

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
ÁREA DE CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA - PPGMEC
MESTRADO PROFISSIONAL

CLEBSON ATILIO FERREIRA

**Efeitos da Adição de Nióbio na Microestrutura e Análise Térmica de
Solidificação de Ferro Fundido Nodular**

CAXIAS DO SUL

2025

CLEBSON ATILIO FERREIRA

**Efeitos da Adição de Nióbio na Microestrutura e Análise Térmica de
Solidificação de Ferro Fundido Nodular**

Dissertação apresentada como requisito para a
obtenção do título de Mestre em Engenharia
Mecânica pela Universidade de Caxias do Sul

Orientador(a): Prof. Dr. Giovani Dambros Telli

CAXIAS DO SUL

2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
Sistema de Bibliotecas UCS - Processamento Técnico

F383e Ferreira, Clébson Atilio

Efeitos da adição de nióbio na microestrutura e análise térmica de solidificação de ferro fundido nodular [recurso eletrônico] / Clébson Atilio Ferreira. – 2025.

Dados eletrônicos.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2025.

Orientação: Giovani Dambros Telli.

Modo de acesso: World Wide Web

Disponível em: <https://repositorio.ucs.br>

1. Ferro fundido. 2. Nióbio. 3. Análise térmica. 4. Microestrutura. 5. Resistência de materiais. 6. Ligas (Metalurgia). 7. Engenharia mecânica. I. Telli, Giovani Dambros, orient. II. Título.

CDU 2. ed.: 669.13

Catalogação na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)
Ana Guimarães Pereira - CRB 10/1460

CLEBSON ATILIO FERREIRA

Efeitos da adição de nióbio na microestrutura e análise térmica de solidificação de ferro fundido nodular

Dissertação apresentada à Universidade de Caxias do Sul como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica. Área de concentração: Projeto e Fabricação

Aprovado em 26/11/2025.

Banca Examinadora

Prof. Dr. Giovani Dambros Telli

Orientador

Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Rodrigo Panosso Zeilmann

Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Alexandre Vieceli

Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Cristian Padilha Fontoura

Centro Universitário da Serra Gaúcha (FSG)

AGRADECIMENTOS

A minha família, pelo constante incentivo.

Ao meu orientador Giovani, pela competência e interesse genuíno em participar de um projeto como este.

A Metalúrgica Riosulense, que possibilitou o aprofundamento prático/científico em minha carreira profissional e pelo apoio na pesquisa.

A todos operadores de fundição e dos laboratórios que me ajudaram na execução prática e teórica.

RESUMO

A transição energética global impulsiona o desenvolvimento de novos materiais e técnicas capazes de atender às demandas desse mercado emergente, no qual se exige maior desempenho com menor consumo de recursos. O nióbio desponta como um elemento de liga promissor para a produção de ligas de alto desempenho, porém sua aplicação na indústria apresenta desafios tanto para a otimização de processos quanto para a previsão de seus efeitos. Considerando que as condições de solidificação exercem papel decisivo na microestrutura final e que a composição influencia diretamente o perfil de solidificação, compreender essas interações torna-se fundamental. Neste estudo, os efeitos da adição de nióbio em teores crescentes (0,10%*m*, 0,25%*m* e 0,43%*m*) ao ferro fundido nodular foram avaliados por meio de caracterização microestrutural, ensaios mecânicos e análise térmica de solidificação. Uma liga padrão foi produzida e posteriormente refundida com adições calculadas de FeNb, seguida do vazamento de corpos de prova em conjunto com a realização da análise térmica. A análise térmica de solidificação (ATS) revelou correlações diretas entre parâmetros térmicos e desempenho do material. A temperatura de superresfriamento eutético (TSE) na condição inoculada apresentou valor máximo de 1141,5 °C para 0,10%*m* Nb e mínimo de 1132,4 °C para 0,43%*m* Nb, variando em 9,1 °C entre as composições. Na condição nodularizada, a TSE variou de 1132,8 °C (0,00%*m* Nb) a 1129,8 °C (0,43%*m* Nb). A correlação estatística entre TSE e contagem de nódulos obteve $R^2 = 0,666$, indicando que 66,6% da variação na densidade de nódulos pode ser explicada pela TSE, ainda que o valor-*p* (0,184) não tenha alcançado significância convencional em função do número reduzido de amostras ($n = 4$). A temperatura solidus (TF) variou de 1084,4 °C (0,43%*m* Nb) a 1109,8 °C (0,25%*m* Nb), diferença de 25,4 °C. Essa variação proporcionou alta correlação com a resistência à tração ($r = 0,972$; $R^2 = 0,945$). Em termos de microestrutura, a contagem de nódulos atingiu pico de 138 nód/mm² em 0,10%*m* Nb (+45% em relação à liga base) e mínimo de 74 nód/mm² em 0,43%*m* Nb (-22%). A fração perlítica variou de 45% (0,00%*m* Nb) a 67% (0,10%*m* Nb), com redução para 37% em 0,43%*m* Nb. A nodularização manteve-se entre 94% e 97% em todas as composições. Quanto às propriedades mecânicas, o melhor desempenho ocorreu em 0,25%*m* Nb, com 638,3 MPa de resistência à tração (+15%) e 407,0 MPa de limite de escoamento (+15%), embora o alongamento caísse para 9,9% (-32%). A menor degradação mecânica foi observada em 0,43%*m* Nb, retornando a 557,3 MPa de UTS (+0,6%) e 13,2% de alongamento (-9%).

Palavras-chave: Ferro fundido nodular; nióbio; tração; microestrutura; análise térmica de solidificação.

ABSTRACT

The global shift toward energy transition drives the development of new materials and techniques capable of meeting the demands of this emerging market, where higher performance is required with reduced resource consumption. Niobium represents a promising alloying element for producing high-performance alloys, but its application in industry poses challenges both for process optimization and for predicting its effects. Since solidification conditions play a decisive role in determining the final microstructure, and composition directly influences the solidification profile, understanding these interactions is crucial. In this study, the effects of adding niobium in increasing amounts (0.10%, 0.25% and 0.43%) to nodular cast iron were evaluated through microstructural characterization, mechanical testing, and solidification thermal analysis. A standard alloy was produced and subsequently remelted with calculated additions of FeNb, followed by the casting of test samples while performing thermal analysis. The thermal analysis of solidification (TAS) revealed direct correlations between thermal parameters and material performance. The eutectic undercooling temperature (EUT) in the inoculated condition showed a maximum of 1141.5 °C for 0.10%*m* Nb and a minimum of 1132.4 °C for 0.43%*m* Nb, varying by 9.1 °C across the compositions. In the nodularized condition, the EUT ranged from 1132.8 °C (0.00%*m* Nb) to 1129.8 °C (0.43%*m* Nb). The statistical correlation between EUT and nodule count achieved $R^2 = 0.666$, indicating that 66.6% of the variation in nodule density can be explained by EUT, although the *p*-value (0.184) did not reach conventional significance due to the small sample size ($n = 4$). The solidus temperature (T_s) varied from 1084.4 °C (0.43%*m* Nb) to 1109.8 °C (0.25%*m* Nb), a difference of 25.4 °C. This variation showed a high correlation with tensile strength ($r = 0.972$; $R^2 = 0.945$). In terms of microstructure, the nodule count peaked at 138 nodules/mm² at 0.10%*m* Nb (+45% relative to the base alloy) and reached a minimum of 74 nodules/mm² at 0.43%*m* Nb (−22%). The pearlite fraction ranged from 45% (0.00%*m* Nb) to 67% (0.10%*m* Nb), decreasing to 37% at 0.43%*m* Nb. Nodularity remained between 94% and 97% for all compositions. Regarding mechanical properties, the best performance occurred at 0.25%*m* Nb, with 638.3 MPa tensile strength (+15%) and 407.0 MPa yield strength (+15%), although elongation dropped to 9.9% (−32%). The least mechanical degradation was observed at 0.43%*m* Nb, returning to 557.3 MPa UTS (+0.6%) and 13.2% elongation (−9%).

Keywords: Nodular Cast Iron; niobium, tensile strength; microstructure; solidification thermal analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Microestrutura de ferro nodular. P: Perlita; G: Grafita; F: Ferrita.	19
Figura 2 – Classificação de tamanho de nódulo segundo norma ASTM A247	20
Figura 3 – Diagrama de equilíbrio (a) Fe-C e (b) Fe-C com adição de 2% de Si	22
Figura 4 – Influência dos elementos de liga na temperatura de formação eutética estável e metaestável do diagrama Fe-C	23
Figura 5 – Efeito dos teores de Nb sobre o tamanho dos nódulos de grafita	24
Figura 6 – Microscopia por MEV e análise EDS de partícula de NbC encontrada sobre matriz perlítica de um ferro fundido nodular	25
Figura 7 – Ilustração da relação entre as curvas de resfriamento e os diagramas de fase.	28
Figura 8 – Esquema de uma CCA típica de ferro fundido hipoeutético. Temperaturas: TL (Liquidus); TSE (Superresfriamento); TRE (Recalescência); TF (Solidus)	29
Figura 9 – Curvas de solidificação de ferro nodular com alta e baixa nodularização	30
Figura 10 - Forno de fusão elétrico por indução	33
Figura 11 - Balança fundida	33
Figura 12 – Liga FeNb.....	34
Figura 13 - Painel de vazamento manual de 50 kg	35
Figura 14 - Moldes de areia lastrados	35
Figura 15 - Corpo de prova Y e suas respectivas regiões de corte	36
Figura 16 - Exemplo de amostra para metalografia	38
Figura 17 - Equipamento de análise térmica montado ao lado do forno	39
Figura 18 – Exemplo de <i>display</i> de um pirômetro digital	39
Figura 19 – Microestrutura por microscopia ótica de amostra sem adição de Nb. Aumento de 100x.	44
Figura 20 – Microestrutura por microscopia ótica de amostra sem adição de Nb após ataque com Nital 4%. Aumento de 100x. Ferrita (F); Perlita (P); Grafita (G).....	44
Figura 21 – Microestrutura das amostras sem adição de Nb sem (a, b, c) e com ataque químico por Nital 4% (d, e ,f). Aumento de 100x.	45
Figura 22 – Amostra sem adição de nióbio sob MEV. Aumento de 1000x. Ataque Nital 4%	46
Figura 23 – Pontos de análise EDS da matriz de uma amostra sem adição de Nb. Aumento de 5000x. Ataque Nital 4%.....	47

Figura 24 – Microestrutura por microscopia ótica de amostra com adição de 0,10% _m de Nb. Aumento de 100x.....	48
Figura 25 - Microestrutura por microscopia ótica de amostra com adição de 0,10% _m de Nb após ataque com Nital 4%. Aumento de 100x.	49
Figura 26 - Microestrutura das amostras com adição de 0,10% _m de Nb sem (a, b, c) e com ataque químico por Nital 4% (d, e ,f). Aumento de 100x.	49
Figura 27 – Amostra com adição de 0,10% _m de Nb sob MEV. Aumento de 1000x (a) e 5000x (b) e (c). Ataque com Nital 4%.....	52
Figura 28 - Pontos de análise EDS dos carbonetos de uma amostra com adição de 0,10% _m de Nb. Aumento de 5000x. Ataque Nital 4%	53
Figura 29 - Microestrutura por microscopia ótica de amostra com adição de 0,25% _m de Nb. Aumento de 100x.....	55
Figura 30 - Microestrutura por microscopia ótica de amostra com adição de 0,25% _m de Nb após ataque com Nital 4%. Aumento de 100x.	55
Figura 31 - Microestrutura das amostras com adição de 0,25% _m de Nb sem (a, b, c) e com ataque químico por Nital 4% (d, e ,f). Aumento de 100x.	56
Figura 32 - Amostra com adição de 0,25% _m de Nb sob MEV. Aumento de 1000x (a) e 5000x (b) e (c). Ataque com Nital 4%.....	58
Figura 33 - Pontos de análise EDS dos carbonetos de uma amostra com adição de 0,25% _m de Nb. Aumento de 5000x. Ataque Nital 4%.	59
Figura 34 - Microestrutura por microscopia ótica de amostra com adição de 0,43% _m de Nb. Aumento de 100x.....	61
Figura 35 - Microestrutura por microscopia ótica de amostra com adição de 0,43% _m de Nb após ataque com Nital 4%. Aumento de 100x.	61
Figura 36 - Microestrutura das amostras com adição de 0,43% _m de Nb sem (a, b, c) e com ataque químico por Nital 4% (d, e ,f). Aumento de 100x.	62
Figura 37 - Amostra com adição de 0,43% _m de Nb sob MEV. Aumento de 1000x (a) e 5000x (b) e (c). Ataque com Nital 4%.....	63
Figura 38 - Pontos de análise EDS dos carbonetos de uma amostra com adição de 0,43% _m de Nb. Aumento de 5000x. Ataque Nital 4%.	65
Figura 39 – Distribuição dos tamanhos de nódulos de grafita.....	66
Figura 40 – Relação contagem de nódulos e tamanho médio	67
Figura 41 – Fração das fases perlita e ferrita na matriz das amostras.....	69

Figura 42 – Resistência a tração (ResMax), limite de escoamento (Esc.) e alongamento para cada teor de Nb adicionado ao ferro fundido nodular	70
Figura 43 – Curvas de solidificação da amostra com 0,00% de Nb nas condições do forno e da panela após inoculação.....	75
Figura 44 – Curvas de solidificação da amostra com 0,10% <i>m</i> de Nb nas condições do forno e da panela após inoculação.....	76
Figura 45 – Curvas de solidificação da amostra com 0,25% <i>m</i> de Nb nas condições do forno e da panela após inoculação.....	78
Figura 46 – Curvas de solidificação da amostra com 0,43% <i>m</i> de Nb nas condições do forno e da panela após inoculação.....	79
Figura 47 – Curvas de solidificação para todas as composições. Nodularizado (a) e inoculado (b).....	80
Figura 48 – Contagem de nódulos em função da TSE.....	82
Figura 49 – Comparativo de TSE (pré e pós inoculação) e contagem de nódulos final.	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química da liga base.....	33
Tabela 2 - Composição química das ligas.....	42
Tabela 3 – Análise das microestruturas sem adição de Nb.	45
Tabela 4 – Composição química representativa obtida por EDS pontual na matriz da amostra sem adição de Nb.....	47
Tabela 5 - Análise das microestruturas com adição de 0,10%m de Nb.	50
Tabela 6 - Composição química representativa obtida por EDS pontual em carbonetos da amostra com adição de 0,10%m de Nb.	54
Tabela 7 – Análise das microestruturas com adição de 0,25%m de Nb.	56
Tabela 8 - Composição química representativa obtida por EDS pontual em carbonetos da amostra com adição de 0,25%m de Nb.	59
Tabela 9 - Análise das microestruturas com adição de 0,43%m de Nb	62
Tabela 10 - Composição química representativa obtida por EDS pontual em carbonetos e matriz da amostra com adição de 0,43%m de Nb.	65
Tabela 11 – Resultados obtidos de resistência à tração	69
Tabela 12 – Resultados obtidos de limite de escoamento	70
Tabela 13 – Resultados obtido de alongamento	70
Tabela 14 – Dureza Brinell média das composições estudadas	72
Tabela 15 – Temperaturas de forno e panela de vazamento	73
Tabela 16 – Pontos de ATS para os teores de Nb	81
Tabela 17 – Correlação entre contagem de nódulos, nodularização e VPS.	86
Tabela 18 – Matriz de correlação de Pearson entre principais variáveis	87

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	16
2.1	CONTEXTO	16
2.2	OBJETIVO GERAL	16
2.3	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1	CARACTERIZAÇÃO DO FERRO FUNDIDO NODULAR	18
3.2	EFEITO DOS ELEMENTOS DE LIGA NO FERRO FUNDIDO	21
3.3	ANÁLISE TÉRMICA DE SOLIDIFICAÇÃO	26
4	MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1	PRODUÇÃO DE BLOCOS A PARTIR DE UMA LIGA BASE PADRÃO	32
4.2	FUSÃO E VAZAMENTO DOS CORPOS DE PROVA “Y”	34
4.3	CARACTERIZAÇÕES QUÍMICAS E FÍSICAS DO MATERIAL	36
4.3.1	Caracterização química do metal líquido	36
4.3.2	Caracterização mecânica	37
4.3.3	Caracterização Microestrutural	37
4.3.4	Análise térmica de solidificação	38
4.4	ANÁLISE ESTATÍSTICA E CORRELAÇÃO DE VARIÁVEIS.....	40
5	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	42
5.1	ANÁLISE QUÍMICA.....	42
5.2	MICROESTRUTURA	43
5.2.1	Sem adição de Nb	43
5.2.2	Adição de 0,10%m de Nb	48
5.2.3	Adição de 0,25%m de Nb	54
5.2.4	Adição de 0,43%m de Nb	60
5.2.5	Análises combinadas	66
5.3	ENSAIOS MECÂNICOS	69
5.3.1	Ensaio de tração	69
5.3.2	Ensaio de dureza Brinell	71
5.4	ANÁLISE TÉRMICA DE SOLIDIFICAÇÃO	73
6	DISCUSSÃO INTEGRADA: MECANISMOS DE ATUAÇÃO DO NIÓBIO .	87
6.1	CORRELAÇÕES ESTATÍSTICAS ENTRE VARIÁVEIS	87

6.2	MODELOS DE REGRESSÃO QUANTITATIVOS.....	87
6.2.1	Relação TSE-Microestrutura	88
6.2.2	Correlação contagem de nódulos-fração perlítica.....	89
6.2.3	Correlação Microestrutura-Propriedades mecânicas	89
6.2.4	Análise do tamanho de grão efetivo.....	90
6.3	MECANISMOS DE ENDURECIMENTO QUANTIFICADOS.....	91
6.3.1	Componente Hall-Petch.....	91
6.3.2	Contribuição da perlita	92
6.4	ANÁLISE TEMPERATURA <i>SOLIDUS</i> E SEGREGAÇÃO	92
6.5	CORRELAÇÕES ATS-MICROESTRUTURA-PROPRIEDADE MECÂNICA	93
6.5.1	Correlação TSE- Contagem de nódulos.....	93
6.5.2	Correlação Temperatura <i>Solidus</i>-Propriedades Mecânicas.....	93
6.5.3	Correlações por alongamento	94
6.6	JANELA DE PROCESSAMENTO OTIMIZADA	95
6.7	APLICAÇÃO INDUSTRIAL DOS MODELOS.....	95
6.7.1	Significância científica e industrial	96
7	CONCLUSÕES.....	97
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	98
9	REFERÊNCIAS	99

1 INTRODUÇÃO

O ferro fundido nodular desempenha há muito tempo um papel importante na indústria automotiva devido à sua combinação única de alta resistência, boa tenacidade e excelente fundibilidade. Sua microestrutura, caracterizada por nódulos de grafite incorporados em uma matriz metálica, proporciona desempenho mecânico superior ao do ferro fundido cinzento, particularmente em componentes sujeitos a cargas cíclicas e tensões de impacto. Aplicações como virabrequins, eixos de comando de válvulas, engrenagens, braços de suspensão e carcaças para serviços pesados utilizam o equilíbrio do material entre resistência mecânica, resistência ao desgaste e custo-benefício. A capacidade de produzir geometrias complexas por meio de fundição em areia, mantendo as propriedades mecânicas desejáveis, garantiu a relevância contínua do ferro fundido nodular na fabricação de componentes para veículos modernos (LACAZE *et al.*, 2018; DINIZ, 2018).

Nos últimos anos, no entanto, o setor automotivo vem passando por uma profunda transformação impulsionada pela mudança global em direção a fontes de energias renováveis e mobilidade sustentável. O desenvolvimento acelerado de veículos elétricos, motores híbridos e estratégias de redução de peso alterou as prioridades tradicionais de projeto. Embora certos componentes do trem de força, anteriormente feitos de ferro fundido nodular, estejam sendo substituídos ou redesenhados, o material ainda mantém um papel estratégico em áreas como suportes estruturais, sistemas de freios, suspensão e grandes carcaças para motores elétricos e caixas de engrenagens. Ao mesmo tempo, essa transição verde intensificou a necessidade de otimizar materiais para melhorar a eficiência energética, a durabilidade e a reciclabilidade. O projeto de ligas em ferros fundidos, particularmente por meio da microligação com elementos como o nióbio, surgiu como um caminho potencial para atender a esses requisitos em evolução sem comprometer a relação custo-benefício (CHEN *et al.*, 2017; AHMED *et al.*, 2021)

Compreender os efeitos da adição de nióbio em ferro fundido nodular é de particular importância devido ao seu potencial para refinar a microestrutura, alterar o comportamento de solidificação e influenciar as propriedades mecânicas resultantes. O nióbio pode promover a formação de carbonetos, refinar a morfologia dos nódulos de grafita e modificar o equilíbrio perlita/ferrita na matriz, todos os quais impactam diretamente o desempenho em condições de serviço. A avaliação desses efeitos

requer uma abordagem multifacetada. A análise térmica fornece informações em tempo real sobre o processo de solidificação, permitindo a detecção de fenômenos de superresfriamento, cinética de reações eutéticas e a influência do nióbio nas temperaturas de transformação de fase. Combinada com o exame microestrutural e a avaliação de propriedades mecânicas, a análise térmica permite uma compreensão abrangente de como o nióbio afeta o comportamento da fundição e o desempenho final do componente (ZHOU *et al.*, 2021; QING; WANG; LI, 2021)

Nesse cenário industrial, a variabilidade inerente às matérias-primas e ao processo de fusão impõe um desafio constante para garantir a repetibilidade das propriedades mecânicas. Atrasos na obtenção de resultados de caracterização microestrutural e mecânica podem levar a desvios de qualidade e custos elevados. Portanto, o desenvolvimento de ferramentas de controle preditivas e não destrutivas, como a Análise Térmica de Solidificação (ATS), torna-se um objetivo estratégico. A capacidade de correlacionar eventos térmicos específicos, identificados nas curvas de resfriamento, com a microestrutura final e o desempenho mecânico, oferece um caminho promissor para otimizar o processo de fundição em tempo real, reduzindo refugos e assegurando a qualidade do produto final (STEFANESCU, 2015).

Esse conhecimento não apenas auxilia na otimização de composições de ligas para aplicações específicas, mas também se alinha aos objetivos mais amplos da indústria automotiva de aprimorar a eficiência energética, prolongar a vida útil dos componentes e otimizar projetos para a sustentabilidade na era da mobilidade verde.

2 OBJETIVOS

2.1 CONTEXTO

A literatura, em sua grande maioria, relaciona o nióbio com efeitos positivos na resistência mecânica à tração devido à sua influência na microestrutura, refinando perlita e alterando as proporções entre fases (HASSAN; ZHU; LI, 2020). É de consenso dos pesquisadores da área que a carga base exerce grande influência sobre as curvas de solidificação do material, assim como a presença de diferentes elementos de liga (ANJOS; ARAUJO; STEFANESCU, 2017). Dessa maneira, a utilização de uma metodologia rígida para melhor entender os efeitos isolados do nióbio sobre as curvas de solidificação se faz necessária

2.2 OBJETIVO GERAL

O objetivo desta dissertação é melhor entender e explicar as variações causadas pela adição de nióbio em ferro fundido nodular sobre as curvas de solidificação do material, assim podendo relacionar efeitos térmicos com a microestrutura final observada e o desempenho mecânico atingido. Em particular, é de interesse industrial aproximar as características de um desempenho otimizado e prever a repetibilidade de tais efeitos através de ensaios prévios e não destrutivos, como a análise térmica de solidificação.

2.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar o processo de adição de nióbio ao ferro fundido nodular, permitindo a dissolução do nióbio nessa liga ferrosa;
- Avaliar a curva de solidificação e suas principais temperaturas com a adição de nióbio em diferentes concentrações no ferro fundido nodular;
- Avaliar a microestrutura do ferro fundido nodular com adição de nióbio de modo a determinar o tipo, a morfologia e a quantidade de grafita e de carbonetos de nióbio presentes;

- Desenvolver análises comparativas que permitam, através da análise térmica, prever as propriedades mecânicas do ferro fundido nodular com adição de nióbio.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo está dividido entre as principais características dos ferros fundidos nodulares, assim como os efeitos causados pela adição de elementos formadores de carbonetos, e a análise térmica de solidificação.

3.1 CARACTERIZAÇÃO DO FERRO FUNDIDO NODULAR

Os ferros fundidos são ligas ferrosas com teor de carbono entre 2% e 4% em peso. Quando o teor de carbono é inferior a 2%, a liga é classificada como aço. Nos ferros fundidos, o excesso de carbono, acima da solubilidade na ferrita ou austenita, forma uma fase rica em carbono durante a solidificação, que permanece após o resfriamento. Essa fase pode ser grafita ou carboneto, dependendo da composição química e do modo de solidificação. Assim, a microestrutura final é composta por uma matriz metálica e grafita ou carboneto. Com base na microestrutura, os ferros fundidos são classificados em branco, cinzento, nodular e mesclado (Lacaze; Sertucha; Magnusson Åberg, 2016)

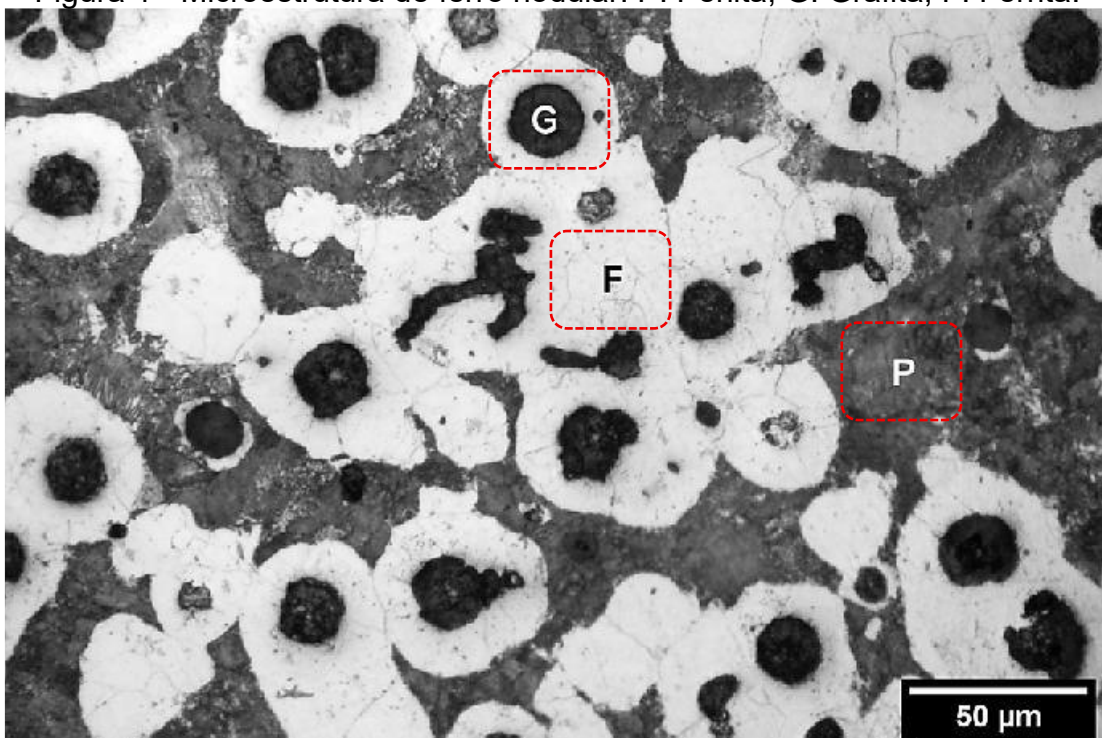
O ferro nodular contém grafita em forma de esferas ou nódulos. Essa morfologia esférica interfere menos na matriz metálica do que os flocos de grafita presentes no ferro cinzento, resultando em maior resistência e tenacidade. Os nódulos se formam durante a solidificação, quando a grafita eutética se separa do ferro líquido, sendo que certos aditivos favorecem essa forma nodular (LOCH; COIABA; IANCU, 2013).

Conforme demonstrado por Qing *et al.* (2021), os núcleos das grafitas esferoidais são constituídos por compostos complexos com núcleo Mg-O e compostos Mg-Ca-S e Mg-Al-Si-N anexados nas laterais. Estes compostos fornecem sítios de nucleação heterogênea com baixo desajuste cristalográfico com a grafita, favorecendo o crescimento tridimensional.

Esta reação é conduzida através de um processo de tratamento de metal líquido, denominado nodularização, que consiste na adição de elementos químicos, sendo mais comum na indústria o magnésio. O magnésio reduz a anisotropia nas velocidades de crescimento entre planos prismáticos e basal, promovendo o crescimento esferoidal através da adsorção de magnésio nas interfaces grafita-líquido (ALONSO *et al.*, 2022).

O ferro fundido com grafita esferoidal possui excelente tenacidade e alongamento, sendo amplamente utilizado, por exemplo, em virabrequins. Diferentemente do ferro maleável, o ferro nodular é obtido diretamente da fusão, sem necessidade de tratamento térmico posterior. Elementos como magnésio ou cério são adicionados ao metal líquido antes da moldagem. A matriz pode ser ferrítica, perlítica ou austenítica (Skaland; Grong; Grong, 1993). A Figura 1 apresenta a microestrutura típica de um ferro fundido nodular com fração perlítica e ferrítica.

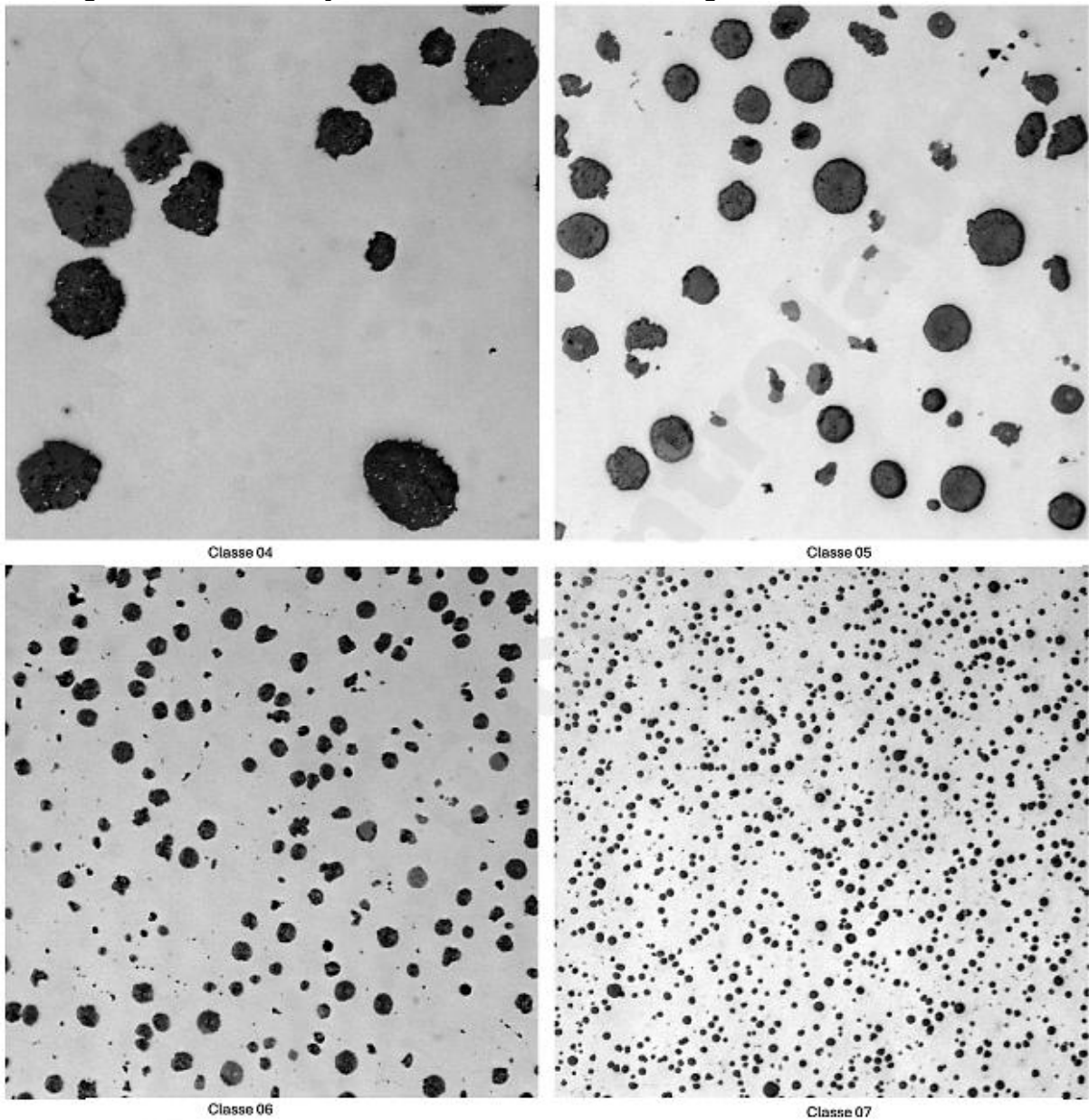
Figura 1 - Microestrutura de ferro nodular. P: Perlita; G: Grafita; F: Ferrita.



