

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Escola de Engenharia
Doutorado em Ciências dos Materiais

Márcio Medeiros de Magalhães

**EFEITOS DA ADIÇÃO DE DIFERENTES TEORES DE NIÓBIO NAS
PROPRIEDADES MECÂNICAS E METALÚRGICAS DO FERRO FUNDIDO
NODULAR SiMo**

Porto Alegre

2024

Márcio Medeiros de Magalhães

**EFEITOS DA ADIÇÃO DE DIFERENTES TEORES DE NIÓBIO NAS
PROPRIEDADES MECÂNICAS E METALÚRGICAS DO FERRO FUNDIDO
NODULAR SiMo**

Tese apresentada como requisito parcial à
obtenção do título de doutor em Ciências dos
Materiais pelo Programa de Pós-graduação
em Ciência dos Materiais da Escola de
Engenharia da Universidade Federal do Rio
Grande do Sul.

Orientador: Afondo Reguly

Porto Alegre

2024

FICHA CATALOGRÁFICA

CIP - Catalogação na Publicação

Medeiros de Magalhães, Márcio
EFEITOS DA ADIÇÃO DE DIFERENTES TEORES DE NIÓBIO
NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E METALÚRGICAS DO FERRO
FUNDIDO NODULAR SiMo / Márcio Medeiros de Magalhães.
-- 2024.
68 f.
Orientador: Afonso Reguly.

Coorientador: Guilherme Vieira Braga Lemos.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio
Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de
Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Porto Alegre,
BR-RS, 2024.

1. Ferro fundido nodular SiMo. 2. Nióbio. 3.
propriedades mecânicas em altas temperaturas. I.
Reguly, Afonso, orient. II. Vieira Braga Lemos,
Guilherme, coorient. III. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os
dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Márcio Medeiros de Magalhães

**EFEITOS DA ADIÇÃO DE DIFERENTES TEORES DE NIÓBIO NAS
PROPRIEDADES MECÂNICAS E METALÚRGICAS DO FERRO FUNDIDO
NODULAR SIMo**

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do título de doutor em Ciências dos Materiais pelo Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientador: Afonso Reguly

Aprovado em:Porto Alegre,25 de julho de 2024.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Afonso Reguly
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Fabiano Dornelles Ramos
Instituto Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Cristian Pohl Meinhardt
Universidade Federal do Pampa

Prof. Dr. Cléber de Lima Lessa
Instituto Federal do Rio Grande do Sul

DEDICATÓRIA

Dedico esta tese a minha família e aos meus
colegas de LAMEF

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Afonso Reguly, pela orientação no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Laboratório de Metalurgia Física, ao Grupo de Análise de Falhas pelo auxílio no desenvolvimento do trabalho.

Aos Doutores André Ronaldo Froehlich e Guilherme Lemos pela colaboração com os ensaios deste estudo.

EFEITOS DA ADIÇÃO DE DIFERENTES TEORES DE NIÓBIO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E METALÚRGICAS DO FERRO FUNDIDO NODULAR SiMo¹

Autor: Márcio Medeiros de Magalhães

Orientador: Prof. Afonso Reguly

Coorientador: Prof. Guilherme Braga Lemos

RESUMO

O objetivo deste trabalho é avaliar o efeito de adições de diferentes teores de Nióbio (Nb) e Molibdênio na liga de ferro fundido nodular denominada SiMo (silício e molibdênio). Considerando-se o interesse crescente na melhoria e redução de custos de ligas empregadas em altas temperaturas buscou-se avaliar os efeitos destes elementos nas propriedades mecânicas e metalúrgicas das ligas estudadas, principalmente na resistência à quente. Assim, este trabalho estudou cinco ligas de ferro fundido nodular com diferentes composições químicas. A partir de uma liga base SiMo, foram feitas adições de diferentes teores de Nb em duas ligas, produção de uma quarta liga com adição de nióbio e diminuição do teor de Mo e uma quinta liga produzida somente com adição de Nb e retirando todo o Mo. Após a confecção das ligas com as composições químicas almeçadas, foram produzidos os corpos de prova para os ensaios de tendência ao coquilhamento e para a caracterização mecânico-metalúrgica, através do uso de microscopia óptica, eletrônica, espectroscopia de raios X por dispersão de energia e realização dos ensaios de tração, em altas temperaturas (800 °C) e à temperatura ambiente. Os resultados indicaram que a liga IV apresentou propriedades mecânicas similares às da liga base I, além de apresentar um refino no grão ferrítico médio (aproximadamente 20%) e um grau de nodularização de 90%, demonstrando que o nióbio pode ser utilizado como substituto parcial do molibdênio, sem acarretar uma alteração significativa nas propriedades do material, o que pode propiciar uma redução de custos de produção mantendo as características exigidas para aplicações em altas temperaturas.

Palavras-chave: Ferro fundido nodular SiMo, nióbio, propriedades mecânicas em altas temperaturas.

¹ 1Tese de Doutorado em Ciência e Tecnologia dos Materiais – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS. (64 p.) – agosto, 2024.

EFFECTS OF THE ADDITION OF DIFFERENT CONTENT OF NIOBIUM ON THE MECHANICAL AND METALLURGICAL PROPERTIES OF SiMo NODULAR CAST IRON²

Author: Márcio Medeiros de Magalhães

Adviser: Prof. Afonso Reguly

Co-adviser: Prof. Guilherme Braga Lemos

ABSTRACT

The objective of this work is to evaluate the effect of adding different amounts of Niobium (Nb) and Molybdenum (Mo) to the nodular cast iron alloy known as SiMo (Silicon and Molybdenum). Given the growing interest in improving and reducing the costs of alloys used at high temperatures, the aim was to assess the effects of these elements on the mechanical and metallurgical properties of the studied alloys, especially their high-temperature resistance. This study involved five nodular cast iron alloys with different chemical compositions. Starting with a base SiMo alloy, two alloys were produced with varying Nb contents, a fourth alloy with the addition of Nb and a reduction in Mo content, and a fifth alloy with Nb added and Mo completely removed. After achieving the desired chemical compositions, test specimens were produced for tendency to chilling tests and mechanical-metallurgical characterization using optical and electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, and tensile tests at high temperatures (800°C) and room temperature. The results indicated that alloy IV exhibited mechanical properties similar to those of base alloy I, in addition to showing a refinement in the average ferritic grain (approximately 20%) and a nodularization degree of 90%, demonstrating that niobium can be used as a partial substitute for molybdenum. This substitution can lead to a reduction in production costs while maintaining the required characteristics for high-temperature applications.

Keywords: Ductile cast iron SiMo, niobium, mechanical properties at high temperatures.

² 1Doctoral Thesis in Engineering and Materials Sciences – Postgraduate Program in Mining, Metallurgical and Materials Engineering, Engineering School, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS. (64 p.) – august, 2024.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVO	4
2.1 OBJETIVO GERAL.....	4
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 FERROS FUNDIDOS	5
3.1.1 Ferro Fundido Nodular	6
3.1.2 Ferro Fundido Nodular SiMo	7
3.2 NIÓBIO	11
3.2.1 Incorporação do Nióbio nos Ferros Fundidos	12
3.2.2 Efeitos da Adição do Nióbio nos Ferros Fundidos	13
3.3 APLICAÇÕES EM ALTA TEMPERATURA	17
3.4 MORFOLOGIA E CONTAGEM DOS NÓDULOS DE GRAFITA	17
3.4.1 Fatores que Afetam a Morfologia da Grafita	22
3.5 TENDÊNCIA AO COQUILHAMENTO	23
3.6 HISTÓRICO DOS CUSTOS DO NIÓBIO E MOLIBDÊNIO	24
4 MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1 PRODUÇÃO DAS LIGAS E DOS CORPOS DE PROVA EM CUNHA E Y	26
4.2 CONTAGEM DO NÚMERO DE NÓDULOS E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DA GRAFITA	27
4.3 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	28
4.4 DUREZA BRINELL.....	28
4.5 ENSAIOS DE TRAÇÃO.....	28
4.6 ALTURA DE COQUILHAMENTO	30
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS LIGAS.....	32
5.2 CONTAGEM DO NÚMERO DE NÓDULOS E CARACTERIZAÇÃO MICROSTRUTURAL DA GRAFITA	33
5.3 CARACTERIZAÇÃO MICROSTRUTURAL	37
5.4 DUREZA BRINELL.....	51
5.5 ENSAIOS DE TRAÇÃO.....	53

5.6 SUPERFÍCIES DE FRATURAS	57
5.7 TENDÊNCIA AO COQUILHAMENTO	59
6 CONCLUSÃO	62
REFERÊNCIAS.....	63

1 INTRODUÇÃO

A indústria de fundição tem procurado adaptar-se e evoluir seus processos para atender a demanda por peças com elevados requisitos de qualidade e propriedades mecânicas aliado a uma redução de custos de produção. Neste contexto a crescente aplicação dos ferros fundidos se deve a sua ótima combinação de propriedades, que podem ainda serem aprimoradas através do implemento de melhorias no processo de produção, alteração da composição química, e tratamentos térmicos posteriores.

Nos últimos anos está cada vez maior a demanda por materiais mais resistentes, duráveis, eficientes energeticamente e/ou economicamente mais viáveis. Sendo assim, diversos pesquisadores têm trabalhado para criar e/ou aprimorar novos materiais que possam atender a este propósito.

Jenkins (1990), relata que dentre os tipos de ferro fundido, o dúctil/nodular é um material que se caracteriza por conter partículas nodulares de grafita dispersas na matriz. Esta classe de ferro fundido também é denominada por ferro nodular. De acordo com a *American Foundry Society* (2016), este tipo de ferro fundido dúctil é o segundo grupo de material fundido mais utilizado no mundo, com aproximadamente 25,5 milhões de toneladas fundidas em 2015.

O ferro fundido dúctil possui excelentes propriedades, tais como, alta resistência e tenacidade, boa fundibilidade e usinabilidade, além de ter um baixo custo de produção. Estas boas propriedades mecânicas são obtidas por meio de uma específica combinação de composição química, matriz microestrutural e nódulos de grafita. Dependendo da microestrutura da matriz, a ductilidade e a resistência à tração podem aumentar em até 18% e 850 MPa, respectivamente (Qit-Fer, 2010). Segundo Radzikowska (2004), a combinação destas propriedades mecânicas tão desejáveis, torna o ferro fundido dúctil um forte candidato para uma ampla variedade de aplicações, como ferramentas agrícolas, tubos, caixas de engrenagens, virabrequins, etc.

Dentro da classe dos ferros fundidos dúcteis, há uma classe de ligas desenvolvidas para aplicações em altas temperaturas. Em sua pesquisa realizada durante as décadas de 1960 e 1970, Janowak (1982), teve como objetivo desenvolver um material que suportasse as temperaturas cada vez mais altas em um motor de combustão. Deste trabalho resultou uma liga, que mais tarde foi nomeada de SiMo.

Como descrevem Åberg e Hartung (2012), SiMo é uma liga de ferro fundido nodular que tipicamente contém teores aproximados de 4 – 6% de silício e 0,5 – 2% de molibdênio, e pode ser usado em temperaturas aproximadas de até 850 a 860 °C. Conforme Guessser e Guedes (1997), a liga SiMo é projetada para ser aplicada no campo ferrítico, com o intuito de evitar as variações volumétricas oriundas das transformações de fase, e assim, evitando o surgimento de tensões internas nos componentes. Por esta razão também, estas ligas possuem um alto teor de silício, o que promove a expansão do campo ferrítico, permitindo o uso do componente em altas temperaturas (Beckert e Guedes, 1989). Assim como, a adição de molibdênio tem como principal função aumentar a resistência à fluência e a resistência mecânica em alta temperatura, bem como para auxiliar na melhora da resistência à corrosão da liga (Bain, 1966).

Segundo Souza (2012), uma forma de promover uma melhora nas propriedades mecânicas à liga ferro-carbono-silício, é através da adição de elementos de liga, tais como, molibdênio, estanho e cobre, por exemplo. Como relata Glebovsky (2016), a influência dos elementos de liga nas propriedades mecânicas do ferro fundido dúctil está relacionada ao efeito de tais elementos nos teores de ferrita e perlita na matriz. O aumento de resistência obtido pela adição de elementos de liga depende do tipo de matriz, uma vez que o mecanismo de endurecimento na perlita e ferrita não são os mesmos. Em uma matriz ferrítica, o aumento de resistência promovido pela adição de elementos de liga, se dá através do endurecimento por solução sólida.

Skoblo, Sandler, Parfenyuk e Gilman (1967) descreveram que adições de baixos teores de nióbio (<0,5%) em ferros fundidos, foram capazes de promover pequenas alterações na estabilidade da austenita, na microdureza, um refino da estrutura de grafita e precipitações de partículas muito pequenas de carbonetos ou nitretos de nióbio [Nb(C, N)]. O nióbio é adicionado por meio de ferro-ligas no banho de ferro fundido, e é observado na forma de carbonetos de nióbio (NbC), que se formam no primeiro estágio de solidificação, durante a formação de austenita proeutética e antes da reação eutética (Baik e Loper, 1988).

Neste contexto, o presente estudo avaliou cinco ligas de ferro fundido nodular com diferentes composições químicas. A partir de uma liga base SiMo, foram feitas adições de diferentes teores de nióbio em duas ligas, produção de uma quarta liga com adição de nióbio e diminuição do teor de molibdênio e uma quinta liga produzida somente com adição de nióbio e retirando todo o molibdênio. Os resultados indicaram

que a liga IV apresentou propriedades mecânicas similares às da liga base I, além de apresentar um refino no grão ferrítico médio (aproximadamente 20%) e um grau de nodularização de 90%, demonstrando que o nióbio pode ser utilizado como substituto parcial do molibdênio, sem acarretar uma alteração significativa nas propriedades do material, o que pode propiciar uma redução de custos de produção mantendo as características exigidas para aplicações em altas temperaturas.

2 OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolvimento e aprimoramento de uma liga de ferro fundido nodular para aplicações em altas temperaturas de operação, que tenha em sua composição química o elemento nióbio, em substituição total ou parcial ao molibdênio. Visando-se obter ligas que possam manter, ou até melhorar o desempenho em serviço, com uma diminuição nos custos de produção.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para se alcançar o objetivo principal desta tese realizou-se as seguintes etapas:

- Produção de cinco ligas de ferros fundidos nodulares: a liga base SiMo, duas ligas com adição de 0,15% e 0,25% de nióbio à liga base, uma liga com adição de 0,25% de nióbio e diminuição da metade do teor de molibdênio, e uma quinta liga com adição de 0,25% de nióbio sem adição de molibdênio;
- Avaliação da influência da composição química nas características metalúrgicas, através do uso de microscopia óptica, eletrônica e espectroscopia de raios X por dispersão em energia.
- A avaliação dos efeitos dos diferentes teores de nióbio nas propriedades mecânicas, com a realização de ensaios de tração, tanto em temperatura ambiente, como em altas temperaturas (800 °C).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo foram abordados os tópicos de relevância para o estudo. Começando por um breve histórico dos ferros fundidos, a seguir o que é um ferro fundido nodular SiMo, suas características e aplicações. Também foi descrita, a influência do nióbio e outros elementos químicos, como o silício e o molibdênio, têm sobre as propriedades desta classe de ferro fundido.

3.1 FERROS FUNDIDOS

Conforme Walton (1958) alguns especialistas creditam o registro mais antigo de uma fundição de ferro bem-sucedida, às antigas civilizações da Mesopotâmia, séculos antes de cristo, porém segundo Simpson (1997) têm-se também fortes indícios de que os chineses foram um dos primeiros povos a produzir com sucesso ferro fundido, tendo sido datado o primeiro molde de areia em aproximadamente 645 A.C.

A busca por um tipo de ferro fundido que possua elevadas propriedades mecânicas teve um ponto de inflexão durante o final da década de 1920 e início da década de 1930, quando a fundição Ross Meehan no Tennessee, descobriu as vantagens de inocular ferro com adições controladas de silicato de cálcio. A patente inicial do processo foi dada para Augustus Meehan em 1931. O processo permitiu a produção de ferro fundido cinzento com resistência à tração de até 500 MPa (Stefanescu, 2018).

Piwowarsky (1951) descreveu que em 1936, Adey estava trabalhando na obtenção de uma grafita com forma esferoidal, e obteve uma patente em 1938 para um “processo de produção de ferro fundido com alta resistência, caracterizado por ser uma liga eutética ou hipereutética livre de inclusões de escória com um teor mínimo de 1% de Si, que após uma rápida solidificação, a forma da grafita se apresentou quase que totalmente esferoidal em uma matriz metálica”. Keith D. Millis em seu trabalho no *International Nickel Company Research Laboratory*, adicionou um teor de magnésio (na forma de uma liga de cobre-magnésio) à composição química de um ferro fundido produzindo uma grafita esferoidal, descobrindo o ferro dúctil, cuja expansão foi explosiva na indústria nos anos seguintes. No mesmo período H. Morrogh, conduziu um trabalho em paralelo na Inglaterra sobre a esferoidização da grafita por meio de adições de cério (Prucha, Twarog, e Monroe, 2008).

3.1.1 Ferro Fundido Nodular

Como descrito por Qit-Fer (2010) o ferro fundido nodular é uma liga ternária Fe-C-Si, que durante a solidificação, o carbono que excede a solubilidade do ferro, forma a grafita. Os nódulos de grafita podem ser produzidos através da adição de pequenas quantidades de magnésio ou elementos terras raras ao ferro fundido durante a etapa de fusão do material, e inoculado com uma liga contendo silício durante esta etapa.

Conforme Hughes (1988) o ferro fundido nodular possui propriedades mecânicas superiores e uma maior gama de aplicações do que os ferros fundidos maleáveis, além, de ter a vantagem de não precisar ser obtido a partir do ferro fundido branco e pode ser produzido em seções mais espessas.

A grande vantagem da grafita nodular é possuir bordas arredondadas (ao contrário das bordas afiadas da grafita lamelar), que não só reduz o risco de iniciação de trincas, mas também atua como um supressor de trincas aumentando a resistência à propagação de trincas, além disso, promove um aumento na tenacidade, resistência à fadiga e ao impacto (Wessen, 1997).

A quantidade de grafita nodular depende do carbono equivalente (C_{eq}) e da taxa de resfriamento durante a solidificação. O carbono equivalente é um valor empírico, que converte a quantidade de elementos de liga em uma porcentagem equivalente de carbono (Labrecque e Gagné, 1998). O carbono equivalente usualmente depende dos teores de carbono, silício e fósforo, e é calculado segundo a equação (1), (Walton, 1971):

$$C_{eq} = C\% + \frac{1}{3} (Si\% + P\%) \quad (1)$$

Segundo Wessen (1997), a quantidade e o tipo de elementos de liga, pode afetar as propriedades mecânicas ao alterar a fase da matriz, a nodularidade e a contagem de nódulos. Além disso, os elementos de liga podem alterar as propriedades mecânicas de diferentes formas: por endurecimento em solução sólida, alterando o espaço interlamelar da perlita e estabilizando a austenita em baixas temperaturas.

Como relatado pelos autores Minnebo, Nilsson e Blagoeva (2007), a forma geral das partículas de grafita (nodularidade), o número de nódulos por unidade de área (contagem de nódulos) e o volume total de grafita, afetam as propriedades

mecânicas. Ainda, uma alta nodularidade é importante, pois, mesmo um baixo número de partículas de grafita, não esféricas, irá influenciar negativamente as propriedades mecânicas. Como reportado por Nilsson e Vokál (2009), em geral uma alta nodularidade resulta em uma alta ductilidade e resistência.

Para produzir um ferro fundido nodular que apresente a melhor combinação de resistência, ductilidade e tenacidade, as matérias-primas devem ser escolhidas cuidadosamente para terem baixos teores de elementos perlitizantes. Um baixo teor de manganês também é desejado para se ter uma boa ductilidade como fundido e facilitar o tratamento térmico para produzir uma estrutura ferrítica. Para isto, é necessário utilizar sucata de aços para estampagem profunda, ou outros tipos de aços especiais e ferro-gusa para produção do ferro fundido dúctil (Hughes, 1988).

3.1.2 Ferro Fundido Nodular SiMo

A norma europeia EN16124 (2012) especifica a composição química das ligas classificadas como SiMo. Esta norma fornece os teores de Si e Mo necessários para que as ligas tenham as propriedades necessárias para sua aplicação. Como dito anteriormente, as ligas de ferro fundido denominadas SiMo, foram desenvolvidas para serem aplicadas em altas temperaturas, com teores aproximados de silício e molibdênio entre 4 – 6 % e 0,5 – 2% respectivamente. Conforme Çelik et al. (2021), no projeto da composição química da liga SiMo, as quantidades de silício e molibdênio desempenham um papel importante nas propriedades desta liga, que é utilizada preferencialmente como material resistente à altas temperaturas.

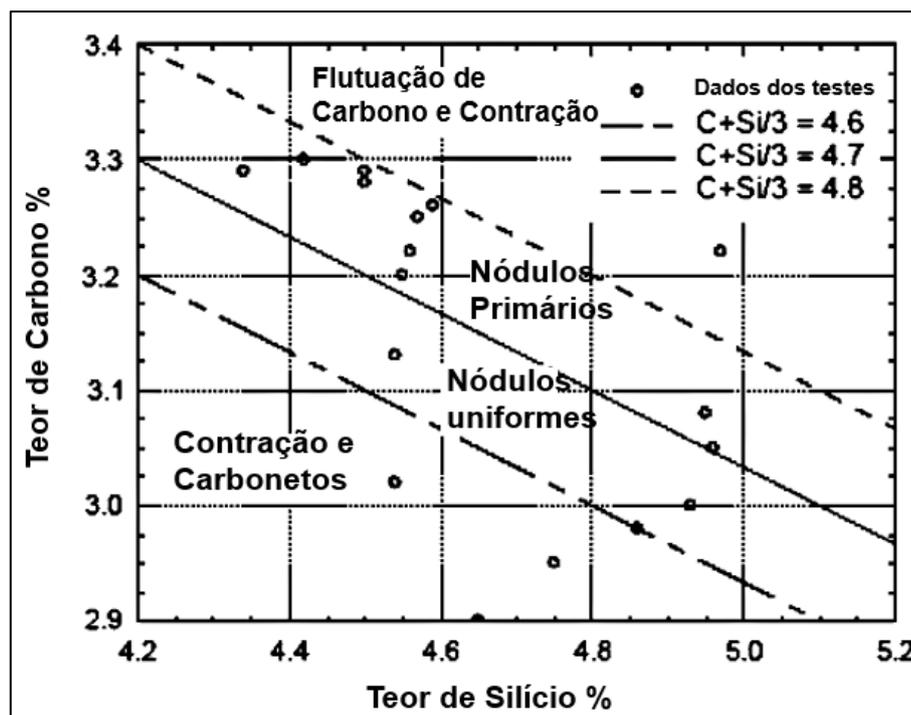
Stawarz (2017) descreve que as principais aplicações para a liga SiMo são a confecção de sistemas coletores para motores de combustão, componentes de turbinas a gás, moldes para fundição de ligas de zinco, titânio e latão, e elementos de suporte para fornos de tratamento térmico (que sofrem mudanças cíclicas de temperatura).

Diversos autores reportam que a adição de silício não apenas melhora as propriedades mecânicas, mas também a resistência à oxidação dos ferros fundidos dúcteis, devido a formação de filmes complexos à base de Si-Fe-O, o que inibe a difusão adicional de oxigênio para o substrato em elevadas temperaturas (Zeytin, Kubilay, Aydın, Ebrinc, Aydemir, 2009), (Yang, Cao, Lian, e Yu, 2013) e (Ibrahim, Nofal, Mourad, 2017).

Ainda conforme Delprete, C., Sesana, R. & Vercelli, A. (2010) e (Guzik, E. & Wierzchowski, D. (2012), o baixo custo, a estabilidade dimensional, e a resistência ao choque térmico e a ciclos de temperatura, são importantes vantagens de se usar teores entre 4 e 6% de silício nestas ligas. Os autores Park, Kim, Ko e Lim (2005), reportam que teores acima dos 4% de silício são suficientes para evitar qualquer ganho de peso significativo após a formação inicial da camada de óxido. Além disso, aumentando o teor de silício, aumentam também, a tensão de escoamento e a resistência à tração, contudo reduz o alongamento à temperatura ambiente. Ainda, estes autores citam também, que teores maiores que 5% de silício acarreta uma diminuição substancial da ductilidade. O endurecimento por solução sólida promovido pelo silício persiste até temperaturas próximas aos 540 °C, mas acima disso a resistência à tração de ligas com alto silício diminuí (Delprete e Sesana, 2014).

