

DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS NÃO CONVENCIO
NAIS DE REFINO DE GRÃO NA SOLIDIFICAÇÃO DO
ALUMÍNIO E LIGAS ALUMÍNIO - COBRE, SEM ADI
ÇÃO DE INOCULANTES OU AGENTES REFINADORES.

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

DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS NÃO CONVENCIONAIS DE
REFINO DE GRÃO NA SOLIDIFICAÇÃO DO ALUMÍNIO E LI-
GAS ALUMÍNIO - COBRE, SEM ADIÇÃO DE INOCULANTES OU
AGENTES REFINADORES.

Antonio Celso Fonseca de Arruda

Trabalho apresentado à Comissão de Pós-Gradua-
ção da Faculdade de Engenharia de Campinas, co-
mo parte dos requisitos para obtenção do títu-
lo de Doutor em Engenharia Mecânica.

- CAMPINAS -

1978

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

A G R A D E C I M E N T O S

Ao Prof. Dr. MAURÍCIO PRATES DE CAMPOS FILHO, expresse minha gratidão pela dedicação e entusiasmo dispendidos na orientação deste trabalho, sem o que tal empreendimento não teria se realizado.

Agradeço a todos os meus colegas de trabalho que de alguma maneira me auxiliaram nesta tarefa.

Colaborações Especiais:

ANTONIO CARLOS DE O. CAMPOS (Desenho), ANTONIO LAERTE STRUZIATO (Construção e montagem de dispositivos, fundição e usinagem de lingotes), ANTONIO ROBERTO DONADON (Fotografias), CARLOS ALBERTO SANTAPOSA (Elaboração de dispositivos e usinagem de lingotes), CARLOS GASPAR DA COSTA (Usinagem de lingotes e dispositivos), DIMAS GOMES DE OLIVEIRA (Montagem dos exemplares), ELIAS PAULINO DA COSTA NETO (Fundição e usinagem de lingotes), GILBERTO RODRIGUES DOUPADO (Usinagem de lingotes e dispositivos), JOSÉ ALBERTO FERNANDES FILHO (Compra de Materiais e Equipamentos), JOSÉ ANTONIO ALBINO (Macrografias), LUIZA MARIA DE CAMPOS (Desenho), MARCOS ANTONIO PADULA (Desenho), MARIO WALTER ALBERTINE (Fotografias), RITA HELENA BUSO JACON (Macrografias), TAKA OTA PERRONI (Datilografia), FINEP - Financiadora de Estudos e Projetos (Suporte Financeiro), METAL LEVE S.A. (Análises Químicas).

DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS NÃO CONVENCIONAIS DE REFINO DE GRÃO
NA SOLIDIFICAÇÃO DO ALUMÍNIO E LIGAS ALUMÍNIO - COBRE, SEM ADI-
ÇÃO DE INOCULANTES OU AGENTES REFINADORES

R E S U M O

O presente trabalho visou o desenvolvimento de processos de refino de grão em estruturas de Alumínio Comercial e sua liga com 4,75% de Cobre, sem a adição de inoculantes ou agentes refinadores, isto é, através da utilização de substratos de nucleação potentes (regimes de alta extração de calor) e da indução de fluxos no metal líquido que propiciem o desprendimento de cristais das paredes do molde ou canal. Foram estudadas as influências dos movimentos relativos entre o metal líquido na sua etapa de nucleação e o substrato (parede do molde ou canal de alimentação) na formação de zonas equiaxiais de granulação refinada. Analisou-se os fluxos de fluidos que ocorrem em moldes cilíndricos estacionários, rotatórios, oscilatórios e em canais refrigerados. As macroestruturas dos lingotes obtidos, através da agitação mecânica do sistema metal/molde, evidenciaram a ação dos fluxos de convecção e de Ekman como agentes libertadores de cristais junto as paredes do molde e promotores da distribuição dos mesmos ao longo do metal líquido. Os lingotes solidificados em moldes estáticos, alimentados por canais refrigerados a água, comprovaram a ação das altas condições de extração de calor, no sentido de propiciar preenchimentos de moldes com metais apresentando baixos superaquecimentos e parcialmente solidificados, conseqüentemente facilitando a obtenção de estruturas equiaxiais refinadas. No caso de moldes estáticos estabeleceu-se uma equação que dimensiona o comprimento crítico do canal de alimentação, para ocorrer refino de grão em função das condições de vazamento. As técnicas de refino desenvolvidas, com oscilação torcional harmônica do sistema metal/molde e alimentação de moldes estáticos por canais refrigerados a água, apresentaram potências de refino comparáveis as obtidas através do processo convencional de refino de grão do Alumínio, por inoculação com Titânio-Boro.

DEVELOPMENT OF NON - CONVENTIONAL GRAIN REFINING PROCESSES IN
SOLIDIFICATION OF ALUMINIUM AND ALUMINIUM - COPPER ALLOYS,
WITHOUT ADDITION OF INNOCULANTS OR REFINING AGENTS

A B S T R A C T

The present work encompassed the development of grain refining processes as applied to commercial purity Aluminium and the Al-4,75% Cu alloys, without addition of inoculants or refining agents. The techniques used employed substrates (of high heat extracting potential) for copious nucleation of solid and the induction of flow in liquid metal which encouraged the detachment of solid crystals from the surface of the mould wall or feeding channel. The influence of relative motion between liquid metal and cooled substrate (mould wall or feeding channel) was studied in terms of formation of a refined, equiaxed structure. The fluid flows which occurred in static, rotated and oscillated moulds were analysed and flow in refrigerated channels was also examined. The macrostructures of ingots obtained using mechanical agitation of the mould exhibited evidence of the effect of convectional and Ekman flows as mechanisms for crystal detachment from the mould wall and subsequent redistribution in the bulk of the liquid. The ingots solidified in static moulds fed through cooled channels exhibited the effect of rapid heat extraction in producing grain refinement by ensuring the metal entered the mould cavity with low superheat and containing solid particles. For the case of a static mould, an equation was developed for efficient refinement to the pouring conditions. It was shown that of the techniques developed, torsional mould oscillation and the use of a refrigerated feeding channel exhibited refinement efficiency comparable with conventional bath inoculation (with a Titanium-Boron preparation).

I N D I C E

	<u>Pág.</u>
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	
I.1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS	I.1
I.2 - OBJETIVOS DO PRESENTE TRABALHO	I.3
CAPÍTULO II - PRINCÍPIOS BÁSICOS DE SOLIDIFICAÇÃO	
II.1 - INTRODUÇÃO	II.1
II.2 - NUCLEAÇÃO	II.1
II.3 - CRESCIMENTO DO NÚCLEO SÓLIDO	II.13
II.4 - GRADIENTES TÉRMICOS	II.14
II.5 - REJEIÇÃO DO SOLUTO DURANTE O PROCESSO DE SOLIDIFICAÇÃO	II.15
II.6 - SUPERESFRIAMENTO CONSTITUCIONAL	II.16
II.7 - INSTABILIDADE DA INTERFACE SÓLIDO/LÍ- QUIDO	II.17
II.8 - ESTRUTURAS DE SOLIDIFICAÇÃO	II.18
CAPÍTULO III - REFINO DE GRÃO EM ESTRUTURAS DE FUNDIDOS E LINGOTES	
III.1 - INTRODUÇÃO	III.1
III.2 - MÉTODO MECÂNICO	III.1
III.3 - MÉTODO TÉRMICO	III.5
III.4 - MÉTODO QUÍMICO	III.6
III.5 - PROPOSIÇÃO DE UM PROCESSO DE REFINO DE GRÃO ATRAVÉS DE CANAIS ALIMENTADO- RES REFRIGERADOS A ÁGUA	III.7
CAPÍTULO IV - MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E MÉTODOS	
IV.1 - MATERIAIS	IV.1
IV.2 - EQUIPAMENTOS	IV.1
IV.3 - MÉTODOS	IV.6

CAPÍTULO V - RESULTADOS OBTIDOS

V.1 - ESTRUTURAS DE REFERÊNCIAS	V.1
V.2 - ROTAÇÃO CONCÊNTRICA	V.2
V.3 - ROTAÇÃO EXCÊNTRICA	V.3
V.4 - OSCILAÇÃO TORCIONAL	V.3
V.5 - CANAIS ALIMENTADORES REFRIGERADOS A ÁGUA	V.5

CAPÍTULO VI - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS

VI.1 - ESTRUTURAS DE REFERENCIA	VI.1
VI.2 - ROTAÇÃO CONCÊNTRICA	VI.3
VI.3 - ROTAÇÃO EXCÊNTRICA	VI.6
VI.4 - OSCILAÇÃO TORCIONAL HARMÔNICA	VI.7
VI.5 - OSCILAÇÃO TORCIONAL POR IMPACTO	VI.8
VI.6 - CANAIS ALIMENTADORES REFRIGERADOS A ÁGUA	VI.9
VI.7 - ANÁLISE COMPARATIVA DOS PROCESSOS DE- SENVOLVIDOS	VI.13

CAPÍTULO VII - CONCLUSÕES

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APÊNDICE 1 - PASSAGENS ALGÉBRICAS REFERENTES À NUCLEAÇÃO

APÊNDICE 2 - RELAÇÃO ENTRE AS ENERGIAS INTERFACIAIS E O ÂNGULO DE
CONTATO NA NUCLEAÇÃO HETEROGÊNEA

APÊNDICE 3 - EFEITO DA AGITAÇÃO MECÂNICA (VIBRAÇÃO SENOIDAL APLI-
CADA NO SENTIDO VERTICAL DO SISTEMA METAL/MOLDE NA
ESTRUTURA DE SOLIDIFICAÇÃO DO ALUMÍNIO COMERCIALMEN-
TE PURO.

APÊNDICE 4 - FLUXO DE EKMAN

APÊNDICE 5 - PROCEDIMENTO UTILIZADO NAS MEDIDAS DO TAMANHO DE GRÃO

APÊNDICE 6 - MACROGRAFIAS COMPLEMENTARES DAS DIFERENTES SEQUÊNCIAS DE EXPERIÊNCIAS.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

I.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

A compreensão do processo de solidificação em metais e suas ligas tem recebido uma atenção considerável, nos programas universitários de ensino e pesquisa. O ensino dos aspectos fundamentais da solidificação tem suplantado amplamente os cursos associados com a tecnologia da fundição. A pesquisa resultante e a nova orientação educacional tem causado uma movimentação na atividade relatada e uma mudança na direção da pesquisa industrial⁽¹⁾.

Particularmente, a pesquisa fundamental e aplicada no campo da solidificação de metais e ligas progrediu muito nos últimos anos, com o resultado da preocupação dos pesquisadores em conseguir uma extrapolação efetiva dos conhecimentos básicos para o controle dos processos tecnológicos⁽²⁾.

Historicamente, porém, este progresso parece estar defasado dos demais ramos da ciência que foram ativados pela revolução industrial, pois a mesma qualidade de peças fundidas em bronze, a 4000 anos atrás, podia ser encontrada nas fundições do começo deste século⁽³⁾. Entretanto, se a gama de conhecimentos necessários para a fabricação de peças metálicas, se resumia na quantidade de calor a ser gerada para fundir determinado metal e no princípio de Arquimedes, não seria somente através de processos empíricos, por tentativas e erros, que seriam satisfeitas as exigências de projetos de elementos de máquinas, que vem sendo amplamente desenvolvidos a partir de meados do século passado.

Se ignorarmos considerações artísticas e sociais, podemos chegar a uma avaliação do significado, mérito ou utilidade de um produto material tal como uma peça fundida, de um ponto de vista puramente industrial e tecnológico. Uma peça fundida é usada normalmente para satisfazer determinados requisitos funcionais em serviço, e o seu desempenho, comparado com o de outros possíveis substitutos, pode ser avaliado em termos de propriedades específicas da liga com que é feito o fundido e os níveis de

tais propriedades realmente atingidos pela peça. Pode-se obter o grau de utilidade industrial avaliando-se o desempenho industrial real e relacionando-o com os custos gerais de produção. Em algumas ocasiões, são de tal forma as propriedades especificadas e/ou os fatores econômicos de projeto e produção, que é possível uma distinção clara e evidente entre as vantagens de produzir uma forma sólida por fundição ou por outro processo de manufatura. Em outros casos, uma decisão entre diversos processos alternativos para a produção de um componente metálico pode exigir uma análise preliminar detalhada e cuidadosa⁽⁴⁾. Considerando porém, que todos os produtos metálicos, exceção feita aos obtidos por metalurgia do pó, passam, pelo menos uma vez, pelo processo de solidificação, como ilustrado na Figura I.1, pode-se concluir da importância do conhecimento de tal processo como ferramenta de controle na fundição ou lingotamento de metais⁽⁵⁾.

E é dentro deste contexto científico e tecnológico, atendendo as solicitações de otimização das relações entre as propriedades dos materiais e o volume, peso e custo que localizamos, no início deste século (1920/30) as primeiras pesquisas sistemáticas voltadas para os fenômenos da solidificação dos metais.

Dentre os diversos tópicos de abordagem dos pesquisadores, merece especial menção o referente à estrutura, pois é de conhecimento tradicional na tecnologia da fundição e do lingotamento, que a estrutura bruta de solidificação é de grande importância em uma série de propriedades dos materiais, em especial, as propriedades mecânicas que se encontram dependentes de forma, distribuição e tamanho dos grãos cristalinos.

Paralelamente, as inclusões e as micro e macrosegregações resultantes da morfologia do crescimento dendrítico e dos vários modos de redistribuição do soluto somam efeitos marcantes aos mencionados anteriormente.

Traçado este panorama, como é de se esperar, a literatura apresenta hoje uma elevada densidade de trabalhos de pesquisa, que exploram o binômio estrutura - propriedades dos materiais, enfatizando as melhorias destas propriedades sempre que estruturas homogêneas de grãos finos estejam presentes, quer devido ao processo de fundição, quer por meios mecânicos. A obtenção de propriedades ótimas, através do controle do fenômeno da solidificação traz vantagens consideráveis principalmente as de cunho econômico, por dispensar operações posteriores, que geral-

mente dependem um alto consumo de energia, como por exemplo, o tratamento térmico e homogeneização de peças fundidas e lingotes.

Particularmente com relação a otimização dos processos de refino de grão existentes, bem como a pesquisa de novos processos que permitam ampliar a gama de opções de aplicação prática, é que encontramos um volume relativamente pequeno de trabalhos de pesquisa, na literatura, pertinente ao campo de solidificação.

I.2. OBJETIVOS DO PRESENTE TRABALHO

Foi exatamente procurando suprir as deficiências citadas no item anterior, e particularmente com a atenção voltada para o Alumínio e sua liga de uso aromático (com 4,75% de Cobre), que desenvolvemos processos de refino de grão, por agitação mecânica do sistema metal/molde e por alimentação de moldes através de canais refrigerados a água.

Os estudos realizados cumpriram os seguintes objetivos:

- a) revisão dos princípios básicos da solidificação dos metais, necessários ao entendimento e dando um melhor poder de análise ao leitor, dos fenômenos ocorrentes durante a fase experimental do trabalho (CAPÍTULO II).
- b) revisão crítica da literatura com o fim de identificar o estado atual de desenvolvimento e pesquisa do estudo do refino de grão, bem como precisar o contexto em que está inserido o presente trabalho (CAPÍTULO III).
- c) comparação crítica dos processos de refino de grão desenvolvidos. (CAPÍTULO III).
 - Proposição de um processo de refino de grão, através de canais alimentadores refrigerados a água. (CAPÍTULO III)
 - Materiais, equipamentos e métodos utilizados (CAPÍTULO IV)
 - Análise dos resultados de experiências com rotação concêntrica e excêntrica, oscilação torcional harmônica e

abrupta, (por impacto) e canais alimentadores refrigerados a água (CAPÍTULOS V e VI).

- d) Confronto da potência de refino dos processos desenvolvidos, com a potência de refino do processo convencional de inoculação do Titânio-Boro evidenciando a eficiência e as vantagens econômicas das utilizações de canais alimentadores refrigerados a água (CAPÍTULO VII).

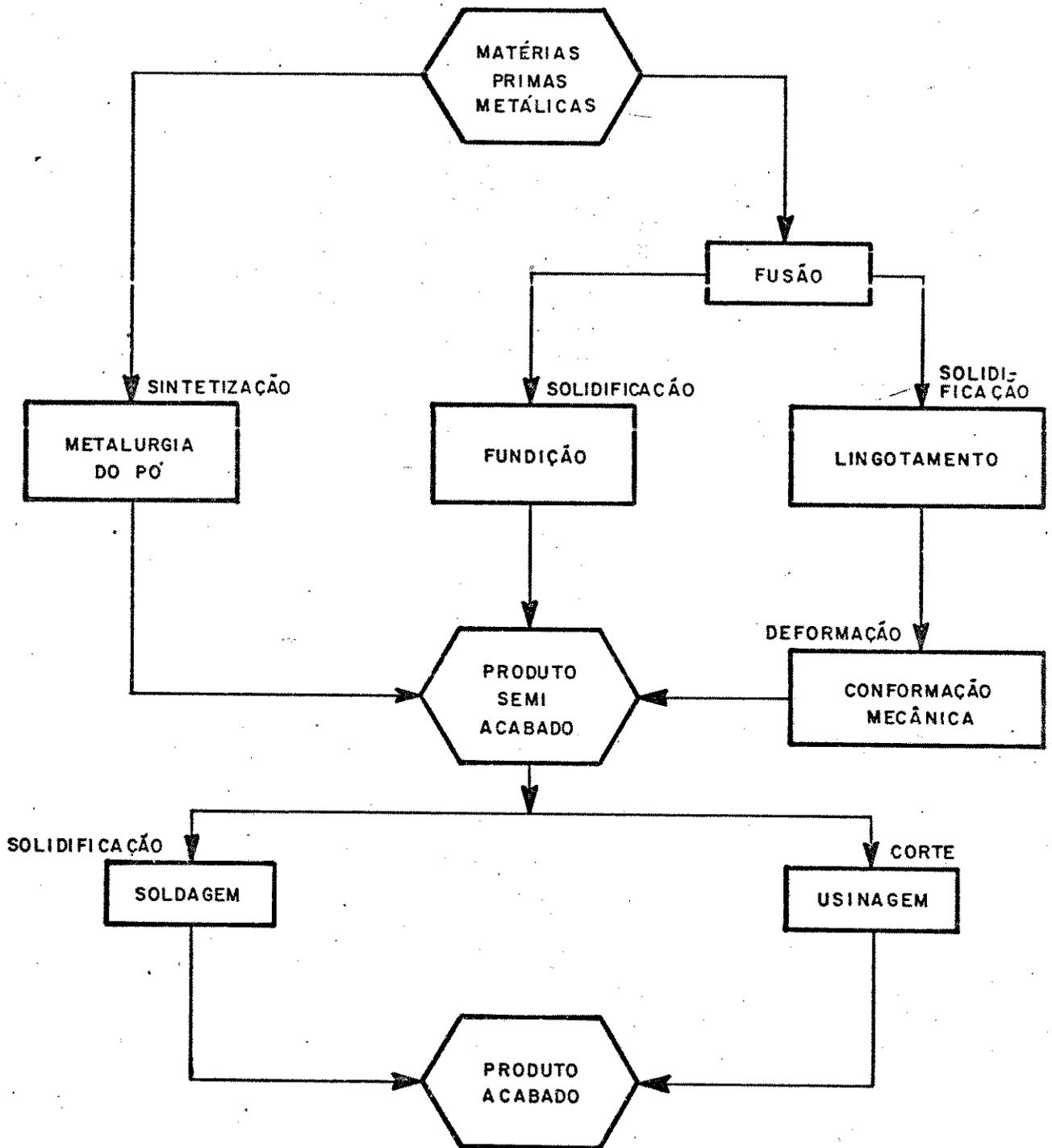


FIGURA I.1 - Fluxograma esquemático das opções de fabricação de produtos metálicos.

CAPÍTULO IIPRINCÍPIOS BÁSICOS DE SOLIDIFICAÇÃOII.1 - INTRODUÇÃO

Neste capítulo pretendemos expor os fenômenos físicos e químicos de maior importância para a compreensão da origem e do desenvolvimento das estruturas brutas de fusão dos fundidos e lingotes. Para cumprir tal objetivo adotaremos certas simplificações, dada a complexidade do tema quando tratado em considerações muito extensas. Elas são:

- a) Será tratado somente o método convencional de vazamento, no qual o molde é preenchido por gravidade e o fluxo de metal se dá por queda livre.
- b) Não serão feitas considerações a respeito do fluxo de calor através do molde, com exceção das que resultem em se discutir em que condições a dita extração sofre alterações. Também não serão feitas considerações sobre propriedades tecnologicamente importantes a respeito do metal líquido, tal como viscosidade, fluidez, etc.
- c) Basicamente nossas considerações estarão voltadas para a análise das estruturas da liga binária Alumínio-Cobre.
- d) Para a melhor compreensão do desenvolvimento das estruturas de fundição, foi elaborado um quadro (Figura II.1) apresentando uma sequência de correlações durante o processo de solidificação, das quais, abordaremos somente as assinaladas com contornos de linha cheia.

II.2 - NUCLEAÇÃO

Entende-se por nucleação a formação de uma nova fa

se no seio de uma fase já existente e separada desta última por uma superfície bem definida. Esta definição é bem geral e se aplica tanto a transição líquido-sólido como as transformações no estado sólido.

No caso de solidificação, a nucleação implica na formação de um cristal pequeno rodeado de líquido a partir do qual foi gerado.

Do ponto de vista termodinâmico, existe somente uma temperatura, a temperatura de fusão T_f , à qual um líquido puro coexiste com o sólido em equilíbrio. A esta temperatura, as energias livres de ambas as fases são iguais (Figura II.2).

Acima desta temperatura (T_f) temos a estabilidade da fase líquida e abaixo a da fase sólida.

Sem dúvida, é fato bem conhecido que um líquido pode existir durante um grande período de tempo a temperaturas muito inferiores a T_f . A existência metaestável de um líquido superesfriado se deve ao fato da energia livre ser considerada em relação ao material como um todo.

A estrutura dos metais líquidos é a de um estado de sordenado de átomos no qual surgem eventual e esporadicamente regiões ordenadas segundo a estrutura cristalina de um sólido. Estas regiões ordenadas, são denominadas embriões do sólido (Figura II.3), que dependendo das condições térmicas do líquido e do seu tamanho crítico (raio crítico), poderão se transformar em núcleos da fase sólida. A existência destes embriões com ordenação em curto alcance é demonstrada experimentalmente por difração de raios-X. Para cada temperatura existe uma distribuição estatística de tamanhos de embriões e um tamanho máximo de embrião que pode existir. O embrião está separado do resto do líquido por uma superfície, a qual está associada uma energia livre positiva. Esta é a razão pela qual um embrião não subsiste a temperaturas superiores a T_f . A temperaturas inferiores, se o tamanho do embrião é tal que seu posterior crescimento traz consigo uma diminuição total da energia livre, o mesmo se denomina núcleo. Caso contrário o embrião desaparece. Isso explica a existência de líquidos superesfriados.

Duas são as condições sob as quais se pode explicar a nucleação de um metal.

- (a) NUCLEAÇÃO HOMOGÊNEA: A Nucleação Homogênea, base da "Teoria Clássica da Nucleação", considera a formação da fase sólida pelo agrupamento ordenado de átomos da fase líquida sem alteração de composição e sem a participação de impurezas, ou seja, sem a interferência energética de agentes estranhos ao sistema.
- (b) NUCLEAÇÃO HETEROGÊNEA: A Nucleação Heterogênea considera a formação da fase sólida com o auxílio energético de agentes estranhos ao sistema. Tais agentes podem ser partículas de impurezas, paredes do molde ou lingoteiras, inoculantes propositadamente adicionados, inclusões, etc.

II.2.1 - Nucleação Homogênea

II.2.1.1 - Teoria da Nucleação Homogênea

Consideremos, um sistema, no qual não se tem efeitos elétricos, magnéticos, químicos e gravitacionais. A entalpia, é definida para este sistema, como sendo a soma entre sua energia interna (U) e sua energia devida ao trabalho de expansão ou contração (PV), onde (P) e (V) são, respectivamente pressão e volume do sistema. Por outro lado a entropia (S) pode ser conceituada como sendo uma propriedade que caracteriza o grau de ordem ou de desordem do sistema. A energia livre total (G) é definida por:

$$G = H - TS \quad (II.1)$$

Consideremos a variação da energia livre total com a temperatura. Para um aumento da temperatura tem-se um aumento de entalpia (H), e da entropia (S). Contudo a variação do produto (TS) é preponderante em relação a variação de (H) o que leva a uma diminuição da energia livre total (G) conforme ilustra o esquema da Figura II.2. A diferença entre a energia livre das fases presentes no sistema, sobre uma isoterma, é dada por:

$$\Delta G = (H_S - H_L) - T(S_S - S_L) = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{II.2})$$

Na situação de equilíbrio das fases sólido e líquido tem-se que $\Delta G = 0$, e então é definido o "ponto de fusão" (T_f). Em outras temperaturas (T) (vide Figura II.2) a fase em equilíbrio é aquela que apresenta a menor energia livre. Sendo que a quantidade de energia que se deve fornecer para ocorrer a transformação é igual a diferença entre as energias livres das fases (ΔG).

Consideremos a variação de energia livre (ΔG) que ocorre quando um embrião esférico de raio médio (r) se forma no metal líquido. Haverá uma variação de energia livre associada com a diferença de energia livre de volume dos átomos de sólido e do líquido além da energia livre de superfície relativa aos átomos que ocupam a região de transição entre sólido e líquido. A variação da energia livre total (G) que ocorre com a formação de um embrião é dada por:

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

onde:

γ_{SL} = energia livre de superfície sólido-líquido

ΔG_V = energia livre de volume. (Para valores acima do ponto de fusão ΔG_V é positivo e abaixo é negativo).

A variação da energia livre total (ΔG) para o embrião sólido ($T < T_f$) pode ser então representada conforme Figura II.4 onde se observa a existência de um raio "crítico" (r_c) para o qual se define a existência de um "embrião" sempre que o grupo de átomos ordenados apresentar-se em forma esférica com raio $r < r_c$ e que portanto tende a voltar à forma atômica desordenada. Por outro lado se define a existência de um "núcleo" sempre que o grupo de átomos ordenados apresenta-se na forma esférica com raio $r > r_c$ e que portanto adquire condições de crescimento dentro do líquido.

O valor do raio crítico pode ser encontrado diferenciando-se a equação (II.3) (*) donde:

$$r_c = \frac{2\gamma_{SL}}{\Delta G_v} \quad (\text{II.4})$$

Pode-se, entretanto, mostrar que

$$\Delta G_v = \frac{L_f \Delta T}{T_f} \quad (\text{II.5})$$

onde (L_f) é o calor latente de fusão, e (ΔT) é o intervalo de temperatura entre o ponto de fusão e a temperatura da transformação, conhecida por "Superesfriamento" (Figura II.2), e substituindo-se o valor de (ΔG_v) da equação (II.5) na equação (II.4) vem:

$$r_c = \frac{2\gamma_{SL} T_f}{L_f \Delta T} \quad (\text{II.6})$$

Para formação de um "núcleo crítico" é necessário vencer o obstáculo energético oferecido que é dado pela energia crítica (ΔG_c)

$$\Delta G_c = \frac{16\pi\gamma_{SL}^3 T_f^2}{3(L_f \Delta)^2} \quad (\text{II.7})$$

As equações (II.6) e (II.7) demonstram que, tanto o raio crítico (r_c) como a energia crítica (ΔG_c), diminuem à medida que aumenta o superesfriamento (ΔT), fato este que se encontra ilustrado na Figura II.5.

(*) Todas as passagens algébricas referentes à este ítem se encontram condensadas no APÊNDICE 1.

II.2.1.2 - Frequência de Nucleação Homogênea

Considerando-se o valor do raio de núcleo crítico (r_c) em um sistema constituído de metal líquido ao qual são dadas condições de solidificação, probabilisticamente ter-se-ã partículas com raios $r > r_c$ que se estabilizarão e crescerão, enquanto partículas com raios $r < r_c$ permanecerão instáveis. Assumindo a existência de embriões de todos os tamanhos em equilíbrio, e que além de serem em números crescentes tendem a atingir as dimensões do núcleo crítico, Turnbull e Fisher^(6,7) desenvolveram uma expressão que permite calcular a frequência de nucleação (I).

$$I = \frac{NkT}{h} \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \exp\left[-\frac{16\pi\gamma_{SL}^3 T_f^2}{3L_f^2(\Delta T)^2 kT}\right] \quad (\text{II.8})$$

onde (h) é a constante de Plank, (k) é a constante de Boltzman, (N) é o número de Avogadro e (Q) é a energia de ativação para transferir átomos do líquido para o sólido.

Turnbull⁽⁸⁾ alguns anos mais tarde propos uma equação essencialmente equivalente à equação (II.8). Para tanto, considerou o metal líquido como sendo uma solução ideal de embriões de tamanhos variados, chegando à equação

$$I = B_1 \frac{D_L}{D_{Lf}} \exp\left(-\frac{16\pi\gamma_{SL}^3 T_f^2}{3L_f^2 (\Delta T)^2 kT}\right) \quad (\text{II.9})$$

onde (D_L) é o coeficiente de difusão do líquido e (D_{Lf}) é o coeficiente de difusão para o ponto de fusão. (B_1) depende do tamanho do núcleo crítico e da energia de superfície mas pode ser considerado uma constante de aproximadamente 10^{33} (unidades do S.I.) para metais⁽⁴⁾.

Das equações (II.8) e (II.9) ou de uma representação gráfica das mesmas, conforme mostra a Figura II.6, fica evidenciado que existe um superesfriamento específico a partir do qual o fenômeno da nucleação se desencadeia de forma significativa. Tal fato foi verificado experimentalmente^(9,10) para diversos metais e a tabela (II.1) apresenta alguns casos. De ma-

METAL	PONTO DE FUSÃO T_f (°K)	SUPERESFRIAMENTO ΔT (°C)	T/T_f
Mercúrio	234.3	58	0.287
Gálio	303	76	0.250
Estanho	505.7	105	0.208
Bismuto	544	90	0.166
Chumbo	600.7	80	0.133
Antimônio	903	135	0.150
Alumínio	931.7	130	0.140
Germânio	1231.7	227	0.184
Prata	1233.7	227	0.184
Ouro	1336	230	0.172
Cobre	1356	236	0.174
Magnésio	1493	308	0.206
Níquel	1725	319	0.185
Cobalto	1763	330	0.187
Ferro	1803	295	0.164
Paládio	1828	332	0.182
Platina	2043	370	0.181

TABELA II.1 - Resumo de resultados sobre superesfriamento de gotas metálicas obtidos por Turnbull⁽⁹⁾

neira geral pode-se dizer que para metais o superesfriamento necessário para provocar a nucleação homogênea é de aproximadamente $0,2 T_f$.

II.2.2 - NUCLEAÇÃO HETEROGÊNEA

II.2.2.1 - Teoria da Nucleação Heterogênea

O fenômeno da nucleação homogênea, assunto tratado nos dois itens anteriores, é um fenômeno pouco realista, pois na prática, para a grande maioria dos metais a nucleação ocorre com superesfriamentos muito menores do que aqueles previstos pela teoria da nucleação homogênea, ou seja,

superesfriamentos cerca de uma ordem de grandeza mais baixos. Tal fato é atribuído à presença de partículas de impurezas, paredes de molde ou lingoteira, entre outros, que se comportam como substratos de nucleação. Estes substratos representam, como será visto em seguida, verdadeiras barreiras à nucleação homogênea, pois facilitam a formação de núcleos (raio $r > r_c$) com menor energia livre em jogo.

A teoria da nucleação heterogênea foi desenvolvida por Turnbull⁽¹¹⁾ e em seguida por Volmer⁽¹²⁾ que se utilizaram de um caso simples no qual uma calota esférica de sólido se forma sobre a superfície plana de um substrato (vide Figura II.7). Um dos parâmetros importantes de tal teoria é o ângulo de contato, ou "ângulo de molhamento" (θ), pois dele dependem tanto o volume como as áreas de contato da calota e conseqüentemente as energias livres correspondentes. O volume (V_c) da calota e a área (A_{SL}) (interface sólido/líquido) valem:

$$V_c = \frac{1}{3} \pi h^2 (3r - h) = \frac{1}{3} \pi r^2 (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) \quad (\text{II.10})$$

$$A_{SL} = 2\pi r h = 2\pi r^2 (1 - \cos\theta) \quad (\text{II.11})$$

Sob condições de equilíbrio, o ângulo de molhamento (θ) é uma função das energias de superfície da interface sólido/líquido (γ_{SL}) sólido/substrato (γ_{ST}) e líquido/substrato (γ_{LT}), do tipo:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SL} - \gamma_{ST}}{\gamma_{LT}} \quad (\text{II.12})$$

que pode ser provada rigorosamente através do "método dos trabalhos virtuais"⁽¹³⁾ (Veja APÊNDICE 2).

Considerando a energia livre de volume relativa aos átomos do líquido que passaram para sólido e a energia livre de superfície relativa aos átomos que ocupam a região de transição sólido/líquido da calota esférica, e procedendo-se a soma

destas energias, tem-se a energia livre colocada em jogo.

$$G = \gamma_{LT} 2\pi r^2 (1 - \cos\theta) + \frac{1}{3} \pi r^2 (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) \Delta G_V +$$

$$+ (\gamma_{ST} - \gamma_{LT}) \cdot \pi r^2 (1 - \cos^2\theta) \quad (II.13)$$

Diferenciando-se a equação (II.13) tem-se a expressão que permite calcular o valor do raio crítico (r_c)

$$r_c = \frac{2\gamma_{LC}}{\Delta G_V} = \frac{2\gamma_{LC} T_f}{L_f \Delta T} \quad (II.14)$$

Substituindo-se o valor de (r_c) da equação (II.14) na equação (II.13) obtêm-se a energia livre crítica.

$$\Delta G_V = \frac{4\pi \gamma_{SL}^3 T_f^2}{3(L_f \Delta T)^2} (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) \quad (II.15)$$

Comparando-se as equações (II.7) e (II.15), tem-se

$$\frac{\Delta G_C(\text{HET.})}{\Delta G_C(\text{HOM.})} = \frac{1}{4} (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) \left(\frac{\Delta T_{\text{HOM.}}}{\Delta T_{\text{HET.}}} \right)^2 \quad (II.16)$$

o que significa que para $\theta = 180^\circ$ (caso em que o metal líquido "não molha" o substrato) as energias livres críticas para ambas condições de nucleação são iguais. Todavia, quando o valor do ângulo (θ) no intervalo $0^\circ < \theta < 180^\circ$ tende a valores mais próximos de zero (caso em que existe um "molhamento perfeito" do substrato pelo metal líquido) a nucleação heterogênea se apresentará energeticamente favorável.

Da observação da equação (II.16) conclui-se que uma boa performance de um substrato em promover a nucleação heterogênea, às custas de baixos teores energéticos depende somente do seu ângulo de contato com o metal líquido a ser solidificado. Entretanto, outros fatores existem que concorrem no desencadeamento da nucleação heterogênea. A afinidade físico-química entre o substrato e o metal que se solidifica, é um desses fatores, e não só inclui a maior ou menor "molhabilidade" entre ambos (afinidade química) como também pode significar uma semelhança no reticulado cristalino (afinidade física) apontada como sendo uma condição inerente a um bom substrato de nucleação heterogênea. Tal semelhança pode ser representada pelo índice de epitaxia^(14,15) (δ) dado por:

$$\delta = \frac{a_S - a_M}{a_M} \quad (\text{II.17})$$

onde a_S = parâmetro de rede do substrato

a_M = parâmetro de rede do metal

Assim, sempre que (δ) resultar grande, significando diferenças sensíveis entre (a_S) e (a_M), ter-se-á, correspondentes valores maiores para (γ_{ST}). Pela equação (II.12) verifica-se que isto implicará em valores grandes do ângulo de molhamento (θ) e portanto o substrato com tal parâmetro de rede será um substrato pouco potente para promover a nucleação heterogênea.

Outro fator, apontado como sendo responsável pelo desenvolvimento da nucleação heterogênea é a geometria do substrato de nucleação pois a presença dos mesmos com ranhuras ou com ângulos vivos reentrantes é capaz de provocar a nucleação com superesfriamentos baixíssimos⁽⁷⁾.

Na prática, a possibilidade de se estimular a nucleação pela presença de substratos é utilizada através de agentes refinadores de grãos estruturais em fundição de peças ou lingotes onde tal efeito é frequentemente desejado. As vezes estes agentes atuam de forma direta, mas Glasson e Emley⁽¹⁶⁾ mostraram que os agentes refinadores mais efetivos são aqueles que

adicionados ao metal líquido, sob determinadas condições, reagem com alguns de seus componentes resultando daí um substrato com superfície limpa e não contaminada como por exemplo, acontece no caso de inoculações de Titânio no refino de grão do Alumínio. Através de uma reação, forma-se o intermetálico $TiAl_3$ que subsiste na forma sólida para os superaquecimentos usuais em fundições. Tal composto apresenta suas características de reticulação cristalina muito semelhante às do Alumínio, ou seja, tetragonal com $a = 0,384$ para cúbico com $a = 0,404$ no caso do Alumínio, de tal modo que um ângulo de contato pequeno e uma demanda pequena de energia livre para nucleação são fatos esperados. A Figura II.8 mostra a macroestrutura de lingotes de Alumínio com e sem adição de substratos à base de Titânio-Boro.

A Figura II.9, resume a discussão acima, mostrando as características exigidas de um bom substrato de nucleação heterogênea.

II.2.2.2 - Frequência de Nucleação Heterogênea

De maneira análoga ao procedimento adotado para a determinação da frequência de nucleação homogênea, para nucleação heterogênea tem-se que ⁽¹⁷⁾:

$$I = \frac{NkT}{h} \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \exp\left[-\frac{4\pi \gamma_{SL}^3 T_f}{3(L_f \Delta t)^2 kT} (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)\right] \quad (II.18)$$

A influência do ângulo de molhamento (θ) na equação (II.18) se reflete num menor valor da energia livre crítica (ΔG_c) a qual gera altas frequências de nucleação às custas de pequenos superaquecimentos. Tal fato é evidenciado através da Figura II.10 ⁽¹³⁾.

II.2.3 - Nucleação Dinâmica

Foram analisados os fenômenos de nucleação tanto homogênea como heterogênea com a suposição implícita de que

o líquido não está em movimento, isto é, em condições estáticas.

Existe, sem dúvida, uma ampla evidência experimental de que a nucleação sofre um grande incremento na sua intensidade quando sujeita a diversas condições dinâmicas.

Basicamente, podemos dizer que existem dois tipos de nucleação dinamicamente estimulados: a que se desenvolve em um líquido superesfriado em equilíbrio térmico metaestável e aquela onde o número de cristais que se solidificam aumenta consideravelmente como consequência de fatores dinâmicos.

O primeiro tipo é, sem dúvida, um processo de nucleação, o segundo pode dever-se a uma multiplicação dinâmica, isto é, a fragmentação de cristais já existentes, os fragmentos se deslocam para outras zonas onde continuam seus crescimentos independentemente dos cristais que lhes deram origem.

Existem duas classes de perturbações que estimulam a nucleação em um líquido metaestável, a vibração e o pulso de pressão.

Walker e Jackson e Chalmers⁽¹⁸⁾, mostraram que vibrações ultrasônicas de intensidade suficiente provocam nucleação em água superesfriada. Sendo que a produção deste tipo de nucleação pode ser direcionada, para o centro do líquido, para a superfície livre ou para a superfície de contato entre o recipiente e o líquido, dependendo do posicionamento do foco de máxima intensidade da vibração induzida.

Walker⁽¹⁸⁾ fez a proposição de que a nucleação por vibração se deve a um fenômeno de cavitação que tem lugar durante a fase de pressão negativa do ciclo; a nucleação se produziria então devido a mudança da temperatura de equilíbrio devido as mudanças de pressão durante o colapso da bolha, ou como consequência do esfriamento superficial da mesma por evaporação durante seu crescimento.

Foi demonstrado por Walker⁽¹⁸⁾ que somente um pulso de pressão pode causar nucleação em água, Fe, Co e Ni. A intensidade do pulso depende do superesfriamento. As observações das aplicações de somente um pulso de pressão são compatíveis com a explicação em que a cavitação é uma condição necessária, ainda que não suficiente, para ocorrer a nucleação dinâmica.

II.3 - CRESCIMENTO DO NÚCLEO SÓLIDO

II.3.1 - Estrutura da Interface de Crescimento

Após a nucleação e etapa seguinte consiste em promover o crescimento do núcleo sólido que é dependente da estrutura atômica da interface sólido/líquido. A estrutura e a forma desta interface influencia a morfologia estrutural e o número e distribuição de imperfeições no sólido. Sua influência pode também ser notada nas condições térmicas e constitucionais do líquido adjacente, as quais por sua vez podem introduzir modificações no crescimento do sólido.

O crescimento da interface pode ser de dois tipos:

- (i) Interface "difusa", que se caracteriza pela separação entre o sólido (ordem atômica) e o líquido (desordem atômica) por meio de uma faixa mista de regiões ordenadas e desordenadas (Figura II.11(a)).
- (ii) Interface facetada que se caracteriza pela separação entre sólido e líquido por uma faixa abrupta e nítida. (Figura II.11(b)).

O aparecimento dos diferentes tipos de interface pode ser explicado à luz de conceitos termodinâmicos, ao se considerar que a deposição aleatória de átomos do líquido sobre a superfície do sólido formado se faz às custas da energia livre (ΔG_i) da interface dada por^(20,21).

$$\frac{\Delta G_i}{NkT_f} = \alpha \cdot x(1-x) + x \ln x + (1-x) \ln (1-x) \quad (\text{II.19})$$

onde (N) é o número de possíveis átomos da interface, (k) é a constante de Boltzmann, (T_f) é a temperatura de fusão, (x) é a proporção de átomos ordenados e

$$\alpha = \frac{L_f E}{kT_f} \quad (\text{II.20})$$

Na equação (II.20) (ξ) é um fator cristalográfico sempre menor que a unidade. A Figura II.12 mostra graficamente a equação (II.19) onde a energia livre da interface aparece como função da fração (x) parametrizando-se o valor de (α).

Observa-se na Figura II.12 que para $\alpha < 2$ a interface tem um mínimo de energia livre quando a fração de átomos ordenados é aproximadamente metade do total de átomos da interface, o que caracteriza uma interface difusa. É oportuno lembrar que a interface difusa ocorre geralmente na solidificação de metais. Por outro lado observa-se que para $\alpha > 5$ a energia livre é mínima para somente uma pequena fração de átomos ordenados ou desordenados caracterizando a interface facetada comumente encontrada para cerâmicos e polímeros. Nos casos de $\alpha = 2$ a 5 tem-se interfaces com características intermediárias entre difusa e facetada geralmente encontrados nos semicondutores.

II.3.2 - Morfologia de Crescimento

Uma importância da cinética de crescimento da interface é que a mesma determina a morfologia de crescimento. A Figura II.13 ilustra os dois tipos fundamentais de crescimento a partir do núcleo de um sólido. Os materiais com interface difusa ($\alpha < 2$) desenvolvem dendritas com ramificações "curvas" ao passo que os de interface facetada ($\alpha > 5$) desenvolvem dendritas com ângulos vivos.

II.4 - GRADIENTES TÉRMICOS

Nas secções precedentes, as diferenças de crescimento foram consideradas em nível atômico, sendo que macroscopicamente a interface sólido-líquido poderia ser tratada como plana.

Porém, em certas condições, pequenas perturbações podem ocorrer na interface dando origem a um crescimento que macroscopicamente apresenta um perfil acidentado.

A interface geralmente encontra-se com uma temperatura ligeiramente inferior àquela de equilíbrio, esta diferença de temperatura é a necessária para fornecer a condição cinética de início de solidificação.

Toda instabilidade formada na interface, crescerá em direção ao líquido, que estará a uma temperatura superior a de fusão, se o gradiente (G_L) for positivo e tal protuberância se refundirá, restabelecendo a estabilidade da interface conforme exhibe a figura II.14.

No entanto, na possibilidade de tal evento ocorrer na presença de um gradiente negativo no líquido, em virtude de um estado de instabilidade térmica nas proximidades da interface, esta saliência terá condições de sobreviver e crescerá desenvolvendo eixos laterais⁽²²⁾ (crescimento dendrítico) como mostrado na figura II.15.

As correlações entre gradientes térmicos e fluxos de massa serão consideradas no Capítulo III.

II.5 - REJEIÇÃO DE SOLUTO DURANTE O PROCESSO DE SOLIDIFICAÇÃO

Consideremos uma liga binária do tipo solução sólida monofásica. Durante sua solidificação, a composição da fase sólida (C_S) difere da composição da fase líquida (C_L), estando a composição nominal (C_0) situada entre estes dois valores. Esta diferença é expressada pelo Coeficiente de Partição do Solute:

$$K = \frac{C_S}{C_L}$$

Dependendo do tipo de diagrama de fases da liga, o coeficiente K pode ser maior ou menor que a unidade, como ilustra a Figura II.16. Consideremos o caso mais frequente de $K < 1$. Após a nucleação, a composição do primeiro sólido que se forma é dada por $K C_0$. Entretanto, este sólido tomou lugar de líquido de composição C_0 , de modo que ocorre uma rejeição de soluto proporcional a $(K-1)C_0$. Este soluto rejeitado, que pode ser uma impureza ou elemento de liga, tende a se acumular diante da interface sólido/líquido, a medida que a solidificação progride.

A Figura II.17 ilustra as três maneiras com que o soluto rejeitado se redistribui durante um processo de solidificação unidirecional com interface plana de crescimento à velocidade de constante.

II.6 - SUPERESFRIAMENTO CONSTITUCIONAL

Com a finalidade de conceituar o superesfriamento constitucional, consideremos a solidificação com rejeição de soluto que se acumula diante da interface sólido/líquido, do tipo esquematizado na Figura II.18. Ao perfil de concentração de soluto no líquido, corresponde um perfil inverso de temperatura de transformação dado pela linha "liquidus" do diagrama de fase ($k < 1$).

O superesfriamento constitucional advém da eventual diferença entre o perfil de temperatura de transformação "liquidus" e do perfil real de temperatura do líquido remanescente na solidificação. O perfil real de temperatura depende do superaquecimento do líquido e de como este superaquecimento se distribui diante da interface sólido/líquido em função das condições de extração de calor do sistema. Tal distribuição pode ser traduzida pelo gradiente térmico do líquido, junto a interface S/L, já analisado anteriormente. Altos gradientes térmicos (G) correspondem a elevados superaquecimentos e/ou a alta capacidade de extração de calor do sistema metal/molde. Como já foi visto, o gradiente térmico diminui durante a solidificação, fazendo com que, eventualmente, o perfil real de temperatura se situe abaixo do perfil "liquidus", conforme ilustra a sequência esquemática da Figura II.19, criando-se uma região Superesfriada Constitucionalmente, diante da interface S/L. Esta região superesfriada (que pode chegar a estender-se por todo o líquido devido à eliminação do superaquecimento pela convecção) apresenta condições termodinâmicas para a existência da mistura sólido/líquido, como revela o respectivo diagrama de fases. Isto provoca uma tendência da interface S/L avançar de forma não-plana, lançando protuberâncias sólidas no seio da região líquida superesfriada constitucionalmente. Nestas condições, a manutenção de uma interface S/L plana traria uma configuração termodinâmica instável. O Superes

friamento Constitucional (SC) também depende (inversamente) da velocidade de solidificação que, como já visto, diminui durante a solidificação. Maiores velocidades de solidificação acarretam maior acumulação de soluto diante da interface S/L, levando o perfil de temperatura "liquidus" correspondente. Entretanto, o efeito da velocidade (v) é mais atenuado que o do gradiente térmico (G).

Estas protuberâncias podem ser de primeira ordem, dando origem à uma interface chamada "celular" para baixos valores de superesfriamento constitucional. Podem ser de segunda ordem, caracterizando uma interface chamada dendrítica, para altos valores de superesfriamento constitucional. Tais interfaces caracterizam a microestrutura ou a subestrutura de crescimento de interface.

II.7 - INSTABILIDADE DA INTERFACE SÓLIDO/LÍQUIDO

A experiência mostra que a intensidade do Superesfriamento Constitucional (SC) pode ser colocada em função da composição nominal da liga (C_0), da velocidade de solidificação (v) e do gradiente térmico no líquido (G), através do índice:

$$SC = \frac{C_0 \sqrt{v}}{G}$$

O critério de estabilidade plana da interface sólido/líquido (condição de ausência de SC) pode ser estabelecido em função da inclinação da linha liquidus ($m = dT/dC$) e do coeficiente de difusão (D) do soluto no líquido.

$$SC < \frac{kD}{m(1-k)}$$

Para valores de SC maiores do que este limite, a interface S/L, para corrigir ou minimizar a instabilidade termodinâmica decorrente, emite protuberâncias no seio do líquido enriquecido de soluto. Estas protuberâncias podem ser de primeira ordem (célula

las) para baixos valores de SC, e de segunda ordem (dendritas) para altos valores de SC. No caso de valores máximos de SC, poderá haver também a nucleação de fase sólida diante da interface S/L. Estas situações estão esquematizadas na Figura II.20, correspondentes às condições de SC mostradas na Figura II.19.

A instabilidade morfológica da interface S/L pode ser identificada em função dos parâmetros de solidificação G , V e C_0 segundo o esquema da figura II.21 onde se delimitam morfologias características em função da intensidade de SC existente no líquido. A morfologia da interface, ao instabilizar-se (em primeira ou segunda ordem) faz com que o líquido enriquecido de soluto se misture mais intimamente com a fase sólida, diminuindo a instabilidade termodinâmica causada pelo SC.

II.8 - ESTRUTURAS DE SOLIDIFICAÇÃO

II.8.1 - Macroestruturas

A macroestrutura de fundidos e lingotes é de grande importância considerando-se as propriedades dos materiais principalmente as propriedades mecânicas, que são diretamente dependentes do tamanho e da forma dos grãos cristalinos, conceituado como sendo a unidade cristalográfica do metal solidificado.

Na fundição de uma liga metálica pode-se observar três tipos de zonas na estrutura granular conforme ilustra a figura II.22: (a) uma zona periférica formada de grãos equiaxiais finos, ou zona coquilhada; (b) uma zona de grãos orientados e alongados que parte da zona coquilhada e cresce para o interior da peça no sentido contrário ao do fluxo de calor, ou zona colunar; (c) uma zona central de grãos equiaxiais grosseiros, ou zona equiaxial central. A presença e a magnitude relativa de cada uma dessas zonas vai depender das condições de solidificação impostas ao sistema metal/molde e da composição química da liga^(23,24).

O fator de maior preponderância na determinação das propriedades do fundido é, provavelmente, relativo à proporção em que se apresentam as zonas colunar e equiaxial, uma vez que a zona coquilhada apresenta-se geralmente como uma camada fina de influência conseqüentemente limitada. Quando se objetiva a ob-

tenção de estruturas anisotrópicas, a zona colunar deve ser predominante. Por outro lado, quando se objetiva a obtenção de estruturas isotrópicas, então deve-se provocar o surgimento preponderante de grãos equiaxiais. A Figura II.23, ilustra as possibilidades de apresentação das zonas estruturais em lingotes.

A seguir discutiremos as teorias que explicam a formação de cada uma das três zonas citadas.

II.8.2 - Zona Coquilhada

A existência da zona coquilhada pode ser explicada por duas teorias. A primeira, mais aceitável, se baseia na presença de alta capacidade de extração de calor do molde (caso evidente em coquilhas) que provoca uma nucleação copiosa no contato inicial do metal líquido com as paredes frias do molde. Os grãos coquilhados são nucleados sobre ou próximos às paredes do molde, e tal nucleação ocorre, não somente pela presença das paredes do molde, mas também pela presença eventual de partículas estranhas ao líquido. As primeiras tentativas de se explicar a formação da zona coquilhada, baseada em termos de nucleação copiosa se deve à Henzel⁽²⁶⁾, Walker⁽²⁷⁾ e Chalmers⁽²²⁾. Tais autores indicam que os principais fatores favoráveis à formação de zona coquilhada são: baixos superaquecimentos do metal líquido, baixas temperaturas das paredes do molde, alta potência como substrato de nucleação das paredes do molde e de partículas no líquido e, adequadas propriedades térmicas do par metal/molde. Chalmers⁽²²⁾ considerou ainda a existência de superesfriamento constitucional localizado, que, em casos extremos, poderiam provocar um crescimento de grãos cristalinos surgindo da multiplicação por refusão de ramos dendríticos.

A segunda teoria, foi elaborada por Bowers e Flemings⁽²⁸⁾, sendo mais difícil de ser visualizada em casos práticos e admite que o fluxo convectivo do vazamento provoca o rompimento de grãos coquilhados dendríticos, provocando uma multiplicação cristalina local. Suas afirmações baseiam-se em experiências realizadas com dispositivos especiais onde foram solidificadas placas da liga Al 5% Cu em condições de alta extração de calor (moldes de cobre recobertos internamente com negro de fumo). Foram constatadas as influências da convecção na formação da estrutura coquilhada concluindo-se que à medida que a

temperatura do metal líquido varia sob o regime de extração de calor imposto pelo molde, surgem gradientes da temperatura no líquido, que provocam a convecção do mesmo através dos esqueletos dendríticos do sólido em crescimento, havendo neste processo a ruptura de ramos de dendritas. Desta forma, novos grãos são gerados e irão contribuir na formação da zona coquilhada.

As experiências de Jackson e seus colaboradores⁽²⁹⁾ com o "Tetrabrometo de Carbono" mais adição de "Salol" evidenciaram a presença de um mecanismo de formação da zona coquilhada por refusão de ramos de dendritas devido ao fenômeno de flutuação térmica, proveniente das correntes de convecção no líquido.

Posteriormente, Biloni e Morando⁽³⁰⁾ determinaram com experiências e observações complementares às de Bowers e Flemings, que ambas as variáveis atuam na formação da zona coquilhada e estenderam os estudos para lingotes convencionais de terminando o efeito do recobrimento do molde sobre as estruturas obtidas. Concluíram que: os materiais e recobrimentos das superfícies internas de moldes tem uma influência decisiva sobre a estrutura da superfície do solidificado. Quando o recobrimento atua no sentido de reduzir a capacidade de extração de calor, aparecem grãos superficiais cujo tamanho depende da convecção presente. O fluxo de líquido é o responsável pela atuação dos mecanismos de multiplicação. Para as condições de extração de calor comumente encontradas na prática, a formação da maioria dos grãos superficiais é devida a um mecanismo de nucleação copiosa.

Mais recentemente Prates e Biloni^(23,31) confirmaram a dependência dos mecanismos operantes em relação às condições de extração de calor e de convecção além de determinar os efeitos do coeficiente de transmissão de calor na interface metal/molde, microgeometria superficial e do fluxo de líquido sobre a densidade superficial de núcleos e ligas.

II.8.3 - Zona Colunar

A teoria que explica a origem e o desenvolvimento da zona colunar, foi desenvolvida por Walton e Chalmers⁽³²⁾. Segundo ela, os grãos colunares se desenvolverem, à

partir de grãos coquilhados, apresentando orientação preferencial que tem a direção do fluxo de calor imposto pelo molde. Todavia, nem todos os grãos coquilhados se transformam em grãos colunares e nesta seleção a orientação inicial de crescimento do grão é decisiva, fazendo com que grãos com orientação favorável de crescimento cresçam e bloqueiem o crescimento daqueles desfavoravelmente orientados.

A direção de crescimento é correspondente a do crescimento dendrítico, que para o caso de estruturas cúbicas coincide com a direção $\langle 100 \rangle$. O processo seletivo acima mencionado está esquematicamente representado na Figura II.24.

A Figura II.25 mostra a variação da orientação preferencial e do tamanho do grão na região colunar em função da distância da parede do molde, onde observa-se que ambas as curvas tem o mesmo comportamento, fato que Chalmers⁽²²⁾ explica da seguinte maneira:

Nos cristais favoravelmente orientados, pelo fato de existirem três direções de crescimento dendrítico mutuamente perpendiculares, haverá um crescimento lateral (paralelo às paredes do molde) mais acentuado do que nos seus concorrentes, e portanto estes grãos terão maiores dimensões transversais além de um maior número de lados.

Chalmers⁽²²⁾, fazendo uma analogia com o mecanismo proposto por C.S. Smith⁽³³⁾ para o crescimento de cristais no estado sólido conclui que os cristais com um maior número de lados crescerão mais rapidamente e às custas dos de menor número de lados. Esta eliminação é gradual, como pode ser mostrado pelo aumento do tamanho médio do grão e da orientação preferencial mostrados na Figura II.25.

Aceitava-se que a zona colunar era constituída exclusivamente de grãos colunares que se estendiam desde a superfície do lingote até a estrutura equiaxial, porém, Biloni e Chalmers⁽³⁴⁾ mostraram através da análise metalográfica da sub-estrutura de segregação, que grãos colunares podem ter sua nucleação dentro da zona colunar longe das paredes do molde, e que pode ser

encontrado no interior da zona um considerável número de cristais equiaxiais.

II.8.4 - Zona Equiaxial

Dentre os tipos de cristais obtidos nas estruturas dos metais solidificados, os equiaxiais são considerados os mais difíceis de se explicar teoricamente quanto a sua origem e desenvolvimento.

Até o presente momento são cinco as teorias para explicar a gênese da zona equiaxial central, não restritivas umas às outras:

1.^a) Teoria do superesfriamento constitucional proposta por Winegard e Chalmers⁽³⁵⁾

Propõe que a zona equiaxial se forma quando a evolução do processo de solidificação dá origem a um superesfriamento constitucional que se torna suficiente para induzir um processo de nucleação heterogênea, adiante da interface de crescimento sólido/líquido. O crescimento destes grãos de forma competitiva, na região central do líquido, bloqueia o avanço da zona colunar, dando lugar a zona equiaxial. Esta teoria não é totalmente aceita pois experiências realizadas por Chalmers⁽³⁶⁾ e Hogan⁽³⁷⁾ revelaram que as condições propostas pela teoria não coincidem com a evidência experimental. Sendo difícil explicar como o superesfriamento necessário é conseguido antes que o crescimento colunar extensivo tenha ocorrido⁽³⁶⁾. Biloni e Chalmers⁽³⁸⁾ tentaram registrar a recalescência típica no instante da nucleação, através de termopares cuidadosamente instalados no metal líquido e nada conseguiram. Finalmente foi observado^(39,40), que a formação da zona equiaxial em sistemas livres de nucleantes heterogêneos não foi compatível com a nucleação esperada, adiante da interface de crescimento colunar.

2.^a) Teoria do "Big Bang" de Chalmers

Chalmers reconhecendo as limitações da teoria anterior, propôs uma teoria, originalmente proposta por Genders em 1926, para explicar a formação da zona equiaxial que

passou a ser conhecida como Teoria do "Big Bang" de Chalmers⁽³⁸⁾.

Esta teoria, baseada em dados experimentais sobre as relações existentes entre tamanho de grão equiaxial, proporção relativa do volume formado pelas diversas zonas em função do superaquecimento do líquido no momento do vazamento, admite a existência de uma nucleação copiosa nas paredes frias do molde nos instantes iniciais do processo, junto as paredes do molde. Parte destes núcleos formará a zona coquilhada e crescerá competitivamente para o centro do lingote e formando a zona colunar. E parte será arrastada para o centro do volume líquido, devido ao "momentum" convectivo presente, dando origem a uma rede de grãos que crescem extensivamente e terminam por obstruir o avanço dos grãos colunares.

Chalmers⁽²²⁾ indica como suporte experimental de sua teoria o fato da zona equiaxial apresentar uma subestrutura de segregação característica: consiste em geral de uma região de forma irregular e tamanho relativamente grande seguida de uma subestrutura do tipo celular ou dendrítica que tem sentido oposto ao fluxo de calor. Esta parte mais grossa de cada subestrutura e que aparece como origem de cada grão recebe nomes distintos na literatura: Biloni e Chalmers⁽³⁸⁾ a chamam de pré-dendrítica, Southin⁽⁴¹⁾ a denomina cabeça de cometa e afirma que a mesma tem um caráter eminentemente dendrítico e finalmente Cole e Bolling⁽⁴²⁾ se referem a esta estrutura como não dendrítica.

Chalmers⁽²²⁾, conclui a validade do mecanismo pela constatação da existência de grãos com subestrutura característica de grãos equiaxiais no interior da zona colunar.

Observações mais detalhadas no entanto, mostram que esta conclusão não é definitiva pois os cristais equiaxiais presentes na zona colunar podem ter diversas origens quais sejam:

- Cristais "pré-dendríticos" originados por nucleação copiosa que pode existir na zona coquilhada, de difícil confirmação experimental.
- Cristais devidos aos mecanismos de multiplicação cristalina, que como já visto, pode ocorrer na zona coquilhada.
- Cristais provenientes dos ramos secundários e/ou terciários de dendritas produzidos pelos mecanismos de refusão localizada e quebra mecânica devi-

do à Jackson e Co-autores⁽²⁹⁾ e O'Hara e Tiller⁽⁴³⁾.

- Cristais desprendidos da superfície livre do lingote e que haviam sido nucleados nesta região. (Mecanismo devido a Southin^(44,45,46)).

A morfologia e a composição dos cristais originários dos grãos equiaxiais será similar para os casos em que eles sejam formados através das três últimas origens acima citadas.

Esta teoria está bem comprovada experimentalmente principalmente em lingotes vazados com baixos superaquecimentos^(38,47,48).

Ohno^(49,50), argumenta contra a validade de tal teoria baseado na seguinte experiência:

Quando Al-0,1 Ti é vazado em molde metálico a 750°C, a estrutura resultante, consiste de grãos equiaxiais finos conforme a Figura II.26. Entretanto, no caso da mesma liga vazada em molde metálicos imersos no gelo, a estrutura resultante apresenta cristais colunares na região periférica e equiaxiais na região central, Figura II.27. E chama a atenção para o fato de metais puros não formarem cristais equiaxiais mesmo quando sujeitos a resfriamentos rápidos ou com grandes superesfriamentos.

3ª) Teoria da Multiplicação Cristalina

Jackson e co-autores⁽²⁹⁾ e O'Hara e Tiller⁽⁴³⁾, sugerem que o mecanismo de formação da zona equiaxial baseia-se na refusão localizada e/ou destacamento por tensões cisalhantes dos ramos secundários e terciários de dendritas do sólido existente.

Estes autores sugerem que variações no crescimento ou correntes de convecção podem fundir a base destes ramos de dendritas, e posteriormente estes cristais sendo distribuídos no seio do líquido cresceriam dando origem a uma rede de grãos equiaxiais que bloqueariam o crescimento da zona colunar.

Em condições estáticas, teríamos a atuação deste modelo, sendo prevista a refusão localizada e/ou arrancamento dos ramos das dendritas pela convecção natural introduzida

durante o vazamento e/ou proveniente do gradiente de temperatura no líquido.

Introduzindo-se agitação no sistema metal/molde, haverá um incremento no fluxo de líquido, cujo movimento na interface sólido/líquido levará a um desprendimento de partículas dendríticas pela ação de tensões cisalhantes.

A ação da agitação não se limita apenas à formação de novos grãos, mas também garante a distribuição uniforme destes no seio do líquido, além de garantir a sobrevivência dos mesmos pelo fato de haver diminuição do gradiente de temperatura face a convecção forçada introduzida no sistema.

A grande importância desta teoria, constatada pelo grande número de trabalhos publicados sobre o assunto nos últimos 15 anos (43,51,52,53,54,55,56,57,58), está no fato de que a mesma não é explicada através de um fenômeno de nucleação, não apresentando as restrições que as teorias baseadas em tal fenômeno se submetem.

Por ser o mecanismo de multiplicação cristalina ativado sempre por método mecânico e/ou térmico, através de processos que introduzem movimento ao metal líquido, sua eficiência na obtenção de grãos finos é dependente principalmente da morfologia de crescimento da interface sólido/líquido.

A forma pela qual o mecanismo se processa, se por quebra de ramos dendríticos ou por refusão de raízes de dendritas, divide ainda os pesquisadores pelo fato de ser extremamente difícil de simular experimentalmente e de maneira isolada os dois efeitos. É possível entretanto afirmar, com base no esquema na Figura III.4 que ambos os mecanismos podem ocorrer isolada ou simultaneamente.

A Figura II.28 ilustra esquematicamente o que ocorre durante o crescimento de uma interface sólido/líquido com morfologia dendrítica. Devido ao fenômeno de rejeição do soluto no espaçamento interdendrítico, associado ao fenômeno de redução do ponto de fusão nas regiões com curvaturas positivas, como as que ocorrem nas pontas de dendritas⁽¹⁵⁾, ocorre um engrossamento localizado preferencialmente nestas regiões. Desta maneira, o ramo se apresentará com uma secção transversal mais fina próximo a sua raiz.

Durante a evolução do processo de solidificação, os fluxos de massa e calor nos espaçamentos interdendríticos, podem ocasionar:

- (i) refusão de todo o ramo da dendrita, porém com raiz do ramo se transformando em líquido mais rapidamente que a sua ponta. Isto ocorre por flutuação térmica (Figura II.29).
- (ii) quebra do ramo dendrítico em sua secção mais crítica. Isto ocorre devido ao movimento do metal líquido.
- (iii) ambos os efeitos ocorrendo simultaneamente.

Tendo em vista, que na prática, na grande maioria das vezes a interface sólido/líquido cresce com morfologia dendrítica, e portanto favorável à ocorrência dos eventos acima mencionados, o mecanismo de multiplicação cristalina de formação da zona equiaxial, será nestes casos, um poderoso mecanismo a ser ativado para refino de grão.

4.^a) Teoria de Southin ("Showering") (41,46,51,59)

Propõe, a existência de uma região constituída de uma camada de caráter dendrítico que acompanha a superfície aberta para a atmosfera, sendo a perda de calor por radiação nesta região e responsável pela formação desta zona.

Estes cristais ou parte deles, podem desprender-se e decantar no líquido em virtude de sua maior densidade, formando assim uma rede que sobrevive no líquido superesfriado constitucionalmente e que ao crescer detém o crescimento da região colunar, conforme ilustração da Figura II.30.

Ohno aceita a possibilidade da atuação do mecanismo de "showering", porém coloca-o num plano secundário. E afirma: Se a quarta teoria é o principal mecanismo de formação da zona equiaxial de lingotes, é difícil explicar como metais puros não formam zonas equiaxiais mesmo quando a superfície livre é resfriada.

5.^a) Teoria de Ohno (49,50)

Ohno e seus colaboradores propuseram a quinta

teoria, baseada em resultados experimentais obtidos pela observação direta do fenômeno da solidificação em ligas de Estanho. Propõe que os cristais equiaxiais tem como origem as paredes do molde ou a superfície livre do banho. Os cristais primeiramente crescem com uma morfologia de "gargalo" ou "pescoço", e são destacados antes da formação de uma camada sólida e estável e finalmente precipitam-se e acumulam-se no centro do volume líquido, formando a zona equiaxial.

No estágio atual da prática da fundição é bem conhecido que a convecção térmica tem um papel significativo na formação dos cristais equiaxiais, porém existe uma falta de informação de como ocorre o fenômeno da solidificação junto as paredes do molde, onde é suposto ocorrer os maiores efeitos da convecção térmica.

Ohno e seus colaboradores, se propuseram a observar diretamente o processo de formação de grãos equiaxiais junto as paredes do molde, antes da formação da primeira camada sólida estável. Para tanto, desenvolveram um depósito (Figura II.31) que possibilitou a filmagem da solidificação unidirecional de ligas de Estanho-Bismuto, Estanho-Chumbo e Estanho-Antimônio. Os metais utilizados foram previamente filtrados de modo a remover as películas de óxidos.

Para determinar a origem dos cristais, bem como seu destacamento, o processo de solidificação junto a parede transparente foi filmado e algumas fotografias são exibidas na Figura II.32. Pela sequência pode-se observar, a nucleação junto as paredes do molde, o crescimento com formato de "pescoço", e o destacamento e deslocamento para o centro do volume líquido.

A teoria de Ohno não elimina a possibilidade da multiplicação cristalina dada pela terceira teoria e apresentada por ele esquematicamente (50) conforme a Figura II.33.

Também a importância da convecção na formação da zona equiaxial, defendida por Chalmers é utilizada na conceituação da teoria de Ohno, conforme o esquema da Figura II.34.

II.8.5 - Nucleação Extensiva

As cinco teorias citadas anteriormente, preten

dem descrever os mecanismos que ativam a formação da zona equiaxial em condições normais de solidificação, sem considerar a adição de elementos estranhos a liga, agindo como nucleantes. Porém, dentro de um contexto mais amplo devemos considerar a possibilidade de interferências energéticas fornecidas por inoculantes, dando lugar a chamada nucleação extensiva.

O mecanismo de nucleação extensiva, se baseia na formação generalizada de núcleos, no seio do metal líquido, em altíssimas frequências de nucleação, tanto homogênea como heterogênea.

O caso do mecanismo da nucleação extensiva por meio de nucleação homogênea consiste em submeter todo o metal líquido à superesfriamentos térmicos suficientemente elevados à ponto de desencadear o referido fenômeno de nucleação. Tal situação não ocorre absolutamente na prática, tendo sido conseguida até hoje somente em sistemas altamente controlados em laboratórios com o fim de se estudar o fenômeno de nucleação homogênea⁽⁶⁰⁾. Apesar de sua altíssima potência de refino, o mecanismo de nucleação extensiva por nucleação homogênea não é usado, na prática, para refinar grãos, por requerer processos de refino de grão altamente sofisticados aplicáveis em volumes extremamente pequenos de metal.

O caso do mecanismo de nucleação extensiva por meio de nucleação heterogênea consiste em introduzir ou gerar no seio do metal líquido, substratos de nucleação com o fim de aumentar a frequência de nucleação do referido fenômeno. Conforme concluiu Crosley e seus colaboradores⁽⁶¹⁾ o principal fator de controle da nucleação heterogênea está no balanço da energia interfacial entre o substrato de nucleação, o núcleo e o metal líquido. Portanto o controle do mecanismo de nucleação extensiva por nucleação heterogênea é conseguido através da escolha adequada do substrato de nucleação visando o balanço energético interfacial acima mencionado. Tal escolha visa a alta potência do substrato como nucleante que irá influenciar em outro fator de controle do mecanismo que é o número de substratos disseminados no metal líquido.

Com base no exposto, pode-se concluir que a ativação do mecanismo da nucleação extensiva por nucleação heterogênea, se dá através de escolha adequada do substrato de nuclea -

ção o qual deverá ser inoculado ao metal líquido em proporção tal que garanta a formação do maior número possível de núcleos heterogêneos.

A grande vantagem do presente mecanismo é a de ser altamente potente quando convenientemente ativado, formando estruturas altamente homogêneas com grãos de dimensões uniformes extremamente finos.

Aliadas à vantagem acima referida existem algumas desvantagens:

- (i) para cada metal ou liga existe um substrato específico de nucleação heterogênea^(62,63) (vide Tabela II.2).
- (ii) o mecanismo para ser ativado envolve processos de refino de grão caracterizados por técnicas operacionais extras com relação ao procedimento normal em fundição ou lingotamento.
- (iii) a inoculação de substratos de nucleação, embora em porcentagens muito pequenas, representa a introdução de impurezas que podem eventualmente provocar um efeito paralelo indesejável ao de refino de grão.
- (iv) a potência do substrato de nucleação não é sempre caracterizada pelos mesmos fatores. Por exemplo: em um grande número de casos a formação de um intermetálico entre o inoculante e o metal da pela ou lingote resulta em substratos potentes de nucleação, todavia este fator não pode ser generalizado (vide Tabela II.2).

É importante salientar, que embora existam as desvantagens acima mencionadas inerentes ao presente mecanismo, sua única vantagem é suficiente para mantê-lo como o mecanismo mais frequentemente utilizado na prática de fundição e lingotamento.

Para o caso particular do alumínio, o refino de grão de estruturas brutas de solidificação é comumente efetuado pelo uso de inoculantes adicionados ao metal líquido antes do vazamento^(74,66,75). Entretanto apesar de uma série relativamente grande de inoculantes ter sido investigado⁽⁷⁶⁾, conforme ilustram as

METAL OU LIGA	REFINADOR DE GRÃO	OBSERVAÇÕES
Magnésio e Ligas de Magnésio-Zircônio (64,65)	Zircônio em forma de liga mãe ou sais	Núcleos de Zircônio ou intermetálico Zn_2Zr
Ligas de Magnésio-Alumínio (64,66)	(a) Hexacloroetano ou Carbono finamente dividido ou (b) $FeCl_3$ ou (c) superaquecimento simplesmente	(a) Núcleos de Al_4C_3 ou $AlNaAl_4C_3$ ou (b) Núcleo Fe-Al-Mn (com presença de Manganês) ou Al_4C_3 ou (c) na presença de Carbono núcleos de Al_4C_3 e/ou Al-Mn.
Ligas Magnésio-Zinco (64)	$FeCl_3$ ou Zn-Fe ou NH_3	Núcleo formado por composto de Ferro nucleado por H_2
Ligas de Alumínio (64,67)	Titânio em forma de liga mãe ou sais	Núcleos de TiC ou intermetálico $TiAl_3$
Ligas de Alumínio (64,67,68,69,70)	Titânio-Boro em forma de sais ou liga mãe-Alumínio-Titânio-Boro.	Núcleos de TiB_2 mais estáveis em conjunto com núcleos AlB_2 e $TiAl_3$
Ligas de Alumínio (64,67,69,70)	Sal de Boro ou liga mãe Al-B	Núcleos de AlB_2
Ligas de Alumínio (71,72)	Nióbio em forma metálica, liga mãe Alumínio-Nióbio e intermetálicos $NbAl_3$	Núcleos de intermetálico $NbAl_3$
Bronzes (63)	Nitretos ou Boretos de transição ou FeB	-
Liga Cobre-Zinco	Fe ou ZrB (4,73)	Intermetálico rico em Fe ou núcleos de ZrB .
Ligas de Cobre-Alumínio (63)	Titânio, Molibdênio, Nióbio, Tungstênio, Vanádio ou Bismuto	Nucleia primeiramente o Alumínio.
Ligas de Estanho (63)	Germânio ou Índio	-
Ligas de Chumbo	Enxofre, Selenio e Telúrio.	-

TABELA II.2 - Formação de núcleos, refinadoras de grãos para alguns metais e ligas não ferrosos (62,13).

Figuras II.35 e II.36, aqueles que se revelaram mais eficientes entre todos foram os inoculantes à base de Titânio ou Titânio Boro^(66,69,71,77), introduzidos no metal líquido em forma de ligas mães ou em forma de sais. Tal fato se encontra em um estágio tal que a transferência desta tecnologia já ocorreu tendo como resposta refinadores de grão de Alumínio e suas ligas comercializados.

Apesar de ter sido isolada a potência de refino de grão do Titânio, alguma controversia existe ainda no referente à forma pela qual este substrato de nucleação atua. As mais recentes investigações neste sentido^(35,67,78) dão conta de que o substrato à base de Titânio é provavelmente o intermetálico Al_3Ti ⁽⁶⁷⁾. As partículas de Al_3Ti , todavia se formam na presença entre Ti e Al ou podem ser nucleadas através da formação de um composto complexo de (Al,Ti,C) ou mais provavelmente a partir de TiC que por sua vez, são encontrados também como núcleos da matriz de Alumínio. Com relação à influência do Boro⁽⁷⁸⁾, mesmo sendo possível que partículas de AlB_2 e TiB_2 venham a operar como substratos de nucleação do Alumínio, acredita-se que seu papel principal seja o de facilitar a formação do intermetálico Al_3Ti pela presença de partículas insolúveis de Boretos.

