

REFINO DE GRÃO DO ALUMÍNIO COMERCIAL
POR INJEÇÃO DE GASES INERTES

Dissertação de Mestrado
Engenharia Mecânica
Materiais e Processos

Paulo da Silva Pontes

Campinas

1982

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

AGRADECIMENTOS

À orientação e à amizade do Prof. Dr. Nivaldo Lemos Cupini.

A

Antonio Laerte Struziato,
Antonio Roberto Donadon,
Carlos Alfredo B. Campos,
Carlos Gaspar da Costa,
Claudio S. Kiminami,
Elias Paulino da Costa Neto,
Gilberto R. Dourado,
José Aldo de Galiza,
José A. Albino,
José W.C. Carvalho,
Luiz Carlos de Almeida,
Luiza M. de Campos Petrocelli,
Mara Silvia do Amaral,
Maria Helena Robert,
Pedro Donizete Bettanin,
Rita Helena Buso Jacon e
Thomaz Toshimi Ishikawa.

Ao Centro de Tecnologia da UNICAMP, ao CNPq, à FINEP e à Univer
sidade Federal de São Carlos.

Sómente a Arte, esculpindo a humana magna,
Ablanda as rochas rígidas, torna agua
Todo o fogo tellúrico profundo
E reduz, sem que, entanto, a desintégre,
A condição de uma planície alegre,
A aspereza orográphica do mundo!

Próvo desta maneira ao mundo oriento
Pelas grandes razões do sentimento,
Sem os methodos da abstrusa sciencia fria
E os trovões gritadores da dialcética,
Que a mais alta expressão de dôr esthética
Consiste essencialmente na alegria.

Augusto dos Anjos

TITULO: REFINO DE GRÃO DO ALUMÍNIO COMERCIAL
 POR INJEÇÃO DE GASES INERTES

RESUMO

As possibilidades de se elevar um método qualquer de refino de grão até a qualidade de processo utilizável dependem de uma longa cadeia de fatores, que tem seu início na construção científica da viabilidade técnica e seu final na conjugação de interesses industriais, de mercado, etc, ou vice versa. Querendo crer que esse início coincide com a ponta científica/tecnológica, este trabalho visa dar desenvolvimento a um método de refino de grão em estruturas de alumínio comercial pelo borbulhamento gasoso, através da injeção de um gás ao metal que se solidifica. Neste sentido, o método foi testado quanto à sua eficiência no refino de grão e quanto a seus efeitos nas qualidades mecânicas dos produtos resultantes.

Verifica-se que o processo tem performance eficiente dentro de uma larga faixa de valores de vazão de gás para o borbulhamento e para valores de superaquecimentos em torno do valor usual para o alumínio comercial. Verifica-se também que o processo produz uma melhoria significativa nas qualidades mecânicas dos produtos obtidos, com a elevação do limite de resistência à tração, da porcentagem de alongamento e do limite convencional 0,5% de escoamento.

TÍTULO: GRAIN REFINEMENT OF THE COMMERCIAL
 ALUMINUM BY INERT GASES INJECTION.

ABSTRACT

The transformation of any grain refining method into an useful process one depends on getting through a long chain of factors which begins with the scientific building of the technical body and finishes up with industrial, marketing and other else profitable factors.

From the scientific and technologycal point of view, this work is searching to give rise to this kind of transformation, by testing a grain refining method, which operates by gas bubbling into the solidifying metal (commercial purity aluminum), on his grain refining efficiency and about the resulting mechanical properties of its products.

The gas bubbling process works under a wide range of gas flow rate and around the usual commercial aluminum superheating amount.

The resulting products exhibit improved mechanical properties - ultimate tensile strength, alongation percent and conventional 0,5% flow stress.

ÍNDICE

	<u>PÁGINA</u>
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	I.1
CAPÍTULO II - REVISÃO CRÍTICA DA LITERATURA PRINCÍPIOS BÁSICOS DE SOLIDIFICAÇÃO	
II.1. NUCLEAÇÃO	II.2
II.2. CRESCIMENTO DA FASE SÓLIDA (β)	II.16
II.3. FENÔMENOS DE TRANSPORTE DURANTE A SOLI- DIFICAÇÃO	II.20
II.3.1. Redistribuição de Solute Durante a Solidificação Unidirecional...	II.20
II.3.2. Instabilidade da Interface Sólido- líquido	II.27
II.3.3. Microsegregação	II.29
II.3.4. Fluxo de Massa e Calor.....	II.31
II.4. ESTRUTURAS DE SOLIDIFICAÇÃO	II.35
II.4.1. Macroestruturas	II.35
II.4.2. Porosidade	II.44
REFERÊNCIAS	II.47
CAPÍTULO III - MANIPULAÇÃO DE ESTRUTURA E PROPRIEDADES NA SOLIDIFICAÇÃO	
III.1. INTRODUÇÃO	III.1
III.2. REFINO DE GRÃO	III.2
III.3. POROSIDADE: QUANTIDADE, FORMA E DISTRI- BUIÇÃO	III.5
III.4. MICROSEGREGAÇÃO	III.7
REFERÊNCIAS	III.9

CAPÍTULO IV - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS:
MÉTODOS, MATERIAIS E EQUIPAMENTOS.

IV.1. MÉTODOS EXPERIMENTAIS	IV.1
IV.1.1. Fundição	IV.1
IV.1.2. Metalografia	IV.4
IV.1.3. Ensaios Mecânicos	IV.5
IV.1.4. Medidas de Densidade do Alumínio Sólido	IV.7
IV.2. LISTA GERAL DE MATERIAIS E EQUIPAMENTOS....	IV.9
REFERÊNCIAS	IV.12

CAPÍTULO V - RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÕES.

V.1. PORCENTAGEM DE ÁREA REFINADA	V.1
V.2. TAMANHO DE GRÃO	V.20
V.3. TEMPO DE BORBULHAMENTO	V.23
V.4. O PROCESSO DE BORBULHAMENTO E A FORMAÇÃO DE DEFEITOS	V.29
V.4.1. Análise Macroscópica	V.30
V.4.2. Análise Microscópica	V.31
V.4.3. Densidade	V.31
V.4.4. Efeitos do Processo Sobre o Compor- tamento Mecânico dos Produtos Resul- tantes.....	V.35
V.4.4.1. Limite de Resistência à tração.....	V.36
V.4.4.2. Porcentagem de Alongamento	V.41
V.4.4.3. Limite Convencional 0,5% de escoamento	V.43
V.4.4.4. Dureza Brinell	V.43
REFERÊNCIAS	V.49

CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES

VI.1. SOBRE O PROCESSO E SUA APLICAÇÃO	VI.1
VI.2. SOBRE OS EFEITOS DO PROCESSO NA PRODUÇÃO DE DEFEITOS	VI.2
VI.3. SOBRE OS EFEITOS DO PROCESSO NO COMPORTA- MENTO MECÂNICO DE SEUS PRODUTOS	VI.2

CAPÍTULO VII - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS VII.1

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A maioria dos metais, com exceção da parcela processada pela metalurgia do pó, passa, no decorrer do processo de fabricação de peças metálicas, por transformações sólido-líquido. As características estruturais físico-químicas resultantes dos processos de fusão e solidificação exercem inegável influência sobre o desempenho dos processos e tratamentos subsequentes e, finalmente, sobre os produtos metálicos acabados. Daí a grande importância do estudo da solidificação dos metais.

Além dos requisitos de qualidade, existem ainda diversos fatores envolventes e envolvidos que regulam os modos de desenvolvimento das necessidades e das técnicas possíveis de produção de fundidos. Assim, a disponibilidade de materiais, de energia, de tecnologia, de mão-de-obra, enfim, a disponibilidade de recursos e interesses, estão sempre a requerer aprofundamento e alargamento no estudo da solidificação dos metais, sugerindo alternativas e cobrando respostas eficientes.