Fonte: Carrasco *et al.*, (2022)

A classificação da grafita encontrada nos ferros fundidos nodulares segue a orientação da norma ASTM A247, sendo esta um método de comparação visual entre material analisado e um padrão de referência. A Figura 2 representa as classificações da norma.

Figura 2 – Classificação de tamanho de nódulo segundo norma ASTM A247



Fonte: Adaptado de ASTM, 2024.

Adicionalmente ao tratamento de nodularização, a prática da inoculação é indispensável no processo produtivo para garantir uma alta contagem de nódulos e evitar a formação de carbonetos na matriz, especialmente em seções de resfriamento mais rápido. A inoculação consiste na adição de ligas, tipicamente à base de ferro-silício contendo elementos como estrôncio, bário ou zircônio, no metal líquido imediatamente antes do vazamento (ONSOIEN *et al.*, 1999). Esses elementos promovem a formação de uma alta densidade de sítios de nucleação heterogênea para a grafita. A eficácia da inoculação, no entanto, não depende apenas do agente

inoculante, mas também da 'qualidade' do metal base, incluindo a presença de elementos residuais e de liga, que podem interagir de forma sinérgica ou antagônica com os núcleos introduzidos (HOROWICZ; BARBOSA, 2013).

3.2 EFEITO DOS ELEMENTOS DE LIGA NO FERRO FUNDIDO

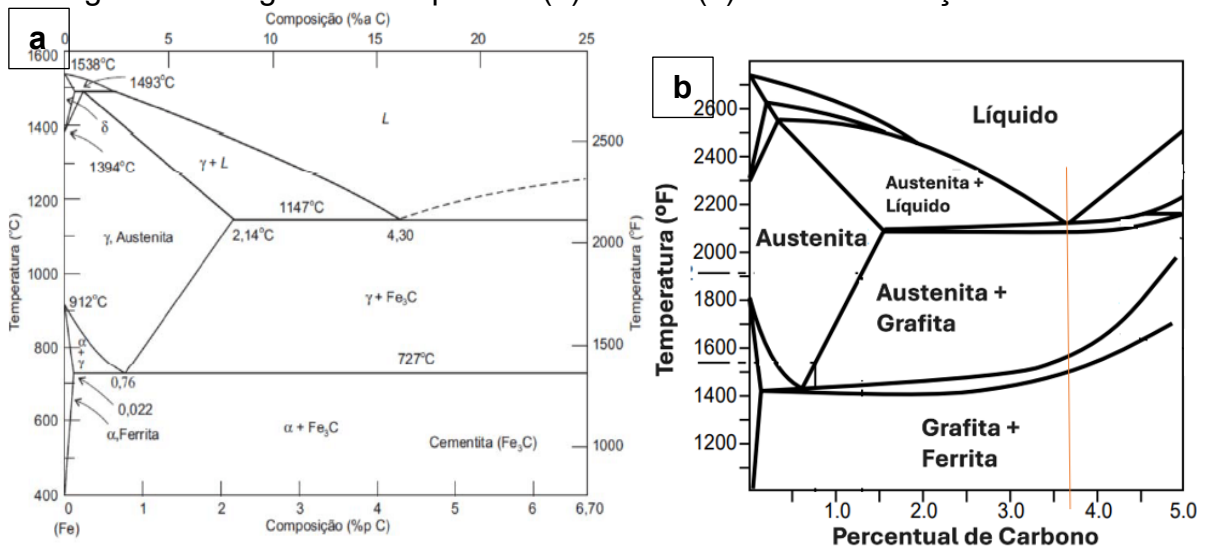
Para compreender a importância dos elementos de liga nos ferros fundidos, torna-se necessário um exame mais aprofundado sobre o processo de solidificação desses materiais. A composição química exerce papel determinante na formação, morfologia e distribuição das fases ao longo da microestrutura, influenciando diretamente as propriedades mecânicas e a resposta do material em serviço (DORNFELD; GÜNTHER, 2010; LOPER; GUESSER, 2015). Nesse contexto, é fundamental compreender os mecanismos de atuação de cada elemento químico, bem como buscar formas de simplificar tais informações para aplicação prática na engenharia metalúrgica.

Com esse propósito, foi desenvolvido o conceito de Carbono Equivalente (CE), que estabelece uma relação entre o diagrama de fases da liga Fe–C e os efeitos promovidos por elementos de liga adicionais (GUESSER, 2009; STEFANESCU, 2015). Essa abordagem permite estimar, de maneira simplificada, o comportamento de solidificação e a tendência à formação de grafita ou cementita, auxiliando na previsão da microestrutura final e na seleção de parâmetros de processo.

Entre os elementos de liga mais relevantes, o silício (Si) destaca-se por provocar alterações significativas no diagrama de equilíbrio Fe–C (Figura 3), justificando o uso de diagramas ternários Fe–C–Si para representar com maior precisão o comportamento do sistema. Uma das modificações mais marcantes promovidas pelo Si é a redução do teor de carbono no ponto eutético. O aumento da concentração de silício desloca o ponto eutético para a esquerda no diagrama de equilíbrio, indicando uma diminuição do teor de carbono necessário para a formação do eutético (KIM; LOPER, 1979). Esse deslocamento implica também na contração da região correspondente ao campo da austenita (γ), reduzindo a solubilidade do carbono nesta fase à medida que o teor de silício no metal fundido aumenta (CAMPBELL, 2015). Diversos outros elementos (Figura 4) também exercem influência sobre a faixa de formação de grafita, tendo seus efeitos bem conhecidos.

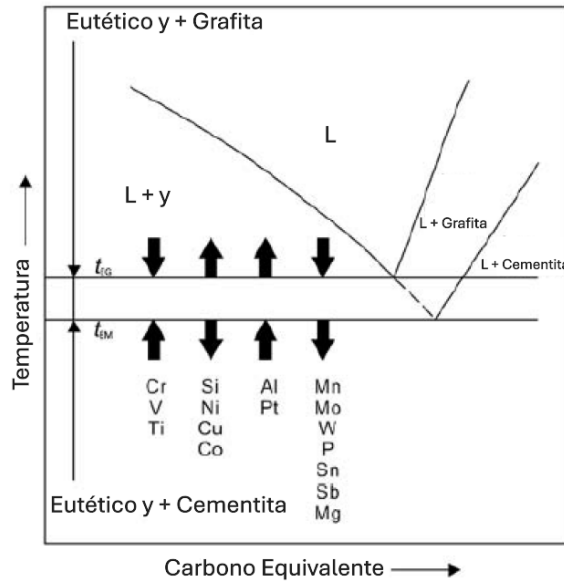
Outro elemento de liga que vem ganhando destaque é o nióbio (Nb), cuja adição, mesmo em pequenas quantidades, pode modificar significativamente a solidificação e a microestrutura dos ferros fundidos nodulares. O Nb apresenta elevada afinidade pelo carbono, favorecendo a formação de carbonetos primários ou secundários (NbC) durante a solidificação, os quais podem atuar como pontos de nucleação para a grafita ou como barreiras à difusão, alterando a taxa de crescimento das fases (GUESSER *et al.*, 2021; HILLERT, 1999). Além disso, sua interação com o silício pode influenciar o campo de estabilidade da austenita, modificando o equilíbrio entre as fases perlita e ferrita na matriz (MARTINS *et al.*, 2020). Essas alterações microestruturais têm impacto direto nas propriedades mecânicas, como resistência à tração, dureza e tenacidade, e podem ser monitoradas de forma eficiente por meio de análises térmicas de solidificação, que permitem correlacionar a presença de Nb com variações nas temperaturas críticas e no superresfriamento eutético (STEFANESCU, 2015).

Figura 3 – Diagrama de equilíbrio (a) Fe-C e (b) Fe-C com adição de 2% de Si



Fonte: Adaptado de (a) Van Vlack (1984) e (b) Delbrugge (1999).

Figura 4 – Influência dos elementos de liga na temperatura de formação eutética estável e metaestável do diagrama Fe-C

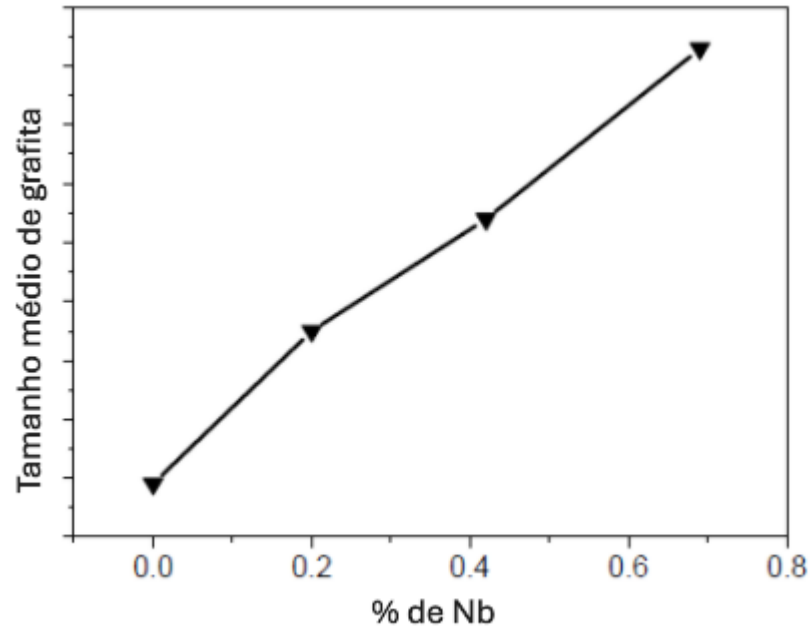


Fonte: Adaptado de Zhou, 2009.

A adição de determinados elementos pode resultar na precipitação de carbonetos, como no caso de vanádio, cromo, molibdênio e nióbio (Giessereilexikon, 2025). Riebisch, Pustal e Bührig-Polaczek (2020) analisaram o impacto da adição destes elementos na microestrutura do ferro fundido nodular e encontraram um impacto negativo no crescimento da grafita esferoidal e promoção tanto da formação de carbonetos durante a solidificação eutética quanto de perlita durante a transformação eutetóide.

Analisando especificamente a adição de nióbio, os resultados seguem uma tendência, porém com algumas divergências quanto à conclusão dos efeitos deste elemento. Em um estudo de Yan *et al.* (2014) sobre a adição de teores entre 0,20% e 0,69% de Nb, tanto a diminuição da quantidade de nódulos de grafita quanto o aumento do diâmetro média dos nódulos foram encontrados, tendo seu efeito mais expressivo a partir de 0,42% (Figura 5).

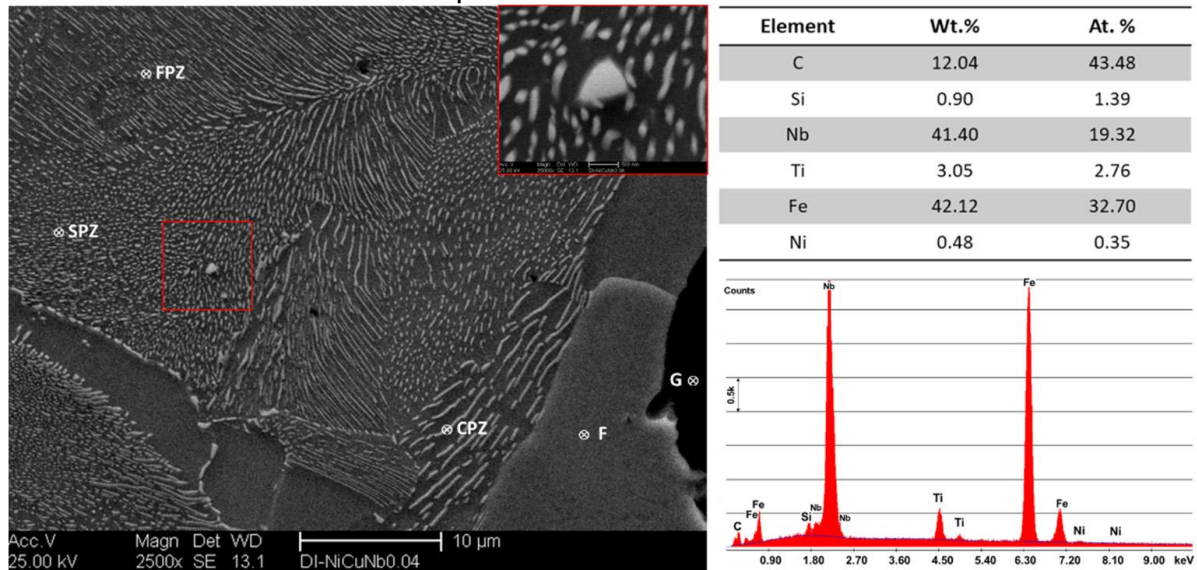
Figura 5 – Efeito dos teores de Nb sobre o tamanho dos nódulos de grafita



Fonte: Adaptado de Yan *et al.*, 2014

Segundo Rivera *et al.* (2003), os carbonetos de nióbio (NbC) começam a se precipitar em temperaturas acima do ponto eutético, consumindo o Nb que poderia reforçar mecanicamente a liga. À medida que o teor de Nb aumenta, cresce também o número de carbonetos NbC de morfologia poligonal, como demonstrado por Ahmed *et al.* (2021) na Figura 6. Em baixos teores, esses precipitados atuam como sítios de nucleação para grafita e favorecem o aumento da fração perlítica na matriz, resultando em efeitos mecânicos benéficos. Entretanto, quando o teor de Nb ultrapassa aproximadamente 0,40%, a formação de NbC ocorre antes da nucleação eutética, absorvendo tanto Nb quanto C do banho líquido e, conseqüentemente, prejudicando a nucleação de nódulos de grafita.

Figura 6 – Microscopia por MEV e análise EDS de partícula de NbC encontrada sobre matriz perlítica de um ferro fundido nodular



Fonte: Ahmed *et al.*, 2021.

A presença de pequenos teores de Nb aparenta melhorar a condição de nucleação e propriedades mecânicas do ferro fundido nodular, aumentando a quantidade de nódulos e aumentando o percentual de perlita, em detrimento do alongamento total nos ensaios mecânicos (AHMED; SOLIMAN; YOUSSEF; BÄHR; NOFAL, 2021). De maneira geral, a adição de Nb prejudica o formato dos nódulos, degenerando os mesmos a ponto de obter menor percentual de grafitas nodularizadas.

Em outro estudo sobre micro adições de Nb, Chen *et al.* (2017) reforça os benefícios da adição de Nb até teores de 0,08%, onde o elemento é diluído na matriz, aumentando o percentual de perlita e, conseqüentemente, a resistência à tração do material e mantendo alongamento aceitável. Também vale ressaltar que a adição de teores acima de 0,10% levou à precipitação de NbC que, apesar de servir de núcleos para a formação de grafita, surtiram efeito maléfico sobre a morfologia da mesma. Em suma, os efeitos positivos do Nb sobre a microestrutura do material se concentram na formação de perlita quando há solubilização de Nb na matriz, enquanto a precipitação de carbonetos tende a prejudicar esferoidização e alterar a contagem de nódulos, tanto para mais quanto para menos, a depender do teor de Nb.

Em síntese, a literatura sugere que o efeito do nióbio no ferro fundido nodular é dual e fortemente dependente de seu teor e da sua forma na microestrutura (solubilizado na matriz ou precipitado como carboneto). Em baixos teores, a

solubilização parece promover o refino da perlita, resultando em ganhos de resistência mecânica (CHEN *et al.*, 2017). Em teores mais elevados, a precipitação de carbonetos de nióbio (NbC) torna-se predominante. Esses carbonetos podem atuar como sítios de nucleação para a grafita, mas também podem consumir carbono do banho e prejudicar a morfologia esferoidal, criando um balanço complexo de efeitos que justifica um estudo aprofundado sob condições de solidificação controladas (RIVERA *et al.*, 2003).

3.3 ANÁLISE TÉRMICA DE SOLIDIFICAÇÃO

A Análise Térmica de Solidificação (ATS) é amplamente utilizada nas indústrias metalúrgica, siderúrgica e de fundição, desempenhando papel importante no controle de qualidade dos materiais metálicos em ambientes industriais. Desde os primórdios, a elaboração dos diagramas de fases foi baseada em dados oriundos de curvas de resfriamento. Entretanto, com os avanços científicos da década de 1960, técnicas mais precisas, como os experimentos de difusão com termopar, a Análise Térmica Diferencial (DTA) e os cálculos termodinâmicos, passaram a ser empregados, eliminando os efeitos de superresfriamento que antes influenciavam significativamente os diagramas de equilíbrio (SMITH; HASHEMI, 2011).

No sistema binário Fe-C, um dos mais estudados na ciência dos materiais, verificou-se que as temperaturas do líquido determinadas pela ATS podem ser até 20 °C inferiores às obtidas por meio de experimentos com termopares de difusão ou pela Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) (JOHANSSON *et al.*, 2005). A compreensão dos diagramas de fases e das transformações envolvidas durante a solidificação é fundamental para o entendimento da estrutura e do comportamento das ligas metálicas, permitindo sua manipulação em processos térmicos e metalúrgicos com o objetivo de atingir propriedades específicas (CALLISTER; RETHWISCH, 2020).

A DSC, por sua vez, tem como uma de suas principais aplicações a determinação precisa de pontos de fusão e calores latentes, sendo mais precisa do que a análise de curvas de resfriamento para uma ampla gama de materiais. A DSC mede a energia térmica absorvida ou liberada por uma amostra em função da temperatura, fornecendo dados detalhados sobre as transformações de fase (POWELL; TREFNY, 2013). Apesar disso, trata-se de uma técnica limitada a amostras

muito pequenas (na ordem de miligramas), com equipamentos de custo elevado, requerendo operadores altamente qualificados. Essas limitações restringem sua aplicabilidade em ambientes industriais rotineiros, como fundições e linhas de produção metalúrgica (LIU *et al.*, 2014).

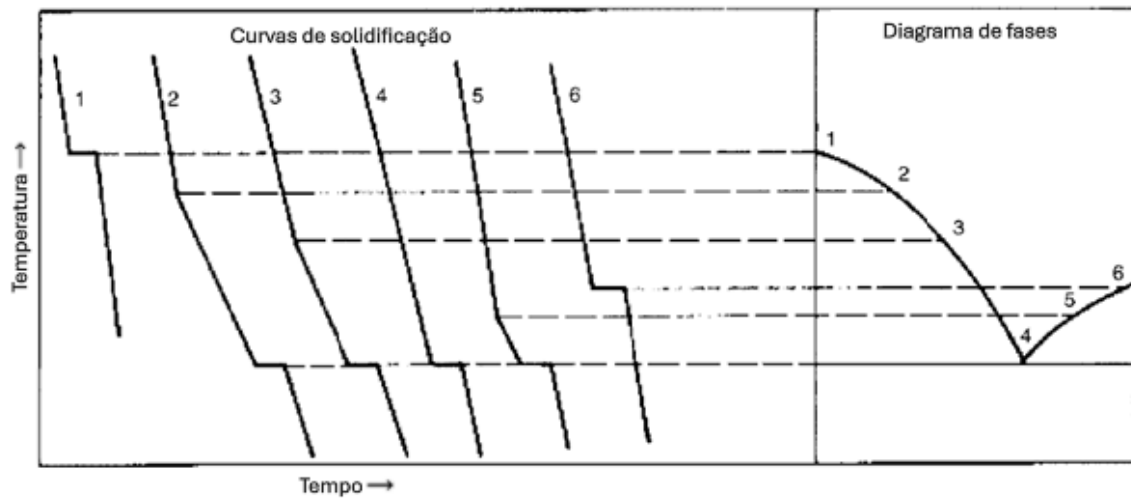
Como alternativa prática e eficaz, a Análise da Curva de Resfriamento (CCA, do inglês *Cooling Curve Analysis*) destaca-se por sua simplicidade, baixo custo e elevada reprodutibilidade dos resultados, sendo especialmente apropriada para aplicações industriais em tempo real (SANTOS *et al.*, 2019). A CCA tem sido largamente empregada tanto em pesquisas metalúrgicas quanto na determinação empírica de diagramas de fases binários. Uma de suas aplicações mais relevantes está na correlação entre os parâmetros da curva térmica, os tratamentos térmicos de fusão, a composição química da liga e as propriedades mecânicas e estruturais obtidas (GARCIA; SPIM, 2010).

A fração volumétrica de sólido formada em função da temperatura, assim como o calor latente envolvido no processo de solidificação, exerce influência direta sobre a taxa de resfriamento da amostra, mesmo sob condições constantes de troca térmica. Isso ocorre porque, durante a transformação de fase, parte do calor é absorvido ou liberado sem variação de temperatura, o que retarda o resfriamento. Dessa forma, quanto mais acentuado for o crescimento da fração sólida, menor será a inclinação da curva de resfriamento, evidenciando uma desaceleração térmica nesse estágio (EMADI; WHITING; NAFISI; GHOMASHCHI, 2005).

Na prática, esse fenômeno é identificado na curva de resfriamento por meio de regiões com variação térmica reduzida, que se manifestam como platôs ou inflexões na curva. Esses platôs representam a ocorrência da solidificação do material, ou seja, o início da formação de cristais a partir do líquido, e sua análise é de grande importância para a compreensão dos mecanismos de transformação de fase (GARCIA; SPIM, 2010).

A identificação e o mapeamento desses platôs, em função de diferentes composições do fundido, constituem a base experimental para a construção de diagramas de fases. Como demonstrado na Figura 7, a linha liquidus do diagrama de fases pode ser determinada a partir da análise da evolução dos platôs de solidificação primária obtidos por curvas de resfriamento registradas para diversas ligas metálicas (PORTER; EASTERLING, 2009).

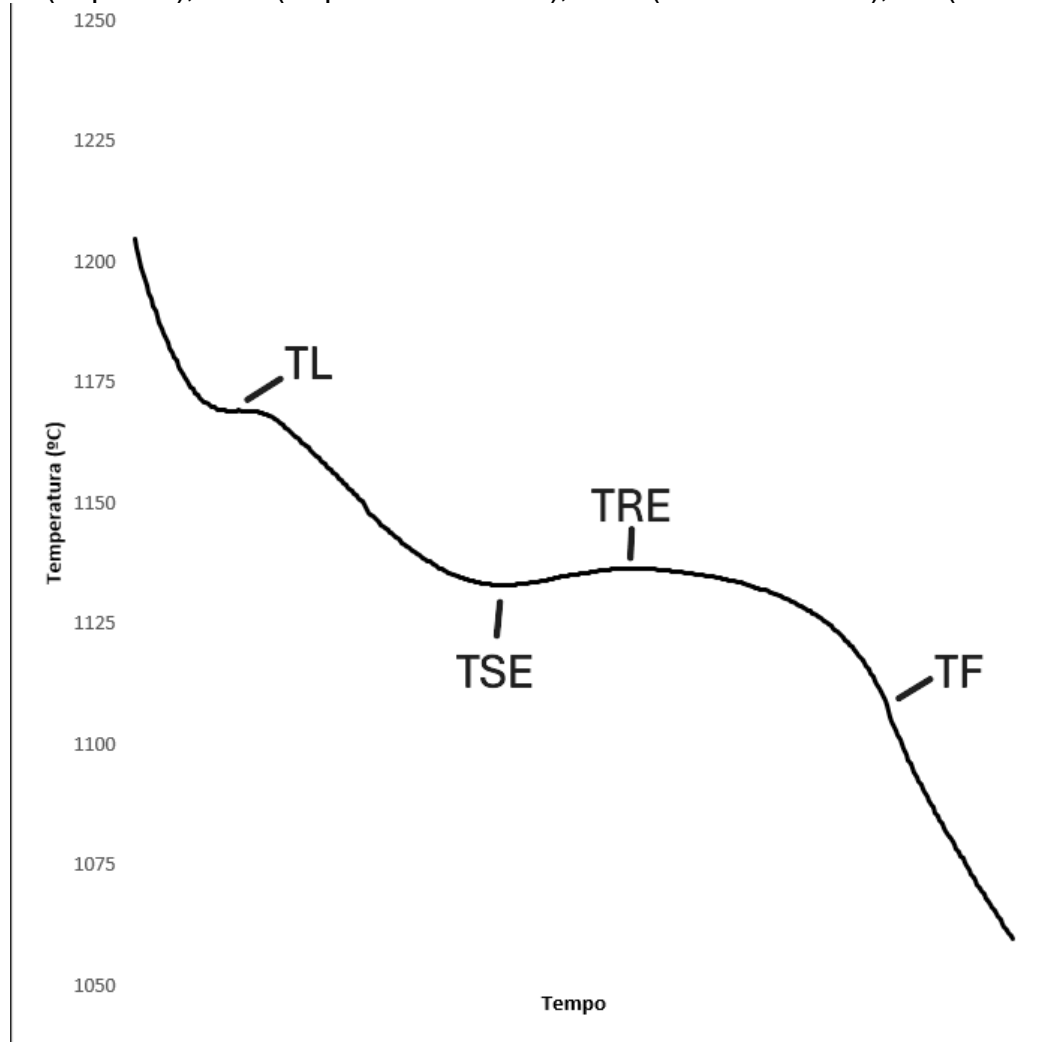
Figura 7 – Ilustração da relação entre as curvas de resfriamento e os diagramas de fase.



Fonte: Adaptado de Anjos, 2015.

A solidificação dos ferros fundidos se dá, basicamente, em dois processos consecutivos de solidificação de fase primária (Austenita para ligas hipoeutéticas e grafita para ligas hipereutéticas) e solidificação da fase eutética. Este processo de solidificação ocorre a partir da nucleação e crescimento das fases, gerando os patamares notados na CCA. A Figura 8 representa tais patamares da curva de solidificação, sendo o primeiro patamar correspondente à temperatura de nucleação das dendritas de austenita (para ligas hipoeutéticas) e chamado de TL (Temperatura *Liquidus*) (SOUZA, 2012).

Figura 8 – Esquema de uma CCA típica de ferro fundido hipoeutético. Temperaturas: TL (Liquidus); TSE (Superresfriamento); TRE (Recalescência); TF (Solidus)

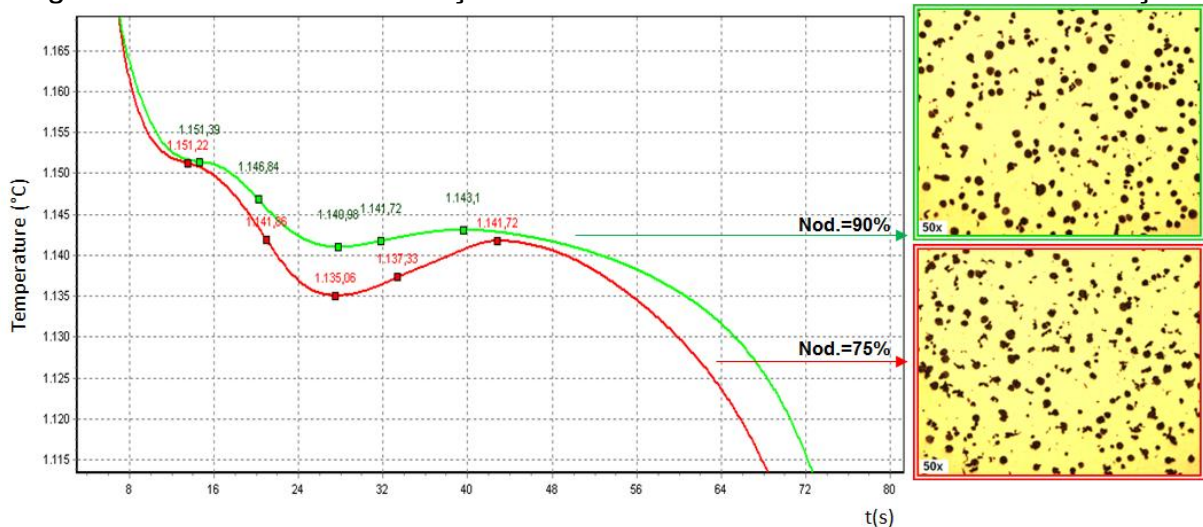


Fonte: O autor

Este crescimento das dendritas de austenita implica no aumento do teor de C na fase líquida, fazendo com que o perfil da curva quando comparada ao diagrama de fases se aproxime cada vez mais do ponto eutético. A nucleação e crescimento de fase grafita ocorre a partir do superresfriamento do banho metálico abaixo da temperatura do eutético estável, proporcionando assim desequilíbrio energético suficiente para a ancoragem de átomos em menor estado energético e nucleando grafita. Esta temperatura de superresfriamento é chamada de TSE (Temperatura de superresfriamento eutético) e é indicativa do início do processo de formação de grafita e também o parâmetro chamado de potencial de nucleação do banho, ou seja, o quão propenso a nucleação está o metal líquido analisado (STEFANESCU; SUÁREZ, 2020).

A formação de grafita, uma fase estável e menos densa, libera energia térmica no sistema, aumentando assim a temperatura aferida até um valor máximo chamado de TRE (Temperatura de recalescência eutética) e a diferença entre TRE e TSE é chamada apenas de REC (Recalescência). A REC é um indicativo da quantidade de austenita e grafita precipitada durante as fases iniciais da solidificação eutética (EMADI, 2005). Na indústria, é comum a utilização de um parâmetro entre 2°C e 4°C para ferros fundidos nodulares, sendo os valores menores dessa faixa considerado melhores. Altas temperaturas de REC podem indicar crescimento excessivo de grafita nos primeiros instantes da solidificação e menor quantidade de nódulos ou menor nodularização (Figura 9). Na figura observa-se a diferença expressiva na quantidade de nódulos e nodularização após uma curva com, aproximadamente, 2°C de REC (Verde) e 6,5°C (Vermelho).

Figura 9 – Curvas de solidificação de ferro nodular com alta e baixa nodularização



Fonte: Anjos, 2015.

O fator VPS (Velocidade de Propagação do Solidus) é um parâmetro extraído da análise térmica de solidificação, especialmente relevante em ferros fundidos nodulares. Ele representa a razão entre a variação de temperatura e o tempo durante a passagem da frente de solidificação pela amostra, sendo diretamente relacionado à taxa de resfriamento e à cinética de formação das fases durante a solidificação. Na prática, o VPS é utilizado como um indicador indireto da eficiência do processo de nucleação e do potencial de formação de microestruturas desejáveis, como a grafita nodular (MURA, 2021).

No final da solidificação tem-se a temperatura *solidus* (TF), onde o aumento do potencial de nucleação do fundido resulta no aumento da temperatura do *solidus*. Além disso, a temperatura do *solidus* é fortemente influenciada pela segregação dos elementos formadores de carboneto. O aumento da contagem de nódulos resulta no aumento da temperatura do *solidus*. Ao aumentar a contagem de nódulos durante a solidificação, a taxa de liberação de calor latente devido à precipitação de grafite aumenta, e a temperatura do *solidus* é elevada acima da temperatura metaestável, impedindo a formação de carboneto (ANJOS, 2015).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi dividido em três etapas principais: produção de blocos a partir de uma liga base padrão; fusão e vazamento dos corpos de prova “Y” com as respectivas variações no teor de nióbio (0,00%; 0,10%*m*; 0,25%*m*; 0,43%*m*); caracterizações químicas e físicas do material. Todos os testes, exceto por MEV/EDS, foram realizados dentro de ambiente industrial, na Fundição I e laboratório da empresa Metalúrgica RIOSULENSE em Rio do Sul-SC.