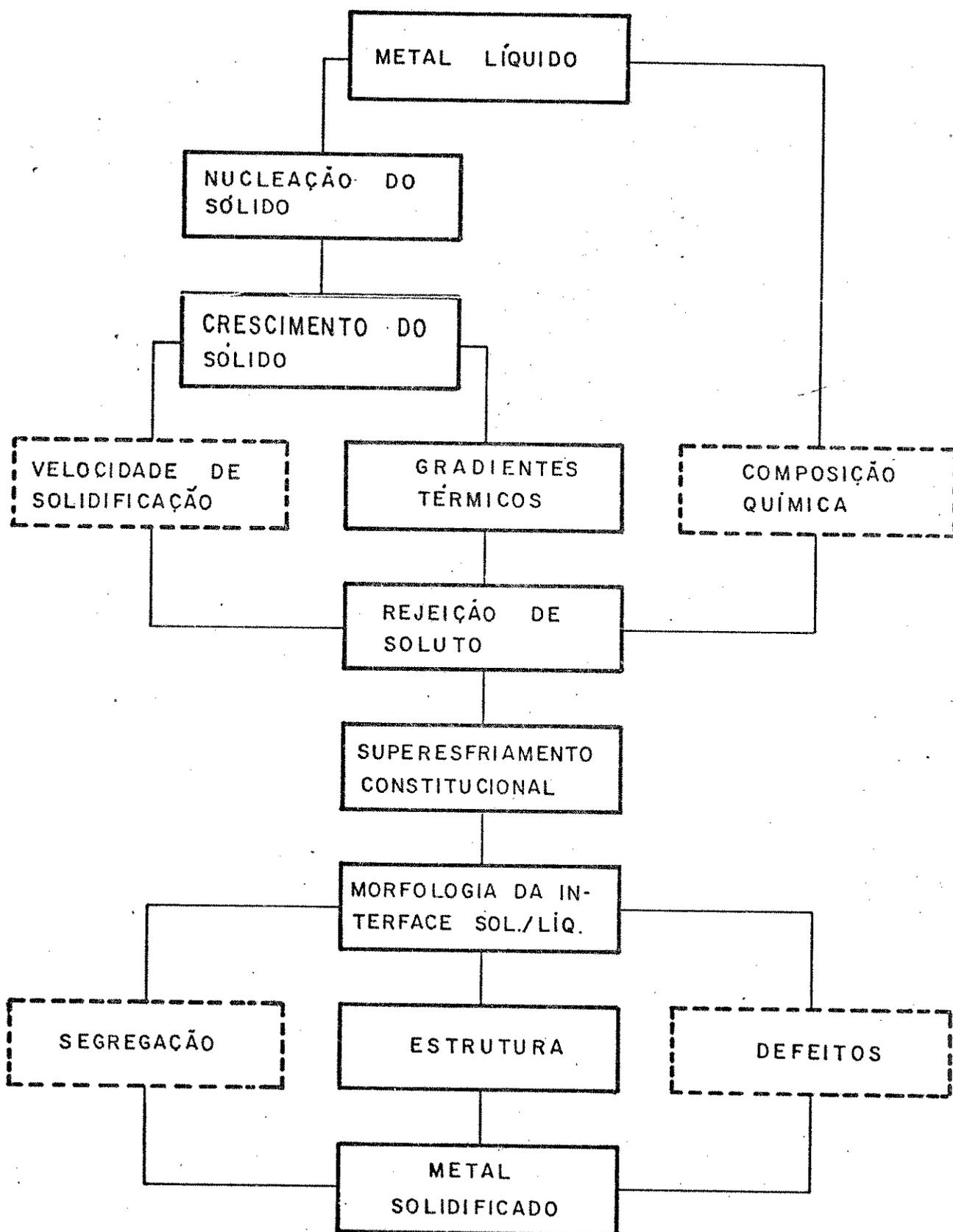


FIGURA II.1 - Sequência de etapas consideradas durante o processo de solidificação dos metais.

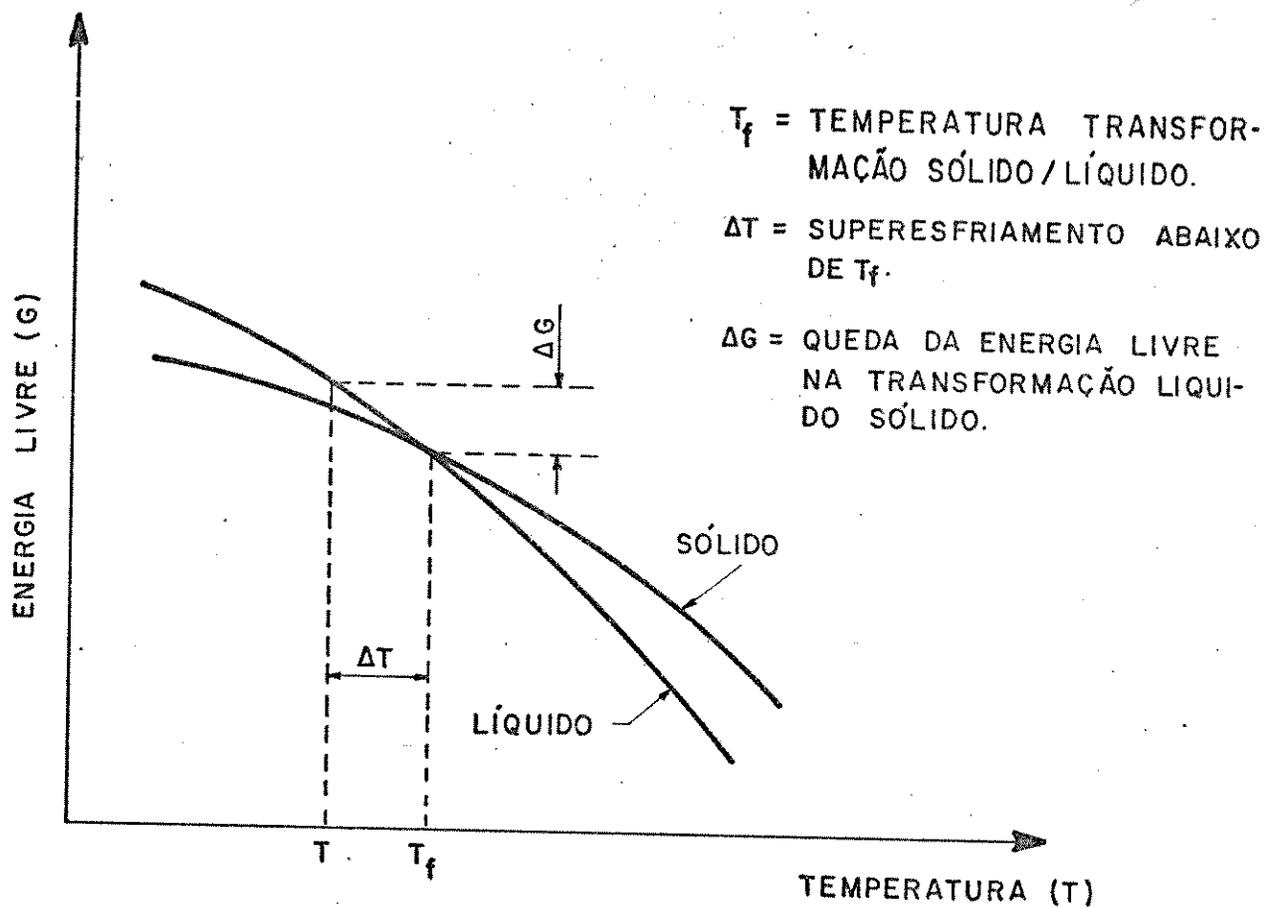


FIGURA II.2 - Apresentação esquemática da energia livre das fases para metais com a temperatura.

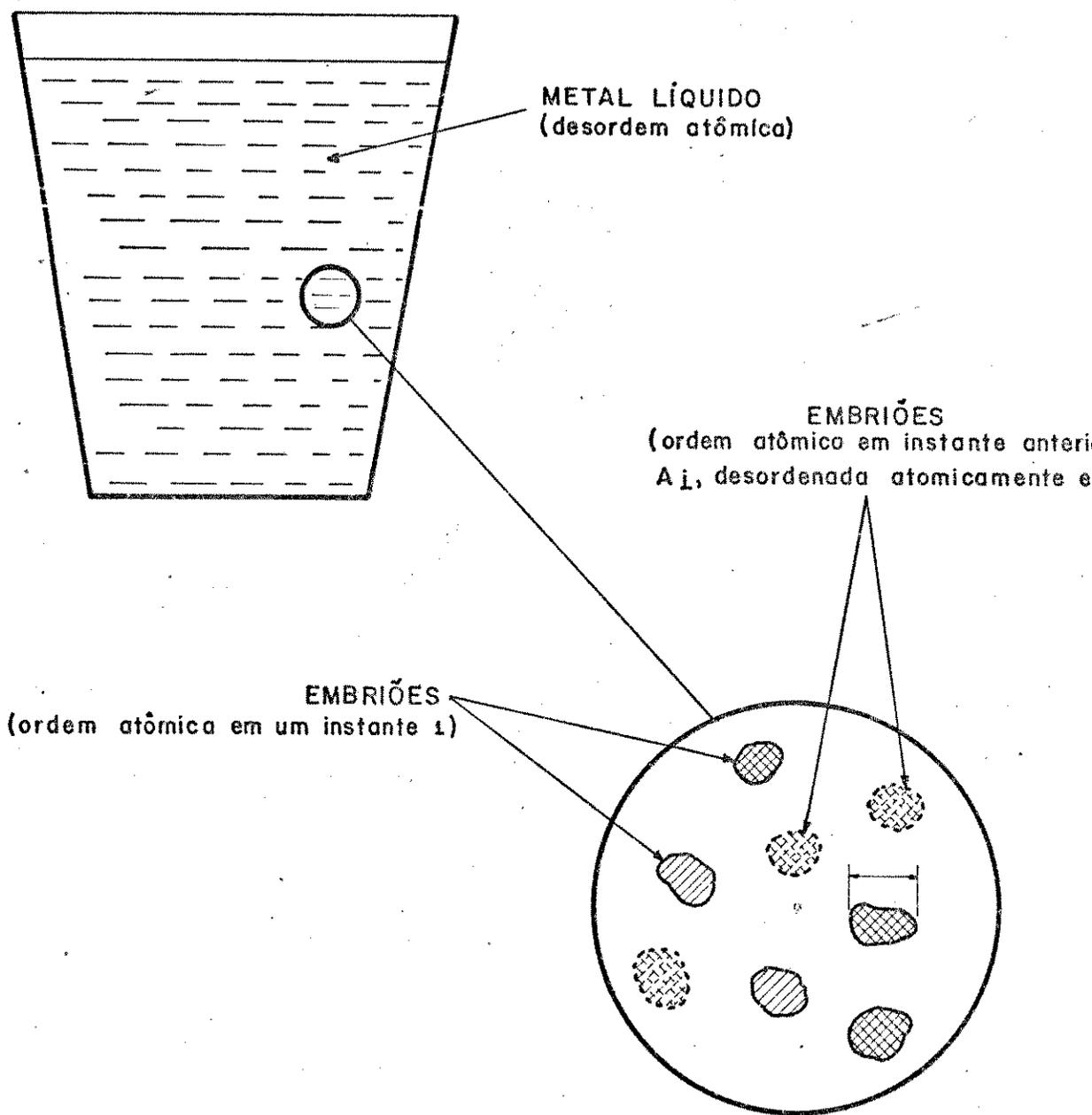


FIGURA II.3 - Representação esquemática do aparecimento e de desaparecimento eventuais de embriões no seio do metal líquido.

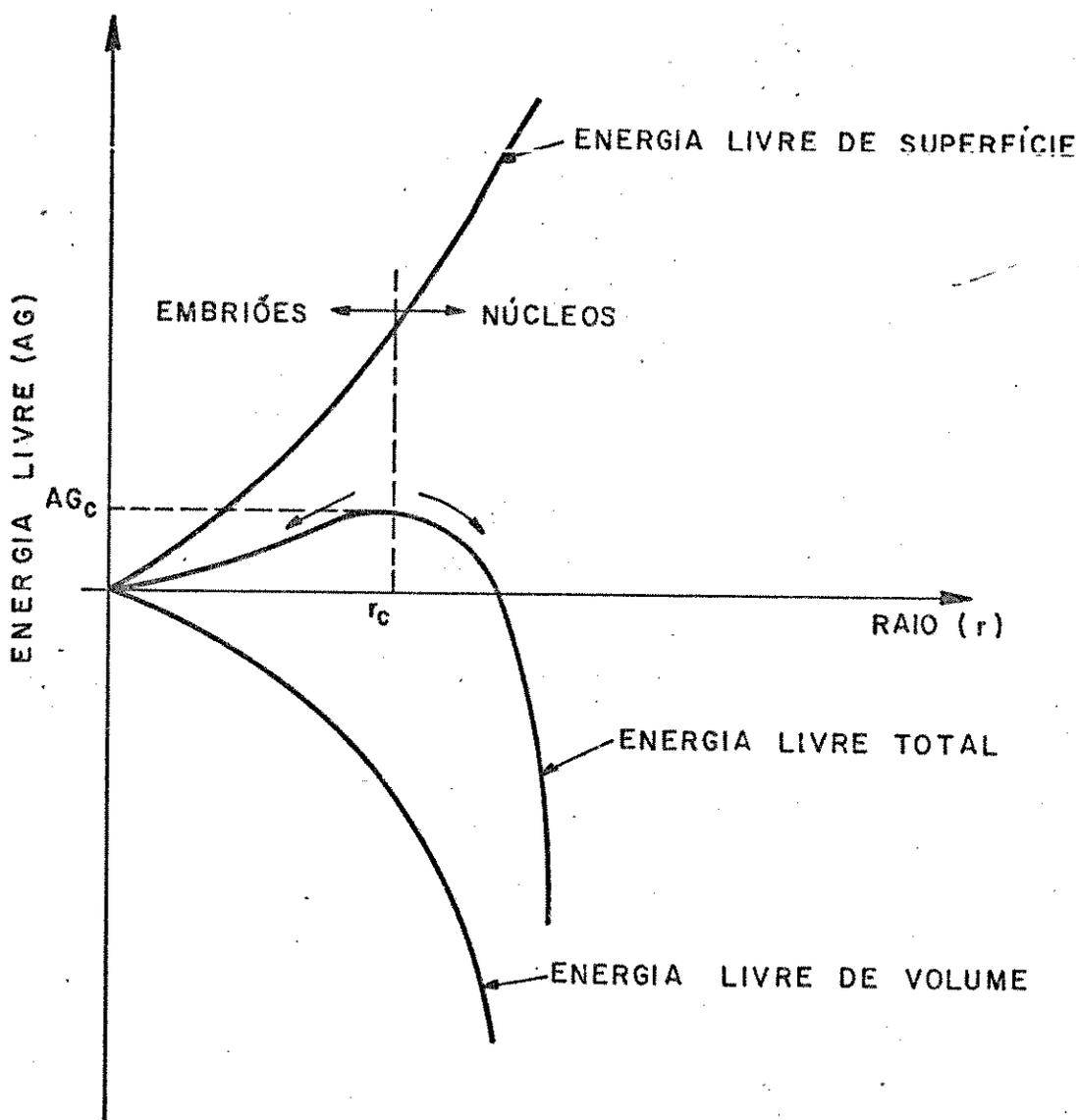


FIGURA II.4 - Variação da energia livre resultante da formação de um embrião esférico de sólido no interior do líquido para Temperatura $T < T_f$.

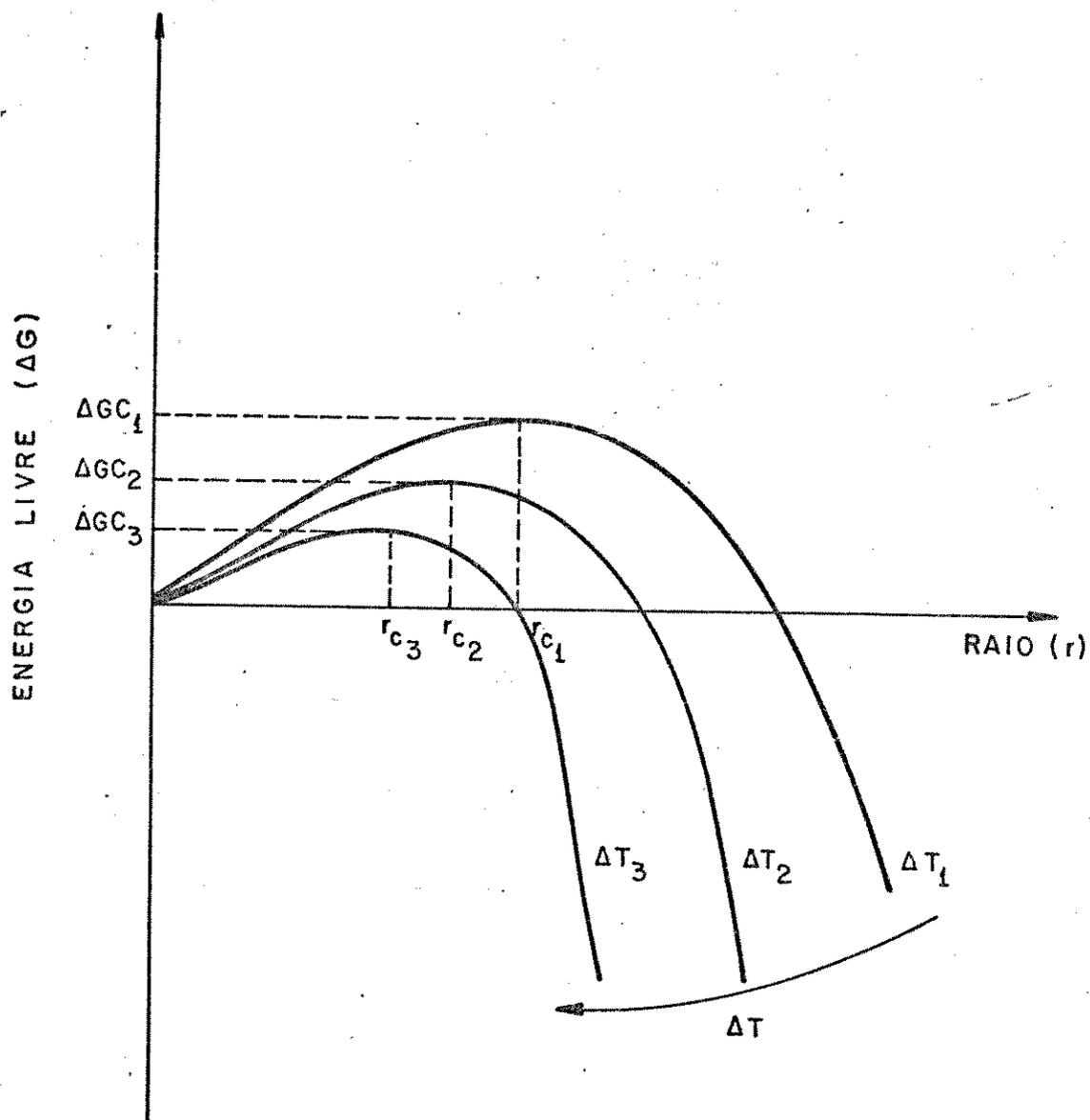


FIGURA II.5 - Efeito do superesfriamento sobre o raio crítico e sobre a energia livre crítica.

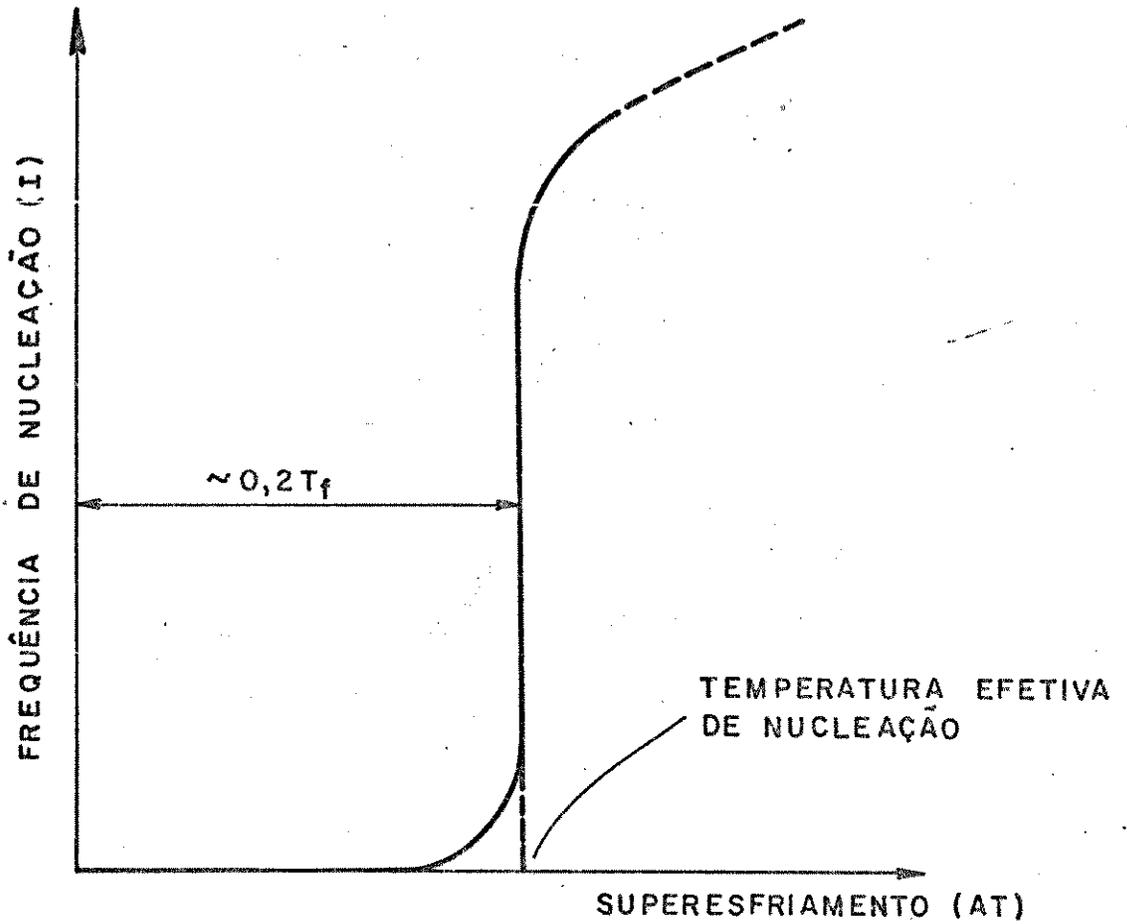


FIGURA II.6 - Dependência entre a frequência de nucleação homogênea e o superesfriamento do metal.

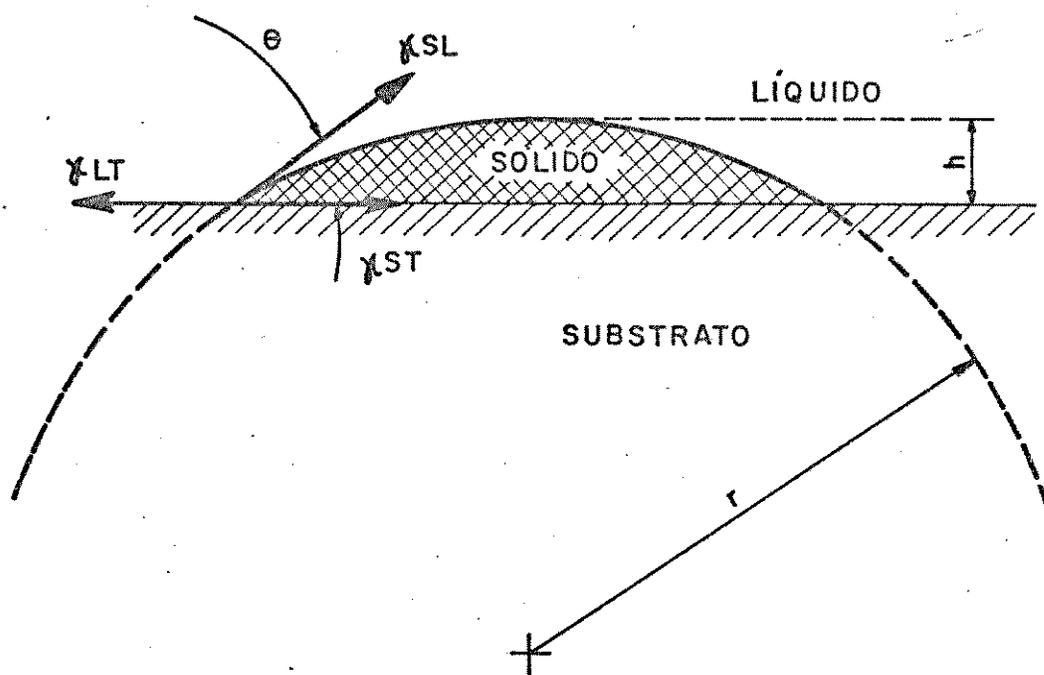
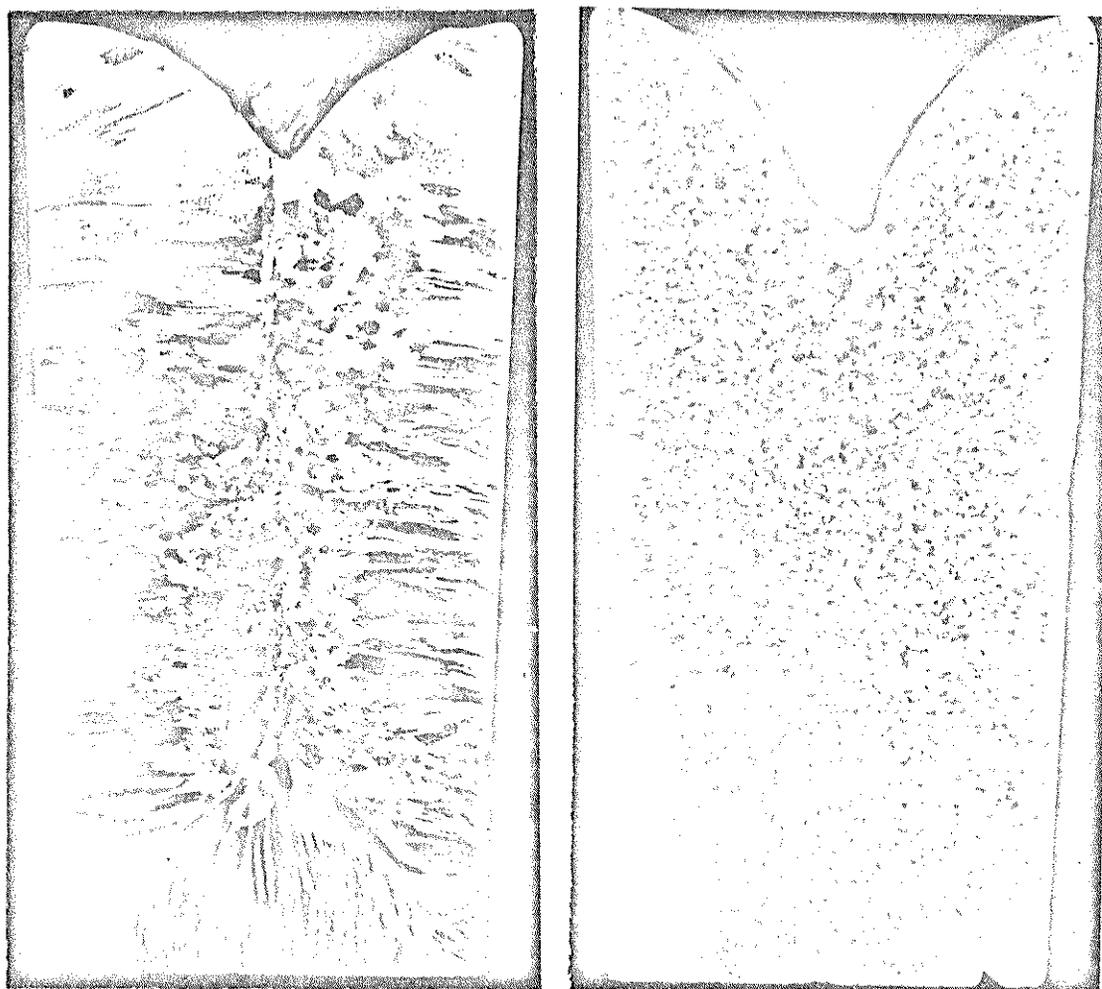


FIGURA II.7 - Formação de uma calota esférica do metal que se solidifica sobre um substrato de nucleação plano, mostrando as energias de superfície en volvidas.



(a)

(b)

FIGURA II.8 - (a) Estrutura grosseira normal do Alumínio comercial⁽⁵⁾

(b) mesma estrutura, porém refinada através de inoculante à base de Ti⁽⁵⁾

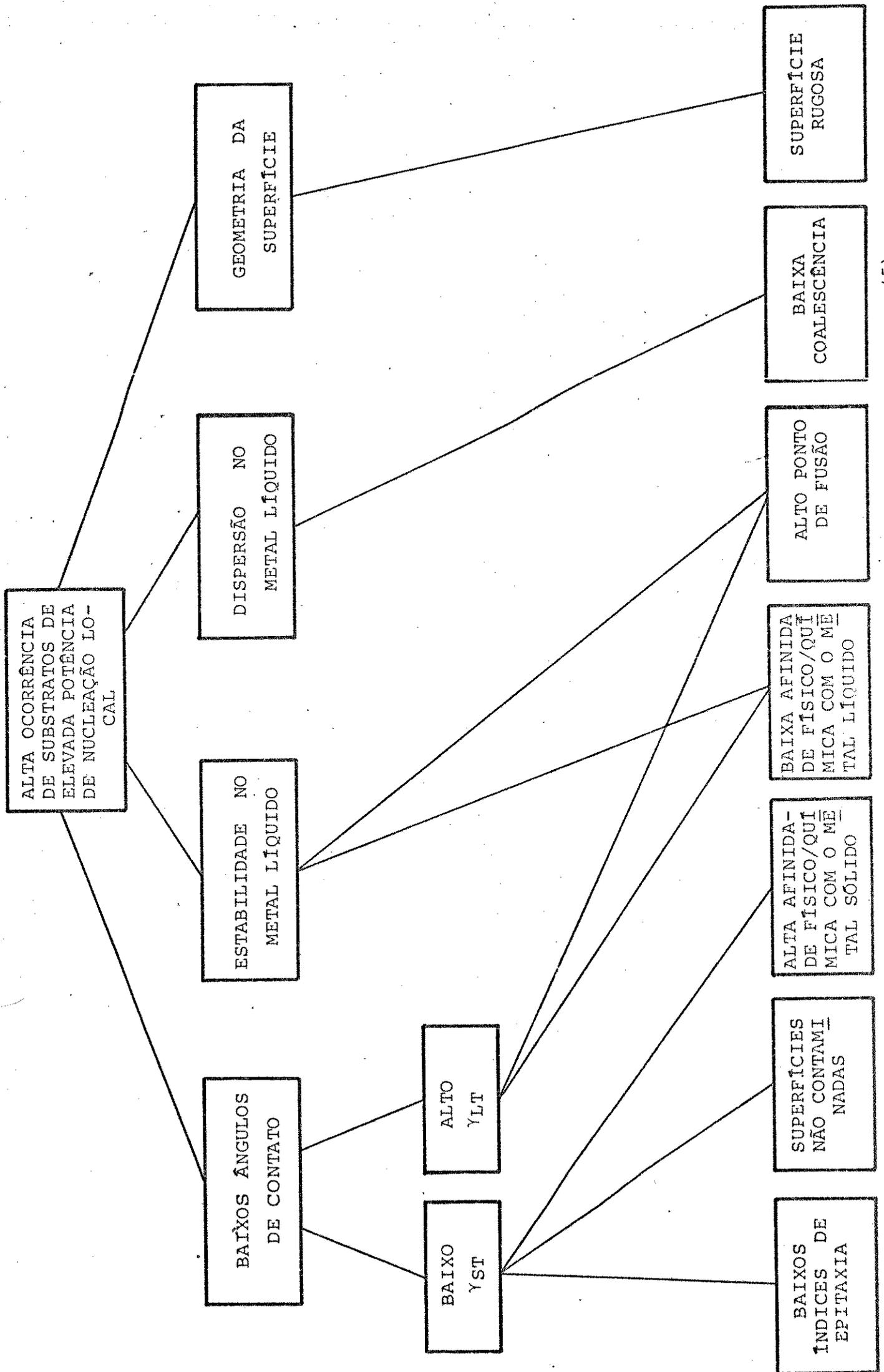


FIGURA II.9 - Características para eficientes substratos de nucleação (5)

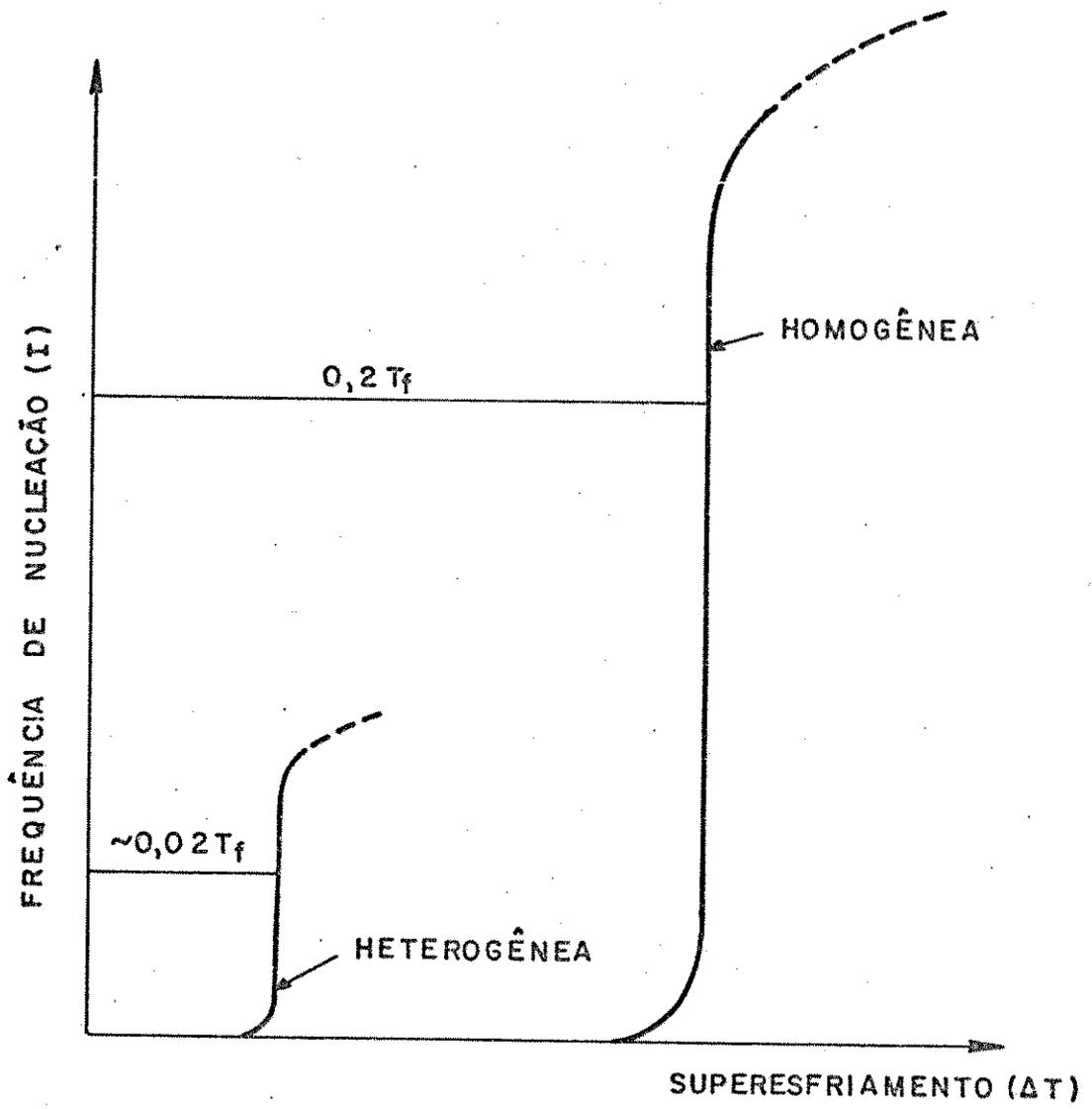


FIGURA II.10 - Frequências relativas de nucleação homogênea e heterogênea com o superesfriamento.

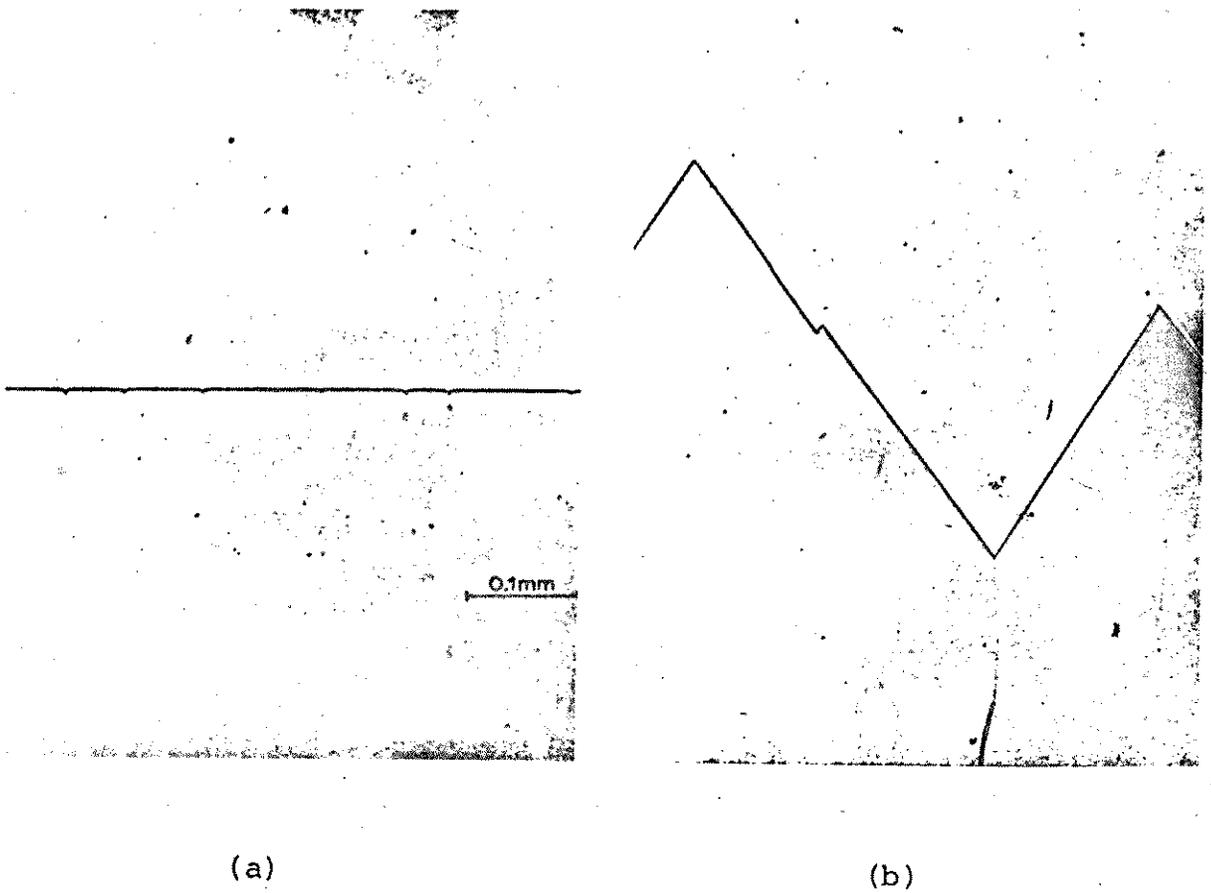


FIGURA II.11 - (a) Interface difusa na solidificação do Tetrabrometo de Carbono ($\alpha \sim 1$). As pequenas depressões na interface indicam as posições dos contornos de grãos.

(b) Interface facetada na solidificação do Salol ($\alpha \sim 7$)⁽¹⁹⁾

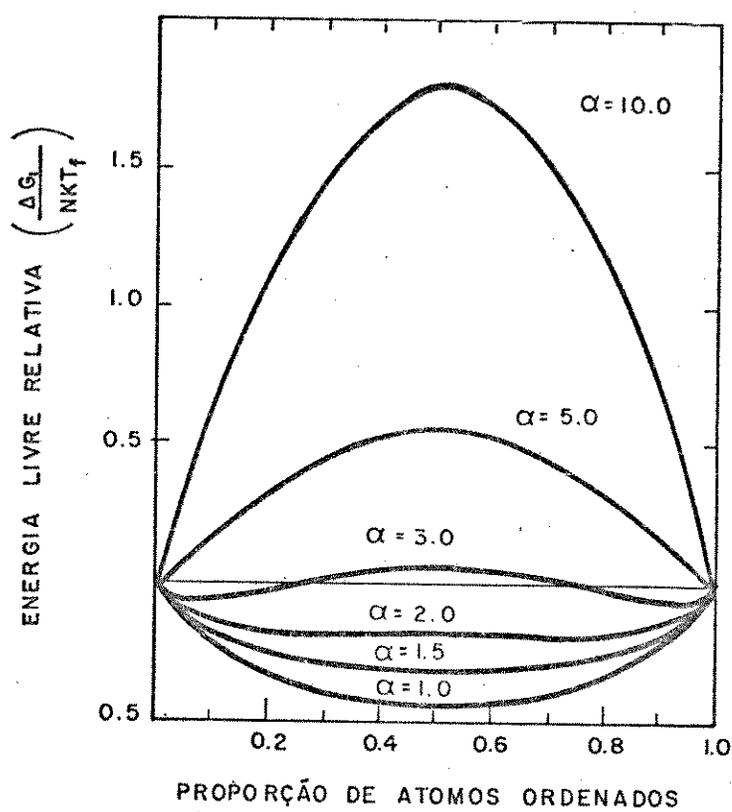


FIGURA II.12 - Variação da energia livre de interface em função da fração de átomos ordenados, para diferentes valores do parâmetro α (20).

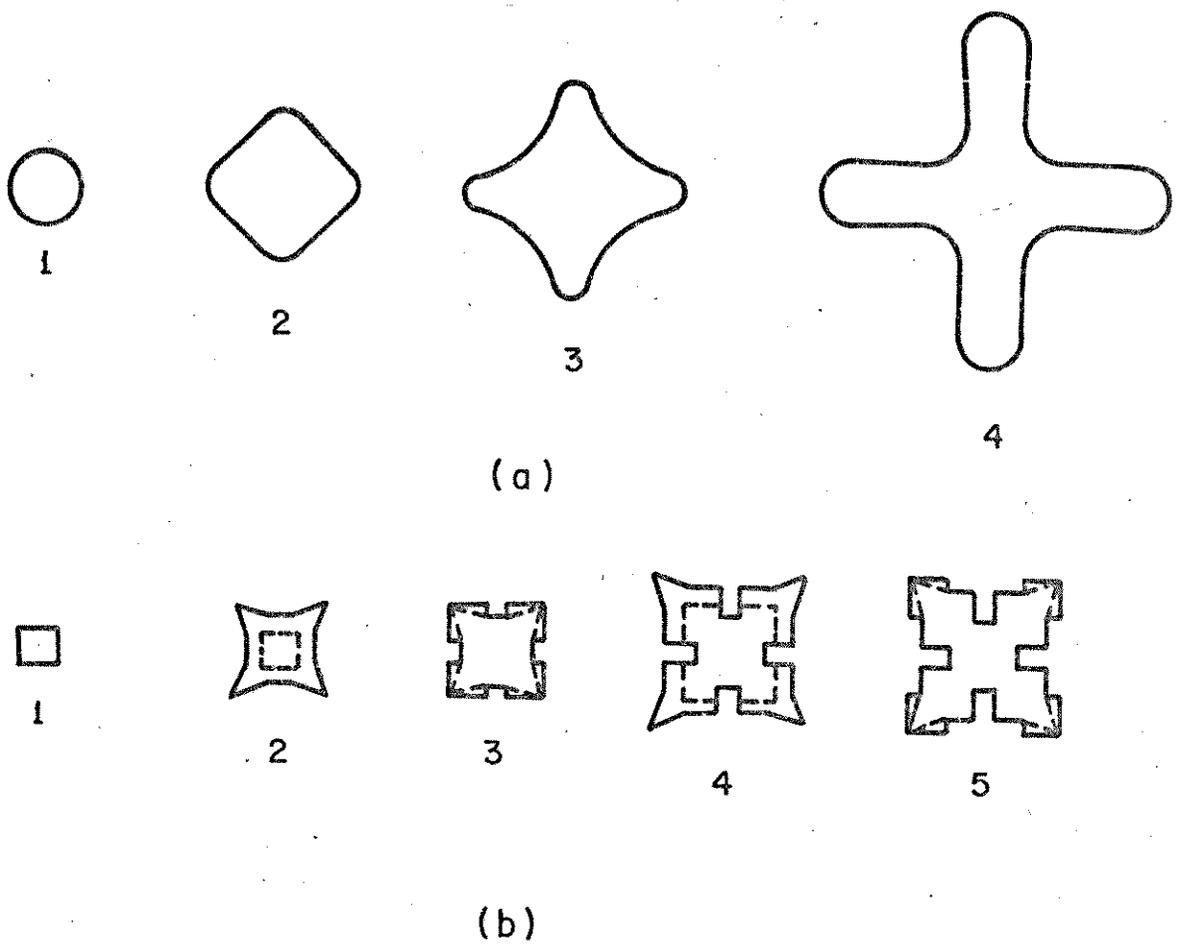
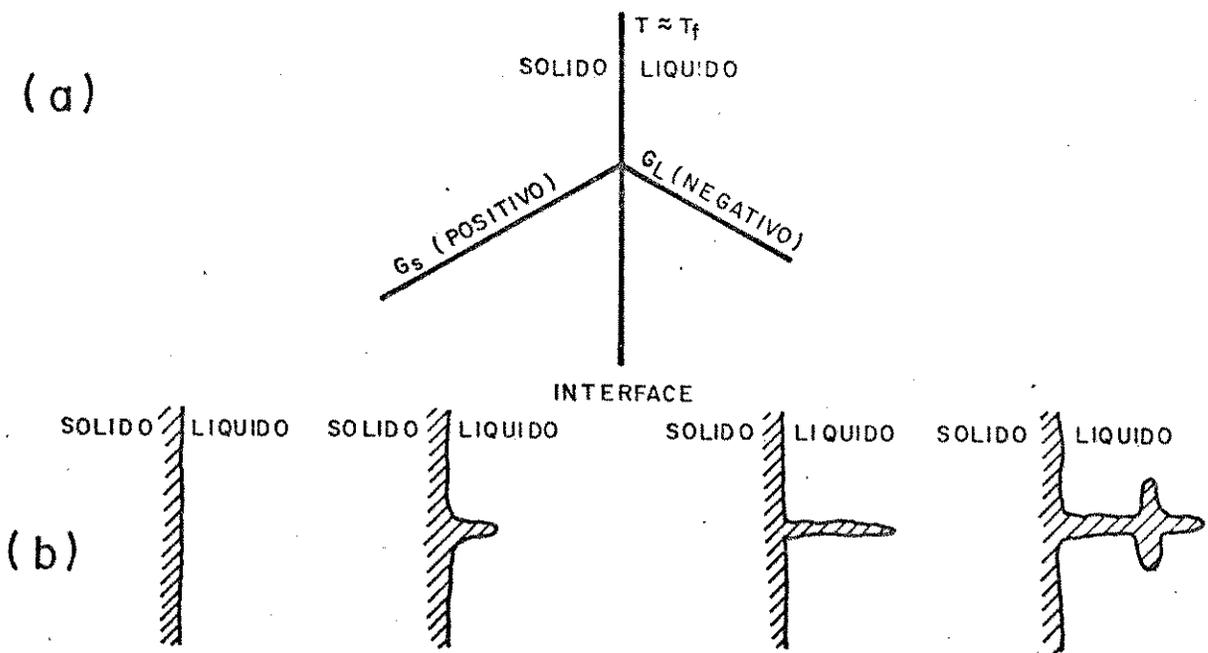
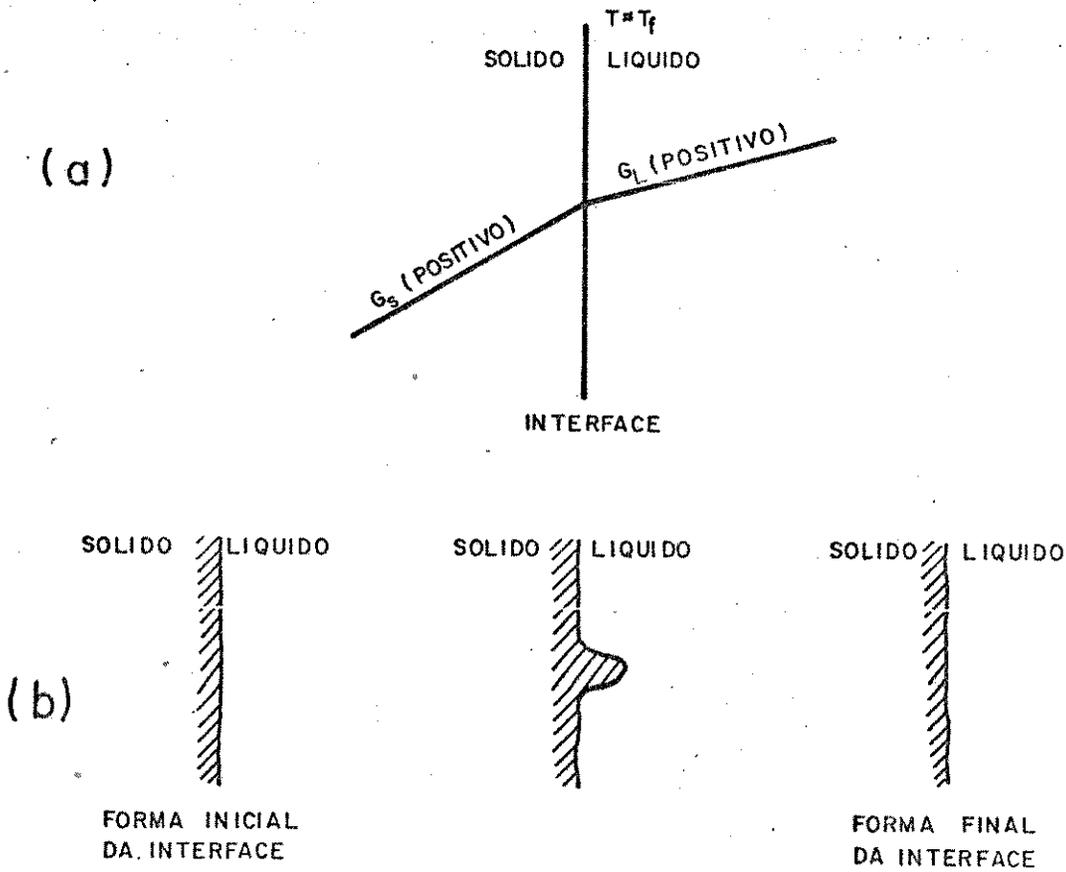


FIGURA II.13 - (a) Desenvolvimento de dendritas "curvas" para materiais com $\alpha < 2$
 (b) Desenvolvimento de dendritas com ângulos vivos para materiais com $\alpha > 5$



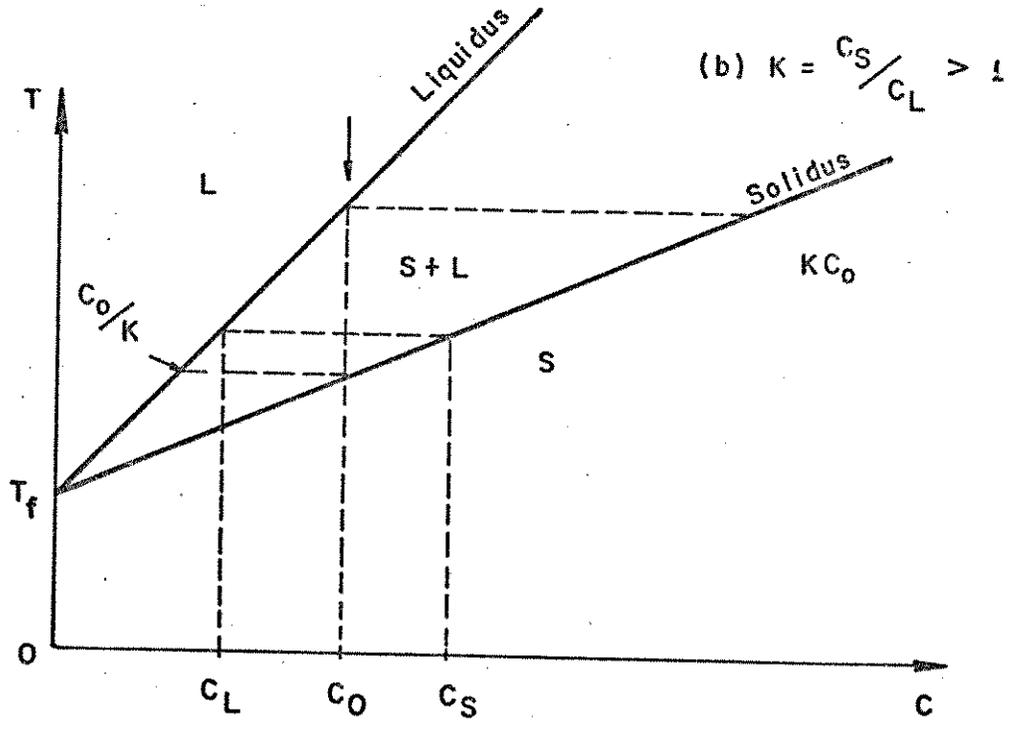
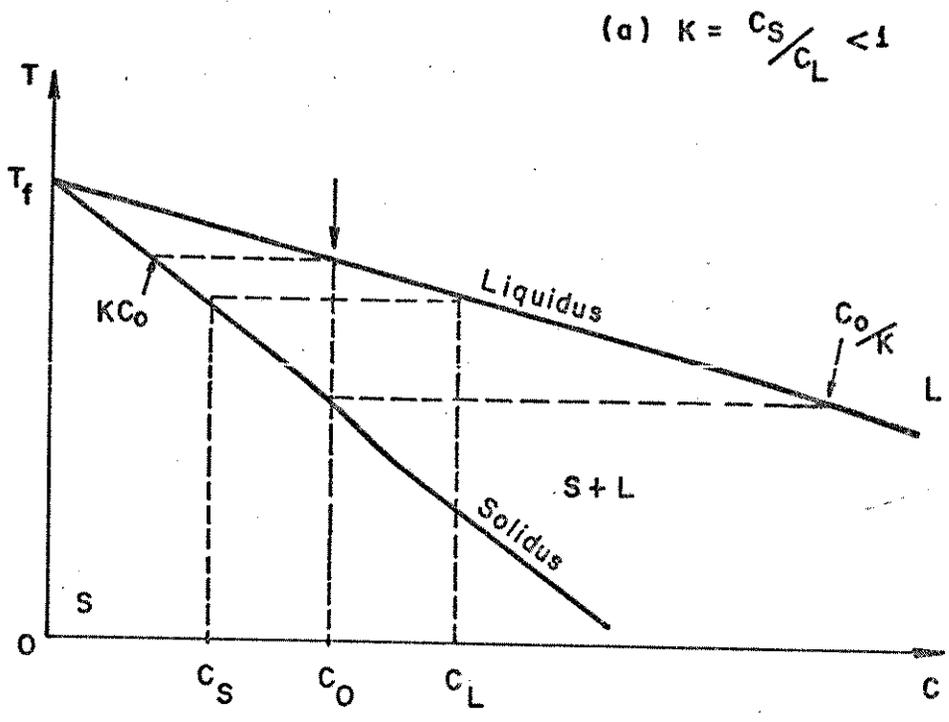


FIGURA II.16 - Tipos de diagramas de fase com diferentes condições de partição de soluto. (a)- tipo eutético e (b)- tipo peritético.

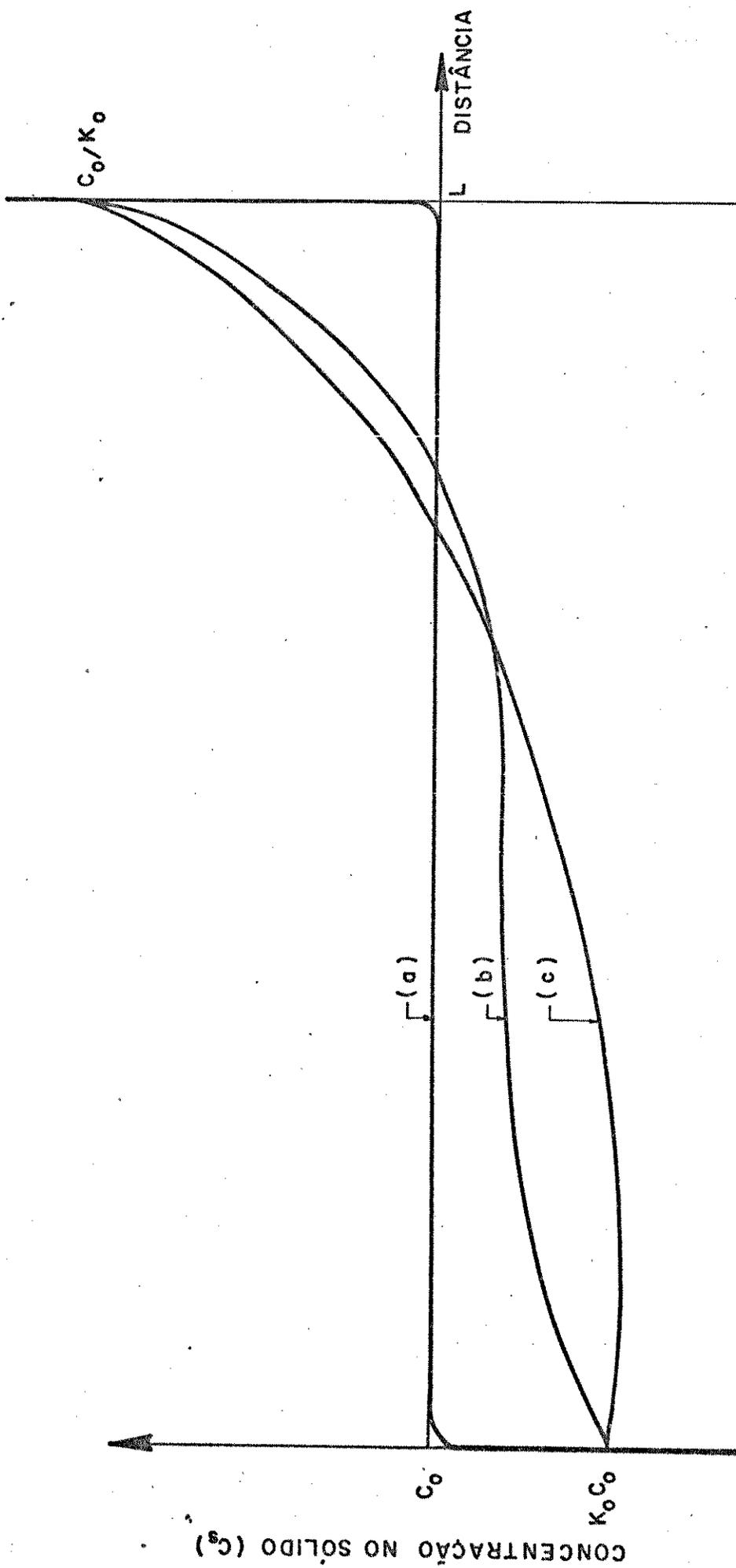


FIGURA II.17 - Distribuição de soluto (5) após a solidificação sob as condições:

- (a) solidificação sob condições de equilíbrio
- (b) solidificação com mistura parcial no líquido
- (c) solidificação com mistura total no líquido

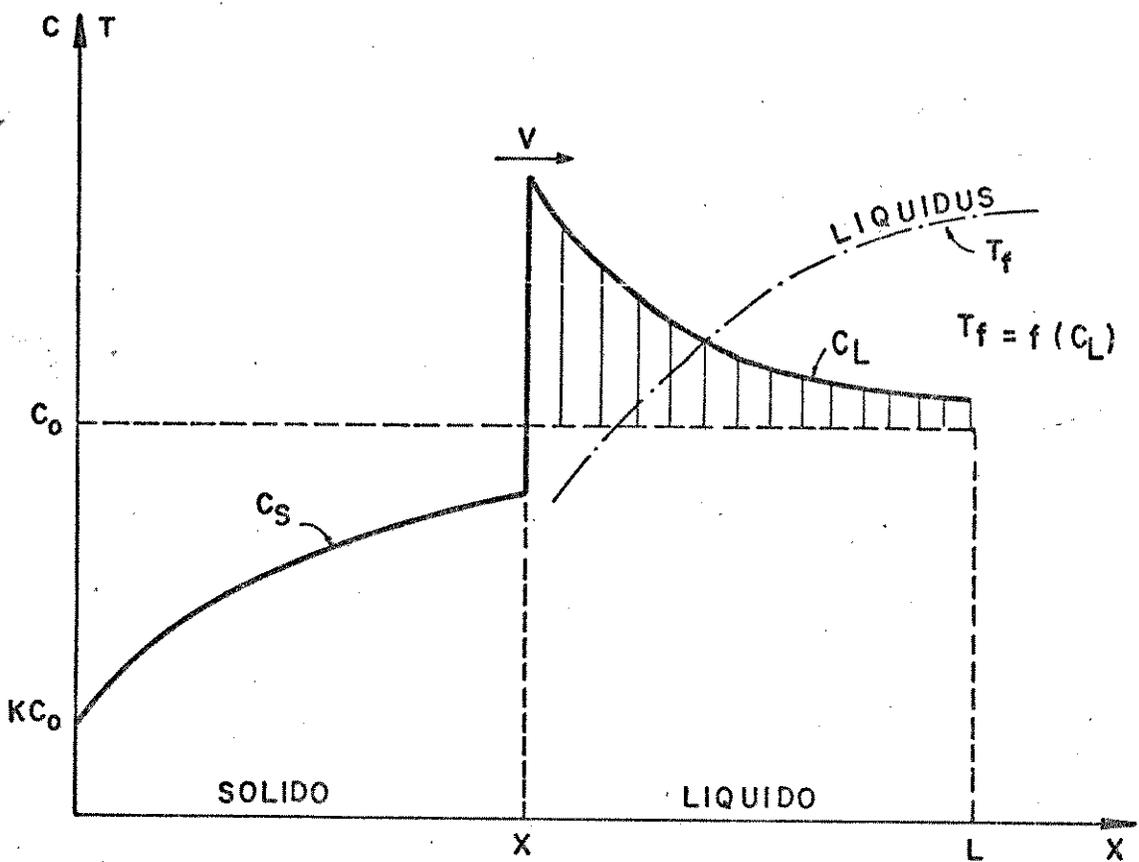


FIGURA II.18 - Esquema da correspondência entre o perfil de soluto acumulado no líquido e o perfil de temperatura de solidificação (liquidus).

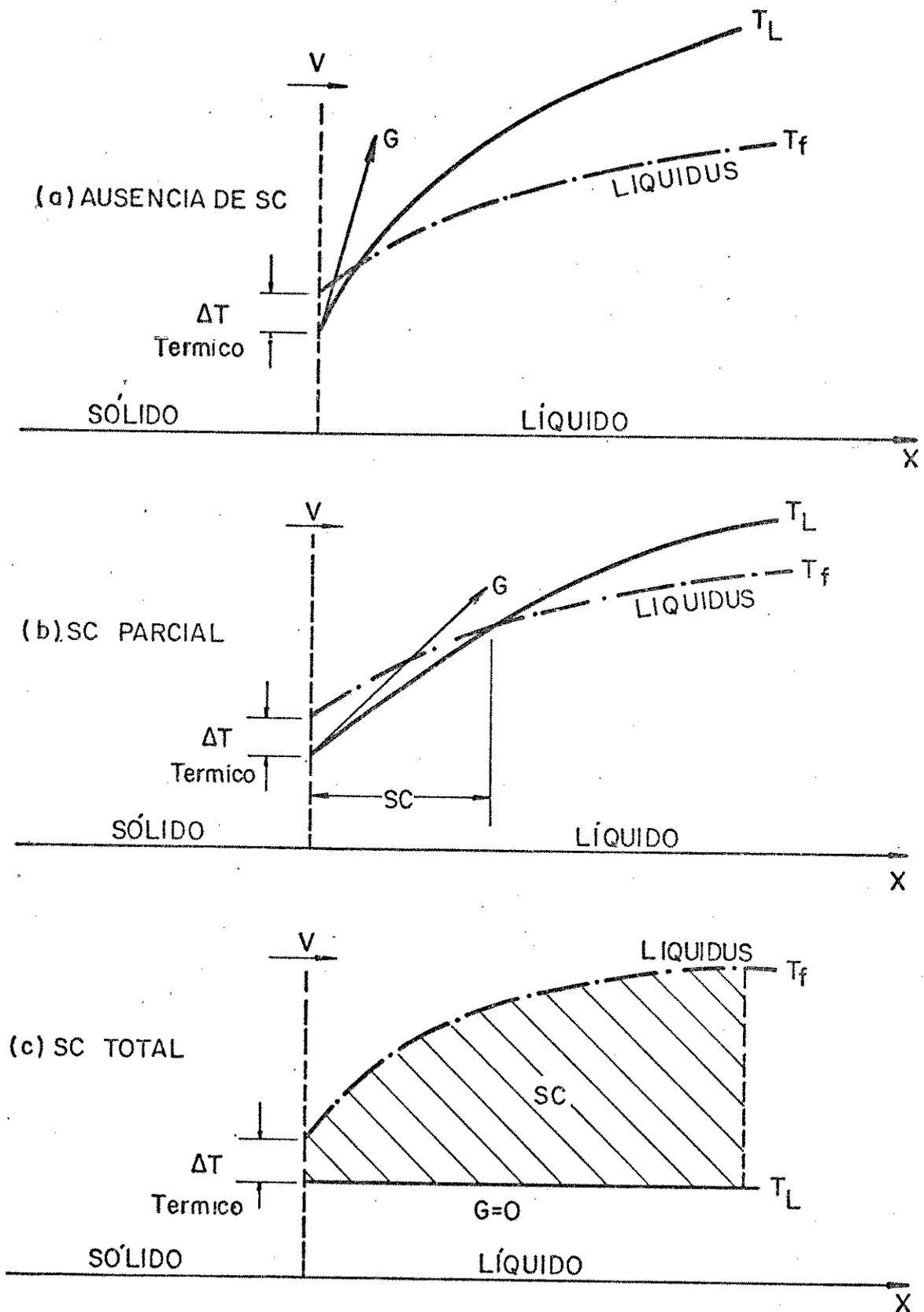


FIGURA II.19 - Evolução do Superesfriamento Constitucional (SC) adiante da interface sólido/líquido durante o processo de solidificação em sistemas metal/molde.

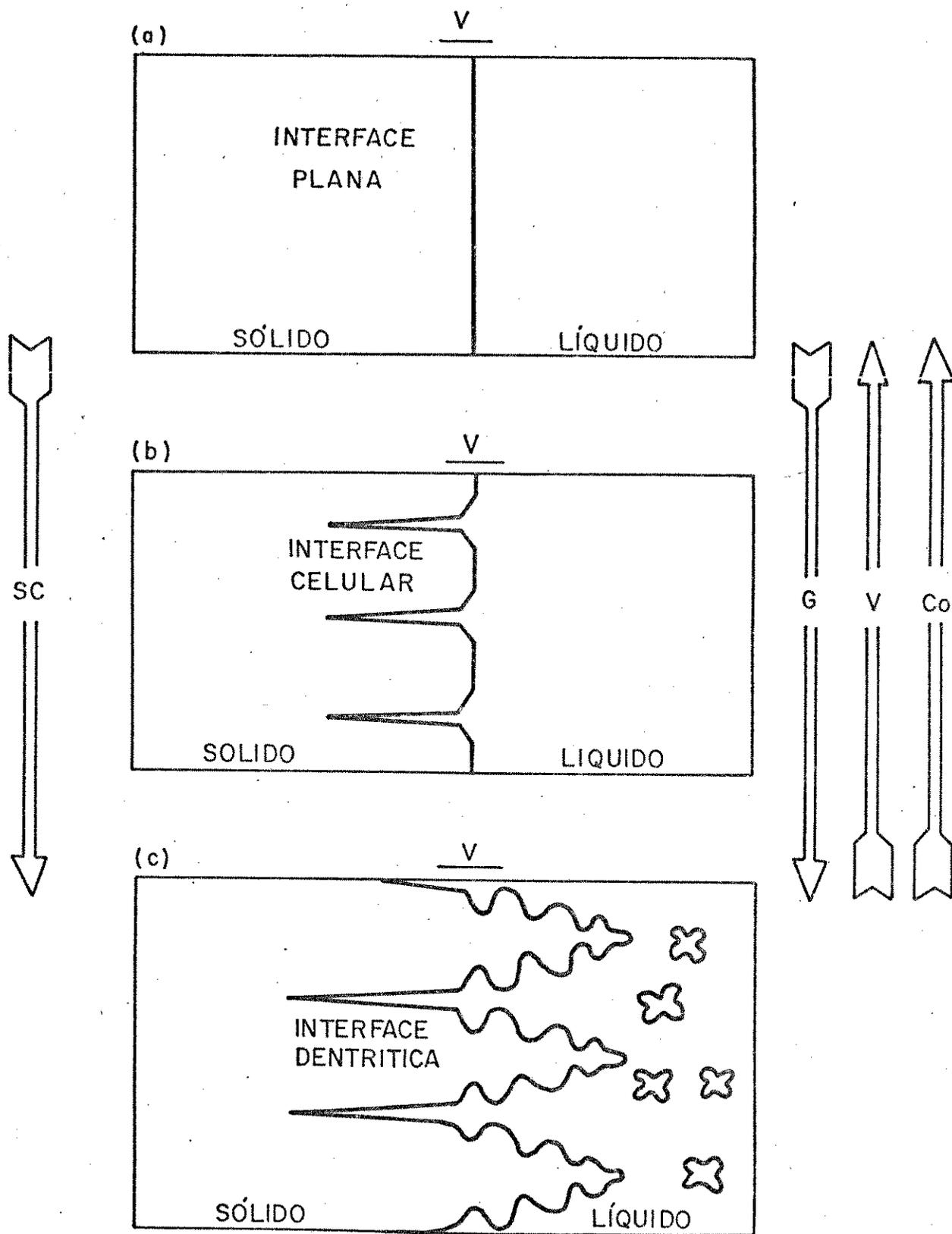


FIGURA II.20 - Configuração esquemática da morfologia da interface sólido/líquido em função do Superesfriamento Constitucional da fase líquida: (a) - interface plana; (b) - interface celular; (c) - interface dendrítica.

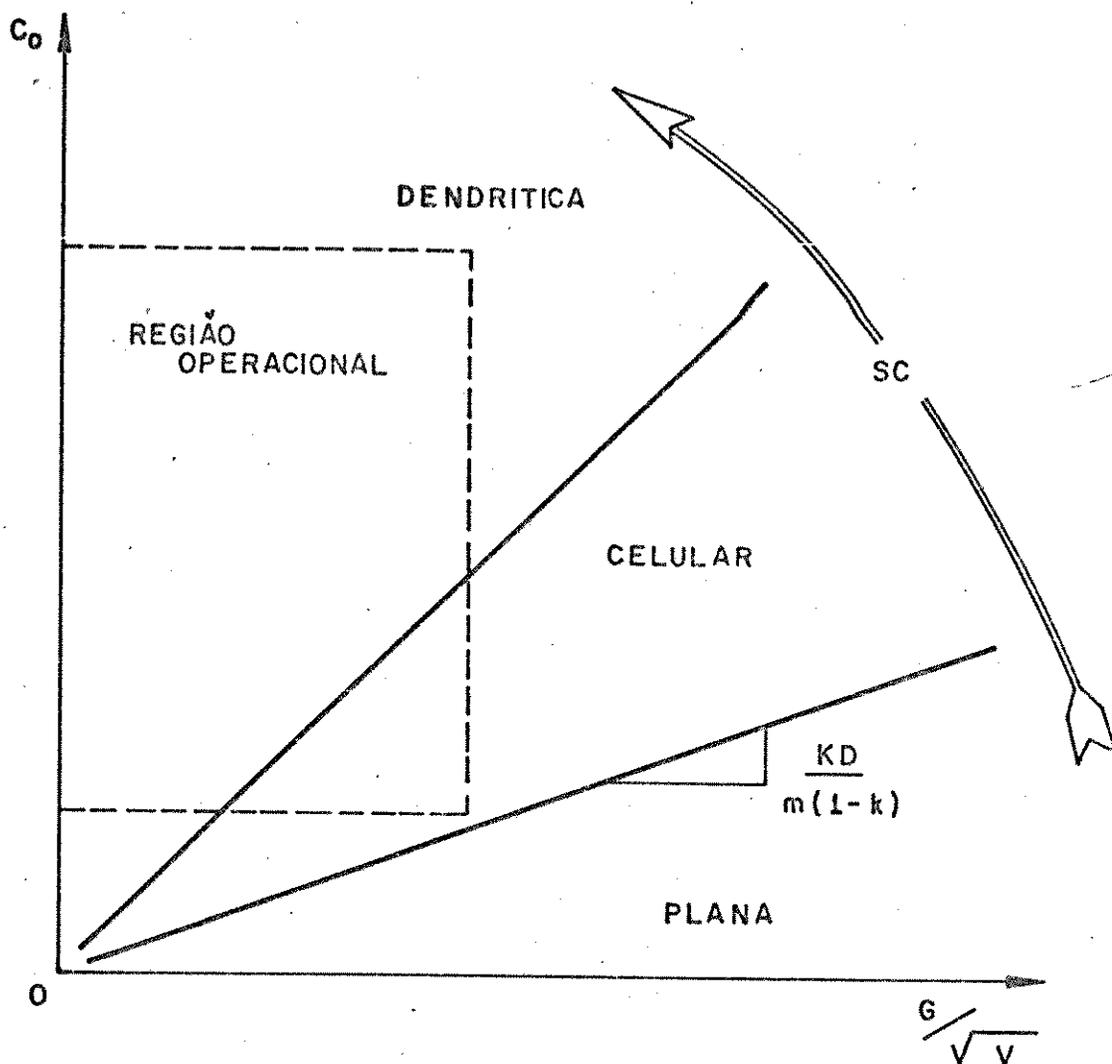


FIGURA II.21 - Tipos de microestrutura de crescimento da interface sólido/líquido, em função dos parâmetros de solidificação. No gráfico encontra-se indicada uma região que caracteriza as situações encontradas nas operações normais de fundição e lingotamento⁽⁵⁾.