Diante disto, visamos desenvolver e analisar, tecnológica e cientificamente, um processo de refino de grão do alumínio (de pureza comercial), através de borbulhamento, por injeção de um gás inerte ao metal que se solidifica, procurando viabilizar este processo que, alternativo, possa vir a se tornar usual.

Para tanto, foi feita uma necessária revisão crítica da literatura, quando procuramos abordar: princípios básicos de solidificação, processos e mecanismos de refino de grão, aspectos sobre interações entre metal e gás e também sobre relações entre estrutura cristalina, defeitos e propriedades mecânicas dos metais. No trabalho experimental de laboratório, foram escolhidas as condições indispensáveis e acessíveis que nos permitissem a produção e reprodução de resultados satisfatórios. Fizemos variar a temperatura de vazamento do metal, a vazão de gás injetado, o tempo de borbulhamento e o tipo de bico injetor de gás.

Através de técnicas de metalografia, de medidas de densidade do Alumínio sólido (para avaliação do nível de porosidade), de ensaios de tração e de medidas de dureza, procuramos fazer uma avaliação do desempenho do processo sob alguns dos importantes aspectos.

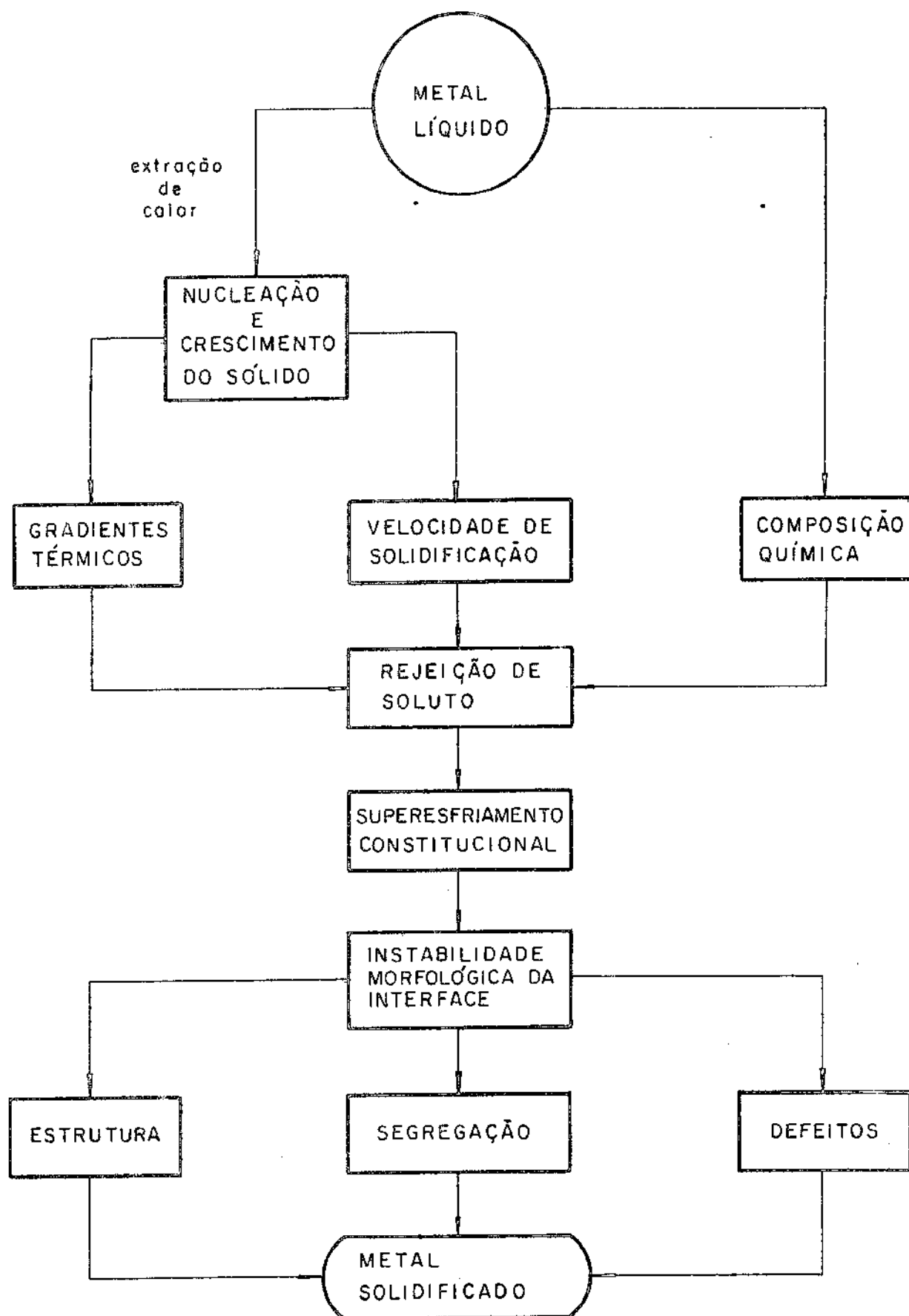


FIGURA II.1. - Esquema de eventos, variáveis e parâmetros fundamentais no processo de solidificação dos metais [1].

CAPÍTULO II

REVISÃO CRÍTICA DA LITERATURA PRINCÍPIOS BÁSICOS DE SOLIDIFICAÇÃO

Os resultados acumulados de estudos e de trabalhos experimentais sobre os fenômenos que ocorrem durante a solidificação dos metais têm permitido a formulação de modelos - tradutores desses fenômenos - que, visando "estabelecer", explicar e correlacionar possíveis mecanismos de ocorrência, têm nos servido como valiosas ferramentas de operação e controle sobre o processo de solidificação dos metais; interferindo tecnologicamente na antiga prática de fundição.

Interessa-nos, neste capítulo, examinar os mais importantes modelos e interpretações que se agrupam sob o título de "princípios básicos de solidificação", revisando-os na medida do possível e necessário.

O esquema da figura II.1 apresenta, correlacionados, os eventos, variáveis e parâmetros fundamentais que, a partir do metal líquido, conduzem ao metal solidificado.

II.1. NUCLEAÇÃO

A primeira etapa do processo de solidificação é a nucleação da fase sólida dentro da fase líquida. As possibilidades e as formas de ocorrência dessa transformação líquido-sólido são os problemas básicos com que se ocupa o estudo da nucleação. Assim sendo, coloca-se como necessária a compreensão dos aspectos termodinâmicos associados a esse tipo de transformação [2,3,4].

Definições:

Entalpia (H) - definida pela soma da energia interna do sistema (U) e da energia devida ao trabalho de contração ou expansão, dada pelo produto entre pressão e volume do sistema.

