 (adições de fluido de polimento em intervalos de 3 minutos)
Ataque químico	Solução de Nital 4%	3 Segundos

A análise das amostras foi realizada em duas etapas. A primeira era realizada logo após o polimento fino, para análise dos parâmetros relacionados com as partículas de grafite, sua morfologia e dispersão. A segunda análise era realizada

após ataque químico com Nital 4%, para observação e quantificação das fases que compunham a matriz e verificação da existência de carbonetos. O microscópio utilizado foi um Nikon OptiPhot com uma câmara digital Sony. O software utilizado na análise foi o programa PAQI. A aquisição de imagens para cada amostra era realizada de forma manual, com a captura de 28 imagem em cada amostra de forma distribuída, para garantir que as imagens eram representativas da globalidade da estrutura. Todas as imagens e respectivos dados foram armazenados para posterior estudo.

Controlo dos resultados laboratoriais

O controlo do processo de preparação das amostras era realizado com o objectivo de garantir a eficiência do processo de polimento das amostras e consequentemente uma rigorosa análise das estruturas. Para alcançar tal objectivo definiu-se um procedimento de controlo, que é descrito em seguida.

O laboratório dispõe de varias amostras padrão, das quais são conhecidas a nodularidade e densidade de partículas. As amostras padrão eram preparadas e analisadas nos laboratórios da OCC e a análise não podia diferir em 3% da análise do laboratório de referência, para as amostras serem processadas.

No início dos trabalhos de preparação das amostras usadas neste trabalho prático, no primeiro conjunto de amostras a serem polidas eram usadas no suporte 5 amostras e uma amostra padrão. No final da preparação, a amostra padrão era analisada, sem ataque químico, para quantificação da nodularidade e densidade de partículas. Se os desvios entre a análise actual da amostra padrão e a análise de referência não fossem superiores a 3%, considerava-se o processo de polimento eficiente e as amostras referentes ao trabalho prático eram analisadas. Se os erros da amostra padrão fossem superiores a 3% o processo de polimento era reiniciado. Este erro de 3% era determinado por avaliação da densidade de partículas. Ou seja, se o erro na determinação da densidade de partículas for inferior a 3% considera-se o polimento eficaz. Os testes internos realizados à determinação da nodularidade, indicam que esta é determinada com uma incerteza de $\pm 3\%$ de nodularidade.

As amostras padrão eram usadas em grupos de 6, e a sua utilização era realizada da seguinte forma. Consideremos as amostras padrão com a designação P1, P2, P3, P4, P5, P6. No primeiro polimento do dia era usada uma amostra padrão (no caso a P1) e 5 amostras do trabalho prático. Assumindo que o polimento foi eficiente, no polimento seguinte eram usadas 6 amostras do trabalho prático no suporte de

polimento. No polimento seguinte era usada a amostra padrão P2 e 5 amostras do trabalho prático. Este procedimento prosseguia, e quando a amostra padrão P6 era utilizada, no próximo polimento utilizava-se de novo a amostra P1 e reiniciava-se o ciclo. O conjunto das 6 amostras padrão podia ser utilizado até serem analisadas 8 vezes, sendo que a partir daí era usado um novo conjunto de 6 amostras padrão.

Desta forma era mantido o rigor das análises microestruturais de forma a tornar os resultados credíveis.

Relativamente à medição das temperaturas nas curvas de análise térmica, estima-se que a incerteza associada a cada medição de temperatura seja de $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$. O resultado da avaliação que permitiu determinar esta variação é apresentado no gráfico 9 da secção A3 dos anexos.

6.4 Resultados experimentais e sua interpretação

Neste sub-capítulo serão apresentados os resultados experimentais do trabalho desenvolvido nesta tese de mestrado.

Devido à natureza do trabalho e técnica de tratamento dos dados, nesta secção apenas são apresentados os resultados que provêm do tratamento da globalidade dos dados obtidos, sendo que os dados originais, devido à sua extensão não são apresentados.

Os resultados são apresentados em duas secções, referentes respectivamente à tentativa de definição de um modelo empírico de previsão dos teores de magnésio pela técnica de análise térmica, e de um modelo matemático para controlo empírico da microestrutura de solidificação, nomeadamente os parâmetros de nodularidade e densidade de partículas, também por análise térmica.

A figura 21 apresenta o modelo de curvas obtidas durante os ensaios, a partir do software PhaseLab[®]. No display eram apresentadas as 3 curvas que resultavam da análise. Segundo a apresentação da figura 21, a “*curva real*” diz respeito à curva de solidificação do metal no estado real, ou seja, de acordo com a composição após tratamento de Nodularização/Inoculação; a “*Curva Inoculada 1*” diz respeito à curva obtida na câmara que contem a adição do Inoculante CSF10 e finalmente a “*Curva Inoculada 2*” representa a curva obtida na câmara que continha o inoculante SMW605. A curva real e Inoculada 1, são típicas de uma solidificação hipo-eutética, com uma primeira inflexão pouco intensa que diz respeito à solidificação da austenite, e uma segunda reacção mais acentuada que diz respeito à nucleação do eutético. Já a curva Inoculada 2 (com SMW605) apresenta uma solidificação típica

dos ferros de composição eutética, uma vez que se observa uma única inflexão, que corresponde a nucleação eutética, sem nucleação primária de austenite ou grafite. Os mecanismos que estão na base da alteração do tipo de solidificação das amostras inoculadas com SMW605 estão ainda em estudo, não sendo possível apresentar uma prova científica fundamentada. Contudo, pelos testes realizados, constatou-se que para teores mais baixos de magnésio, inferiores a cerca de 0,007%, a curva de solidificação da amostra inoculada com SMW605 passa a ser do tipo hipo-eutética. Pode-se especular que o magnésio exerce uma certa influência sobre a precipitação da austenite primária. No entanto é apenas uma especulação e carece de prova científica.

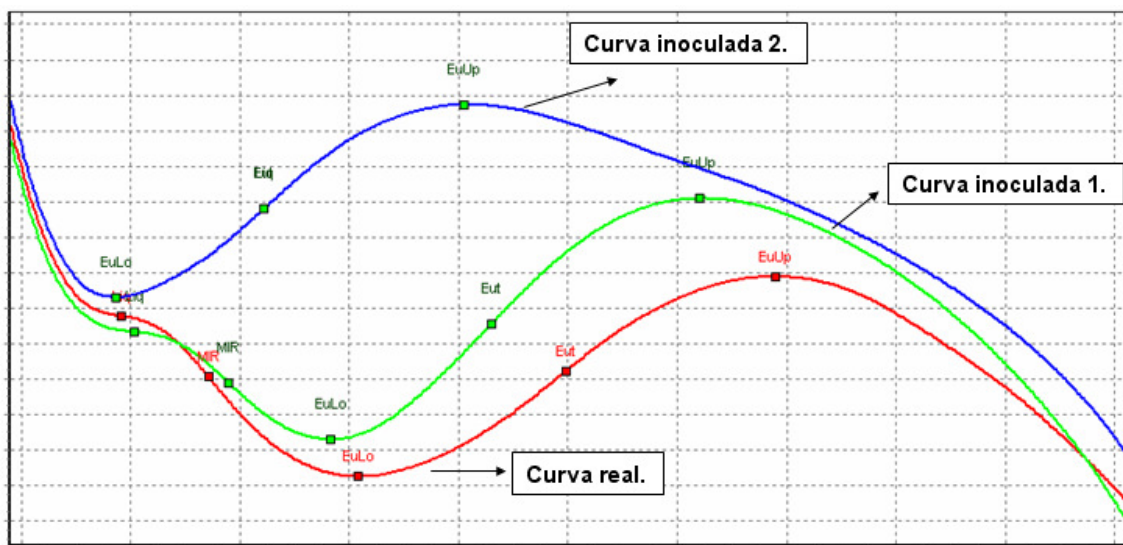


Figura 21 - Apresentação das curvas de análise térmica tipo, obtidas durante os ensaios realizados.

Como resultado das curvas, na análise do processo são usados os seus pontos característicos, como descrito no capítulo 5. Esses pontos característicos são compostos por duas coordenadas de acordo com os dois eixos do gráfico, respectivamente uma temperatura (°C) e um tempo de ocorrência (s).

Com base na utilização da análise térmica, verificou-se que o tempo de ocorrência de uma determinada transformação metalográfica depende da temperatura de vazamento da amostra. Para tornar válida a utilização da variável tempo, no estudo das correlações, é necessário que a temperatura de vazamento das amostras seja sempre constante, o que na prática é difícil de se verificar devido a uma multiplicidade de factores.

A solução encontrada para este problema foi a realização de uma compensação matemática da temperatura de vazamento, que em análise térmica é identificada pela temperatura máxima registrada. Foi então usada uma técnica de correlação onde se avalia o efeito da temperatura máxima registrada sobre o tempo

de ocorrência da reacção, como por exemplo a influência da temperatura máxima sobre o tempo de ocorrência da temperatura de liquidus. O resultado obtido foi o seguinte:

$$LIQ_{(s)} = -105,5 + 0,097 \times T(^{\circ}C)_{Max}$$
$$R^2 = 0,4132$$

Fazendo a leitura da equação, verificamos que o aumento de 1°C na temperatura máxima, aumenta o tempo de ocorrência do ponto de Liquidus em 0,097 segundo. Tendo como base esta informação, e sabendo qual a temperatura máxima média obtida para todos os ensaios realizados, é possível realizar as compensações nos tempos de acordo com a formula apresentada na equação 7.

Equação 4

$$LIQ_{\beta}(s) = LIQ_{(s)} + [(T(^{\circ}C)_{Max_{\mu}} - T(^{\circ}C)_{Max}) \times 0,097]$$

onde $LIQ_{\beta}(s)$ é o novo tempo de ocorrência da temperatura de liquidus; $LIQ_{(s)}$ é o tempo original de ocorrência da temperatura de liquidus; $T(^{\circ}C)_{Max_{\mu}}$ é a temperatura máxima média registrada durante do ensaios; $T(^{\circ}C)_{Max}$ é a temperatura máxima registrada para a curva referente ao ponto $LIQ_{(s)}$.

Embora esta aproximação não seja perfeita, uma vez que o valor de correlação obtido (R^2) é de apenas 0,41, esta é sempre uma aproximação à realidade com o objectivo a melhorar os resultados obtidos.

Esta operação de ajuste dos pontos foi aplicada a todos os tempos de ocorrência dos pontos característicos da curva de análise térmica.

6.4.1 Determinação empírica dos níveis de magnésio através de análise térmica.

Para a determinação dos pontos característicos das curvas de análise térmica, que melhor permitem estimar os teores de magnésio do banho, foi utilizado o software CSL[®], desenvolvido pela empresa OCC.

A correlação é realizada entre os teores de magnésio determinados pelo espectrómetro e o cálculo desses mesmos teores recorrendo às variáveis de análise térmica. Em seguida, na tabela 6, são apresentadas as melhores correlações obtidas, respectivamente para 1, 2 e 3 variáveis.

Tabela 6 - Correlações obtidas para a estimativa da Magnésio.

Nº	Variáveis	Equação	Coefficiente de Correlação (R ²)
1	SMW_EUT_UP_Z	$0,0276 - 0,0004 \times \text{SMW_EUT_UP_Z}$	0,59
2	SMW_EUT_UP_Z SMW_EUT_End_By_ROC	$0,0134 - 0,0004 \times \text{SMW_EUT_UP_Z} + 0,0002 \times \text{SMW_EUT_End_By_ROC}$	0,67
3	CSF_EUT_End_By_ROC_Z CSF_EUT SMW_EUT_UP_Z	$0,0267 + 0,0001 \times \text{CSF_EUT_End_By_ROC_Z} - 0,0002 \times \text{CSF_EUT} + 0,0003 \times \text{SMW_EUT_UP_Z}$	0,71

Para uma variável de análise térmica, o parâmetro que melhor estima o teor de magnésio dissolvido no banho é o tempo (s) de ocorrência do ponto eutético máximo (*SMW_Eut_UP_Z*) da curva obtida no cadinho de análise com o inoculante SMW, com um coeficiente de correlação de $R^2 = 0,59$.