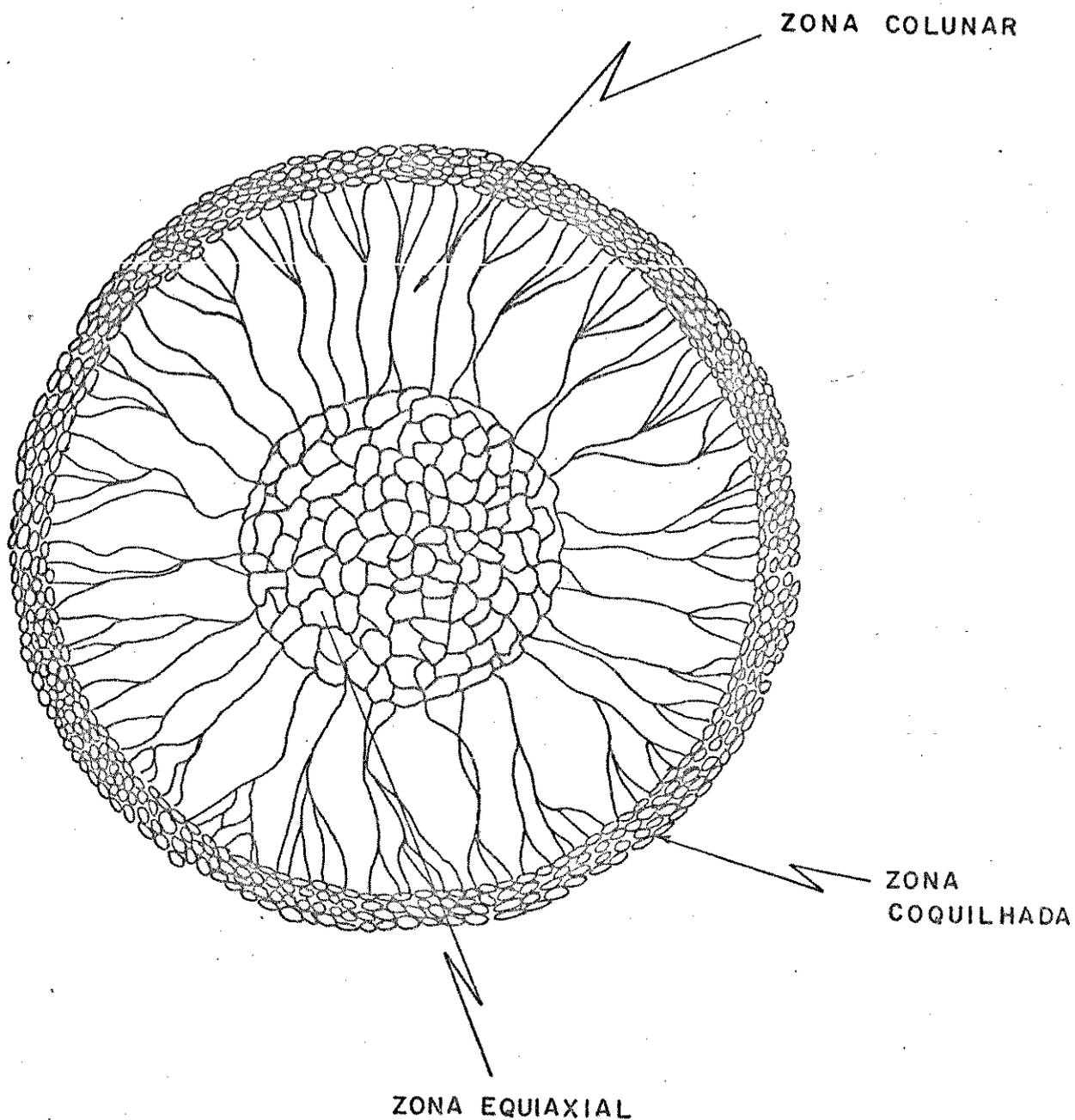


FIGURA II.22 - Secção transversal de estrutura típica de fundição, mostrando as zonas coquilhada, colunar e equiaxial (24).

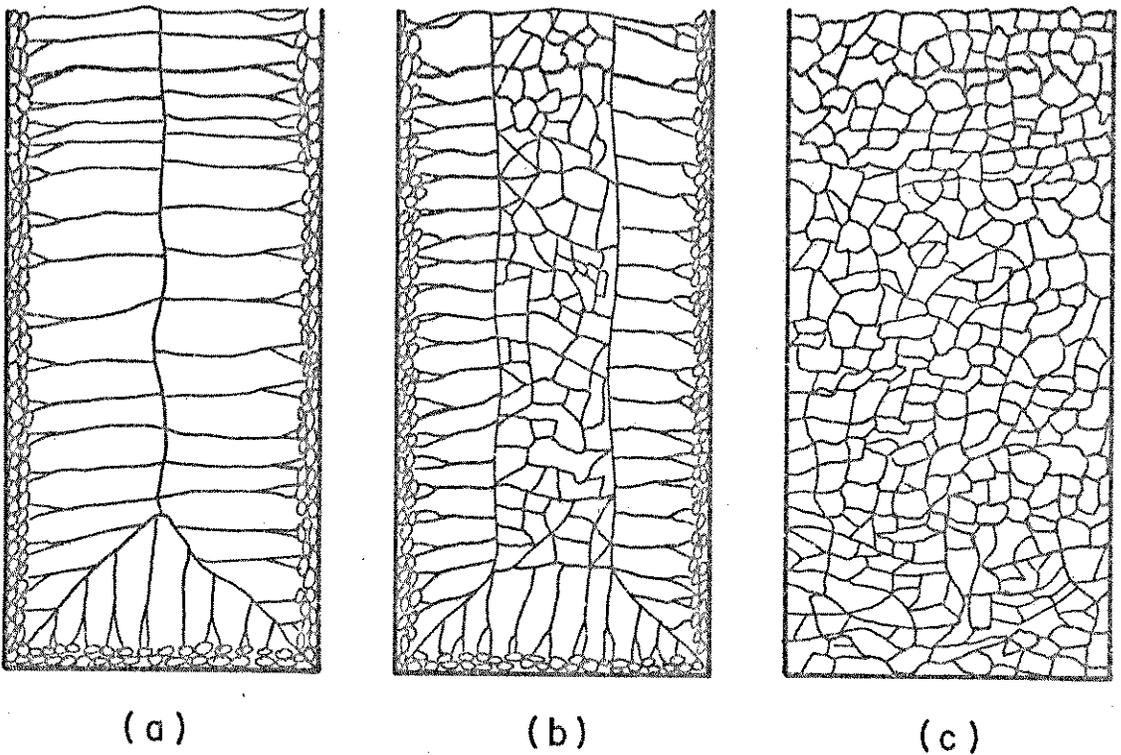


FIGURA II.23 - Possibilidades de apresentação de estruturas:
(a) Totalmente colunar (exceto zona coquilhada);
(b) Parcialmente colunar/equiaxial;
(c) Totalmente equiaxial⁽²⁵⁾.

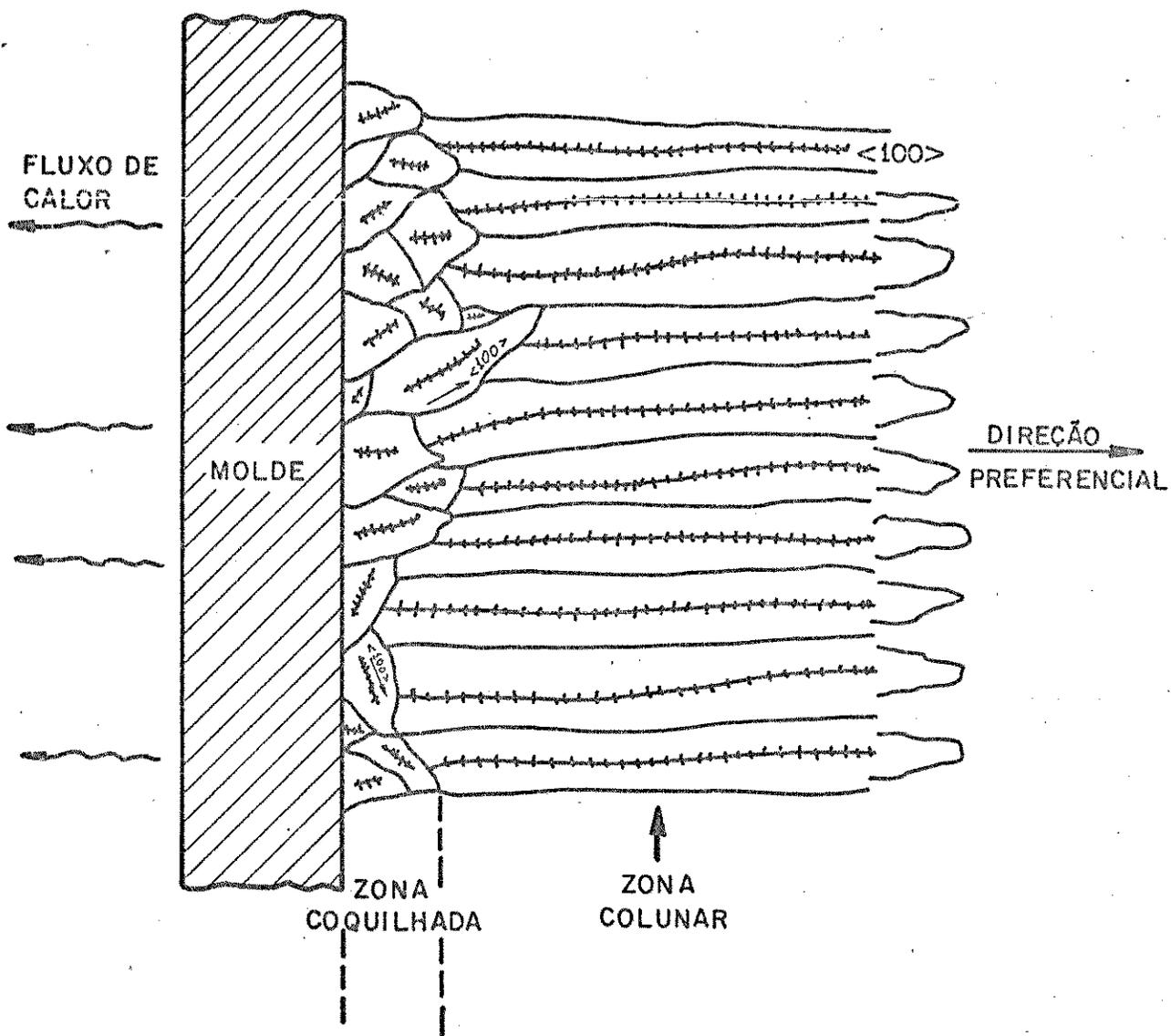


FIGURA II.24 - Esquema da transição entre zona coquilhada e colunar de um lingote

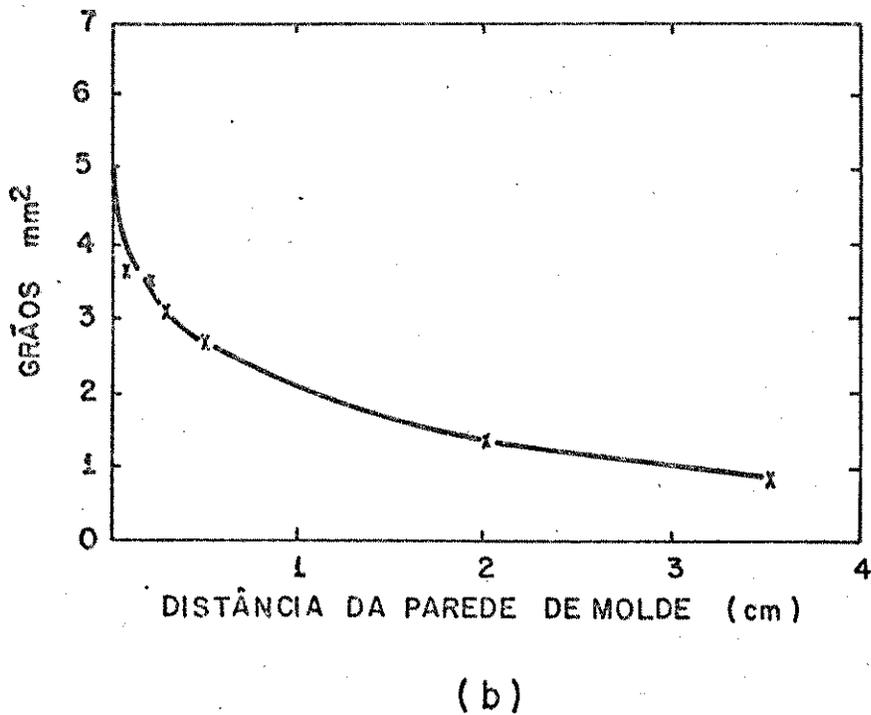
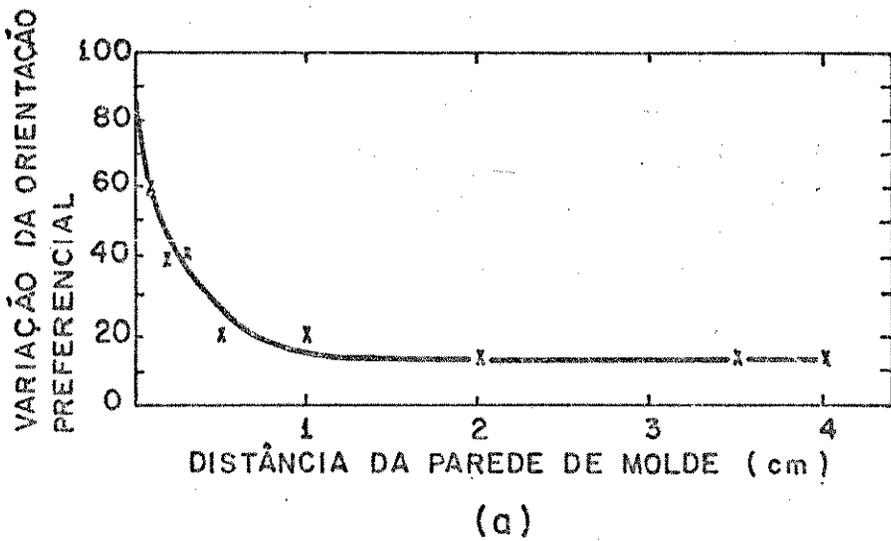


FIGURA II.25 - Variação da orientação preferencial (a) e tamanho de grão (b) com a distância das paredes do molde para Al 2% Ag com superaquecimento nulo⁽²⁸⁾

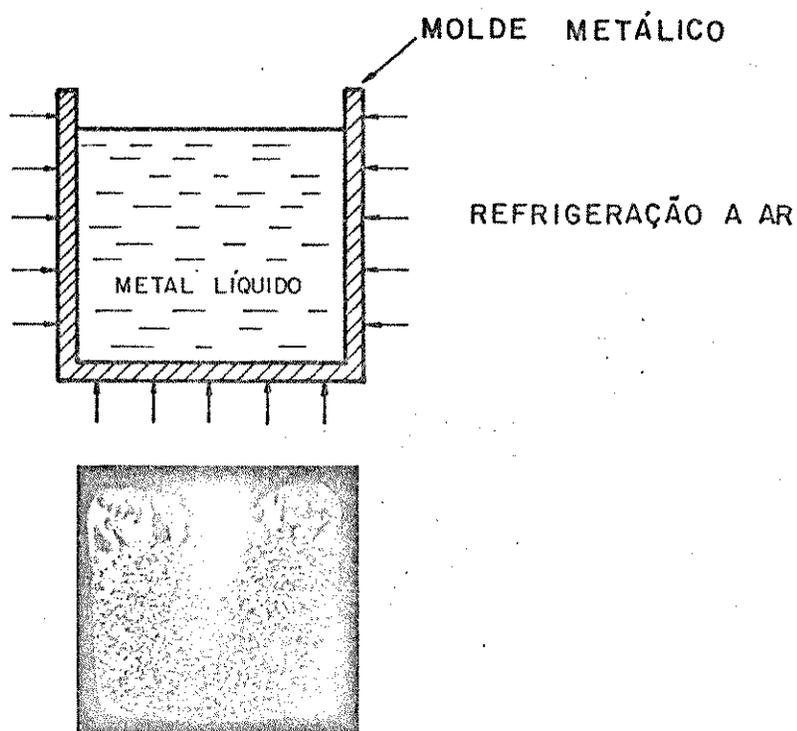


FIGURA II.26 - Macroestrutura de um lingote de Alumínio - 0,1% Titânio, solidificado em molde metálico refrigerado a ar.

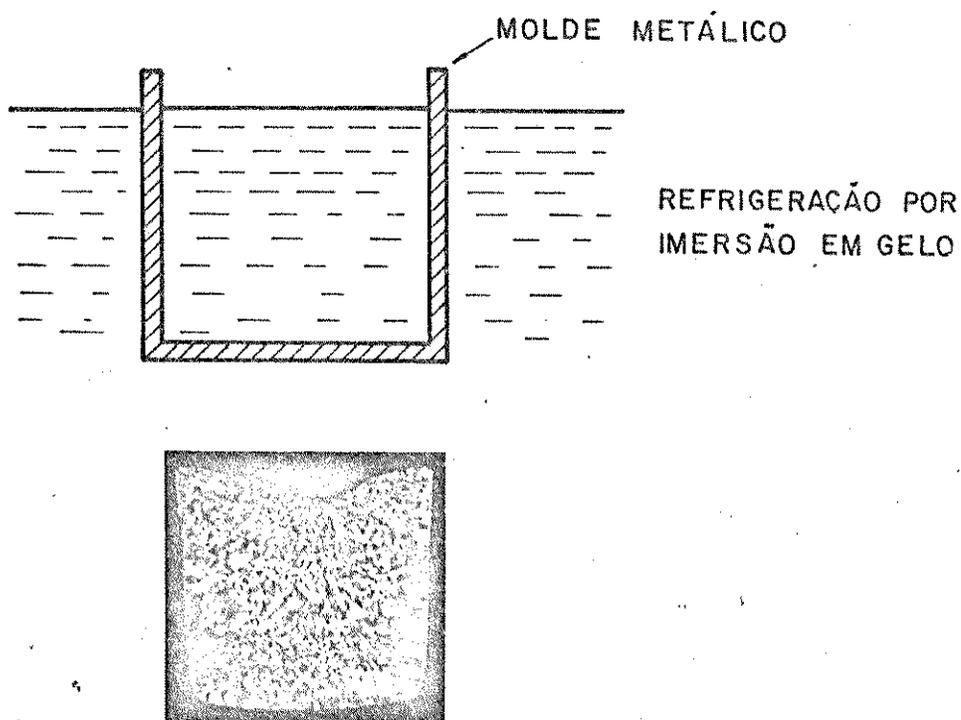
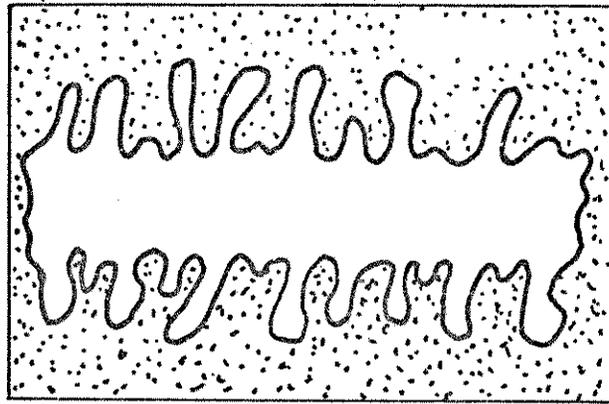
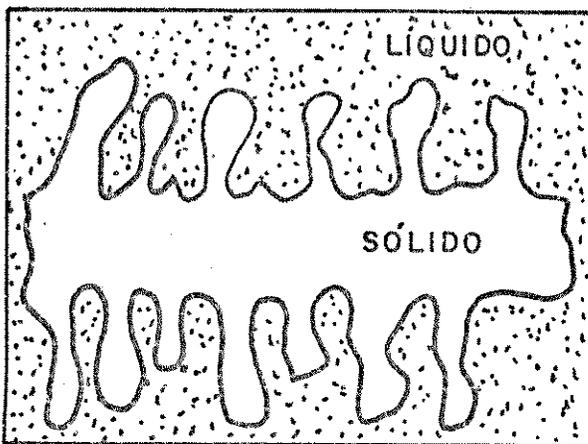


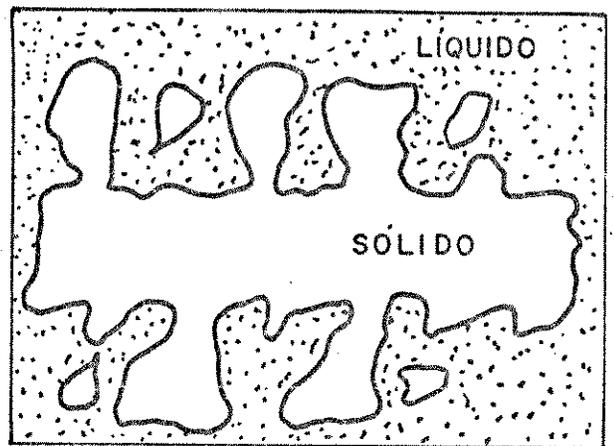
FIGURA II.27 - Macroestrutura de um lingote de Alumínio - 0,1% Titânio, solidificado em molde metálico imerso em gelo.



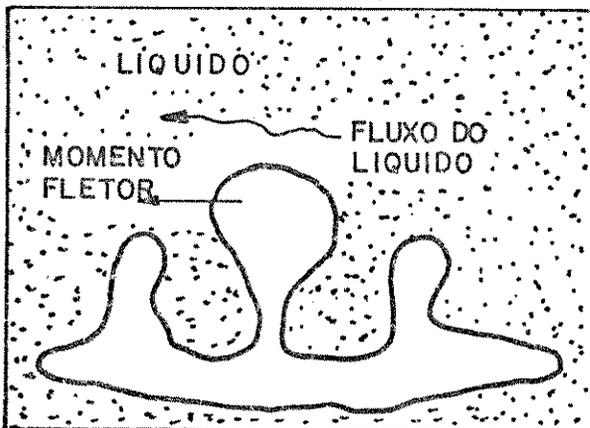
(a)



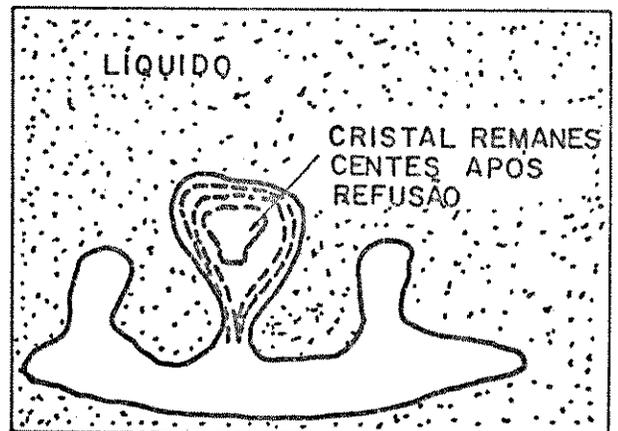
(b)



(c)



(d)



(e)

FIGURA II.28 - Diagrama esquemático do crescimento dendrítico da interface sólido/líquido de (a) a (c) para diversos estágios da solidificação. (d) Atuação do movimento de líquido. (e) Ação da flutuação térmica.

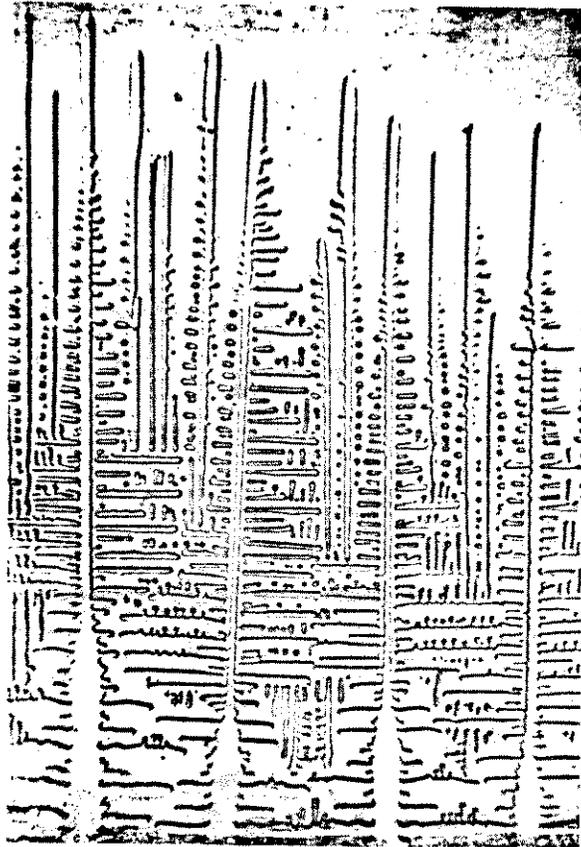


FIGURA II.29 - Estrutura dendrítica em Tetra-
brometo de Carbono com adição
de Salol, mostrando o destaca-
mento de ramos de dendritas por
refusão de sua raiz (29)

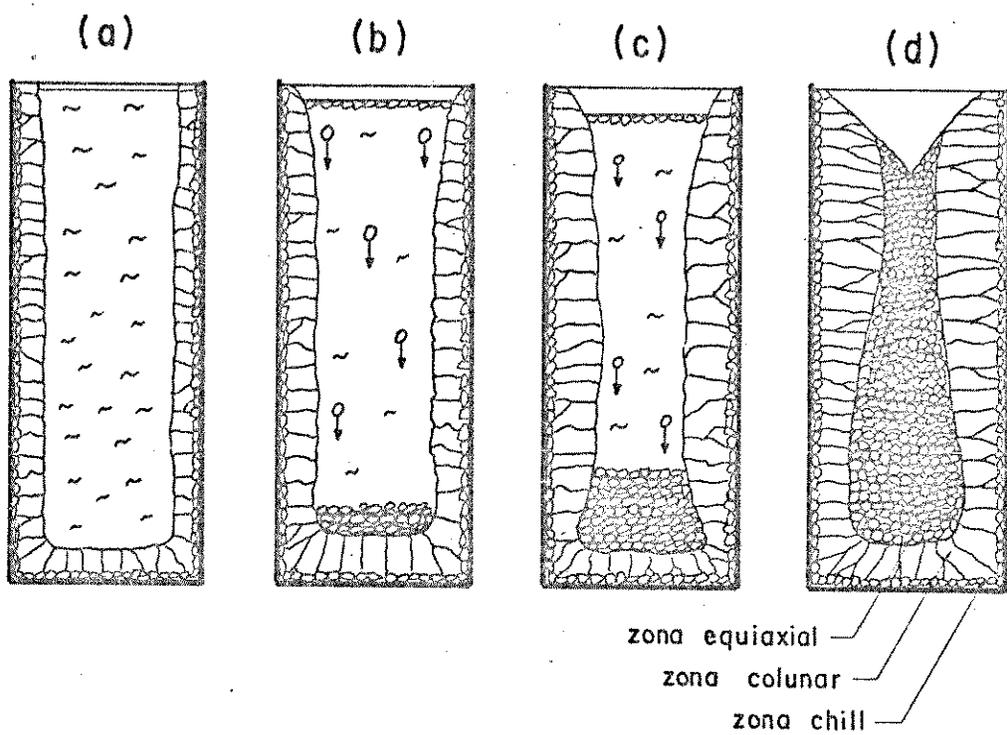


FIGURA II.30 - Sequência normal da solidificação segundo Engler S. e Ellerbrok R.

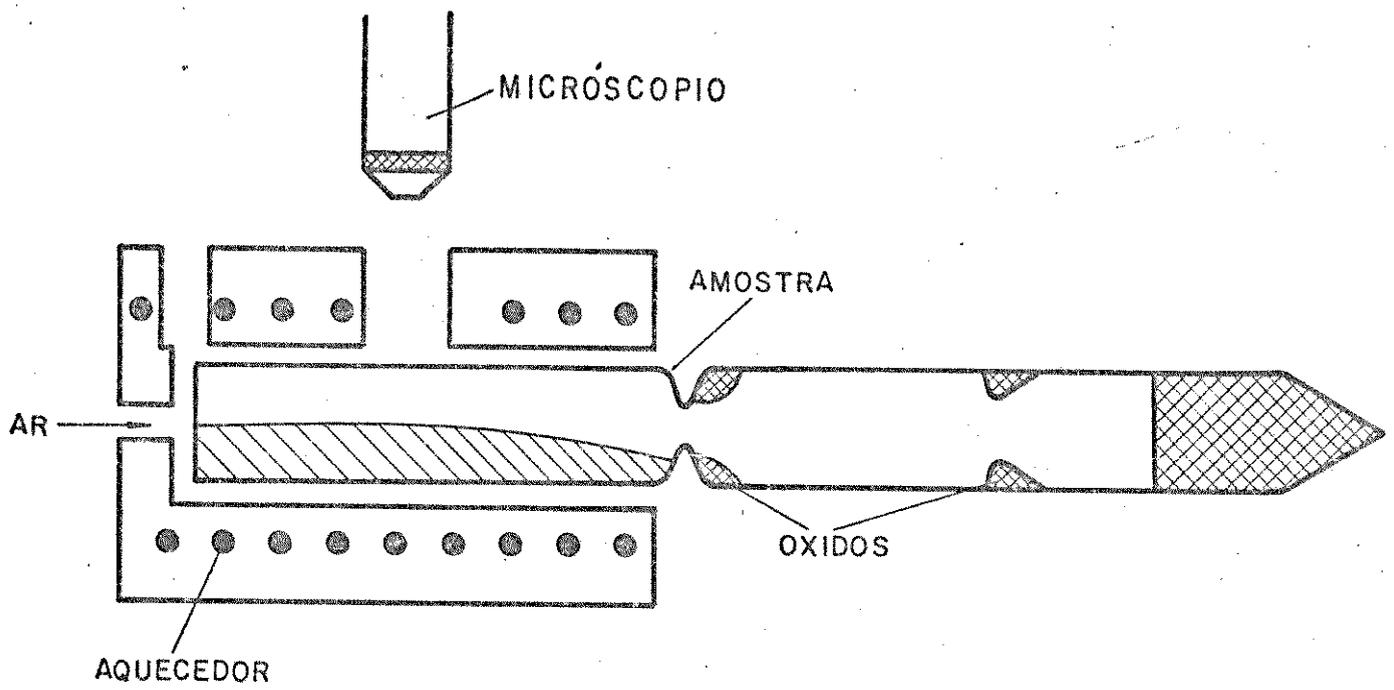


FIGURA II.31 - Dispositivo para observação direta do fenômeno da solidificação em ligas de estanho.



FIGURA II.32 - Separação dos cristais equiaxiais da liga Estanho com 10% de Bismuto de uma parede de molde (aumento a partir de um filme de 16mm , filmado a 32 quadros/segundo).

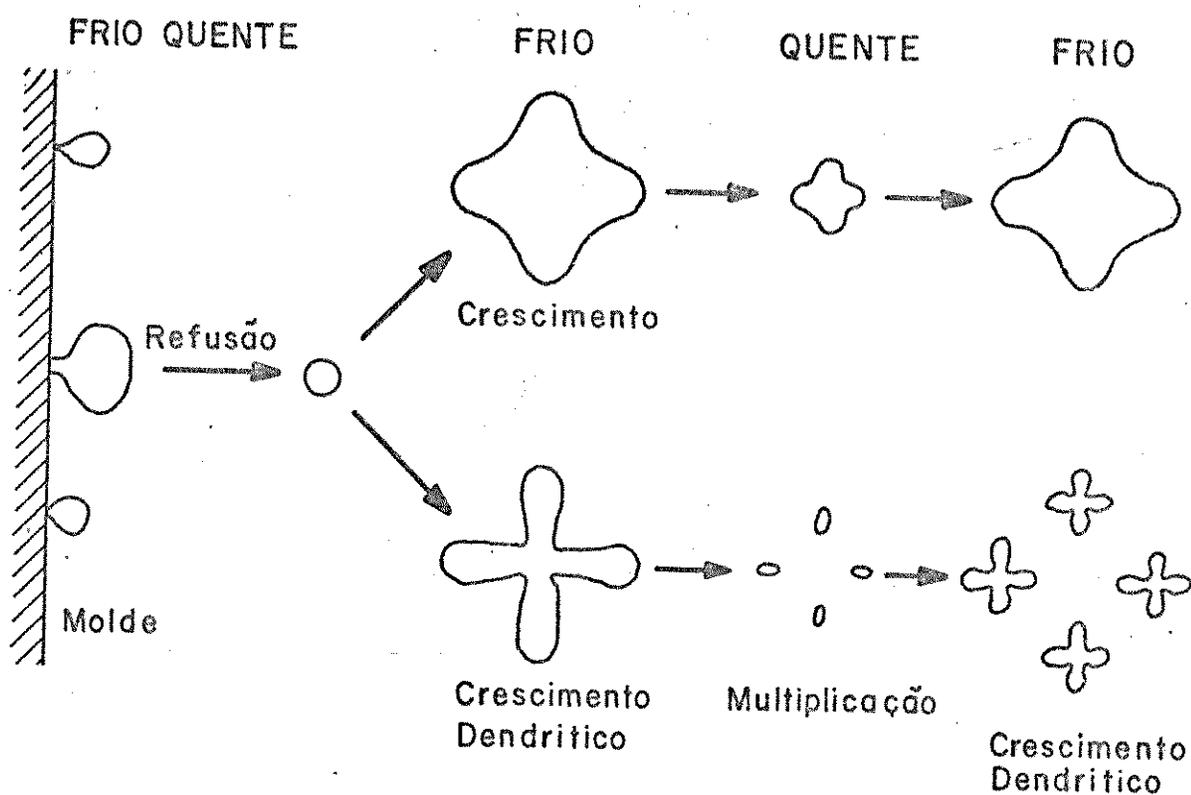


FIGURA II.33 - Ilustração esquemática da multiplicação dos cristais separados das paredes do molde, segundo A. Ohno.

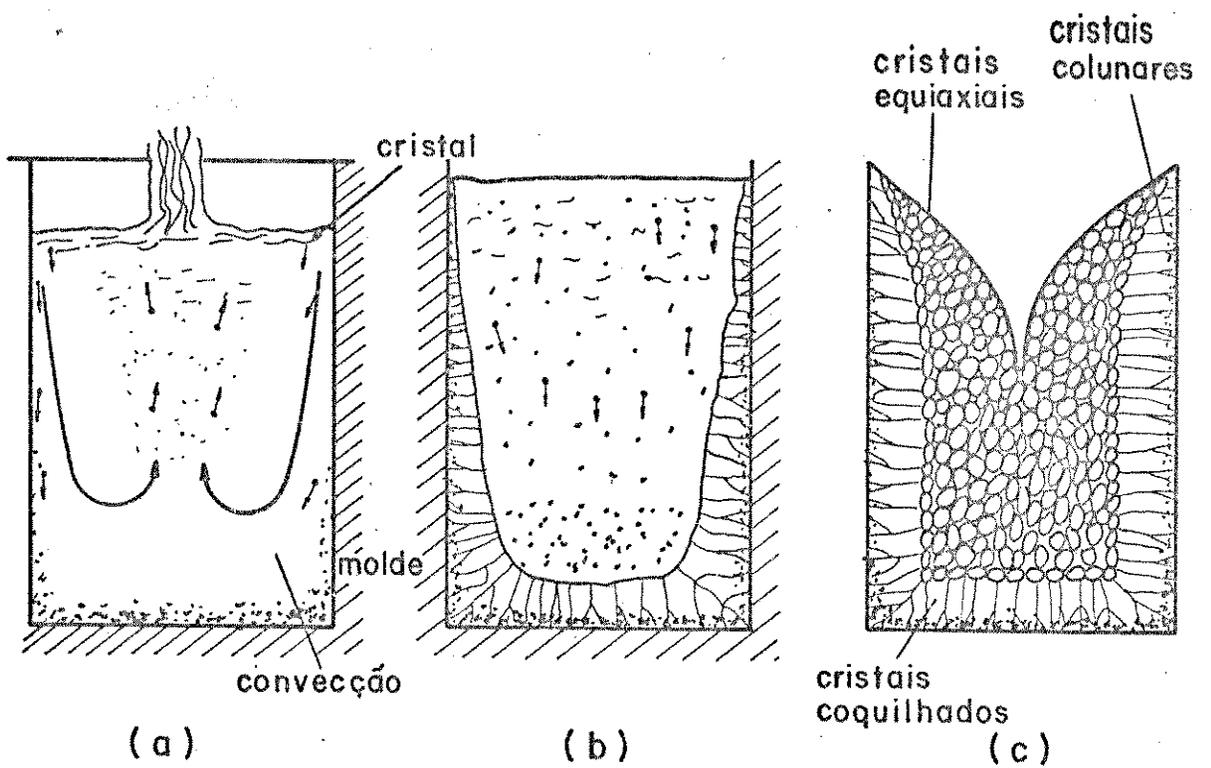


FIGURA II.34 - Ilustração esquemática da formação da macroestrutura de um lingote com as zonas coquilhada, colunar e equiaxial.

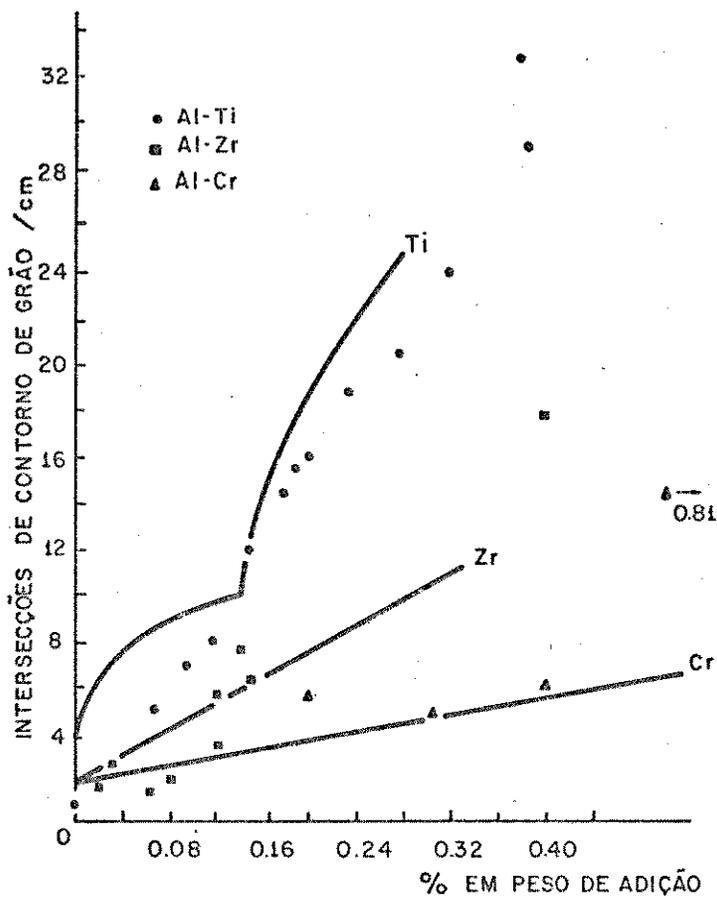


FIGURA II.35 - Comparação da potência de refino de grão do Alumínio pela adição de Titânio, Zircônio e Cromo⁽⁷⁹⁾.

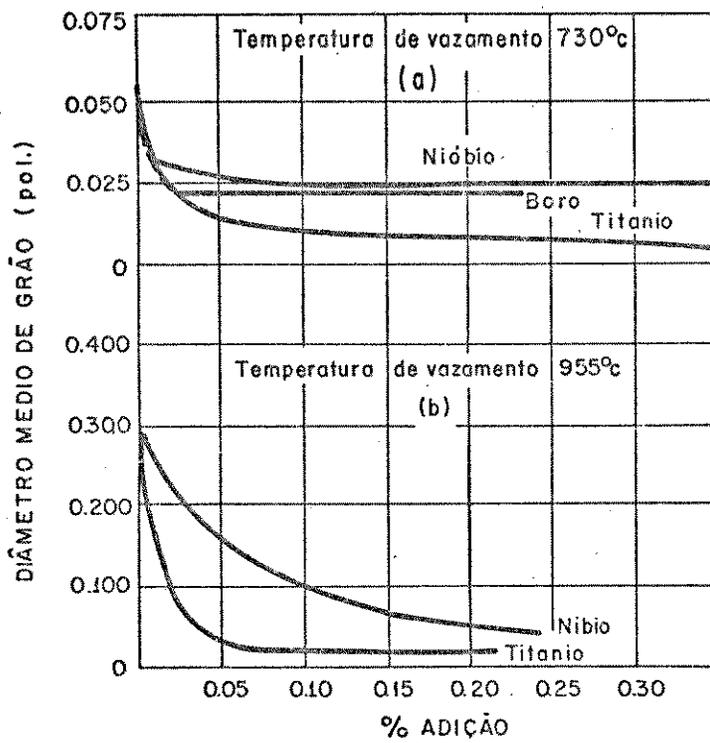


FIGURA II.36 - Efeito da adição de diferentes elementos no tamanho de grão de estruturas de Alumínio - 4,5% Cobre. (a) Temperatura de vazamento 730°C; (b) Temperatura de vazamento 955°C (76).

CAPÍTULO IIIREFINO DE GRÃO EM ESTRUTURAS DE FUNDIDOS E LINGOTESIII.1 - INTRODUÇÃO

O mecanismo de formação de estruturas, abordados no capítulo anterior, constituem as inúmeras ferramentas que podem ser utilizadas com a finalidade de obtenção de estruturas homogêneas com predominância de grãos equiaxiais de pequenas dimensões. Neste capítulo, os métodos e os processos que permitem ativar aqueles mecanismos serão apresentados e discutidos. Todavia, devido a utilização indiscriminada dos termos "método e processo" na indicação dos princípios em que se baseia uma determinada técnica operacional passa-se a adotar neste trabalho a seguinte convenção:

PROCESSO DE REFINO DE GRÃO⁽⁵⁾: Designar-se-á processo de refino de grão às técnicas ou meios operacionais utilizados com o fim de incentivar um ou mais mecanismos de formação de estruturas, através dos quais pode-se atingir um efeito de refino de grão desejado.

MÉTODO DE REFINO DE GRÃO⁽⁵⁾: Designar-se-á método de refino de grão os princípios físicos e/ou químicos nos quais os processos de refino de grão se baseiam, sendo três os métodos existentes.

III.2 - MÉTODO MECÂNICO

Consiste essencialmente em controlar as correntes de convecção naturais ou forçadas com o fim de quebrar mecanicamente ramos de dendritas, provocar a erosão do sólido formado ou destacar cristais junto as paredes do molde.

Desprezando-se as dependências morfológicas das dendritas em relação a composição química e as condições térmicas,

as quais foram analisadas anteriormente com a finalidade de localizar as regiões críticas de maior probabilidade de ruptura local. Vamos considerar primeiramente os efeitos dos fluxos de metal líquido como sendo o fenômeno principal no método mecânico.

Em um processo de solidificação normal, a convecção natural se apresenta através das diferenças de temperatura que forçam o movimento do líquido. Logo que o líquido é vazado, apresenta um determinado superaquecimento e as diferenças de temperatura do mesmo com respeito ao molde e a temperatura ambiente, diminuem com o tempo o que se traduz em uma diminuição do fluxo de líquido. A Figura III.1 sintetiza este efeito⁽⁸⁰⁾. Este fluxo de líquido está associado a uma forma de turbulência que produz flutuações de temperatura.

Esta distribuição natural do fluxo líquido pode ser aumentada ou diminuída através de diferentes artifícios mecânicos ou eletromagnéticos. A importância do fluxo de líquido no que se refere a sua influência sobre a estrutura, obriga-nos a detalhar tais processos.

III.2.1 - Redução da convecção

A convecção pode ser reduzida segundo os seguintes processos:

- a) Aplicação de um campo magnético: a aplicação de um campo magnético a um fluxo convectivo dá lugar a correntes parasitas que se opõem as correntes convectivas e as amortecem. De acordo com Utech e Flemings⁽⁸¹⁾ o efeito é notável se o número de Hartman, M , é grande quando comparado com a unidade.

$$M = \sqrt{\left(\frac{\sigma}{\rho v} \right)} (\mu H L)$$

onde

- μ = permeabilidade magnética
- H = intensidade do campo magnético
- σ = condutividade elétrica

ρ = densidade

L = dimensão característica do sistema (largura, altura)

ν = viscosidade cinemática do líquido

Os resultados de Utech e Flemings⁽⁸¹⁾ coincidem com os de Cole⁽⁵⁶⁾ no sentido de possibilitar medir o efeito do amortecimento da convecção através de termopares. Os mesmos indicam a redução das flutuações térmicas, devido a convecção natural, ao ser aplicado um campo magnético. A ordem da intensidade dos campos utilizados está situada entre 1000 e 2000 Gauss.

Nos vazamentos convencionais a ação do campo magnético, amortiza o chamado "momentum convectivo" que corresponde a quantidade de movimento resultante da operação de enchimento do molde, assim como os movimentos resultantes da convecção natural proveniente dos gradientes de temperatura existentes no líquido.

- b) Efeito Coriolis: Cole e Bolling⁽⁵⁶⁾ são os autores das maiores contribuições neste campo. Considerando-se um molde cilíndrico que pode girar suavemente ao redor de seu eixo central de simetria, o movimento do líquido corresponderá a rotação imposta até alcançar um regime estacionário em que o líquido gira com a mesma velocidade do molde. Neste estado haverá no líquido uma distribuição de momento. Como consequência o movimento de cada volume de líquido com relação ao eixo central necessita de uma quantidade de trabalho, que se traduz em uma força que se opõe a ação da convecção⁽¹⁸⁾. O grau de eficiência dessa força de amortecimento depende de variáveis tais como, o superaquecimento, a altura de líquido, etc. Uma forma de comprovar a eficiência, é observar o amortecimento das correntes convectivas por meio de termopares, vide Figura III.2.

Qualquer que seja o procedimento utilizado para amortecer a convecção, resultará que os gradientes no líquido serão maiores, uma vez que a transferência de calor no metal ocorrerá somente por condução⁽¹⁸⁾.

III.2.2 - Aumento do fluxo líquido

Assim como a redução da convecção pode ter influência sobre a estrutura dos lingotes, o aumento do fluxo de líquido também pode operar no mesmo sentido. Numerosos métodos para forçar o fluxo de líquido são citados na literatura. Aqui serão citados os que tiveram maior êxito ou pelo menos que mereçam uma melhor compreensão.

- a) Vibração mecânica ou ultrasônica^(53,82,83) dos moldes durante a solidificação do metal. O maior inconveniente deste método consiste em determinar as condições mais eficientes de amplitude e frequência de vibração, para refinar sem provocar defeitos estruturais⁽⁸⁴⁾. Vide Apêndice III.
- b) Aplicação de um campo magnético rotatório^(54,85,86,87,88,89), provocando um movimento do líquido na frente da interface o que eventualmente pode produzir mudanças estruturais. O inconveniente deste método está fundamentalmente na quantidade de energia necessária para se conseguir uma movimentação significativa de líquido, o que do ponto de vista econômico parece ser proibitivo.
- c) Aplicação de um campo magnético estacionário a um material, através do qual circula uma corrente elétrica. Mediante este procedimento Cole e Bolling⁽⁸⁹⁾ tem conseguido demonstrar que é possível forçar a convecção natural produzindo um fluxo líquido mais vigoroso.
- d) Rotação do molde^(56,90,91,92), coaxial ou excêntrico com relação ao eixo do sistema, enquanto a solidificação progride. Considerando somente o regime transiente, enquanto está presente o fluxo de Ekman, consegue-se uma grande agitação do líquido, conforme ilustram os gráficos das Figuras III.2 e III.3.

Uma maneira de impedir que o regime torne-se estacionário é desligando e ligando a centrífuga em tempos inferiores ao transiente.

O equacionamento da espessura da camada de Ekman, da velocidade radial e vertical do fluxo e o tempo de

atuação, estão apresentados no Apêndice IV.

- e) Oscilação alternativa do molde^(43,51,54,58,91,92), durante a solidificação⁽⁵⁶⁾, o que resulta numa atuação mais eficiente do fluxo de Ekman^(93,94), e consequentemente produz uma estrutura equiaxial mais refinada. (Vide Apêndice IV).
- f) Borbulhamento^{5,95,96,97,98)} do metal que se solidifica, provocado pela injeção de gás, ou por deposição de substância volátil "in situ" ou ainda pelo revestimento das paredes do molde por substância volátil.

III.3 - MÉTODO TÉRMICO

Consiste essencialmente em controlar o fluxo de calor do sistema metal/molde, impondo ao metal líquido que se solidifica, flutuações térmicas por convecção/condução, gradientes de temperatura e adequadas cinéticas de solidificação.

Basicamente são três os processos adotados para refinar grãos através do método térmico:

- a) Nucleação homogênea⁽⁶⁰⁾ - consiste em baixar a temperatura de uma pequena massa de metal de alta pureza em molde especial (que não apresente qualquer afinidade com o metal líquido) com a finalidade de desencadear a nucleação homogênea. Tal processo ainda não tem aplicações de caráter prático, servindo apenas como instrumento para demonstração da teoria da nucleação homogênea.
- b) Coquilhamento direto^(47,62) - consiste em impor ao sistema metal/molde, alto regime de extração de calor na sua interface, aliado a baixos superaquecimentos no vazamento.
- c) Coquilhamento em alimentadores^(23,99,100) - impondo ao metal em movimento, um regime de alta extração de calor, aliado a baixos superaquecimentos no vazamento. Uma das possibilidades de se impor um regime de

alta extração de calor é fornecida pela utilização de canais alimentadores refrigerados a água. No item III.5, deste capítulo voltaremos a considerar esta possibilidade, dentro da proposição de um novo processo de refino de grão.

III.4 - MÉTODO QUÍMICO

Consiste essencialmente em controlar o surgimento de substratos de nucleação no seio do metal líquido pela inoculação através de nucleantes ou compostos químicos adequados, ou adição de elementos de liga.

Os principais processos de refino de grão, baseados no método químico são:

- a) Deposição de substratos ou compostos químicos no fundo do molde ou lingoteira, ou adição dos mesmos no recobrimento das paredes do molde, de um modo adequado antes do vazamento. Os compostos químicos tem como função gerar substratos ao reagir com o metal líquido^(5,97).
- b) Inoculação prévia de substratos ou compostos químicos, devidamente acondicionados na forma de pós ou pastilhas^(52,55).
- c) Adições de elementos de liga^(72,74), impondo ao metal teores elevados de elemento de liga, com o fim de provocar um crescimento dendrítico, baseado no que foi exposto no capítulo anterior sobre rejeição do soluto na interface sólido/líquido. Este processo, embora enquadrado no método químico pertence também ao método mecânico. Na prática⁽⁵⁾, geralmente, essa adição é feita através de liga-mãe, previamente preparadas como o objetivo de difundir no seio do líquido substratos de nucleação heterogênea.

A Figura III.4 apresenta de forma resumida os métodos e processos de refino de grão, estabelecendo as implicações existentes entre os processos e os mecanismos ativados, numa ordem provável de significância.

III.5 - PROPOSIÇÃO DE UM PROCESSO DE REFINO DE GRÃO ATRAVÉS DE CANAIS ALIMENTADORES REFRIGERADOS A ÁGUA

O estudo de canais alimentadores refrigerados a água foram incluídos no presente trabalho, devido as suas características de promover a nucleação de cristais dentro do canal, os quais juntamente com o metal líquido com baixo superaquecimento proporcionam ótimas condições de refino.

As condições críticas de utilização destes canais estão relacionadas com a quantidade de metal líquido que deve passar pelo canal e as suas temperaturas de entrada e saída.

O dimensionamento de canais alimentadores refrigerados a água, conforme o modelo em proposição, difere substancialmente dos critérios adotados normalmente nos casos de solidificação de metais em moldes de areia ou coquilhas, onde a preocupação maior é conseguir um bom preenchimento do molde. Nestes casos, os materiais utilizados na construção dos canais, são geralmente refratários, para garantir a minimização das perdas de calor do metal líquido durante sua trajetória até encontrar o molde propriamente dito. No caso em proposição a intenção é justamente contrária, ou seja, desejasse otimizar a perda de calor do metal líquido, por comprimento do canal. Daí a utilização de água como fluido refrigerante, atuando no sentido de melhorar o processo de troca de calor, permitindo a eliminação do superaquecimento do metal líquido em comprimentos relativamente pequenos.

Contudo, ambos os processos apresentam como condição de contorno, o livre fluir de uma determinada quantidade de material, suficiente para preencher o molde, sem apresentar defeitos. Tal tarefa entretanto é mais crítica para os canais alimentadores a água, dado o seu compromisso em eliminar o superaquecimento, o que fatalmente implica numa maior tendência do metal vir a solidificar obstruindo o canal.

Objetivando não permitir o fechamento do canal, devido a solidificação do metal dentro do mesmo, estabelecemos uma formulação fornecendo o comprimento limite crítico do canal.

Consideremos, como é mostrado na Figura III.5, um elemento de volume de metal líquido $dV(\text{cm}^3)$, percorrendo um canal de comprimento L (cm), tendo sido vazado com a temperatura $T_V(^{\circ}\text{C})$,

apresentando temperatura de fusão $T_f(^{\circ}\text{C})$ e encontrando-se num determinado instante com a temperatura $T(^{\circ}\text{C})$.

Consideremos a hipótese simplificadora de que a dissipação do superaquecimento se processa apenas através da chapa metálica refrigerada a água, desprezando-se as perdas através do refratário, nos instantes iniciais do processo. Seja $T_0(^{\circ}\text{C})$ a temperatura de regime da água, sendo h_i o coeficiente de transmissão de calor da interface metal/canal ($\text{cal}/\text{cm}^2 \cdot \text{C} \cdot \text{seg.}$). Sendo \bar{h}_i o coeficiente de transmissão de calor da interface metal/canal, corrigido, por um fator λ , para considerar as perdas acima citadas. Seja $dQ(\text{cal})$ a quantidade de calor retirado do metal líquido, através de um elemento de área $dA(\text{cm}^2)$, num tempo $dt(\text{seg.})$. Então teremos a equação de equilíbrio térmico dada por:

$$\frac{dQ}{dA dt} = \bar{h}_i (T - T_0) \quad (\text{III.1})$$

onde

$$dQ = dV \rho C dT \quad (\text{III.2})$$

onde ρ é a densidade do metal líquido (g/cm^3) e C o calor específico do metal líquido ($\text{cal}/\text{g}^{\circ}\text{C}$).

Consideremos ainda a espessura do canal e (cm), a largura a (cm) e um elemento de comprimento dado por dx (cm), os quais convenientemente substituídos nas equações (III.1) e (III.2) fornecem:

$$\frac{dx a e \rho C dT}{dx a dt} = \bar{h}_i (T - T_0) \quad (\text{III.3})$$

Sendo v a velocidade do metal líquido (cm/s) a razão entre um elemento de comprimento de canal percorrido dx (cm) no espaço de tempo dt (seg.).

Substituindo em III.3 e integrando temos:

$$\frac{v e \rho C}{\bar{h}_i} \int_{T_v}^{T_f} \frac{dT}{T - T_o} = \int_0^{L_c} dx \quad (\text{III.4})$$

onde

$$L_c = \frac{\rho C v e}{\bar{h}_i} \log e \left(\frac{T_v - T_o}{T_f - T_o} \right) \quad (\text{III.5})$$

Sendo L_c , o comprimento crítico, ou seja o espaço que o metal deve percorrer no canal refrigerado até perder todo o superaquecimento e começar o processo de solidificação.

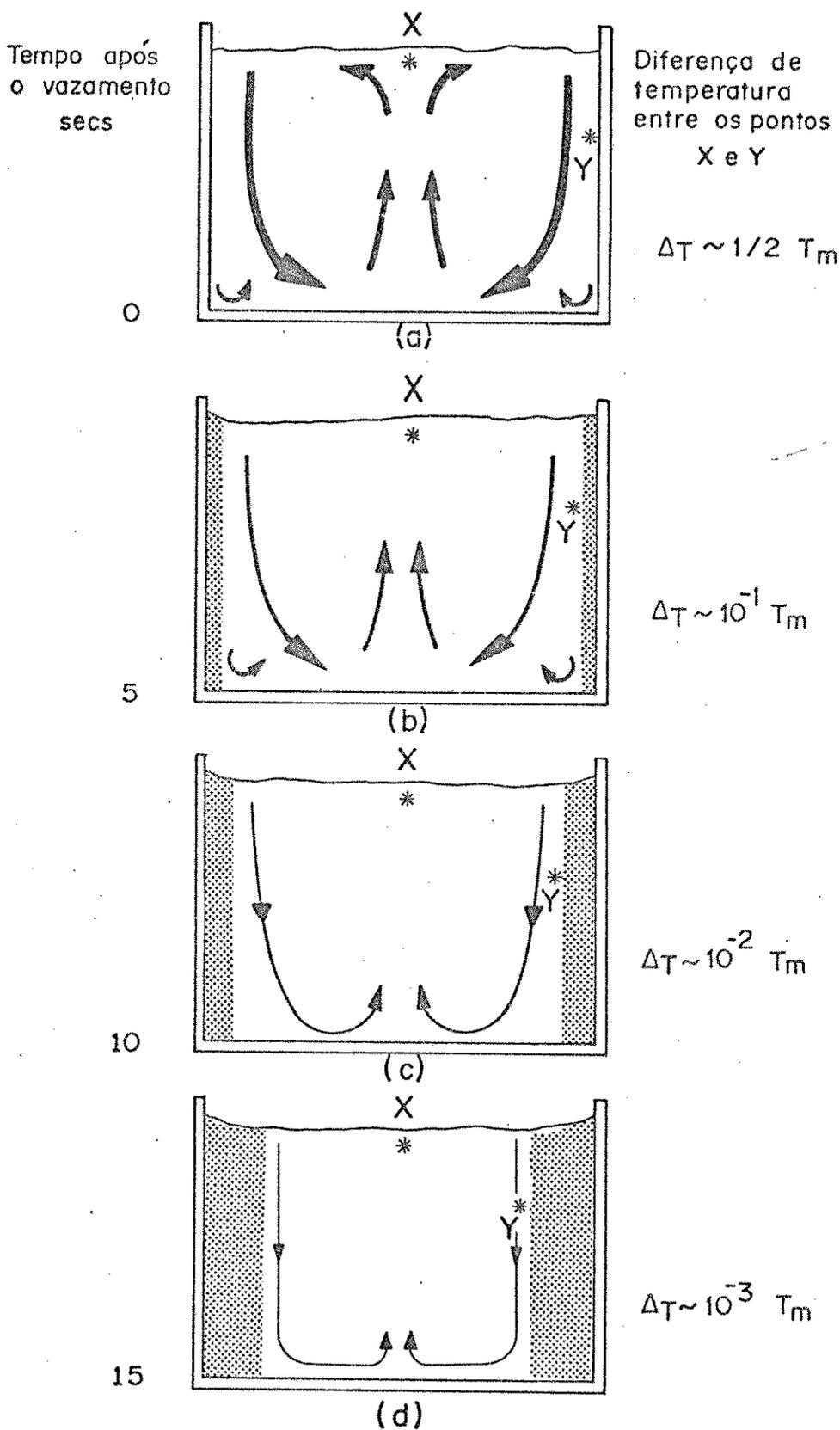
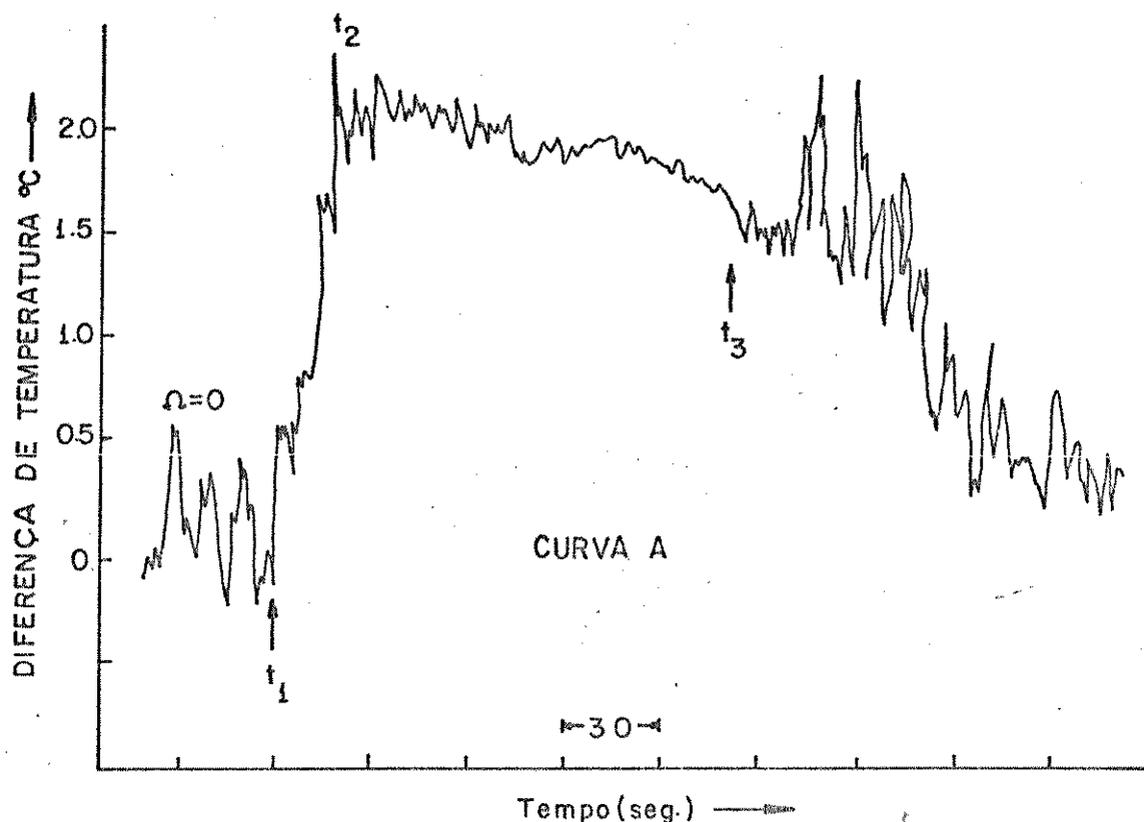
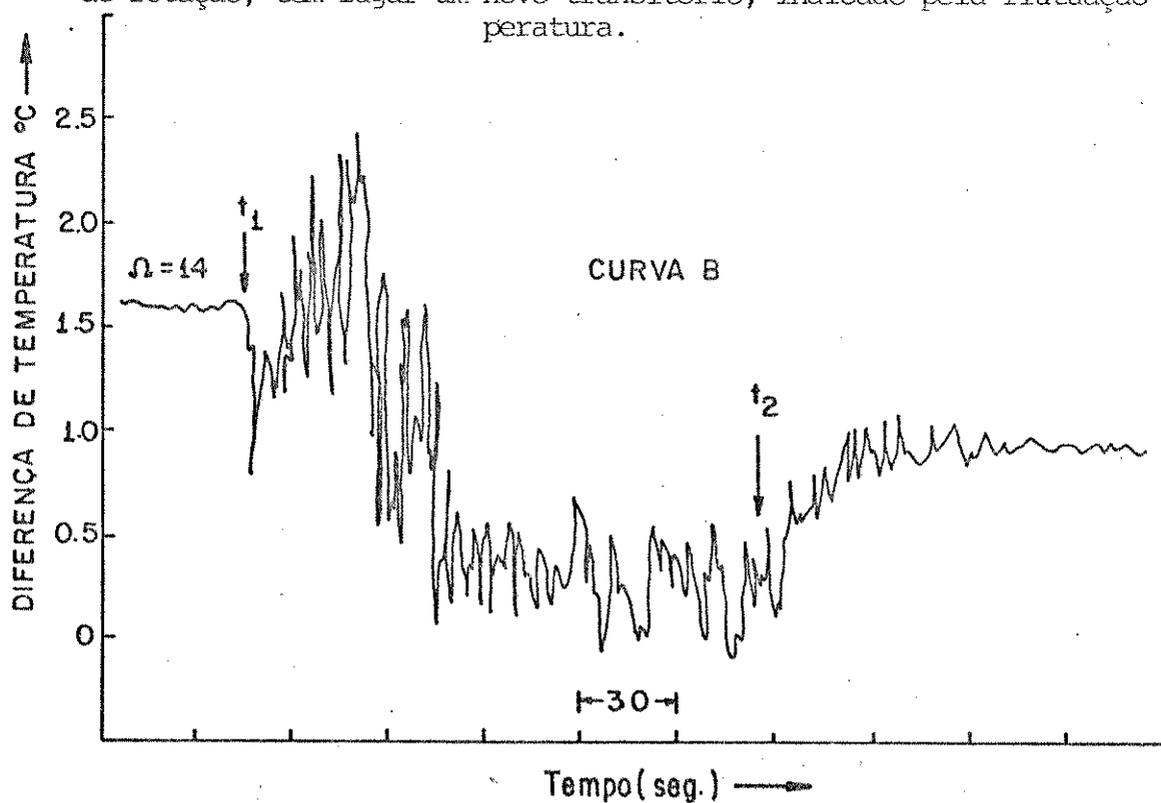


FIGURA III.1 - Distribuição do fluxo de fluido num lingote. Quando uma mudança na temperatura é introduzida nas paredes do molde, pelo vazamento do metal líquido, grandes diferenças de temperatura são criadas e ocorrem rápidos fluxos de convecção. O transporte de calor para o molde (do metal líquido) implica na diminuição das diferenças de temperatura. O decrescimento da força de flutuação, implica num decrescimento da velocidade do fluxo, e assim por diante, até que a temperatura torna-se estável e não ocorrem mais fluxos.



Curva A: Início do registro, com molde estacionário.

Em t_1 , início da rotação, grandes fluxos traduzidos pelas grandes diferenças de temperatura; Em t_2 , fim do transitório, rotação em regime, com baixos fluxos de fluidos, como indicam as diferenças de temperatura; Em t_3 , fim de rotação, tem lugar um novo transitório, indicado pela flutuação da temperatura.



Curva B: Início do registro, com molde rodando em regime

Em t_1 , início do transitório, a rotação foi desligada.

Em t_2 , fim do transitório, molde novamente em rotação.

FIGURA III.2

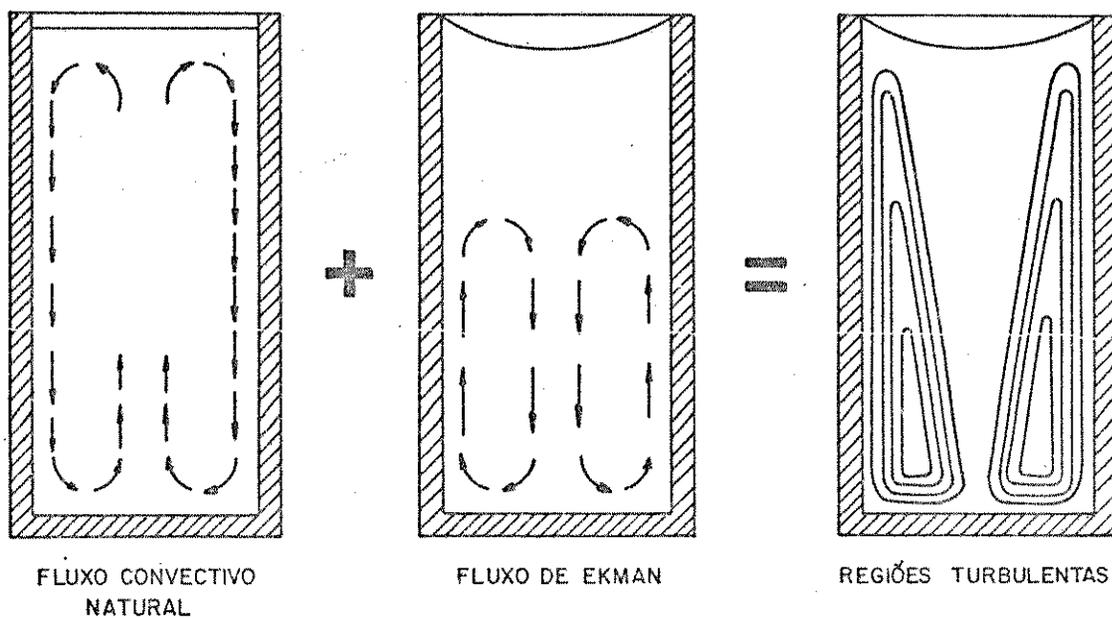
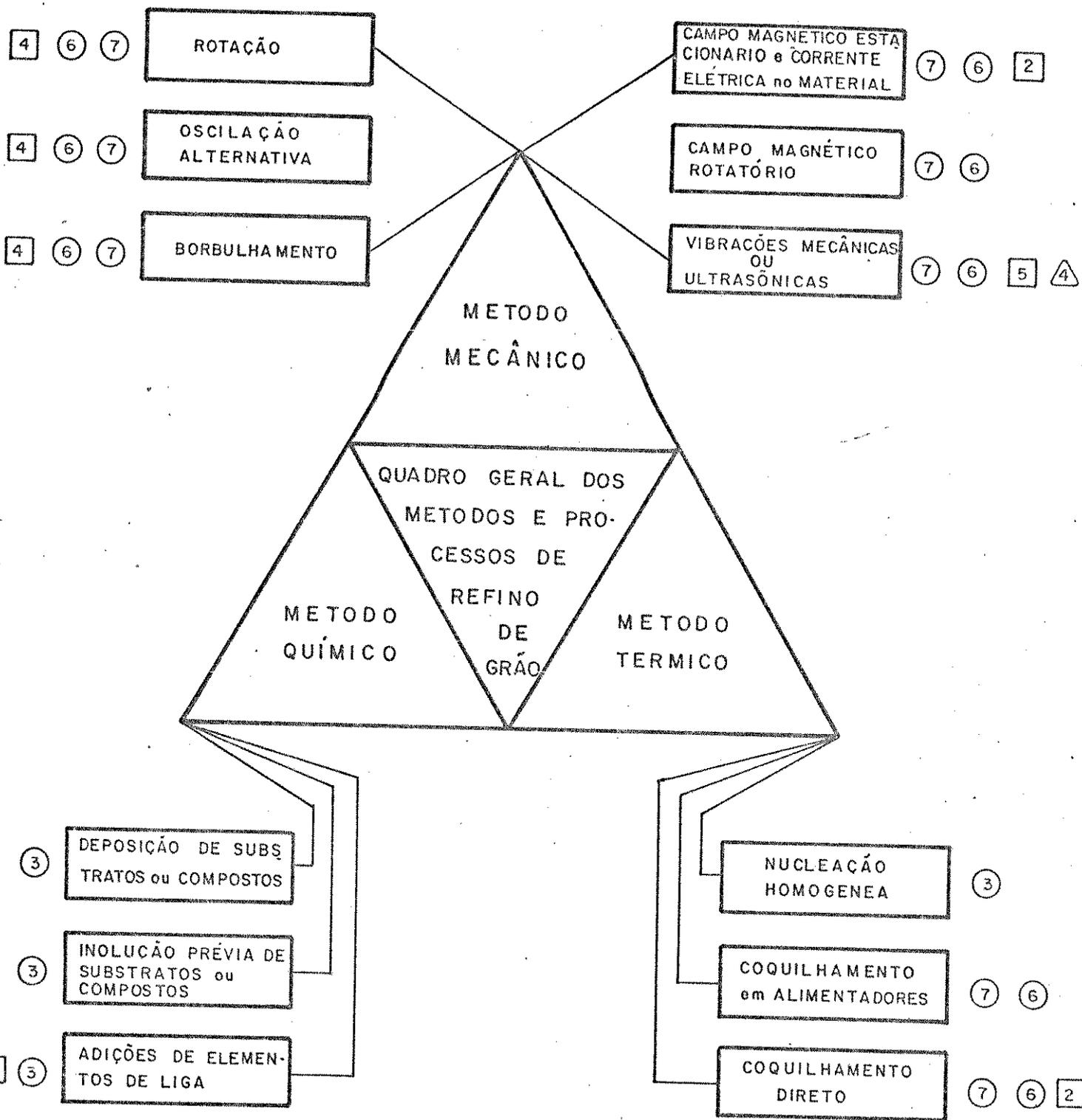


FIGURA III.3 - Esquema das regiões de alta vorticidade no metal líquido, caracterizado pela somatória de fluxo convectivo e do fluxo de Ekman.



- 1 Mecanismo do Superesfriamento Constitucional
- 2 Mecanismo de "Big Bang"
- 3 Mecanismo da Nucleação Extensiva
- 4 Mecanismo de "Showering"
- 5 Mecanismo da "Cavitação"
- 6 Mecanismo da Multiplicação Cristalina
- 7 Mecanismo de Ohno

FIGURA III.4 - Quadro geral dos métodos e processos de refino de grão, com a sequência ○ □ △ indicando a propriedade de ocorrência dos prováveis mecanismos ativados.

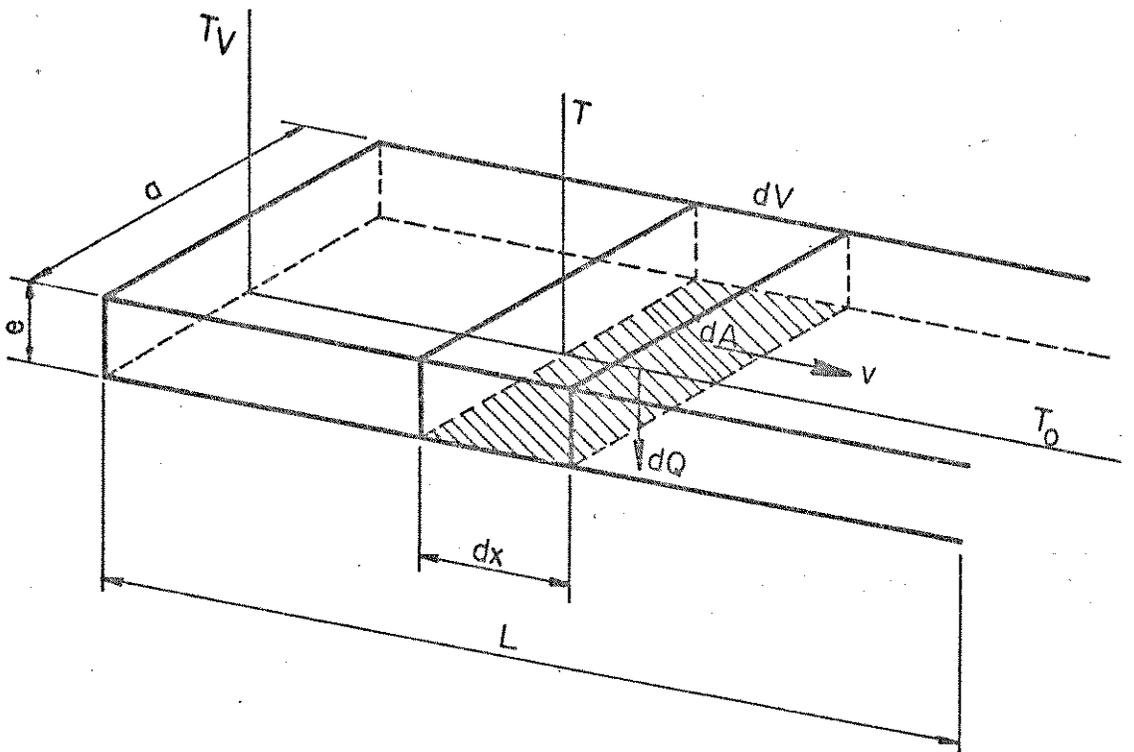


FIGURA III.5 - Representação esquemática do canal de alimentação refrigerado a água

CAPÍTULO IVMATERIAIS, EQUIPAMENTOS E MÉTODOSIV.1. MATERIAISIV.1.1. Materiais utilizados nas experiências

A Tabela IV.1 apresenta os metais utilizados nas experiências, bem como, seus respectivos graus de pureza. As análises químicas para determinação do grau de pureza foram realizadas "via úmida" através dos Laboratórios de Análises da Metal Leve S.A.

A adoção de metais com "grau de pureza comercial" teve como objetivo estabelecer uma maior proximidade com os processos realizados na prática da fundição.

IV.2. EQUIPAMENTOSIV.2.1. Equipamentos de fusão, lingoteiras, instrumentos de operação, controle e medida

A fusão dos metais procedem-se em cadinhos Salamander de Carbetto de Silício em forno de resistência elétrica com potência de 7 Kw do tipo "poço" com capacidade de atingir temperaturas da ordem de 1000°C a 1200°C tendo como fator limitante sua resistência elétrica de fio Kanthal A-1 de diâmetro 3mm. Procurou-se manter as mesmas condições operacionais de vazamento, utilizando lingoteiras recém recobertas internamente para evitar uma eventual ação do meio ambiente sobre o recobrimento. Também procurou-se manter constante o tempo e a altura do vazamento.