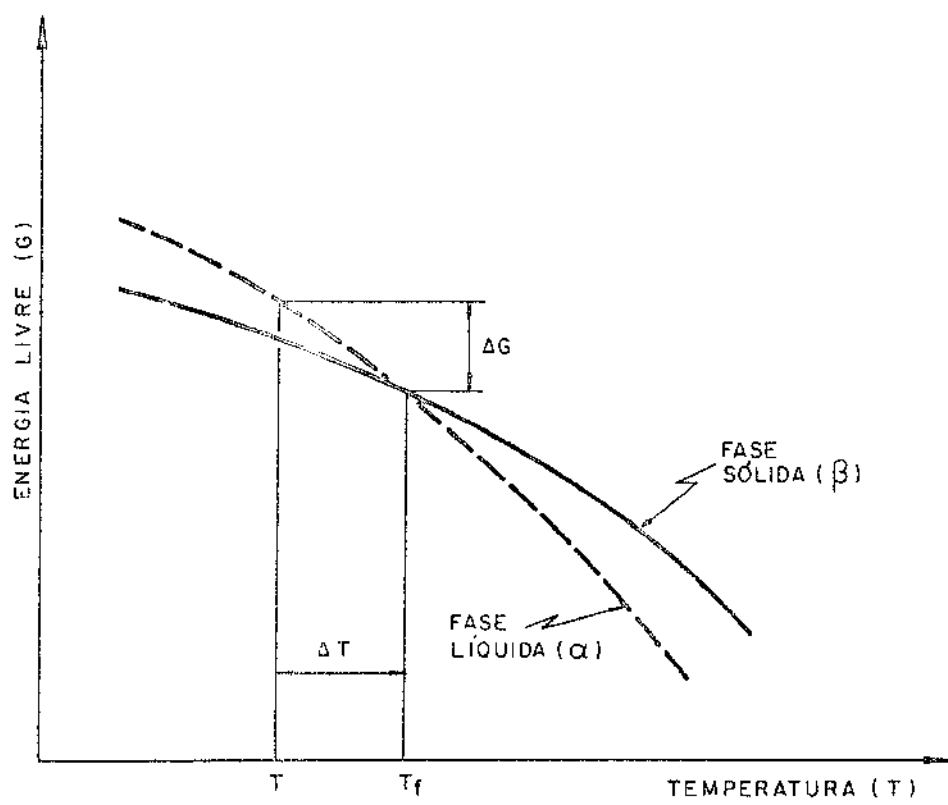


FIGURA II.2. - Esquema da variação da energia livre (G) das fases sólida e líquida, com a temperatura (T), para metais.

Entropia (S) - grandeza que caracteriza o grau de ordem, ou de desordem, do sistema.

Energia livre total (G) - definida por uma relação entre entalpia, entropia e temperatura do sistema:

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

A diferença entre as energias livres das fases líquida (α) e sólida (β) presentes no sistema, sobre uma isoterma, é dada por:

$$\Delta G = G_{\beta} - G_{\alpha} = (H_{\beta} - H_{\alpha}) - T.(S_{\beta} - S_{\alpha}) \quad (II.2)$$

A variação da energia livre (G) com a variação da temperatura (T) num sistema de duas fases (líquido e sólido) pode ser expressa graficamente, segundo o esquema da figura II.2. Para um valor qualquer de temperatura (T), estará em equilíbrio a fase que possuir a menor energia livre; sendo que o valor de ΔG corresponde ao nível de energia necessária para que se realize a transformação de fase. No ponto $T = T_f$, ocorre o equilíbrio das fases líquida e sólida ($\Delta G = 0$).

Os trabalhos desenvolvidos por Volmer e Webber [5], por Becker e Döring [6] e por Volmer e Flood [7] sobre a nucleação de líquidos em vapores supersaturados conduziram Turnbull e colaboradores [8,9] nos trabalhos com sistemas condensados (transformações líquido-sólido ou sólido-líquido), dando origem à chamada "teoria clássica da nucleação"; baseada na verificação experimental, através de técnicas de difração de raio-x, da presença de grupos de átomos ordenados (chamados embriões) segundo a estrutura cristalina peculiar ao sólido, no seio do líquido, a temperaturas ainda acima da temperatura de transformação líquido-sólido.

Segundo o modo de surgimento e de desenvolvimento desses embriões, adota-se uma divisão descritiva do fenômeno de nucleação em dois grupos:

(i) Nucleação Homogênea.

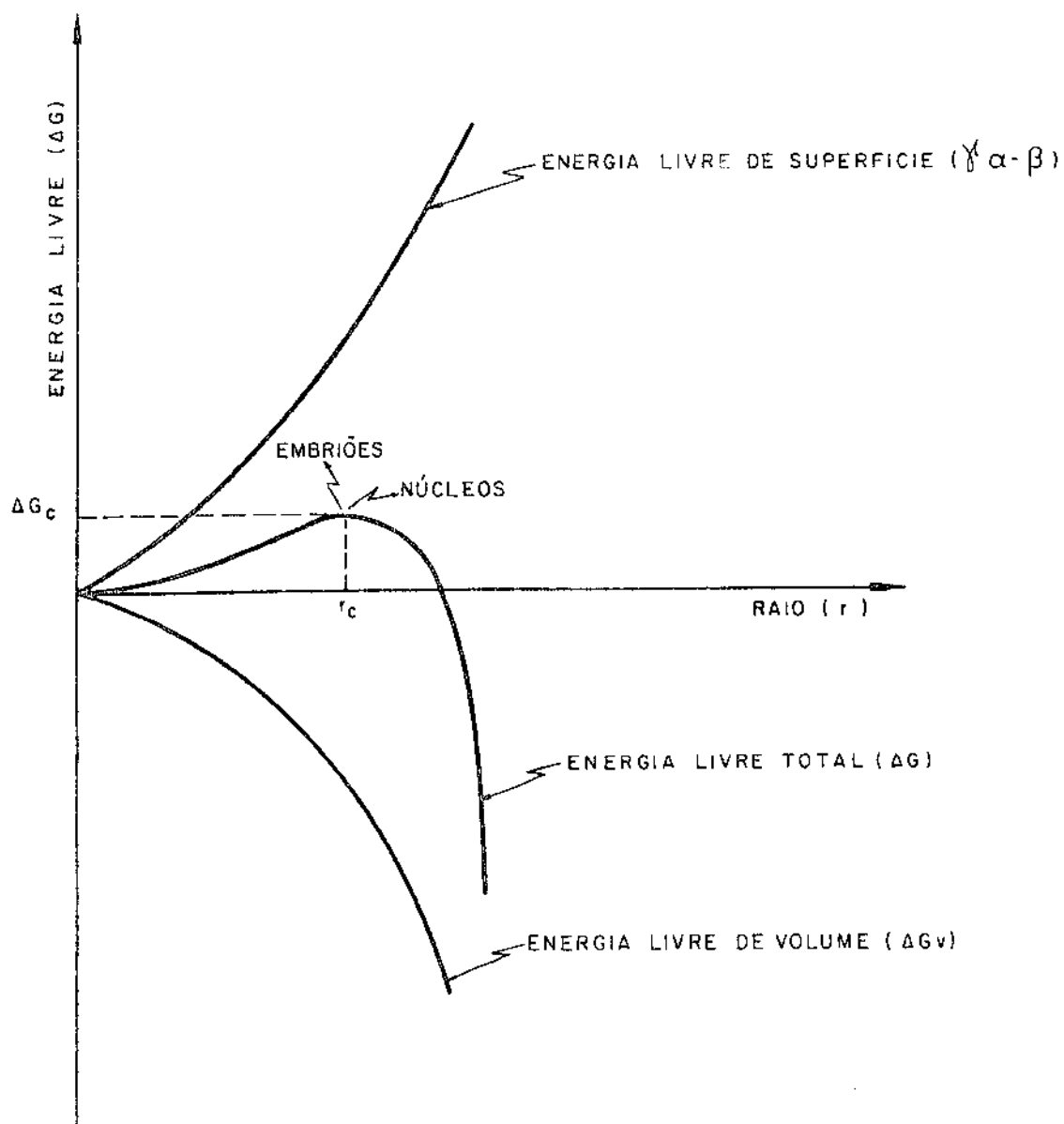


FIGURA II.3.- Representação Gráfica da Variação da energia livre (ΔG) resultante da formação de um embrião de raio r no interior do líquido, para temperaturas inferiores a T_f .

Trata-se de um modelo que considera que a formação dos embriões e da subsequente fase sólida ocorre sem a interferência energética de agentes estranhos ao sistema, ou seja, sem a participação de substratos de nucleação (impurezas e paredes do molde ou lingoteira) e sem interferências de efeitos elétricos, magnéticos, mecânicos e gravitacionais externos.

Supondo a formação de um embrião esférico de raio médio (r) no metal líquido, deverá ocorrer uma variação de energia livre, dada por:

$$\Delta G = (4.\pi.r^2).\gamma_{\alpha-\beta} + (4/3.\pi.r^3).\Delta G_v \quad (II.3)$$

onde: $\gamma_{\alpha-\beta}$ = energia livre de superfície da interface sólido/líquido;

ΔG_v = energia livre de volume e

r = raio do embrião esférico.