Li et al. (2004), mostraram que devido ao alto teor de silício em combinação com o molibdênio, as ligas SiMo possuem uma janela muito estreita livre de defeitos. Estes autores observaram ainda, um valor de carbono equivalente entre 4,6 – 4,8 para uma liga livre de defeitos de fundição. Valores abaixo e/ou acima deste intervalo de carbono equivalente acarretam o surgimento de defeitos, tais como, contração, carbonetos e flutuação de carbono, como apresentado na Figura 1

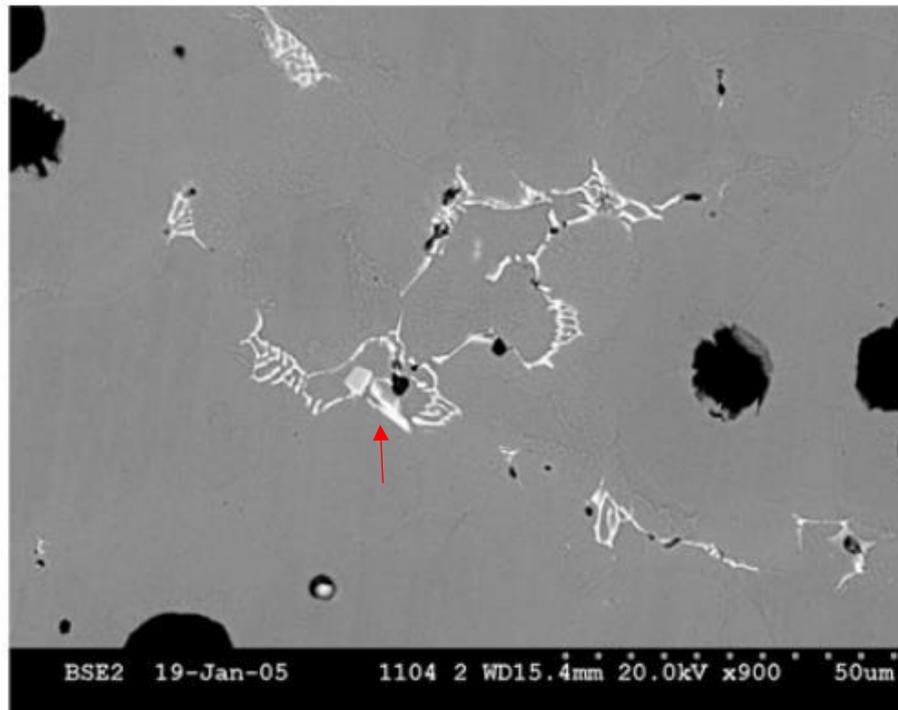
Figura 1 - Diagrama de defeitos para a liga SiMo



Fonte: Adaptado de Li et al. (2004)

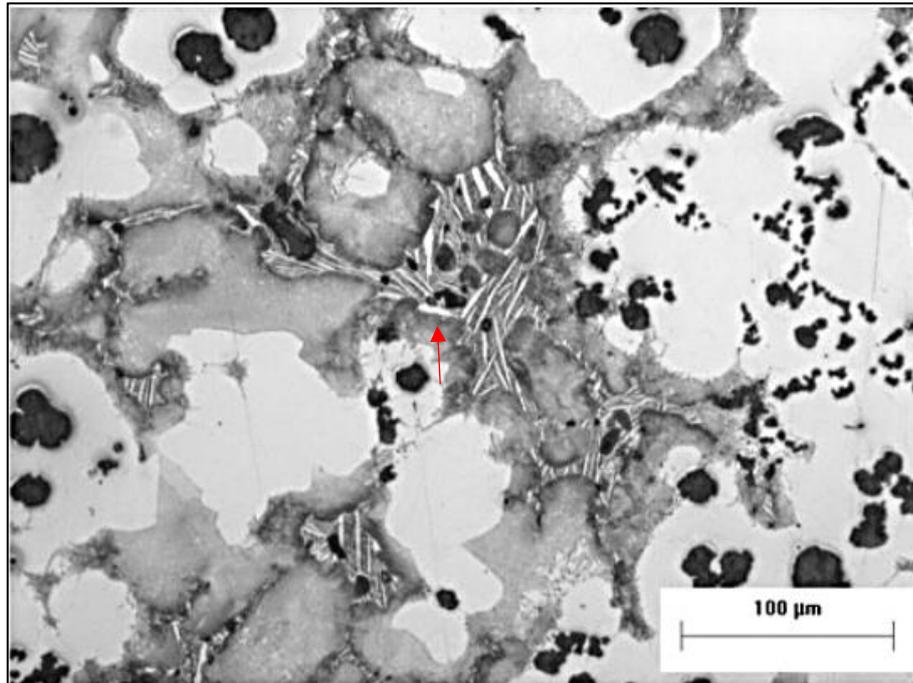
Chen et al. (2020), relatam que o molibdênio é conhecido por ser um estabilizador de carbonetos nos ferros fundidos. Estes carbonetos somente são formados quando altos teores de molibdênio são adicionados às ligas. Conforme Åberg e Hartung (2012), o molibdênio também é encontrado segregado e solidificado nas regiões intercelulares, promovendo a precipitação de carbonetos nos contornos de grão durante a transformação para o estado sólido. Pequenas partículas de Fe_2MoC e em menores quantidades, agregados de duas fases, $\text{Fe}_2\text{MoC}/\text{M}_6\text{C}$ podem ser observados como apresentado na Figura 2. Åberg e Hartung (2012) em outros trabalhos verificaram a formação de carbonetos complexos de MoCr tanto nas regiões intercelulares, como nos contornos dos grãos, fato ilustrado pela Figura 3.

Figura 2 - Imagem retratando os carbonetos de molibdênio



Fonte: Adaptado de Åberg e Hartung (2012).

Figura 3 - Imagem ilustrando a presença de carbonetos complexos de MoCr nas regiões intercelulares.



Fonte: Adaptado de Åberg e Hartung (2012).

Segundo Stefanescu (1988), na maioria das aplicações, os teores de molibdênio ficam dentro de uma faixa de 0,5 a 1%, provendo a resistência adequada em altas temperaturas e a resistência à fluência. Adições de maiores teores de molibdênio são usadas, quando é necessário maximizar a resistência em temperaturas mais altas, contudo adições de molibdênio em teores superiores a 1%, causam a formação do carboneto interdendrítico do tipo Mo_2C . Estes são estáveis mesmo após o tratamento térmico de recozimento, e diminuem a resistência mecânica e ductilidade da liga em temperatura ambiente.

Stefanescu (1988), cita que o teor de molibdênio nos ferros fundidos SiMo define a aplicação específica da liga:

- Teores entre 0,0 – 0,5%: para aplicações com grandes e rápidos ciclos de temperatura;
- Teores entre 0,5 – 1,0%: para aplicações que sofrem com o fenômeno da fluência (longo período em altas temperaturas);

- 1,5 – 2,0%: para aplicações que requerem alta resistência em altas temperaturas (resistência a fluência ou a temperaturas muito altas de aplicações).

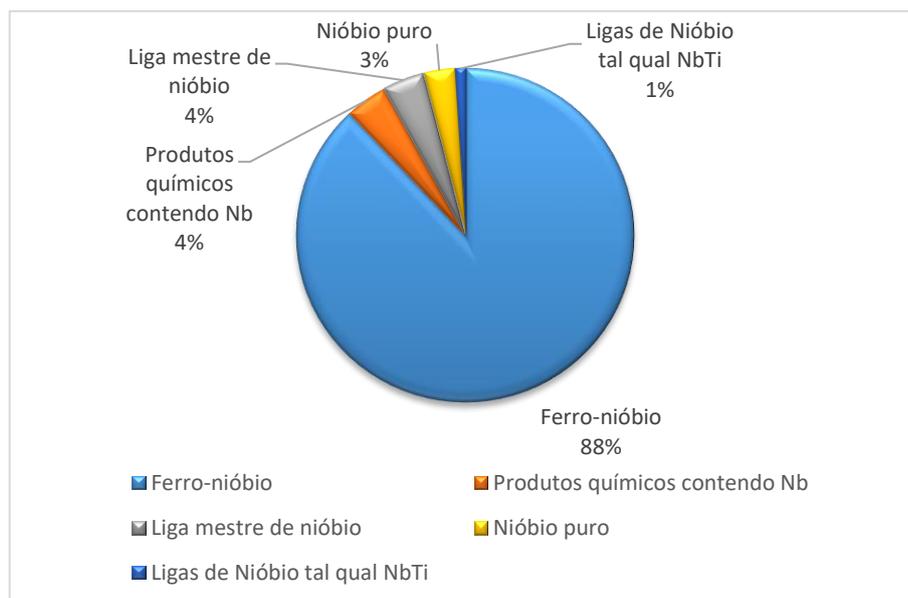
Papis et al. (2015) relatam que as propriedades deste tipo de liga podem ainda ser melhoradas através da adição de elementos de liga tais como, Ni, Cr, Al, V e Ti, que aumentam a resistência à formação da camada de óxidos e nucleação de trincas. Por exemplo, a liga de ferro fundido denominada SiMo 1000, que possui em sua composição química Cr, Ni e principalmente Al (Patente Europeia, 2003), utilizada em temperaturas próximas aos 900 °C.

3.2 NIÓBIO

O nióbio é um metal de transição pertencente ao grupo 5 da tabela periódica. Devido as suas propriedades tais como, alto ponto de fusão, ele é classificado como um metal refratário (Bauccio, 1993).

Como descreveram Schulz e Papp (2014) o uso do nióbio em aplicações tecnológicas é relativamente recente, e até o final da década de 1950 não havia atividade significativa de mineração do nióbio. A Figura 4 demonstra que 88% do nióbio minerado é utilizado para produzir o ferroliga de nióbio, que é extremamente importante na produção de aços baixa liga de alta resistência (TIC 2016).

Figura 4 - Participação de mercado das várias aplicações do nióbio em 2016.



Fonte: Adaptado de TIC (2016).

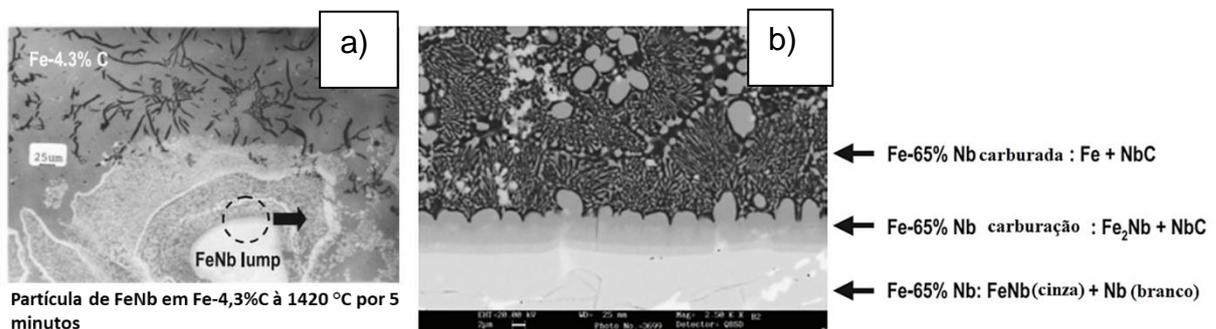
De acordo com Tkaczyk et al (2018) o nióbio também é adicionado em alguns tipos de superligas. Estas ligas são projetadas para aplicações em alta temperatura como por exemplo, em pás (lâminas / hélices) de turbinas para motores de aeronaves ou geração de energia.

3.2.1 Incorporação do Nióbio nos Ferros Fundidos

A composição usual da ferroliga de nióbio adicionada ao aço e ao ferro fundido é de 65% de nióbio. Esta composição é quase a mesma da fase intermetálica FeNb, conhecida como a fase μ no diagrama de equilíbrio Fe-Nb (Huang, 1990). Segundo Guimarães et al. (1985) o ferronióbio tem um ponto de fusão bastante alto com uma temperatura *solidus* e *liquidus* de 1580 °C e 1630°C, respectivamente. Assim, ele não funde no banho, e precisa ser dissolvido neste, mesmo em operações siderúrgicas. Além das temperaturas de produção de ferros fundidos serem mais baixas do que as do aço, o mecanismo de dissolução também é diferente, o que retarda a reação de dissolução do ferronióbio no banho.

Conforme Mohrbacher (2020), fica mais claro de observar o mecanismo de dissolução através da ampliação da interface entre o ferronióbio e o fundido, apresentada na Figura 5. Na superfície do ferronióbio, várias fases são visíveis, e estas possuem um teor maior de carbono do que o ferronióbio. Apenas as partículas superficiais, com alguns microns de tamanho, são liberadas para o banho fundido.

Figura 5 - a) Partícula de ferronióbio em ferro fundido, e b) interface entre o ferronióbio e o ferro fundido



Fonte: Adaptado de Mohrbacher (2020).

A ordem de acontecimento destas diferentes fases vistas nas reações entre o ferroliga de nióbio e o banho de ferro fundido foram descritas por Mohrbacher (2020), primeiro a superfície do ferronióbio captura o carbono, e são observadas as fases μ

(FeNb), λ (Fe₂Nb), assim como, carbonetos de nióbio (Nb₂C). Entretanto, a carburação continua e com isso, Nb₂C e NbC são liberados para o banho. Como resultado do carbono excedente apenas o NbC existirá no banho, e este será dissolvido até a concentração permitida no equilíbrio de 0,8% de Nb a 1500 °C. Durante o resfriamento, contudo, o nióbio dissolvido irá precipitar e formar partículas de NbC novamente.

Em sua tese Souza (2012) descreve que, Silva (2000) avaliou a dissolução de ferroliga de nióbio em ferros fundidos, e relatou que esta, se dá de uma forma mais lenta quando comparada à dissolução deste elemento no aço, pois, segundo ele, isto ocorre devido a menor temperatura de elaboração e a baixa solubilidade do carboneto de nióbio nestas ligas. Conforme estes autores, alguns cuidados devem ser tomados para que não haja fragmentos não dissolvidos de ferroliga de nióbio no banho, visto que, quando a ferroliga de nióbio entra em contato com banhos de elevados teores de carbono, ocorre a formação de uma camada aderente de carbonetos de nióbio próximos à superfície da ferroliga, o que prejudica sua incorporação. A partir dos resultados obtidos em seus ensaios, Silva (2000) concluiu que a dissolução da ferroliga de nióbio acontece através da carburação superficial da ferroliga com o banho, seguida de seu colapso mecânico. Como consequência desta carburação, a ferroliga é convertida em carbonetos de nióbio dissolvidos em uma matriz de ferro.

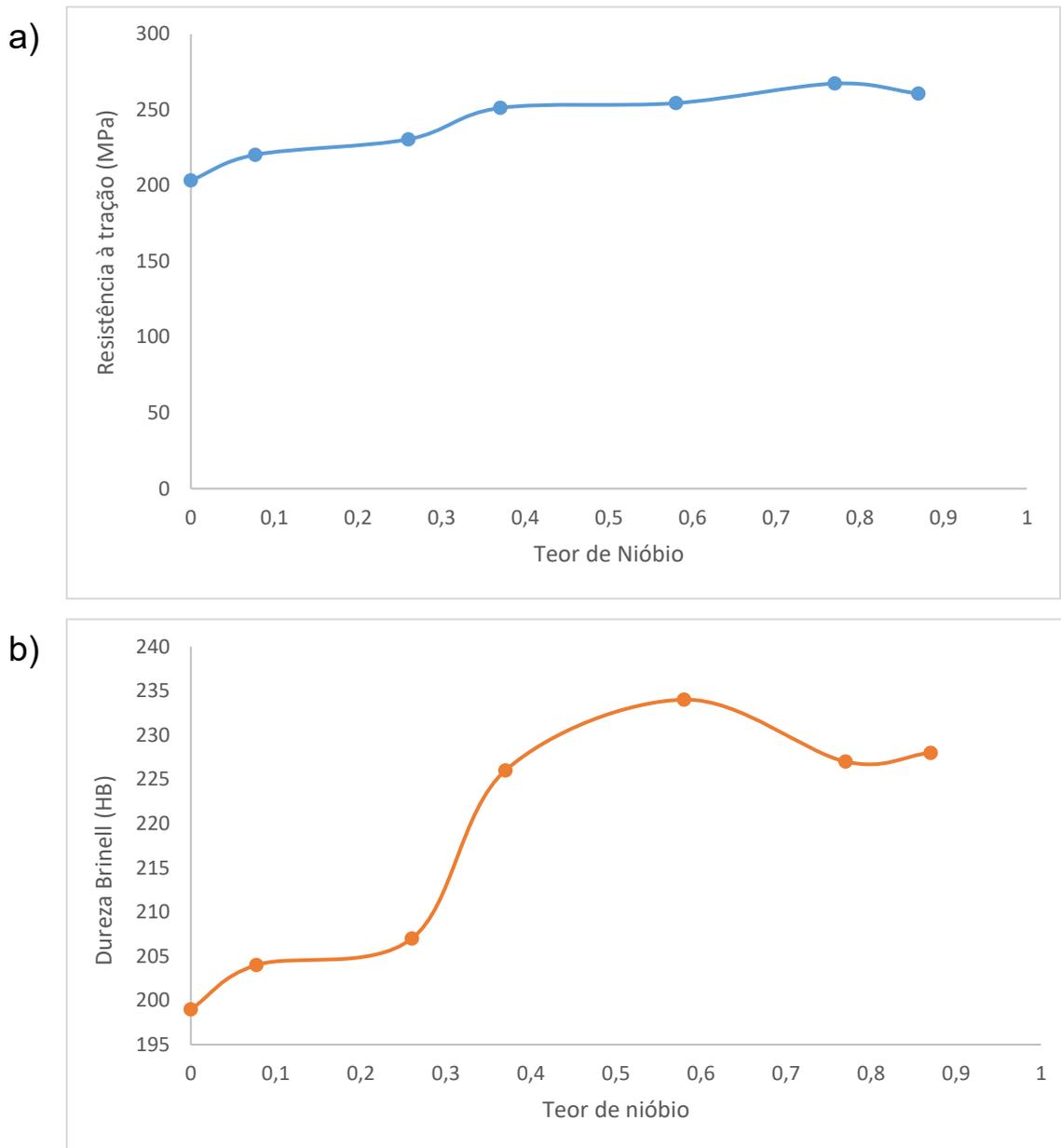
3.2.2 Efeitos da Adição do Nióbio nos Ferros Fundidos

Como relata Nylén (2002), o uso do nióbio em ferros fundidos é uma tecnologia relativamente nova, pelo menos quando comparado com o seu uso na produção dos aços. Recentemente foram desenvolvidas algumas importantes aplicações para o uso de nióbio em ferros fundidos, principalmente pela indústria automotiva, na produção de cabeças de cilindros, anéis de pistões e freios de caminhões. Conforme os autores Guessier e Guedes (1997) a tecnologia empregada na produção dos ferros fundidos nodulares, tem se desenvolvido continuamente, tanto na melhoria dos processos, quanto em materiais. Este desenvolvimento está atrelado a necessidades específicas de uma determinada aplicação ou até uma redução de custos, trazendo como consequência o aprimoramento de um material de longa data de aplicação. Uma recente inovação é a adição de Nióbio objetivando a melhoria da resistência ao desgaste de peças fundidas, característica extremamente importante em componentes da indústria automobilística, por exemplo.

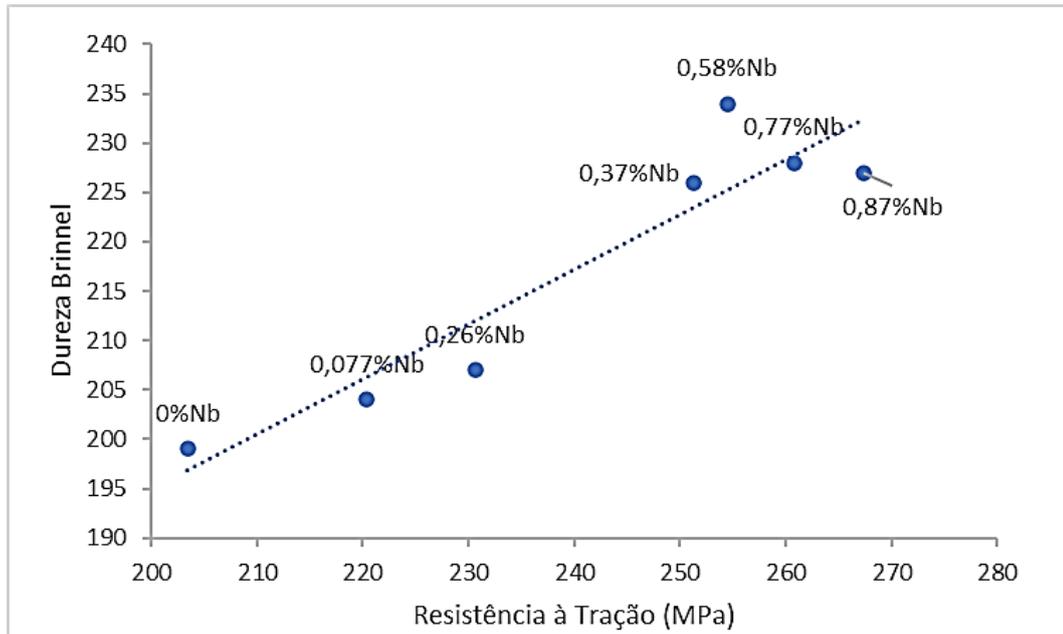
Pan, Zeng, Su e Xian (2020) descrevem que há três formas de existência do nióbio nos ferros fundidos. A primeira é o nióbio combinado com o carbono durante o banho, formando finas partículas de NbC antes da solidificação. Estas partículas de NbC se tornam o sítio de nucleação e incubação para a grafita, levando a um refino da grafita e da célula eutética. A segunda forma é o nióbio dissolvido na matriz, acarretando um aumento da resistência mecânica pelo mecanismo de solução sólida. A terceira é na forma de uma fase rica em nióbio que é formada por incorporação nos contornos da célula eutética. Esta é a principal forma de existência do nióbio em ferros fundidos. Ainda, esta precipitação de uma fase rica em nióbio nos contornos da célula eutética, consome parte do carbono do banho durante o último estágio da solidificação, e impede a formação de grandes blocos de carbonetos eutéticos e de fósforo, o que proporciona um refino destes.

Shaonan (1999), avaliou em seu estudo, a influência de diferentes adições de nióbio nas propriedades mecânicas no ferro fundido cinzento. Foram avaliadas sete diferentes ligas, com teores de nióbio variando de 0,077 até 0,87% em peso. Seus resultados mostraram que houve um aumento nas propriedades mecânicas com o aumento do teor de nióbio, com a resistência à tração alcançando seu valor mais alto para a composição de 0,77 % Nb, e a dureza seu valor mais elevado na composição de 0,58 % Nb. A Figura 6 apresenta dois gráficos ilustrando a resistência a tração e a dureza em função do teor de nióbio. Já o gráfico da Figura 7 plota os resultados de dureza obtidos neste estudo *versus* a resistência à tração, demonstrando que há uma relação entre o aumento da dureza e da resistência à tração em função do teor de Nb. Conforme Nylén (2002) estes resultados sugerem que, para estudar um parâmetro, todos os outros devem permanecer constantes. Pois, por exemplo, se o aumento da dureza reportado neste estudo pudesse ser explicado pelo fato de que o nióbio consome o carbono para formar carbonetos antes da solidificação, isto poderia acarretar numa menor quantidade de grafita e uma maior quantidade de carbonetos aumentado então, a dureza final. Contudo, este mecanismo não está ainda totalmente entendido ou explicado, e o mesmo resultado poderia ser obtido se o teor de carbono da liga de ferro fundido base fosse reduzido proporcionalmente à adição de nióbio.

Figura 6 - Influência de diferentes adições de nióbio nas propriedades mecânicas no ferro fundido cinzento a) resistência a tração e b) dureza.



Fonte: Adaptado de Nylén (2002).

Figura 7 - Gráfico Dureza Brinell versus Resistência à Tração

Fonte: Adaptado de Nylén (2002).

O efeito da adição de nióbio na microestrutura de um ferro fundido hipereutético com alto teor de cromo foi estudado por Zhi et al. (2008). Seus resultados mostraram que através da adição de nióbio, formou-se o carboneto NbC. Esta adição além de ter promovido um refino microestrutural, acarretou numa diminuição da fração volumétrica e do tamanho dos carbonetos primários do tipo M_7C_3 . Os autores Schoenborn, Kaufmann, Sonsin e Heim (2015), em seu trabalho também observaram que a formação do NbC resultou no refino dos carbonetos primários do tipo M_7C_3 , promovendo um aumento significativo na resistência ao desgaste do ferro fundido.

Em seu estudo Nylén (2002), constatou que os ferros fundidos nodulares reforçados através da presença de carbonetos de nióbio (largamente empregados na confecção de rolos de laminação a quente), apresentaram um desempenho aproximadamente 40% maior do que os rolos sem carbonetos de nióbio. Este fato corrobora com o trabalho desenvolvido por Fallon (1984), que estudou o efeito do nióbio em ferros fundidos nodulares ferríticos. Seu estudo indicou que as adições de nióbio aumentaram a resistência mecânica da liga, contudo a tenacidade foi prejudicada. Constatou também, que as partículas de NbC não influenciaram na formação da grafita, pois elas ficaram uniformemente distribuídas por toda a matriz.

3.3 APLICAÇÕES EM ALTA TEMPERATURA

Roučka, Abramová e Kaňa (2018) reportam que componentes confeccionados em ferro fundido, quando empregados em temperaturas operacionais superiores à 650 °C por um período prolongado, acarreta no surgimento de uma profunda oxidação ao longo das formas das grafitas, e estruturas metaestáveis são decompostas em outras estáveis. Estes autores afirmam que esta profunda oxidação se dá em maior taxa nos ferros fundidos cinzentos, quando comparado aos dúcteis, pois há uma interface muito maior nas lamelas do que nos nódulos de grafita.

Segundo Roučka et al. (2018) ferros fundidos que operam em altas temperaturas (acima de A1) podem sofrer transformações repetidas de fase da ferrita para austenita, e da austenita para a ferrita. Estas transformações cíclicas de fase, são acompanhadas por repetitivas mudanças no volume, que juntamente com o estresse térmico e os efeitos químicos resultam em uma degradação da estrutura inicial do material, e no surgimento gradual de uma fadiga térmica no metal. A prevenção das mudanças cíclicas de fase é baseada na estabilização térmica da ferrita em temperaturas mais altas do que a de operação, de modo que não haja nenhuma transformação de fase no material.

Conforme os autores Fairhurst e Röhrig (1979) a estabilização da ferrita em ferros fundidos pode ser obtida através de um ajuste do teor de silício para valores entre 4 - 6%, enquanto a austenita pode ser estabilizado pelo alto teor de níquel. Papis et al. (2015) reportam que altos teores de silício acarretam num aumento da temperatura de transformação eutetóide para valores cerca de 900 °C ou até superiores.

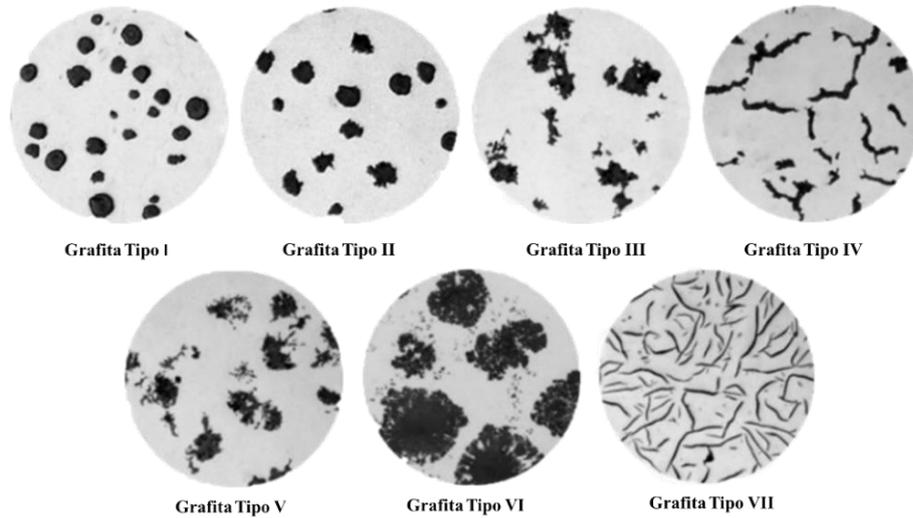
Um exemplo típico de componente fundido que sofre com tensões térmicas cíclicas em altas temperaturas, pode ser observado em sistemas de escape de motores à combustão. As temperaturas de operação do coletor de escape ficam, conforme os fabricantes, entre 800 °C e 850 °C. Nestas aplicações ocorre a corrosão em alta temperatura sob intensa ação dos gases de escape (Wirth, 1998).