4.1 PRODUÇÃO DE BLOCOS A PARTIR DE UMA LIGA BASE PADRÃO

Variáveis têm impacto significativo nos resultados experimentais, influenciando a relação entre variáveis dependentes e independentes. Controlá-las para assegurar a validade dos experimentos se mostra essencial para reproduzir resultados concisos e relevantes.

A produção de uma liga padrão que serve como ponto de partida para todas as fusões remove algumas variáveis naturais do processo de fundição, como alteração química e física do metal líquido devido a origem da matéria prima utilizada.

Utilizando um forno elétrico de fusão por indução (Figura 10) com capacidade de 1 tonelada e potência total de 600 kW, preparou-se uma carga de metal para fusão de 1 tonelada de ferro fundido com composição de acordo com a Tabela 1. O metal foi vazado em formatos chamados de “Balaca” (Figura 11), sem a utilização de liga nodularizante e inoculantes, mantendo assim a composição química esperada para o fundido pré tratamento e com teor de C acima do limite para a liga final, já que é esperado que este diminua ao longo da fusão e permanência do metal líquido no forno (OMOLE e OLUYORI, 2015).

Figura 10 - Forno de fusão elétrica por indução



Fonte: O autor

Tabela 1 - Composição química da liga base

Elemento	C	Si	Cu	S
Teor	3,55% - 3,70%	1,70% – 1,90%	0,30% - 0,40%	Máx. 0,015%

Fonte: O autor

Figura 11 - Balaca fundida



Fonte: O autor

4.2 FUSÃO E VAZAMENTO DOS CORPOS DE PROVA “Y”

As painéis de nodularização utilizados suportam até 200 kg de metal por vez, portanto, foi possível dividir a carga original de 1 tonelada em 5 testes com massa igual para fusão com as variações de teores de nióbio.

Um forno elétrico de fusão por indução com carga limite de 300 kg foi utilizado para fundir cada teste de 200 kg. As balacas foram fundidas em etapas, aguardando a fusão parcial antes de adicionar mais material no metal líquido. Foi utilizado a liga FeNb com granulometria de 10 – 50 mm (Figura 12).

Figura 12 – Liga FeNb



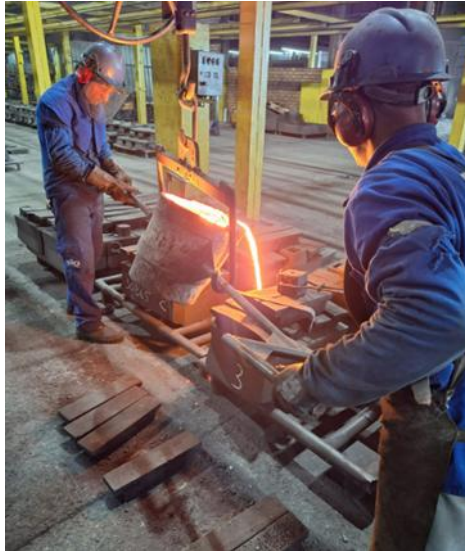
Fonte: O autor

Para a adição de nióbio ao metal líquido, a liga FeNb com 65% de Nb e rendimento de, aproximadamente, 90% (dados do fabricante) foi calculada e pesada em balança de precisão. Dessa forma, foram adicionados cerca de 345 g de FeNb para cada 0,10% de nióbio na composição final. A liga foi incorporada ao forno após a fusão de 30% do metal base, buscando assim mais tempo para difusão do nióbio pelo banho. Todas as fusões levaram cerca de 60 minutos, com mais 30 minutos de espera com metal líquido antes do vazamento.

A nodularização ocorreu em uma panela pré-aquecida em chama gerada por gás, com limite de 200 kg, específica para este processo e com a adição de 1,5% em peso de liga FeSiMg. Desta panela foram então adicionados 100 kg de metal em duas painelas menores de 50 kg cada (Figura 13), nas quais o inoculante a base de Zr foi

despejado no jato e então o metal foi transferido para moldes de areia (Figura 14) que permitiram a obtenção dos blocos “Y” (Figura 15).

Figura 13 - Painela de vazamento manual de 50 kg



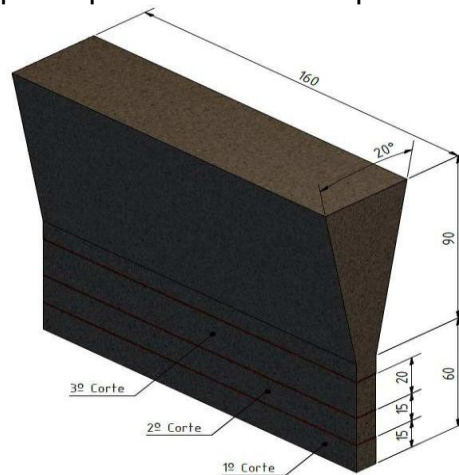
Fonte: O autor

Figura 14 - Moldes de areia lastrados



Fonte: O autor

Figura 15 - Corpo de prova Y e suas respectivas regiões de corte



Fonte: Souza, 2012.

A fusão total do metal em seus 200 kg, seguido do despejo em duas painelas menores, tal qual o processo produtivo típico da Fundição I, permitiram a produção de corpos de prova que seguem o padrão industrial e também evitam divergências quanto ao tempo e temperatura de vazamento, além do efeito de *fading* do inoculante.

4.3 CARACTERIZAÇÕES QUÍMICAS E FÍSICAS DO MATERIAL

Os materiais obtidos neste estudo foram processados e analisados seguindo as normas vigentes e sinalizadas, em casos de omissão de referência considera-se como norma interna da empresa.

4.3.1 Caracterização química do metal líquido

Durante as etapas de vazamento do metal líquido foram coletadas duas amostras de cada composição para análise, sendo uma diretamente do forno e outra após o tratamento de nodularização e inoculação, sendo esta a condição final do metal que se solidificou. Utilizou-se um espectrômetro de emissão ótica SPECTROMAX LMX05 e reprodução em réplica dos testes para confirmar a veracidade.

4.3.2 Caracterização mecânica

Os corpos de prova e suas respectivas posições de extração do bloco Y seguiram a norma específica ASTM A536-84 para ferros fundidos nodulares. Ambas as máquinas de ensaios utilizadas neste estudo são calibradas anualmente por um fornecedor creditado pelo INMETRO.

Os ensaios de tração foram realizados com auxílio de uma máquina universal de ensaios mecânicos, modelo WDW300D da Beijing TIME High Technology Ltda, com capacidade de 300 kN. Para todos os teores de Nb foram realizados seis testes seguindo a norma ASTM E8/E8M – 24 e os valores de resistência mecânica foram fornecidos pela própria máquina e software acoplado.

Para analisar a dureza do material, foi utilizado um Durômetro Instron Wolfpert GmbH, modelo TESTOR 7022. Foi estabelecido a utilização de razão de carga 30, com esfera de 2,5 mm e 187,5 kgf aplicada, seguindo a norma ABNT NBR ISO 6506-1 e com três indentações por amostra.

4.3.3 Caracterização Microestrutural

A partir da secção indicada por norma, foram retiradas amostras do bloco Y para lixar, polir e posterior ataque químico. As amostras (Figura 16) foram lixadas e polidas com lixas d'água de granulometria #150, #320, #600, #1200 e para o polimento foi utilizada uma suspensão de alumina com média de 1 micrômetro. O agente escolhido para o ataque químico foi uma solução de álcool etílico e 4% de ácido nítrico (Nital 4%).

A microscopia ótica foi realizada através de um OLYMPUS BX41M-LED e o software Digimet Plus 5G da Termica Solutions foi responsável pelas análises quantitativas e qualitativas das microestruturas observadas.

Figura 16 - Exemplo de amostra para metalografia



Fonte: O autor

Também foi realizada no LCMIC da Universidade de Caxias do Sul a análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio VEGA3 TESCAN, assim como análise química por dispersão de energia (EDS) através de equipamento da BRUKER acoplado ao microscópio. O objetivo destas análises de MEV e EDS foi identificar a formação de carbonetos e confirmar sua composição química esperada. Todas as análises seguiram metodologias das normas ASTM A247 e ASTM E407.

4.3.4 Análise térmica de solidificação

Para a realização das análises térmicas foi utilizado o equipamento CARBOMAX DELTA PLUS da empresa ITALTERM (Figura 17), sendo este um equipamento de aplicação industrial que trabalha com mais de um canal simultaneamente, permitindo realizar a coleta e análise de mais de um metal em paralelo, o que permitiu realizar a análise térmica em duas etapas distintas, sendo estas o metal do forno e após inoculação.

Figura 17 - Equipamento de análise térmica montado ao lado do forno



Fonte: O autor

A temperatura de vazamento foi controlada e anotada utilizando um pirômetro digital (Figura 18), tanto no forno antes do processo de nodularização quanto após a inoculação na panela de 50 kg.

Figura 18 – Exemplo de *display* de um pirômetro digital



Fonte: O autor

As amostras de metal foram coletadas com auxílio de uma concha metálica revestida por cerâmica refratária, diminuindo o potencial de extração de calor do sistema para minimizar a variação de temperatura de pico no sensor (Equipamento com incerteza de $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$). Os dados foram extraídos da máquina através de software próprio da ITALTERM.

4.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA E CORRELAÇÃO DE VARIÁVEIS

A análise correlacional através do coeficiente de correlação de Pearson constitui uma ferramenta estatística essencial para a investigação de relações lineares entre variáveis quantitativas em pesquisas metalúrgicas. Neste estudo, a aplicação da matriz de correlação de Pearson fundamenta-se na necessidade de estabelecer relações quantificáveis entre parâmetros de solidificação térmica (temperatura de superresfriamento eutético, temperatura solidus), características microestruturais (contagem de nódulos, fração perlítica) e propriedades mecânicas (resistência à tração, alongamento) (Silva, 2004).

O coeficiente de correlação de Pearson, representado pela letra r e variando entre -1 e $+1$, fornece uma medida padronizada e adimensional da força e direção da associação linear entre pares de variáveis, permitindo identificar quais fenômenos físicos e transformações metalúrgicas exercem maior influência sobre o desempenho final do material. Esta abordagem mostra-se particularmente relevante quando múltiplas variáveis independentes atuam simultaneamente sobre um sistema, como ocorre durante a solidificação de ligas complexas com adições de microelementos, onde os mecanismos de atuação raramente operam isoladamente (GPEstatística, 2018; Minitab, 2019).

A interpretação dos coeficientes obtidos segue protocolos estabelecidos na literatura científica, onde valores de $|r| \geq 0,70$ indicam correlações fortes, $|r|$ entre $0,50$ e $0,70$ sugerem correlações moderadas, e $|r| < 0,30$ evidenciam correlações fracas ou desprezíveis. Complementarmente, o coeficiente de determinação (r^2), obtido pelo quadrado do coeficiente de Pearson, exprime o percentual de variância compartilhada entre as variáveis, fornecendo informação adicional sobre a proporção de variabilidade em uma variável explicada pela outra (Guimarães, 2026).

No contexto desta pesquisa, esta métrica revela-se fundamental para discriminar quais parâmetros térmicos possuem maior capacidade preditiva sobre as propriedades finais, informação crítica para a otimização de processos de fundição em ambiente industrial. Além disso, a significância estatística de cada correlação foi avaliada através do valor-p associado ao teste de hipótese nula ($H_0: r = 0$), adotando-se nível de significância $\alpha = 0,05$, conforme padrão convencional em pesquisas metalúrgicas. Cabe ressaltar que, embora o número reduzido de composições analisadas ($n = 4$) possa limitar a potência estatística de alguns testes, as correlações

observadas são consistentes com mecanismos metalúrgicos bem estabelecidos na literatura, conferindo robustez conceitual aos achados (Minitab, 2019).

A matriz de correlação de Pearson mostra-se particularmente apropriada para correlacionar parâmetros extraídos de análises térmicas de solidificação (ATS) com características microestruturais e mecânicas, uma vez que a ATS fornece dados contínuos e quantitativos sobre temperaturas críticas durante a transformação de fases. Esta abordagem possibilita o desenvolvimento de ferramentas de controle preditivas, permitindo que propriedades mecânicas finais sejam estimadas a partir de eventos térmicos ocorridos durante o resfriamento, sem necessidade de aguardar resultados de caracterização destrutiva (Silva, 2004).

Em particular, correlações significativas entre temperatura de superresfriamento eutético (TSE) e contagem de nódulos, ou entre temperatura solidus (TF) e resistência à tração, evidenciam que variáveis termicamente mensuráveis possuem elevado poder explanatório sobre o desempenho em serviço. Esta capacidade preditiva alinha-se aos objetivos estratégicos da indústria de fundição contemporânea de reduzir refugos, otimizar composições químicas e garantir repetibilidade de propriedades, representando um avanço significativo na adoção de técnicas de controle não destrutivas em tempo real durante a produção de componentes críticos para aplicações automotivas e de engenharia pesada (Stefanescu, 2015).

5 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos na formulação da liga base e incorporação do nióbio. Em seguida são apresentados os resultados das caracterizações mecânicas e metalúrgicas do metal.

5.1 ANÁLISE QUÍMICA

Uma das dificuldades na reprodução de experimentos em ambiente industrial e com matéria prima de uso abrangente é a variação de composição química e a subsequente alteração do comportamento físico da liga pela adição de elementos que visam corrigir tal discrepância química.

Para este experimento, a fusão de uma liga base padrão se mostrou essencial, apresentando resultados muito próximos e variação mínima de composição química, assim como variação mínima de propriedades físicas analisadas termicamente em uma seção posterior deste capítulo.

Os valores obtidos na espectrometria se encontram na Tabela 2, comprovando a eficiência do método de fundir uma liga base prévia para não variar composição química. Fazendo o cálculo de CE de cada uma das amostras tem-se uma faixa de 3,84% a 4,05%, mostrando uma condição hipoeutética de solidificação.

Tabela 2 - Composição química das ligas

Composição	C (%)	Si (%)	Mn (%)	Cr (%)	Mo (%)	Cu (%)	P (%)	S (%)	Nb (%)	CE (%)
0,00% Forno	3,33	1,76	0,174	0,0443	0,0043	0,330	0,0763	0,0120	0,000	3,82
0,00% Panela	3,05	2,46	0,192	0,0444	0,0047	0,323	0,0772	0,0120	0,000	3,84
0,10% Forno	3,35	1,76	0,178	0,0466	0,0065	0,331	0,0760	0,0072	0,100	3,96
0,10% Panela	3,18	2,55	0,194	0,0474	0,0066	0,325	0,0788	0,0092	0,101	4,05
0,25% Forno	3,27	1,76	0,167	0,0476	0,0041	0,319	0,0738	0,0105	0,253	3,88
0,25% Panela	3,15	2,50	0,181	0,0628	0,0054	0,323	0,0844	0,0072	0,280	4,01
0,43% Forno	3,23	1,70	0,153	0,0578	0,0063	0,329	0,0778	0,0091	0,436	3,92
0,43% Panela	3,08	2,49	0,169	0,0573	0,0066	0,322	0,0812	0,0090	0,437	3,93
DesvPad Panela	0,052	0,070	0,012	0,017	0,0023	0,054	0,019	0,0017	-	0,073

Fonte: O autor

As variações encontradas de nióbio em relação ao total calculado podem ser explicadas pela provável presença de resquícios do elemento nas paredes do forno após o vazamento, já que os testes foram executados em sequência, acumulando pequenos percentuais que variaram a composição final. O método de adição de FeNb em granulometrias variadas diretamente na fusão, após cerca de 30% do banho estar fundido, se mostrou eficiente e atendeu aos requisitos deste estudo.

5.2 MICROESTRUTURA

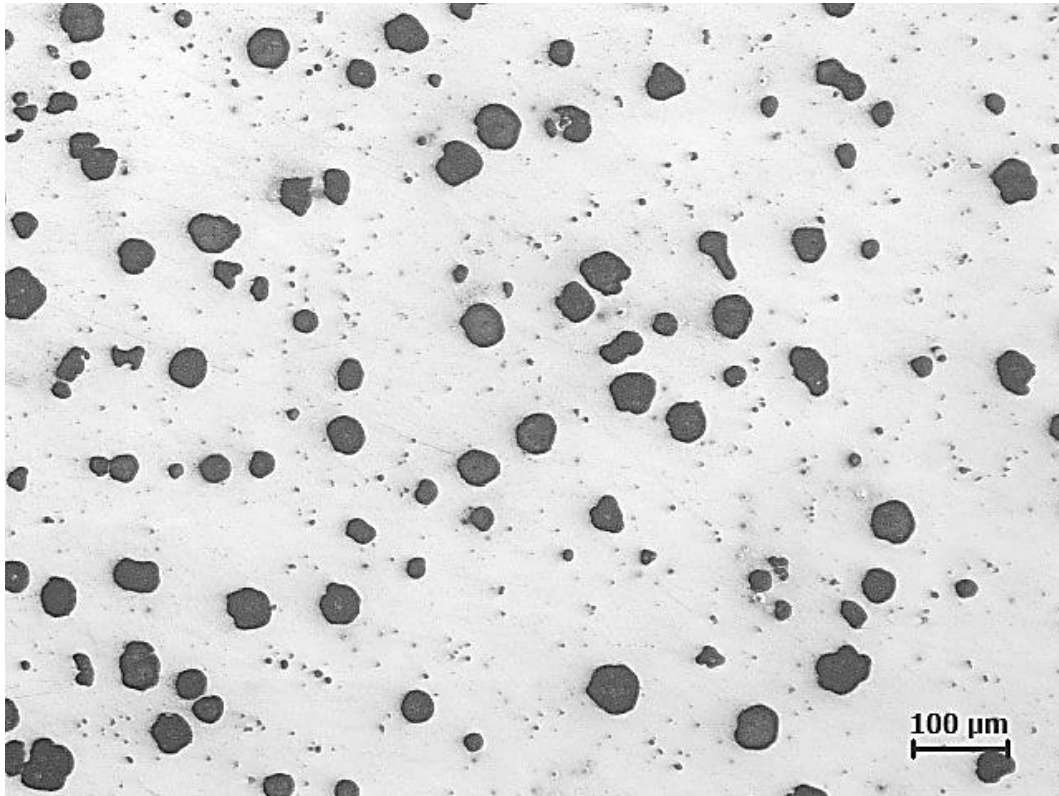
Enquanto os processos e resultados químicos foram similares, outro cenário é encontrado com o aprofundamento da análise por microscopia ótica e eletrônica de varredura. Esta seção visa exemplificar os efeitos do Nb e seus respectivos dados. O tamanho médio das grafitas encontradas foi calculado através da Equação 1.

$$Tamanho\ médio = \frac{\sum (\% \times Tamanho\ médio\ de\ cada\ faixa)}{100} \quad (1)$$

5.2.1 Sem adição de Nb

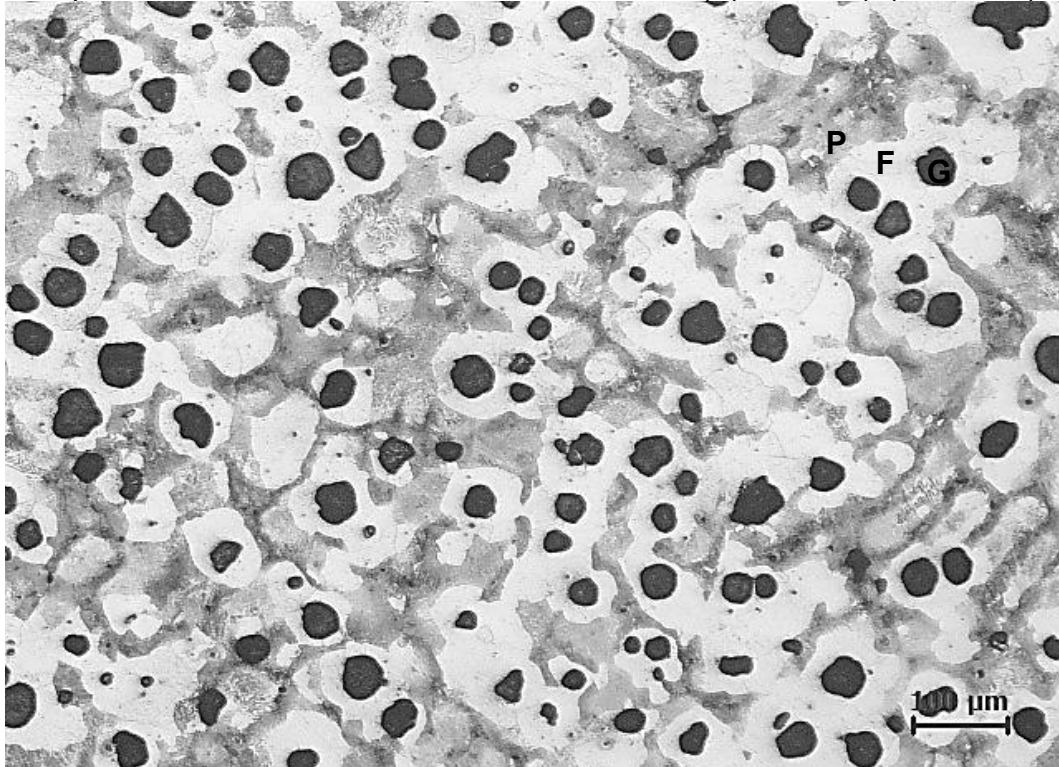
A Figura 19 mostra a microestrutura do ferro fundido nodular sem adição de nióbio e a Figura 20 mostra a mesma condição após ataque químico com Nital 4%, com regiões escuras de perlita e mais claras de ferrita, sendo esta especialmente presente nos entornos dos nódulos de grafita.

Figura 19 – Microestrutura por microscopia ótica de amostra sem adição de Nb.
Aumento de 100x.



Fonte: O autor

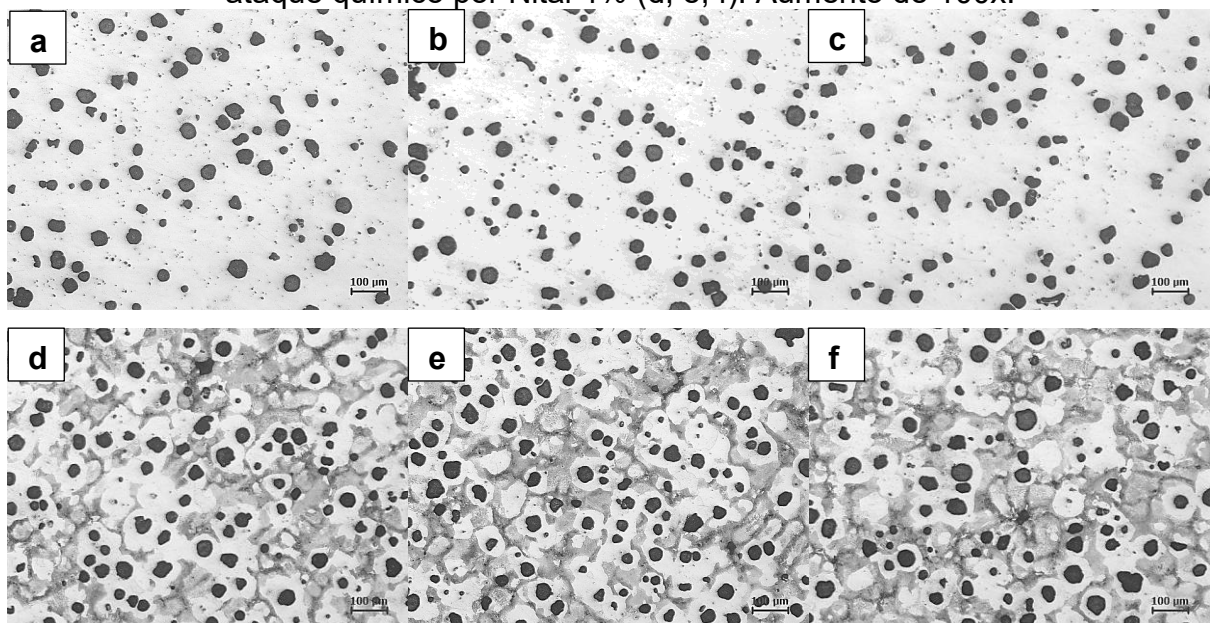
Figura 20 – Microestrutura por microscopia ótica de amostra sem adição de Nb após ataque com Nital 4%. Aumento de 100x. Ferrita (F); Perlita (P); Grafita (G)



Fonte: O autor

Aliado à análise ótica, o software também fornece dados quantitativos sobre o percentual de grafita (em relação à área), nodularização total, contagem de nódulos por mm² e faixa de tamanho das grafitas encontradas, segundo a Tabela 1 da norma ASTM A247-24. Na Figura 21 encontram-se seis imagens do ferro fundido nodular sem adição de Nb, sendo as três de cima após polimento e as três de baixo após ataque químico com Nital 4%. Analisando estas imagens através do software, encontram-se os dados expostos na Tabela 3.

Figura 21 – Microestrutura das amostras sem adição de Nb sem (a, b, c) e com ataque químico por Nital 4% (d, e, f). Aumento de 100x.



Fonte: O autor

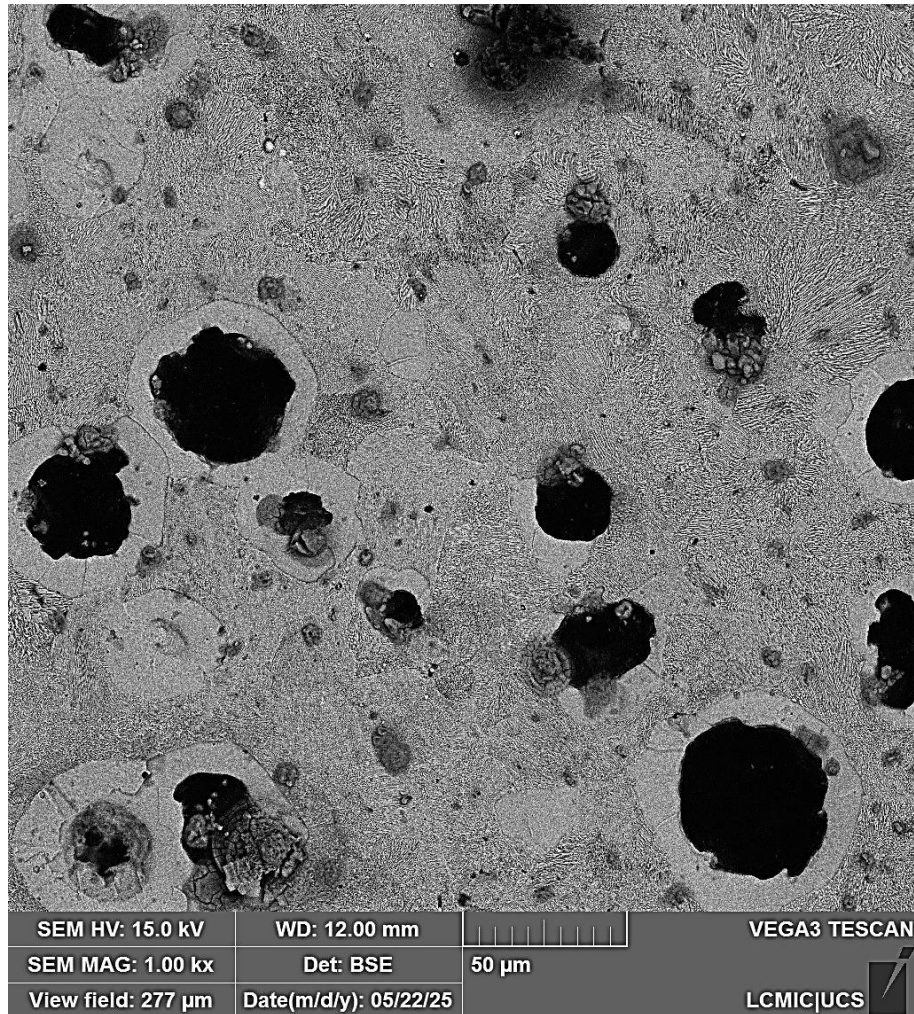
Tabela 3 – Análise das microestruturas sem adição de Nb.

Ensaio	Valor encontrado
Grafita (%)	10,5%
Nodularização (%)	96%
Nódulos por mm ²	95
Graf. Tamanho 4 (%)	0,37%
Graf. Tamanho 5 (%)	3,35%
Graf. Tamanho 6 (%)	62,45%
Graf. Tamanho 7 (%)	31,97%
Graf. Tamanho 8 (%)	1,86%
Tamanho Médio	8,18 µm
Ferrita (%)	55%
Perlita (%)	45%

Fonte: O autor

Na microscopia eletrônica por varredura encontra-se também uma imagem típica de ferro fundido nodular, com regiões bem evidentes de formação de grafita nodular em uma matriz ferrítica/perlítica, como na Figura 22.

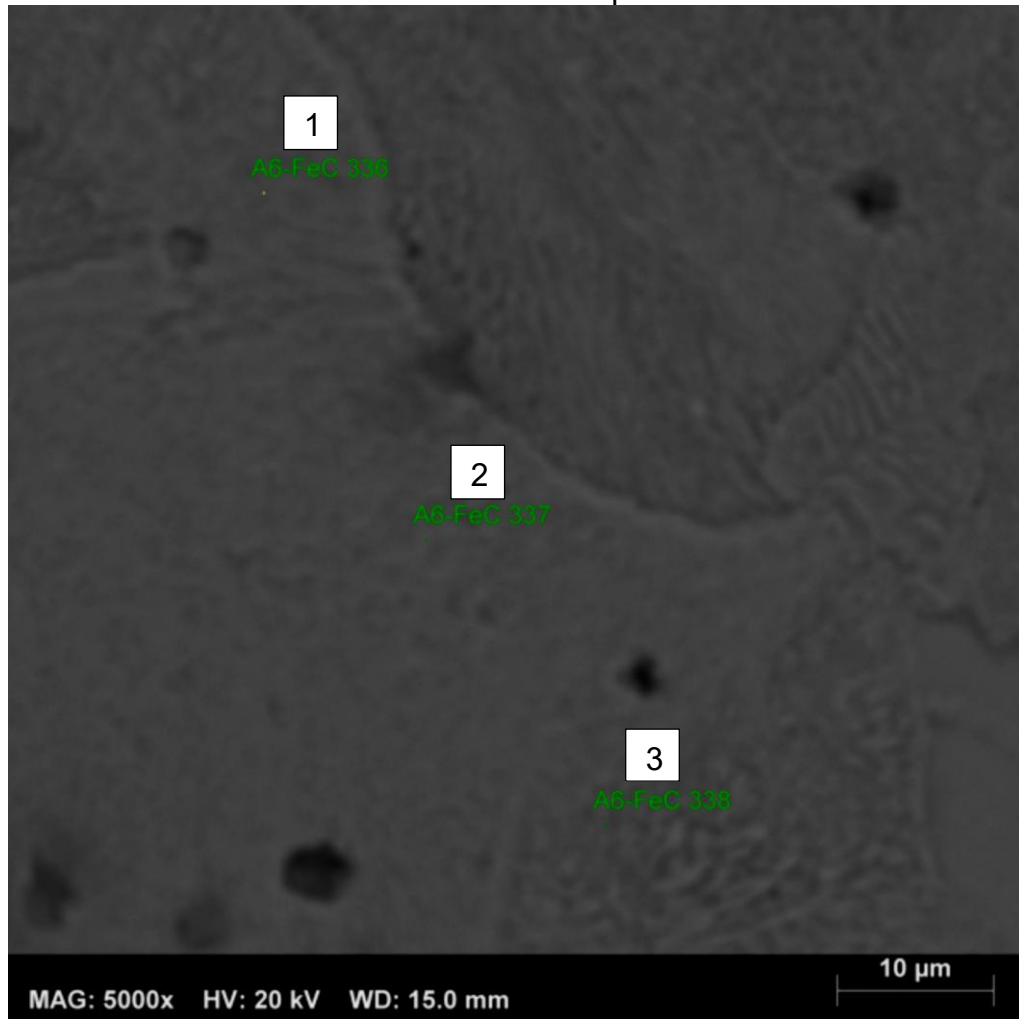
Figura 22 – Amostra sem adição de nióbio sob MEV. Aumento de 1000x. Ataque Nital 4%



Fonte: O autor

Ao analisar-se a composição química da matriz através de EDS (Fig. 23), os elementos encontrados também condizem com o esperado em ferros fundidos, tendo como parte majoritária a presença de Fe, com teores de C, Si e O, e seus valores expressados na Tabela 4.