A figura II.3 expressa a equação II.3 graficamente, apresentando o raio crítico do embrião (r_c), que é obtido pela diferenciação da equação II.3, dado por:

$$r_c = \frac{2.\gamma_{\alpha-\beta}.T_f}{L_f.\Delta T} \quad (II.4)$$

onde:

L_f = calor latente de fusão e

ΔT = superesfriamento ($T_f - T$);

e a energia livre (ΔG_c) associada a r_c , dada por:

$$\Delta G_c = \frac{16.\pi.\gamma^3_{\alpha-\beta}.T_f^2}{3.(L_f.\Delta T)^2} \quad (II.5)$$

que estabelece uma barreira energética crítica, tendo, de um lado, os embriões ou núcleos subcríticos ($r < r_c$), que requerem energia livre para continuar seu crescimento e, do outro lado, os núcleos ($r > r_c$), que crescem livremente com a redução da energia livre. Ou seja, a energia livre de um "embrião" de tamanho crítico se reduz com as flutuações térmicas que tanto podem adicionar, como subtrair átomos ao "embrião crítico". Consequentemente, qualquer embrião com raio menor que o crítico geralmente desaparece.

Baseados nestes conceitos e na "teoria da taxa absoluta", Turnbull e Fisher [8], a partir da expressão formulada por Becker [10], propuseram a seguinte expressão para a frequência de nucleação homogênea em líquidos superesfriados:

$$I = n \cdot \left(\frac{k \cdot T}{h} \right) \exp \left[- \frac{\Delta F_A}{k \cdot T} \right] \exp - \left[\frac{k \cdot \gamma^3 \alpha - \beta}{(\Delta F_V)^2 \cdot k \cdot T} \right] \quad (\text{II.6})$$

onde:

- I = número de núcleos/segundo.cm³;
- n = número de átomos na massa de líquido;
- k = fator que depende da forma dos núcleos;
- $\gamma \alpha - \beta$ = energia interfacial (por cm²) entre líquido e sólido;
- ΔF_V = diferença em energia livre de volume entre as fases e
- ΔF_A = energia livre de ativação para o transporte de átomos através da interface líquido sólido.

Nota: na equação (II.6), temos que: $\frac{k \cdot \gamma^3 \alpha - \beta}{(\Delta F_V)^2} = \Delta G_C$ [1]

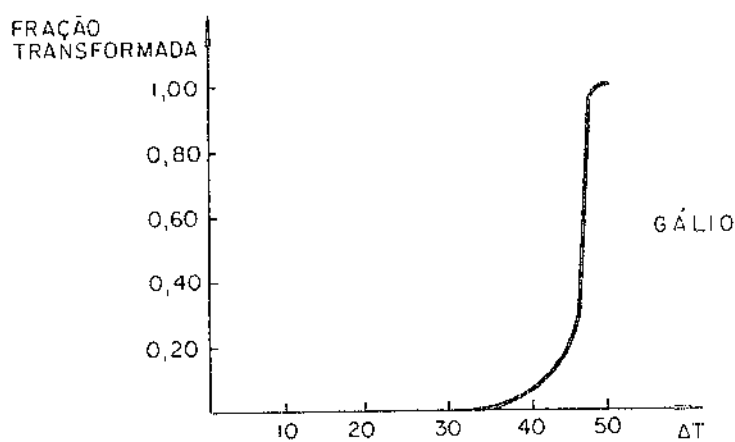
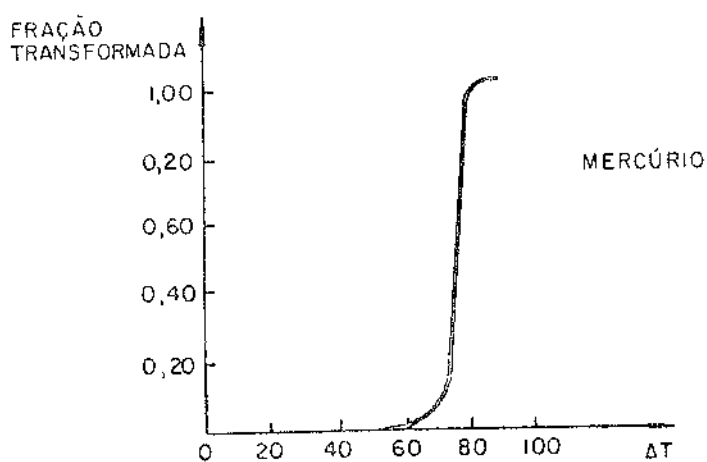


FIGURA II.4. - Resultados obtidos por Turnbull, mostrando a fração de partículas metálicas solidificadas em função do superesfriamento, para o mercúrio e o gálio.

Turnbull [11] apresenta também vários resultados experimentais que ilustram o comportamento da frequência de nucleação homogênea em relação ao superesfriamento (ver figura II.4), conduzindo [12] à conclusão de que, em geral, o superesfriamento necessário para provocar a nucleação homogênea é de aproximadamente $0,2T_f$.

Recentemente, trabalhando com técnicas mais apuradas, sob controle mais rigoroso, vários autores [13, 14, 15] obtiveram resultados experimentais que modificaram significativamente as conclusões expostas pelos clássicos experimentos de Turnbull. Na Tabela II.1 encontram-se, para o estanho, o bismuto e o chumbo, os resultados apresentados por Turnbull [12], em confronto com os encontrados por Perepezko e colaboradores [13, 14] e Stowell [15].

Metal	Ponto de Fusão T_f (k)	Superesfriamento ΔT (k)	$\Delta T/T_f$	
Sn	505,7	105	0,208	Turnbull
Bi	544	90	0,166	
Pb	600,7	80	0,133	
Sn	505,7	172	0,34	Perepesko
Bi	544	174	0,32	
Pb	600,7	240	0,40	Stowell

Tabela II.1 - Quadro comparativo de resultados obtidos por Turnbull [12], Perepesko e colaboradores [13, 14] e Stowell [15].

Baseados nestes dados e em recente trabalho de Southin e Chadwick [17], Cantor e Doherty [16] fazem a suposição de que, pelo menos para estes metais, nas experiências de Turnbull não ocorreu nucleação homogênea, com a possível interferência de impurezas não detectadas. Assim sendo, torna-se necessária uma revisão dos cálculos de energia interfacial ($\gamma_{\alpha-\beta}$) feitos por Turnbull [20], baseados em valores de superesfriamen-

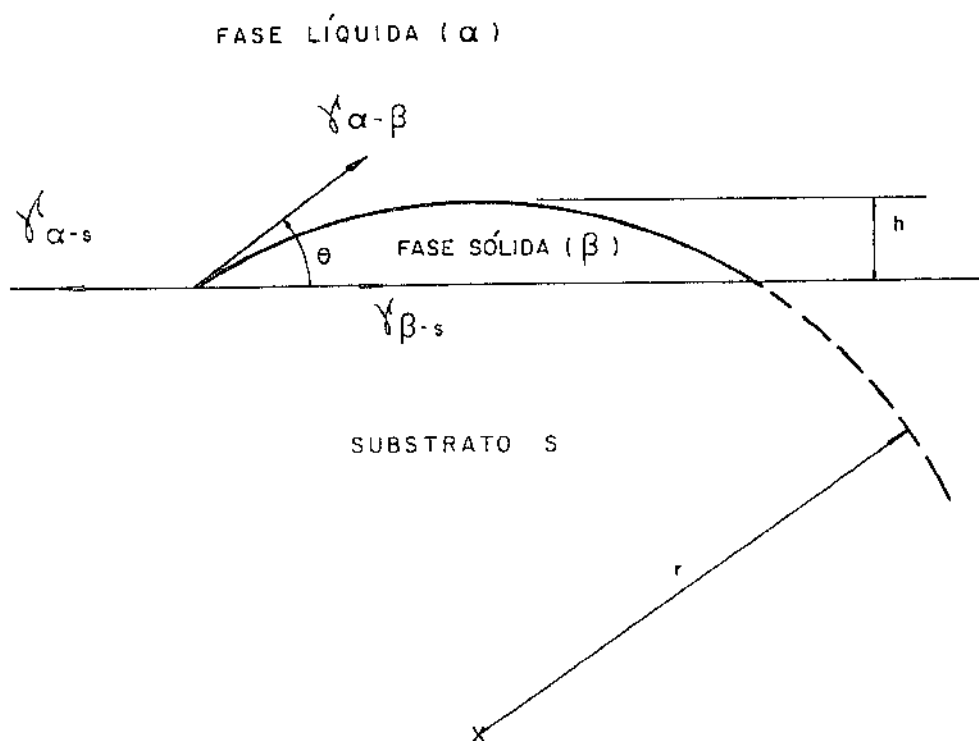


FIGURA II.5.- Fase sólida β (em forma de calota esférica) sobre a superfície plana do substrato (s).
 θ =ângulo de contato (equilíbrio).

tos tidos por ele como sendo devidos à nucleação homogênea.