3.4 MORFOLOGIA E CONTAGEM DOS NÓDULOS DE GRAFITA

A Norma ASTM A 247 parametriza a classificação da grafita nos ferros fundidos em termos de tipo, distribuição e tamanho através de comparação visual de micrografias no aumento de 100x. Existem sete tipos de grafita, classificadas de

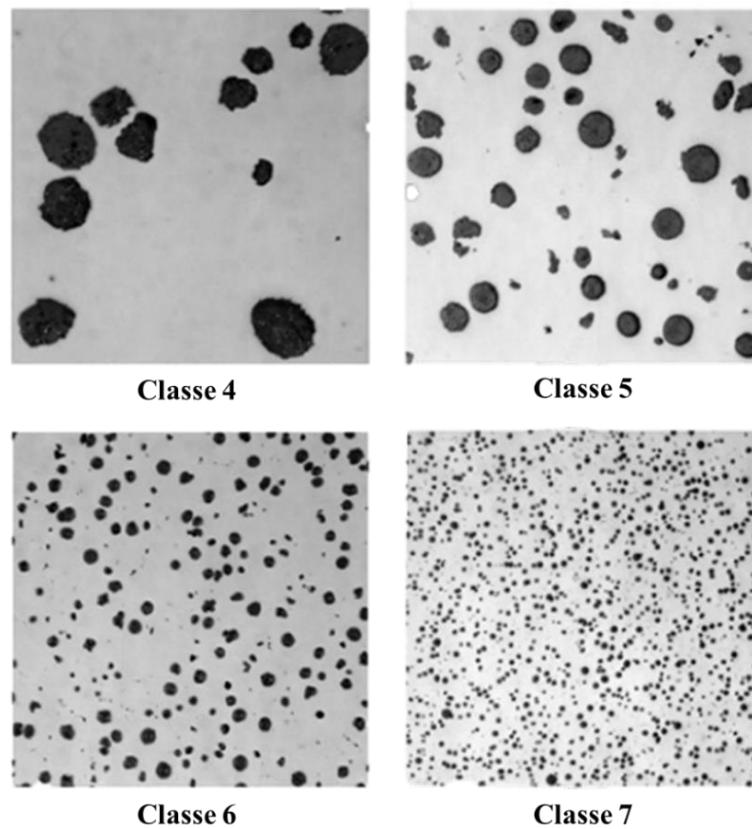
acordo com sua estrutura e identificadas por um algarismo romano de I a VII. As Figuras 7, 8 e 9 apresentam, respectivamente, as imagens dos tipos, da classe e da nodularidade das grafitas, conforme a Norma ASTM A 247.

Figura 8 - Tipos de Grafita.



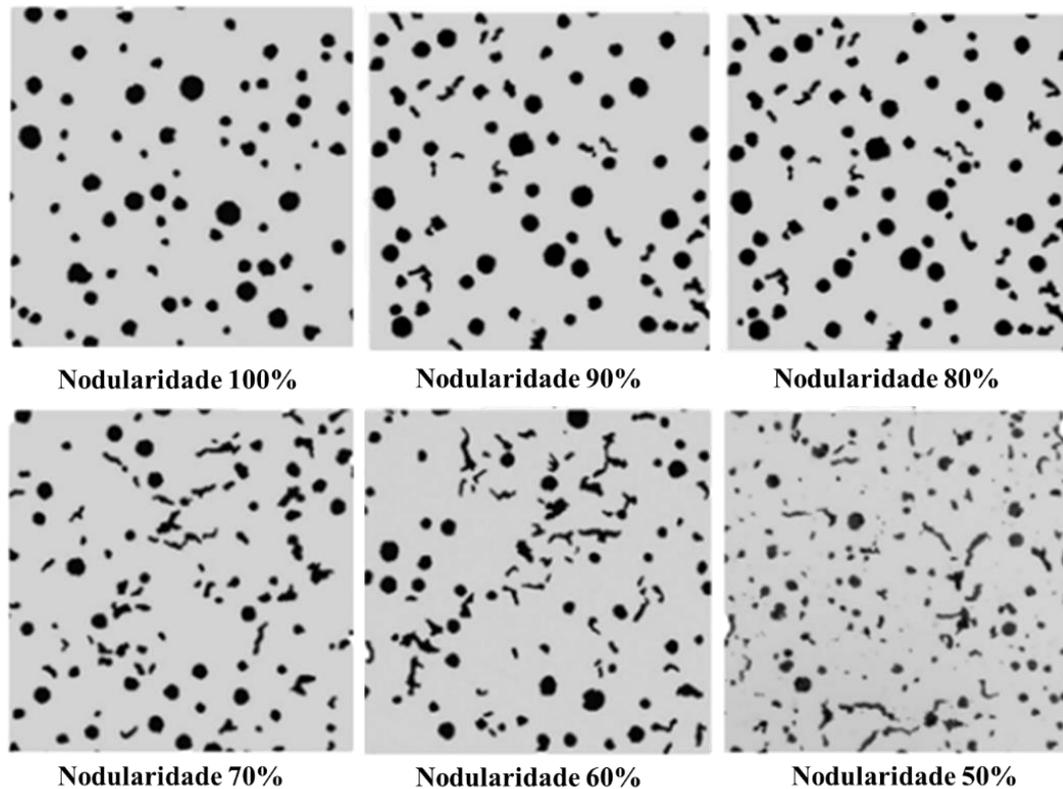
Fonte: Adaptado da Norma ASTM A247-19.

Figura 9 - Classe de Grafita.



Fonte: Adaptado da Norma ASTM A247-19.

Figura 10 - Grau de Nodularidade da Grafita.



Fonte: Adaptado da Norma ASTM A247-19.

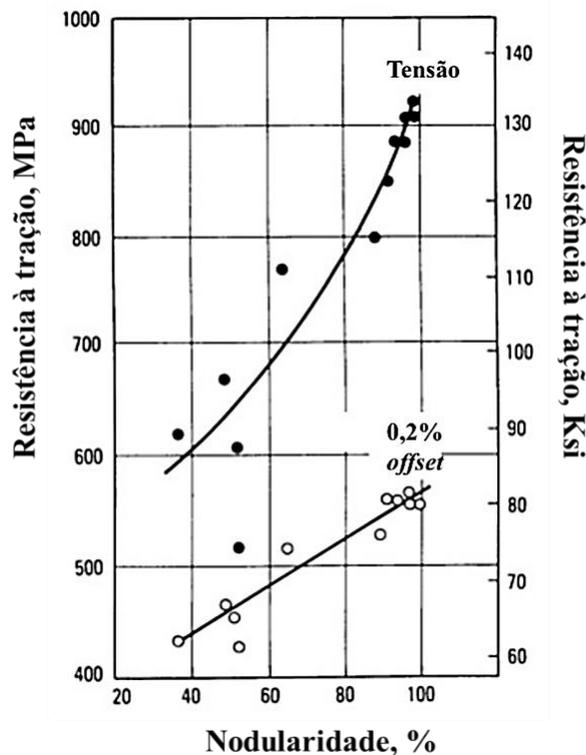
Conforme os autores Li et al. (2017) as características microestruturais de um ferro fundido, tais como, a forma e a distribuição da grafita, dependem da composição química, do processo de fundição e da condição de resfriamento. Segundo Melado et al. (2017) nos ferros fundidos dúcteis, o volume total de grafita, a nodularidade, o número de nódulos por unidade de área, o diâmetro dos nódulos de grafita e a microestrutura da matriz são influenciados pelas condições de solidificação e a adição de elementos de liga. Ainda, segundo os autores Pedersen K. M. e Tiedje N. S. (2008) a quantidade de nódulos de grafita, o tamanho e a distribuição são muito importantes nas propriedades finais do material. Primeiramente, é requerido um número mínimo de nódulos de grafita para evitar a formação de carbonetos durante a solidificação, especialmente em peças fundidas com paredes finas, devido à elevada taxa de solidificação. A presença de carbonetos na microestrutura pode afetar prejudicialmente as propriedades mecânicas.

Em sua pesquisa Liu et al. (2018) verificaram que a resistência à tração do ferro fundido com uma grafita de baixo índice de nodularidade é menor do que a resistência de um ferro fundido dúctil com uma grafita com índice de nodularidade de 95%. Este

fato decorre dos concentradores de tensão formados nas pontas das grafitas vermiculares, locais nos quais, é facilitada a nucleação e propagação de trincas.

Segundo Hughes (1988) todas as propriedades relacionadas à resistência e ductilidade decaem na proporção que aumenta a quantidade de grafita com uma menor nodularidade, e as propriedades relacionadas à falha, como resistência à tração e resistência à fadiga, também são afetadas pela presença de pequenas quantidades desse tipo de grafita. Isto é ilustrado na Figura 11, que apresenta os efeitos da forma da grafita na resistência à tração e na resistência ao escoamento.

Figura 11 - Resistência à tração e ao escoamento do ferro fundido dúctil *versus* nodularidade.

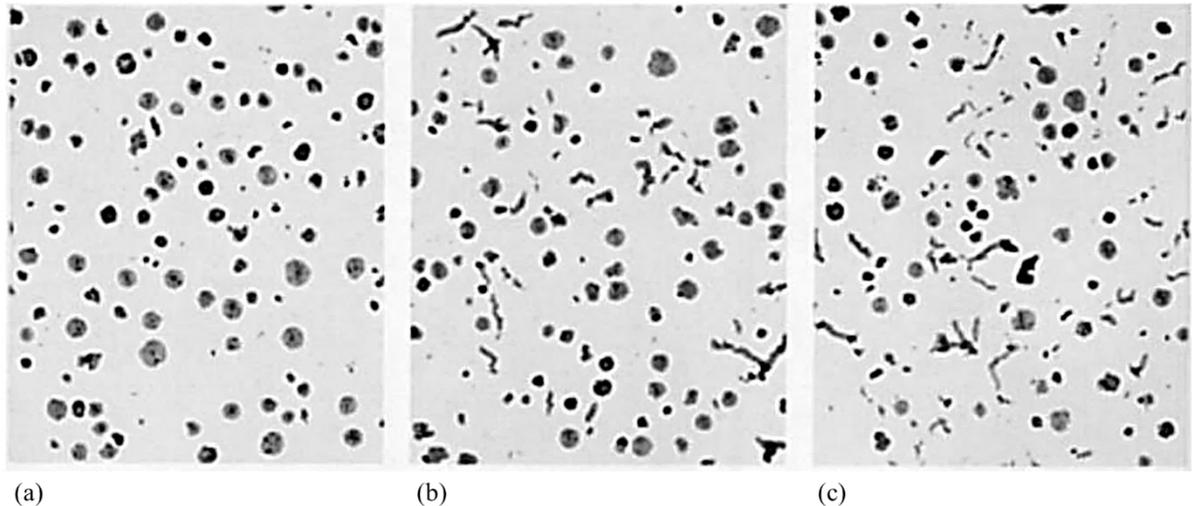


Fonte: Adaptado de Hughes (1988).

A quantidade e a forma da grafita, segundo Hughes (1988) são determinadas durante a solidificação e não podem ser alteradas por tratamento térmico subsequente. Todas as propriedades físicas e mecânicas características desta classe de material, são o resultado da grafita estar substancialmente ou totalmente na forma nodular, e qualquer desvio na proporção da grafita nesta forma, causará alguma alteração nessas propriedades. É comum tentar produzir ferros fundidos nodulares com mais de 90% da grafita nesta forma (>90% de nodularidade), embora estruturas

com nodularidade acima de 80 também são aceitáveis. A Figura 12 ilustra microestruturas contendo grafitas com nodularidades estimadas de 99, 80 e 50%.

Figura 12 - Microestruturas de ferros fundidos dúcteis com diferentes graus de nodularidade. (a) 99% de nodularidade, (b) 80% de nodularidade e (c) 50% de nodularidade.



Fonte: Adaptado de Hughes (1988).

Para realização da contagem de número de nódulos a literatura cita alguns critérios adotados pelos autores para estabelecer um tamanho mínimo de nódulo são: um perímetro mínimo de cinco micrômetros (Dogan, Schrems e Hawk, 2003), uma área mínima de oito μm^2 para placas com espessuras menores que dez milímetros (Borrajó, Martinez, Sikora e Boeri, 2002), ou uma área mínima de 30 μm^2 (Grum e Sturm, 1996). Os autores Lacaze et al. (1998) adotaram um tamanho mínimo dos nódulos de grafita correspondente a um diâmetro entre sete e dez micrômetros, e partículas menores que isto foram negligenciadas para a contagem dos nódulos, pois poderiam ser porosidades ou inclusões em vez de nódulos, e porque a fração de grafita relacionada a estes pequenos nódulos é muito pequena de qualquer forma.

Ainda, como relata Hughes (1988) a forma não nodular da grafita não nodular, isto é, em flocos possui bordas afiadas que causam um efeito adverso nas propriedades de resistência, quando comparada a forma compactada da grafita com extremidades arredondadas. Por esta razão, estimativas visuais de porcentagem de nodularidade são apenas um guia aproximado das propriedades. A forma da grafita também afeta o módulo de elasticidade, que pode ser mensurado por métodos de

frequência ressonante e velocidade ultrassônica, e tais medições são, portanto, frequentemente um parâmetro melhor para avaliar o efeito da nodularidade em outras propriedades. Uma baixa porcentagem de nodularidade também reduz a energia de impacto, reduz a resistência à fadiga, aumenta a capacidade de amortecimento, aumenta a condutividade térmica e reduz a resistividade elétrica.

3.4.1 Fatores que Afetam a Morfologia da Grafita

De acordo com Riposan et al. (2022) os nódulos de grafita não se formam como esferas perfeitas, pode haver um pequeno ou um grande desvio no quão esférico é o nódulo de grafita. Isto irá depender da influência de alguns fatores como: (i) composição química, (ii) tratamentos metalúrgicos e (iii) condições de solidificação.

De acordo com Santos (2000) o crescimento da grafita nodular pode ser obtido de várias maneiras diferentes, sendo a mais empregada em escala industrial a adição de magnésio, seja na forma de ligas metálicas ou de produtos nodularizantes. Se emprega também, em quantidades menores, ligas contendo cério e outros metais do grupo das terras raras, ou contendo cálcio, que também possuem efeito nodularizantes. Ainda, segundo Santos (1989) para se obter ferros fundidos de boa qualidade, os teores de elementos nodularizantes devem estar em intervalos bem definidos, para o magnésio as concentrações usuais são de 0,03 a 0,05%. Para teores superiores a estes valores há a tendência de formação de carbono eutético e grafita de forma degenerada quando comparada com a esferoidal. Caso este teor de magnésio não seja suficiente para obter-se uma grafita esferoidal, irá ocorrer também, a formação de uma grafita com diferentes aspectos, seja a uma forma irregular, seja compactada ou até lamelar.

Como expõe Hughes (1988) um tratamento bem-sucedido com magnésio, livre de elementos contaminantes, e uma adequada pós-inoculação, produzem um ferro fundido com uma boa estrutura de grafita nodular, garantindo as propriedades almejadas para o material. Conforme os autores Loper et al. (1965) o uso de ferro-silício como pós-inoculante demonstrou ser importante para aumentar o número de nódulos em peças com seções espessas e diminuir a formação da grafita vermicular. Estes autores relataram ainda, que este tipo de adição se mostrou extremamente eficiente para reduzir a formação de carbonetos e aumentar o teor de ferrita na matriz.

Segundo Benedetti (2018) é evidente que um controle rígido da composição química e das condições de solidificação são de suma importância para alcançar as

propriedades desejadas ao material. Contudo, este rígido controle não é uma tarefa fácil, especialmente quando se produz peças de grande seção. Na realidade, neste tipo de peça, o longo tempo de solidificação afeta fortemente a microestrutura do material, com possível formação de estruturas anômalas, tais como, escória superficial, inclusões não metálicas de formato irregular na superfície da peça fundida e porosidades. Além desses efeitos, segundo Zhang et al. (1989) e Minnebo et al. (2007), os principais resultados de uma baixa taxa de resfriamento no núcleo da peça fundida são as reduções da nodularidade da grafita e número de nódulos, com o início concomitante da degeneração da morfologia da grafita, com o material apresentando grafita em flocos grossos, explodidos, pontiagudos, vermiculares e intercelulares.

Rusman et al. (1967) e Loper (1969) reportam que tanto a temperatura de vazamento como o tempo de permanência na panela, são fatores que afetam fortemente a forma da grafita em peças espessas. Descreveram também, que o emprego de baixas temperaturas de vazamento favorecem para a formação de grafita não esferoidal, e apontaram a temperatura de 1371 °C como ótima, para minimizar este efeito. Já, segundo estes autores, um longo tempo de permanência, após a inoculação de magnésio, pode ocorrer a formação de grafita com formas irregulares, e apontaram que a peça deve ser vazada após no máximo um período de 10 minutos de inoculação.

3.5 TENDÊNCIA AO COQUILHAMENTO

Na metalurgia dos ferros fundidos a tendência ao coquilhamento tem um papel decisivo na microestrutura e nas propriedades finas de uma liga (Skjegstad, 1996). Como descrito por Gundlack (2008) a transição da grafita para a cementita eutética no ferro fundido é chamada de tendência ao coquilhamento, e a proporção de cementita eutética solidificada sob taxas de resfriamento similares é a medida relativa da tendência ao coquilhamento dos fundidos.

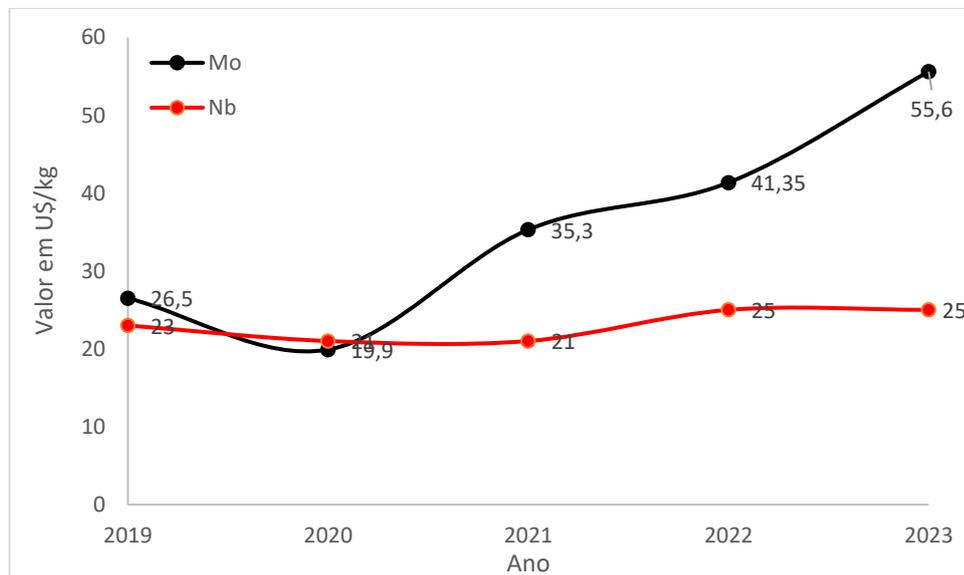
Segundo Frás e Górný (2010) os ferros fundidos com uma alta tendência ao coquilhamento tendem a desenvolver zonas contendo ferro fundido branco e/ou mesclado, que pode ocasionar em fragilidade e baixa usinabilidade da liga devido à alta dureza destas microestruturas, ao passo que, uma tendência ao coquilhamento relativamente pequena favorecerá a ocorrência de uma estrutura de ferro fundido cinzento, com alta resistência à compressão, resistência à fadiga, resistência ao desgaste e boa capacidade de amortecimento.

Conforme Harvey e Noble (2007) dois dos principais fatores que afetam a tendência ao coquilhamento são: a composição química e a geometria da peça a ser fundida. Por isso o controle metalúrgico é necessário para garantir que a microestrutura final seja a desejada. Através de um processo correto de inoculação a tendência ao coquilhamento pode ser controlada (Soiński e Wawrzyniec, 2010).

3.6 HISTÓRICO DOS CUSTOS DO NIÓBIO E MOLIBDÊNIO

Conforme *U.S. Geological Survey* (2024) o preço médio do molibdênio vem aumentando desde 2016, contudo a partir de 2019 este aumento ocorreu de maneira mais intensa, partindo de US\$ 26,50/kg e alcançando um valor próximo aos US\$ 55,60/kg, já o valor médio do ferronióbio de 2019 a 2023 variou entre US\$ 21,00 e US\$ 25,00/kg. A Figura 13 ilustra graficamente a evolução dos valores em Dólar por quilo do molibdênio e do ferronióbio, segundo os dados da *U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries*.

Figura 13 - Valores médios em Dólar por quilo do ferronióbio e molibdênio de 2019 a 2023.

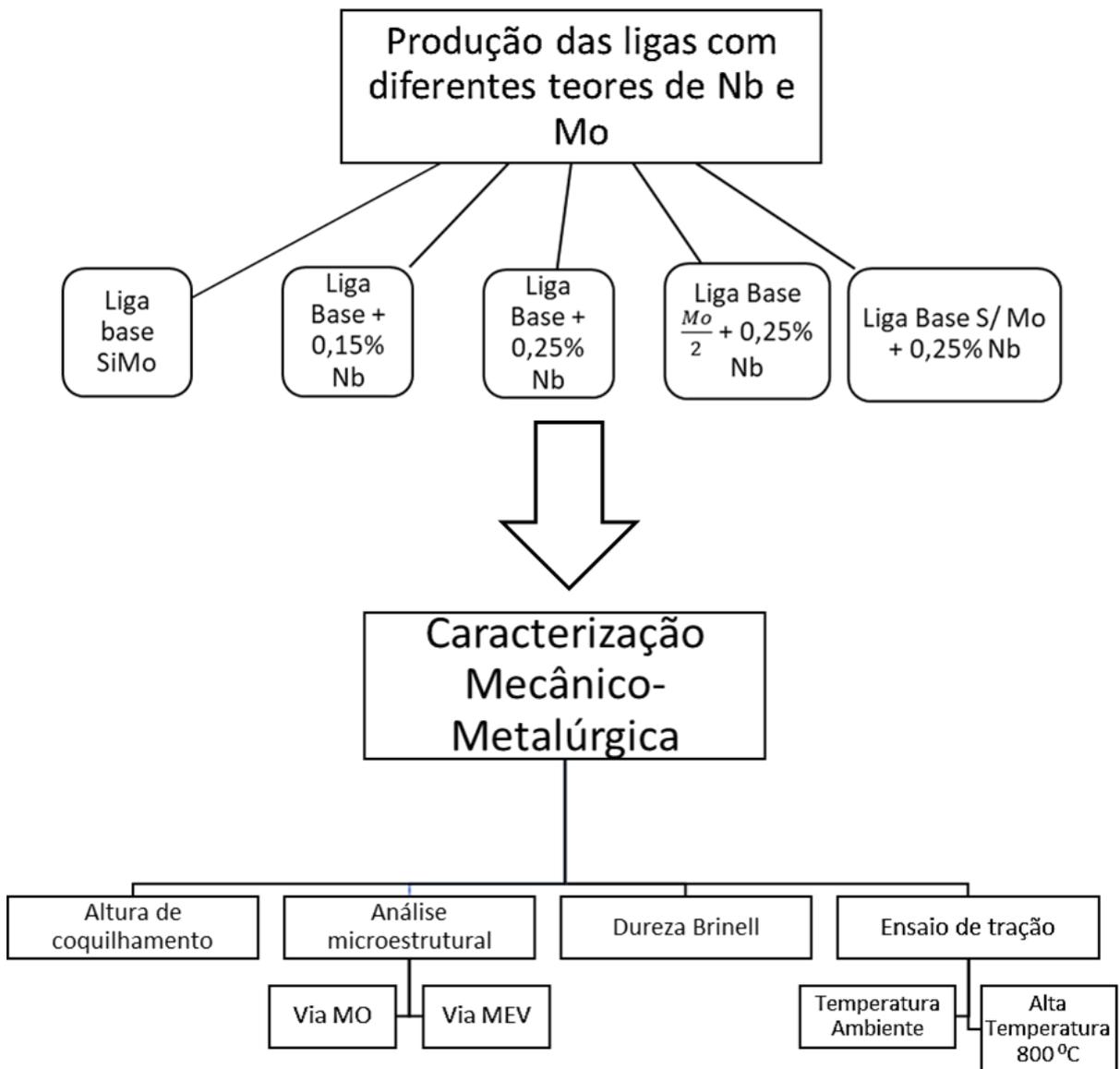


Fonte: Adaptado de *U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries*. (2024).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia empregada na elaboração deste trabalho será apresentada neste capítulo, assim como a descrição de todos os ensaios realizados, e os equipamentos em que foram feitos. Primeiramente, a Figura 14 apresenta um fluxograma ilustrando a metodologia do trabalho, no qual consta cada etapa desenvolvida no mesmo.

Figura 14 - Fluxograma ilustrando a metodologia de desenvolvimento do trabalho.



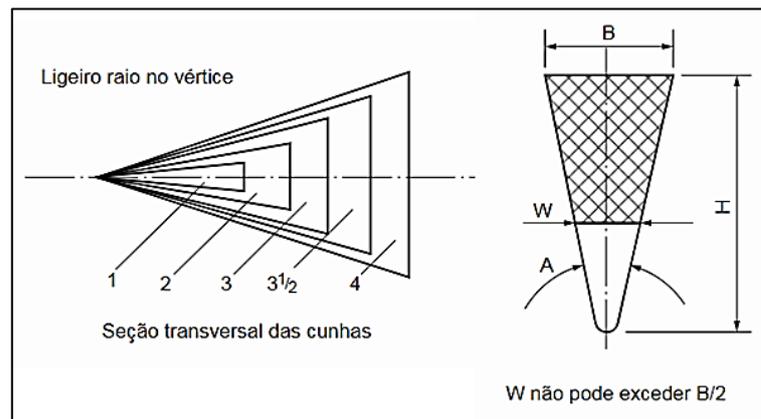
Fonte: Autor (2024).

4.1 PRODUÇÃO DAS LIGAS E DOS CORPOS DE PROVA EM CUNHA E Y

As ligas foram produzidas em um forno de indução. A temperatura do metal no forno foi mantida em 1500 °C para adição da ferroliga de nióbio. A adição foi realizada no centro do forno, evitando o contato direto com as paredes do forno. Assim que as composições químicas desejadas foram atingidas, o metal foi vazado na panela de inoculação.

Os corpos de prova em cunha foram vazados, para posterior caracterização da tendência ao coquilhamento, segundo a norma brasileira ABNT NBR 6846. A Figura 15 apresenta a ilustração dos corpos de prova confeccionados, assim como a Tabela 1 descreve a dimensão dos corpos de prova em cunha, em destaque a dimensão empregada neste estudo, o tipo W3.

Figura 15 - Imagem ilustrando os corpos de prova em cunha.



Fonte: Adaptado de ABNT NBR 8446.