Para utilização de duas variável de análise térmica, é indicado de novo o tempo (s) de ocorrência do ponto eutético máximo (*SMW_Eut_UP_Z*) e a estimativa de fim da reacção eutética (para $dT/dt = 0,4^\circ\text{C/s}$) também para a curva SMW (*SMW_Eut_End_By_ROC*), com um coeficiente de correlação de $R^2 = 0,67$.

Para três variáveis, a correlação obtida é apresentada no gráfico 1.

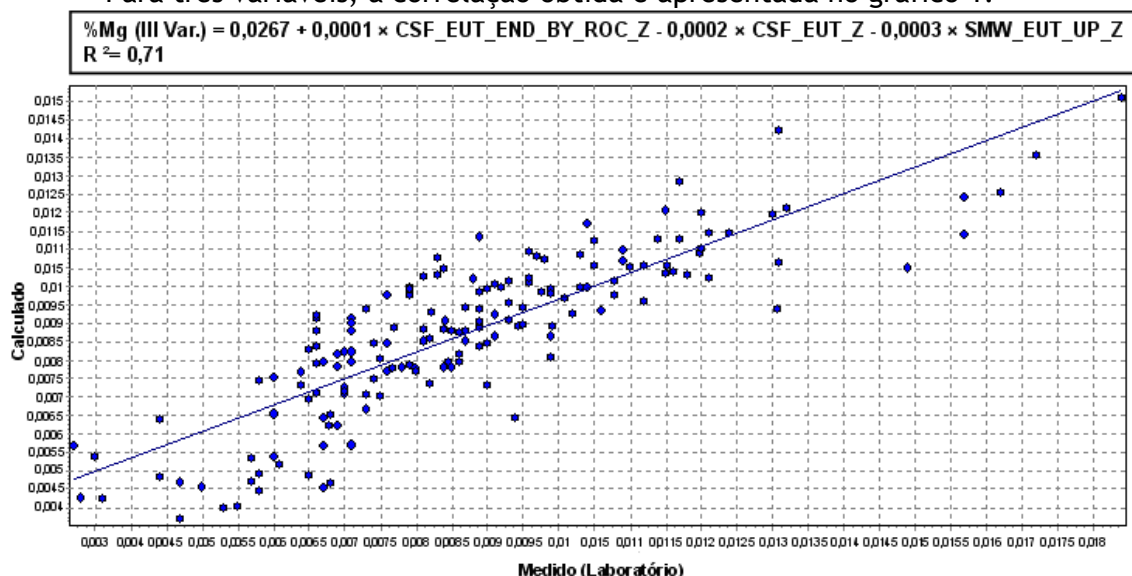


Gráfico 1 - Correlação entre %Mg e análise térmica, determinada com três variável.

As variáveis são, de novo o tempo (s) de ocorrência do ponto eutético máximo (*SMW_Eut_UP_Z*) da curva obtida com o inoculante SMW, e desta vez dois pontos obtidos pela curva onde se usou o inoculante CSF. Esses pontos são respectivamente a estimativa do tempo de fim da reacção eutética (para $dT/dt = 0,4^\circ\text{C/s}$) (*CSF_Eut_End_By_ROC_Z*), e o momento (em segundos) da ocorrência do ponto eutético (*CSF_Eut_Z*) com um coeficiente de correlação de $R^2 = 0,71$.

Podemos avaliar que, principalmente para a correlação que utiliza 3 variáveis, o valor do coeficiente de correlação obtido ($R^2 = 0,71$) indica que estamos perante uma equação de previsão aceitável, sendo que o mais importante é conhecer qualitativamente quais as variáveis da curva mais sensíveis aos diferentes teores de magnésio.

Durante a elaboração desta análise foi observado que para diferentes níveis de magnésio, a reacção eutética era a secção da curva onde naturalmente os efeitos desta variação são sentidos. Numa tentativa de melhorar as correlações obtidas, novos parâmetros foram calculados com base nas curvas de análise térmica. Na observação das várias curvas verificou-se que para diferentes níveis de magnésio, o declive da curva entre o ponto eutético mínimo e os pontos de estimativa de final de solidificação também variavam. Para avaliar este efeito, criaram-se várias rectas imaginárias que traduzem o declive entre estes pontos nas diferentes curvas. Um exemplo da formulação dessas rectas é apresentado na figura 22 para o ponto eutético mínimo e o ponto estimado de final da reacção eutética para $dT/dt = 0,4$ °C/s. Desta forma pretende-se avaliar a intensidade do início da reacção de nucleação eutética por intermédio de uma só variável. O nome dessa variável será identificado como *CSF_Declive(Eut_Lo<>Eut_End_By_ROC)*, indicando os pontos usados para calculo do declive. O modelo de correlação foi novamente aplicado, mas desta vez incluindo as novas variáveis.

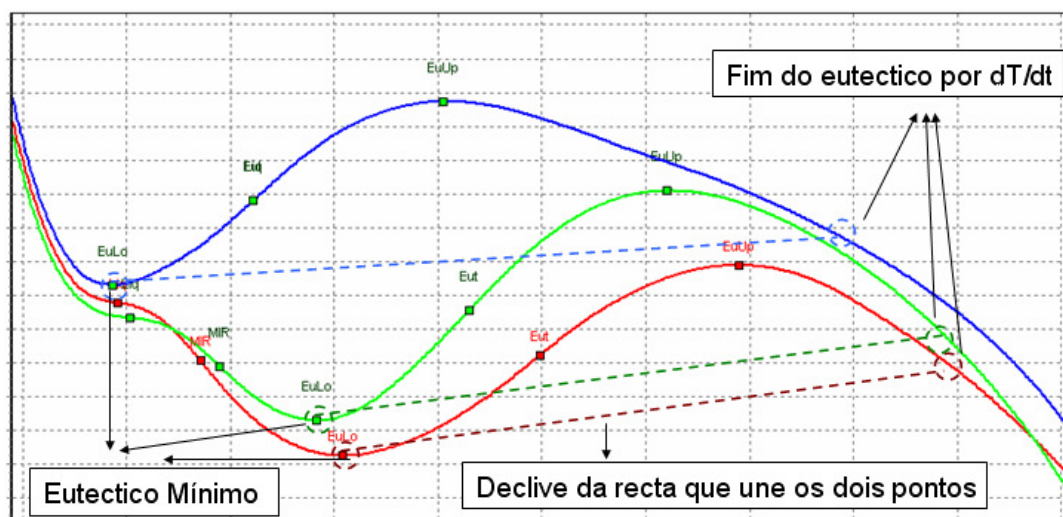


Figura 22 - Ilustração das rectas imaginárias entre o ponto eutético mínimo e o final da reacção eutética estimado para $dT/dt=0,4$ °C/s, para as diferentes curvas.

Uma vez que para uma variável, a correlação obtida foi a mesma que se obteve na tabela 6, são apresentadas apenas as correlações para 2 e 3 variáveis, na tabela 7.

Tabela 7 - Correlações obtidas para a estimativa da Magnésio, com a inclusão de novos parâmetros de avaliação das curvas.

Nº	Variáveis	Variáveis	Equação	Coefficiente de Correlação (R²)
2	SMW_EUT_UP_Z	CSF_Declive(EUT_LO<>EUT_End_By_ROC_I)	$0,0267 - 0,0003 \times \text{SMW_EUT_UP_Z} + 0,0069 \times \text{CSF_Declive(EUT_LO<>EUT_End_By_ROC_I)}$	0,70
3	CSF_EUT_End_By_ROC_II_Z	SMW_EUT_UP_Z	$0,0235 + 0,0001 \times \text{CSF_EUT_End_By_ROC_II_Z} - 0,0003 \times \text{SMW_EUT_UP_Z} + 0,0069 \times \text{CSF_Declive(EUT_LO<>EUT_End_By_ROC_I)}$	0,72

A melhor correlação obtida para duas variáveis foi obtida para os pontos *SMW_Eut_Up_Z* e o declive entre o ponto eutético mínimo e a estimativa de final da reacção eutética para $dT/dt = 0,4 \text{ } ^\circ\text{C/s}$ na curva obtida para o inoculante CSF (*CSF_Declive(Eut_Lo<>Eut_End_By_ROC)*), com um coeficiente de correlação de $R^2 = 0,70$; superior ao obtido na tabela 6 também para duas variáveis.

Para a utilização de 3 variáveis, a melhor correlação é apresentada no gráfico 2, para um coeficiente de correlação de $R^2 = 0,72$, para as mesmas variáveis, *SMW_Eut_Up_Z* e (*CSF_Declive(Eut_Lo<>Eut_End_By_ROC)*) mais a estimativa do tempo de fim da reacção eutética (para $dT/dt = 2^\circ\text{C/s}$) (*CSF_Eut_End_By_ROC_II_Z*).

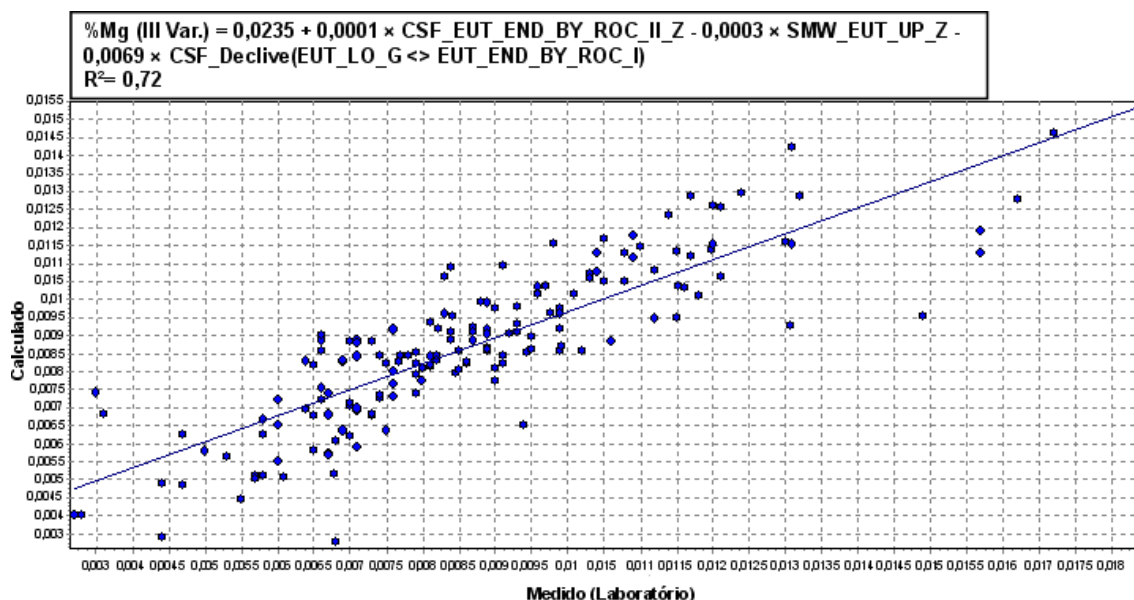


Gráfico 2 - Correlação entre %Mg e análise térmica, determinada com três variáveis, considerando o declive de uma recta imaginária entre os pontos eutéticos.

Dos resultados aqui apresentados poderemos sugerir que o método mais aproximado de estimativa do teor de magnésio do banho, é a fórmula sugerida pelo gráfico 2, devido ao maior coeficiente de correlação. Este facto indica que esta é a fórmula de cálculo que permite uma maior proximidade ao valor real, determinado

pelo espectrómetro. Mas uma vez que o coeficiente não é de 1, esta fórmula deve sempre ser usada como uma aproximação, para avaliação qualitativa e não quantitativa da influência do magnésio sobre as curvas de análise térmica.