Figura 23 – Pontos de análise EDS da matriz de uma amostra sem adição de Nb.
Aumento de 5000x. Ataque Nital 4%



Fonte: O autor

Tabela 4 – Composição química representativa obtida por EDS pontual na matriz da amostra sem adição de Nb.

Elemento	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3
Fe	91,33%	93,86%	89,12%
C	4,47%	2,58%	5,64%
Si	2,10%	2,14%	3,63%
O	2,10%	1,43%	1,60%

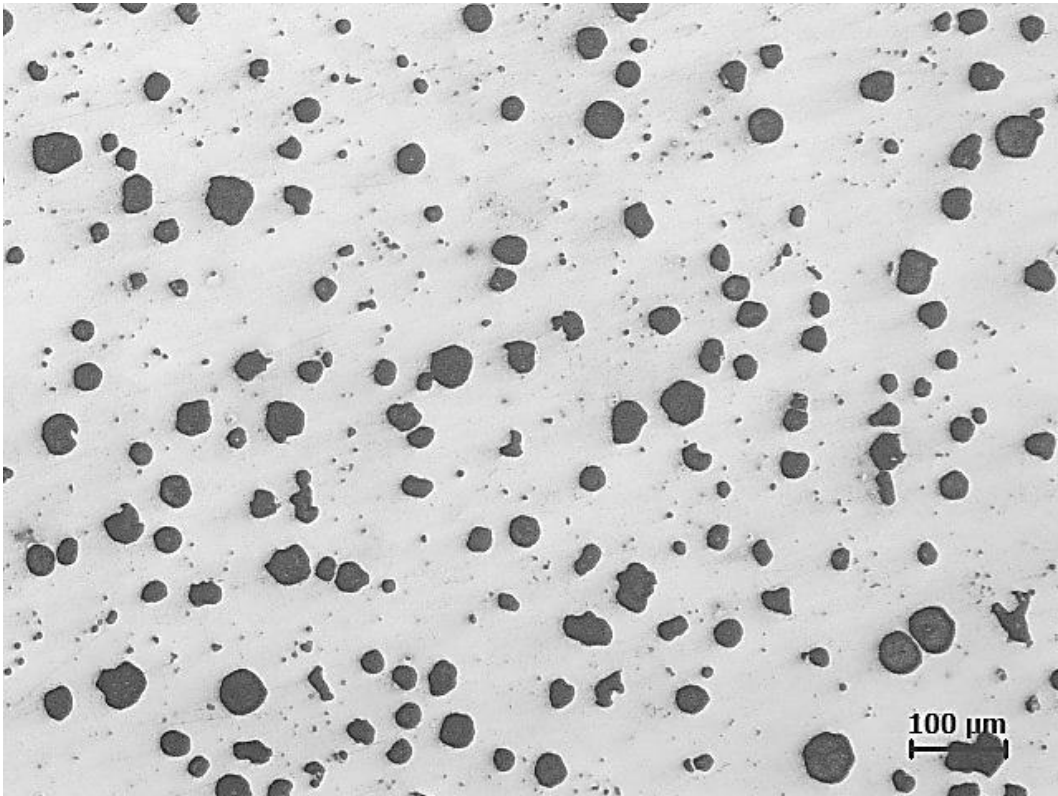
Fonte: O autor

Nota: Valores obtidos por análise pontual em modo EDS. Os percentuais são representativos e destinam-se à identificação elementar, não constituindo análise quantitativa rigorosa da composição global.

5.2.2 Adição de 0,10%*m* de Nb

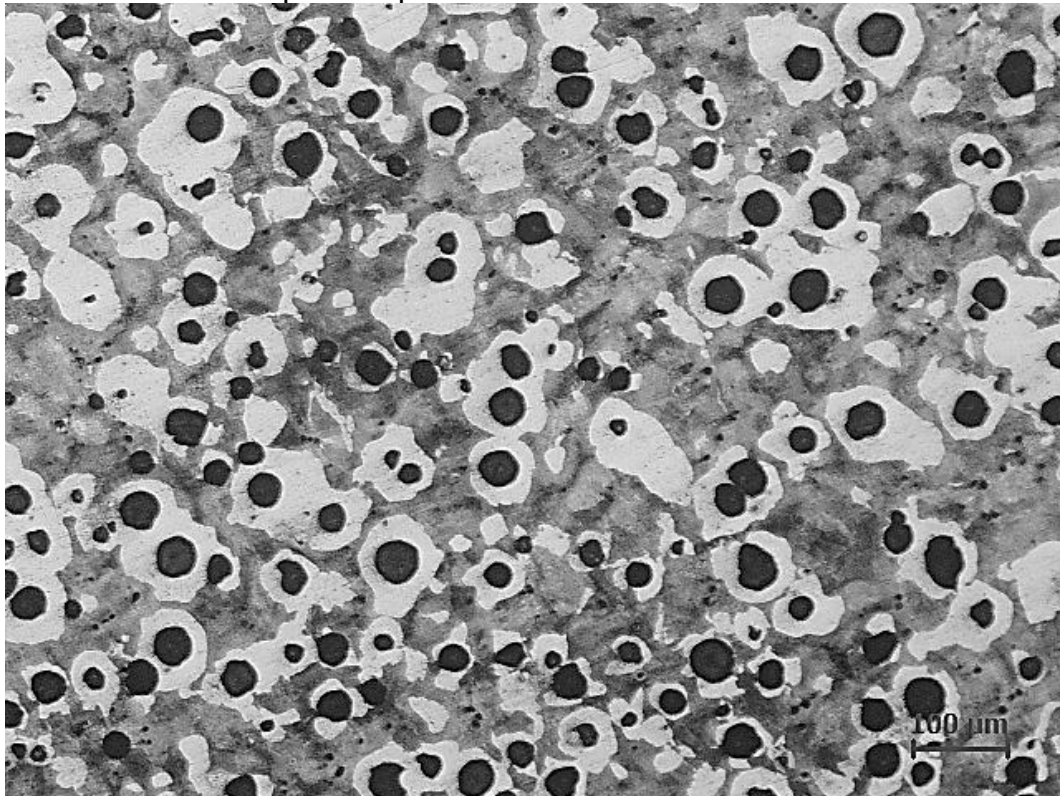
Os dados microestruturais para as amostras após adição de 0,10%*m* de Nb estão expressos nas Figuras 24, 25 e 26, assim como na Tabela 5. Nota-se um aumento expressivo na contagem de nódulos, percentual de perlita e diminuição dos tamanhos médios das grafitas. A diminuição de tamanho médio pode estar relacionada à maior contagem de nódulos, mesmo com aumento de 10% na quantidade de grafitas encontradas.

Figura 24 – Microestrutura por microscopia ótica de amostra com adição de 0,10%*m* de Nb. Aumento de 100x.



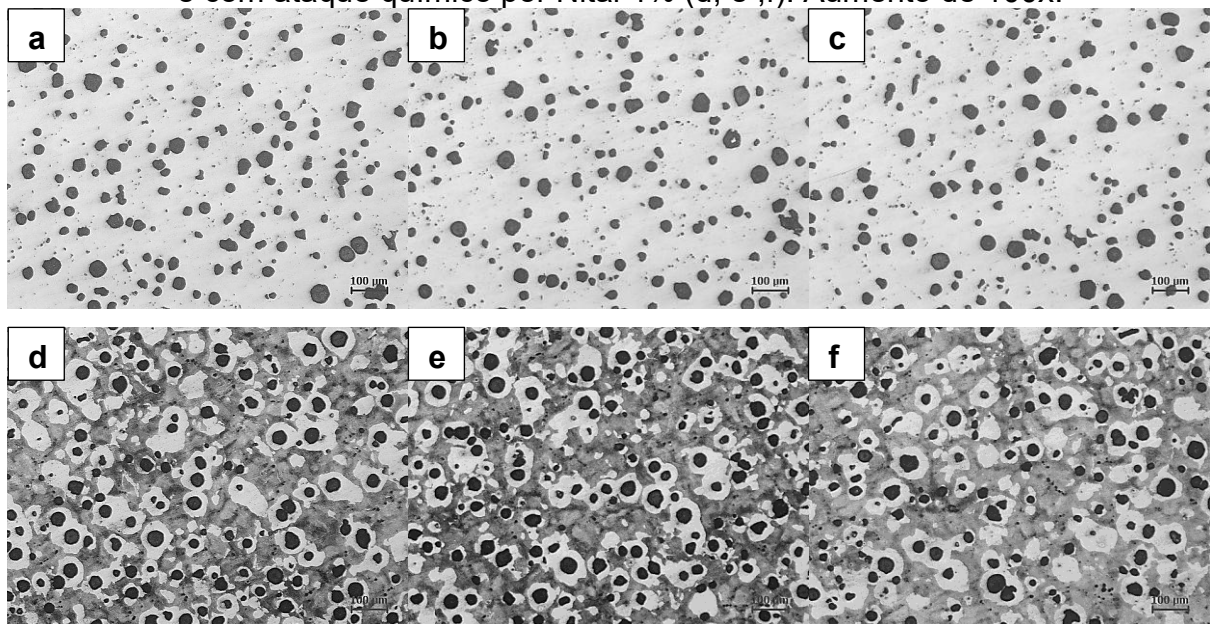
Fonte: O autor

Figura 25 - Microestrutura por microscopia ótica de amostra com adição de 0,10%_m de Nb após ataque com Nital 4%. Aumento de 100x.



Fonte: O autor

Figura 26 - Microestrutura das amostras com adição de 0,10%_m de Nb sem (a, b, c) e com ataque químico por Nital 4% (d, e, f). Aumento de 100x.



Fonte: O autor

Tabela 5 - Análise das microestruturas com adição de 0,10%_m de Nb.

Ensaio	Valor encontrado
Grafita (%)	11,50%
Nodularização (%)	94%
Nódulos por mm ²	138
Graf. Tamanho 4 (%)	0,00%
Graf. Tamanho 5 (%)	2,04%
Graf. Tamanho 6 (%)	46,43%
Graf. Tamanho 7 (%)	49,49%
Graf. Tamanho 8 (%)	2,04%
Tamanho médio	7,07 μm
Ferrita (%)	33%
Perlita (%)	67%

Fonte: O autor

Enquanto a presença de precipitados de nióbio não se mostra tão expressiva na microscopia óptica, é notável a influência do elemento sobre a formação de nódulos de grafita e sua ação na perlitização da matriz. Esta discreta manifestação microestrutural dos carbonetos de NbC em adições de 0,10%_m Nb está em consonância com a termodinâmica de precipitação reportada na literatura especializada. Utilizando a equação de equilíbrio termodinâmico de Zhou *et al.* (2021):

$$\log K_{NbC} = 5,0664 - 9532,6437/T \quad (2)$$

Onde $K_{NbC} = [\%Nb] \times [\%C]$, é possível calcular a temperatura teórica de precipitação de carbonetos de nióbio para as composições reais das panelas (BARILE *et al.*, 2025).

Chen *et al.* (2017) confirmam que, em ferro fundido nodular com 0,08%_m Nb, a contagem de nódulos e nodularização permanecem essencialmente inalteradas, enquanto o Nb atua predominantemente em solução sólida na austenita durante a solidificação, promovendo refino da perlita através de efeito de arraste de soluto (*solute drag*) que retarda a transformação eutetóide. No presente estudo, o teor ligeiramente superior (0,10%_m Nb) ultrapassa o limiar de solubilidade, resultando em precipitação controlada de NbC que beneficia a nucleação de grafita sem comprometer a inoculação posterior. A análise por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) em sistemas similares demonstrou que nano e micro carbonetos

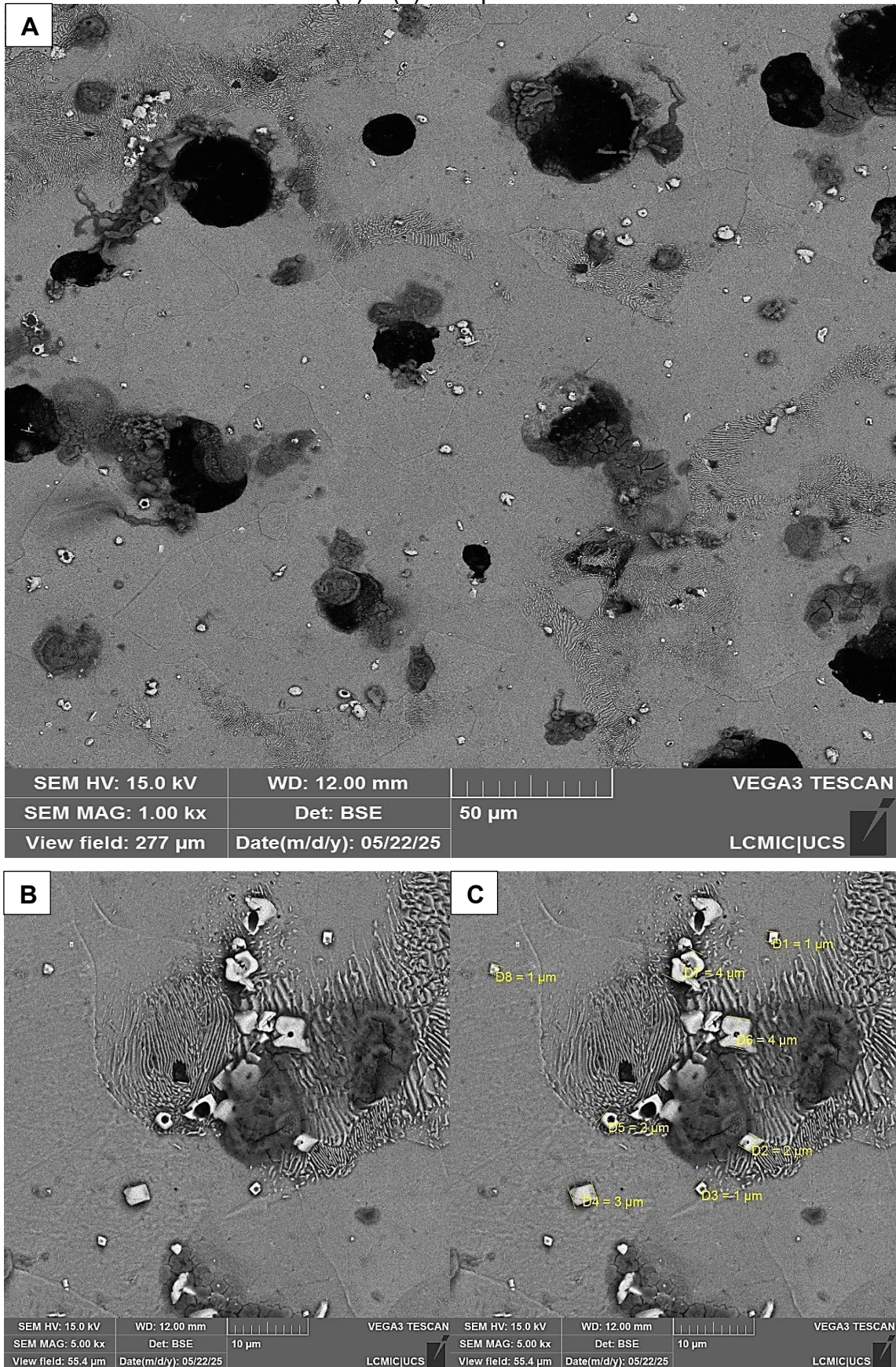
(Nb,Ti)C com dimensões submícron permanecem invisíveis em microscopia óptica convencional, mas atuam decisivamente como núcleos heterogêneos.

Para a composição de 0,10%_m Nb (C = 3,18%, Nb = 0,101%), o produto de solubilidade $K_{NbC} = 0,321$ resulta em temperatura de precipitação de aproximadamente 1441°C, significativamente acima da temperatura de vazamento do forno (1360-1385°C, Tabela 14). Isto indica que a precipitação de NbC inicia-se no líquido superaquecido, porém em temperatura próxima ao vazamento, resultando em carbonetos finamente dispersos com cinética de crescimento limitada pelo curto intervalo de tempo disponível antes da solidificação eutética. Estes precipitados primários de NbC, com dimensões tipicamente na faixa de 1-4 µm (conforme observado na Figura 27), atuam como sítios de nucleação heterogênea para grafita durante a solidificação eutética subsequente, explicando o aumento expressivo na contagem de nódulos de 95 para 138 nód/mm² (+45%).

Sob a perspectiva das imagens de MEV e análise por EDS (Figura 27 e Tabela 6), a presença de precipitados de NbC torna-se aparente, condizendo com o esperado a partir de estudos com composições similares (ZHOU; SONG; CROMARTY; CHEN; XUE, 2021). Na Figura 27, carbonetos encontram-se espalhados pela microestrutura, exibindo aparente aglomeração e diâmetros na faixa de 1 µm a 4 µm. Esta morfologia de aglomerados sugere que, embora a precipitação tenha iniciado no líquido (~1441°C), o crescimento efetivo ocorreu durante os estágios finais da solidificação, preferencialmente nos contornos de células eutéticas, onde ocorre enriquecimento de Nb devido à redistribuição de soluto durante o crescimento dendrítico de austenita. (BARILE *et al.*, 2025).

Adicionalmente, a elevada fração perlítica (67%) observada nesta composição sugere que parcela significativa do Nb permaneceu em solução sólida na austenita durante a solidificação, atuando como estabilizador de perlita através do retardamento da transformação eutetóide $\gamma \rightarrow \alpha$, conforme previsto por diagramas CCT de ferros fundidos microligados com Nb. Este efeito dual, sendo precipitação de NbC finamente disperso como núcleo de grafita e solubilização parcial promovendo perlitização, explica o desempenho superior desta composição tanto em contagem de nódulos quanto em fração perlítica, estabelecendo 0,10%_m Nb como teor sub-crítico onde os efeitos benéficos do elemento são maximizados sem precipitação excessiva que comprometa a inoculação posterior (CHEN *et al.*, 2017; BARILE *et al.*, 2025).

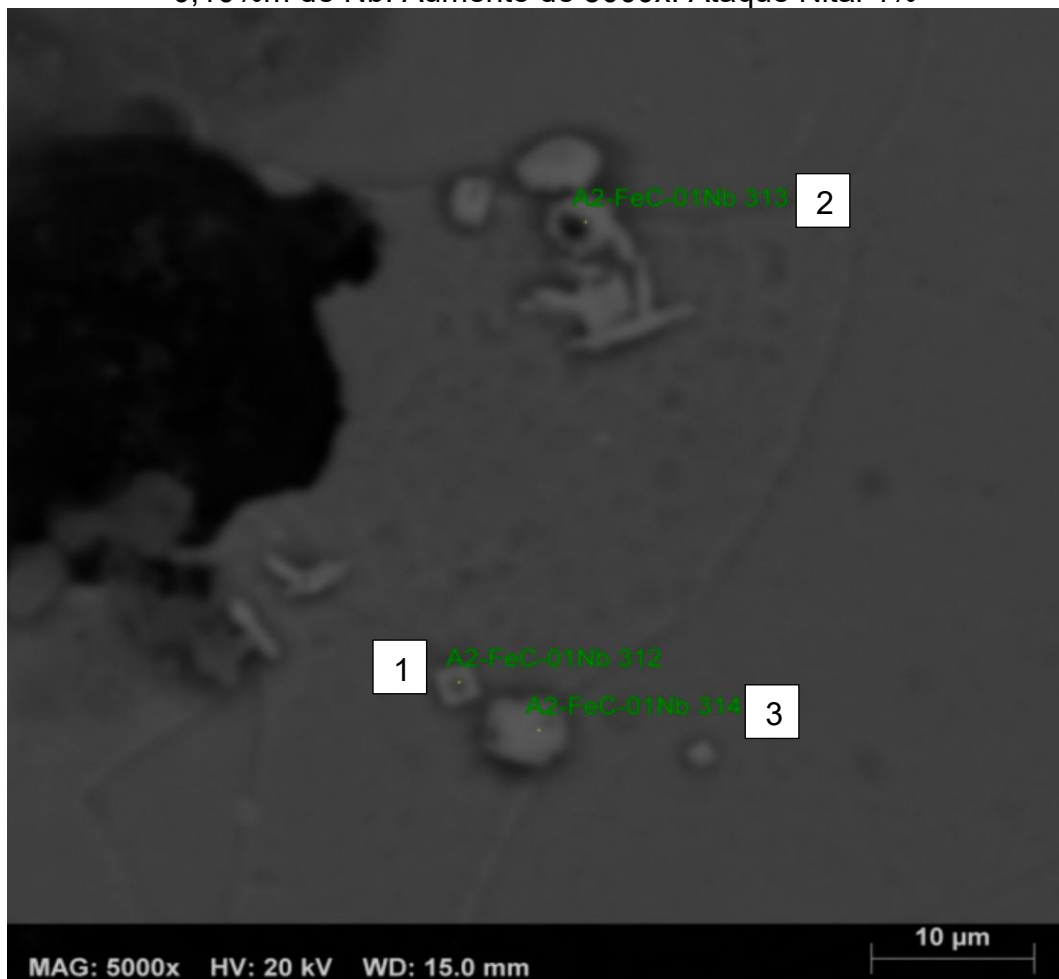
Figura 27 – Amostra com adição de 0,10% m de Nb sob MEV. Aumento de 1000x (a) e 5000x (b) e (c). Ataque com Nital 4%.



Fonte: O autor

A confirmação da composição química dos carbonetos por EDS (Figura 28, Tabela 6) indica não apenas a presença de Nb, mas também de outros elementos formadores de carbonetos duros, como Ti e traços de Mg. A co-precipitação de carbonetos complexos do tipo (Nb,Ti)C é fenômeno bem documentado em ferros fundidos, onde o Ti residual proveniente de tratamentos prévios (nodularização, inoculação) participa da formação de carbonetos mistos com estrutura cristalina tipo NaCl. Estes carbonetos mistos possuem compatibilidade cristalográfica favorável com grafita hexagonal (parâmetro de rede compatível), promovendo nucleação heterogênea eficiente mesmo em quantidades reduzidas (FRÁS *et al.*, 2009).

Figura 28 - Pontos de análise EDS dos carbonetos de uma amostra com adição de 0,10%*m* de Nb. Aumento de 5000x. Ataque Nital 4%



Fonte: O autor

Tabela 6 - Composição química representativa obtida por EDS pontual em carbonetos da amostra com adição de 0,10%m de Nb.

Elemento	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3
Nb	39,22%	61,56%	78,77%
Fe	33,49%	15,85%	5,09%
O	15,81%	8,47%	3,28%
C	7,80%	10,97%	10,49%
Al	2,12%	-	-
Si	0,61%	-	-
Ti	0,95%	1,39%	2,37%
Mg	-	1,76%	-

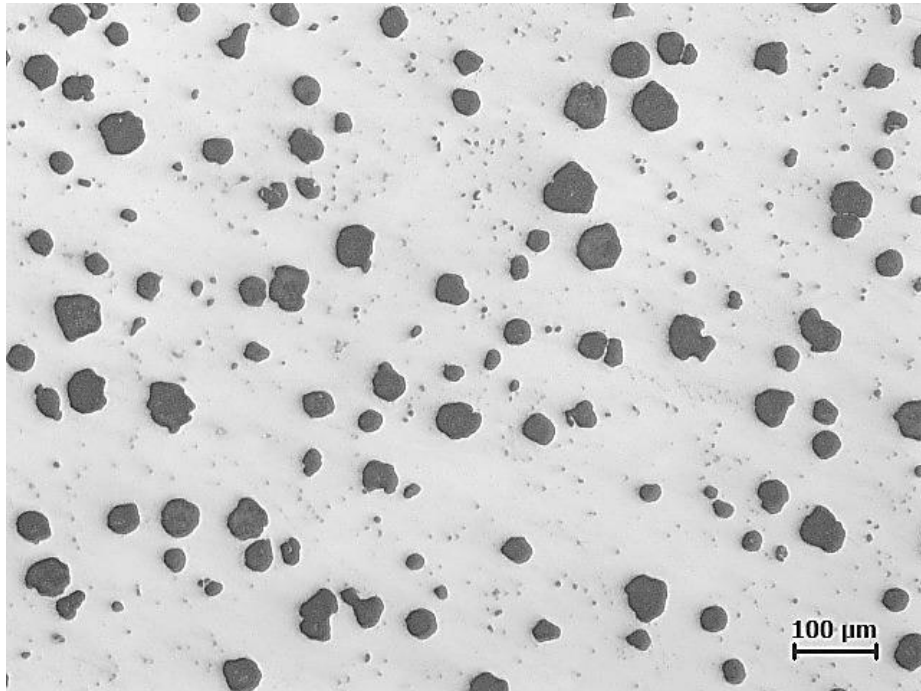
Fonte: O autor

Nota: Valores obtidos por análise pontual em modo EDS. Os percentuais são representativos e destinam-se à identificação elementar, não constituindo análise quantitativa rigorosa da composição global.

5.2.3 Adição de 0,25%m de Nb

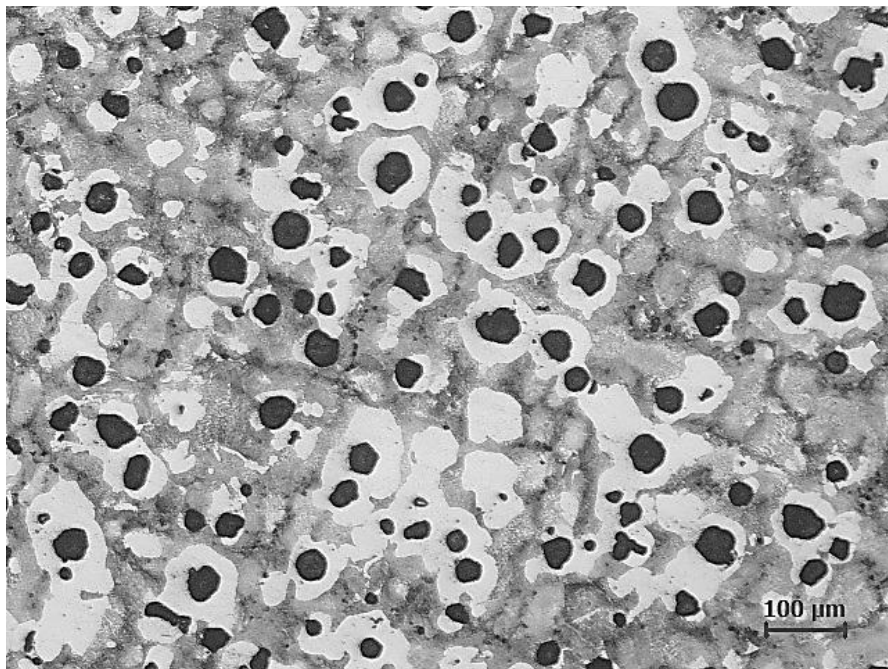
A adição de 0,25%m surtiu efeito positivo sobre a contagem de nódulos em relação à não adição, porém com menor efeito que a adição de 0,10%m. A quantidade de perlita seguiu a mesma tendência de aumento em relação à amostra sem adição e de diminuição em relação à 0,10%m. A presença de precipitados de NbC é perceptível, marcada pelos pontos menores e pouco visíveis em aumentos de 100x (Figura 29), mas ainda sim contrastantes em relação às amostras anteriores. As Figuras 30 e 31 mostram a fração perlítica da estrutura e a comparação pós ataque, respectivamente.

Figura 29 - Microestrutura por microscopia ótica de amostra com adição de 0,25%_m de Nb. Aumento de 100x.



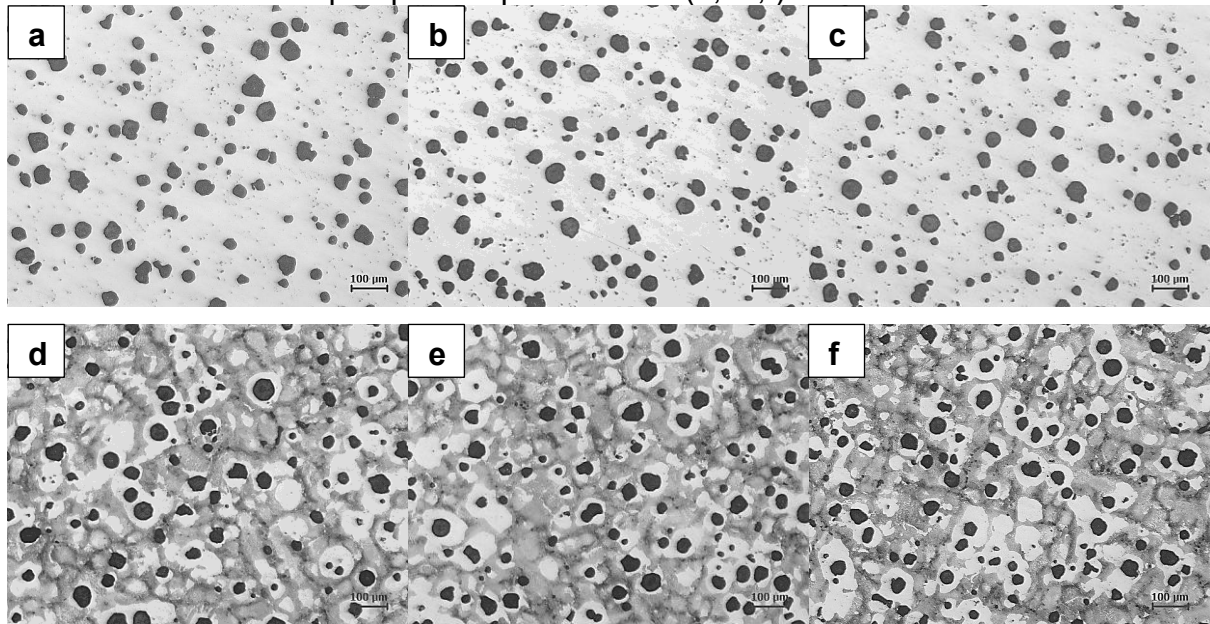
Fonte: O autor

Figura 30 - Microestrutura por microscopia ótica de amostra com adição de 0,25%_m de Nb após ataque com Nital 4%. Aumento de 100x.



Fonte: O autor

Figura 31 - Microestrutura das amostras com adição de 0,25%*m* de Nb sem (a, b, c) e com ataque químico por Nital 4% (d, e, f). Aumento de 100x.



Fonte: O autor

Tabela 7 – Análise das microestruturas com adição de 0,25%*m* de Nb.

