

COMPORTAMENTO DE ALUMINATOS NO ALUMÍNIO
LÍQUIDO E IMPLICAÇÕES PARA O REFINO DE
GRÃO DO ALUMÍNIO

12/79

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE CAMPINAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

COMPORTAMENTO DE ALUMINATOS NO ALUMÍNIO LÍQUIDO
E IMPLICAÇÕES PARA O REFINO DE GRÃO DO ALUMÍNIO

Maria Helena Robert

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Campinas - UNICAMP como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIAS.

- CAMPINAS -

1979

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao *Prof. Dr. Trevor William Clyne* a orientação e auxílio prestados para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao *Prof. Dr. Nivaldo Lemos Cupini* pelas proveitosas discussões, e pelo apoio prestado.

Aos amigos *Roseana da Exaltação Trevisan* e *José Miguel Zelaya Bejarano* pela paciente colaboração.

Aos colegas que auxiliaram desinteressadamente nos trabalhos experimentais: *Rita Helena B. Jacón*, *José Antonio Albino*, *Antonio Laerte Struziato*, e ao pessoal do Laboratório de Montagem e Fabricação.

Agradeço ainda ao *José Roberto Donadon*, *Marcos Padula*, *Luíza Maria de Campos* e *Yoshiko Hashimoto* que auxiliaram na elaboração deste trabalho.

COMPORTAMENTO DE ALUMINATOS NO ALUMÍNIO LÍQUIDO E IMPLICAÇÕES PARA
O REFINO DE GRÃO DO ALUMÍNIO

R E S U M O

Foi analisado o comportamento dos aluminatos $TiAl_3$, $NbAl_3$ e $ZrAl_3$, tidos como prováveis refinadores do Alumínio, quando inoculados ao líquido em diferentes condições de concentração, temperatura e tempo de retenção do banho previamente ao vazamento. Foram utilizadas condições práticas e críticas de inoculação e vazamento, e os efeitos de refino observados foram associados ao comportamento do aluminato no líquido, em cada caso.

Os tres tipos de aluminatos analisados apresentaram diferentes resultados: enquanto o $TiAl_3$ se dissolveu rapidamente no líquido em condições práticas de utilização e também rapidamente se reprecipitou em banhos saturados com respeito ao Titânio, o $NbAl_3$ apresentou uma alta estabilidade, com forte tendência à aglomeração e coalescência, mesmo em banhos sujeitos às condições críticas. O $ZrAl_3$ apresentou um comportamento intermediário, com dissolução e reprecipitação lentas.

Quanto ao efeito de refino obtido, a rápida dissolução do $TiAl_3$ pareceu não ter um efeito significativo: um alto grau de refino é obtido em qualquer condição.

O mais fraco efeito produzido pelo $NbAl_3$ em relação ao $TiAl_3$, pode ainda ser reduzido pela aglomeração e/ou decantação de suas partículas.

Quanto ao $ZrAl_3$, quando utilizado em condições que assegurem a sua sobrevivência, produziu um efeito de refino comparável ao obtido com $TiAl_3$ em alguns casos.

BEHAVIOUR OF ALUMINIDES IN LIQUID ALUMINIUM AND IMPLICATIONS FOR
GRAIN REFINING OF ALUMINIUM

A B S T R A C T

The effect of using certain transition metals as grain refining agents for cast aluminium was investigated over a range of melt concentrations and thermal conditions. The relative efficiencies of Ti, Nb and Zr were characterized. These results were correlated with the observed behaviour of the aluminides $TiAl_3$, $NbAl_3$ and $ZrAl_3$ (which are thought to act as substrates for multiple nucleation of grains of aluminium) in liquid aluminium.

Particles of the three compounds were found to exhibit different characteristics. For example, $TiAl_3$ dissolves rapidly under many conditions and may also be rapidly reprecipitated from saturated solution, while $NbAl_3$ has a higher stability and is thus more subject to agglomeration and coalescence during holding. The behaviour of $ZrAl_3$ was found to be intermediate between these extremes.

These characteristics were related to features of the grain refinement observed. Strong refinement was obtained with titanium, corresponding to easy precipitation kinetics for $TiAl_3$, possibly on stable substrates of boride particles. Refinement is also observed with niobium and zirconium, although it is generally less pronounced and may be reduced by agglomeration and sedimentation phenomena, with poisoning of nucleation sites a further possibility.

Í N D I C E

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1. Introdução Geral	1
1.2. Objetivos	2
1.3. Seleção de Sistemas para Estudo	3
CAPÍTULO 2 - PRINCÍPIOS BÁSICOS	4
2.1. Termodinâmica e Cinética de Transformações	4
2.1.1. Mudança de estado líquido-sólido	6
2.1.2. Dissolução	8
2.1.3. Precipitação	10
2.1.4. Engrossamento (Coarsening)	13
2.1.5. Sedimentação	14
2.2. Teoria da Solidificação	16
2.2.1. Nucleação homogênea	17
2.2.2. Nucleação heterogênea	21
2.2.3. Eficiência de nucleação heterogênea	26
2.2.3.1. Ângulo de molhamento	28
2.2.3.2. Geometria da superfície do substrato	31
2.2.3.3. Limpeza da superfície do substrato	33
2.2.3.4. Estabilidade do substrato no líquido	34
2.2.3.5. Dispersão do substrato no líquido	34
2.3. Refino de Grão de Nucleação Heterogênea em Alumínio	35
2.3.1. Teorias de refino de Alumínio por inoculação de Titânio ou Titânio mais Boro	35
2.3.2. Perda do efeito do Titânio com o tempo de retenção do líquido antes do vazamento (fading)	38
2.3.3. Refino de grão de Alumínio por inoculação de outros elementos de transição	40
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS	42
3.1. Preparo dos Materiais Utilizados	42
3.1.1. Matéria prima	42
3.1.2. Obtenção de ligas-mãe	42
3.1.3. Técnica de inoculação	43
3.1.4. Obtenção de espécimens dos Aluminatos	43

3.2.	Equipamentos Utilizados	45
3.3.	Testes de Estabilidade do Intermetálico Inocula do	45
3.3.1.	Comportamento, no líquido, do intermetálico inoculado	45
3.3.2.	Efeito do tempo de solidificação	46
3.3.3.	Dissolução de espécimens do intermetálico ...	46
3.4.	Características de Refino em Lingotes	48
3.5.	Técnicas de Análise dos Resultados	48
3.5.1.	Preparo das amostras	48
3.5.2.	Técnicas de análise	49
CAPÍTULO 4	- RESULTADOS PRELIMINARES	55
4.1.	Liga-mãe	55
4.2.	Espécimens dos Intermetálicos NbAl ₃ e TiAl ₃ ...	56
CAPÍTULO 5	- RESULTADOS DEFINITIVOS	72
5.1.	Dissolução dos espécimens do intermetálico	72
5.2.	Comportamento de partículas do intermetálico em suspensão	72
5.2.1.	Efeito da concentração de Nióbio, Titânio e Zircônio e da temperatura de inoculação	75
5.2.2.	Efeito da diferença das temperaturas de inocu lação e vazamento	83
5.2.3.	Efeito do tempo de retenção, a uma dada tempe ratura, antes do vazamento	91
5.2.4.	Efeito do tempo de solidificação	105
5.3.	Características de Refino	109
5.3.1.	Efeito da concentração de Nióbio, Titânio e Zircônio	111
5.3.2.	Efeito da temperatura de inoculação	116
5.3.3.	Efeito do tempo de retenção	120
CAPÍTULO 6	- DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	125
6.1.	Dissolução e precipitação das partículas do in- termetálico	125
6.1.1.	TiAl ₃	126
6.1.2.	NbAl ₃	128
6.1.3.	ZrAl ₃	131

6.2. Características de Refino	132
6.2.1. $TiAl_3$	132
6.2.2. $NbAl_3$	135
6.2.3. $ZrAl_3$	136
CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES	138
7.1. Quanto ao Comportamento, no líquido, do interme- tálico inoculado	138
7.2. Quanto ao efeito de refino produzido	138
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	140
ANEXO I - Valores de propriedades selecionadas de alguns me- tais de transição	144
- Valores de propriedades selecionadas de alguns in- termetálicos	145
ANEXO II - Diagramas de equilíbrio	146
ANEXO III - Análise química do Alumínio utilizado	149

CAPÍTULO 1

1.1. Introdução Geral

O refino de grão do Alumínio através de inoculantes artificiais é prática corrente em fundições.

A alta potência de refino de Alumínio por meio de adições de sais de Titânio ou Titânio-Boro é fato comprovado e apresentado com frequência tanto na literatura quanto na utilização industrial.

Além disso, parâmetros operacionais como temperatura de inoculação, temperatura de vazamento, tempo de retenção do banho após inoculação e antes do vazamento, tempo de solidificação, forma e são amplamente pesquisados e seus efeitos no grau de refino obtido são de conhecimento geral.

No entanto, o mecanismo de atuação dos refinadores é origem de controvérsias entre vários estudiosos do assunto⁽¹⁻¹¹⁾. Alguns atribuem o efeito de refino à partícula sólida $TiAl_3$ que agiria como nucleante do Alumínio, enquanto outros acreditam na atuação do Titânio como formador de carbonetos que seriam o agente nucleante. Outros ainda atribuem o efeito do Titânio à possível superesfriamento constitucional provocado por sua presença no líquido em solidificação.

Embora todas essas hipóteses sejam aventadas, a mais estudada e aceita é a da formação do aluminato $TiAl_3$ que, na reação peritética do Alumínio, reação esta que ocorre a $660^{\circ}C$, se revestiria de uma camada de Alumínio sólido (fase α). Esta partícula recoberta da fase α seria o nucleante ideal para o líquido.

Com base nessa teoria, outros autores⁽¹²⁻¹⁵⁾ tentaram obter estruturas refinadas através da inoculação de outros elementos de transição com características físico-químicas e relações com o Alumínio semelhantes ao Titânio. Assim, foram analisados os efeitos da adição de Nióbio, Zircônio, Tântalo, Hafnio, Vanádio e Cromo. Na maioria dos casos as tentativas não tiveram sucesso, obtendo-se graus de refino inferiores aos obtidos com o tradicional Titânio e Titânio-Boro.

Em trabalho recente (16), no entanto, foi viabilizado o uso de Níobio na forma de liga-mãe, obtendo-se resultados comparáveis (mas inferiores) aos obtidos com Titânio e Titânio-Boro.

O entendimento do motivo dessa diversidade de resultados obtidos com os diferentes elementos, mesmo quando a operação de inoculação é feita diretamente com o aluminato XAl_3 , é assunto de pesquisas recentes.

O tipo de comportamento desses aluminatos inoculados diretamente ao líquido, isto é, sua sobrevivência ou dissolução seguida ou não de reprecipitação no líquido a alta temperatura, pode ser o fator determinante de sua eficiência como refinador de grão. Apesar da importância desse tipo de informação, isto é, a estabilidade de cada aluminato durante a manutenção no Alumínio líquido e seu efeito no grau de refino obtido, é escassa ou quase nula a quantidade de dados a respeito.

Assim, o mecanismo pelo qual elementos de transição podem ou não refinar estruturas de Alumínio é ainda assunto não dominado e que merece maiores estudos.

Além da diversidade de opções quanto ao tipo de inoculante a ser utilizado, é de vital importância o conhecimento do modo de atuação de cada um deles; com esse conhecimento torna-se fácil a manipulação dos parâmetros tecnológicos com o objetivo de se programar ou pelo menos prever o resultado de uma operação de refino de grão.

1.2. Objetivos

Observada na literatura a falta de informações sobre como e porque elementos de transição produzem efeitos diversos quando adicionados ao Alumínio com o objetivo de provocar o refino de grão por nucleação heterogênea, embora teoricamente deveriam se comportar de maneira semelhante, objetiva-se com este trabalho dar alguma contribuição à elucidação de tal diversidade de atuação e também tentar esclarecer o comportamento no caso do Titânio.

Para isto é analisado o comportamento de alguns aluminatos no Alumínio líquido durante a sua solidificação e o efeito de refino produzido em lingotes; através das seguintes análises específicas:

- estudo do efeito da concentração do elemento adicionado ao banho;
- estudo do efeito da temperatura de inoculação;
- efeito do tempo de solidificação;
- efeito do tempo de retenção antes do vazamento;
- estudo da taxa de dissolução no Alumínio líquido, de espécimens obtidos dos aluminatos.

Pelos resultados obtidos, procura-se discutir sob o ponto de vista termodinâmico e cinético as diferenças no comportamento das partículas utilizadas como inoculante, e relacionar essas diferenças aos seus efeitos no grau de refino de estruturas.

1.3. Seleção de Sistemas para Estudo

Dos elementos de transição já analisados na literatura como refinadores de Alumínio, o mais importante, em termos de quantidade de informação e potência de atuação é, sem dúvida, o Titânio, seguido recentemente em interesse pelo Nióbio. Além disso a utilização corrente do Titânio e a recente pesquisa com o Nióbio, sugerindo que pode ser um refinador de grão de eficiência comparável ao Titânio, justificam um estudo mais detalhado de suas propriedades refinadoras. Escolheu-se também o Zircônio, de obtenção relativamente fácil no mercado e propriedades muito próximas aos dois elementos anteriores.

Todos os elementos são adicionados na forma de aluminatos de fórmula XAl_3 , tendo como veículo ligas-mãe contendo aproximadamente 5% X, já que este parece ser o meio mais adequado, evitando-se contaminação da superfície do substrato e/ou sua perda para a escória do banho.

O comportamento desses aluminatos foi analisado em condições práticas de utilização e em situações críticas de temperatura e tempo de retenção.

CAPÍTULO 2

PRINCÍPIOS BÁSICOS

2.1. Termodinâmica e Cinética de Transformações

Entende-se por "transformação" o rearranjo de átomos, íons ou moléculas de um sistema, de uma configuração metaestável para outra de diferente energia livre.

A possibilidade de ocorrência de uma transformação está vinculada a fatores termodinâmicos: ela poderá ocorrer espontaneamente se com isto houver diminuição da energia livre do sistema (2º princípio da termodinâmica).

Essa diminuição da energia livre é, portanto, a "força motriz" da transformação; no entanto a sua presença é fator necessário mas não suficiente para que o processo ocorra. Um sistema geralmente passa de um estado para outro através de uma sequência de estados de transição de mais alta energia que o inicial e final. Por exemplo, o rearranjo atômico para uma transformação exige que os átomos tenham um excesso de energia, isto é, sejam excitados, para saírem de sua situação de equilíbrio, para em seguida se rearranjarem na situação de menor energia.

Essa energia adicional é chamada "energia de ativação" do processo e é frequentemente fornecida por uma elevação da temperatura; o processo é dito então termicamente ativável.

Na Figura 2.1 é esquematizada a mudança na energia livre do sistema submetido a uma transformação.

Valores negativos de ΔG significam que a transformação é termodinamicamente viável. Já a sua ocorrência efetiva e seu progresso são determinados por fatores cinéticos, traduzidos pela "energia de ativação". Havendo uma força motriz ΔG suficiente, um baixo valor de energia de ativação significa a possibilidade de uma maior parcela do sistema ter energia suficiente para participar da transformação ao mesmo tempo, de modo que o processo é acelerado.

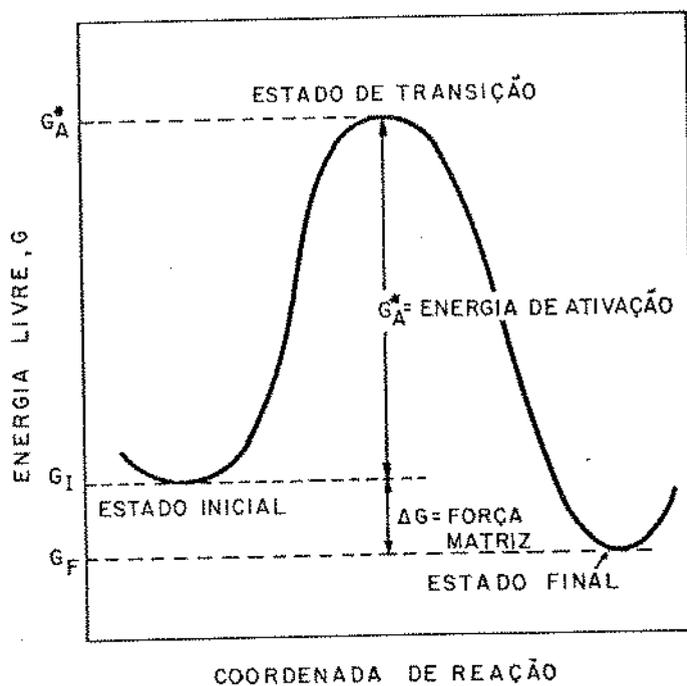


Figura 2.1. Alteração da energia livre de um sistema submetido a uma transformação. Entende-se por "coordenada de reação" qualquer variável que descreva o progresso da transformação.

É importante salientar a independência da velocidade de reação (taxa de transformação com o tempo) com relação à força motriz. Pode-se, por exemplo, na Figura 2.1, traçar qualquer curva de G_I a G_F com diferentes energias de ativação e mantendo-se a força motriz. Pode-se portanto alterar a cinética de uma transformação sem alterar sua termodinâmica. Um exemplo prático disso é a utilização de catalizadores, que diminuem a energia de ativação, sem alterar a força motriz.

Alguns tipos de transformações são de especial interesse em processos de solidificação e inoculação para refino de grão de metais e serão discutidos a seguir.

2.1.1. Mudança de estado líquido-sólido

O processo de solidificação de um metal envolve a nucleação e o crescimento da fase sólida no seio do líquido.

A energia livre de volume de uma dada fase é dada por:

$$G_V = H - TS \quad (1)$$

onde:

H é a entalpia e

S a entropia da fase à temperatura T.

A dependência da energia livre G_V com a temperatura é mostrada na Figura 2.2, para os estados líquido e sólido de um metal puro.

O aparecimento de embriões sólidos no seio do líquido provoca uma variação na energia livre do sistema, pois tais embriões possuem uma estrutura cristalina definida, com energia livre (de volume) diferente da mesma região quando ainda no estado líquido. Além disso têm associada à eles uma superfície e portanto uma energia de superfície.

Desse modo a variação de energia livre do sistema será dada genericamente por:

$$\Delta G = \Delta G_S \cdot S + \Delta G_V \cdot V \quad (2)$$

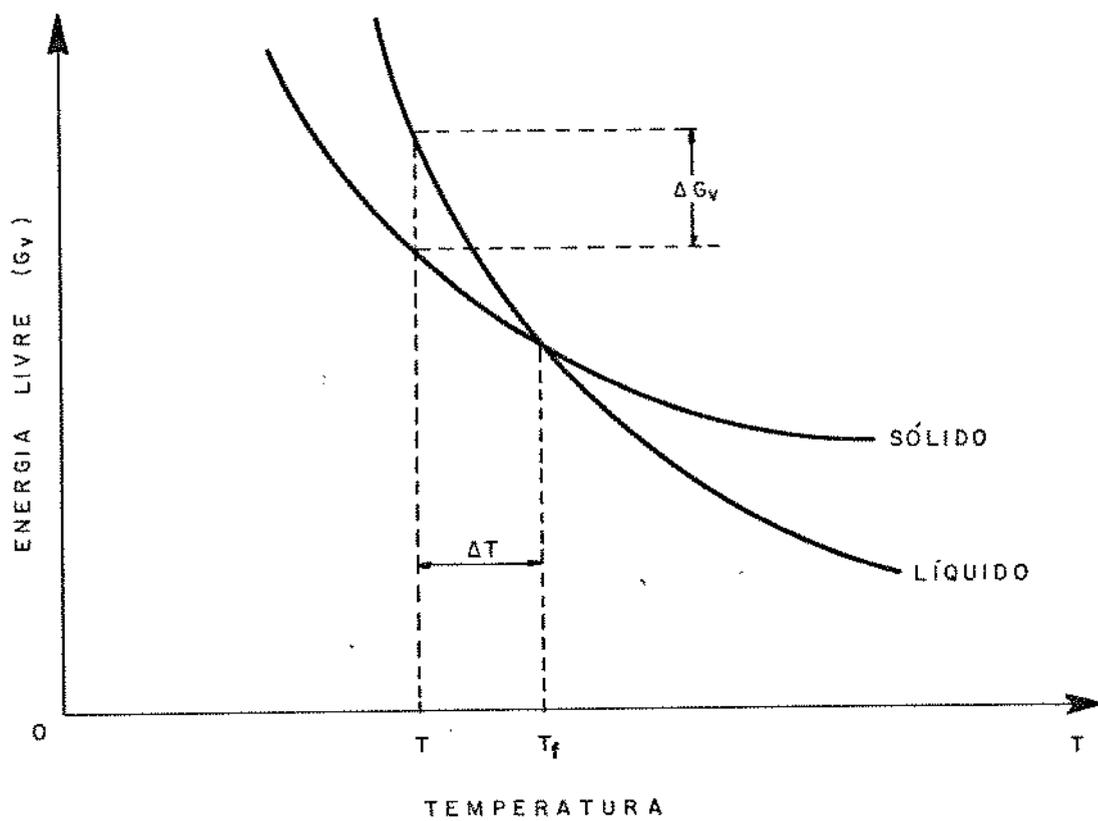


Figura 2.2. Variação da energia livre em função da temperatura, para um metal puro.

Para haver a possibilidade de ocorrência da transformação líquido-sólido a uma dada temperatura, a contribuição negativa de $(\Delta G_V \cdot V)$ deve superar a contribuição positiva de $(\Delta G_S \cdot S)$ dada pela necessidade de se formar uma superfície. No início do processo, isto é, para embriões extremamente pequenos, a contribuição da superfície predomina sobre a de volume, pois a relação (V/S) é pequena, o que significa uma dificuldade na iniciação do processo de formação do sólido.

Esta dificuldade pode ser reduzida com uma diminuição adicional da temperatura do líquido. Como mostrado na Figura 2.2, a magnitude de ΔG_V depende da temperatura (do superesfriamento do líquido). Aumentando-se ΔT suficientemente, $(\Delta G_V \cdot V)$ torna-se maior que $(\Delta G_S \cdot S)$ ainda que somente embriões muito pequenos (V/S pequeno) produzidos por flutuações térmicas locais existam no líquido, e a solidificação tem possibilidade de ocorrer.

No entanto, este valor suficiente da força motriz ΔG_V não fornece nenhuma indicação sobre a velocidade de transformação; por exemplo, se a temperatura do sistema for reduzida para um valor menor que T_f , onde o sólido deveria ser formado ($\Delta G_V < 0$), isto não significa que a solidificação ocorre instantaneamente.

A formação do sólido envolve o alinhamento de átomos com energia de ativação suficiente e sua cinética depende do tempo e da temperatura, já que o processo é geralmente controlado por fenômenos de transporte.

Os aspectos cinéticos serão analisados com mais detalhes no item 2.2.

2.1.2. Dissolução

A dissolução de um material, em particular uma massa sólida, em um metal líquido envolve dois processos: a ativação e retirada dos átomos da interface sólido-líquido e o seu transporte numa camada adjacente à esta interface. A taxa global de dissolução pode ser controlada por um ou outro processo, ou pelos dois, dependendo da situação.

- O primeiro processo, envolvendo somente a ativação e saída de átomos da superfície do sólido, foi proposto por Lommel e Chalmers (17) e investigado para a transferência isotérmica de material de uma amostra de chumbo sólido para ligas líquidas de Chumbo-Estanho. É baseado na teoria cinética da fusão e solidificação de Jackson e Chalmers (18,19).

Segundo esses autores, a taxa de fusão (saída do sólido para o líquido) de átomos tipo A de uma liga de composição C é um processo termicamente ativado, com dependência exponencial com a temperatura, do tipo:

$$R_A = K \left(\exp - \frac{Q_A}{RT} \right) \quad (3)$$

onde

- R_A = taxa de fusão de átomos tipo A
- Q_A = energia ativação para saída de átomos A do sólido
- K = constante dos gases
- T = temperatura absoluta

No fator K está embutido um fator geométrico relativo à superfície do sólido, que leva em conta o raio de curvatura dessa superfície. De acordo com Jackson e Chalmers (18), o aumento do raio de curvatura dificulta a saída de átomos dessa superfície, ainda que este fator seja geralmente de baixa importância.

Dessa maneira, a saída de átomos de uma superfície convexa deve ser mais fácil que de uma superfície plana, uma vez que os átomos estão nesta última, mais fortemente ligados, isto é, eles têm, em média, maior número de vizinhos. A taxa de dissolução deve ser portanto maior em superfícies convexas.

Além disso K é dependente também da composição do sólido e do líquido, uma vez que a facilidade de movimento de átomos depende da direção do movimento e portanto do tipo de vizinhos que ele possui no estado sólido. Quanto ao líquido, a sua composição é importante uma vez que a solubilidade de um metal em outro é definida para uma dada temperatura. Esse mecanismo de dissolução, dependente somente da ativação de átomos da interface, é considerado por seus autores predominante no comando da taxa de dissolução

quando fortes convecções estão presentes no líquido. Nesta situação, a camada enriquecida do elemento em dissolução, que normalmente se forma na frente da interface sólido-líquido, pode se tornar suficientemente fina para não interferir significativamente no processo.

Deve-se lembrar no entanto que a convecção total produz um aumento na composição de todo o líquido, e como a velocidade de dissolução depende inversamente dessa composição, o processo tem sua velocidade reduzida à medida que progride.

- Quando a convecção não é suficiente para manter a composição do líquido uniforme em toda a sua extensão, a camada enriquecida do elemento em dissolução, onde a transferência atômica se dá somente por difusão, pode se tornar suficientemente espessa para comandar o processo de dissolução, o que dependerá agora da taxa de difusão nessa camada^(20,21).

Darby et al⁽²⁰⁾ e ainda Lommel e Chalmers⁽¹⁷⁾ verificaram uma dependência da taxa de dissolução com a temperatura também na forma da equação de Arrhenius, isto é, exponencial, quando trabalhando em sistemas providos de agitação mecânica no líquido. Os resultados obtidos por esses autores são consistentes com o modelo da camada saturada, o qual assume que o fator dominante no controle da taxa de dissolução é a difusão nesta camada.

Por outro lado, Stevenson e Wulff⁽²¹⁾, estudando o comportamento de Cobre, Níquel e ligas sólidas desses elementos, em Chumbo líquido propuseram que a taxa de dissolução é controlada por um mecanismo misto dos dois analisados, principalmente a altas temperaturas, alta velocidade de movimento de interface líquido/sólido e alto grau de saturação do líquido.

2.1.3. Precipitação

O processo de precipitação de uma fase ou um composto a partir de uma solução líquida envolve, da mesma maneira que a solidificação, a nucleação e o crescimento da nova fase, no caso o precipitado. O processo deve, portanto, vencer barreiras termodinâmicas e cinéticas para ocorrer e ser efetivo.

A solução líquida, a uma dada temperatura, tem associada a ela uma energia livre G_{LIQ} dada pela equação (1); assim como

também cada fase ou composto possível de ser formado a partir dessa solução.

A Figura 2.3 esquematiza a variação da energia livre de um sistema binário hipotético, em função de sua composição e a uma dada temperatura. Um diagrama desse tipo é comum em sistemas metálicos binários. Para este sistema tem-se:

$$G_{LIQ} = H_{LIQ} - TS_{LIQ} \quad (4)$$

$$G_{\alpha} = H_{\alpha} - TS_{\alpha} \quad (5)$$

$$G_{\beta} = H_{\beta} - TS_{\beta} \quad (6)$$

Neste caso, a miscibilidade dos dois componentes não é total para qualquer fração de A e B. Líquidos com composições entre C_1 e C_2 são termodinamicamente estáveis à temperatura definida do diagrama, enquanto que a precipitação da fase α é favorecida em líquidos com composições menores que C_1 e a fase β em líquidos com composições maiores que C_2 .

Pela equação (4), a menos que a temperatura do sistema seja suficientemente elevada para o termo $(-TS_{LIQ})$ ser predominante, mantendo G_{LIQ} com valor baixo, a instabilidade do líquido é fortemente dependente de sua entalpia H_{LIQ} . Altos valores de H_{LIQ} indicam alta instabilidade e portanto facilidade de precipitação da nova fase, o que é traduzido por um baixo valor de entalpia de formação (ΔH_f) da fase ou composto em questão, que terá então menor energia livre àquela temperatura que o líquido de mesma composição. (O valor de ΔH_f pode ainda ser relacionado empiricamente com o ponto de fusão do composto: alto ponto de fusão indica normalmente alto ΔH_f).

A possibilidade da precipitação da nova fase depende, portanto, de uma redução na energia livre do sistema associada à transformação; isto é, depende de uma força motriz.

Como a solubilidade de um material em outro depende da temperatura e concentração do soluto, essa força motriz pode ser fornecida pela saturação da solução a uma dada temperatura (22).

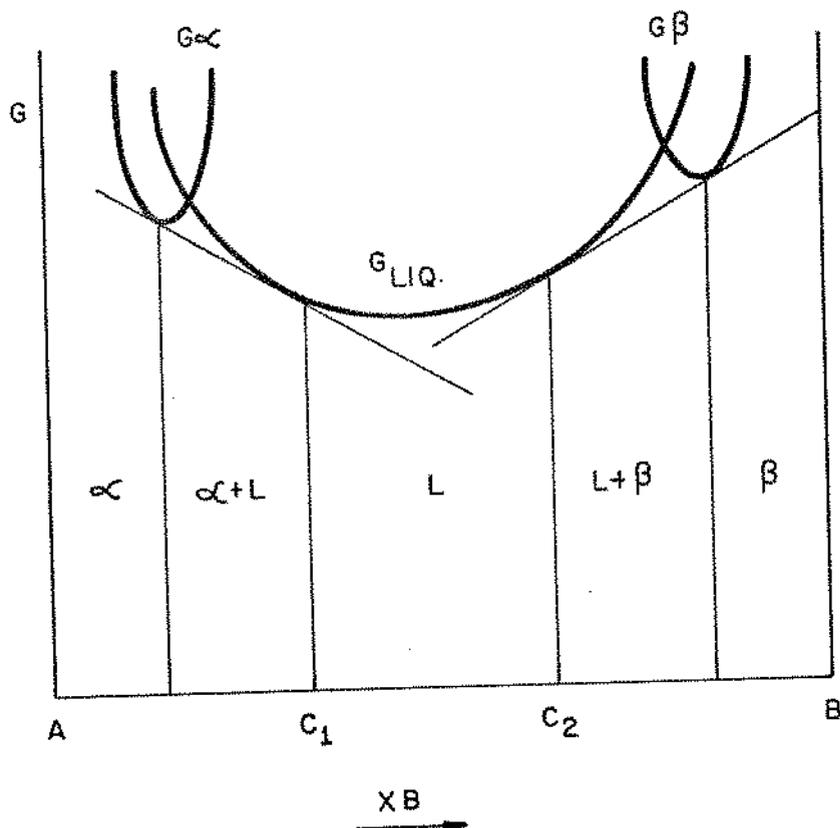


Figura 2.3. Variação da energia livre de um sistema binário hipotético, em função da sua composição, a uma dada temperatura.

Da mesma maneira que na solidificação, a nucleação do precipitado é prejudicada no início do processo pela alta contribuição da superfície criada, em relação ao volume, para embriões pequenos.

Essa barreira inicial à nucleação pode ser reduzida com uma saturação adicional da solução, analogamente ao superesfriamento na solidificação.

A dimensão e distribuição finais das partículas do precipitado dependem de fatores cinéticos: suas taxas de nucleação e crescimento.

A cinética de nucleação de precipitados semelhante à da solidificação, será tratada no item 2.2.

O crescimento de cristais, ou adição de átomos ao precipitado, por sua vez, pode ser tratado como um processo inverso à dissolução, envolvendo difusão e "reação" (entrada ou saída de átomos) na interface.

Teorias semelhantes à de Chalmers para dissolução foram desenvolvidas por Turnbull⁽²³⁾ para precipitação, que verificou também a influência da forma do precipitado na sua taxa de crescimento.

Além disso, Nielsen⁽²⁴⁾ verificou a influência da concentração de soluto na taxa de crescimento do precipitado: para soluções diluídas ($< 4 \cdot 10^{-4}$ M) o processo é controlado pela reação na interface, enquanto para soluções concentradas prevalece o mecanismo de difusão.

2.1.4. Engrossamento (coarsening)

Partículas sólidas quimicamente estáveis em suspensão num líquido, podem ter suas dimensões aumentadas por processos de aglomeração e coalescência, o que é termodinamicamente viável, uma vez que a tendência à redução da energia livre do sistema pode ser satisfeita pela redução das áreas interfaciais internas a ele.

Um outro mecanismo de engrossamento de partículas em suspensão, similar ao que ocorre com precipitados em soluções sólidas supersaturadas, e conhecido como mecanismo de Ostwald, pode ocorrer.

O mecanismo de Ostwald consiste na dissolução parcial de partículas, provocando o enriquecimento do material no sólido adjacente à interface.

Como visto anteriormente (item 2.1.3), a taxa de dissolução é maior quanto menor o raio de curvatura da partícula, de modo que a concentração de soluto no sólido adjacente às partículas pequenas é maior que para partículas maiores.

A Figura 2.4 mostra a distribuição de soluto ao redor de precipitados de raios diferentes, numa matriz sólida.

O efeito desse gradiente de concentração é o fluxo de soluto, por difusão, da partícula menor para a maior, o que tem como consequência a dissolução da menor e crescimento da maior; diminuindo o número total de partículas na matriz.

No líquido seria difícil ou impossível manter os gradientes de concentração ao longo de uma linha entre duas partículas, devido à tendência à sua eliminação pelas correntes de convecção.

Porém, é verdade que partículas pequenas vão ter uma tendência a perder soluto para a vizinhança, é por isso dissolver, evaporando localmente o líquido. Uma partícula presente nesse local pode incorporar o excesso de soluto, tendo suas dimensões aumentadas.

De qualquer maneira, como as partículas não estão estacionárias no líquido, a dissolução ou crescimento de cada uma vai depender das condições locais. Isto torna esse mecanismo secundário diante da possibilidade de aglomeração e coalescência.

As correntes convectivas no líquido incentivam a aproximação de partículas e sua aglomeração.

Agitação intensa, por outro lado, promove a sua dispersão.

2.1.5. Sedimentação

Partículas sólidas em suspensão, com densidade diferente da densidade do líquido, tendem a sedimentar ou flutuar por ação da gravidade quando o sistema é mantido em repouso.

A velocidade de queda de uma partícula esférica num meio líquido sem correntes de convecção é função de sua densidade e diâmetro, e da densidade e viscosidade do meio, que por sua vez é função da temperatura. Esta relação é escrita por Stokes e citada por

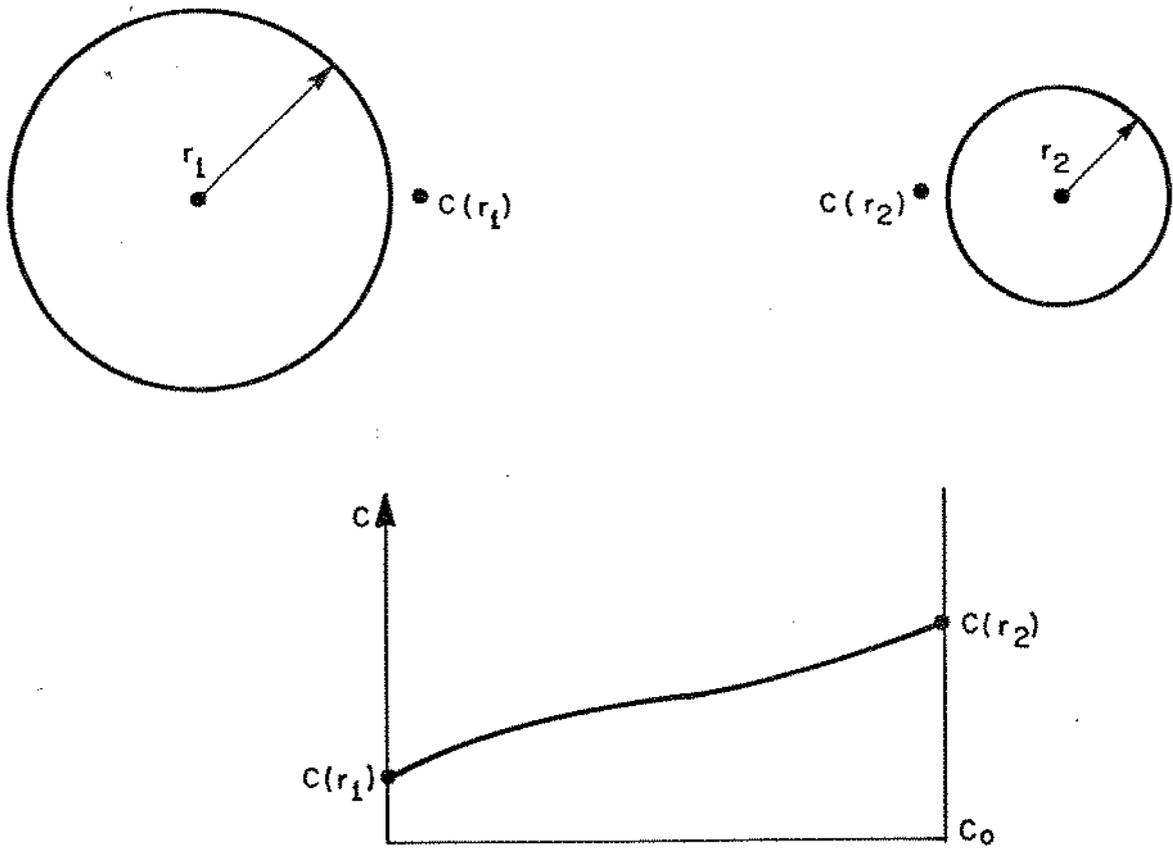


Figura 2.4. Distribuição de soluto numa matriz sólida, na região entre dois precipitados esféricos de raios diferentes.

Stokes⁽²⁵⁾ para fluxos laminares em fluido incompressível:

$$v = \frac{g(\rho - \rho_1)}{\eta} \cdot \frac{2 R^2}{9} \quad (7)$$

onde

- g = aceleração gravidade
- ρ = densidade da partícula
- ρ_1 = " do líquido
- η = viscosidade do líquido
- R = raio da partícula

A sedimentação ou a flutuação de partículas, além de alterar sua distribuição no líquido, auxiliando sua aglomeração nas regiões inferiores do recipiente ou na sua superfície, podem ter como efeito um aumento nas suas dimensões, por coalescência das partículas aglomeradas.

Esses efeitos no entanto podem ser diminuídos com a promoção de agitação no líquido, mantendo-se a dispersão das partículas na suspensão.

2.2. Teoria da Solidificação

O processo de nucleação do sólido no líquido pode ser classificado em dois grupos, dependendo das condições em que ocorre:

2.2.1. Nucleação homogênea

2.2.2. Nucleação heterogênea

O valor do superesfriamento necessário à solidificação é característico para cada uma dessas condições. Assim, para uma efetiva nucleação homogênea, o valor de ΔT necessário difere do ΔT para a heterogênea, conforme será analisado nos itens seguintes.

2.2.1. Nucleação homogênea

Quando a formação da fase sólida ocorre pelo agrupamento e ordenação de átomos numa certa região do líquido, sem interferência energética de partículas ou superfícies estranhas, a nucleação é chamada homogênea.

A teoria clássica da nucleação, desenvolvida inicialmente por Volmer e Weber⁽²⁶⁾ e Becker e Döring⁽²⁷⁾ para a transformação vapor puro-líquido e desenvolvida posteriormente por Turnbull⁽²⁸⁾ e Holloman⁽²⁹⁾ para transformações líquido puro-sólido, considera o aparecimento de um embrião sólido de forma esférica, no meio do líquido.

A variação da energia livre do sistema devida à formação desse embrião esférico é dada por

$$\Delta G = \gamma_{SL} \cdot (4\pi r^2) + \Delta G_V \cdot \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right) \quad (8)$$

onde γ_{SL} é a energia livre de superfície, por superfície formada
 r é o raio do embrião
 ΔG_V é a diferença em energia livre (por unidade de volume) entre os estados líquido e sólido para o superesfriamento considerado.

A variação na energia livre do sistema, em função do raio do embrião formado é representada na Figura 2.5.

Como foi analisada anteriormente, para embriões extremamente pequenos a contribuição da superfície predomina sobre a de volume, resultando num aumento global da energia livre do sistema, o que por sua vez torna o embrião instável. Desse modo, existe um raio crítico r^* a partir do qual o embrião sobrevive, se tornando um núcleo da nova fase.

O valor de r^* é obtido fazendo-se $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial r} \right) = 0$, o que resulta :

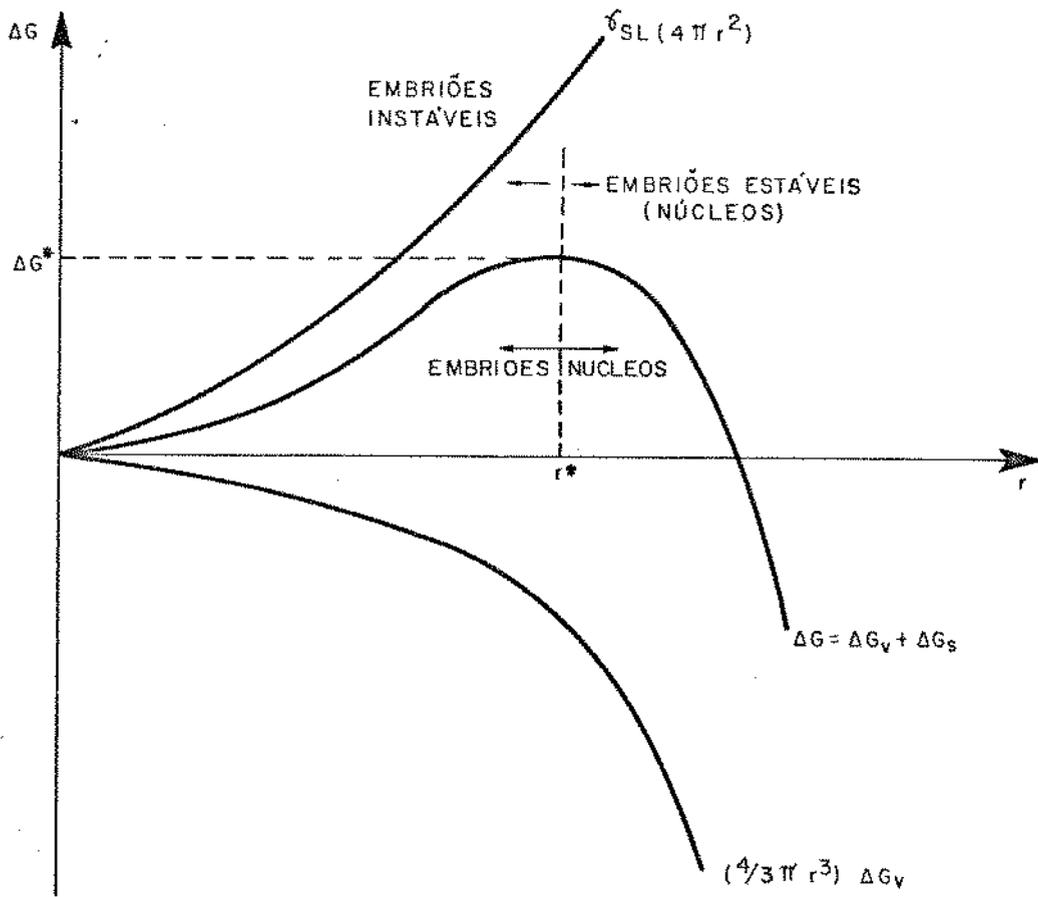


Figura 2.5. Variação da energia livre devido à formação de um embrião esférico de sólido no líquido.

$$r^* = \frac{2 \gamma_{SL} \cdot T_f}{L_f \cdot \Delta T} \quad (9)$$

Ao surgimento do embrião de raio r^* está associada uma variação de energia crítica ΔG^* dada por

$$\Delta G^* = \frac{16 \pi (\gamma_{SL})^3 (T_f)^2}{3 (T_f \Delta T)^2} \quad (10)$$

obtida pela substituição de r^* na equação (8). Nota-se que tanto o raio crítico (r^*) quanto a energia de ativação crítica (ΔG^*) diminuem com o aumento do superesfriamento. Este fato é ilustrado na Figura 2.6.

Desse modo, com o aumento do superesfriamento, há aumento na possibilidade de ocorrer nucleação.

A redução da barreira de energia ΔG^* para a nucleação no entanto não dá nenhuma informação sobre a velocidade com que esta ocorre.

A cinética do processo é dada pela taxa de nucleação, ou número de núcleos que aparece no líquido por unidade de volume por unidade de tempo. Esta taxa depende do número de átomos com energia suficiente para vencer a barreira ΔG^* e para se difundir e rearranjar na superfície sólido/líquido em formação. Segundo Turnbull⁽²⁸⁾ a taxa de nucleação (I) é dada por:

$$I = \frac{NKT}{h} \exp \left(\frac{-\Delta G_A}{KT} \right) \exp \left(\frac{-\Delta G^*}{KT} \right) \quad (11)$$

onde:

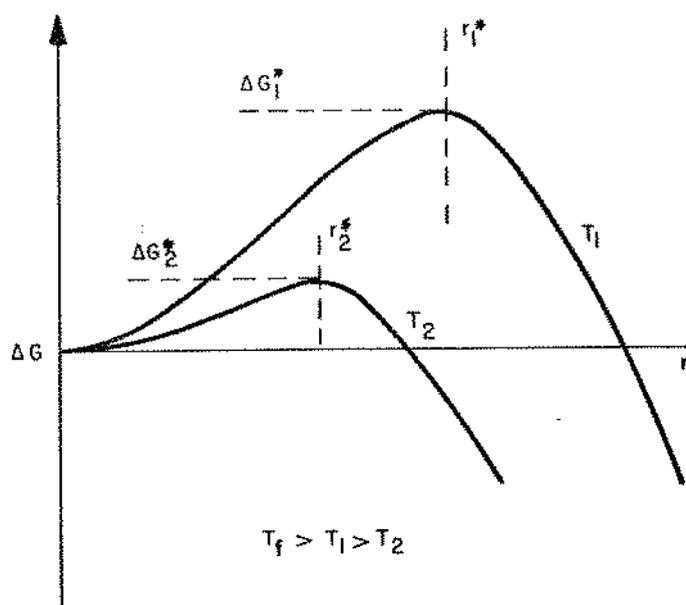


Figura 2.6. Efeito do superesfriamento do líquido sobre o raio crítico e a energia de ativação crítica para a nucleação.

- N = número de Avogadro
 K = constante de Boltzmann
 h = constante de Planck
 ΔG_A = energia de ativação para difusão de átomos através da superfície líquido/sólido em formação.

A variação da taxa de nucleação (I) com o superesfriamento (ΔT) está representando na Figura 2.7.

Existe um superesfriamento crítico (ΔT^*) para o qual a taxa de nucleação (I) cresce violentamente. Para valores de ΔT menores que ΔT^* , isto é, altas temperaturas, a taxa de nucleação é desprezível. Isto pode ser explicado da seguinte maneira: a energia vibracional dos átomos é proporcional à temperatura (mais exatamente, para uma dada temperatura existe uma certa faixa de valores de energia possíveis), enquanto a barreira energética para a nucleação é proporcional ao inverso do quadrado do superesfriamento ($\Delta G^* \propto \frac{1}{\Delta T^2}$). Assim, reduzindo-se a temperatura (aumentando o superesfriamento), a redução na barreira de energia para a nucleação, ΔG^* , será tal que sempre haverá um ponto onde ela pode ser fornecida somente pela energia térmica. Ocorre então nucleação copiosa.

Para metais em geral, o valor de ΔT^* calculado é da ordem de $0,2 T_f$ para nucleação homogênea. Para o valor exato deve-se levar em conta aproximações sobre a concentração de núcleos para a nucleação se tornar visível.

Na prática, no entanto, nucleação intensa frequentemente ocorre a valores de ΔT^* bem menores. Isto é explicado pela teoria da nucleação heterogênea.

2.2.2. Nucleação heterogênea

A discrepância entre o superesfriamento necessário à nucleação, previsto na teoria de nucleação homogênea e o observado na prática para a maioria dos fenômenos de nucleação é atribuída à contribuição energética de superfícies, como paredes do molde ou de partículas presentes no sistema.

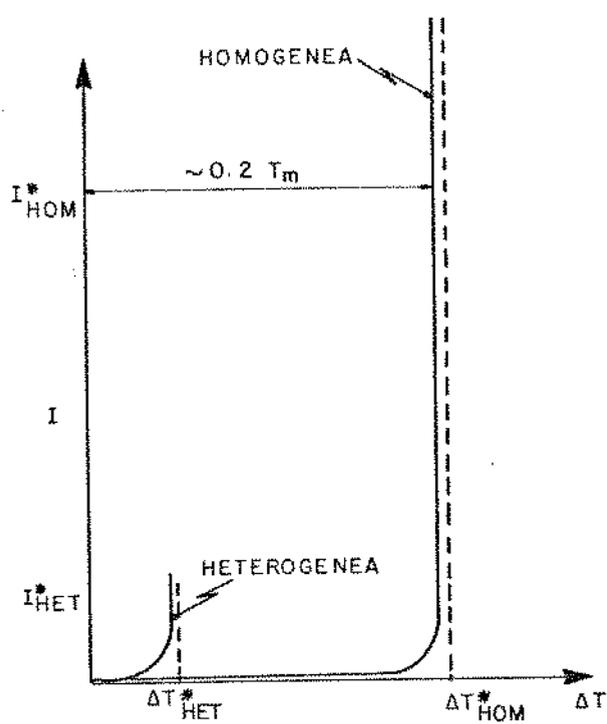


Figura 2.7. Variação da taxa de nucleação (I) com o superesfriamento, para a nucleação homogênea e heterogênea.