Os vazamentos procederam-se em moldes cilíndricos de aço ABNT 1020 de 60mm de diâmetro interno, 120mm de altura útil (+ 60mm de "cabeça quente") e com espessuras de parede de

METAL	COMPOSIÇÃO QUÍMICA - PORCENTAGEM EM PESO											CLASSIFICAÇÃO ABNT
	Al	Zn	Pb	Sn	Si	Fe	Cu	Mg	Mn	Cr	Ni	
Alumínio	Resto	0,005	-	-	0,12	0,09	0,002	0,19	0,002	-	0,004	Al 1100 com 0,19% Mg
Cobre	-	-	0,002	-	0,09	-	Resto	-	-	0,27		Cobre ligado

TABELA IV.1 - Metais com seus respectivos graus de pureza, empregados para realização das experiências (Análises químicas realizadas pela Metal Leve S.A.)

5 e 15mm (vide Figura IV.1). Uma grande porcentagem dos ensaios foi realizada com moldes revestidos com Dycote 39 (isolante à base de Alumina, dissolvido em água na proporção 5:6 em peso e aplicado na forma de "spray") e os demais com moldes polidos.

As temperaturas de entrada e de saída do metal nos canais refrigerados, bem como os tempos de solidificação foram registrados através de termopares tipo K Chrommel-Alumel da BICC de 1,5mm de diâmetro de isolamento mineral e capa protetora Inox 25/20. Os registradores utilizados foram o Yokogawa, tipo 3047, com precisão de $\pm 10^{\circ}\text{C}$, sensibilidade 50 mV e velocidade do papel 20 cm/min, para dois canais independentes.

IV.2.2. Equipamentos para agitação mecânica do sistema metal/molde

A pesquisa criteriosa do controle de estruturas de solidificação por agitação mecânica do sistema metal/molde, solicitou a utilização de equipamentos de vibração, impacto, oscilação e rotação que possibilitassem um perfeito controle das componentes dinâmicas impostas ao sistema. Porém os equipamentos convencionais que poderiam ser utilizados, apresentavam um alto custo, uma vez que a maioria deles é importada e muitas vezes são projetados para uma faixa de utilização em termos de capacidade de carga, amplitudes e frequências, mais ampla do que as requeridas para o nosso estudo. Uma das principais condições de contorno foram os tempos de solidificação, que para as dimensões dos lingotes em estudo (300 cm^3) são relativamente pequenos e uma vez que o vazamento se procedeu com a lingoteira estática, tornou-se imperiosa a obtenção de modos de agitação com transientes mínimos. Visando atender tais exigências foram construídos um oscilador torcional, um vibrador vertical, um impactador horizontal e uma centrífuga, com as especificações dadas pela Tabela IV.2.

Todos os equipamentos de agitação construídos, possibilitavam um prévio ajuste das condições dinâmicas que seriam impostas ao sistema metal/molde.

No caso das experiências com moldes refrigerados, o termopar que registrava a temperatura de entrada do metal líquido foi pintado com grafita a fim de facilitar a sua retirada

	AMPLITUDE	FREQUÊNCIA (ROTAÇÃO)	CARGA	FIGURAS
OSCILADOR TORCIONAL	180°	0 a 5 Hz	30 kgf	IV.3-4
VIBRADOR VERTICAL	2 a 10mm	0 a 50 Hz	30 kgf	IV.5-6-7
IMPACTADOR HORIZONTAL	0 a 30mm	0 a 30 Hz	30 kgf	IV.8-9
CENTRÍFUGA	-	10 a 1800 rpm	30 kgf	IV.9-10

TABELA IV.2 - Características dos equipamentos projetados e construídos para realização das experiências do presente trabalho.

e reutilização.

Em algumas experiências com moldes refrigerados utilizou-se seis termopares a fim de se levantar o perfil de distribuição de temperatura ao longo do comprimento do canal. Sendo que os registros foram realizados por pontos, em intervalos de tempo de 1 segundo num registrador PHILLIPS PM 9831, com sensibilidade de 34 mV, velocidade do papel 20 cm/min e precisão de $\pm 2^{\circ}\text{C}$.

A foto da Figura IV.2 dá uma vista de conjunto dos instrumentos utilizados no trabalho.

Para controle da temperatura do metal fundido foi utilizado um termopar Chrommel-Alumel com isolação mineral revestido por uma bainha protetora de aço inoxidável 18/8, de 3,18mm de diâmetro, acoplado a um registrador digital marca Leeds & Northrup modelo Numatron 923.

No caso particular de moldes rotatórios, foi necessária a construção de um dispositivo especial, para capacitação dos sinais enviados pelo termopar, sem que o mesmo agitasse o metal líquido (vide Figura IV.11 e 12)

IV.2.3. Canais alimentadores refrigerados a água

A segunda etapa do presente trabalho, exigiu a construção de canais refrigerados a água, os quais eram assim constituídos: (Figura IV.13) na parte inferior servindo de interface entre o fluxo ascendente da água refrigeradora e o descendente de metal líquido, uma chapa de aço ABNT 1030 de 1mm de espessura, revestida com Dycote 39 e parcialmente ou totalmente polida. Dois calços intermediários, que determinavam a espessura do canal, e um retentor traseiro, com orifício para permitir a introdução de um termopar, também metálico e revestidos com Dycote 39. A parte superior compunha-se de um tijolo refratário, recoberto com Dycote 39 e em alguns casos apresentando orifícios para instalação de termopares (vide Figura IV.14).

A chapa inferior foi refrigerada com água numa vazão constante, de 1.100 litros por hora, registrada por um rotâmetro instalado no final da tubulação. (vide Figura IV.2). Os

canais mediam 20mm de largura, com variações de espessura de 1 a 9mm e de comprimento de 50 a 150mm.

Objetivando estabelecer a quantidade de material que passaria através do canal, antes do mesmo entupir, dispunhamos de 1,50 dm³ de metal líquido para cada vazamento. Como a capacidade da lingoteira era de somente 0,330 dm³, esta foi montada sobre um suporte giratório, o qual quando acionado permitia o fluxo de metal ir de encontro a um cadinho sobressalente (vide Fig. IV.15).

IV.3. MÉTODOS

IV.3.1. Medida de Tempos e Temperaturas

O tempo total de solidificação foi medido por dois processos diferentes: processo visual através de cronômetros válido para metais puros ou comercialmente puros que consiste em observar o fechamento do rechupe, e processo instrumental através do registro de temperaturas por termopar mergulhado no metal que se solidifica (vide Figura IV.16), posicionado no ponto de fechamento do rechupe. Em qualquer dos casos, o tempo total de solidificação é considerado como sendo o tempo transcorrido desde o instante do vazamento até o instante em que toda a massa de metal líquido esteja solidificada. Para metais puros ou de pureza comercial ou mesmo para ligas com baixo teor de soluto, em que a interface de crescimento apresenta uma zona pastosa suficientemente pequena, o processo visual por cronometragem se apresenta vantajoso pela sua maior facilidade e simplicidade de aplicação aliada a exatidão que pode apresentar na resposta, fato este facilmente comprovado, pela comparação com o outro método de medida. É importante salientar que a exatidão na resposta que o processo visual apresenta é resultado da fácil caracterização do instante inicial do vazamento e do instante em que a última porção de líquido se solidifica, diante de lingotes que apresentam pouca ou desprezível zona pastosa. Tal processo, entretanto, não é comumente aceito cientificamente sem que haja um número mínimo de coincidências com o outro processo, pois apesar de exato não é caracterizado por boa precisão. O processo instru

mental através de registro de temperaturas por termopar, consiste em extrair da curva de esfriamento do lingote e do conhecimento da velocidade do papel do refrigerador o tempo total de solidificação. Também neste caso a pureza do metal ou a presença de elementos de liga introduzem uma maior dificuldade de interpretação da curva de esfriamento, pois a presença de segundas fases pode acarretar dúvidas na localização do ponto da curva que corresponde ao último sólido formado. Este processo, perfeitamente aceito cientificamente apresenta maior precisão que o anterior, muito embora a localização do termopar quase sempre comprometa sua exatidão de resposta. A Figura IV.14 ilustra o processo instrumental.

O tempo de dissipação do superaquecimento, ilustrado também na Figura IV.16, ao contrário do tempo total de solidificação foi medido sempre através do registro da curva de esfriamento do lingote, ou seja por processo instrumental.

A temperatura do metal líquido foi sempre controlada através de termopar acoplado a indicadores digitais de temperaturas, tomando-se cuidados para que seu valor não fosse significativamente além do superaquecimento desejado, evitando com isto a influência inesperada de fatores dependentes de temperatura, como por exemplo dissolução de gases.

O superaquecimento foi medido através do registro da curva de esfriamento do lingote que também se encontra ilustrado na Figura IV.15.

IV.3.2. Metalografias

Para realização das macrografias todos os lingotes foram seccionados longitudinalmente ao meio por operação de serramento e em seguida usinados por operação de torneamento de faceamento. As condições de usinagem, nestas operações, foram as mais suaves possíveis com o fim de se evitar aquecimentos e esforços de corte excessivos que pudessem caracterizar alguma alteração estrutural, como por exemplo a recristalização.

Posteriormente os lingotes sofreram um lixamento com lixas de granulação, 180, 220, 400 e 600 para somente então virem a ser atacados pelos reagentes apresentados na Tabela IV.3.

METAL OU LIGAS DO LINGOTE	REAGENTES PARA MACROGRAFIAS
Alumínio Comercial	Solução constituído de 64 ml de Ácido Clorídrico, 16 ml de Ácido Nítrico e 4 ml de Ácido Fluorídrico.
Liga Alumínio-Cobre 4,75%	Reagente de Keller para macrografia ou seja: 15 ml de Ácido Fluorídrico, 4,5 ml de Ácido Nítrico, 9,0 ml de Ácido Clorídrico 271,5 de Água Destilada.

TABELA IV.3 - Reagentes utilizados nos ataques macrográficos.

Alguns lingotes, tiveram a outra metade seccionada transversalmente a 60mm de altura, sendo posteriormente polidos e atacados conforme o explanado acima.

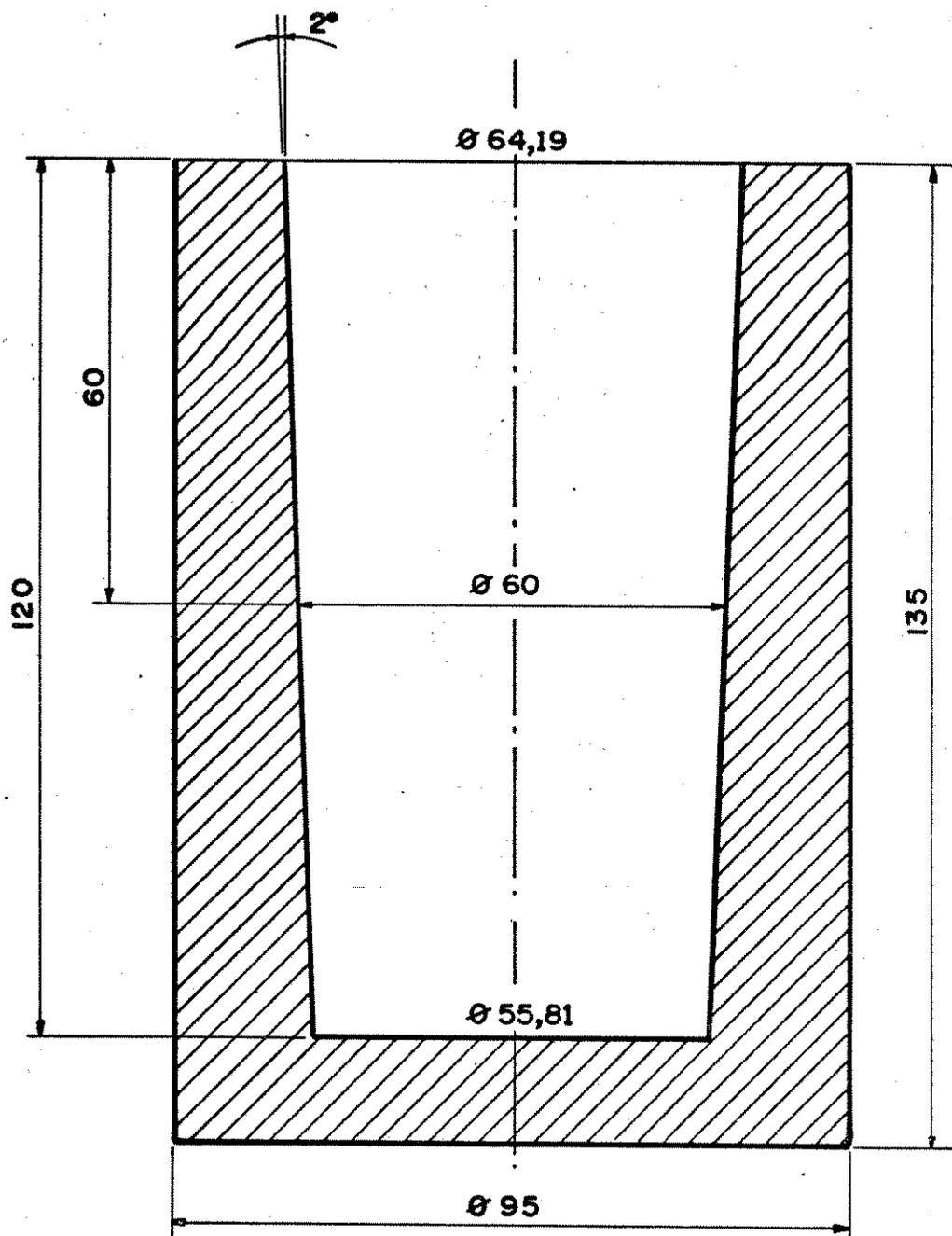
IV.3.3. Quantificação do Grau de Refino

Dois foram os parâmetros utilizados na determinação do grau de refino das estruturas dos lingotes obtidos no trabalho. Porcentagem da zona equiaxial refinada e tamanho de grão equiaxial.

A porcentagem da zona refinada foi medida através de método planimétrico aplicado sobre a metade inferior dos lingotes solidificados no trabalho considerando que a metade superior tenha atuado como se fora um massalote, onde se concentram todos defeitos entre eles principalmente o rechupe. A Figura IV 17 ilustra as regiões acima caracterizadas.

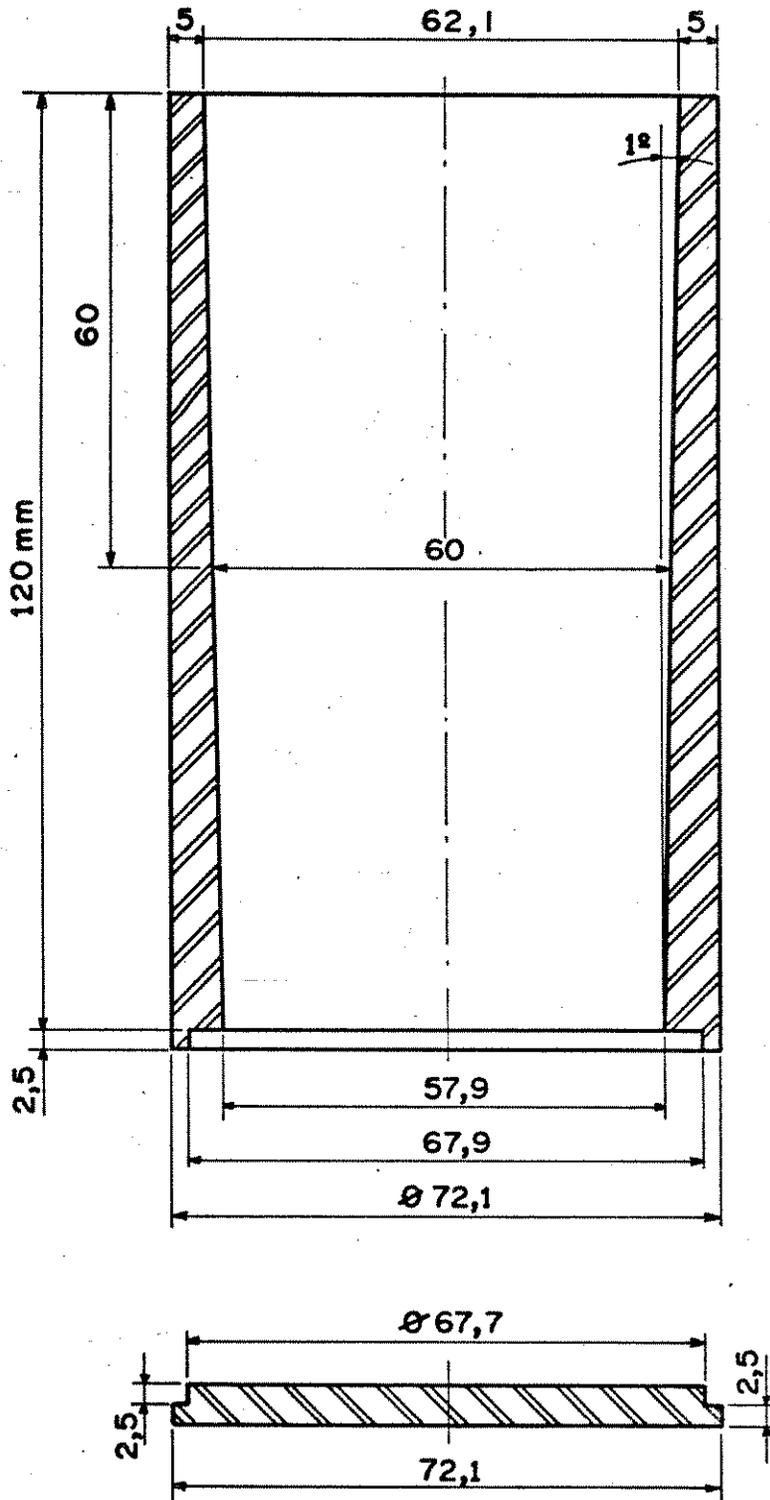
O tamanho de grão, medido por amostragem sobre a região estratégica da zona equiaxial, conforme indica a Figura IV.4, foi obtido através de método contemplado na literatura, de autoria de Hilliard⁽⁴⁾ que permite estimar o tamanho de grão relacionado ao número de contagens das intersecções dos contornos de grão com uma circunferência de diâmetro conhecido. Tal método pode ser aplicado superpondo-se uma circunferência de diâmetro conhecido sobre uma macro ou uma micrografia (solução adotada neste trabalho conforme ilustra a Figura IV.18 ou sobre um microscópio de projeção ou ainda diretamente sobre a amostra

com lentes apropriadas (circunferências desenhadas sobre a lente). O método recomenda uma rotina de procedimento que se encontra descrita no ANEXO, que permite calcular com base no número de intersecções entre os contornos de grão e a circunferência, o tamanho médio de grão (ϕ) e o intervalo de confiança deste tamanho médio para 95% de certeza.



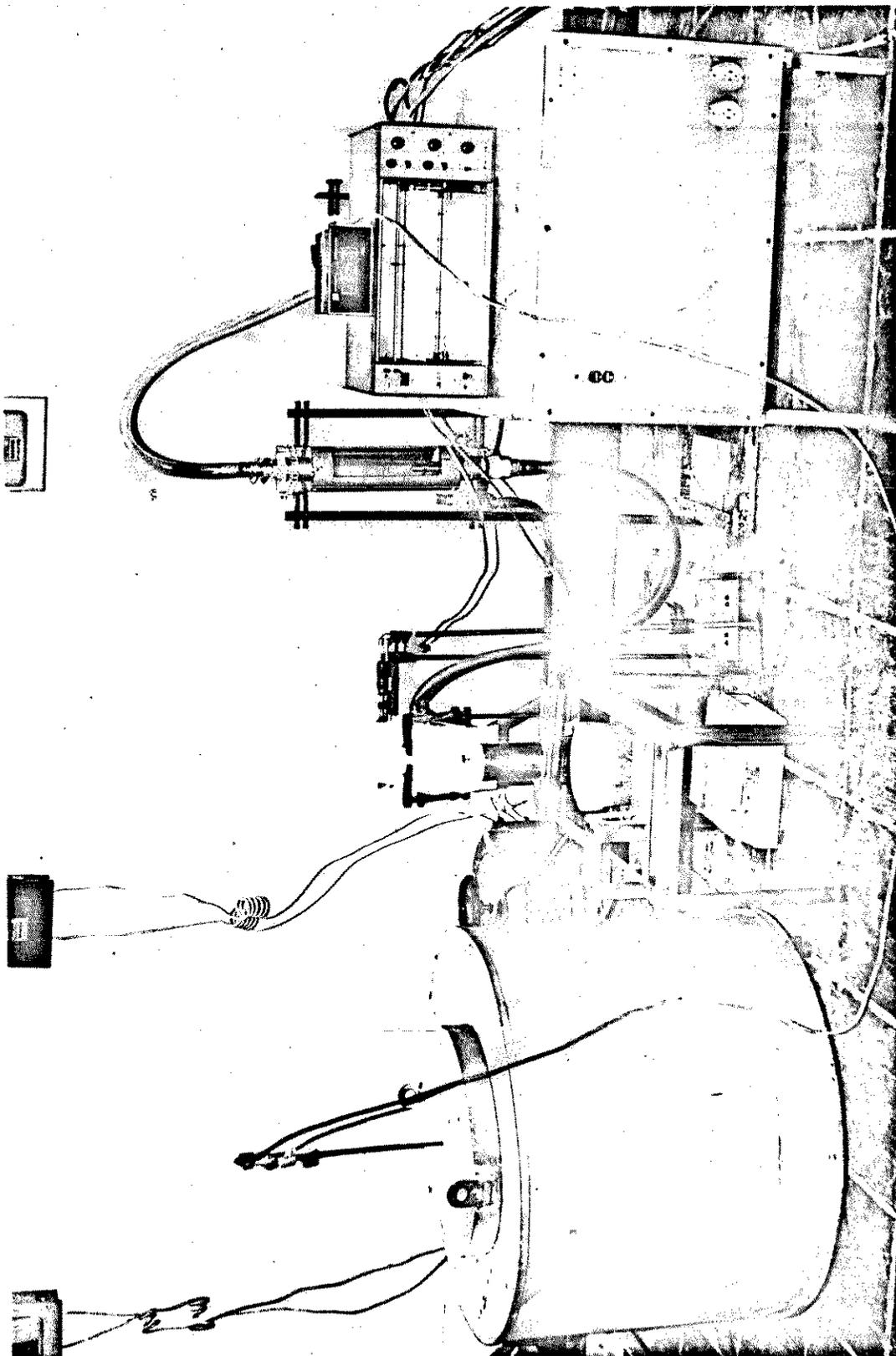
(a)

FIGURA IV.1 - Dimensões do molde utilizado



(b)

FIGURA IV.1 - Dimensões do molde utilizado



LEGENDA DA FIG. IV.2

- 1. Forno
- 2. Termopar
- 3. Conjunto do Canal Refrigerado
- 4. Lingoteira
- 5. Cadinho
- 6. Rotâmetro
- 7. Indicador Digital de Temperaturas
- 8. Registrador Potencio métrico de temperaturas
- 9. Recostato de Controle do Forno
- 10. Suporte Giratório da Lingoteira.

FIGURA IV.2 - Vista do conjunto dos equipamentos utilizados nas experiências com canais refrigerado a água.

LEGENDA DA FIG. IV.3

1. Forno
2. Termopar
3. Reostato de Controle do Forno
4. Indicador Digital de Temperaturas
5. Registrador Potenciométrico de Temperaturas
6. Termopar
7. Lingoteira
8. Oscilador Torcional Harmônico

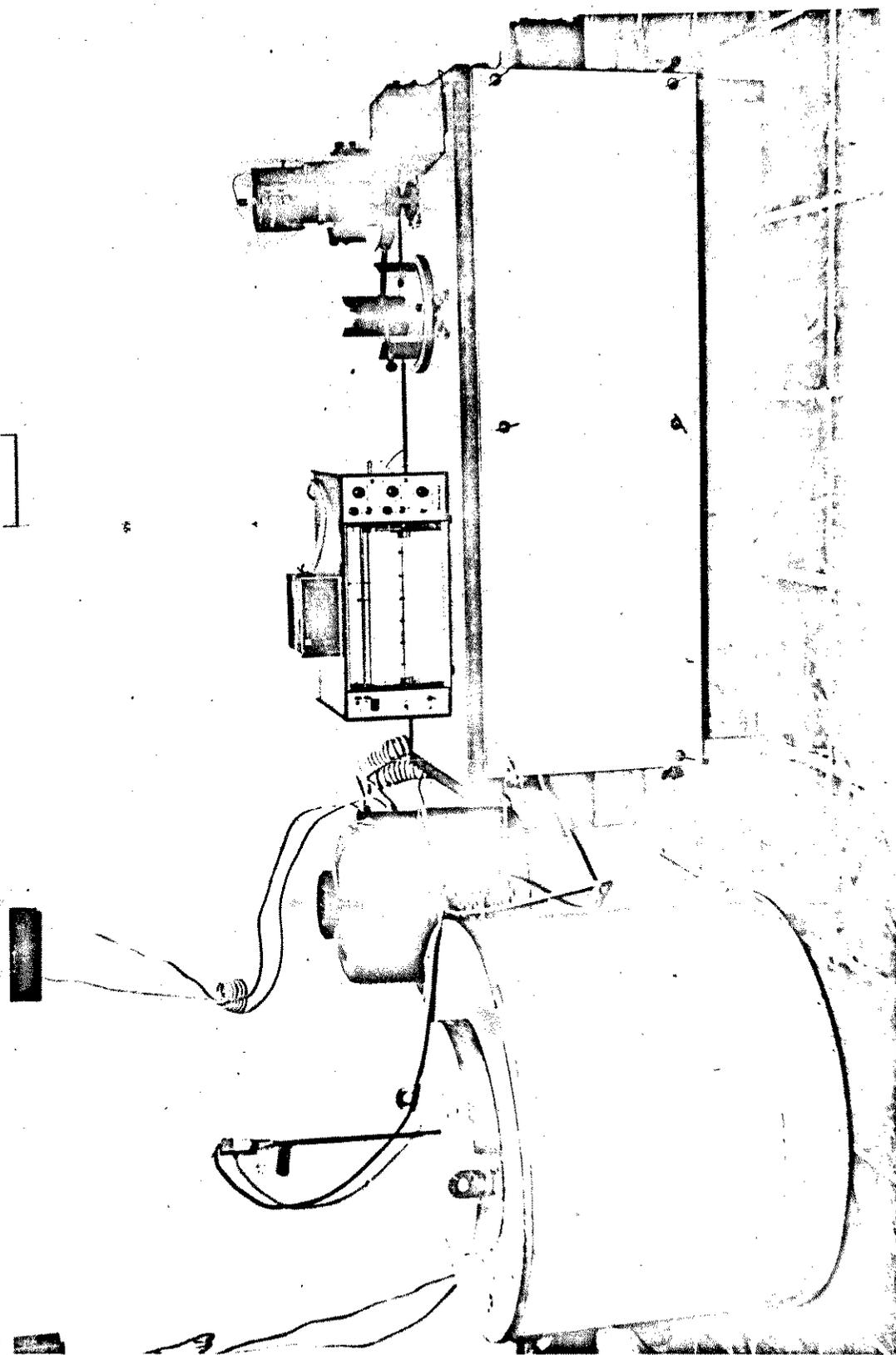


FIGURA IV.3 - Vista do conjunto dos equipamentos utilizados nas experiências com oscilação tórcional harmônica

LEGENDA DA FIG. IV.5

1. Forno
2. Indicador Digital de Temperaturas
3. Registrador Potenciométrico de Temperaturas
4. Termopar
5. Vibrador vertical
6. Lingoteira
7. Termopar

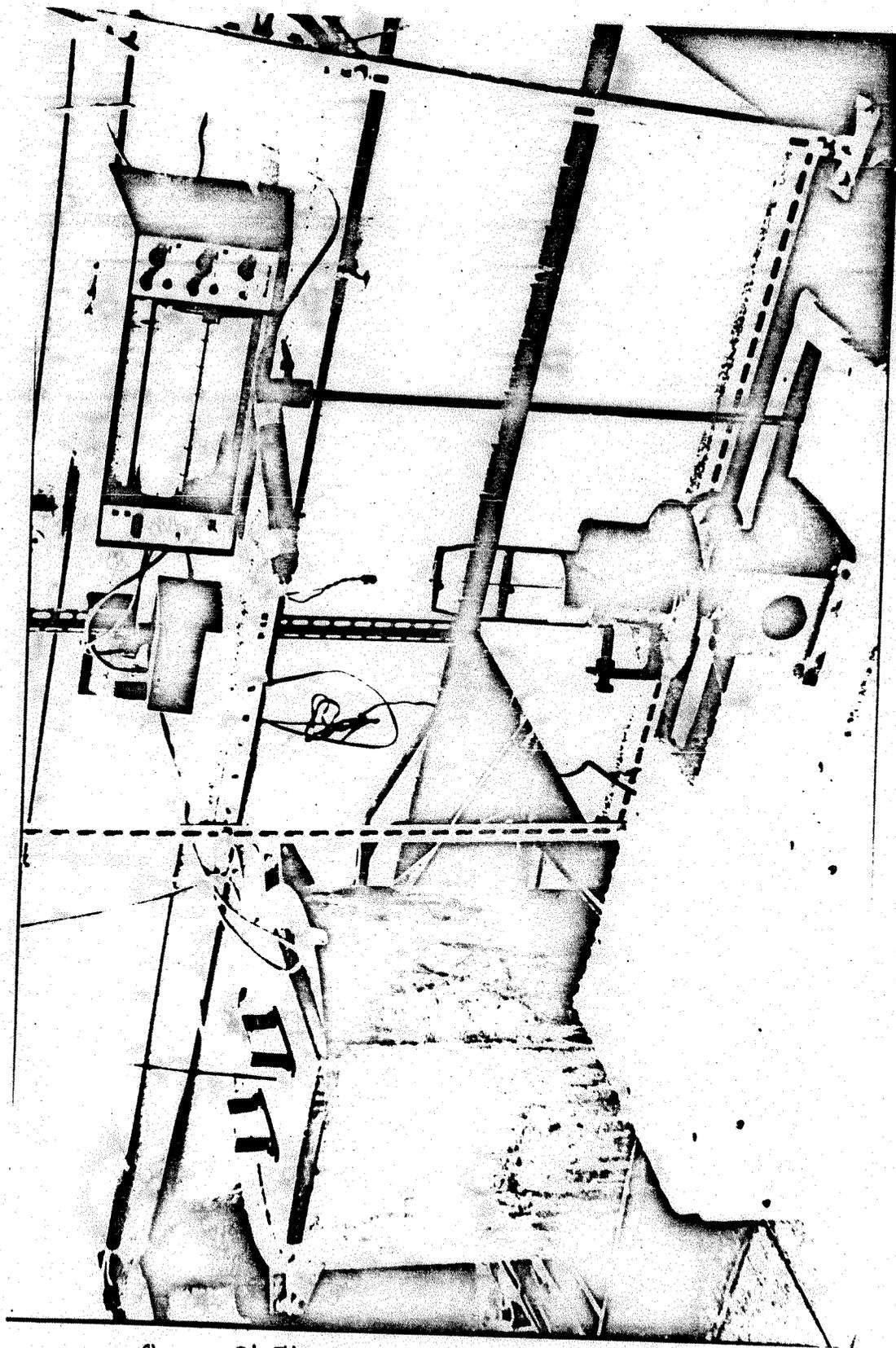


FIGURA IV.5 - Vista do conjunto de equipamentos utilizados para experiências com vibração vertical.

LEGENDA DA FIG. IV.8

1. Termopar
2. Registrador Potencio_ métrico de Temperatu_ ras
3. Indicador Digital de temperaturas
4. Lingoteira
5. Suporte Giratório da Lingoteira
6. Base
7. Impactador
8. Conjunto Biela-Mani- vela
9. Volante

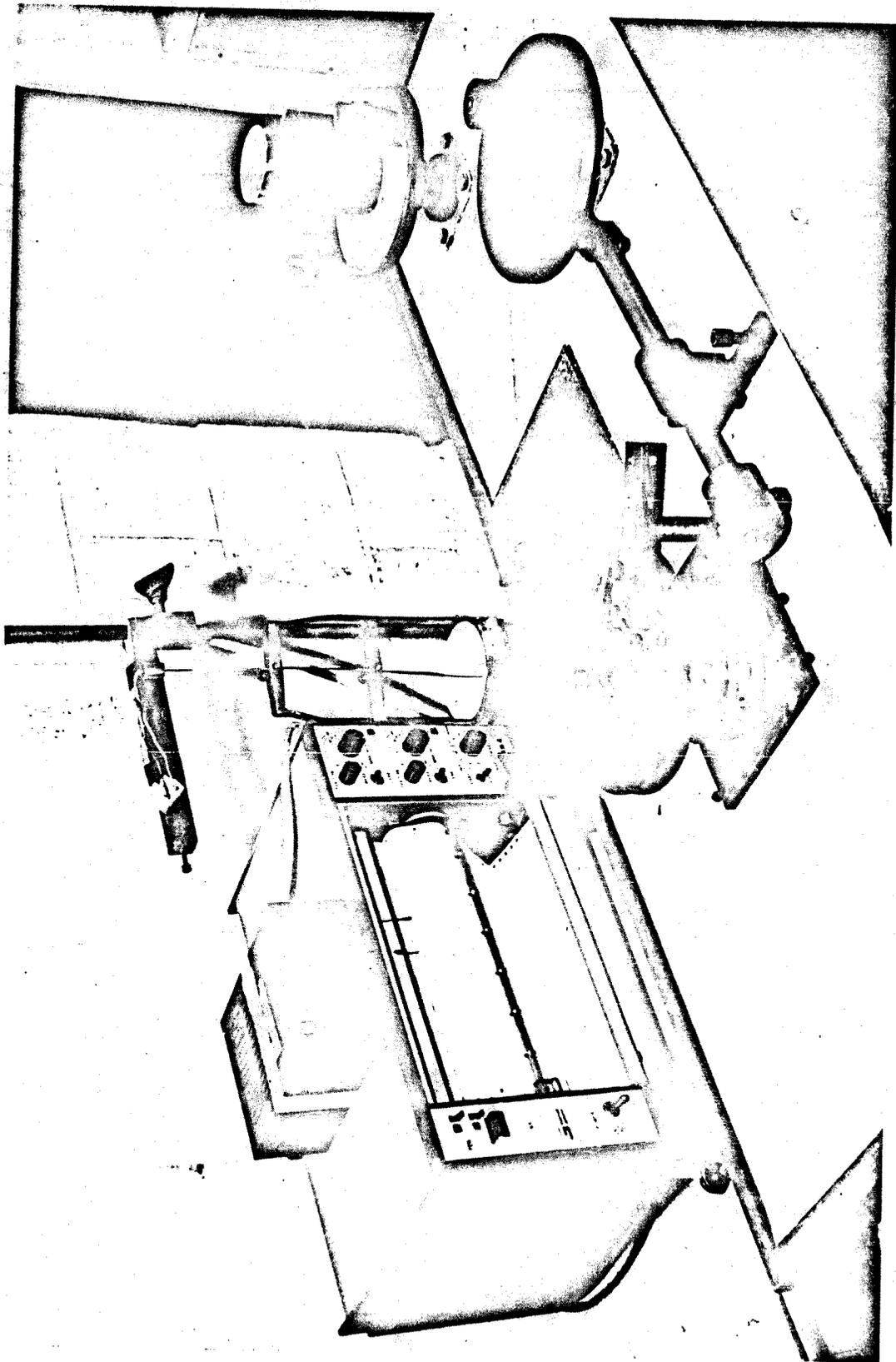


FIGURA IV.8 - Vista do conjunto de equipamentos utilizados nas experiências com oscilação torcional por impacto.

LEGENDA DA FIG. IV.10

1. Forno
2. Termopar
3. Reostato de Controle do Forno
4. Indicador Digital de Temperaturas
5. Registrador Potenciométrico de Temperaturas
6. Termopar
7. suporte do Termo - par
8. Centrífuga

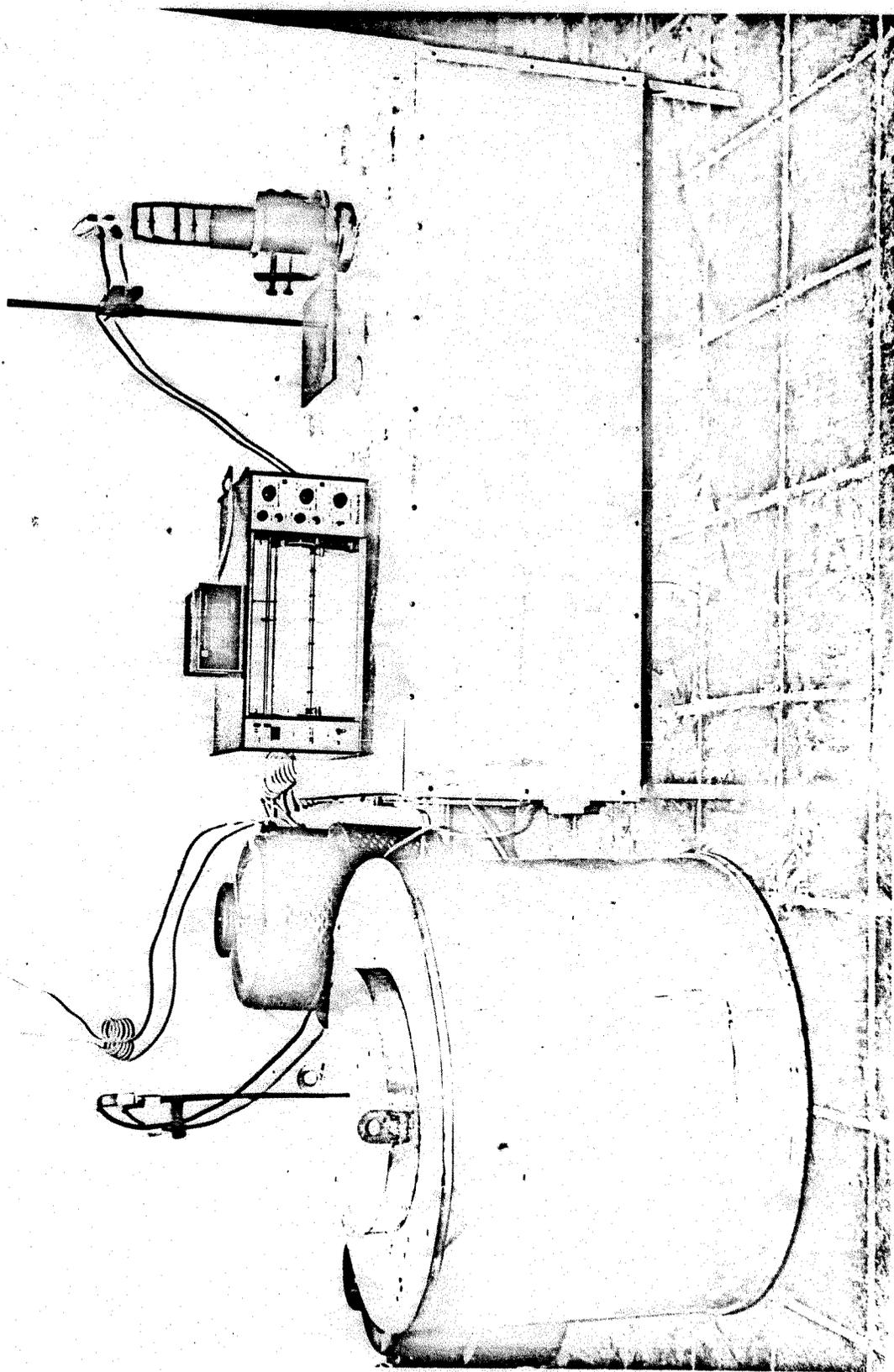
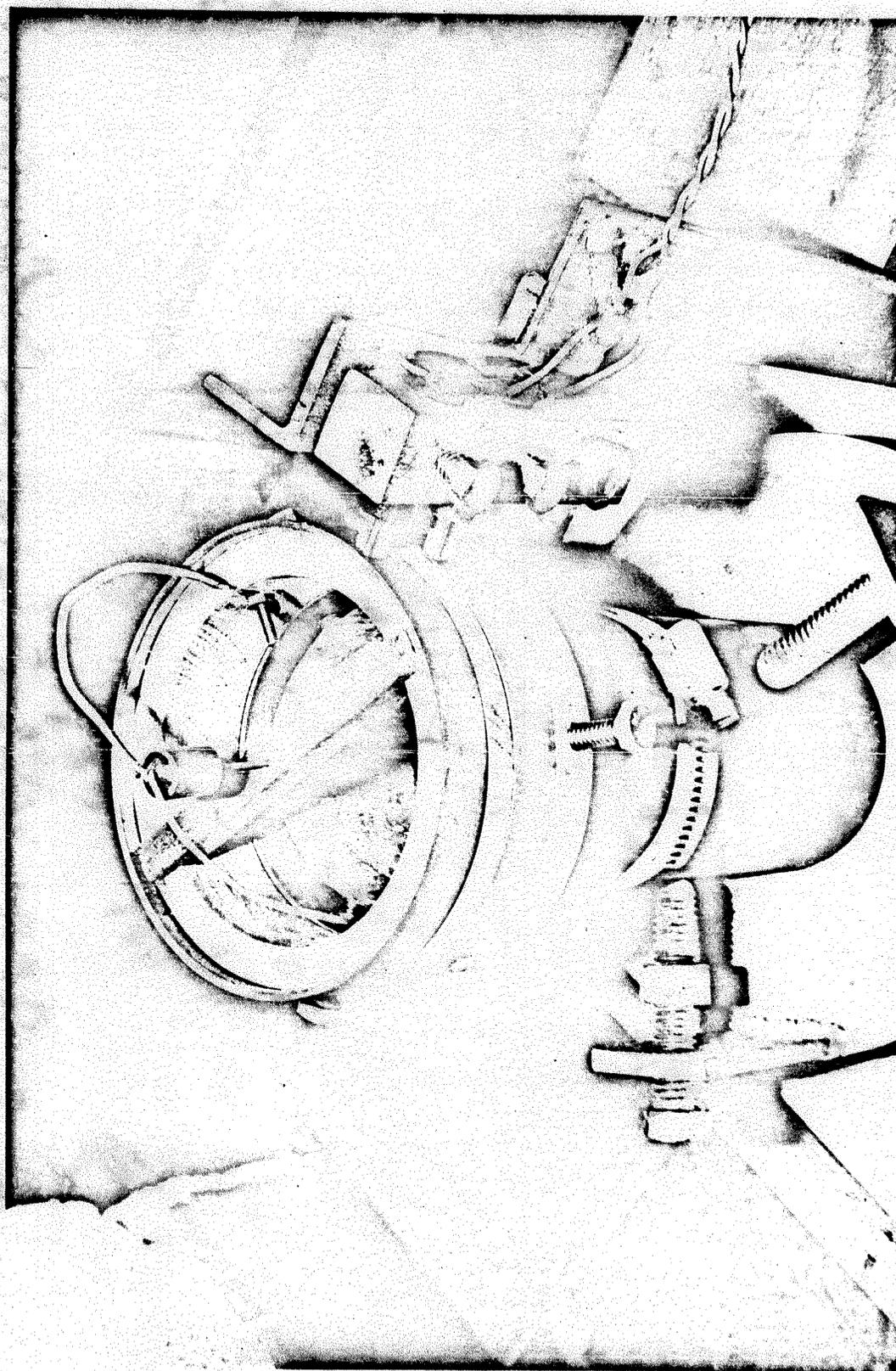


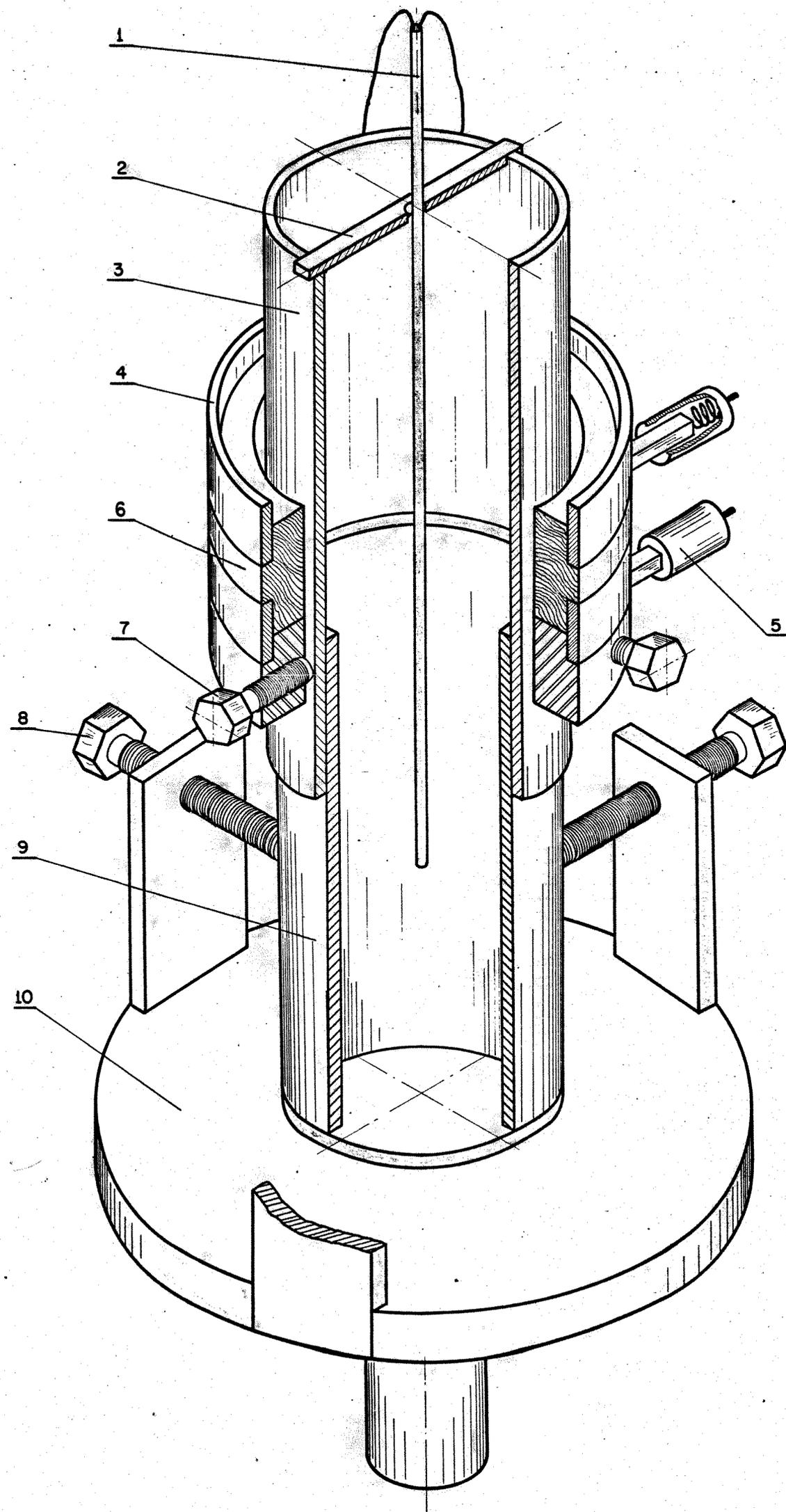
FIGURA IV.10 - Vista do conjunto de equipamentos utilizados nas experiências com rotação centrada e excêntrica.



LEGENDA DA FIG. IV.11

1. Termopar
2. Lingoteira
3. Base Rotatória
4. Anéis de Contacto de Cobre
5. Isolante Elétrico
6. Terminais de Contacto de Grafite

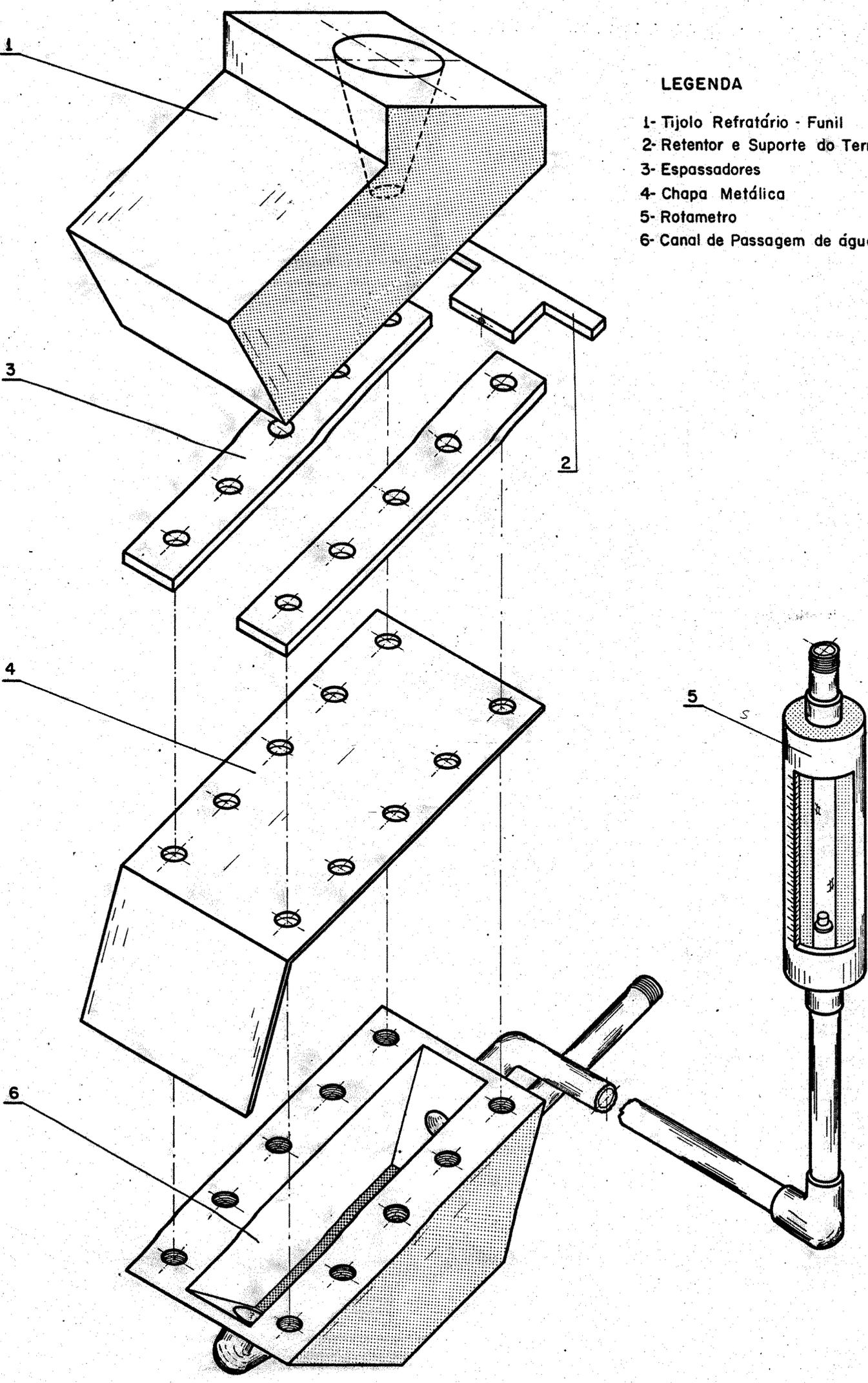
FIGURA IV.11 - Vista do dispositivo especial para captação dos sinais elétricos do termopar em moldes rotatórios.



LEGENDA

- 1- Termopar
- 2- Suporte do Termopar
- 3- Cabeça Quente
- 4- Anel de Contacto
- 5- Captador
- 6- Isolante Elétrico
- 7- Parafuso de Fixação
- 8- Parafuso Centralizador
- 9- Lingoteira
- 10- Base Rotatória

Figura IV-12- Detalhe do dispositivo especial para captar os sinais elétricos enviados pelo Termopar em moldes rotatórios.



LEGENDA

- 1- Tijolo Refratário - Funil
- 2- Retentor e Suporte do Termopar
- 3- Espassadores
- 4- Chapa Metálica
- 5- Rotametro
- 6- Canal de Passagem de água

Figura IV-13 - Detalhe do Canal Refrigerado a Água.

Auto Flodula

LEGENDA - FIG. IV.15

1. Cadinho
2. Suporte Giratório
3. Lingoteira
4. Termopar de registro de temperatura de saída de metal.
5. Conjunto do canal alimentador refrigerado a água.
6. Termopar de registro da Temperatura de entrada do metal.
7. Mangueira de entrada de água.
8. Mangueira da saída de água.

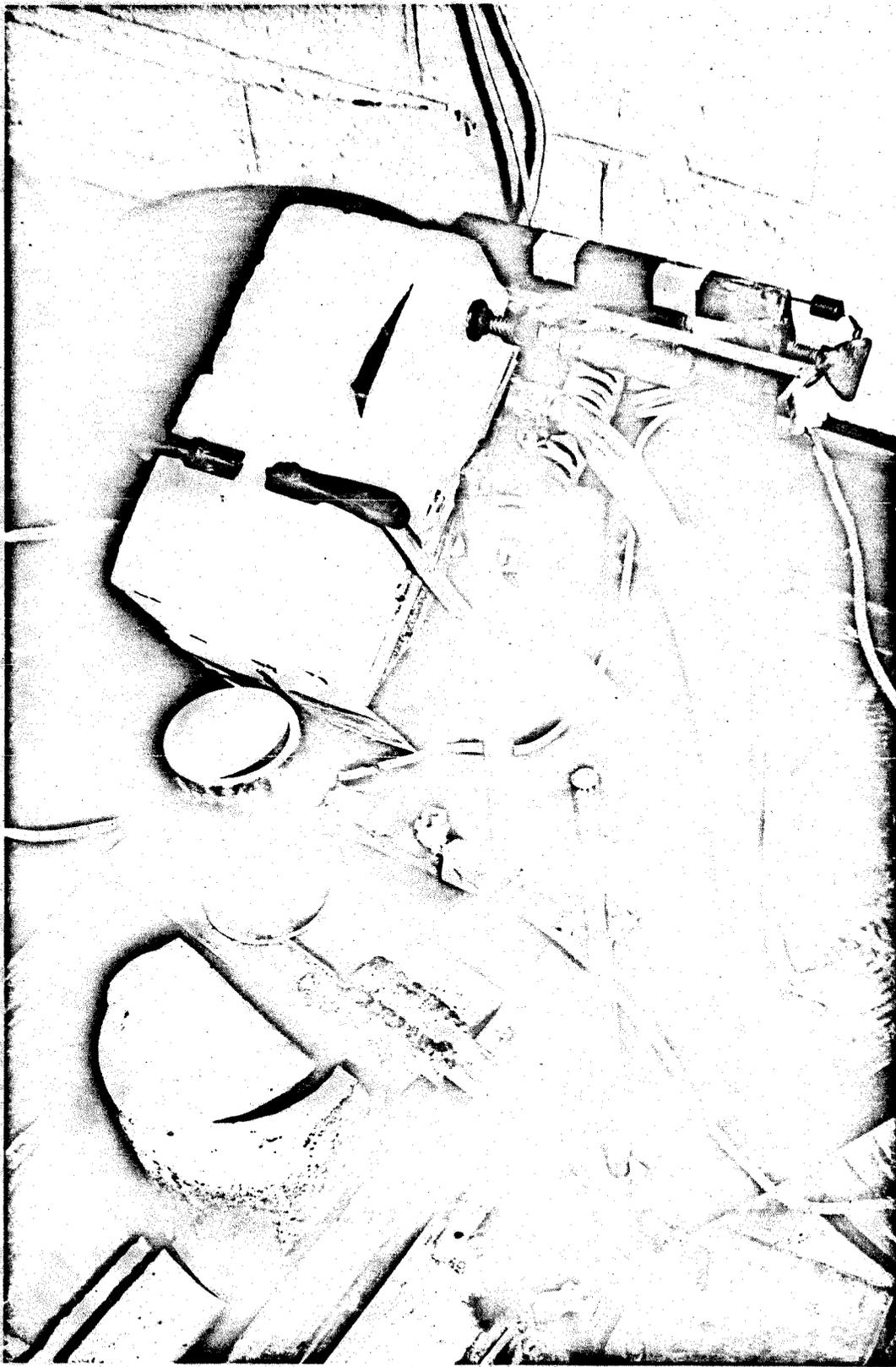


FIGURA IV.15 - Vista de um canal alimentador refrigerado a água.

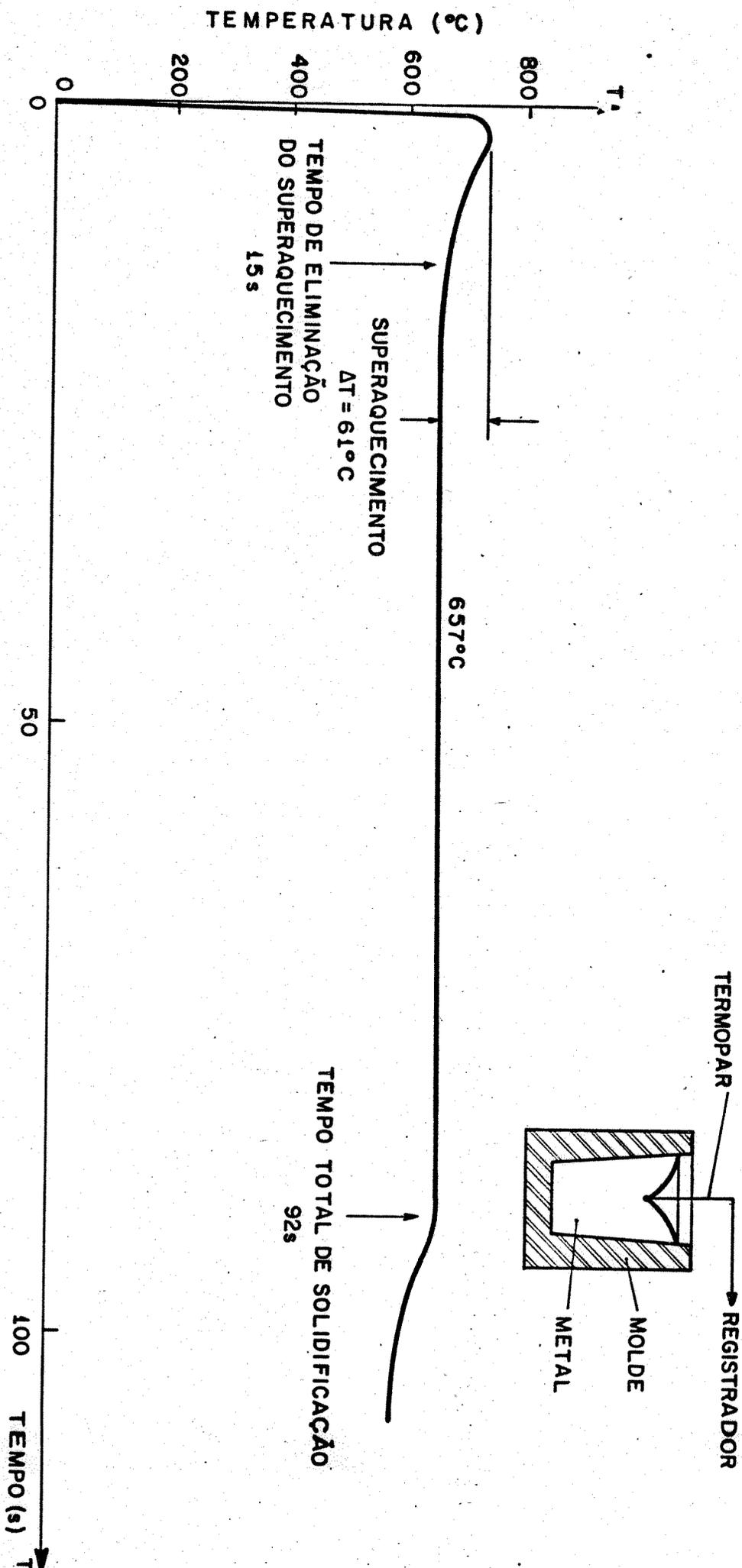
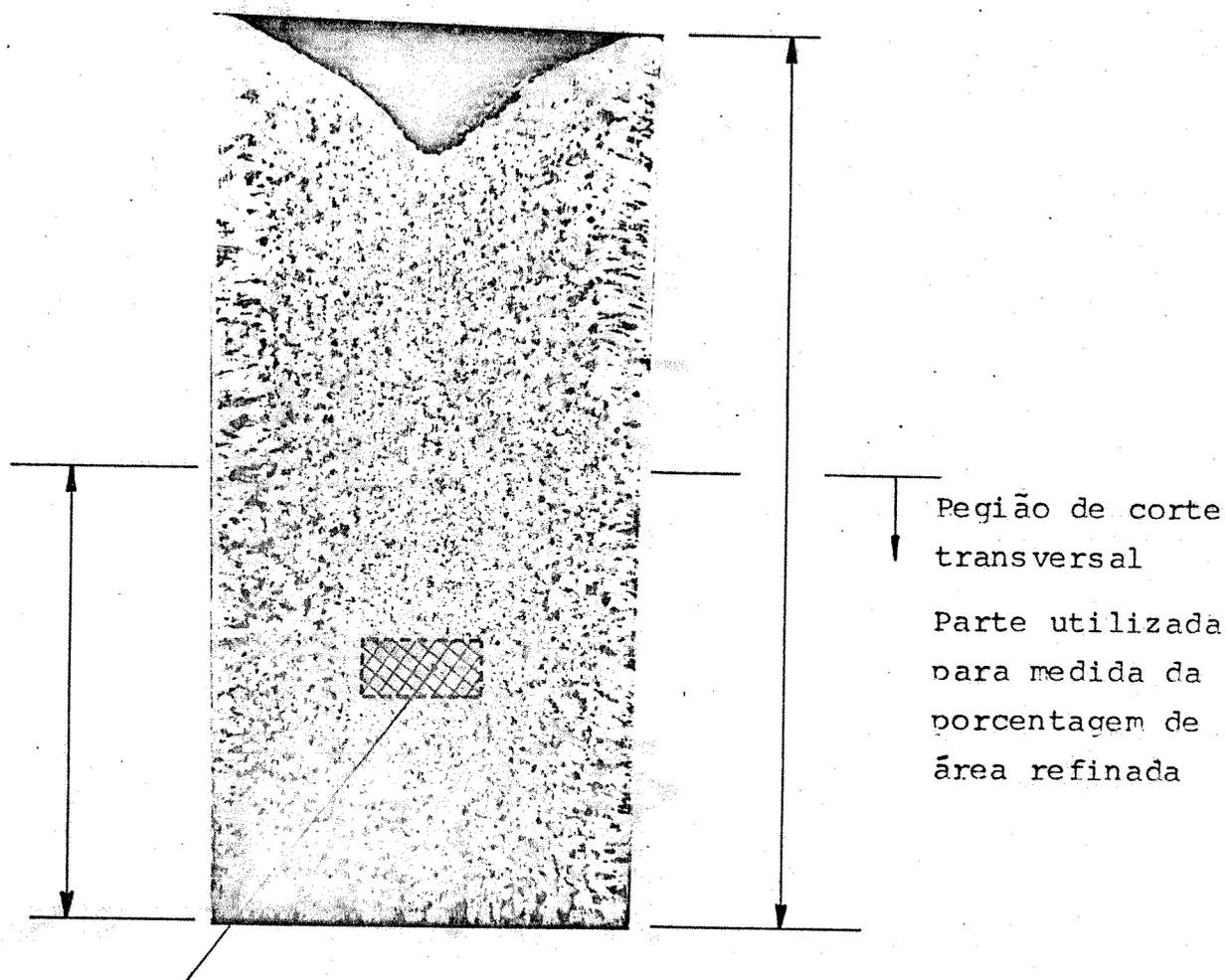


FIGURA IV.16 - Curva de resfriamento típica obtida em registrador de temperaturas em uma das experiências.



Região estratégica
para medida do ta-
manho de grão.

FIGURA IV.17 - Representação esquemática dos lingotes obtidos no presente trabalho na qual são apontadas as regiões para medida da porcentagem de zona e - quiaxial, e do tamanho de grão.

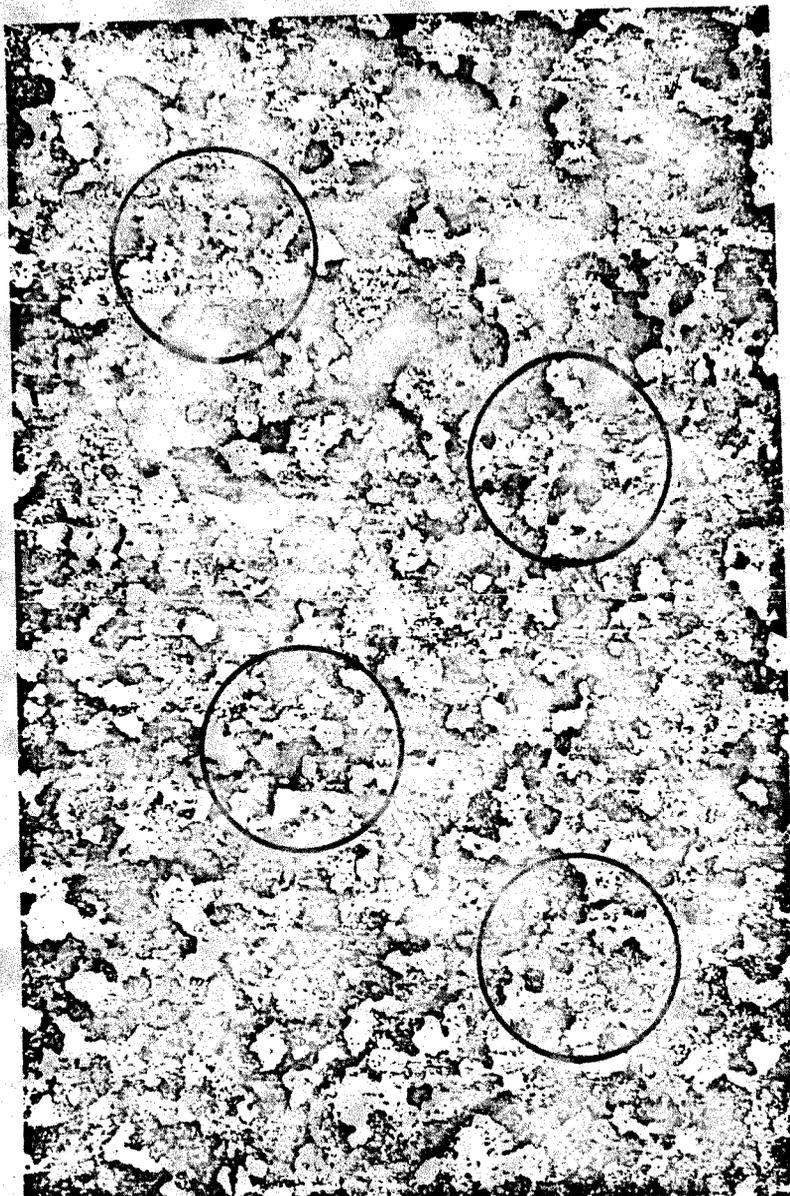


FIGURA IV.18 - Ilustração do método de contagem de grão utilizado no trabalho. Micrografia de lingote típico (X22)

CAPÍTULO V

RESULTADOS OBTIDOS

Tendo em vista o volume de resultados obtidos na parte experimental e visando facilitar o acesso a esses resultados, todos os dados a eles relativos encontram-se condensados nas tabelas V.1, V.2, V.3 e V.4. A primeira coluna das tabelas corresponde as números de identificação dos lingotes, utilizados para caracterizar a sequência cronológica das experiências. As segundas colunas das tabelas fazemos correspondências entre os dados relativos a um dado lingote e sua macrografia pela apresentação do número da figura que a contém.

Ao longo deste capítulo estão colocadas apenas as macrografias que concorrem significativamente para a compreensão da influência dos diferentes parâmetros analisados. As demais, que completam as diferentes séries de experiências, estão apresentadas no Apêndice

Os números entre parêntesis colocados ao lado dos pontos apresentados nos gráficos dos capítulos V e VI se referem aos números das figuras que contém as respectivas macrografias, de modo a existir uma correspondência entre os dados das tabelas V.1 a V.4, os pontos dos gráficos e as macrografias constantes das figuras.

V.1. ESTRUTURAS DE REFERÊNCIAS

Objetivando comparar a potência de refino de grão dos processos desenvolvidos neste trabalho, foram solidificados vários lingotes estaticamente, com diferentes superaquecimentos conforme expressa na Tabela V.1, sendo adotado como referência básica o lingote apresentado na Figura V.7.

V.2. ROTAÇÃO CONCÊNTRICA

Os lingotes solidificados em moldes sujeitos ao movimento de rotação concêntrica, apresentam como característica principal duas regiões com granulações bastante distintas. Uma região central de granulação grossa e outra periférica de grãos equiaxiais refinados, Figura V.1. A extensão destas zonas bem como o grau de refino obtido estão diretamente ligados a temperatura de vazamento, a velocidade de rotação e a capacidade de extração de calor do molde.

O aumento da temperatura de vazamento implica num aumento tanto da região central, quanto da granulação de todo o lingote. A Figura V.2 apresenta a macroestrutura de um lingote obtido em um molde com velocidade de rotação de 150 rpm e com 90°C de superaquecimento e a Figura V.3 apresenta outro lingote obtido com a mesma velocidade de rotação porém com 130°C de superaquecimento ambos solidificados em lingoteiras de 5mm de parede. Conforme podemos observar, esta diferença de superaquecimento foi a suficiente para não ocorrer refino algum.

A Figura V.4 apresenta a macroestrutura de um lingote obtido com velocidade de rotação de 100 rpm e com 90°C de superaquecimento e a Figura V.5 apresenta outro lingote obtido com 400 rpm de velocidade de rotação e mesmo superaquecimento do anterior. Considerando que ambos os lingotes sofreram o processo de solidificação em moldes de 5mm de parede, torna-se evidente o aumento do refino na região periférica devido ao aumento da velocidade de rotação.

A influência da capacidade de extração de calor do molde é apresentada através da comparação da macroestrutura do lingote exposto na Figura V.3 com a macroestrutura da Figura V.6. Tal comparação evidencia o aumento do refino da granulação com o aumento da espessura da parede do molde, mantendo constante as demais condições do ensaio. O lingote da Figura V.3 solidificou um molde de 5mm de parede e o da Figura V.6 um molde de 15mm de parede.

A macroestrutura da Figura V.7 representa a estrutura de referência, obtida na solidificação de um lingote em molde de 5mm de espessura, estático, com 90°C de superaquecimento.

O gráfico da Figura V.8 apresenta a variação do diâ-

metro da região central numa determinada altura do lingote (60mm) com o aumento da velocidade de rotação. Os gráficos das Figuras V.9 e V.10 apresentam respectivamente as granulações da região central e periférica com a variação da velocidade. Os gráficos V.8, V.9 e V.10 foram obtidos a partir das macroestruturas de lingotes solidificados em moldes de 5mm de parede, recobertos com Dycote 39 e com superaquecimento de 90°C.

A utilização de "cabeças quentes" nos permitiu manter as dimensões analíticas dos lingotes para rotações de até 400rpm.

V.3 - ROTAÇÃO EXCÊNTRICA

A descentralização do molde em relação ao eixo de rotação, de apenas 20 ou 30mm, promove o aparecimento de estruturas sensivelmente mais homogêneas que as obtidas através de rotação concêntrica. A Figura V.11 ilustra uma estrutura obtida através da descentralização do molde de 30mm e sujeita a mesma velocidade de rotação de lingote da Figura V.12 (rotação concêntrica). Conforme podemos observar, ocorreu uma nítida descaracterização da estrutura típica de lingotes obtidos em moldes rotatórios. As influências citadas para o caso de rotação concêntrica, devido as variações de superaquecimento, velocidade de rotação e espessura do molde também mantêm-se válidas para a rotação excêntrica, as quais são apresentadas de um modo sintético na Tabela V.5.

A Figura V.13 ilustra a macroestrutura de um lingote solidificado na presença de uma tela cilíndrica concêntrica ao molde. O objetivo de tal experiência foi o de comprovar a existência do fluxo de Ekman como agente liberador de cristais junto as paredes do molde. Como fica bem evidenciado a região periférica refinada (entre o molde e a tela) é composta de grãos que se libertaram das paredes e não conseguiram se distribuir ao longo do metal líquido devido a presença da tela, crescendo enclausurados, de uma maneira competitiva. A região central de granulação grossa evidencia a ausência de cristais oriundos das paredes do molde.

V.4 - OSCILAÇÃO TORCIONAL

O movimento de oscilação torcional resultou como sen-

do extremamente eficiente em termos de refinar grãos, bem como fornecer uma estrutura homogeneamente equiaxial. O gráfico da Figura V.14 ilustra a variação do tamanho de grão em função da frequência imposta ao molde, para lingotes obtidos com oscilação torcional harmônica. A Figura V.15 ilustra uma macroestrutura típica de um lingote obtido através de oscilação torcional harmônica, onde podemos observar o excelente grau de refino obtido.

A característica de diminuir o tamanho do grão com o aumento da frequência de oscilação foi também notada com o aumento da frequência dos impactos induzidos no molde. Porém os lingotes solidificados sob a ação da oscilação torcional por impacto apresentaram uma forte tendência ao trincamento, observáveis macroscopicamente, como exhibe a Figura V.16.

Observou-se que os lingotes obtidos através de oscilação torcional alternada harmônica, induzida intercaladamente com períodos de repouso da mesma grandeza que os de agitação, vide Figura V.17, apresentam estruturas de granulação tão refinada quando os lingotes solidificados em regime de oscilação contínua. Também as diferenças de superaquecimento não evidenciaram grandes alterações de estrutura em lingotes obtidos através de oscilação torcional alternada. Como exemplo podemos observar as macroestruturas apresentadas pelas Figuras V.18 e V.19, onde os superaquecimentos foram respectivamente 40°C acima e abaixo do utilizado no lingote da Figura V.15. Mantidas constantes todas as demais condições de ensaio.

A Figura V.20, apresenta a macroestrutura de um lingote solidificado na presença de uma tela cilíndrica (M60), concêntrica ao molde oscilando na frequência de 0.40 Hz. O objetivo desta experiência também foi o de comprovar a existência do fluxo de Ekman como agente liberador e distribuidor de cristais.

Objetivando identificar a influência do "mecanismo de Southin" no processo de solidificação com oscilação torcional, foram realizadas experiências com telas (M60) instaladas transversalmente em relação ao molde.

A macroestrutura da Figura V.21 ressalta a insignificância de tal mecanismo como agente refinador de grão em moldes dinamicamente agitados.

Foi constatada uma diminuição do tempo necessário para se dissipar o superaquecimento e conseqüentemente uma diminui-

ção no tempo total de solidificação, nos lingotes obtidos com os diferentes tipos de agitação mecânica, do sistema metal/molde, em relação aos lingotes solidificados estaticamente, vide anexo.

V.5 - CANAIS ALIMENTADORES REFRIGERADOS A ÁGUA

Considerando a dedução do comprimento crítico de canal, L_c , ou seja o espaço teórico que o metal deve percorrer até perder todo o superaquecimento e começar o processo de solidificação, realizada no Capítulo III temos três possibilidades a considerar:

a) A utilização de comprimentos inferiores ao crítico, mostraram que a saída do metal ainda com superaquecimento, resultaram em lingotes cujas macroestruturas não apresentaram grau de refino satisfatório.