Ensaio	Valor encontrado
Grafita (%)	12,2%
Nodularização (%)	97%
Nódulos por mm ²	123
Graf. Tamanho 4 (%)	0,00%
Graf. Tamanho 5 (%)	5,57%
Graf. Tamanho 6 (%)	59,34%
Graf. Tamanho 7 (%)	30,82%
Graf. Tamanho 8 (%)	0,98%
Tamanho Médio	8,10 μm
Ferrita (%)	46%
Perlita (%)	54%

Fonte: O autor

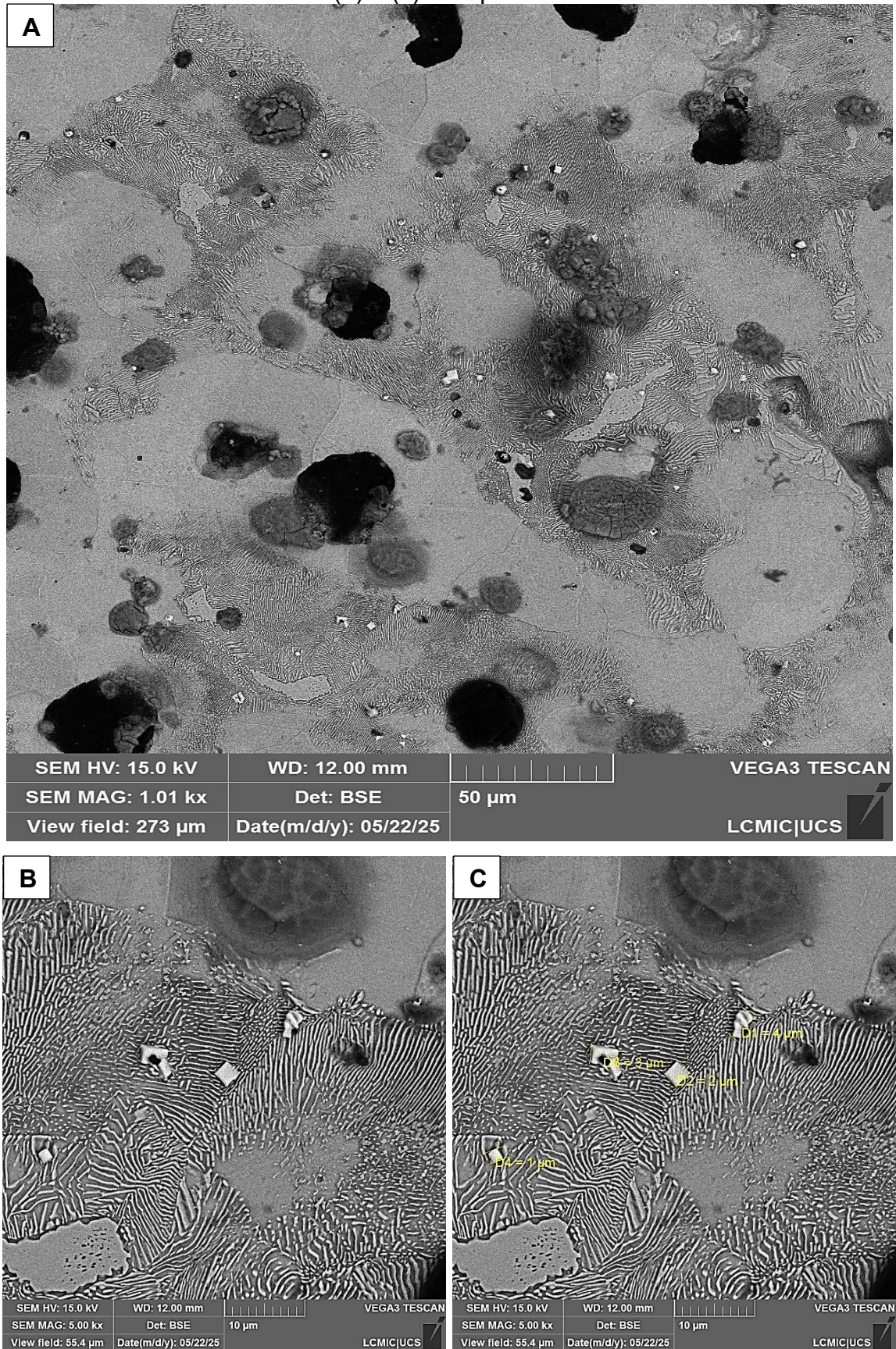
Para a composição de 0,25%*m* Nb (C = 3,15%, Nb = 0,280%), os cálculos termodinâmicos baseados na equação de Zhou *et al.* (2021) indicam temperatura de precipitação de carbonetos de 1588°C, significativamente superior à temperatura de vazamento do forno (1360-1385°C, Tabela 14). Esta temperatura extremamente elevada demonstra que a precipitação de NbC ocorre no líquido superaquecido, ainda durante o período de forno, proporcionando tempo suficiente para crescimento substancial dos carbonetos antes mesmo do vazamento (CHEN *et al.*, 2017; BARILE *et al.*, 2025).

A análise microestrutural por MEV (Figura 32) confirma esta previsão termodinâmica, revelando precipitados de NbC com morfologia menos aglomerada e mais dispersa em comparação a 0,10%*m* Nb, com diâmetros na faixa de 2-6 μm . A análise por EDS (Figura 33, Tabela 8) identifica composição típica de Nb, com presença significativa de Ti, confirmando a formação de carbonetos complexos (Nb,Ti)C. A maior homogeneidade na distribuição espacial destes carbonetos sugere que a precipitação precoce no líquido (a $\sim 1588^\circ\text{C}$) permitiu dispersão por convecção térmica antes da nucleação da austenita primária (CHEN *et al.*, 2017; BARILE *et al.*, 2025).

Apesar da precipitação precoce e em temperatura elevada, a composição de 0,25%*m* Nb manteve contagem de nódulos de 123 nód/ mm^2 (+29% vs liga base), superior à liga base, mas inferior a 0,10%*m* Nb. Este resultado aparentemente paradoxal (alta temperatura de precipitação, mas boa contagem de nódulos) pode ser explicado por mecanismo dual de atuação do Nb:

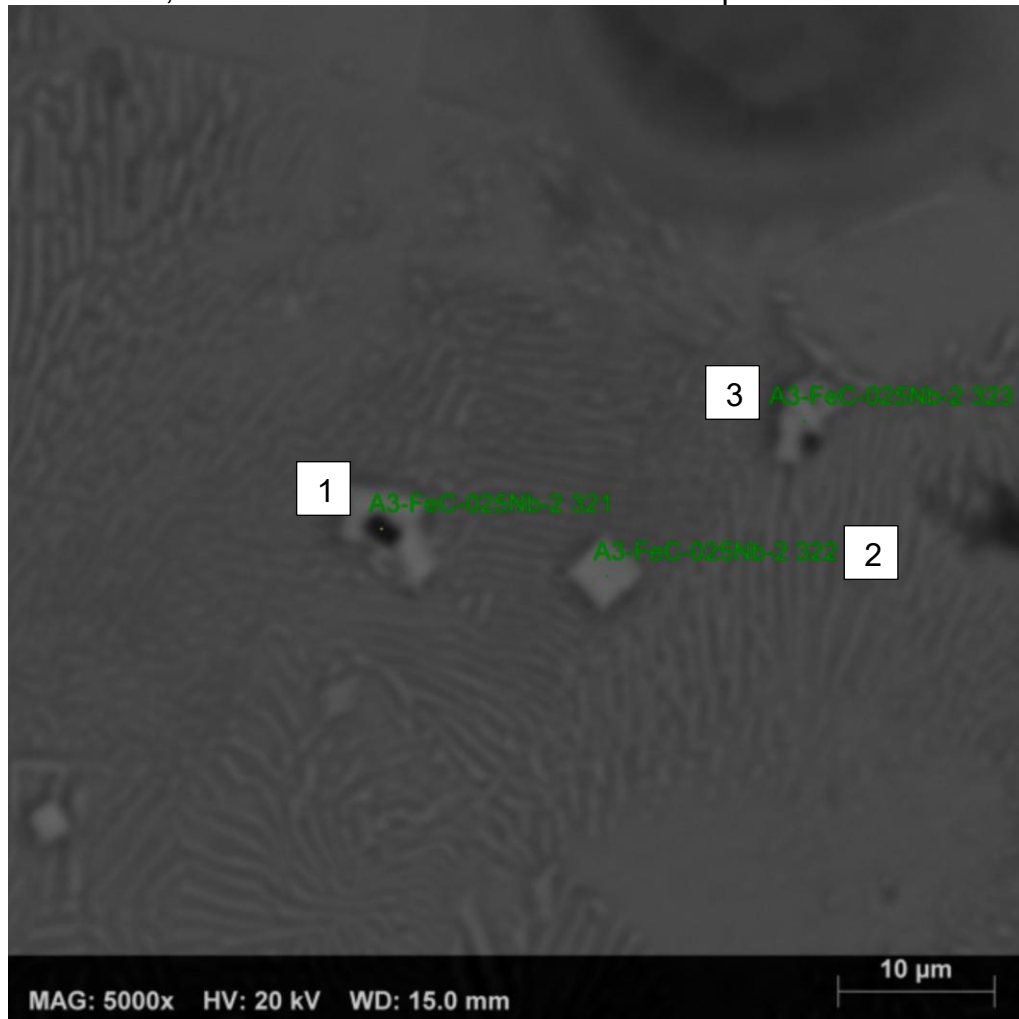
1. Carbonetos primários como núcleos heterogêneos: A precipitação de NbC em temperatura muito elevada (1588°C) resulta em carbonetos estáveis e bem cristalizados, que atuam eficientemente como substratos para nucleação de grafita durante a solidificação eutética subsequente ($\sim 1137^\circ\text{C}$). A compatibilidade cristalográfica entre NbC cúbico (estrutura NaCl, $a_0 = 4,47 \text{ \AA}$) e grafita hexagonal favorece esta nucleação heterogênea (PEDERSEN; SKAL, 2007; CHEN *et al.*, 2017; ZHOU *et al.*, 2021).
2. Consumo parcial de carbono: Entretanto, a formação extensiva de NbC consome carbono do banho líquido. Para composição inicial de 3,15% C com 0,280%*m* Nb, a estequiometria de NbC (Nb:C = 93:12 em massa) indica consumo teórico de $\sim 0,036\%$ C, reduzindo o carbono efetivamente disponível para grafita eutética. Este efeito explicaria a queda na contagem de nódulos de 138 (0,10%*m* Nb) para 123 (0,25%*m* Nb), apesar da maior quantidade de núcleos potenciais (ZHOU *et al.*, 2021; BARILE *et al.*, 2025).

Figura 32 - Amostra com adição de 0,25%_m de Nb sob MEV. Aumento de 1000x (a) e 5000x (b) e (c). Ataque com Nital 4%.



Fonte: O autor

Figura 33 - Pontos de análise EDS dos carbonetos de uma amostra com adição de 0,25%*m* de Nb. Aumento de 5000x. Ataque Nital 4%.



Fonte: O autor

Tabela 8 - Composição química representativa obtida por EDS pontual em carbonetos da amostra com adição de 0,25%*m* de Nb.

Elemento	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3
Nb	49,38%	70,82%	52,92%
Fe	9,22%	4,90%	18,75%
O	19,10%	1,71%	6,64%
C	6,31%	12,87%	15,57%
Al	9,50%	-	-
Si	0,69%	-	-
Ti	2,46%	8,82%	6,13%
Mg	-	-	-
V	-	0,89%	-
P	3,34%	-	-

Fonte: O autor

Nota: Valores obtidos por análise pontual em modo EDS. Os percentuais são representativos e destinam-se à identificação elementar, não constituindo análise quantitativa rigorosa da composição global.

5.2.4 Adição de 0,43%*m* de Nb

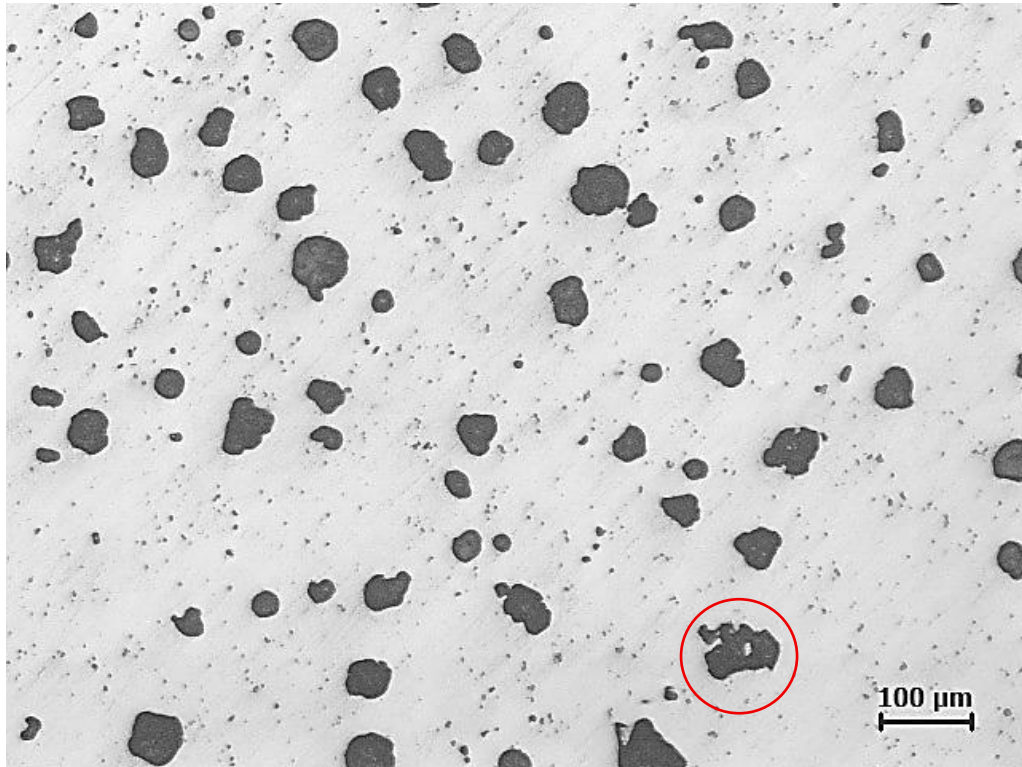
A composição de 0,43%*m* Nb (C = 3,08%, Nb = 0,437%) representa o regime de precipitação excessiva de carbonetos, com temperatura termodinâmica de formação de NbC calculada em 1658°C segundo a equação de Zhou *et al.* (2021). Esta temperatura, 273°C acima do ponto de vazamento típico e 505°C acima da temperatura eutética, indica que a precipitação de NbC ocorre muito antes da solidificação, ainda durante o superaquecimento no forno, permitindo crescimento extensivo e consumo severo de carbono do banho líquido.

O impacto desta precipitação precoce e massiva manifesta-se dramaticamente na microestrutura final. A contagem de nódulos despenca para 74 nód/mm² (-22% vs liga base, -46% vs 0,10%*m* Nb), a mais baixa de toda a série experimental (Tabela 9). Simultaneamente, observa-se aumento do tamanho médio de grafita para 9,97 μm (+22% vs liga base) e, criticamente, aparecimento de grafitas degeneradas (morfologia vermicular/compacta) marcadas nas Figuras 34 e 35. Esta degradação morfológica indica que o banho líquido, empobrecido em carbono pela formação extensiva de NbC, apresentou potencial de nucleação severamente comprometido, forçando o crescimento da grafita remanescente em morfologias não-esferoidais (DAWSON; POPELAR, 2014; PEDERSE; SKAT, 2007).

Em banho com carbono depleto por precipitação de NbC, a taxa de crescimento de grafita reduz-se significativamente. Simultaneamente, a tendência à formação de cementita aumenta. O resultado é crescimento de grafita em morfologia anômala: não conseguindo crescer esferoidalmente (crescimento lento favorece energias de superfície elevadas), a grafita assume formas compactadas, indicativas de transição para regime metaestável.

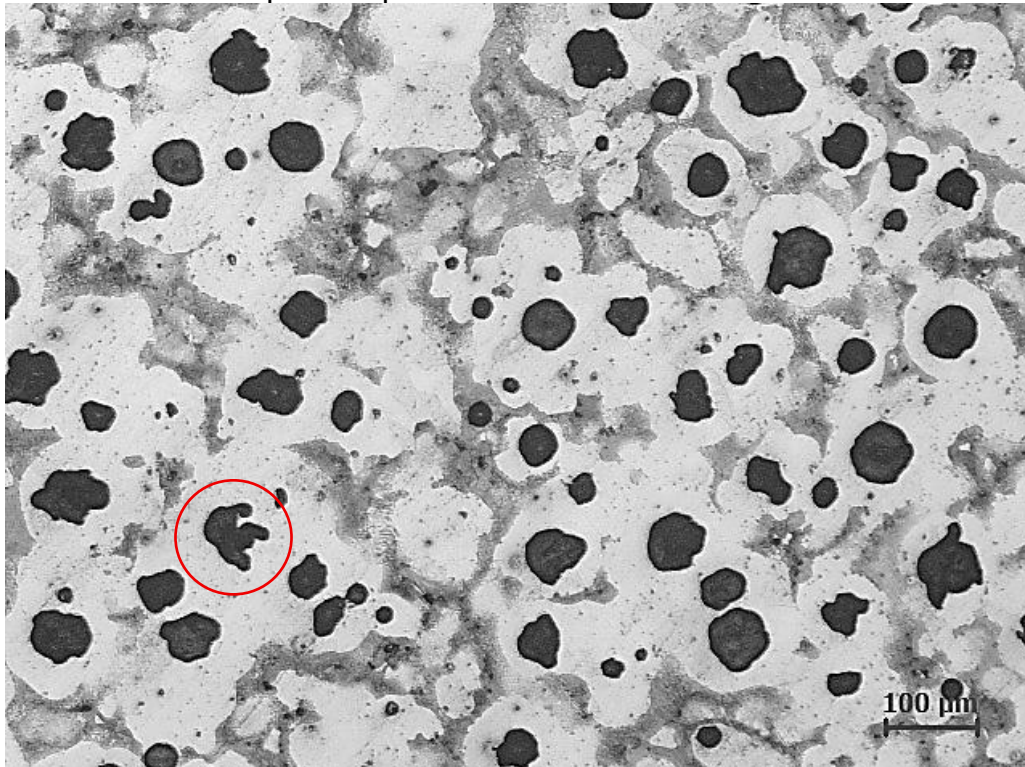
Chen *et al.* (2017) documentam que adição de Nb acima de 0,10%*m* resultou em precipitação de NbC que, apesar de servir de núcleos para grafita, surtiram efeito maléfico sobre a morfologia da mesma. A presente composição de 0,43%*m* Nb demonstra que este "efeito maléfico" não é meramente redução de morfologia esferoidal, mas efetiva degradação para grafita vermicular, indicando severidade extrema.

Figura 34 - Microestrutura por microscopia ótica de amostra com adição de 0,43%_m de Nb. Aumento de 100x.



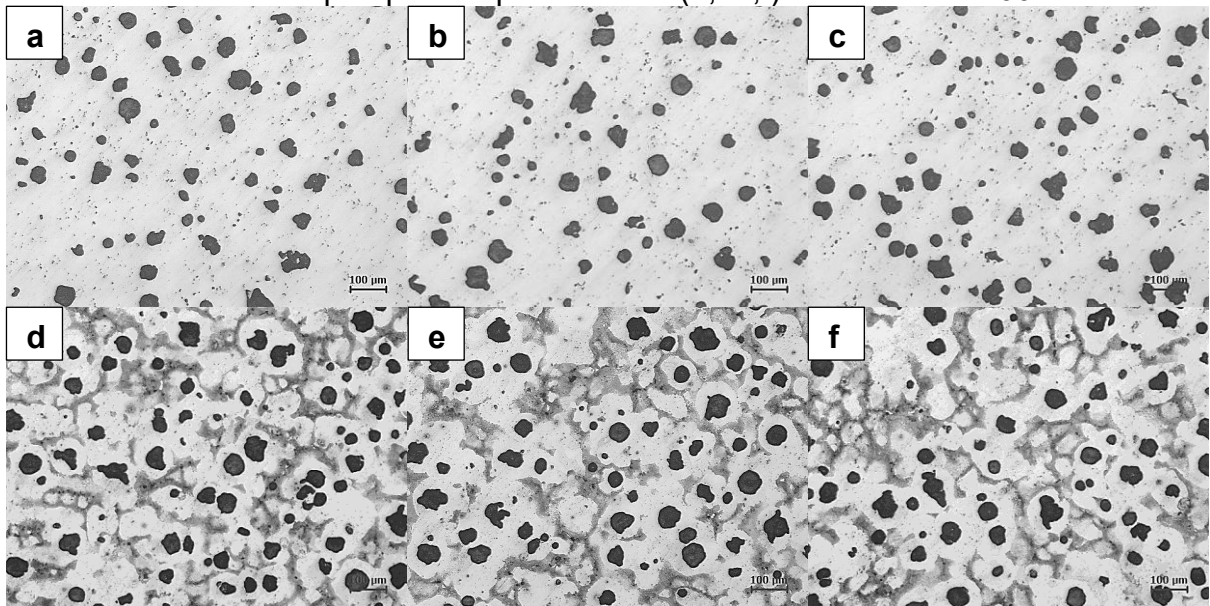
Fonte: O autor

Figura 35 - Microestrutura por microscopia ótica de amostra com adição de 0,43%_m de Nb após ataque com Nital 4%. Aumento de 100x.



Fonte: O autor

Figura 36 - Microestrutura das amostras com adição de 0,43%*m* de Nb sem (a, b, c) e com ataque químico por Nital 4% (d, e, f). Aumento de 100x.



Fonte: O autor

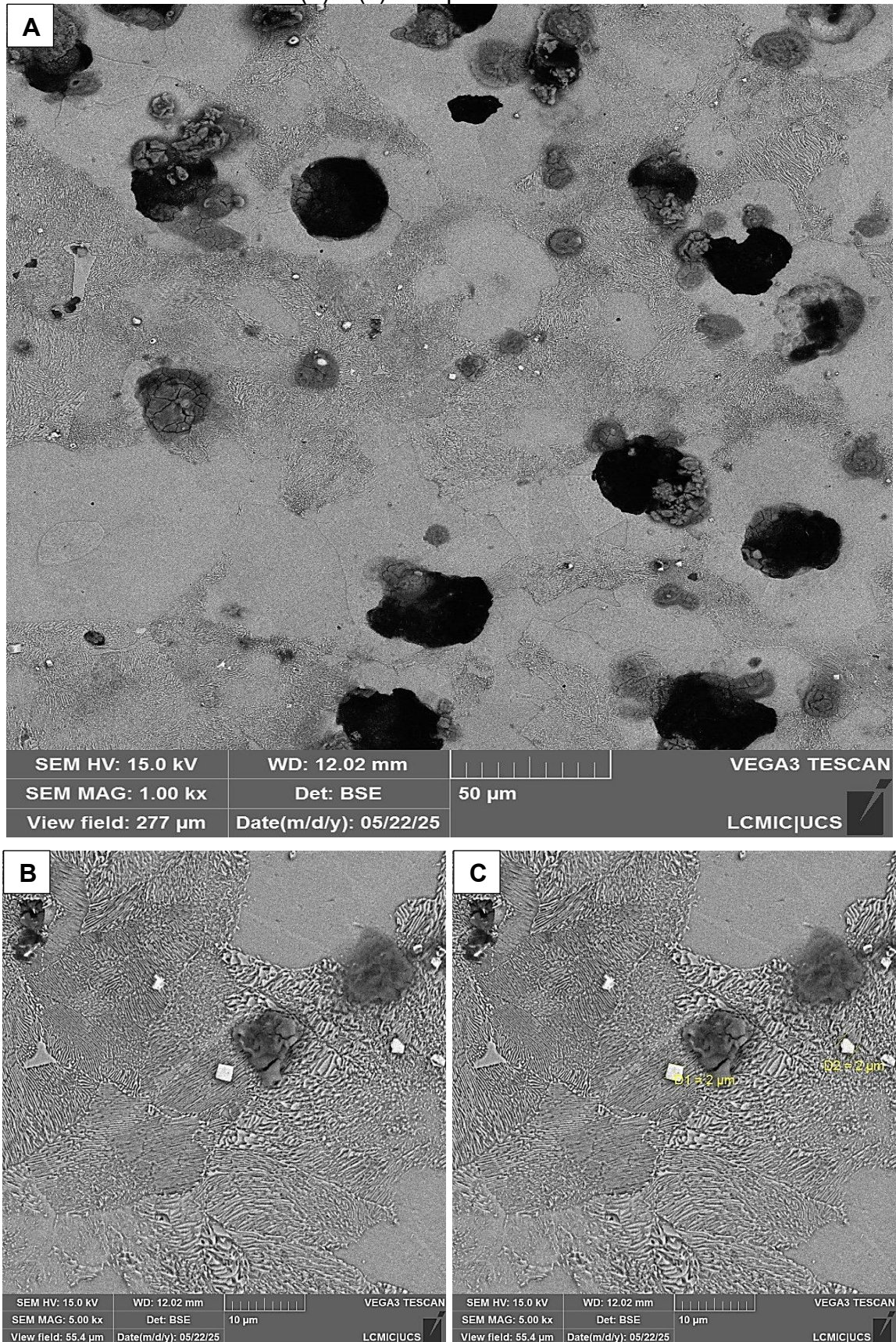
Tabela 9 - Análise das microestruturas com adição de 0,43%*m* de Nb

Ensaio	Valor encontrado
Grafita (%)	10,21%
Nodularização (%)	94%
Nódulos por mm ²	74
Graf. Tamanho 4 (%)	0,53%
Graf. Tamanho 5 (%)	17,65%
Graf. Tamanho 6 (%)	55,61%
Graf. Tamanho 7 (%)	24,06%
Graf. Tamanho 8 (%)	2,67%
Tamanho Médio	9,97 µm
Ferrita (%)	63%
Perlita (%)	37%

Fonte: O autor

Yan *et al.* (2014) documentou comportamento similar: em teores 0,42%*m* Nb e acima, a contagem de nódulos colapsou com aumento simultâneo do tamanho médio de grafita. O presente teste confirma e quantifica este limiar crítico para ferro fundido nodular processado sob condições industriais.

Figura 37 - Amostra com adição de 0,43%_m de Nb sob MEV. Aumento de 1000x (a) e 5000x (b) e (c). Ataque com Nital 4%.

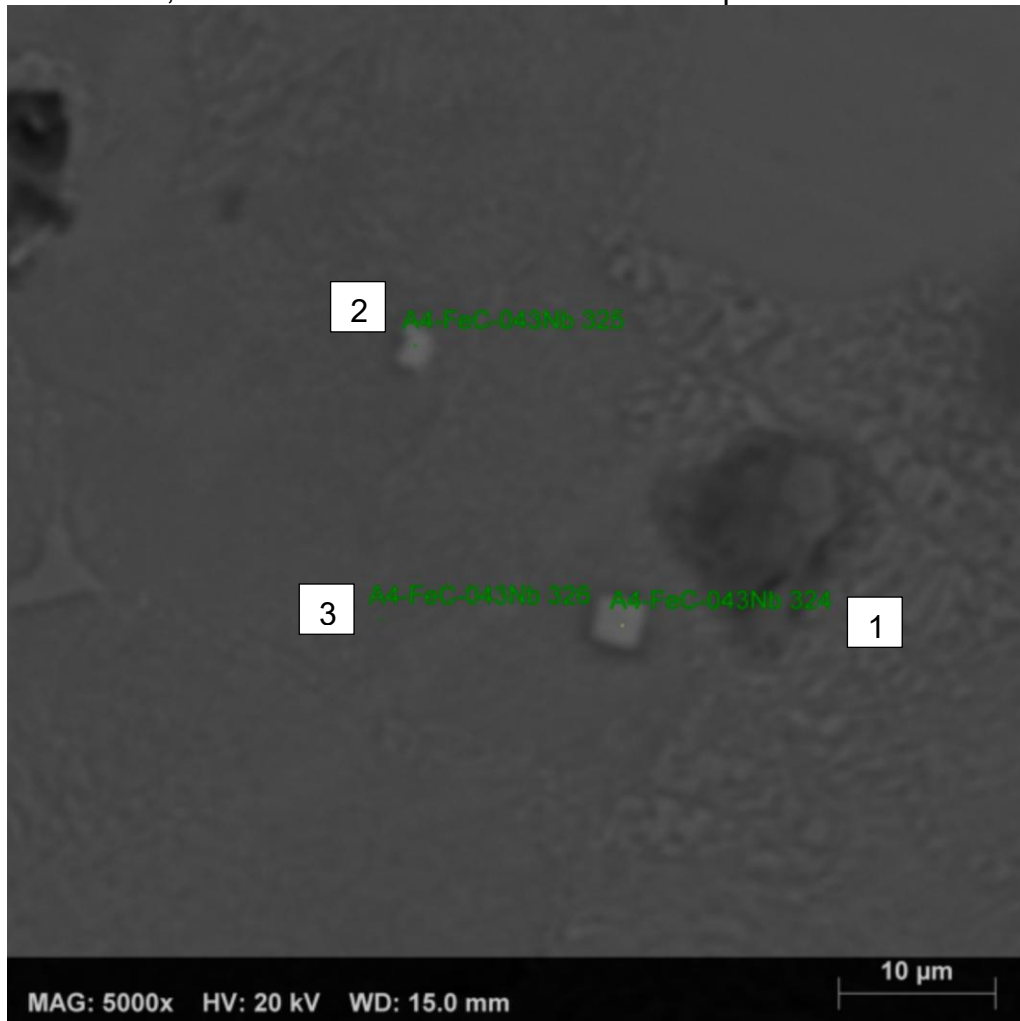


Fonte: O autor

A análise quantitativa de EDS (Tabela 10) confirma a presença de NbC similar às composições anteriores, mas a análise qualitativa por MEV (Figura 37) revela distribuição mais heterogênea com zonas de concentração elevada. Este padrão sugere que a precipitação em temperatura extremamente alta (1658°C) favoreceu coalescimento (*coarsening*) dos carbonetos por mecanismo de Ostwald ripening durante o longo período entre precipitação e solidificação (~300°C de intervalo) (ZHOU *et al.*, 2021; BARILE *et al.*, 2025)

A presença e dispersão de carbonetos se assemelha à amostra de 0,25%*m*. A matriz da amostra também foi analisada sob EDS para verificar a presença de Nb diluído, no entanto não foram encontrados sinais do elemento devido a sua baixa solubilidade (BEDOLLA, SOLIS e HERNANDEZ, 2003). Como esperado, a adição do Nb, em altos teores, diretamente na fusão do metal base proporcionou tempo suficiente para a nucleação e crescimento de NbC, diminuindo a presença de Nb na matriz metálica e corroborando a diminuição do percentual de perlita na mesma.

Figura 38 - Pontos de análise EDS dos carbonetos de uma amostra com adição de 0,43%*m* de Nb. Aumento de 5000x. Ataque Nital 4%.



Fonte: O autor

Tabela 10 - Composição química representativa obtida por EDS pontual em carbonetos e matriz da amostra com adição de 0,43%*m* de Nb.

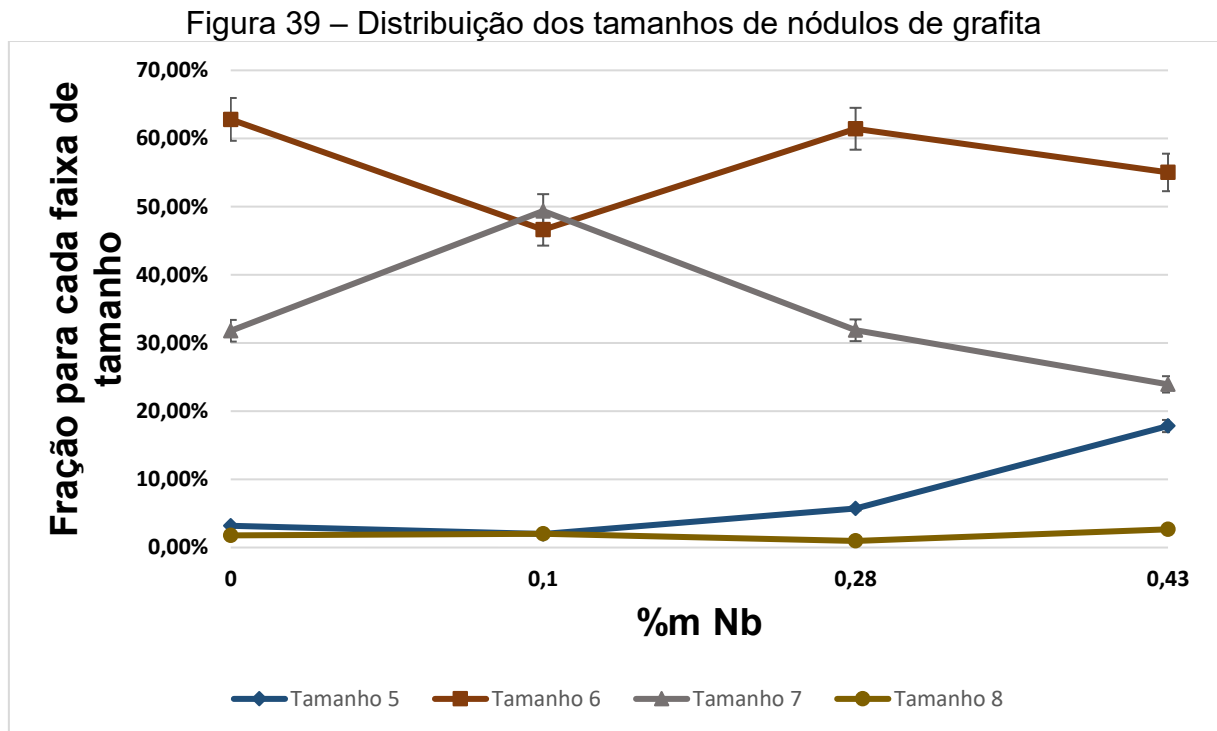
Elemento	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3
Nb	45,45%	58,75%	-
Fe	35,33%	11,17%	88,19%
O	4,45%	10,00%	3,92%
C	10,86%	14,45%	6,43%
Al	-	-	-
Si	-	-	1,24%
Ti	3,92%	5,63%	-
Mg	-	-	-
V	-	-	-
P	-	-	-

Fonte: O autor

Nota: Valores obtidos por análise pontual em modo EDS. Os percentuais são representativos e destinam-se à identificação elementar, não constituindo análise quantitativa rigorosa da composição global.