Essas superfícies atuam como substratos para a nucleação, que é então chamada heterogênea.

A teoria da nucleação heterogênea foi desenvolvida por Turnbull⁽³⁰⁾ e Volmer⁽³¹⁾, considerando a formação de uma calota esférica de sólido sobre uma superfície plana do substrato.

O modelo é esquematizado na Figura 2.8.

Um importante parâmetro a ser considerado é o ângulo de contato - ângulo de molhamento - entre o substrato e o sólido formado. Quanto menor o seu valor, mais eficiente é o molhamento do substrato pelo líquido e maior a interferência da presença dessa superfície na energia de ativação necessária à nucleação.

Para os casos limites de $\theta = 0^\circ$ e $\theta = 180^\circ$ temos respectivamente molhamento máximo e mínimo, isto é, para $\theta = 0^\circ$ participação efetiva do substrato e portanto nucleação heterogênea ; para $\theta = 180^\circ$ nenhuma participação do substrato e a nucleação se dá de modo homogêneo.

De maneira análoga à nucleação homogênea, pode-se neste caso analisar a variação da energia livre do sistema pela formação do embrião, em função do seu volume e das superfícies produzidas ; o que de acordo com a equação (2) leva a:

$$\Delta G = \Delta G_V \cdot V + \gamma_{SL} A_{SL} + (\gamma_{TS} - \gamma_{TL}) A_{TS} \quad (12)$$

isto é:

$$\Delta G = \Delta G_V \left[\frac{\pi h^2}{3} (3r - h) \right] + \gamma_{SL} [2\pi r h] + (\gamma_{TS} - \gamma_{TL}) [\pi (r \sin\theta)^2] \quad (13)$$

$$\text{mas } h \text{ (altura da calota)} = r(1 - \cos\theta) \quad (14)$$

então:

$$\Delta G = \frac{1}{3} \pi r^3 (2 - 3 \cos\theta + \cos^3\theta) + \gamma_{SL} 2\pi r^2 (1 - \cos\theta) + (\gamma_{ST} - \gamma_{TL}) \pi r^2 (1 - \cos^2\theta) \quad (15)$$

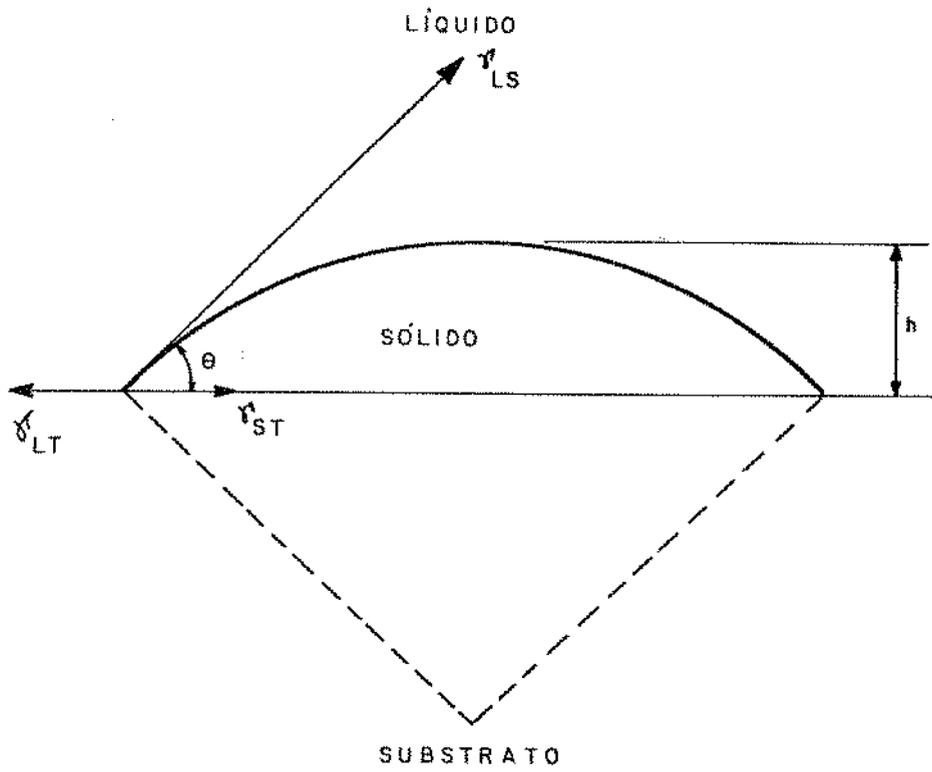


Figura 2.8. Calota esférica de sólido formada sobre uma superfície plana do substrato.

onde:

γ_{LT} - energia da interface líquido - substrato

γ_{ST} - energia da interface sólido - substrato

γ_{LS} - energia da interface líquido - sólido

Essas energias podem ser representadas, para facilidade de análise, como vetores, como mostrados na Figura 5.7.

Desse modo, $\cos\theta$ pode ser dado por:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{LT} - \gamma_{ST}}{\gamma_{LS}} \quad (16)$$

(θ como função das energias superficiais pode ser deduzido pelo método do trabalho virtual⁽³²⁾, considerando-se que a energia total de superfície permanece invariável para um deslocamento virtual da calota).

Fazendo-se $\left. \frac{\partial \Delta G}{\partial r} \right)_{=0}$ obtêm-se o valor do raio crítico (r^*) para nucleação heterogênea:

$$r^* = \frac{2 \gamma_{LS} T_F}{L_F \cdot \Delta T} \quad (17)$$

Substituindo na equação (15), obtêm-se a energia de ativação crítica ΔG^* para nucleação heterogênea:

$$\Delta G^* = \frac{4\pi (\gamma_{LS})^3 (2 - 3 \cos\theta + \cos^3\theta) T_F^2}{3 (\Delta T \cdot L_F)^2} \quad (18)$$

À medida que θ decresce, isto é, à medida que a molhabilidade entre sólido e substrato aumenta, a barreira para nucleação ΔG^* diminui, o que significa que o superesfriamento necessário para iniciar a solidificação também diminui.

Na prática paredes do molde, impurezas, etc, geralmente agem como substrato, iniciando a solidificação aos baixos super-resfriamentos observados.

O menor valor de ΔG^* para nucleação heterogênea possibilita "altas" taxas de nucleação a baixos ΔT (representando nucleação por um tipo de substrato), embora o valor da taxa de nucleação intensa (I_{HET}^* na Figura 2.6) para a heterogênea seja menor que para a homogênea, uma vez que a nucleação heterogênea requer a presença de sítios favoráveis, que podem ocorrer em número relativamente limitado, quando comparado com a nucleação homogênea.

Além disso, baixas taxas de nucleação são favorecidas para os menores ΔT necessários à nucleação heterogênea, porque o calor latente liberado na solidificação pode facilmente reduzir ou eliminar a força motriz; é óbvio, no entanto, que isto depende das condições de resfriamento, isto é, das condições de eliminação do calor latente.

Baixas taxas de nucleação são ainda favorecidas para baixos ΔT , no compromisso entre a energia vibracional dos átomos mais energéticos (que são os possíveis formadores de núcleos) e a magnitude da barreira de nucleação, como foi visto anteriormente na explicação da nucleação copiosa.

No entanto, essa baixa taxa de nucleação (I_{HET}^*) é agora significativa em relação ao valor de I_{HOM}^* ao mesmo ΔT devido à contribuição energética das superfícies do substrato.

A possibilidade de se estimular a nucleação pela presença de substrato é utilizada na prática para obtenção de estruturas de solidificação refinadas, pela adição proposital de agentes refinadores de grão.

2.2.3. Eficiência de nucleação heterogênea

A eficiência de um substrato na promoção de nucleação heterogênea depende de suas características físicas e químicas em relação ao metal a ser nucleado.

A Figura 2.9 sumariza as características de um bom substrato de nucleação, que serão discutidas a seguir.

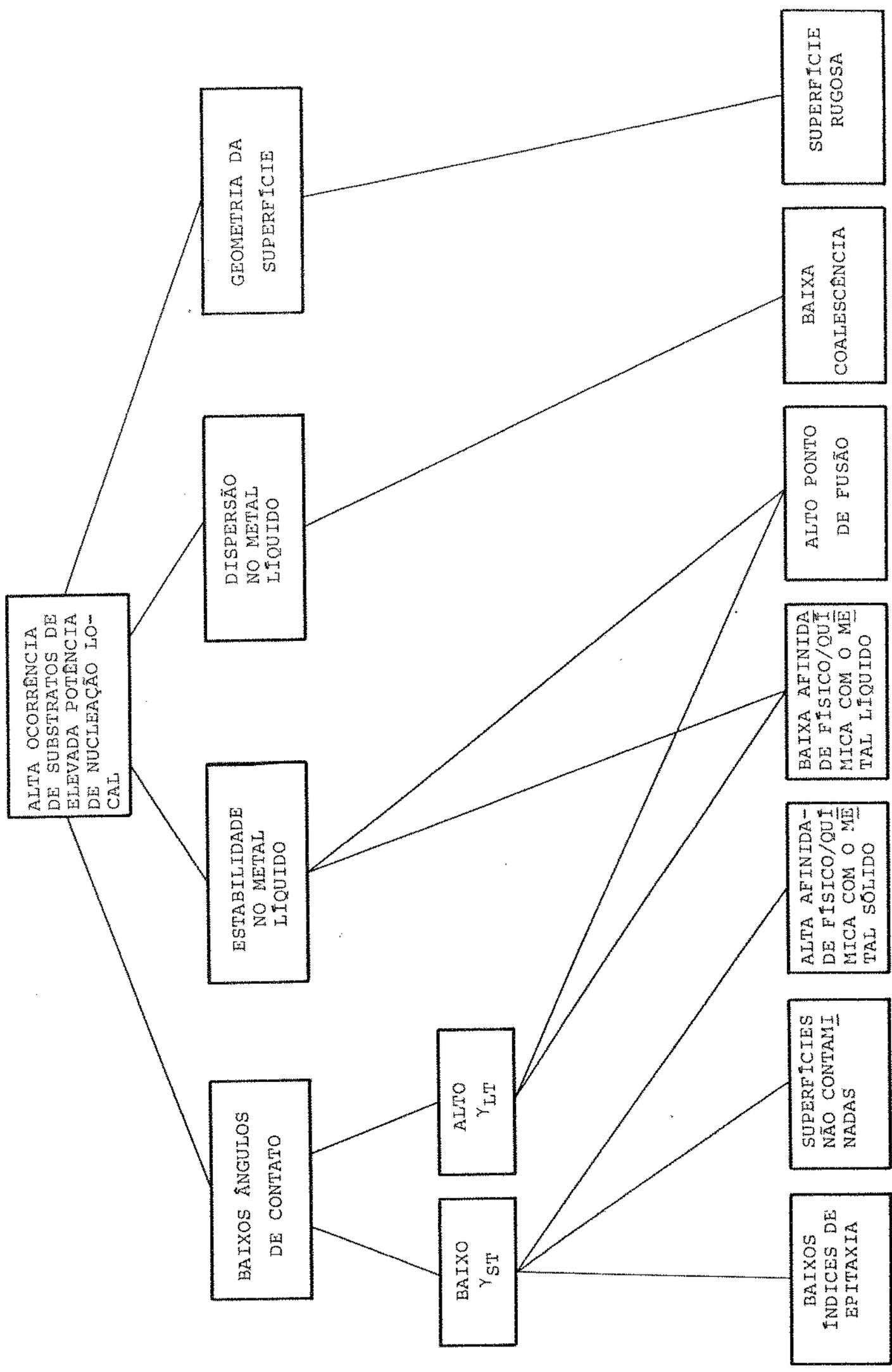


Figura 2.9. Características para eficientes substratos de nucleação.

2.2.3.1. Ângulo de molhamento

A energia de ativação crítica para nucleação heterogênea difere da homogênea, por um fator que é função do ângulo de molhamento (θ). Comparando-se as equações (10) e (18) pode-se escrever:

$$\Delta G_{\text{HET}}^* = \Delta G_{\text{HOM}}^* \cdot f(\theta) \quad (19)$$

onde

$$f(\theta) = \frac{1}{4} (2 - 3 \cos\theta + \cos^3\theta) \quad (20)$$

A dependência de $f(\theta)$ com θ é mostrada na Figura 2.10.

Como $f(\theta)$ tende a zero à medida que θ decresce, a barreira termodinâmica tende a desaparecer para θ tendendo a zero, isto é, à medida que aumenta o molhamento entre sólido em formação e o líquido.

Somente no caso de $\theta = 180$, a barreira não é diminuída pela presença do substrato, que neste caso é totalmente ineficiente como nucleante.

Para ângulos de contato menores que cerca de 45° , pode-se notar que a barreira é muito menor que para o caso homogêneo, e o superesfriamento necessário à nucleação é drasticamente diminuído.

Da equação (16) verifica-se que baixos ângulos de contato são fornecidos por baixas energias interfaciais entre o sólido e o substrato (γ_{ST}) e entre o sólido e o líquido (γ_{SL}). Também um alto valor de energia da interface substrato-líquido (γ_{TL}) favorece a nucleação heterogênea.

O valor da energia da interface sólido-substrato (γ_{ST}) depende inversamente de seu grau de coerência, de modo que alta coerência favorece a nucleação.

Uma avaliação da coerência da interface pode ser feita através do índice (δ), que mede o grau de semelhança entre os parâmetros cristalinos do sólido e do substrato; e da relação entre as orientações cristalográficas do sólido e substrato (o sólido em

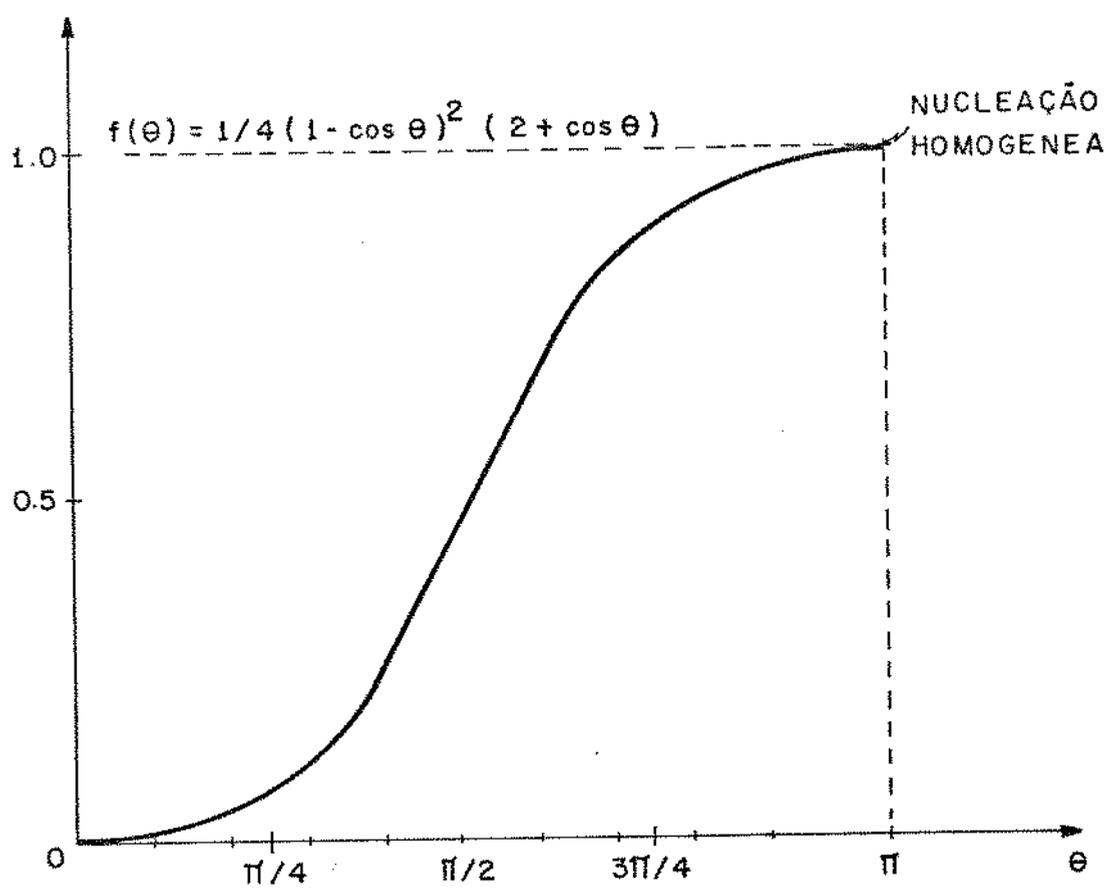


Figura 2.10. Variação de $f(\theta)$ (razão entre as energias de ativação críticas necessárias à nucleação heterogênea e homogênea) em função do ângulo de molhamento θ .

crecimento sempre procura adotar a relação mais favorável).

- Semelhança entre os parâmetros cristalinos sólido/substrato é dado por:

$$\delta = \frac{a_S - a_T}{a_S} \quad (21)$$

onde (a_S) e (a_T) são os parâmetros das redes do sólido e do substrato, respectivamente.

Quanto menor o valor de (δ), menor o valor de (γ_{ST}) e menor a energia livre crítica necessária à nucleação; consequentemente, mais efetivo é o substrato. De fato, para valores de (δ) da ordem de 0,15 ou menores⁽³³⁾, o substrato é considerado potente como nucleante.

Considerando a diminuição do superesfriamento necessário à nucleação como uma medida da potência de um inoculante, vários autores⁽³⁴⁻³⁷⁾ verificaram o aumento no superesfriamento com o aumento do valor de (δ) para vários sistemas substrato/sólido.

Deve-se lembrar ainda que o valor de γ_{ST} é também dependente da afinidade química entre o substrato e o sólido (mesmo tipo de ligação química, etc)

A dependência da relação de orientação cristalográfica do sólido formado e a orientação do substrato, com o superesfriamento necessário à nucleação, foi mostrada por Glicksman e Childs⁽³⁵⁾ para Estanho inoculado com Ítrio e posteriormente por outros autores^{(34) (37-38)} para outros sistemas metálicos.

No caso do Ítrio (HC) nucleando Estanho (tetragonal de corpo centrado), foi verificado que a sua eficiência é fortemente aumentada quando um de seus planos prismáticos é exposto ao líquido; em comparação com os planos basais.

O espaçamento atômico no plano prismático do Ítrio é semelhante ao espaçamento ao longo do eixo a do Estanho, enquanto nenhuma relação favorável existe entre o Estanho e o plano basal do Ítrio. Desse modo a nucleação efetiva se dá preferencialmente nos planos prismáticos do inoculante, de maneira a minimizar o índice (δ) e consequentemente a incoerência da interface sólido-substrato.

Essa preferência por nucleação efetiva em planos favoráveis foi também observada por Marcantonio e Mondolfo⁽³⁷⁾ e Asboll e Ryum⁽³⁸⁾ para Alumínio inoculado com $TiAl_3$, $ZrAl_3$, B_2Al e outros intermetálicos de elementos de transição.

Essa epitaxia que significa um baixo valor de γ_{ST} para os planos considerados, no entanto, é condição necessária mas não suficiente para a ocorrência de nucleação heterogênea a baixos superesfriamentos⁽³⁷⁾.

Como foi dito anteriormente, também um alto valor de energia da interface substrato - líquido (γ_{TL}) favorece a nucleação heterogênea, uma vez que a formação do sólido sobre o substrato diminui essa energia, o que é termodinamicamente favorável para o sistema.

Altos valores de γ_{TL} estão geralmente presentes em substratos com alto ponto de fusão, em relação ao metal líquido, e com baixa afinidade química com o líquido.

O jogo de energias interfaciais, que determina o valor do ângulo de molhamento θ é considerado fator importante para a eficiência de um substrato como nucleante; embora outros fatores devam ser considerados, dos quais nem todos são bem entendidos.

2.2.3.2. Geometria da superfície do substrato

Fletcher⁽³⁹⁾ analisou a influência da geometria da superfície na nucleação do gelo, mas seus resultados são válidos para outros sistemas. Estes mostram a redução da energia de ativação crítica para a nucleação, com a diminuição do volume do núcleo de raio de curvatura crítico, quando este se forma sobre superfícies côncavas.

Na Figura 2.11 é mostrada a formação de 3 núcleos de mesmo raio sobre superfícies plana, côncava e convexa de um mesmo substrato. É conveniente lembrar que o raio crítico para o núcleo se tornar efetivo (r^*) e o ângulo de molhamento θ dependem apenas do sistema substrato - metal em questão, e não da geometria da interface.

É evidente que o núcleo formado sobre a superfície côncava tem maior volume em relação a sua área superficial líquido/sólido e requer portanto menor superesfriamento para sua formação.

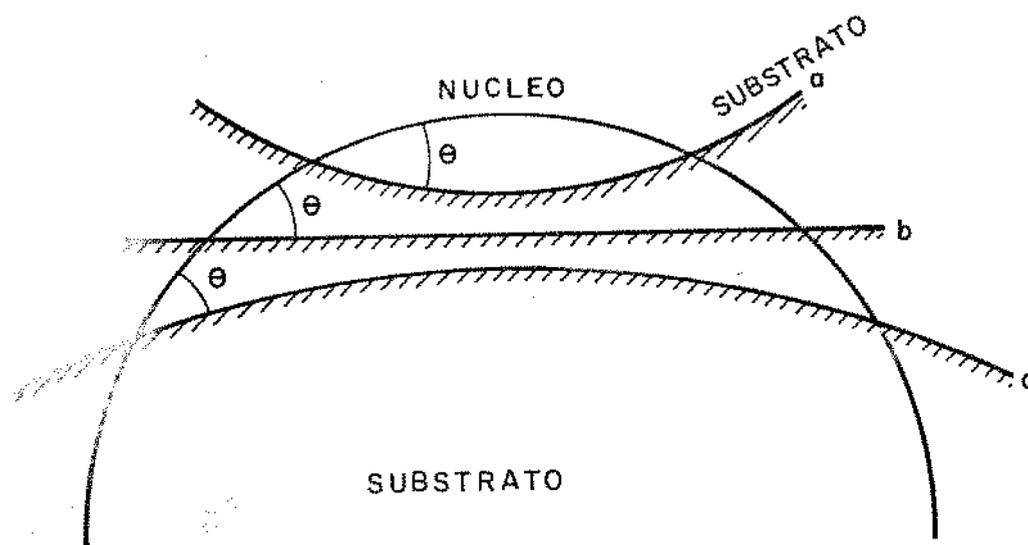


Figura 2.11. Nucleação em superfícies (a) côncava; (b) plana; (c) convexa, de um mesmo substrato.

Trincas ou porosidades na superfície do substrato podem dessa maneira se constituir em sítios favoráveis à nucleação.

Ainda um outro fator relativo à superfície do substrato que pode interferir na sua eficiência é a sua rugosidade. O aumento da rugosidade contribui significativamente para a redução do superesfriamento para a nucleação.

Uma maneira simplificada de quantificar o efeito da rugosidade é apresentada por Chalmers⁽⁴⁰⁾, através do ângulo de contato θ , da seguinte maneira:

$$\cos\theta = n \left(\frac{\gamma_{LT} - \gamma_{TS}}{\gamma_{LS}} \right) \quad (22)$$

onde n é um índice de rugosidade, definido como a razão entre a área real da superfície de contato sólido - substrato e a área projetada dessa superfície.

De acordo com esse modelo, para uma superfície livre de rugosidades ($n = 1$) não há alteração na dificuldade de nucleação, enquanto para superfícies rugosas ($n > 1$) a nucleação é auxiliada pelo decréscimo no ângulo de contato θ .

Deve-se reforçar a afirmação de que a equação (22) é apenas um modelo arbitrário utilizado para quantificar o efeito de rugosidade; uma vez que o ângulo de molhamento independe da geometria da superfície considerada.

2.2.3.3. Limpeza da superfície do substrato

Também a limpeza de superfície do substrato é fator importante na sua eficiência como nucleante. Superfícies livres de impurezas proporcionam um melhor contato substrato - líquido.

Substratos com alta afinidade química por impurezas presentes no banho podem ter suas características nucleantes totalmente anulados pela formação de algum tipo de composto em sua superfície, que impeça o seu contato com o líquido.

O mesmo pode ocorrer com substratos que se oxidam rapidamente em contato com a atmosfera e que têm tendência maior flutuar no banho.

O perigo de contaminação da superfície do substrato durante a operação de inoculação pode ser reduzido com o uso de ligas-mãe, quando então o agente de nucleação é adicionado ao banho geralmente na forma de precipitado numa matriz sólida do metal a ser inoculado.

2.2.3.4. Estabilidade do substrato no líquido

Para atuar como nucleante um substrato deve estar presente no líquido no momento da solidificação, como uma partícula sólida. Desse modo, deve ter condições de sobrevivência no líquido (alto ponto de fusão e baixa ou nula taxa de dissolução); ou condições de reprecipitação imediatamente antes da solidificação, no caso de ter dissolvido.

Há ainda o caso de substratos formados a partir da reação do elemento refinador adicionado com o metal líquido, como por exemplo o refino de Magnésio e suas ligas por uma reação peritética com o Zircônio⁽⁴¹⁾. Neste caso o agente nucleante se constitui de partículas finas e dispersas de Zircônio envoltas numa camada de Magnésio pela reação peritética, que ocorre imediatamente antes da solidificação maciça.

Na prática, substratos que são formados no próprio líquido antes da solidificação ocorrer, são em geral mais eficientes pois podem apresentar uma superfície livre de contaminação. Além disso não devem ter seu efeito diminuído com o tempo de manutenção do metal no estado líquido.

À presença do substrato na ocasião da solidificação, deve-se ainda acrescentar a importância da sua dispersão, de modo a promover núcleos uniformemente distribuídos em todo o material em solidificação.

2.2.3.5. Dispersão do substrato no líquido

Supondo que cada partícula de substrato dê origem a um núcleo efetivo de sólido, é evidente que uma dispersão fina e uniformemente distribuída dessas partículas proporcionará um maior e mais uniforme grau de refino na estrutura solidificada.

A dispersão e distribuição do substrato no meio pode ser prejudicada se após a inoculação o líquido for mantido em repouso durante um tempo suficiente para que ocorra seu engrossamento por

coalescência ou outro mecanismo, ou sua dissolução sem posterior reprecipitação. Esses efeitos podem ser minimizados com um rápido vazamento após inoculação.

Além disso, em altas temperaturas, a "baixa" viscosidade do líquido aliada à geralmente alta densidade do substrato, pode permitir velocidades de sedimentação compatíveis com o tempo de espera para o vazamento ou mesmo com o tempo de solidificação. Isso é influenciado, porém, pela natureza da convecção e a possibilidade de se introduzir agitação. Ocorrendo sedimentação, um efeito de refino poderá ser notado apenas numa extremidade da peça ou no fundo do material retido no cadinho.

Esse efeito pode ser minimizado por agitação vigorosa do líquido antes do vazamento e uma alta velocidade de solidificação.

O cumprimento dos requisitos de um bom substrato de nucleação não é um fator suficiente para sua boa atuação como refinador. Muitos substratos têm seu efeito reduzido com o tempo de manutenção do metal no estado líquido, principalmente devido aos efeitos de dissolução sem posterior reprecipitação, ou coalescência e sedimentação; ou ainda, por alteração nas características químicas de sua superfície.

2.3. Refino de Grão por Nucleação Heterogênea em Alumínio

É de prática corrente na indústria de fundição, o refino de grão de estruturas de Alumínio por estímulo de nucleação copiosa heterogênea quando é adicionado Titânio ou Titânio mais Boro ao metal líquido.

O mecanismo ou mecanismos de atuação desses elementos como nucleantes do Alumínio, no entanto, ainda é motivo de controvérsias entre vários autores.

2.3.1. Teorias de refino de Alumínio por inoculação de Titânio ou Titânio mais Boro

- Inoculação de Titânio

Moriceau⁽¹⁾ propôs que a ação de refino do Titânio dissolvido no metal líquido é devida ao aumento da possibilidade de ocorrência de superesfriamento constitucional, o que pode provocar

condições de nucleação mais intensa no líquido superesfriado.

Esta proposta no entanto é contestada por muitos autores, incluindo Jones e Pearson⁽²⁾ que consideram este efeito secundário para os baixos teores de Titânio possíveis de serem utilizados (uma alta potência de refino é obtida com teores de Titânio tão baixos quanto 0,005%⁽²⁹⁾).

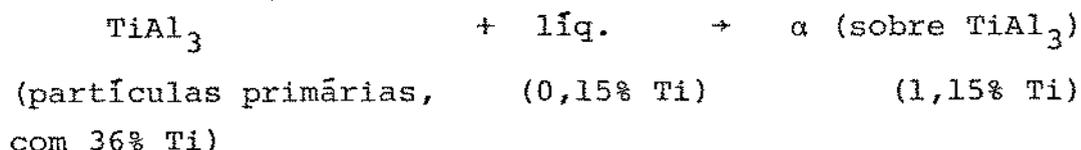
Em geral é aceito que o Titânio forma compostos com o Alumínio ou impurezas presentes no líquido; estes compostos agiriam como nucleantes do Alumínio.

Segundo Cibula⁽³⁾ o efeito do Titânio é atribuído à formação do carbeto estável TiC, mesmo quando o Carbono não é adicionado deliberadamente, estando presente a nível de impureza. Este carbeto, com estrutura cúbica de faces centradas e com espaçamento atômico nos planos compactos semelhantes à estrutura e espaçamento no Alumínio, seria um bom substrato de nucleação. A teoria do carbeto é ainda endossada por Cissé e co-autores⁽⁴⁾; no entanto é contestada por Delamore⁽⁵⁾ e outros. Crossley e Mondolfo⁽⁶⁾, Mascre e co-autores⁽⁷⁾ e Nakao⁽⁸⁾ mostraram que adições de Carbono em Alumínio inoculado com Titânio, reduz o refino de grão.

A interação entre o Titânio e o Alumínio para formação do intermetálico TiAl₃ permite a formulação da teoria do peritético, desenvolvida inicialmente por Crossley e Mondolfo⁽⁶⁾ e Sicha e Boehm⁽⁹⁾ e aceita posteriormente por outros autores⁽¹⁰⁻¹¹⁾ (42-44).

A teoria peritética propõe que a ocorrência da reação peritética entre o Alumínio líquido e partículas primárias do intermetálico TiAl₃, provoca a formação de eficientes substratos pelo recobrimento dos cristais do intermetálico por uma camada de Alumínio, via reação peritética.

A reação peritética ocorre a 665°C em ligas de Alumínio contendo 0,15 - 1,15% Titânio do seguinte modo:



Em condições práticas a fase primária TiAl₃ pode se desintegrar parcialmente em cristais muito finos sobre os quais precipita a fase α . Estes cristais finos recobertos com a fase α

são ideais para a solidificação subsequente, uma vez que se trata de Alumínio (α) nucleando Alumínio. O que não é bem entendido é como partículas de Al_3Ti podem ser formadas quando o nível global de Titânio é tão baixo como 0,01% ou até menos.

Cissé⁽⁴⁾ propõe ainda que o intermetálico é da forma Al_xTi e não necessariamente $TiAl_3$ e que o intermetálico por sua vez é nucleado por TiC , que também pode nuclear o próprio Alumínio, como dito anteriormente.

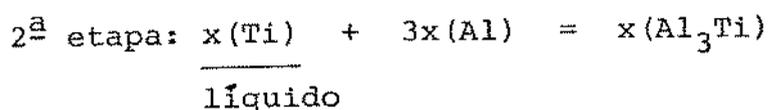
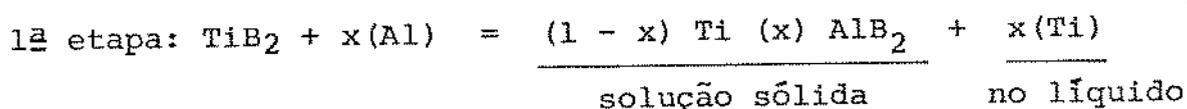
- Efeito do Boro - inoculação de Titânio mais Boro

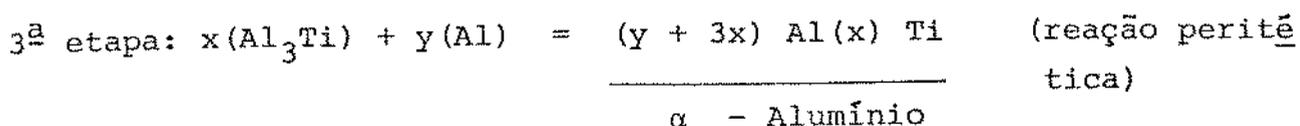
A adição de Boro juntamente com o Titânio pode aumentar o efeito de refino no Alumínio. Segundo Jones e Pearson⁽²⁾ uma relação dos teores desses elementos de 5:1 de Titânio: Boro a ser adicionado ao líquido, é a mais eficiente, enquanto que um teor de Boro ao nível de 1 ppm já é significativo, segundo Cornish⁽⁴⁴⁾.

O efeito e mecanismo de atuação do Boro é, desse modo, discutível.

Segundo alguns autores⁽⁴⁵⁻⁴⁶⁾ há formação de boretos de Titânio (TiB_2) e Alumínio (AlB_2), os quais atuam como nucleantes do Alumínio. Esta hipótese é amparada pelo fato de esses boretos apresentarem estrutura hexagonal simples, em cujos planos compactos o espaçamento atômico é semelhante aos espaçamentos nos planos compactos do Alumínio.

Outros autores⁽¹⁰⁾ (43-44) acreditam que os boretos de Titânio (TiB_2) atuam como nucleantes do $TiAl_3$, que por sua vez age como substrato para o Alumínio, de acordo com a teoria do peritético. Esta idéia também incorpora a possibilidade de que a presença do Boro muda o equilíbrio termodinâmico de modo que a formação de Al_3Ti é favorecido. Estes autores propõem o seguinte mecanismo:





Há ainda a explicação do efeito do Boro sugerida por Marcantonio e Mondolfo⁽¹¹⁾ e Davies et al⁽¹⁰⁾: para esses autores o principal efeito do Boro é facilitar a formação do TiAl_3 por alteração do diagrama de equilíbrio Alumínio-Titânio, expandindo o campo de cristalização primária do TiAl_3 a menores teores de Titânio e tornando mais abrupta a linha liquidus do TiAl_3 (ver diagrama equilíbrio no ANEXO II).

Isto explicaria a alta potência de refino apresentada por teores de Titânio abaixo de 0,15% onde teoricamente não deveria haver formação do intermetálico TiAl_3 . Ou ainda, nos casos de inoculação diretamente do composto TiAl_3 (adição de ligas-mãe com alto teor de Titânio, ou mesmo pó de TiAl_3), tal efeito do Boro faz supor a sobrevivência do intermetálico no líquido abaixo da solubilidade máxima do Titânio (0,15% a 6650C).

Uma outra possibilidade seria que partículas de Al_3Ti introduzidas na inoculação sobrevivem até o vazamento ainda que termodinamicamente, deveriam ser dissolvidas. Isso explicaria o efeito de perda do efeito com o tempo de retenção (veja próxima seção) mas existe poucas informações sobre taxas de dissolução desse intermetálico no Alumínio líquido.

2.3.2. Perda do efeito do Titânio com o tempo de retenção do líquido antes do vazamento - (fading)

O entendimento do mecanismo de atuação de um dado refinador tem extrema importância no parâmetro tecnológico "tempo entre inoculação e vazamento". Um bom refinador pode ter sua ação anulada com o aumento do tempo de retenção se sua eficiência de nucleação for inversamente dependente do tempo. Por exemplo, para partículas sobrevivendo no líquido se houver a tendência à dissolução ou coalescência no banho. Ou ainda seu efeito pode ser melhorado se depender da formação de um composto, p.ex., que aja como nucleante.

Cibula⁽³⁾ verificou um aumento no tamanho de grão de ligas de Alumínio contendo 0,19% de Titânio e de Alumínio - 4% Cobre contendo 0,15% de Titânio vazados de líquidos mantidos a 760°C durante crescentes tempos. Sua explicação supõe a aglomeração das partículas nucleantes sobrevivendo no líquido, que para o autor são carbeto de Titânio, no caso de ausência de Boro no líquido; e boreto de Titânio e/ou Alumínio quando este elemento está presente.

Também Pearson e Jones⁽²⁾ atribuem um efeito de perda de potência do Titânio à aglomeração e sedimentação de partículas de boreto de Titânio no banho, já que estes boretos têm alta estabilidade química no Alumínio a alta temperatura.

Além disso estes autores verificaram a contaminação desses boretos quando Zircônio está presente no líquido, pela formação de uma camada de ZrB_2 sobre o substrato, que por isso tem seu efeito de nuclear Al_3Ti diminuído.

Supondo que o substrato ativo para nuclear Alumínio seja o intermetálico $TiAl_3$, teoria esta que parece ser a mais aceita, o seu comportamento no líquido mantido a temperatura acima da de solidificação por longo tempo, é ainda motivo de estudos. Cissé⁽⁴⁾ obteve uma solução sólida saturada para uma liga Alumínio - 0,8% Titânio (acima da solubilidade máxima do Titânio), resfriada rapidamente. Com o aumento do tempo de solidificação observou a formação de precipitados de $TiAl_3$. Isso leva a crer que o intermetálico $TiAl_3$ é formado durante a solidificação e que portanto o tempo de retenção do líquido antes do vazamento não tem efeito sobre a perda de eficiência do substrato. Por outro lado, as observações de Marcantonio e Mondolfo⁽¹¹⁾ e Davies et al⁽¹⁰⁾ levam a crer na possibilidade da presença do intermetálico $TiAl_3$ no líquido, principalmente na presença de Boro. Se isto for verdadeiro, o tempo de retenção pode levar a uma diminuição da potência do substrato por coalescência e/ou dissolução lenta.

Essas discussões em torno da possibilidade de efeitos cinéticos impedindo o sistema de atingir o equilíbrio tornam incerto o uso dos diagramas de equilíbrio Alumínio-Titânio (ou Alumínio-Titânio-Boro) na previsão do comportamento desses nucleantes.

2.3.3. Refino de grão de Alumínio por inoculação de outros elementos de transição

Uma análise de determinadas propriedades selecionadas de alguns metais de transição (ver Tabela no ANEXO I), a observação da semelhança entre os diagramas de equilíbrio dos sistemas Alumínio-Titânio e Alumínio - outros elementos de transição (ver ANEXO II), onde se observa a formação de intermetálicos de forma XAl_3 para teores semelhantes de X e a presença de reação peritética a temperaturas muito próximas; e além disso, a semelhança entre parâmetros desses intermetálicos e do Alumínio e entre algumas propriedades desses compostos (ver Tabela II no ANEXO I), levaram alguns autores a supor a possibilidade de refino do Alumínio utilizando outros elementos de transição além do Titânio.

Eborall⁽¹²⁾ analisou o efeito de 6 elementos de transição além do Titânio: Zircônio, Nióbio, Molibdênio, Cromo, Vanádio e Tungstênio, mostrando que os mais eficientes refinadores de Alumínio são o Titânio, Zircônio e o Vanádio. Nióbio, Molibdênio e Tungstênio tiveram efeito moderado enquanto Cromo não teve efeito nenhum.

De Pierre e Bernstein⁽¹³⁾ verificaram um certo efeito de refino por inoculação de Zircônio em teores maiores que 0,2%; enquanto Delamore⁽⁵⁾ observou fraco efeito com teores de 0,04 a 0,3% Zircônio. Delamore observou também que adição de Boro não melhora esse efeito.

Grebe e Grimm⁽¹⁴⁾ verificaram alta potência de refino com adições dos elementos Titânio, Tântalo e Hafnio, este último em teores maiores que 0,5%; enquanto um pobre efeito foi verificado para Nióbio e Zircônio em porcentagens até 0,4%. Por outro lado, Bowen e Bernstein⁽¹⁵⁾ obtiveram um bom efeito de refino com teores de Zircônio e Nióbio maiores que 0,18%.

Também Cibula⁽³⁾ obteve bons resultados com inoculação de Nióbio e Zircônio. Além disso observou que adição de Boro melhora o efeito desses dois elementos⁽⁴⁵⁾.

Em trabalho mais recente, Clyne e co-autores⁽¹⁶⁾ verificaram um alto grau de refino obtido com Nióbio em porcentagens da ordem de 0,1% com adições feitas na forma de liga-mãe Alumínio - 5% Nióbio.

Um importante resultado deste último trabalho é a verificação de uma certa tendência em perda da potência do Nióbio com o tempo de retenção antes do vazamento. Esse efeito é atribuído à aglomeração e coalescência das partículas do intermetálico, supondo que partículas de Al_3Nb estão sobrevivendo no líquido. Mas, neste caso também não existem dados na literatura indicando prováveis taxas de dissolução esperadas.

Existe, como se pode notar, uma grande controvérsia sobre porque e como alguns elementos de transição são eficientes refinadores de grão para Alumínio, enquanto outros não produzem qualquer efeito. De qualquer forma, parece que o Titânio é sempre o mais eficiente, mas não estão ainda esclarecidas as razões para este comportamento.

Procura-se dar neste trabalho uma contribuição às respostas procuradas.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Preparo dos Materiais utilizados

3.1.1. Matéria Prima

Os metais utilizados nas experiências foram:

- Alumínio de pureza comercial (99,4%) obtido na Metal Leve S/A. A análise química correspondente encontra-se no Anexo III);

- Nióbio na forma de limalha, com granulometria entre 0,1 e 0,3 mm de diâmetro e pureza superior a 99,8%, sendo Fe, Si e Al as principais impurezas presentes;

- Titânio na forma de esponja, com pureza da ordem de 98%, sendo Al, Ru e Si as principais impurezas;

- Zircônio na forma de pelotas, com pureza superior a 99,8%, com impurezas: Al, Fe, Ru, Si e também Cr.

Foram utilizados como materiais auxiliares Hexacloroetano (C_2Cl_6) em pastilhas, como desgaseificador do metal fundido; pó de Alumina (Dycote 39 da POSECO) no preparo de tintas de revestimento para cadinhos e lingoteiras; e fluxo de proteção Alflux 11 (PROFUNDIR) para banhos que permaneceram por longo tempo a temperaturas elevadas.

3.1.2. Obtenção de ligas-mãe

A inoculação de Nióbio, Titânio e Zircônio ao Alumínio, foi feita através da adição de ligas-mãe contendo nominalmente 5% em peso desses elementos.

O preparo das ligas-mãe seguiu o seguinte roteiro:

- fusão do Alumínio (~ 2 kg) e aquecimento a 800°C;
- adição de 5% em peso de Nióbio, Titânio e Zircônio previamente lavados em ácido clorídrico diluído; e recobrimento do banho com fluxo protetor;
- aquecimento e manutenção a 1000°C por 9 horas para o Nióbio e por 6 horas para o Zircônio e Titânio, com agitação periódica (1 hora);
- vazamento a 750 - 720°C em lingoteira de aço polida de forma indicada na Figura 3.1.

Na solidificação nesse tipo de lingoteira, é incentivada a macrosegregação transversal, de modo que toda seção transversal da barra terá aproximadamente a mesma composição, ainda que exista macrosegregação transversal.

3.1.3. Técnica de inoculação

A inoculação do Nióbio, Titânio ou Zircônio foi feita através da adição de chapinhas de 1 - 2 mm de espessura cortadas no sentido transversal da barra de liga-mãe.

As adições foram feitas no líquido desgaseificado com Hexacloroetano, a uma temperatura de cerca de 70°C acima da temperatura de vazamento. Após cada adição e imediatamente antes do vazamento o banho foi agitado vigorosamente.

3.1.4. Obtenção de espécimes dos aluminatos

Para estudo da dissolução de $ZrAl_3$, $TiAl_3$ e $NbAl_3$ no Alumínio líquido foram preparadas amostras desses aluminatos, na forma de meia esfera de diâmetro aproximado de 5 - 7 mm.

O preparo dessas amostras seguiu as seguintes etapas:

- preparo de ligas-mãe com 10% em peso de Nióbio, Titânio, Zircônio.
- dissolução de cada liga-mãe em ácido clorídrico concentrado. Como o Alumínio da matriz é atacado em primeiro lugar, é possível separar o composto $NbAl_3$, $ZrAl_3$, $TiAl_3$, que é atacado somente depois de dissolvido o Alumínio da matriz. Obtém-se assim pó dos aluminatos.

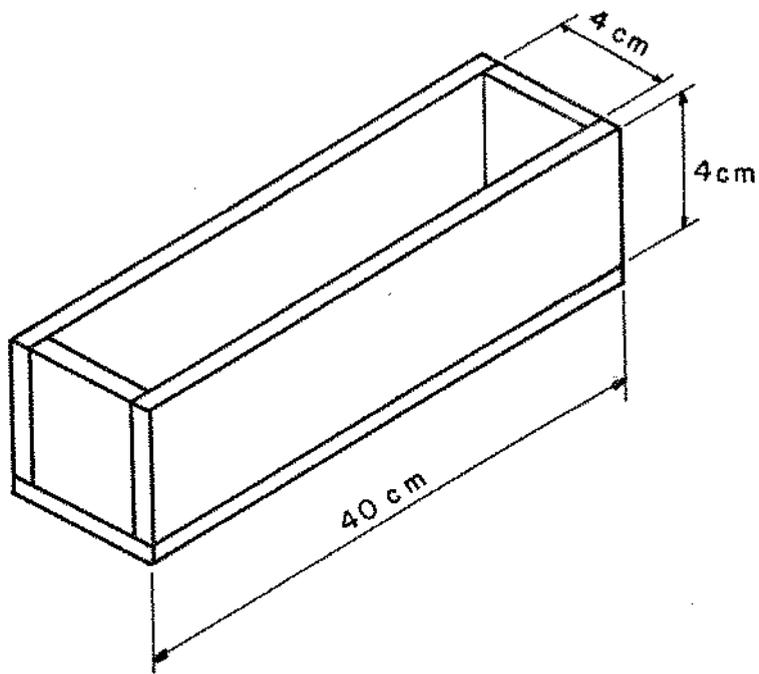


Figura 3.1. Esquema do molde de aço utilizado para a solidificação das ligas-mãe.

- pesagem do pó em pastilhas de 10 mm diâmetro e 2mm de espessura;

- fusão das pastilhas em forno de arco elétrico, em atmosfera de Argônio.

3.2. Equipamentos utilizados

As fusões foram feitas em cadinhos de carbetto de silício (SiC), em forno elétrico de resistência, tipo poço, de 7 KW de potência.

Medidas de temperatura foram efetuadas com termopar Cromel-Alumel conectados a mostrador digital tipo Numatrom.

Foi utilizado também um forno de arco elétrico, com atmosfera protetora de Argônio para a obtenção dos espécimens de aluminatos, tipo FODARCO.

Ensaio que exigiram a manutenção do líquido a temperatura constante foram feitos em forno elétrico de resistência tipo mufla.

3.3. Testes de estabilidade do intermetálico inoculado

3.3.1. Comportamento, no líquido, do intermetálico inoculado

Para isto foram feitos dois tipos de experiências:

- resfriamento rápido do líquido inoculado;
- efeito da manutenção do líquido a uma dada temperatura, em um recipiente em repouso.

Para o primeiro tipo de experiência, após a inoculação e agitação vigorosa do banho, foram obtidas gotas de metal resfriado na água. Essas gotas foram obtidas com o auxílio de uma concha de aço revestida com pintura isolante; e com aproximadamente 10 mm de diâmetro e 10 mm de profundidade.

Nessa experiência foram feitas duas séries de ensaios:

. com as concentrações de 0,5, 0,2, e 0,05% em peso de Nióbio, Zircônio e Titânio variou-se a temperatura de vazamento na faixa de 950 - 660°C; para análise do comportamento do intermetálico em função da temperatura;

. com as mesmas concentrações de Nióbio, Zircônio e Titânio e mantendo-se a temperatura a 800°C; variou-se o tempo entre a inoculação e o vazamento na faixa de 0 minuto a 2 horas.

No segundo tipo de experiência foram obtidos lingotes de líquidos inoculados a 800°C com as concentrações de 0,5, 0,2 e 0,05% de Nióbio, Zircônio e Titânio e vazados, após agitação, a 750°C em lingoteiras de aço de dimensões mostradas na Fig. 3.2(a), revestidas com pintura isolante.

Os lingotes assim obtidos foram cortados transversalmente, para eliminação do rechupe, a uma altura de 50 mm a partir do fundo e recolocados em um recipiente de grafite interno a uma lingoteira de aço, conforme Fig. 3.2(b).

Essa lingoteira foi mantida estática em mufla a 800°C por vários tempos até 2 horas, sendo então retirada e deixada resfriar ao ar.

Nos lingotes assim obtidos foram feitas as análises.

3.3.2. Efeito do tempo de solidificação

O efeito do tempo de solidificação no comportamento dos intermetálicos foi analisado inoculando-se o banho a 750°C com a concentração de 0,2% para o Nióbio e Zircônio e 0,5% para o Titânio. Imediatamente após inoculação foram vazados a 720°C e simultaneamente, gotas resfriadas na água e um lingote em molde de grafite. Desse modo duas condições de extração de calor são obtidos. Para o molde de grafite, mostrado na Fig. 3.2(b), o tempo de solidificação medido foi de aproximadamente 12 segundos.