As variáveis *CSF_Eut_End_By_ROC_II_Z*, *SMW_Eut_Up_Z* e *CSF_Declive(Eut_Lo<>Eut_End_By_ROC)*, podem ser consideradas como indicativas da eficiência do tratamento de nodularização realizado ao banho, uma vez que a correlação do gráfico 2 indica uma interligação entre estas variáveis e o teor em magnésio. No entanto esta dependência é mais forte com o parâmetro *SMW_Eut_Up_Z*, como constata na tabela 8. Conclui-se que à medida que o magnésio aumenta, o ponto eutético máximo ocorre mais cedo. O parâmetro *CSF_Eut_End_By_ROC_II_Z* não tem uma tendência de variação com o magnésio muito clara, exercendo uma baixa influência sobre a estimativa do magnésio. O significado destas variáveis é discutido no capítulo de reflexão sobre os resultados práticos.

Tabela 8 - Resultados do teste T-Student para a equação de correlação apresentada no gráfico 2.

Variáveis	Teste T-Student
K0	13,1
K1 – CSF_EUT_End_By_ROC_II_Z	2,4
K2 – SMW_EUT_UP_Z	-14,5
K3 – Declive(EUT_LO<>EUT_End_By_ROC_I)	-4,9

O efeito do magnésio sobre as curvas hipo-eutéticas, é apresentada na figura 23 para níveis de Mg de 0,006 e 0,009%, medidos pelo espectrómetro.

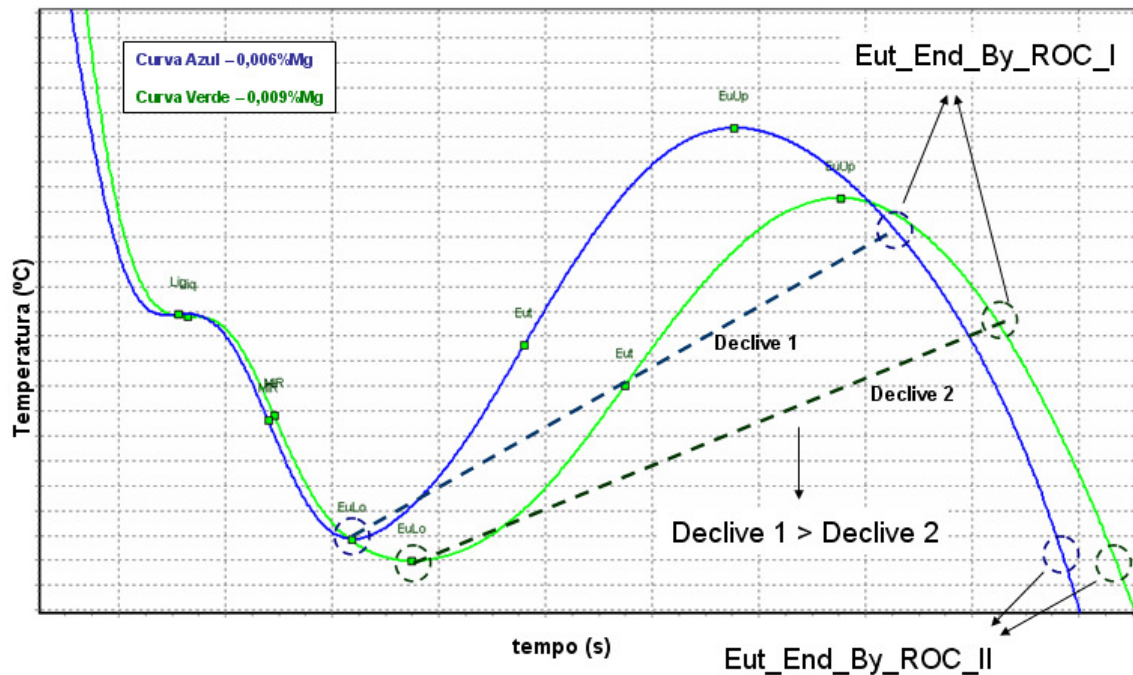


Figura 23 - Comparação entre curvas obtidas com inoculante CSF10, para níveis de Mg de 0,006 e 0,009%.

Observamos pela figura que o aumento dos níveis de magnésio do banho provoca uma diminuição da intensidade e aumento da amplitude de recalescência eutética, traduzidos pelo declive da curva entre os pontos EUT_Lo e EUT_End_By_ROC_I. Um menor declive desta recta fictícia, indica níveis de magnésio mais elevados.

É então, visualmente possível, avaliar de forma qualitativa, o teor de magnésio de duas ou várias curvas hipo-eutéticas.

No que concerne as curvas obtidas nos cadinhos de análise térmica que continham uma adição extra do inoculante SMW, com base na correlação obtida, pode-se sugerir que o ponto eutético máximo da curva é o melhor indicador do teor de magnésio, na medida em que todas as correlações obtidas este ponto está sempre presente. Aliás, quando na tabela 6, se usou apenas uma variável, este foi o parâmetro mais significativo, com um R^2 de 0,59, que embora não seja classificado como correlação forte ($R^2 > 75\%$) é um valor animador tendo em consideração o trabalho realizado até este momento e respectivas conclusões, que permitiram melhorar no método de análise disponível e desenvolver o modelo matemático para obtenção de melhores correlações empíricas. A figura 24, demonstra a variação nas curvas, com o aumento de magnésio.

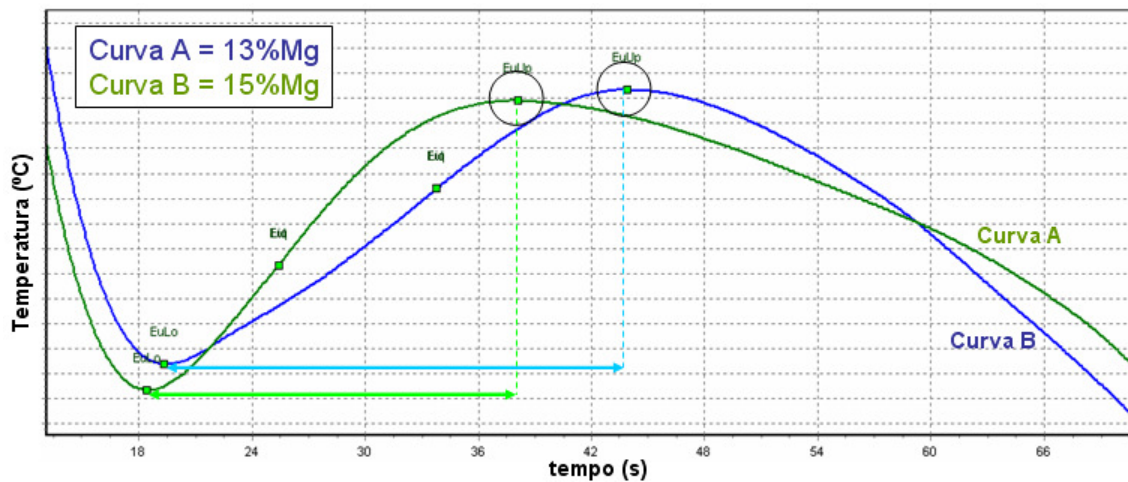


Figura 24 - Exemplificação das curvas obtidas com inoculante SMW, para teores de magnésio de 13 e 15%.

Admitimos também, que o uso da correlação matemática obtida se ajusta aos objectivos de controlo pretendidos, pelo que a sua utilização prática é apropriada.

Teste à correlação de estimativa do Magnésio.

Para avaliar a aplicabilidade da correlação de previsão do teor em Magnésio, utilizou-se uma pequena base de dados, composta por 48 resultados experimentais, provenientes do mesmo processo e adquiridos numa data posterior aos dados usados na correlação apresentada no gráfico 2. Nesta avaliação, os dados de análise térmica foram usados para determinar os teores em magnésio segundo a fórmula indicada no gráfico 2 e posteriormente comparados com os dados provenientes do laboratório (Mg% real). A concordância entre os dados obtidos é apresentada no gráfico 3.

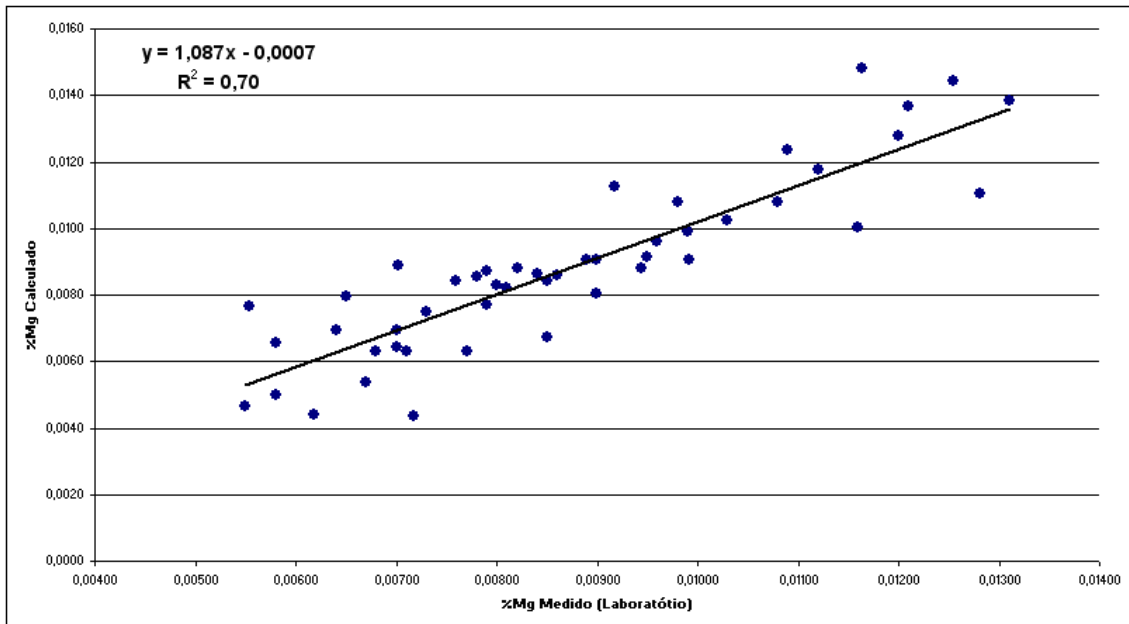


Gráfico 3 - Comparação entre os teores de magnésio medidos e a sua estimativa por análise térmica.

A linha de tendências apresentada no gráfico 3, com um coeficiente de correlação de $R^2 = 0,70$, indica que o método de previsão permite uma aproximação satisfatória aos reais teores de magnésio medidos para as amostras em análise.

6.4.2 Determinação empírica da Nodularidade através de análise térmica.

Para o estudo do controlo empírico da qualidade do ferro fundido compactos, duas variáveis foram consideradas de primordial importância. A nodularidade e a densidade de partículas. Para este estudo, foram apenas utilizadas as curvas referentes as amostras obtidas por análise térmica sem adição de inoculante no cadinho de análise e com a adição extra do inoculante CFS. As curvas que resultam da adição extra de SMW no cadinho de análise térmica não foram usadas devido ao facto destas curvas terem uma morfologia eutética e não hipo-eutética. Uma vez que durante a produção são pretendidas estruturas que resultem de uma solidificação hipo-eutética as curvas SMW não foram avaliadas.

Em seguida são apresentadas as correlações obtidas para o estudo destes dois parâmetros, procedendo-se de forma análoga ao método usado para estudo dos teores de magnésio. Contudo, não são avaliadas duas ou três curvas em simultâneo como foi ilustrado na figura 22, mas sim cada curva individualmente, para que a correlação seja baseada na análise singular de cada curva, avaliando também o efeito da adição do inoculante sobre a curva e a microestrutura. Esta condicionante

também resulta do facto de que cada curva resultante da amostragem tem uma nodularidade específica, o que não acontecia na correlação com o magnésio, uma vez que aí, numa amostragem, as três curvas obtidas tinham os mesmos teores de magnésio, que era o parâmetro em análise.