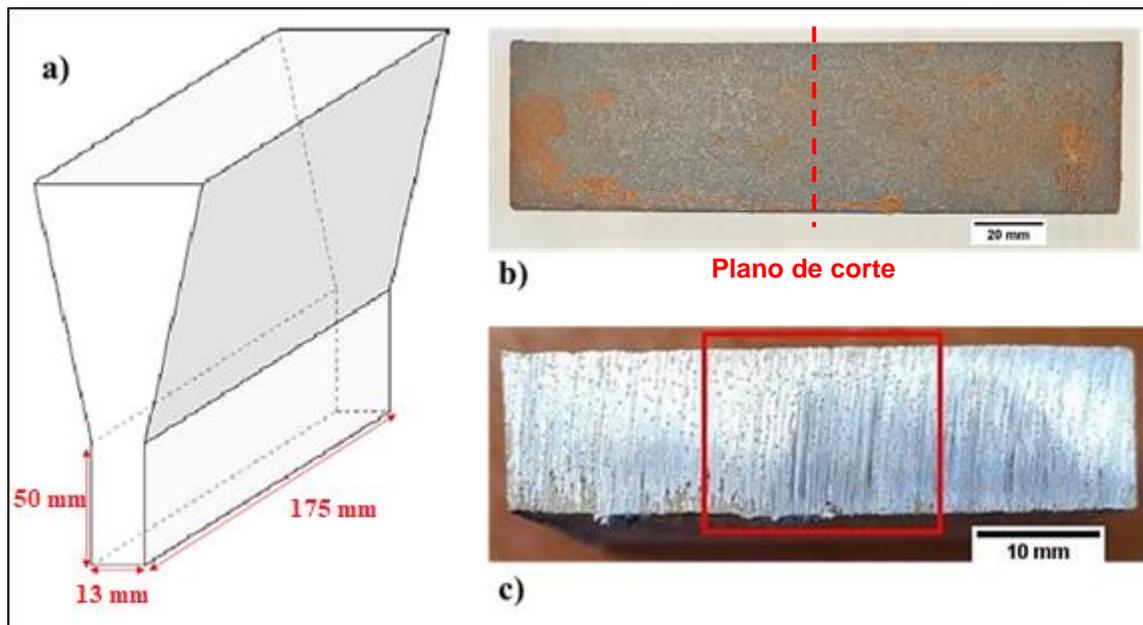
Tabela 1 - Dimensões dos corpos de prova em cunha.

Cunha nº	B (mm)	H (mm)	A (grau)	Comprimento (mm)	Máximo W (mm)
W1	5,0	25,0	11,5	100	2,5
W2	10,0	32,0	18	100	5,0
W3	19,0	38,0	28	100	9,5
W3.1/2	25,0	44,0	32	100	12,5
W4	32,0	51,0	34,5	100	16,0

Fonte: Adaptado de ABNT NBR 8446 (2015).

Os corpos de prova em Y foram produzidos conforme ilustrado na imagem (a) da Figura 16, para posterior confecção dos corpos de prova para os ensaios de tração e caracterização microestrutural da grafita e da matriz, assim como, para a realização dos ensaios de dureza Brinell.

Figura 16 - Imagens retratando: (a) corpos de prova em Y e suas dimensões, (b) o plano de corte das amostras e (c) região de interesse para a caracterização microestrutural e ensaios de dureza Brinell.



Fonte: Adaptado de Yoshimoto et al. (2019), e Autor (2024).

4.2 CONTAGEM DO NÚMERO DE NÓDULOS E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DA GRAFITA

As contagens dos números de nódulos de grafita foram realizadas no centro das seções transversais das amostras como ilustrado na imagem da Figura 16. Adotou-se o tamanho mínimo de diâmetro de dez micrometros (μm) para os nódulos, resultando em uma área de aproximadamente $78,5 \mu\text{m}^2$. As contagens foram efetuadas em dez campos por amostra. Áreas contendo porosidades de macro contração (identificadas por terem formato irregular) não foram utilizadas para as análises de contagem de nódulos. As micrografias foram feitas em microscopia óptica (MO) na ampliação de 100x. Os números de nódulos foram mensurados através do *software* de análise de imagens ImageJ.

A classificação do tamanho de grafita médio, assim como, o grau de nodularização médio, foram efetuadas nos mesmos dez campos observados para a contagem de nódulos. Foram feitas através do método comparativo com as cartas padrões disponíveis na Norma ASTM A247-19 *Standard Test Method for Evaluating the Microstructure of Graphite in Iron Castings*.

4.3 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

A caracterização microestrutural da matriz foi realizada no centro da seção transversal apresentada na Figura 16. As amostras foram preparadas para observação microestrutural através das técnicas convencionais de metalografia. As microestruturas foram observadas sem ataque químico, e após, com ataque ácido em solução de Nital 2% (2% ácido nítrico, 98% álcool). As amostras foram observadas em MO, através de em um microscópio Leica, modelo DM2700MR1, e em microscopia eletrônica, com o emprego de um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu, modelo SSX – 550, com microsonda EDS acoplada.

Para realização da medição do diâmetro médio dos grãos ferríticos adotou-se o método da intersecção linear (ou seja, a contagem da quantidade de intersecções de contornos de grãos por linhas retas de teste), sendo traçadas nas micrografias seis linhas, três verticais de 80 μm e três horizontais de 100 μm . O diâmetro médio dos grãos ferríticos é obtido através da razão entre o comprimento total de todas as linhas e a soma do número total de intersecções. Foram observados 5 campos por amostra.

4.4 DUREZA BRINELL

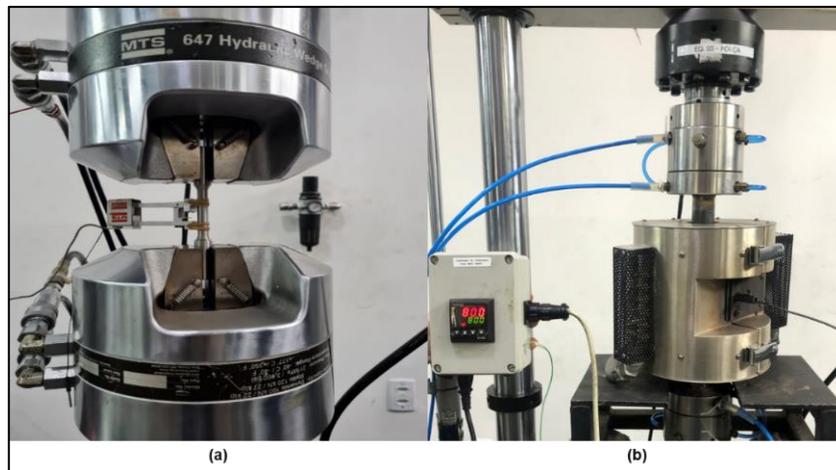
As medições de dureza nas amostras das ligas confeccionadas foram efetuadas na escala Brinell ($\text{HB}_{187,5 \text{ kgf}}$), com esfera de 2,5 mm de diâmetro, carga de 187,5 kgf, utilizando-se um durômetro digital EMCO-TEST, modelo DV30, de acordo com a Norma ASTM E10 *Standard Test Method for Brinell Hardness of Metallic Materials*. Os pontos de dureza foram efetuados na região de interesse das amostras ilustrada na Figura 16, e um valor médio foi posteriormente calculado.

4.5 ENSAIOS DE TRAÇÃO

Os ensaios de tração a temperatura ambiente foram realizados em uma máquina servo-hidráulica da marca MTS, modelo 810, com uma velocidade de

deslocamento do pistão de 0,54 mm/min. Já os ensaios de tração a alta temperatura (800°C) foram realizados no mesmo equipamento, porém com uma velocidade de deslocamento do pistão de 0,36 mm/min. Ainda, para esses últimos, foi utilizado um forno resistivo bipartido acoplado na máquina de ensaio, sendo o controle da temperatura realizado através de um termopar tipo K. Os dados dos ensaios de tração foram obtidos através de um sistema de aquisição de dados controlado por computador. A Figura 17 mostra a montagem dos ensaios.

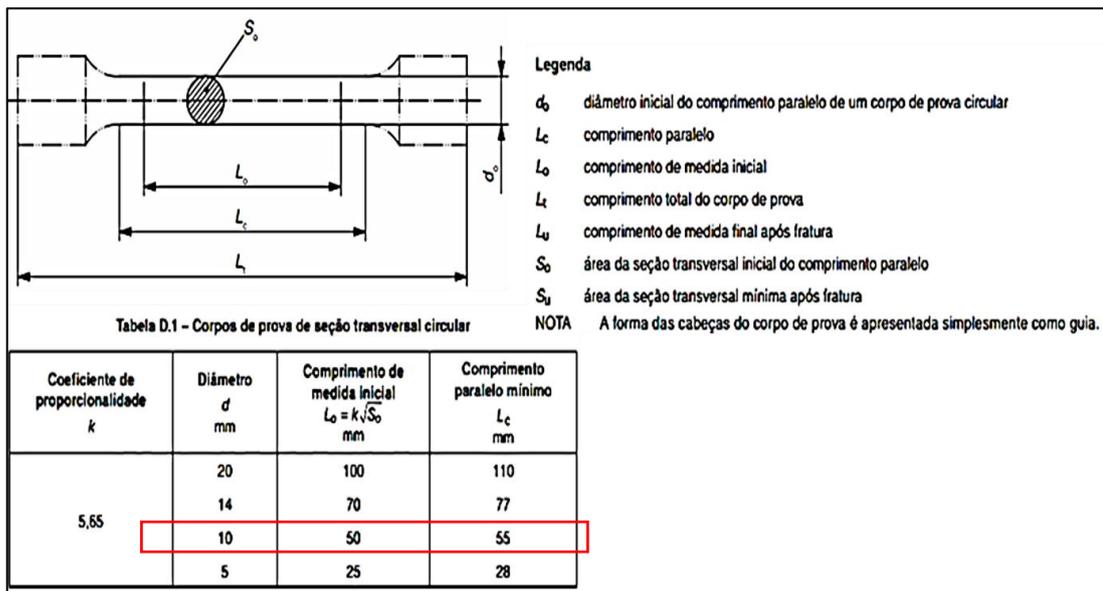
Figura 17 - Montagem dos ensaios: (a) temperatura ambiente; e (b) alta temperatura (800°C).



Fonte: LAMEF.

Utilizou-se 40 corpos de prova para os ensaios de tração, destes 20 para ensaios à temperatura ambiente e 20 para ensaios em alta temperatura, sendo empregados na realização dos ensaios, quatro corpos de prova para cada liga confeccionada. Os corpos de prova foram usinados conforme norma ABNT NBR ISO 6892-1. Na imagem da Figura 18 está apresentado o desenho esquemático da geometria e dimensões dos corpos de prova utilizados.

Figura 18 - Desenho esquemático da geometria e dimensões dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração.



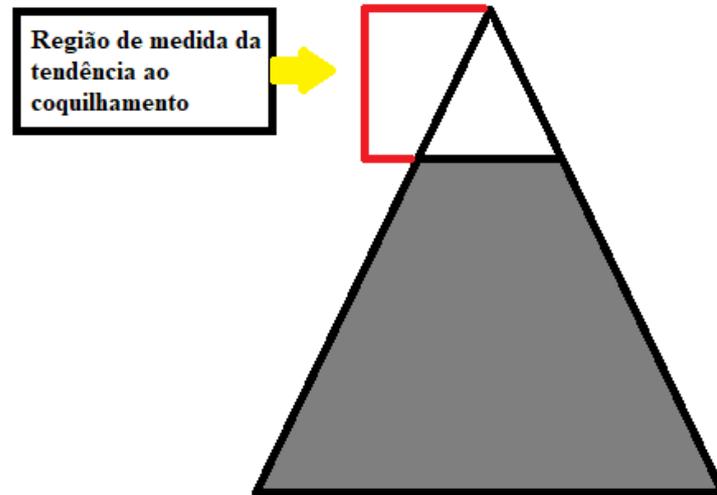
Fonte: Adaptado de ABNT NBR ISO 6892-1.

A medição dos valores de alongamento foi realizada pelo método de alongamento após a fratura, para os corpos de prova que foram ensaiados na temperatura ambiente, sendo medidos por comparação geométrica inicial e final. Para os corpos de prova submetidos ao ensaio de tração a alta temperatura, os valores de alongamento foram obtidos pelo método de alongamento à fratura, partindo dos valores de deslocamento inicial e final de ensaio, desconsiderando o efeito do retorno elástico sobre os corpos de prova.

4.6 ALTURA DE COQUILHAMENTO

A altura de coquilhamento foi realizada através da análise fractográfica das amostras em cunha das diferentes ligas estudadas. A medida foi efetuada com o uso do *software* de análise de imagens ImageJ, a partir do vértice da cunha como ilustrado na Figura 19.

Figura 19 - Imagem ilustrando a medida da tendência ao coquilhamento.



Fonte: Autor (2024).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho. A discussão será exibida de acordo com a forma que foram listados os resultados no item anterior, tentando facilitar a compreensão dos mesmos.

5.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS LIGAS

As composições químicas mensuradas nas ligas produzidas estão apresentadas na Tabela 2, com destaque para as colunas dos teores dos elementos molibdênio e nióbio. O cálculo do carbono equivalente foi feito com base na equação 1, e está evidenciado na última coluna da tabela.

Tabela 2 - Composição químicas das ligas confeccionadas.

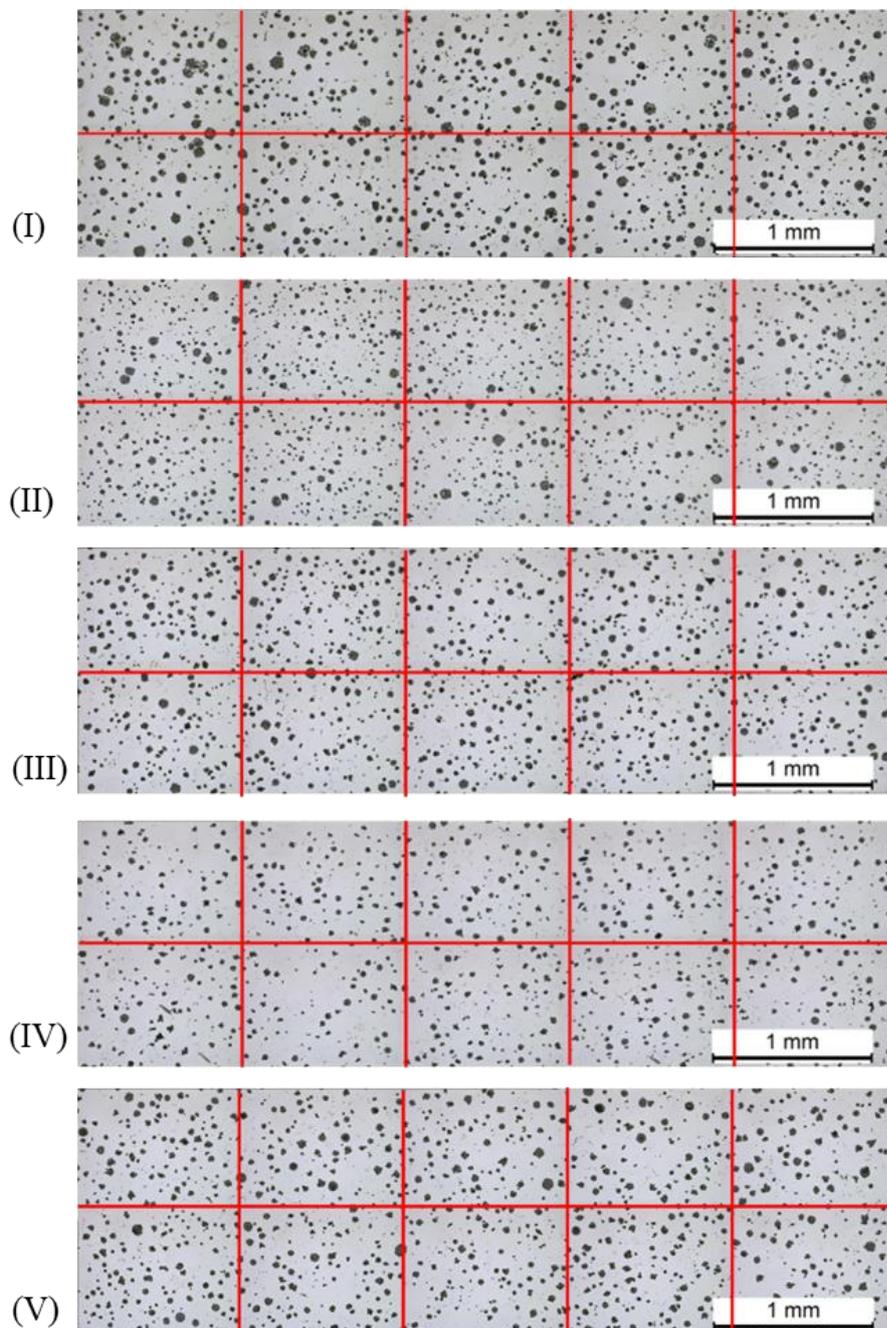
LIGAS	C	Si	Mn	P	S	Mo	Mg	Nb	C _{eq}
AMOSTRA I	3.2	4.48	0.199	0.072	0.015	0.43	0.053	<0.001	4,71
AMOSTRA II	3.04	4.46	0.198	0.073	0.014	0.44	0.049	0.15	4,55
AMOSTRA III	3.41	4.45	0.200	0.073	0.014	0.42	0.054	0.25	4,92
AMOSTRA IV	3.18	4.44	0.281	0.070	0.009	0.234	0.051	0.24	4,68
AMOSTRA V	3,11	4,45	0,278	0,068	0,011	0,07	0,05	0,25	4,61

Como descrito na revisão bibliográfica, os autores Li et al. (2004) constataram que a faixa de C_{eq} entre 4,6 – 4,8 pode resultar em uma liga livre de defeitos de fundição. As amostras I, IV e V apresentaram um C_{eq} dentro da faixa especificada. Este fato está diretamente ligado aos teores muito próximos de carbono, silício e fósforo destas ligas, não tendo influência, segundo a equação 1, a adição do nióbio e/ou a redução no teor de molibdênio. Ainda, em seu trabalho Souza (2012) estudou o efeito da adição de diferentes teores de nióbio em ferro fundido nodular, os valores de C_{eq} equivalente ficaram em uma faixa de 4,17 a 4,63%, e através do uso do *software* Magmasoft foi efetuada uma simulação para prever a microestrutura que iria se formar. Através da simulação a autora relatou que as variações de C_{eq} não afetaram relevantemente as microestruturas observadas.

5.2 CONTAGEM DO NÚMERO DE NÓDULOS E CARACTERIZAÇÃO MICROSTRUTURAL DA GRAFITA

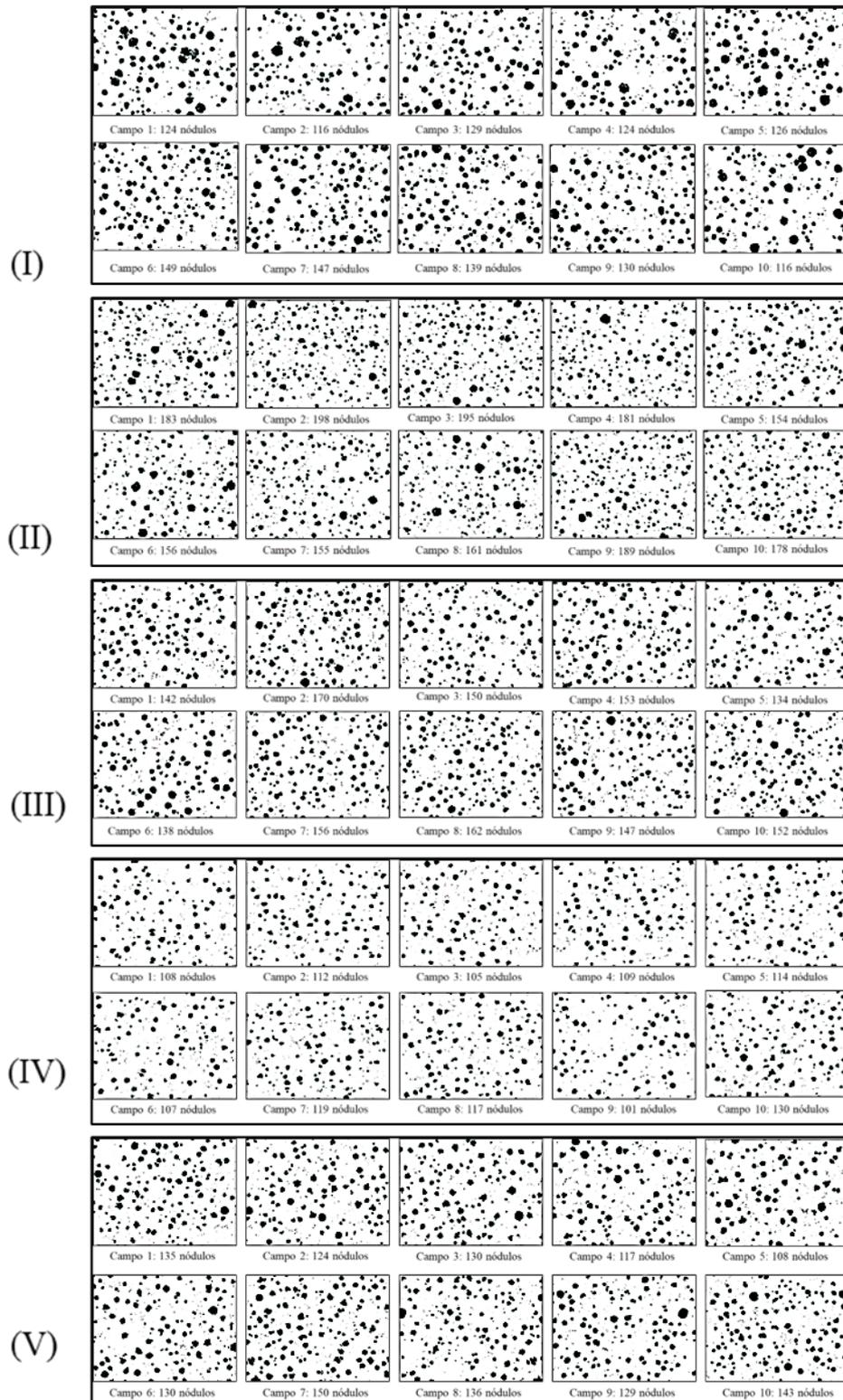
As imagens da Figura 20 apresentam os panoramas em MO das ligas estudadas, nos quais estão ilustrados os dez campos observados para realização da contagem de nódulos, classificação do tamanho de grafita e grau de nodularização.

Figura 20 - Panorama em MO apresentando os 10 campos observados para contagem de nódulos, classificação do tamanho de grafita e grau de nodularização das amostras I à V.



As imagens da Figura 21 retratam os dez campos observados para contagem de nódulos das ligas I à V, após o tratamento das imagens no *software* ImageJ.

Figura 21 - Imagens apresentando os 10 campos observados para contagem de nódulos das ligas I à V.



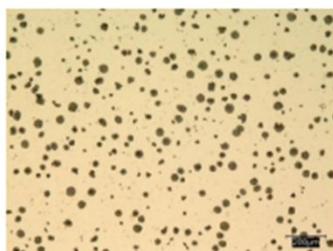
A Tabela 3 traz os resultados obtidos das classificações dos tipos e tamanhos da grafita, grau de nodularização e contagem de nódulos das ligas I à V.

Tabela 3 - Resultados das classificações dos tipos e tamanhos da grafita, grau de nodularização e contagem de nódulos das ligas I à V.

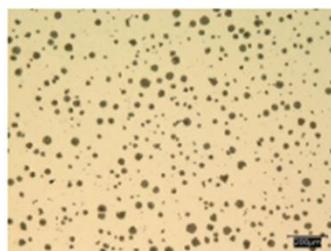
Ligas	Tipo de Grafita	Classe de Tamanho	Grau de Nodularização (%)	Nódulos/mm ²
I	I e II	Entre 5 e 6	95	138,3
II	I e II	Entre 6 e 7	90	186,7
III	I e II	Entre 6 e 7	90	160,0
IV	I e II	Entre 6 e 7	90	119,4
V	I e II	Entre 6 e 7	90	138,5

Observa-se que todas as cinco ligas estudadas apresentaram os tipos I e II de grafita. A classe de tamanho de grafita para a liga I foi estimada entre 5 e 6, ao passo que, para as demais quatro ligas ficou entre 6 e 7. Isto demonstra que a adição de diferentes teores de nióbio não afetou deletariamente o processo de inoculação nas ligas, e ainda promoveu um aparente refino no tamanho dos nódulos de grafita. Fato semelhante foi observado por Ahmed et al. (2021) que verificou uma diminuição no diâmetro dos nódulos de grafita com o aumento do teor de nióbio, este efeito está ilustrado nas imagens da Figura 22. Souza (2012) concluiu em seu trabalho, que os diferentes teores de nióbio adicionados (0,23, 0,47, 0,67 e 0,85%) não prejudicaram na obtenção de um ferro fundido nodular com uma grafita esferoidal.

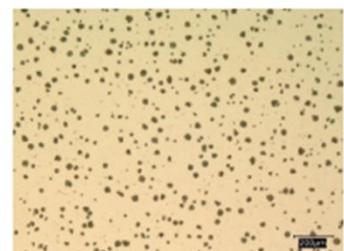
Figura 22 - Micrografias de um ferro fundido dúctil com três teores distintos de nióbio; (a) 0% Nb, (b) 0,05% Nb e (c) 0,10% Nb.



(a) 250 nódulos/mm², N: 90%
0% Nb



(b) 281 nódulos/mm², N: 85%
0,05% Nb

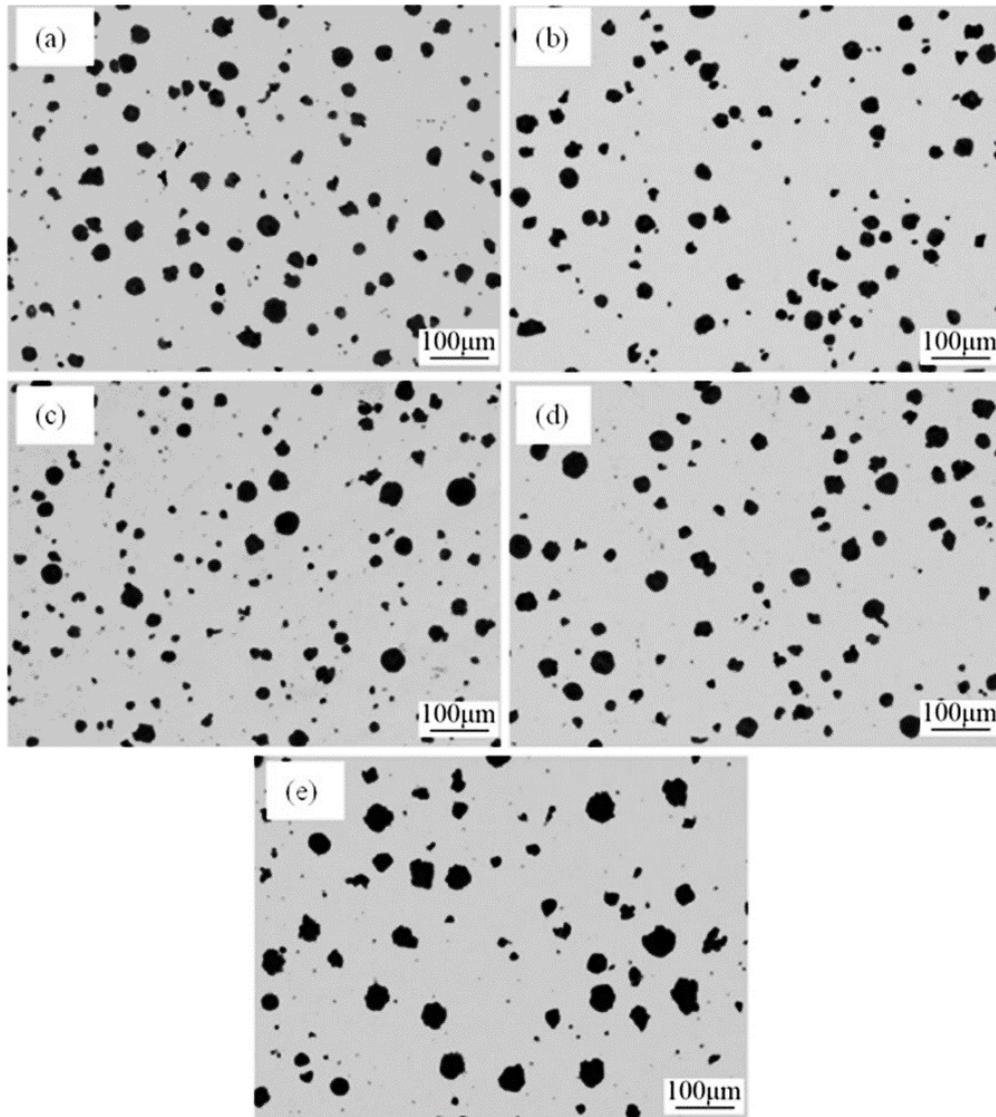


(c) 320 nódulos/mm², N: 80%
0,10% Nb

Fonte: Adaptado de Ahmed et al. (2021).