3.3.3. Dissolução de espécimes do intermetálico

Os espécimen de cada tipo de intermetálico (NbAl_3 , ZrAl_3 e TiAl_3) foi limpo em ácido clorídrico diluído (5%) e pesado em balança analítica, antes de ser mergulhado no Alumínio líquido. Pa

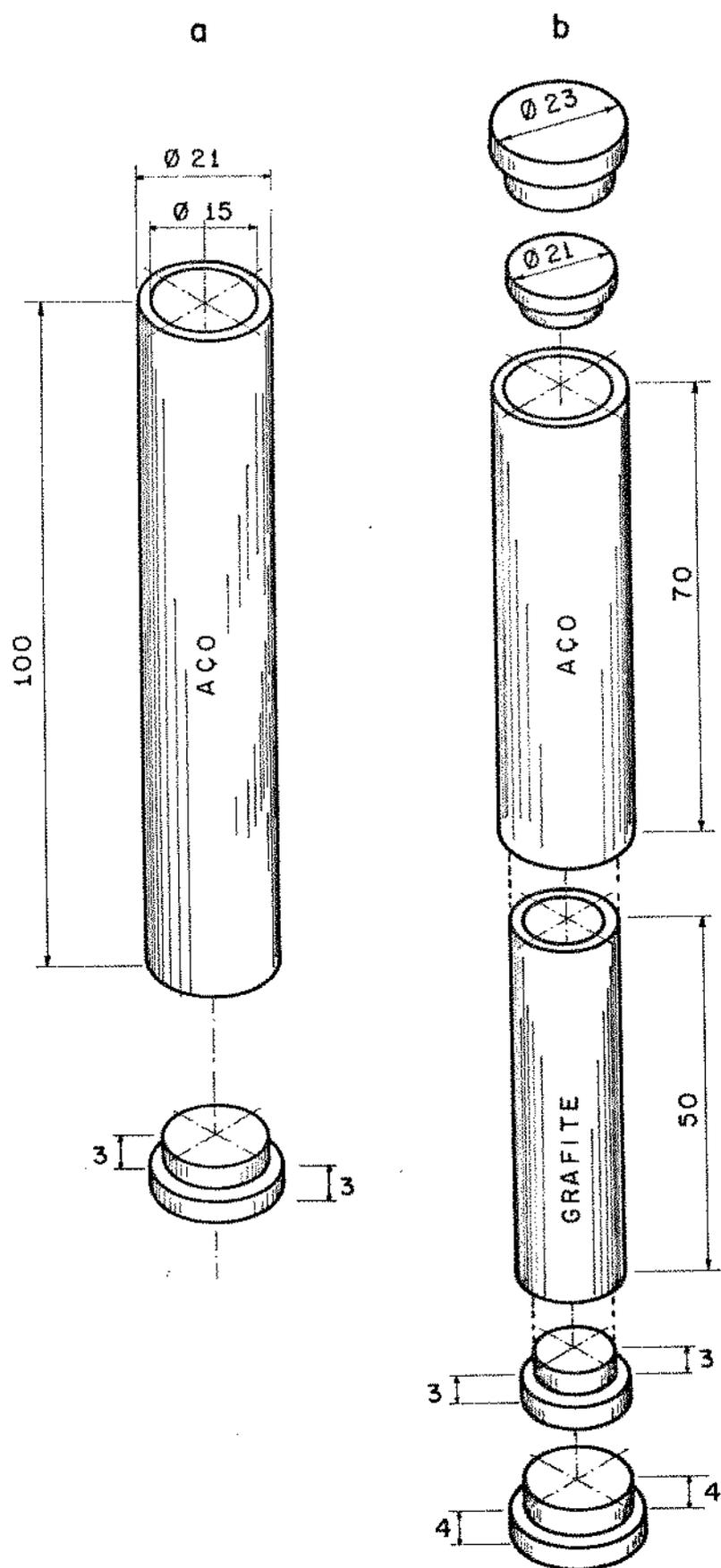


Figura 3.2. Lingoteiras utilizadas.

(a) DE AÇO

(b) AÇO (externa) e GRAFITE (interna)

ra introdução e manutenção do espécimen no banho foi utilizada uma colher de grafite revestida com tinta isolante.

Os espécimens foram mantidos imersos no banho a temperatura de 800°C por um tempo máximo de 3 horas. Utilizou-se Alumínio de pureza comercial (99,4%) e de alta pureza (99,99 %) para as experiências.

3.4. Características de refino em lingotes

Para análises do grau de refino obtido pela inoculação de $NbAl_3$, $ZrAl_3$ e $TiAl_3$ foram obtidos lingotes vazados, após agitação do banho, em lingoteiras de grafite.

Foram feitas 3 séries de experiências para verificação do efeito dos parâmetros: concentração de Nióbio, Zircônio e Titânio no banho; temperatura de inoculação e tempo de retenção antes do vazamento.

Para a verificação do efeito da concentração de Nióbio, Zircônio, Titânio, foram utilizados os teores de 0,5, 0,2 e 0,05%. A temperatura de inoculação foi 750°C e a de vazamento 720°C.

Para o segundo parâmetro analisado, foram obtidos lingotes inoculados a 750°C e 870°C e vazados todos a 720°C, de banhos contendo 0,2% de Nióbio, Zircônio e Titânio.

O tempo de retenção foi analisado em lingotes obtidos de banhos contendo também 0,2% de Nióbio, Zircônio e Titânio, mantidos por 0, 30 e 60 minutos na temperatura de inoculação 750°C. A temperatura de vazamento foi 720°C em todos os casos.

3.5. Técnicas de análise dos resultados

3.5.1. Preparo das amostras

Uma seção transversal das ligas-mãe sofreu polimento e ataque eletrolítico para observação dos intermetálicos $NbAl_3$, $ZrAl_3$ e $TiAl_3$ formados.

Os espécimens dos intermetálicos obtidos pela fusão dos seus pós foram polidos mecanicamente para observação do número de fases presentes.

As gôtas obtidas nos ensaios com resfriamento na água foram atacadas eletroliticamente na superfície plana (forma circular com área de 10 mm de diâmetro) obtida pelo polimento da sua forma aproximadamente esférica.

Os lingotes foram cortados longitudinalmente e tiveram polidos e atacados para macrografia uma das faces e para micrografia a outra face. O polimento e ataque para micrografia foi feito eletroliticamente, em toda a sua seção longitudinal.

Todos os ataques para macrografia foram feitos com reagente contendo HCl, HNO₃ e HF na proporção de 16:8:1, a mistura mais indicada por uma série de experiências preliminares.

No polimento eletrolítico utilizou-se um aparelho Polisecc 20, da Presi, com as condições: 40 volts e tempo de ataque 90 segundos, sendo o eletrólito preparado a partir de

70 ml de HCl₄ (ácido perclórico)
 700 ml de álcool etílico
 100 ml de álcool isobutílico
 50 g de ácido tartárico
 120 ml de água destilada

3.5.2. Técnicas de análise

- Análises químicas - foram feitas análises químicas quantitativas para determinação do teor de Nióbio, Zircônio e Titânio nas ligas-mãe, por vários métodos. Para a de Titânio foram feitas análises via úmida pelo método gravimétrico, com precipitação por hidrólise e com precipitação com "Cupferron", no Departamento de Química da UNICAMP; e por espectrometria de Raios-X fluorescentes no IPT-São Paulo.

Para as ligas-mãe de Nióbio e Zircônio foram feitas somente por espectrometria de Raios-X fluorescentes, no IPT-São Paulo.

Nos espécimens dos intermetálicos foram efetuadas microanálise pontual utilizando-se microscópio eletrônico de varredura marca Cameka, adaptado com microanálise.

- Observação do comportamento dos intermetálicos no Alumínio - foi feita através da observação de microestruturas em microscópio ótico, e da medida das dimensões e distribuição das partículas dos intermetálicos nas áreas observadas.

O parâmetro "dimensão da partícula", utilizado para análise em termos quantitativos do comportamento dos intermetálicos, foi obtido pela média aritmética de medida de duas dimensões características (por exemplo, a largura e o comprimento, no caso das placas, e duas diagonais no caso de polígonos mais regulares); obtidas nas fotos utilizadas.

As dimensões das áreas observadas foram as indicadas no item 3.5.1 "Preparo das amostras". No caso de gôtas, foram observadas em média 5 a 6 amostras para cada condição analisada. Procurou-se com isto observar a mesma área observada nos lingotes e também diminuir a possibilidade de erro quando se supõe a composição da gôta idêntica ao do banho.

A simples observação dessas áreas pode dar uma indicação relativamente correta da situação da partícula do intermetálico presente na amostra, segundo mostra a análise feita a seguir.

A relação entre a probabilidade de se detetar pelo menos uma partícula de XAl_3 numa certa área observada e a fração em volume de partículas presentes na amostra pode ser avaliada, em função da fração em peso de X adicionado ao banho, e fazendo-se algumas simplificações, da seguinte maneira: supondo a composição da amostra idêntica à do banho, e assumindo que todo o elemento X adicionado esteja na forma de XAl_3 , em partículas aleatoriamente distribuídas, pode-se dizer que a fração em peso de partículas de XAl_3 é dada por

$$f_p(XAl_3) = \frac{f_v \cdot \rho_{XAl_3}}{(1 - f_v) \cdot \rho_{Al} + f_v \cdot \rho_{XAl_3}} \quad (3.1)$$

onde f_v = fração de XAl_3 por volume
 $(1 - f_v)$ = fração de Al por volume
 ρ_{XAl_3} = densidade do XAl_3
 ρ_{Al} = densidade do Alumínio

Para f_v pequenos pode-se escrever:

$$f_p(XAl_3) \approx \frac{f_v \rho_{XAl_3}}{\rho_{Al}} \quad (3.2)$$

Então a fração em peso de X será dada por:

$$f_p(X) = f_p(XAl_3) \frac{P.A(X)}{P.A(XAl_3)} = \frac{f_v \cdot \rho_{XAl_3}}{\rho_{Al}} \frac{P.A(X)}{P.A(XAl_3)} \quad (3.3)$$

Assim, conhecendo-se a fração em peso de X inoculado, pode-se estimar a fração de partículas XAl_3 por volume da amostra.

Num volume cilíndrico de raio R e altura L, o número total de partículas XAl_3 presentes será dado pelo volume total das partículas dividido pelo volume de uma partícula.

Assumindo que todas as partículas tenham forma cúbica com aresta igual a ℓ e sabendo-se que

$$\begin{aligned} \text{volume total da amostra} &= \pi R^2 L \quad \text{e portanto} \\ \text{volume total de partículas} &= f_v \pi R^2 L \end{aligned}$$

o número total de partículas será:

$$N = \frac{f_v \pi R^2 L}{\ell^3} \quad (3.4)$$

Supondo os cubos de XAl_3 situados na amostra de modo a ter uma das faces paralela à seção observada, conforme mostrado na Figura 3.3; para se detetar uma partícula na seção considerada, é preciso que o seu centro esteja situado na região definida pelo volume $2R\ell$, isto é, a uma distância $\ell/2$ de um lado ou outro do plano examinado.

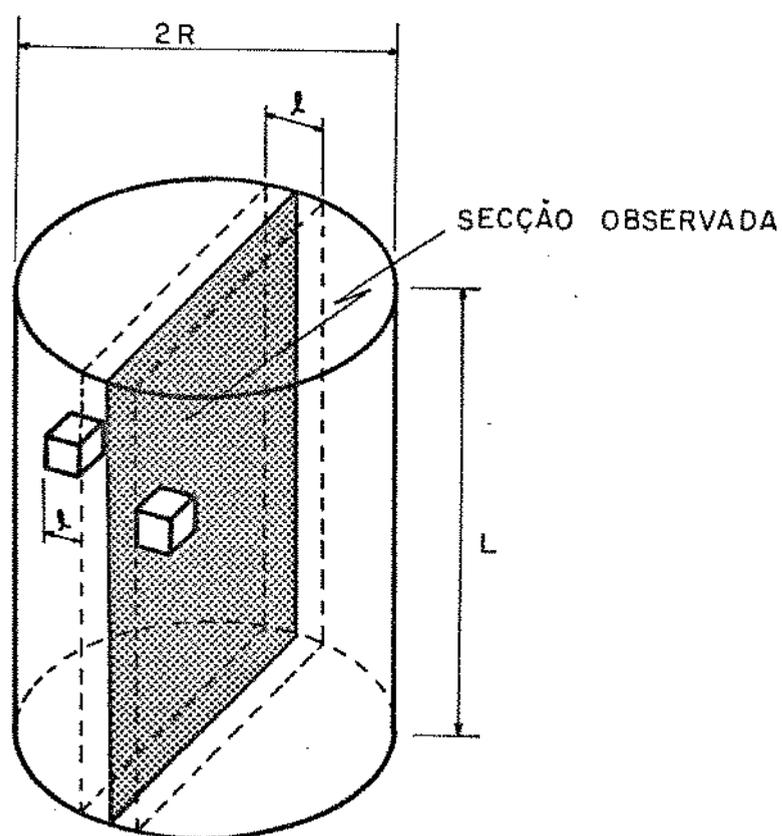


Figura 3.3. Esquema mostrando modelo utilizado na avaliação da probabilidade de se encontrar uma partícula de XAl_3 na seção observada.

Então, a probabilidade de uma partícula dada estar localizada nesta região é dada por:

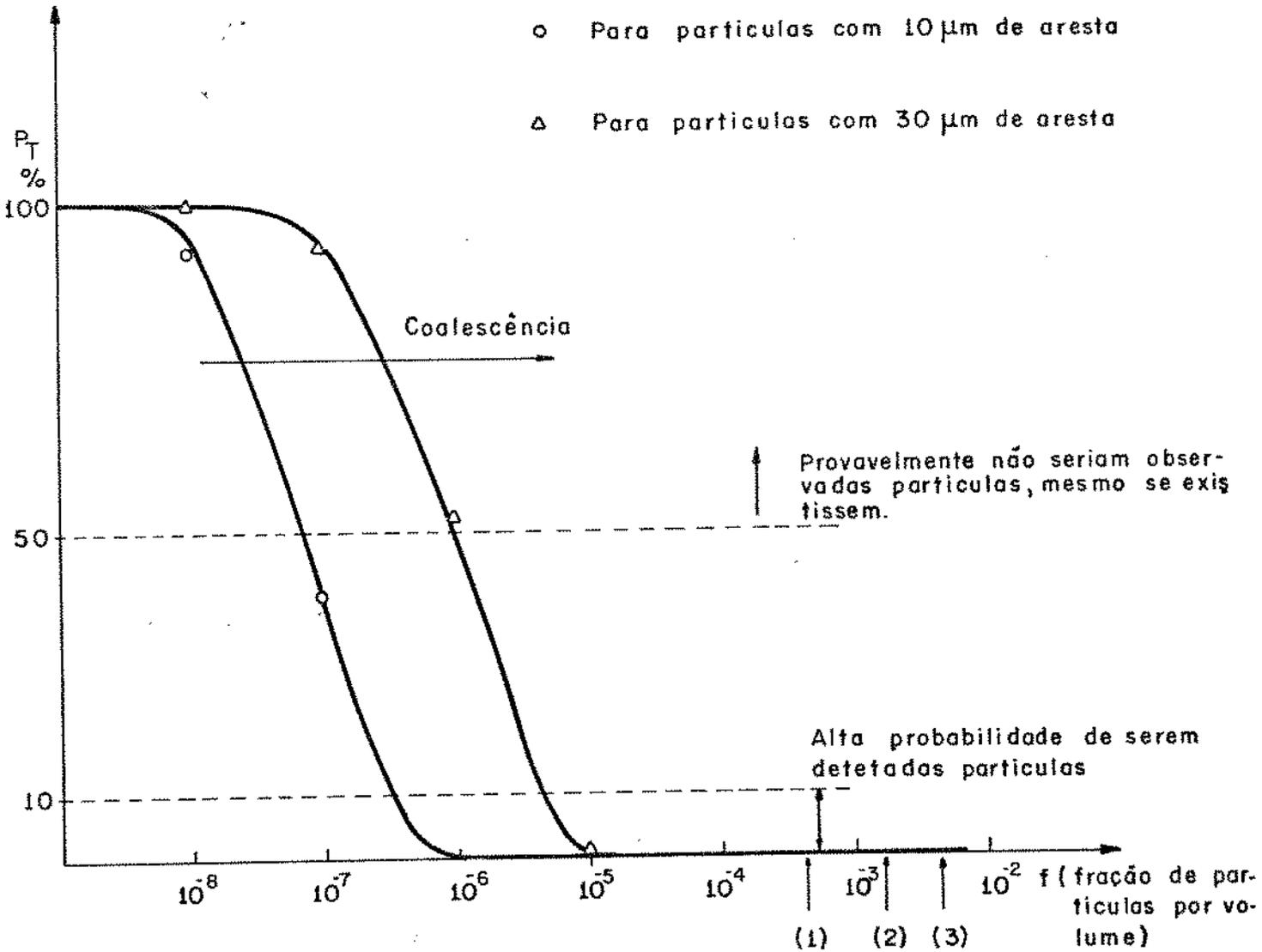
$$P = \frac{2RL\ell}{\pi R^2 L} = \frac{2\ell}{\pi R} \quad (3.5)$$

A probabilidade de não observar uma partícula dada igual a $(1 - P)$; e a probabilidade de não se observar nenhuma das N partículas é dada por

$$P_T = (1 - P)^N \quad (3.6)$$

Dessa maneira, a probabilidade de não se detetar nenhuma partícula de XAl_3 , conhecendo-se a porcentagem em peso de X inoculado, pode ser estimada. O gráfico da Figura 3.4 dá uma idéia da variação de P_T com f_v , para diversas concentrações de X . (Os dados foram calculados para partículas de $NbAl_3$ com aresta 10 e 30 μm , em lingotes com $R \sim 0,75 \cdot 10^4 \mu m$ e $L \sim 5 \cdot 10^4 \mu m$, mas os resultados são qualitativamente semelhantes para o caso do $ZrAl_3$ ou $TiAl_3$).

Pode-se concluir da análise do diagrama da Figura 3.4 que, a menos que f_v seja muito baixo ou as partículas de grandes dimensões (ou agrupados em grupos grandes) a técnica de detecção deve ser adequada para decidir se as partículas estão presentes, isto é, se existiam no líquido no momento da solidificação.



- (1) 0,05% em peso de Nb (assumindo todo o Nb na forma de NbAl_3)
 (2) idem para 0,2% em peso de Nb
 (3) idem para 0,5% em peso de Nb

Figura 3.4. Probabilidade de não ser detetada nenhuma partícula do intermetálico (P_T), em função de sua fração em volume (f) na amostra.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS PRELIMINARES

Deste Capítulo constam os resultados obtidos na preparação dos materiais utilizados nas experiências sobre o comportamento dos aluminatos no Alumínio fundido.

São as ligas-mãe e os espécimens dos intermetálicos.

4.1. Ligas-mãe

As Figuras 4.1, 4.2 e 4.3 mostram a seção transversal das ligas-mãe de Nióbio, Zircônio, Titânio obtidas. É evidente a macrosegregação dos compostos $NbAl_3$, $ZrAl_3$ e $TiAl_3$, na parte inferior da seção. Na mesma Figura são mostradas as micrografias das regiões assinaladas, mostrando a forma e distribuição dos intermetálicos.

Uma grande diferença nas dimensões das partículas dos intermetálicos de elementos diferentes pode ser observada. Enquanto partículas de $NbAl_3$ tem uma dimensão média de cerca de 10 - 12 μm (dimensão medida ao longo de duas diagonais dos polígonos), as placas de $ZrAl_3$ apresentaram uma dimensão média de aproximadamente 40 μm e as de $TiAl_3$ um valor de cerca de 90 μm (essas dimensões equivalem à média da largura e comprimento das placas).

Também se nota uma tendência à aglomeração e coalescência das partículas dos intermetálicos, nos três casos.

Microanálises das ligas-mãe utilizando-se Raios-X mostraram a ausência de Nióbio, Zircônio, Titânio dissolvido na matriz, indicando que praticamente todo o elemento adicionado se combinou com o Alumínio para formar o intermetálico, como é mostrado nas Figuras 4.4, 4.5 e 4.6.

As análises químicas efetuadas apresentaram os seguintes resultados:

liga-mãe Nb	-	4,3% Nb
liga-mãe Ti	-	4,3% Ti
liga-mãe Zr	-	4,8% Zr

Esses resultados representam a média de duas amostras analisadas, em cada caso. As amostras para análise foram cavacos de torno retirados ao longo da seção transversal a aproximadamente meio comprimento da barra de liga-mãe.

4.2. Espécimens dos intermetálicos NbAl₃ e TiAl₃

Foram feitas tentativas de obtenção dos espécimens de TiAl₃ e NbAl₃ por fusão conjunta do Alumínio e do Nióbio ou Titânio na proporção exata para a formação do intermetálico (54% e 36.5 - 37.5% de Nióbio e Titânio, respectivamente). As fusões, efetuadas sob atmosfera de Argônio em forno elétrico a arco ou de indução, resultaram em espécimens contendo geralmente mais de uma fase, devido à alteração da composição original causada pela perda, por evaporação, do Alumínio.

Os espécimens dos intermetálicos foram obtidos com êxito por meio da fusão dos pós de NbAl₃ e TiAl₃ obtidos por dissolução de ligas-mãe.

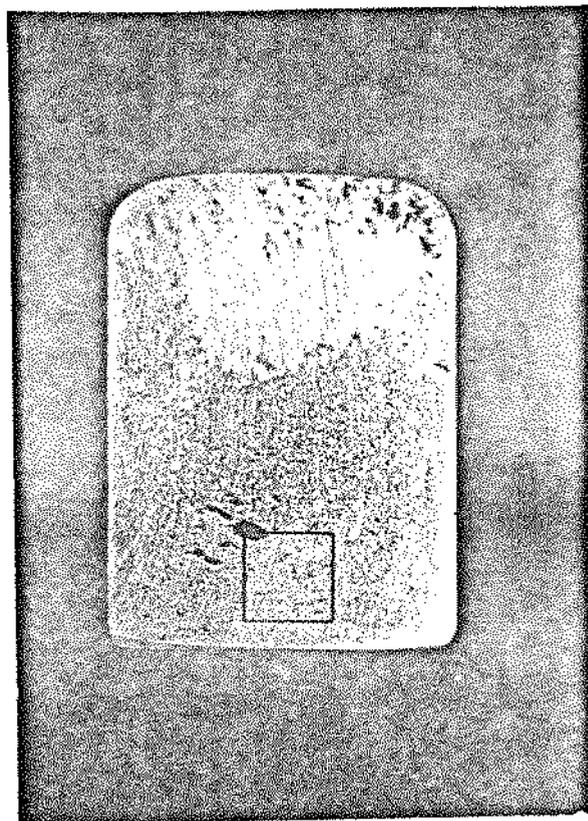
Na Figura 4.7 são mostradas fotos dos pós dos intermetálicos NbAl₃, TiAl₃ e ZrAl₃ obtidos por dissolução das ligas-mãe correspondentes. Observa-se a forma de placas nos casos do TiAl₃ e ZrAl₃ e a forma poligonal dos cristais de NbAl₃.

A obtenção do pó de TiAl₃ foi dificultada pelo seu rápido ataque pelo ácido clorídrico utilizado na dissolução da liga-mãe. Nas placas mostradas na Figura 4.7(b) já se nota uma dissolução parcial.

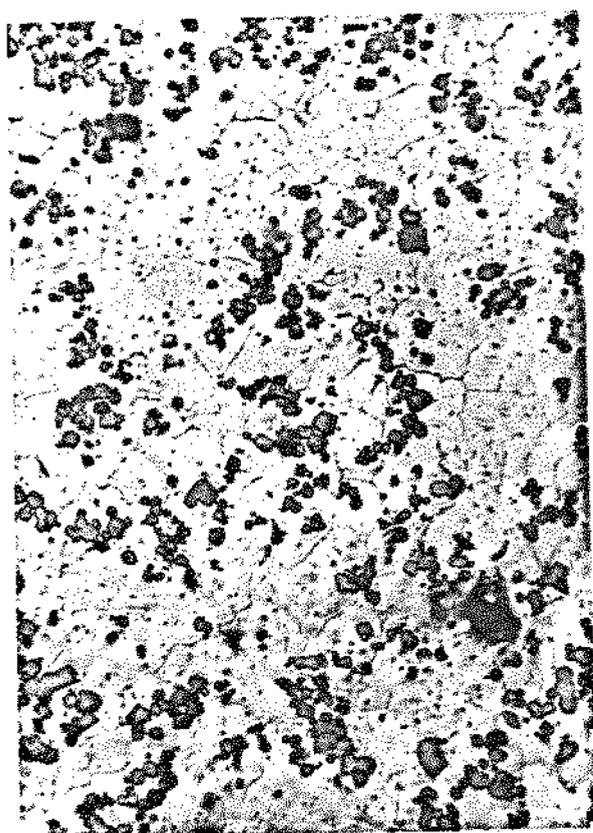
No caso do NbAl₃ e ZrAl₃, mais facilmente obtidos, não há dissolução aparente de suas partículas, como pode ser observado na Figura 4.7(a) e 4.7(c).

A fusão dos pós de TiAl₃ e NbAl₃ resultou em espécimens cujas microestruturas são mostradas nas Figuras seguintes. Tanto no caso do NbAl₃ (Figura 4.8) como do TiAl₃ (Figura 4.9) uma só fase é observada, com pequena quantidade de impurezas (Ferro e Silício principalmente). A homogênea distribuição de Alumínio, Titânio e Nióbio nas amostras, verificadas com microanálise e apresentadas nas Figuras 4.8(b) e (c) e 4.9(b) e (c), reforça a afirmação de que uma única fase está presente.

Além disso a análise química quantitativa confirmou a composição XAl₃.



(a)

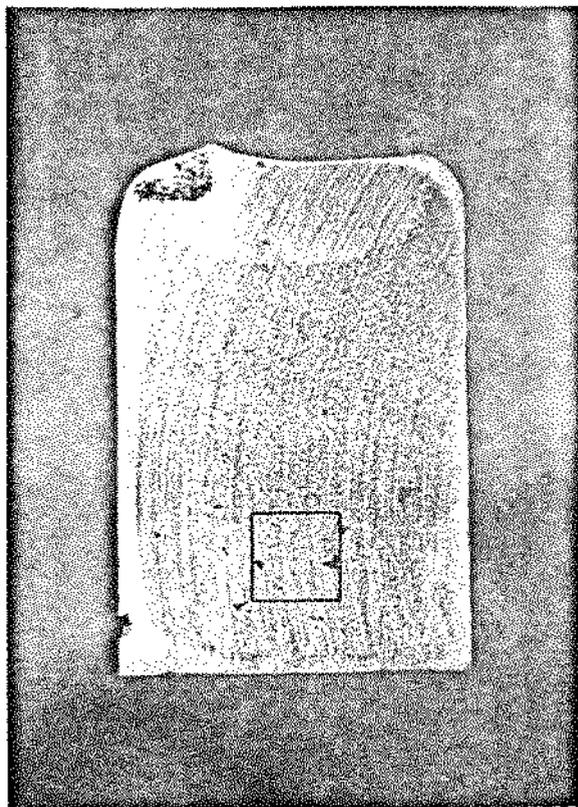


(b)

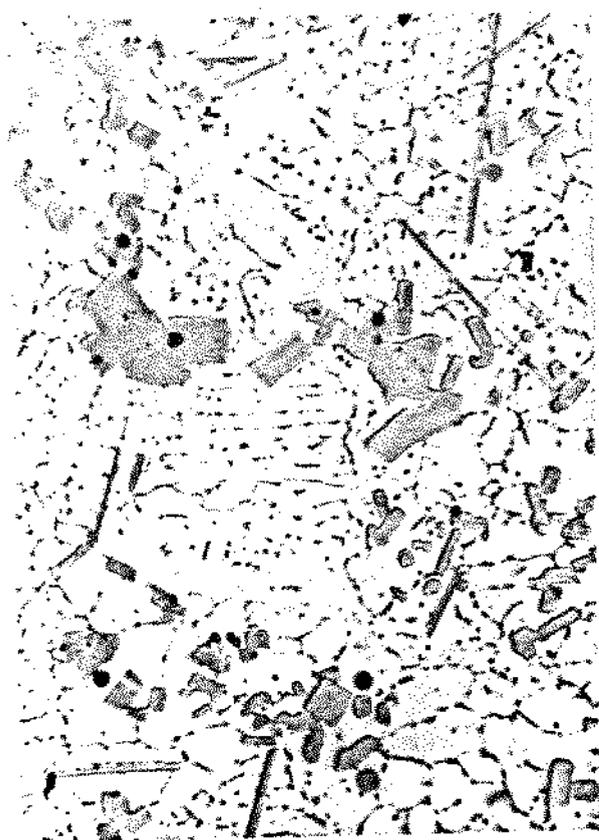


(c)

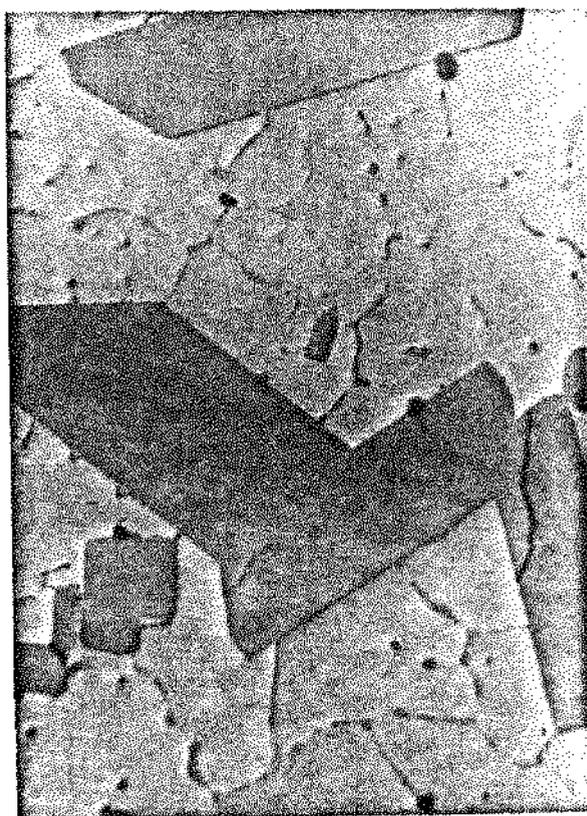
Figura 4.1. (a) Seção transversal da barra de liga-mãe de Nb, Aumento 1,2 x
 (b) Micrografia da região assinalada, mostrando a distribuição do intermetálico, Aumento 100 x
 (c) Micrografia mostrando a forma do intermetálico NbAl_3 , Aumento 600 x



(a)

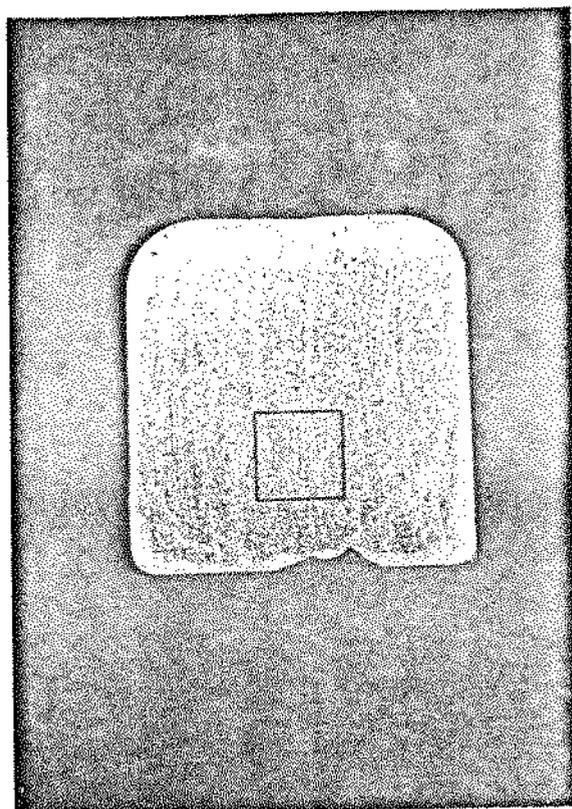


(b)

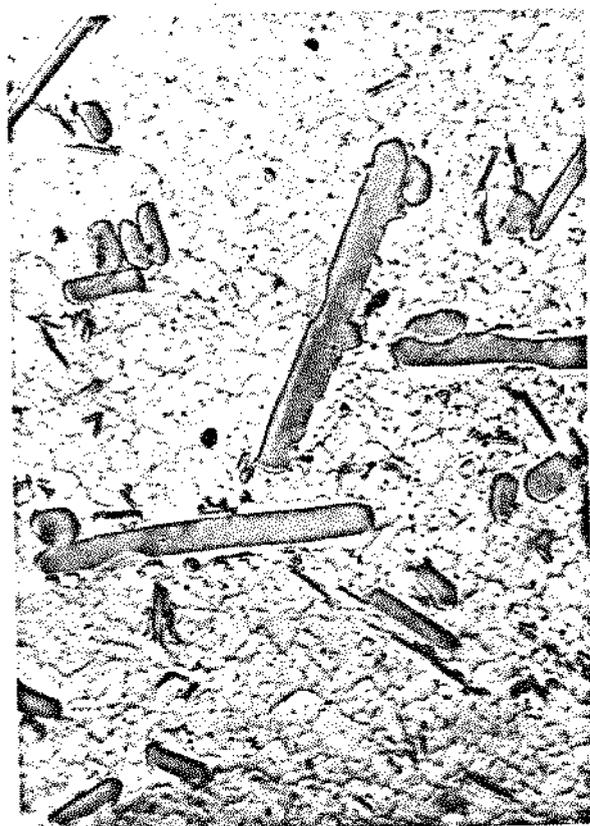


(c)

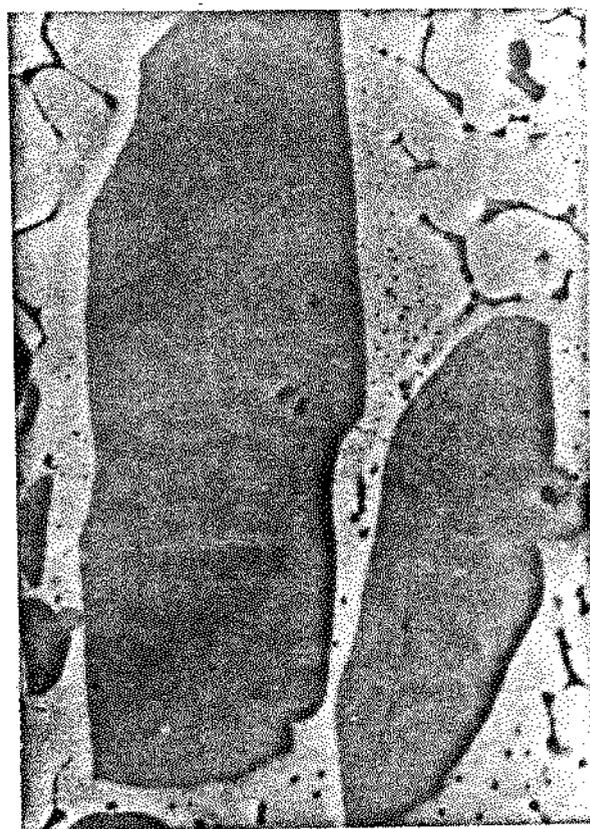
Figura 4.2. (a) Seção transversal da barra de liga-mãe de Zircônio, Aumento 1,2 x
(b) Micrografia da região assinalada, mostrando a distribuição do intermetálico $ZrAl_3$, Aumento 100 x
(c) Micrografia mostrando a forma do intermetálico $ZrAl_3$, Aumento 600 x



(a)



(b)

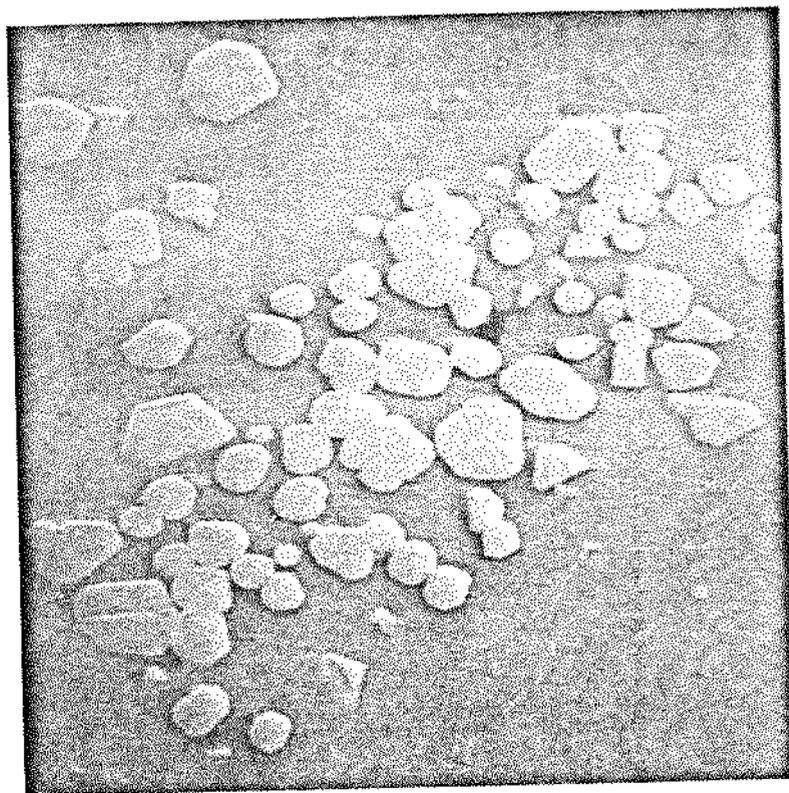


(c)

Figura 4.3. (a) Seção transversal de barra de liga-mãe de Titânio, Aumento 1,2 x

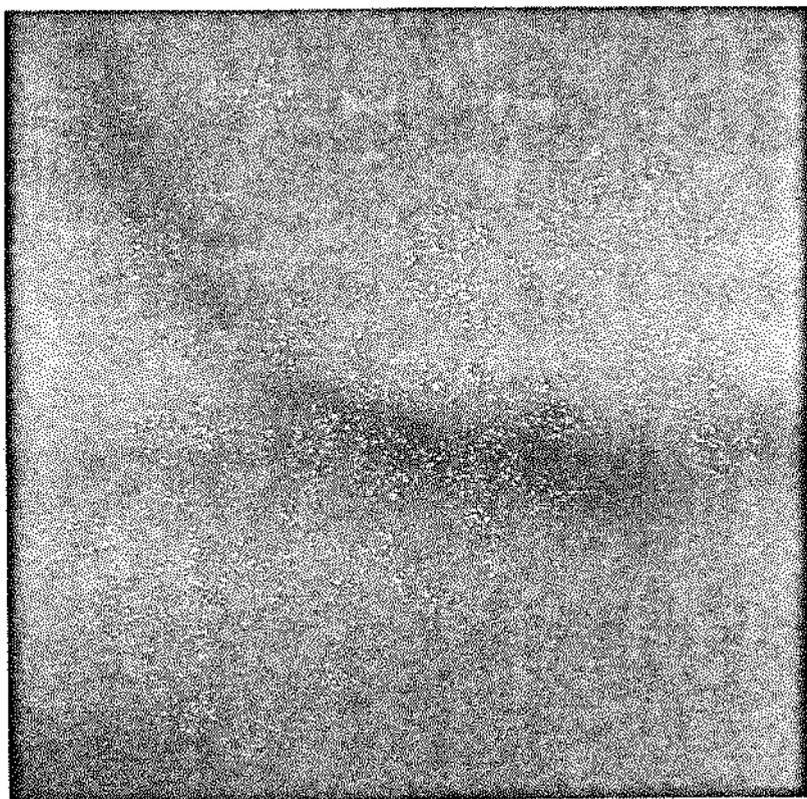
(b) Micrografia da região assinalada, mostrando a distribuição do intermetálico TiAl₃, Aumento 100 x

(c) Micrografia mostrando a forma do intermetálico TiAl₃, Aumento 600 x

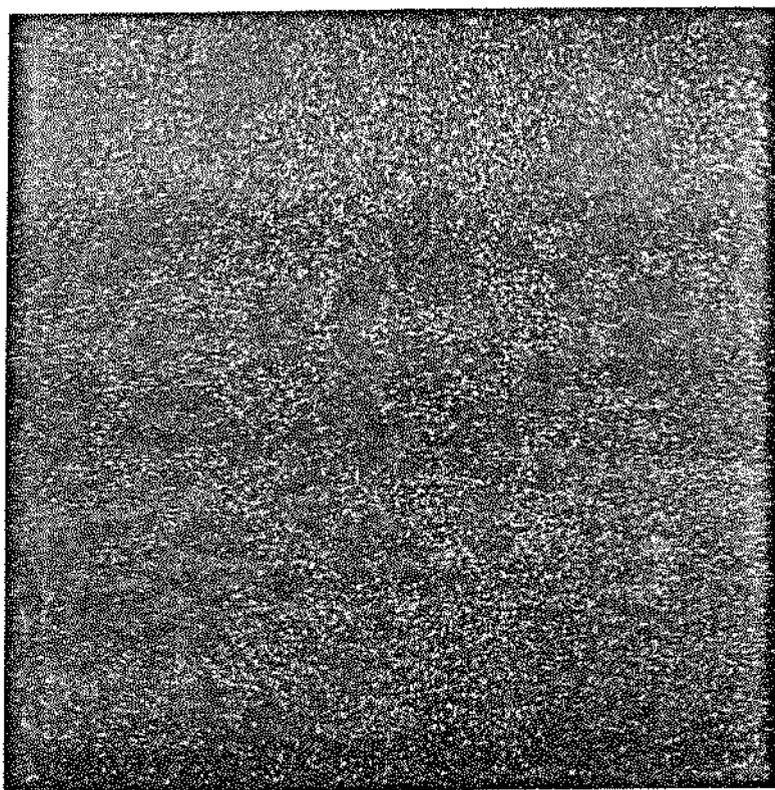


(a)

Figura 4.4. (a) Micrografia eletrônica do intermetálico $NbAl_3$ presente na liga-mãe, Aumento 500 x
(b) Imagem de R-X do Nióbio no campo mostrado em (a), Aumento 500 x
(c) Imagem de R-X do Alumínio no campo mostrado em (a), Aumento 500 x



(b)

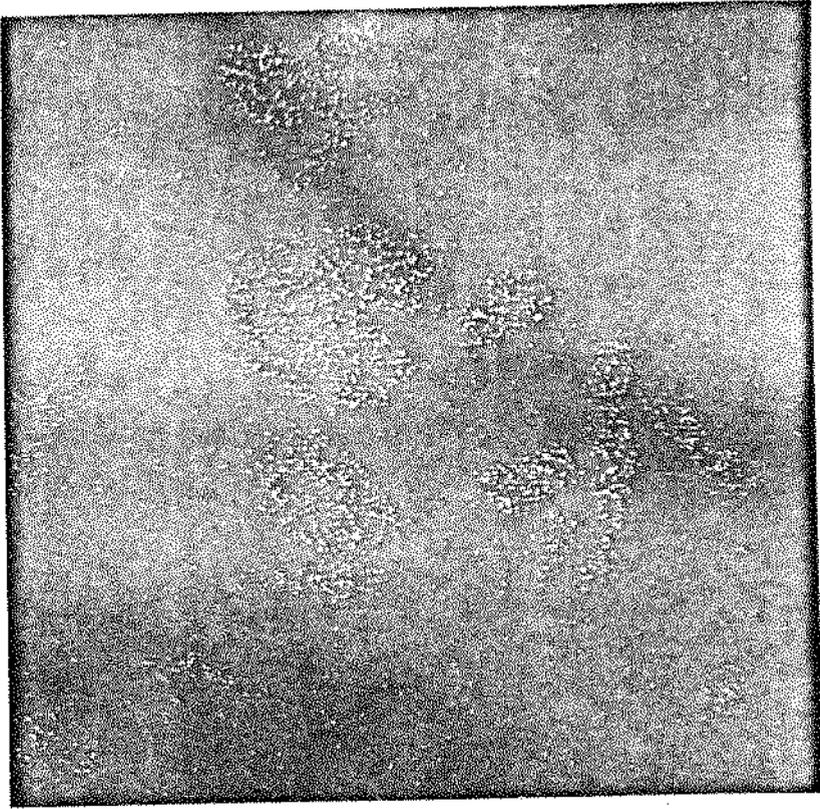


(c)

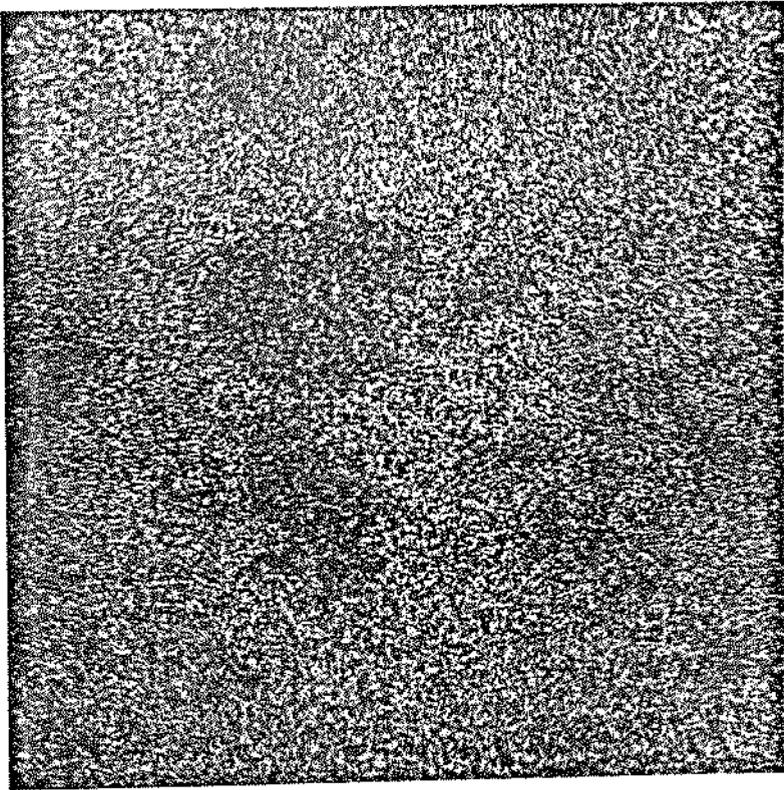


(a)

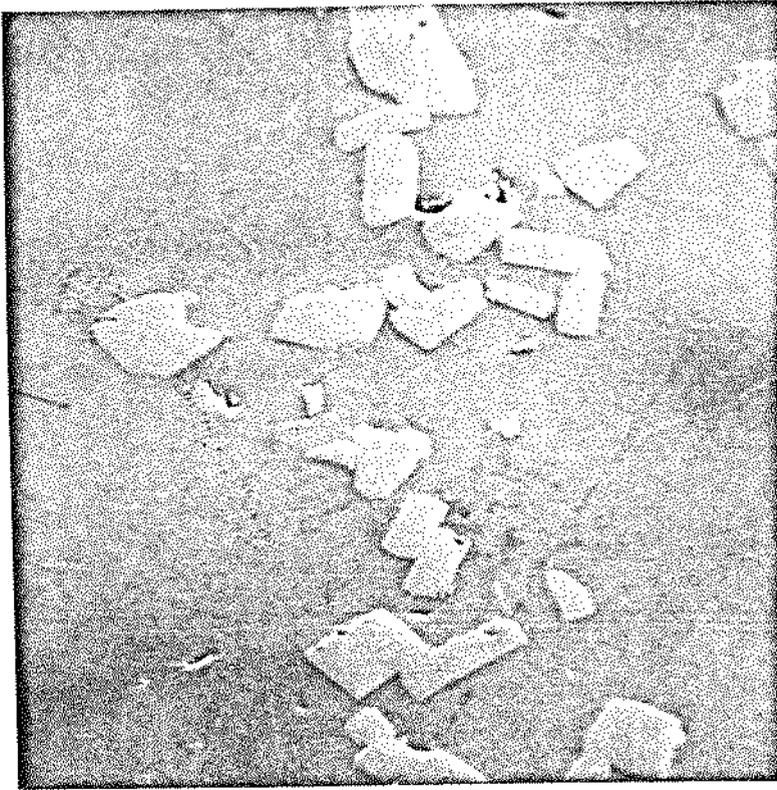
Figura 4.5. (a) Micrografia eletrônica do intermetálico $TiAl_3$ presente na liga-mãe, Aumento 500 x
(b) Imagem de R-X do Titânio no campo mostrado em (a), Aumento 500 x
(c) Imagem de R-X do Alumínio no campo mostrado em (a), Aumento 500 x



(b)