A figura V.22, apresenta um lingote solidificado em molde alimentado por canal de comprimento inferior ao crítico. O grau de refino apresentado não pode ser considerado satisfatório e o comprimento utilizado foi de aproximadamente 70% do crítico.

b) As experiências realizadas com comprimentos superiores ao crítico, proporcionando a saída do metal, parcialmente solidificado (grande número de cristais desprendidos) e consequentemente com grau de refino ótimo. Os resultados obtidos para as dimensões de canal e de molde utilizados, demonstraram, que o comprimento não deve exceder a 30% do comprimento crítico, devido a solidificação do metal dentro do próprio canal. As figuras V.23 e V.24, exibem respectivamente as macroestruturas de lingotes de Alumínio e Alumínio 4,75% Cobre, obtidos através de canais refrigerados, onde os comprimentos excederam ao crítico em 25 e 30% respectivamente. O grande refino obtido é excelente.

c) A utilização de comprimentos de canais aproximadamente iguais ao comprimento crítico, resultaram na obtenção de lingotes com estruturas refinadas, porém com graus de refino inferiores aos do item b. As figuras V.25 e V.26 apresentam as macroestruturas de lingotes de Alumínio e Alumínio 4,75% Cobre, obtidos através de canais refrigerados com comprimentos da mesma ordem de grandeza que o comprimento crítico.

A Figura V.27, apresenta o perfil de temperatura, ao

longo de um canal obtido através de termopares cuidadosamente instalados no tijolo refratário, com o espaçamento indicado no gráfico.

Os valores dos parâmetros utilizados no dimensionamento do comprimento crítico dos canais alimentadores para o Alumínio Comercial e para a liga Alumínio 4,75% Cobre, foram os seguintes (101) (106) :

Densidade (ρ) = 2,382 $\left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right]$ (Desprezou-se o efeito do soluto)

Calor específico (C) = 0,271 cal/g. $^{\circ}\text{C}$

Coefficiente de transmissão de calor da interface metal canal (h_i) [Cal/cm 2 . $^{\circ}\text{C}$.s]

METAL	ALUMÍNIO	ALUMÍNIO	Al 4,75%Cu	Al 4,75%Cu
Canal	Polido	Dycote 39	Polido	Dycote 39
h_i	0,11	0,04	0,15	0,05

Fator de correção, constante, $\lambda = 1,3$

FIGURA Nº	Nº DE IDENTIFICAÇÃO	MATERIAL DO LINGOTE	ESPESSURA DE PAREDE DO MOLDE (mm)	ACABAMENTO DO MOLDE	SUPERAQUECIMENTO °C	OBSERVAÇÃO
V-7	C-005	Al-4,75%Cu	5	Dy-39	90	* Lingoteira envolta em gelo.
A6-1	C-015	"	5	Dy-39	130	
A6-2	C-017	"	5	Dy-39	50	
A6-3	C-203	Al	2	Pol*	10	Inoculado com ** (Nucleant 2) segundo as instruções do fabricante (FOSECO).
A6-21	C-210	Al	2	Pol	60	
VI-3	C-158	Al	5	Dy-39	60	
II-8a	2A	Al	5	Dy-39**	60	
VI-1	C-211	Al	2	Pol*	60	
VI-2	C-222	Al	2	Pol*	60	

TABELA V.1

Lingotes Estáticos (Referências)

FIGURA Nº	Nº DE IDENTIFICAÇÃO	MATERIAL DE LINGOTE	VELOCIDADE (rpm)	ESPESSURA DA PAREDE DO MOLDE (mm)	ACABAMENTO DO MOLDE	SUPERAQUECIMENTO (°C)	EXCENTRICIDADE DO MOLDE EM RELAÇÃO A BASE (mm)
A6.4	C-108	Al-4,75%Cu	60	5	Dy-39	90	0
A6.5	C-110	"	80	5	Dy-39	90	0
V-4	C-104	"	100	5	Dy-39	90	0
V-2	C-106	"	150	5	Dy-39	90	0
V-1	C-031	"	190	5	Dy-39	90	0
V-12	C-103	"	210	5	Dy-39	90	0
A6.6	C-020	"	240	5	Dy-39	90	0
VI-5	C-016	"	340	5	Dy-39	90	0
A6.7	C-079	"	125	5	Dy-39	90	35
A6.8	C-083	"	125	5	Dy-39	90	25
V-11	C-101	"	210	5	Dy-39	90	35
V-13	C-125	"	80	5	Dy-39	50	35
VI-4	C-055	"	420	15	Pol	130	0
A6.9	C-057	"	420	15	Dy-39	130	0
V-6	C-059	"	125	15	Dy-39	130	0
V-5	C-003	"	410	5	Dy-39	90	0
V-3	C-046	"	125	5	Dy-39	130	0
VI-8	C-232	Al	390	5	Dy-39	60	35
VI-9	C-231	"	390	5	Dy-39	60	0

TABELA V-2

Lingotes obtidos em moldes rotatórios

FIGURA Nº	Nº DE IDENTIFICAÇÃO	MATERIAL DO LINGOTE	FREQUÊNCIA Hz	ESPESSURA DA PAREDE DO MOLDE (mm)	ACABAMENTO DO MOLDE	SUPERAQUECIMENTO (°C)	TIPO DE OSCILAÇÃO	OBSERVAÇÃO
A6-10	C-036	Al-4,75%Cu	0.23	5	Dy-39	90	HARM	
A6-11	C-038	"	0.32	5	Dy-39	90	"	
A6-12	C-004	"	0.35	5	Dy-39	90	"	
A6-13	C-082	"	0.39	5	Dy-39	90	"	
A6-14	C-007	"	0.63	5	Dy-39	90	"	
A6-15	C-023	"	0.83	5	Dy-39	90	"	
A6-16	C-010	"	1.08	5	Dy-39	90	"	
A6-17	C-009	"	1.65	5	Dy-39	90	"	
V-15	C-029	"	2.15	5	Dy-39	90	"	
V-18	C-026	"	2.15	5	Dy-39	130	"	
V-19	C-032	"	2.15	5	Dy-39	50	"	
V-16	C-008	"	6imp/seg.	5	Dy-39	90	IMP	
V-20	C-121	"	0.39 *	5	Dy-39	130	HARM	*Tela (M60)
V-21	C-123	"	0.39 *	5	Dy-39	130	"	*Tela (M60)
V-17	C-047	"	0.80 **	5	Dy-39	90	"	**Mov. In- termiten- te, 5seg oscilan- do, 5seg Estático
VI-10	C-230	Al	2.5	5	Dy-39	60	"	

TABELA V.3

Lingotes obtidos em moldes oscilatórios

FIGURA Nº	Nº DE IDENTIFICAÇÃO	MATERIAL DO LINGOTE	ESPESSURA DA PAREDE DO MOLDE (mm)	ACABAMENTO DO MOLDE	TEMPERATURA DE VAZAMENTO (°C)	VAZÃO DE ÁGUA (Litros/hora)	INCLINAÇÃO DO CANAL (°)	COMPRIMENTO TOTAL (mm)	% PINTADA	% POLIDA	ESPESSURA DO CANAL (mm)	QUANTIDADE VAZADA ATRAVÉS DO CANAL (gramas)
V-23	192	Al	5	Dy-39	720	1000	30	110	0	100	9	1280
A6-18	177	Al	5	Dy-39	720	1000	30	50	0	100	7	3000
A6-19	147	Al	5	Dy-39	720	1000	30	140	100	0	4	2940
VI-7	183	Al	5	Dy-39	720	1000	30	110	100	0	3	805
A6-20	163	Al-4,75%Cu	5	Dy-39	720	1000	30	140	0	100	9	930
V-24	185	Al-4,75%Cu	5	Dy-39	720	1000	30	110	100	0	3	2400
V-22	181	Al	5	Dy-39	720	1000	30	110	100	0	4	3400
V-25	159	Al-4,75%Cu	5	Dy-39	720	1000	30	140	100	0	2	3000
V-26	149	Al	5	Dy-39	720	1000	30	140	100	0	2	1436

TABELA V.4

Lingotes obtidos através de vazamentos em canais refrigerados

SIMBOLOGIA ↑ = AUMENTO ↓ = DIMINUIÇÃO	REGIÃO PERIFERICA		REGIÃO CENTRAL	
	DIMENSÕES DA REGIÃO	GRANULAÇÃO NA REGIÃO	DIMENSÕES DA REGIÃO	GRANULAÇÃO NA REGIÃO
SUPERAQUECIMENTO ↑	↓	↑	↑	↑
CAPACIDADE DE EX TRACÃO DE CALOR DO MOLDE ↑	↑	↓	↓	↓
VELOCIDADE DE ROTAÇÃO ↑	↓	↓	↑	↑
EXCENTRICIDADE DO MOLDE ↑	↑	↓	↓	↓

TABELA V.5 - Correlação entre as distribuições dos cristais e as condições de solidificação impostas ao sistema metal/molde para rotação excêntrica.

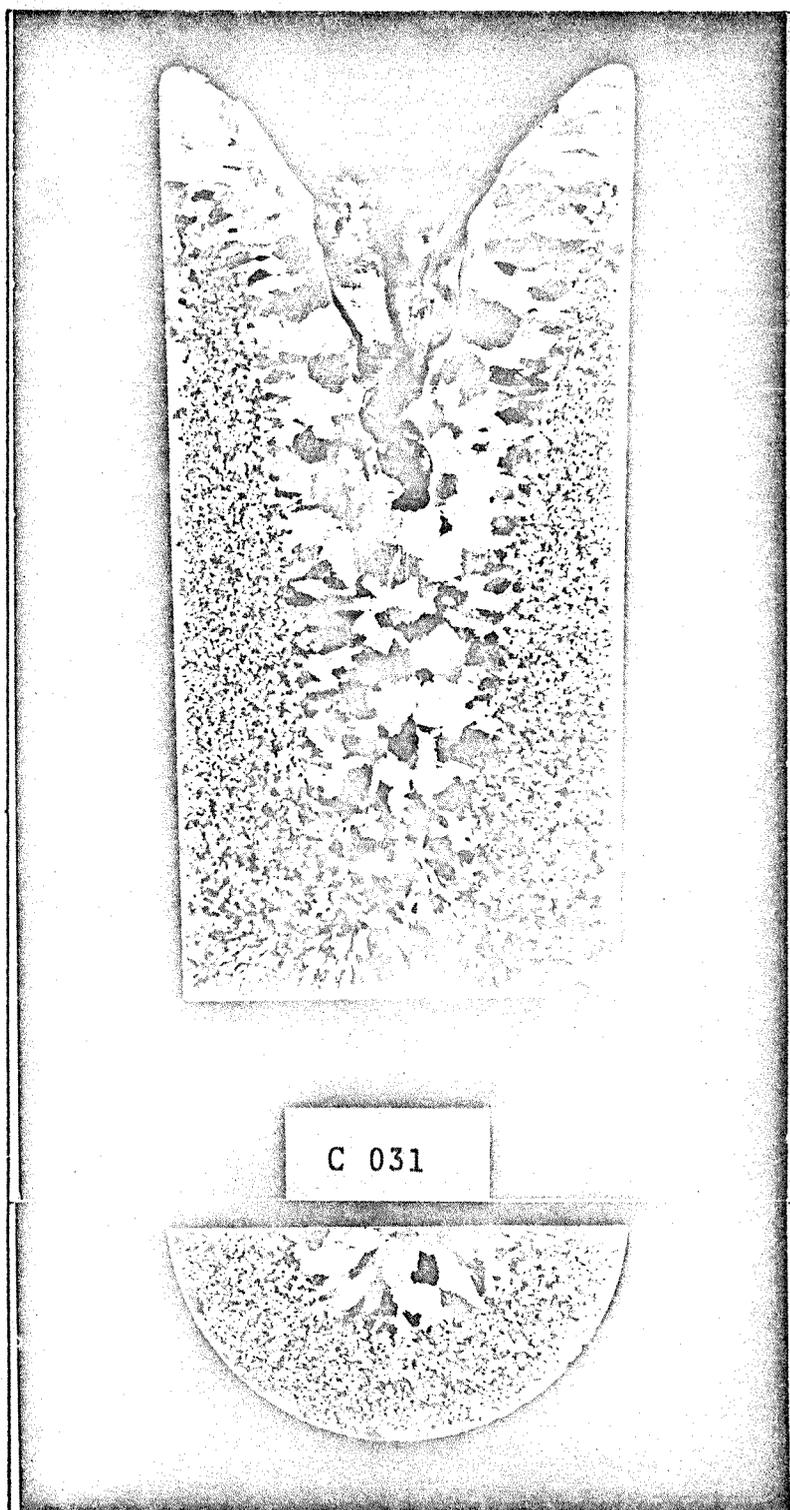


FIGURA V.1

Material solidificado: Al 4,75% Cu
Movimento do sistema: Rotação Concêntrica 190 rpm
Espessura do molde: 5mm
Recobrimento do molde: Dycote 39
Temperatura de vazamento: 745°C

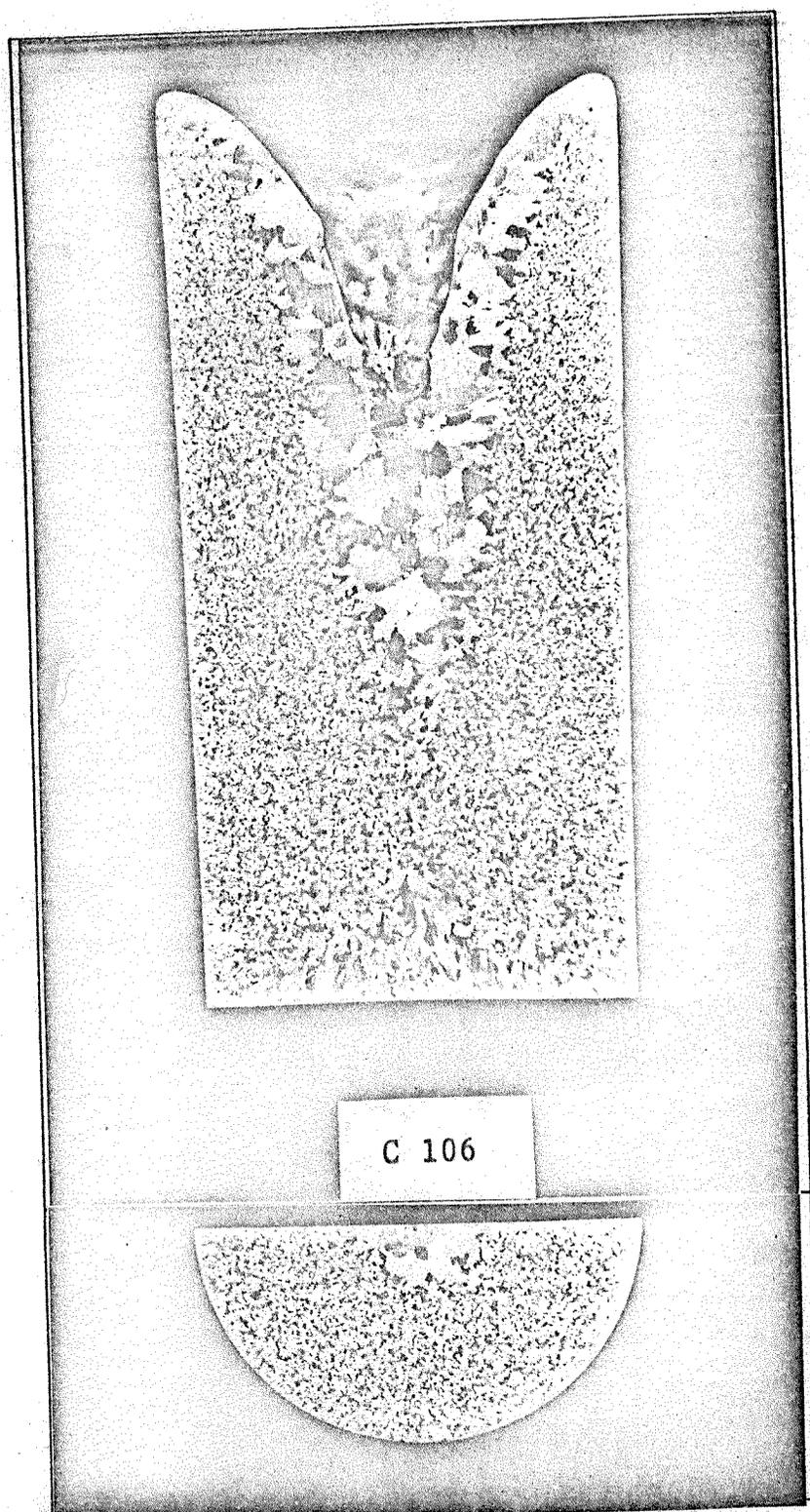


FIGURA V.2

Material solidificado: Al 4,75% Cu
Movimento do sistema: Rotação Concêntrica
Espessura do molde: 5mm
Recobrimento do molde: Dycote 39
Temperatura de vazamento: 745°C

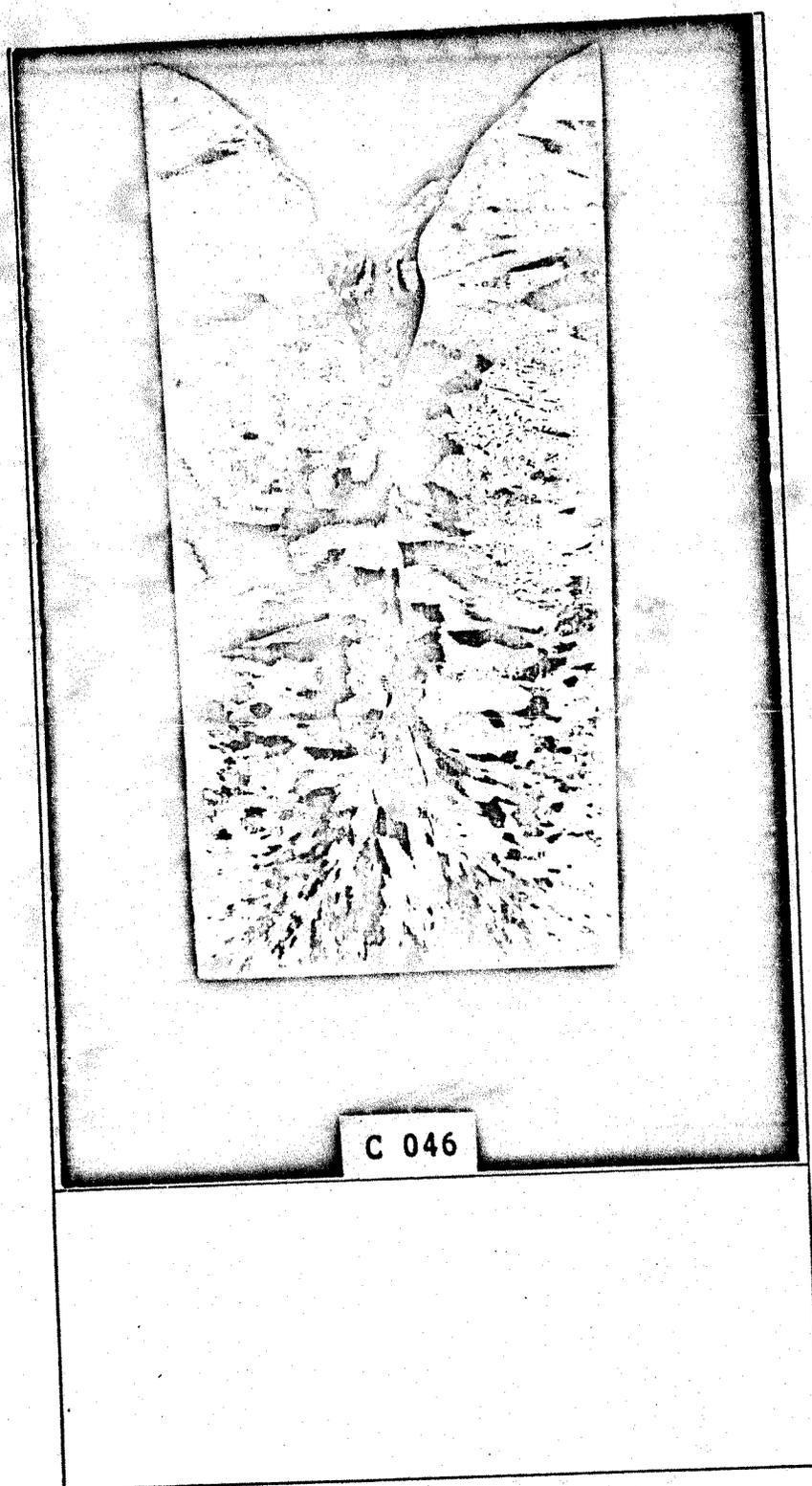


FIGURA V.3

Material solidificado: Al 4,75% Cu
Movimento do sistema: Rotação Concêntrica 125 rpm
Espessura do molde: 5mm
Recobrimento do molde: Dycote 39
Temperatura de vazamento: 785°C

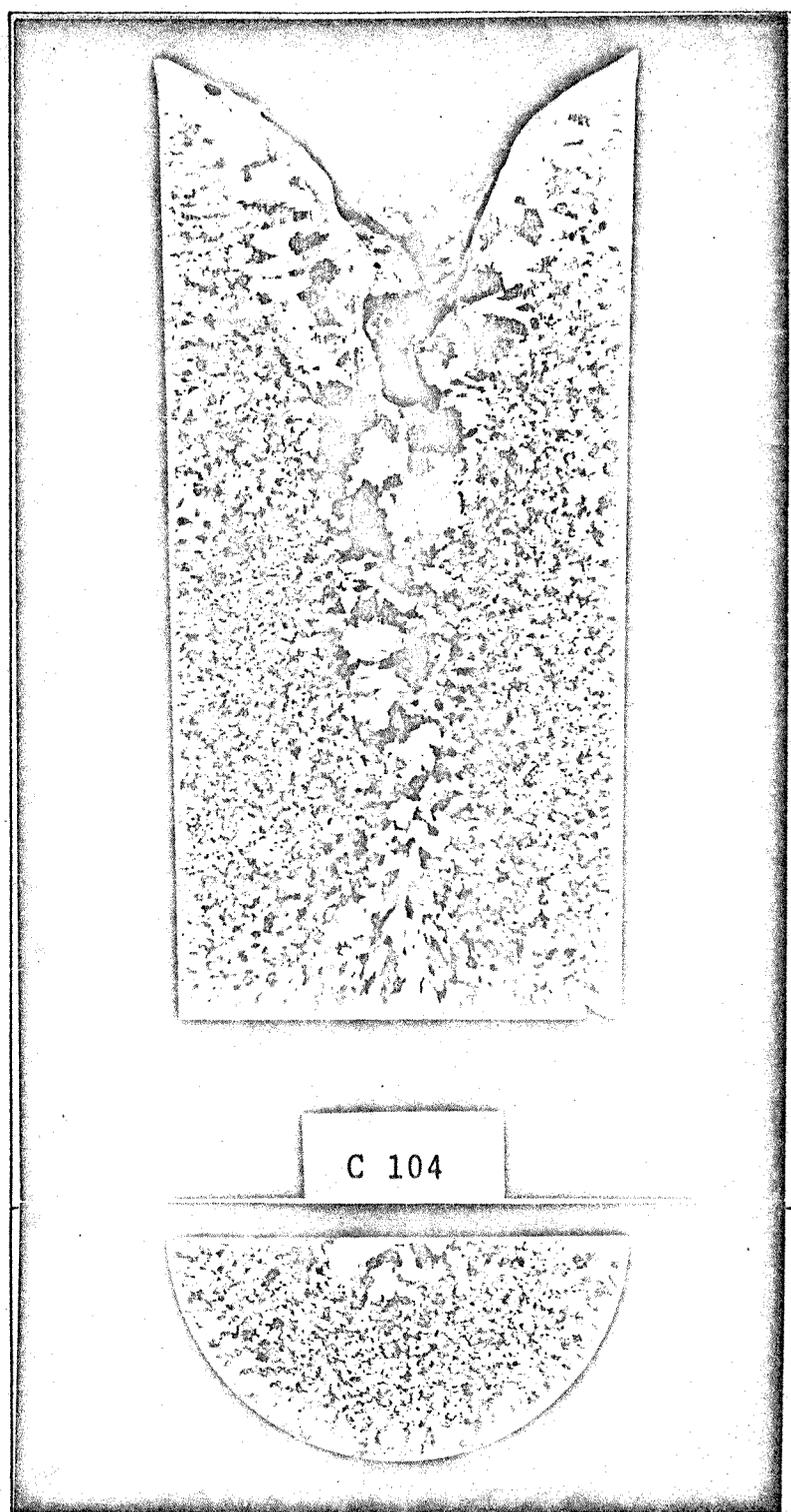


FIGURA V.4

Material solidificado: Al 4,75% Cu
Movimento do sistema: Rotação Concêntrica 100 rpm
Espessura do molde: 5mm
Recobrimento do molde: Dycote 39
Temperatura de vazamento: 745°C

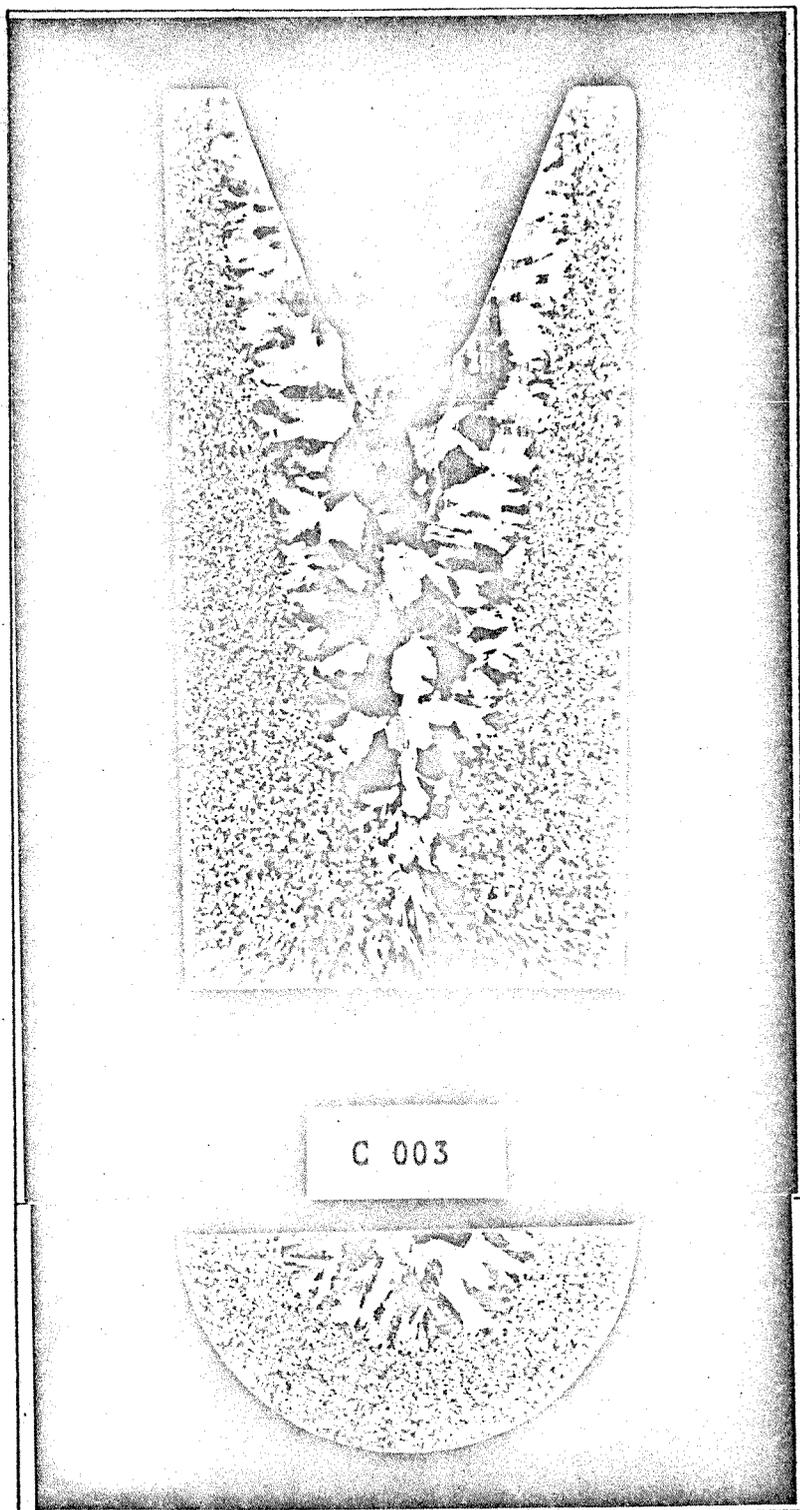


FIGURA V.5

Material solidificado: Al 4,75% Cu
Movimento do sistema: Rotação Concêntrica 410 rpm
Espessura do molde: 5mm
Recobrimento do molde: Dycote 39
Temperatura de vazamento: 745°C

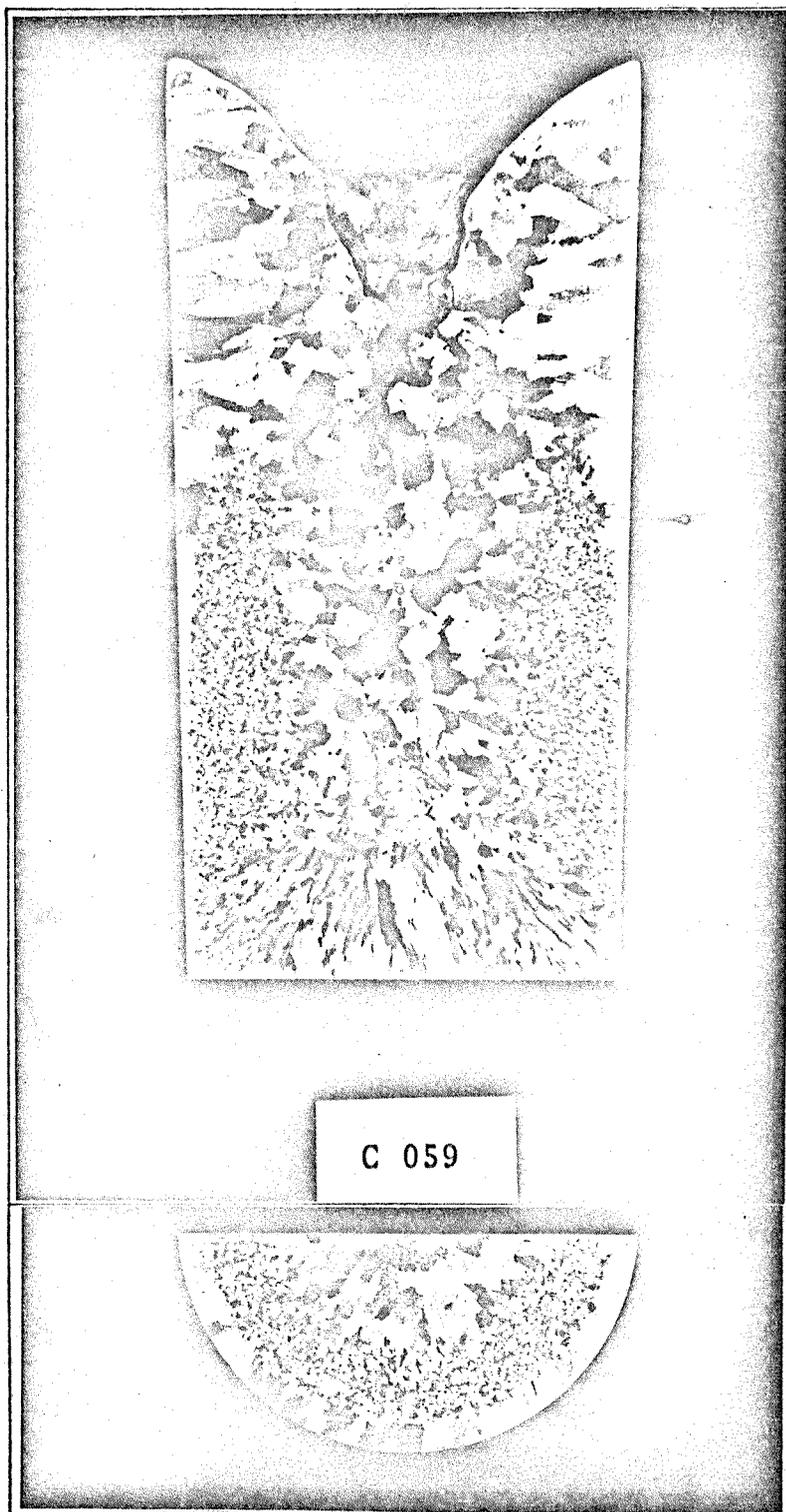


FIGURA V.6

Material solidificado: Al 4,75% Cu
Movimento do sistema: Rotação Concêntrica 125 rpm
Espessura do molde: 15mm
Recobrimento do molde: Dycote 39
Temperatura de vazamento: 785°C

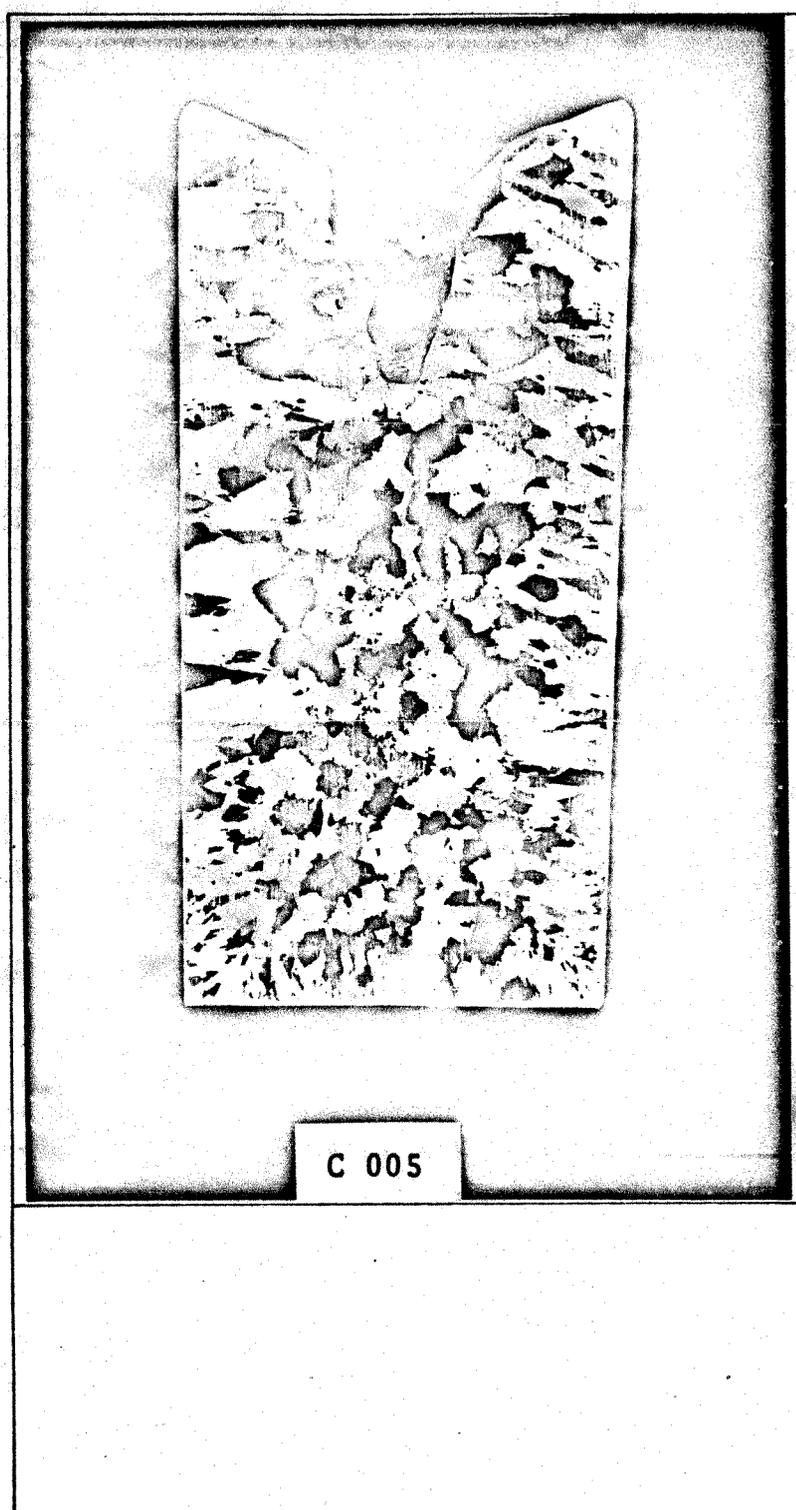


FIGURA V.7

Material solidificado: Al 4,75% Cu

Movimento do sistema: Estático

Espessura do molde: 5mm

Recobrimento do molde: Dycote 39

Temperatura de vazamento: 745°C

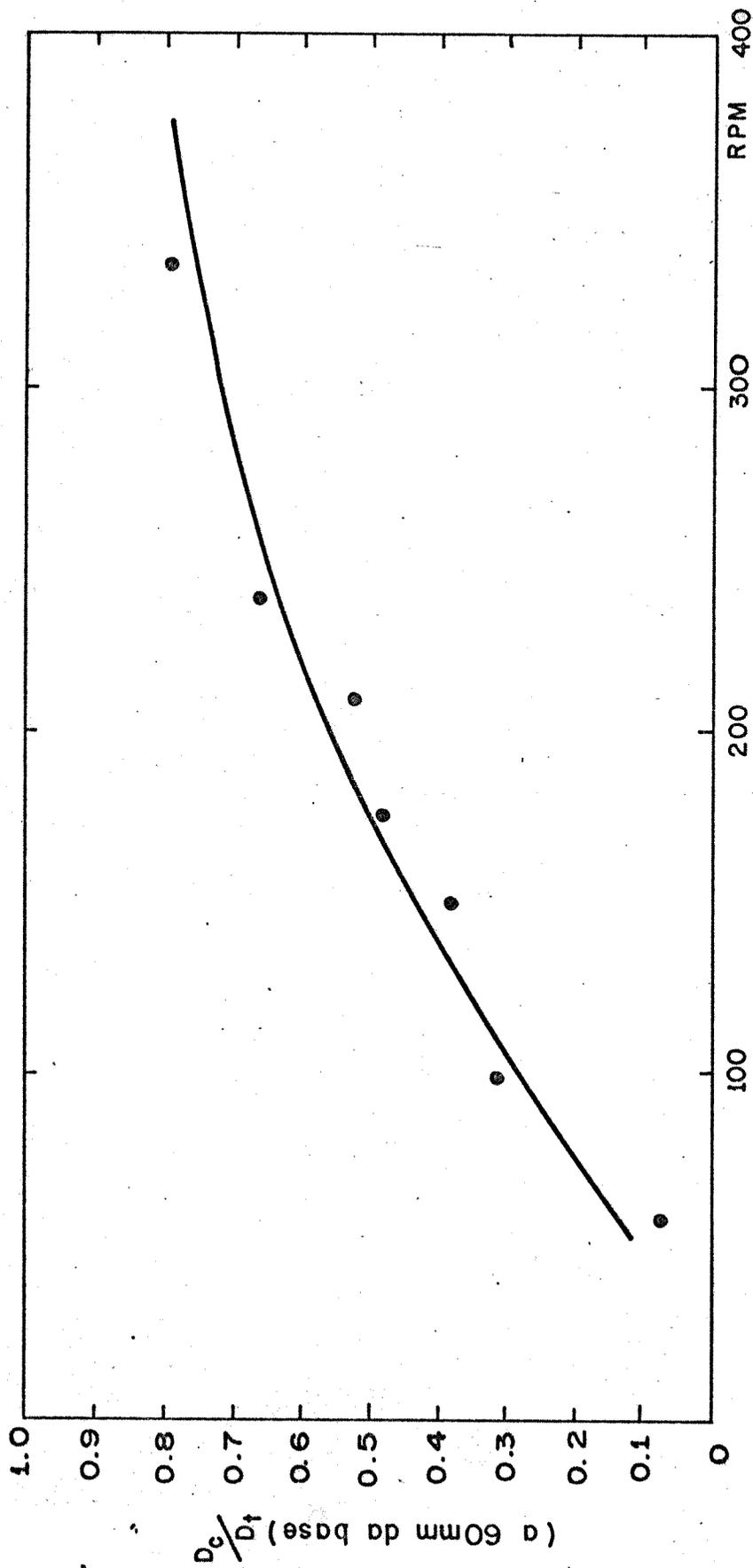


FIGURA V-8

Influência da velocidade de rotação no diâmetro da região central (a 60mm de altura do lingote)

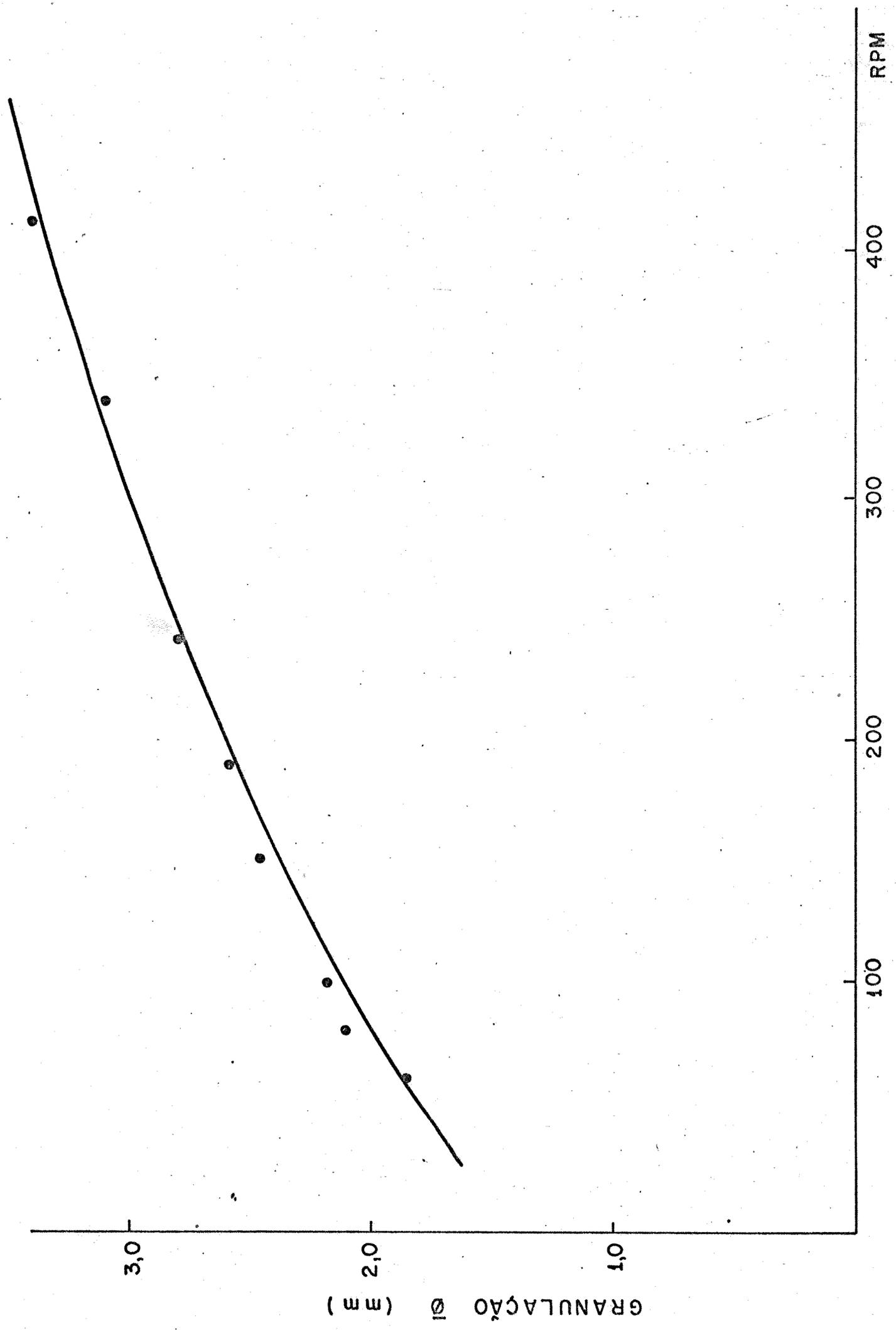


FIGURA V. 9 - Influência da velocidade de rotação na granulacão da região central dos lingotes

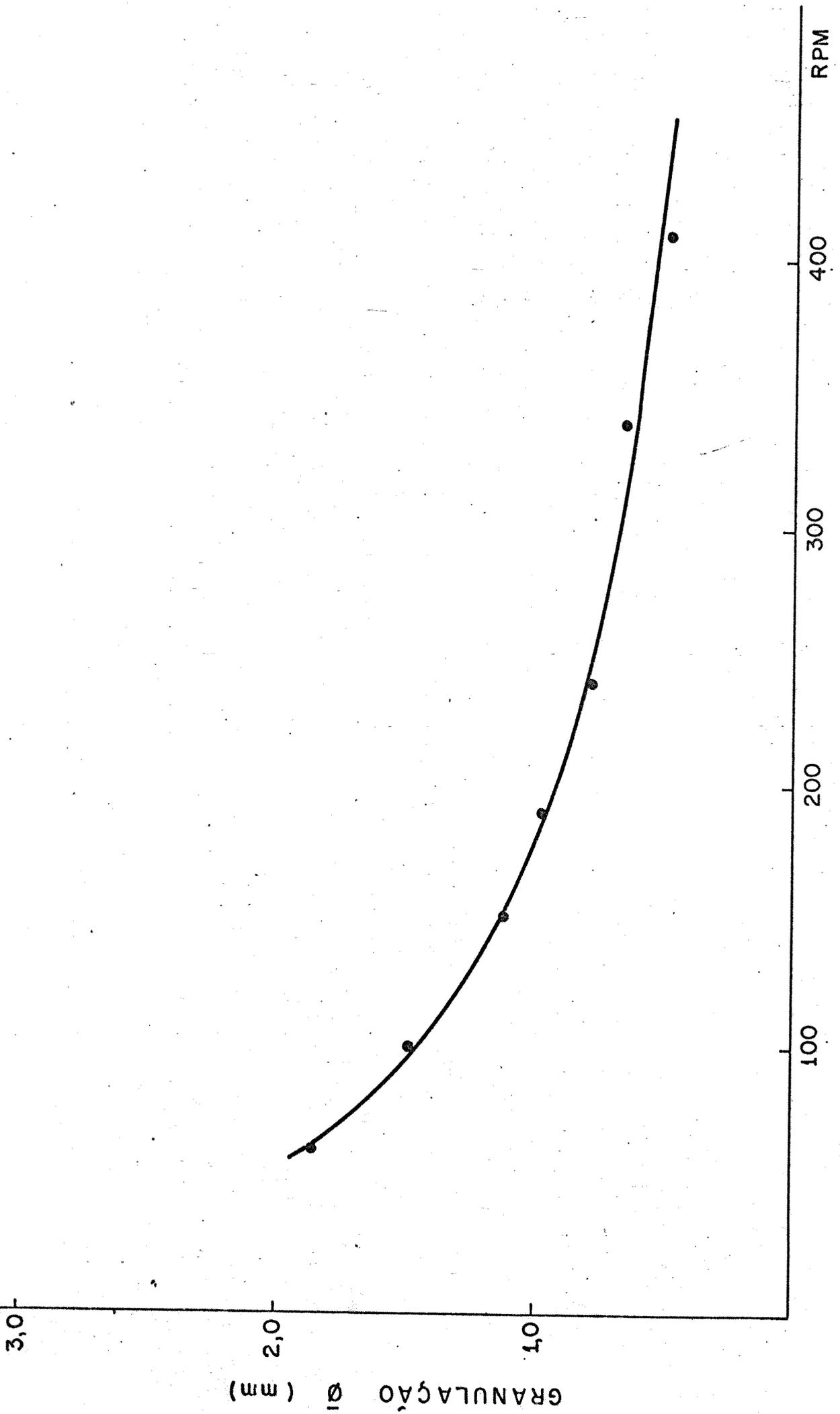


FIGURA V,10 - Influência da velocidade de rotação na granulação da região periférica dos lingotes

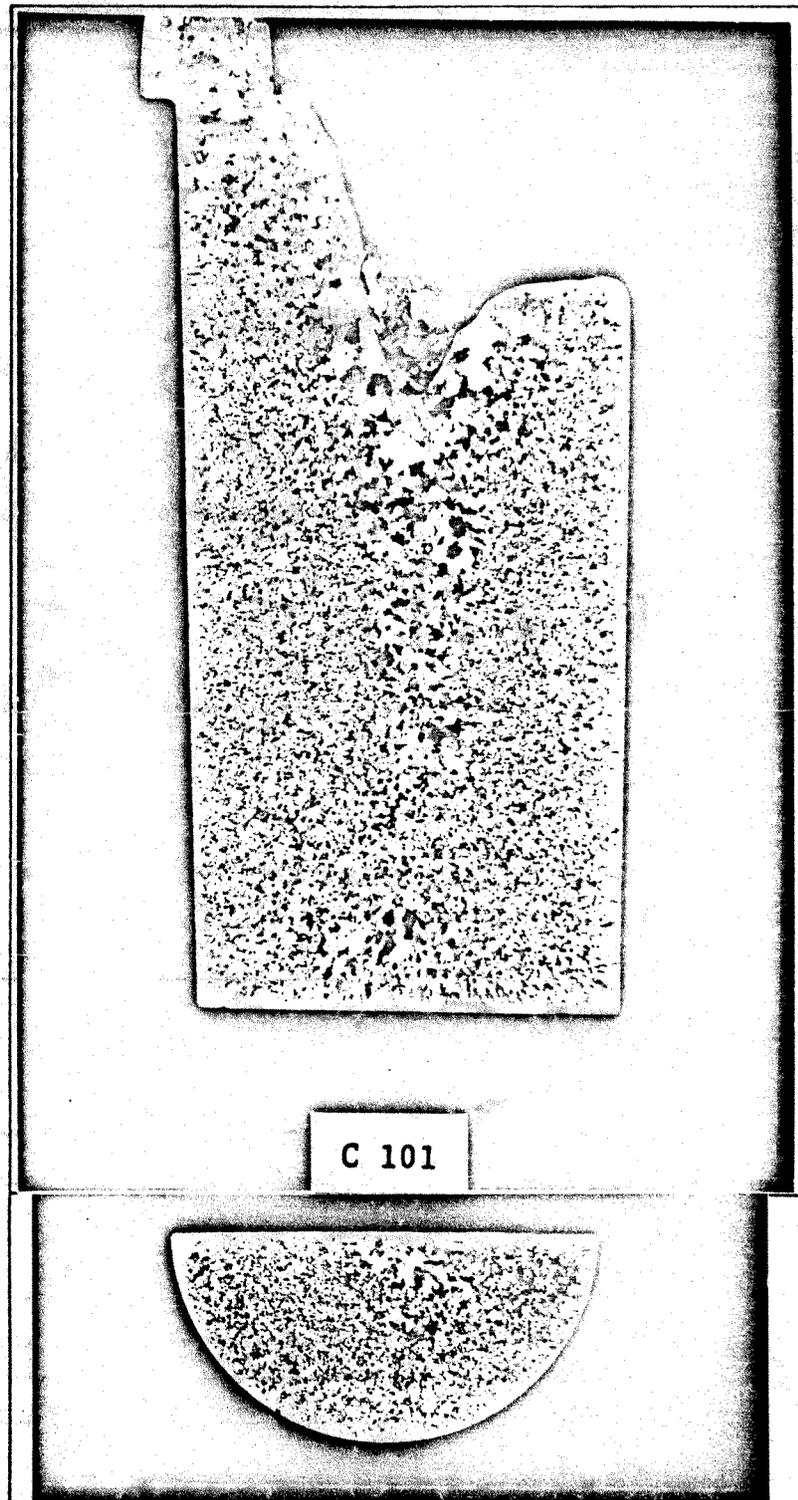


FIGURA V.11

Material solidificado: Al 4,75% Cu
Movimento do sistema: Rotação Excêntrica (35mm) - 210 rpm
Espessura do molde: 5mm
Recobrimento do molde: Dycote 39
Temperatura de vazamento: 745°C

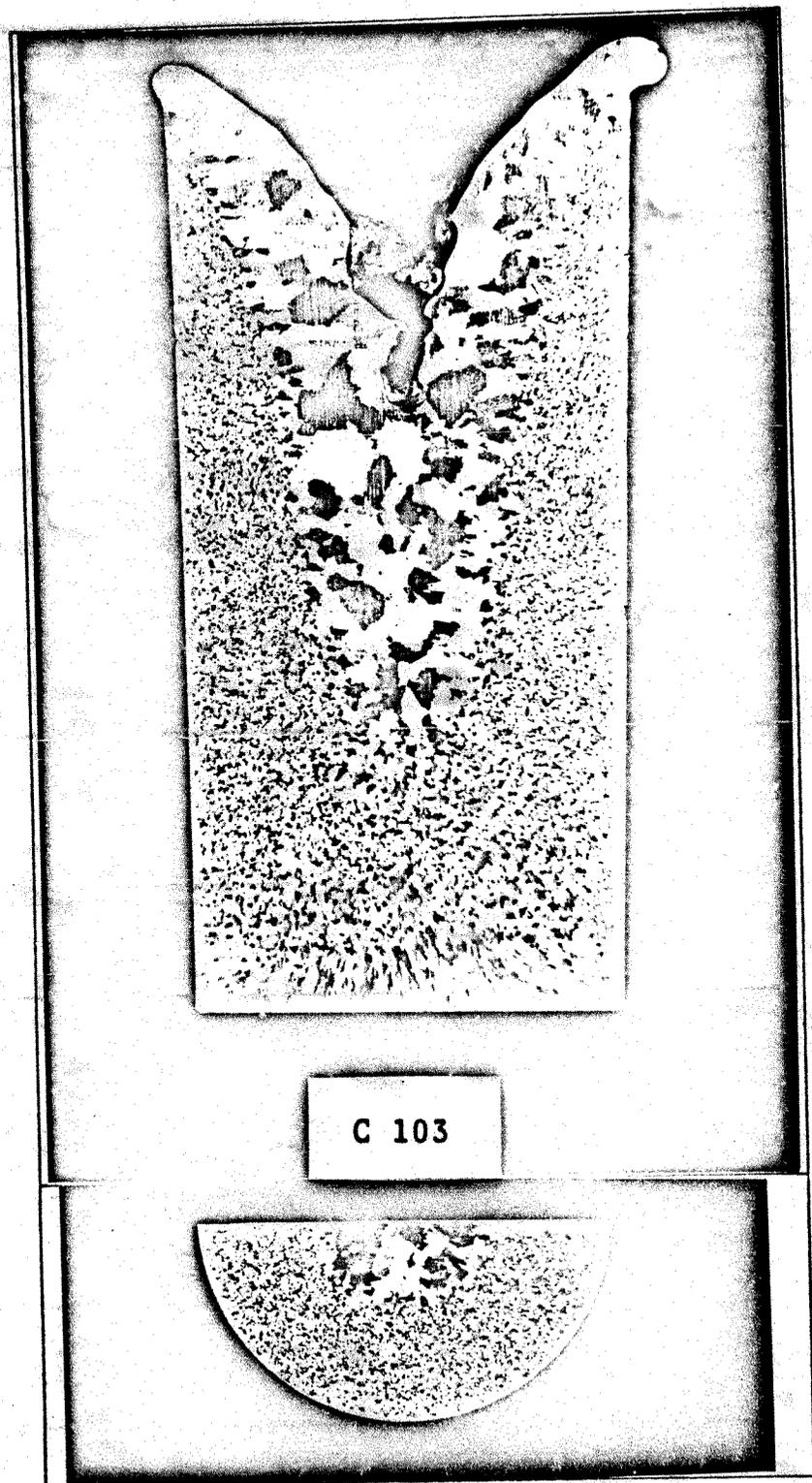


FIGURA V.12

Material solidificado: Al 4,75% Cu
Movimento do sistema: Rotação Concêntrica 210 rpm
Espessura do molde: 5mm
Recobrimento do molde: Dycote 39
Temperatura de vazamento: 745°C

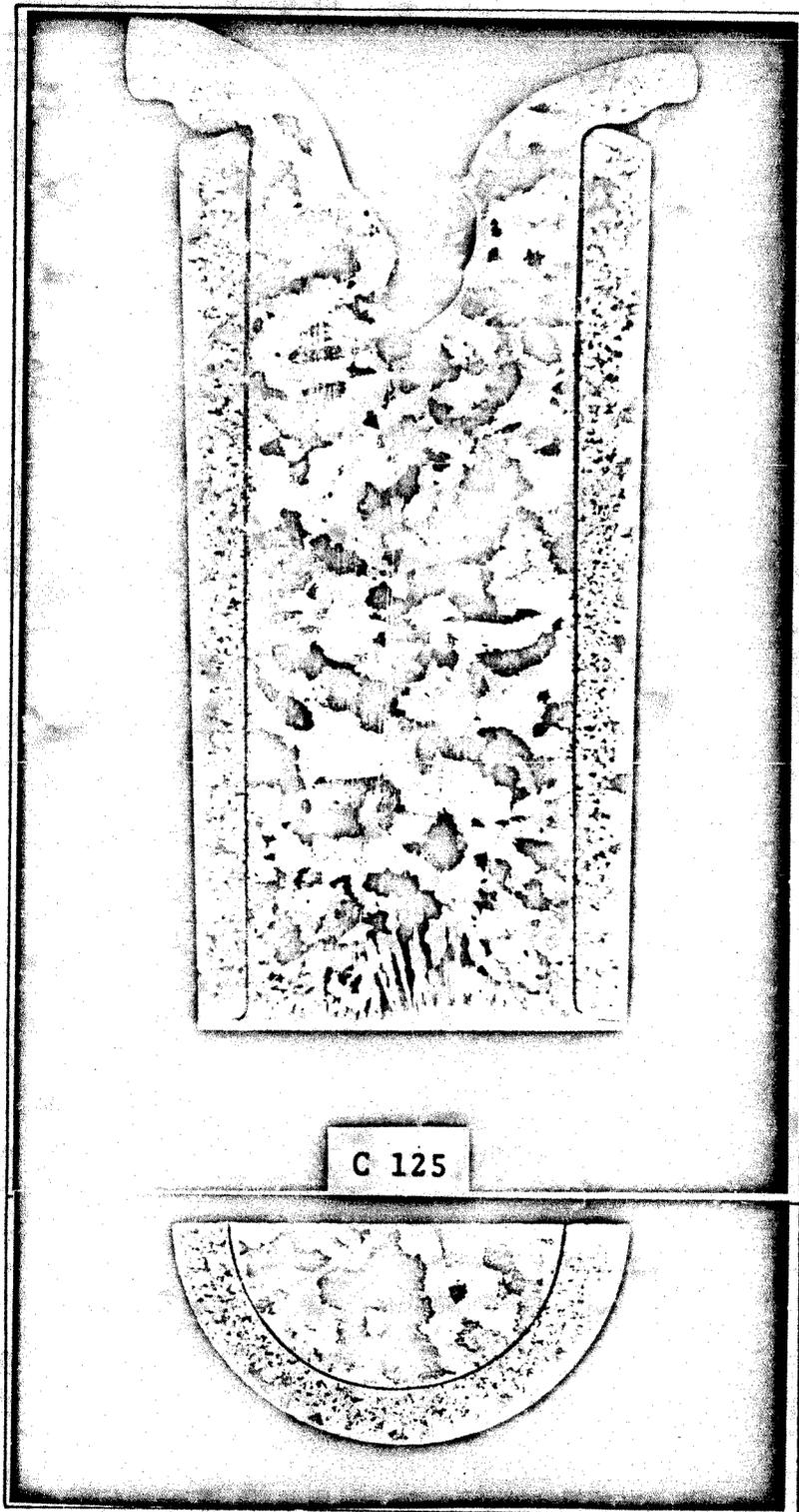


FIGURA V.13

Material solidificado: Al 4,75% Cu
Movimento do sistema: Rotação Excêntrica (35mm) 80 rpm
Espessura do molde: 5mm
Recobrimento do molde: Dycote 39
Temperatura de vazamento: 705°C

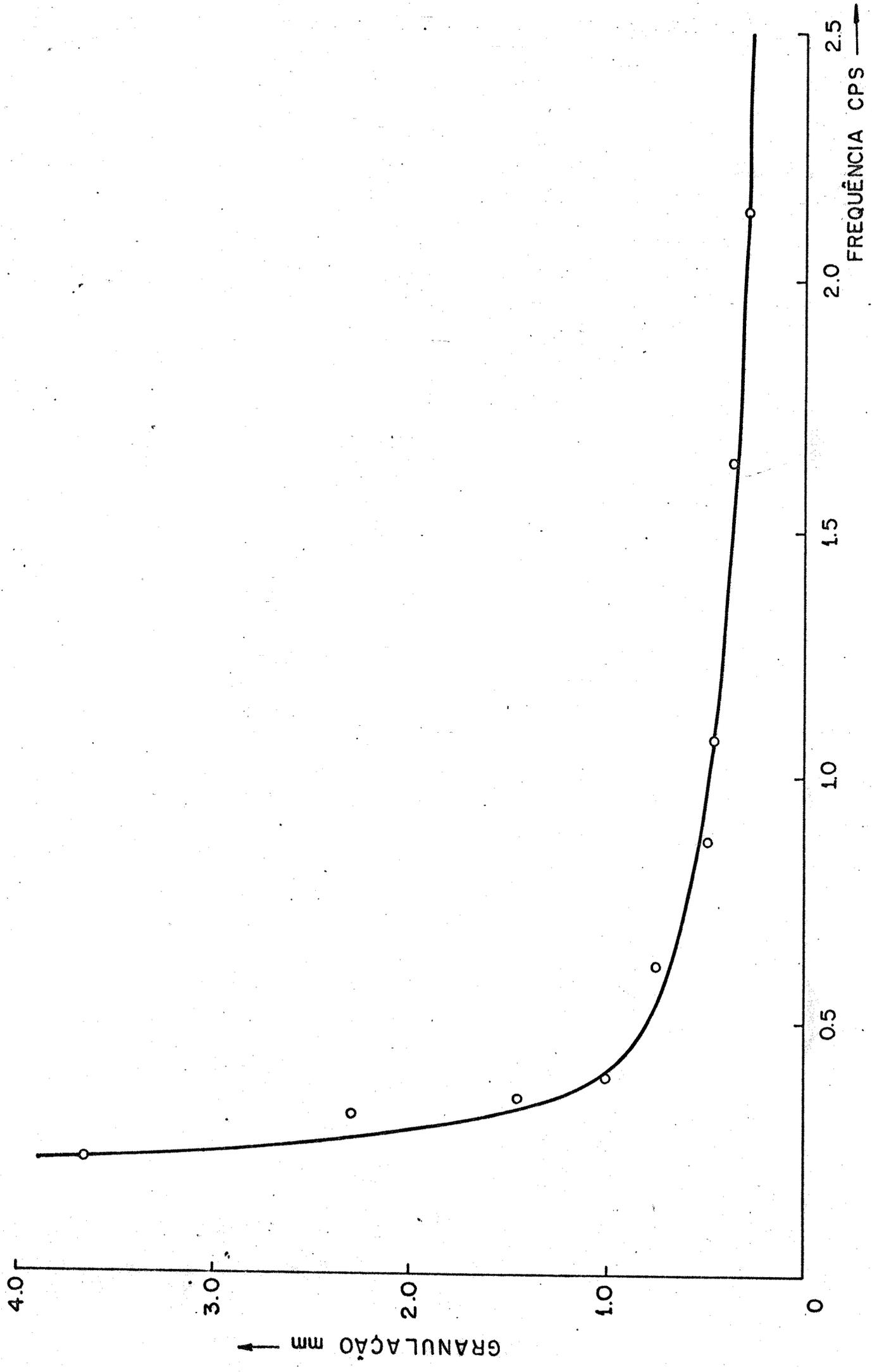


FIGURA V.14 - Correlação experimental entre a frequência de oscilação torcional alternada harmônica e o tamanho de grão da estrutura correspondente.

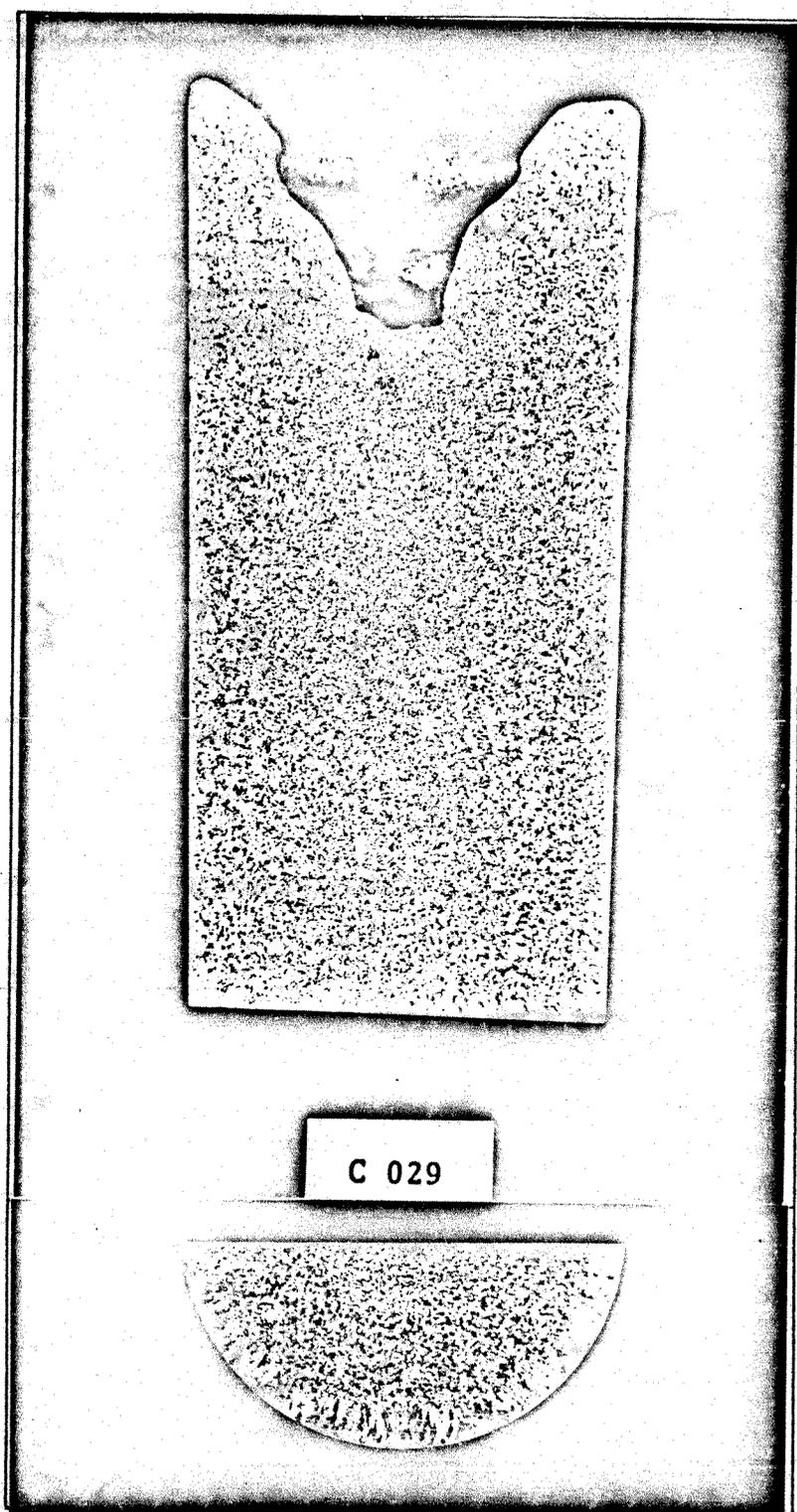


FIGURA V.15

Material solidificado: Al 4,75% Cu
Movimento do sistema: Oscilatório Torcional Harmônico 2.15 Hz
Espessura do molde: 5mm
Recobrimento do molde: Dycote 39
Temperatura de vazamento: 745°C

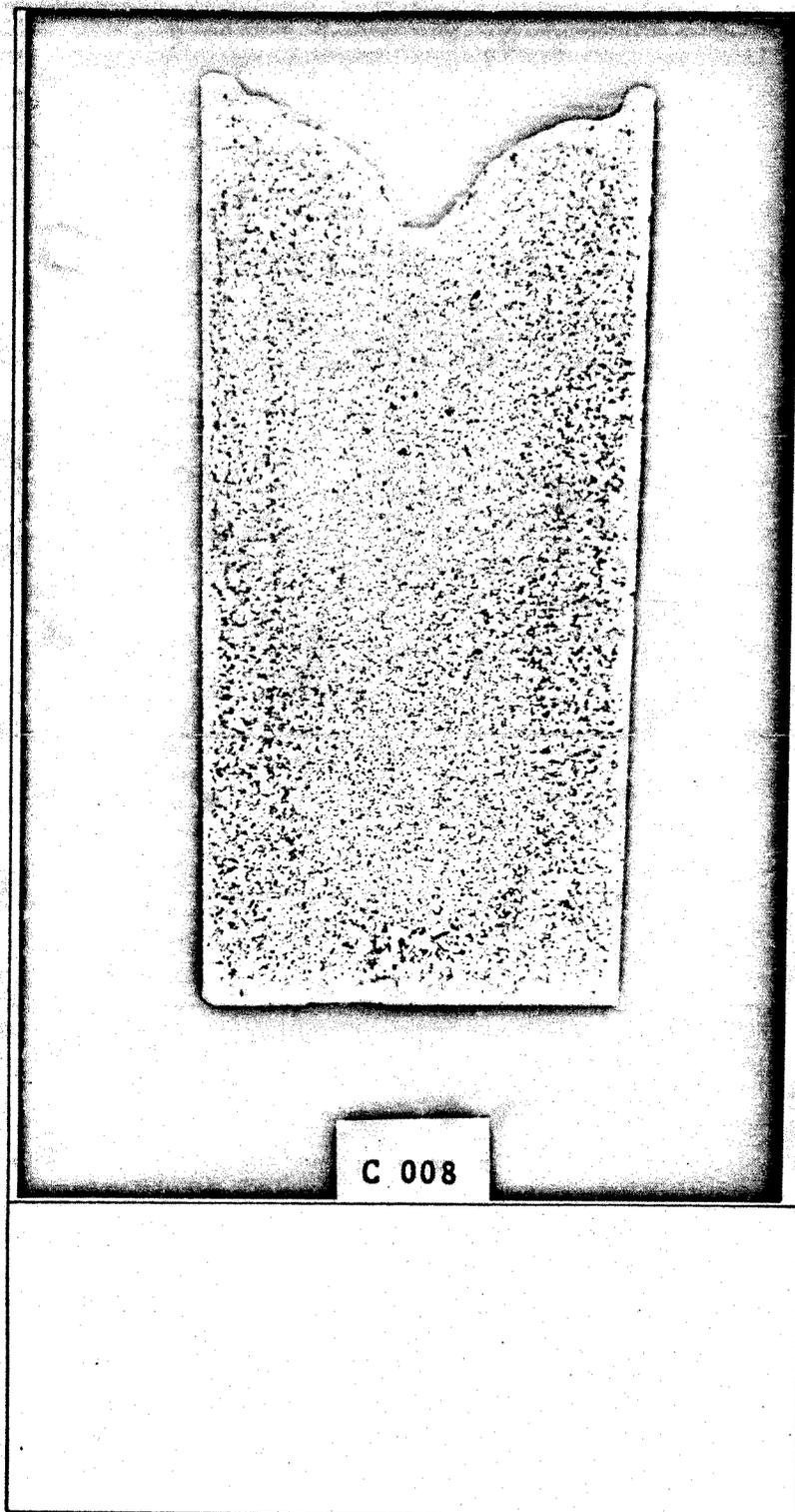


FIGURA V.16

Material solidificado: Al 4,75% Cu
Movimento do sistema: Oscilatório Torcional p/impacto 6 imp/seg
Espessura do molde: 5mm
Recobrimento do molde: Dycote 39
Temperatura de vazamento: 745°C

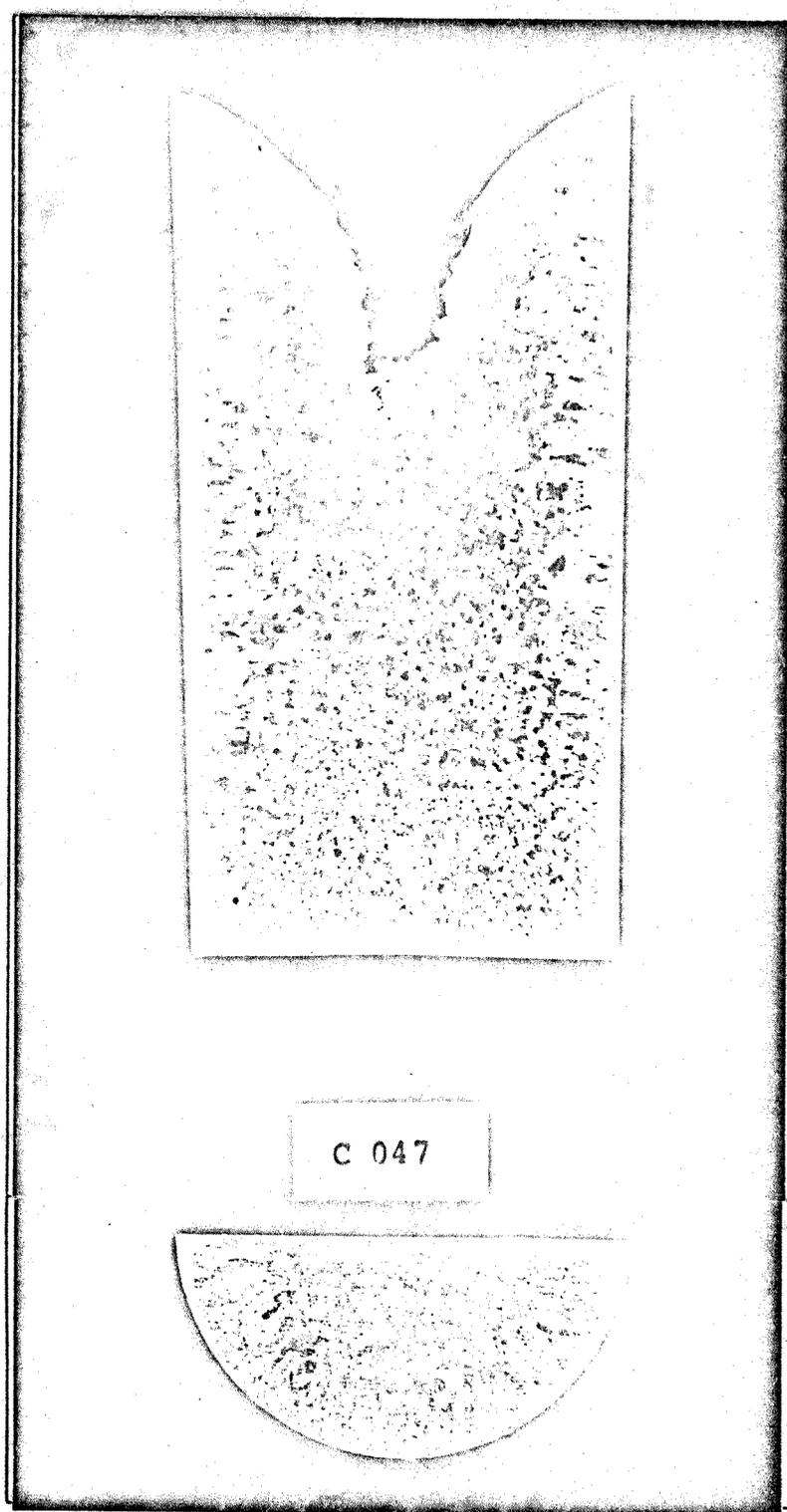


FIGURA V.17

Material solidificado: Al 4,75% Cu
Movimento do sistema: Oscilatório Torcional Harmônico 0.82 Hz
Espessura do molde: 5mm
Recobrimento do molde: Dycote 39
Temperatura de vazamento: 745°C
OBS.: Movimento Intermitente - 5 seg. oscilando, 5 seg. estático.