O grau de nodularização para a liga I foi de 95%, enquanto para as demais quatro ligas este teor ficou em 90%. A queda no grau de nodularização também foi constatada no estudo de Chen et al. (2017), que investigaram os efeitos da adição de diferentes teores de nióbio (0,04 a 0,11%) em um ferro fundido nodular. Eles verificaram que todas as ligas testadas alcançaram uma nodularidade satisfatória, com uma distribuição homogênea da grafita, e que a nodularização diminuiu de 92,4 para 84,5% à medida que o teor de nióbio foi aumentando, como retratado nas imagens da Figura 23.

Figura 23 - Micrografias mostrando a morfologia da grafita nas ligas com diferentes adições de nióbio. (a) 0% Nb, (b) 0,04% Nb, (c) 0,06% Nb, (d) 0,08% Nb e (e) 0,11% Nb.



Fonte: Adaptado de Chen et al. (2017).

Ao estudar os efeitos da adição de diferentes teores de nióbio em ferro fundido nodular, a autora Souza (2012) verificou um grau de nodularização praticamente constante entre as ligas estudadas, e este ficou entre 85 e 90%, com exceção da liga com adição de 0,23% de Nb na qual o grau foi de 80%. Já Bedolla-Jacuinde, et al. (2003) também constataram que, a adição dos diferentes teores de nióbio (0,096 a 0,800%) não prejudicou o grau de nodularização das ligas, que ficou constante em aproximadamente 90% para todas as ligas estudadas.

No presente estudo, o número de nódulos por milímetro quadrado mensurado em cada liga, apresentou um comportamento heterogêneo. Usando a liga I como referência para comparação, o número de nódulos aumentou 35% na liga II, 15,7% na liga III, diminuiu em 13,7% na liga IV e se manteve praticamente igual na liga V. Este comportamento heterogêneo para o número de nódulos foi reportado em diferentes estudos, Bedolla-Jacuinde, et al. (2003) reportou uma variação na faixa entre 130 e 160 nódulos/mm² para as ligas com diferentes teores de nióbio. Já Chen et al. (2017) constatou uma redução no número de nódulos/mm² de 287 para 212 com o aumento do teor de nióbio das ligas, como apresentado na Figura 23, enquanto, Ahmed et al. (2021) evidenciou um aumento no número de nódulos à medida que o teor de nióbio aumentou nas ligas estudadas (ilustrado na Figura 22). Conforme Bedolla-Jacuinde, et al. (2003) estas duas variáveis, grau de nodularização e número de nódulos/mm² dependem fortemente da eficácia do inoculante e do nodularizante, bem como, da taxa de solidificação das ligas.

5.3 CARACTERIZAÇÃO MICROSTRUTURAL

Para todas as cinco ligas estudadas, as análises em microscopia óptica demonstraram que a microestrutura é composta de uma matriz de ferrita com ilhas de perlita. Nas ligas que contêm nióbio (II, III, IV e V) houve a precipitação de partículas poligonais, principalmente na matriz ferrítica. As análises em MEV-EDS mostraram que estes precipitados poligonais são carbonetos de nióbio (NbC) que precipitam durante a solidificação. Nestas ligas observou-se também, a precipitação de intermetálicos ricos em molibdênio (com exceção da liga V que não contém molibdênio em sua composição) junto às ilhas de perlita, fato este, também observado na liga base sem adição de nióbio.

As imagens da Figura 24 apresentam as características microestruturais observadas na liga base I. A Figura 25 apresenta uma imagem em MEV da mesma amostra, na qual estão evidenciadas as localizações dos ensaios de EDS, como também, o espectro de dispersão dos elementos detectados, evidenciando a precipitação de intermetálicos ricos em molibdênio.

Figura 24 - Imagem em MO da amostra I com ataque químico. A seta na imagem indica os intermetálicos intercelulares ricos em molibdênio.

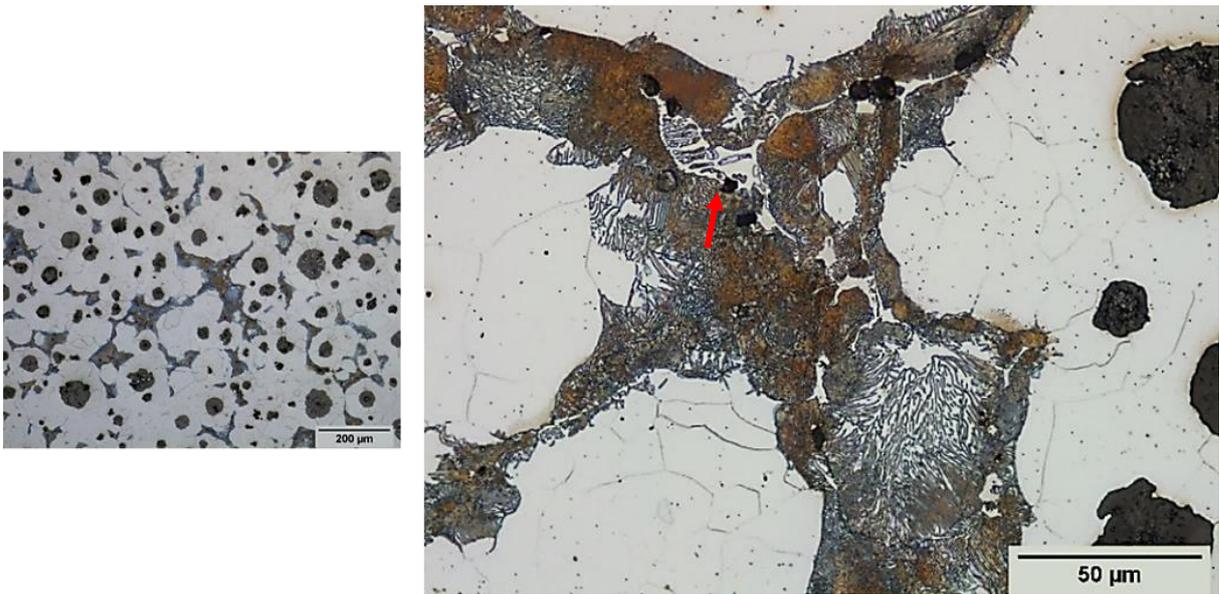
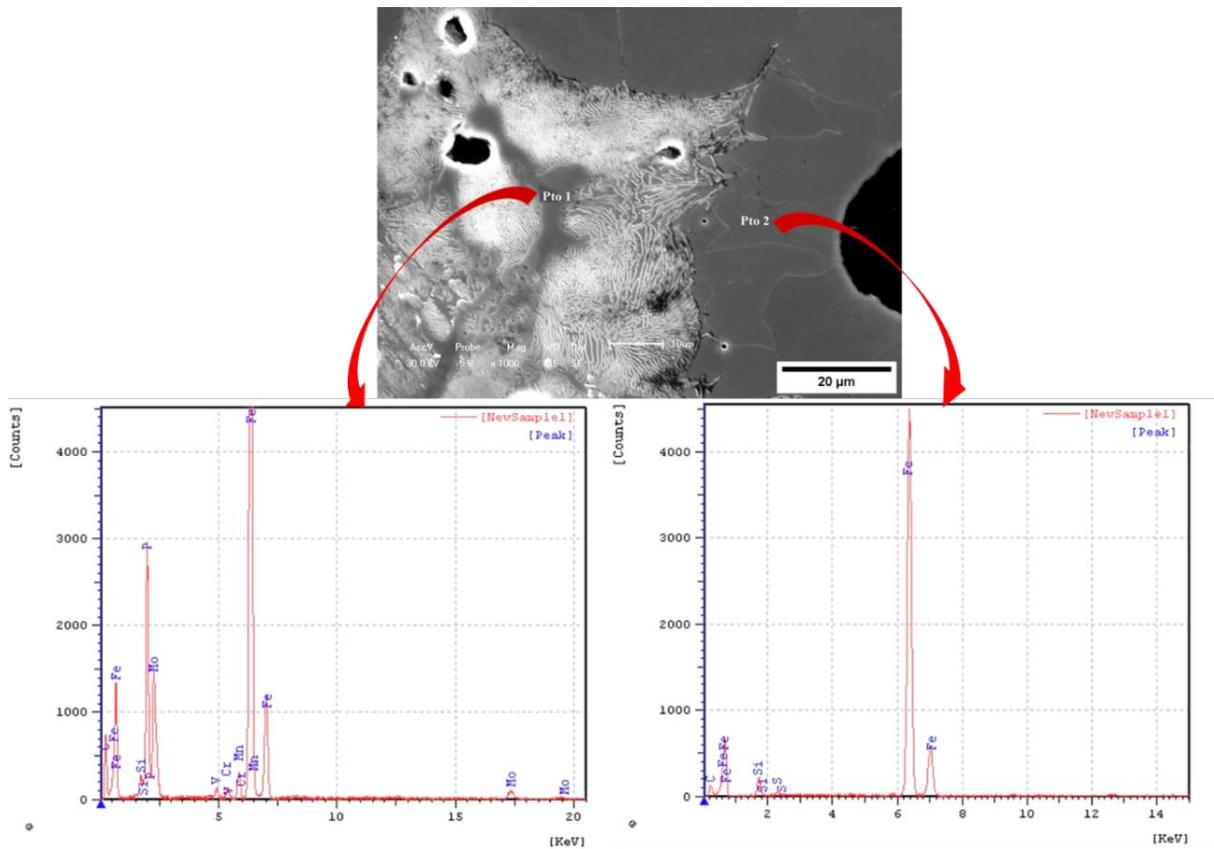


Figura 25 - Imagem em MEV da amostra da liga I e espectros de dispersão de energia com os elementos detectados nos pontos analisados.



As imagens da Figura 26 apresentam as características microestruturais observadas na liga II. A Figura 27 apresenta uma imagem em MEV da mesma amostra, na qual são mostradas as localizações dos ensaios de EDS, como também, o espectro de dispersão dos elementos detectados, evidenciando a precipitação de intermetálicos ricos em molibdênio e as partículas poligonais de NbC dispersas na matriz.

As imagens da Figura 28 apresentam as características microestruturais observadas na liga III. A Figura 29 apresenta uma imagem em MEV da mesma amostra, na qual estão evidenciadas as localizações dos ensaios de EDS, como também, o espectro de dispersão dos elementos detectados, evidenciando a precipitação de intermetálicos ricos em molibdênio e as partículas poligonais de NbC dispersas na matriz.

Figura 28 - Imagem em MO da amostra III com ataque químico. A seta na imagem indica os intermetálicos intercelulares ricos em molibdênio, e os círculos amarelos exemplificam algumas das partículas de NbC.

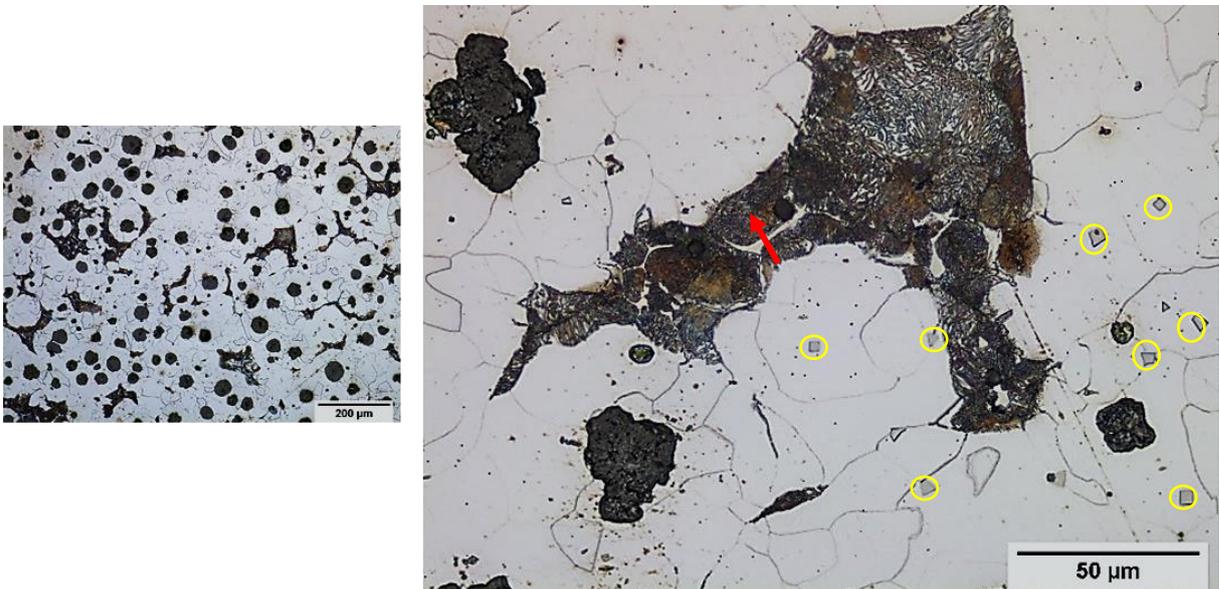
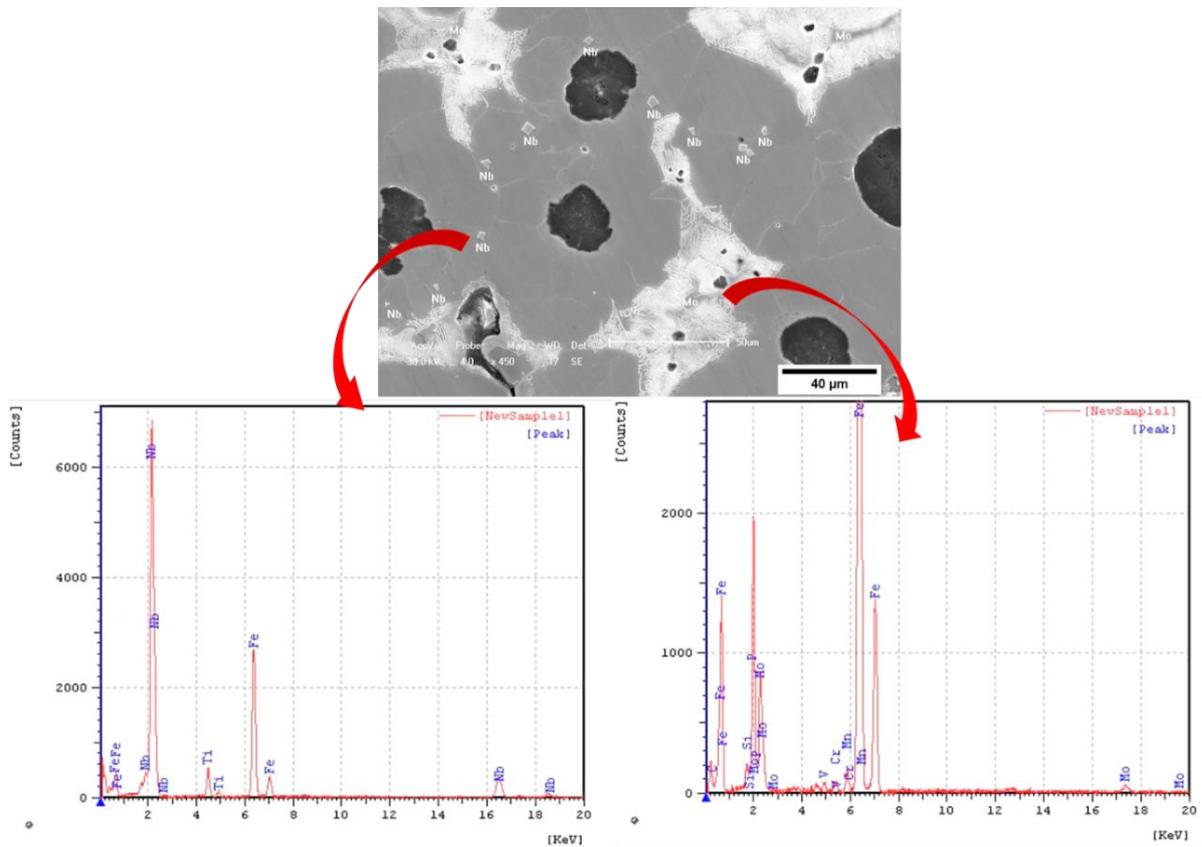


Figura 29 - Imagem em MEV da amostra da liga III e espectros de dispersão de energia com os elementos detectados nos pontos analisados.



As imagens da Figura 30 apresentam as características microestruturais observadas na liga IV. A Figura 31 apresenta uma imagem em MEV da mesma amostra, na qual estão evidenciadas as localizações dos ensaios de EDS, como também, o espectro de dispersão dos elementos detectados, evidenciando a precipitação de intermetálicos ricos em molibdênio e as partículas poligonais de NbC dispersas na matriz.

Figura 30 - Imagem em MO da amostra IV com ataque químico. A seta na imagem indica os intermetálicos intercelulares ricos em molibdênio, e os círculos amarelos exemplificam algumas das partículas de NbC.

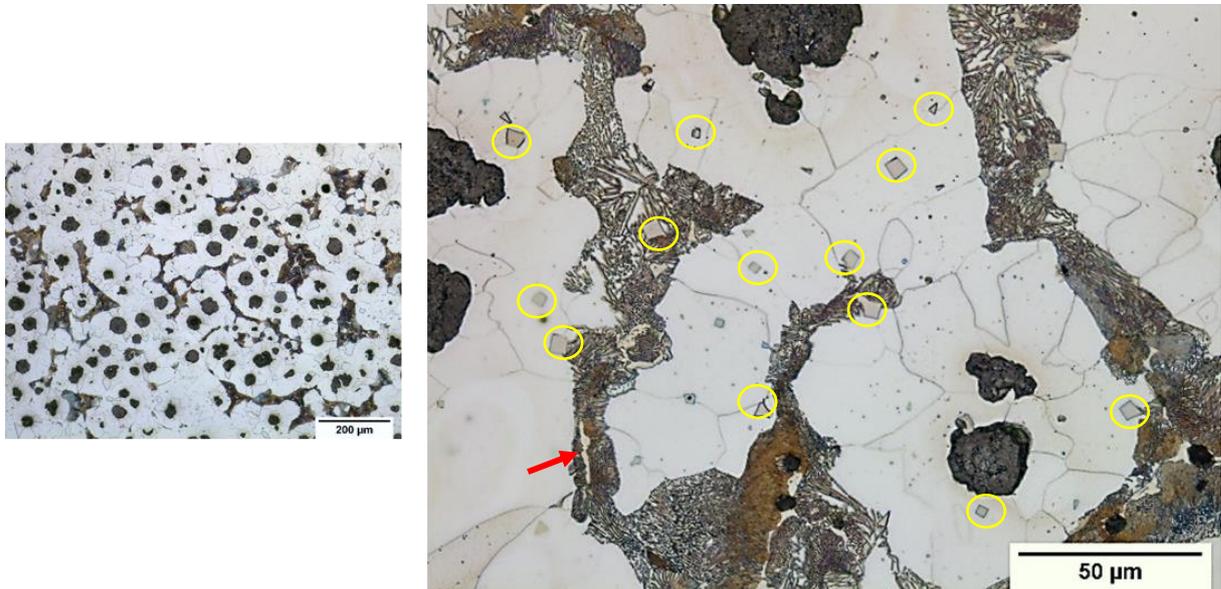
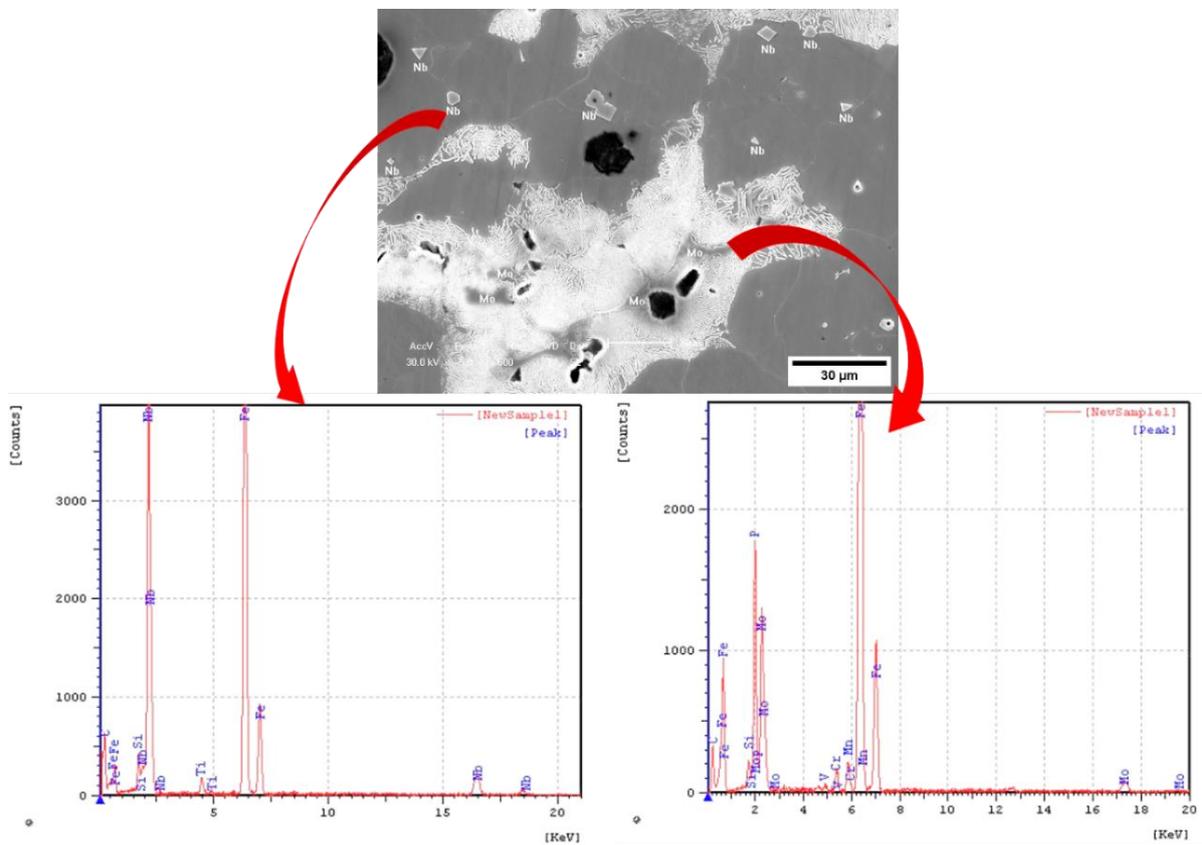


Figura 31 - Imagem em MEV da amostra da liga IV e espectros de dispersão de energia com os elementos detectados nos pontos analisados.



As imagens da Figura 32 apresentam as características microestruturais observadas na liga V. A Figura 33 apresenta uma imagem em MEV da mesma amostra, na qual estão evidenciadas as localizações dos ensaios de EDS, como também, o espectro de dispersão dos elementos detectados, evidenciando a precipitação do eutético de fósforo - Steadita - e as partículas poligonais de NbC dispersas na matriz.

Figura 32 - Imagem em MO da amostra V com ataque químico. A seta na imagem indica os intermetálicos de fósforo Steadita, e os círculos amarelos exemplificam algumas das partículas de NbC.