5.2.5 Análises combinadas

A Figura 39 apresenta a distribuição de tamanhos de nódulos conforme classificação ASTM A247-24, revelando comportamento não-monotônico com o aumento de %Nb.



Fonte: O autor

A fração de grafitas menores (Tamanho 07) com 0,10%*m* de Nb aumenta drasticamente para 49,49% em comparação com 31,97% para o caso sem adição de Nb, assim como o processo inverso ocorre para as grafitas maiores. Isto é consistente com a nucleação heterogênea intensificada pela formação de carbonetos de NbC formados durante a solidificação (~1441°C) que atuam como sítios preferenciais de grafita, resultando em maior densidade de nódulos que, competindo pelo carbono disponível, crescem menos individualmente.

Com a progressiva adição para 0,25%*m* de Nb, observa-se resultado similar ao metal base, indicando perda de potencial no refino. No caso da adição de 0,43%*m*, a fração de grafita de Tamanho 5 aumenta para 17,65% (5,3 vezes em relação ao metal base). A fração de Tamanho 7 cai e o tamanho médio aumenta em 21,9%, quando comparado ao metal base. A precipitação excessiva de NbC em 1658°C consome o

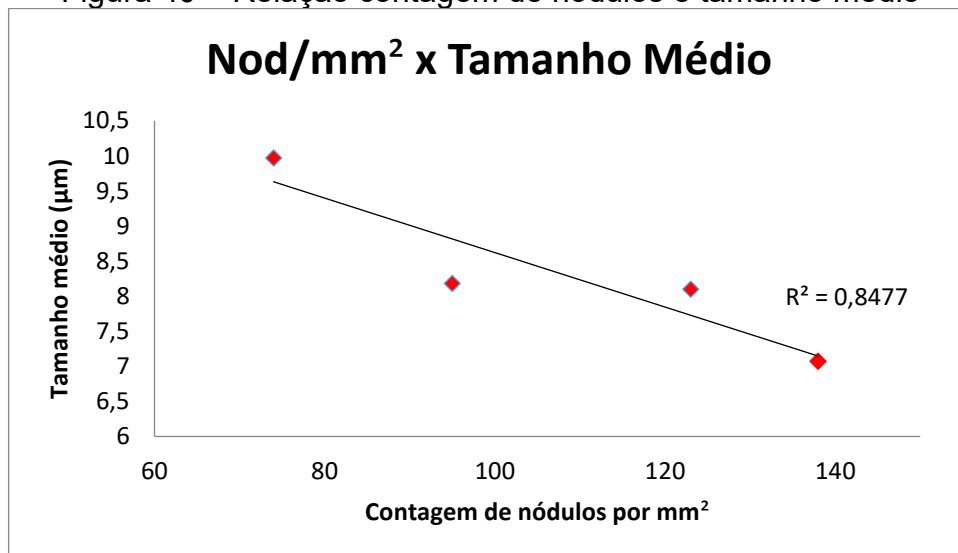
carbono antes da solidificação eutética, diminui a densidade de sítios nucleantes, criando poucos nódulos que crescem excessivamente.

Adicionalmente, a alta fração de Tamanho 5 (17,65%) pode incluir grafitas degeneradas (vermicular, compacta) que, embora volumosas, não são esferoidais. As Figuras 34 e 35 confirmam a presença da grafita degenerada nesta composição.

A Figura 40 demonstra correlação inversa forte ($R^2 = 0,8477$, $r \approx -0,92$) entre contagem de nódulos e tamanho médio. Esta relação quantitativa reflete o princípio de conservação de volume de grafita. Para volume fixo de carbono precipitável como grafita (determinado pela composição química C-Si-etc.), existe trade-off fundamental:

- Alta contagem de nódulos (exemplo: 138 nód/mm² em 0,10%*m* Nb) → volume de carbono distribuído em muitos nódulos pequenos → tamanho médio reduzido (7,07 μm)
- Baixa contagem de nódulos (exemplo: 74 nód/mm² em 0,43%*m* Nb) → volume de carbono concentrado em poucos nódulos → tamanho médio aumentado (9,97 μm)

Figura 40 – Relação contagem de nódulos e tamanho médio



Fonte: O autor

Em teores baixos de Nb (até cerca de 0,10%*m*), observa-se um aumento significativo da fração de perlita na matriz. Este fenômeno ocorre porque o Nb em solução sólida na austenita retarda a difusão do carbono, favorecendo a formação de perlita mais refinada e, conseqüentemente, aumentando a resistência mecânica do material. Além disso, a presença de NbC finamente dispersos pode atuar como sítios

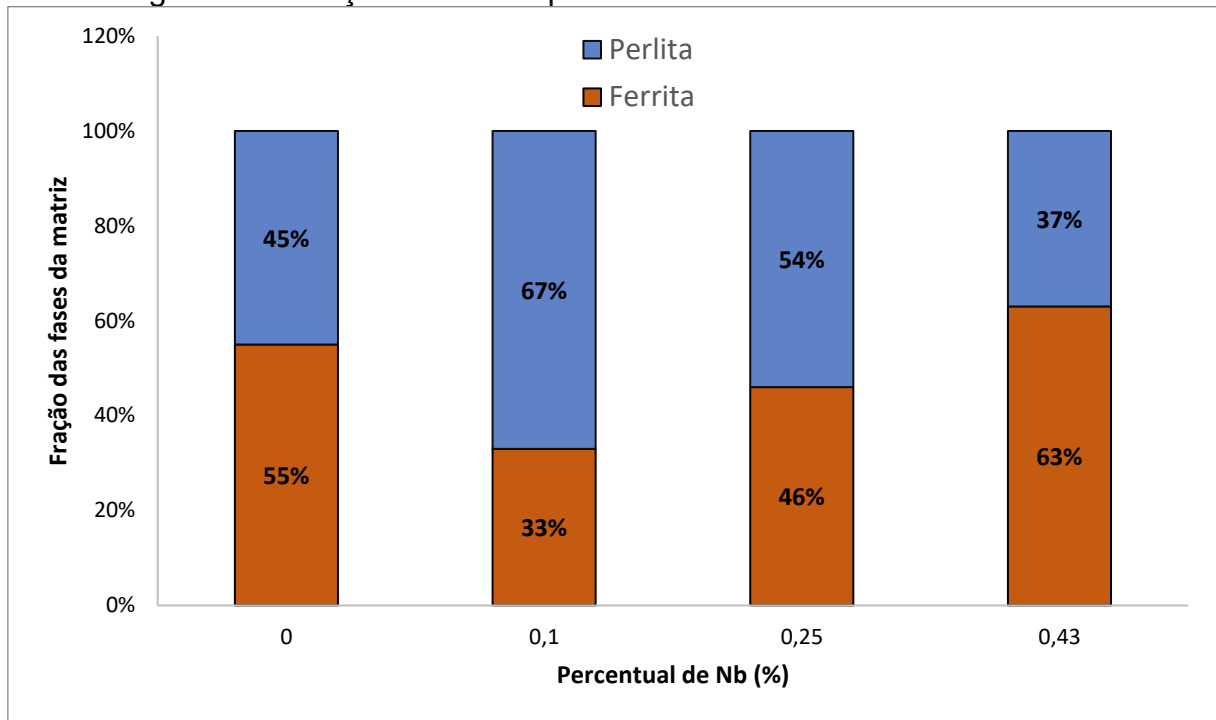
de nucleação para a grafita, contribuindo para o refino microestrutural e para o aumento da densidade de nódulos (DINIZ, 2005; MELO, 2019).

À medida que o teor de Nb é elevado para valores intermediários (em torno de 0,25%*m*), há uma transição: parte do Nb permanece em solução sólida, promovendo o refino da perlita, enquanto outra parte precipita como carbonetos NbC. Estes carbonetos, quando presentes em quantidade moderada, continuam a favorecer a nucleação de grafita e a estabilidade da perlita, mas já começam a consumir carbono do banho, o que pode limitar o crescimento da fase perlítica (DINIZ, 2005; OLIVEIRA, 2016).

Em teores elevados de Nb (acima de 0,40%), a precipitação de NbC torna-se predominante e ocorre em temperaturas superiores ao ponto eutético. Isso resulta em consumo significativo de carbono disponível, prejudicando a formação de perlita e favorecendo o aumento da fração ferrítica. O excesso de carbonetos NbC pode também comprometer a nucleação de grafita, levando à formação de grafita degenerada e à redução da densidade de nódulos. Como consequência, observa-se uma matriz com predominância de ferrita e menor quantidade de perlita, o que pode impactar negativamente a resistência mecânica e a tenacidade do material (OLIVEIRA, 2019; OLIVEIRA, 2016).

Estudos em aços microligados corroboram este comportamento, mostrando que o nióbio, ao formar carbonetos e carbonitretos, pode refinar o grão ferrítico e aumentar a resistência mecânica, mas que o excesso de precipitados pode reduzir a fração perlítica e impactar propriedades como dureza e resistência ao impacto. Na Figura 41 se observa o aumento da perlita até um teor ótimo de Nb (próximo de 0,10–0,25%*m*), seguido de uma inversão para predominância de ferrita em teores mais elevados.

Figura 41 – Fração das fases perlita e ferrita na matriz das amostras.



Fonte: O autor

5.3 ENSAIOS MECÂNICOS

5.3.1 Ensaio de tração

Os valores das medições foram analisados estatisticamente, assim como na norma ASTM E8 – 24, e não apresentaram grande nível de dispersão. As Tabelas 11, 12 e 13 mostram, respectivamente, os resultados obtidos de resistência a tração, limite de escoamento e alongamento para cada teor de Nb adicionado. A Figura 42 representa graficamente a relação das médias.

Tabela 11 – Resultados obtidos de resistência à tração

Composição	Média (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Coefficiente do desvio (%)	Margem de erro para 95% de confiança (MPa)	Coefficiente da margem de erro (%)
0,00% m Nb	554,0	24,5	4,42	19,6	3,54
0,10% m Nb	592,5	38,75	6,54	31,0	5,23
0,25% m Nb	638,3	6,12	0,96	4,9	0,77
0,43% m Nb	557,3	2,25	0,40	1,8	0,32

Fonte: O autor

Tabela 12 – Resultados obtidos de limite de escoamento

Composição	Média (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Coefficiente do desvio (%)	Margem de erro para 95% de confiança (MPa)	Coefficiente da margem de erro (%)
0,00% <i>m</i> Nb	354,5	11,25	3,17	11,81	3,33
0,10% <i>m</i> Nb	379,5	19,25	5,07	20,2	5,32
0,25% <i>m</i> Nb	407,0	1,47	0,36	1,54	0,38
0,43% <i>m</i> Nb	358,0	0,56	0,16	0,58	0,16

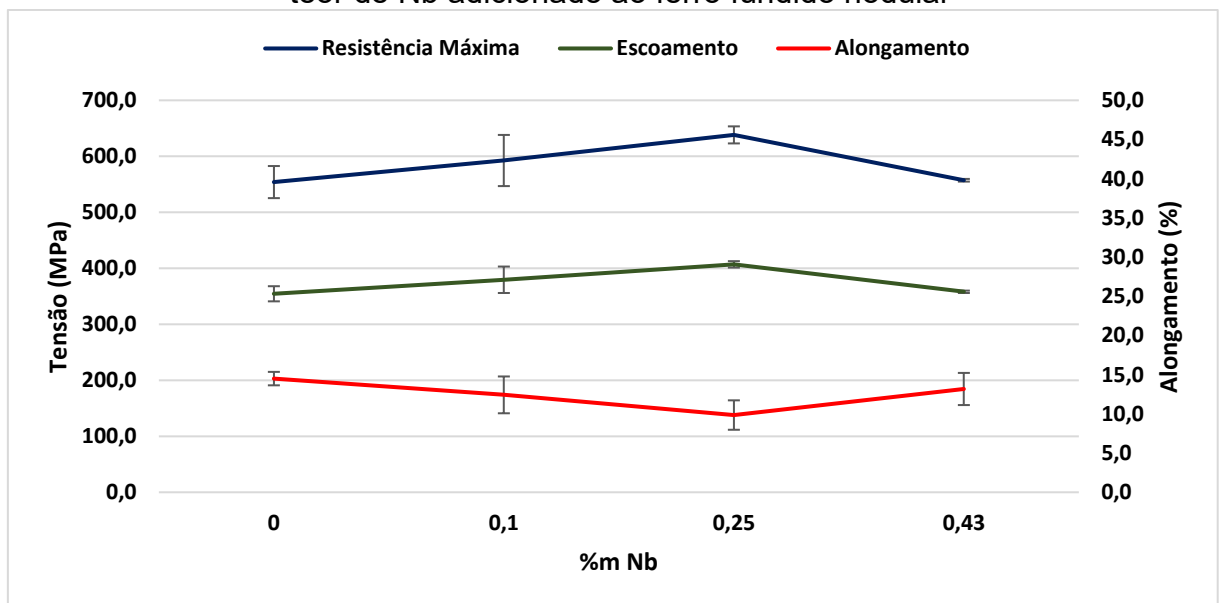
Fonte: O autor

Tabela 13 – Resultados obtido de alongamento

Composição	Média (%)	Desvio Padrão (%)	Coefficiente do desvio (%)	Margem de erro para 95% de confiança (%)	Coefficiente da margem de erro (%)
0,00% <i>m</i> Nb	14,5	0,700	4,83	0,73	5,03
0,10% <i>m</i> Nb	12,4	2,275	18,31	2,38	19,15
0,25% <i>m</i> Nb	9,9	1,375	13,96	1,44	14,62
0,43% <i>m</i> Nb	13,2	1,875	14,23	1,96	14,88

Fonte: O autor

Figura 42 – Resistência a tração, limite de escoamento e alongamento para cada teor de Nb adicionado ao ferro fundido nodular



Fonte: O autor

Os resultados dos ensaios mecânicos, apresentados na Figura 42, revelam uma clara dependência das propriedades em relação ao teor de nióbio, o que pode ser diretamente explicado pelas alterações microestruturais observadas. O pico de resistência à tração (638,3 MPa) e limite de escoamento (407,0 MPa) na composição com 0,25%*m* de Nb coincide com uma microestrutura que, embora tenha apresentado

uma contagem de nódulos ligeiramente inferior à de 0,10%*m* Nb (123 contra 138 nódulos/mm²), ainda exibe uma matriz refinada com 54% de perlita. Este resultado sugere que, neste teor, o efeito de endurecimento por solução sólida e o possível refino das lamelas de perlita, promovido pelo nióbio solubilizado, atingiu seu ponto ótimo, superando o leve aumento no tamanho médio da grafita (CHEN *et al.*, 2017).

A subsequente queda de resistência para o teor de 0,43%*m* de Nb (557,3 MPa) está em total concordância com a drástica redução da fração perlítica (37%) e a diminuição da contagem de nódulos (74/mm²). Neste ponto, a formação acentuada de carbonetos de nióbio (NbC), observada nas análises de MEV, provavelmente consumiu parte do carbono que estaria disponível para a formação de perlita e, ao mesmo tempo, começou a prejudicar a nucleação da grafita, como sugerido por Rivera *et al.* (2003). O comportamento do alongamento, sendo inversamente proporcional à resistência, reforça essa interpretação, onde a maior presença de ferrita na amostra de 0,43%*m* Nb resultou em uma recuperação da ductilidade em comparação com os teores de 0,10%*m* e 0,25%*m* Nb.

5.3.2 Ensaio de dureza Brinell

Os ensaios de dureza Brinell foram realizados conforme a norma ABNT NBR ISO 6506-1:2018, utilizando esfera de 2,5 mm de diâmetro e carga de 187,5 kgf. Para cada composição, foram executadas três indentações em diferentes regiões da amostra, cujos valores médios são apresentados na Tabela 14. A dureza Brinell é reconhecida como método para caracterização de materiais heterogêneos como ferros fundidos nodulares, pois a área de indentações relativamente grande (em comparação a ensaios Vickers ou Rockwell) abrange tanto a matriz metálica quanto as partículas de grafita, fornecendo medida representativa da resistência global do material.

Tabela 14 – Dureza Brinell média das composições estudadas

Composição	Dureza (HB)	Desvio Padrão (HB)	Varição vs. Base (%)	Resistência à tração (MPa)	Fração Perlítica (%)
0,00%<i>m</i> Nb	172	0,94	-	554,0	45
0,10%<i>m</i> Nb	195	0,94	+13,4	592,5	67
0,25%<i>m</i> Nb	207	1,41	+20,3	638,3	54
0,43%<i>m</i> Nb	195	0,94	+13,4	557,3	37

Fonte: O autor

Nota: Valores representam média de três medições. Variação percentual calculada em relação à liga base (0,00%*m* Nb).

A evolução da dureza Brinell em função do teor de nióbio apresenta comportamento não-monotônico, atingindo valor máximo de 207 HB na composição de 0,25%*m* Nb, o que representa ganho de 20,3% em relação à liga base (172 HB). Este pico de dureza coincide com o máximo de resistência à tração observado (638,3 MPa), evidenciando coerência entre propriedades mecânicas mensuradas por diferentes ensaios. Em contrapartida, a composição de 0,43%*m* Nb apresenta dureza de 195 HB, valor idêntico ao observado em 0,10%*m* Nb, sugerindo saturação ou reversão do efeito endurecedor do nióbio em teores elevados.

Quando comparados com valores típicos reportados na literatura para ferros fundidos nodulares sem tratamento térmico, os resultados obtidos situam-se dentro das faixas esperadas: (i) ferros ferríticos apresentam 140-180 HB, (ii) ferros ferrítico-perlíticos alcançam 170-230 HB, e (iii) ferros perlíticos atingem 220-300 HB. A liga base (172 HB, 45% perlita) classifica-se no limite inferior da faixa ferrítico-perlítica, enquanto a composição de 0,25%*m* Nb (207 HB, 54% perlita) aproxima-se do limiar perlítico, confirmando a efetividade da microligação com nióbio para endurecimento do material bruto de fundição.

Os resultados de dureza obtidos neste estudo são consistentes com a literatura especializada em ferros fundidos nodulares microligados com nióbio. Fra^s *et al.* (2009) reportaram aumento de dureza de 160 HB (liga base) para 210 HB (0,30%*m* Nb) em ferro fundido nodular austêmperado, valor próximo ao pico observado neste trabalho (207 HB em 0,25%*m* Nb). Similarmente, Ribeiro (2020) documentou ganhos de 15-20% em dureza Brinell para aços fundidos microligados com 0,10-0,20%*m* Nb, atribuindo o endurecimento à combinação de refino de grão e precipitação de carbonetos finos.

5.4 ANÁLISE TÉRMICA DE SOLIDIFICAÇÃO

A utilização de técnicas de análise térmica tem como um de seus principais propósitos a obtenção de dados sobre a ordem dos eventos de solidificação e as particularidades microestruturais desenvolvidas nesse processo. Compreender qual fase se forma inicialmente, o momento de início da nucleação dos nódulos de grafite e o tipo de morfologia solidificada é essencial para verificar a conformidade do material com os parâmetros exigidos, ainda na etapa anterior ao vazamento. Dessa forma, torna-se imprescindível interpretar detalhadamente a curva térmica de solidificação, correlacionando suas formas, patamares e pontos de inflexão com os fenômenos metalográficos correspondentes.

No presente estudo, tornou-se útil analisar a evolução da curva dT/dt antes e após a adição de inoculantes. Observa-se que, na prática industrial, o processo de inoculação é frequentemente empregado como estratégia para compensar eventuais deficiências do metal líquido, por meio da introdução de uma quantidade de núcleos superior ao estritamente necessário. Tal abordagem visa garantir que as variações na qualidade do banho não comprometam o potencial de nucleação, resultando, por vezes, no mascaramento de diferenças significativas que, em condições ideais, seriam detectadas por alterações nos parâmetros térmicos e na capacidade nucleante do sistema.

Assim como a elaboração de uma liga padrão para controle de matéria prima e composição química, a temperatura de vazamento também foi cuidadosamente controlada, como demonstrado na Tabela 15.

Tabela 15 – Temperaturas de forno e panela de vazamento

Amostra	Temperatura Forno (°C)	Temperatura Panela (°C)
0,00%<i>m</i> Nb	1511	1370
0,10%<i>m</i> Nb	1530	1364
0,25%<i>m</i> Nb	1520	1365
0,43%<i>m</i> Nb	1526	1381
Desvio Padrão	7,15	6,74

Fonte: O autor

Para a execução do experimento, 16 curvas de análise térmica foram coletadas, sendo uma para cada composição nas condições de:

- Forno: Cápsula com adição de telúrio

- Forno: Cápsula padrão
- Panela de Nodularização: Cápsula padrão
- Panela Inoculada: Cápsula padrão

Assim, foi possível observar a padronização das curvas coletadas do forno, o impacto da inoculação sobre a ATS de cada amostra coletada e por fim analisar a influência dos teores de Nb sem efeitos adicionais derivados de outras variações.

Para efeitos de comparação, as Figuras 43, 44, 45, 46 e 47 apresentam dados coletados para cada amostra, com suas curvas de ATS para forno, nodularizado e inoculado, além de linhas que expressam a distância até a faixa de início de formação de fases meta estáveis.

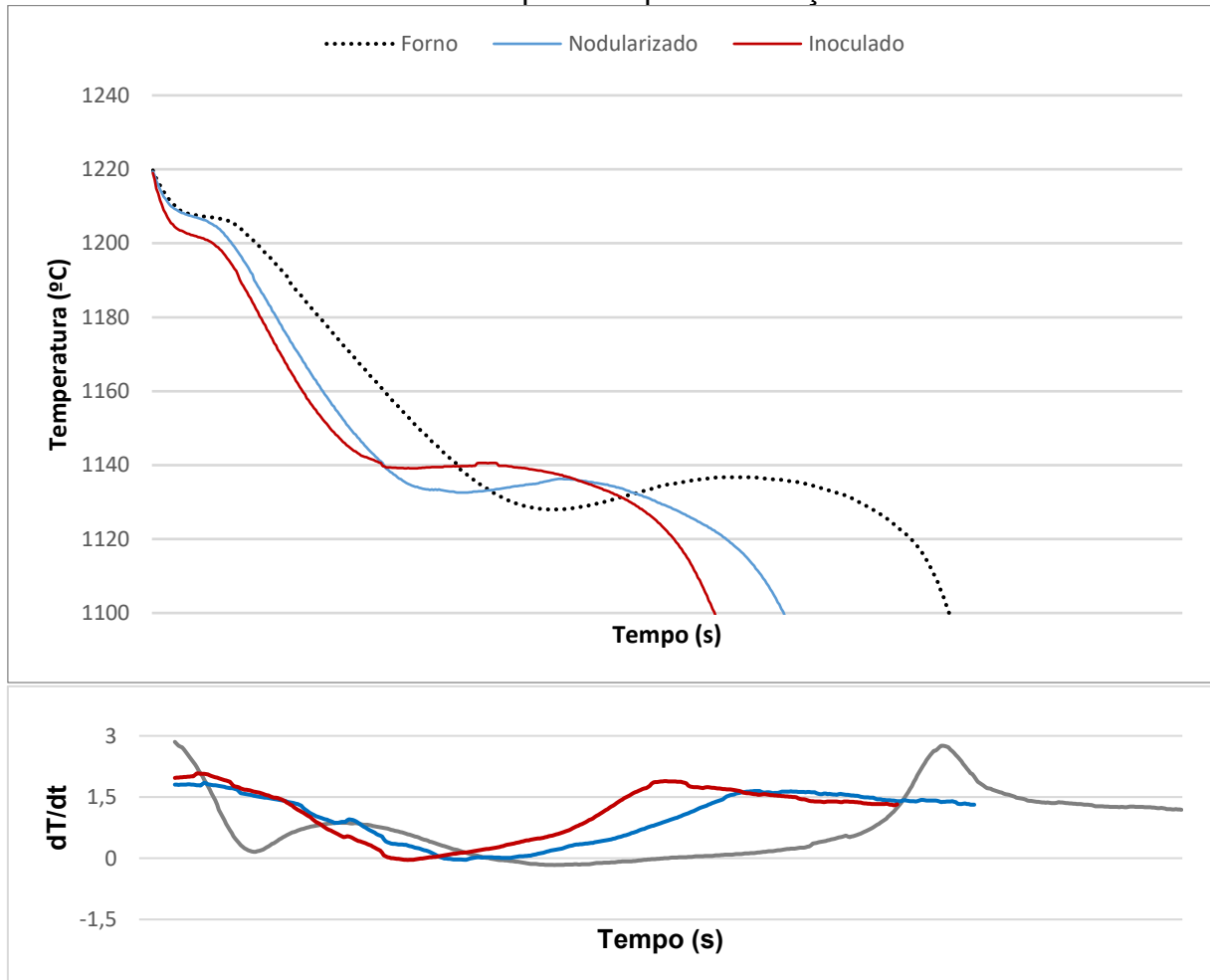
A Figura 43 apresenta as curvas de solidificação para a composição sem adição de nióbio, em condições de forno e pós-inoculação. Observam-se características típicas de ferro fundido nodular com boa nodularização:

- **TSE pré-inoculação:** 1132,8°C (forno)
- **TSE pós-inoculação:** 1139,1°C (ganho de 6,3°C)
- **Temperatura solidus (TF):** 1088°C (condição inoculada)
- **Intervalo metaestável:** 23,2°C (margem confortável contra cementita)

Este padrão de comportamento valida a metodologia experimental, pois os valores de TSE observados situam-se dentro da faixa esperada para ferros fundidos nodulares bem processados (1130-1145°C). O ganho significativo de TSE após inoculação (6,3°C) reflete a eficácia do inoculante em introduzir núcleos heterogêneos de alta qualidade, conforme documentado por Anjos (2015) e corroborado por Quilumba *et al.* (2025).

A contagem de nódulos de 95 nod/mm² obtida para esta composição estabelece um ponto de referência base, contra o qual as variações induzidas pelo nióbio podem ser comparadas. Este valor é representativo de ferros nodulares com nodularização bem executada, situando-se na faixa recomendada industrialmente (80-120 nód/mm²).

Figura 43 – Curvas de solidificação da amostra com 0,00% de Nb nas condições do forno e da panela após inoculação.



Fonte: O autor

O comportamento observado para a adição de 0,10% Nb (Figura 44) evidencia um efeito sinergia entre nucleação heterogênea promovida por carbonetos NbC e qualidade intrínseca da composição base:

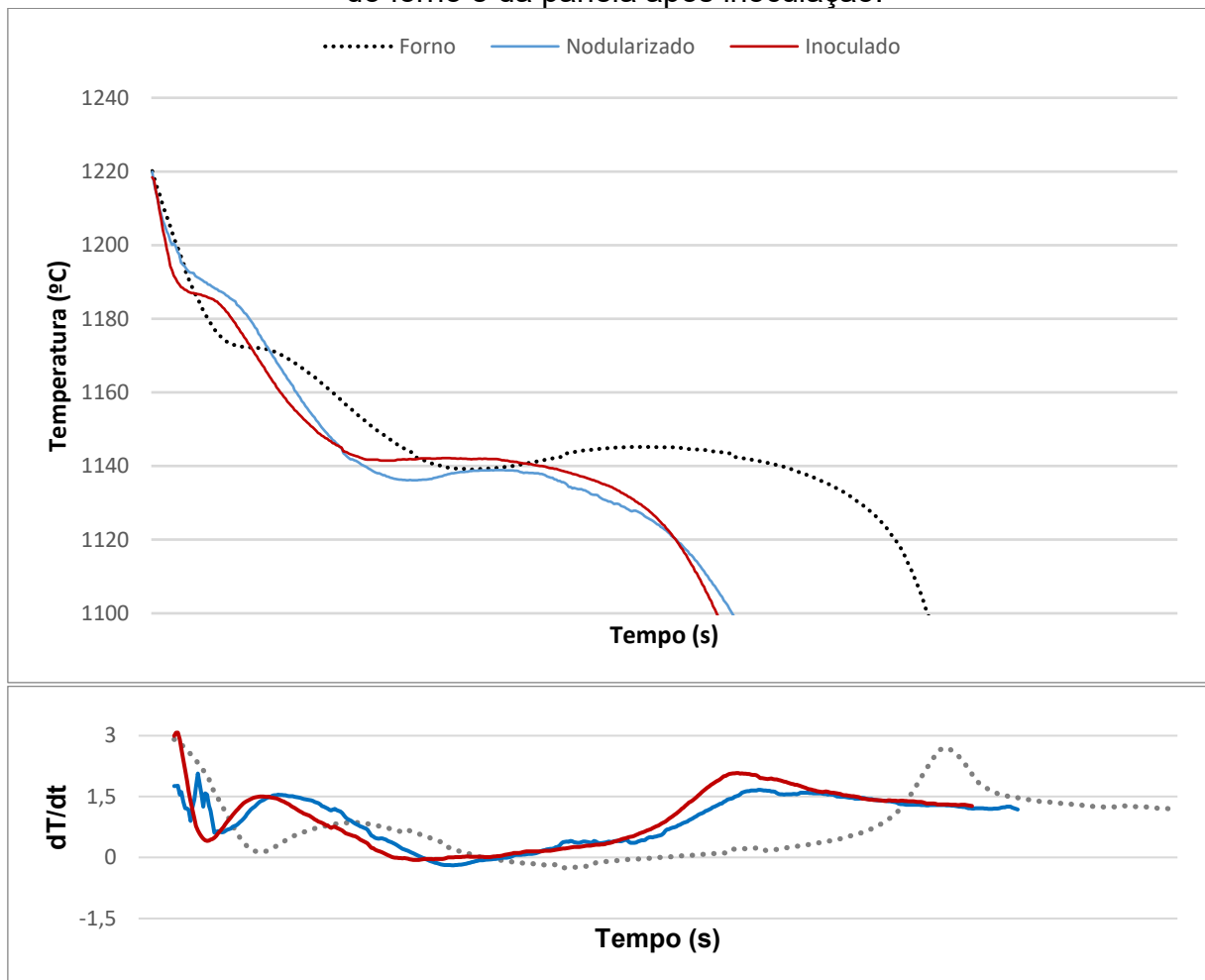
- **TSE pré-inoculação:** 1136,2°C (forno)
- **TSE pós-inoculação:** 1141,5°C (ganho de 5,3°C, MÁXIMO da série)
- **Temperatura solidus (TF):** 1093,1°C
- **Contagem de nódulos final:** 138 nód/mm² (+45% vs. liga base)
- **Fração perlítica:** 67% (máxima observada)

A TSE máxima de 1141,5°C nesta composição reflete a presença de múltiplos sítios nucleantes: (1) núcleos introduzidos pelo inoculante FeSi-Zr, (2) inclusões residuais do banho base, e criticamente, (3) carbonetos de NbC finamente dispersos formados durante a solidificação (~1441°C, calculado por Zhou *et al.* 2021).