Para o estudo da nodularidade, foram obtidas as correlações apresentadas na tabela 9.

Tabela 9 - Correlações obtidas para a estimativa da Nodularidade.

Nº	Variáveis	Equação	Coefficiente de Correlação (R ²)
1	EUT_END_BY_ROC_I_Z	$-25,02 + 0,5 \times \text{EUT_END_BY_ROC_I_Z}$	0,61
2	EUT EUT_Beg_By_ROC	$-617,7 - 0,11 \times \text{Eut} + 0,67 \times \text{EUT_BEG_BY_ROC}$	0,73
3	EUT EUT_REC EUT_End_By_ROC_Z	$104,2 - 0,09 \times \text{EUT} - 0,05 \times \text{EUT_REC} + 0,18 \times \text{EUT_End_By_ROC_Z}$	0,78

A tabela 9 indica as variáveis que melhor permitem estimar a nodularidade. A melhor correlação obtida para a utilização de 3 variáveis, mostra que as variáveis que melhor traduzem a variação da nodularidade são a temperatura do ponto eutético, a recalescência eutética e o tempo de ocorrência do final da reacção eutética estimada para $-dT/dt = 0,4s$. O gráfico de correlação para as 3 variáveis é apresentado em seguida.

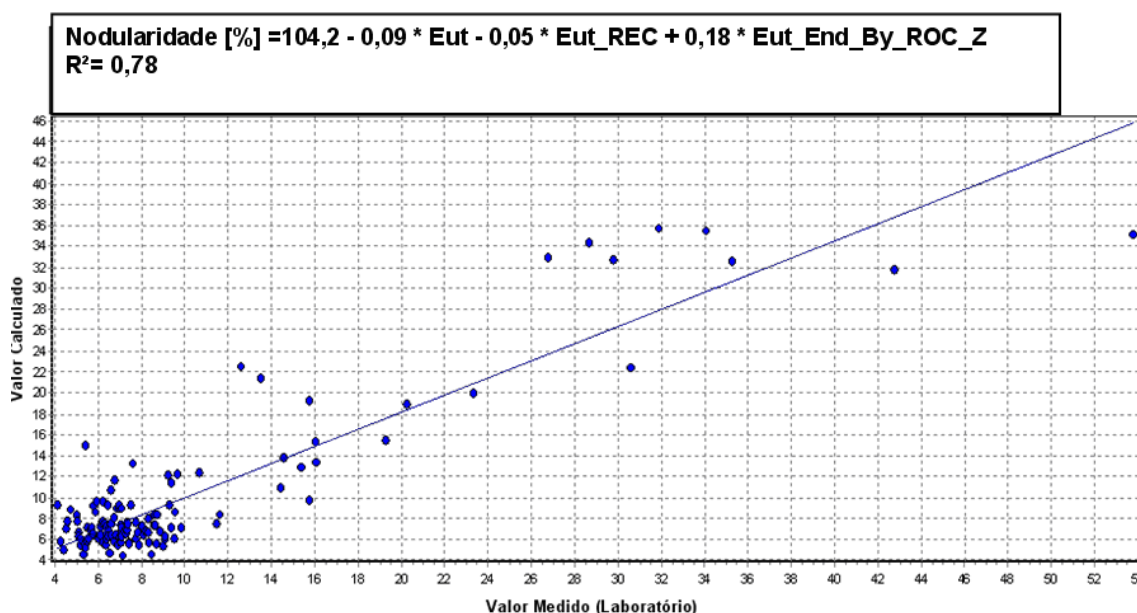


Gráfico 4 - Gráfico de correlação para a estimativa da Nodularidade, em função das 3 melhores variáveis de análise térmica.

Por observação do gráfico 4, verifica-se que nos dados experimentais obtidos, a grande maioria dos pontos foram obtidos para valores de nodularidade entre 6 e

9%. Este acontecimento é natural na medida em que no processo, no qual foram realizados os testes, estes eram os valores alvo a obter. Os valores de nodularidade mais elevada, são resultado da adição excessiva de liga nodularizante, muitas vezes adicionada propositadamente para obter uma maior distribuição dos resultados. O gráfico indica que a equação de correlação não é muito precisa na determinação da nodularidade para teores entre 5 e 9%, na medida em que não há um alinhamento claro dos pontos. Este facto advém das pequenas alterações das curvas de análise térmica em variações de nodularidade muito pequenas e no facto do erro do laboratório na determinação deste parâmetro ser de $\pm 3\%$ de nodularidade. No entanto, para valores mais elevados, a equação funciona, uma vez que há um razoável alinhamento dos pontos. Este facto é comprovado pelo coeficiente de correlação de 0,78.

Fundamentalmente, a equação obtida é capaz de determinar, em função da análise térmica, se a nodularidade se encontra no intervalo de 6 a 10%, no qual se pretende trabalhar, ou se apresenta valores superiores. O significado dos parâmetros apresentados na equação será avaliado no capítulo seguinte.

O teste T-Student mostra a influência que as variáveis indicadas pela correlação têm sobre o parâmetro que se está a estimar. Para a correlação apresentada no gráfico 4, o teste indica que o ponto de estimativa de fim da reacção eutética para $-dT/dt=0,4$ (Eut_End_By_ROC_Z) é o parâmetro com mais influência, como se apresenta na tabela 10.

Tabela 10 – Resultados do teste T-Student para a equação de correlação apresentada no gráfico 4.

Variáveis	Teste T-Student
K0	12,3
K1 – EUT	2,8
K2 - EUT_REC	-0,6
K3 - EUT_End_By_ROC_Z	-16,1

A figura 25 mostra duas curvas de análise térmica, obtidas nos testes realizados, que têm estrutura compacta com diferentes níveis de nodularidade. As principais inflexões, que melhor permitem identificar as alterações nas curvas (indicadas pela equação do gráfico 4), são também apresentadas para permitir a sua comparação.

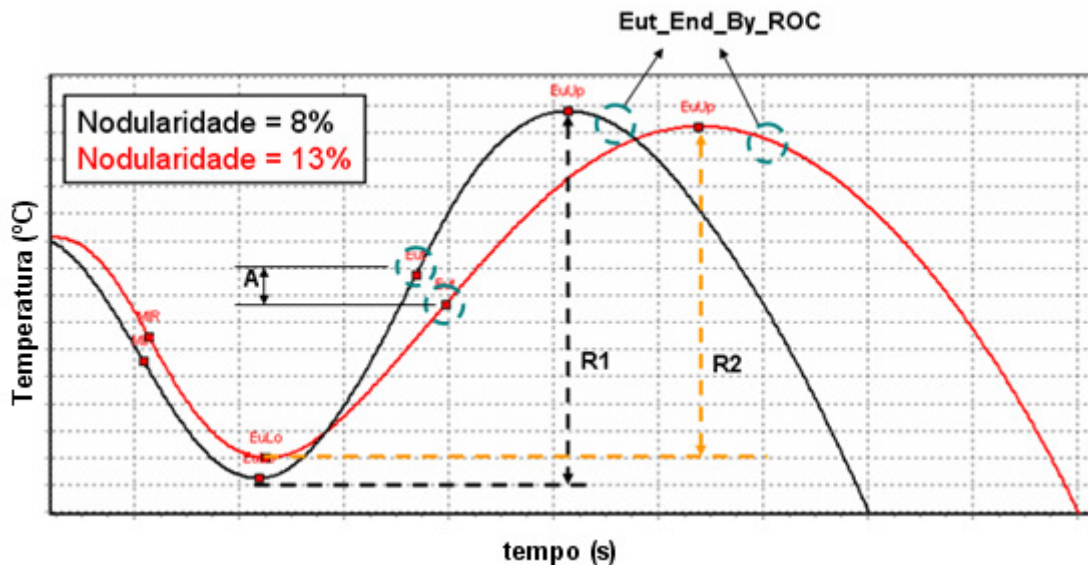


Figura 25 - Comparação entre curvas com diferente Nodularidade [%], e indicação da variação dos pontos usados pela equação do gráfico 4.

Na figura é possível constatar a diminuição da recalescência na curva de maior nodularidade ($R1 > R2$), que à semelhança das curvas apresentadas na figura 23, evidencia a maior presença de magnésio, por via da diminuição da intensidade da reacção eutética e maior amplitude ou duração da reacção. Observa-se também que à medida que a nodularidade aumenta, a temperatura do ponto eutético diminui (ponto A na figura 25) e o ponto Eut_End_By_Roc ocorre mais tarde, confirmando a evolução dos parâmetros apresentados na correlação. A diminuição da temperatura eutética (ponto A na figura 25) deve-se igualmente à diminuição da intensidade da recalescência, que traduz o calor libertado durante o início da reacção eutética. Verifica-se, pela comparação das curvas que, para nodularidades mais elevadas, a reacção eutética não atinge temperaturas tão elevadas (menores valores de Eut_Up), mas a sua reacção é mais demorada, sendo que este efeito conjunto pode ser traduzido pela movimentação do ponto Eut_End_By_Roc. Este ponto é determinado quando a velocidade de arrefecimento ($-dT/dt$) é igual a $0,4^{\circ}\text{C/s}$. Isto indica que para nodularidades superiores, esta velocidade de arrefecimento é atingida mais tarde, indicando que a reacção é mais lenta.

Teste à correlação de estimativa da Nodularidade.

À semelhança do que foi realizado para os teores de magnésio, também aqui se fez um teste à correlação obtida no gráfico 4. Foi utilizada uma base de dados de 32 amostras, obtidas depois da realização dos ensaios que deram origem às correlações. O resultado da comparação entre os valores de nodularidade medidos

para essas amostras e os valores estimados por via da análise térmica são apresentados no gráfico 5.

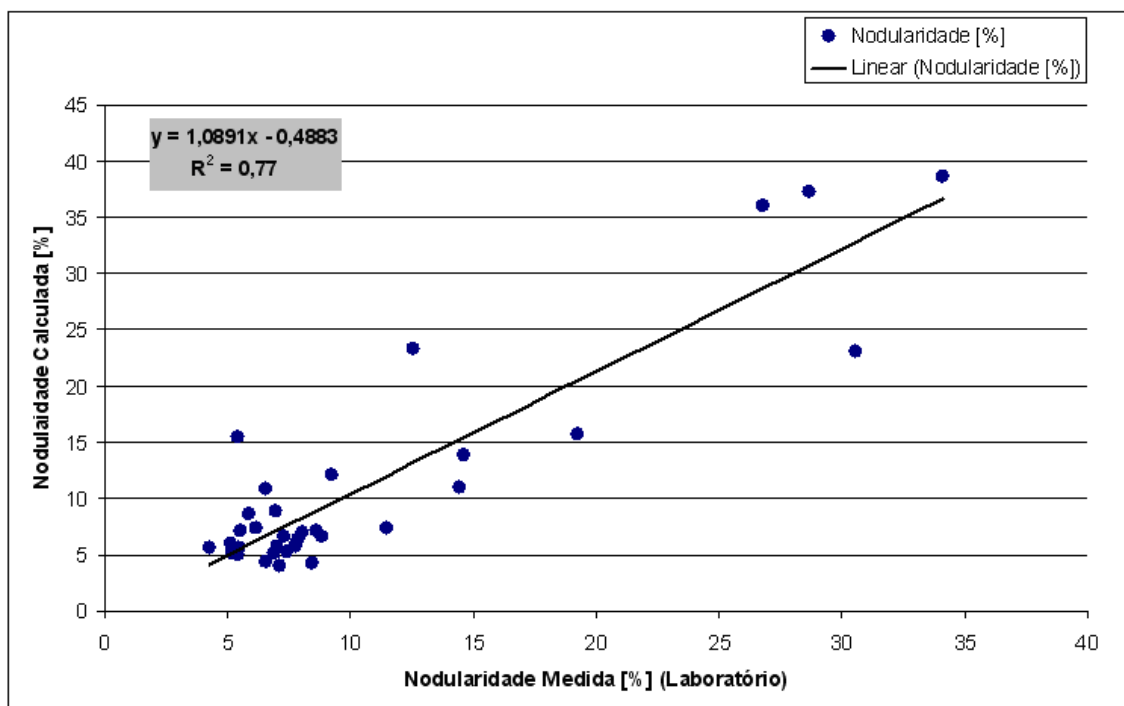


Gráfico 5 - Teste à equação de calculo da nodularidade obtida no gráfico 4.