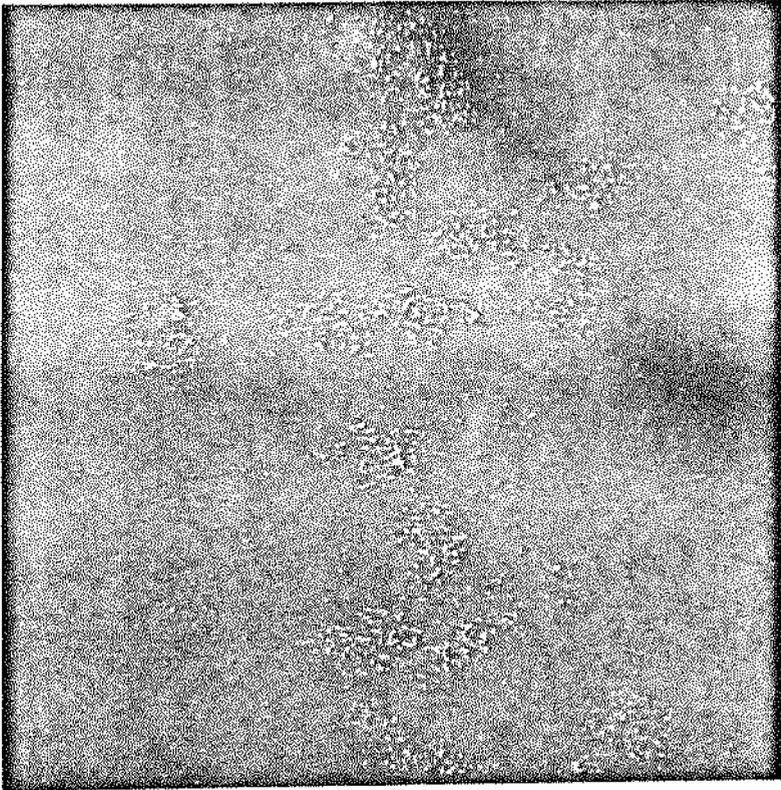


(c)

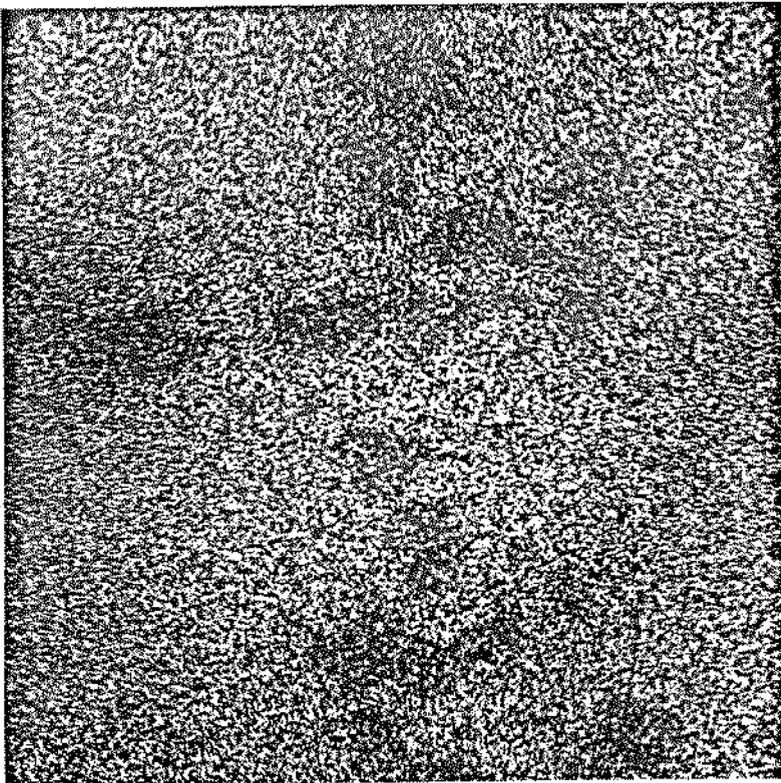


(a)

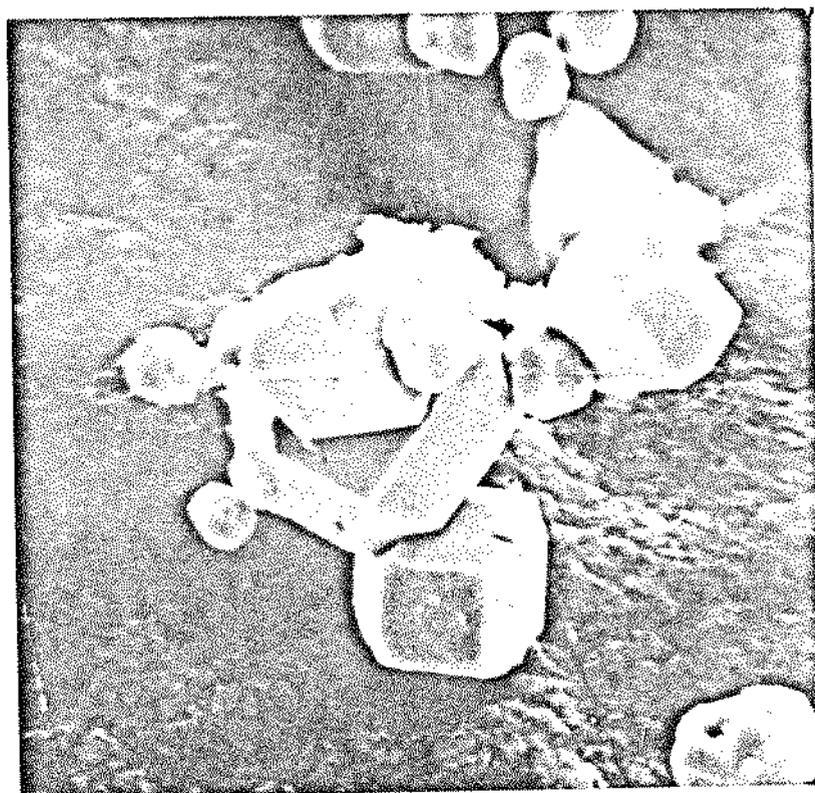
Figura 4.6. (a) Micrografia eletrônica do intermetálico $ZrAl_3$ presente na liga-mãe, Aumento 500 x
(b) Imagem de R-X do Zircônio no campo mostrado em (a), Aumento 500 x
(c) Imagem de R-X do Alumínio no campo mostrado em (a), Aumento 500 x



(b)



(c)



(a)

Figura 4.7. Fotografia obtida em microscópio eletrônico dos pós de:

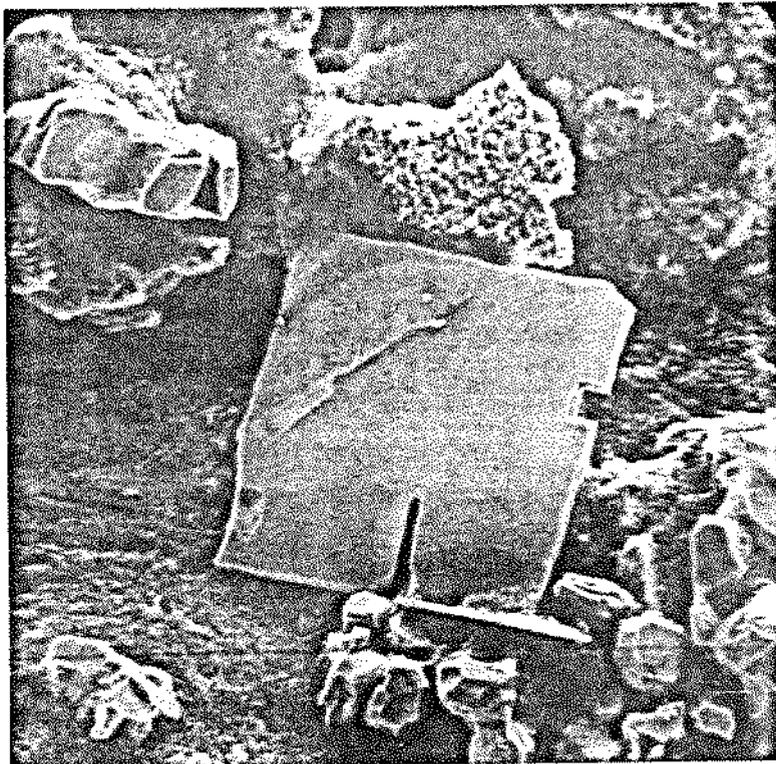
(a) NbAl_3 , Aumento 1600 x

(b) TiAl_3 , Aumento 40 x

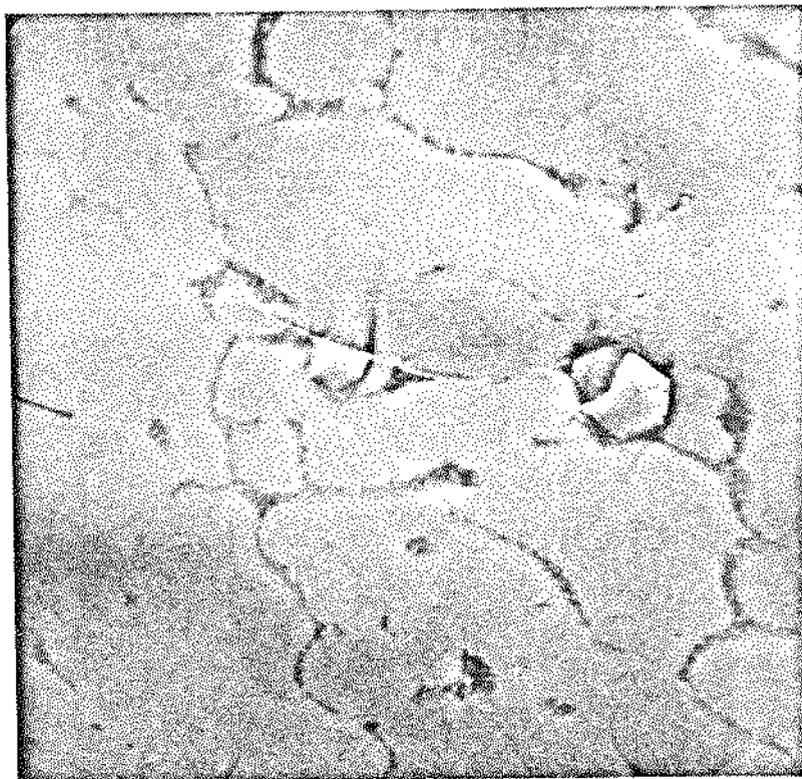
(c) ZrAl_3 , Aumento 500 x



(b)

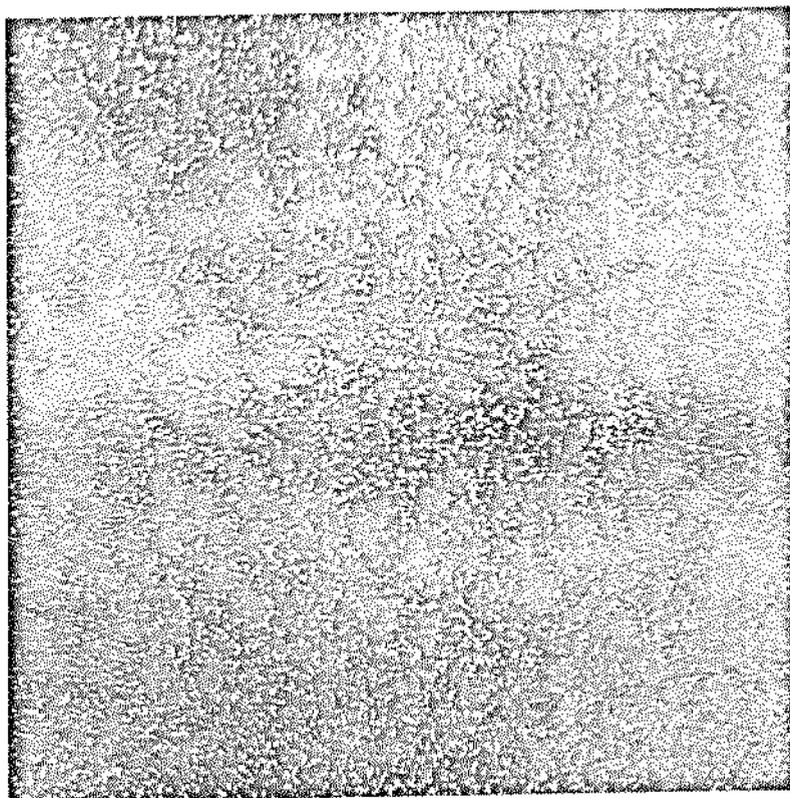


(c)

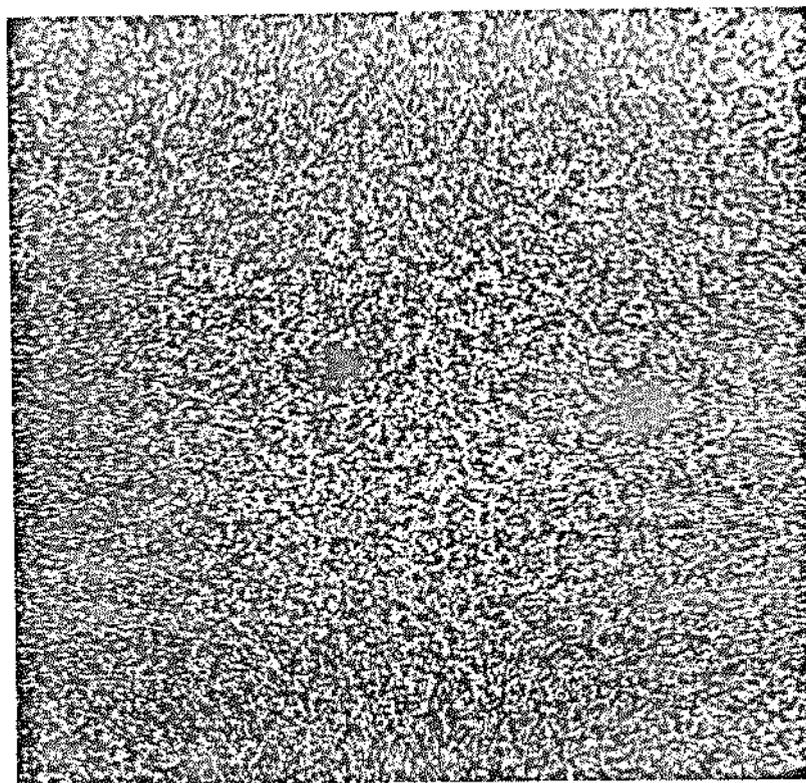


(a)

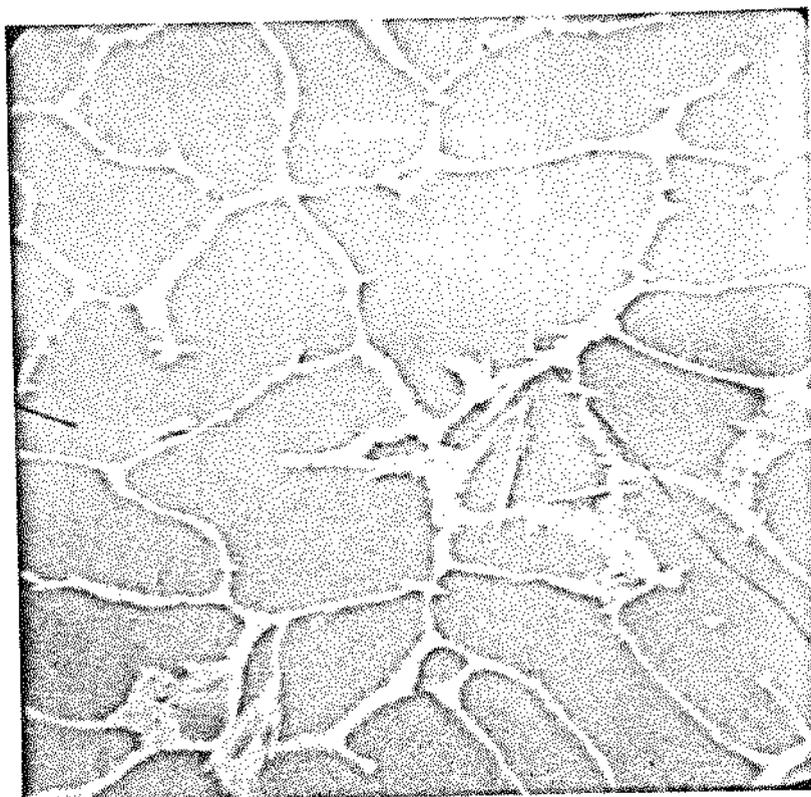
Figura 4.8. (a) Micrografia eletrônica do espécimen do intermetálico $TiAl_3$, Aumento 1800 x
(b) Imagem de R-X do Titânio, no campo mostrado em (a), Aumento 1800 x
(c) Imagem de R-X do Alumínio, no campo mostrado em (a), Aumento 1800 x



(b)

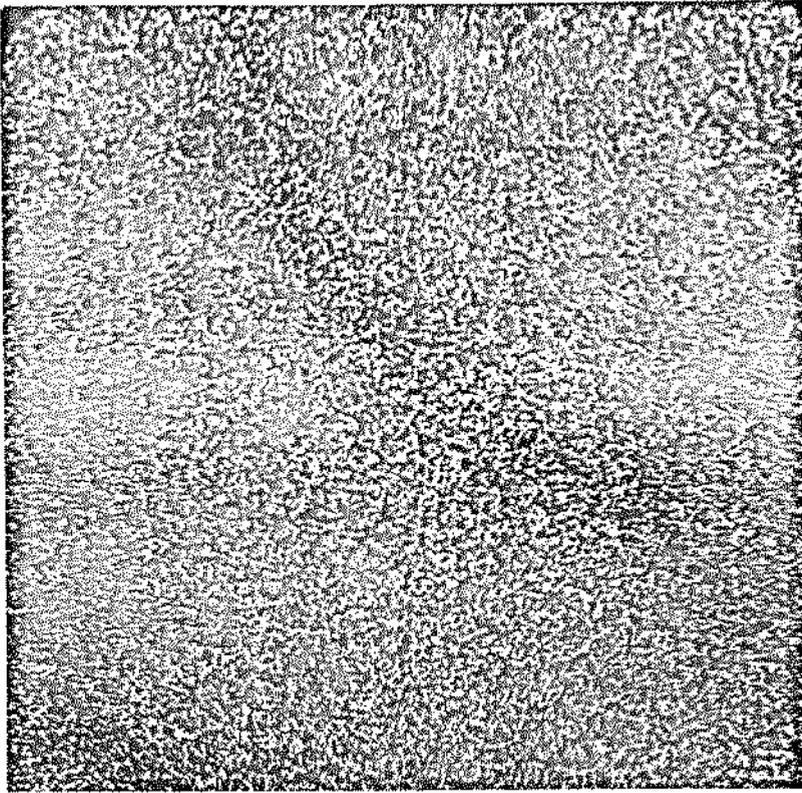


(c)

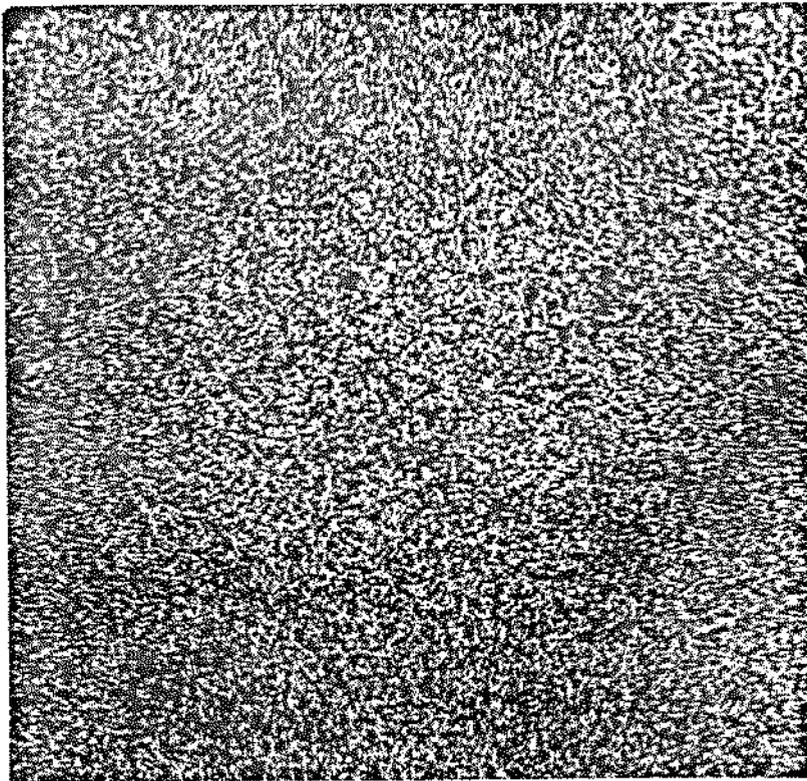


(a)

Figura 4.9. (a) Micrografia eletrônica do espécimen do intermetálico NbAl₃, Aumento 1800 x
(b) Imagem de R-X do Nióbio, no campo mostrado em (a), Aumento 1800 x
(c) Imagem de R-X do Alumínio, no campo mostrado em (a), Aumento 1800 x



(b)



(c)

CAPÍTULO 5

RESULTADOS DEFINITIVOS

5.1. Dissolução dos espécimens dos intermetálicos

Após manutenção dos espécimens de NbAl_3 e TiAl_3 durante três horas a 800°C em Alumínio de pureza comercial, não foi notada qualquer dissolução das amostras.

A Figura 5.1 mostra o espécimen do intermetálico NbAl_3 antes e após a tentativa de dissolução. Tanto no caso do NbAl_3 como no TiAl_3 houve a formação de uma película protetora impedindo seu contato com o Alumínio líquido.

A Figura 5.2 mostra a superfície do espécimen de NbAl_3 após a tentativa de dissolução a 800°C . Na amostra, mantida durante três horas no líquido, nota-se perfeitamente a película formada.

A microanálise qualitativa por R-X dessa película revelou tratar-se de uma camada rica em Ferro.

Como o teor de Ferro do Alumínio utilizado é significativo (0.14%), as experiências foram repetidas utilizando-se Alumínio de alta pureza ($> 99,99$). Obteve-se o mesmo resultado, o que leva a supor uma alta afinidade do Ferro, mesmo quando presente em teores muito baixos, pelos elementos utilizados.

Um aumento na área superficial a ser recoberta pela camada protetora, provavelmente minimizaria seus efeitos nocivos.

5.2. Comportamento de partículas do intermetálico em suspensão

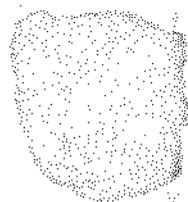
Na prática de inoculação, o refinador adicionado ao líquido pode ficar submetido a diferentes regimes de temperatura, tempo de espera para o vazamento, em banhos de diferentes concentrações e sujeitos a diversos níveis de agitação.

Essas diversas condições de inoculação e vazamento podem resultar em diferentes graus de atuação do refinador, podendo mesmo ocorrer a sua total inoperância.

Em vista disso, o comportamento de partículas dos intermetálicos NbAl_3 , TiAl_3 e ZrAl_3 inoculados e mantidos em suspensão no Alumínio líquido sob diversas condições foi investigado.



(a)



(b)

Figura 5.2. Fotografias mostrando o espécimen do intermetálico $NbAl_3$

(a) antes da tentativa de dissolução no Alumínio líquido;

(b) após manutenção no Alumínio líquido a $800^{\circ}C$, durante três horas.

Aumento 4 x



Figura 5.2. Fotografia obtida em microscópio eletrônico do espécimen do intermetálico NbAl₃ mostrando a película protetora formada em sua superfície. Aumento 500 x

Para facilidade de análise dos resultados foram contruídas matrizes com as variáveis investigadas em cada seção que se segue.

Nessas matrizes, nos casos indicados pelo símbolo (O) , nenhum intermetálico pode ser observado, indicando a sua provável dissolução no Alumínio.

Esta suposição pode ser feita levando-se em conta a alta probabilidade das partículas serem detetadas mesmo em banhos contendo 0,05% de Titânio, Nióbio ou Zircônio, de acordo com as considerações feitas no Capítulo 3 e o diagrama da Figura 3.4.

Assim, por exemplo, no caso de 0,05% de Nióbio, a ausência de partículas observada, significa que, se elas forem de dimensão aproximada de 30 μm , o valor real da fração por volume é da ordem de 10^3 vezes menor que a fração representando todo o Nióbio na forma de NbAl_3 . Supondo que o Nióbio inoculado estivesse todo na forma de NbAl_3 esta redução na fração de partículas só pode indicar a sua dissolução no líquido.

(Além disso o diagrama da Figura 3.4 ilustra um dos efeitos do aumento das dimensões das partículas (por agrupamento ou coalescência, por ex.) para uma mesma concentração de Nióbio no banho. É evidente que a probabilidade de se detetar partículas é menor, devido à redução em sua quantidade, quando as partículas são maiores ou agrupadas em grupos grandes. Mas mesmo assim, a probabilidade de se detetar partículas mesmo de 10 μm é alta para as concentrações utilizadas).

Nas matrizes, nos casos indicados pelo símbolo (\square) foram detetados intermetálicos que são mostrados nas Figuras correspondentes.

Em seguida são apresentados os resultados obtidos nas diversas condições investigadas.

5.2.1. Efeito da concentração de Nióbio, Titânio e Zircônio e da temperatura de inoculação

A Matriz 1, apresentada na Figura 5.3 resume os resultados obtidos com o resfriamento rápido do Alumínio inoculado com as concentrações de 0,05, 0,2 e 0,5 de Nióbio, Titânio e Zircônio às temperaturas de 870°C e 1020°C.

O tempo de manutenção no estado líquido foi da ordem de três minutos, somente o tempo de se atingir as temperaturas de vazamento, de 800 e 950°C respectivamente.

Matriz 1 - Efeito da Concentração e da Temperatura de Inoculação.

		Concentração de Nb/Ti/Zr no banho								
		Nb			Ti			Zr		
		0.05	0.2	0.5	0.05	0.2	0.5	0.05	0.2	0.5
Ti=870 Tv=800	0		[5.4(a)]	[5.4(b)]	0	0	[5.6]	0	0	[5.5]
Ti=1020 Tv=950	0		[5.7(a)]	[5.7(b)]	0	0	0	0	0	0

Figura 5.3 - Matriz dos resultados obtidos com resfriamento rápido de Alumínio inoculado com NbAl₃, TiAl₃ e ZrAl₃ nas concentrações de 0,5, 0,2 e 0,05 em peso de Nb/Ti/Zr. Temperatura de inoculação 870°C e 1020°C.

A situação da partícula do intermetálico nas estruturas deve se aproximar à sua situação no líquido, já que o tempo de solidificação é desprezível.

Na Figura 5.4(a) e (b) são mostrados intermetálicos $NbAl_3$ presentes no líquido inoculado a $870^\circ C$ e vazados a $800^\circ C$ para as concentrações de 0,2 e 0,5% de Nióbio.

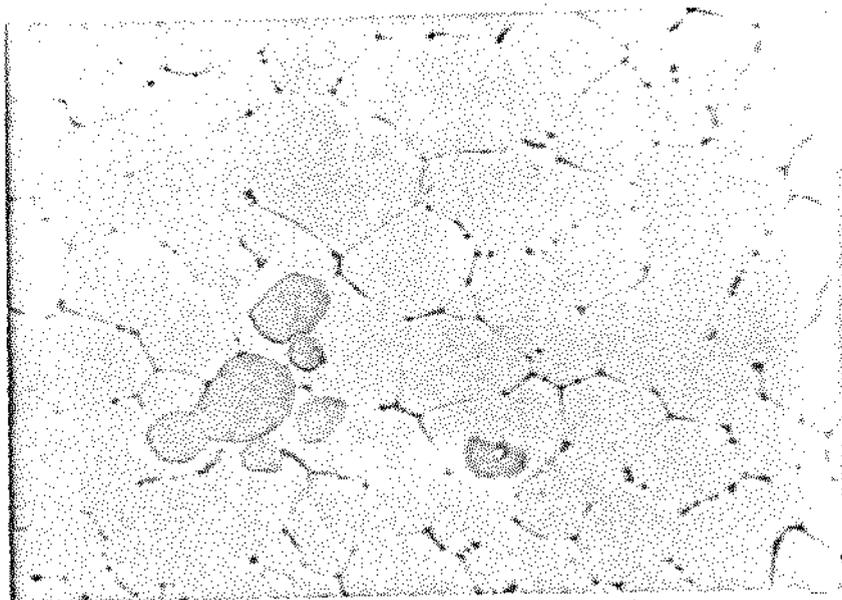
Nenhuma alteração sensível quanto às dimensões do intermetálico em relação à liga-mãe e em relação ao aumento da concentração pode ser observada, indicando uma alta estabilidade do $NbAl_3$ a $870^\circ C$ para tempos pequenos para as concentrações de 0,5 e 0,2% de Nióbio. Pelo diagrama de equilíbrio Alumínio-Nióbio apresentado no ANEXO II, a sobrevivência de partículas de $NbAl_3$ não é termodinamicamente possível nessas condições de concentração e temperatura, para um sistema em equilíbrio. A falta de informações sobre a linha de solubilidade do $NbAl_3$ no Alumínio líquido, o que também ocorre com os outros dois tipos de intermetálicos analisados, permite apenas uma avaliação grosseira sobre o provável comportamento do intermetálico inoculado. Assim, para a temperatura de $870^\circ C$, nos diz o diagrama, a sobrevivência do $NbAl_3$ somente é possível a concentrações de Nióbio de ordem de 1%. Para a concentração de 0,05% de Nióbio, assim como para 0,2% de Zircônio e Titânio, nenhuma partícula do intermetálico foi detetada. (Para estas concentrações e na temperatura considerada - $870^\circ C$ -, não há possibilidade de sobrevivência dos intermetálicos, o que seria possível somente para concentrações acima de aproximadamente 0,5% para o caso do Titânio e 1% para o Zircônio, segundo os diagramas correspondentes).

Na Figura 5.5 é mostrado o intermetálico $ZrAl_3$ para um banho com a concentração de 0,5% Zircônio, resfriado também na água, a partir de $800^\circ C$.

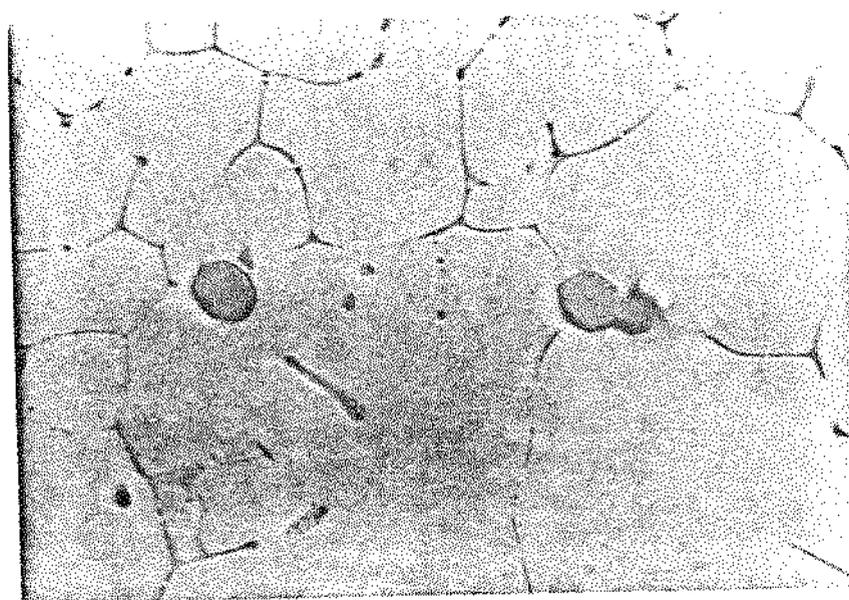
Neste caso ainda o intermetálico sobrevive no líquido superaquecido, embora apresente alguma dissolução.

A Figura 5.6 mostra o intermetálico $TiAl_3$ obtido também de Alumínio inoculado com 0,5% Titânio e resfriado na água a partir de $800^\circ C$.

O intermetálico se apresenta agora como pequenas placas aglomeradas em forma de estrelas.



(a)



(b)

Figura 5.4. Micrografia mostrando o intermetálico $NbAl_3$ presente no Alumínio inoculado a $870^{\circ}C$, resfriado rapidamente a partir de $800^{\circ}C$, para as concentrações.

(a) 0,2% Nb, Aumento 600 x

(b) 0,5% Nb, Aumento 600 x

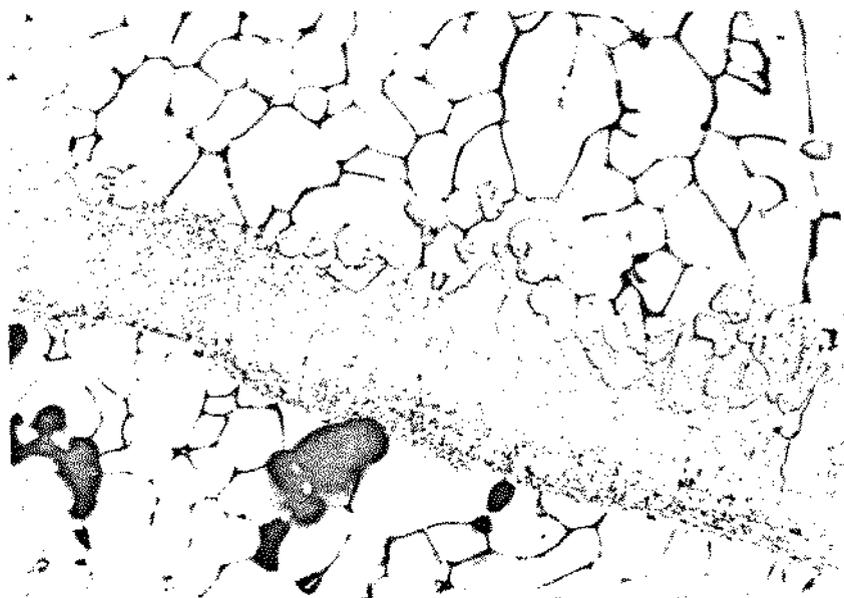


Figura 5.5. Micrografia mostrando o intermetálico $ZrAl_3$ presente no Alumínio inoculado a $870^{\circ}C$ com 0,5% Zr e resfriado rapidamente a partir de $800^{\circ}C$. Aumento 220 x

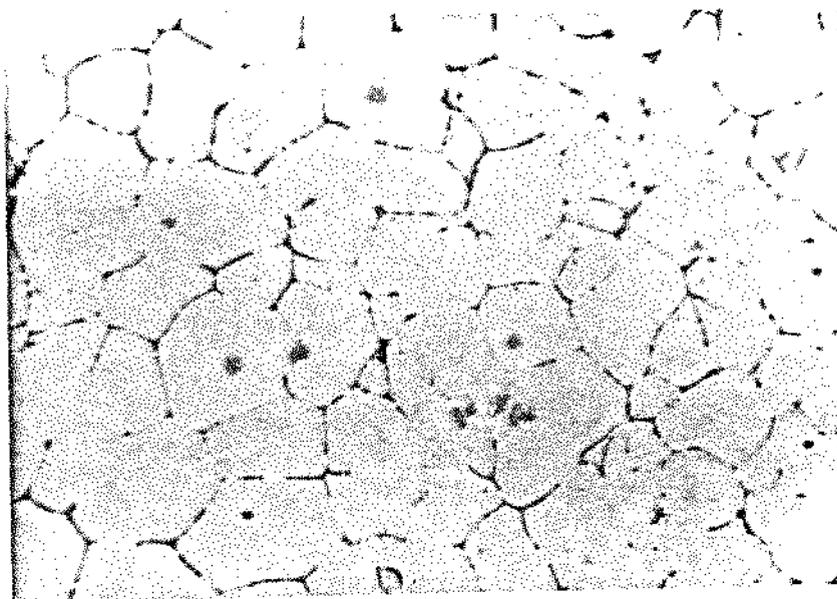
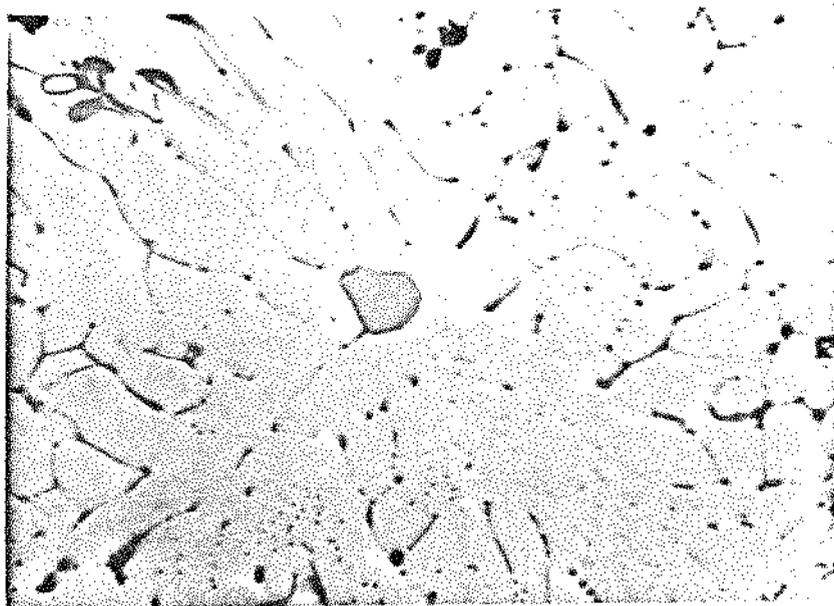
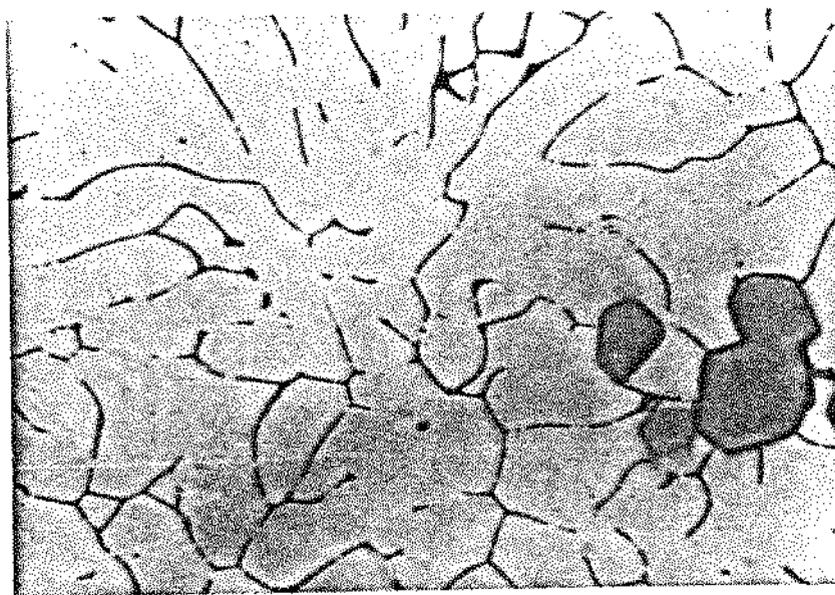


Figura 5.6. Micrografia mostrando o intermetálico $TiAl_3$ presente no Alumínio inoculado a $870^{\circ}C$ com 0,5% Ti e resfriado rapidamente a partir de $800^{\circ}C$. Aumento 1200 x



(a)



(b)

Figura 5.7. Micrografia mostrando o intermetálico $NbAl_3$ presente no Alumínio inoculado a $1020^{\circ}C$ e resfriado rapidamente a partir de $950^{\circ}C$, para as concentrações.

(a) 0,2% Nb, Aumento 600 x

(b) 0,5% Nb, Aumento 600 x

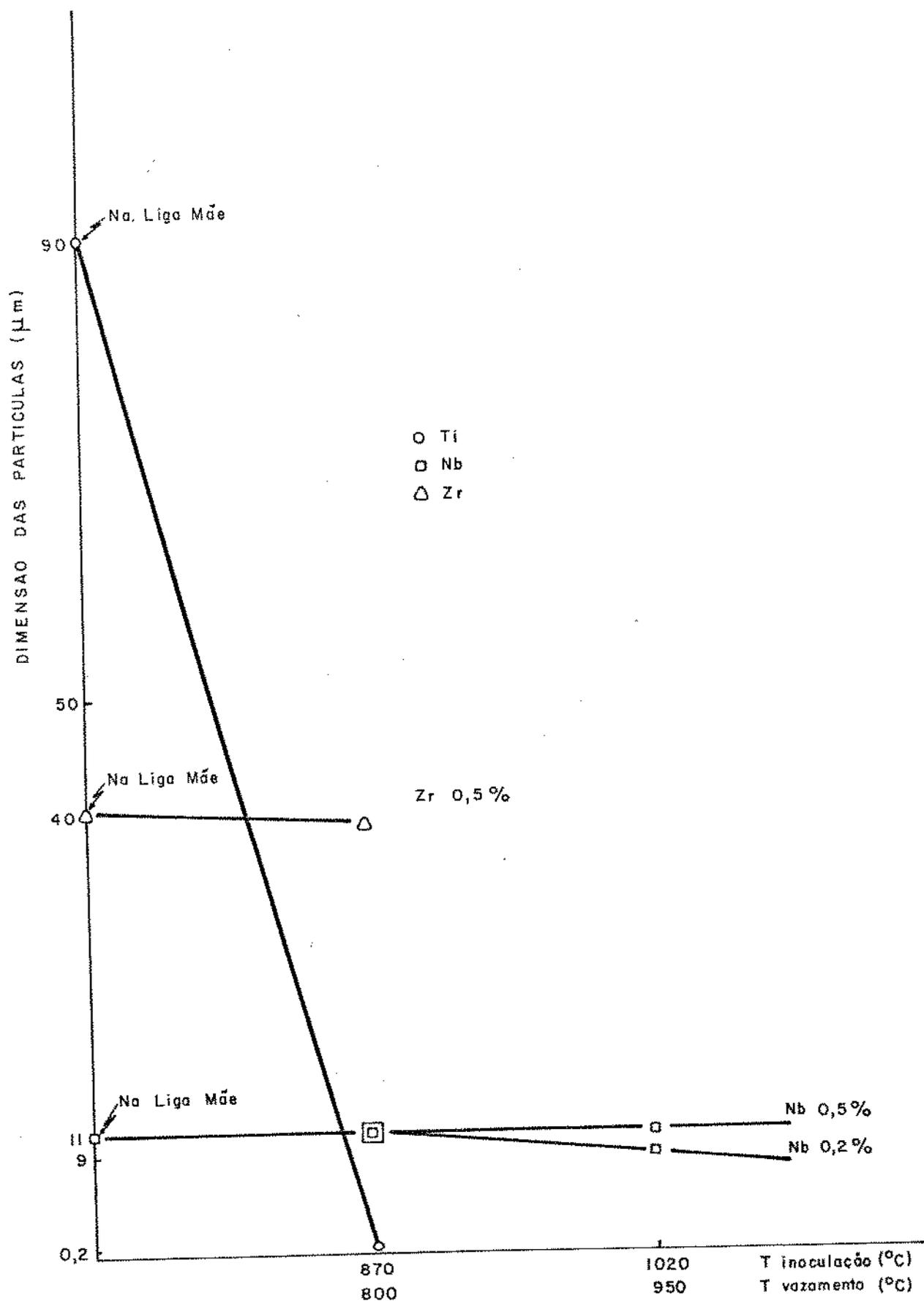


Figura 5.8. Efeito da concentração de Ti, Nb, Zr e da temperatura de inoculação nas dimensões das partículas de XAl_3 (para tempos de retenção nulos).

A diferença em suas dimensões em relação à liga-mãe indicam a sua rápida dissolução no Alumínio líquido, à temperatura e concentração consideradas.

O parâmetro "temperatura de inoculação" mostrou ser de fundamental importância para sobrevivência do $ZrAl_3$ e $TiAl_3$ no Alumínio líquido: para a temperatura de inoculação $1020^\circ C$, com vazamento a $950^\circ C$, nenhuma partícula desses intermetálicos pode ser observada, mesmo para a concentração de 0,5%.

Já para o $NbAl_3$, nenhum efeito das temperaturas utilizadas pode ser notado, como mostrado nas Figuras 5.7(a) e 5.7(b), em comparação com as Figuras 5.4(a) e 5.4(b). Neste caso, os intermetálicos se apresentaram com mesma forma e dimensão que na liga-mãe, tanto para a concentração de 0,2% como para 0,5%, tanto a $800^\circ C$ como a $950^\circ C$, para o tempo considerado (~ 3 minutos).

No gráfico da Figura 5.8 são compilados os resultados obtidos nessa seção, em termos de dimensões das partículas observadas.

O efeito de rápida dissolução do $TiAl_3$ para 0,5% Titânio a $870^\circ C$, é claramente percebido, enquanto somente um início de dissolução e uma alta estabilidade são observados para o $ZrAl_3$ e o $NbAl_3$, respectivamente.

5.2.2. Efeito da diferença das temperaturas de inoculação e vazamento

A Matriz 2, apresentada na Figura 5.9 resume os resultados obtidos no resfriamento rápido do Alumínio inoculado com 0,05, 0,2 e 0,5% de Nióbio, Titânio e Zircônio, a $1020^\circ C$ e vazado a $800^\circ C$, $750^\circ C$, $720^\circ C$ e $700^\circ C$.

Procura-se com isto observar o comportamento do intermetálico inoculado, no resfriamento do líquido antes do vazamento.

As situações apresentadas não são, obviamente, de equilíbrio, uma vez que o resfriamento não foi controlado; dão apenas uma idéia da cinética das transformações que possam ocorrer com as partículas inoculadas.

O tempo de retenção antes de cada vazamento foi somente o necessário para o banho atingir a temperatura desejada.

O tempo de retenção máximo, para o metal vazado a $700^\circ C$, foi de 15 minutos, aproximadamente.

Matriz 2 - Efeito da diferença das temperaturas de inoculação e vazamento.

T _v (°C)	Concentração de Nb/Ti/Zr no banho								
	Nb		Ti		Zr				
	0.05	0.2	0.5	0.05	0.2	0.5	0.05	0.2	0.5
800	0	5.10(a)	5.11(a)	0	0	5.12(a)	0	0	0
750	0	5.10(b)	5.11(b)	0	0	5.12(b)	0	0	5.13(a)
720	0	5.10(c)	5.11(c)	0	0	5.12(c)	0	0	5.13(b)
700	0	5.10(d)	5.11(d)	0	0	5.12(d)	0	0	5.13(c)

Figura 5.9 - Matriz dos resultados obtidos com resfriamento rápido de Alumínio inoculado com NbAl₃, TiAl₃, ZrAl₃ nas concentrações de 0,5, 0,2 e 0,05 em peso de Nb/Ti/Zr. Temperatura de inoculação 1020°C e temperatura de vazamento variando de 800°C a 700°C.

Para o caso do NbAl_3 na concentração de 0,05% de Nióbio, nenhum intermetálico pode ser observado mesmo para a temperatura de 700°C . Isto significa que, se a partícula se dissolveu a alta temperatura no banho insaturado, a sua reprecipitação não ocorreu nas condições impostas ao sistema, por impedimentos termodinâmicos e/ou cinéticos.

Para as concentrações de 0,2 e 0,5% de Nióbio, o efeito nas partículas (que sobrevivem no líquido mesmo a 1020°C para tempos menores que três minutos, como visto no item anterior) é mostrado nas Figuras 5.10 e 5.11.

Uma forte tendência à aglomeração e coalescência pode ser observada.

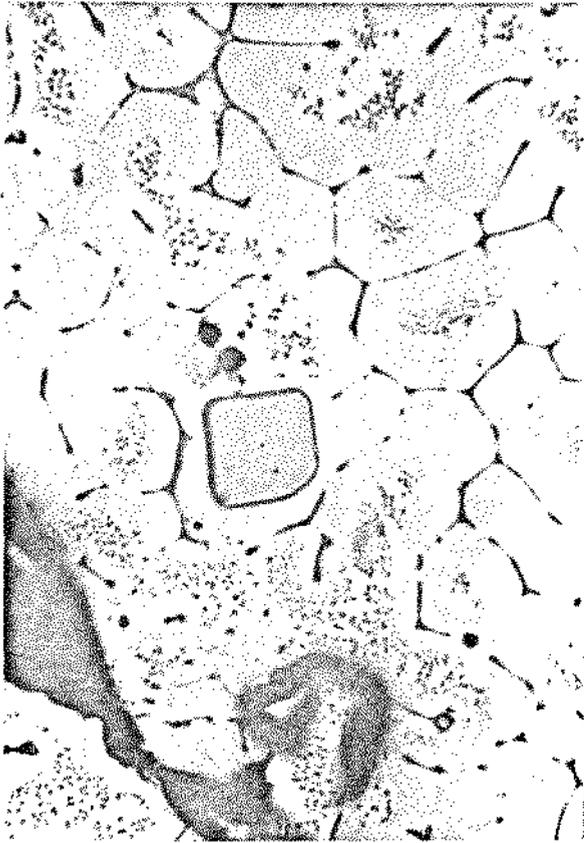
No caso do TiAl_3 apresentado na Figura 5.12, a partícula do intermetálico está presente a partir de 800°C para a concentração de 0,5% Titânio. Com a diminuição da temperatura houve aumento sensível nas dimensões e quantidade de partículas.

Este resultado, aliado à ausência do intermetálico a temperaturas mais elevadas (resultado do item anterior), sugere a sua dissolução e posterior reprecipitação no líquido saturado com respeito ao Titânio com a diminuição da temperatura. Se isto for verdadeiro, a sua taxa de reprecipitação é bastante elevada, uma vez que o tempo de resfriamento do líquido foi pequeno (da ordem de 15 minutos, como foi dito).