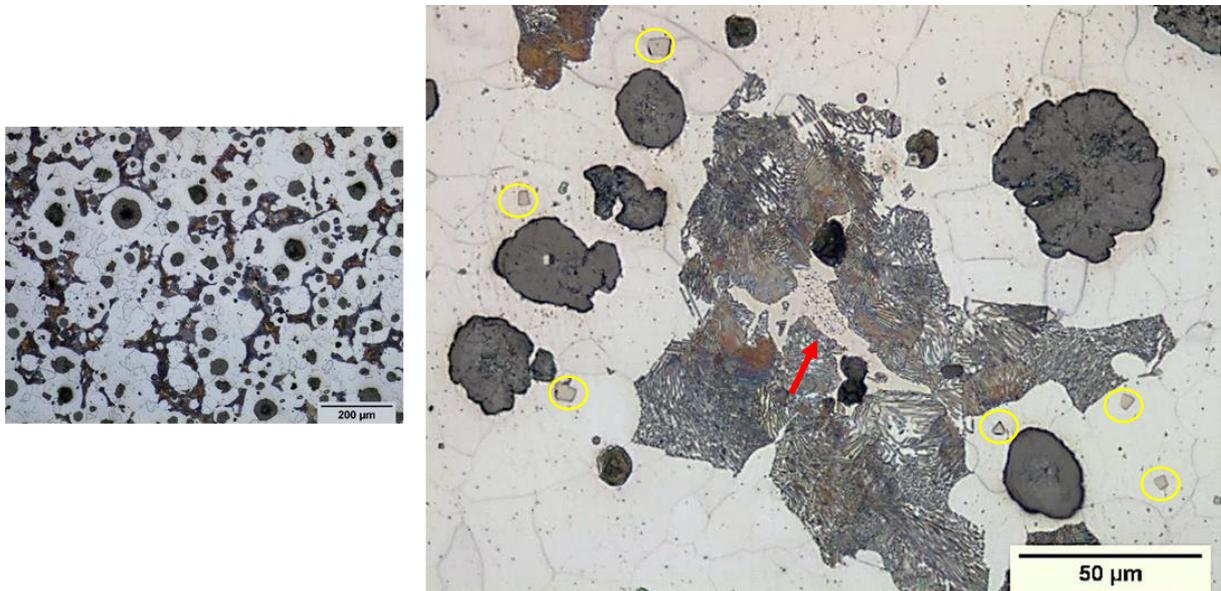
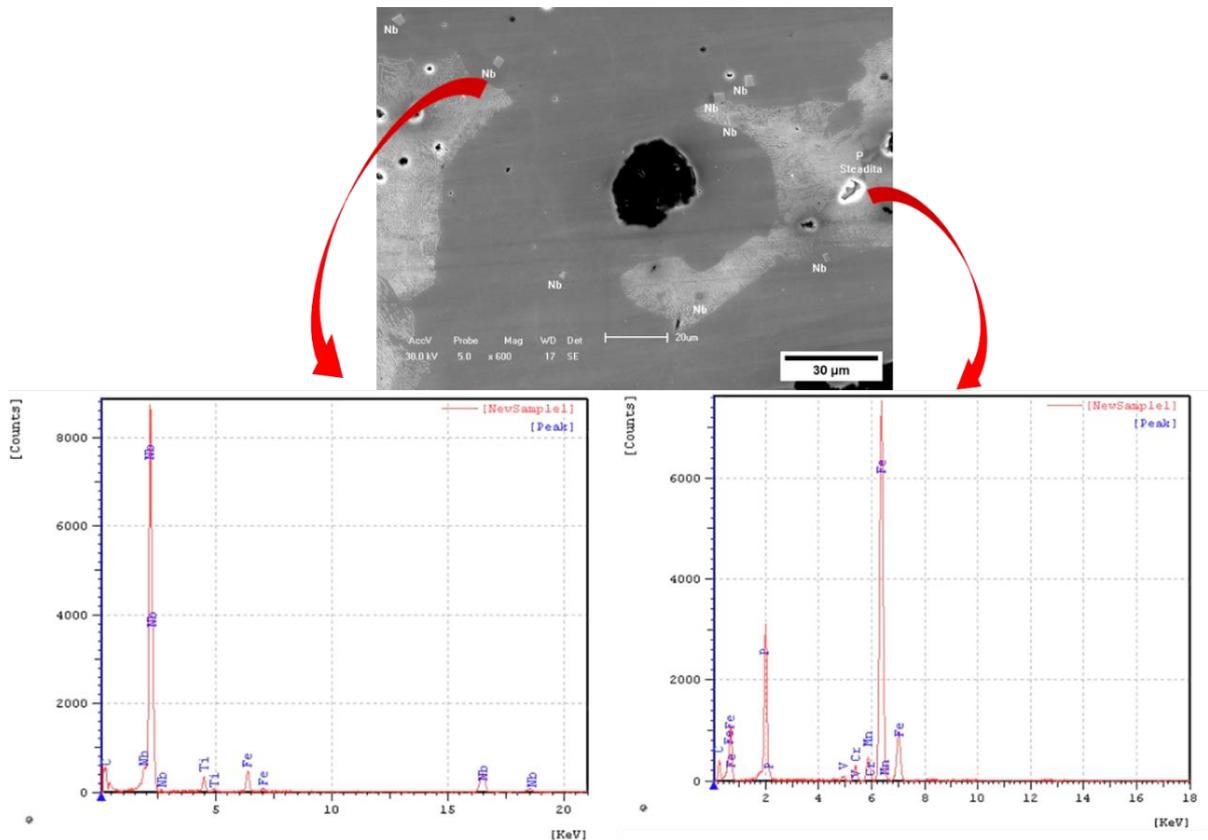
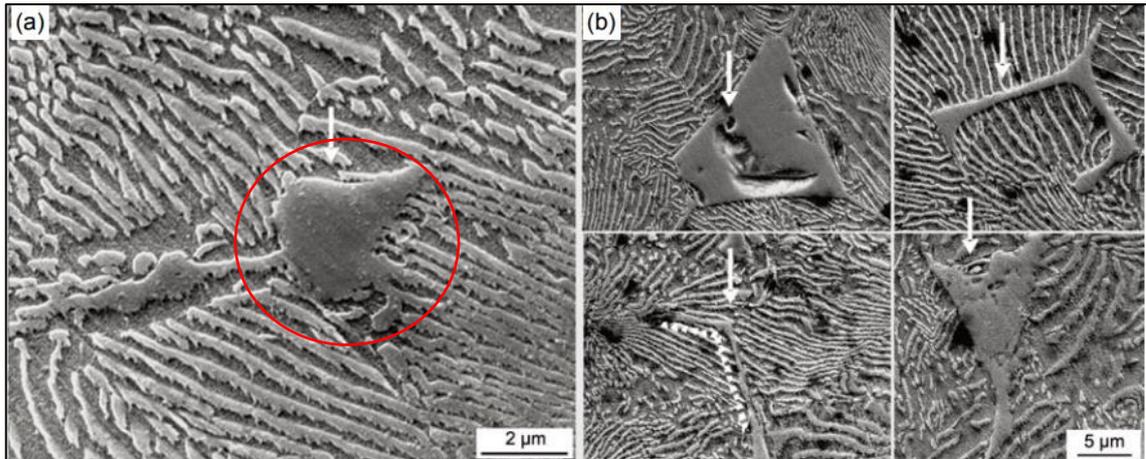


Figura 33 - Imagem em MEV da amostra da liga V e espectros de dispersão de energia com os elementos detectados nos pontos analisados.



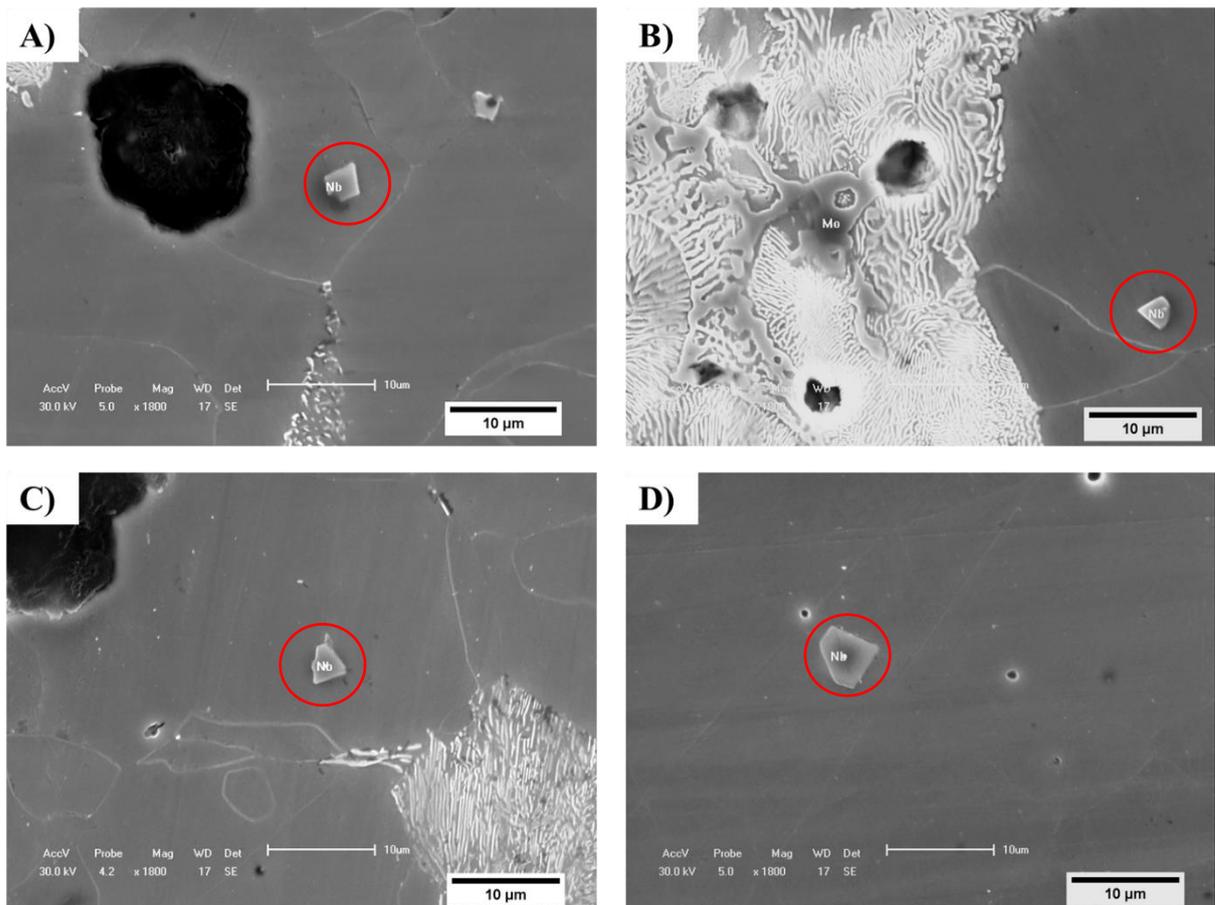
As análises em microscopia óptica e eletrônica evidenciaram que nas ligas III, IV e V, por possuírem um teor mais elevado de Nb (aproximadamente 0,25%), ocorreu uma precipitação em maior quantidade de partículas poligonais de NbC, como ilustrado nas imagens das figuras de 28 a 33. Esta morfologia de NbC foi reportada por Zhou et al. (2011). Os autores estudaram o efeito da adição de diferentes teores de Nb (0,042, 0,29, 0,85 e 1,48%) em ferros fundidos cinzentos, e observaram que para a adição de 0,29% houve a precipitação de bloco primários de NbC com morfologia semelhante à observada no presente estudo. Já quando as adições de Nb foram maiores (0,85 e 1,48%), outras morfologias de NbC surgiram, tais como, com forma de X ou Y, triangular e com uma estrutura similar a perlita. As imagens da Figura 34 apresentam as imagens em MEV confeccionadas pelos autores ilustrando as diferentes morfologias de NbC observadas em seu estudo. A Figura 35 apresenta imagens em MEV das amostras das ligas II, III, IV e V evidenciando a morfologia similar entre as partículas de NbC.

Figura 34 - Imagens do NbC em ferro fundido cinzento: (a) 0,29% e (b) 1,48%.



Fonte: Adaptado de Zhou et al. (2011).

Figura 35 - Imagens em MEV evidenciando a morfologia das partículas de NbC observadas nas ligas: (A) II, (B) III, (C) IV e (D) V.

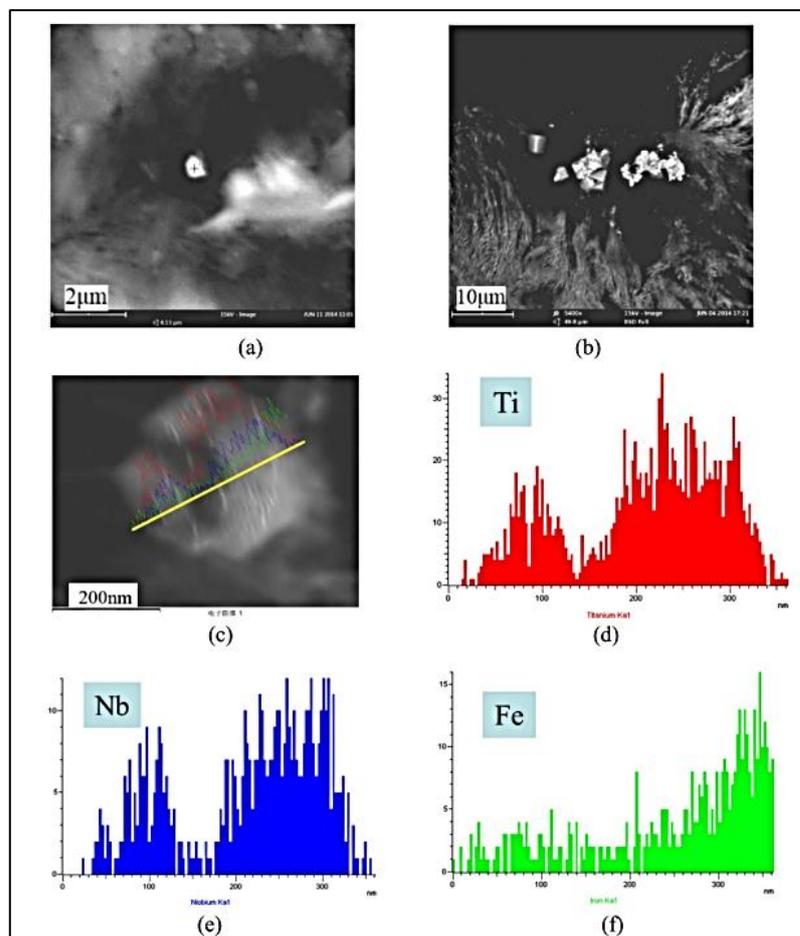


Fonte: Autor (2024).

Ainda, através das análises via EDS das partículas de NbC precipitadas nas amostras das ligas II, III, IV e V, visualizou-se a presença do pico de energia do

elemento químico titânio. A presença de titânio junto ao NbC, foi também, identificada por Chen et al. (2017) (ilustrada nas imagens da Figura 36). Os autores atribuíram este fato ao titânio ser um elemento de impureza com grande afinidade com o carbono. Ainda, segundo Chen et al. (2017), o tamanho e a distribuição das partículas de NbC podem influenciar o tamanho, a morfologia e o número de nódulos de grafita. Pois, partículas muito grandes de NbC promovem nódulos maiores de grafita com uma diminuição na esfericidade dos nódulos. Já quando estas partículas estão na forma de nanoprecipitados, elas podem ter um efeito inoculante, acarretando nódulos menores de grafita sem prejudicar a esfericidade destes.

Figura 36 - Micrografias em Microscópio Eletrônico de Transmissão de: (a) uma partícula (Nb, Ti)C nanométrica, (b) aglomerados de micro-partículas de (Nb, Ti)C incorporados aos nódulos de grafita da liga com 0,08% de adição em peso de Nb, (c) linha e padrão de varredura correspondente para a partícula nanométrica de (Nb, Ti)C, padrões de EDS para (d) Ti, (e) Nb e (f) Fe.



Fonte: Adaptado de Chen et al. (2017).

Como descrito pelos autores Åberg e Hartung (2012), no item 3.1.2 deste trabalho, a precipitação dos intermetálicos ricos em molibdênio se dá preferencialmente nas regiões intercelulares, principalmente nas ilhas de perlita. Esta forma de precipitação também foi observada no presente estudo, nas ligas contendo molibdênio (I, II, III e IV), já na liga sem molibdênio, como reportado, foi observada a precipitação do eutético de fósforo Steadita junto à algumas das ilhas de perlita.

Através da medida do tamanho médio do grão ferrítico, verificou-se uma diminuição do diâmetro médio do grão em todas as ligas com adição de Nb quando comparados com a liga base I. O menor diâmetro médio mensurado foi o da liga IV que possui em sua composição química 0,25% Nb e um teor reduzido de molibdênio de 0,234%. Este efeito de refino no tamanho médio dos grãos pode estar associado à influência dos precipitados de NbC, que atuam na ancoragem dos grãos evitando o crescimento. A Tabela 4 apresenta os resultados das medidas dos tamanhos médios dos grãos ferríticos, assim como, a porcentagem de redução do tamanho médio dos grãos em comparação à liga base I.

As Figuras de 37 a 41 apresentam as imagens em MO empregadas na medição do tamanho médio dos grãos ferríticos. Nelas estão evidenciadas as linhas traçadas, assim como, os contornos dos grãos.

Tabela 4 - Resultados do tamanho médio do grão ferrítico e porcentagem de redução do tamanho do grão em relação a liga base I.

Ligas	Diâmetro médio de grão ferrítico (μm)	Redução (%)
I	17,93	-
II	14,67	18,2
III	14,32	20,1
IV	13,84	22,8
V	14,52	19

Figura 37 - Imagens em MO empregadas na medição do tamanho médio dos grãos ferríticos da amostra da liga I.

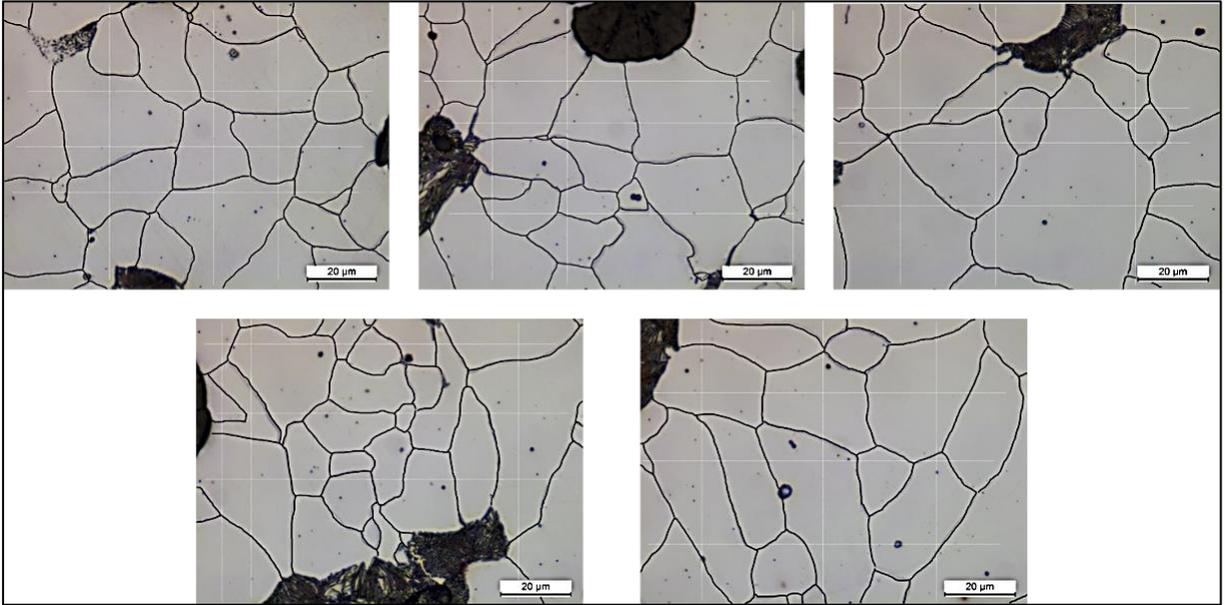


Figura 38 - Imagens em MO empregadas na medição do tamanho médio dos grãos ferríticos da amostra da liga II.

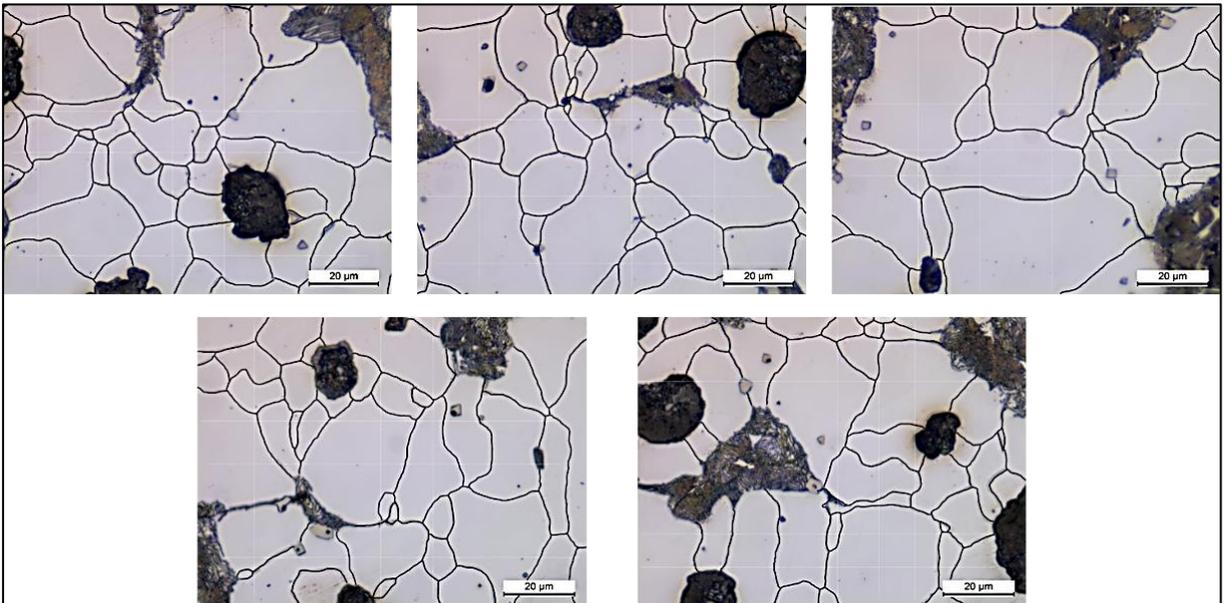


Figura 39 - Imagens em MO empregadas na medição do tamanho médio dos grãos ferríticos da amostra da liga III.

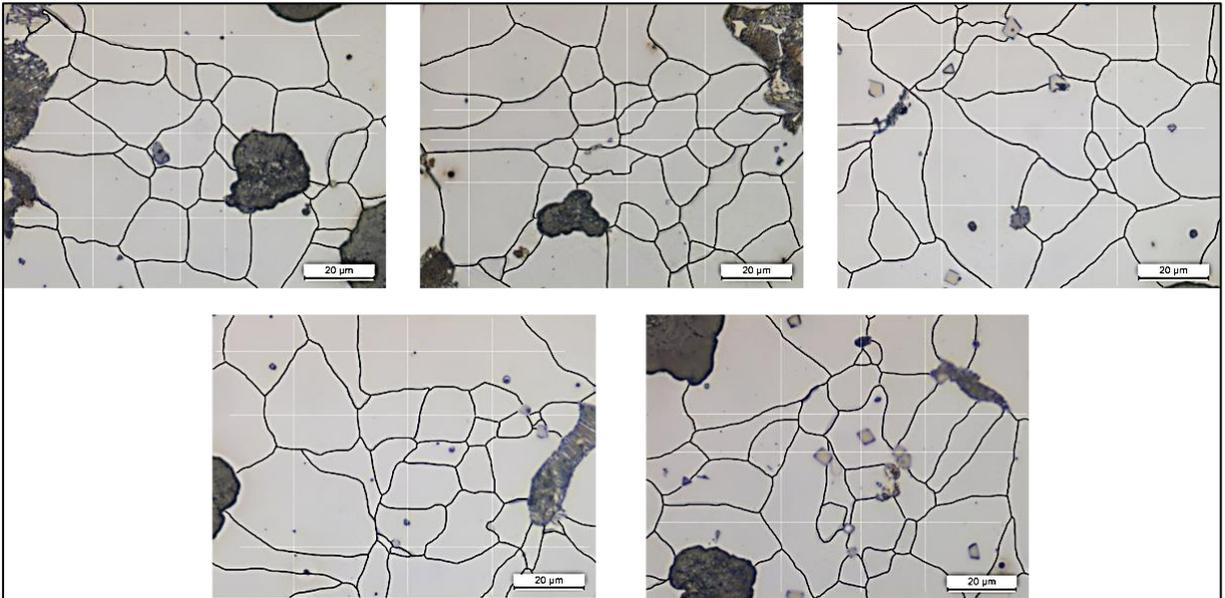


Figura 40 - Imagens em MO empregadas na medição do tamanho médio dos grãos ferríticos da amostra da liga IV.

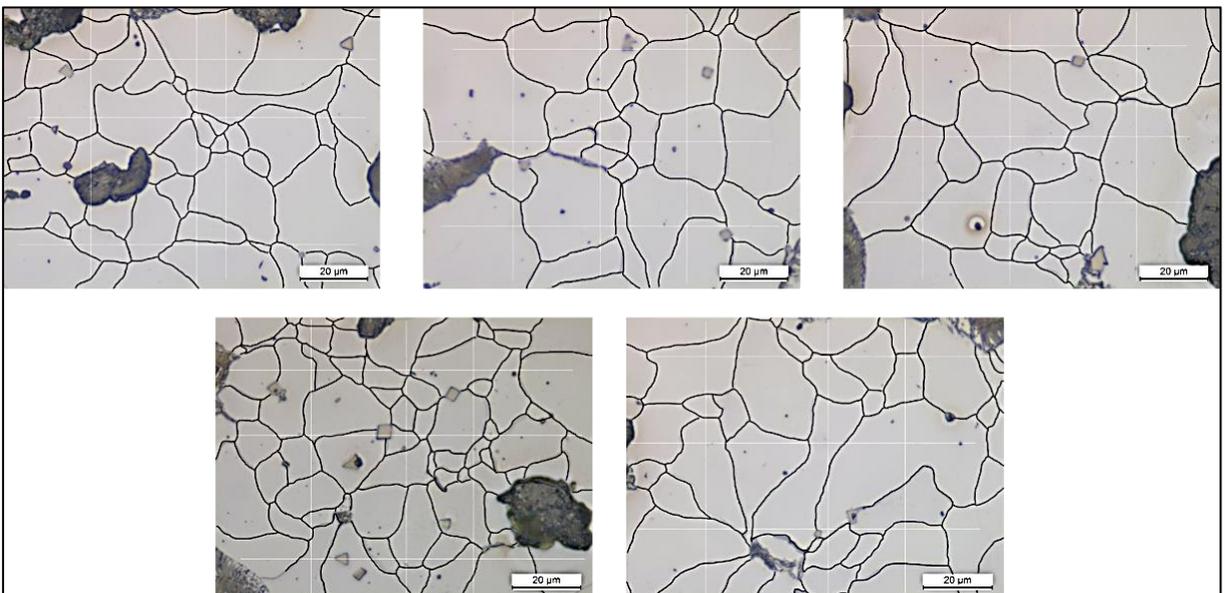
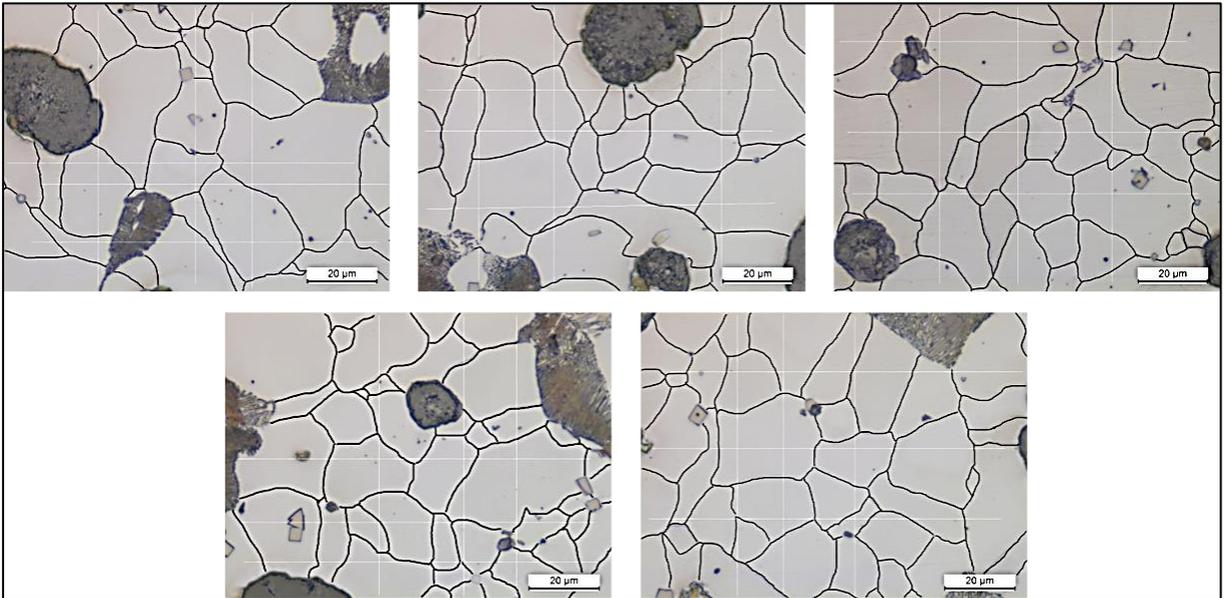


Figura 41 - Imagens em MO empregadas na medição do tamanho médio dos grãos ferríticos da amostra da liga V.