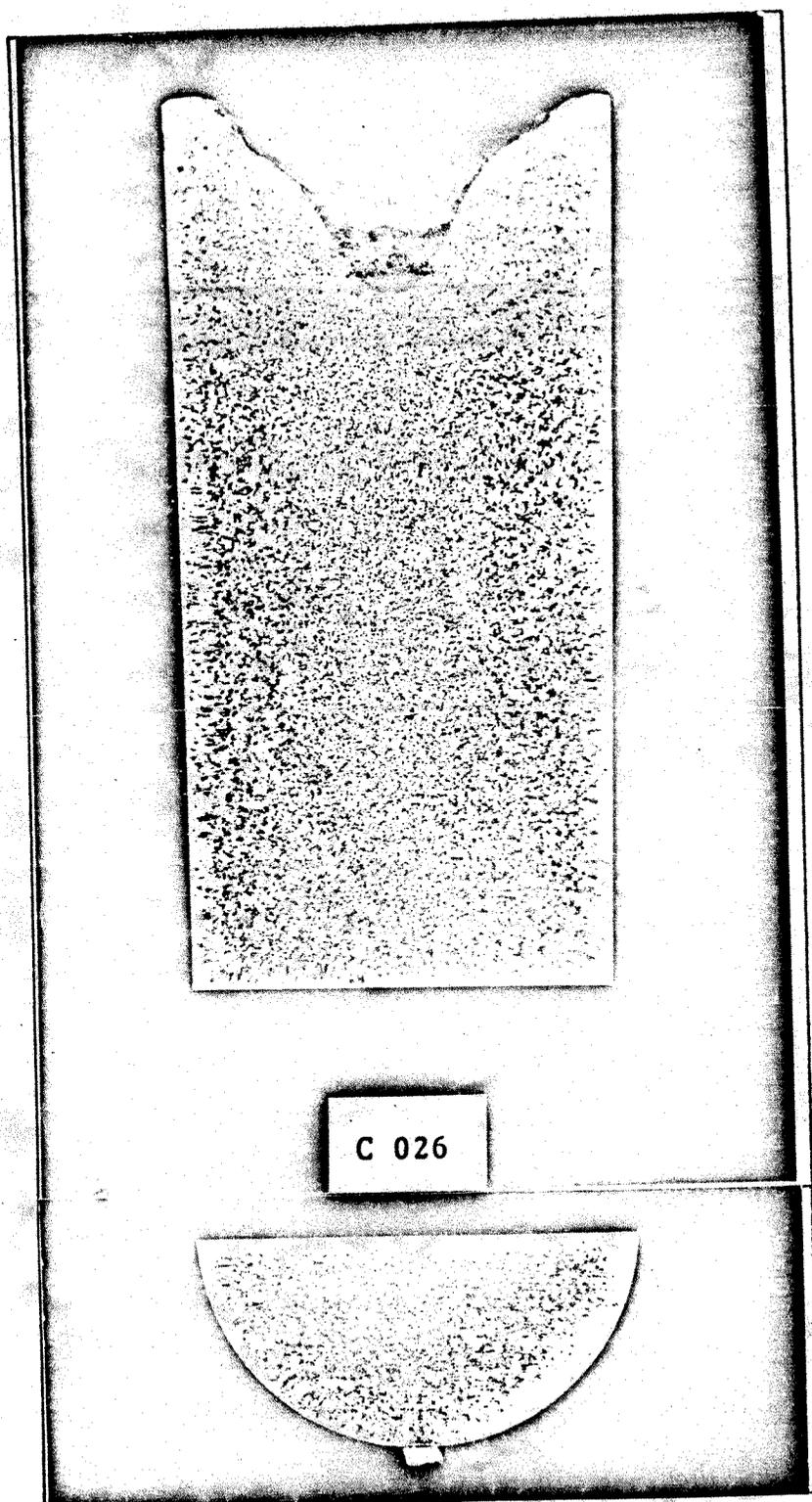


FIGURA V.18

Material solidificado: Al 4,75% Cu
Movimento do sistema: Oscilatório Torcional Harmônico 2.15 Hz
Espessura do molde: 5mm
Recobrimento do molde: Dycote 39
Temperatura de vazamento: 785°C

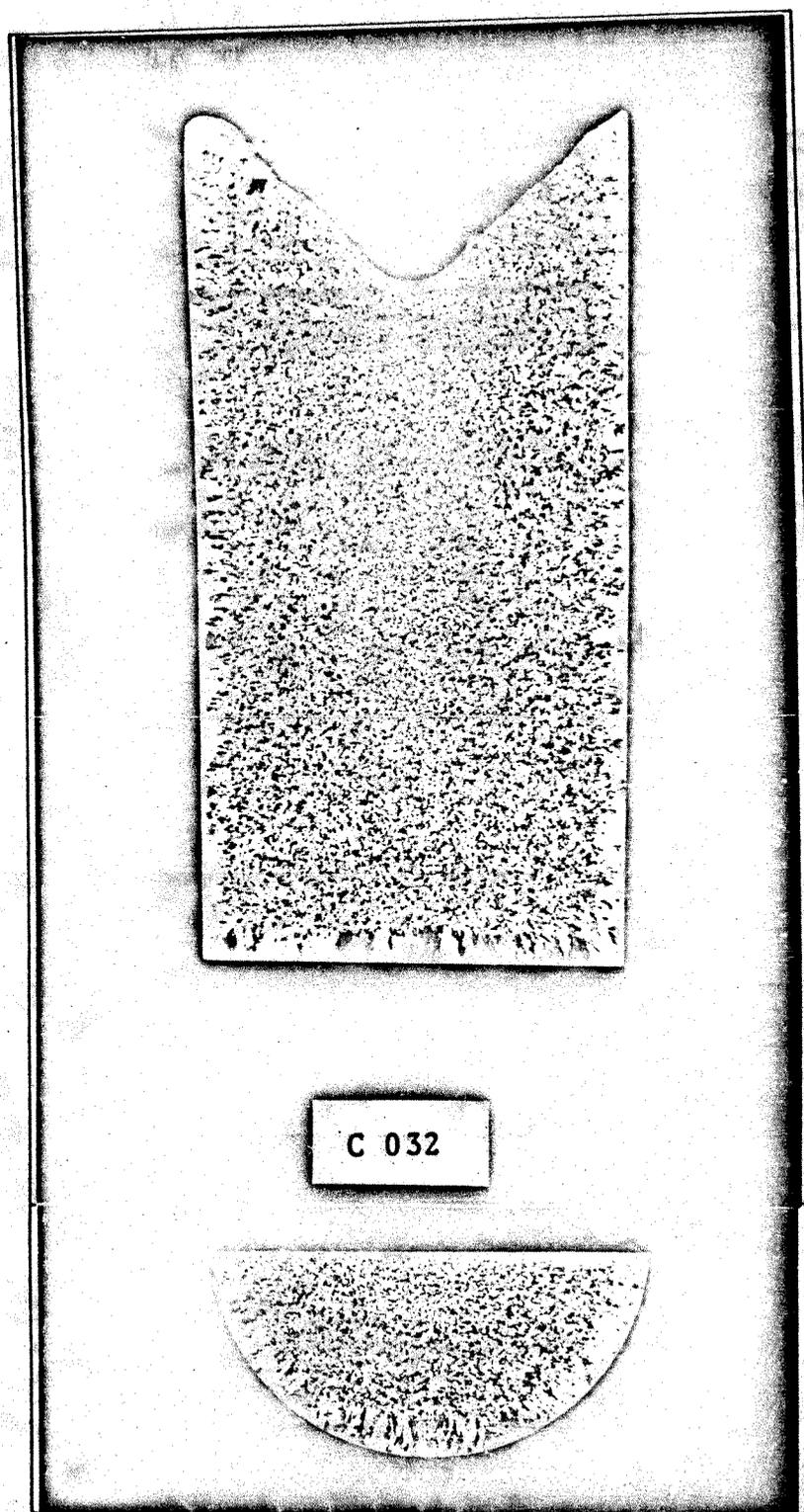


FIGURA V.19

Material solidificado: Al 4,75% Cu
Movimento do sistema: Oscilatório Torcional Harmônico 2.15 Hz
Espessura do molde: 5mm
Recobrimento do molde: Dycote 39
Temperatura de vazamento: 705°C

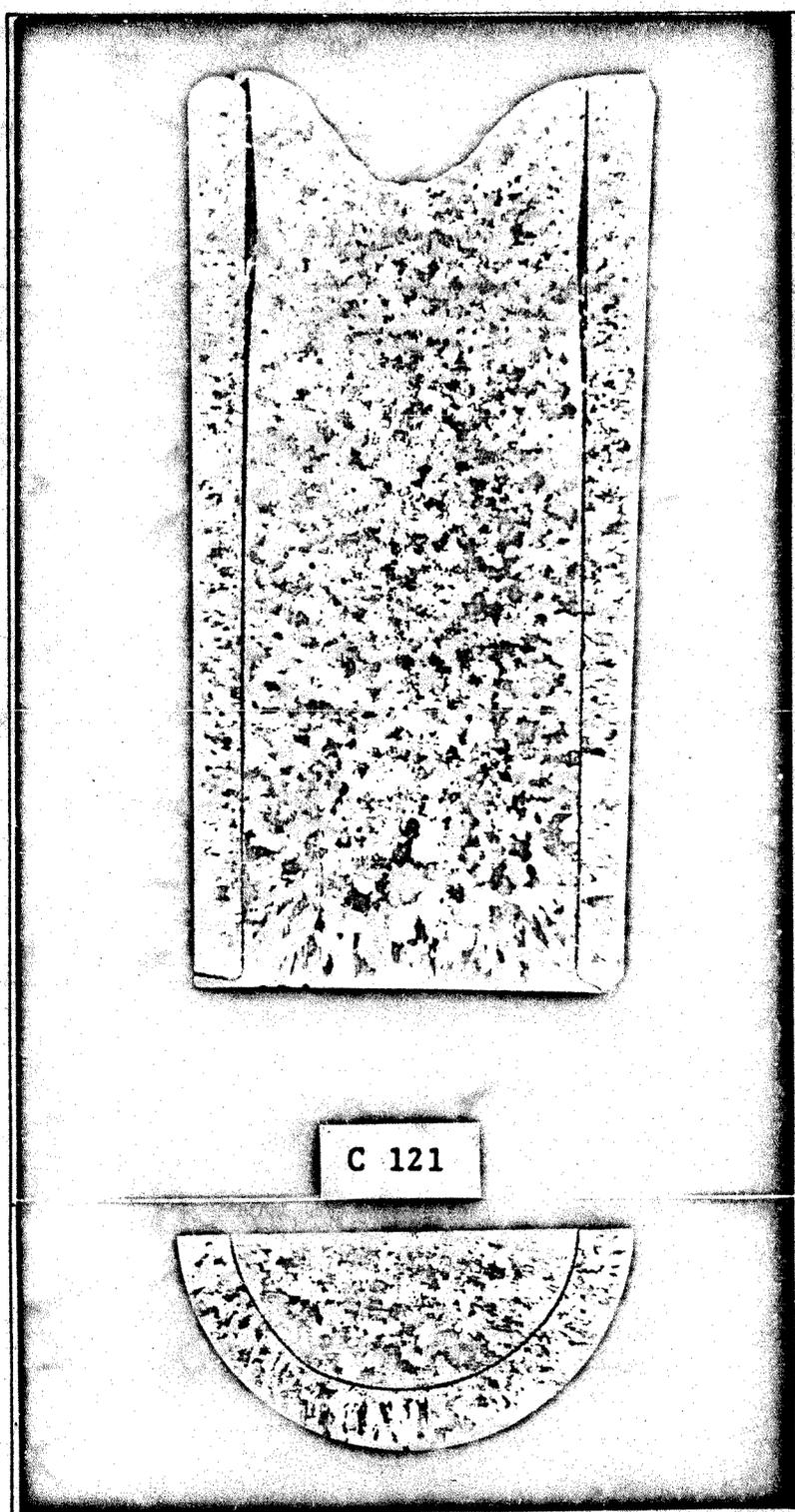


FIGURA V.20

Material solidificado: Al 4,75% Cu
Movimento do sistema: Oscilatório Torcional Harmônico - 0.39 Hz
Espessura do molde: 5mm
Recobrimento do molde: Dycote 39
Temperatura de vazamento: 785°C
OBS.: Tela Cilíndrica Concêntrica - M60

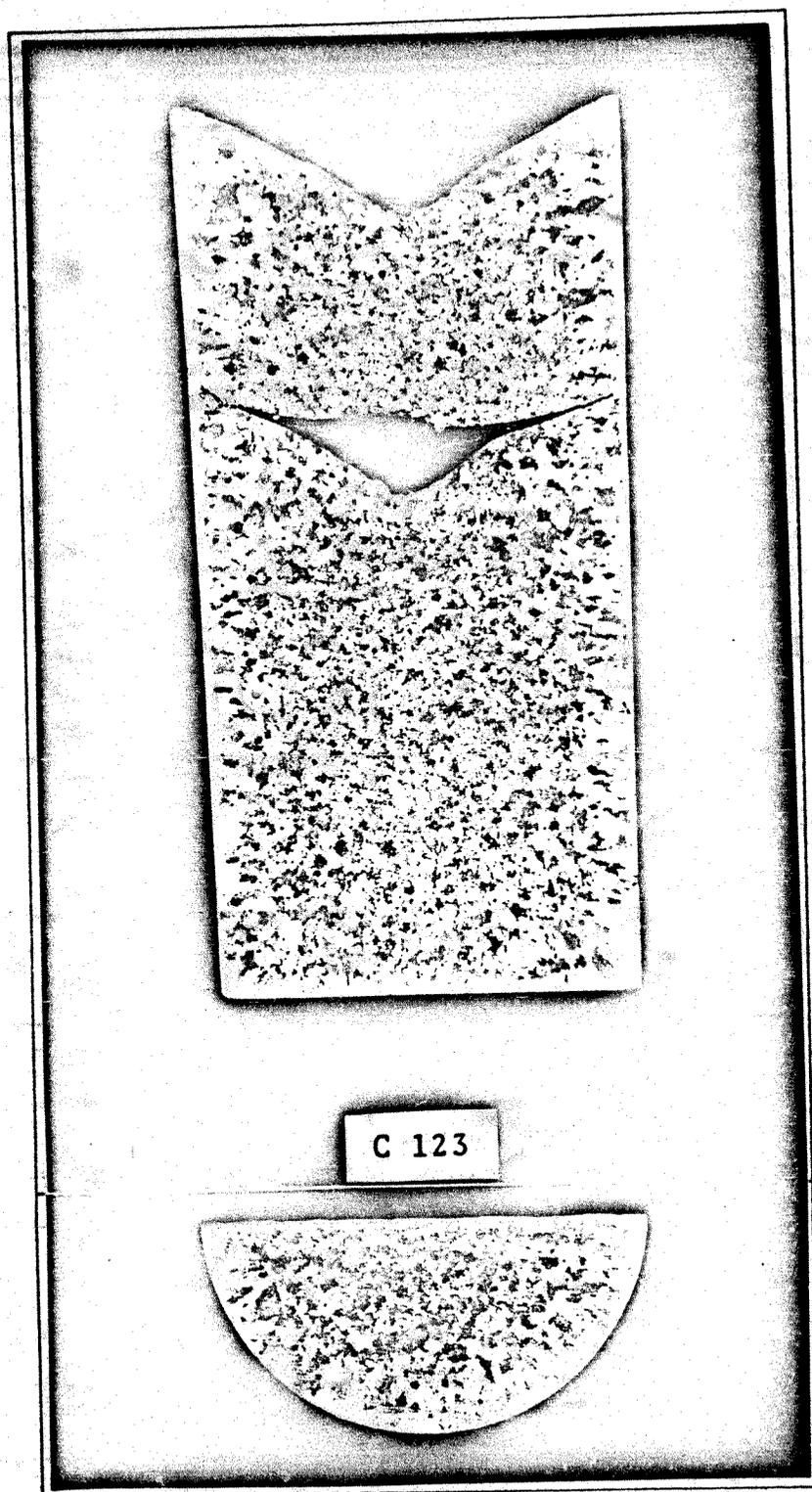


FIGURA V.21

Material solidificado: Al 4,75% Cu

Movimento do sistema: Oscilatório Torcional Harmônico - 0.39 Hz

Espessura do molde: 5mm

Recobrimento do molde: Dycote 39

Temperatura de vazamento: 785°C

OBS.: Tela M60

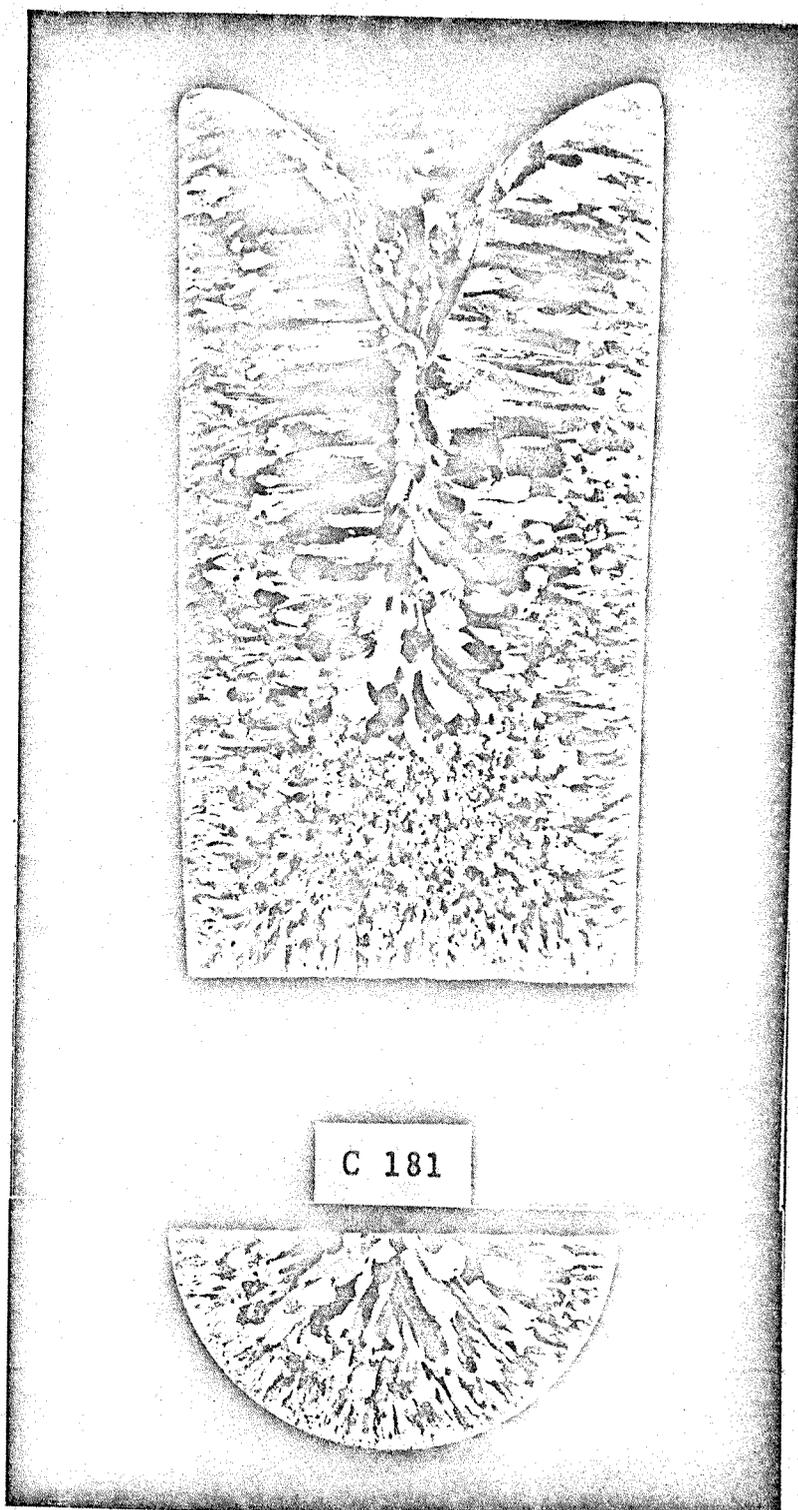


FIGURA V.22

Material solidificado:	Al
Comprimento do canal:	110mm - 100% pintado Dycote 39
Espessura do canal:	4mm
Espessura do molde:	5mm
Temperatura de vazamento:	720°C
Vazão da água:	1000 Lit./hora
Inclinação do canal:	30°
Recobrimento do molde:	Dycote 39

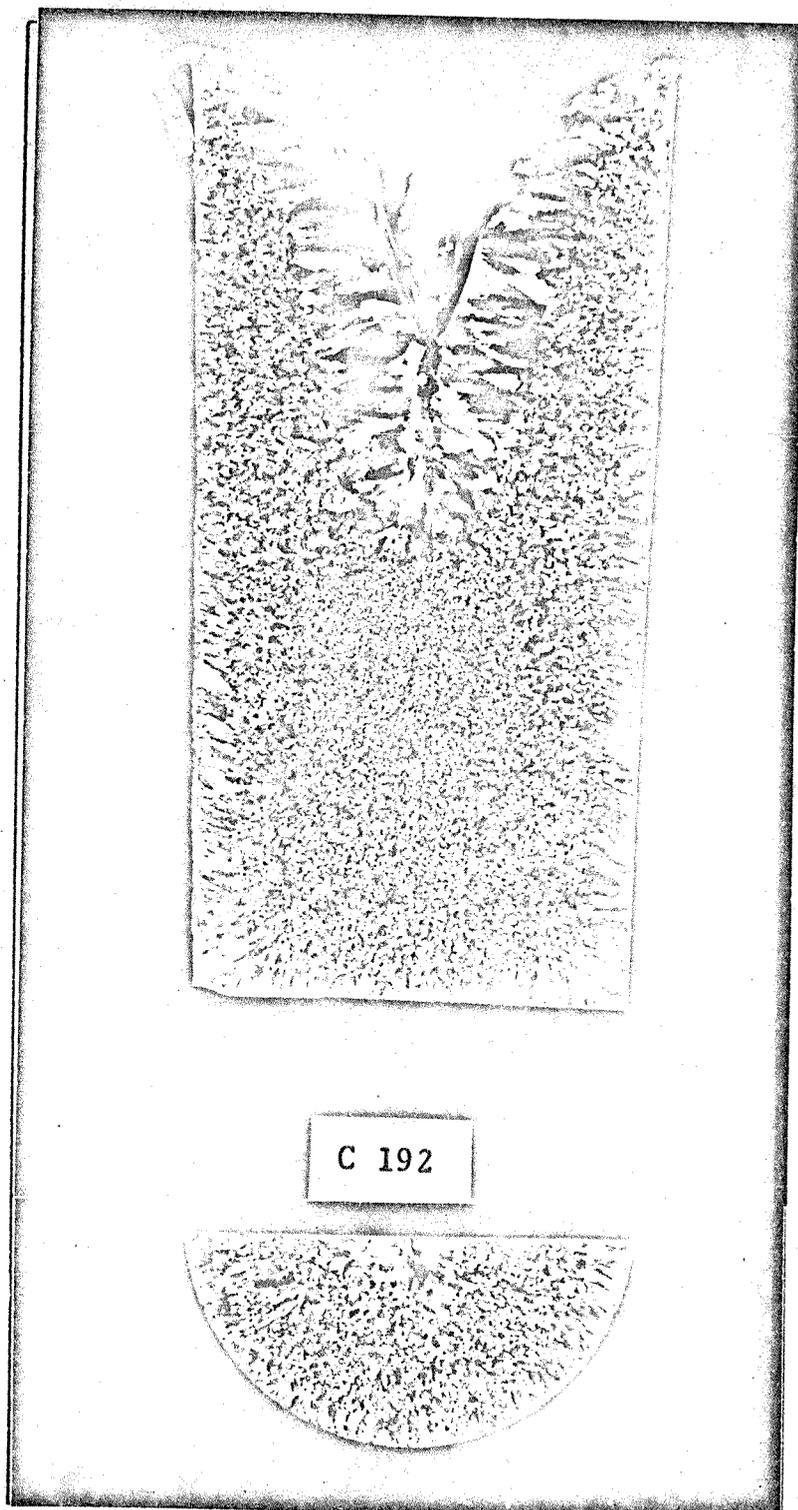


FIGURA V.23

Material solidificado:	Al
Comprimento do canal:	110mm - 100% polido
Espessura do canal:	9mm
Espessura do molde:	5mm
Temperatura de vazamento:	720°C
Vazão da água:	1000 Lit./hora
Inclinação do canal:	30°
Recobrimento do molde:	Dycote 39

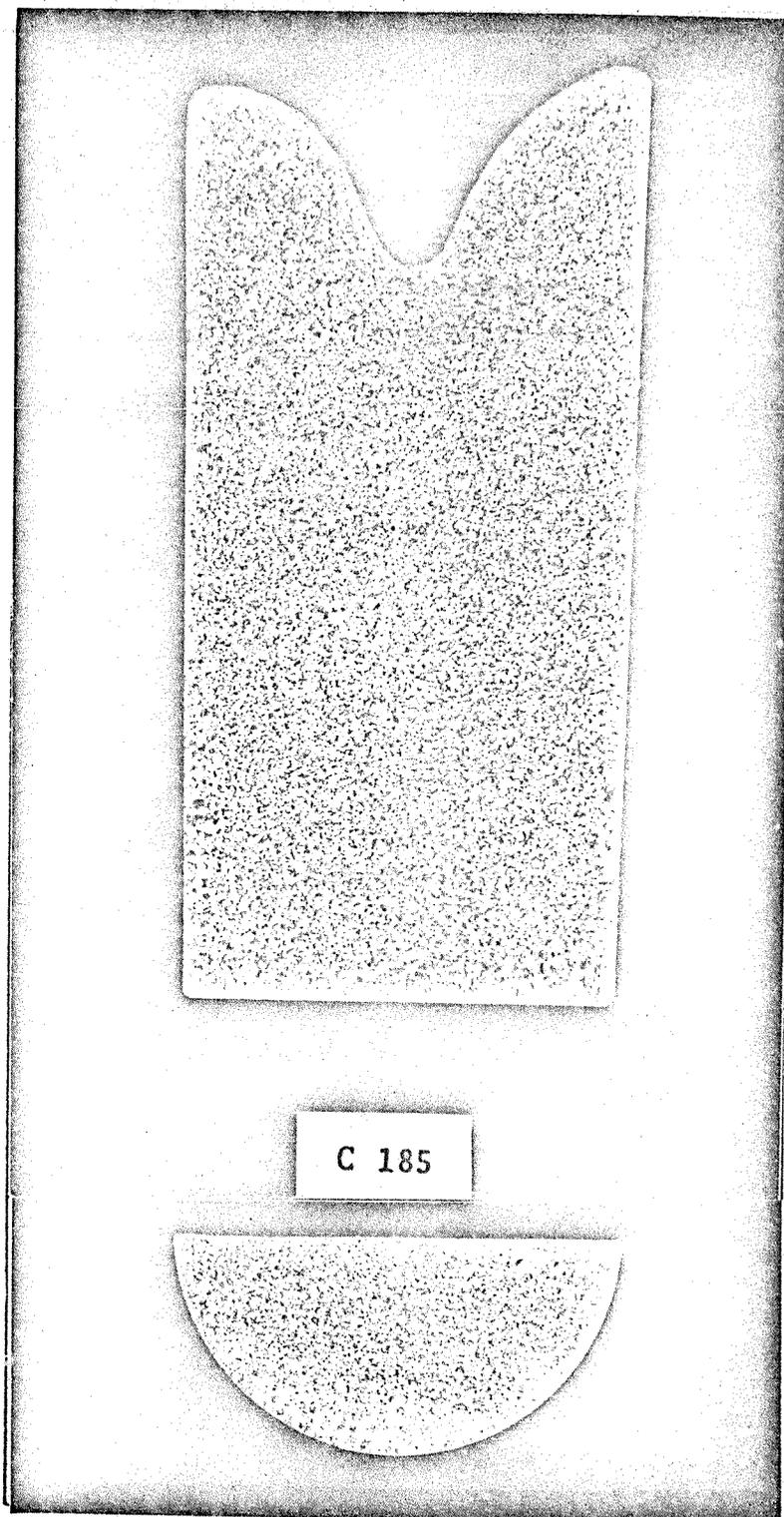


FIGURA V.24

Material solidificado: Al 4,75% Cu
Comprimento do canal: 110mm - 100% pintado Dycote 39
Espessura do canal: 3mm
Espessura do molde: 5mm
Temperatura de vazamento: 720°C
Vazão da água: 1000 Lit./hora
Inclinação do canal: 30°
Recobrimento do molde: Dycote 39

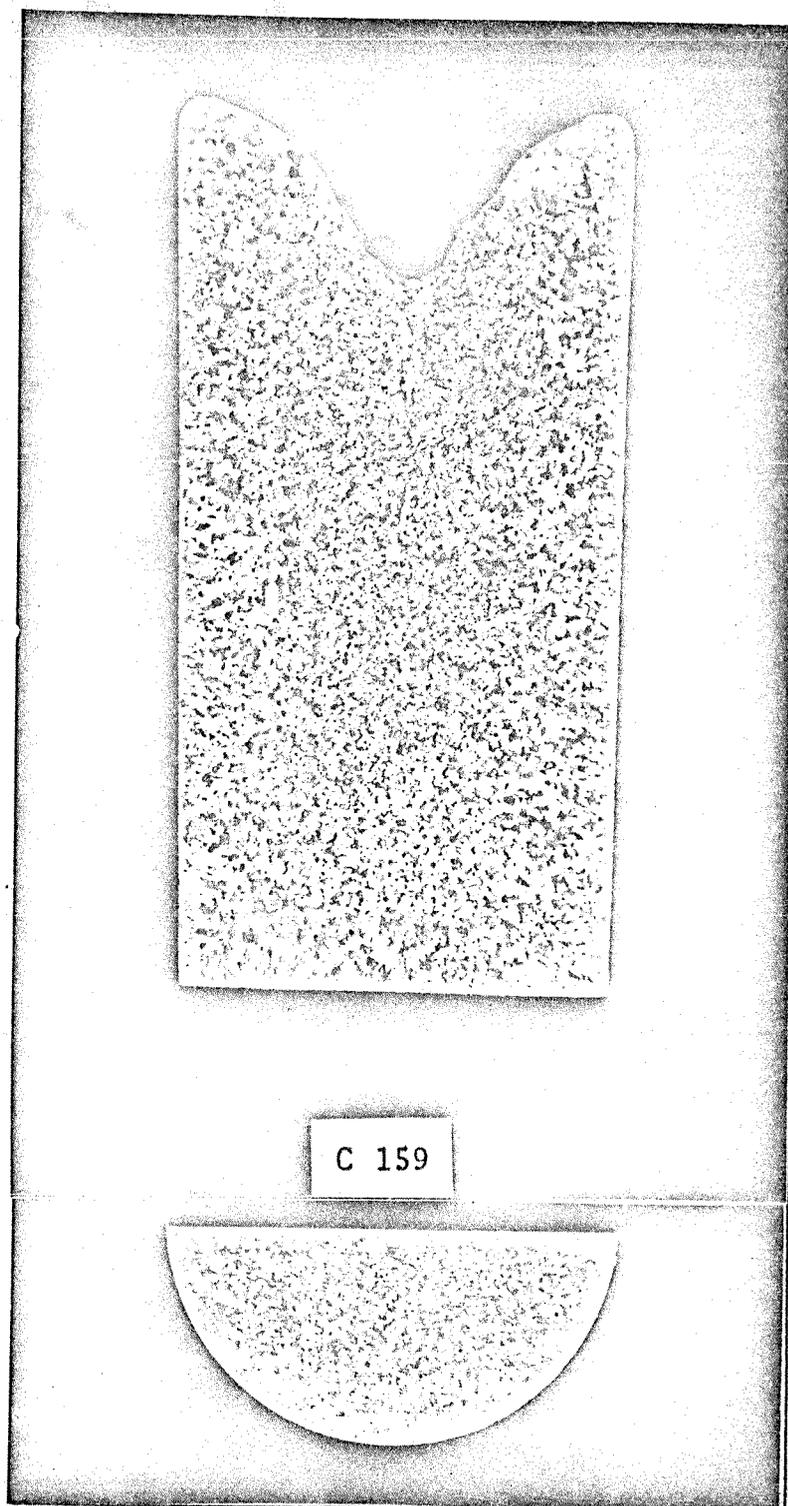


FIGURA V.25

Material solidificado: Al 4,75% Cu
Comprimento do canal: 140mm - 100% pintado Dycote 39
Espessura do canal: 2mm
Espessura do molde: 5mm
Temperatura de vazamento: 720°C
Vazão da água: 1000 Lit./hora
Inclinação do canal: 30°
Recobrimento do molde: Dycote 39

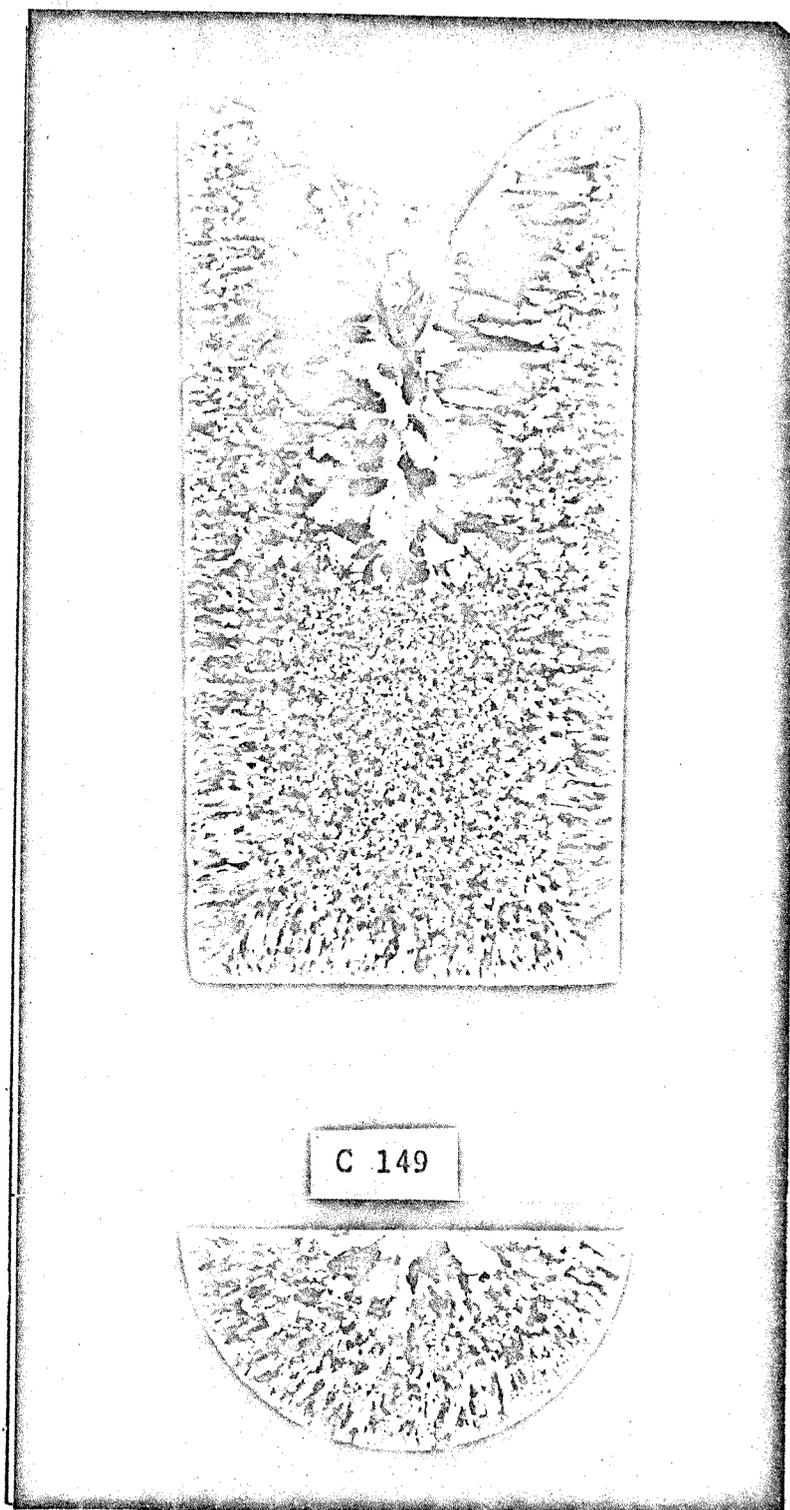


FIGURA V.26

Material solidificado: Al
Comprimento do canal: 140mm - 100% pintado Dycote 39
Espessura do canal: 2mm
Espessura do molde: 5mm
Temperatura de vazamento: 720°C
Vazão da água: 1000 Lit./hora
Inclinação do canal: 30°
Recobrimento do molde: Dycote 39

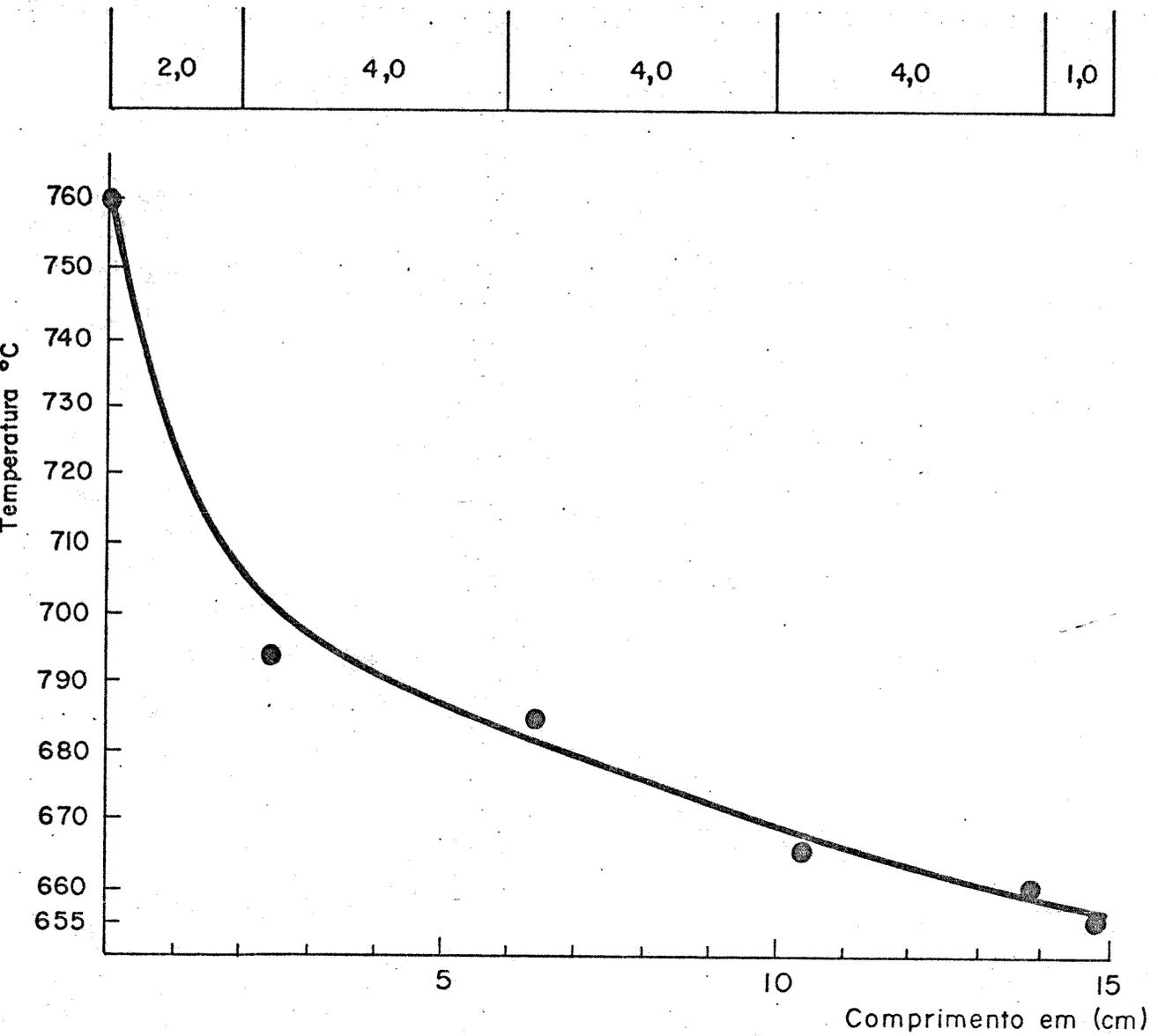


FIGURA V.27 - Perfil de temperaturas do metal líquido ao longo de um canal refrigerado a água, registro do processo em regime permanente. Os traços marcados na linha superior fornecem a posição dos termopares ao longo do comprimento do canal. Os termopares foram instalados no centro do canal, mantendo um espaçamento de 2 milímetros em relação a chapa metálica refrigerada. A espessura do canal nesta experiência foi de 4 milímetros.

CAPÍTULO VI

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS

Neste capítulo as discussões serão apresentadas na mesma sequência de divisão de itens do capítulo anterior permitindo o estabelecimento de uma ordem lógica de análise dos diferentes parâmetros tratados.

VI.1 - ESTRUTURAS DE REFERÊNCIA

As macroestruturas dos lingotes solidificados estática-mente, que serviram de referência, são provenientes de vazamentos realizados em moldes com diferentes condições de extração de calor, diferentes superaquecimentos e diferentes composições. Tais macroestruturas apresentaram a correlação esperada^(15,18,22,36) ou seja: quanto menor o superaquecimento, quanto maior a quantidade de soluto e quanto maior a capacidade de extração de calor menor a granulação.

A maior quantidade de soluto implicou num crescimento mais dendrítico, com pontos de instabilidade térmica e mecânica, conforme apresentado no capítulo II, que possibilitou uma multiplicação cristalina mais acentuada.

A capacidade de extração de calor do molde influiu diretamente na convecção presente no metal líquido, demonstrando ser uma componente muito eficaz, neste tipo particular de agitação. O tempo de dissipação exerceu uma influência significativa, no sentido de preservar a turbulência inicial do vazamento (baixos superaquecimentos) ou de possibilitar uma maior estabilidade térmica (altos superaquecimentos) e conseqüentemente uma menor convecção durante o processo de solidificação.

Estas condições mostraram que na realidade o metal líquido não estava estático, sendo a convecção a principal componente a ser estudada, como agente liberador de cristais junto às paredes do molde.

Objetivando evidenciar a influência da convecção nos

instantes iniciais do processo da solidificação realizamos a seguinte experiência: procedeu-se a solidificação de dois lingotes com as mesmas condições de vazamento e de molde, porém num dos moldes foi instalada uma tela cilíndrica (M60) concêntrica ao molde. Como resultado obtivemos as macroestruturas exibidas pelas figuras VI.1 e VI.2. O lingote da figura VI.1 apresenta uma estrutura totalmente colunar enquanto o da figura VI.2 apresenta uma região periférica reginada e a região central grosseira, evidenciando a atuação das forças convectivas no sentido de desprender os primeiros cristais que se formam junto às paredes do molde nos instantes iniciais da solidificação.

No lingote da figura VI.2 nota-se que houve um enclausuramento dos cristais desprendidos pela convecção, devido a presença da rede. Logicamente o mesmo deslocamento deve ter ocorrido no lingote da figura VI.1, porém as altas temperaturas no seio do metal líquido se encarregaram de refundi-los.

A realização de tal experiência em moldes de parede fina e imersos no gelo⁽⁵⁰⁾ permitiram-nos ativar o movimento convectivo e deste modo constatar a validade das teorias de Chalmers⁽²²⁾, Ohno^(49,50) e da multiplicação cristalina⁽¹⁵⁾, expostas no capítulo II.

Outro tipo de agitação do metal líquido que pode ter influência no processo de solidificação, para metais vazados com baixos superaquecimentos (inferior a 30°C) é o tipo oriundo do modo como o metal é vazado⁽⁴⁹⁾. Pois lingotes vazados com a mesma temperatura e composição química, solidificados em moldes com igual poder de extração de calor, podem apresentar macroestruturas de granulações diversas, dependendo do tipo de vazamento que se deu; através de um jorro central, de um lateral ou segundo vários jorros laterais ou ainda se o molde foi alimentado por baixo.

Logicamente tal perturbação é temporária, daí o fato de se tornar desprezível quando o metal é vazado com altos superaquecimentos..

No nosso caso, a temperatura de vazamento de referência, é de 730°C, o que representa um superaquecimento de aproximadamente 14% da temperatura de fusão do metal, sendo este o valor geralmente utilizado na prática de fundição⁽¹⁰¹⁾.

O molde padrão estabelecido como referencial é o de 5mm de parede, recoberto com Dycote 39. Obedecendo as condições

de referência, anteriormente citadas, a macroestrutura mostrada na figura VI.3 é considerada como referencial para os lingotes de Alumínio Comercial e a figura V.7 para lingotes de Alumínio com 4,75% de Cobre.

VI.2 - ROTAÇÃO CONCÊNTRICA

As experiências com rotação concêntrica do molde serviram mais para mostrar a presença do fluxo de Ekman⁽¹⁰²⁾ do que propriamente para comprovar a sua viabilidade como processo de refino de grão. Sem dúvida, o movimento de rotação pode ser utilizado para ativar um mecanismo de refino de grão. Porém, neste caso deve-se possibilitar a existência do regime de transiência, durante o qual o fluxo de Ekman exerce grande influência na turbulência do líquido, em tempos significativamente grandes quando comparados com o tempo total de solidificação. Uma maneira de possibilitar tal evento é invertendo-se o sentido de rotação do molde em tempos inferiores ao de transiência, pois uma característica importantíssima do fluxo de Ekman é a sua existência somente durante um transiente, que é caracterizado pelo espiralamento no caso ascendente que surge no líquido⁽¹⁰²⁾. Em seguida o fluxo diminui gradualmente conforme o líquido como um todo começa a participar do movimento rotatório uniforme e cessa tão logo tal movimento seja atingido.

As macroestruturas dos lingotes solidificados durante a ação do transiente são totalmente diferentes das obtidas quando da rotação em regime estacionário.

Conforme está exposto no Apêndice IV, o fluido contido dentro da camada de Ekman está simultaneamente sujeito as distorções introduzidas pelas forças de Coriolis e das advindas do cisalhamento resultante das diferenças de velocidade da periferia para o centro do lingote. A alta vorticidade existentes nas regiões em que os cristais se mantêm presos, sujeitos ao fluxo convectivo e ao fluxo de Ekman, é a responsável pela multiplicação cristalina ali ocorrida. A Figura III.3 ilustra estas regiões e o lingote exibido pela figura VI.4 é um exemplo característico da estrutura resultante da ocorrência desse evento.

É importante ressaltar que estas regiões de alta vortividade ao mesmo tempo que promovem, através da turbulência em ação, a multiplicação dos cristais, geralmente, dependendo da temperatura do vazamento, apresentam condições térmicas que possibilitam a sobrevivência dos cristais (temperaturas inferiores às do centro do banho).

O tempo de espiralamento (Apêndice IV) é da ordem de

$T = E \Omega_0^{-1/2} = R \left(\frac{\delta}{\eta} \Omega_0 \right)^{1/2}$, o que se traduz para a maioria dos lingotes considerados, como uma ação efetiva do fluxo de Ekman durante 14 segundos. Na formulação citada " η " é a viscosidade, " δ " a densidade do fluido, " R " o raio interno do molde " Ω_0 " a velocidade de rotação e " E " o número de Ekman. Deve-se notar que o tempo total de solidificação para a maioria dos lingotes foi da ordem de 45 segundos.

Deste modo fica justificado o fato de vazamentos realizados em moldes rotatórios com altos superaquecimentos não apresentarem lingotes com estrutura refinada, pois o tempo em que estava atuando o fluxo de Ekman era o mesmo em que o superaquecimento estava sendo eliminado. Os possíveis cristais arrancados junto às paredes do molde vieram a se refundir no metal líquido antes do início da solidificação.

Esta explicação presta-se também para descrever o efeito do tempo total de solidificação sobre a macroestrutura resultante em lingotes obtidos em moldes rotatórios, com diferentes capacidades de extração de calor. A Figura V.6 apresenta um lingote com a região periférica bastante refinada quando comparado com o lingote da Figura V.3. Ambos foram vazados com o mesmo superaquecimento e em moldes revestidos com Dycote 39, porém de espessura respectivamente de 15 e 5mm. O efeito do aumento da capacidade de extração de calor associado ao aumento do tempo de atuação do fluxo de Ekman pode ser observado na macroestrutura da figura VI.4. Neste caso a espessura do molde utilizado foi de 15mm, sendo que as paredes se apresentavam polidas, e o aumento do tempo de atuação do fluxo de Ekman foi conseguido triplicando-se a velocidade imposta ao lingote da Figura V.3. Tal experiência é bastante elucidativa sobre como se utilizar o movimento de rotação concêntrica para fins de refino de grão.

O caráter transitório do fluxo de Ekman justifica também a diferença entre os nossos resultados e os obtidos por Cole

e Bolling^(55, 56, 89, 90) para lingotes obtidos em moldes rotat^orios. O fato daqueles autores trabalharem em condições de regime, uma vez que o vazamento era procedido em moldes sujeitos a rotação uniforme, não possibilitou o aparecimento do fluxo de Ekman.

Aliás, apesar daqueles autores haverem identificados anteriormente^(55,56) a existênciadde períodos de transiência com grande agitação no líquido, o que foi comprovado através dos registros com termopares muito sensíveis, conforme exhibe a Figura III.2, lhes faltou identificar qual o fenômeno que provocara essa turbulência.

O hábito de tratar problemas desse tipo somente durante o regime permanente, é uma condição de contorno, que quando imposta, leva, como neste caso particular a conclusão totalmente antagônicas. O fluxo de Ekman atuante durante o transiente se caracteriza por carregar as partículas solidificadas para o centro do metal líquido, enquanto a rotação em regime estacionário, dá lugar as forças centrífugas, que arrastam os cristais já solidificados para junto as paredes do molde ou contra a interface sólido/líquido.

Deste modo acreditamos estar apresentando um tipo de análise original, quando nos referimos à presença do fluxo de Ekman durante o processo de solidificação em moldes giratórios ou oscilantes torcionalmente. O fato de tal evento já apresentar um embasamento teórico bem desenvolvido⁽¹⁰²⁾ facilita as considerações tanto qualitativas quanto quantitativas, quando uma análise mais criteriosa se faz necessária.

Não foi constatada a presença de defeitos estruturais (bolhas ou trincas) devido a rotação imposta ao molde. A caracterização importante que pode ser notada em lingotes solidificados em moldes giratórios é a região central dos lingotes com granulação grosseira, evidenciando um exemplo típico de granulação anormal citado por Ohno⁽⁴⁹⁾.

Tal formação é devido aos cristais oriundos da superfície do banho, que circundam a poça do líquido remanescente, local onde encontram condições de crescimento, nos últimos estágios da solidificação. Nestes instantes finais de processo de solidificação já não ocorre mais a presença do fluxo de Ekman e sim das forças centrífugas, que mantêm o seio da poça líquida, livre de cristais dispersos e propiciam aos cristais que o circundam um

tipo de crescimento semelhante ao dos grãos colunares. A Figura VI.5 é um bom exemplo de tal ocorrência.

VI.3 - ROTAÇÃO EXCÊNTRICA

A descentralização do molde, em relação ao eixo de rotação mostrou ser um processo muito eficiente para se refinar grãos, conforme exhibe a figura V.11. Pode-se notar que excentricidades de apenas 35mm foram suficientes para promover o aparecimento de estruturas sensivelmente mais refinadas e com uma distribuição mais uniforme do que as obtidas através de rotação concêntrica. Novamente a justificativa do ocorrido baseia-se na ação do fluxo de Ekman⁽¹⁰²⁾, o qual tem seu tempo e intensidade de atuação diretamente proporcional ao raio, que neste caso torna-se maior. A comparação da macroestrutura exibida na Figura V.12 com a fornecida pela Figura V.11, onde a única condição de ensaio diferente é a excentricidade do molde, evidencia as melhorias estruturais, em termos de refino de grão advindas da utilização do processo de rotação excêntrica. Conforme podemos observar, ocorre uma nítida descaracterização da estrutura típica de lingotes solidificados em moldes rotatórios concêntricos.

A Tabela V.5, apresenta de um modo sintético as influências, devido as variações de superaquecimento, velocidade de rotação e espessura do molde. Pode-se notar que de uma maneira geral estas variações provocam as mesmas alterações estruturais que foram citadas para a rotação concêntrica.

A macroestrutura do lingote exibido na figura V.13, o qual foi solidificado na presença de uma tela concêntrica ao molde, evidencia a atuação do fluxo de Ekman como agente liberador de cristais junto as paredes do molde.

A região periférica refinada (entre o molde e a tela) é composta de grãos que se libertaram das paredes e não conseguiram distribuir-se ao longo do metal líquido devido a presença da tela. A região central de granulação grosseira evidencia a ausência de cristais oriundos das paredes do molde. Tal estrutura quando comparada com a estrutura normal da solidificação conforme mostra a Figura V.7 torna evidente o mecanismo de separação e distribuição de cristais que tem lugar durante o processo de solidificação. Tal evento vem confirmar a teoria de Ohno^(49,50),

apesar de não excluir a hipótese dos acontecimentos previstos pelas teorias de multiplicação cristalina⁽¹⁵⁾ e do Big Bang de Chalmers⁽²²⁾.

Aliás a dúvida que sempre persiste nos casos de solidificação sob condições dinâmicas é saber qual a porcentagem de cristais liberados e qual a porcentagem de cristais multiplicados. Tal dúvida no entanto perde seu sentido se considerarmos o destacamento dos cristais como uma "quebra" de um cristal em sua base.

Para esclarecer-se a predominância da teoria de Ohno⁽⁵⁰⁾, seria necessária a observação "in situ" com dispositivos especiais para detectar se realmente o crescimento dos cristais ocorre com formato apescoçado. Também no caso da rotação excêntrica não se constatou a presença de defeitos na macroestrutura de solidificação.

VI.4 - OSCILAÇÃO TORCIONAL HARMÔNICA

O movimento de oscilação torcional harmônico resultou como sendo extremamente eficiente em termos de refinar grãos, bem como fornecer uma estrutura homogeneamente equiaxial. A obtenção de estruturas com excelente grau de refino, com frequências de oscilação relativamente baixas como as apresentadas no gráfico da Figura V.14 mostram a possibilidade da aplicação de tal processo industrialmente.

Neste tipo de agitação do molde, o fluxo de Ekman^(93,94) tem presença ainda mais marcante que no movimento de rotação, pois atua durante todo o processo de solidificação segundo espiralamentos ascendentes e descendentes sucessivos e provocando grande turbulência no líquido. Neste caso, temos ainda somado ao efeito do fluxo convectivo e de Ekman, a passagem do fluido junto aos esqueletos dendríticos na interface do metal líquido, atuando no sentido de romper suas ramificações, e consequentemente aumentando o número de cristais no banho.

Dada a presença constante do fluxo de Ekman o superaquecimento perde significativamente sua influência no processo de refino de grão que caracteriza-se fundamentalmente pela frequência do movimento.

O excelente grau de refino obtido nos casos de oscilação torcional alternada, intercalada com períodos de repouso, conforme ilustra a macroestrutura da Figura V.17, evidenciam que o fluxo de Ekman produz uma turbulência que dispersa os pequenos cristais de modo a possibilitar o crescimento competitivo dos mesmos em pontos diferentes e cobrindo toda a extensão do molde de uma forma bastante homogênea.

As componentes de refino resultantes da nucleação na superfície do banho e da multiplicação dendrítica, mostraram-se secundárias em relação a esse caráter de liberação e distribuição de núcleos.

O efeito do tempo de solidificação, devido à intensidade com que o calor foi extraído, não mostrou-se muito significativo para lingotes solidificados sob regime contínuo de oscilação. Porém para lingotes solidificados em regime intermitente de oscilação, uma maior extração de calor propiciou o aparecimento de uma estrutura mais refinada.

O lingote exibido na Figura V.20 vem confirmar tal afirmação, pois podemos notar o enclausuramento de cristais quando uma tela é instalada concentricamente em relação ao molde.

A diferença do tamanho de grão entre as regiões central e periférica não é tão pronunciada como a que retrata a Figura V.13 para o caso da rotação concêntrica.

A região central do lingote da Figura V.20 permite-nos constatar que o líquido, que não esteve em contato com a parede do molde, solidificou-se na presença de um mecanismo de multiplicação cristalina, que propiciou a obtenção da granulação relativamente refinada.

Os lingotes obtidos através de oscilação torcional harmônica do molde, não apresentaram defeitos estruturais, macroscopicamente observáveis.

VI.5 - OSCILAÇÃO TORCIONAL POR IMPACTO

Os lingotes solidificados sob a ação de impactos induzidos no molde, apresentaram um excelente grau de refino. Porém, as trincas advindas da mudança de sentido de movimento, quando da ação do impacto, é um fator que invalida a utilização desse proces

so. Estas trincas ocorrem entre as camadas que estavam solidificando e desagregaram-se das camadas solidificadas anteriormente ao impacto, pela ação deste. A perda de aderência destas camadas "pastosas" em relação às porções já solidificadas, devido ao cisalhamento abrupto induzido pelo impacto, introduz uma variação discreta no processo de solidificação, caracterizado por contrações sucessivas que macroscopicamente revelam-se sob forma de trincas conforme exhibe a Figura V.16.

As influências do molde no sentido de aumentar a extração de calor, melhoram o refino do grão, porém a magnitude desta melhoria é bem menos evidente que nos casos de rotação concêntrica, excêntrica ou de moldes estáticos.

Também neste caso, a temperatura de vazamento não é significativa em termos da obtenção de uma estrutura mais refinada, uma vez que os impactos apesar de obedecerem a uma frequência bastante baixa, conseguem destacar e distribuir os cristais de um modo excepcional.

VI.6 - CANAIS ALIMENTADORES REFRIGERADOS A ÁGUA

As experiências com agitação mecânica do sistema metal/molde vieram a evidenciar as vantagens, em termos de refino de grão advindas de um substrato potente, do tipo fornecido pela parede de um molde de aço polido, e pela ação de um fluxo que se incumbe de renovar o líquido que molha esta parede e em seguida se retira de junto a mesma, levando consigo pequenos cristais já solidificados que irão se distribuir no metal líquido e crescer competitivamente dando origem a uma estrutura equiaxial refinada.

E foi baseado no raciocínio acima que vislumbramos a possibilidade de se refinar grãos através de canais alimentadores refrigerados a água. O substrato mais potente ainda que um molde de aço polido foi dado pela chapa refrigerada a água, a qual tem um contacto obrigatório com todo o líquido que irá preencher o molde. O fluxo que se incumbe de remover o metal parcialmente solidificado é no caso fornecido pela própria força da gravidade, sendo que a intensidade do fluxo pode ser facilmente controlada pela inclinação do canal alimentador.

A Figura VI.6e exhibe num corte transversal a macroestrutura de uma porção de metal que se solidificou dentro do canal

alimentador, possibilitando-nos descrever o fenômeno ocorrido a partir da geometria e disposição final dos cristais ali presentes. Tal tentativa é expressa pela série de esquemas exposta na Figura VI.6(a,b,c,d).

Nota-se que o metal que está diretamente em contacto com a chapa refrigerada não possui condições térmicas para dar origem a núcleos de solidificação em toda a extensão do canal. Porém, na região polida, de maior poder de extração de calor, os cristais nucleados, vão crescer e em seguida são destoadados, sendo assim levados junto com o metal líquido para dentro do molde, até que ocorra a aderência dos primeiros cristais à parede do canal. Deste modo, a primeira camada solidificada torna-se estável e como um todo continua crescendo dendriticamente e vai perdendo algumas ramificações e recebendo a disposição de cristais oriundos de núcleos que tiverem origem nas regiões precedentes. Até que os cristais tornem-se térmica e estruturalmente mais estáveis e cresçam obstruindo a saída do canal.

Pode-se notar que tal crescimento não é uniforme em toda a região polida. Sendo que a direção dos últimos cristais que se solidificam nesta região é contrária a do fluxo de fluido, ou seja na direção onde havia líquido em temperatura mais alta.

Deste modo, somados ao efeito de refino proveniente do vazamento de metal já parcialmente solidificado, temos a multiplicação dendrítica devido aos choques dos cristais entre si, bem como a separação de ramagens devido a passagem do metal líquido, nas regiões interdendríticas dos cristais conduzidos, sendo que tais processos ocorrem durante a trajetória no canal e também durante o preenchimento do molde.

A acomodação do metal líquido nos espaços entre os cristais solidificados é fundamental para se obter uma estrutura final de solidificação sem a presença de bolhas, trincas ou outros defeitos. Também no caso de lingotes solidificados em moldes alimentados através de canais refrigerados a água, podemos notar a existência de uma granulação grosseira central, anormal, citada por Ohno⁽⁴⁹⁾, conforme exhibe a figura VI.7.

No caso de lingotes obtidos através de canais alimentadores refrigerados a água a influência da temperatura de vazamento torna-se insignificante se considerarmos a devida aplicação da formulação apresentada no Capítulo III. A proporcionalidade existente entre a temperatura de vazamento e o comprimento do ca-

nal, permite dimensioná-lo, para eliminar qualquer superaquecimento.

A formulação proposta, demonstrou descrever o processo de troca de calor com bastante precisão o que pode ser confirmado através do gráfico da Figura V.27 que apresenta o perfil de temperaturas num canal refrigerado.

O valor de 1,3 para λ , fator de correção do coeficiente de transmissão de calor entre o metal e o canal (h_i), adequou-se perfeitamente para todos os cálculos do comprimento crítico (L_c). Os valores de calor específico e densidade do metal que foram adotados como constantes, na realidade alteram-se com a temperatura, porém dada a insignificância desta diferença quando considerada somente entre a temperatura de fusão e do vazamento, podemos desprezá-la sem acarretar um sensível desvio no cálculo do comprimento crítico do canal.

O único parâmetro que ficou pendente de experiências preliminares para sua determinação foi a velocidade de passagem do metal líquido, através do canal, devido a alteração da viscosidade que aumenta durante o processo, somada relativamente ao pequeno comprimento do canal, que não permite a aplicação do equacionamento já existente para "perfis desenvolvidos", condiciona a obtenção do valor da velocidade à medição em experiências preliminares.

Porém tal limitação pode ser considerada desprezível quando a aplicação de tal processo tiver um caráter de produção industrial, pois com somente uma ou duas experiências, podemos dimensionar um canal para a aplicação na fundição de infinitas peças.

O dimensionamento de canais alimentadores refrigerados a água, conforme o modelo proposto, difere substancialmente dos critérios adotados normalmente nos casos de solidificação de metais em moldes de areia ou coquilhas^(103,104,105), onde a preocupação maior é conseguir um bom preenchimento do molde.

Nestes casos, os materiais utilizados na construção dos canais, são geralmente refratários, para garantir a minimização das perdas de calor do metal líquido durante sua trajetória até encontrar o molde propriamente dito. No caso proposto, a intenção é justamente contrária, ou seja, deseja-se otimizar a perda de calor do metal líquido, por comprimento do canal. Daí a

utilização de água como fluido refrigerante, atuando no sentido de melhorar o processo de troca de calor, permitindo a eliminação do superaquecimento do metal líquido em comprimentos relativamente pequenos.

Contudo, ambos os processos apresentam como condição de contorno, o livre fluir de uma determinada quantidade de material, suficiente para preencher o molde, sem apresentar defeitos. Tal tarefa entretanto é mais crítica para os canais alimentadores a água, dado o seu compromisso em eliminar o superaquecimento, o que fatalmente implica numa maior tendência do metal vir a solidificar obstruindo o canal.

Dadas as dimensões relativamente pequenas do molde que dispunhamos para preencher ($0,330 \text{ dm}^3$), recorreremos a utilização de somente um canal alimentador, mesmo assim de largura reduzida (20mm).

A fixação deste parâmetro, além de auferir facilidades na utilização de um único dispositivo de vazamento, possibilitou um melhor registro dos tempos de vazamentos, graças a sua reduzida dimensão o que deu condições de existência de tempos de escoamento de metal líquido, suficientemente grandes, para se desprezar os efeitos de transiência.

A utilização de mais de um canal é uma solução alternativa para o preenchimento de moldes, de dimensões superiores aos utilizados no presente trabalho. Porém, acreditamos que a utilização de canais mais largos, onde a relação largura/espessura seja maior que a por nós utilizada venha a apresentar uma condição de ensaio mais próxima da desenvolvida teoricamente. Tal consideração prende-se ao fato de havermos desprezados as perdas de calor nas paredes laterais do canal alimentador.

Outra consideração a ser examinada quando da utilização de tais canais alimentadores, com o objetivo de refinar a granulção, é o tipo de morfologia de crescimento que tem lugar na interface sólido/líquido para cada liga metálica, pois as características de crescimento dendrítico da liga Alumínio 4,75% Cobre e mesmo do Alumínio Comercial são bastante propícias a gerar o fenômeno de multiplicação esperado. Podemos entretanto considerar que as ligas metálicas que apresentem refino de grão quando sujeitas a agitação do sistema metal/molde, também apresentarão refino quando devidamente vazadas através de canais alimentadores refrigerados a água.

VI.7 - ANÁLISE COMPARATIVA DOS PROCESSOS DESENVOLVIDOS

Objetivando facilitar o confronto da potência de refino dos processos desenvolvidos no presente trabalho, com a potência de refino do processo convencional de inoculação do Alumínio através de Titânio-Boro elaboramos a Tabela VI.1. Esta tabela apresenta um parâmetro (Pr), definido como potência de refino, o qual corresponde a relação entre a porcentagem da zona equiaxial formada (%E) e o tamanho médio do grão nesta região (ϕ).

$$Pr = \frac{\%E}{\phi}$$

Altos valores de (Pr) expressam considerável refino estrutural, pois correspondem a uma grande porcentagem de zona equiaxial e/ou pequeno tamanho de grão equiaxial.

As macroestruturas comparadas na tabela VI.1 são provenientes de lingotes de Alumínio Comercial, representando as condições mais críticas de refino, uma vez que a ausência do soluto (4.75% Cobre) implica num crescimento menos dendrítico e portanto numa granulação mais grosseira.

Os valores de Pr (Potência de Refino) exibidos na tabela VI.1, evidenciam a equivalência de refino entre os processos de oscilação torcional harmônica do sistema metal/molde, de alimentação de moldes estáticos através de canais refrigerados e de inoculação do Alumínio através de Titânio-Boro (Nucleant 2). Os processos que utilizaram rotação do molde (centrada ou excêntrica) apresentaram potência de refino (Pr) inferior aos citados anteriormente. Porém, devemos ressaltar que a utilização da rotação excêntrica, em outras condições de vazamento poderia apresentar potência de refino, significativamente maior. A não inclusão do processo de refino de grão por impactos no sistema metal/molde, na tabela VI.1, deve-se aos defeitos estruturais produzidos quando da aplicação de tal processo.