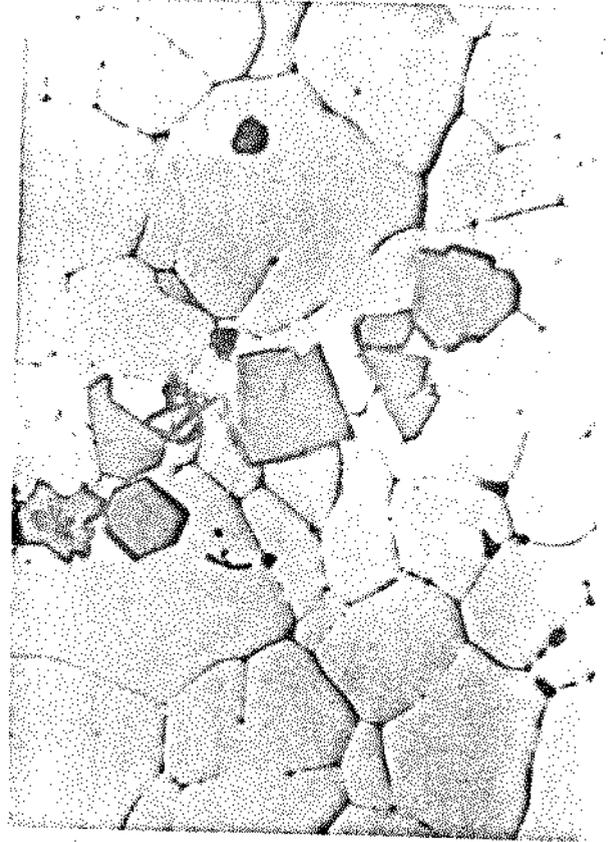
Da Figura 5.12 pode ser notada a presença do TiAl_3 sempre no interior de grãos; uma certa tendência à aglomeração também pode ser observada.

Para menores teores de Titânio, nenhuma partícula de TiAl_3 pode ser detetada mesmo para a temperatura de 720°C . Isto pode significar que o impedimento para a reprecipitação, se for o caso, é agora termodinâmico, não tendo influência no processo a aparentemente alta taxa de reprecipitação sugerida pelo resultado anterior.

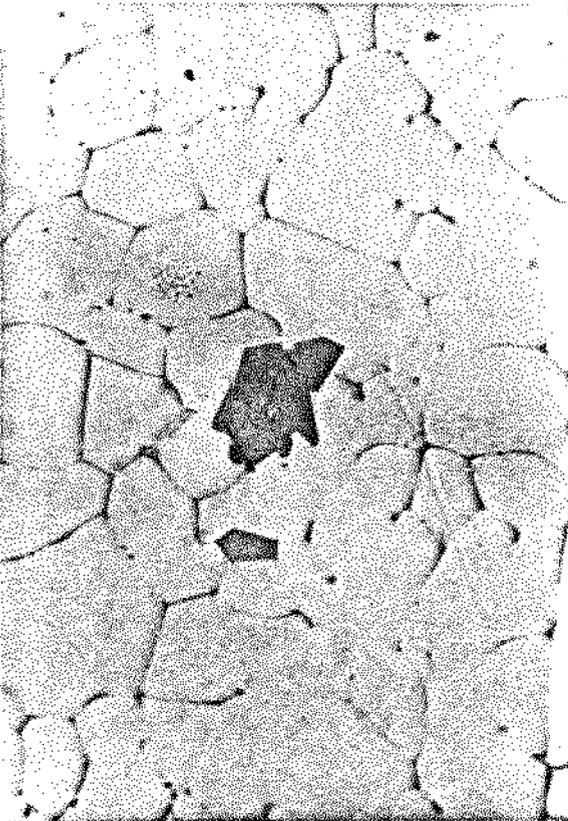
De maneira semelhante ao TiAl_3 se comporta o intermetálico ZrAl_3 , como mostrado na Figura 5.13. O Zircônio, no entanto, parece permanecer dissolvido no Alumínio para temperaturas inferiores a 800°C , pois o ZrAl_3 só pode ser observado a partir de 750°C para a concentração de 0,5% Zircônio.



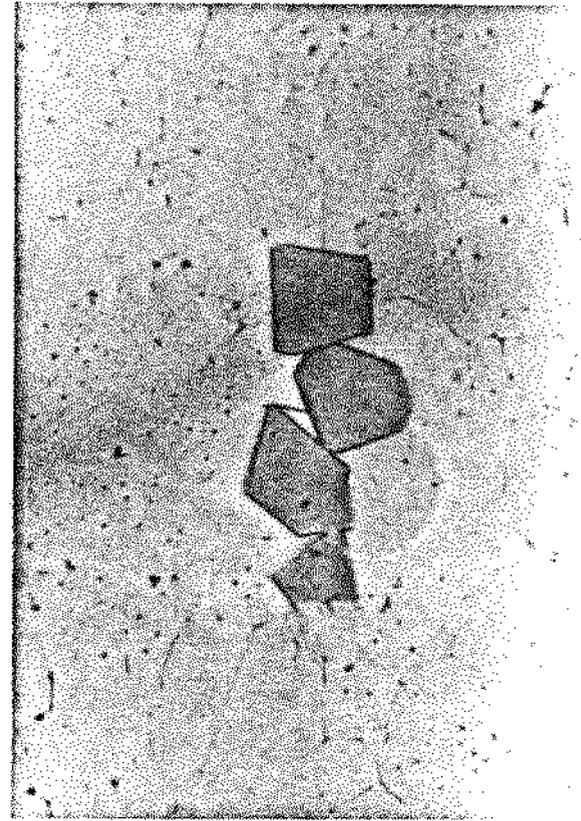
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.10. Micrografia mostrando o intermetálico $NbAl_3$ presente no Alumínio inoculado com 0,2% Nb a $1020^{\circ}C$ e resfriado rapidamente a partir das temperaturas

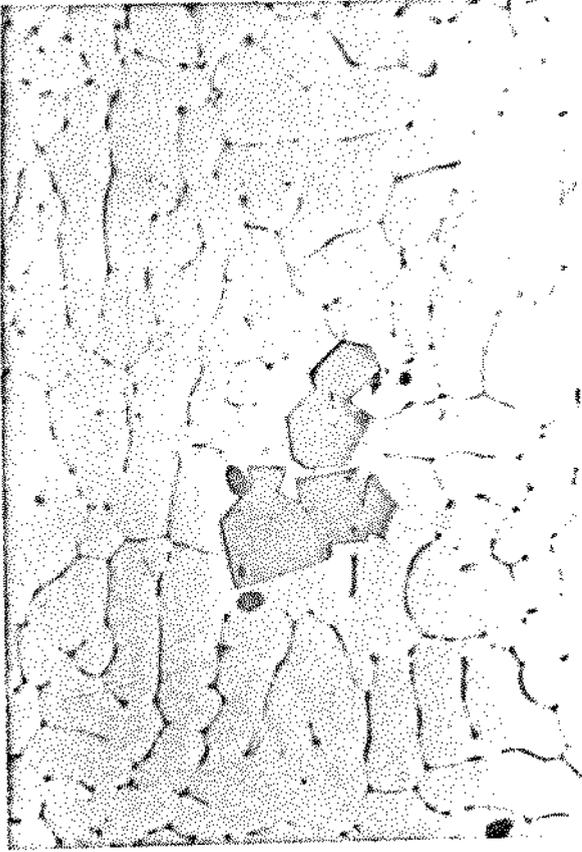
(a) $800^{\circ}C$

(c) $720^{\circ}C$

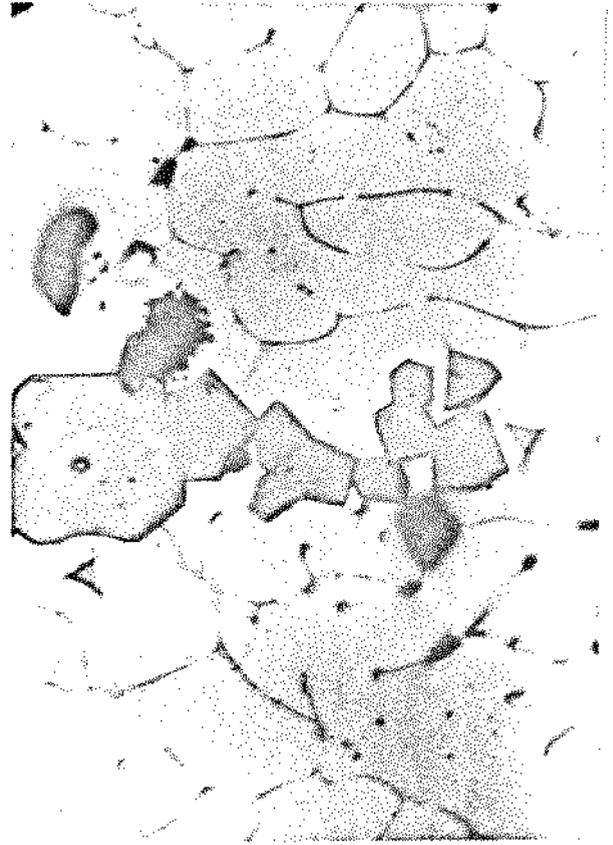
Aumento 600 x

(b) $750^{\circ}C$

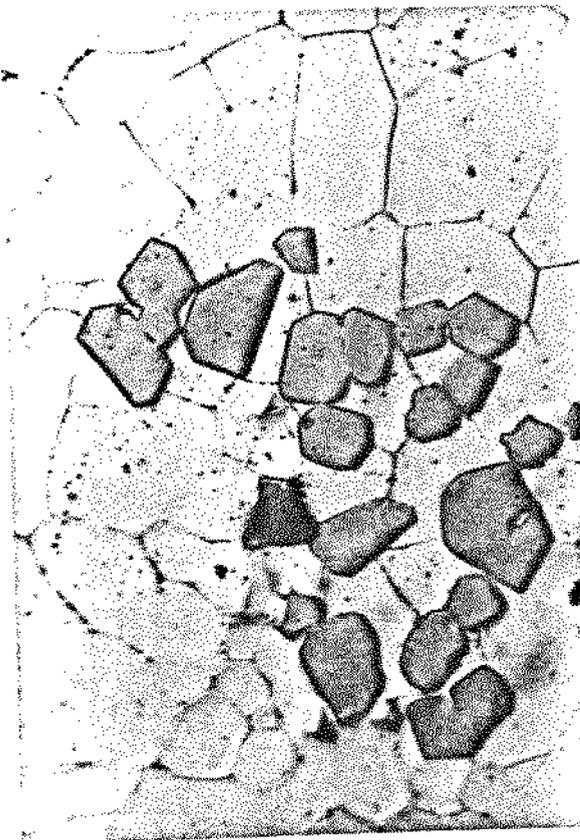
(d) $700^{\circ}C$



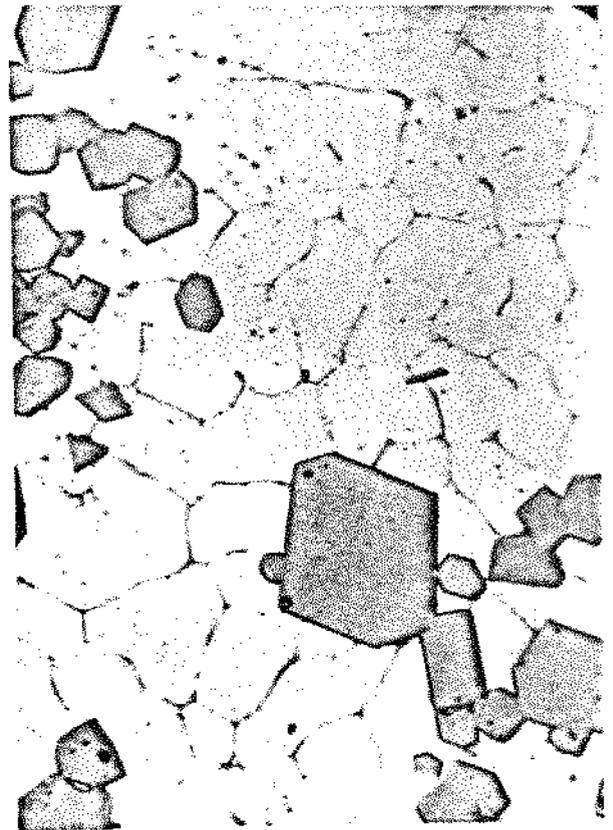
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.11. Micrografia mostrando o intermetálico $NbAl_3$ presente no Alumínio inoculado com 0,5% Nb a $1020^\circ C$ e resfriado rapidamente a partir das temperaturas

(a) $800^\circ C$ (c) $720^\circ C$ (b) $750^\circ C$ (d) $700^\circ C$

Aumento 600 x

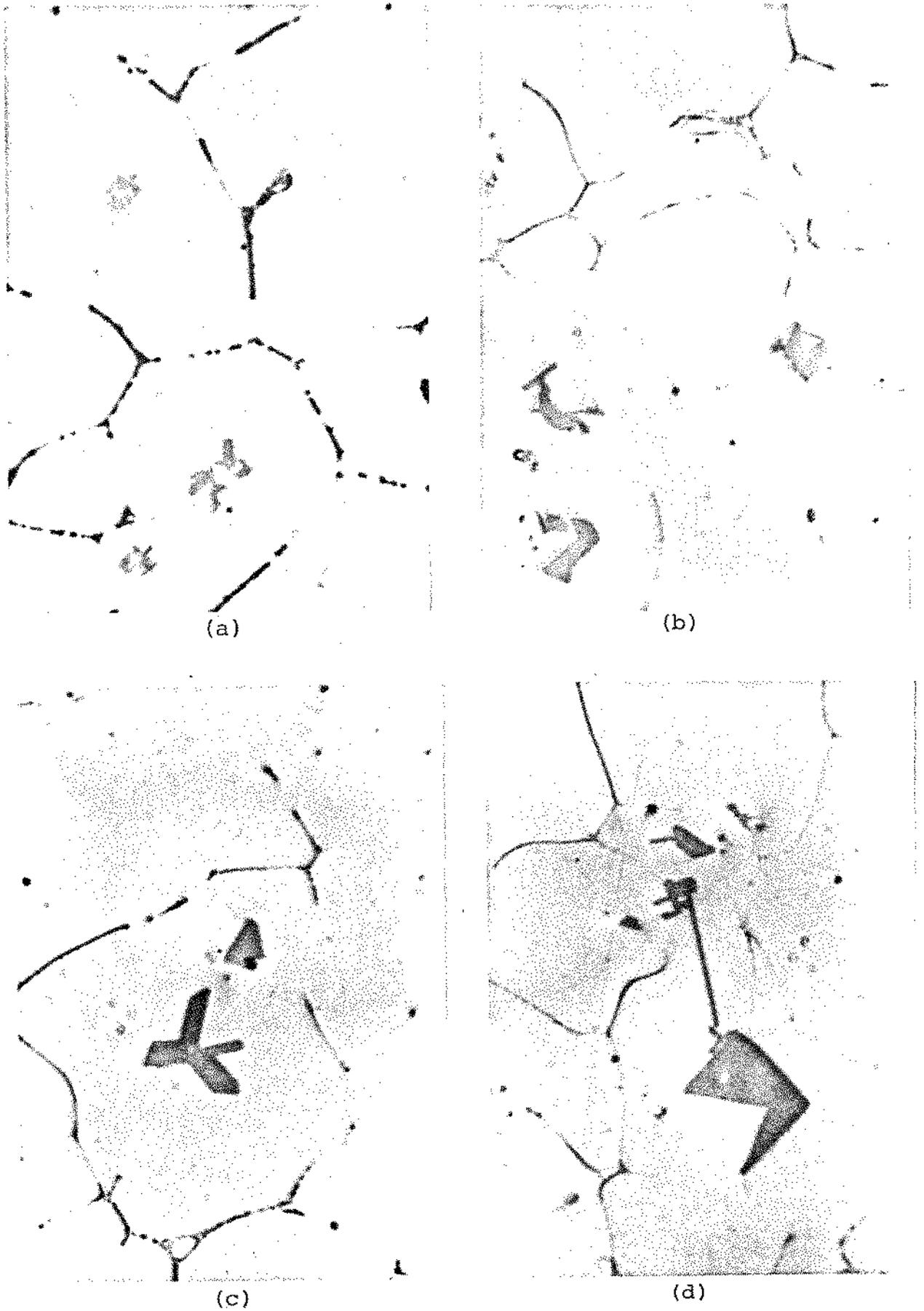


Figura 5.12. Micrografias mostrando o intermetálico $TiAl_3$ presente no Alumínio inoculado com 0,5% Ti a $1020^{\circ}C$ e resfriado rapidamente a partir das temperaturas

(a) $800^{\circ}C$

(c) $720^{\circ}C$

Aumento 1600 x

(b) $750^{\circ}C$

(d) $700^{\circ}C$

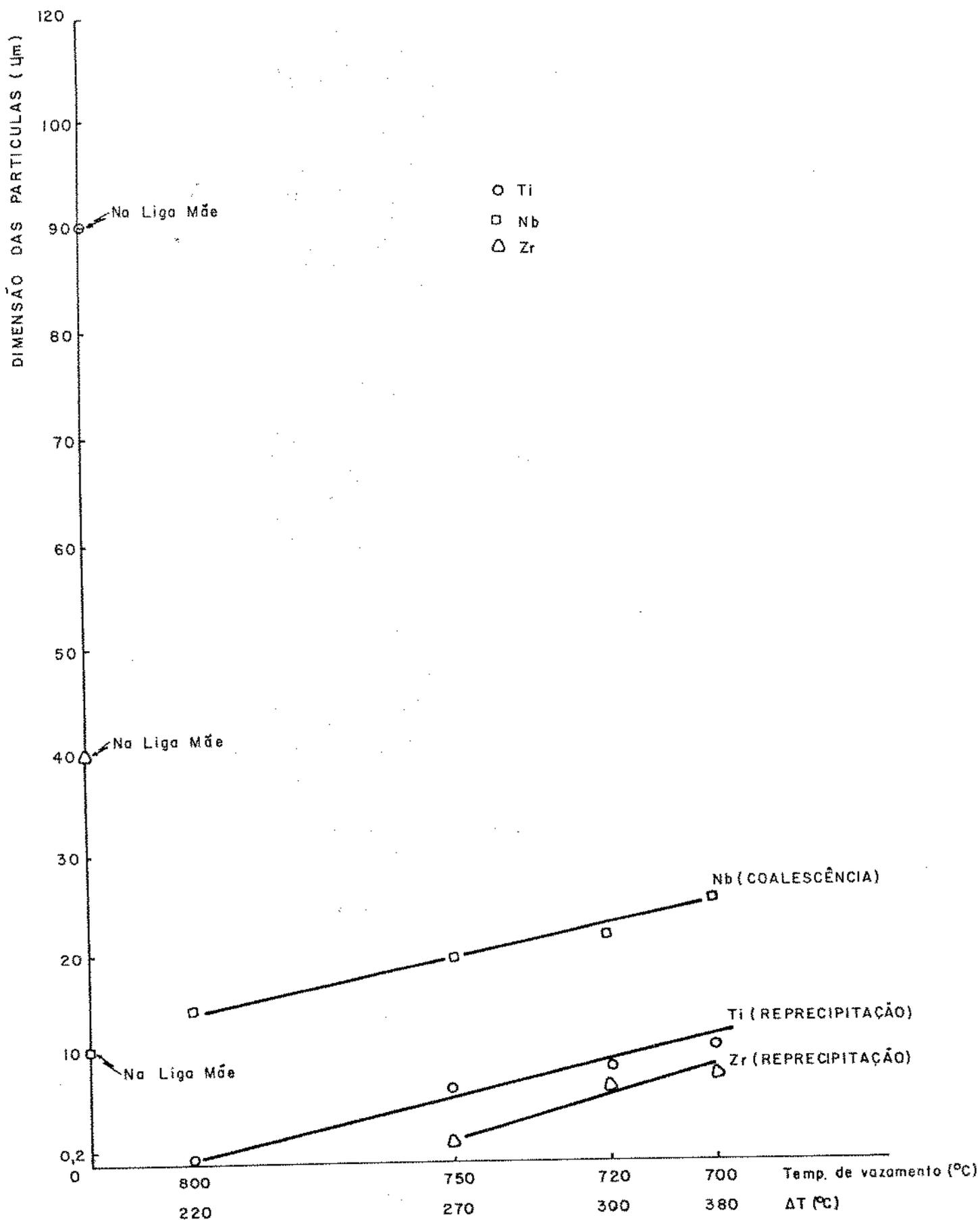


Figura 5.14. Efeito da diferença entre a temperatura de inoculação e a de vazamento na dimensão das partículas de XAl_3 , em banhos contendo 0,5% de Nb, Ti, Zr.

Tal fato pode significar uma maior barreira termodinâmica ou menor cinética de formação do intermetálico $ZrAl_3$ em relação ao $TiAl_3$.

Na Figura 5.14 são apresentados os resultados obtidos em termos de alterações nas dimensões das partículas inoculadas. Todos os três tipos de intermetálicos tem suas dimensões aumentadas com a redução da temperatura de vazamento, quer por aglomeração e coalescência (caso do $NbAl_3$), quer por reprecipitação (casos do $TiAl_3$ e $ZrAl_3$).

5.2.3. Efeito do tempo de retenção, a uma dada temperatura, antes do vazamento

A Matriz 3 na Figura 5.15 resume os resultados obtidos no resfriamento rápido do Alumínio inoculado com as mesmas porcentagens de Nióbio, Titânio e Zircônio, após tempos de retenção variando de 10 a 120 minutos. As temperaturas de retenção foram $800^{\circ}C$ e $950^{\circ}C$.

Para a temperatura de $800^{\circ}C$ os resultados foram os seguintes: para 0,2% e 0,5% Nióbio, o aumento do tempo de retenção provocou um aumento nas dimensões do intermetálico e alteração na sua distribuição, como pode ser observado nas Figuras 5.16 e 5.17.

Uma significativa aglomeração pode ser notada para 0,2% de Nióbio e uma forte coalescência pode ocorrer para a concentração de 0,5% Nióbio.

Para a concentração de 0,05% nenhuma partícula foi detectada mesmo para o tempo de retenção de 120 minutos. Na Figura 5.18 é mostrado o comportamento do $TiAl_3$ para a concentração de 0,5% de Titânio no banho. As partículas, de pequenas dimensões para tempos reduzidos, tem seu tamanho aumentado com o aumento do tempo de retenção, indicando condições termodinâmicas de sobrevivência do intermetálico $TiAl_3$ a $800^{\circ}C$, para a concentração 0,5% Titânio. Este resultado também leva à hipótese da rápida dissolução do $TiAl_3$ à temperatura de inoculação ($870^{\circ}C$) e a sua posterior reprecipitação a $800^{\circ}C$.

Segundo o diagrama de equilíbrio desse sistema (ANEXO II) a solubilidade máxima do Titânio no Alumínio para a temperatura de $800^{\circ}C$, ocorre para a concentração da ordem de 0,5 - 0,6% Titânio. Infelizmente a curva de solubilidade não é conhecida o suficiente

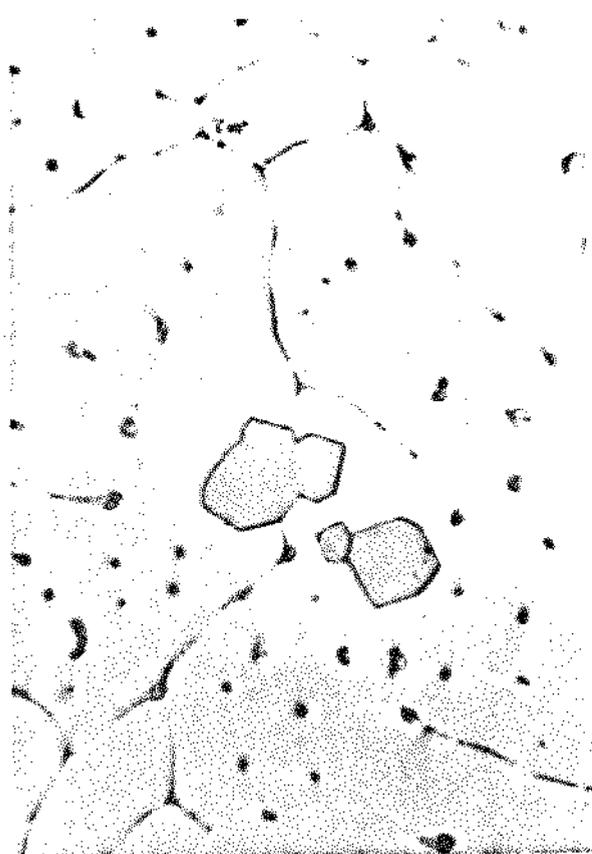
Matriz 3 - Efeito do tempo de retenção antes do vazamento.

Temperatura de retenção: 800°C

Temperatura de retenção: 950°C

Tempo (min)	Concentração de Nb/Ti/Zr no banho											
	Nb				Ti				Zr			
	0.05	0.2	0.5	0.05	0.2	0.5	0.05	0.2	0.5	0.05	0.2	0.5
10	0	5.20(a) 5.16(a)	5.21(a) 5.17(a)	0	0	5.18(a)	0	0	0	0	0	5.19(a)
30	0	5.20(b) 5.16(b)	5.21(b) 5.17(b)	0	0	5.18(b)	0	0	0	0	0	5.19(b)
60	0	5.20(c) 5.16(c)	5.21(c) 5.17(c)	0	0	5.18(c)	0	0	0	0	0	5.19(c)
120	0	5.20(d) 5.16(d)	5.21(d) 5.17(d)	0	0	5.18(d)	0	0	0	0	0	5.19(d)

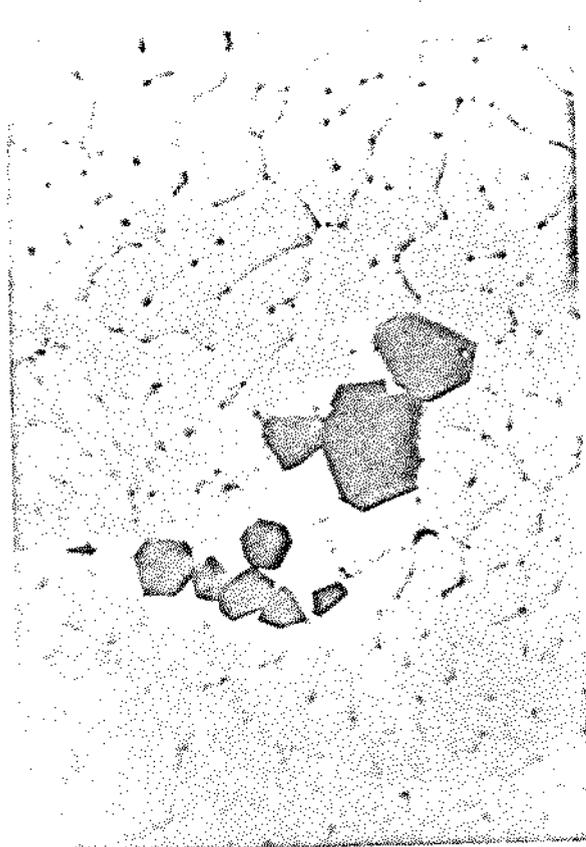
Figura 5.15 - Matriz dos resultados obtidos com resfriamento rápido a partir de 800°C, de Alumínio inoculado a 870°C com NbAl₃, TiAl₃ e ZrAl₃ nas concentrações de 0,5, 0,2 e 0,05 de Nb/Ti/Zr. Tempos de retenção antes do vazamento variando de 10 a 120 minutos.



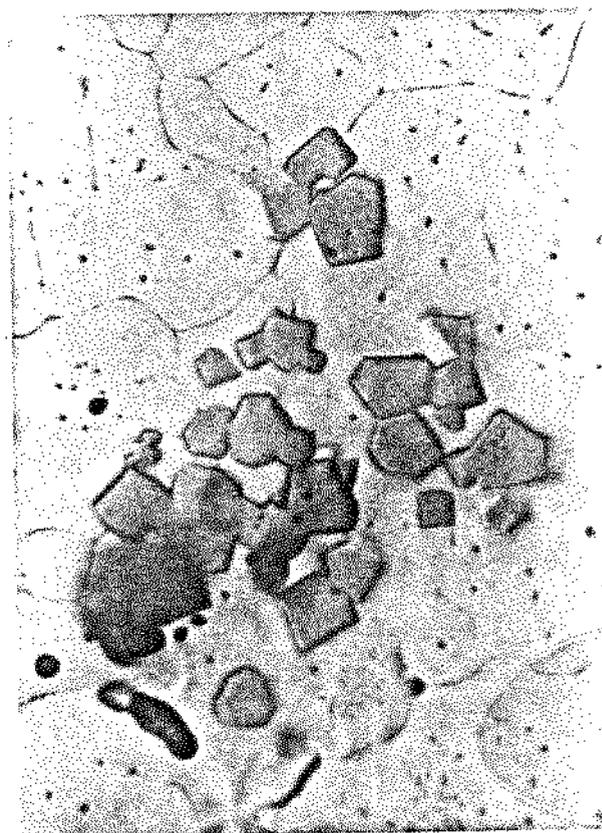
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.16. Micrografias mostrando o intermetálico $NbAl_3$ presente no Alumínio inoculado a $870^\circ C$ com 0,2% Nb e resfriado rapidamente a partir de $800^\circ C$, depois de retido o líquido a essa temperatura durante

(a) 10 minutos

(c) 60 minutos

(b) 30 minutos

(d) 120 minutos

Aumento 600 x

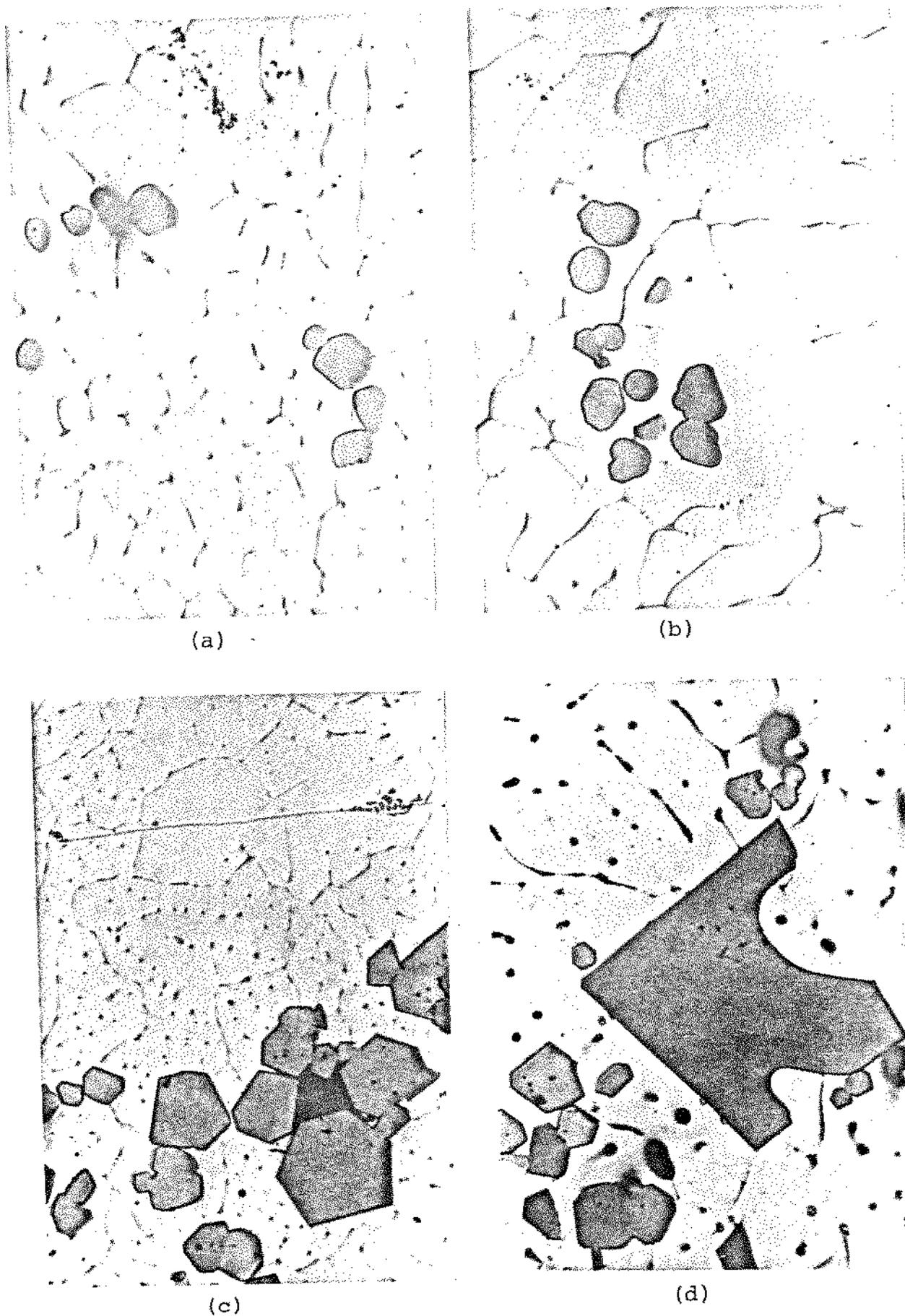


Figura 5.17. Micrografias mostrando o intermetálico $NbAl_3$ presente no Alumínio inoculado a $870^\circ C$ com 0,5% Nb e resfriado rapidamente a partir de $800^\circ C$ depois dos tempos de re-tenção a essa temperatura:

(a) 10 minutos (c) 60 minutos
 (b) 30 minutos (d) 120 minutos

Aumento 600 x

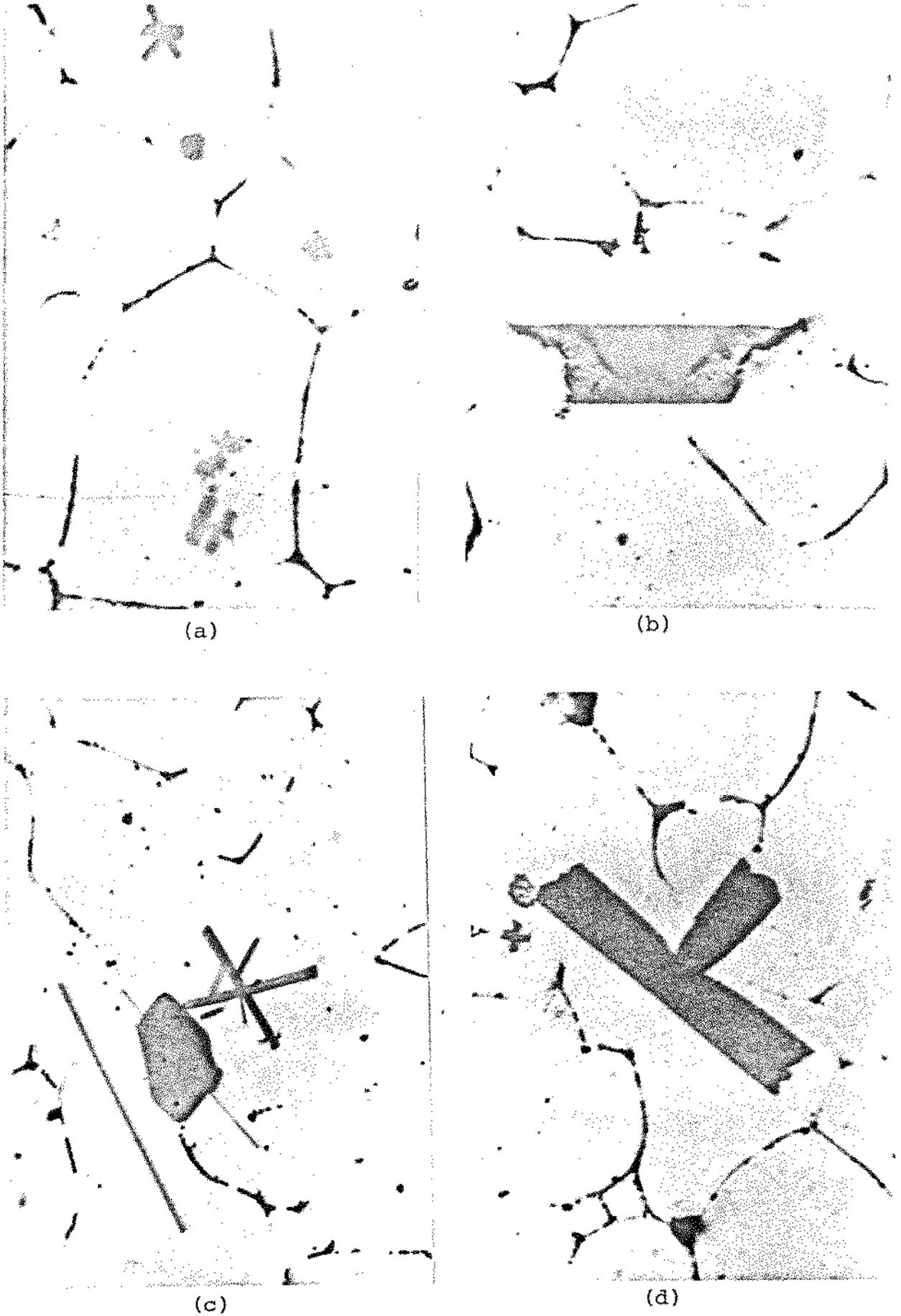


Figura 5.18. Micrografias mostrando o intermetálico $TiAl_3$ presente no Alumínio inoculado com 0,5% Ti a $870^{\circ}C$ e resfriado rapidamente a partir de $800^{\circ}C$, depois dos tempos de retenção a essa temperatura:

(a) 10 minutos (c) 60 minutos
 (b) 30 minutos (d) 120 minutos Aumento 1600 x

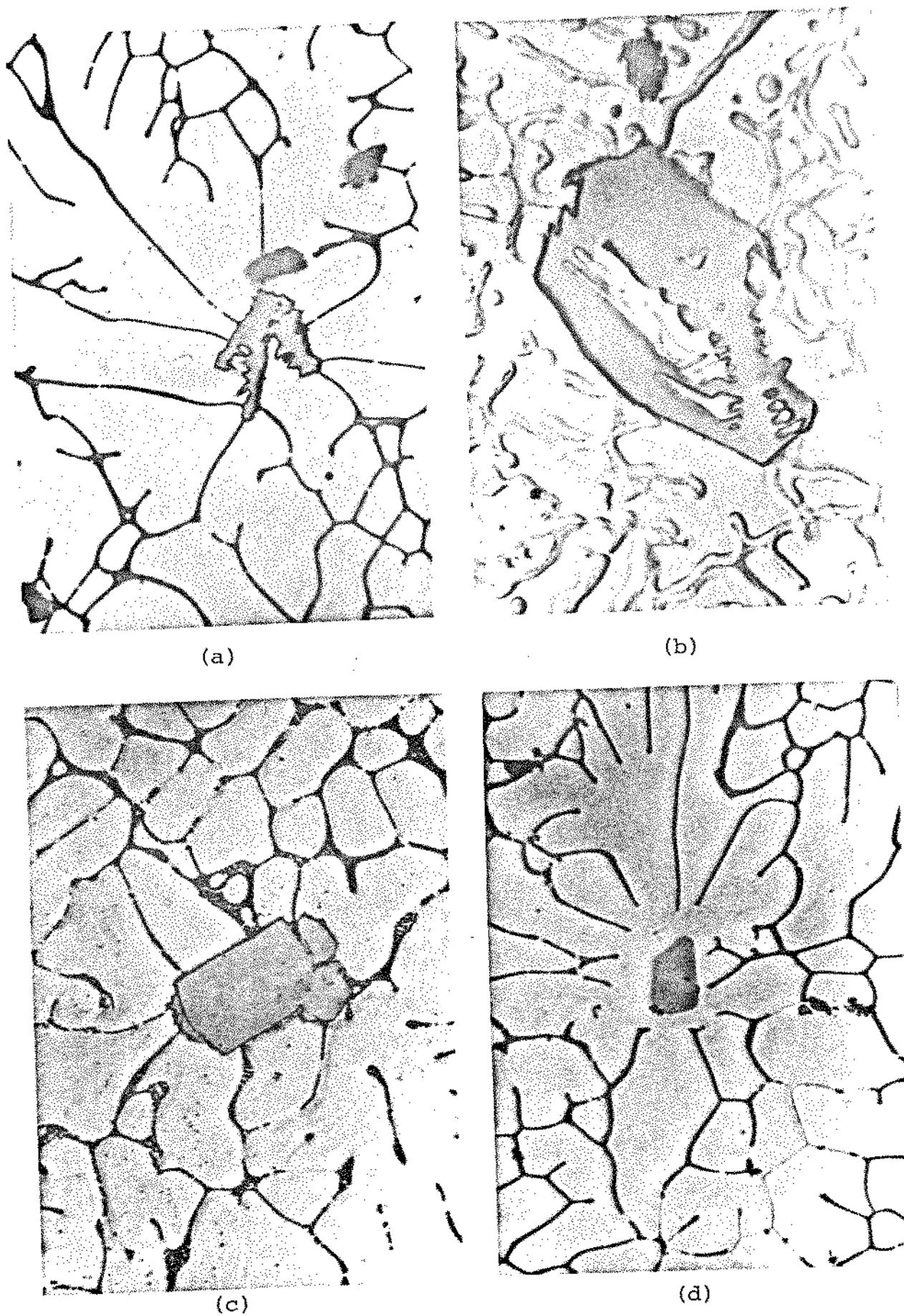
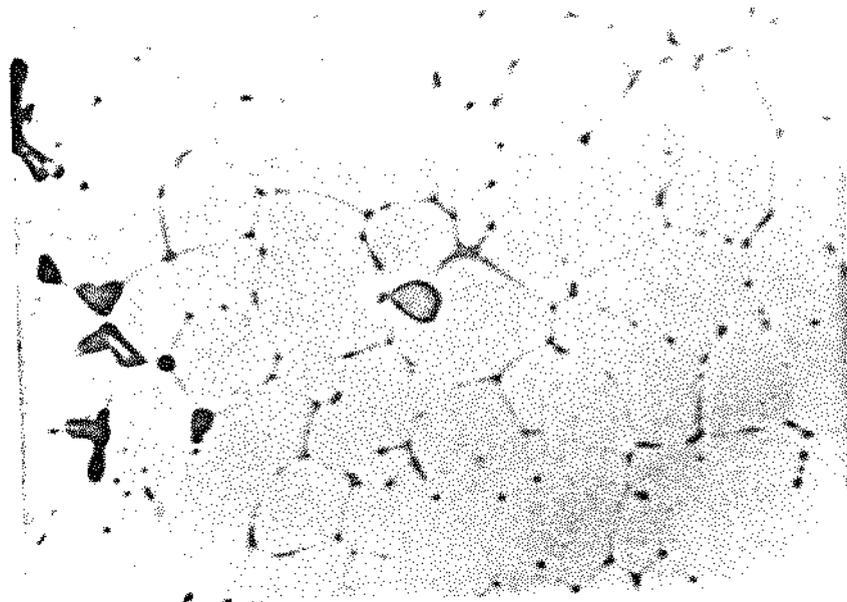


Figura 5.19. Micrografias mostrando o intermetálico $ZrAl_3$ presente no Alumínio inoculado com 0,5% Zr a 870°C e resfriado rapidamente a partir de 800°C, depois dos tempos de retenção a essa temperatura:

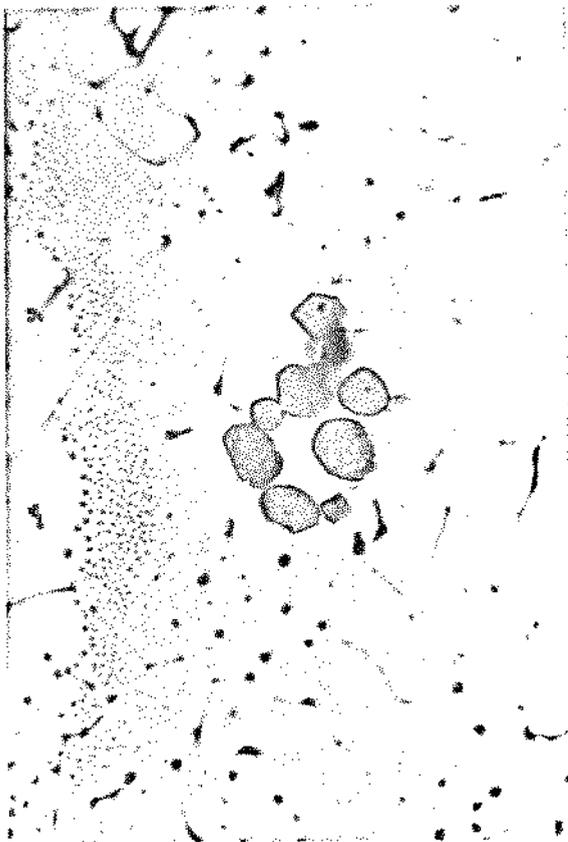
- (a) 10 minutos, Aumento 600 x
- (b) 30 minutos, Aumento 600 x
- (c) 60 minutos, Aumento 600 x
- (d) 120 minutos, Aumento 600 x



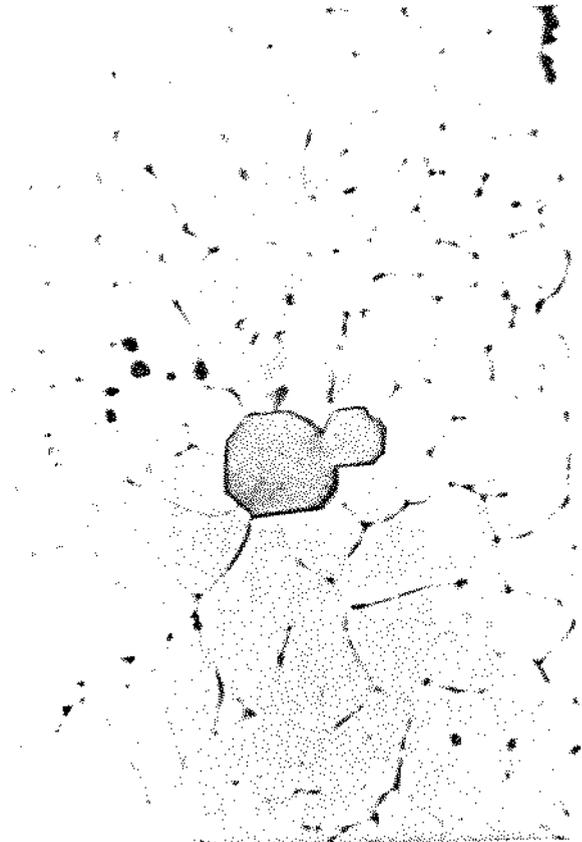
(a)

Figura 5.20. Micrografia mostrando o intermetálico $NbAl_3$ presente no Alumínio inoculado com 0,2% Nb a $1020^{\circ}C$ resfriado rapidamente a partir de $950^{\circ}C$, depois de 10 minutos de retenção a essa temperatura.

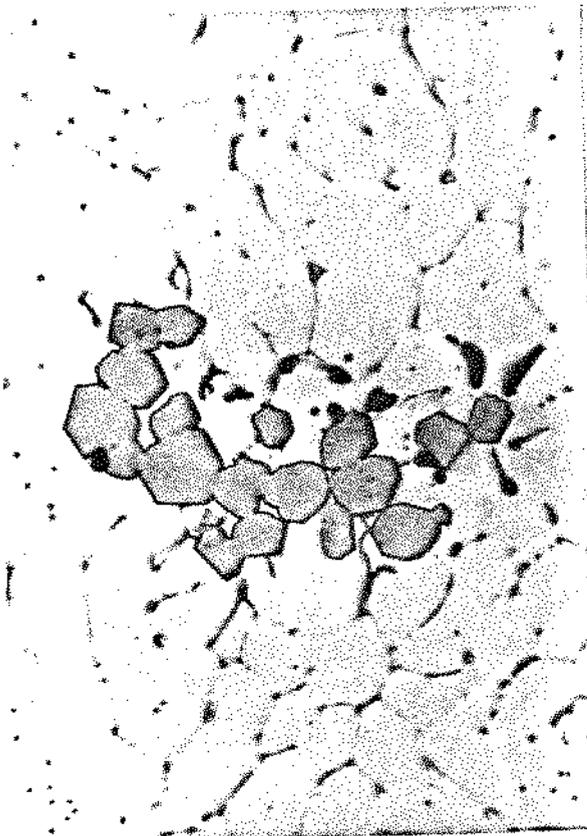
Aumento 600 x



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.21. Micrografias mostrando o intermetálico $NbAl_3$ presente no Alumínio inoculado com 0,5% Nb a $1020^\circ C$ e resfriado rapidamente a partir de $950^\circ C$, depois dos tempos de retenção a essa temperatura:

(a) 10 minutos

(c) 60 minutos

(b) 30 minutos

(d) 120 minutos

Aumento 600 x

para se estimar com maior precisão este valor e tampouco a diferença de solubilidade entre 800°C (a temperatura de vazamento) e 870°C (a temperatura de inoculação). É interessante observar aqui que cada ensaio feito nestas condições de temperatura e concentração (0,5% de Titânio a $800 - 870^{\circ}\text{C}$) foi repetido, nas mesmas condições, por uma ou duas vezes, para se chegar a resultados coerentes. Isto significa que provavelmente estas condições são próximas às condições críticas de sobrevivência do TiAl_3 no líquido.

Para menores concentrações de Titânio no banho, nenhuma partícula de TiAl_3 pode ser observada, em qualquer condição.

O mesmo ocorreu para os teores de 0,2 e 0,05% de Zircônio, o que era previsto pelo diagrama de equilíbrio.

Já para a concentração de 0,5% de Zircônio, o ZrAl_3 teve suas dimensões reduzidas a partir de partículas semelhantes às da liga-mãe, com o aumento do tempo de retenção, mostrando claramente sua dissolução no banho, conforme a Figura 5.19.

Este resultado, quando comparados as dimensões dos intermetálicos TiAl_3 e ZrAl_3 para 10 minutos de retenção, faz supor a menor taxa de dissolução do ZrAl_3 em relação ao TiAl_3 .