A avaliação aos resultados obtidos no gráfico 5, para a aferição da eficácia da equação de correlação, pode ser avaliada pela linha de tendência ajustada aos pontos de gráfico. O coeficiente de correlação de 0,77, indica que a equação consegue uma aproximação razoável ao valor real de nodularidade, mas principalmente permite determinar eficazmente valores de nodularidade elevados. Estes resultados indicam que os parâmetros apresentados na equação do gráfico 4, são influentes na forma como se dá a solidificação e crescimento da grafite.

6.4.3 Determinação empírica da densidade de partículas através de análise térmica.

O estudo da densidade de partículas foi realizado com a mesma base de dados utilizada no estudo da nodularidade, e os resultados das correlações são apresentados na tabela seguinte.

Tabela 11 - Correlações obtidas para a estimativa da densidade de partículas.

Nº	Variáveis	Equação	Coefficiente de Correlação (R²)
1	EUT_ROC	$199,3 - 150,9 \times \text{EUT_ROC}$	0,63
2	EUT_ROC EUT_FAD_BY_DT_Z	$728,7 - 119,8 \times \text{EUT_ROC} - 7,9 \times \text{EUT_Fad_By_DT_Z}$	0,74
3	LIQ_ROC EUT_ROC EUT_Beg_By_ROC_Z	$516,06 - 144,16 \times \text{LIQ_ROC} - 135,26 \times \text{EUT_ROC} - 10,50 \times \text{EUT_Beg_By_ROC_Z}$	0,76

As variáveis que melhor permitem estimar a densidade de partículas são a velocidade de arrefecimento no ponto de liquidus (Liq_ROC), a velocidade de arrefecimento no ponto eutético (Eut_ROC) e o tempo de ocorrência do início da reacção eutética estimada para $-dT/dt = 0,4s$, com um coeficiente de correlação de 0,76. O gráfico que deu origem à equação é apresentado no gráfico 6.

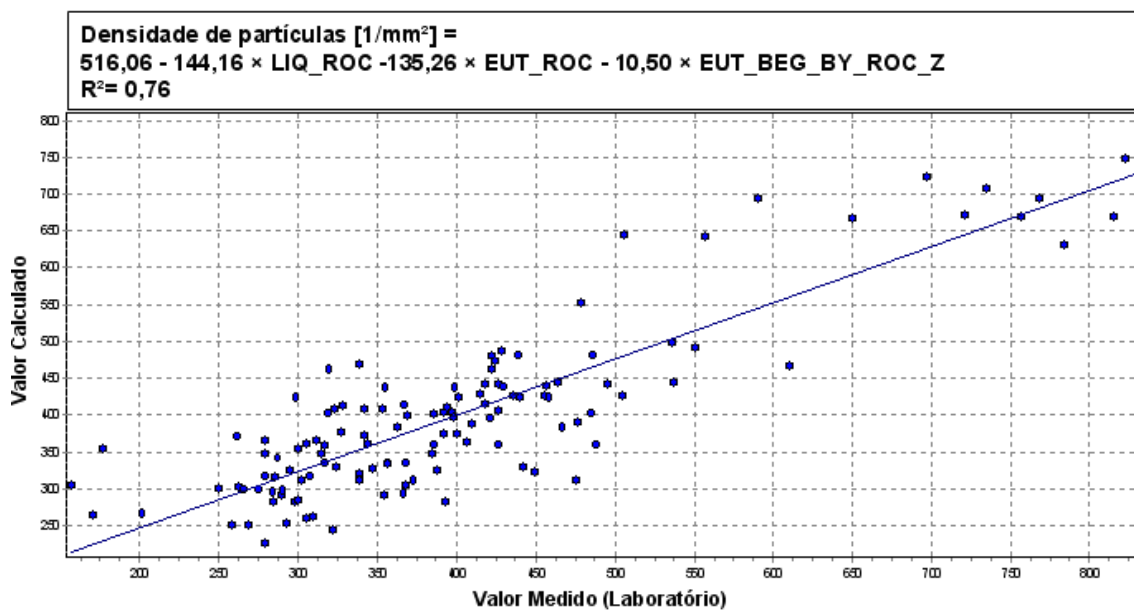


Gráfico 6 - Gráfico de correlação para a estimativa da densidade de partículas, em função das 3 melhores variáveis de análise térmica.

Na realidade a velocidade de arrefecimento eutética corresponde a um aumento de temperatura (por este facto a velocidade de arrefecimento eutético é sempre negativa), sendo que a correlação indica que essa velocidade de aquecimento é maior quando a densidade de partículas aumenta. Uma vez que existe uma proporcionalidade inversa entre a velocidade de arrefecimento eutético e a recalcência eutética, pode-se afirmar que quanto maior for a densidade de partículas maior será a recalcência eutética. A correlação que comprova esta

afirmação é apresentada no ponto A1 dos anexos. No entanto esta constatação pode não ser totalmente verdade, como se tentará explicar no capítulo seguinte.

O teste T-Student para a correlação do gráfico 6 é apresentada na tabela 12, e indica que a taxa de arrefecimento eutético é o parâmetro que mais influência a estimativa da densidade de partículas.

Tabela 12 - Resultados do teste T-Student para a equação de correlação apresentada no gráfico 6.

Variáveis	Teste T-Student
K0	11,3
K1 - Liq_ROC	-3,5
K2 - EUT_ROC	-14,6
K3 - EUT_Beg_By_ROC_Z	-6,7

A elevada amplitude de resultados obtida, desde cerca que 150 a 850 partículas de grafite por mm², resulta das variações de tratamento realizadas, com o objectivo de produzir uma estrutura com grafite compacta. A observação dos resultados experimentais mostrou que para densidades de partículas superiores, se verificava um aumento de partículas lamelares na estrutura, e para valores de densidade de partículas mais baixas o número de partículas de grafite esférica aumentava. A figura 26, mostra as alterações microestruturais para diferentes intervalos de densidade de partículas.

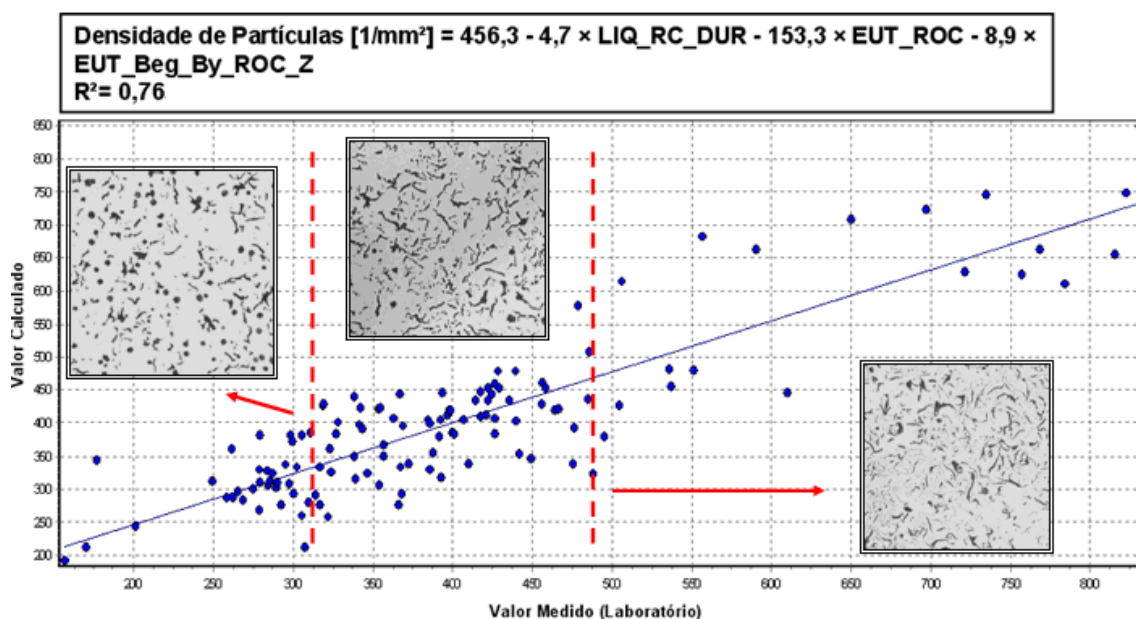


Figura 26 - Variação da microestrutura com a densidade de partículas.

A densidade de partículas aparenta ter também um efeito muito evidente sobre as curvas de análise térmica, como se pode observar na figura 27. Na figura são apresentadas duas curvas, uma sem adição de inoculante CSF10 (curva vermelha) e a outra com a adição de 0,05% CSF10 (que corresponde à quantidade de inoculante adicionado numa das câmaras do cadinho de análise térmica). A densidade de partículas varia de 260 partículas/mm² (curva vermelha) para 380 partículas/mm² (curva verde). A nodularidade da curva vermelha é de 12% e a da curva verde é de 11%.

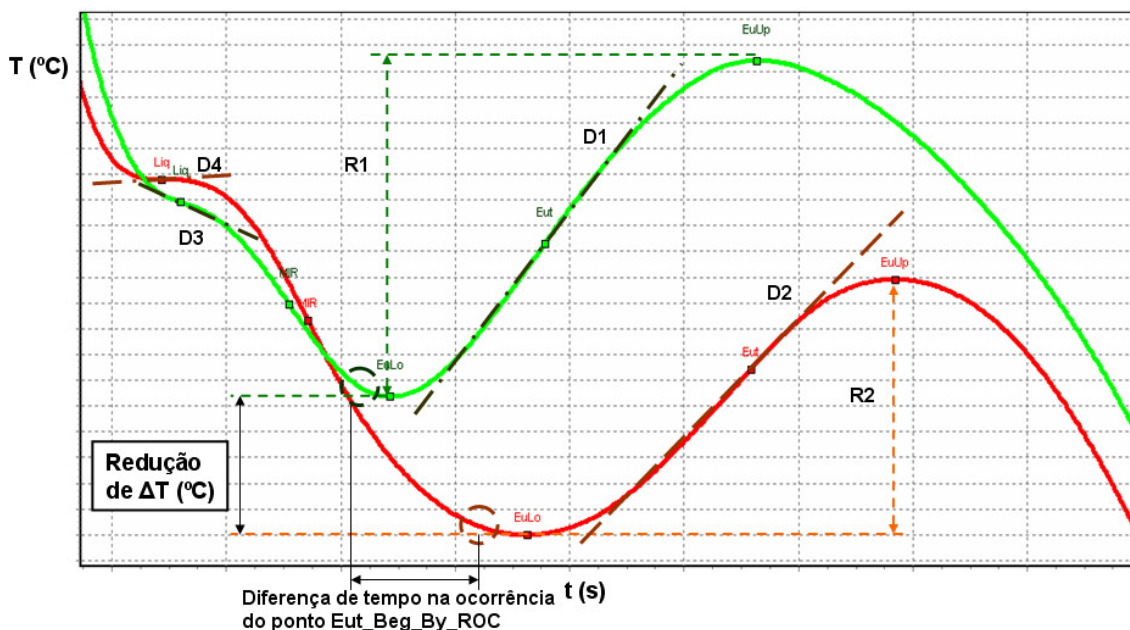


Figura 27 - Comparação entre duas curvas com diferente densidade de partículas, e indicação dos principais pontos usados pela equação do gráfico 6.