A redução observada no tamanho médio do grão ferrítico provocada pela adição de diferentes teores de Nb no presente estudo, também foi verificada por Chao et al. (2024). Os autores ao estudarem os efeitos da adição de 0,17% de Nb em uma liga SiMo, reportaram uma diminuição no tamanho médio do grão ferrítico de 44,1 µm (liga base) para 34,7 µm (liga com adição de 0,17% de Nb). O refino do grão ferrítico advém da precipitação de nanopartículas de NbC na matriz. Estes carbonetos, durante o processo de solidificação, precipitam preferencialmente na fase líquida, e refinam a austenita pelo mecanismo de ancoramento. Conforme reporta Yu et al. (2023) o efeito de ancoramento é influenciado diretamente pelo tamanho dos carbonetos, quanto menor for o carboneto mais forte é o efeito. Assim como, o endurecimento por precipitação também é inversamente proporcional ao tamanho dos precipitados.

5.4 DUREZA BRINELL

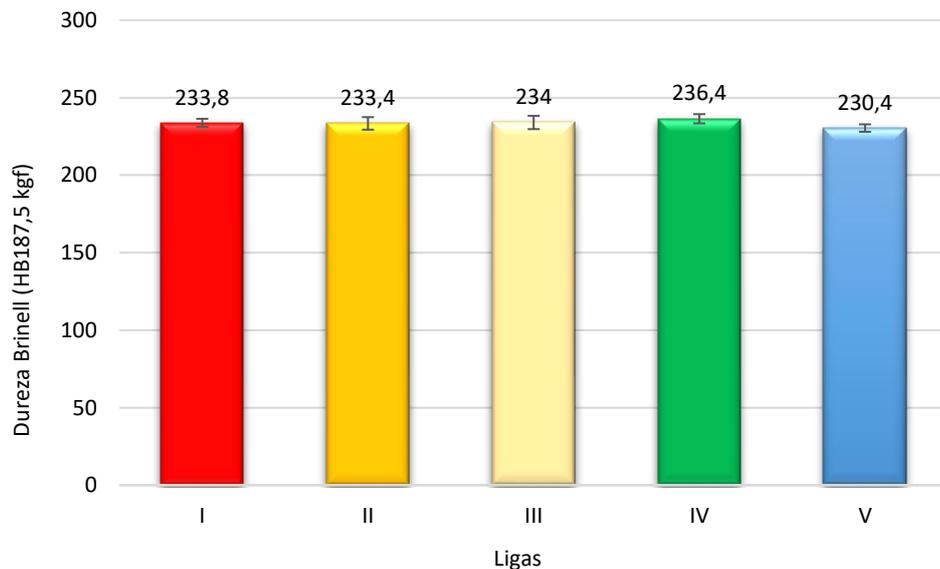
Os resultados dos ensaios de dureza Brinell ($HB_{187,5\text{ kgf}}$) estão apresentados na Tabela 5, assim como, ilustrados na Figura 42. Os valores de dureza Brinell não apresentaram diferenças significativas entre as ligas estudadas, demonstrando ainda, que as adições de Nb nos teores propostos neste trabalho, seja com ou sem molibdênio, não afetaram de forma significativa a dureza das ligas confeccionadas.

Destaca-se que a liga IV possui adição de 0,24 % de Nb e redução no teor de molibdênio, e apresentou uma dureza média aproximadamente 1,1% maior do que a liga SiMo base I, e a liga V, que não tem molibdênio em sua composição química, e o teor de Nb é de 0,25%, apresentou uma dureza média 1,4% menor do que a liga SiMo base I.

Tabela 5 - Valores medidos no ensaio de dureza Brinell ($HB_{187,5 \text{ kgf}}$).

Ligas	Ensaio	1	2	3	4	5	Média
	I		236	235	231	231	236
II		237	238	230	229	233	233,4
III		236	238	236	227	233	234,0
IV		235	241	236	233	237	236,4
V		231	229	227	232	233	230,4

Figura 42 - Dureza média Brinell (HB) para cada liga SiMo produzida.



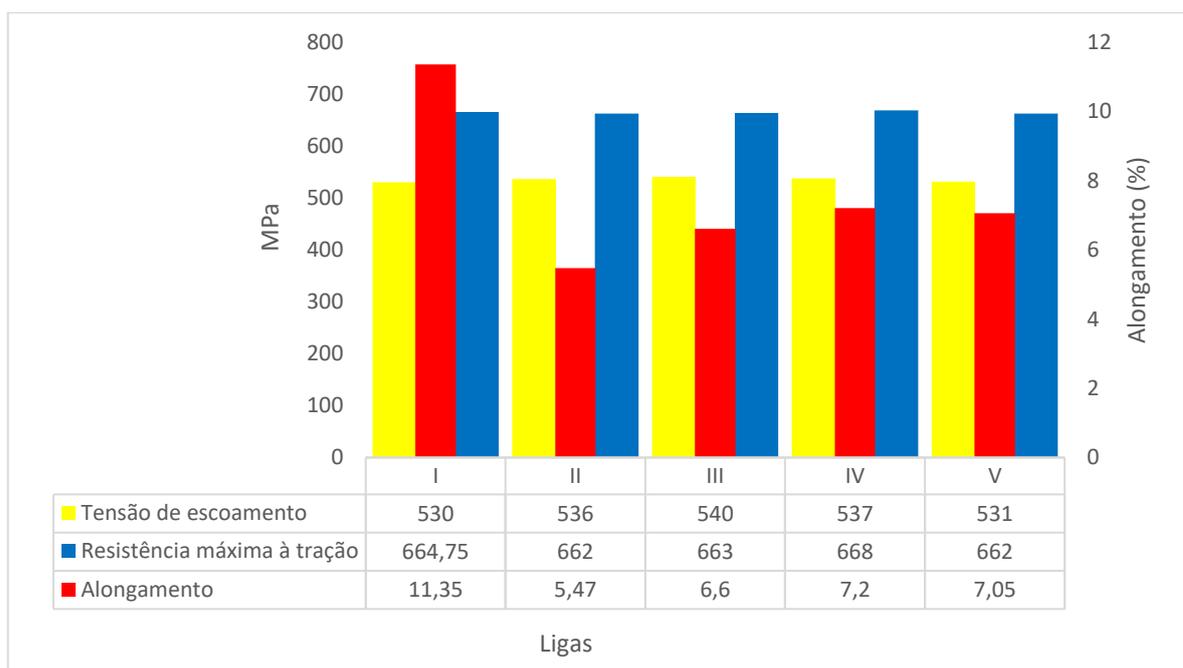
Em seus trabalhos Wang et al. (2023) e Chao et al. (2024) observaram um aumento na dureza média com aumento de teor de Nb nas ligas estudadas. Os autores relacionaram este aumento na dureza média a presença dos NbC precipitados na matriz, contudo Wang et al. (2023) relatam que este aumento na quantidade de NbC precipitados na matriz ocasiona em uma diminuição na resistência ao impacto e no alongamento das ligas estudadas, o que também foi verificado no presente estudo e será detalhado a seguir, no item 5.5.

5.5 ENSAIOS DE TRAÇÃO

Os resultados dos ensaios de tração em temperatura ambiente das ligas estudadas neste trabalho estão ilustrados na Figura 43.

Os valores de tensão de escoamento e resistência máxima à tração das ligas II, III, IV e V ficaram muito próximos aos da liga base I, contudo, houve uma diminuição no alongamento destas ligas quando comparadas à liga I. Esta diminuição foi na ordem de aproximadamente 52% para a liga II, 32% na liga III, 27% na liga IV e 28% na liga V. Resultados similares foram observados por Wang et al (2023) em seu trabalho. Foi descrito pelos autores um aumento na resistência mecânica com o aumento do teor de Nb nas ligas estudadas, entretanto, também houve uma diminuição no alongamento das ligas com o aumento do teor de Nb. Este aumento na resistência foi atribuído ao endurecimento por precipitação promovido pelas partículas de NbC, ao aumento na quantidade de perlita e ao refino do espaçamento interlamelar da perlita. Todavia, a partir da adição de 0,2% de Nb, houve uma diminuição da resistência mecânica, pois, segundo os autores, as partículas precipitadas eram muito grandes, e não promoveram o endurecimento pelo mecanismo de precipitação, e sim, atuaram como de concentradores de tensão, diminuindo a resistência mecânica dos materiais analisados.

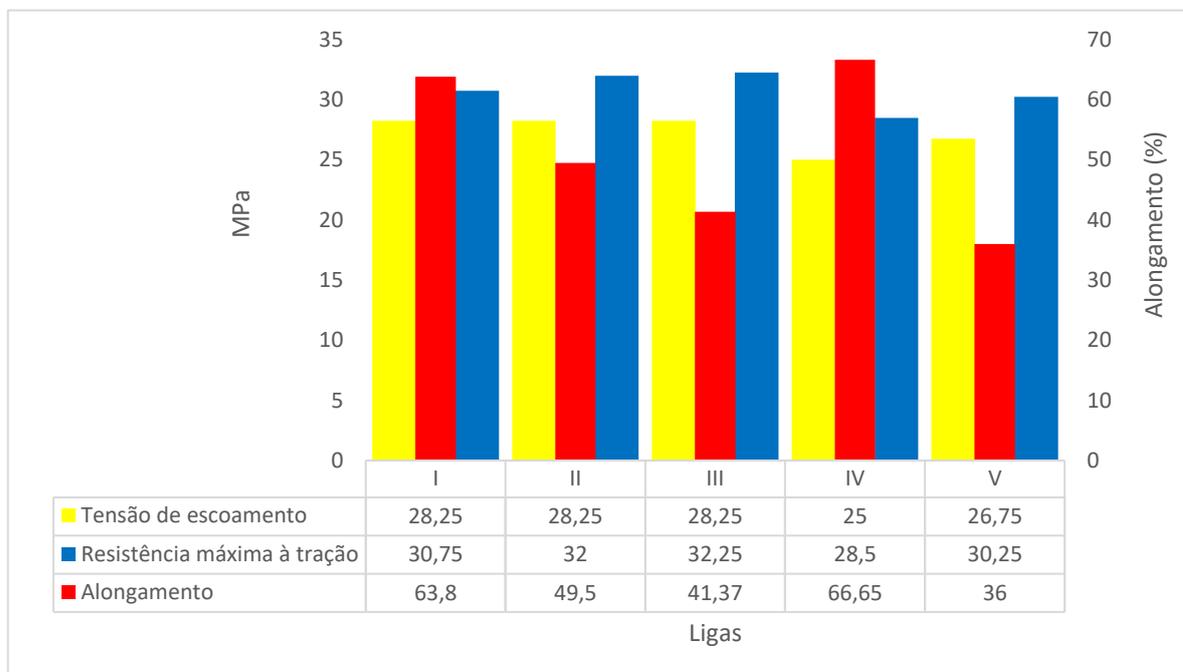
Figura 43 - Gráfico ilustrando os resultados dos ensaios de tração em temperatura ambiente, das cinco ligas estudadas.



Os resultados dos ensaios de tração em alta temperatura (800 °C) das diferentes ligas estudadas neste trabalho estão ilustrados na Figura 44.

Os valores médios medidos de tensão de escoamento das ligas II e III foi o mesmo verificado na liga base I. A resistência máxima à tração das ligas II e III apresentaram um leve aumento (4 e 4,87% respectivamente), enquanto, os alongamentos médios tiveram uma diminuição em seus valores quando comparados aos da liga base I (22,40 e 35,14% respectivamente). Este comportamento pode ser devido a estas ligas possuírem o mesmo teor de molibdênio da liga base I (elemento responsável por promover a resistência à quente, como descrito na revisão bibliográfica), e com o acréscimo de diferentes teores de Nb (0,15% para a liga II e 0,25% para a liga III), houve a precipitação de NbC, gerando um aumento na resistência através de diferentes mecanismos, seja por endurecimento por precipitação ou seja, pelo ancoramento, contudo a redução no alongamento também está correlacionada com a presença de grandes precipitados de NbC, que podem ter atuado como concentradores de tensão.

Figura 44 - Gráfico ilustrando os resultados dos ensaios de tração em alta temperatura, das cinco ligas estudadas.



Este aumento na tensão de escoamento e na resistência máxima à tração não foi observado nas ligas IV e V, nas quais há redução e/ou remoção do molibdênio da

composição química da liga. Em ambas as ligas houve uma leve redução na tensão de escoamento (11,5 e 5,3% respectivamente) e na resistência máxima à tração (7,3 e 1,6% respectivamente), entretanto, na liga IV foi observado um pequeno aumento no alongamento (4,4%) e na liga V, uma queda no valor desta propriedade (43,6%). Esta redução significativa verificada na ductilidade na liga V pode estar relacionada à diversos fatores, tais como, a remoção total do molibdênio da composição da liga, uma diminuição da nodularidade, o tamanho dos nódulos e/ou a presença de defeitos de fundição.

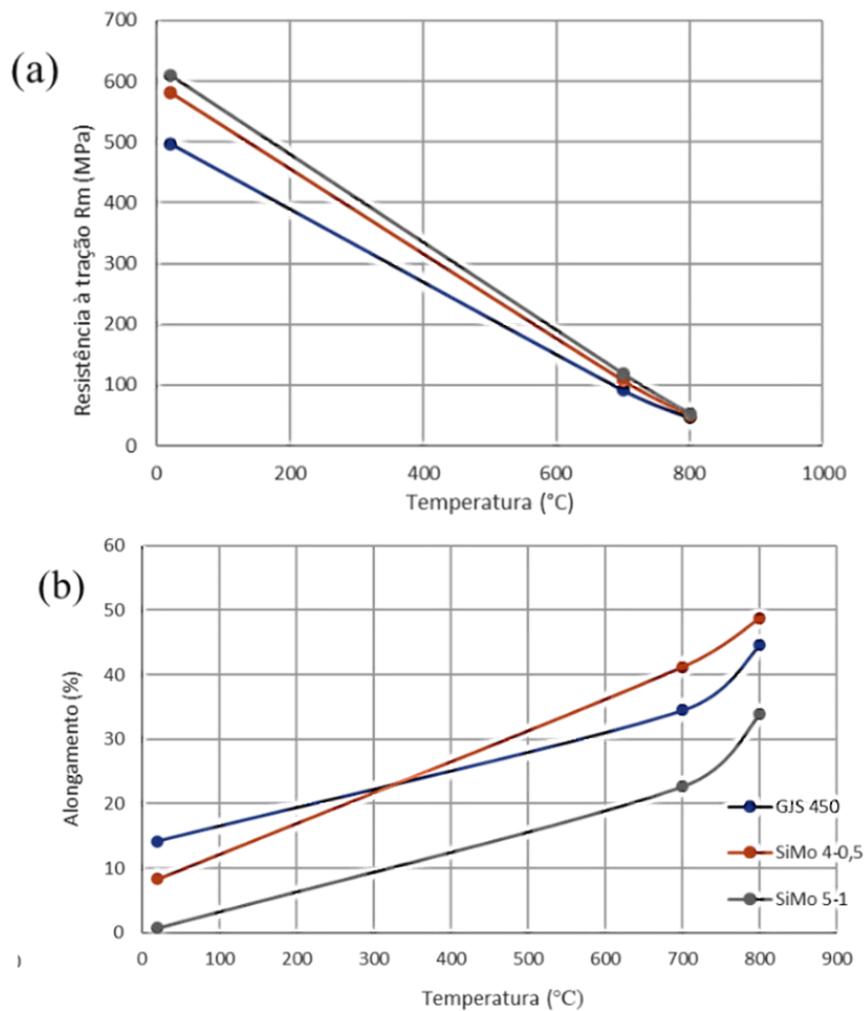
Chao, Wenyong, Yicheng, et al (2024) estudaram os efeitos da adição de 0,17% Nb em uma liga SiMo em três temperaturas distintas, 500, 525 e 550 °C. Verificaram que houve um aumento na resistência à tração e no limite de escoamento em todas as temperaturas avaliadas. Observaram também, uma diminuição no alongamento nas temperaturas de 500 e 525 °C, todavia, na temperatura de 550 °C houve um aumento no alongamento. Os autores relacionaram o aumento na resistência à precipitação de carbonetos mais estáveis em altas temperaturas. Estes carbonetos precipitaram na matriz e nos contornos de grãos, aumentando a resistência em altas temperaturas através do endurecimento por precipitação e do ancoramento dos grãos. A redução no alongamento foi relacionada a precipitação de carbonetos que impediram um maior alongamento da matriz.

Roučka et al. (2018) estudaram o comportamento mecânico de três ligas da classe SiMo (apresentadas na Tabela 6), com diferentes teores de silício e molibdênio, e em três condições de ensaio de tração distintas, à temperatura ambiente, à 700 °C e à 800 °C. Os autores verificaram que, para a temperatura de 800 °C, o teor de molibdênio não influenciou significativamente na resistência à tração, e a liga com teor de 0,5% de molibdênio apresentou o maior alongamento entre as três ligas estudadas. Os resultados dos ensaios de tração são apresentados nas imagens da Figura 45. Neste contexto, o presente trabalho estudou o comportamento mecânico de ligas SiMo com diferentes composições químicas, na temperatura de 800 °C, e foi observado que os valores médios de resistência à tração e tensão de escoamento foram muito próximos para as cinco ligas, e houve um aumento no alongamento na liga IV, e uma diminuição nesta propriedade nas demais ligas quando comparadas à liga base I, como já descrito anteriormente.

Tabela 6 - Composições químicas das ligas estudadas por Roučka et al. (2018).

Ligas	C	Si	Mn	P	S	Mo	Cr
GJS 450	3.35	2,52	0.22	0.049	0.021	0	0.075
SiMo 4-0,5	3.25	3,50	0.26	0.039	0.021	0.54	0.039
SiMo 5-1	3.20	5,24	0.25	0.050	0.024	1,02	0.062

Fonte: Adaptado de Roučka et al. (2018).

Figura 45 - Gráficos apresentando os resultados dos ensaios de tração em diferentes temperaturas, (a) resistência à tração e (b) alongamento.

Fonte: Adaptado de Roučka et al. (2018).

5.6 SUPERFÍCIES DE FRATURAS

As imagens da Figura 46 retratam as superfícies de fratura observadas via MEV das amostras rompidas nos ensaios de tração à temperatura ambiente.

Observa-se que as superfícies de fraturas das ligas II, III, IV e V apresentam um aspecto mais frágil ao da superfície de fratura da liga base I. A clivagem foi o micromecanismo de fratura predominante, com a presença em menor quantidade de microcavidades. Isto vai ao encontro dos resultados dos alongamentos medidos, nos quais verificou-se uma diminuição em todas as ligas quando comparadas à liga base I.

Esta combinação de micromecanismos de fratura, configurando uma fratura dúctil-frágil, foi constatada por Chao et al (2024). Eles constataram a presença de *dimples*, como micromecanismo principal, e quase-clivagem como micromecanismo secundário de fratura. Os autores não reportaram diferenças significativas entre as superfícies de fratura da liga base e da liga com adição de 0,17% de Nb, contudo um alongamento menor foi verificado na liga com 0,17% de Nb. As superfícies de fratura observadas estão ilustradas nas imagens da Figura 47. No trabalho publicado por Wang et al (2023) as superfícies de fraturas das amostras empregadas nos ensaios de tração apresentaram como principal micromecanismo de falha *dimples*, com os precipitados de NbC distribuídos nas microcavidades. Os autores inferiram que as trincas iniciaram tanto na interface NbC-matriz, quanto na interface grafita-matriz, verificando uma diminuição na tenacidade com o aumento do teor de Nb nas ligas. Assim, o tamanho dos precipitados pode afetar as propriedades mecânicas das ligas, atuando como concentradores de tensão. As imagens da Figura 48 demonstram a superfície de fratura do corpo de prova do ensaio de tração em temperatura ambiente da liga com adição de 0,10% Nb.

Figura 46 - Imagens das superfícies de fratura dos corpos de prova dos ensaios de tração em temperatura ambiente das cinco ligas estudadas. a) I, b) II, c) III, d) IV e e) V. Imagens à direita em maior aumento.

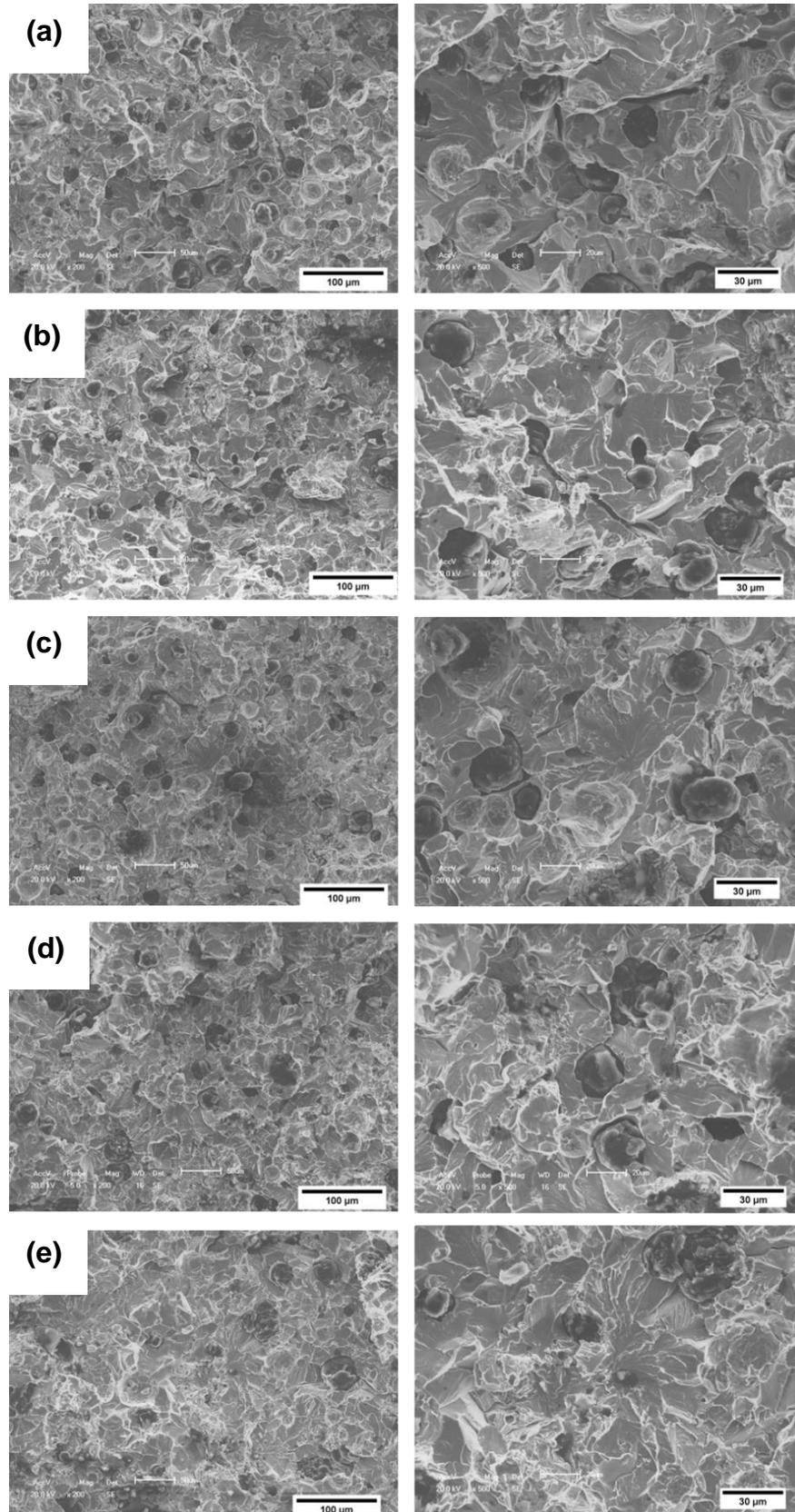
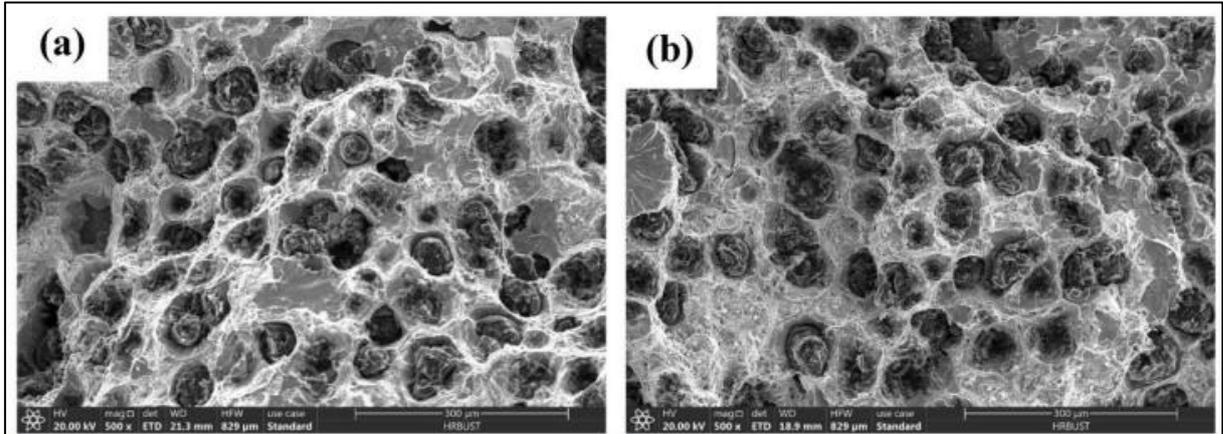
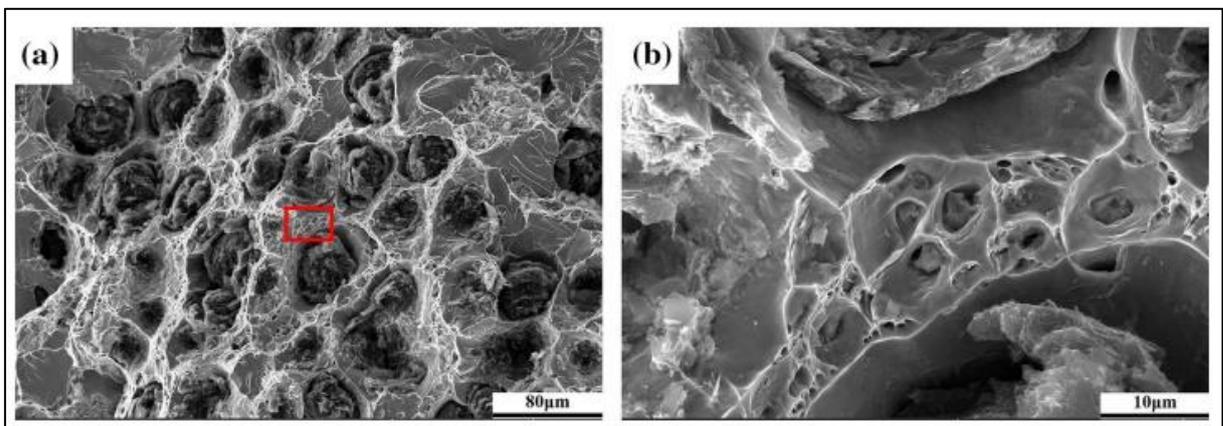


Figura 47 - Imagens das superfícies de fratura dos corpos de prova do ensaio de tração em temperatura ambiente das ligas: base (a) e com adição de 0,17% Nb (b).