Na Figura 5.19(c) pode-se observar uma fase interdendrítica que, através de microanálise se revelou como sendo uma fase rica em Ferro, elemento comumente encontrado no Alumínio Comercial.

Pode-se notar, também, nas Figuras 5.19(a) e (d) a localização da partícula do intermetálico ZrAl_3 em centros de crescimento.

Para a temperatura de 950°C , somente puderam ser detetadas partículas do intermetálico NbAl_3 e para as concentrações de 0,2% e 0,5% Nióbio. Isto indica a maior estabilidade do NbAl_3 em relação ao ZrAl_3 e TiAl_3 a altas temperaturas.

O efeito do tempo de retenção a 950°C pode ser visto na Figura 5.20 para 0,2% Nióbio e na Figura 5.21 para 0,5% Nióbio.

Para o caso de 0,5% Nióbio é notada a forte tendência à aglomeração e coalescência das partículas do intermetálico.

Para a concentração de 0,2% Nióbio, somente foi possível detetar o intermetálico NbAl_3 para tempos de retenção inferiores a 10 minutos. A redução em suas dimensões, em relação às dimensões na liga-mãe ou com o tempo de retenção igual a zero (Figura 5.7(a)), mostra a sua dissolução no Alumínio a 950°C .

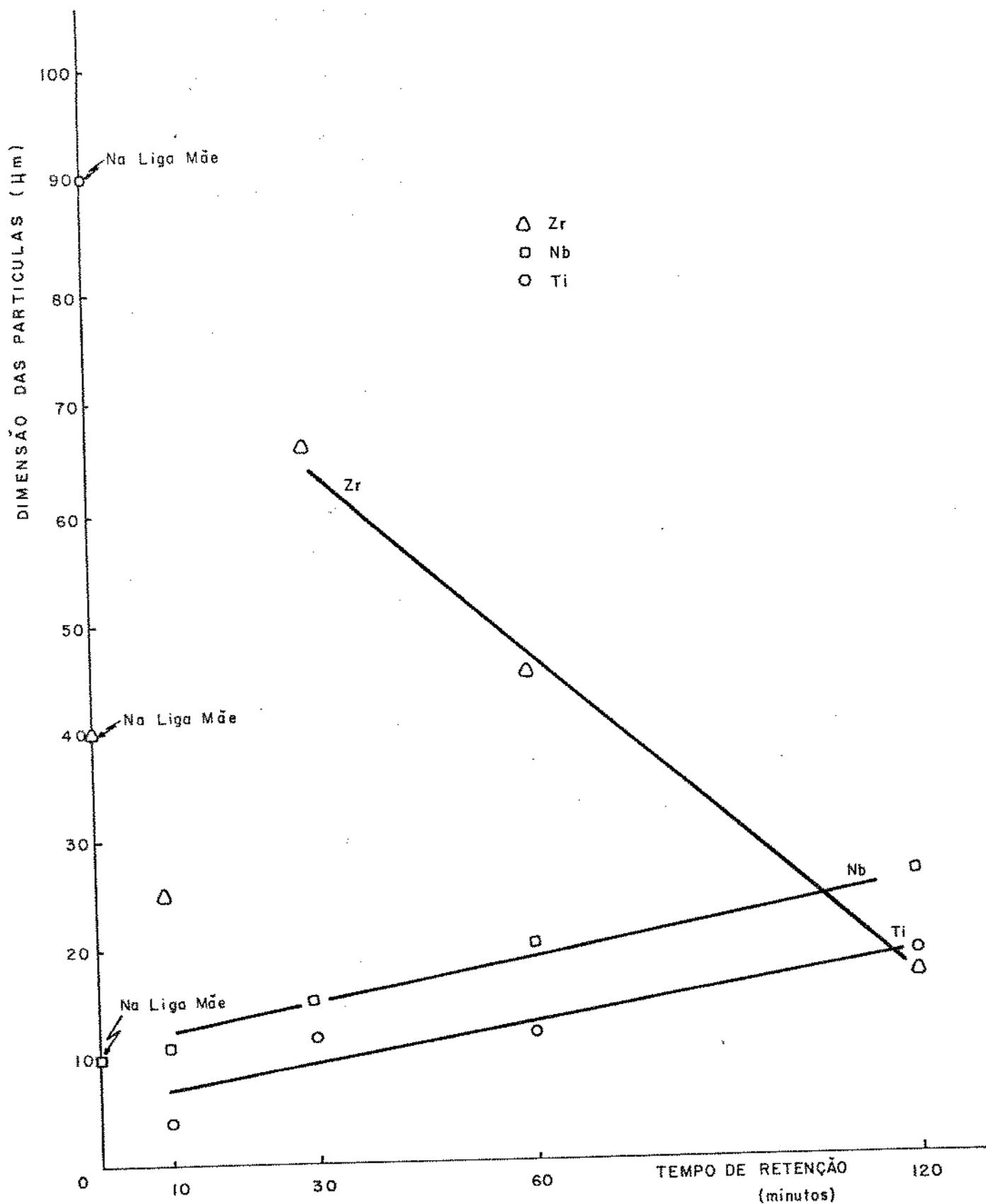


Figura 5.22. Efeito do tempo de retenção a 800°C de banhos contendo 0,5% Ti, Nb, Zr; nas dimensões das partículas de XAl_3 .

A Figura 5.22 mostra os resultados obtidos em termos de alterações nas dimensões das partículas inoculadas.

O efeito do tempo de retenção antes do vazamento também foi verificado em líquidos mantidos em repouso num recipiente fechado, por tempos variando de 0 a 120 minutos.

Na Figura 5.23 são mostrados os resultados obtidos com banhos contendo 0,5% Nióbio. O tempo de manutenção "0 minutos" a 800°C na verdade significa aproximadamente 40 minutos de manutenção no estado líquido, já que este foi o tempo necessário para o forno aumentar sua temperatura de 660°C (T fusão do Alumínio), até 800°C, quando então foi retirada a lingoteira e resfriada ao ar.

Para qualquer dos tempos de retenção foi notada uma faixa de partículas do intermetálico $NbAl_3$ sedimentadas, na base dos lingotes. Na Figura 5.23(a) um certo efeito de refino pode ser notado somente na base dos lingotes, enquanto nas Figuras 5.23(b) e (c) é mostrada a faixa de intermetálicos sedimentados.

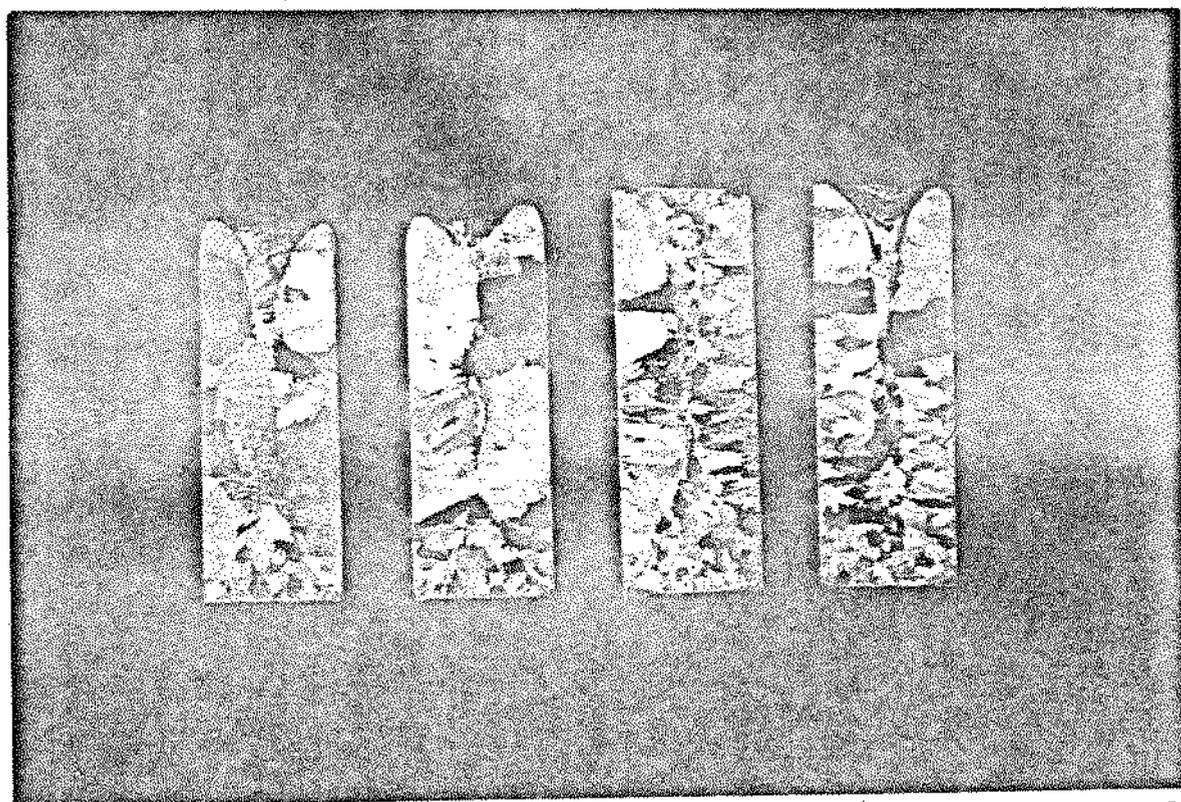
Considerando a dimensão média de 20 μm de diâmetro e constante no tempo das partículas de $NbAl_3$ da Figura 5.23(b), pode-se avaliar o seu tempo de sedimentação, supondo sua forma esférica e adotando-se a equação de Stockes com os valores^(48,49):

- densidade da partícula: 4,54 g/cm³
- densidade do Alumínio líquido: 2,35 g/cm³
- viscosidade do Alumínio a 800°C: 1,4 g/cms

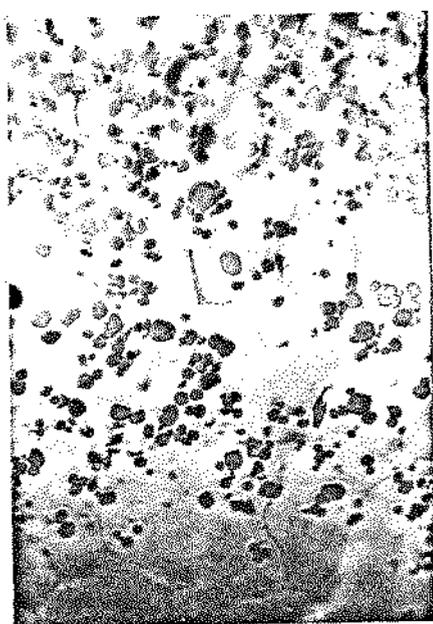
Com estes dados chega-se ao valor de 1,25 cm/h, velocidade de queda suficiente para tornar significativa a decantação em banhos com altos tempos de retenção. Na Figura 5.24 é mostrado o efeito do tempo de manutenção no estado líquido para banhos inoculados com 0,5% de Titânio.

Também neste caso pode-se observar a sedimentação de partículas de $TiAl_3$ que, além disso, sofrem dissolução com o tempo de manutenção, como pode ser visto pela comparação das Figuras 5.24(b) e (c).

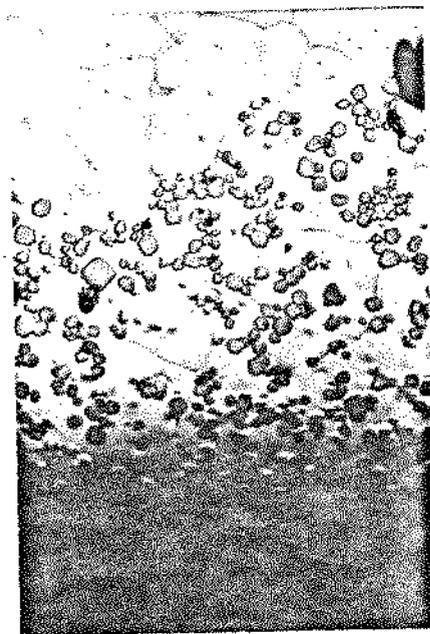
(É improvável que tenha havido concentração de Titânio no fundo do lingote e conseqüentemente mais formação de $TiAl_3$ nesta região durante o resfriamento, pois é difícil imaginar a sedimentação de átomos de Titânio no líquido. Além do mais, se isto fosse verdadeiro, também o lingote da Figura 5.24(c) deveria apresentar maior concentração de $TiAl_3$ com maiores dimensões que os apresentados).



(a)

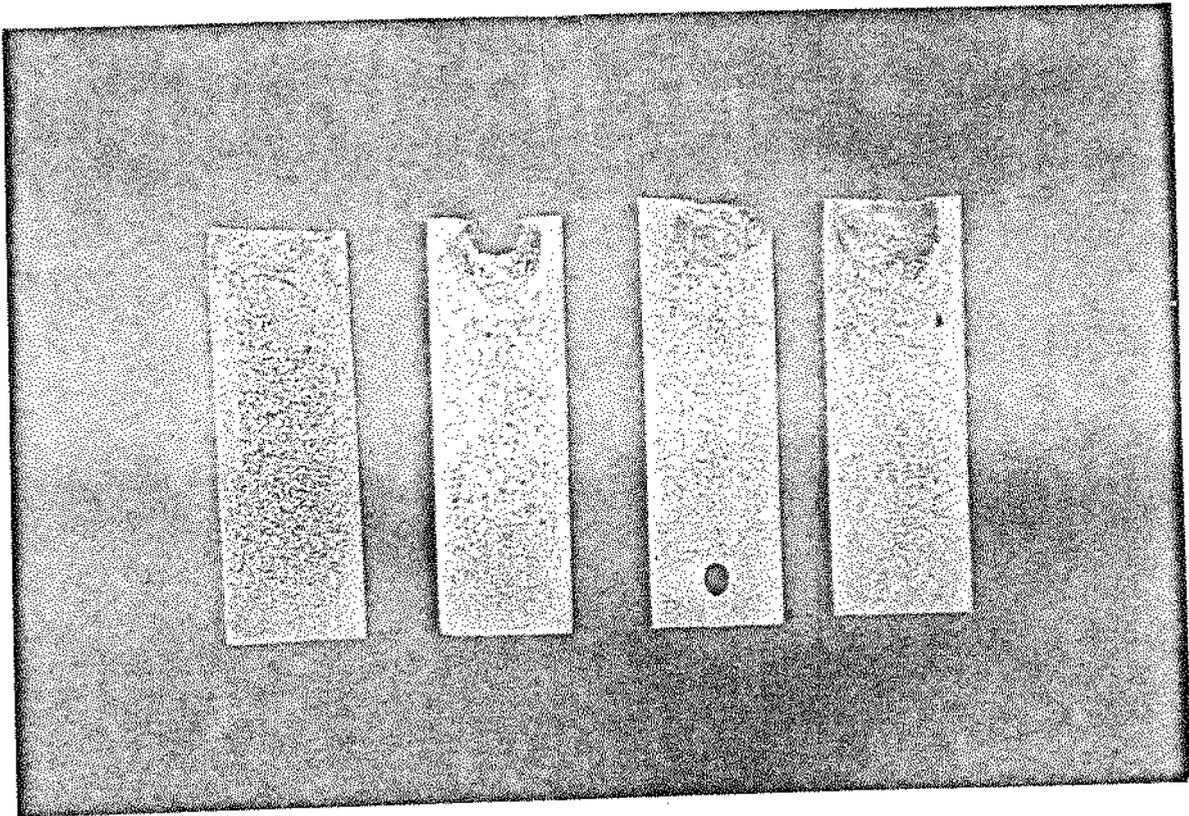


(b)

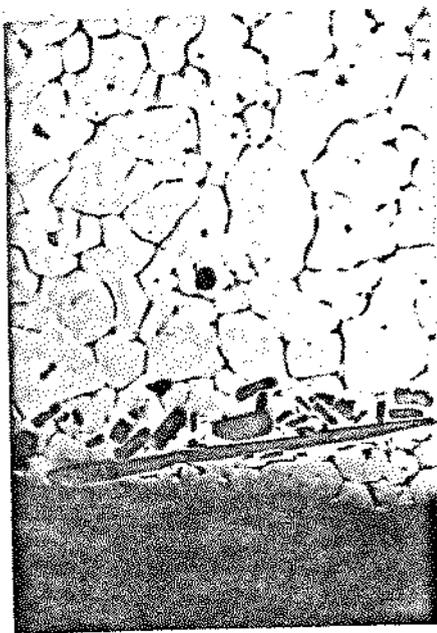


(c)

Figura 5.23. Estruturas de Alumínio inoculado com 0,5% Nb e mantido em repouso a 800°C por diferentes tempos.
(a) macrografia dos lingotes obtidos para os tempos de manutenção: 0,15,30 e 120 minutos, Aumento 1,2 x
(b) e (c) micrografias da base dos lingotes indicados, Aumento 100 x



(a)

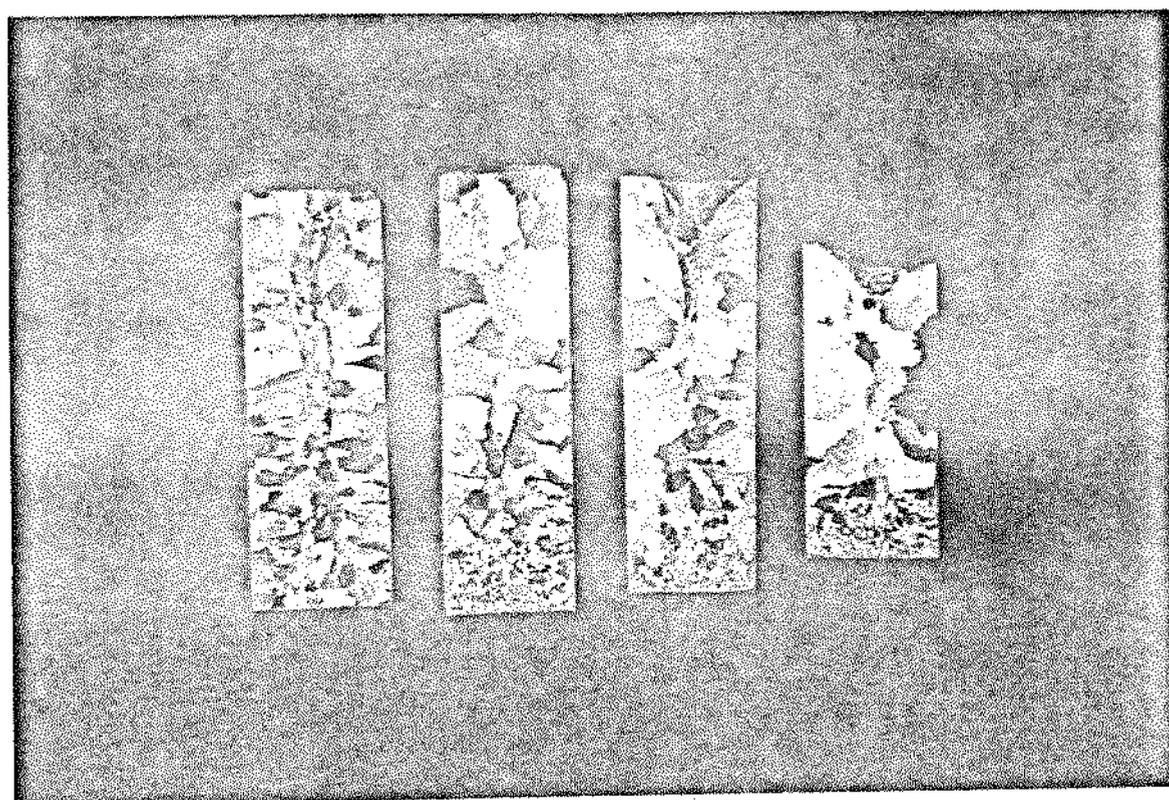


(b)

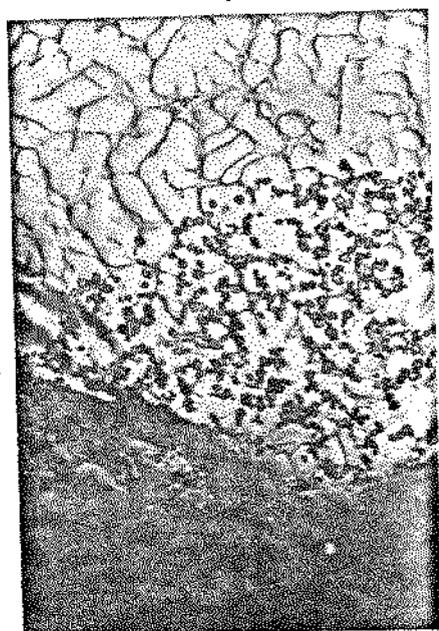


(c)

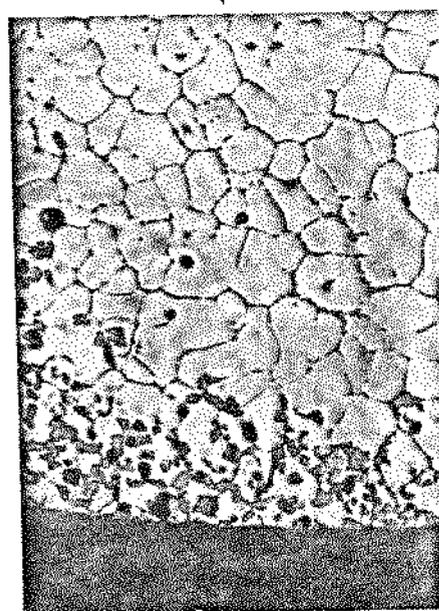
Figura 5.24. Estruturas de Alumínio inoculado com 0,5% Ti e mantido em repouso a 800°C por diferentes tempos.
 (a) macrografias para lingotes obtidos com os tempos de manutenção: 0,15,30 e 120 minutos, Aumento 1,2 x
 (b) e (c) micrografias da base dos lingotes indicados, Aumento 100 x



(a)



(b)



(c)

Figura 5.25. Estruturas de Alumínio inoculado com 0,5% Zr e mantido em repouso a 800°C por diferentes tempos.
 (a) macrografia dos lingotes obtidos com os tempos de manutenção: 0, 15, 30 e 120 minutos, Aumento 1,2 x
 (b) e (c) micrografias da base dos lingotes indicados, Aumento 100 x

A sedimentação de partículas do $TiAl_3$ ou mesmo sua dissolução parecem não ter um efeito sensível na potência de refino obtida para 0,5% Titânio, como pode ser observado nas macroestruturas apresentadas na Figura 5.24(a), embora um maior refino é observado na base dos lingotes. A estimativa da velocidade de sedimentação é neste caso dificultada pela forma irregular das partículas e por sua rápida dissolução. Apenas como ilustração, partículas esféricas de $TiAl_3$ com o diâmetro considerado para o $NbAl_3$ (20 μm) teriam uma velocidade de queda de 0,58 cm/h; bem menor portanto que para o $NbAl_3$.

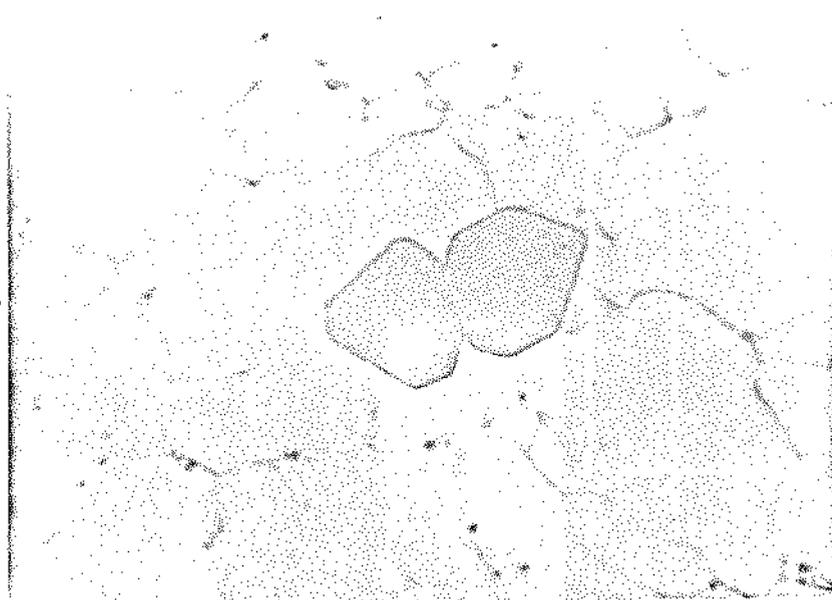
Na Figura 5.25 são dados os resultados obtidos em banhos inoculados com 0,5% Zircônio, mostrando a faixa de intermetálicos sedimentados na base dos lingotes e seu efeito no grau de refino obtido. Como no caso do $NbAl_3$ foi também estimada a velocidade de sedimentação para partículas de aproximadamente 20 μm de diâmetro, chegando-se ao valor 1 cm/h.

Embora o tempo de retenção tenha sido elevado, não ocorreu a dissolução do intermetálico $ZrAl_3$, observada no teste de retenção utilizando-se de gotas resfriadas rapidamente. Isto se deve provavelmente pela saturação de Zircônio no líquido no fundo do recipiente. É conveniente lembrar que o líquido foi mantido em repouso, enquanto no caso anterior (gotas), o líquido era agitado antes de cada vazamento. Como no caso do $NbAl_3$, a sedimentação de partículas do $ZrAl_3$ parece ter extrema importância na redução do grau de refino obtido.

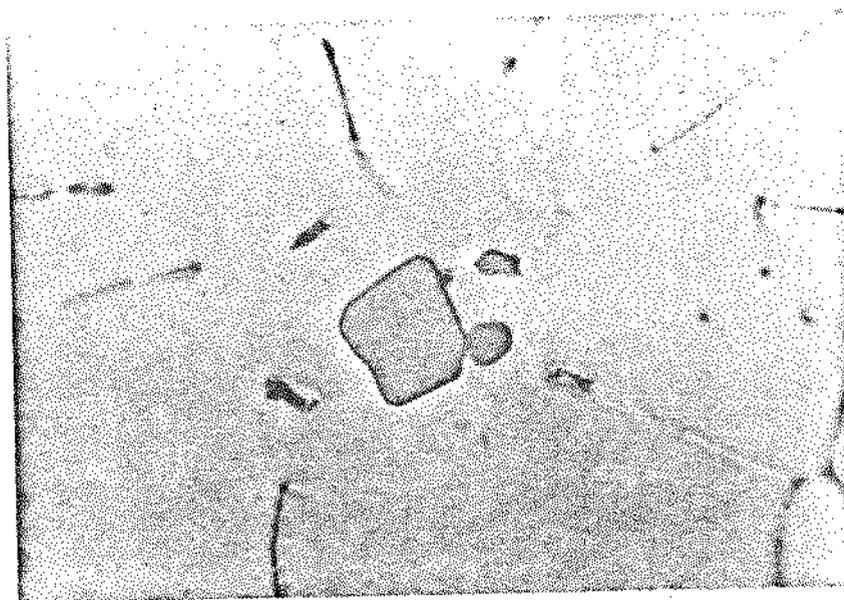
5.2.4. Efeito do tempo de solidificação

O efeito do tempo de solidificação nos intermetálicos $NbAl_3$, $TiAl_3$ e $ZrAl_3$, foi analisado com o objetivo de se tentar explicar o grau de refino obtido em lingotes em função do seu comportamento durante o resfriamento, conhecendo-se já o seu comportamento no líquido. Este item serve de ligação entre o que ocorre ao intermetálico no líquido e o efeito de refino produzido em lingotes.

Para a concentração de 0,2% de Nióbio, Titânio e Zircônio no banho inoculado a 750°C e resfriado a partir de 720°C em duas condições de resfriamento: na água e em lingoteira de grafite (tempo de solidificação aproximado: 12s); os resultados são mostrados nas figuras seguintes.

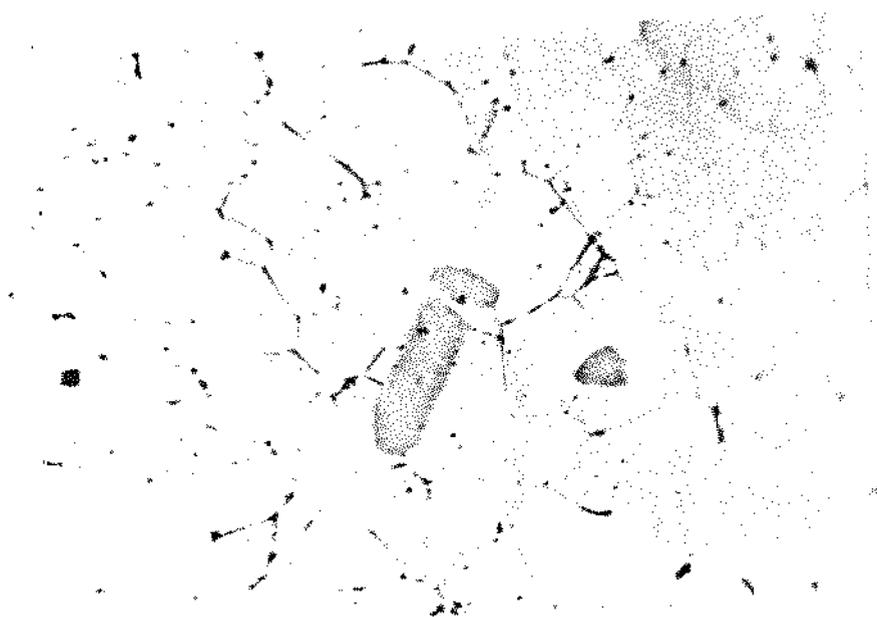


(a)

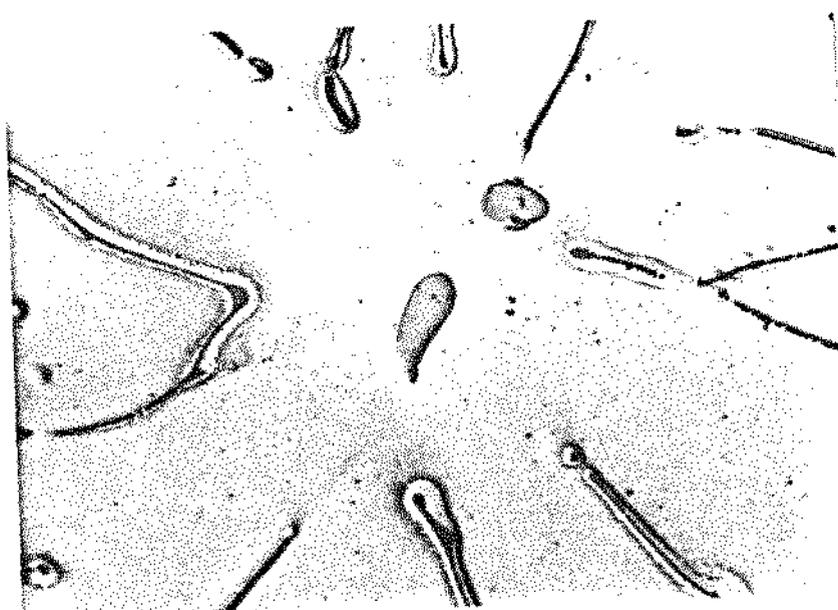


(b)

Figura 5.26. Intermetálico $NbAl_3$ presente no Alumínio inoculado com 0,2% de Nióbio a $750^{\circ}C$ e vazado a $720^{\circ}C$ nas condições:
(a) resfriamento rápido em água (gôta)
(b) lingoteira de grafite

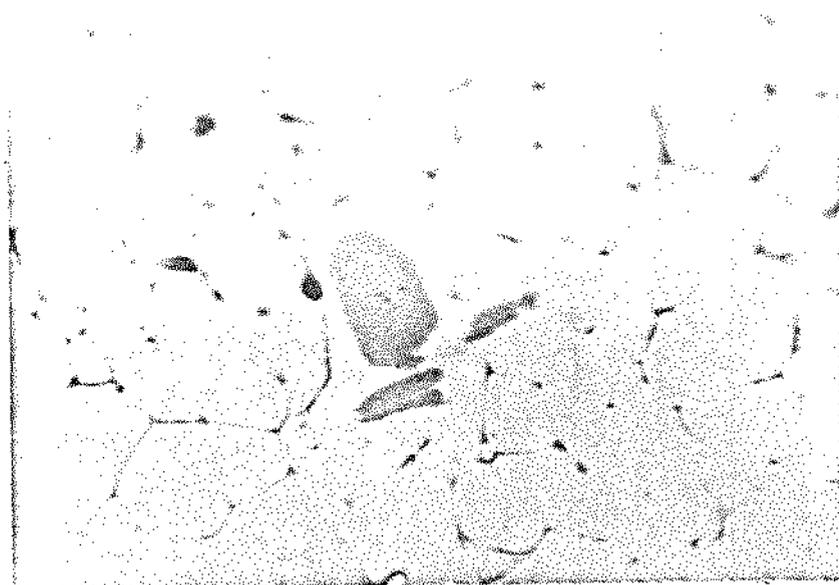


(a)

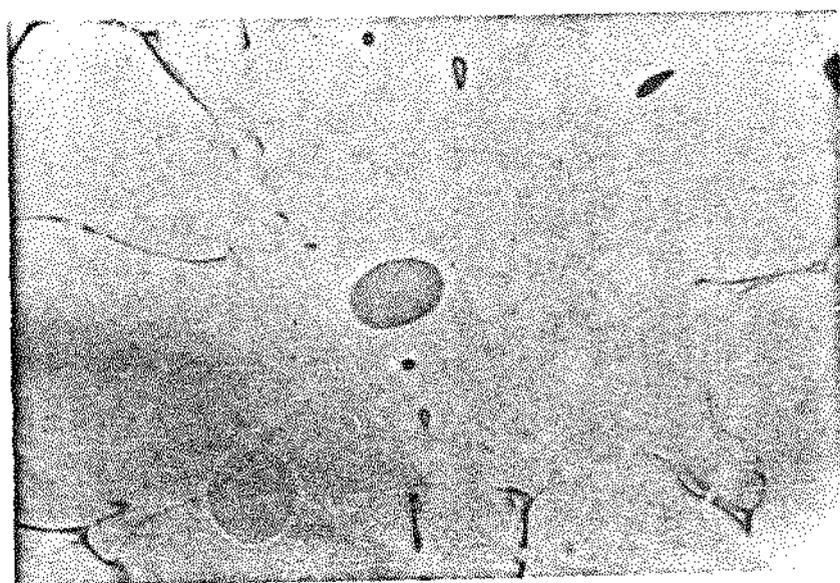


(b)

Figura 5.27. Intermetálico $ZrAl_3$ presente no Alumínio inoculado com 0,2% de Zircônio a $750^{\circ}C$ e vazado a $720^{\circ}C$ nas condições:
(a) resfriamento rápido em água
(b) em lingoteira de grafite
Aumento 600 x



(a)



(b)

Figura 5.28. Intermetálico $TiAl_3$ presente no Alumínio inoculado com 0,2% de Titânio a $750^{\circ}C$ e vazado a $720^{\circ}C$ nas condições:
(a) resfriamento rápido em água
(b) em lingoteira de grafite
Aumento 600 x

A Figura 5.26 mostra o intermetálico NbAl_3 obtido nas duas condições. Nenhuma influência do tempo de solidificação pode ser notada.

Para o ZrAl_3 , mostrado na Figura 5.27, é notada uma significativa redução das dimensões da partícula quando comparada às da liga-mãe, indicando uma forte dissolução quase que imediatamente à inoculação. O tempo necessário à solidificação, embora extremamente pequeno, parece possibilitar o aumento da dissolução, indicando que provavelmente as partículas de ZrAl_3 não sobrevivem por tempos longos no Alumínio líquido, mesmo a baixas temperaturas como 720°C (isto para banhos contendo 0,2% Zircônio).

O mesmo ocorre com o TiAl_3 , embora a dissolução seja neste caso um pouco mais acentuada, como pode ser observado na Figura 5.28.

Esses resultados, mostrando a independência da estabilidade do intermetálico NbAl_3 em relação ao tempo de solidificação - considerado, e a baixa influência desse tempo no comportamento do TiAl_3 e do ZrAl_3 , já que estes intermetálicos são modificados rapidamente no ato de inoculação (com forte dependência da temperatura e concentração), permitem a aproximação feita no item seguinte: as características dos intermetálicos presentes nos lingotes obtidos são semelhantes às suas características no líquido antes do vazamento.

5.3. Características de Refino

O comportamento do intermetálico, assumido como sendo o agente refinador, no Alumínio líquido antes e durante a solidificação, deve ter influência direta no grau de refino obtido na estrutura.

Tendo em mente as diferenças de comportamento observadas nos itens anteriores, foram analisadas as características de refino em lingotes sob diversas condições de inoculação e vazamento, para os três tipos de intermetálicos estudados.

Inicialmente, para referência, foi obtido um lingote de Alumínio sem qualquer técnica de refino. O resultado é mostrado na Figura 5.29.

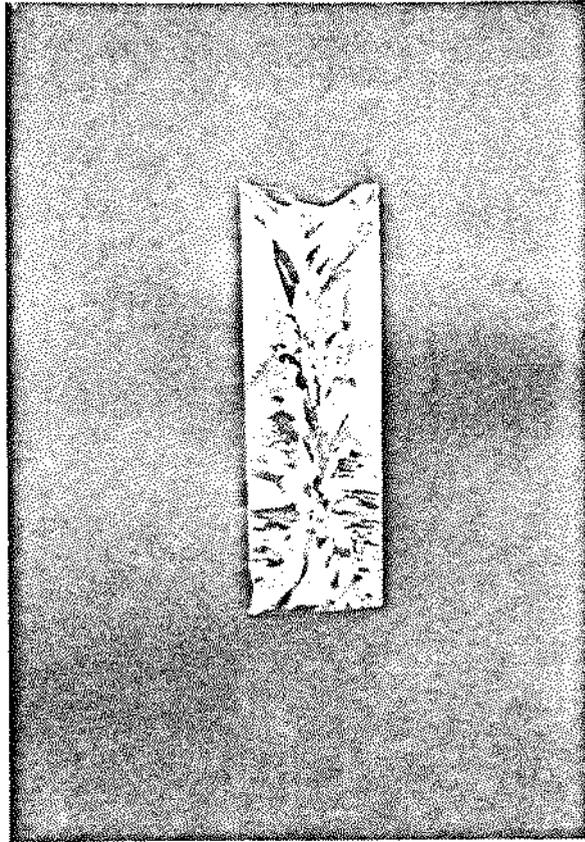


Figura 5.29. Macroestrutura obtida em lingoteira de grafite;
Alumínio comercial sem qualquer técnica de refino.
Aumento 1,2 x

5.3.1. Efeito da concentração de Nióbio, Titânio e Zircônio

Na Figura 5.30 é mostrado o efeito da concentração de Nióbio no grau de refino obtido em lingotes vazados a 720°C a partir de banhos inoculados a 750°C com 0,5, 0,2 e 0,05% de Nióbio. Um razoável refino é obtido nos tres casos, embora uma tendência ao aumento do tamanho de grão com a redução da concentração do Nióbio possa ser observada.

Na Figura 5.31 são mostradas as microestruturas correspondentes aos lingotes da Figura anterior. Pode-se notar a presença do intermetálico $NbAl_3$ geralmente no centro de grãos, mesmo para a concentração de 0,05% Nióbio, embora suas dimensões sejam bem menores, o que indicaria uma dissolução lenta no Alumínio líquido.

Além disso pode-se notar também a aglomeração das partículas de $NbAl_3$ para a mais alta concentração.

A Figura 5.32 mostra os lingotes obtidos nas mesmas condições, com o uso do $TiAl_3$ como inoculante.

Uma alta potência de refino, superior à obtida com o Nióbio, pode ser agora observada para as três condições empregadas. Há também neste caso a diminuição da potência de refino com a redução da concentração do inoculante.

Na Figura 5.33 são mostradas as micrografias correspondentes. Pode-se notar o aumento da redução das dimensões das partículas, em relação à liga-mãe, com a redução da concentração de Titânio. No lingote contendo 0,05% Titânio, nenhuma partícula de $TiAl_3$ pode ser observada, sugerindo a sua total dissolução, o que no entanto parece não ser impeditivo na sua atuação como refinador, se observada a Figura 5.32(c).

Deve-se notar pelo diagrama de equilíbrio desse sistema, que a reprecipitação do $TiAl_3$ dissolvido, a qual, como foi mostrado em seções anteriores, é significativamente rápida, não é termodinamicamente viável a esse nível (0,05%) de Titânio. Assim, não deve ser esperada a presença do $TiAl_3$ neste caso, o que não impede o efeito de refino, como pode ser observado.

Na Figura 5.34 pode-se observar o efeito da porcentagem de Zircônio no grau de refino, enquanto na Figura 5.35 são mostradas as microestruturas dos lingotes correspondentes. Uma alta potência de refino, comparável à do Titânio, pode ser obtida para o teor de 0,5% Zircônio. Para esta concentração, assim como para 0,2%,

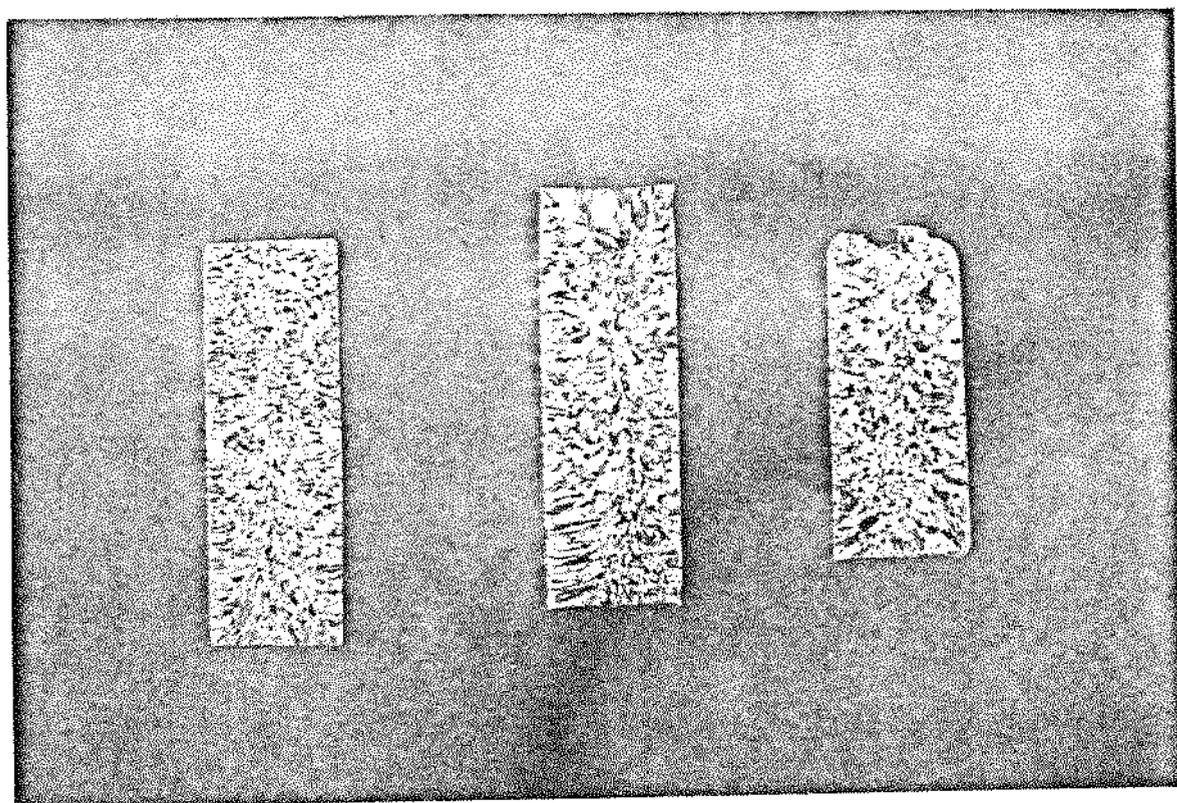


Figura 5.30. Macroestruturas obtidas de Alumínio inoculado com NbAl_3 para as concentrações de Nb:

(a) 0,5%

(b) 0,2%

(c) 0,05%

Aumento 1,2 x

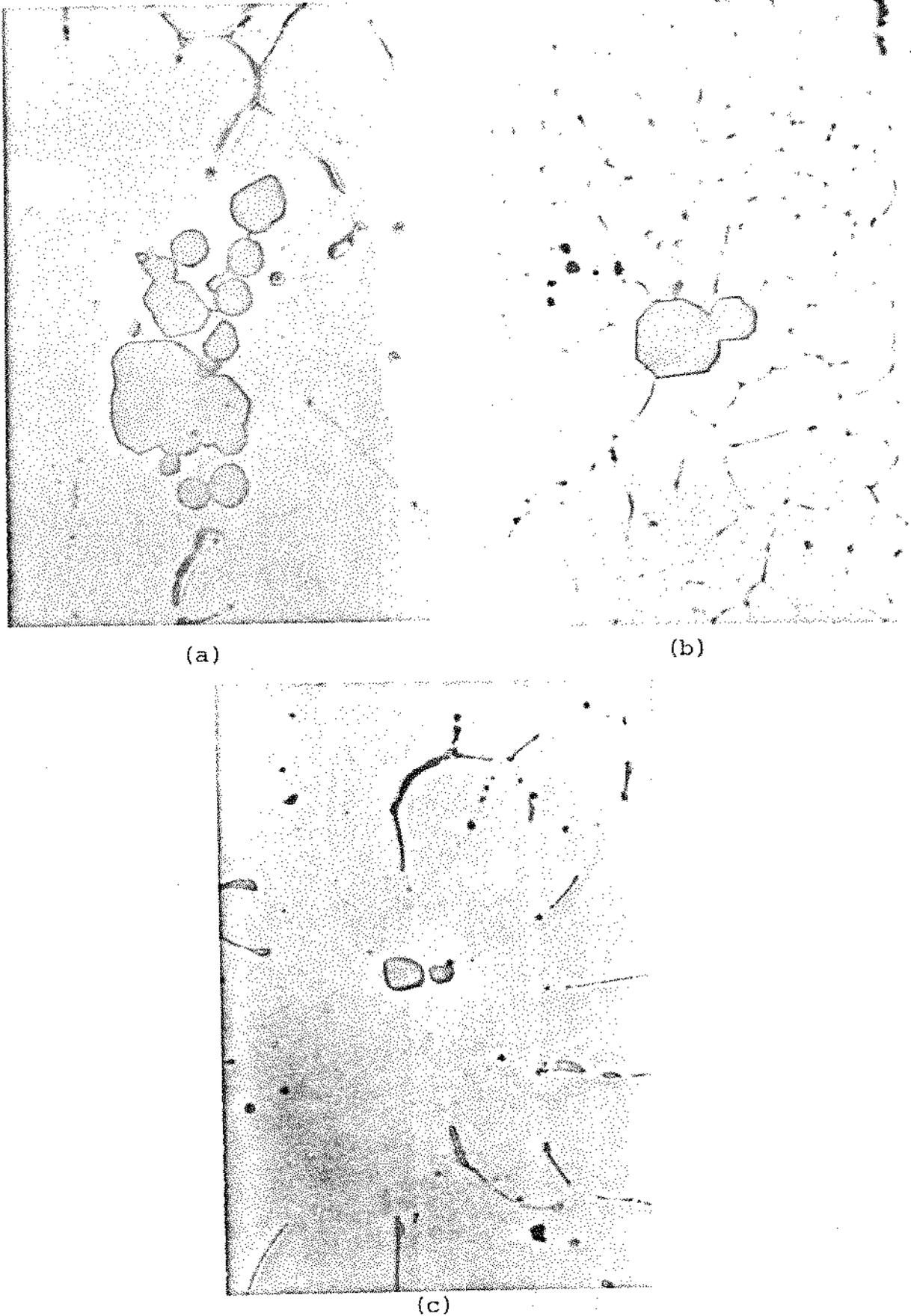


Figura 5.31. Microestruturas mostrando o intermetálico $NbAl_3$ presente nos lingotes inoculados com as concentrações de Nióbio:

(a) 0,5%

(b) 0,2%

(c) 0,05%

Aumento 600 x

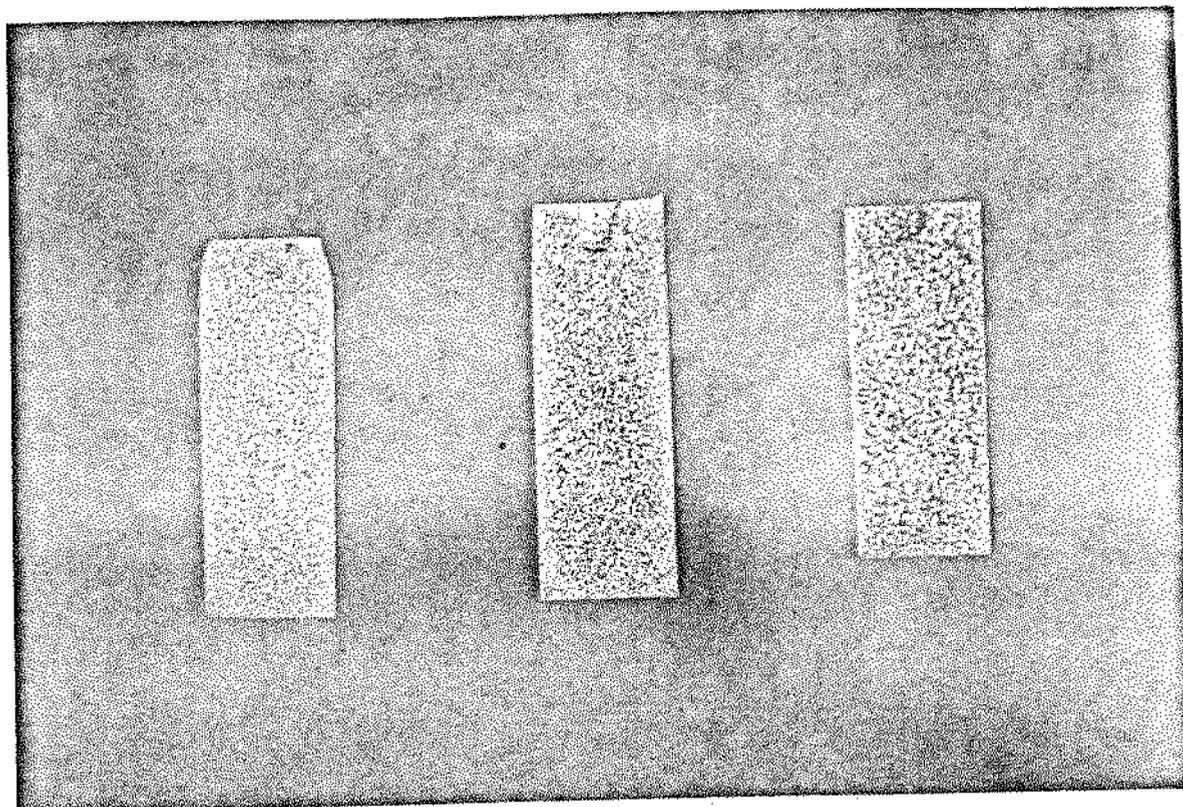


Figura 5.32. Macroestruturas obtidas de Alumínio inoculado $TiAl_3$ para concentrações de Titânio:

(a) 0,5% (b) 0,2% (c) 0,05% Aumento 1,2 x

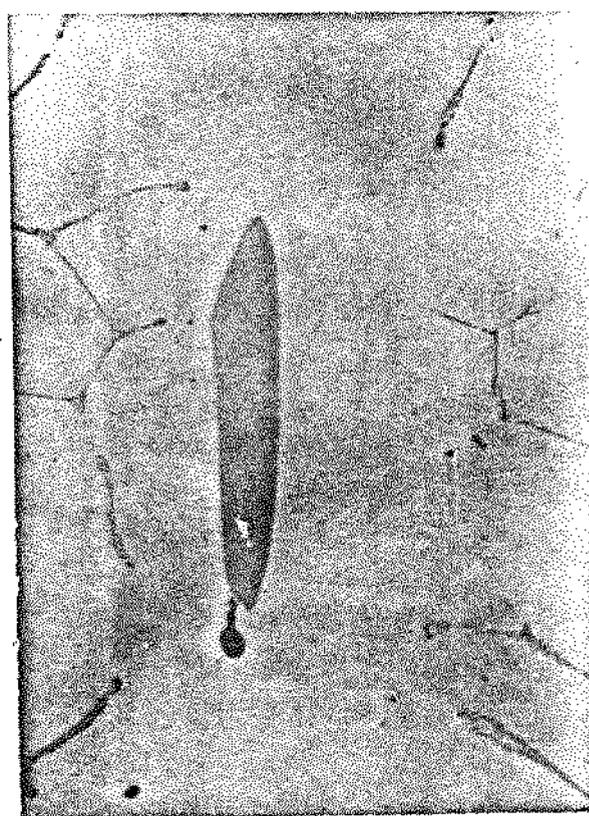
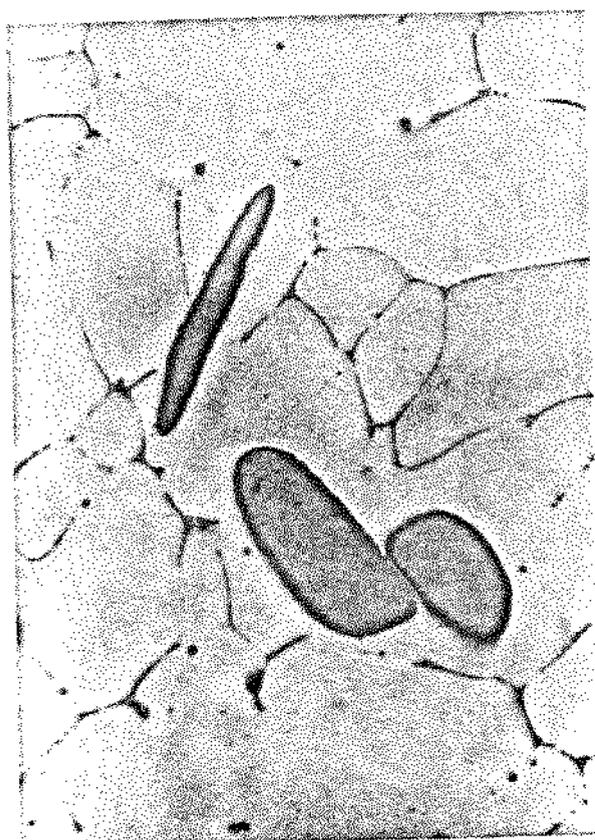


Figura 5.33. Microestruturas mostrando o intermetálico $TiAl_3$ presente nos lingotes inoculados com as concentrações de Titânio:

(a) 0,5% (b) 0,2% Aumento 600 x

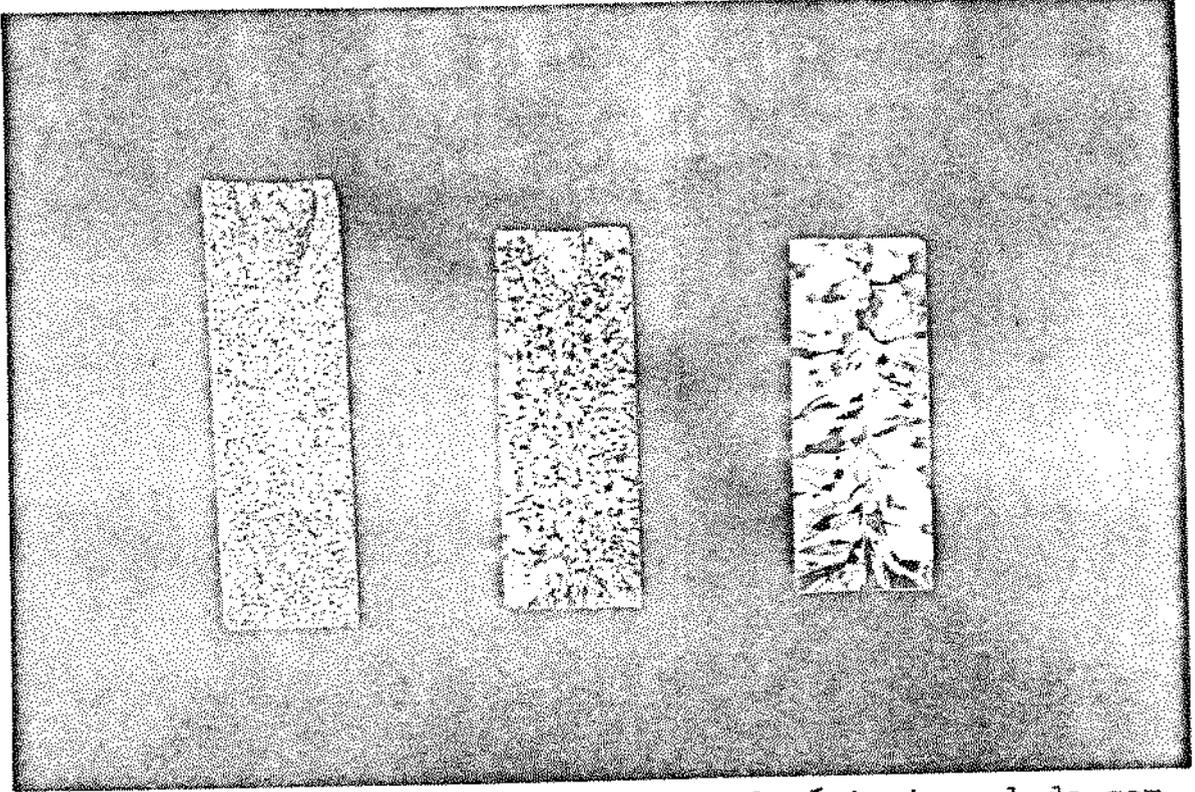
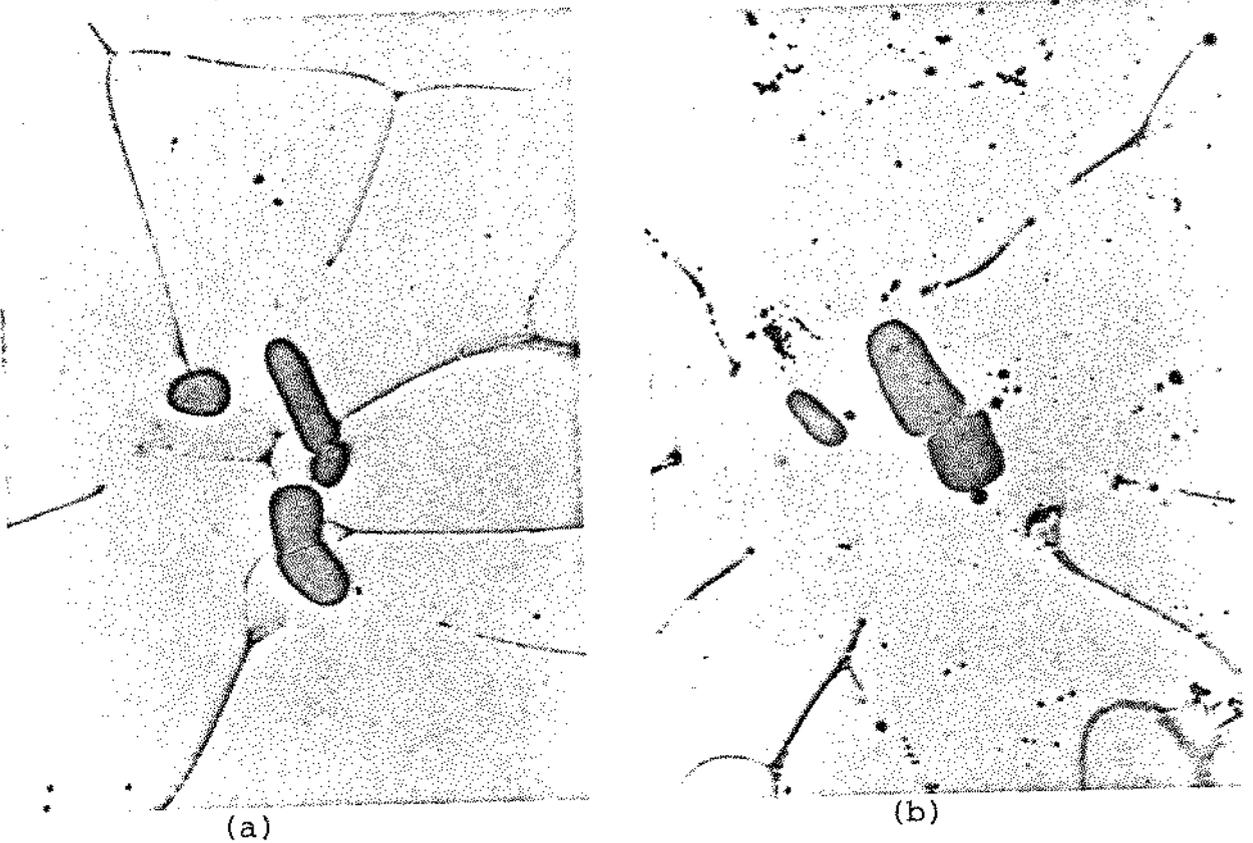


Figura 5.34. Macroestruturas obtidas de Alumínio inoculado com $ZrAl_3$ para as concentrações de Zircônio:

(a) 0,5% (b) 0,2% (c) 0,05% Aumento 1,2 x



(a)

(b)

Figura 5.35. Microestruturas mostrando o intermetálico $ZrAl_3$ presente nos lingotes inoculados com as concentrações de Zircônio:

(a) 0,5% (b) 0,2% Aumento 150 x

o intermetálico $ZrAl_3$ está presente nas estruturas e geralmente em centros de crescimento. Para a porcentagem de 0,05% de Zircônio, nenhum intermetálico pode ser detetado. A comparação das Figuras 5.34 e 5.35 evidenciam a alta dependência do grau de refino produzido com a situação do intermetálico.

5.3.2. Efeito da temperatura de inoculação

O efeito da temperatura de inoculação é mostrado nas Figuras seguintes, para a concentração de 0,2% de Nióbio, Titânio e Zircônio.

Na Figura 5.36 são mostrados os lingotes vazados a $720^{\circ}C$ para as temperaturas de inoculação $750^{\circ}C$ e $870^{\circ}C$, para o Nióbio. Não há diferença sensível nos tamanhos de grão para os dois casos, o que leva a supor um comportamento estável do intermetálico para as duas condições, o que pode ser confirmado pela observação da Figura 5.37.

Na Figura 5.38 são mostrados os lingotes obtidos nas mesmas condições, para o Titânio. Com o aumento da temperatura de inoculação há diminuição do grau de refino obtido. A microestruturada Figura 5.33(b) mostra o intermetálico presente no Alumínio inoculado a $750^{\circ}C$, enquanto nenhuma partícula pode ser detetada para a temperatura de inoculação de $870^{\circ}C$. Embora a total dissolução do intermetálico $TiAl_3$ seja então suposta, um considerável efeito de refino é ainda obtido nestas condições.

Na Figura 5.39 é mostrado o efeito da temperatura de inoculação para banhos contendo 0,2% Zircônio. Neste caso também é notado um decréscimo na potência de refino com o aumento da temperatura de inoculação.

Para a temperatura de inoculação de $870^{\circ}C$ nenhum intermetálico pode ser encontrado na estrutura final; enquanto que a partícula de $ZrAl_3$ para a condição menos severa de inoculação pode ser observada na Figura 5.35(b). Diante destes resultados, pode-se supor que no caso do $ZrAl_3$, sua possibilidade de dissolução parece ser de fundamental importância no grau de refino obtido.

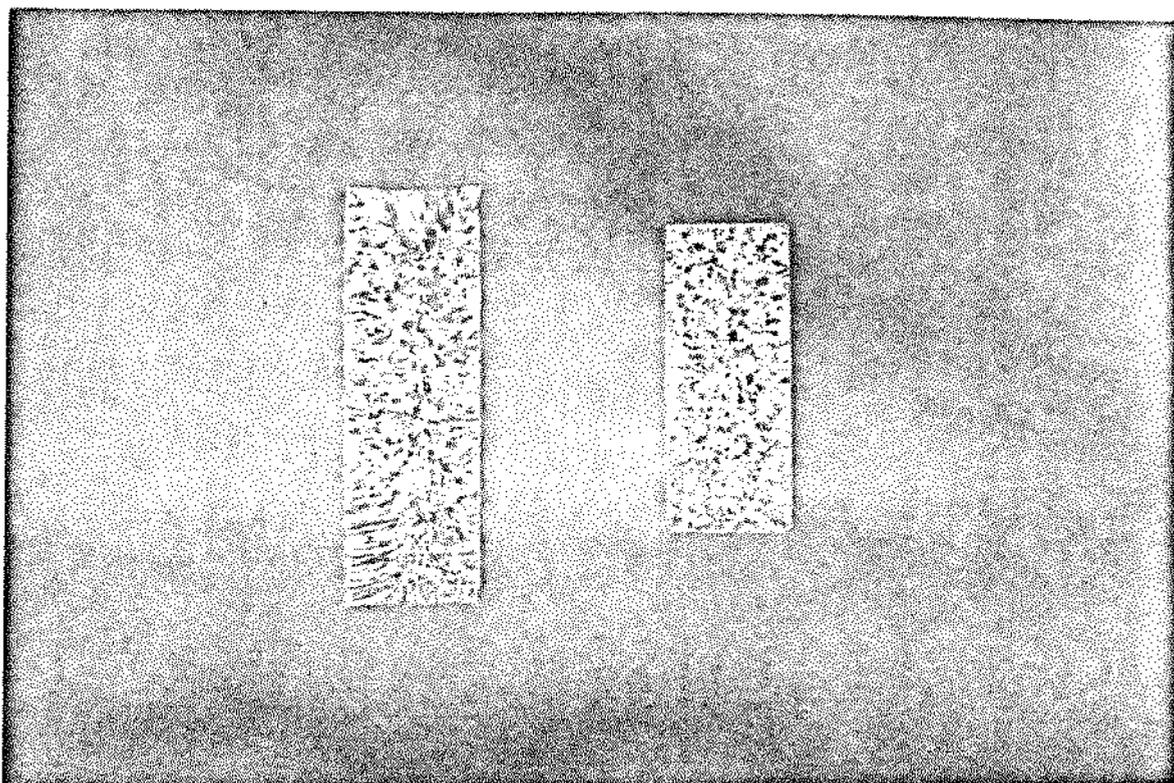


Figura 5.36. Macroestruturas de Alumínio inoculado com 0,2% Nb
 à temperatura:
 (a) 750°C (b) 870°C Aumento 1,2 x

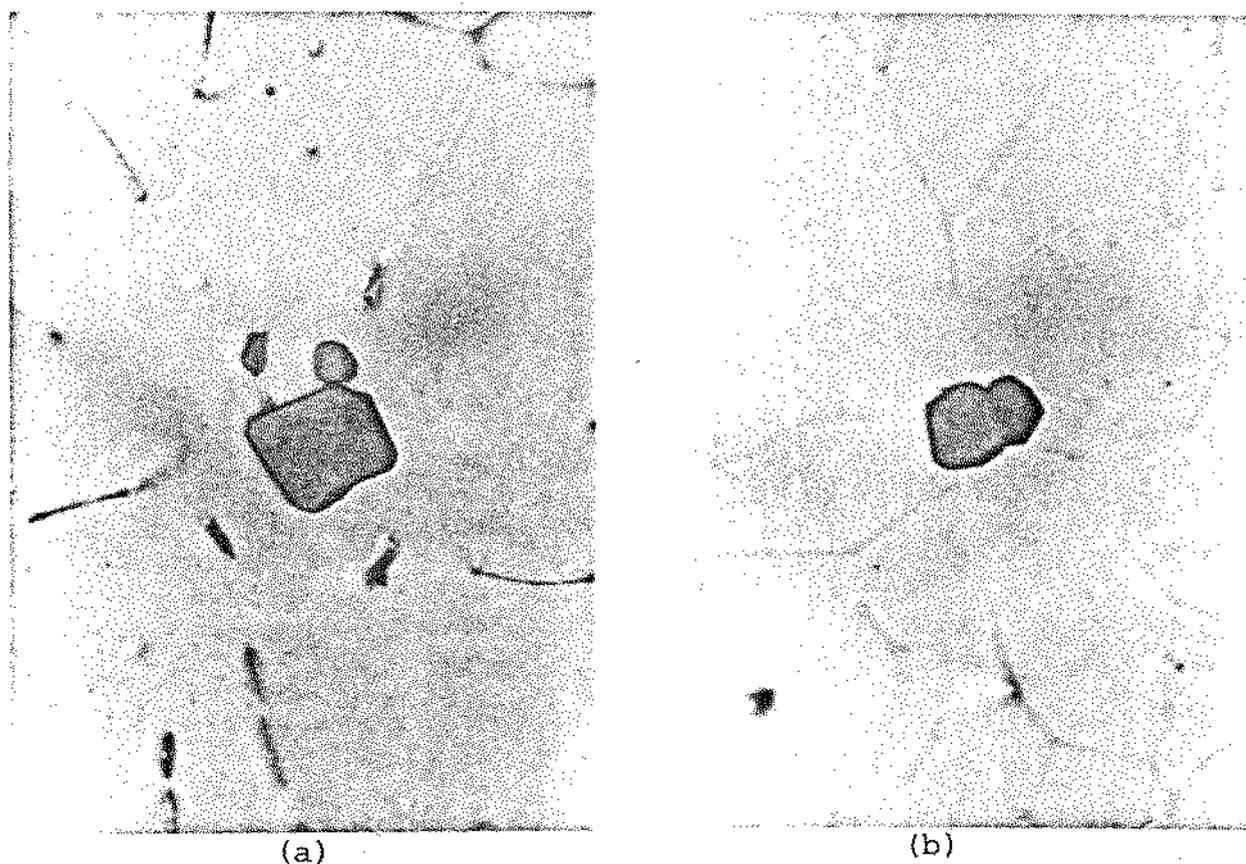
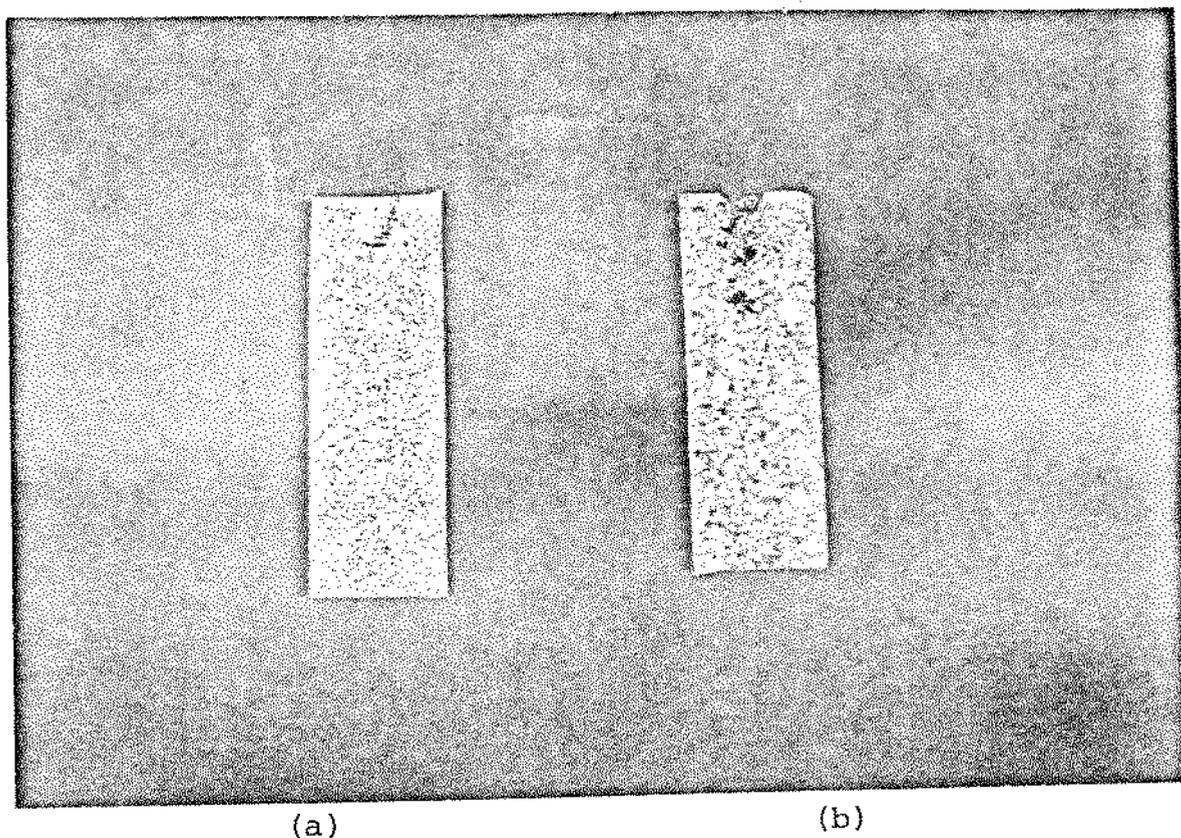


Figura 5.37. Microestruturas dos lingotes da Fig.36 mostrando
 o intermetálico $NbAl_3$ para as temperaturas de ino-
 culação:
 (a) 750°C (b) 870°C Aumento 600 x



(a)

(b)

Figura 5.38. Macroestrutura de Alumínio inoculado com 0,2% Titânio nas temperaturas:

(a) 750°C

(b) 870°C

Aumento 1,2 x

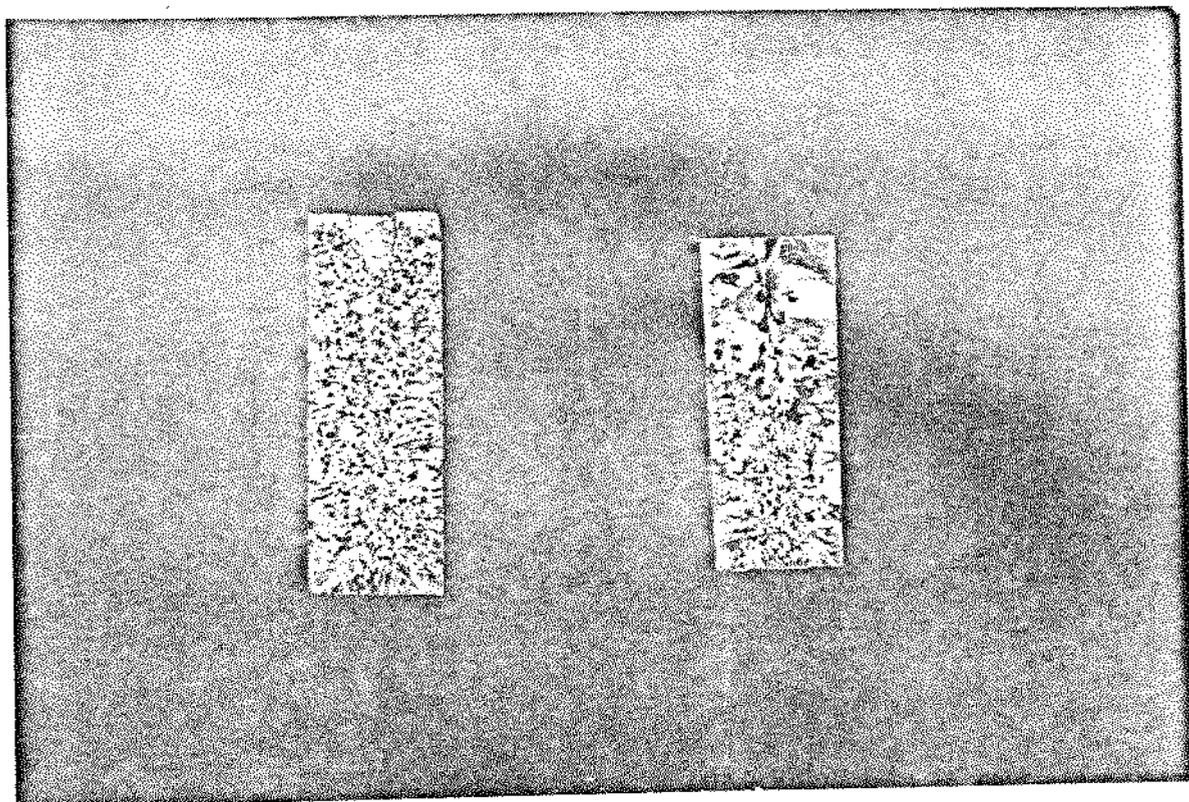


Figura 5.39. Macroestruturas de Alumínio inoculado com 0,2% Zircônio nas temperaturas:

(a) 750°C

(b) 870°C Aumento 1,2 x

5.3.3. Efeito do tempo de retenção

O efeito do tempo de manutenção do banho, já inoculado, previamente ao vazamento, foi analisado para concentração de 0,2% de Nióbio, Titânio e Zircônio no líquido. A temperatura de retenção utilizada foi 750°C e Alumínio foi vazado a 720°C depois de 0, 30 e 60 minutos da ação de inoculação.

Para o caso do Nióbio, o resultado é mostrado na Figura 5.40. Não é notada uma diferença sensível no grau de refino obtido nos três casos, embora uma acentuada aglomeração das partículas de $NbAl_3$, com o aumento do tempo de retenção, pode ser observada na Figura 5.41 (apesar de ter sido promovida agitação do banhos antes de cada vazamento). Essa aglomeração, no entanto, parece não ter sido suficiente para provocar uma coalescência prejudicial à potência de refino, o que poderia ocorrer para maiores tempos de retenção, ou na ausência de agitação (já foi analisado o comportamento do $NbAl_3$ inoculado, em líquidos mantidos em repouso, item 5.2.3).

A Figura 5.42 mostra o efeito do tempo de retenção para o Alumínio inoculado com 0,2% Zircônio, enquanto a Figura 5.43 mostra as microestruturas dos lingotes correspondentes. Neste caso é evidente a dissolução da partícula do intermetálico $ZrAl_3$ com o tempo de retenção e a dependência do grau de refino obtido com esse comportamento do intermetálico. Para o tempo de retenção de 60 minutos nenhuma partícula pode ser detetada e o grau de refino obtido foi drasticamente diminuído.

Na Figura 5.44 é mostrado o resultado obtido para o Alumínio inoculado com Titânio. Uma redução do grau de refino é observada com o aumento do tempo de retenção, embora de maneira não muito acentuada.

A situação do intermetálico $TiAl_3$ para a estrutura obtida com o vazamento imediatamente após a inoculação pode ser observada na Figura 5.28(b) ou 5.33(b). Para os tempos de retenção de 30 e 60 minutos, nenhuma partícula do intermetálico pode ser encontrada nas amostras analisadas. Este fato, aliado à alta potência de refino do Titânio, mesmo para o tempo de retenção de 60 minutos, leva a crer, mais uma vez, que a dissolução do $TiAl_3$ não tem papel fundamental no efeito de refino produzido, e reforça a possibilidade da atuação de bores no mecanismo de refino, como será discutido no Capítulo seguinte.

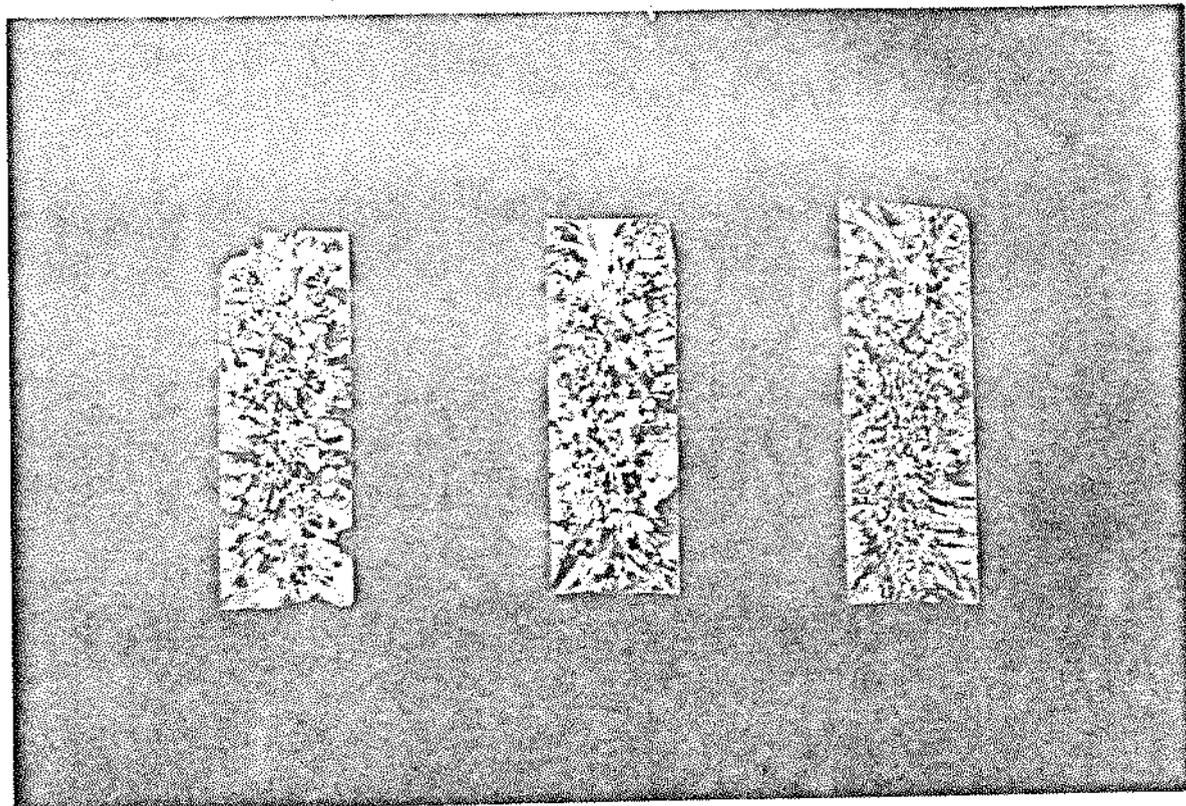


Figura 5.40. Macroestruturas de Alumínio inoculado a 750°C com 0,2% Nb e vazado a 720°C após os tempos de retenção:

- (a) imediatamente após inoculação
- (b) 30 minutos
- (c) 60 minutos

Aumento 1,2 x

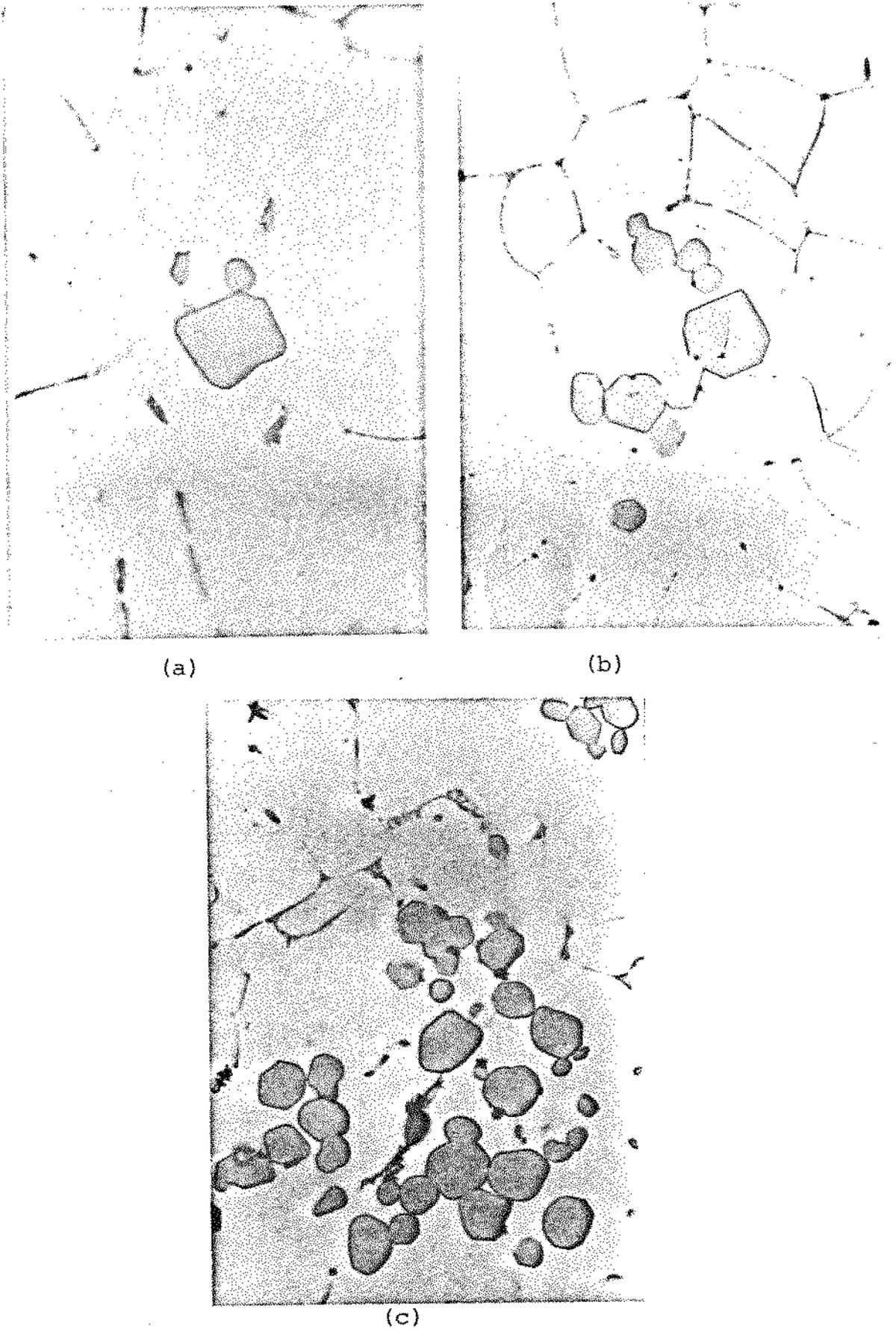


Figura 5.41. Microestruturas mostrando o intermetálico NbAl_3 presente nos lingotes vazados após os tempos de retenção a 750°C :

(a) imediatamente após inoculação

(b) 30 minutos após inoculação

(c) 60 minutos após inoculação

Aumento 150 x

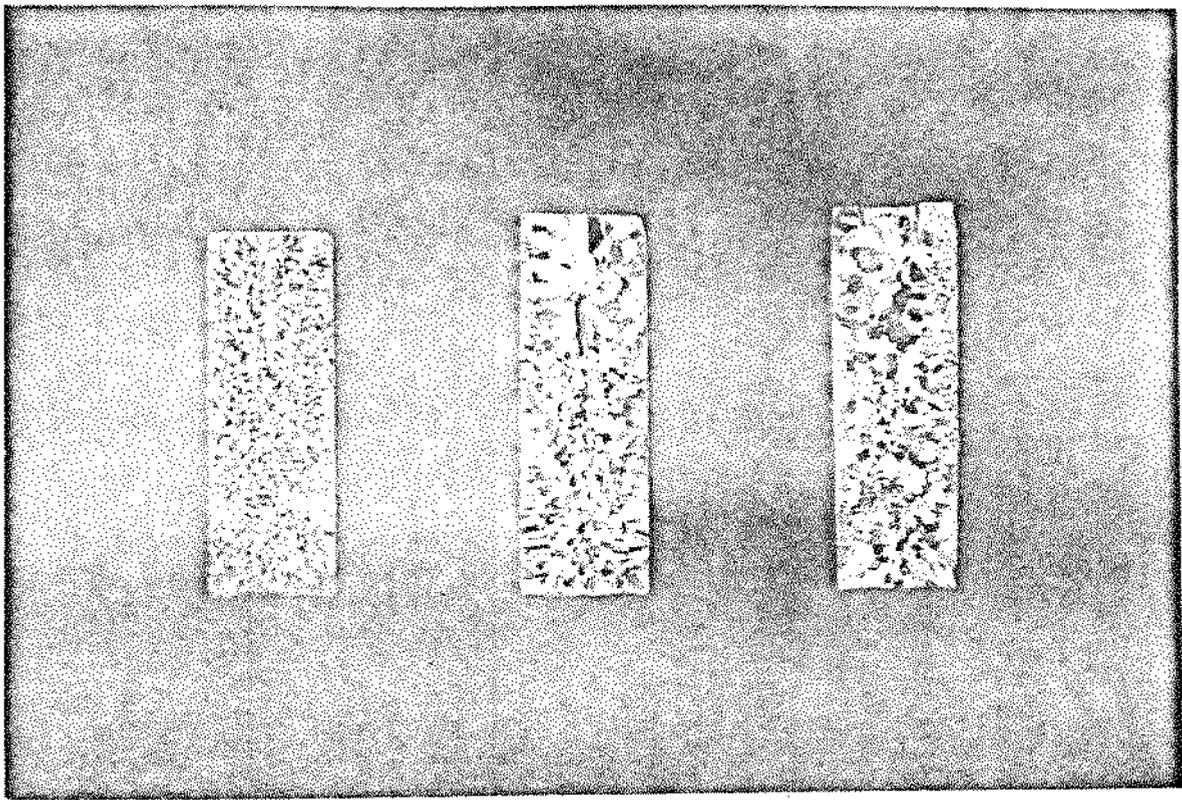


Figura 5.42. Macroestruturas de Alumínio inoculado a 750°C com 0,2% Zr e vazado a 720°C após os tempos de retenção:
 (a) imediatamente após inoculação
 (b) 30 minutos
 (c) 60 minutos Aumento 1,2 x

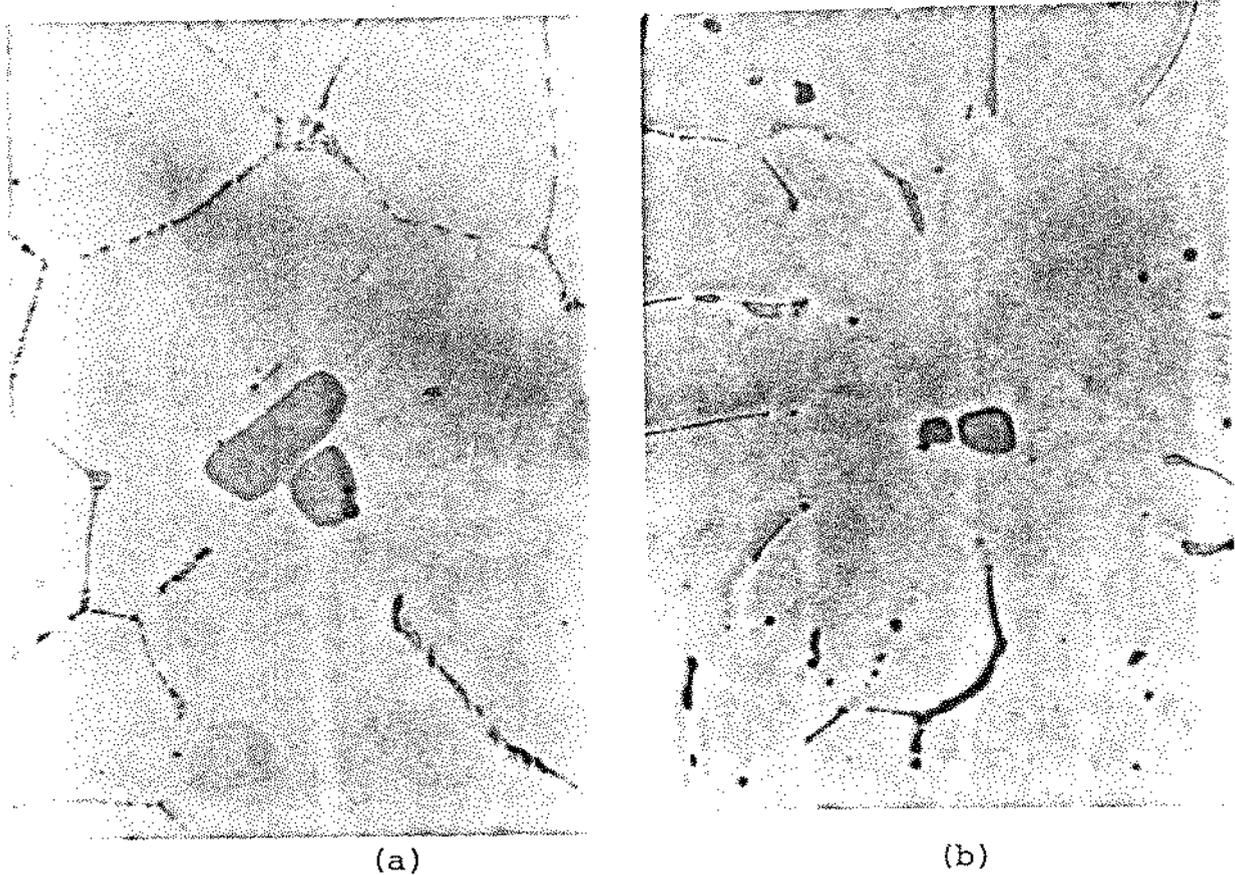


Figura 5.43. Microestruturas mostrando o intermetálico ZrAl_3 presente nos lingotes (a) e (b) da Figura 5.42.
 Aumento 150 x

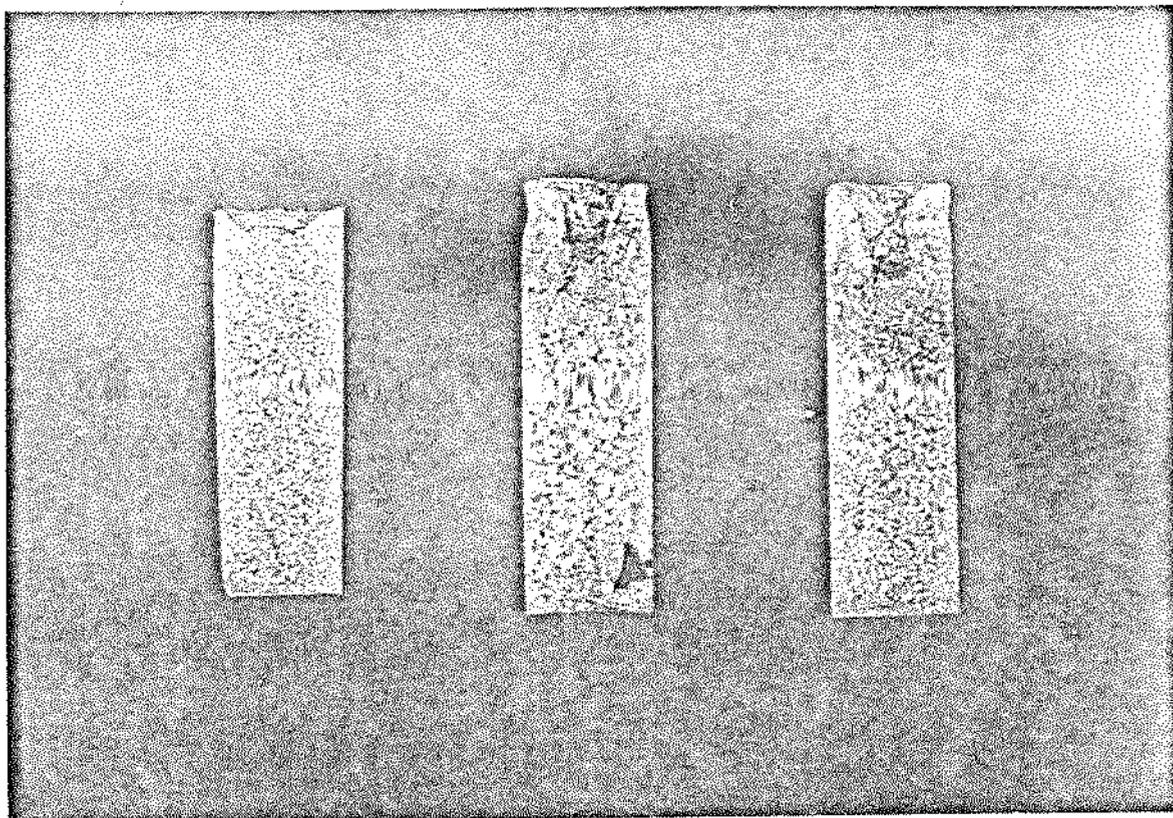


Figura 5.44. Macroestruturas de Alumínio inoculado a 750°C com 0,2% Ti e vazado a 720°C após os tempos de retenção:
(a) imediatamente após inoculação
(b) 30 minutos
(c) 60 minutos
Aumento 1,2 x

CAPÍTULO 6

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

6.1. Dissolução e precipitação das partículas do intermetálico

A dissolução de partículas, seguida ou não da sua reprecipitação, está vinculada a fatores termodinâmicos e cinéticos, como dito anteriormente; sendo portanto, esses processos fundamentalmente dependentes da temperatura, concentração do banho, tempo e também da convecção no líquido.

Para os intermetálicos $TiAl_3$, $NbAl_3$ e $ZrAl_3$ esses fatores atuam de maneira diferente em cada caso, levando a comportamentos diferentes das partículas em suspensão e do efeito no grau de refino possível de ser obtido.

Uma indicação da diferença de comportamento dos três tipos de intermetálicos já pôde ser obtida na observação da resistência ao ataque químico por ácido clorídrico, na ocasião da preparação dos espécimens. O $TiAl_3$ é rapidamente atacado, enquanto o $ZrAl_3$ apresenta leves sinais de dissolução e o $NbAl_3$ aparentemente não sofreu ataque (Figura 4.7).

Pode-se notar também a diferença nos pontos de fusão dos intermetálicos ($1657^{\circ}C$ para $NbAl_3$, $1577^{\circ}C$ para $ZrAl_3$ e $1377^{\circ}C$ para $TiAl_3$), que poderia sugerir uma maior estabilidade do $NbAl_3$ em relação aos outros dois intermetálicos.

É evidente, no entanto, que esses dois fatores, resistência ao ataque químico e ponto de fusão, não têm necessariamente implicações para o comportamento dos intermetálicos no Alumínio líquido, mas podem ser tomados como indicadores aproximados do comportamento esperado.

Além disso, já na obtenção das ligas-mãe, o tempo necessário à obtenção de partículas de $NbAl_3$ de dimensões significativas foi, como visto, muito superior ao utilizado para as ligas-mãe de Titânio e Zircônio (9 horas contra 6 horas, respectivamente). Nestes últimos, no entanto, as partículas dos intermetálicos $TiAl_3$ e $ZrAl_3$ são sensivelmente maiores que as de $NbAl_3$ obtidas com maior tempo de retenção.

Estes dados indicam impedimentos termodinâmicos à formação (ou dissolução) mais rígidos, do NbAl_3 em relação aos outros dois tipos de intermetálicos. Infelizmente não foi possível localizar na literatura o valor do calor de formação do NbAl_3 , provavelmente maior aos valores para o TiAl_3 e ZrAl_3 (34 e 42,4 kcal/mol, respectivamente).

6.1.1. TiAl₃

O intermetálico TiAl_3 apresentou um comportamento especial: uma relativamente alta taxa de dissolução mesmo em banhos saturados com respeito ao Titânio à temperatura considerada (de acordo com o diagrama de equilíbrio).