					Oscilação Torcional Harmônica Frequência da oscilação: 2,5 Hz Amplitude: 180°	Figura
					Rotação Centrada Velocidade de Rotação: 390 rpm	Figura
					Rotação Excêntrica Velocidade de Rotação: 390 rpm Excentricidade: 35mm	Figura
					Alimentação do molde através de canais refrigerados a água: Comprimento 110mm, recoberto c/Dycote 39 Espessura 3mm	
					Inoculação de Alumínio através de Titânio-Boro (Nucleant 2) segundo instruções do fabricante (Foseco) (5)	
FIGURA Nº	II.2b	VI.7	VI.8	VI.9	VI.10	
Nº DE IDENTIFICAÇÃO	2A	C.183	C.232	C.231	C.230	
ESPESSURA DA PAREDE DO MOLDE	5mm	5mm	5mm	5mm	5mm	
ACABAMENTO DO MOLDE	Dycote 39					
SUPERAQUECIMENTO	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	
PORCENTAGEM DA ÁREA REFINADA %E	100%	95%	45%	25%	70%	
TAMANHO MÉDIO DE GRÃO (Ø)	0.670	0.202	0.630	0.850	0.190	
POTÊNCIA DE REFINO (Pr)	149	470	71	29	369	

TABELA VI.1

Comparação das potências de refino para diferentes processos de refino

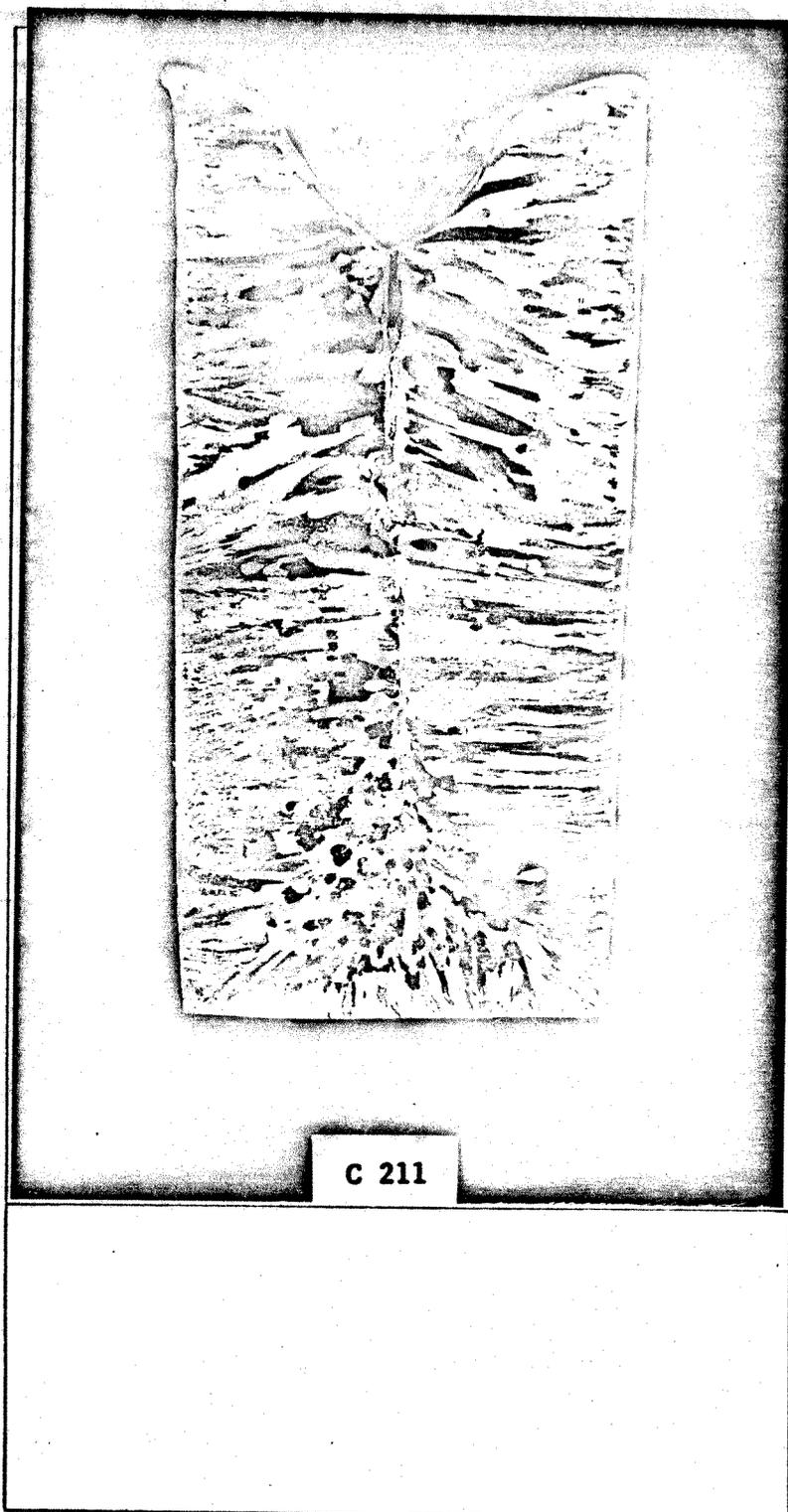


FIGURA VI.1

Material solidificado: Al
Movimento do sistema: Estático
Espessura do molde: 2mm
Recobrimento do molde: Polido
Temperatura de vazamento: 720°C
OBS.: Molde imerso em gelo

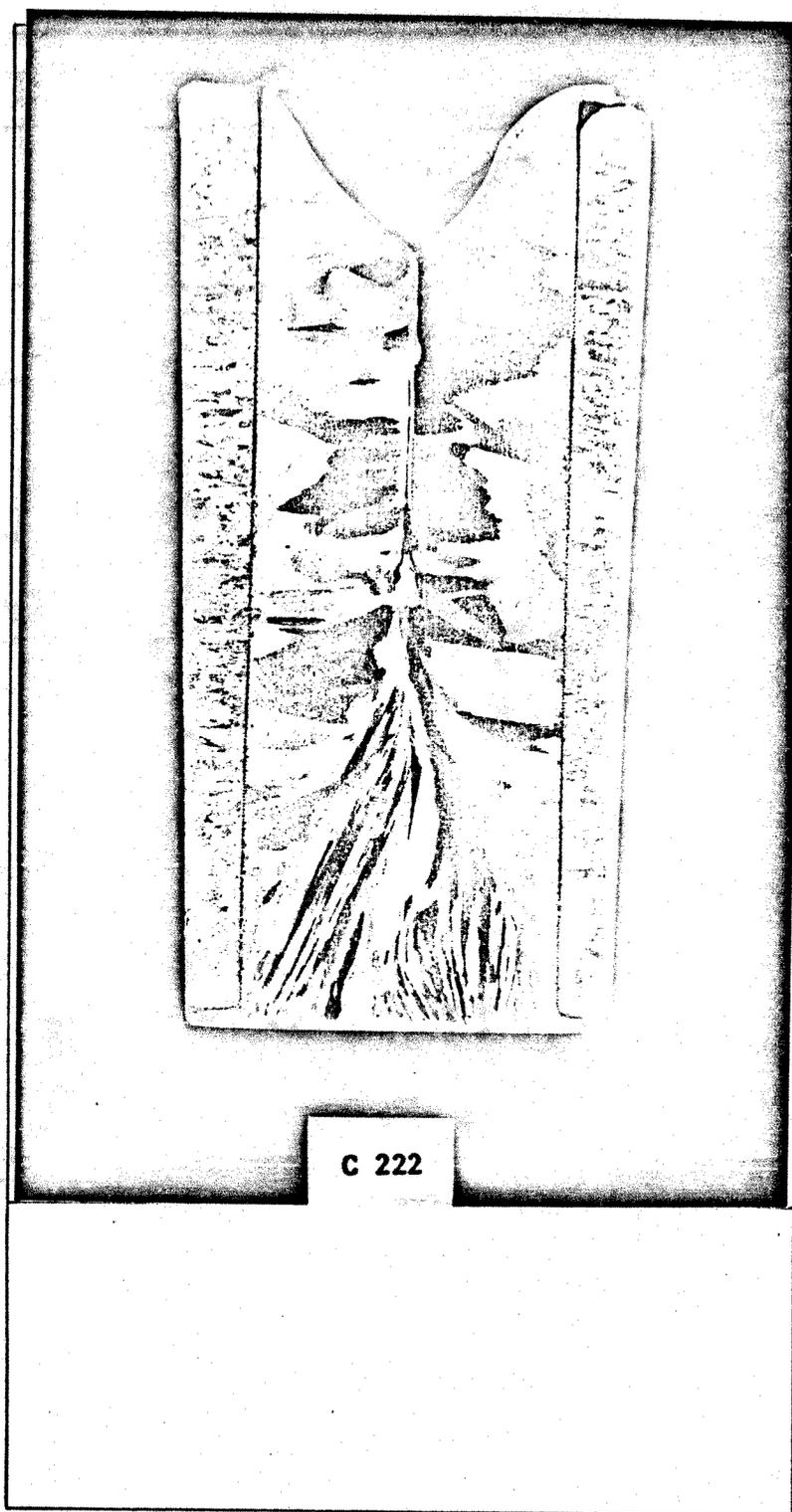


FIGURA VI.2

Material solidificado: Al
Movimento do sistema: Estático
Espessura do molde: 2mm
Recobrimento do molde: Polido
Temperatura de vazamento: 720°C
OBS.: Molde imerso em gelo

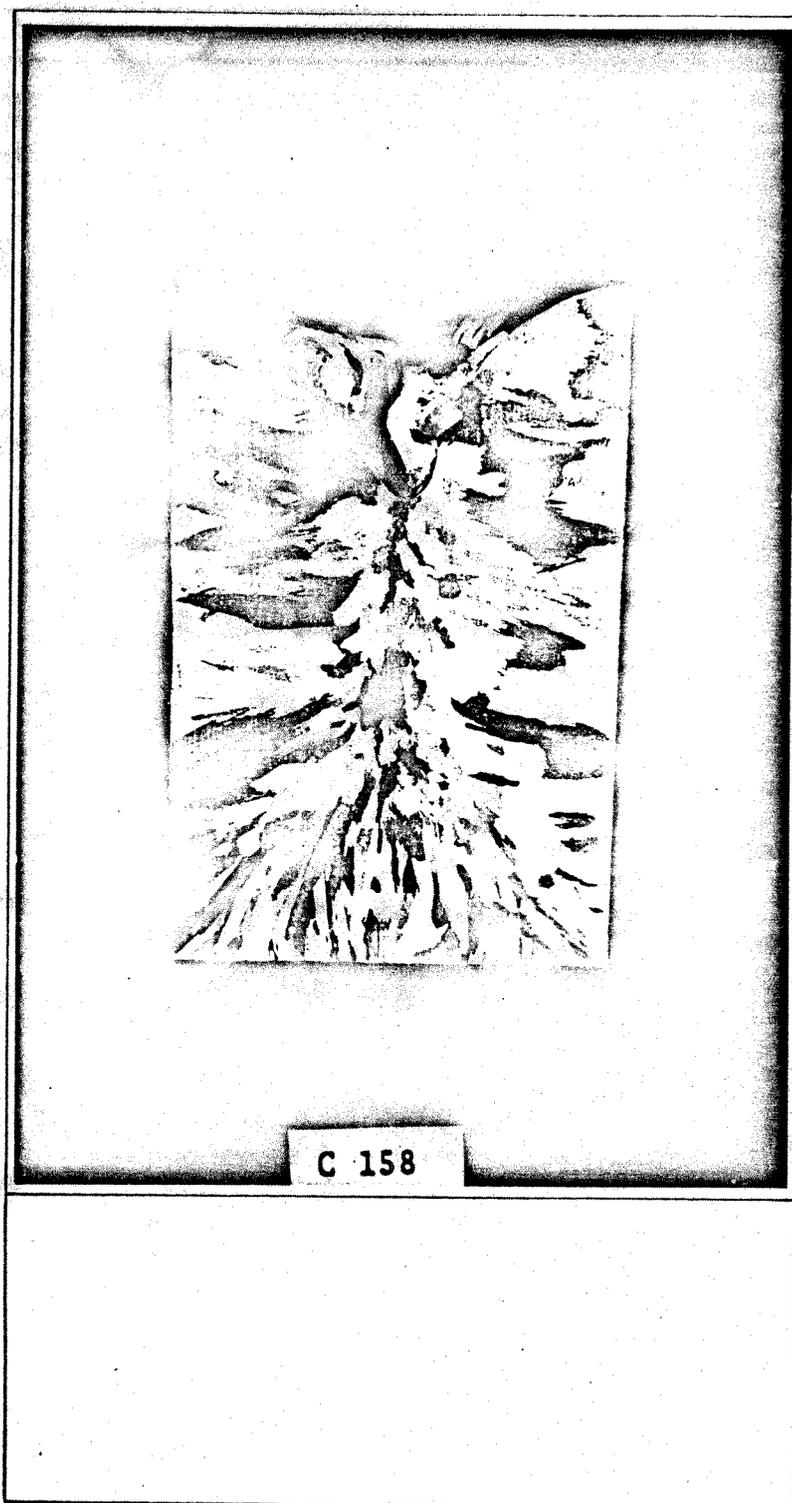


FIGURA VI.3

Material solidificado: Al
Movimento do sistema: Estático
Espessura do molde: 5mm
Recobrimento do molde: Dycote 39
Temperatura de vazamento: 720°C

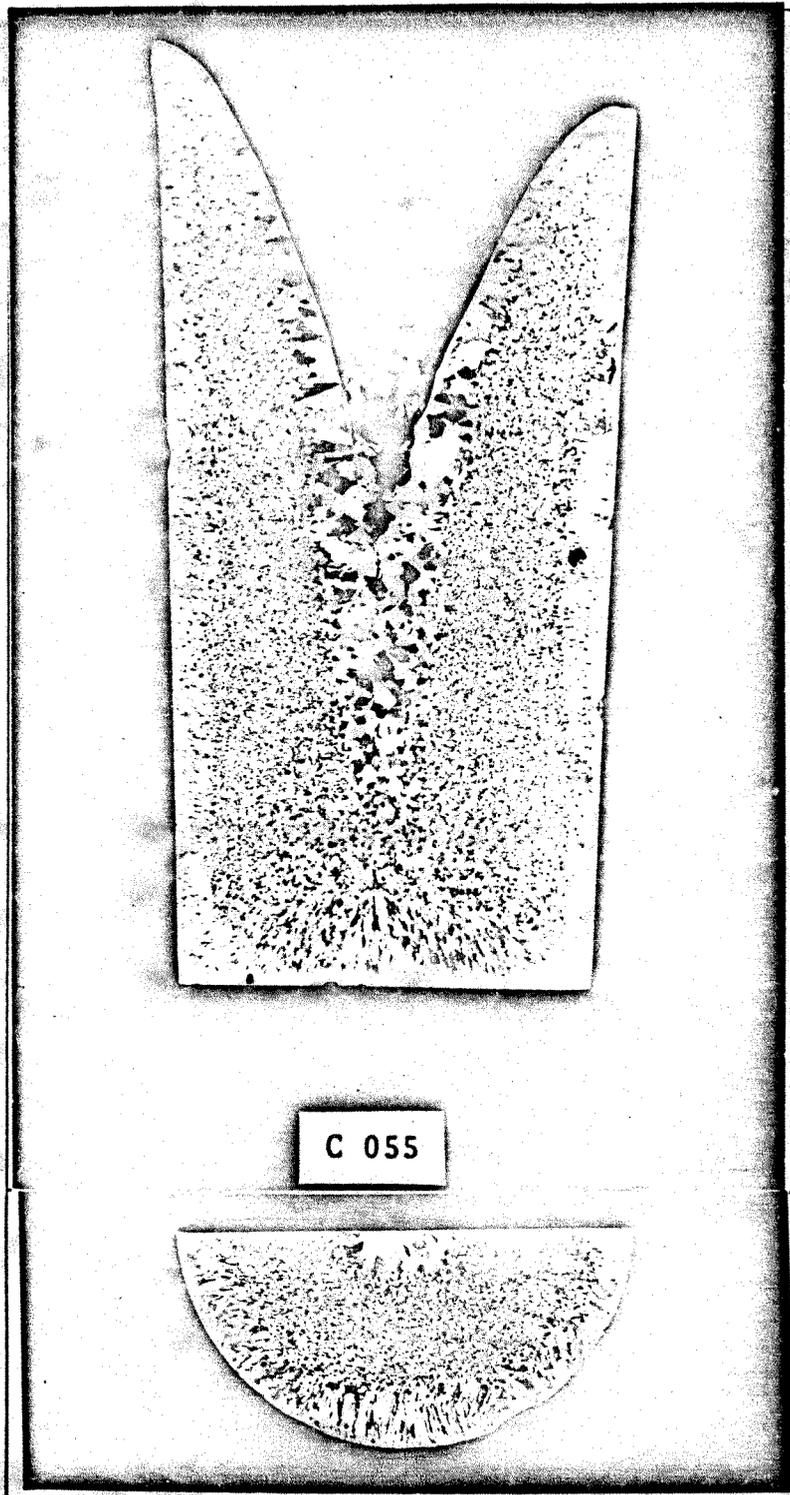


FIGURA VI.4

Material solidificado: Al 4,75% Cu
Movimento do sistema: Rotação Concêntrica 420 rpm
Espessura do molde: 15mm
Recobrimento do molde: Polido
Temperatura de vazamento: 785°C

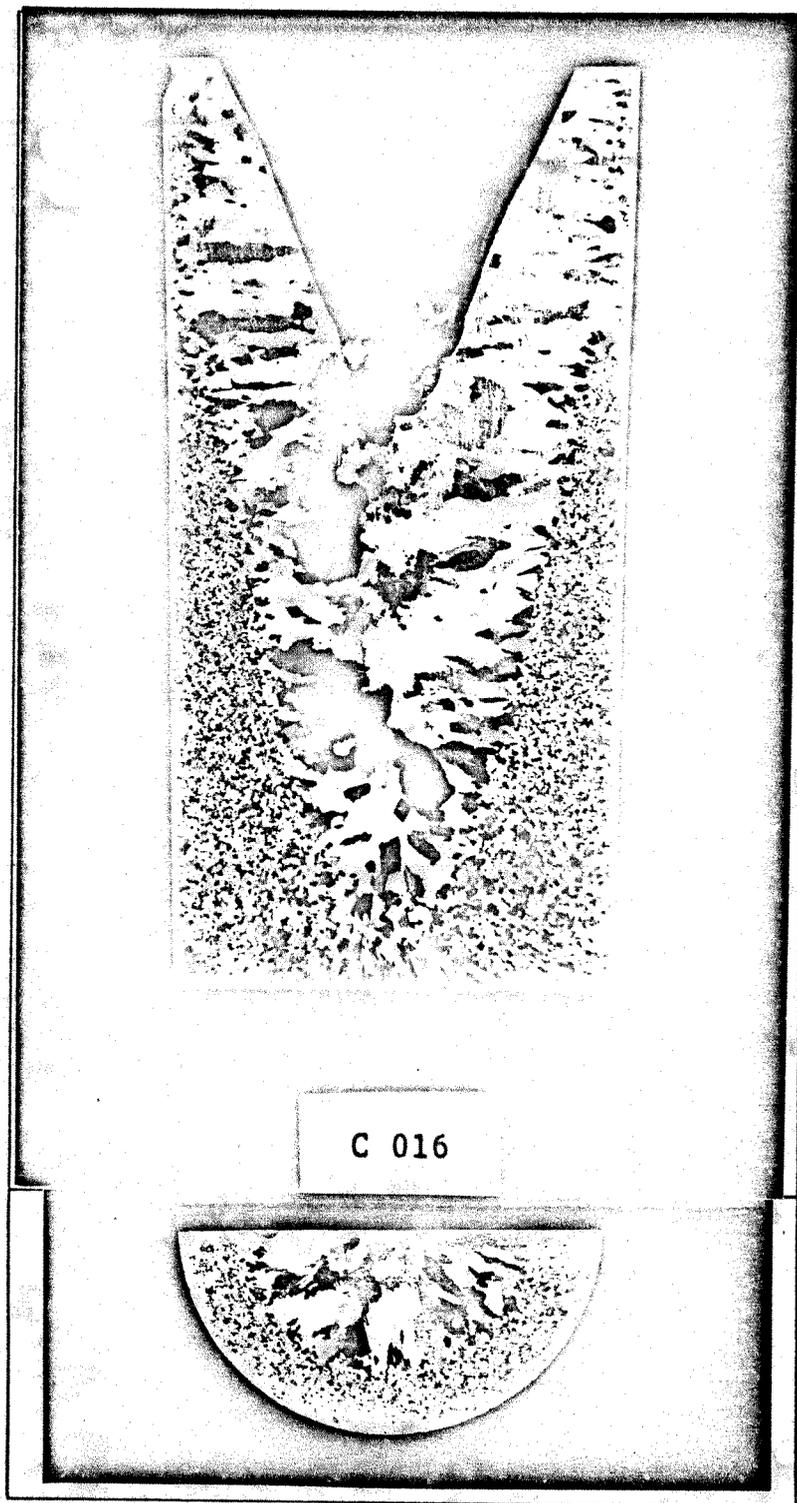


FIGURA VI.5

Material solidificado: Al 4,75% Cu

Movimento do sistema: Rotação Concêntrica 340 rpm

Espessura do molde: 5mm

Recobrimento do molde: Dycote 39

Temperatura de vazamento: 745°C

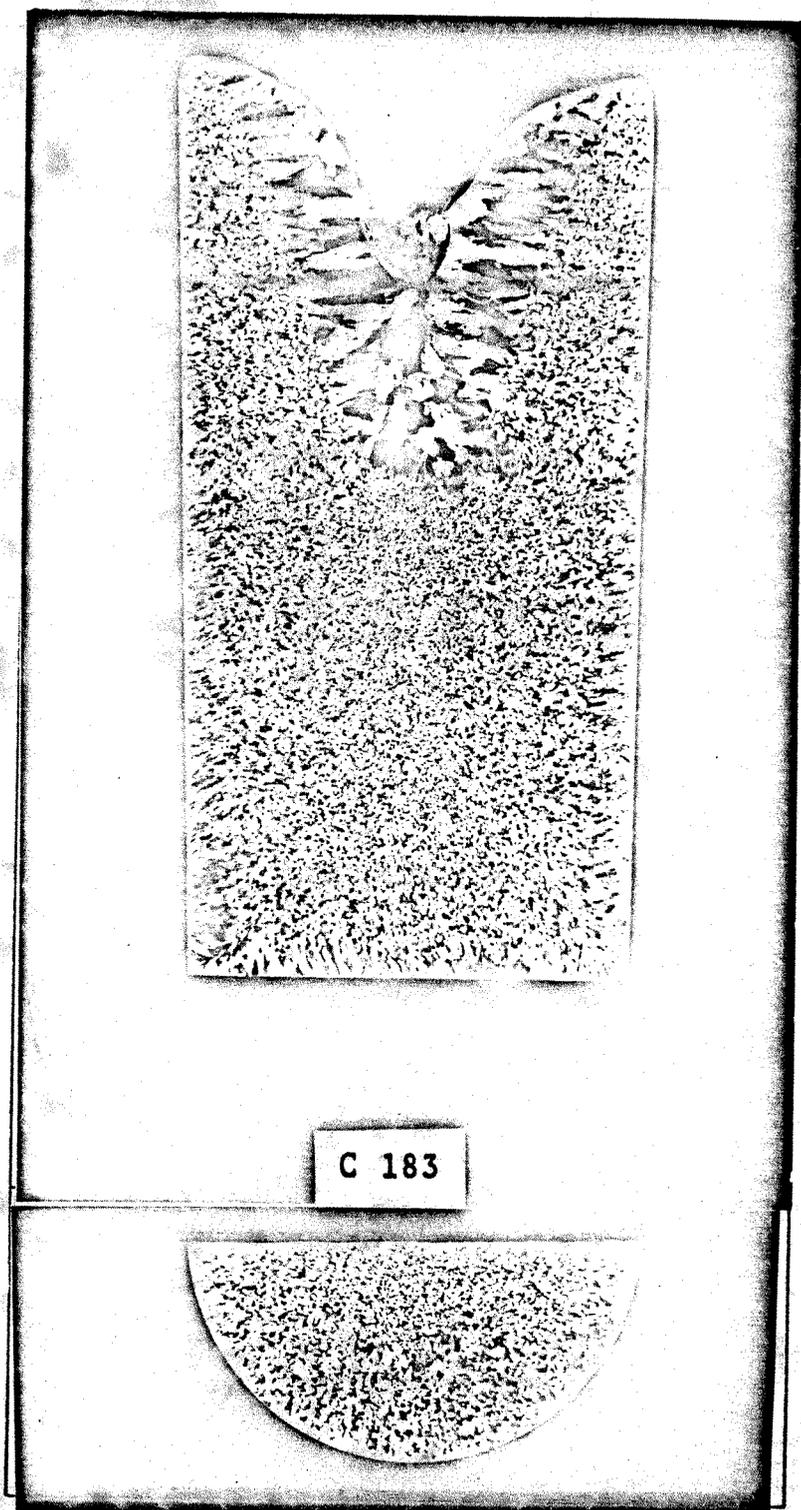


FIGURA VI.7

Material solidificado: Al
Comprimento do canal: 110mm
Espessura do canal: 3mm
Espessura do molde: 5mm
Temperatura de vazamento: 720°C
Vazão da água: 1000 litros/hora
Inclinação do canal: 30°
Recobrimento do molde: Dycote 39
OBS.: $L_c = 126.53\text{mm}$

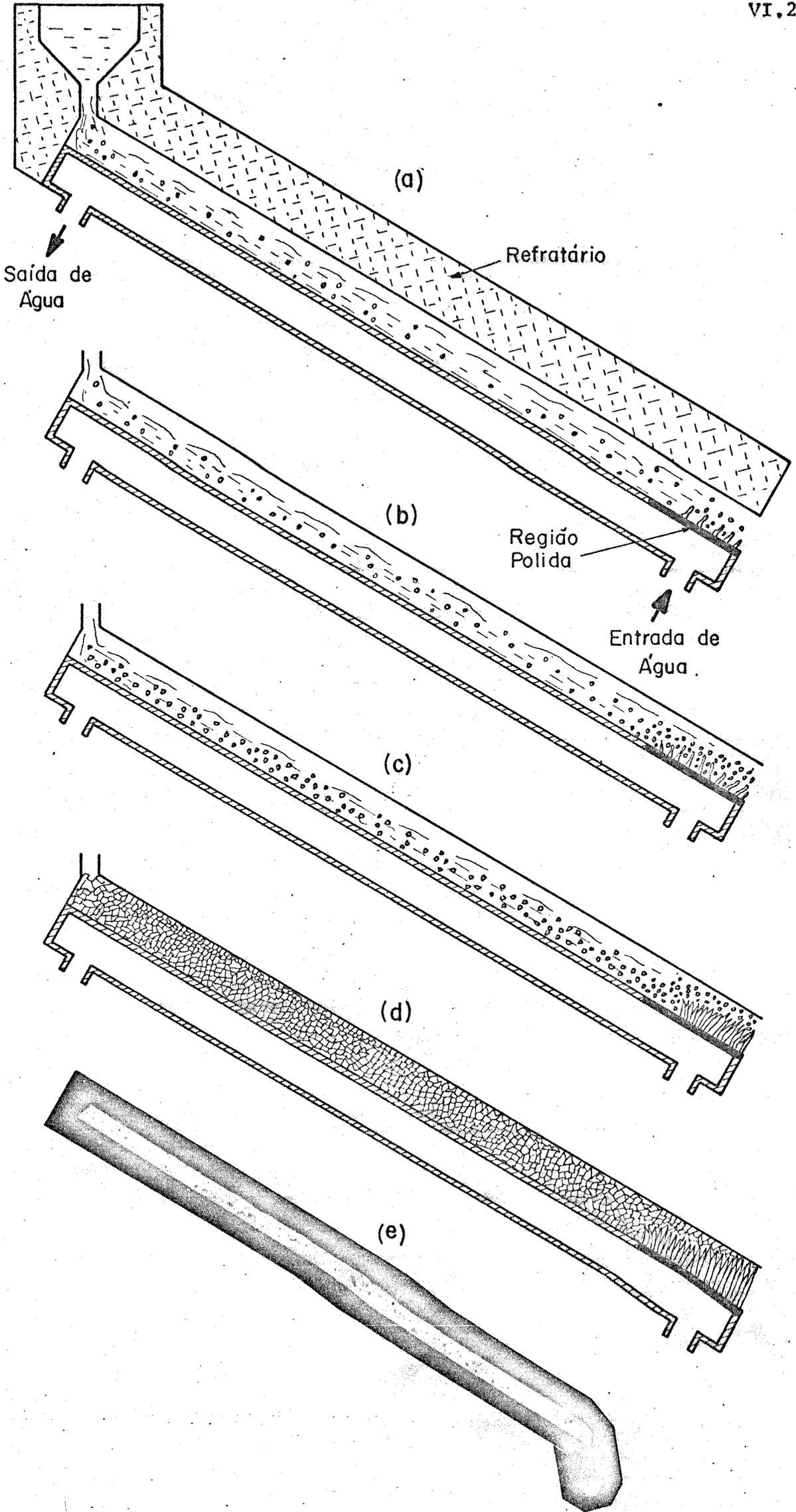


FIGURA VI.6 - Sequência esquemática da solidificação do Alumínio dentro de um canal alimentador

CAPÍTULO VIICONCLUSÕES

A análise dos resultados obtidos (nas condições utilizadas) com agitação do sistema metal/molde e com alimentação de moldes por canais refrigerados a água, permite-nos concluir que:

1 - As condições dinâmicas básicas para se obter estruturas equiaxiais refinadas em lingotes de Alumínio e ligas Alumínio - Cobre são:

- a) promover a nucleação de cristais junto as paredes do molde.
- b) impedir a formação prematura da primeira camada sólida estável, junto as paredes do molde.
- c) promover a separação dos cristais nucleados das paredes do molde, distribuí-los no metal líquido, e impedir sua refusão total.
- d) promover choques de cristais separados entre si e contra a interface sólido/líquido.

Nos casos de agitação mecânica do sistema metal/molde, a condição (a) pode ser fornecida através de moldes metálicos espessos e polidos e as demais (b,c,d) estão vinculadas a intensidade dos fluxos atuantes no metal líquido. O fluxo de Ekman demonstrou ser bastante eficiente no sentido de cumprir os itens acima citados.

Nos casos de moldes alimentados por canais refrigerados a água, o item (a) é primeiramente atendido pelo próprio canal e secundariamente pelo molde. Os itens b, c e d são cumpridos pelo próprio fluxo alimentador, o qual tem sua intensidade vinculada a altura do dispositivo e a inclinação do mesmo.

2 - O movimento de rotação concêntrica, quando aplicado em moldes metálicos polidos (alto poder de extração de calor) e preenchidos com ligas de Alumínio - Cobre de baixo super-

aquecimento (inferior a 10% da temperatura de fusão) dá origem a estruturas com regiões periféricas bastante refinadas. Tal aplicação, é particularmente interessante na solidificação de peças cilíndricas em que se deseje maior dureza superficial.

A utilização do movimento de rotação em regime permanente, quando não ocorre a presença do fluxo de Ekman e com a convecção inibida, propicia a obtenção de lingotes com a granulação mais grosseira do que em moldes estáticos, mantidas as demais condições de vazamento.

3 - O movimento de rotação excêntrica, pode ser utilizado para obtenção de estruturas equiaxiais refinadas, sendo o vínculo de compromisso para um bom refino, as relações entre o diâmetro do molde e o valor da excentricidade. Para as dimensões de molde utilizados no presente trabalho, excentricidades do mesmo valor que o raio do molde, mostraram ser suficientes para possibilitar a obtenção de estruturas refinadas.

4 - O movimento de oscilação torcional harmônico, dada a sua característica de manter durante todo o processo de solidificação, a presença do fluxo de Ekman e conseqüentemente uma maior agitação no metal líquido, propicia o aparecimento de estruturas equiaxiais mais refinadas. Para as dimensões de molde utilizados, frequências superiores a 0,6 Hz mostraram ser suficientes para possibilitar a obtenção de estruturas amplamente refinadas.

5 - A alimentação de moldes através de canais refrigerados a água, demonstrou ser um dos processos mais eficientes para se refinar estruturas de Alumínio e ligas Alumínio - Cobre. Sua vantagem está na simplicidade do dispositivo utilizado, tanto em termos de construção, como de manutenção e operação. Outra vantagem oferecida por tal processo, é a possibilidade de obtenção de estruturas refinadas em peças de geometria complexa, onde os fluxos advindos da agitação mecânica do sistema metal/molde, não possam atuar eficazmente para promover o refino.

6 - O comprimento crítico do canal de alimentação refrigerado a água é dado por:

$$L_c = \frac{\rho C v e}{\bar{h}_i} \cdot \text{Log}_e \left(\frac{T_v - T_o}{T_f - T_o} \right)$$

Relação está desenvolvida neste trabalho e comprovada experimentalmente, com boa exatidão, cuja única limitação para um cálculo prévio, é a necessidade de se determinar a velocidade do fluxo de metal líquido, através de algumas experiências preliminares.

7 - Os processos de refino de grão, através da oscilação torcional harmônica do sistema metal/molde e de canais alimentadores refrigerados a água, desenvolvidos no presente trabalho, mostram-se de eficiência equivalente ao processo convencional de inoculação do Alumínio através de Titânio-Boro (Nucleant 2).

LINHAS DE PESQUISA DECORRENTES DESTE TRABALHO

A partir dos resultados, discussões e conclusões do presente trabalho, podem ser extraídas as seguintes linhas de pesquisa.

1) A análise dos efeitos de turbulência do metal líquido durante o preenchimento do molde no refino de estruturas de peças fundidas, em função do processo de vazamento. (em desenvolvimento).

a) Verificação da influência da turbulência na estrutura final de solidificação, em lingotes obtidos em moldes alimentados segundo a técnica mais utilizada (vazamento direto, por gravidade) em função da distribuição do fluxo metálico (variação do número de orifícios por onde o metal flui, mantendo a área de vazamento constante), da temperatura de vazamento e da potência de extração de calor do molde.

b) Verificação da influência da turbulência na estrutura de solidificação, em lingotes obtidos em moldes alimentados através de canais refrigerados, correlacionando-se a granulação do lingote obtido com a altura de vazamento, inclinação do canal e número de canais.

2) Desenvolvimento teórico e experimental de canais alimentadores refrigerados a água, objetivando-se determinar a quantidade de metal que pode ser vazado através do canal até a obstrução do mesmo, como objetivo final de otimizar projetos de alimentação de moldes, deste tipo.

3) Desenvolvimento teórico e experimental, de canais alimentadores refrigerados a água, objetivando-se a determinação da velocidade de passagem do metal líquido em função das dimensões do canal, do tipo de metal vazado, da temperatura de vazamento, da inclinação do canal e do tipo de recobrimento utilizado, com o objetivo final de tornar totalmente analítica a relação do

comprimento crítico de canais alimentadores estabelecida neste trabalho.

4) Identificação do processo de formação de cristais em canais alimentadores refrigerados a água, através de técnicas de filmagem semelhantes as utilizadas pelo Dr. Atsumi Ohno (49,50).

5) Desenvolvimento teórico e experimental do processo de oscilação torcional harmônica, objetivando correlacionar a granulação obtida com a frequência da oscilação imposta ao sistema metal/molde.

6) Verificação da possibilidade de aplicação dos processos de refino desenvolvidos, e estabelecimento de procedimentos operacionais para o caso de ligas que não aceitam refino de grão por via química, tais como latões e bronzes. (em desenvolvimento).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) BRODY, H.D. - Impact of solidification research on Metals processing - Metallurgical & Materials Engineering - Pittsburgh- 1977.
- (2) BILLONI, H. - Estado atual da pesquisa na área da solidificação de metais e ligas - Metalurgia - Vol. 26 - 1970.
- (3) WEIMBERG, F. - The Casting of Steel - Metallurgical Transactions - Vol. 6 A - 1975.
- (4) KONDIC, V. - Princípios Metalúrgicos de Fundição - Editora Polígono S.A. - 1973.
- (5) CUPINI, N.L. - Desenvolvimento de um processo para refino de grão do alumínio fundido baseado na aplicação de recobrimentos voláteis à interface metal/molde - Tese de Doutorado - UNICAMP - 1978.
- (6) TURNBULL, D. and FISHER, J.C. - J. Chem. Phys., Vol. 17, pág. 71, 1949.
- (7) HOLLOMAN, J.H. and TURNBULL, D. - Progr. in Met. Phys., Vol. 4, pág. 333, 1953.
- (8) TURNBULL, D. - Solid State Physics, vol. 3, Academic Press Ind., New York, 1956, pag. 225.
- (9) TURNBULL, D. - J. Metals, Vol. 188, pag. 1144, 1950.
- (10) TURNBULL, D. - J. Appl. Phys., Vol. 21, pag. 1022, 1955.
- (11) TURNBULL, D. - J. Chem. Phys., Vol. 18, pag. 198, 1950.
- (12) VOLMER, M. - Z. Electrochem., Vol. 35, pag. 555, 1929.
- (13) DAVIES, G.J. - Solidification and Casting. Applied Science Publishers Ltd., Essex, 1973, pag. 12.

- (14) CHADWICK, G.A. - "Met. and Materials", Vol. 3, pag. 77, 1969
- (15) FLEMINGS, M.C. - Solidification Processing. McGraw-Hill Book Company, New York, 1974, pag. 263.
- (16) GLASSON, E.L. and ENLEY, E.F. - "The Solidification of Metals", Iron and Steel Inst. Publ. n° 10, pag. 01, 1968.
- (17) TURNBULL, D. - J. Chem. Phys., Vol. 20, pag. 411, 1952.
- (18) BILONI, H. - Relacion entre las subestructuras de segregacion y las estructuras de fundicion - Publicação do Deptº de Metalurgia da Comision Nacional de Energia Atomica - Buenos Aires - Argentina - 1971.
- (19) JACKSON, K.A. and HUNT, J.D. - Acta. Met., Vol. 13, n° 1212, 1965.
- (20) JACKSON, K.A. - "Liquid Metals and Solidification", ASM, Cleveland, 1958, pag. 174.
- (21) BURTON, W.K., CABRENA, N. and FRANK, F.C., Phil. Trans. Roy Soc., Vol. A243, pag. 249, 1951.
- (22) CHALMERS, B - Principles of Solidification. John Wiley & Sons Inc., New York, 1964, pag. 62.
- (23) PRATES, M. e BILONI, H. - "Zona "Chill" dos Lingotes" - Parâmetros que controlam a estrutura de Solidificação. Metalurgia ABM, Vol. 27, pag. 871, 1971.
- (24) PIRES, O.S., MORANDO, R. e PRATES, M. - "Formaçãe Controle da Macroestrutura de Lingotes e Ligas Al-Cu", Metalurgia - ABM, Vol. 28, n° 179, pag. 779, 1972.
- (25) HEINE, R.W., LOPER, C.R. and ROSENTHAL, P.C. - "Principles of Metal Casting", McGraw Hill, New York, 1967, pag. 694.
- (26) HENZEL, F.R. - Trans. AIME, Vol. 124, pag. 300, 1973.

- (27) WALKER, J.L. - "Liquid Metals and Solidification" - ASM, Cleveland, 1958, pag. 319.
- (28) BOWERS, T.F. and FLEMINGS, M.C. - Trans. Met. Soc. AIME, Vol. 239, pag. 216, 1967.
- (29) JACKSON, K.A. HUNT, J.D. UHLMANN, D.R. and SEWARD, T.P. III - "On the Origin of the Equiaxed Zone in Castings", Trans. Met. Soc. AIME, Vol. 236, pag. 149, 1966.
- (30) BILONI, H. and MORANDO, R. - "On the Nature of the Chill Zone in Ingot Solification". Trans. Met. Soc. AIME Vol. 242, pag. 1121, 1968.
- (31) PRATES, M. and BILONI, H. - Variables Affecting the Nature of the Chill Zone - Metallurgical Transactions - Volume 3, pag. 1501 - 1972.
- (32) WALTON, D. and CHALMERS, B. - "The origin of the preferred Orientation in the Colunar Zone of Ingots". Trans. Met. Soc. AIME, Vol. 215, pag. 447, 1959.
- (33) SMITH, C.S. - Trans. Met. Soc. AIME, Vol. 175, pag. 15, 1948.
- (34) BILONI, H. and CHALMERS, B. - Trans. Met. Soc. AIME, Vol. 233, pag. 373, 1965.
- (35) WINEGARD, W.C. and CHALMERS, B. - Trans. ASM, Vol. 46.pag. 1214, 1953.
- (36) CHALMERS, B - "The Structure of Ingots" - J. Aust. Inst. Metals, Vol. 8, pag. 255, 1963.
- (37) HOGAN, L.M. and SOUTHIN, R.T. - Cast Metals Res., Vol. 4, pag. 1, 1968.
- (38) BILONI, H. and CHALMERS, B. - "Origin of the equiaxed zone in small ingots" - J. Mat. Sci., Vol. 3, pag. 139, 1968.

- (39) WALKER, J.L., "Physical Chemistry of Process Metallurgy (Ed. by G.R. St. Pierre), Interscience, New York, Vol. II, pag. 845.
- (40) TARSHIS, L.A., WALKER, J.L. and RUTTER, J.W. - Met. Trans., Vol. 2, pag. 2589, 1971.
- (41) SOUTHIN, R.T. - "Nucleation of the Equiaxed Zone in Cast Metals". Trans. Met. Soc. AIME, Vol. 239, pag. 220, 1967.
- (42) COLE, G.S. and BOLING, G.F. - "Importance of Fluid Motion During Ingot Solidification". Proceedings of the Conference on the Solidification of Metals, ISI P. 110, Brighton from 4 to 7 dec. 1967, London.
- (43) O'HARA, S. and TILLER, W.A. - "On the Mechanism of Crystal Multiplication During Solidification in the Presence of Fluid Motion". Trans. Met. Soc. AIME, Vol. 239, pag. 497, 1967.
- (44) SOUTHIN, R.T. - "Dynamic Nucleation of Solidifying Metals" Proceedings of the Conference on The Solidification of Metals ISI p 110 - Brighton from 4 to 7 dec. 1967, London.
- (45) SOUTHIN, R.T. - "Nucleation of the equiaxed zone in cast metals" - Trans. Met. Soc. AIME, Vol. 239, pag. 220, 1967.
- (46) ENGLER, S. and ELLERBROK, R. - On the formation of the equiaxed zone in castings - Proceedings of the International Symposium - quality control of engineering alloys and the role of metals science - Netherlands - 1977.
- (47) SPITTLE, J.A., DELLAMORE, G.W. and SMITH, R.W. - "Formation of the Equiaxed Zone in Small Ingots", Proceedings of the conference on The Solidification of Metals ISIP 110. Brighton from 4 to 7 dec. 1967, London.

- (48) MORANDO, R., BILONI, H., COLE, G.S. e BOLING, G.F. - "The Development of Macrostructure in Ingots of Increasing Size". Metallurgical Transactions, Vol. 1, pág. 1407, 1970.
- (49) OHNO, A. - The solidification of metals - CHIJIN SHOKAN Co. Ltd. - 1976.
- (50) OHNO, A. and MOTEKI, T. - Formation Mechanism of Equiaxed Zones in Cast Metals - AFS International Cast Metals Journal - 1977.
- (51) SOUTHIN, R.T. - "Dinamyc Nucleation of Solidificating Metals", Proceedings of the Conference on "The Solidification of Metals" ISI Publication 110, pag. 305, Dezembro, 1967.
- (52) MORANDO, R., FISSOLO, J. y BILONI, H. - "Refinamiento de Grano por Aditivos en Al y sus Aleaciones", Boletim OEA-CNEA/PMM/C-40, Buenos Aires, novembro, 1970.
- (53) SOUTHIN, R.T. - The Influence of Low-Frequency Vibration on the Nucleation of Solidifying Metals", J. Inst. Metals Vol. 94, pag. 401, 1966.
- (54) JOHNSTON, W.C. KOTLER, G.R., O'HARA, S., ASHLOM, H.V. and TILLER, W.A. - Grain Refinement via Electromagnetic Stirring During Solidification", Trans., Met. Soc. AIME, Vol. 233, pag. 1856, 1965.
- (55) COLE, G.S. - "Transport Processes and Fluid Flow in Solidification" - Seminário sobre solidificação da ASM, Filadélfia, 1969.
- (56) COLE, G.S. and BOLLING, G.F. - "Enforced Fluid Motion and the Control of Grain Structures in Metal Castings" - Trans. Met. Soc. AIME, vol. 239, pag. 1824, 1967.
- (57) TILLER, W.A. and O'HARA, S. - "On the Mechanisms of Crystal Multiplication During Solidification in the presence of Fluid Motion" - Proceedings of the Conference on

"The Solidification of Metals" - ISI Publication 110
pag. 27, dezembro, 1967.

- (58) WOJCIECHOWSKI, S. and CHALMERS, B. - "The Influence of Mechanical Stirring on the Columnar to Equiaxed Transition in Aluminium - Copper Alloys, Trans. Met. Soc. AIME, Vol. 242, pag. 690, 1968.
- (59) SOUTHIN, R.T. - "Dynamic nucleation of Solidifying Metals". Proceedings of the Conference on the Solidification of Metals ISI p 110 - Brighton from 4 to 7 dec. 1967, London.
- (60) DUWEZ, P. and WILLENS, R.H. - "Rapid Quenching of Liquid Alloys", Trans. Met. Soc. AIME, Vol. 227, pag. 362, 1963.
- (61) CROSLY, P.B., DOUGLAS, A.W. and MONDOLFO, L. F. - "Interfacial Energies in Heterogeneous Nucleation", Proceedings of the Conference on "The Solidification of Metals" - ISI Publication 110, pag. 10, dezembro, 1967.
- (62) FEEST, E.A. - "Refino de Grão de Ligas de Alto Ponto de Fusão e as Implicações da Teoria Clássica de Nucleação" Metalurgia - ABM, Vol. 30, nº 194, pag. 19, 1974.
- (63) HUGHES, I.C.H. - "Progress in Cast Metals", Inst. Metallurgists, London, 1971, pag. 1.
- (64) GLASSON, E.L. and EMLEY, E.F. - "Heterogeneous Nucleation in the Solidification of Aluminium and Magnesium Alloys" Proceedings of the Conference on "The Solidification of Metals" - ISI P 110, pag.1, dezembro, 1967.
- (65) BHAMBRI, A.K. e KATTAMIS, T.Z. - Met. Trans., Vol. 2, pag. 1869, 1971.
- (66) EMLEY, E.F. - "Principles of Magnesium Technology", Pergamon, 1966.
- (67) Cissé J., KERR, H.W. and BOLLING, G.F. - "The Nucleation and Solidification of Al-Ti Alloys", Met. Trans., Vol. 5, pag. 633, 1974.

- (68) MAXWELL, I. and HELLAWELL, A. - "The Constitution of the System Al-Ti-B With Reference to Aluminium - base Alloys", Met. Trans., Vol. 3, pag. 1487, 1972.
- (69) MARCANTONIO, J.A. and MANDOLFO, L.F. - "Grain Refinement in Aluminium Alloyed with Titanium and Boron", Met. Trans. Vol. 2, pag. 465, 1971.
- (70) DAVIES, F.G., DENNIS, J.M. and HELLAWELL, A. - "The Nucleation of Aluminium Grains in Alloys of Aluminium with Titanium and Boron", Met. Trans., Vol. 1, pag. 275, 1970.
- (71) GREVE, W. and GRIMM, H.P. - "Aluminium, vol. 43, pag. 673, 1967.
- (72) NAZAR, A.M.M. - "Estudo do Comportamento do Nióbio como Agente Refinador de Grão do Alumínio". Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Campinas - UNICAMP - para obtenção de Grau de Mestre, 1977.
- (73) VERAGA, V.E. and BRODY, W. - INCRA Project 137, Interim Report, 1970.
- (74) CIBULA, A. - "The Mechanism of Grain Refinement of Sand Castings in Aluminium Alloys", J. Inst. Metals, Vol. 76 pag. 321, 1940-50.
- (75) EBORALL, M.D. - "Grain Refinement of Aluminium and Its Alloys by Small Additions of Other Elements", J. Inst. Metals, Vol. 76, pag. 295, 1949/50.
- (76) BOWEN, H.G. and BERNSTEIN, H. - "Effect of Sixteen Alloying Elements Upon the Grain Size of Cast 4,5% Copper - Aluminium Alloy", Trans. A.S.M., Vol. 40, pag. 209, 1948.
- (77) CROSSLEY, F.A. and MANDOLFO, L.F., J. Metals, vol. 3, pag. 1143, 1951.
- (78) CORNISH, A.J. - "The Influence of Boron on the Mechanism of Grain Refinement in Dilute Aluminium - Titanium Alloys", Metal Science, Vol. 9, pag. 477, 1975.

- (79) DELAMORE, G.W. and SMITH, R.W. - "The Mechanisms of Grain Refinement in Dilute Aluminium Alloys", Metal Trans. Vol. 2, pag. 1733, 1971.
- (80) COLE, G.S. - Solidification and Casting - Comision Nacional de Energia Atômica - Sexto Curso Panamericano de Metalurgia - Argentina - 1970.
- (81) UTECH, H. y FLEMINGS, M.C. - Crystal Growth H.S. Pelsler, Ed. Pergamon Press, 1967, 651.
- (82) RICHARDS, R.S. y ROSTOKER, W. - Trans. A.S.M. 1956, 48, 884
- (83) FERRERO, M. y P. RAVIZZA - Revue de Met. 1960, 501.
- (84) MELLO, J.D.B. - "Efeito da Vibração Mecânica na Estrutura de Peças Fundidas" - Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Campinas - UNICAMP - para obtenção do grau de mestre, 1978.
- (85) JOHNSTON, W.A., KOTLER, G.R. y TILLER, W.A. - Trans. TMS-AIME, 1963, 227, 890.
- (86) CROSSLEY, F.A. - Iron Age, 1960, 186, 102.
- (87) ROTH, W. y M. CHIPPERS - Z. Metallk, 1956, 47, 78
- (88) SCHEABER, O. - Mem. Sci. Rev. Met. 1963, 60, 435.
- (89) COLE, G.S. y G.F. BOLLING. - Trans. TMS-AIME, 1966, 236, 1966.
- (90) COLE, G.S. and BOLLING, G.F. - The Synthetic Equiaxed Zone Trans. TMS-AIME, Volume 245 - 1969.
- (91) ARRUDA, A.C.F., e PRATES, M. - "Refino de Grão de Ligas Al-Cu por meio de Agitação Mecânica do Sistema Metal/molde", Trabalho apresentado no XXXIII Congresso da Associação Brasileira de Metais, Rio de Janeiro, julho, 1978.

- (92) ARRUDA, A.C.F. - "Controle da Estrutura de Solidificação de Ligas Alumínio - Cobre por meio de Agitação Mecânica do Sistema Metal/molde", 4º Relatório Técnico Semestral Encaminhado à Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) - Projeto FINEP/SOLIDIFICAÇÃO/UNICAMP-IF 241, pag. 26, novembro 1977.
- (93) SCHELL, H. J. - Accelerated Crucible Rotation: A novel Stirring Technique in High - Temperature Solution Growth Journal of Crystal Growth - 13/14 - 1972.
- (94) SHULZ-DuBOIS, E.O. - Accelerated Crucible Rotation; Hydrodynamics and Stirring Effect; Journal of Crystal Growth 12. p. 81, 1972.
- (95) ROBERT, M.H., CUPINI, N.L. e CAMPOS, M.P. - "Aplicação do Processo de Refino de Grão Via Revestimentos Voláteis de Lingoteiras na Solidificação de Alumínio, Chumbo, Zinco, Estanho, Alumínio-Cobre e Silumin". Contribuição Técnica ao XXXIII Congresso Anual da ABM, Rio de Janeiro, Julho, 1978.
- (96) CUPINI, N.L., CAMPOS, C.A.B., NAZAR, A.M.M. e CAMPOS, M.P. "Refino de Grão na Solidificação do Alumínio pela Aplicação de Revestimentos Efervescentes". Metalurgia ABM, Vol. 33, nº 230, pag. 21, 1977.
- (97) CUPINI, N.L. and CAMPOS, M.P. - "Aluminium Grain Refinement by Crystal Multiplication Mechanism Stimulated by Hexachloroethane Additions to the Mould Coating". Proceedings of the "Sheffield International Conference on Solidification and Casting", Sheffield, July, 1977, pag. 3211.
- (98) NAZAR, A.M.M., CUPINI, N.L. e CAMPOS, M.P. - "Efeito da Temperatura de Vazamento sobre a Eficiência do Refino de Grão do Alumínio Comercial por meio de Aplicação de

Recobrimento Efervescente no Molde" - Contribuição Técnica ao XXXII Congresso Anual da ABM, São Paulo, 1977, escolhido para ser publicado no "International Castings - AFS".

- (99) ARRUDA, A.C.F. e PRATES, M. - "Refino de Grão de Ligas de Alumínio por meio de Multiplicadores Cristalinos" - Trabalho a ser apresentado no 3º CBECIMAT - Rio de Janeiro - 1978.
- (100) ARRUDA, A.C.F. e PRATES, M. - "Alternativas para o Refino de Grão do Alumínio e suas ligas sem adição de elementos refinados". Trabalho a ser apresentado na V Conferência Interamericana de Tecnologia - São Paulo, 1978.
- (101) SMITHELLS. J.C. - Metals Reference Book. - Inglaterra - 1976.
- (102) GREENSPAN, H.P. - The Theory of Rotating Fluids, Cambridge University Press, 1968.
- (103) HENZEL JR., J.G. - Temperature Loss From Gating Systems - AFS - Transactions - pp. 365 - 370 - (1965).
- (104) JONES, E.W., Steigelman W.H. e WACHTELL G.P. - Heat Transfer From Molten Metals to Sand Mold Runners - AFS Transactions Vol. 71, pp. 817-823 - 1963.
- (105) HLINKA J.W., PASCHKIS V., e PUHR F.S. - "How Much Superheat Is Lost in the Runner" - AFS Transactions, Vol. 69, pp. 527-334 - (1961).
- (106) GARCIA A. - Desenvolvimento e verificação experimental de um modelo matemático para análise da solidificação unidirecional de metais - Tese de Doutorado - UNICAMP - 1978.
- (107) LEME, R.A.S. - "Curso de Estatística - Elementos" - Ao Livro Técnico Editora S.A. - Rio de Janeiro, 1972, pag.195.

APÊNDICE 1PASSAGENS ALGÉBRICAS REFERENTES À NUCLEAÇÃO

Considere-se que um embrião esférico apresente raio (r) em [cm]. A variação total da energia livre (ΔG), colocada em jogo para transformação de líquido para sólido, virá dada por:

$$\Delta G = \text{Variação da Energia Livre de Superfície} + \text{Variação da Energia Livre de Volume} \quad (\text{A1-1})$$

ou

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma_{SL} + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V \quad (\text{A1-2})$$

onde:

$4\pi r^2$ = área da superfície de contato sólido/líquido

$\frac{4}{3}\pi r^3$ = volume do embrião

γ_{SL} = energia livre de superfície ou energia livre de superfície entre sólido e líquido.

ΔG_V = energia livre de volume que pode ser calculado por:

$$\Delta G_V = G_L - G_S \quad (\text{A1-3})$$

quando o volume do embrião considerado passa de líquido (L) para sólido (S). Mas como a energia livre de uma fase é dada por:

$$G = H - TS \quad (\text{A1-4})$$

sendo (H) a entalpia, (T) a temperatura e (S) a entropia do sistema, pode-se escrever que:

$$\Delta G_V = (H_L - H_S) + T(S_L - S_S) \quad (\text{A1-5})$$

Supondo-se que a variação da entalpia e da entropia com a temperatura é pequena tem-se:

$$H_L - H_S = L_f \quad (A1-6)$$

onde L_f é o calor latente de fusão. No ponto de equilíbrio de fusão são, desde que $\Delta G = 0$, a entropia de fusão é dada por:

$$S_L - S_S = \frac{L_f}{T_f} \quad (A1-7)$$

onde T_f é a temperatura de transformação sólido/líquido. Então, substituindo-se os valores das equações (A1-6) e (A1-7) na equação (A1-5) ter-se-á:

$$\Delta G_V = L_f \left(1 - \frac{T}{T_f}\right) = - \frac{L_f \Delta T}{T_f} \quad (A1-8)$$

Substituindo-se o valor de (ΔG_V) da equação (A1-8) na equação (A1-2) vem:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma_{SL} - \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{\Delta T}{T_f} L_f \quad (A1-9)$$

A equação (A1-9) está representada na Figura II.4 (vide Capítulo II). Observa-se que o valor da energia $\Delta G = \Delta G_C$ onde (ΔG_C) é a energia crítica que caracteriza o equilíbrio metaestável, ou seja, abaixo de (ΔG_C) o embrião se refunde, acima de (ΔG_C) o embrião se transforma em núcleo e cresce. O cálculo de (ΔG_C) e do raio (r_C) crítico correspondente é facilmente realizado diferenciando-se a equação (A1-9) em relação a (r) e igualando-se a zero:

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = 8\pi r \gamma_{SL} - 4\pi r^2 \frac{\Delta T}{T_f} L_f = 0 \quad (A1-10)$$

A raiz da equação (A1-10) é o raio crítico (r_C) dado por:

$$r_C = \frac{2 \gamma_{SL} T_f}{L_f \Delta T} \quad (A1-11)$$

Substituindo (r_c) da equação (A1-11) na equação (A1-9) tem-se a energia (ΔG_C) crítica:

$$\Delta G_C = \frac{16\pi \gamma_{SL}^3 T_f^2}{3L_f^2 \Delta T^2} \quad (\text{A1-12})$$

APÊNDICE 2RELAÇÃO ENTRE AS ENERGIAS INTERFACIAIS E O ÂNGULO DE CONTATO NA
NUCLEAÇÃO HETEROGÊNEA (*)

No capítulo II considerou-se que o ângulo de molhamento (θ) pode ser calculado por:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{LT} - \gamma_{ST}}{\gamma_{SL}} \quad (\text{A2-1})$$

onde γ_{LT} , γ_{ST} e γ_{SL} são as energias interfaciais entre metal líquido/substrato, sólido/substrato e sólido/líquido respectivamente, conforme indica a Figura II.7. (vide Capítulo II).

Assumindo-se que a condição de estabilidade é aquela em que a energia total de superfície permanecerá invariável para um deslocamento virtual à volume constante, e considerando-se um cristal com o formato de uma calota esférica de raio (r), pode-se escrever que a área de contato sólido/substrato (A_1) é dada por:

$$A_1 = \pi r^2 \sin^2 \theta \quad (\text{A2-2})$$

A área de contato entre o sólido e o metal líquido (A_2) é dada por:

$$A_2 = 2\pi r^2 (1 - \cos \theta) \quad (\text{A2-3})$$

A energia total de superfície introduzida ao sistema com a formação da calota esférica de sólido é dada por:

$$A_1 (\gamma_{ST} - \gamma_{LT}) + A_2 \gamma_{LC} \quad (\text{A2-4})$$

(*) DAVIES, G.J. - "Solidification and Casting". Applied Science Publishers LTD., London, 1973, pag. 188.

Para deslocamento pequeno, e baseado na condição de estabilidade acima assumida tem-se que:

$$dA_1 (\gamma_{ST} - \gamma_{LT}) + dA_2 \gamma_{LC} = 0 \quad (A2-5)$$

ou

$$\frac{dA_2}{dA_1} = \frac{\gamma_{LT} - \gamma_{ST}}{\gamma_{LC}} \quad (A2-6)$$

Diferenciando-se as equações (A2-2) e (A2-3) com relação a (θ) tem-se respectivamente que:

$$dA_1 = 2\pi r (\text{sen}^2 \theta \left(\frac{dr}{d\theta}\right) + r \text{sen} \theta) \quad (A2-7)$$

e

$$dA_2 = 2\pi r \left[2(1 - \cos \theta) \left(\frac{dr}{d\theta}\right) + r \text{sen} \theta \right] \quad (A2-8)$$

Dividindo-se membro a membro as equações (A2-7) e (A2-8) tem-se que:

$$\frac{dA_2}{dA_1} = \frac{2(1 - \cos \theta) \left(\frac{dr}{d\theta}\right) + r \text{sen} \theta}{\text{sen}^2 \theta \left(\frac{dr}{d\theta}\right) + r \text{sen} \theta \cos \theta} \quad (A2-9)$$

Lembrando-se que o volume da calota esférica (V_C) é dado por:

$$V_C = \frac{1}{3} \pi r^3 (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \quad (A2-10)$$

que por hipótese é mantido constante sendo portanto $dV = 0$ tem-se que:

$$\left(\frac{dr}{d\theta}\right) = \frac{r \text{sen}^3 \theta}{3 \cos \theta - \cos^3 \theta - 2} \quad (A2-11)$$

valor este que substituído na equação (A2-9) fornece o resultado sugerido:

$$\frac{dA_2}{dA_1} = \cos \theta \quad (\text{A2-12})$$

ou

$$\frac{\gamma_{LT} - \gamma_{ST}}{\gamma_{SL}} = \cos \theta \quad (\text{A2-13})$$

APÊNDICE 3

Efeito de agitação mecânica (vibração senoidal aplicada no sentido vertical do sistema metal-molde) na estrutura de solidificação de Alumínio Comercialmente puro.

O presente apêndice, relata as conclusões do estudo da vibração senoidal aplicada no sentido vertical do sistema metal / molde⁽⁸⁴⁾, desenvolvido paralela e complementarmente aos processos desenvolvidos neste trabalho.

Os resultados experimentais obtidos neste trabalho permitiram ao autor⁽⁸⁴⁾ concluir que:

- 1) A vibração mecânica do sistema metal/molde pode levar a instabilidade física do sistema, dificultando ou impossibilitando a contenção do metal líquido no molde. Deste modo, foi determinado o campo estável de utilização do processo e adotado um critério arbitrário para a avaliação do refino produzido (semelhante ao apresentado na tabela VI.1), apresentado graficamente através da Figura A.3.1.
- 2) O mecanismo operante na formação da zona equiaxial nas condições de trabalho foi o de multiplicação cristalina, com predominância do mecanismo de desprendimento de partículas dendríticas pela ação mecânica de tensões cisalhantes.
- 3) A agitação mecânica introduzida no sistema metal / molde encoraja a convecção na frente da interface sólido/líquido, com isto, melhorando as condições de transferência de calor e portanto reduzindo o tempo necessário para a eliminação do superaquecimento.

Além disso, este efeito pode ser acelerado pela refusão de partículas dendríticas desprendidas por vibração que ao se distribuir no líquido superaquecido refundem-se, diminuindo a temperatura do sistema e portanto colaborando na eliminação do superaquecimento.

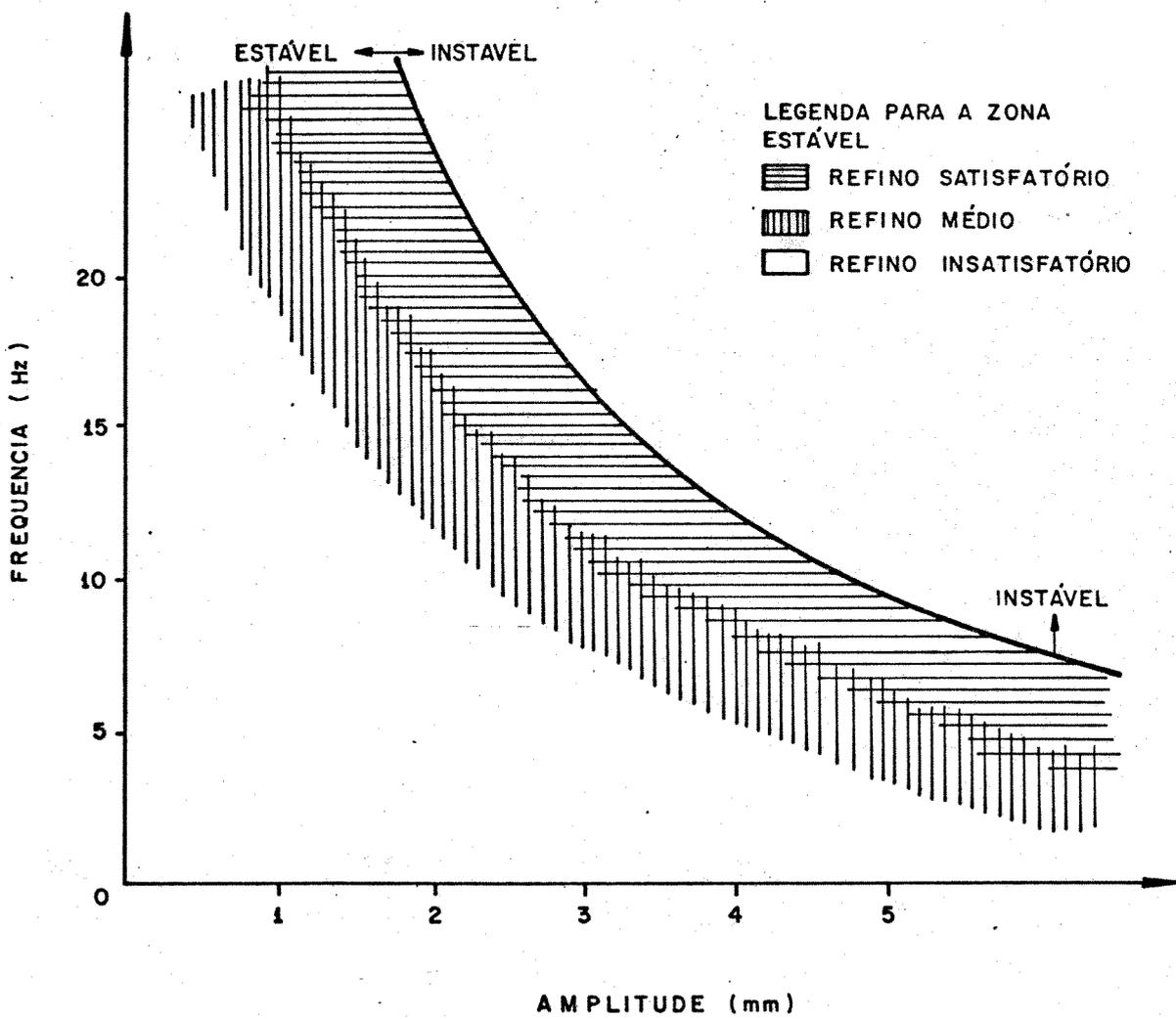


FIGURA A.3.1 - Campo de estabilidade física e faixa efetiva de operação para o Alumínio comercialmente puro, 100°C de superaquecimento.

APÊNDICE 4FLUXO DE EKMAN

A mais simples experiência para demonstração, do fluxo de Ekman é uma xícara de chá contendo pedaços de folhas de chá. Estas folhas de chá flutuam circunferencialmente, quando o chá é revolvido e retornam ao centro quando tal ação é interrompida.

Este tipo de fluxo de fluido, se apresenta através de movimentos espiralados ascendentes e descendentes, em fluidos rotatórios, especialmente em recipientes que não são muito altos em relação ao seu diâmetro. Conforme é reportado por Greenspan, uma configuração de fluxo similar porém estacionária foi identificada por Ekman nos estudos de redemoinhos, tais como furacões. Num primeira aproximação uma borrasca pode ser considerada como uma massa de ar rodando uniformemente. Sob condições estacionárias, as forças centrífugas devido a rotação são balanceadas pela área de alta pressão que circunda a borrasca, enquanto ocorre uma baixa pressão no seu centro. Deste modo, este tipo particular de circulação de ar, em alta velocidade não pode ser mantida perto da superfície oceânica, devido ao dragamento viscoso. Ocorrendo a presença de um fluido viscoso, o fluxo atuante desce a zero, isto é, torna-se inativo a partir de uma certa altura, que no caso de borrascas é de alguns metros. Dentro desta região, chamada camada de Ekman, um fluxo de ar radial rápido é estabelecido de fora para dentro da borrasca.

O fluxo de Ekman, isto é, um fluxo radial dentro de uma estreita camada horizontal, é também esperado ocorrer quando existe uma diferença de velocidades de rotação, quer estacionária ou transitória, entre um meio hidrodinâmico e uma fronteira mais ou menos sólida, sendo tal camada aproximadamente perpendicular ao eixo de rotação. Desta forma em condições de espiralamento ascendente ou descendente, as camadas de Ekman formam-se acima do fundo recipiente e abaixo da superfície livre do líquido. O fluxo de fluido em espiralamento ascendente é ilustrado esquematicamente na figura A.4.1.

No caso de recipientes cilíndricos giratórios, inicialmente apenas uma fina camada junto ao fundo e as paredes do reci

piente é ativada devido as forças centrífugas nesta região, mas não na porção central de líquido, que permanece estacionária. Por isso, um rápido fluxo radial é produzido na camada de Ekman próxima ao fundo com um fluxo lento retornando através da região central de líquido. As forças centrífugas na camada vertical junto as paredes do recipiente não são efetivas. Logicamente, o líquido presente nesta camada está simultaneamente sujeito a distorções introduzidas pelas forças de Coriolis e das advindas do cisalhamento, resultante das diferenças de velocidade da periferia para o centro do recipiente.

Uma característica importantíssima do fluxo de Ekman é a sua existência durante um transiente, que é caracterizada pelo espiralamento, no caso ascendente. Em seguida, diminui gradualmente conforme o líquido como um todo começa a participar do movimento rotatório uniforme e cessa tão logo tal movimento seja atingido. A viscosidade e densidade do fluido não podem ser consideradas desprezíveis.

Considerações da ordem de magnitude das características do fenômeno mostram que a camada de Ekman tem a espessura da ordem de

$$d = RE^{1/2} = (n/\rho\Omega_0)^{1/2} \quad (1)$$

Onde "d" é a espessura da camada, "R" é o raio do recipiente, "n" é a viscosidade, "ρ" é a densidade do fluido, "Ω₀" a velocidade de rotação e "E" o número de Ekman.

Dentro da camada, a máxima velocidade radial "V", é da ordem de

$$V = \Omega_0 R \quad (2)$$

A velocidade vertical "W", na maior parte do recipiente é dada por:

$$W = E^{1/2} \Omega_0 R = (n \Omega_0 / \rho)^{1/2} \quad (3)$$

O tempo "t" de espiralamento é da ordem de

$$t = E \Omega_0^{-1/2} = R(\rho/n \Omega_0)^{1/2} \quad (4)$$

As equações acima apresentadas, mostram o vínculo existente entre a intensidade do fluxo e o tempo de atuação em função da velocidade de rotação. Fluxos mais intensos, provocados por altas velocidades de rotação, dissipam-se num tempo menor.

Neste estudo, devido ao aumento significativo do rechupe, com o aumentar da velocidade, realizamos a maioria das experiências com velocidades inferiores a 200 rotações por minuto, o que permitiu manter o tempo de atuação do fluxo de Ekman entre 9 e 14 segundos, para valores de " (n/ρ) " = $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ e raio de molde $R = 3\text{cm}$.

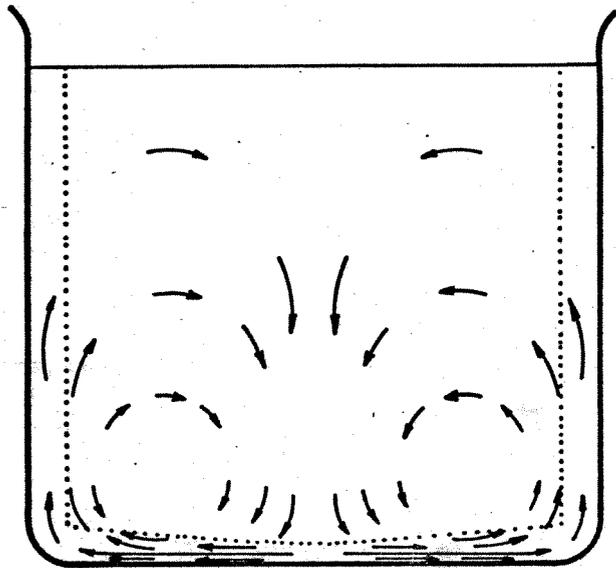


FIGURA A.4.1 - Camada do fluxo de Ekman em um recipiente sujeito a rotação acelerada. Os limites aproximados da região que apresenta distorções viscosas estão pontilhados. Componentes de fluxo perpendicular ao plano do papel estão presentes, mas não são exibidas na figura.

APÊNDICE 5PROCEDIMENTO UTILIZADO NAS MEDIDAS DO TAMANHO DE GRÃO

Foi adotada o seguinte procedimento para medida do tamanho de grão.

Foram obtidas fotos da região estratégica indicada na Figura IV.4 com aumentos compatíveis com o tamanho de grão para melhor identificação dos seus contornos.

Foram desenhadas em plástico transparente circunferências com diâmetros de 2 cm, 4 cm, 6 cm, 8cm e 10 cm.

Por justaposição do plástico e das fotos contou-se o número de intersecções entre uma circunferência e os contornos de grão segundo as seguintes regras:

- (i) A circunferência não deve cortar menos de 6 contornos e nem mais de 20 aproximadamente. No primeiro caso as contagens não são estatisticamente significativas, ao passo que no segundo os erros crescem na operação de contagem.
- (ii) Quando a circunferência cortar um contorno, deverá ser considerada uma intersecção.
- (iii) Quando a circunferência cortar a intersecção de três contornos, deverá ser considerada uma intersecção e meia.
- (iv) Um número de intersecções superior a 35 foi utilizado com o fim de manter o desvio padrão, sobre o valor médio do tamanho de grão calculado, abaixo de 10%.
- (v) O tamanho de grão será dado por:

$$\phi = \frac{L}{n.A} \quad (A5.1)$$

onde:

ϕ = tamanho de grão (μm)

$L = \pi D$ = Comprimento da circunferência (μm)

D = diâmetro da circunferência (μm)

n = número de intersecções por circunferência considerada.

A = aumento.

(vi) O tamanho de grão médio será

$$\bar{\phi} = \frac{\sum_{i=1}^k \phi_i}{k} \quad (\text{A5.2})$$

onde:

$\bar{\phi}$ = tamanho médio de grão (μm)

k = número de circunferências consideradas

ϕ_i = tamanho de grão calculado por (4.2)

(vii) Ao tamanho de grão médio calculado foi determinado o intervalo de confiança para 95% de probabilidade de certeza, dado por:

$$\mu = \bar{\phi} \pm t_p \frac{s}{\sqrt{k}} \quad (\text{A5.3})$$

onde

$$s = \pm \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^k (\phi_i - \bar{\phi})^2}{k}} \quad (\text{A5.4})$$

é a estimativa do desvio padrão, e (t_p) é uma variável dependente da confiança que se pretende ter no intervalo e do número (k) da amostragem, retirado da literatura e transcrita abaixo:

VALORES DE t_p PARA 95% DE CONFIANÇA (107)

k	t_p	k	t_p	k	t_p
1	12,706	11	2,201	21	2,080
2	4,303	12	2,179	22	2,074
3	3,182	13	2,160	23	2,069
4	2,776	14	2,145	24	2,064
5	2,571	15	2,131	25	2,060
6	2,447	16	2,120	26	2,056
7	2,365	17	2,110	27	2,052
8	2,306	18	2,101	28	2,048
9	2,262	19	2,093	29	2,045
10	2,228	20	2,086	30	2,042

APÊNDICE 6MACROGRAFIAS COMPLEMENTARES DAS DIFERENTES SEQUÊNCIAS DE
EXPERIÊNCIAS

No texto do CAPÍTULO V - RESULTADOS OBTIDOS foram apresentadas apenas as macrografias essenciais para a compreensão das diferentes experiências realizadas. Neste apêndice as macrografias que completam as séries de experiências são apresentadas.