A diferença mais evidente entre as curvas é a diminuição do sobreaquecimento eutético para a curva inoculada, como consequência da promoção de uma mais eficiente nucleação heterogénia. A curva verde evidencia também um aumento da recalcência. O facto da curva vermelha ter uma recalcência tão baixa, não está directamente relacionada com o aumento da nodularidade, mas sim com o menor número de núcleos e consequentemente partículas de grafite nucleadas durante a reacção eutética, devido à deficiente inoculação. Consequentemente verifica-se que o aumento do inoculante, corrige a curva. Uma das características indicadas nas figuras 23 e 25 para avaliar o maior teor de magnésio e nodularidade, era a diminuição da intensidade da reacção eutética. Na figura 27, isso não acontece, uma vez que o declive (representado por D1 e D2) das curvas se mantém praticamente constante, evidenciando que não ocorre uma variação significativa de nodularidade. Inerente à diminuição do sobreaquecimento

eutéctico está o ponto de estimativa de início da reacção eutética Eut_Beg_By_ROC, que para menores sobrearrefecimentos ocorre mais cedo. O gráfico 7, mostra a diferença de nodularidade, para as amostras de análise térmica recolhidas (usando os cadinhos do tipo AccuVo®), por comparação da nodularidade da amostra obtida na câmara não inoculada com a amostra obtido na câmara inoculada com CSF10.

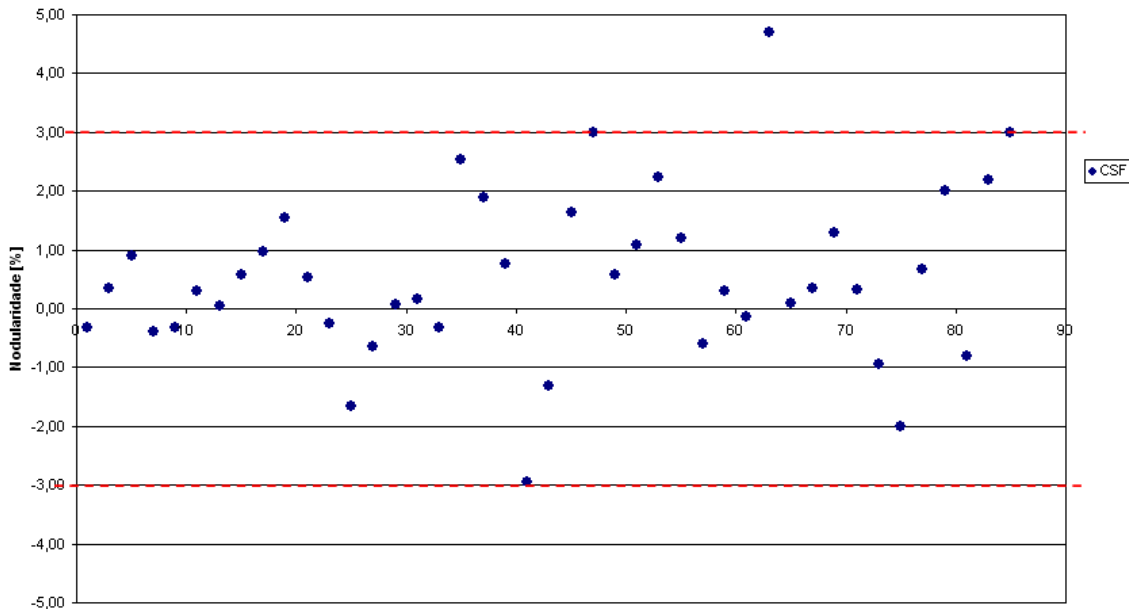


Gráfico 7 - Avaliação do efeito da adição de inoculante CSF10, na variação da nodularidade, comparativamente à amostra sem inoculante, ambas obtidas no cadinho de análise térmica.

Uma vez que, como indicado anteriormente, o erro de medição da nodularidade no laboratório é de $\pm 3\%$ de nodularidade, verifica-se que todas as diferenças determinadas estão dentro deste intervalo, indicando que de facto o inoculante CSF10 não influencia o mecanismo de crescimento da grafite.

Por fim, o último ponto característico da curva indicado pela correlação do gráfico 6 é a taxa de arrefecimento no ponto de liquidus (Liq_ROC). A fórmula e a figura 27 mostram que a taxa de arrefecimento no ponto de liquidus diminui à medida que a densidade de partículas aumenta, podendo mesmo nos casos onde a densidade de partículas é muito elevada ser positiva, indicando que não existe recalescência no liquidus.

Teste à correlação de estimativa da Densidade de Partículas.

Para teste da correlação obtida no gráfico 6, foi usada a mesma base de dados utilizada para o teste da nodularidade e o mesmo método de teste. O gráfico 8 mostra a correspondência entre os valores medidos e calculados em função da análise térmica.

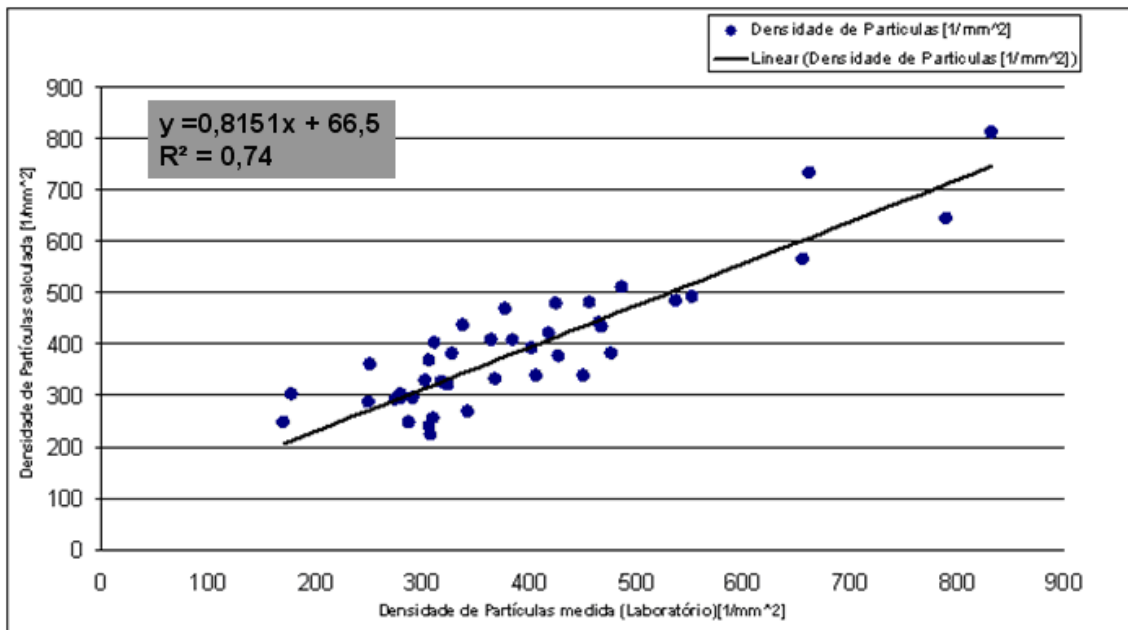


Gráfico 8 - Teste à equação de calculo da nodularidade obtida no gráfico 6.

O coeficiente de correlação de 0,74 obtido para a linha de ajuste aos pontos experimentais do gráfico 8, mostram que a formula é eficaz na estimativa da densidade de partículas que um dado banho metálico terá após solidificação. Isto significa igualmente que a variação dos parâmetros apresentados na equação do gráfico 6, são também reflexo da maior ou menor densidade de partículas.

6.5 Reflexão sobre os resultados práticos.

Os resultados experimentais obtidos, contêm muita informação que deve ser analisada de forma cuidada, como se tentará realizar neste capítulo.

Tal como foi apresentado na introdução teórica deste trabalho, no capítulo de revisão sobre o efeito da nodularização, depreende-se que o efeito do aumento de magnésio induz um aumento de nodularidade nas peças produzidas. Será de prever que, as alterações das curvas de análise térmica que resultem do aumento de magnésio sejam as mesmas que se verificam quando a nodularidade aumenta. As equações de correlação apresentadas nos gráficos 2 e 4, usam diferentes parâmetros das curvas, mas pretendem evidenciar as mesmas alterações. Ambas as curvas mostram que à medida que os teores de magnésio aumentam e à medida que a nodularidade aumenta, a região da curva que traduz à reacção eutética sofre significativas alterações. A tendência destas alterações é a diminuição da intensidade da recalcência e o aumento da duração da reacção. Este facto pode ser verificado na figura 28. Nesta figura são apresentadas três curvas obtidas nos ensaios para

diferentes teores em magnésio (α_1 (%Mg) < α_2 (%Mg) < α_3 (%Mg)). Consequentemente a estrutura obtida foi diferente, sendo que para α_1 se obteve uma estrutura mista de grafite lamelar e compacta, para α_2 obteve-se uma estrutura predominantemente compacta e para α_3 uma estrutura mista de grafite compacta com excessiva presença de nódulos.

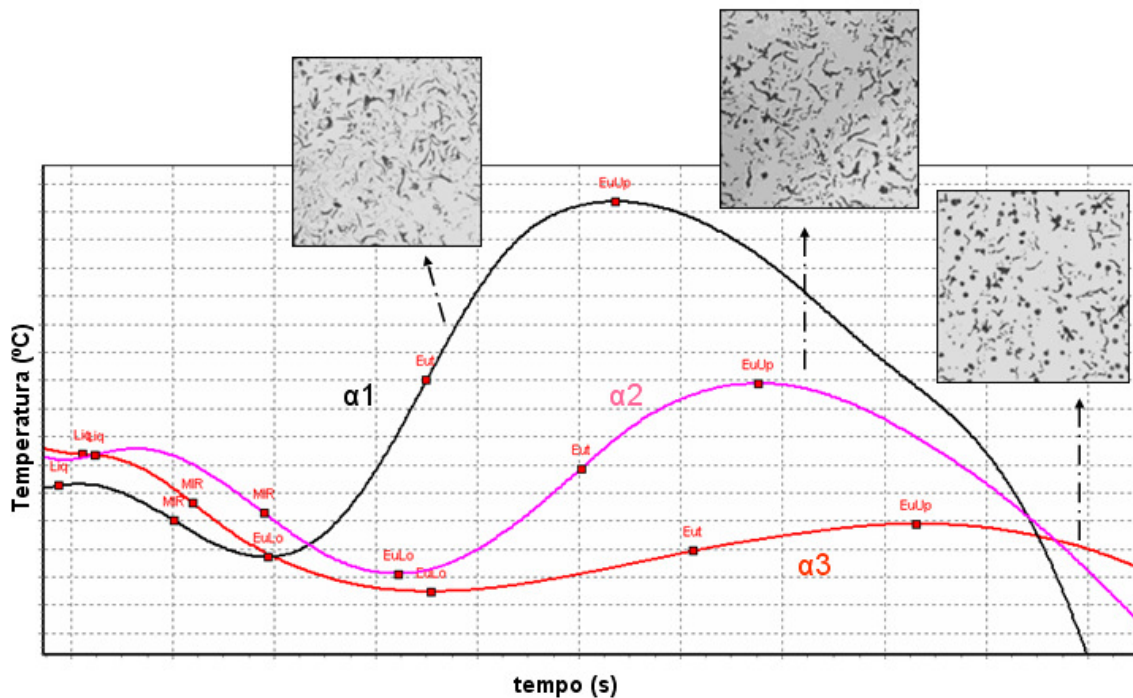


Figura 28 - Comparação entre curvas de análise térmica de ferro fundido compacto. α_1 excesso de lamelas; α_2 boa estrutura compacta; α_3 excesso de nódulos.