É o caso da dissolução do TiAl_3 observada no líquido contendo 0,5% de Titânio e mantido em repouso durante 120 minutos à 800°C (Figura 5.24(c)). Para este tempo a dissolução no entanto não é total, o intermetálico provavelmente ainda sobrevive como partículas pequenas. (Como já comentado na apresentação desse resultado, é improvável que tenha havido dissolução total e posterior reprecipitação).

Esse resultado, somado ao aumento das dimensões do intermetálico TiAl_3 inoculado a 870°C e o líquido mantido a 800°C por 120 minutos (Figura 5.18), leva à suposição de que a sobrevivência do TiAl_3 , como partículas pequenas, é termodinamicamente possível a 800°C para a concentração de 0,5% de Titânio, independente do tempo. Neste ponto o diagrama de equilíbrio apresentado está aproximadamente concordante com esse resultado. O limite de solubilidade a 800°C ocorre, segundo o diagrama, para a concentração aproximada de 0,5 - 0,6% de Titânio.

Também a Figura 5.33(a) mostra um início de dissolução do TiAl_3 em banhos contendo 0,5% Titânio, em condições menos favoráveis: temperatura de 720°C e tempo de retenção praticamente nulo.

Somam-se a isso a ausência de partículas em líquidos contendo 0,5% Titânio a temperaturas maiores que 870°C e vazados imediatamente após inoculação; além dos resultados seguintes:

(a) ausência de TiAl_3 para 0,2% Ti a qualquer temperatura superior a 800°C, para qualquer tempo de retenção, inclusive vazamento imediatamente após inoculação; (resultados das seções 5.2.1 e 5.2.3);

(b) presença de $TiAl_3$ de menores dimensões que na liga-mãe, para 0,2% Titânio a $720^{\circ}C$, para vazamento imediatamente após inoculação e ausência para tempos de retenção de 30 minutos (resultados das seções 5.2.4 e 5.3);

(c) ausência de $TiAl_3$ para 0,05% Titânio no banho, para qualquer condição de temperatura e tempo de retenção;

e teremos possibilidade termodinâmica associada a uma alta cinética de dissolução do intermetálico $TiAl_3$, para as condições normalmente empregadas na prática de fundição. Das condições analisadas, a sua sobrevivência no líquido somente é possível à temperaturas menores que $800^{\circ}C$ para concentrações em torno de 0,5% de Titânio, independentemente do tempo, e para tempo de retenção inferiores a 30 minutos à temperatura de $750^{\circ}C$, para 0,2% de Titânio, se não houver agitação no banho.

Com agitação presente, a possibilidade de sobrevivência é reduzida, como pode ser visto pela comparação das Figuras 5.24(b) e 5.33(a).

No lingote da Figura 5.24(b), apesar das condições térmicas serem mais severas ($800^{\circ}C$) que para o da Figura 5.33(a) ($720^{\circ}C$), a ausência de agitação aparentemente retardou o início da dissolução, que já é visível para o 2º caso.

Além de uma alta cinética de dissolução, o intermetálico $TiAl_3$ parece ter também uma elevada taxa de reprecipitação sob determinadas condições; condições estas regidas por fatores termodinâmicos. Isto pelo menos é o que pode ser deduzido do resultado obtido quando se inocula o líquido a $1020^{\circ}C$ com 0,5% Titânio e obtêm-se gotas resfriadas a partir de temperaturas decrescentes (Figura 5.12). O intermetálico só pode ser detetado a partir de $800^{\circ}C$, o que indica sua total dissolução, quase que imediata, acima dessa temperatura. Com a diminuição da temperatura houve aumento nas dimensões e quantidades de partículas na amostra, indicando sua reprecipitação devido à saturação do banho com relação ao Titânio, com a redução da temperatura. A possibilidade de formação do $TiAl_3$ com relativa facilidade poderia ser deduzida de seu baixo calor de formação ($\Delta H_f(TiAl_3) \approx 34$ kcal/mol, contra $\Delta H_f(ZrAl_3) \approx 42,4$ kcal/mol e um provável maior valor para o $NbAl_3$).

A alta taxa de reprecipitação pode ser avaliada tendo-se em mente o pequeno tempo necessário ao resfriamento do líquido da

temperatura de 1020°C a 700°C (aproximadamente 15 minutos), que foi o tempo total de retenção do intermetálico no líquido.

Esta alta taxa de reprecipitação, no entanto, não tem significado se não houver condições termodinâmicas para a formação do $TiAl_3$; isto é, de maneira grosseira, se a solução não estiver saturada com relação ao Titânio, na temperatura considerada. (Na verdade é preciso uma supersaturação para iniciar o processo, como visto no Capítulo 2).

É o que ocorre com banhos contendo 0,05% ou mesmo 0,2% de Titânio que não apresentam qualquer partícula de $TiAl_3$ mesmo a temperatura de 700°C, quando inoculados a 1020°C (resultados do item 5.2.2).

Neste caso a ausência do intermetálico poderia ser interpretada como sendo o resultado de impedimentos termodinâmicos e também cinéticos, uma vez que a taxa de reprecipitação seria menor em banhos menos concentrados e à velocidade de resfriamento do líquido considerada (como dito anteriormente foram gastos somente 15 minutos, o que obviamente não daria condições de equilíbrio ao sistema). No entanto, a dissolução total do $TiAl_3$ em líquidos contendo 0,2% Titânio e mantidos durante 30 minutos a 750°C (resultado do item 5.3.3), isto é, em condições que se aproximam mais do equilíbrio a essa temperatura, sugerem que a reprecipitação não ocorre impedida por uma termodinâmica desfavorável e não por uma baixa cinética.

Assim, uma vez dissolvido o intermetálico $TiAl_3$ no líquido contendo 0,2% ou menos de Titânio, a sua reprecipitação não ocorre nas condições analisadas (pelo menos até 750°C).

Pelo diagrama de equilíbrio estes resultados são previsíveis, (no entanto a falta de informações confiáveis sobre a curva de solubilidade do Titânio no Alumínio à temperaturas acima do eutético torna perigosa qualquer previsão sobre o comportamento do $TiAl_3$ no Alumínio líquido).

6.1.2. NbAl₃

Em contraste com $TiAl_3$, o intermetálico $NbAl_3$ apresentou uma alta estabilidade no líquido, mesmo em condições críticas de temperatura, concentração e tempo de retenção, quando comparadas com as necessárias para a sobrevivência do $TiAl_3$.

Assim, podemos observar aglomeração e coalescência das partículas de NbAl_3 e não a sua dissolução, quando submetidas à temperatura de 800°C em banhos contendo 0,2% de Nióbio e mantidas durante 120 minutos a essa temperatura. (Figura 5.16). Esse resultado é termodinamicamente impossível, se considerado correto o diagrama de equilíbrio Al-Nb apresentado no ANEXO II (o longo tempo de manutenção à temperatura considerada aproxima o sistema da condição de equilíbrio representada no diagrama); e só pode ser explicado em termos cinéticos, o que equivale adotar uma baixa taxa de dissolução do NbAl_3 nestas condições.

Um resultado semelhante é obtido também para as condições: concentração 0,5% Nióbio, temperatura de manutenção 950°C durante 120 minutos (Figura 5.21). O que se observa é aglomeração e coalescência das partículas e não a sua dissolução.

A sobrevivência do intermetálico NbAl_3 também é garantida para condições extremamente críticas: em líquidos contendo 0,05% Nb a 750°C (condições abaixo do limite de solubilidade do Nióbio no Alumínio), para o tempo necessário à inoculação e vazamento do lingote da Figura 5.31. (Esta não é portanto uma condição de equilíbrio).

A dissolução do NbAl_3 pôde, no entanto, ser observada para a concentração de 0,2% Nióbio mantido a 950°C durante 10 minutos (Figura 5.20). Para o tempo superior analisado (30 minutos) nenhuma partícula pôde ser detetada. Esse resultado ainda reforça a adoção de uma baixa taxa de dissolução do NbAl_3 quando comparada à do TiAl_3 .

Também como no caso do sistema Alumínio-Titânio, são pouco confiáveis os poucos dados existentes sobre a solubilidade do Nióbio no Alumínio líquido, mas considerando-se o diagrama de equilíbrio apresentado no ANEXO II, a sobrevivência do intermetálico NbAl_3 estaria restrita a uma menor faixa de concentração de Nióbio que no caso do TiAl_3 . Em outras palavras, a curva de solubilidade do Nióbio no Alumínio tem menor inclinação que a do Titânio, o que levaria à menor possibilidade de sobrevivência do NbAl_3 em relação ao TiAl_3 a uma dada temperatura. Isto, no entanto, não é o que ocorre, como foi visto, levando-se a crer que a taxa de dissolução do NbAl_3 é menor que a do TiAl_3 nas mesmas condições e/ou que o diagrama apresentado é pouco confiável, e que a curva de solubilidade do Nióbio deve ser à esquerda da apresentada.

O fator cinético no entanto parece ser o mais importante diferenciador dos comportamentos observados dos dois intermetálicos, e não o possível erro no diagrama (que também não pode ser totalmente desprezado), já que para a temperatura de 720°C há sobrevivência do NbAl₃ para a concentração de 0,05% de Nióbio, valor este abaixo da solubilidade máxima do Nióbio no líquido. A confiabilidade deste valor, à temperatura eutética é, sem dúvida, maior que nos casos de altas temperaturas.

Uma dissolução total e rápida do NbAl₃ pode ocorrer nas condições extremamente desfavoráveis de concentração da ordem de 0,05% Nióbio na temperatura de 950°C.

Uma vez dissolvido o NbAl₃ nessas condições, sua reprecipitação não ocorreu durante a redução da temperatura (tempo total 15 minutos), conforme o resultado da seção 5.2.2. Mesmo em condições de equilíbrio provavelmente não haveria a reprecipitação nesta condição termodinamicamente desfavorável (concentração de 0,05% Nb - abaixo do limite de solubilidade).

Não foi analisada a reprecipitação do NbAl₃ em condições mais adequadas, onde o progresso do processo fosse mais fortemente dependente de sua cinética, como por exemplo, para 0,2% Nióbio. (O intermetálico deveria ser submetido a temperaturas superiores a 950°C por tempos maiores que 10 minutos para sofrer total dissolução e em seguida analisada sua reprecipitação). O resultado desse experimento provavelmente seria uma menor taxa de reprecipitação, do NbAl₃ em relação ao TiAl₃, já que o ΔH_f do TiAl₃ deve ser menor que o ΔH_f do NbAl₃.

Desse modo, a presença do intermetálico NbAl₃ no Alumínio líquido pode ser garantida nas seguintes condições: para a concentração de 0,5% Nióbio no banho, à temperaturas tão altas quanto 950°C e por tempos até 120 minutos; para 0,2% Nióbio à temperaturas da ordem de 800°C também durante tempos de 120 minutos ou para temperatura de 950°C até 10 minutos. Ou ainda, para a concentração de 0,05% Nióbio durante pouco tempo (da ordem de 5 minutos).

Estes dados, quando comparados com os obtidos para o intermetálico TiAl₃ com mesmas condições, atestam a elevada estabilidade do NbAl₃ em relação ao TiAl₃, no Alumínio líquido.

6.1.3. ZrAl₃

O intermetálico ZrAl₃ parece apresentar, nas mesmas condições de análise, um comportamento intermediário entre a alta estabilidade do NbAl₃ e a fácil e rápida dissolução e reprecipitação do TiAl₃.

Assim, também a dissolução do ZrAl₃ pode ser observada à temperatura de 800°C em banhos contendo 0,5% Zircônio, o que é previsto pelo diagrama de equilíbrio. A dissolução neste caso é mais lenta que a do TiAl₃ nas mesmas condições, como mostra a Figura 5.19; o tempo necessário à completa dissolução é superior a 120 minutos e não quase imediata como no caso do TiAl₃.

À conclusão semelhante se chega com a observação dos lingotes da Figura 5.25 em comparação com os da Figura 5.24. A dissolução nesse caso, para o tempo de 120 minutos pode ter sido prejudicada pelo aumento da concentração de Zircônio local, pelo início da dissolução simultânea de muitas partículas aglomeradas no fundo do lingote; isto no entanto não foi suficiente para impedir a dissolução do TiAl₃ para o mesmo tempo considerado.

À temperatura de 950°C, no entanto, a dissolução do ZrAl₃ ocorreu tão rapidamente quanto à do Titânio (resultado da seção 5.2.1), para a concentração de 0,5% Zircônio, o que indica sua impossibilidade termodinâmica de sobrevivência nestas condições.

A alta cinética de dissolução, auxiliada pelo impedimento termodinâmico de sobrevivência, é também responsável pela ausência de partículas de ZrAl₃ em líquidos contendo 0,05% Zircônio a qualquer das temperaturas e dos tempos de retenção analisados.

Para a concentração de 0,2% Zircônio no líquido, a sobrevivência do ZrAl₃ é assegurada somente para temperaturas inferiores a 720°C a tempos de retenção menores que 30 minutos. Para condições mais severas a dissolução ocorre rapidamente.

Também como no caso do TiAl₃, a reprecipitação do ZrAl₃ a partir de banhos saturados em Zircônio, ocorre rapidamente, embora haja uma diferença sensível quanto à sua taxa de reprecipitação ou/e sua curva de solubilidade em relação à do TiAl₃. É o que pode ser deduzido da presença do intermetálico somente a partir de 750°C, no resfriamento do líquido inoculado a 1020°C (seção 5.2.2; Figura 5.13), enquanto o TiAl₃ é visível já a 800°C.

É mais provável que o fator de diferenciação entre os resultados do TiAl₃ e ZrAl₃ seja essencialmente cinético, já que o

ZrAl₃ parece sobreviver em condições mais severas que o TiAl₃. Neste caso, uma menor taxa de reprecipitação pode ser atribuída ao ZrAl₃. Este resultado poderia ser previsto pelo maior valor do calor de formação do ZrAl₃ em relação ao do TiAl₃. (42,4 kcal/mol para ZrAl₃ contra 35 kcal/mol para TiAl₃).

Assim, nas condições analisadas, o ZrAl₃ somente está presente no Alumínio líquido a 750°C se o tempo de retenção for menor que 30 minutos e/ou a concentração do banho maior que 0,2%. Ou estará presente em temperaturas elevadas, até 800°C, se a concentração for maior que 0,5% e/ou o tempo de retenção menor que 120 minutos.

Este comportamento se mostra intermediário entre o do TiAl₃ e o do NbAl₃; e pode ser considerado consequência das propriedades físico-químicas intermediários do ZrAl₃ em relação aos outros dois intermetálicos (algumas propriedades selecionadas podem ser vistas no ANEXO II).

6.2. Características de refino

Assumindo que os três tipos de intermetálicos analisados sejam substratos de nucleação para o Alumínio igualmente potentes, a diferença de efeito de refino obtido em várias condições é dependente do comportamento desses intermetálicos no líquido.

6.2.1. TiAl₃

Para o Alumínio inoculado com TiAl₃ uma alta potência de refino foi observada para praticamente todas as condições verificadas.

Houve apenas uma tendência à redução da potência do refinador com a redução do teor de Titânio, o aumento da temperatura de inoculação e o tempo de retenção do banho previamente ao vazamento.

Uma análise dos resultados obtidos mostra, além disso, que a presença do intermetálico não é fundamental para a obtenção de um significativo grau de refino; que no entanto é aumentado quando o TiAl₃ está presente por ter encontrado condições de sobrevivência no líquido, ou de reprecipitação durante o resfriamento do banho. (Para os lingotes analisados não foi considerado o baixo ou nulo efeito do tempo de solidificação, no caso muito pequeno,

na reprecipitação do intermetálico. Entretanto, dada a alta taxa de reprecipitação do $TiAl_3$ mostrada nos resultados anteriores, o aumento do tempo de solidificação poderá ter efeito não desprezível em outros sistemas).

Esse aumento no grau de refino obtido com a presença do intermetálico $TiAl_3$, aliado à alta potência de refinamento mesmo a porcentagens de Titânio no banho tão baixas como 0,05% (abaixo do limite de solubilidade do Titânio no Alumínio) foi verificado por Delamore e Smith⁽⁵⁾ e explicado por Cibula, segundo citação de Cole et al⁽⁴⁷⁾. Delamore observou um aumento drástico no grau de refino obtido com adição de Titânio acima de 0,16%. (Esse resultado é mostrado na Figura 6.1). Cibula explicou esse efeito com a teoria do carbeto. Segundo esses autores o Titânio adicionado ao Alumínio daria origem ao carbeto TiC (para Cibula), ou algum outro composto (para Delamore), além do $TiAl_3$. Este último, no entanto, seria formado somente para teores de Titânio maiores que 0,16%. Desse modo, na ausência do $TiAl_3$ o agente nucleante seria o TiC , de menor potência que o $TiAl_3$, o que explicaria o menor grau de refino obtido a teores inferiores a 0,16% Titânio. (Segundo Cibula, cada cristal de TiC poderia nuclear somente um grão de Alumínio, enquanto o $TiAl_3$ tem orientações cristalográficas adequadas para nuclear 4 grãos de Alumínio por cristal; o que significaria potência 4 vezes maior).

Acima de 0,16%, segundo os mesmos autores, a elevação brusca do grau de refino é devida à ação conjunta dos vários tipos de nucleantes: TiC , $TiAl_3$ e eventuais compostos de Titânio.

Essa teoria explicaria a manutenção da alta potência de refino apresentada pelo Titânio adicionado mesmo em condições impeditivas de formação ou sobrevivência do intermetálico $TiAl_3$. Também explicaria a pouco acentuada perda do efeito do Titânio como refinador, quando é aumentada a temperatura de inoculação ou tempo de retenção do líquido antes do vazamento. Neste caso, uma vez dissolvido o $TiAl_3$, outros substratos (compostos de Titânio) agiriam como nucleantes, se não houvesse possibilidade de reprecipitação do $TiAl_3$ (principalmente com baixa concentração de Titânio no banho).

A alta eficiência de refino para teores de Titânio menores que a solubilidade máxima é ainda explicada por Marcantonio⁽¹¹⁾ e Davies⁽¹⁰⁾, que acreditam na possibilidade de formação do $TiAl_3$ nestas condições, pela expansão do seu campo de recristalização pela influência do elemento Boro eventualmente presente.

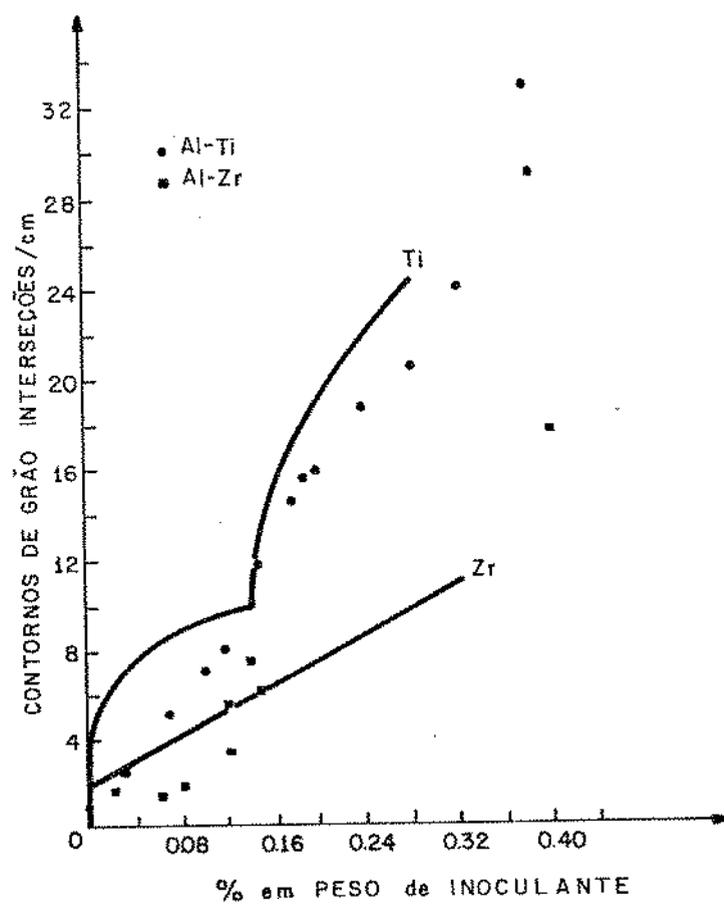


Figura 6.1. Efeito da concentração de Ti e Zr no tamanho de grão do Alumínio (5).

Em pesquisas bastante recentes, Pearson e Jones (2) atribuem um importante papel ao Boro no mecanismo de atuação do Titânio como refinador do Alumínio. Segundo esses autores, o TiB_2 formado tem alta estabilidade no Alumínio líquido (o seu calor de formação ou dissolução é da ordem de 77 kcal/mol) o que garantiria a sua sobrevivência em condições onde há a dissolução total do $TiAl_3$. Como já foi explicado no Capítulo 2, o TiB_2 agiria como nucleante do $TiAl_3$ durante o resfriamento.

Com o aumento do tempo de retenção, haveria aglomeração das partículas de TiB_2 com conseqüente redução de reprecipitação do $TiAl_3$. Isto explicaria alguma redução no grau de refino obtido pelo aumento do tempo de retenção.

Ainda segundo esses autores, a aglomeração do TiB_2 e seu efeito nocivo poderiam ser reduzidos por meio de agitação, que redistribuiria as partículas de TiB_2 .

A influência do Boro no entanto não pode ser comprovada pela dificuldade de se detetar este elemento com os equipamentos de análise disponíveis.

6.2.2. NbAl₃

Um significativo efeito de refino foi obtido com inoculação de Nióbio na forma de $NbAl_3$, embora de menor potência que o obtido com o Titânio, o que leva a supor uma provável menor potência do $NbAl_3$ como substrato do Alumínio, quando comparado com o $TiAl_3$.

A alta estabilidade do intermetálico $NbAl_3$, verificada nos resultados obtidos, teve como conseqüência a manutenção do efeito de refino nas condições analisadas. (Em todos os lingotes obtidos na seção 5.3 foram detetados partículas de $NbAl_3$, indicando a sua sobrevivência em todos os casos).

Assim, efeitos da temperatura de inoculação, na faixa considerada (720 - 870°C e para banhos contendo 0,2% de Nióbio), não foram observados (Figura 5.36), uma vez que nestas condições o intermetálico $NbAl_3$ permanece inalterado.

O fraco aumento na potência de refino obtida com crescentes teores de Nióbio no líquido, (Figura 5.30), pode ser atribuído somente ao aumento de sitios de nucleação, uma vez que nas condições consideradas não houve dissolução do intermetálico para o mais baixo teor utilizado.

Provavelmente quando as condições do sistema forem ade-

quadas à dissolução do $NbAl_3$, o efeito de refino seja drasticamente diminuído ou mesmo anulado, já que foi verificada a dificuldade de sua reprecipitação em condições normais de utilização.

O aumento da concentração de Nióbio (e portanto do número de partículas de $NbAl_3$) no líquido pode aumentar a possibilidade de aglomeração e coalescência (já verificadas com 0,5% de Nióbio sem tempo de retenção, como mostrado na Figura 5.31(a)), o que pode resultar num grau de refino inferior ao esperado para aquela concentração.

A aglomeração e coalescência são fortemente dependentes do tempo de manutenção e seu efeito prejudicial pode ser reduzido com a promoção de agitação do banho previamente ao vazamento.

A agitação poderia provocar dois efeitos: aumento da aglomeração e coalescência pelo aumento da frequência de encontros entre as partículas, ou diminuição da aglomeração e coalescência - pela separação e redistribuição das partículas por tensões mecânicas que provocaria.

Este segundo efeito parece ser predominante pois já foi verificado por Pearson e Jones (2) a redução no efeito "fading" por agitação do banho, que promoveria a redistribuição do TiB_2 aglomerado, como dito anteriormente. Assim é de se esperar uma melhoria no efeito de refino com agitação do banho, em relação ao mesmo sistema sem agitação.

A alta estabilidade das partículas de $NbAl_3$ no líquido, nas condições práticas de inoculação e vazamento, tem como efeito um significativo e praticamente inalterável efeito de refino, embora aparentemente as características do $NbAl_3$ como substrato de nucleação do Alumínio não são tão bons quanto as do $TiAl_3$ ou qualquer outro composto de Titânio que aja como refinador na ausência do $TiAl_3$.

6.2.3. ZrAl₃

A adição de $ZrAl_3$ ao Alumínio líquido resultou num grau de refino tão elevado quanto o obtido com a adição de $TiAl_3$. No entanto, isso acontece somente em condições determinadas. Pelos resultados obtidos na seção 5.2 ficou patente o compromisso entre a necessidade da presença do intermetálico $ZrAl_3$ e o grau de refino obtido.

Nos casos onde o $ZrAl_3$ sofreu dissolução total e não teve possibilidades de reprecipitação, a ação de refino foi praticamente anulada.

Assim, para teores de Zircônio da ordem de 0,05% a 720°C ou 0,2% em banhos submetidos a 870°C ou ainda 0,2% para líquidos mantidos a 750°C durante 60 minutos; condições essas onde não é possível a sobrevivência do $ZrAl_3$, um pobre ou nulo efeito de refino é observado.

Por outro lado, para a concentração de 0,5% de Zircônio à temperatura de 720°C e praticamente nenhum tempo de retenção (Figura 5.35(a)), isto é, em condições de possibilidade de sobrevivência do $ZrAl_3$, o efeito da inoculação é um grau de refino tão acentuado quanto ao obtido nas mesmas condições com o Titânio, o que leva a supor que o $ZrAl_3$ seja um substrato de nucleação para o Alumínio, tão bom quanto o $TiAl_3$ e que sua atuação depende somente de sua situação no líquido em solidificação.

Quando a inoculação do $ZrAl_3$ for efetuada a uma temperatura e em concentração que permitam sua dissolução, e portanto o efeito final de refino depender da reprecipitação do intermetálico, é provável que a sua potência de refinador seja inferior à do Titânio, já que sua taxa de reprecipitação é menor (consideradas além disso as diferenças termodinâmicas).

É importante também notar o posicionamento do $ZrAl_3$ sempre em centros de grão, o que, aliado à necessidade da sua presença para uma eficiente atuação, parece confirmar a hipótese de que o agente nucleante do Alumínio, na adição de Zircônio, é realmente esse intermetálico.

CAPÍTULO 7

CONCLUSÕES

A análise dos resultados obtidos permitem as seguintes conclusões:

7.1. Quanto ao comportamento, no líquido, do intermetálico inoculado

7.1.1. Os intermetálicos $TiAl_3$, $NbAl_3$ e $ZrAl_3$ se comportam da maneira distinta quando inoculados ao Alumínio líquido. Enquanto $TiAl_3$ se dissolve quase que instantaneamente em banhos insaturados com respeito ao Titânio e uma pequena variação nas condições de equilíbrio pode provocar a sua rápida reprecipitação, o $ZrAl_3$ exige um tempo maior para a sua dissolução total e uma maior energia de ativação para a reprecipitação; e o $NbAl_3$ apresenta uma alta estabilidade no líquido, mesmo em condições termodinamicamente inadequadas, o que é explicado por uma baixa cinética de dissolução.

7.1.2. O intermetálico $ZrAl_3$ tem um comportamento quanto à estabilidade no Alumínio líquido, que se caracteriza como intermediário entre o comportamento do $TiAl_3$ e do $NbAl_3$; justificando as propriedades físico-químicas intermediárias que apresenta, em relação a esses dois tipos de aluminatos.

7.2. Quanto ao efeito de refino produzido

7.2.1. A alta estabilidade do intermetálico $NbAl_3$ em condições operacionais de temperatura, tempo de retenção e porcentagem de material inoculado, tem como consequência um efeito de refino praticamente independente da temperatura de inoculação e tempo de retenção (embora tal efeito seja inferior ao obtido com o Titânio, indicando que o Nióbio provavelmente não produz um substrato tão eficiente para o Alumínio quanto o Titânio). Algum efeito de perda de potência pode ser atribuída à redução do número de sítios de nucleação pela aglomeração e coalescência das partículas do intermetálico; ou sua sedimentação no fundo do cadinho. Esses efeitos nocivos, no entanto, podem ser reduzidos por agitação do banho previamente ao vazamento.

7.2.2. A presença do intermetálico $TiAl_3$, pelo menos visível ao microscópio, parece não ser necessária à obtenção de um alto grau de refino, embora acentue o efeito. A inoculação de $TiAl_3$ ao Alumínio líquido produz estruturas mais refinadas que as obtidas com $NbAl_3$ ou $ZrAl_3$, na maioria das condições analisadas. A variação de tais condições não parece produzir um efeito significativo na potência de refino pelo Titânio; uma eventual redução da potência de refino poderia ser atribuída à dissolução de partículas do intermetálico ainda sobreviventes ou mais provavelmente à dificuldade de reprecipitação devido à aglomeração de partículas de TiB_2 que seria o nucleante do $TiAl_3$.

7.2.3. Na inoculação com $ZrAl_3$ o efeito de refino parece depender fundamentalmente da presença desse intermetálico no líquido na ocasião da solidificação; ao ponto de nenhum efeito de refino ser observado na sua ausência devida à sua dissolução, a qual ocorre facilmente em condições usuais de temperatura e tempo de retenção para as porcentagens de inoculante normalmente empregadas.

7.2.4. A adição de $ZrAl_3$ ao Alumínio líquido pode produzir, sob determinadas condições, um efeito de refino comparável ao obtido com o Titânio (e superior ao efeito do Nióbio). Essas condições são as necessárias para a sobrevivência da partícula de $ZrAl_3$ no líquido.

Isto leva a crer que o $ZrAl_3$ pode ser um substrato de nucleação tão bom quanto o produzido pela inoculação de Titânio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - MORICEAU, J.- Rev. Alum. 1972, vol. 12, p. 977-88.
- 2 - JONES, G.P; PEARSON, J. - Metall. Trans., Junho 76, vol. 7B , p. 223.
- 3 - CIBULA, A. - J. Inst. of Metals, 1950, vol. 76, p.321.
- 4 - CISSÉ, J. et al. - Metall. Trans., Março 74, vol. 5,p.633.
- 5 - DELAMORE, G.W. e SMITH, R.W. - Metall. Trans., Junho 71,vol.2, p. 1733.
- 6 - CROSSLEY, F.A. e MONDOLFO, L.F. - Trans. of AIME, 1951, vol. 191, p. 1143.
- 7 - MASCRÉ, C. et al. - Fonderie, 1964, vol. 187, p. 319.
- 8 - NAKAO, Y. - Light Metals, 1969, vol. 17, nº 2, p. 65.
- 9 - SICHA, W.E; BOEHM, R.C. - Trans. AFS, 1948, vol. 56, p. 398.
- 10 - DAVIES, I.C; et al - Metall. Trans. Janeiro 70, vol. 1, p.275.
- 11 - MARCANTONIO, J.A; MONDOLFO, L.F. - Metall. Trans., Fevereiro 71, vol. 2, p. 465.
- 12 - EBORALL, M.D. - J. Inst. of Metals, 1949-50, vol 76, p. 295.
- 13 - DE PIERRE, V.; BERNSTEIN, H. - The Iron Age, Janeiro 49, vol. 20, p. 67.
- 14 - GREBE, W.V.; GRIMM, H.P. - Aluminium, 1967, vol. 43, p. 673.
- 15 - BOWEN, H.G.; BERNSTEIN, H. - Trans. of ASM, 1948, vol. 40 , p. 209.

- 16 - CLYNE, T.W. et al - Metals Technology (MS), Setembro 78, vol. 5, Part 9, p. 302.
- 17 - LOMMEL, J. M.; CHALMERS, B. - Trans. of AIME, Junho 59, vol. 215, p. 499.
- 18 - JACKSON, K.A; CHALMERS, B. - Canadian Journ. of Physics, 1956, vol. 34, p. 473.
- 19 - CHALMERS, B. - "Principles of Solidification", John Wiley & Sons, New York, 1964, p.26-43.
- 20 - DARBY, J.B. et al - Trans. of AIME, Fevereiro 63, vol. 227 , p. 179.
- 21 - STEVENSON, D.A.; WULFF, J. - Trans. of AIME, Abril 61, vol. 221, p. 279.
- 22 - LAITINEN, H.A. - "Chemical Analysis - an Advanced Text and Reference", McGraw-Hill, 1960, p. 127.
- 23 - TURNBULL, D. - Acta Met., 1953, vol. 1, p. 684.
- 24 - NIELSEN, - Acta Chem. Scand., 1958, vol. 12, p. 951.
- 25 - SHAMES, J. H. - "La Mecanica de Los Fluidos", McGraw-Hill, Espanha, 1967, p. 301.
- 26 - VOLMER, M. e WEBER, A. - Z. Phys. Chem., 1926, vol. 119, p. 227.
- 27 - BECKER, R. e DÖRING, W. - Ann. Phys., 1935, vol. 24, p. 719.
- 28 - TURNBULL, D. e JISHER, J.C. - J. Chem. Phys., 1949, vol. 17 , p. 71.
- 29 - HOLLOMAN, J.H. e TURNBULL, D. - Progress Met. Phys., 1953, vol. 4, p. 333.

- 30 - TURNBULL, D. - J. Chem. Phys., 1950, vol. 18, p. 198.
- 31 - VOLMER, M. - Z. Elektrochem., 1929, vol. 35, p. 555.
- 32 - DAVIES, G.J. - "Solidification and Casting", Applied Science Publ., London, 1973, p. 188.
- 33 - CHADWICK, G.A. - Met. and Materials, 1969, vol. 3, p. 77.
- 34 - CROSLY, P.B. et al - Proceedings of the Conference on "The Solidification of Metals", ISI P 110 Brighton 4-7 Dez. 67.
- 35 - GLICKSMAN, M.E.; CHILDS, W.J. - Acta Met., 1962, vol. 10, p. 925.
- 36 - BRAMFITT, B.L. - Metall. Trans., 1970, vol. 1, p. 1987.
- 37 - MARCANTONIO, J.A.; MONDOLFO, L.F. - J. Inst. Met., 1970, vol. 98, p. 23.
- 38 - ASBOLL, K.; RYUM, N. - J. Inst. Met., 1973, vol. 101, p. 212.
- 39 - FLETCHER, N.H. - J. Chem. Phys., 1963, vol. 38, p. 237.
- 40 - CHALMERS, B. - "Principles of Solidification", John Wiley & Sons, New York, 1964, p. 82.
- 41 - FLEMINGS, M.C. - "Solidification Processing", McGraw-Hill Book Co., New York, 1974, p. 299.
- 42 - BÄCKERUD, L. - Jernkont. Ann., 1971, vol. 155, p. 422.
- 43 - MAXWELL, I.; HELLAWELL, A. - Metall. Trans. Junho 72, vol. 3, p. 1487.
- 44 - CORNISH, A.J. - Metal Science, 1975, vol. 9, p. 477.

- 45 - CIBULA, A. - J. Inst. of Metals - 1951-52, vol. 80, p. 1319.
- 46 - MORICEAU, J. - Compt. Rend., 1968, vol. 267 c, p. 231.
- 47 - COLE, G.S.; CISSÉ, J. - AFS Transactions, 1972, vol. 46, p. 211.
- 48 - KOSHKIN, N.; SHIRKEVICH, M. - "Handbook of Elementary Physics" Mir Publ., Moscou, 1968.
- 49 - MONDOLFO, L.F. - "Aluminum Alloys - Structure and Properties" Butterworth & Co., London, 1976.
- 50 - WARR, B.D. e Smith, R.W. - Z. Metallkde; Fevereiro 1975, vol. 66, p. 360.

ANEXO I

TABELA I - VALORES DE PROPRIEDADES SELECIONADAS DE ALGUNS METAIS DE TRANSIÇÃO (50).

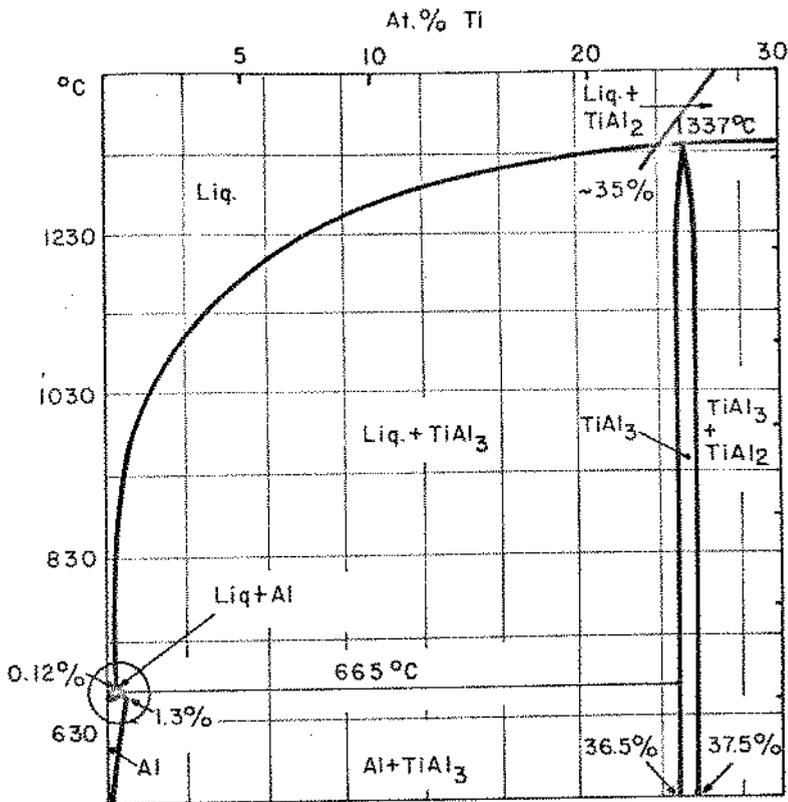
Variável	Al	Ti	Nb	Zr	Hf	Ta
Ponto fusão (°C)	660	1668	2468	1850	2222	3000
Raio atômico (Å)	1,42	1,46	1,43	1,58	1,57	1,43
Parâmetro de rede (AO)	4,05	2,95	3,30	3,23	3,21	3,30
Estrutura cristalina	CFC	HC	CCC	HC	HC	CCC
Faixa de composição peritética (% X) com Al	-	0,12-1,3%	0,15-0,22%	0,11-0,28%	-0,5-1,2%	0,10-0,25%
Temperatura peritética (°C)	-	665	662	660,5	-664	667

TABELA II - VALORES DE PROPRIEDADES SELECIONADAS DE ALGUNS INTER-METÁLICOS (50)

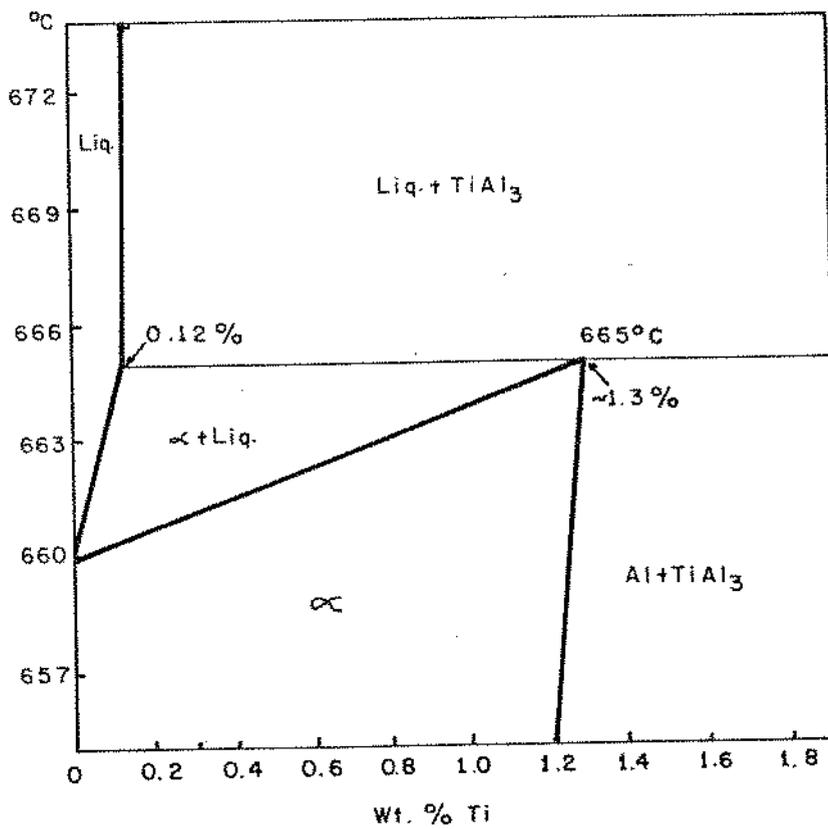
Variável	TiAl ₃	NbAl ₃	ZrAl ₃
Ponto fusão (°C)	1340	1660	1580
Estrutura cristalina	Tetragonal 8 ats/cél.	Tetragonal 8 ats/cél.	Tetragonal 16 ats/cél.
Parâmetro da rede (Å)	a = 3,85 c = 8,61	a = 3,84 c = 8,58	a = 4,01 c = 17,32
% X em Al ₃ X	37,2	53,4	53
Densidade (g/cm ³)	3,37	4,54	4,10
ΔH _f (kcal/mol)	34 (2)	*	42,4 (2)

* Não foi possível localizar na literatura dados sobre o calor de formação do NbAl₃.

DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO*

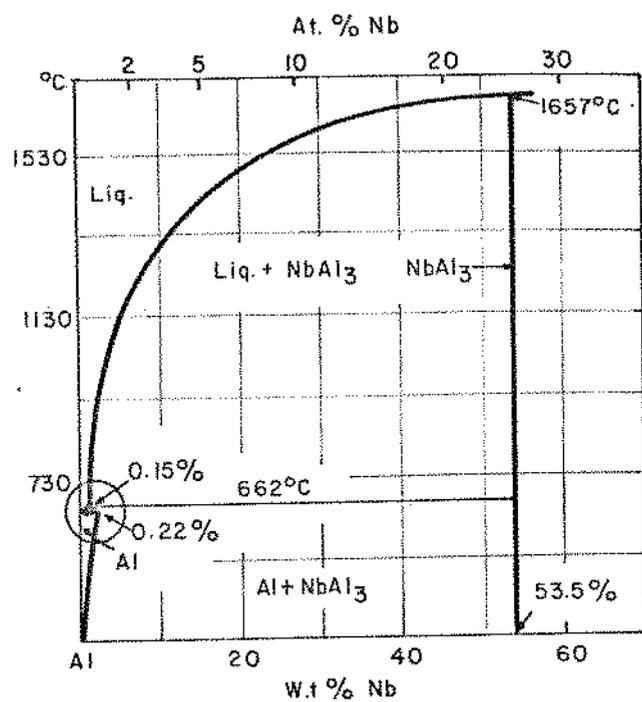


(a) Início do diagrama de equilíbrio Alumínio-Titânio.

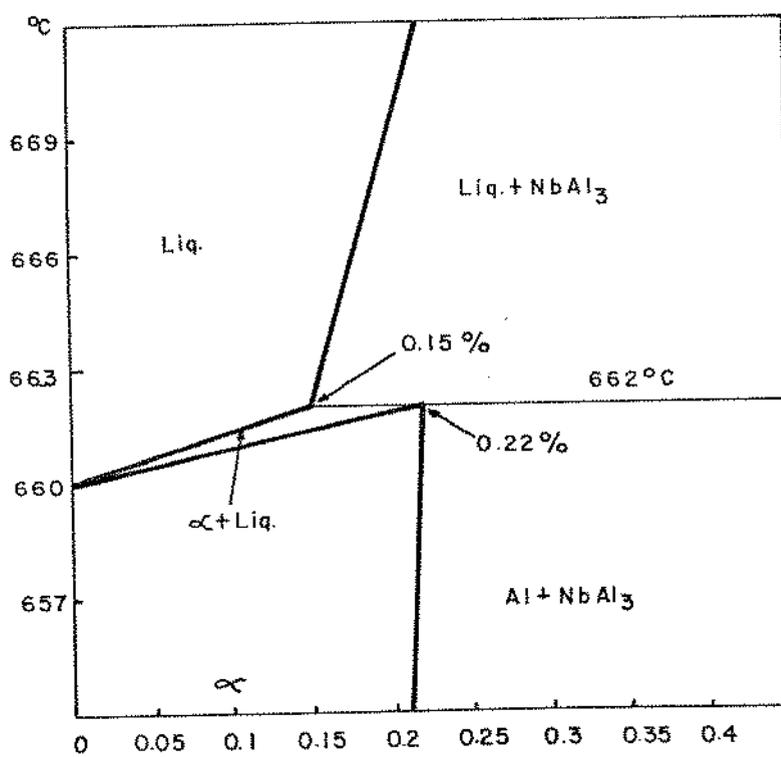


(b) Detalhe do início do diagrama.

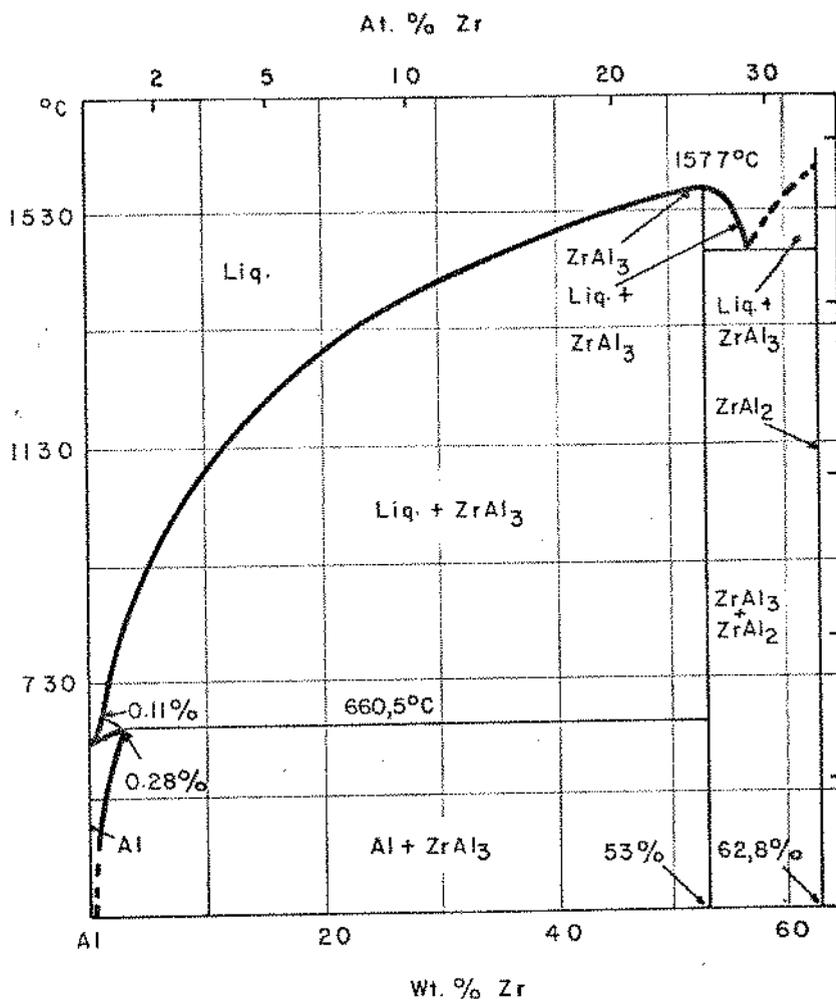
*L.F. Mondolfo - Aluminium Alloys - "Estrutura and properties", (1976), 335-385, Butherworths, London - Bostom.



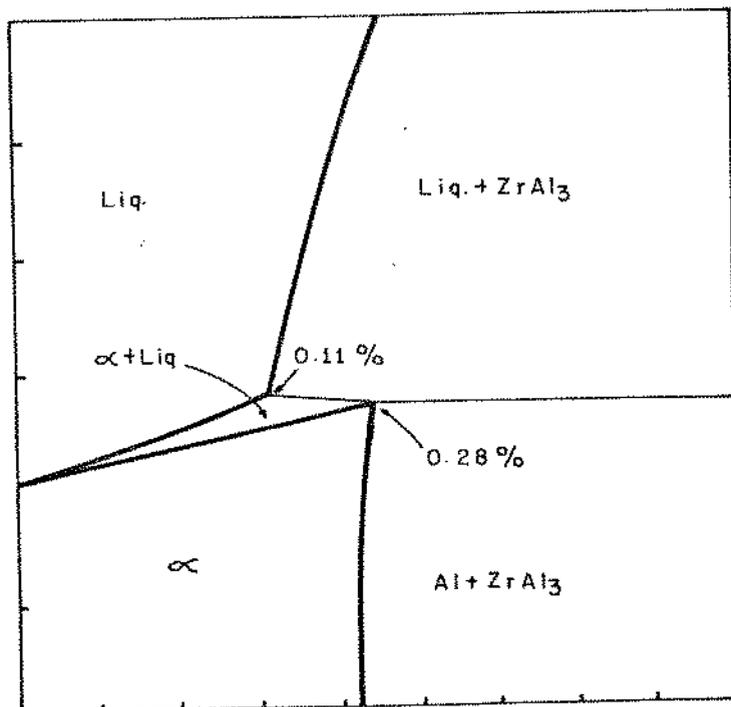
(c) Início do diagrama de equilíbrio Alumínio-Niôbio.



(d) Detalhe do início do diagrama (c).



(e) Início do diagrama de equilíbrio Alumínio-Zircônio.



(f) Detalhe do início do diagrama (e).

ANEXO III

- ANÁLISE QUÍMICA DO ALUMÍNIO UTILIZADO*

Si	< 0,10%
Fe	0,14%
Mg	0,32%
Al	99,44%

* análise efetuada nos laboratórios químicos da Metal Leve S.A.