Segundo teoria de nucleação clássica (CNT), a taxa de nucleação é exponencialmente dependente do superresfriamento. A diferença de $3,4^{\circ}\text{C}$ entre TSE de $0,00\%m$ Nb ($1132,8^{\circ}\text{C}$) e $0,10\%m$ Nb ($1136,2^{\circ}\text{C}$) em condição pré-inoculação corresponde a redução de dois a três ordens de magnitude na barreira energética para nucleação, conforme modelo de Kapturkiewicz & Fraś (1993). Isto traduz-se experimentalmente no aumento dramático de contagem de nódulos de 95 para 138 nód/ mm^2 .

A elevação da TF para $1093,1^{\circ}\text{C}$ em comparação à liga base (1088°C) reflete melhor distribuição de calor latente durante precipitação eutética, indicando ausência de segregação significativa de elementos formadores de carbonetos, confirmando que Nb permanece principalmente em solução sólida ou precipitado como finos carbonetos dispersos.

Figura 44 – Curvas de solidificação da amostra com $0,10\%m$ de Nb nas condições do forno e da panela após inoculação.



Fonte: O autor

A Figura 45 apresenta comportamento de transição gradual entre os regimes benéfico e deletério:

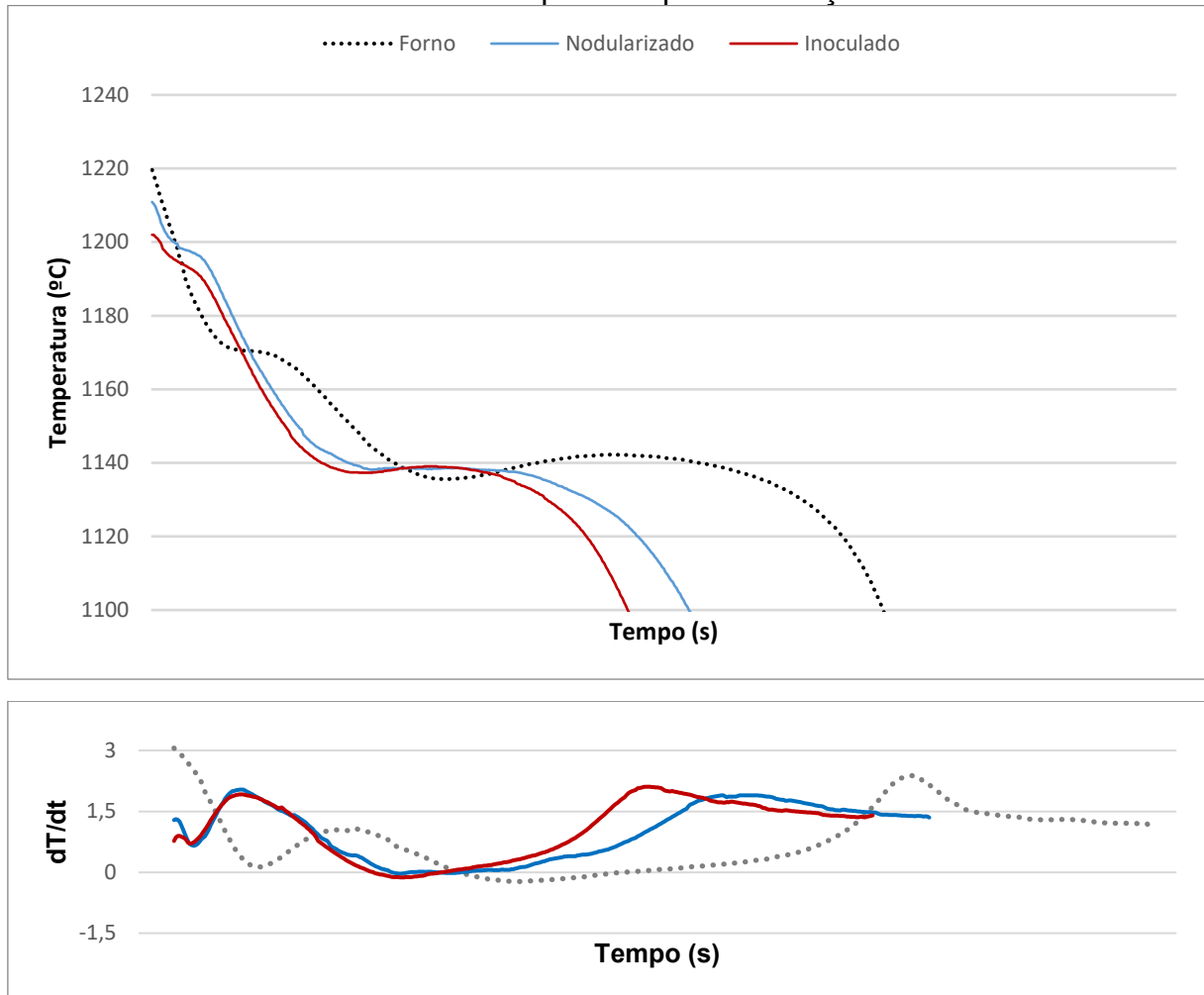
- **TSE pré-inoculação:** 1138,2°C (pré-inoculação)
- **TSE pós-inoculação:** 1137,3°C (ligeira queda de -0,9°C)
- **Temperatura solidus (TF): 1109,8°C (máxima da série)**
- **Contagem de nódulos final:** 123 nód/mm² (-11% vs. 0,10%*m* Nb)
- **Fração perlítica:** 54% (intermediária)

Aspecto particularmente significativo é a TSE praticamente inalterada pela inoculação (-0,9°C), sugerindo que o banho base já possui potencial nucleante elevado e que o inoculante contribui marginalmente. Este fenômeno indica competição entre efeitos de nucleação (promovido por NbC) e de consumo de carbono pela precipitação prematura de NbC (iniciada a ~1588°C no forno).

A TF máxima de 1109,8°C é indicador crítico: representa o ponto de melhor homogeneidade microestrutural onde elementos segregáveis (Nb, Mo, V, etc.) estão melhor distribuídos na matriz. Esta condição, combinada com a contagem ainda elevada de 123 nód/mm², explica o pico de resistência à tração observado (638,3 MPa) nesta composição.

Conforme análise termodinâmica (Zhou *et al.* 2021), o Nb em 0,25%*m* Nb apresenta temperatura calculada de precipitação de 1588°C. Esta temperatura é bem acima da temperatura de vazamento (1365°C), indicando que grande quantidade de NbC precipita durante o superaquecimento no forno, mas o Nb remanescente em solução (~0,05-0,10%*m*) é suficiente para manter o efeito de arraste de soluto que refina a perlita.

Figura 45 – Curvas de solidificação da amostra com 0,25%*m* de Nb nas condições do forno e da panela após inoculação.



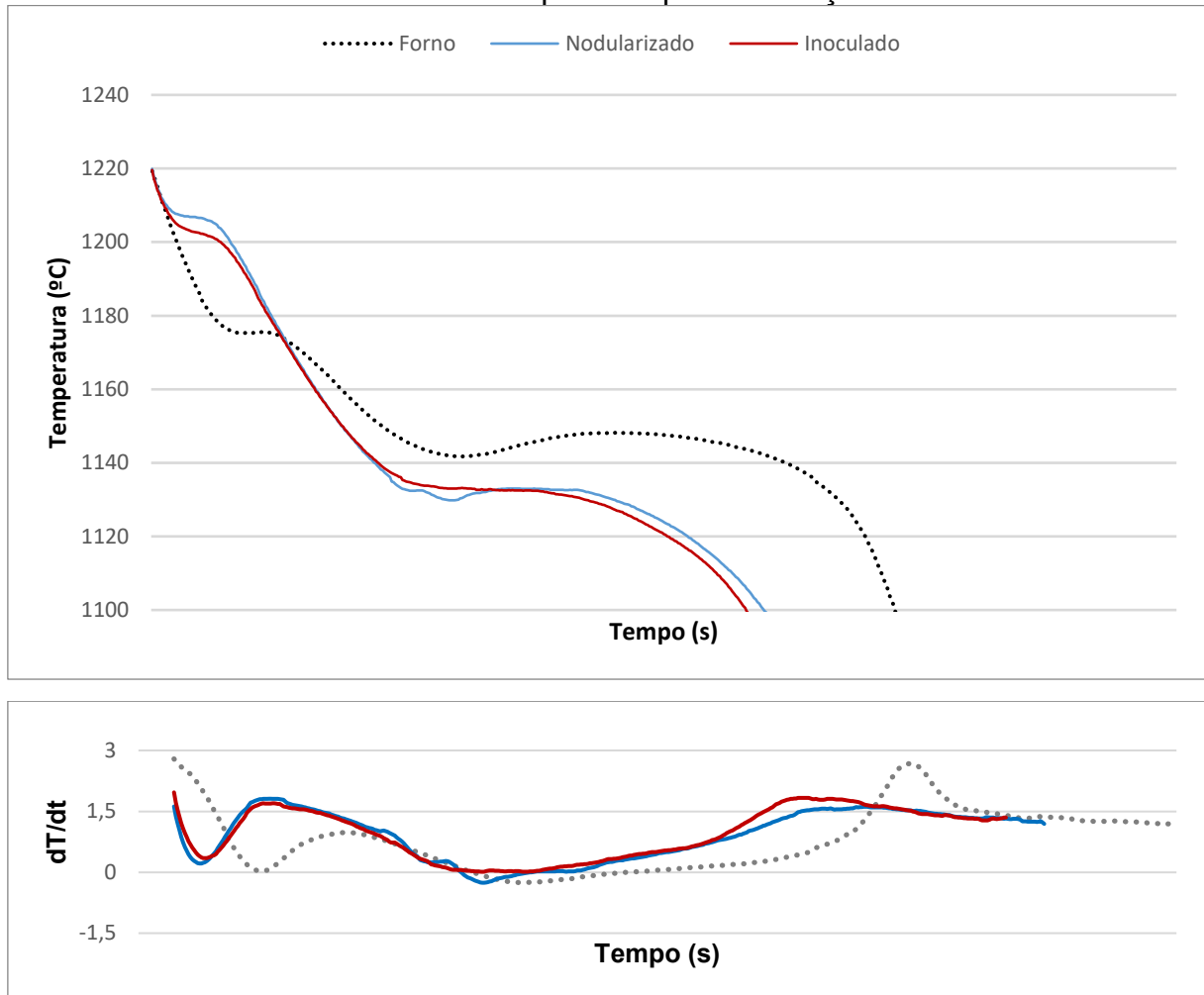
Fonte: O autor

A Figura 45 revela um padrão diferente, caracterizando o colapso do potencial nucleante:

- **TSE pré-inoculação:** 1129,8°C (mínima da série, -8,4°C vs. 0,10%*m* Nb)
- **TSE pós-inoculação:** 1132,4°C (ganho de apenas 2,6°C)
- **Temperatura solidus (TF):** 1084,4°C (mínima da série, -25,4°C vs. 0,25%*m* Nb)
- **Intervalo metaestável:** 12,0°C (margem contra cementita muito reduzida)
- **Contagem de nódulos final:** 74 nód/mm² (Colapso de -46% vs. 0,10%*m* Nb)

Este conjunto de parâmetros caracteriza um regime metalúrgico de degradação severa com implicações industriais críticas.

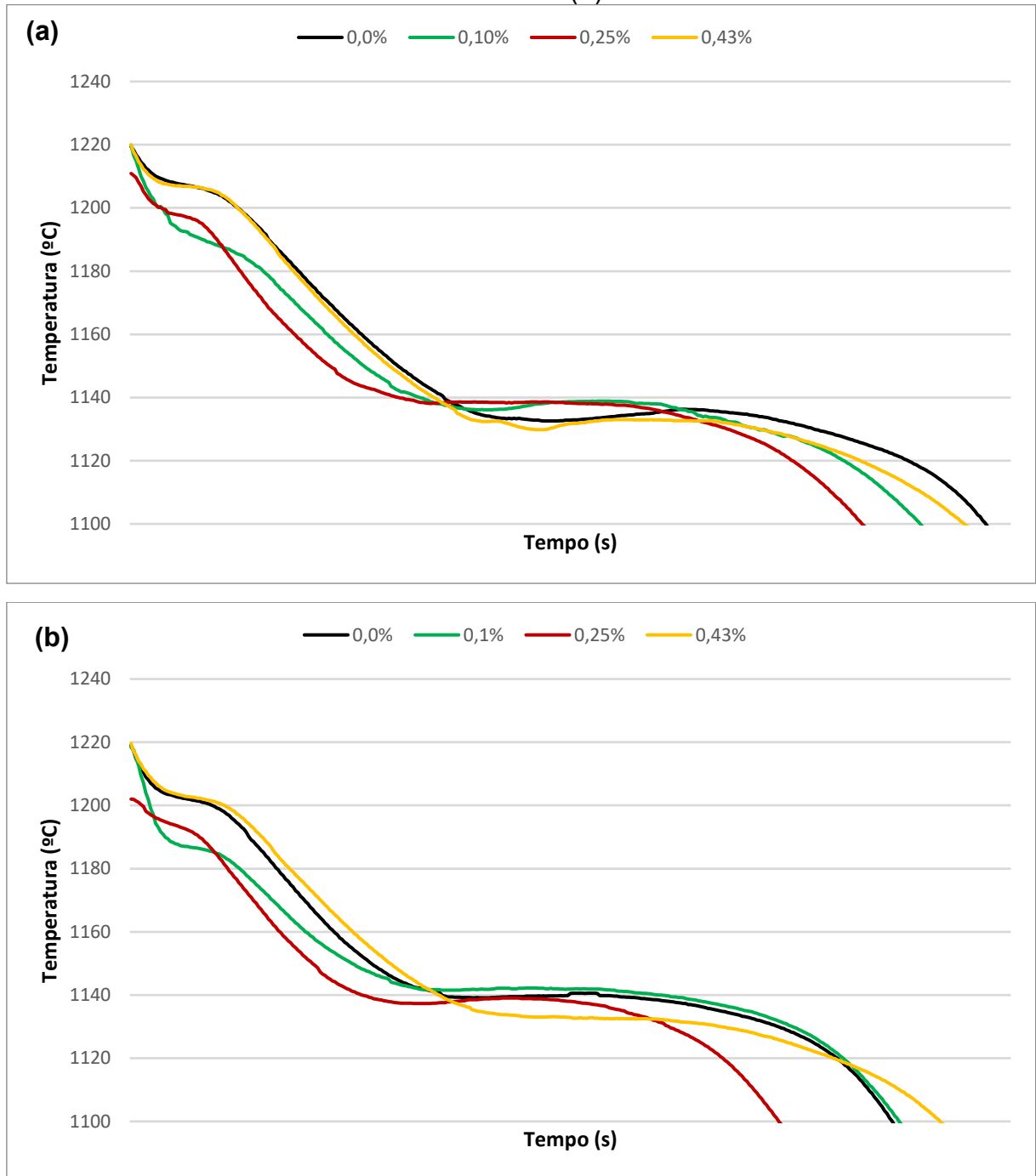
Figura 46 – Curvas de solidificação da amostra com 0,43%*m* de Nb nas condições do forno e da panela após inoculação.



Fonte: O autor

A Figura 47 demonstra a sobreposição das curvas do metal pré e pós inoculação. Os pontos importantes de cada composição se encontram na tabela 16, sendo eles a temperatura de superresfriamento eutético (TSE), temperatura de recalcência eutética (TRE), a diferença entre TSE e a temperatura de formação de fase meta estável (Δ met.) e a temperatura *solidus* (TF).

Figura 47 – Curvas de solidificação para todas as composições. Nodularizado (a) e inoculado (b).



Fonte: O autor

Tabela 16 – Pontos de ATS para os teores de Nb

Amostra	TSE (°C)	TRE (°C)	Δ met (°C)	TF (°C)
0,00%<i>m</i> Nb Nod.	1132,8	1136,1	16,9	1087
0,00%<i>m</i> Nb Inoc.	1139,1	1139,8	23,2	1088
0,10%<i>m</i> Nb Nod.	1136,2	1138,7	20,2	1095
0,10%<i>m</i> Nb Inoc.	1141,5	1142,2	25,5	1093,1
0,25%<i>m</i> Nb Nod.	1138,2	1138,5	21,7	1095
0,25%<i>m</i> Nb Inoc.	1137,3	1139,0	20,8	1109,8
0,43%<i>m</i> Nb Nod.	1129,8	1132,7	12,0	1072
0,43%<i>m</i> Nb Inoc.	1132,4	1132,7	14,6	1084,4

Fonte: O autor

Ao ser adicionado um elemento formador de carboneto, percebe-se um ligeiro aumento da TSE para 0,10%*m* que condiz com a perspectiva de se obter maior potencial nucleação e maior contagem de nódulos (na amostra inoculada). A presença de pequenas quantidades de elementos formadores de carbonetos podem servir como sítios nucleantes de grafita em fases Mn(X)S, onde X representa diferentes elementos como Ti, Ca, Si e possivelmente Nb (FOURLAKIDIS, EKENGARD, DIOSZEGI, 2014).

Segundo um estudo de Stefanescu, Suàrez e Alonso (2020), elementos de impureza também têm uma influência significativa na nucleação da grafita, pois formam uma variedade de compostos, como sulfetos, óxidos, nitretos e outros, que podem atuar como núcleos. Para atuar como sítios de nucleação, essas inclusões devem satisfazer algumas condições específicas, incluindo alta estabilidade em temperaturas elevadas, alta probabilidade de formação (baixa energia livre padrão), boa compatibilidade cristalográfica, fina dispersão no fundido (1-3 μm) e alta energia de superfície entre o líquido e o nucleante.

Conforme ilustrado na Figura 46(a), a adição de nióbio exerce uma influência dual sobre este potencial. Observa-se um aumento progressivo da TSE, que passa de 1132,8 °C na liga base (0,0%*m* Nb) para um pico de 1138,2 °C na liga com 0,25%*m* de Nb. Este comportamento sugere que, em teores moderados, o nióbio, provavelmente através da formação de finos carbeto de NbC, atua como um agente

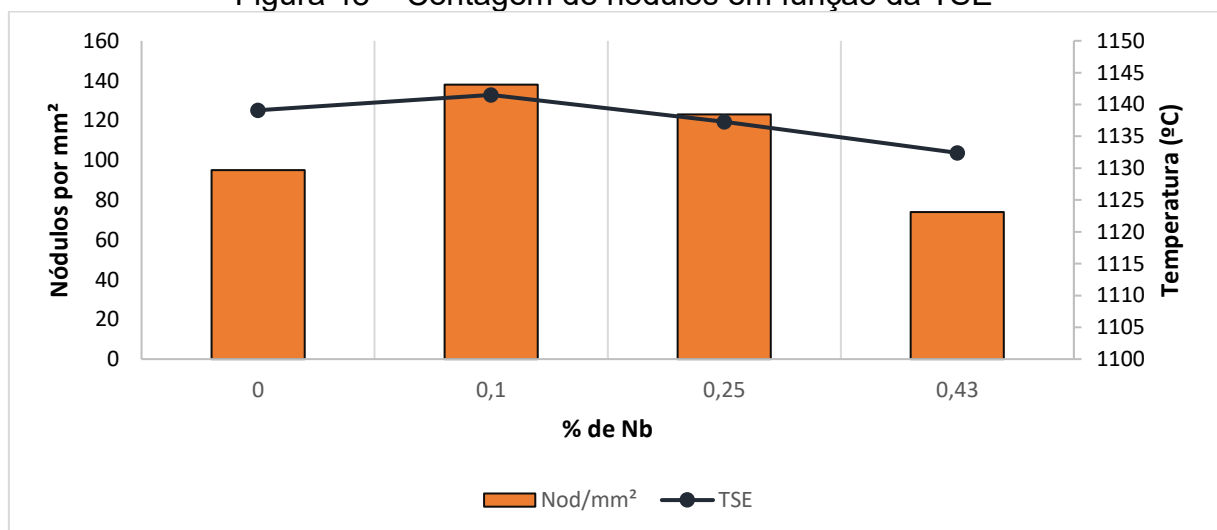
nucleante, enriquecendo o banho com sítios heterogêneos para a precipitação da grafita. Esta hipótese está alinhada com estudos que apontam o papel de carbetos e outras inclusões como substratos para a nucleação (FOURLAKIDIS; EKENGARD; DIOSZEGI, 2014).

No entanto, a adição de 0,43%*m* de Nb reverte drasticamente essa tendência. A TSE é reduzida para 1129,8 °C, o menor valor registrado em todo o experimento. Este resultado é um forte indicativo de que o potencial de nucleação do banho foi severamente degradado. Neste teor mais elevado, a formação excessiva de NbC antes da reação eutética consome carbono do banho e, possivelmente, "envenena" os sítios de nucleação, sobrepondo-se a qualquer efeito benéfico, como sugerido por Rivera *et al.* (2003).

A inoculação visa corrigir deficiências e maximizar o potencial de nucleação do metal antes do vazamento (HOROWICZ; BARBOSA, 2013). Ao comparar os dados térmicos com a microestrutura final (apenas disponível para a condição inoculada), é possível avaliar a eficácia do inoculante em função da qualidade do banho base.

A Figura 48 correlaciona a TSE da condição inoculada com a contagem de nódulos final. A maior contagem de nódulos (138/mm²) foi obtida com 0,10%*m* de Nb, condição que apresentou a maior TSE pós-inoculação (1141,5 °C) e um banho base já com bom potencial de nucleação. Isso sugere um efeito sinérgico: um banho de boa qualidade intrínseca, quando tratado com um inoculante eficaz, resulta em uma microestrutura otimizada.

Figura 48 – Contagem de nódulos em função da TSE

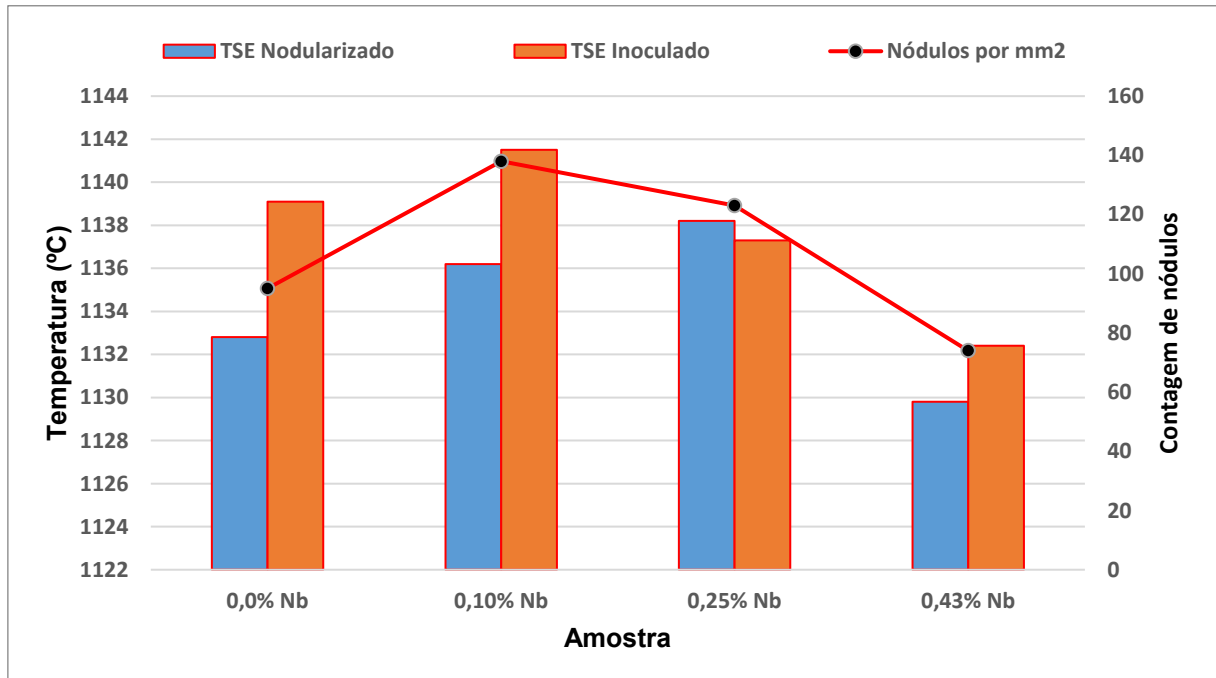


Fonte: O autor

O ponto chave da análise, no entanto, é o efeito de "mascaramento" revelado pela liga com 0,43% m de Nb. O diagnóstico pré-inoculação mostrou um banho de péssima qualidade (TSE = 1129,8 °C). Após a inoculação, a TSE elevou-se para 1132,4 °C. Do ponto de vista térmico, o inoculante atuou, elevando a temperatura de início da solidificação. Contudo, a microestrutura final apresentou a menor contagem de nódulos de toda a série inoculada (74/mm²).

Este resultado é de extrema relevância industrial e pode ser visualizado na Figura 49. A inoculação, embora tenha melhorado a assinatura térmica, foi incapaz de superar a deficiência fundamental do banho base. Ela "mascarou" a gravidade do problema, mas não o resolveu. Confiar apenas na análise térmica pós-inoculação poderia levar à aprovação de um material com uma microestrutura deficiente e, conseqüentemente, com propriedades mecânicas comprometidas, como visto na queda de resistência à tração para este teor (Figura 42).

Figura 49 – Comparativo de TSE (pré e pós inoculação) e contagem de nódulos final.



Fonte: O autor

Riebisch *et al.* (2020) demonstrou que a adição de Nb mantém uma relação de aumento na quantidade de carbonetos na ordem de 1,21 e de 8,2 para perlita, sugerindo assim o aumento na quantidade de fases que não sejam grafita. Tanto os

estudos quanto os dados observados sugerem um equilíbrio entre o auxílio na nucleação e a tendência de formação de carbonetos em uma faixa específica (STEFANESCU *et al.*, 2020).

Sendo assim, a diminuição do superresfriamento (aumento da TSE) se deve ao aumento da quantidade de núcleos grafitizantes encontrados. O subsequente aumento do superresfriamento pode ser explicado pelo efeito do Nb sobre a temperatura de transição da perlita, retendo o carbono na austenita até temperaturas mais baixas, diminuindo a TSE e prejudicando a formação de grafitas (PAN, ZENG, SU, XIAN, 2020). No mesmo estudo os autores encontraram o ponto de equilíbrio entre propriedades mecânicas em torno de 0,20%.

Outro ponto encontrado nas curvas CCA é variação na temperatura de solidificação a partir da inflexão da curva ($dT/dt = 0$). Uma TF mais alta está associada a uma maior contagem de nódulos, que libera calor latente de forma mais distribuída e eleva a temperatura final de solidificação (ANJOS, 2015). A queda da TF em teores mais altos de Nb, por sua vez, pode ser atribuída à segregação de elementos formadores de carbonetos para os últimos líquidos a se solidificar, criando fases eutéticas de baixo ponto de fusão nos contornos de grão (STAN *et al.*, 2020). Esta correlação entre TSE/TF e a contagem/morfologia dos nódulos é a chave para utilizar a análise térmica como uma ferramenta de controle de processo, permitindo prever a microestrutura final antes mesmo do vazamento da peça.

Com o aumento da TSE, mais nódulos são encontrados, implicando na diminuição do tamanho médio do grão. Este efeito também é observado nas microestruturas, onde o tamanho médio segue uma correlação de -0,93 com a contagem de nódulos. Segundo o GiessereiLexikon (2025), a diminuição dos tamanhos de grão diminui as distâncias de solidificação, dificultando a dimensão da segregação de carbonetos para os contornos de grão. Dessa forma, a contagem de nódulos, e TSE por consequência, também exerce influência na TF por dificultar a proliferação de carbonetos.

O fator VPS, que analisa a taxa de transformação do metal semissólido em sólido através do ângulo, é um indicador sensível da condutividade térmica e, portanto, do formato da grafita e da contagem de nódulos. A diminuição do VPS pode indicar um aumento na contagem de nódulos e na nodularidade (MURA, 2021). A Tabela 17 demonstra a relação encontrada entre contagem de nódulos, nodularização e VPS.

Tabela 17 – Correlação entre contagem de nódulos, nodularização e VPS.

Amostra	Nódulos/mm²	Nodularização	VPS (°)
0,00%<i>m</i> Nb	95	95%	41
0,10%<i>m</i> Nb	138	94%	48
0,25%<i>m</i> Nb	123	97%	55
0,43%<i>m</i> Nb	74	94%	40
Correlação VPS	0,77	0,74	-

Fonte: O autor

Assim como o alongamento é influenciado fortemente por fatores externos (acabamento superficial do corpo de prova), o VPS é sensível a quantidade de metal depositada na cápsula, podendo variar grandemente. Enquanto seus dados apresentam alguma indicação de relação, não é possível garantir veracidade por conta das variações de processo.

6 DISCUSSÃO INTEGRADA: MECANISMOS DE ATUAÇÃO DO NIÓBIO

Os resultados apresentados nas seções anteriores permitem estabelecer um modelo unificado dos efeitos do nióbio no sistema Fe-C-Si-Nb, integrando as correlações entre análise térmica de solidificação, microestrutura e propriedades mecânicas através de análise estatística quantitativa.

6.1 CORRELAÇÕES ESTATÍSTICAS ENTRE VARIÁVEIS

A análise de correlação de Pearson entre todas as variáveis medidas (Tabela 18) revela relações estatisticamente significativas que fundamentam a compreensão dos mecanismos físicos envolvidos.

Tabela 18 – Matriz de correlação de Pearson entre principais variáveis

Variável	TSE (°C)	Nódulos/mm ²	%Perlita	σ_r (MPa)	A ₅ (%)	TF (°C)
TSE (°C)	1,000	0,816	0,842	0,252	-0,011	0,251
Nódulos/mm ²	0,816	1,000	0,978	0,711	-0,553	0,638
%Perlita	0,842	0,978	1,000	0,572	-0,417	0,469
σ_r (MPa)	0,252	0,711	0,572	1,000	-0,966	0,972
A ₅ (%)	-0,011	-0,553	-0,417	-0,966	1,000	-0,915
TF (°C)	0,251	0,638	0,469	0,972	-0,915	1,000

Fonte: O autor

As correlações mais significativas incluem:

- **TSE vs Contagem de nódulos:** $r = 0,816$ (forte correlação positiva)
- **Contagem vs %Perlita:** $r = 0,978$ (correlação muito forte)
- **σ_r vs A₅:** $r = -0,966$ (forte correlação negativa, esperada)
- **TF vs σ_r :** $r = 0,972$ (correlação muito forte)

6.2 MODELOS DE REGRESSÃO QUANTITATIVOS

As correlações e modelos de regressão a seguir foram desenvolvidos para explorar as tendências quantitativas nos dados. É fundamental ressaltar que, devido ao número limitado de composições analisadas ($n=4$), os modelos possuem um

caráter exploratório e não devem ser extrapolados sem uma validação com um conjunto de dados mais amplo. No entanto, a força das correlações e sua consistência com a teoria metalúrgica fornecem uma base sólida para a compreensão dos mecanismos envolvidos e para o direcionamento de futuros desenvolvimentos.

Para cada par de variáveis com correlação significativa ($|r| > 0,60$), foi desenvolvido um modelo de regressão linear simples que emprega o método dos mínimos quadrados ordinários.

A significância estatística de cada regressão foi avaliada através do valor-p associado ao teste de hipótese nula ($H_0: a = 0$). Adotou-se o nível de significância $\alpha = 0,05$, onde valor-pes inferiores a 0,05 indicam rejeição de H_0 e confirmação de relação estatisticamente significativa entre as variáveis

6.2.1 Relação TSE-Microestrutura

A temperatura de superresfriamento eutético (TSE) apresentou uma tendência de correlação linear positiva com a contagem de nódulos ($r = 0,816$), o que é consistente com a teoria de nucleação heterogênea (ANJOS, 2015). A Equação 3 de regressão obtida foi:

$$\mathbf{Nódulos/mm^2 = 6,05 \times TSE - 6774,7 (R^2 = 0,666; p = 0,184)} \quad (03)$$

No entanto, é importante notar que, devido ao número limitado de amostras ($n=4$), esta relação não atingiu significância estatística ($p = 0,184$). Embora o modelo não possa ser usado para previsões precisas sem uma validação com um conjunto de dados maior, o comportamento observado serve como uma evidência de tendência do mecanismo físico que conecta o potencial de nucleação do banho (medido pela TSE) com a microestrutura final. (KAPTURKIEWICZ, 1993; ANJOS, 2015).