(ii) Nucleação Heterogênea.

O fenômeno de nucleação heterogênea se caracteriza pela ação catalizante de elementos estranhos ao sistema definido como homogêneo, chamados substratos de nucleação (partículas de impurezas, paredes do molde e lingoteira). Portanto, este é o caso que se aproxima das situações encontradas na prática de fundição.

Volmer [18] calculou a energia livre envolvida na nucleação da fase sólida (β) sobre a superfície plana de um substrato sólido (S), a partir da fase líquida (α) em contato com o substrato. Considerando a configuração apresentada na figura II.5 onde θ é o ângulo de contato entre a fase e o substrato, no intervalo dado por $180^\circ > \theta > 0^\circ$, sob condições de equilíbrio, temos:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{\alpha-s} - \gamma_{\beta-s}}{\gamma_{\beta-\alpha}} \quad (\text{II.7})$$

onde:

$\gamma_{\alpha-s}$ = energia interfacial (superfície de contato entre a fase líquida e o substrato);
 $\gamma_{\beta-s}$ = idem, para a interface substrato/fase β e
 $\gamma_{\beta-\alpha}$ = idem, para a interface fase β /fase α .

Assumindo que as energias interfaciais (γ) sejam isotrópicas, a energia livre (ΔG) requerida para a formação de um embrião com a forma de calota esférica de raio r e a altura $h = r(1 - \cos \theta)$ é dada por:

$$\Delta G = (1 - \cos \theta)^2 \cdot (2 + \cos \theta) \cdot (\Delta G_v \cdot \pi \cdot r^3 / 3 + \gamma_{\alpha} - \beta \cdot \pi \cdot r^2) \quad (\text{II.8})$$

Diferenciando-se a equação II.8, obtém-se a expressão que dá o valor do raio crítico do embrião (r_c):

$$r_c = \frac{2 \cdot \gamma \alpha - \beta}{\Delta G_v} = \frac{2 \cdot \gamma \alpha - \beta \cdot T_f}{L_f \cdot \Delta T} \quad (\text{II.9})$$

A energia livre associada a r_c é dada por:

$$\Delta G_c = \frac{4 \cdot \pi \cdot \gamma^3 \alpha - \beta \cdot T_f^2}{3 (L_f \cdot \Delta T)^2} (2 - 3 \cdot \cos \theta + \cos^3 \theta) \quad (\text{II.10})$$

Turnbull [19] estudou também a respeito das interações entre substratos com cavidades cônicas e cilíndricas e o embrião que se forma sobre estes substratos e as influências da variedade de forma sobre a cinética de nucleação heterogênea.

Comparando-se as equações II.5 (energia livre crítica para a nucleação homogênea) e II.10 (energia livre crítica para a nucleação heterogênea) nota-se que as duas diferem entre si pelo fator $[(2 - 3 \cdot \cos \theta + \cos^3 \theta)/4]$. Portanto, quando o ângulo de contato (θ) for igual a 180° , as energias livres críticas serão iguais para ambos os casos e quando o valor de θ tende para 0° (molhamento perfeito) o valor de ΔG_c heterogêneo tende para níveis bastante reduzidos, favorecendo completamente a nucleação heterogênea.

Imaginando-se a substituição do valor de $\cos \theta$, dado pela equação II.7, na equação II.10, podemos observar que o valor de ΔG_c heterogênea é a síntese de intrincadas relações entre as energias de superfície das três interfaces. Daí a difi-

culdade de definição das características e condições que fazem de um material um eficiente substrato de nucleação para determinado metal líquido a ser solidificado. Assim sendo, vários autores [9,17,19,21,22,23] têm se ocupado do estudo dessas características e condições que, mais do que conclusões definitivas, têm mostrado a necessidade de investigações mais profundas e mais abrangentes a esse respeito.

Turnbull e Holomon [9,19] apontam, entre outros fatores, que a geometria do substrato - cavidades, ranhuras e ângulos vivos reentrantes - participa ativamente do fenômeno de nucleação, reduzindo grandemente os níveis de superesfriamento.

Chandwick [21] mostra a importância da afinidade física entre metal e substrato e define o índice de epitaxia (δ), que traduz as semelhanças entre os reticulados cristalinos do metal e do substrato:

$$\delta = \frac{a_s - a_m}{a_m} \quad (\text{II.11})$$

onde:

a_s = parâmetro de rede do substrato e

a_m = parâmetro de rede do metal.

Quanto maior a semelhança entre reticulados cristalinos, menor será a diferença entre a_s e a_m , resultando em baixos índices de epitaxia. Segundo Chadwick, baixos índices de epitaxia correspondem a baixos valores de energia interfacial fa se sólida/substrato ($\gamma\beta$ -s) e portanto, segundo a equação II.7, teremos baixos valores de ângulos (de equilíbrio) de contato, ca racterizando a alta potência do substrato como nucleante.

Para Crosley e colaboradores [22], a condição de epitaxia é necessária mas não suficiente para caracterizar um potente nucleador, acrescentando a condição de que o valor de

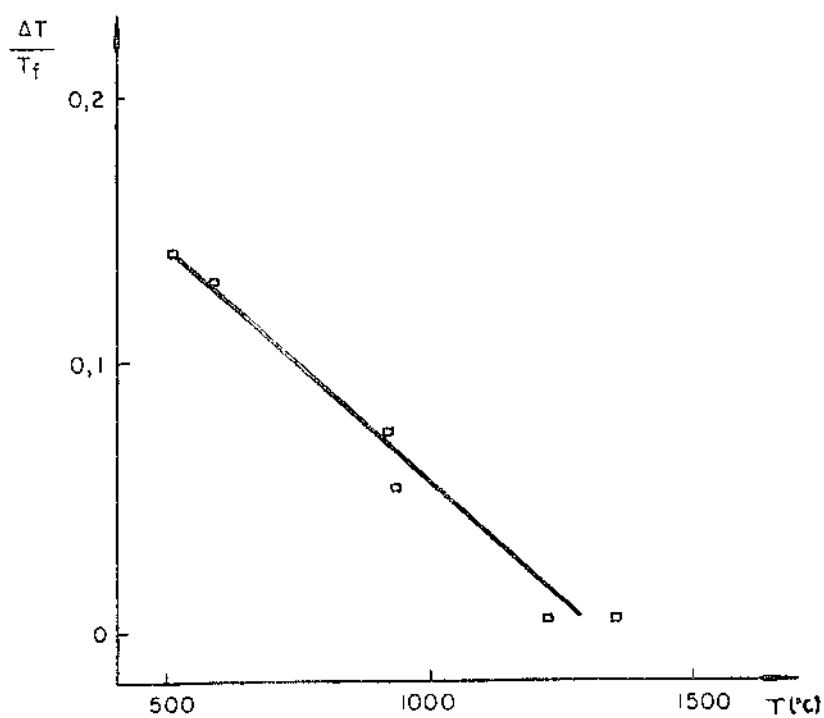


FIGURA II.6.- Gráfico de $\Delta T/T_f$ versus o ponto de fusão do substrato, para a nucleação do chumbo nos substratos: Sn, Cd, Zn, Sb, Al, Ag e Cu [17].