A figura 28 mostra que, quando passamos do caso α_1 para α_2 e posteriormente para α_3 , a intensidade da recalescência diminui e tempo de ocorrência do patamar eutético aumenta. Podemos então, neste momento, indicar que estas são as principais alterações nas curvas de análise térmica para teores de magnésio crescentes e aumento de nodularidade.

A razão pela qual o modelo de correlação indica diferentes variáveis para avaliar o mesmo efeito na curva, poderá estar relacionado com o parâmetro a ser estimado. O modelo procura as variáveis que melhor aproximação numérica dão aos parâmetros a ser estimados. Para além disso, existem outros elementos que afectam a forma sobre a qual a grafite cresce, como por exemplo a presença de cério e de elementos como o titânio, chumbo ou bismuto. No entanto a determinação do teor de magnésio é alheia a este tipo de influências, uma vez que apenas se quantifica o elemento.

Por observação das curvas verifica-se que nos casos onde se dá o aparecimento de grafite lamelar a recalescência na curva de análise térmica é mais

forte, em contraste com o que se verifica quando há um excesso de partículas esféricas. Este raciocínio indica que segundo a solidificação emparelhada, onde o crescimento da grafite é mais rápida, a recalescência será maior e a velocidade de arrefecimento será mais negativa, uma vez que a taxa de crescimento por unidade de tempo é maior. O inverso se passa nos casos de crescimento do eutético divorciado, onde as velocidades de crescimento mais lentas dão origem a uma recalescência menor e com velocidades de arrefecimento menos negativas.

Com base nesta suposição, pode especular-se que a recalescência registrada nas curvas de análise térmica é proporcional às velocidades de crescimento do eutético e consequentemente do tipo de grafite em crescimento.

Uma vez que o crescimento do eutético nodular é mais lento, a duração total do patamar eutético também aumenta. A juntar a este facto está a menor condutividade térmica dada pela grafite na forma de nódulos, o que contribui também para o aumento global do tempo de solidificação.

Um outro parâmetro avaliado foi a variação da densidade de partículas. A correlação do gráfico 6, mostra que também aqui a recalescência eutética aumenta com o aumento da densidade de partículas. Uma vez que um maior número de núcleos dá origem a um maior número de partículas em crescimento, esta constatação era esperada. No entanto, a figura 26 mostra que, no trabalho realizado, o aumento da densidade de partículas está associado ao aparecimento de partículas de estrutura lamelar. Em análise de imagem as lamelas e a grafite compactas são consideradas partículas, o que não é totalmente verdade uma vez que nestes casos deve ser determinado o número de células eutética e não as partículas individualmente. Na prática esta determinação não é muito fácil de se realizar, pelo que há que considerar sempre este detalhe, uma vez que o aumento da recalescência, como foi já referido, depende do tipo de eutético em crescimento. Como tal, o aumento da recalescência com o aumento da densidade de partículas deve-se em parte porque esse aumento da densidade de partículas é na realidade um aumento da fracção de estrutura lamelar. A figura 27, mostrava um exemplo de duas curvas com aproximadamente a mesma nodularidade mas com diferentes densidades de partículas, sendo que ambas as estruturas eram compactas. Verifica-se então a influência da densidade de partículas na taxa de arrefecimento no início do patamar eutético. A imagem mostra, por comparação entre o declive da recta D1 e D2 que, para curvas com melhor inoculação a velocidade de arrefecimento é mais negativa. Na imagem o declive da recta D1 (-0,95) é ligeiramente superior ao declive da recta

O estado de inoculação pode ser controlado por intermédio no momento de ocorrência do ponto que estima o início de solidificação eutética, na medida em que este ponto traduz uma diminuição significativa na velocidade de arrefecimento, indicando que o processo de nucleação eutética já teve início. Quanto mais tarde este ponto aparecer na curva, maior será o sobrearrefecimento calculado em relação à temperatura de reacção estável, denunciando a menor presença de núcleos para a grafite.

O declive da curva de arrefecimento no ponto eutético indica a severidade da reacção de recalescência. Como indicado anteriormente, este declive é indicativo dos níveis de magnésio dissolvido e consequentemente da fracção de nodularidade se o declive for baixo. Se o declive for elevado dá-se a formação de uma estrutura mista de grafite compacta e lamelar. Este declive pode também ser usado para comparar a eficiência de diferentes inoculantes, juntamente com o ponto Eut_Beg_ROC indicado anteriormente. A nodularidade deve também ser estimada pelo tempo da ocorrência do ponto eutético máximo (EUT_UP) na curva obtida com o inoculante SMW (curva verde na figura 29), sendo que quanto mais cedo este ponto ocorrer maior será o teor em magnésio.

O ponto de final de solidificação EOF, permite calcular, por diferença em relação ao ponto Eut_Beg_ROC a duração total da reacção eutética que também varia mediante o tipo de eutético que se forma. O eutético nodular tem uma taxa de crescimento mais lenta e devido à sua estrutura ter também uma menor condutividade térmica, prolonga assim o tempo total da reacção. Portanto a avaliação da nodularidade deverá ser feita pela avaliação conjunta da ocorrência destes pontos e características da curva.

A definição dos limites dentro dos quais estes parâmetros podem variar, dependem fundamentalmente da morfologia de peça a produzir, e propriedades pretendidas, pelo que devem ser definidos para os diferentes tipos de peças em produção.

7. Conclusões.

Podemos concluir que:

- A avaliação da nodularidade, por intermédio da análise térmica pode ser realizada pelo da estudo intensidade da recalescência eutética e da duração total da reacção de solidificação eutética;
- Numa estrutura de ferro compacto, maiores fracções de grafite lamelar dão origem a recalescência mais fortes e à menor duração da reacção eutética, e pelo contrário, o aumento da fracção de partículas esféricas resulta numa diminuição da intensidade da recalescência eutética e aumento do tempo global da reacção;
- O ponto da curva de arrefecimento referente à temperatura eutética máximo, obtido para curvas de análise térmica inoculadas com SMW605, é um bom parâmetro de avaliação dos níveis de magnésio do banho, e consequentemente de estimativa de nodularidade;
- A densidade de partículas, está directamente dependente do estado de inoculação do banho, e pode ser avaliada pelo momento de ocorrência do ponto de estimativa de início da reacção eutética determinado para uma velocidade de arrefecimento de $-0,4^{\circ}\text{C/s}$;
- A recalescência eutética pode também ser um indicador da menor ou maior densidade de partículas, desde que os teores de magnésio e de outros elementos que promovem o crescimento da grafite nodular sejam constantes;
- Como pontos de controlo, a usar a partir das curvas de análise térmica para avaliar estas variações, sugerem-se os pontos apresentados na figura 29.

8. Sugestões para futuros desenvolvimentos.

Da realização deste trabalho surgem muitas especulações sobre outras características das curvas de análise térmica, e o efeito que os tratamentos de nodularização e inoculação têm sobre outros aspectos que não a nodularidade e a densidade de partículas. São então sugeridos alguns trabalhos a realizar no futuro e alguns já em desenvolvimento como seguimento deste trabalho:

- Estudo do efeito da natureza do eutético precipitado sobre a densidade de partículas e consequentemente sobre a recalescência eutética. (em desenvolvimento);

- Estudo das curvas de análise térmica com vista à previsão e estimativa da presença de carbonetos (em desenvolvimento);
- Definição de uma correlação entre as curvas de análise térmica e a estimativa da porosidade, a nível qualitativo e quantitativo.
- Estudo dos diferentes elementos activos presentes nos diferentes inoculantes sobre os parâmetros de Nodularidade e Densidade de Partículas;
- Estudo da expansão causada pelo grafite durante a solidificação e análise desses parâmetros comparativamente com a intensidade das inflexões registradas pela análise térmica.

9. Referências Bibliográficas

- [1] – ASM Handbook; “*Casting*”; Volume 15; 1998; pág. 370 – 404, pág.1388 – 1389 e 1455 – 1484.
- [2] - ASM Handbook; “*Casting*”; Volume 1; 1998; pág. 21 – 30.
- [3] - W.Guesser, T. Schroeder, S. Dawson; “*Production experience with compacted graphite iron automotive components.*”; AFS Transactions 01-071; 2001 American Foundry Society.
- [4] - Peter Beeley; “*Foundry Technology*”; Butterworth Heinemann, 2º Edição; 2001 London.
- [5] - Silva Ribeiro C. A.; “*Nodular*”; Documentos Teóricos da Disciplina de Fundição 1, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2005; Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- [6] - Silva Ribeiro C. A.; “*Solidificação*”; Documentos Teóricos da Disciplina de Fundição 1, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2005; Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- [7] - Campbell, John; “*Castings*”; Butterworth Heinemann; 2º Edição; 2003 Oxford.
- [8a] - “*Thermal Analyses Handbook for PhaseLab*”; OCC GmbH; Documentação técnica; 2001; Mönchengladbach, Alemanha;
- [8b] – E. Pirweck; “*Thermische Analyse*”; IronLab PMA III, 1992 Frankfurt; Pág. 34 a 38 e 46 a 57.
- [9] - T. Kanno, T. Kikuchi, I Kang, H Nakae; “*Effect of Alloying Elements on the Eutectic Temperatures in Cast Iron*”; ASF Transactions; Schaumburg, IL USA; 2005; Paper 05-203(05).
- [10] - SinterCast Patent – WO 95/18869 – A1; N.º. *Internacional de aplicação*:PCT/SE94/01177; Inventor: Bäckerud, Stig; *Título*: “*Process Control of Compacted Graphite Iron Production in Pouting Furnace*”; 13-07-95; World Intellectual Property Organization.
- [11] - W. Gueser, T. Schroeder, S. Dawson; „*Production Experience With Compacted Graphite Iron Automotive Components*“; AFS Transactions 01-017; Copyright 2001 American Foundry Society.
- [12] - – Endereço de Internet – http://castiron.m78.com/NovaCast/atascgi_inmold.htm,
acedido em 08-02-2007; Editado por: NovaCast AB – Creativity & Experience, Soft Center, SE-372 25 Ronneby, Suécia.

- [13] - NovaCast Patent – WO 2007/073280 – A1; *Nº Internacional de aplicação*: PCT/SE2006/001424; *Inventor*: Sillen, Rudolf; *Titulo*: “Process for Production of Compacted Graphite Iron”; 28-06-2007; ; World Intellectual Property Organization.
- [14] - “CSL Manual”; OCC GmbH; Documentação técnica; 2002; Mönchengladbach, Alemanha.
- [15] - Rui Campos Guimarães, José A. Sarsfield Cabral; “*Estatística*”; Edição revista; 1997; McGraw Hill - Portugal; Pág 50 – 60 e 487 – 500.

Referencias bibliográficas consultadas, não directamente referidas no relatório:

- [16] – Porter, D:A.; Easterling, K:E:; “*Phase Transformation in Metals and Alloys*”; Chapman & Hall; 1992 (185-249).
- [17] – Chadwick G.A; “*Metallography of Phase Transformations*”; G.A.; Edição Butterworths Heinemann; London; pág. 58-62.
- [18] – I. Minkoff; “*The Physical Metallurgy of Cast Irons*”; John Wiley & Sons; 1983.
- [19] - “*Cast Iron Inoculation – The technology of graphite shape control*”; Foundry

Anexos

A1 -Correlação entre a velocidade de arrefecimento eutético e a recalescência eutética.

A figura 30, apresenta a correlação entre a taxa de arrefecimento eutético e a recalescência eutética. Pela equação de correlação constata-se que os dois parâmetros são inversamente proporcionais. Chama-se a atenção para o facto de que a taxa de arrefecimento eutética é negativa, pelo quanto mais negativa ela for (correspondendo a uma maior taxa de aquecimento) maior será a recalescência.