Fonte: Adaptado de Chao (2024).

Figura 48 - Imagens da superfície de fratura do corpo de prova do ensaio de tração em temperatura ambiente da liga com adição de 0,10% Nb. Imagem (b) detalhe em maior aumento da região em destaque da figura (a).

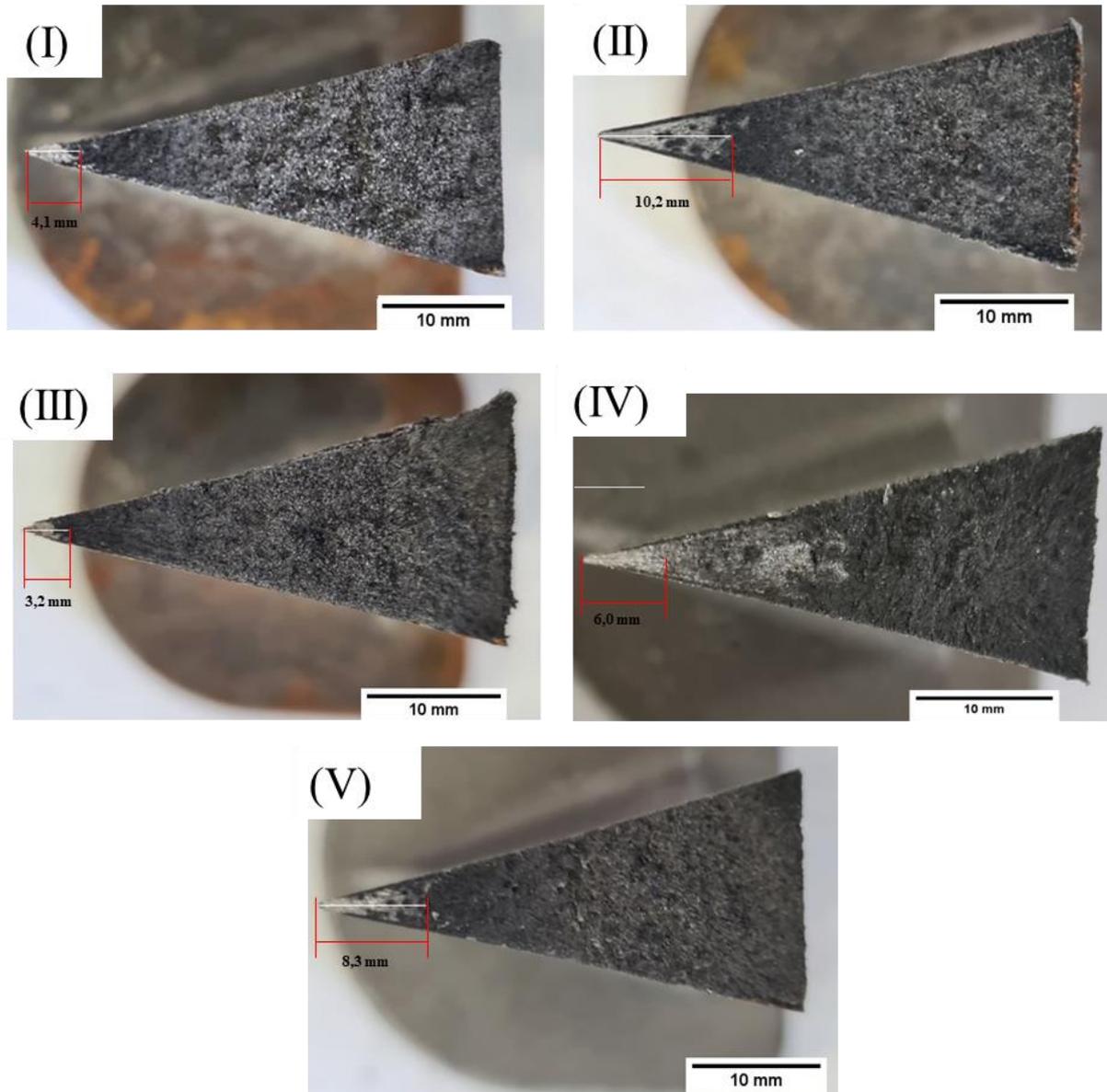


Fonte: Adaptado de Wang (2023).

5.7 TENDÊNCIA AO COQUILHAMENTO

As imagens da Figura 49 apresentam as fractografias com as medições realizadas das alturas de coquilhamento das amostras de I à IV. Os valores medidos para as ligas II, IV e V aumentaram 148, 46 e 102% respectivamente, em relação ao valor medido da liga I, enquanto, na liga III a altura medida foi 22% menor.

Figura 49 - Fractografias com as medidas de altura de coquilhamento das cinco ligas estudadas.

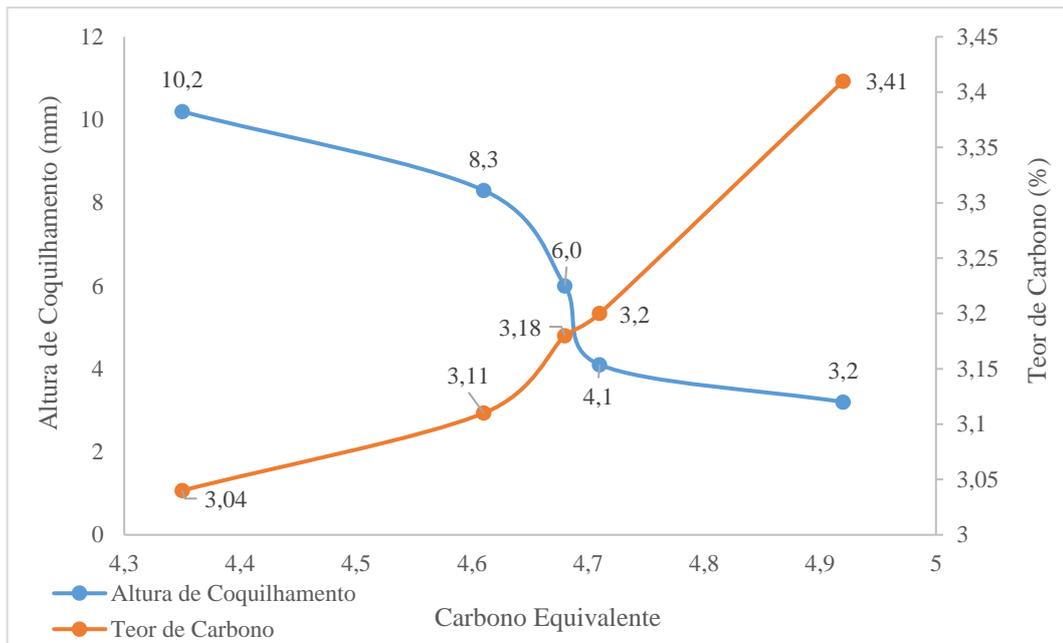


Não foi possível aferir uma relação direta do teor de Nb com a altura de coquilhamento, contudo, pode-se verificar que a tendência ao coquilhamento possui certa relação com o C_{eq} das ligas. A liga com maior C_{eq} (III) teve a menor altura de coquilhamento medida, e esta, foi aumentando com a diminuição do C_{eq} .

O valor do C_{eq} das ligas estudadas (ver Tabela 2), está correlacionado ao teor de carbono das respectivas ligas, isto é, quanto maior o teor de carbono, maior o C_{eq} . A relação entre o C_{eq} , teor de carbono e altura de coquilhamento está ilustrado no gráfico da Figura 49. Como descrito no item 3.5 do presente estudo, a composição

química é um dos fatores de maior influência na tendência ao coquilhamento, entretanto, a temperatura de vazamento, o tempo de permanência no forno e a inoculação também afetam de forma significativa esta propriedade.

Figura 50 - Gráfico ilustrando a relação da altura de coquilhamento com o carbono equivalente.



Recentemente, Medeiros de Magalhães et al. (2024) publicaram parte dos resultados desta investigação, demonstrando que o desenvolvimento de ligas SiMo com a adição de nióbio como substituto parcial do molibdênio, pode ser uma valiosa opção na produção de ligas com um nível muito similar de propriedades mecânicas e metalúrgicas, aliadas a uma possível redução nos custos de produção.

6 CONCLUSÃO

O presente trabalho estudou o efeito de diferentes teores de nióbio e molibdênio nas propriedades mecânicas, tanto na temperatura ambiente, como na temperatura de 800 °C, assim como, avaliou o efeito destas diferentes adições de elementos na microestrutura das ligas produzidas.

Por meio dos resultados obtidos neste trabalho pode se observar que a liga IV, apresentou propriedades similares quando comparada à liga base I pois:

- Conforme os autores Li et al. (2004), apresentou um C_{eq} dentro da faixa especificada como livre de defeitos;
- Apresentou valores de dureza Brinell (HB) 1,1% maior;
- Baixa diminuição no grau de nodularização, de 95% da liga I, para 90%, e o número de nódulos por milímetro quadrado diminuiu em 13,7%;
- Matriz microestrutural composta predominantemente de ferrita com ilhas de perlita. Refino do grão ferrítico médio de aproximadamente 22,8% na liga IV e 19% na liga V; e
- A tensão de escoamento e a resistência máxima à tração em alta temperatura, foram muito similares, houve uma leve redução na tensão de escoamento, 11,5%, e na resistência máxima à tração a diminuição foi 7,3. Contudo observou-se um pequeno aumento no alongamento (4,4%).

Dessa forma, a utilização de nióbio em conjunto com molibdênio como substituto parcial desse elemento pode ser uma opção viável para a redução de custos de produção sem prejudicar a performance do material. Abrindo caminho para o desenvolvimento de ligas mais econômicas e sustentáveis, sem comprometer a segurança e eficiência do material.

REFERÊNCIAS

- ABNT NBR 6892-1. **Materiais metálicos — Ensaio de Tração Parte 1: Método de ensaio à temperatura ambiente. *Metallic materials — Tensile testing Part 1: Method of test at room temperature.*** 2013.
- ABNT NBR 6892-2. **Materiais metálicos — Ensaio de tração Parte 2: Método de ensaio à temperatura elevada. *Metallic materials — Tensile testing Part 2: Method of test at elevated temperature.*** 2013.
- ABNT NBR 6846. **Ferro Fundido – Avaliação da Tendência ao coquilhamento – Método de ensaio – *Cast iron – Evaluation of tendency to chilling – Test method.*** 2015.
- Ahmed, M.; Soliman, M.; Youssef, M.; Bähr, R.; Nofal, A. ***Effect of Niobium on the Microstructure and Mechanical Properties of Alloyed Ductile Irons and Austempered Ductile Irons.*** *Metals* 2021, 11, 703. <https://doi.org/10.3390/met11050703>.
- ASTM A247-19 ***Standard Test Method for Evaluating the Microstructure of Graphite in Iron Castings.*** 2019. DOI: 10.1520/A0247-19.
- Bain, E. C., & Paxton, H. W. (1966). ***Alloying elements in steel.*** 1966, 291 P. American Society for Metals, Metals Park, Ohio.
- Bauccio M. L., 1993. ***ASM Metals Reference Book 3rd.*** revised edn (Russell Township, OH: ASM International) pp. 120–2.
- Beckert, A. & Guedes, L.C.. **Ferros fundidos com 4% de Silício.** Seminário ABM – A Indústria de Fundição. Joinville, 1989.
- Bedolla-Jacuinde, A. & Solis, E & Hernandez, Brijett. ***Effect of niobium in medium alloyed ductile cast irons.*** *International Journal of Cast Metals Research.* 16. 10.1179/136404603225006413. (2003).
- BEDOLLA, A.J, SOLIS E, HERNANDEZ. B. ***Effect of niobium in medium alloyed ductile cast irons.*** *International Journal of Casting Metal Research.* 2003.
- B.L. Simpson, ***History of the Metal-Casting Industry,*** 2nd ed., American Foundrymen's Society, Des Plaines, IL, 1997.
- Borrajo JM, Martinez RA, Sikora JA, Boeri RE. ***Shape and count of free graphite particles in thin wall ductile iron castings.*** *ISIJ International.* 2002, 42:257-26.
- C. Labrecque, M. Gagné. ***Review ductile iron: fifty years of continuous development,*** *Canadian Metallurgical Quarterly* 37 (1998) 343-378.
- C.F. Walton. ***Gray and Ductile Iron Castings Handbook,*** Gray and Ductile Iron Founder's Society Incorporated, 1971.

C.F. Walton, *The Gray Iron Castings Handbook*, Gray Iron Founders Society, Cleveland, OH, 1958.

Çelik G.A., Tzini M.-I. T., Polat Ş., Aristeidakis J S., Atapek Ş.H., Sarafoglou P.I., Haidemenopoulos G.N.. ***Simulation and Analysis of the Solidification Characteristics of a Si-Mo Ductile Iron***. Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy 2021 Volume 57, Issue 1, Pages: 53-62. <https://doi.org/10.2298/JMMB200717003C>.

Chao, Y., Wenyong, J., Yicheng, F. et al. **Effect of Nb/V Alloying on the Microstructure and Mechanical Properties of SiMo Ductile Iron**. Inter Metalcast (2024). <https://doi.org/10.1007/s40962-024-01285-w>.

Chen, X., Xu, J., Hu, H., Mohrbacher, H., Kang, M., Zhang, W., Guo, A., Zhai, Q.. **Effects of niobium addition on microstructure and tensile behavior of as-cast ductile iron**, Materials Science and Engineering: A, Volume 688, 2017, Pages 416-428, ISSN 0921-5093, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.01.032>.

Chen, XR., Zhai, QJ., Dong, H. et al. **Molybdenum alloying in cast iron and steel**. Adv. Manuf. 8, 3–14 (2020). <https://doi.org/10.1007/s40436-019-00282-1>.

Cristiana Delprete; Raffaella Sesana, (2014). **Experimental characterization of a Si-Mo-Cr ductile cast iron**. In: Materials & Design, vol. 57, pp. 528-537. - ISSN 1873-4197.

D.J. Wirth, *Modern Casting* 88, 12-18 (1998).

Delprete, C., Sesana, R. & Vercelli, A. (2010). **Multiaxial damage assessment and life estimation: application to an automotive exhaust manifold**. Procedia Engineering. 2, 725- 734. DOI:10.1016/j.proeng.2010.03.078.).

Dogan ÖN, Schrems KK, Hawk JA. **Microstructure of Thin-Wall Ductile Iron Castings**. AFS Trans 2003;949-960).

E. Piwowarsky, *Hochwertiges Gusseisen*, Springer Verlag, 1951.

EN 16124. **Founding - Low-alloyed ferritic spheroidal graphite cast irons for elevated temperature applications**, 2012.

European patent, **EP 1 386 976**, 2003.

Fallon, M. J., *BCIRA Journal*, July 1984, p. 274-279.

Fraś E and Górny M. **Mechanism of free sulfur influence on the eutectic cell count and transition from graphite to cementite eutectic in cast iron** - Part I: Theoretical background. AGH Archives of Foundry Engineering. 2010; 10(1):53-56.

Geological Survey. **Mineral commodity summaries 2024: U.S. Geological Survey. 2024**. p. 122–7. <https://doi.org/10.3133/mcs2024>.

Glebovsky, V., (Ed.). (2016). *Progress in Metallic Alloys*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/61725>.

Grum J, Sturm R. **Analysis of graphite particles in different nodular irons**. Conference on Information Technology Interfaces. 1996, p. 261-266.

Guesser, W.L; Guedes, L. C.. **Anais. In: Seminário da Associação de Engenharia Automotiva, 2., 1997, São Paulo. Desenvolvimentos recentes de ferros fundidos aplicados a indústria automobilística. São Paulo:1997. p. 3 - 11.**

Gundlack R. **Observations of Structure Control to Improve the Properties of Cast Irons**. In: Proceedings of the The AFS Metal Casting Congress; 2008; Atlanta. Atlanta; 2008. Paper 08-158.

Guzik, E. & Wierzchowski, D. (2012), **Using cored wires injection 2PE-9 method in the production of ferritic Si-Mo ductile iron castings**. Archives of Foundry Engineering. 12(4), 53-56.

H. Kazdal Zeytin, C. Kubilay, H. Aydın, A.A. Ebrinc, B. Aydemir, J. **Iron. Steel Res. Int.**, 16 (2009) 32-36.

H.K. Baik and C.R. Loper Jr., **The Influence of Niobium on the Solidification Structure of Fe-C-Cr Alloys**, AFS Transactions, 96, 1988, 405–411.

Hughes, I. C. H., Ductile Iron, “Metals Handbook”, Casting, BCIRA, International Center for Cast Metals Technology, Great Britain, Ninth Edition, Vol. 15 (1988).

Janowak J, **SiMo Ductile Iron for Elevated Temperature Service to Conserve Chromium**, Vanderbilt University, Nashville, October 1982.

J.M. Radzikowska, **Metallography and Microstructures of Cast Iron, Metallography and Microstructures**, ASM Handbook, ASM International 9 (2004) 565-587.

JRC. Guimaraes, R. Papaleo and C. Takano, CBMM internal report, 1985.

K.-F. Nilsson, V. Vokál. **Analysis of ductile cast iron tensile tests to relate ductility variation to casting defects and material microstructure**, Materials Science and Engineering: A 502 (2009) 54-63.

K.J. Papis, S. Tunzini, W. Menk, G. Fischer, **Livarski Vestnik** 62, 2-16 (2015).

Lacaze J, Castro M, Lesoult G. **Solidification of Spheroidal Graphite Cast Irons - II. Numerical Simulation**. Acta Mater 1998, 46:997-1010.

Li D., Perrin R, Burger G, McFarlan D, Black B, Logan R, Williams R, **Solidification Behavior, Microstructure, Mechanical Properties, Hot Oxidation and Thermal Fatigue Resistance of High Silicon SiMo Nodular Cast Irons SAE International**, Warrendale (2004).

Li, X.H.; Saal, P.; Gan, W.M.; Hoelzel, M.; Volk, W.; Petry, W.; Hofmann, M. **Strain-Induced Martensitic Transformation Kinetic in Austempered Ductile Iron (ADI)**. *Met. Mater. Trans. A* 2017, 49, 94–104.

Liu, Y.; Li, Y.; Xing, J.; Wang, S.; Zheng, B.; Tao, D.; Li, W. **Effect of graphite morphology on the tensile strength and thermal conductivity of cast iron**. *Mater. Charact.* 2018, 144, 155–165.

L.M. Åberg, C. Hartung, **Solidification of SiMo Nodular Cast Iron for High Temperature Applications**. *Trans Indian Inst Met* (December 2012) 65(6):633–636. DOI 10.1007/s12666-012-0216-8.

L.R. Jenkins, R.D. Forrest, **Properties and Selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys, Ductile Iron, ASM International, ASM Handbook**, 1990.

M.M. Ibrahim, A. Nofal, M.M. Mourad. *Metall. Mater. Trans. B*, 48 (2017) 1149-1157.

M. Wessen. **On the mechanism of structure formation in nodular cast iron**. Division of component technology, vol. PhD. Jönköping: Jönköping University, 1997.

Márcio Medeiros de Magalhães, Guilherme Vieira Braga Lemos, André Froehlich, Henrique Piaggio, Thomas Clarke, Afonso Reguly. **Microstructure and mechanical properties of SiMo ductile cast irons alloys with varied Mo and Nb contents**. *Journal of Materials Research and Technology*, Volume 30, 2024, Pages 6301-6308, ISSN 2238-7854, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2024.05.029>

Melado, A.C.; Nishikawa, A.; Goldenstein, H.; Giles, M.; Reed, P. **Effect of microstructure on fatigue behavior of advanced high strength ductile cast iron produced by quenching and partitioning process**. *Int. J. Fatigue* 2017, 104, 397–407.

Metalary 2016c. Niobium Price (Los Angeles, CA: Basic Media Group (www.metalary.com/niobium-price)).

Modern casting, 50th Census of World Casting Production, American Foundry Society, December, 2016, pp. 25-29.

Mohrbacher, H. **The beneficial effect of niobium alloying in gray cast iron – Fundamentals and applications (2020)**. Disponível em: <<https://niobium.tech/en/pages/gateway-pages/pdf/technical-papers/the-beneficial-effect-of-niobium-alloying-in-gray-cast-iron---fundamentals-and-applications>>. Acesso em: 22/11/2023.

Nylén, Tommy. **“Niobium in Cast Iron.”** (2002).

P. Minnebo, K.F. Nilsson, D. Blagoeva. **Tensile, compression and fracture properties of thick walled ductile cast iron components**. *J Mater Eng Perform*, 16 (2007), pp. 35-45

Pedersen, K. M., Tiedje, N. S. **Graphite nodule count and size distribution in thin-walled ductile cast iron. *Materials Characterization***, Volume 59, Issue 8, 2008, Pages 1111-1121, ISSN 1044-5803, <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2007.09.001>.

Qit-F.e.T. Inc, **A Design Engineer's Digest of Ductile Iron**, Sorelmetal, 2010.

Riposan, I.; Anca, D.; Stan, I.; Chisamera, M.; Stan, S. **Graphite Nodularity Evaluation in High-Si Ductile Cast Irons. *Materials*** 2022, 15, 7685. <https://doi.org/10.3390/ma15217685>.

Roučka, J., E. Abramová, and V. Kaňa. **Properties of type SiMo ductile irons at high temperatures. *Archives of Metallurgy and Materials*** 63 (2018).

S. Pan, F.Z. Zeng, N.G. Su, Z.K. Xian. **The effect of niobium addition on the microstructure and properties of cast iron used in cylinder head. *J. Mater. Res. Technol.***, 9 (2020), pp. 1509-1518, 10.1016/j.jmrt.2019.11.076.

Santos, S. A. B., **Efeitos da Composição Química na Produção de Ferro Fundido Nodulares. 55º Congresso anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais – ABM. Rio de Janeiro, 24-28 de julho de 2000.**

Schoenborn S, Kaufmann H, Sonsin CM, Heim R. **Cumulative damage of high strength cast iron alloys for automotive applications. *Procedia Eng*** 2015;101:440–9.

Schulz, K. e Papp, J. 2014. **Niobium and Tantalum—Indispensable Twins. US Geological Survey Fact Sheet 2014–3054, June 2014.** (<https://pubs.usgs.gov/fs/2014/3054/pdf/fs2014-3054.pdf>). Acessado em: 12 janeiro 2023.

Skjegstad NT e Skaland T. **Inoculation of Grey and Ductile Iron. Bombay Foundry Congress. 1996; 4-15.**

Shaonan, L. **Effect of Nb on the Mechanical Properties of Grey Cast Iron. Foundry Technology**, v. 4, 1999.

Soiński MS and Wawrzyniec A. **Initial assessment of effectiveness of some selected inoculants for grey cast iron. *Archives of Foundry Engineering***. 2010; 10(2):155-158.

Souza, T.N.F. **Produção e caracterização física e mecânica de ferros fundidos nodulares e ferros fundidos nodulares austemperados com adição de nióbio. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais, 2012.**

Souza Santos, A. B. de, e Castello Branco. C. H. – **Metalurgia dos Ferros Fundidos Cinzentos e Nodulares**, IPT, São Paulo, 3ª. Edição, 205 p.,1989.

Stawarz, M. **SiMo Ductile Iron Crystallization Process. *Archives of Foundry Engineering***. 2017. DOI: 10.1515/afe-2017-0027.

Stefanescu, D.M., **Casting. Volume 15. (4th ed.)**, University of Alabama; R. Hummer and E. Nechtelberger, Austrian Foundry Research Institute, (1988).

Stefanescu, Doru, **A History of Cast Iron, ASM Handbook**, Volume 1A, Cast Iron Science and Technology D.M., (pp.3-11). 2018.

T. Yu, C. Liu, D. Wu, S. Wei, S. Lu, **Microstructure and mechanical properties evolutions of 9Cr heat resistant steel deposited metals with different Si contents during 550 °C aging process**. J. Market. Res.26, 2122–2139 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.08.042>.

T.E. Prucha, D. Twarog, and R.W. Monroe, **History and Trends of Metal Casting, Vol 15**, ASM Handbook, ASM International, 2008, p 3–154.

TIC 2016^a. T.I.C. **Statistics Overview. Tantalum–Niobium International Study Center (Lasne)**. Bulletin. vol 164, p 20.

Tkaczyk, A.H., Bartl, A., Amato, A. Lapkovskis, V. e Petranikova, M., **Sustainability evaluation of essential critical raw materials: cobalt, niobium, tungsten and rare earth elements**, Journal of Physics D: Applied Physics, Volume 51, Number 20, abril 2018.

T.S. Skoblo, N.I. Sandler, V.K. Parfenyuk e B.S. Gilman. **“Influence of Nb additions on properties of Cast Iron”**, Russian casting production, 6 (1967), 306-307.

W. Fairhurst, K. Röhrig, **Foundry Trade Journal**. 152, 62-64 (1979).

W. Huang, Z. Metallkde. 8 (1990), N° 6, p. 397-404.

Wang, H., Feng, Y., Jiang, W. et al. **Effect of Niobium on Microstructure and Mechanical Properties of Ductile Iron with High Strength and Ductility**. J. of Materi Eng and Perform 33, 896–905 (2023). <https://doi.org/10.1007/s11665-023-08019-9>.

X. Zhi, J. Xing, H. Fu, B. Xiao. **Effect of niobium on the as-cast microstructure of hypereutectic high chromium cast iron**. Mater. Lett., 62 (2008), pp. 857-860

Yang, Z.Y. Cao, Z.S. Lian, H.X. Yu, J., **Iron. Steel Res. Int.**, International, 20 (2013) 52-57.

YOSHIMOTO, Takuya; MATSUO, Takashi; IKEDA, Tomohiro. **The effect of graphite size on hydrogen absorption and tensile properties of ferritic ductile cast iron**. Procedia Structural Integrity, v. 14, p. 18-25, 2019.

Zhang Z, Flower HM, Niu Y. **Classification of degenerate graphite and its formation processes in heavy section ductile iron**. Mater Sci Technol 1989;5:657–64.

Zhou, W.B.; Zhu, H.B.; Zheng, D.K.; Zheng, H.X.; Hua, Q.; Zhai, Q.J. **Niobium alloying effect in high carbon equivalent grey cast iron**. China Foundry 2011, 8, 36–40.