$\gamma\alpha-\beta$ deve ser muito mais elevado que o valor de $\gamma\beta-s$.

Southin e Chadwick [17], em trabalho recente, concordam com Crosley sobre a insuficiência do critério de epitaxia, acrescentando, por sua vez, que a potência do nucleante está relacionada também, para alguns metais, com o ponto de fusão do substrato (ver figura II.6).

A limpeza e a não contaminação da superfície do substrato é mais outro fator apontado como importante [23], a exemplo do caso de refino de grão do alumínio por inoculação de titânio, no qual ocorrem reações entre o Al e o Ti, dando origem a partículas limpas e não contaminadas do composto $TiAl_3$, que assim age eficazmente como nucleante.

Em resumo, as principais características que definem eficientes substratos de nucleação são:

- (i) baixos índices de epitaxia;
- (ii) alta afinidade físico-química com o metal sólido;
- (iii) baixa afinidade físico-química com o metal líquido;
- (iv) superfície rugosa;
- (v) superfícies não contaminadas e
- (vi) alto ponto de fusão.

A frequência de nucleação heterogênea (I), dada pela frequência de nucleação homogênea (equação II.6) acrescida do fator $[(2 - 3.\cos \theta + \cos^3 \theta)/4]$, se expressa por [24]:

$$I = n \cdot \left(\frac{k.T}{h} \right) \exp \left(- \frac{\Delta F_A}{k.T} \right) \exp \left[- \frac{K.\gamma^3 \alpha - \beta}{(\Delta F_V)^2 . k.T} (2 - 3.\cos \theta + \cos^3 \theta) \right] \quad (II.12)$$

Para pequenos valores do ângulo de contato (θ) te

remos altas frequências de nucleação, as custas de reduzidos superesfriamentos. Na nucleação heterogênea, os superesfriamentos são da ordem de $0,02T_f$ [1].

II.2. CRESCIMENTO DA FASE SÓLIDA (β)

Após a formação dos núcleos da fase sólida (β), sob condições energéticas que produzam uma taxa de transferência de átomos da fase líquida (α) para a fase sólida maior que a taxa de transferência atômica no sentido inverso (de β para α), inicia-se o crescimento do sólido, estabelecendo-se uma interface de crescimento, que pode ser classificada em dois tipos:

- (i) interface facetada, que se caracteriza por separar nítida e abruptamente a fase sólida da líquida e
- (ii) interface "difusa" (não-facetada), que se apresenta como uma faixa onde se misturam as duas fases, sem separação macroscopicamente definida. Sendo admitidas também as configurações intermediárias.

Jackson [25,26], numa tentativa de relacionar a estrutura atômica da interface sólido/líquido e as formas de crescimento do sólido, faz uma abordagem mecânico-estatística do problema, propondo uma equação que relaciona a proporção de átomos transferidos de α para β com a minimização da energia livre da interface associada a essa transferência atômica.

$$\gamma_{\alpha-\beta} = [\alpha \cdot x \cdot (1-x) + x \cdot \ln x + (1-x) \cdot \ln(1-x)] \cdot N \cdot k \cdot T_f \quad (II.13)$$

onde:

$\gamma_{\alpha-\beta}$ = energia livre da interface;

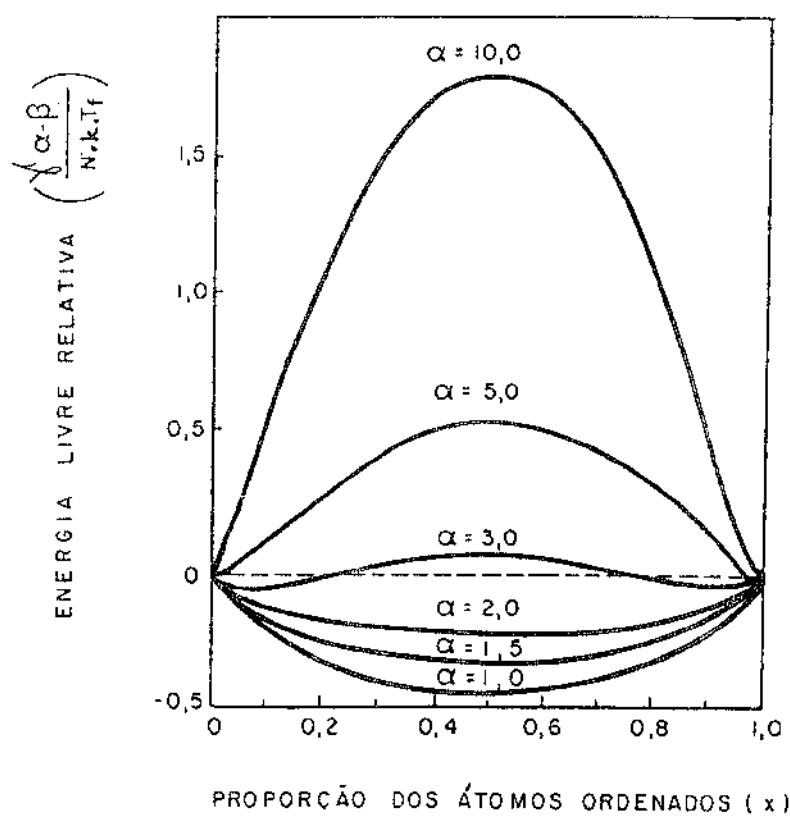


FIGURA II.7.- Variação da energia livre da interface ($\gamma_{\alpha-\beta}$) em função da fração de átomos ordenados (x), para diferentes valores do fator α [25].

N = número de possíveis átomos da interface;
 k = constante de Boltzmann;
 T_f = temperatura de fusão;
 x = proporção de átomos ordenados (fase β)
 e o fator

$$\alpha = \frac{L_f \cdot \xi}{k \cdot T_f} \quad (\text{II.14})$$

onde:

ξ = fator cristalográfico ($\xi < 1$) e
 L_f = calor latente de fusão

A figura II.7 apresenta a variação da energia livre da interface com a proporção de átomos ordenados, para alguns valores do fator α , mostrando que:

- (i) para $\alpha > 5$, $[\gamma\alpha - \beta/N.k.T_f]$ assume valores mínimos quando a proporção de átomos ordenados se aproxima do valor 1, ou do valor 0 (zero), caracterizando a interface facetada;
- (ii) para $\alpha < 2$, a energia livre da interface assume valor mínimo quando o valor de x se aproxima de 0,5, caracterizando a interface "difusa" e
- (iii) para $2 < \alpha < 5$, teremos os casos intermediários.

Jackson associa ainda os diferentes comportamentos da interface a diferentes tipos de materiais; assim, a interface difusa ($\alpha < 2$) ocorre na solidificação de metais; a interface facetada ($\alpha > 5$) ocorre na solidificação de materiais cerâmicos e poliméricos e as configurações intermediárias ($2 < \alpha < 5$) são características do crescimento de fase sólida dos semicondutores; considerando a complexidade dos arranjos atômicos estruturais, que aumenta na medida em que passamos dos metais (átomos) para os cerâmicos e polímeros ("moléculas").

Portanto, cada tipo de interface possui formas e cinéticas de crescimento peculiares, diretamente ligadas à facilidade de acomodação de átomos ou moléculas do líquido na fase sólida. Assim, as interfaces "difusas" crescem segundo um modelo chamado "crescimento normal", que consiste da adição contínua e aleatória - no sentido de que os requisitos de geometria e acomodação atômica pouco interferem na prioridade de um átomo sobre outro - de átomos ao sólido formado. E as interfaces facetadas têm um tipo de crescimento chamado "lateral", que se referem a situações que requerem maior organização espacial da moléculas em relação à sua acomodação na estrutura sólida.