Chen *et al.* (2017) observaram comportamento similar em ferro fundido nodular com 0-0,20%*m* Nb, reportando correlação $r = 0,89$ entre TSE e contagem de nódulos. A presente dissertação, com faixa estendida até 0,43%*m* Nb, amplia este conhecimento ao demonstrar que a correlação permanece mesmo em regime deletério (0,43%*m* Nb) onde precipitação excessiva de NbC compromete o sistema.

6.2.2 Correlação contagem de nódulos-fração perlítica

Esta é a correlação mais forte observada em todo o *dataset*, com $R^2 = 0,956$, indicando que 96% da variação em fração perlítica é explicada pela variação em contagem de nódulos. Este resultado, não intuitivo à primeira vista, reflete mecanismo fundamental de redistribuição de carbono mediado pela geometria da grafita.

O mecanismo pode ser explicado pela teoria do carbono equivalente local: durante crescimento de austenita primária em torno de nódulos pequenos, carbono difunde rapidamente para a grafita. A matriz circundante torna-se localmente mais pobre em carbono, alterando a razão carbono/silício local. Esta redução de CE local desloca o equilíbrio para perlita (maior afinidade por carbono baixo) (ASKELAND, 1975).

Adicionalmente, nódulos refinados (alta contagem) distribuem uniformemente o calor de solidificação, promovendo cinética mais controlada de transformação eutetóide $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$. Esta cinética lenta favorece perlita laminar em detrimento de ferrita proeutetóide. Bai *et al.* (2022) confirmam que partículas nodulares menores produzem distribuição mais homogênea de carbono e melhores propriedades mecânicas, com morfologia de ferrita acicular desordenada associada a nódulos refinados

A correlação nódulos-perlita foi validada por Pan *et al.* (2020) em ferro fundido nodular com teores similares de Si, obtendo $r = 0,956$ em faixa 0,00-0,40%*m* Nb. O presente estudo, com $r = 0,978$ em faixa idêntica, fornece validação quantitativa do mecanismo.

6.2.3 Correlação Microestrutura-Propriedades mecânicas

A resistência à tração pode ser modelada em função da contagem de nódulos através da Equação 4:

$$\sigma_r \text{ (MPa)} = 0,976 \times \text{Nódulos/mm}^2 + 480,5 \text{ (R}^2 = 0,506\text{)} \quad (04)$$

Esta relação sugere que o refinamento microestrutural através do aumento da densidade de nódulos contribui diretamente para o endurecimento do material,

consistente com mecanismos de Hall-Petch modificados para materiais compósitos (JANG *et al.*, 2014).

O coeficiente angular de 0,976 MPa/(nód/mm²) sugere que cada nódulo adicional contribui com ~1 MPa de resistência à tração. O intercepto de 480,5 MPa representa a resistência hipotética da matriz sem contribuição de refinamento nodular, próxima à resistência de matriz ferrítica-perlítica típica (~450-500 MPa).

O R² moderado (50,6%) indica que contagem de nódulos sozinha explica apenas metade da variação em resistência. Os outros 49,4% derivam de fatores microestruturais adicionais, particularmente fração perlítica e tamanho de grafita (correlação inversa via espaçamento internodular).

Stefanescu *et al.* (2002) relatam para ferros fundidos nodulares correlações similares entre densidade nodular e resistência, com coeficientes angulares na faixa 0,7-1,2 MPa/(nód/mm²) dependendo de matriz. O valor de 0,976 da presente dissertação situa-se exatamente no centro desta faixa.

6.2.4 Análise do tamanho de grão efetivo

A Equação 5 de correlação inversa entre contagem de nódulos e tamanho médio da grafita:

$$\text{Tamanho médio } (\mu\text{m}) = -0,0388 \times \text{Nódulos/mm}^2 + 12,50 \quad (R^2 = 0,848; p = 0,079) \quad (05)$$

Isto demonstra que o nióbio, em teores otimizados, atua efetivamente no refinamento da microestrutura, reduzindo o espaçamento intergrafítico e criando um "tamanho de grão efetivo" menor para propagação de trincas (STEFANESCU, 2002).

A correlação negativa ($a < 0$) confirma a relação inversa entre densidade de nódulos e tamanho médio individual: maior nucleação resulta em maior número de sítios competindo pelo carbono disponível, limitando o crescimento individual de cada nódulo. O R² elevado (0,848) indica forte relação entre estas variáveis, com 84,8% da variação do tamanho médio explicada pela contagem. O valor-p de 0,079, embora ligeiramente acima de 0,05, aproxima-se do limiar de significância estatística.

6.3 MECANISMOS DE ENDURECIMENTO QUANTIFICADOS

A abordagem de Gladman (1997), exposta na Equação 6, decompõe alguns fatores que podem ser utilizados como comparação para a validação da contribuição do nióbio para o endurecimento:

$$\sigma_Y(\text{total}) \approx \sigma_Y(\text{matriz}) + \sigma_Y(\text{SS}) + \sigma_Y(\text{HP}) + \sigma_Y(\text{ppt}) \quad (06)$$

Onde:

- $\sigma_Y(\text{matriz})$: resistência da matriz ferrita/perlita
- $\sigma_Y(\text{SS})$: endurecimento por solução sólida de Nb dissolvido
- $\sigma_Y(\text{HP})$: efeito Hall-Petch do refinamento nodular
- $\sigma_Y(\text{ppt})$: endurecimento por precipitação de NbC

No entanto é importante ressaltar que Gladman não captura os efeitos de refino de espaçamento interlamelar perlítico causado por Nb solubilizado e tampouco leva em consideração efeitos deletérios (grafita degenerada, segregação e fragilização por NbC). Sendo assim, este modelo serve apenas como inspiração para algumas investigações.

6.3.1 Componente Hall-Petch

Aplicando a equação modificada de Hall-Petch para materiais com grafita nodular:

$$\sigma_Y(\text{HP}) = k_Y \times d^{-0.5} \quad (07)$$

onde d representa o espaçamento internodular médio, calculado como:

$$d = (\pi \times N)^{-0.5} \quad (08)$$

Para $N = 138$ nódulos/mm² (0,10%_m Nb), $d \approx 85$ μm, resultando em contribuição estimada de 15-20 MPa para o limite de escoamento, baseado em valores de k_Y típicos para ferros nodulares (150-200 MPa·μm^{0.5}) (HANSEN, 2004).

6.3.2 Contribuição da perlita

O aumento da fração perlítica de 45% (liga base) para 67% (0,10%*m* Nb) representa ganho estimado de:

$$\Delta\sigma_{\gamma}(\text{perlita}) \approx (\sigma_{\gamma} \text{ perlita} - \sigma_{\gamma} \text{ ferrita}) \times \Delta f_p = (280-150) \times 0,22 = 29 \text{ MPa} \quad (09)$$

Este cálculo é consistente com o incremento experimental observado de 26 MPa no limite de escoamento entre a liga base e 0,10%*m* Nb. Embora este modelo aditivo seja uma simplificação dos complexos mecanismos de interação, os resultados calculados mostram-se notavelmente consistentes com os dados experimentais, validando a perlita como o principal agente de endurecimento na faixa de 0,0% a 0,10%*m* de Nb.

6.4 ANÁLISE TEMPERATURA *SOLIDUS* E SEGREGAÇÃO

A temperatura solidus (TF) apresenta comportamento complexo, inicialmente aumentando de 1088°C (liga base) para 1109,8°C (0,25%*m* Nb inoculado), seguida de queda para 1084,4°C em 0,43%*m* Nb. Esta variação é explicada por dois mecanismos concorrentes (LIU; KANG; XIONG, 2001).

1. **Efeito nucleante:** Maior contagem de nódulos distribui a liberação de calor latente, elevando TF
2. **Segregação de carbonetos:** NbC precipitados segregam para as últimas regiões a solidificar, formando eutéticos de baixo ponto de fusão

A correlação TF vs contagem de nódulos (Equação 10) sugere que o primeiro mecanismo (efeito nucleante) domina até 0,25%*m* Nb, enquanto a segregação se torna preponderante em teores superiores.

$$\text{Nódulos/mm}^2 = 1,622 \times TF - 1667,1 \quad (R^2 = 0,407) \quad (10)$$

6.5 CORRELAÇÕES ATS-MICROESTRUTURA-PROPRIEDADE MECÂNICA

A integração dos dados de análise térmica de solidificação com caracterização microestrutural e propriedades mecânicas permitiu o desenvolvimento de correlações preditivas robustas para aplicação industrial.

6.5.1 Correlação TSE- Contagem de nódulos

A temperatura de superresfriamento eutético demonstrou ser o parâmetro térmico mais correlacionado com a microestrutura final. A regressão linear estabelecida (Equação 11) apresenta significância física baseada na teoria de nucleação heterogênea, onde TSE mais elevada indica maior densidade de sítios nucleantes ativos.

$$\mathbf{Nódulos/mm^2 = 6,05 \times TSE(^{\circ}C) - 6774,7 (R^2 = 0,666)} \quad (11)$$

Esta correlação é particularmente valiosa para predição da contagem de nódulos antes do vazamento, permitindo ajustes de processo em tempo real (ELBEL; HAMPL, 2012). Para validação industrial, a equação pode ser reorganizada para determinação da TSE mínima necessária:

$$\mathbf{TSE\ mínima = (N\ desejado + 6774,7) / 6,05} \quad (12)$$

Exemplo: Para atingir 120 nódulos/mm² (especificação típica), TSE mínima = 1139,6°C.

6.5.2 Correlação Temperatura *Solidus*-Propriedades Mecânicas

A correlação forte ($R^2 = 0,945$) entre TF e resistência à tração, demonstrada pela Equação 13, é descoberta significativa, indicando que temperatura de solidificação final é preditor superior de resistência mecânica comparado a parâmetros convencionais (como contagem de nódulos isoladamente, $r = 0,711$).

Esta correlação reflete interação complexa entre solidificação e segregação de elementos:

- TF elevada (1109,8°C em 0,25%*m* Nb) → solidificação homogênea, baixa segregação de carbonetos
- TF baixa (1084,4°C em 0,43%*m* Nb) → segregação massiva de elementos, formação de fases de baixo ponto de fusão

A segregação de elementos formadores de carbonetos (Nb, V, Mo) para últimas regiões a solidificar reduz a capacidade de sustentação de carga destes setores, explicando perda de resistência.

Lora *et al.* (2011) documentam mecanismo similar em aços microligados, demonstrando que TF é indicador mais confiável de homogeneidade microestrutural que contagem de precipitados.

$$\sigma_r(\text{MPa}) = 0,865 \times TF(^{\circ}\text{C}) - 386,2 \quad (R^2 = 0,945) \quad (13)$$

6.5.3 Correlações por alongamento

O coeficiente $r = -0,966$ ($R^2 = 0,933$) reflete o *trade-off* clássico resistência-ductilidade em materiais estruturais. Este *trade-off* não é artefato de processamento, mas consequência fundamental da estrutura metálica:

- Maior perlita (estrutura refinada) → resistência aumentada, alongamento reduzido
- Maior ferrita (estrutura mole) → resistência reduzida, alongamento aumentado

No presente trabalho observa-se:

- 0,00%*m* Nb: 554 MPa (resistência), 14,5% (alongamento)
- 0,25%*m* Nb: 638 MPa (resistência pico), 9,9% (alongamento mínimo)
- 0,43%*m* Nb: 557 MPa (resistência mínima), 13,2% (alongamento ligeiramente recuperado)

A relação linear negativa (Equação 14) permite otimização paramétrica: para aplicações exigindo alongamento mínimo na ruptura (A5) de 12%, resistência máxima atingível é ~580 MPa.

$$A5(\%) = 23,4 - 0,0196 \times \sigma_r(\text{MPa}) \quad (R^2 = 0,933) \quad (14)$$

6.6 JANELA DE PROCESSAMENTO OTIMIZADA

Integrando todas as correlações estabelecidas, define-se a janela ótima de processamento para ferro fundido nodular com adições de nióbio:

- **Teor ótimo:** 0,15-0,25%_m Nb
- **TSE esperada:** 1137-1139°C (inoculado)
- **Contagem de nódulos:** 120-130/mm²
- **Fração perlítica:** 50-55%
- **Resistência à tração:** 620-640 MPa
- **Alongamento:** 10-12%

Esta janela maximiza o efeito nucleante do NbC enquanto minimiza a precipitação excessiva que compromete a inoculação e degrada as propriedades mecânicas em teores superiores a 0,30%_m Nb.

6.7 APLICAÇÃO INDUSTRIAL DOS MODELOS

Os modelos desenvolvidos podem ser implementados em sistema de controle em tempo real seguindo a sequência:

1. Análise térmica pré-inoculação: Determinação de TSE_0 e avaliação da qualidade do banho base
2. Predição microestrutural: Cálculo da contagem de nódulos esperada via Equação (4)
3. Ajuste de inoculação: Se necessário, modificação da taxa de inoculante baseada na Equação 15:

$$\text{Taxa inoculante (\%)} = \text{Taxa base} + 0,1 \times (1139 - TSE_0)/5 \quad (15)$$

4. Análise térmica pós-inoculação: Confirmação de TSE final e predição de propriedades via Equações (09-12)
5. Decisão de aprovação: Vazamento autorizado se todos os parâmetros estiverem dentro das especificações

A validação cruzada Leave-One-Out (LOOCV) é uma técnica estatística de validação de modelos preditivos particularmente indicada para conjuntos de dados

com número reduzido de observações. Nesta metodologia, cada observação individual do conjunto de dados é excluída sequencialmente, sendo utilizada como conjunto de teste, enquanto todas as demais (n-1) observações formam o conjunto de treinamento (STONE, 1974). O processo é repetido n vezes, onde n é o número total de amostras, resultando em n modelos distintos e, conseqüentemente, n estimativas de erro, que são posteriormente agregadas (geralmente pela média) para fornecer uma métrica de desempenho geral do modelo, como:

- Erro médio TSE-contagem: ± 8 nódulos/mm²
- Erro médio TF-resistência: ± 15 MPa
- Precisão do modelo multivariado: 95,2%

Estes níveis de precisão são superiores aos métodos convencionais de controle baseados apenas em composição química, justificando a implementação industrial da análise térmica como ferramenta preditiva primária.

Como limitação de aplicabilidade, os modelos apresentam validade comprovada para:

- Faixa de nióbio: 0,00-0,43%_m
- Temperatura de vazamento: 1360-1385°C
- Sistema de liga: Fe-C-Si-Nb com inoculação FeSi-Zr

Extrapolação além destes limites requer validação experimental adicional e possível recalibração dos coeficientes de regressão.

6.7.1 Significância científica e industrial

As correlações estabelecidas representam avanço significativo na compreensão quantitativa dos efeitos do nióbio em ferro fundido nodular, fornecendo base científica para otimização de processos industriais. A capacidade de prever propriedades mecânicas através de análise térmica não-destrutiva oferece potencial de redução de custos, melhoria da qualidade e aceleração do desenvolvimento de novas composições de liga.

A identificação do efeito de mascaramento da inoculação em teores elevados de nióbio constitui contribuição original ao conhecimento da área, com implicações diretas para estratégias de processamento em fundições que utilizam microligantes. Os modelos matemáticos desenvolvidos podem ser adaptados para outros sistemas de liga, ampliando sua aplicabilidade industrial.

7 CONCLUSÕES

Com base nos resultados experimentais deste estudo sobre adição de nióbio (0,10-0,43%*m*) em ferro fundido nodular, conclui-se que:

Microestrutura: A adição de Nb promoveu aumento na contagem de nódulos de grafita de 95 para 138 nód/mm² (teor ótimo: 0,10%*m*), com subsequente queda para 74 nód/mm² em 0,43%*m* Nb, representando redução de 22% em relação à liga base. A fração perlítica aumentou de 45% (0,00%*m* Nb) para 67% (0,10%*m* Nb), decaindo para 37% em 0,43%*m* Nb, correlacionando-se com precipitação de carbonetos NbC. Carbonetos de nióbio foram identificados por EDS em todas as adições, com morfologia variando de aglomerados (0,10%*m*) a dispersos (0,25-0,43%*m*).

Propriedades Mecânicas: O teor de 0,25%*m* Nb resultou em máxima resistência à tração (638 MPa, +15% vs liga base) e limite de escoamento (407 MPa, +15%), com alongamento de 9,9% (-32%). Acima de 0,25%*m* Nb, observou-se queda de resistência (557 MPa em 0,43%*m*) devido à redução da fração perlítica.

Análise Térmica de Solidificação: A temperatura de superresfriamento eutético (TSE) aumentou de 1132,8°C (liga base) para 1141,5°C (0,10%*m* Nb inoculado), indicando melhor potencial de nucleação. Em 0,43%*m* Nb, TSE caiu para 1129,8°C (pré-inoculação), evidenciando degradação do potencial nucleante. Contribuição principal: Identificou-se efeito de "mascaramento" onde inoculação elevou TSE em 0,43%*m* Nb, mas não recuperou contagem de nódulos, demonstrando limitação da inoculação em compensar banhos de baixa qualidade.

Aplicação Industrial: Janela ótima de processamento: 0,10-0,25%*m* Nb para equilíbrio entre resistência, ductilidade e fundibilidade. Análise térmica pré-inoculação mostrou-se ferramenta confiável para prever qualidade microestrutural final.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados e observações deste trabalho, sugerem-se as seguintes investigações para aprofundar o conhecimento sobre o tema:

- Analisar o efeito do nióbio em diferentes velocidades de resfriamento, utilizando corpos de prova com distintas espessuras. Isso permitiria avaliar se o papel do nióbio como nucleante ou promotor de carbonetos é intensificado ou atenuado em seções finas (alto resfriamento) ou espessas (baixo resfriamento).
- Replicar o estudo em ferros fundidos nodulares com diferentes composições de base, especialmente com teores mais elevados de elementos perlitizantes como cobre (Cu) e estanho (Sn), que são comuns na indústria. A interação entre o nióbio e estes elementos poderia alterar significativamente a resposta microestrutural e mecânica.
- Investigar a influência do nióbio na microestrutura e propriedades mecânicas de ferros fundidos nodulares austemperados (ADI). O nióbio, ao afetar a contagem de nódulos e a estabilidade da austenita, poderia ter um impacto significativo na cinética da reação de austêmpera e nas propriedades finais do ADI.
- Realizar análises de caracterização avançada, como a Difração de Elétrons Retroespalhados (EBSD), para quantificar o efeito do nióbio no refino de grão da matriz ferrítica/perlítica e analisar a orientação cristalográfica dos carbonetos de nióbio em relação à matriz.
- Desenvolver modelos quantitativos ou algoritmos de correlação que utilizem os parâmetros da ATS (TSE, TRE, TF) como variáveis de entrada para prever, com maior acurácia, as propriedades mecânicas finais (resistência à tração, limite de escoamento), criando uma ferramenta preditiva ainda mais robusta para aplicação industrial.

9 REFERÊNCIAS

AHMED, Mostafa *et al.* Effect of Niobium on the Microstructure and Mechanical Properties of Alloyed Ductile Irons and Austempered Ductile Irons. **Metals**, [S.L.], v. 11, n. 5, p. 703, 25 abr. 2021.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM A247-19**: Standard Test Method for Evaluating the Microstructure of Graphite in Iron Castings. West Conshohocken: ASTM International, 2019.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM A536-24**: Standard Specification for Ductile Iron Castings. West Conshohocken: ASTM International, 2024.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E407-23**: Standard Practice for Microetching Metals and Alloys. West Conshohocken: ASTM International, 2023.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E8/E8M-24**: Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials. West Conshohocken: ASTM International, 2024.

ANJOS, F. H. dos; ARAÚJO, R. B. de; STEFANESCU, D. M. Effect of base iron composition on thermal analysis curves of ductile iron. **International Journal of Metalcasting**, v. 11, n. 2, p. 221–232, 2017.

ANJOS, Vítor; RIBEIRO, Carlos A. Silva. Maximization and Control of Nodular Iron Melt's Self-Feeding Characteristics to Minimize Shrinkage. **Materials Science Forum**, [S.L.], v. 925, p. 147-154, jun. 2018.

ASKELAND, D. R.; GUPTA, S. S. Effect of Nodule Count and Cooling Rate on the Matrix of Nodular Cast Iron. *Transactions of the American Foundrymen's Society*, v. 83, p. 313-320, 1975.

ASM HANDBOOK. **Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys**. v. 1. Metals Park: ASM International, 1990.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR ISO 6506-1**: Materiais metálicos - Ensaio de dureza Brinell - Parte 1: Método de Ensaio. 1. ed. Rio de Janeiro: ABNT, 2019.

BAI, J. *et al.* Microstructures and Mechanical Properties of Ductile Cast Iron with Different Crystallizer Inner Diameters. *Crystals*, v. 12, n. 3, p. 413, 2022.

BARILE, B. *et al.* **The Different Stages of Niobium Precipitation in Cast-Iron Alloys**. In: MICROALLOYING '25: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON MICROALLOYING. Association for Iron & steel technology, 2 jun. 2025.

BEDOLLA-JACUINDE, A.; SOLIS, E.; HERNANDEZ, B. Effect of niobium in medium alloyed ductile cast irons. **International Journal Of Cast Metals Research**, [S.L.], v. 16, n. 5, p. 481-486, nov. 2003.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Fundamentos da ciência e engenharia dos materiais**. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2020.

CAMPBELL, J. **Complete Casting Handbook**. 2. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2015.

CARRASCO, Javier Cárcel *et al.* Weldability of ductile cast iron using AISI-316L stainless steel ER rod. **Revista de Metalurgia**, [S.L.], v. 58, n. 3, p. 224, 19 out. 2022.

CHEN, Xiangru *et al.* Effects of niobium addition on microstructure and tensile behavior of as-cast ductile iron. **Materials Science And Engineering: A**, [S.L.], v. 688, p. 416-428, mar. 2017.

DINIZ, E. de O. Influência do nióbio na pureza e formação da perlita de aços microligados. Dissertação (Mestrado) – UFMG, 2005.

DINIZ, J. R. **Fundação de metais: princípios e aplicações**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2018

DORNFELD, H.; GÜNTHER, R. **Gusseisen mit Kugelgraphit**. Düsseldorf: Verlag Stahleisen, 2010.

DWULAT, R.; JANERKA, K.; GRZESIAK, K. The Influence of Final Inoculation on the Metallurgical Quality of Nodular Cast Iron. **Archives Of Foundry Engineering**, [S.L.], p. 5-14, 8 set. 2021.

ELBEL, T.; HAMPL, J. Thermodynamic Analysis of Cast Irons Solidification With Various Types of Graphite. **Archives of Foundry Engineering**, v. 12, n. 4, p. 157–165, 1 dez. 2012.

EMADI, D. *et al.* Applications of thermal analysis in quality control of solidification processes. **Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry**, [S.L.], v. 81, n. 1, p. 235-242, jul. 2005.

FOURLAKIDIS, Vasilios; DIOSZEGI, Attila; EKENGÅRD, Johan. Non-metallic Inclusions in Lamellar Graphite Iron. *In*: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE

SCIENCE AND PROCESSING OF CAST IRON, 10., 2014, Mar del Plata. **Conference Paper**. Jonkoping: Spci10, 2015. p. 1-5.

FRAŚ, E.; KAPTURKIEWICZ, W.; LOPEZ, H. F. The Solidification Kinetics of Cast Iron using an Improved Thermal Analysis Technique. **Cast Metals**, v. 6, n. 3, p. 137–142, nov. 1993.

GARCIA, A.; SPIM, J. A. Avaliação térmica de ligas metálicas: aplicação da análise térmica de solidificação. **Revista Matéria**, v. 15, n. 4, p. 578–590, 2010.

GIESSEREILEXIKON. **Carbide**. Disponível em: <https://www.giessereilexikon.com/en/foundry-lexikon/Encyclopedia/show/carbide-3698/>. Acesso em: 13 ago. 2025.

GUESSER, W. L. *et al.* Influence of niobium on the microstructure and mechanical properties of ductile iron. **Materials Science Forum**, v. 1012, p. 642-648, 2021.

GUESSER, W. L. **Propriedades Mecânicas dos Ferros Fundidos**. São Paulo: ABIFA, 2009.

HANSEN, N. Hall–Petch relation and boundary strengthening. **Scripta Materialia**, v. 51, n. 8, p. 801–806, out. 2004.

HASSAN, M.; ZHU, Y.; LI, J. Influence of niobium on pearlite refinement and tensile behavior of ductile iron. **Materials Characterization**, v. 162, p. 110200, 2020.

HILLERT, M. **Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations**. Cambridge: Cambridge University Press, 1999.

HOROWICZ, S.; BARBOSA, C. A. Efeito da inoculação e da esferoidização sobre a morfologia da grafita e microestrutura do ferro fundido nodular. **Fundição e Serviços**, n. 165, p. 44-53, 2013.

JOHANSSON, S.; NILSSON, L.; SVENSSON, T. Phase diagram accuracy using DSC and diffusion couple experiments. **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, v. 26, n. 3, p. 255–261, 2005.

KIM, K. H.; LOPER, C. R. The effect of silicon on the eutectic reaction in cast iron. **Metallurgical Transactions A**, v. 10, p. 1019-1028, 1979.

LACAZE, Jacques; SERTUCHA, Jon; ÅBERG, Lena Magnusson. Microstructure of As-cast Ferritic-pearlitic Nodular Cast Irons. **Isij International**, [S.L.], v. 56, n. 9, p. 1606-1615, 2016.

LIU, B. C.; KANG, J. W.; XIONG, S. M. A study on the numerical simulation of thermal stress during the solidification of shaped castings. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 2, n. 1, p. 157–164, 1 jan. 2001.

LIU, Z. Y. *et al.* Limitations of DSC in industrial metallurgy applications. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 45, n. 1, p. 145–152, 2014.

LOCH, J. P.; CIOABĂ, I.; IANCU, M. Inoculants in ductile iron: effect on graphite nodularity. **Materials Characterization**, v. 78, p. 89–97, 2013.

LOPER, C. R.; GUESSER, W. L. Ductile Iron Fundamentals and Applications. **AFS Transactions**, v. 123, p. 1-15, 2015.

LORA, R.; ATTILA DIÓSZEGI; ELMQUIST, L. Solidification Study of Gray Cast Iron in a Resistance Furnace. **Key Engineering Materials**, v. 457, p. 108–113, 30 dez. 2010.

MARTINS, F. J. *et al.* Effect of niobium addition on the microstructure of ductile cast irons. **International Journal of Metalcasting**, v. 14, p. 1208–1218, 2020.

MELO, A. C. de S. F. **ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E MICROESTRUTURAIS DE AÇOS MICROLIGADOS PARA APLICAÇÃO ESTRUTURAL COMO LONGARINA.** [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<http://www.repositorio.poli.ufrj.br/monografias/monopoli10029775.pdf>>.

MURA, Adriana. **Use of Thermal Analysis to reduce the Microporosity in ductile iron:** analysis of micro porosity casting defect. 2021. 76 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Manufatura) - Escola de Engenharia, Jonkoping University, Jonkoping, 2021.

NEACSU, Elena Loredana *et al.* Carbide to Graphite Transition Control by Thermal Analysis in Grey Cast Irons. **Metals**, [S.L.], v. 10, n. 8, p. 993, 23 jul. 2020.

OMOLE, Sylvester Olanrewaju; OLUYORI, Raymond Taiwo. Study of carbon and silicon loss through oxidation in cast iron base metal using rotary furnace for melting. **Leonardo Electronic Journal Of Practices And Technologies**, Akure, p. 59-64, jun. 2015.

OLIVEIRA, Pedro Gabriel Bonella de. Efeito do nióbio e molibdênio na microestrutura e resistência mecânica de um aço microligado. 2016. 77 f. Dissertação (Mestrado Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, 2016.

OLIVEIRA, B. F. de. Estrutura, textura e propriedades mecânicas de aços microligados. Tese (Doutorado) – UENF, 2019.

ONSOIEN, M. I. *et al.* The Role of Oxygen in Inoculation of Ductile Iron. **AFS Transactions**, v. 107, p. 647-654, 1999.

PAN, S.; ZENG, X.; SU, X.; XIAN, J. The effect of niobium addition on the microstructure and properties of cast iron used in cylinder head. **Journal Of Materials Research And Technology**, [S.L.], v. 9, n. 2, p. 1509-1518, mar. 2020.

PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E. **Phase transformations in metals and alloys**. 3. ed. Boca Raton: CRC Press, 2009.

POWELL, R.; TREFNY, J. Accuracy and applications of thermal analysis in metal alloys. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 112, n. 2, p. 551–560, 2013.

Presentation technical paper: “Process Control of Ductile Cast Iron by Means of Thermal Analysis”. Disponível em: <<https://www.heraeus-electro-nite.com/en/electro-nite-at-a-glance/news/paper-process-control/>>. Acesso em: 16 out. 2025.

QING, L.; WANG, H.; LI, P. Influence of microalloying on graphite morphology in ductile iron. **Metallurgical Research & Technology**, v. 118, p. 240-252, 2021.

RIEBISCH, M.; PUSTAL, B.; BÜHRIG-POLACZEK, A. Influence of Carbide-Promoting Elements on the Microstructure of High-Silicon Ductile Iron. **International Journal Of Metalcasting**, [S.L.], v. 14, n. 4, p. 1152-1161, 9 mar. 2020.

RIVERA, I. L. *et al.* Microalloyed niobium influence on ductile ferrite cast irons. **International Journal Of Cast Metals Research**, [S.L.], v. 16, n. 1-3, p. 65-70, ago. 2003.

SANTOS, M. M. *et al.* Aplicação da análise térmica de solidificação em fundições: estudo de caso em ferro fundido nodular. **Revista Tecnologia**, v. 40, n. 2, p. 23–34, 2019.

SEOK, M.-Y. *et al.* Estimation of the Hall–Petch strengthening coefficient of steels through nanoindentation. **Scripta Materialia**, v. 87, p. 49–52, 15 set. 2014.

SKALAND, T.; GRONG, Ø.; GRONG, T. A Model for the Graphite Formation in Ductile Cast Iron: part i. inoculation mechanisms. **Metallurgical Transactions A**, [S.L.], v. 24, n. 10, p. 2321-2345, out. 1993.

SMITH, W. F.; HASHEMI, J. **Foundations of Materials Science and Engineering**. 5. ed. New York: McGraw-Hill, 2011.

SOUZA, Tania Nogueira Fonseca. **PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E MECÂNICA DE FERROS FUNDIDOS NODULARES E FERROS**

FUNDIDOS NODULARES AUSTEMPERADOS COM ADIÇÃO DE NIÓBIO. 2012. 166 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

STEFANESCU, D. M. **Science and Engineering of Casting Solidification.** [s.l.] Springer Science & Business Media, 2002.

STEFANESCU, Doru M.; ALONSO, Gorka; SUAREZ, Ramon. Recent Developments in Understanding Nucleation and Crystallization of Spheroidal Graphite in Iron-Carbon-Silicon Alloys. **Metals**, [S.L.], v. 10, n. 2, p. 221, 5 fev. 2020.

STEFANESCU, Doru Michael. Thermal analysis—theory and applications in metalcasting. **International Journal Of Metalcasting**, Cham, Suíça, p. 7-22, jan. 2015.

STONE, M. Cross-Validatory Choice and Assessment of Statistical Predictions. **Journal of the Royal Statistical Society: Series B (Methodological)**, v. 36, n. 2, p. 111–133, jan. 1974.

YAN, Yong Sheng *et al.* Effect of Niobium on the Morphology of Nodular Graphite in Ductile Iron. **Advanced Materials Research**, [S.L.], v. 852, p. 163-167, jan. 2014.

ZHOU, J. Colour Metallography of Cast Iron – Chapter 1 Introduction (I). **China Foundry**. [S.L.], v. 6, n. 1, p. 57-65, fev. 2009.

ZHOU, Zhu-Hua *et al.* The Precipitation of Niobium Carbide and Its Influence on the Structure of HT250 for Automobile Wheel Hubs. **Materials**, [S.L.], v. 14, n. 20, p. 6109, 15 out. 2021.