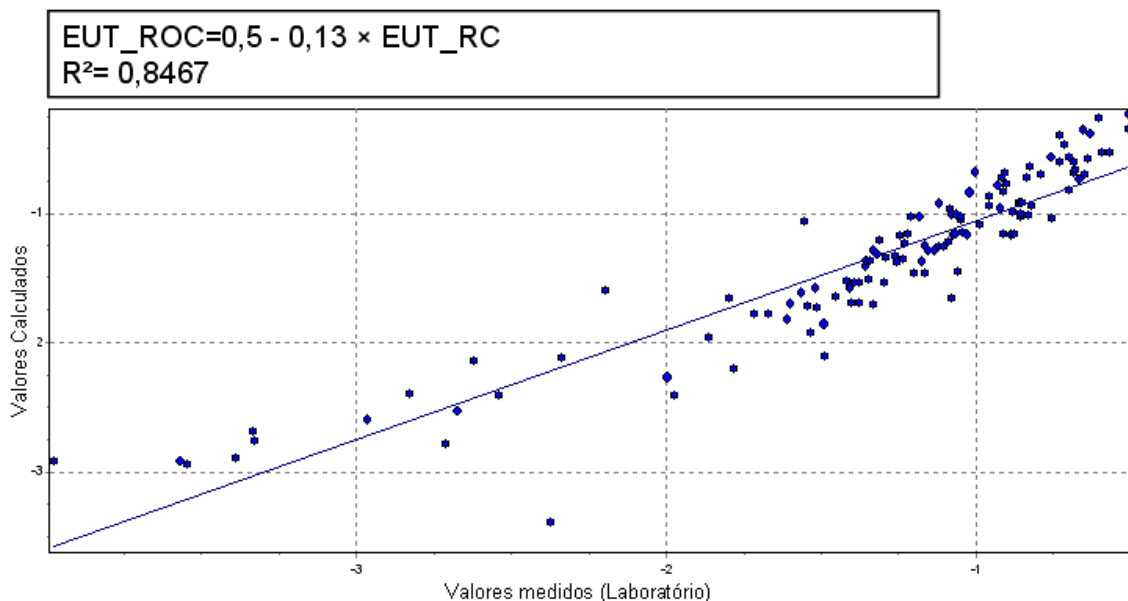


Figura 30 - Correlação entre a taxa de arrefecimento eutético e a recalescência eutética.

A2 - PAQI Macro para análise metalográfica.

Nesta secção é apresentada a macro de análise utilizada no software PAQI para a análise metalográfica de todas as amostras analisadas nos laboratórios da OCC. A apresentação é realizada no formato de código seguida da sua descrição.

A análise foi realizada em duas etapas, onde na primeira era analisada a amostra sem ataque químico para medição das partículas de grafite e em seguida era analisada após ataque químico com Nital 2% para avaliação da matriz. Uma vez que os resultados experimentais dizem respeito apenas à análise realizada antes do ataque químico das amostras, a macro de avaliação da matriz não é aqui descrita.

1ª Aquisição de Imagem:

in 0	
out 0	
color 0	<Definição da imagem para escala de cinzentos>
micx 100 1.000	<Definição da ampliação usada na aquisição de imagem >
ssave img_ 1 28	<Definição do nome de cada imagem a gravar>
do 28	<Execução da aquisição das imagens>
live 1	<Captura de imagem real>
save	<Armazenamento dos dados>
end	<Fim de aplicação>

Medição das partículas de grafite:

in 0	
out 0	
sload img_ 1 28	<Abrir as imagem gravadas>
sbsave imgp1_ 1 28	<Gravar as imagem após analise com o nome “imgp”>
data imgp1	
ndata	<Reset dos ficheiros de dados>
ndir 32	<Definição do número de direcções nas quais as partículas são medidas>
param q 5 0 1 2 3 5	<Medição de 5 parâmetros microestruturais*1>
do 28	<Aplicar os parâmetros de análise às 28 imagens>
color 0	
load	<Abrir cada uma das imagens>
delineate	<Aplicação da ferramenta de delineação da forma das partículas>
rem threshold 1	<Aplicar Threshold>
threshold 2 10	<Segmentação automática da imagem em tons de cinzento – regiões de baixa intensidade>
update	<Carregar as imagens>
qtmelog	<Avaliação dos parâmetros metalográficos definidos>
bsave	<gravar imagens>
end	<fim de rotina>
export q	<exportar os dados >
in 0	
out 0	
bdcorr 2 30	<Definição da janela (área)de medição da imagem para o tamanho 30>
sload img_ 1 28	<abrir as 28 imagens>
sbsave imgn_ 1 28	<Gravar as 28 imagens com o nome “imgn”>
data imgn	
ndata	<Contar o numero de imagens>
ndir 32	<Medição das partículas em 32 direcções>
param p 11 0 1 2 3 4 8 9 10 11 13 14	<Medição dos parâmetros das partículas apresentados em *2 >
param q 7 0 1 2 3 5 6 9	<Medição dos parâmetros da matriz apresentados em *3 >
do 28	<Medir as 28 imagens>
color 0	<Definir cor para preto/branco >
load	

delineate	<Aplicar o filtro de delineação à estrutura >
rem threshold 1	
threshold 2 10	<Segmentação automática da imagem em tons de cinzento – regiões de baixa intensidade>
bopenfd 1 2 10 1e+007	<Definição da área de medição da imagem>
bopenf	<Aplicação da janela de medição na imagem>
update	<Abrir dados medidos>
particle	<Update dos dados de medição das partículas>
qtmelog	<Update dos dados de medição da matriz>
bsave	<Gravar dados>
end	
export q	<Exportar dados de medição das matriz da estrutura>
export p	<Exportar dados de medição das partículas>

Parâmetros medidos:

***1:** 0 – Numero de campos metalográficos; 1 – Área dos campos; 2 – Área individual dos campos; 3 – Área dos campos em percentagem; 4 – Perímetro dos campos; 5 – Principais intercepções.

***2:** 0 – Contagem do numero das partículas; 1 – valor da contagem da partícula, normalmente 1; 2 – Área da partícula; 3 – Perímetro da partícula; 4 – Esfericidade da partícula; 8 – comprimento Ferret máximo da partícula; 9 – comprimento Ferret mínimo da partícula; 10 – comprimento Ferret medido na perpendicular ao comprimento Máximo; 11 – comprimento Ferret médio da partícula; 13 – Factor de forma; 14 – diâmetro equivalente.

***3:** 0 – Contagem dos campos metalográficos; 1 – Área dos campos metalográficos; 2 – Área da fase em análise; 3 – Área das fases em percentagem; 5 – Principais intercepções; 6 – contagem das partículas; 9 – Nodularidade.

A3 – Estudo do erro associado à medição da temperatura.

Para verificar a apreciação na medição das temperaturas registadas pelo sistema de análise térmica, foi avaliada a variação entre as duas temperaturas de liquidus registadas para os dois cadinhos de análise térmica vazados em dada etapa de amostragem. Uma vez que o vazamento do metal para dois cadinhos era realizado com base na mesma recolha de metal do banho, fez-se a comparação entre a temperatura de liquidus registada para as câmaras dos cadinhos que não continham adição de inoculante. Como resultado deste estudo estatístico, verificou-se que a

incerteza associada média associada a cada medição é de $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$. O gráfico 9, mostra os pontos médios registrados para cada par de temperaturas medidas e respectiva barra de erro. A figura 31, compara duas curvas não inoculadas que resultaram da mesma etapa de amostragem, onde se podem também avaliar, a título de exemplo, as diferenças de temperatura nos principais pontos de inflexão das curvas.

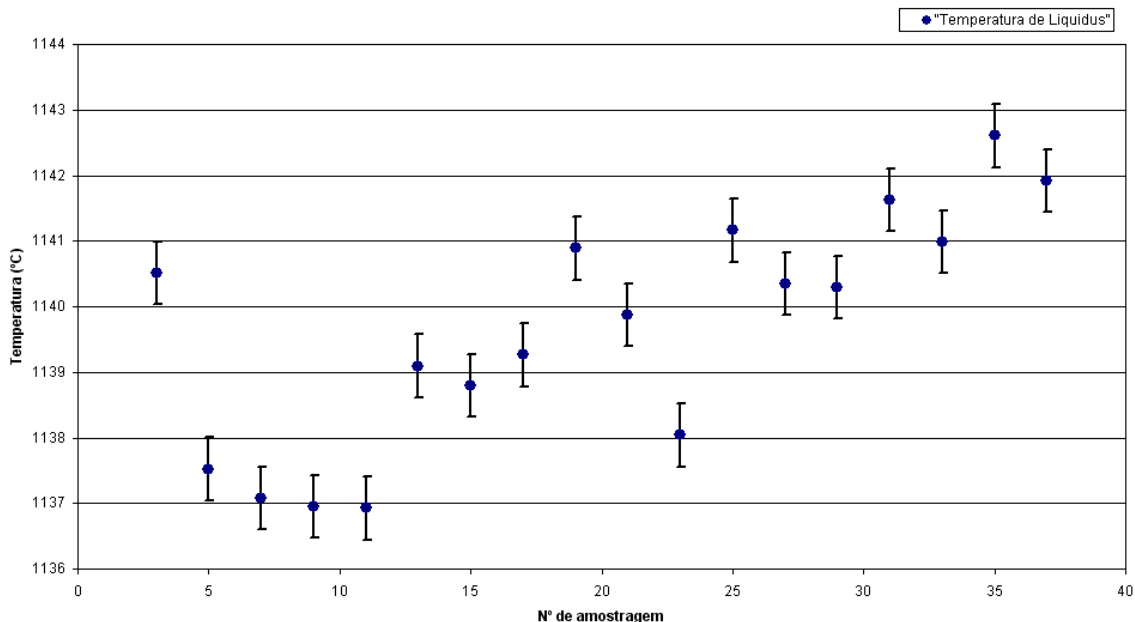


Gráfico 9 - Avaliação da incerteza associada à determinação da temperatura, nos cadinhos de análise térmica AccuVo.

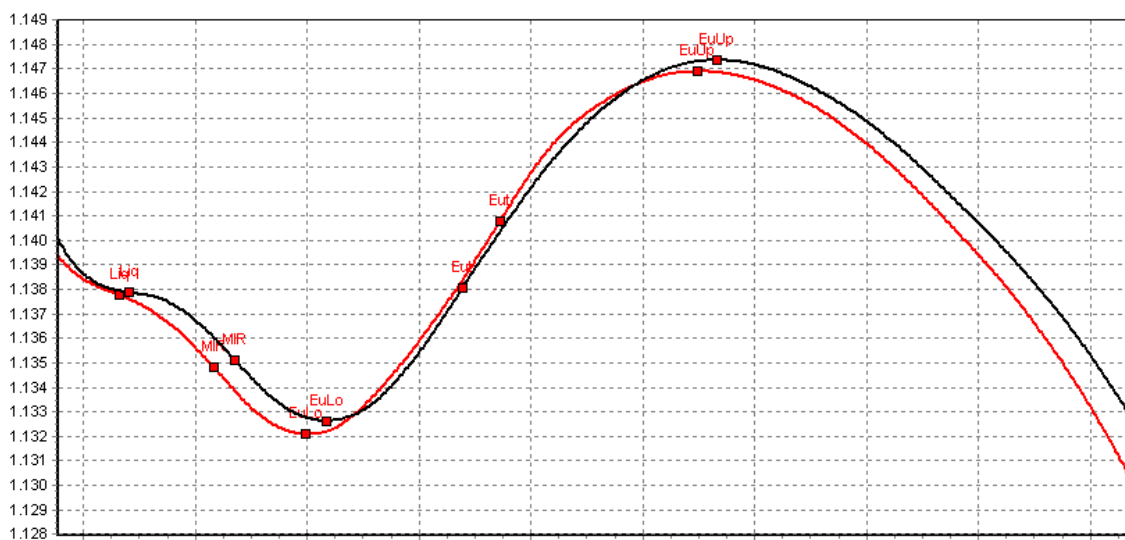


Figura 31 - Comparação da temperatura registrada para os principais pontos de inflexão, registrados para as duas curvas não inoculadas resultantes da mesma etapa de amostragem.