Finalmente, com base no que foi proposto por Jackson [25,26], espera-se que os metais apresentem energias interfaciais isotrópicas (aleatoriedade), implicando em morfologia de equilíbrio esférica (dendritas com ramificações "curvas") e que os materiais não metálicos apresentem energias interfaciais anisotrópicas, implicando em morfologias não esféricas (dendritas com ângulos vivos).

Em resumo, Jackson apresenta o crescimento da fase sólida nos metais caracterizado por: interface sólido/líquido difusa (com $\alpha < 2$), com energia interfacial isotrópica, apresentando morfologia esférica; em oposição as características de crescimento da fase sólida em materiais cerâmicos e poliméricos.

Por outro lado, observando que as proposições de Jackson se aplicam a configurações atômicas "estáticas", isto é, a interfaces sólido/líquido em equilíbrio e, portanto, assumindo a igualdade entre forma de equilíbrio e forma de crescimento, Cahn [27] investiga o comportamento de interfaces em movimento, sugerindo que a estrutura e o modo de crescimento de uma interface sólido/líquido pode sofrer modificações em função da magnitude da força motriz que atua sobre o sistema. Ele sugere que, em sistemas metálicos, a interface pode ter crescimento lateral se a força motriz para a solidificação for pequena e que o crescimento normal se apresenta quando a força motriz for grande.

Contudo, a contribuição de Cahn apenas coloca a descoberto a complexidade da questão.

Assim é, que, investigando sobre formas de equilíbrio em vários sistemas sólido/líquido, Chadwick e Miller [28,29]

apresentam resultados mostrando que, em sistemas metálicos, a energia interfacial sólido/líquido é frequentemente anisotrópica e que, em sistemas não metálicos, embora com energias interfaciais anisotrópicas, a interface nem sempre é facetada; significando que os critérios de Jackson não devem ser utilizados como regra geral, sendo também que as interfaces difusa e facetada nem sempre se relacionam a morfologias esféricas e não esféricas de equilíbrio, respectivamente. Segundo Miller [29], haverá diferenças no tipo de interface e na morfologia de crescimento para diferentes estruturas cristalinas - c.f.c., c.c.c., h.c.- e para diferentes composições da fase líquida.

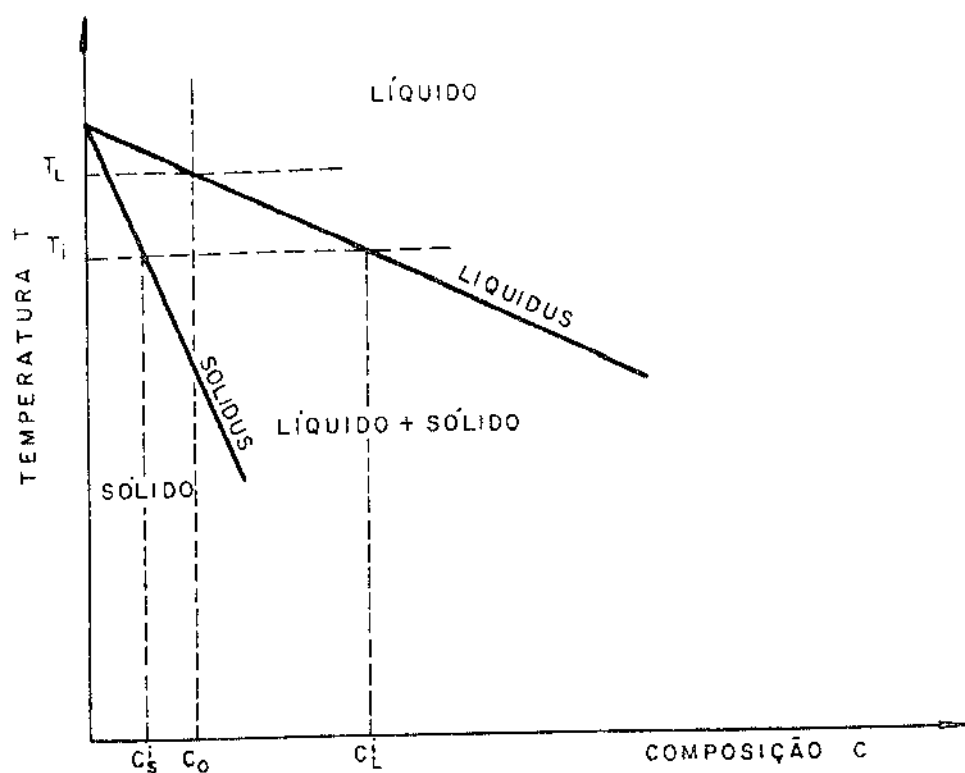
II.3. - FENÔMENOS DE TRANSPORTE DURANTE A SOLIDIFICAÇÃO

II.3.1. Redistribuição de Solute Durante a Solidificação Unidirecional.

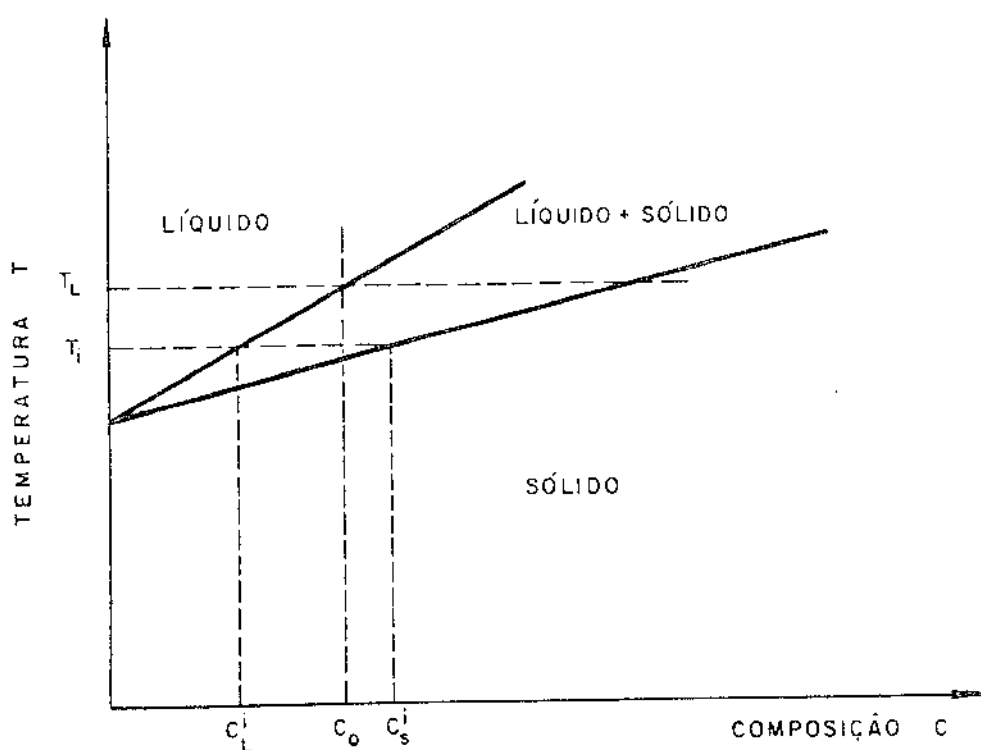
Considerando o movimento de uma interface sólido/líquido plana num sistema composto por um metal puro com um soluto específico, com concentração C_0 , distribuído inicialmente de maneira uniforme no líquido, podemos examinar os principais eventos característicos do fenômeno de redistribuição de soluto durante a solidificação unidirecional desse sistema:

As concentrações do soluto partilhado entre o líquido e o sólido na interface estão relacionadas à temperatura da interface pelo diagrama de fase do sistema em questão (figura II.8). Se a temperatura na interface é T_i , as composições do líquido e do sólido serão C_L^i e C_S^i , definidas pela interseção das linhas "liquidus" e "solidus" com a horizontal que passa por T_i . Define-se o coeficiente de partição de soluto (k), dado por:

$$k = \frac{C_S^i}{C_L^i} \quad (\text{II.15})$$



(b)



(a)

FIGURA II.8.- Representações parciais de diagramas de fase com diferentes coeficientes de partição de soluto (k).

a) tipo peritético ($k > 1$)

b) tipo eutético ($k < 1$).

que não depende da temperatura se as linhas "liquidus" e "solidus" são segmentos de reta. A figura II.8 apresenta dois casos distintos:

- (a) diagrama de fase do tipo peritético, em que $k > 1$ e
- (b) tipo eutético, com $k < 1$, que é o caso mais frequente e o que tomaremos como referência daqui por diante.