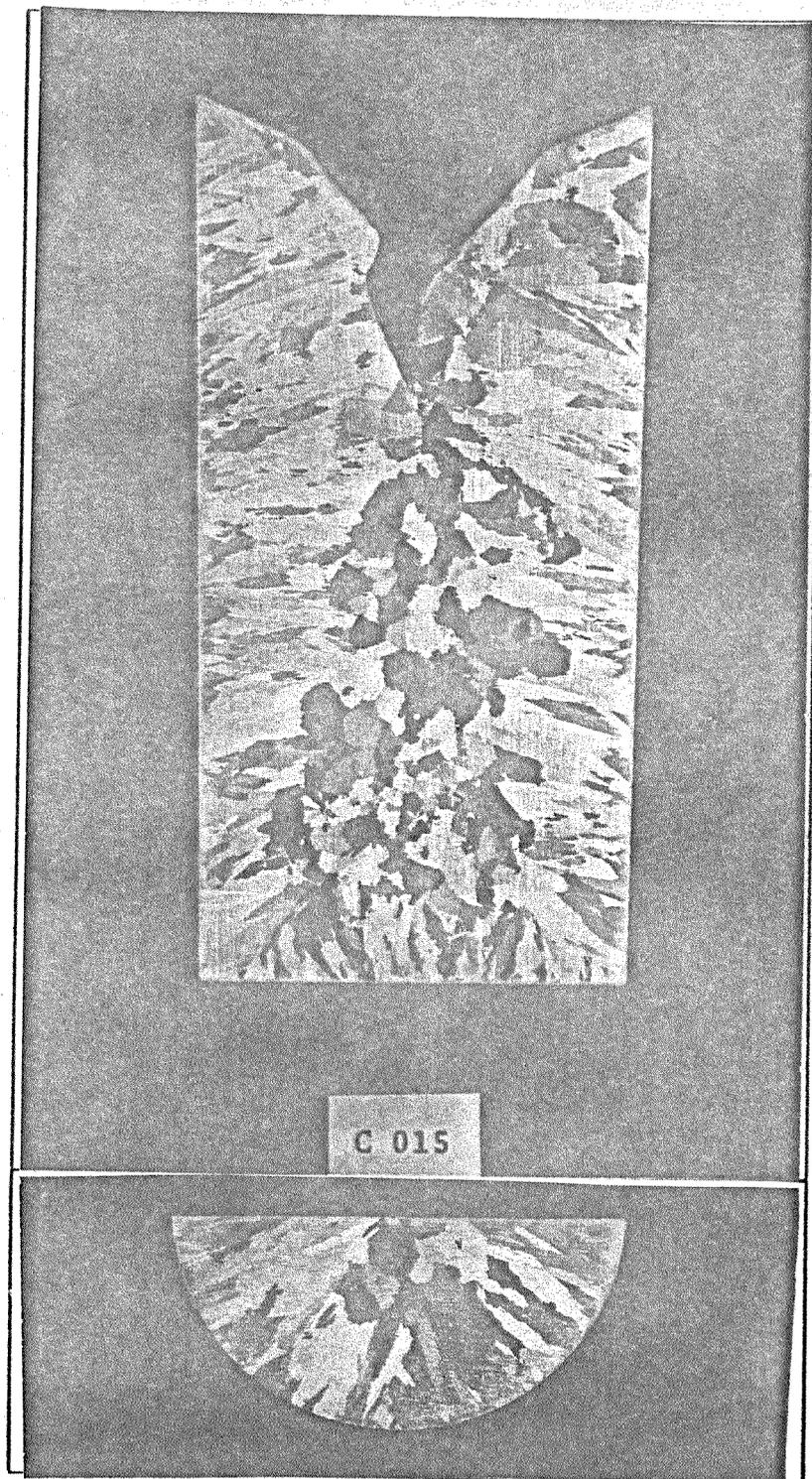


FIGURA A6.1

Material solidificado: Al 4,75% Cu
Movimento do sistema: Estático
Espessura do molde: 5mm
Recobrimento do molde: Dycote 39
Temperatura de vazamento: 785°C

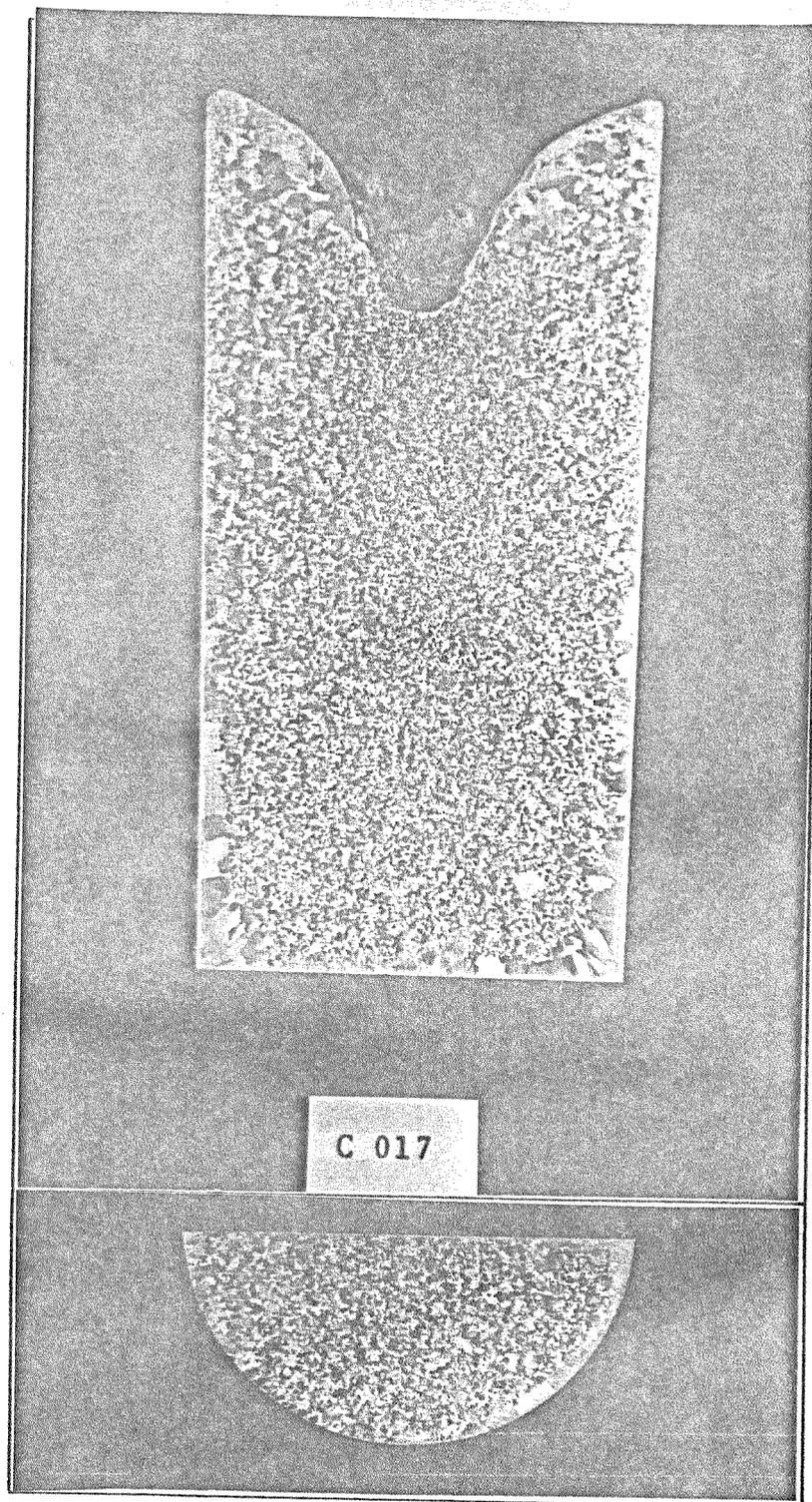


FIGURA A6.2

Material solidificado: Al 4,75% Cu
Movimento do sistema: Estático
Espessura do molde: 5mm
Recobrimento do molde: Dycote 39
Temperatura de vazamento: 715°C

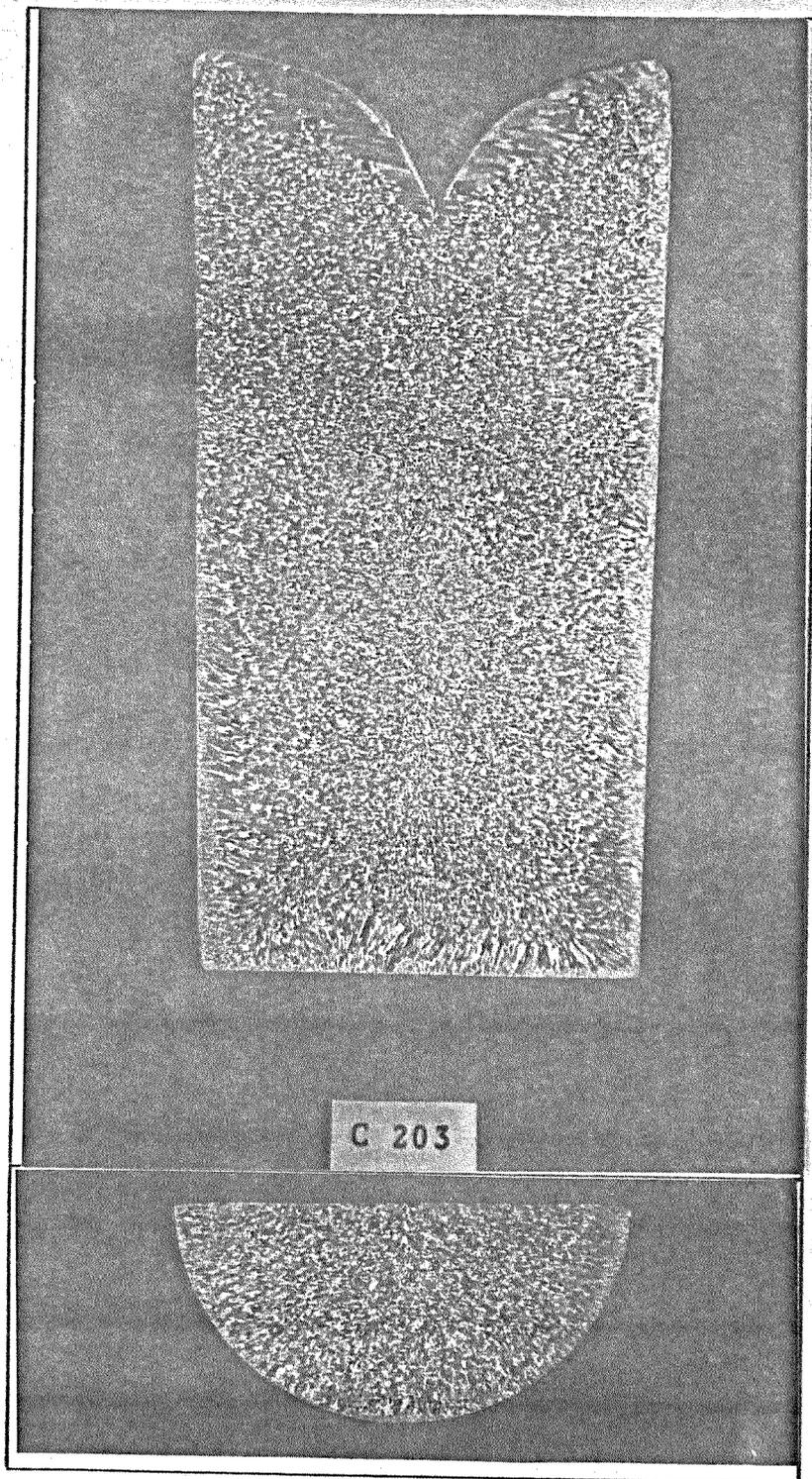


FIGURA A6.3

Material solidificado: Al
Movimento do sistema: Estático
Espessura do molde: 2mm
Recobrimento do molde: Polido
Temperatura de vazamento: 670°C
OBS.: Lingoteira imersa no gelo

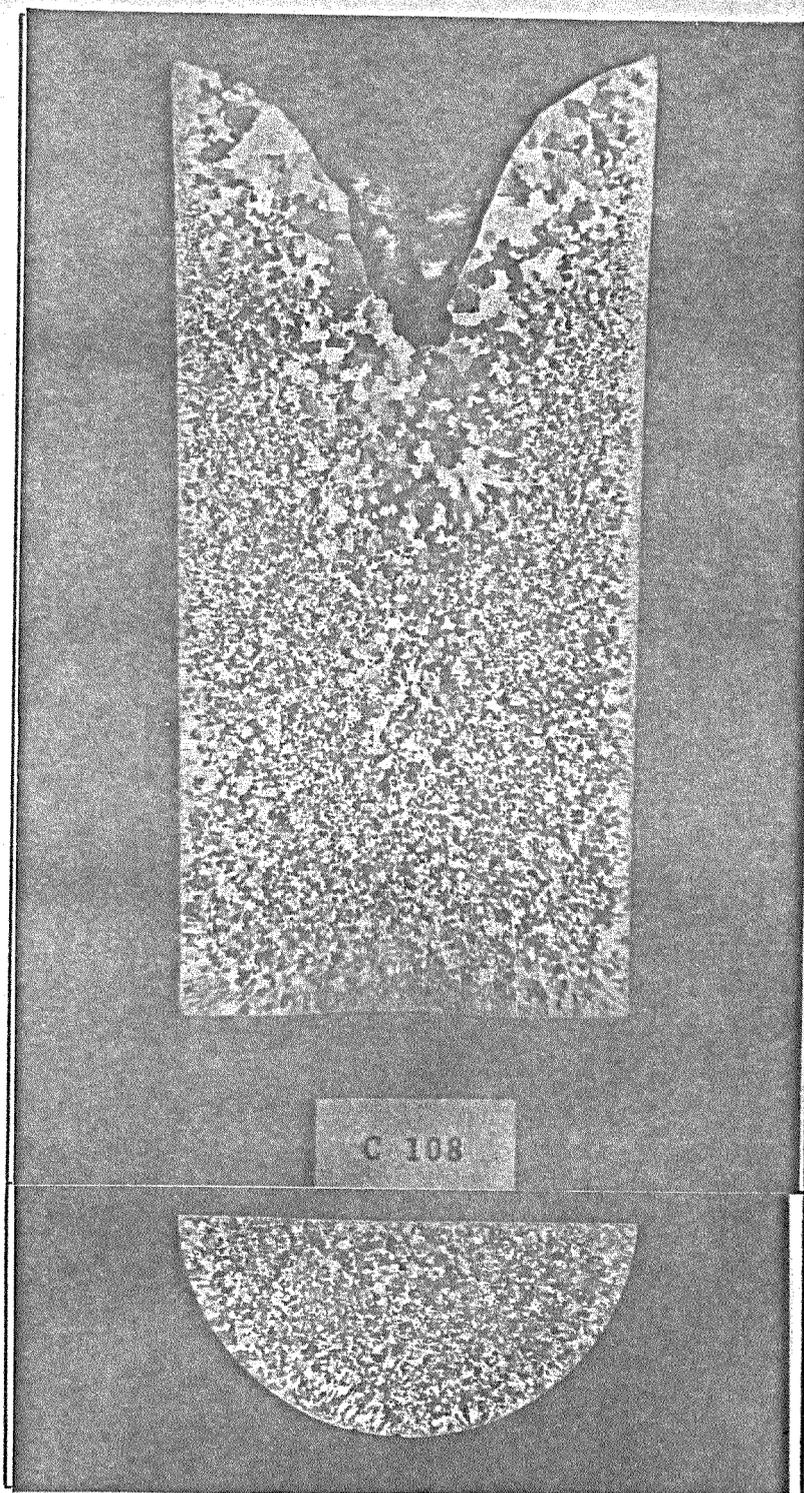


FIGURA A6.4

Material solidificado: Al 4,75% Cu
Movimento do sistema: Rotação Concêntrica - 60 rpm
Espessura do molde: 5mm
Recobrimento do molde: Dycote 39
Temperatura de vazamento: 745°C

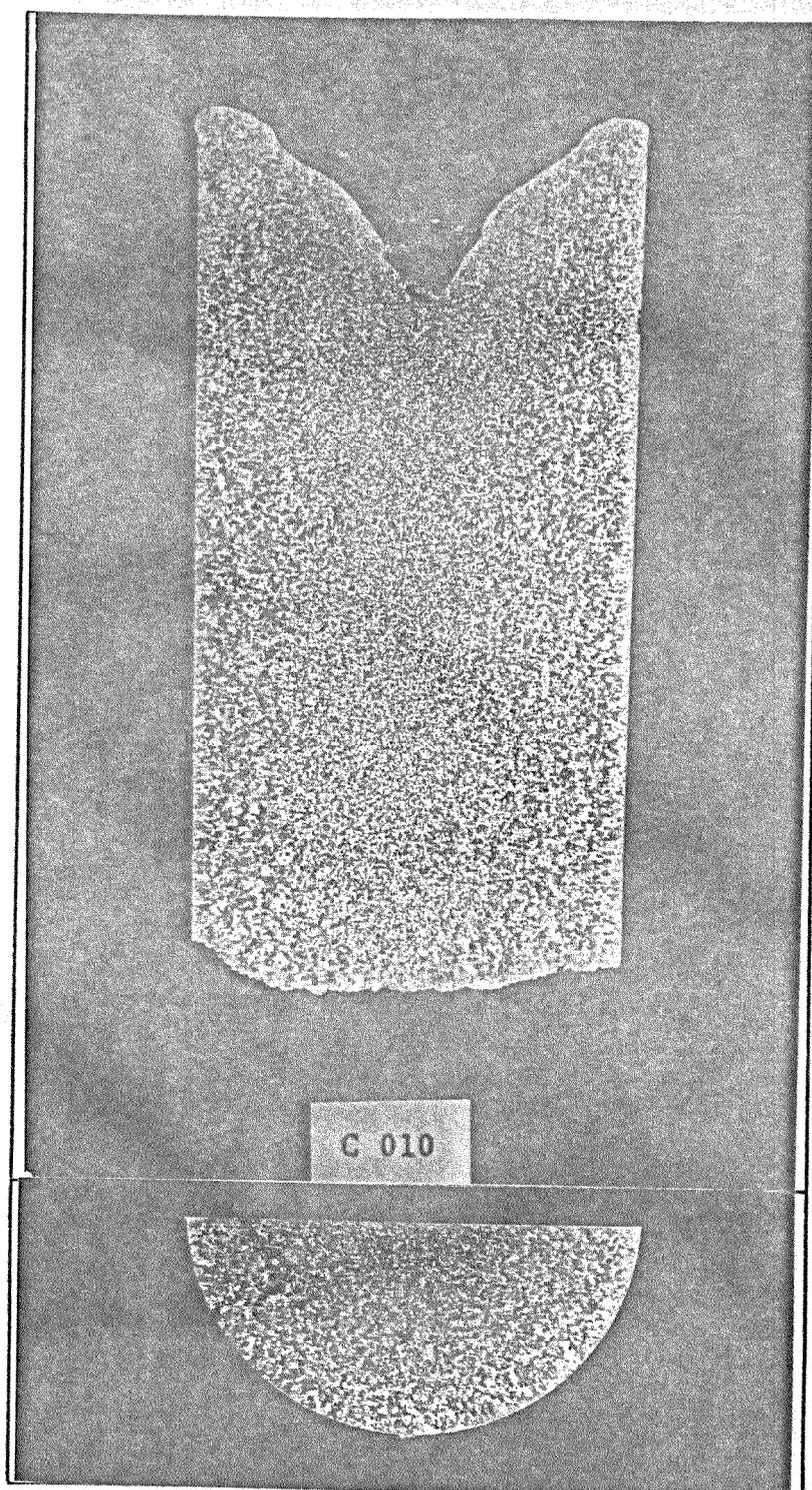


FIGURA A6.5

Material solidificado: Al 4,75% Cu
Movimento do sistema: Rotação Concêntrica - 80 rpm
Espessura do molde: 5mm
Recobrimento do molde: Dycote 39
Temperatura de vazamento: 745°C

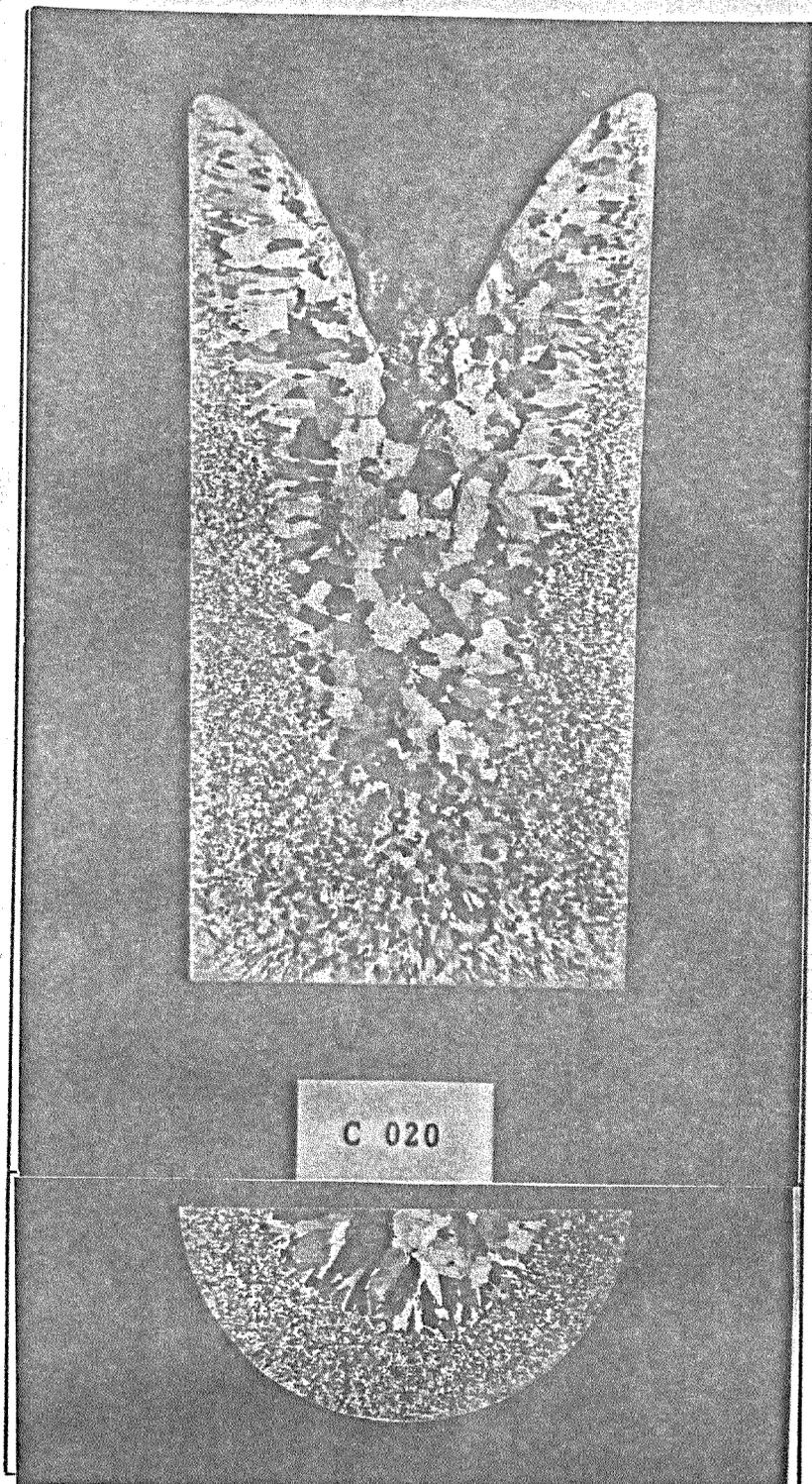


FIGURA A6.6

Material solidificado: Al 4,75% Cu
Movimento do sistema: Rotação Concêntrica 240 rpm
Espessura do molde: 5mm
Recobrimento do molde: Dycote 39
Temperatura de vazamento: 745°C

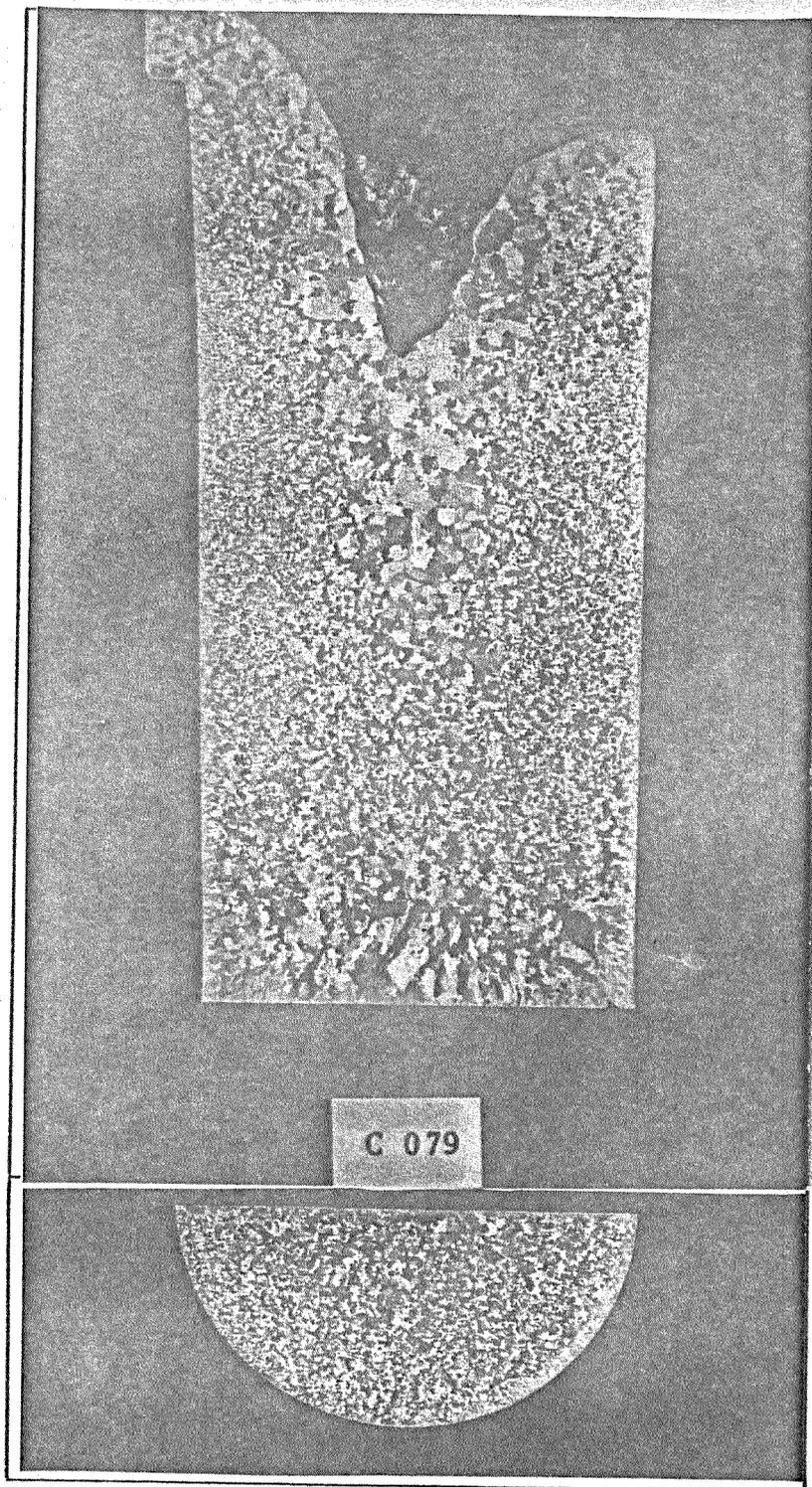


FIGURA A6.7

Material solidificado: Al 4,75% Cu
Movimento do sistema: Rotação Excêntrica - 35mm - 125 rpm
Espessura do molde: 5mm
Recobrimento do molde: Dycote 39
Temperatura de vazamento: 745°C

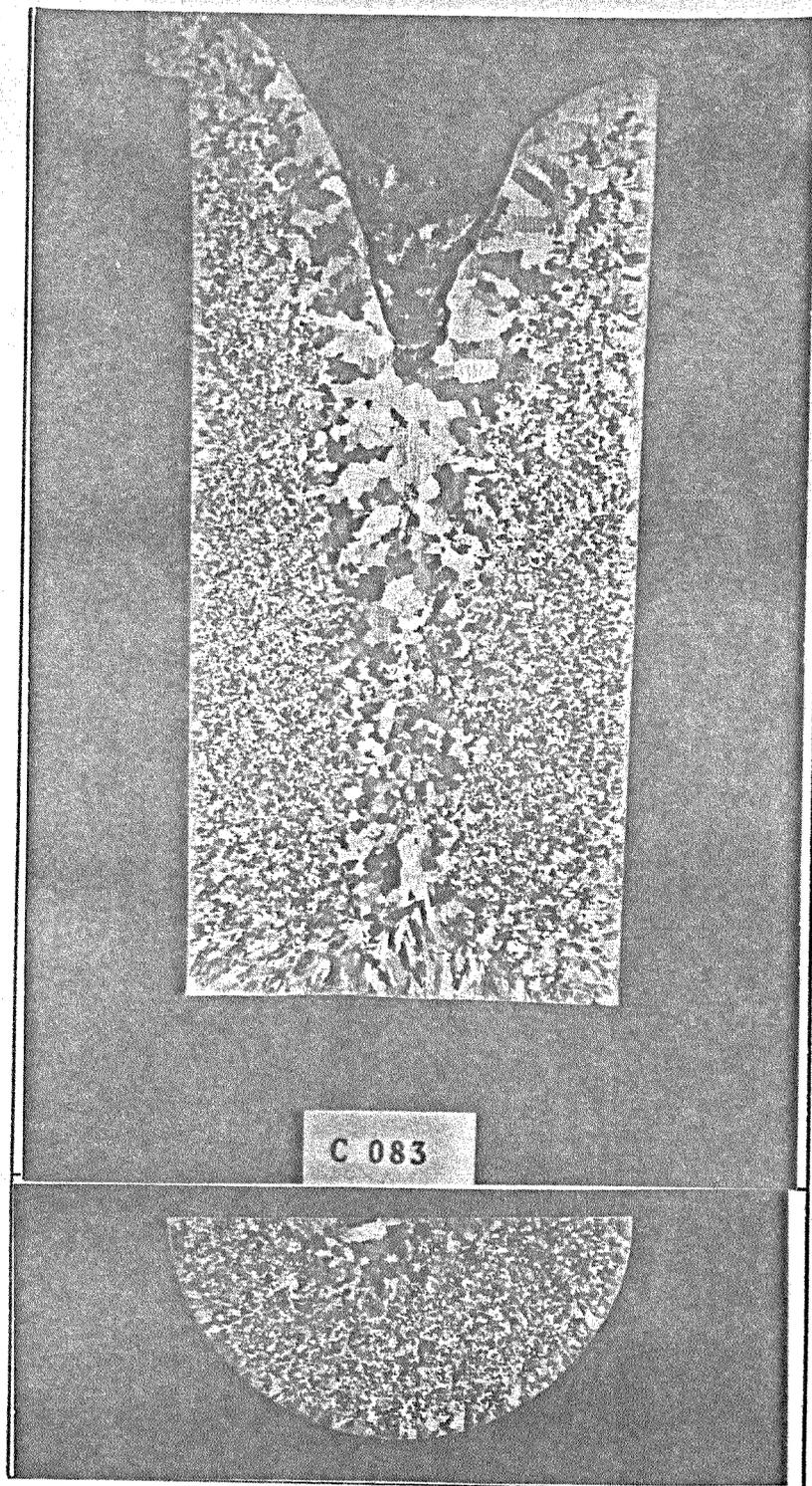


FIGURA A6.8

Material solidificado: Al 4,75% Cu
Movimento do sistema: Rotação Excêntrica - 25mm - 125 rpm
Espessura do molde: 5mm
Recobrimento do molde: Dycote 39
Temperatura de vazamento: 745°C

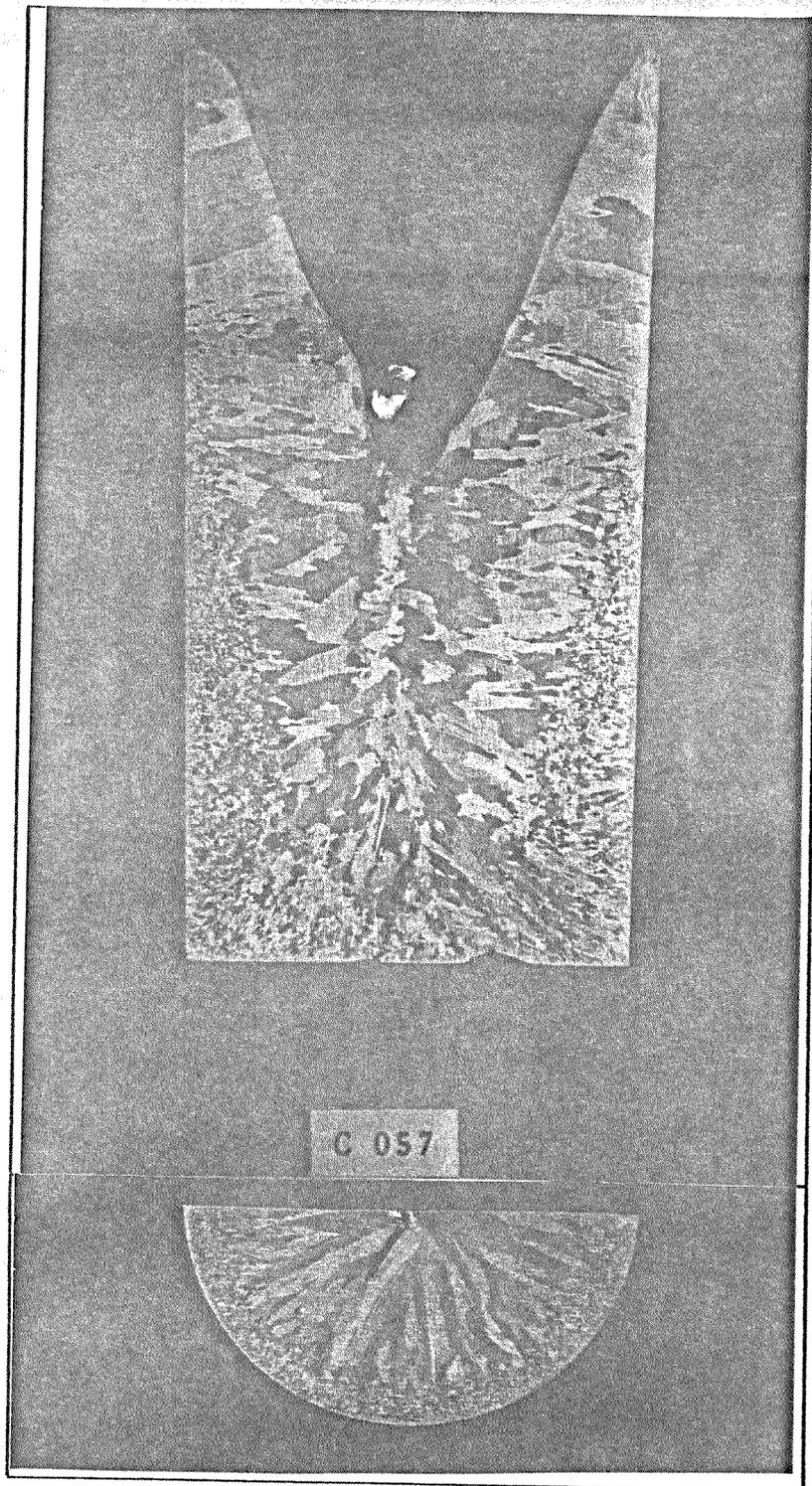


FIGURA A6.9

Material solidificado: Al 4,75% Cu

Movimento do sistema: Rotação Concêntrica - 420 rpm

Espessura do molde: 5mm

Recobrimento do molde: Dycote 39

Temperatura de vazamento: 785°C

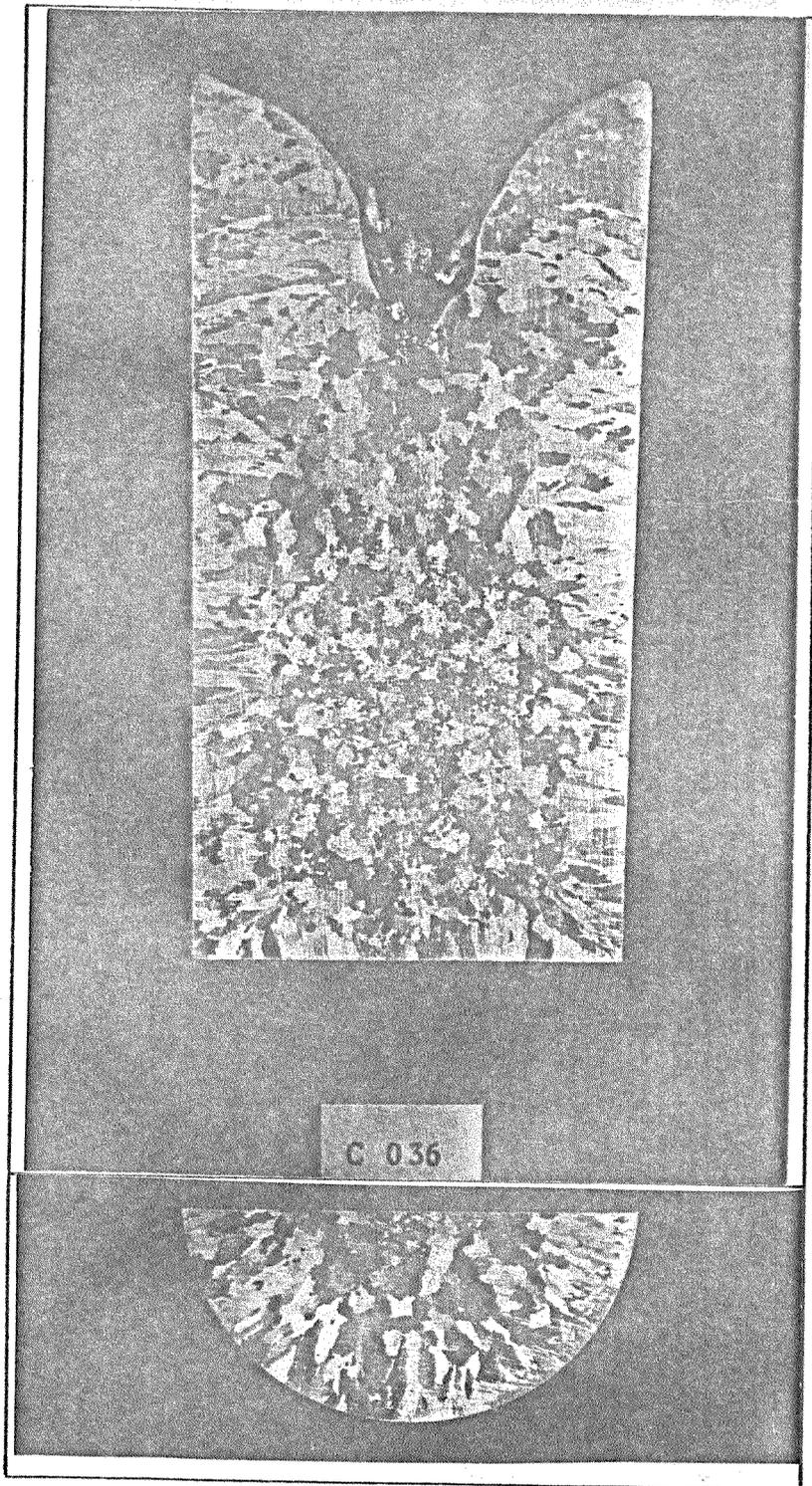


FIGURA A6.10

Material solidificado: Al 4,75% Cu
Movimento do sistema: Oscilatório Torcional Harmônica 0.23 Hz
Espessura do molde: 5mm
Recobrimento do molde: Dycote 39
Temperatura de vazamento: 745°C

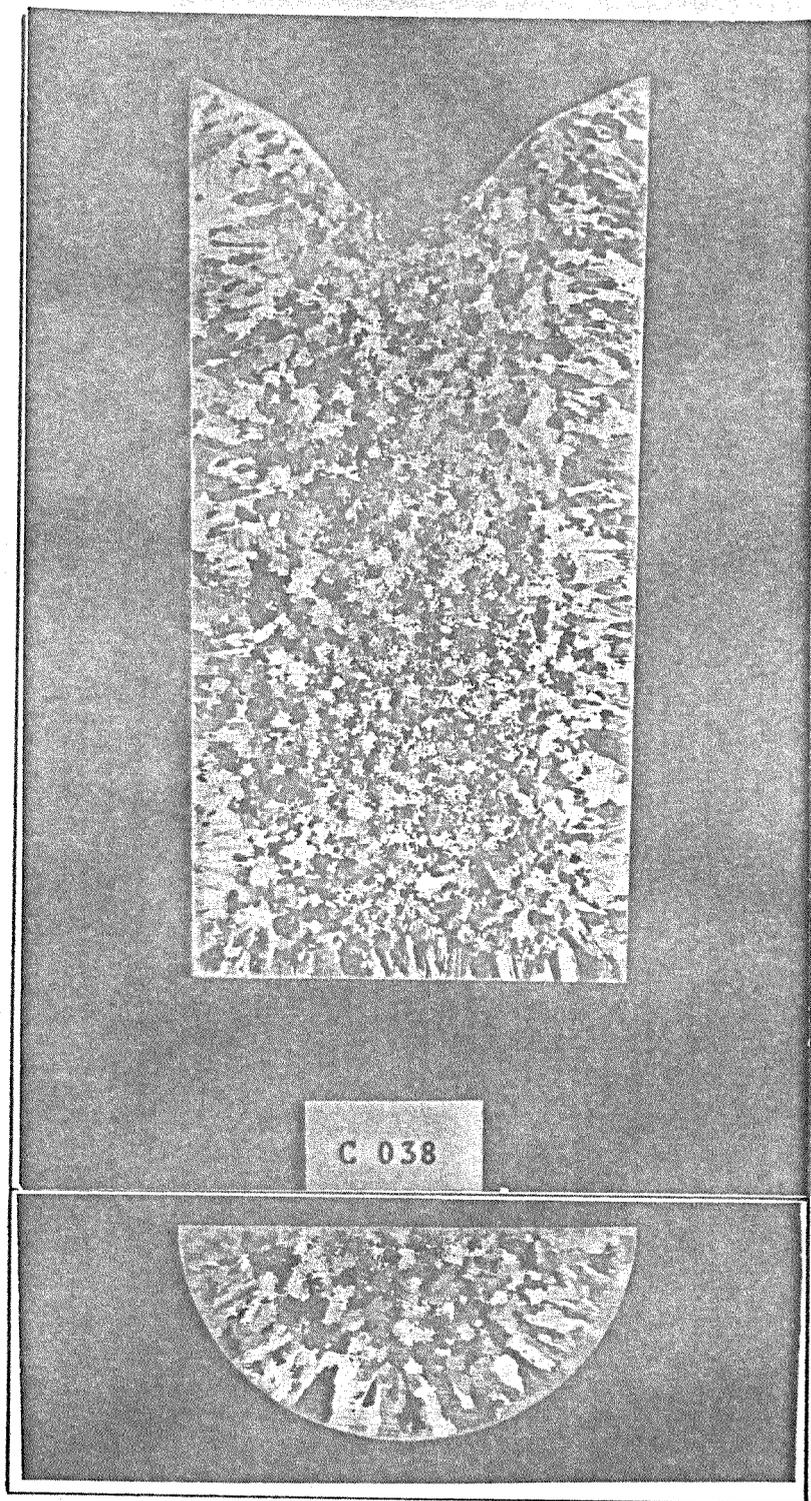


FIGURA A6.11

Material solidificado: Al 4,75% Cu
Movimento do sistema: Oscilatório Torcional Harmônico 0,32 Hz
Espessura do molde: 5mm
Recobrimento do molde: Dycote 39
Temperatura de vazamento: 745°C

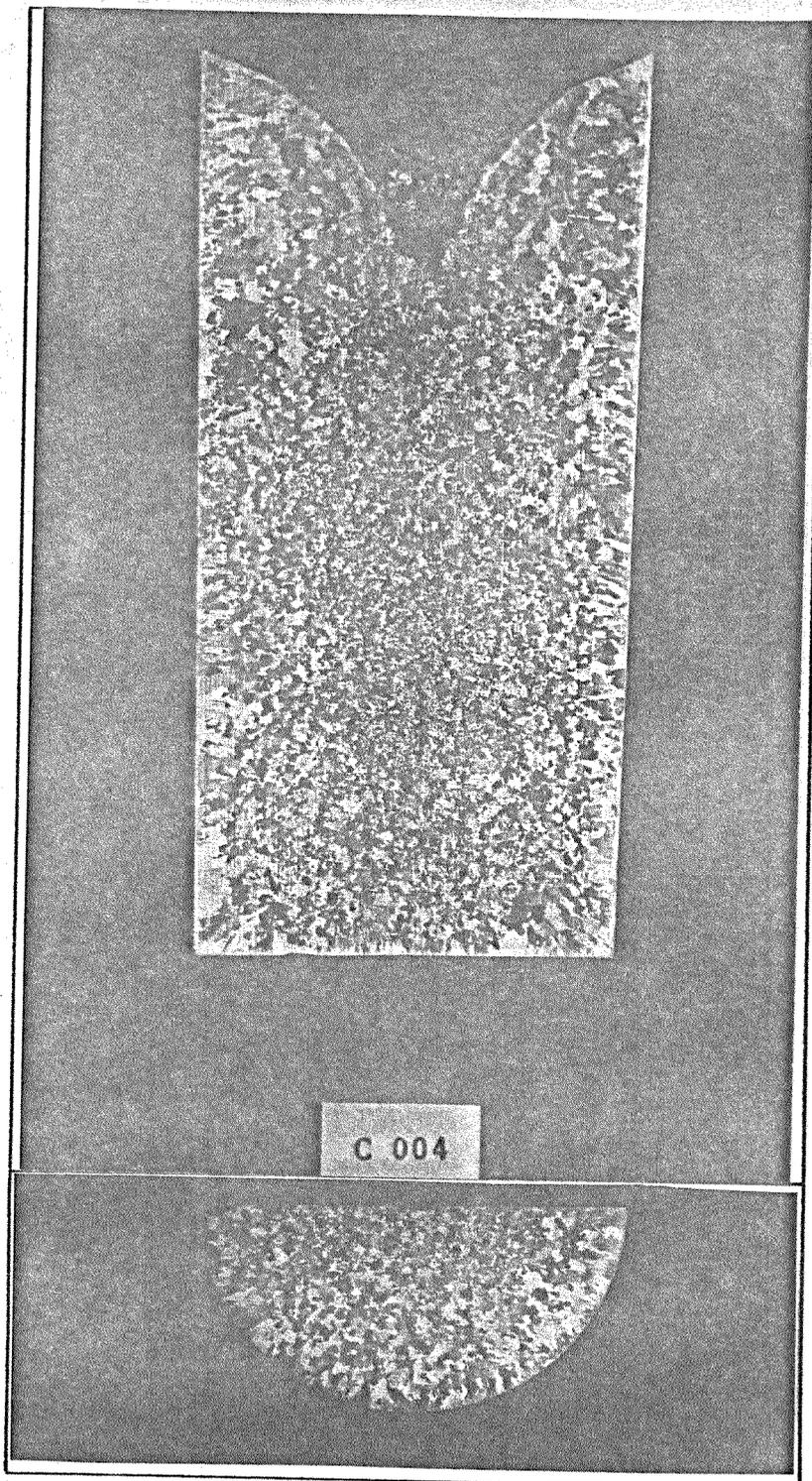
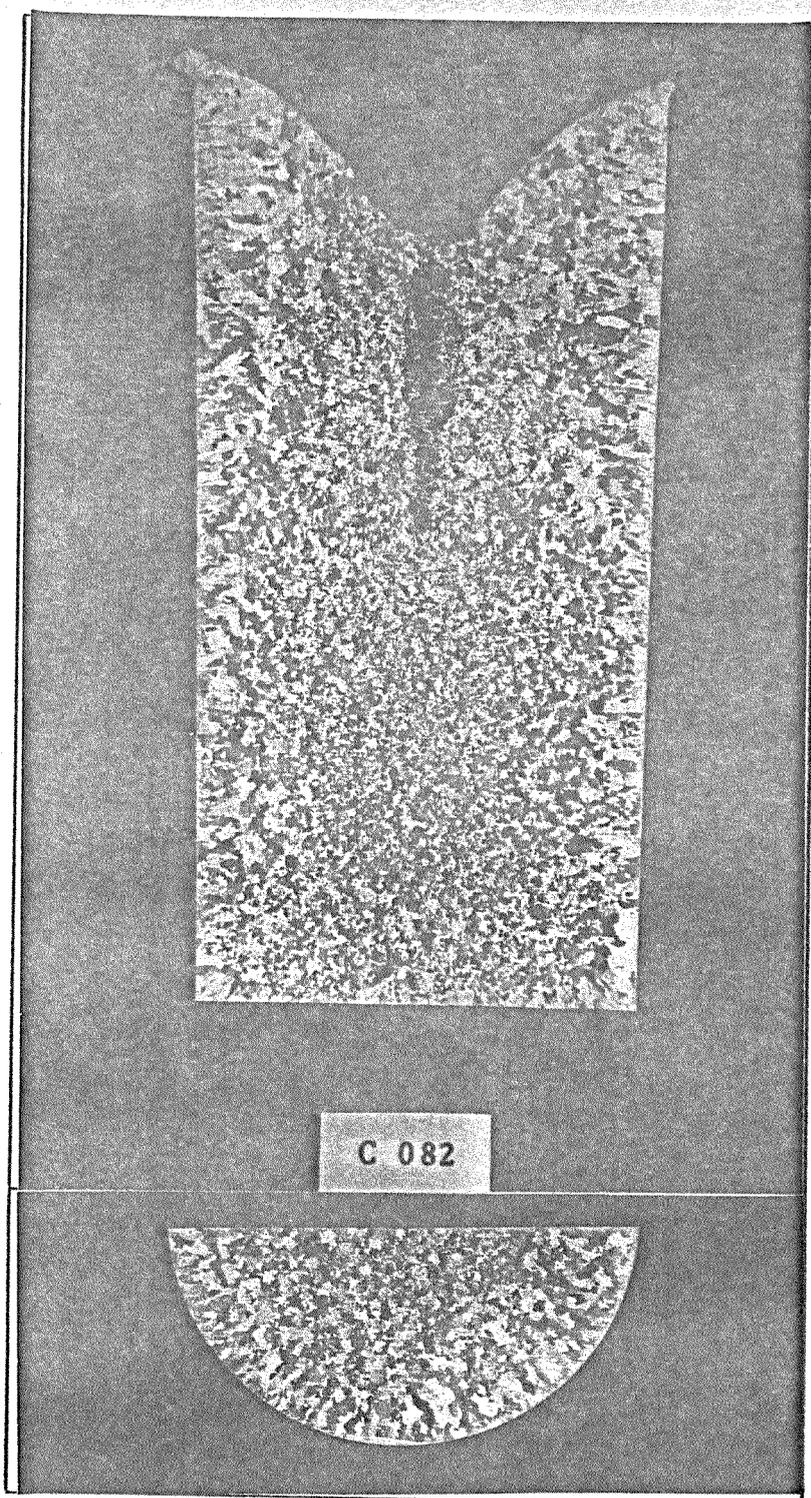


FIGURA A6.12

Material solidificado: Al 4,75% Cu
Movimento do sistema: Oscilatório Torcional Harmônico 0.35 Hz
Espessura do molde: 5mm
Recobrimento do molde: Dycote 39
Temperatura de vazamento: 745°C



FUGURA A6.13

Material solidificado: Al 4,75% Cu
Movimento do sistema: Oscilatório Torcional Harmônico 0.39 Hz
Espessura do molde: 5mm
Recobrimento do molde: Dycote 39
Temperatura de vazamento: 745°C

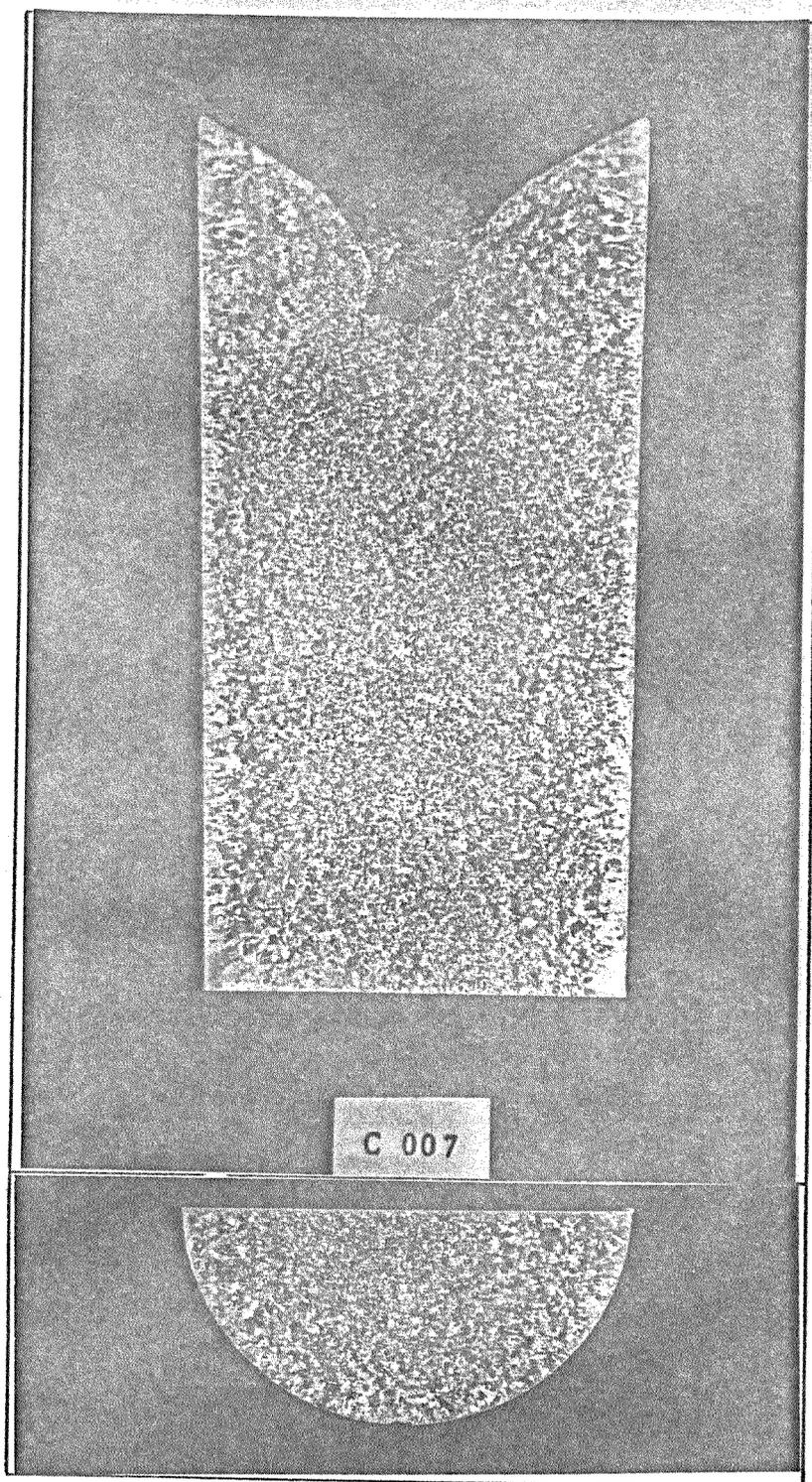


FIGURA A6.14

Material solidificado: Al 4,75% Cu

Movimento do sistema: Oscilatório Torcional Harmônico 0.63 Hz

Espessura do molde: 5mm

Recobrimento do molde: Dycote 39

Temperatura de vazamento: 745°C

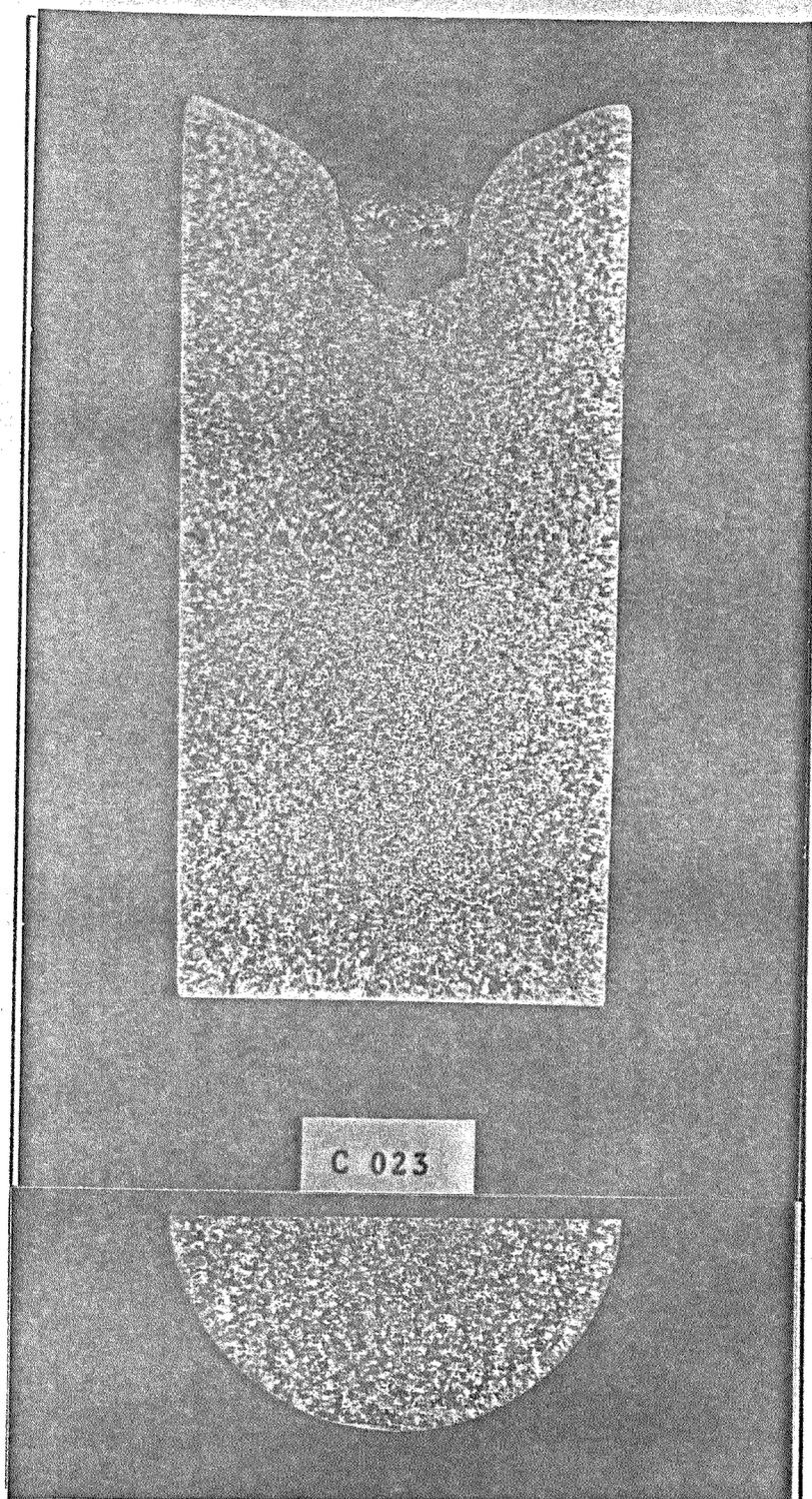


FIGURA A6.15

Material solidificado: Al 4,75% Cu
Movimento do sistema: Oscilatório Torcional Harmônico 0.83 Hz
Espessura do molde: 5mm
Recobrimento do molde: Dycote 39
Temperatura de vazamento: 745°C

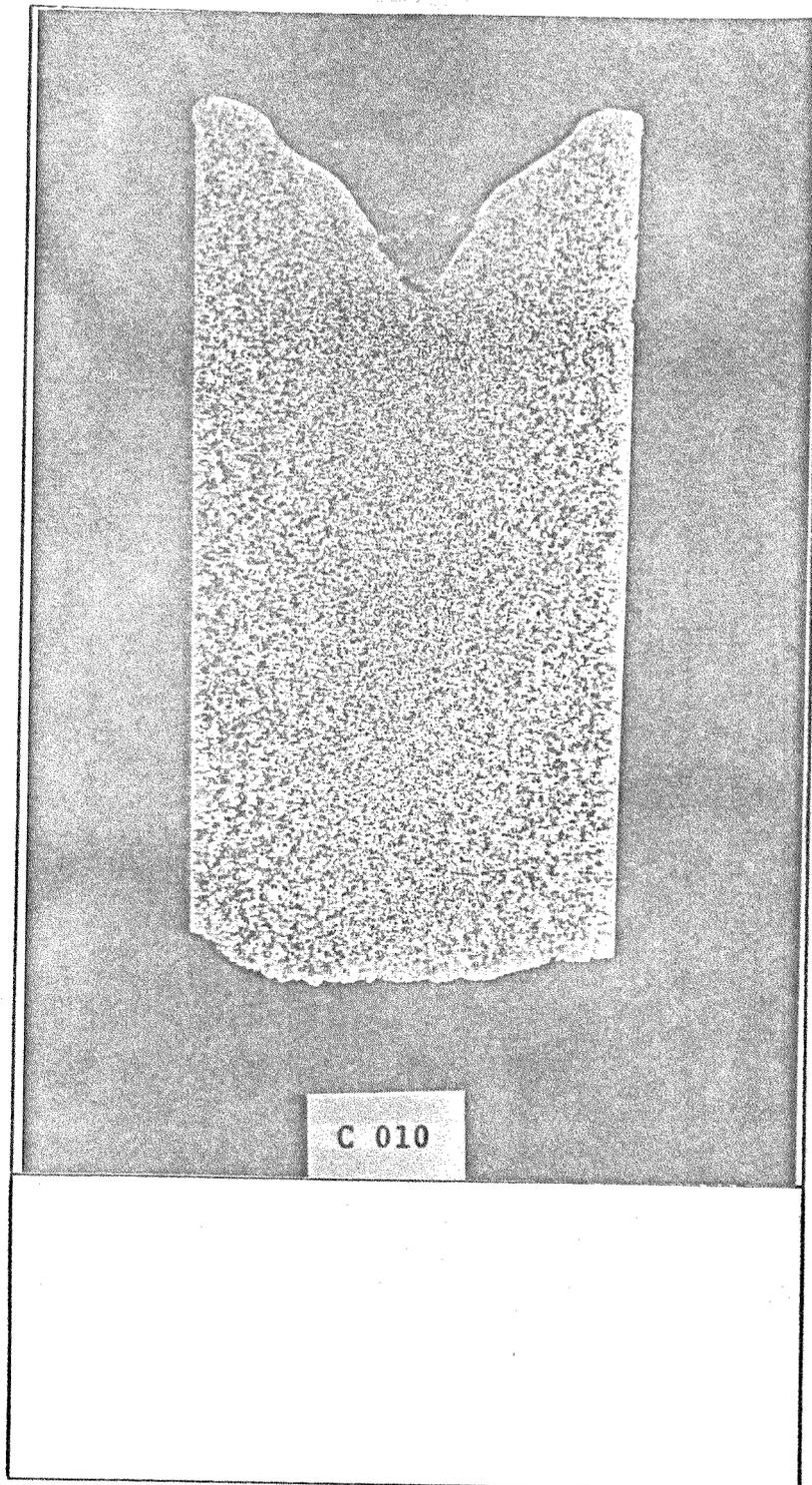


FIGURA A6.16

Material solidificado:	Al 4,75% Cu
Movimento do sistema:	Oscilatório Torcional Harmônico 1.08 Hz
Espessura do molde:	5mm
Recobrimento do molde:	Dycote 39
Temperatura de vazamento:	745°C

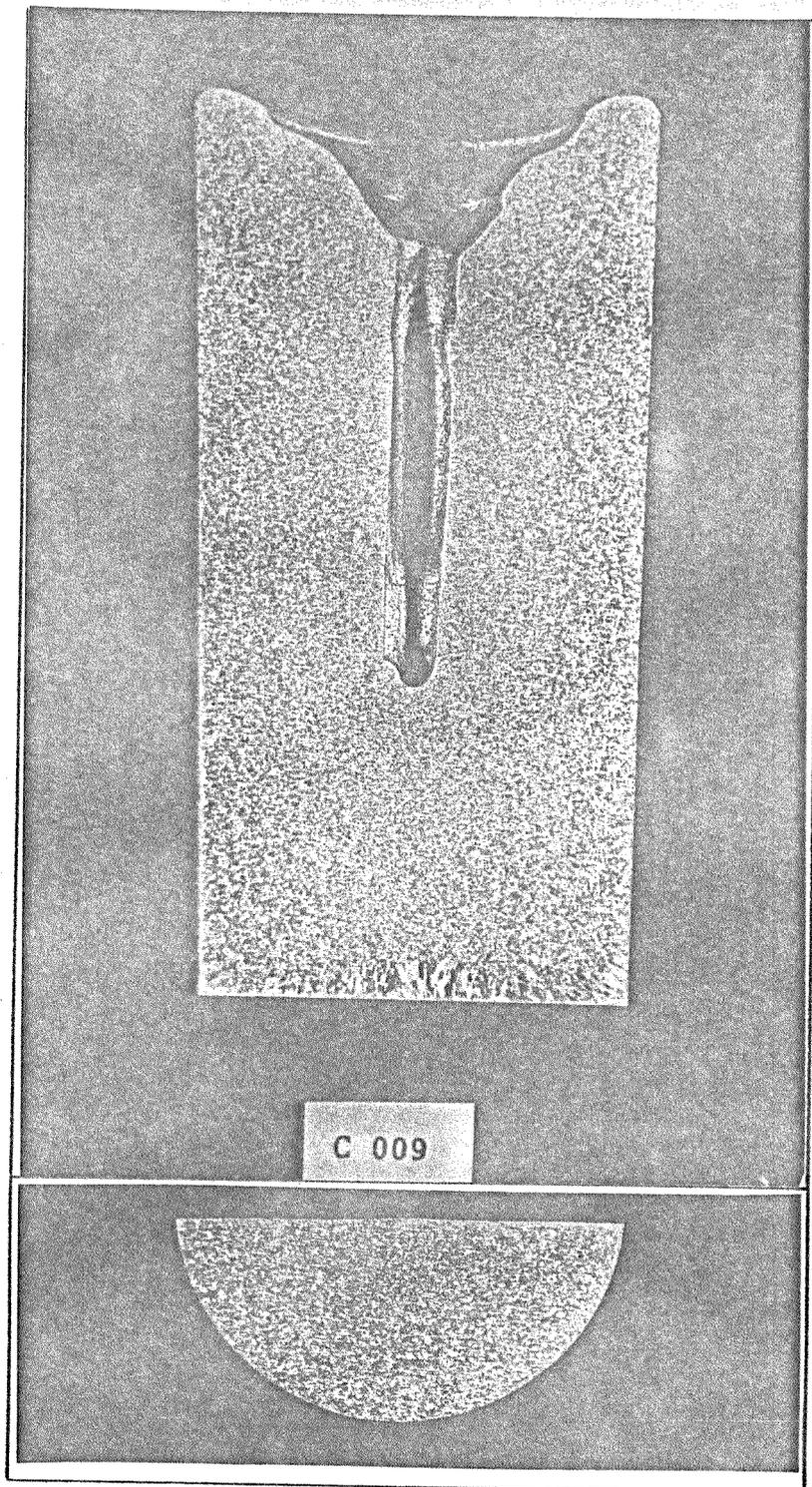


FIGURA A6.17

Material solidificado: Al 4,75% Cu
Movimento do sistema: Oscilatório Torcional Harmônico 1.65 Hz
Espessura do molde: 5mm
Recobrimento do molde: Dycote 39
Temperatura de vazamento: 745°C

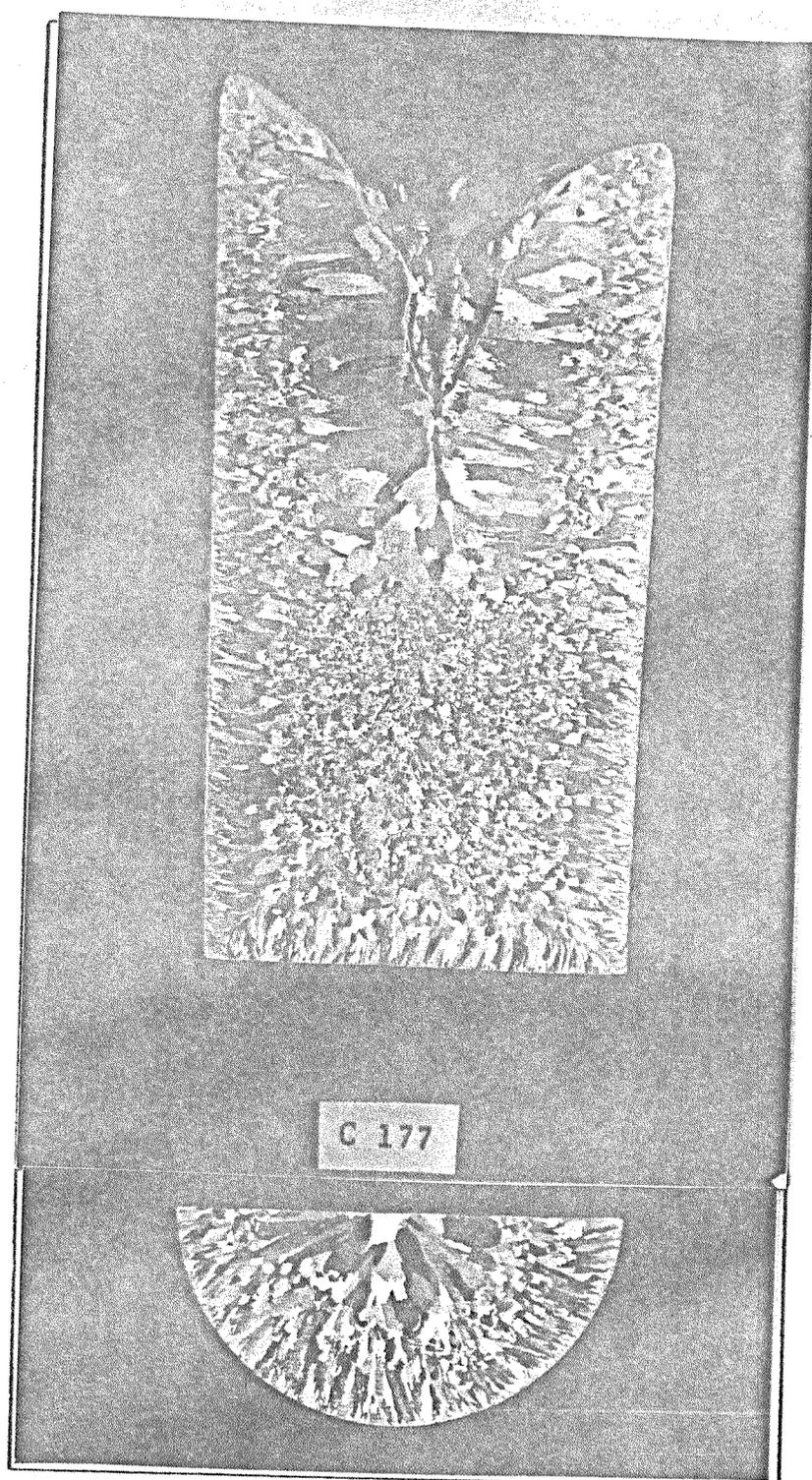


FIGURA A6.18

Material solidificado:	Al
Comprimento do canal:	50mm - 100% polido
Espessura do canal:	7mm
Espessura do molde:	5mm
Temperatura de vazamento:	720°C
Vazão da água:	1000 litros/hora
Inclinação do canal:	30°C
Recobrimento do molde:	Dycote 39

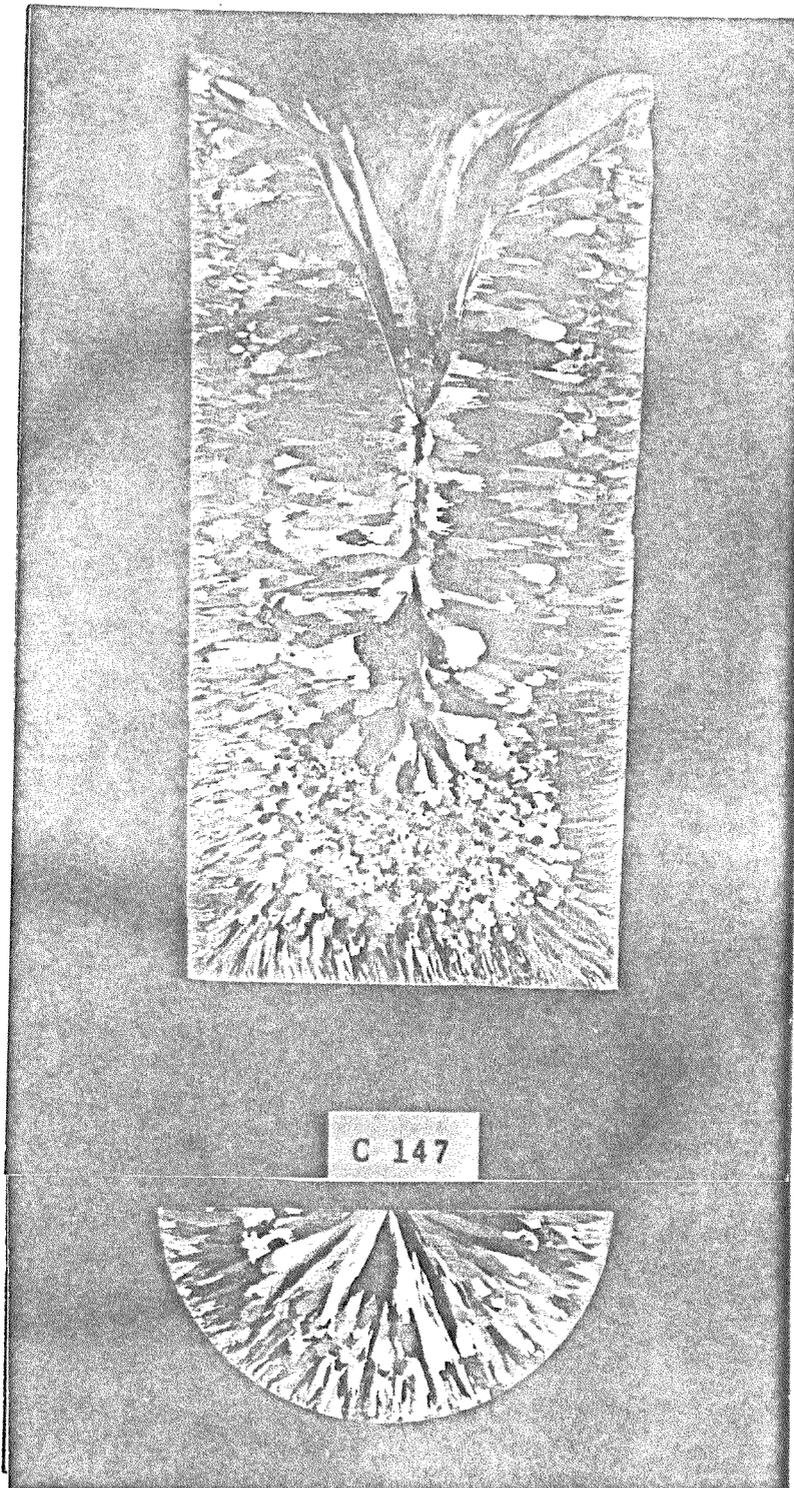


FIGURA A6.19

Material solidificado:	Al
Comprimento do canal:	140mm - 100% polido
Espessura do canal:	4mm
Espessura do molde:	5mm
Temperatura de vazamento:	720°C
Vazão da água:	1000 litros/hora
Inclinação do canal:	30°
Recobrimento do molde:	Dycote 39

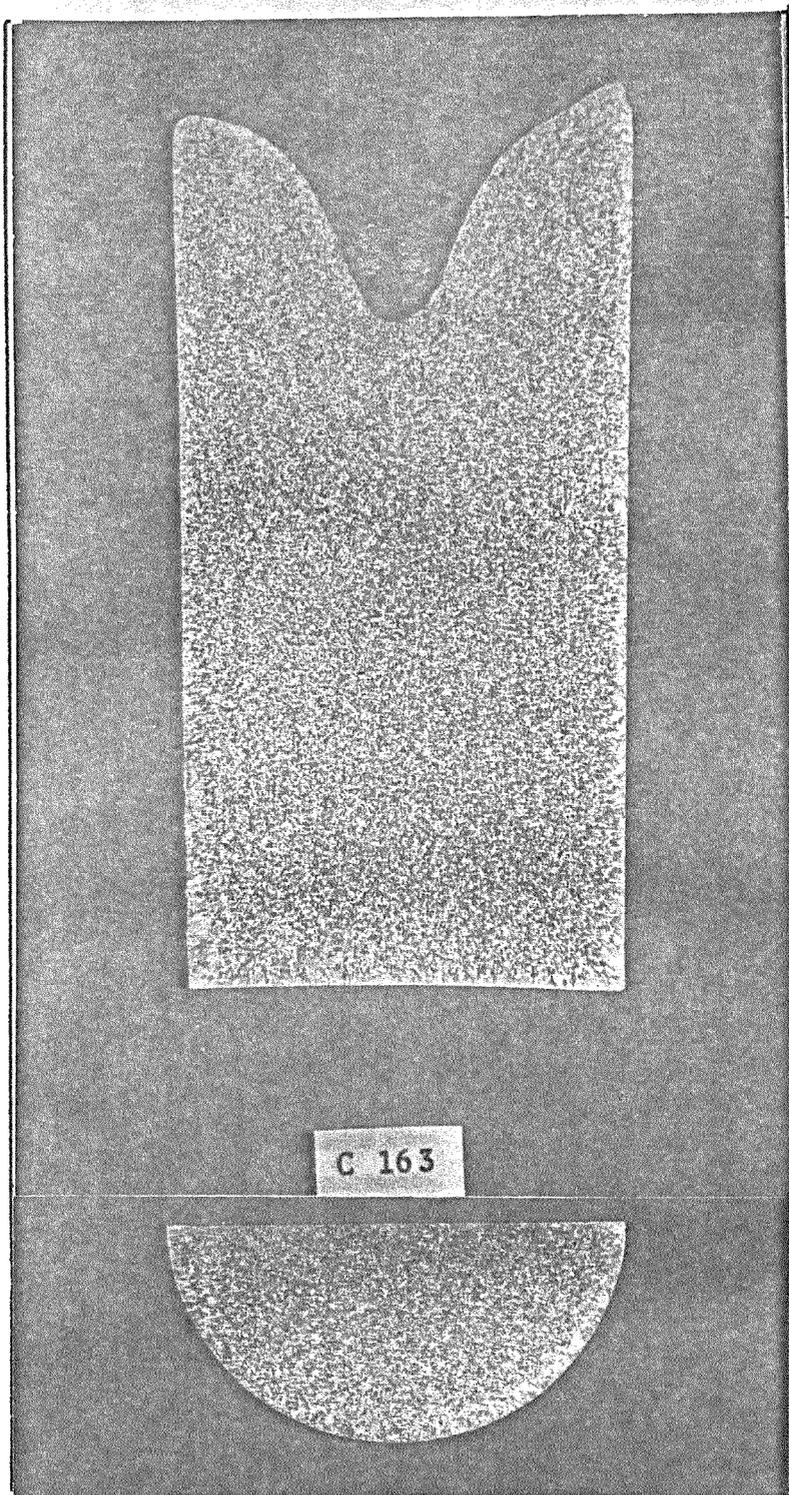


FIGURA A6.20

Material solidificado:	Al 4,75% Cu
Comprimento do canal:	140mm - 100% polido
Espessura do canal:	9mm
Espessura do molde:	5mm
Temperatura de vazamento:	720°C
Vazão da água:	1000 litros/hora
Inclinação do canal:	30°
Recobrimento do molde:	Dycote 39

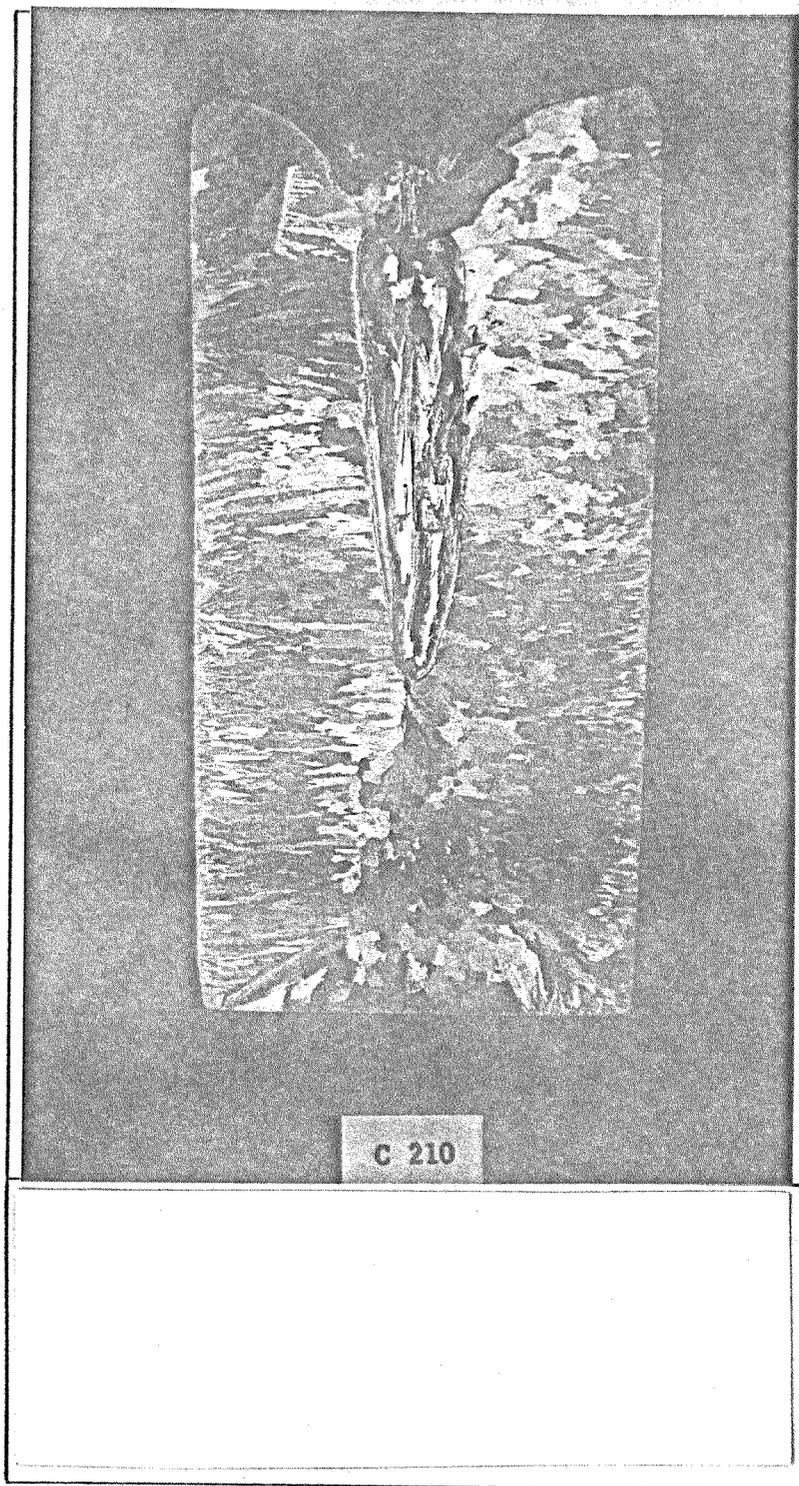


FIGURA A6.21

Material solidificado: Al
Movimento do sistema: Estático
Espessura do molde: 2mm
Recobrimento do molde: Polido
Temperatura de vazamento: 720°C