A natureza dos eventos de redistribuição de soluto depende basicamente da difusão e da convecção. Sob nossos propósitos, os efeitos da difusão no estado sólido não serão considerados pois, na prática, são de segunda ordem de grandeza; assim, os gradientes de soluto produzidos no sólido serão considerados como permanentes. Interessa-nos a difusão no líquido e os efeitos dos movimentos de convecção, que podem alterar os gradientes de concentração. Portanto, serão consideradas três situações:

- (i) solidificação sob condições de equilíbrio (convecção nula);
- (ii) solidificação com mistura total do líquido (completa homogeneização do soluto) e
- (iii) solidificação com mistura parcial no líquido (situações intermediárias entre i e ii).

A figura II.9 apresenta o esquema do modelo de solidificação que será utilizado para a análise dos três casos mencionados.

(i) Solidificação sob Condições de Equilíbrio (convecção nula). A solidificação tem início quando a temperatura do início da barra atinge o valor T_L (ver figura II.8.b). O primeiro sólido a se formar terá uma composição dada por $k.C_0$. O movimento da interface de crescimento será acompanhado por um fenômeno de rejeição ($k < 1$) de soluto para o líquido, que, produzirá uma camada rica em soluto, com espessura (δ_s) definida pela taxa de difusão (D_L) e pela velocidade (R) de avanço da interface. Após um período transiente inicial, durante o qual se forma a camada rica em soluto, o crescimento atingirá um es

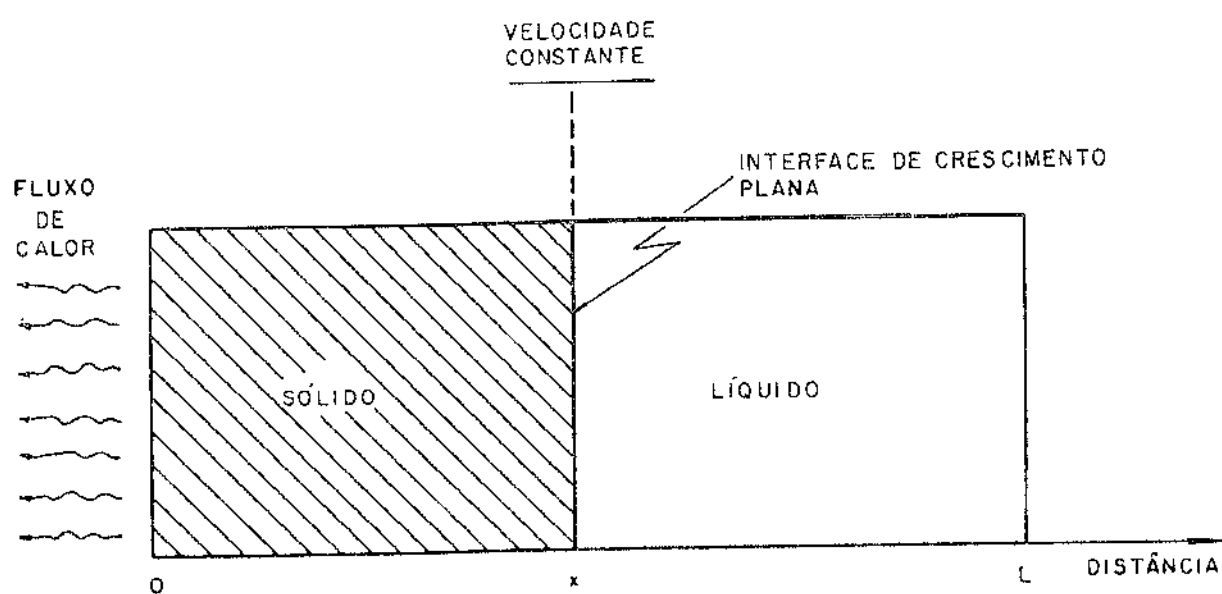


FIGURA II.9.- Esquema do modelo de solidificação unidirecional de uma barra, com interface plana de crescimento e velocidade de crescimento constante.

tado estacionário, produzindo fase sólida de composição C_0 . O crescimento da fase sólida continuará em estado estacionário até que a camada enriquecida em soluto atinja a extremidade final da barra em formação; neste ponto, a concentração de soluto no líquido cresce rapidamente, dando origem a um período transitente final, com a formação de sólido com alta concentração de soluto. A condição de equilíbrio exige velocidades de avanço da interface (R) bastante baixas que, na prática, são raramente estabelecidas.

(ii) Solidificação com Mistura Total do Líquido (completa homogeneização do soluto). É um caso de maior interesse prático, visto que a convecção - natural e forçada - geralmente ocorre na massa líquida, produzindo uma eficiente redistribuição do soluto. O primeiro sólido a se formar terá, como no caso anterior, composição dada por $k.C_0$. Contudo, não ocorrerá a formação da camada rica em soluto, pois os movimentos convectivos se encarregarão da distribuição imediata e uniforme do soluto no líquido remanescente. A concentração de soluto no líquido cresce uniforme e vagarosamente no decorrer do processo, elevando-se ao final, com a redução de volume de líquido. A composição do sólido formado será dada por $k.C_L^i = k.C_0 + \Delta C$, onde ΔC é a variação de concentração devida à rejeição do soluto.

(iii) Solidificação com Mistura Parcial no Líquido (convecção limitada). Em geral, a convecção atua na eliminação dos gradientes de concentração, mas sua efetividade se reduz na medida em que aproxima-se a interface, visto que, exatamente na interface a velocidade do líquido é nula, estabelecendo-se um gradiente de velocidade do líquido nas vizinhanças da interface. As influências do movimento do líquido sobre a distribuição de soluto, nessas vizinhanças, são bastante complexas, enquanto que dependentes, dentre outros fatores, da viscosidade do líquido e da difusividade do soluto. Para simplificação do problema, supõe-se a formação de uma camada rica em soluto diante da interface, na qual atuará apenas o processo de difusão e que a massa líquida restante é completamente homogeneizada por convecção. Neste caso, a espessura (δ_s) da camada enriquecida será bem menor que no caso apresentado no item i.

Neste caso, torna-se útil a definição do "coeficiente efetivo de partição do soluto" (k_e) que, como veremos adiante, está relacionado com a intensidade da convecção, através de δ_s .

$$k_e = \frac{C_S^i}{C_\infty} \quad (\text{II.16})$$

onde C_∞ é a concentração de soluto no líquido, numa região bastante afastada da interface.

Observemos que para:

- (i) convecção nula: $C_S^i = C_\infty = C_0$, portanto $k_e = 1$;
- (ii) mistura total: $C_\infty = C_L^i$, portanto $k_e = k$ e
- (iii) mistura parcial: $k < k_e < 1$.

Burton e colaboradores [30] apresentam o coeficiente k_e relacionado com a intensidade da convecção:

$$k_e = k \cdot [k + (1 - k) \cdot \exp(-R/D_L) \cdot \delta_s]^{-1} \quad (\text{II.17})$$

Em qualquer dos três casos apresentados, o perfil final de soluto no sólido pode ser calculado através de um balanço que considera o princípio de conservação de massa aplicado à distribuição do soluto ao longo do sólido formado e do líquido remanescente, dado por:

$$C_S = k_e \cdot C_0 \cdot F_L^{(k-1)} \quad (\text{II.18})$$

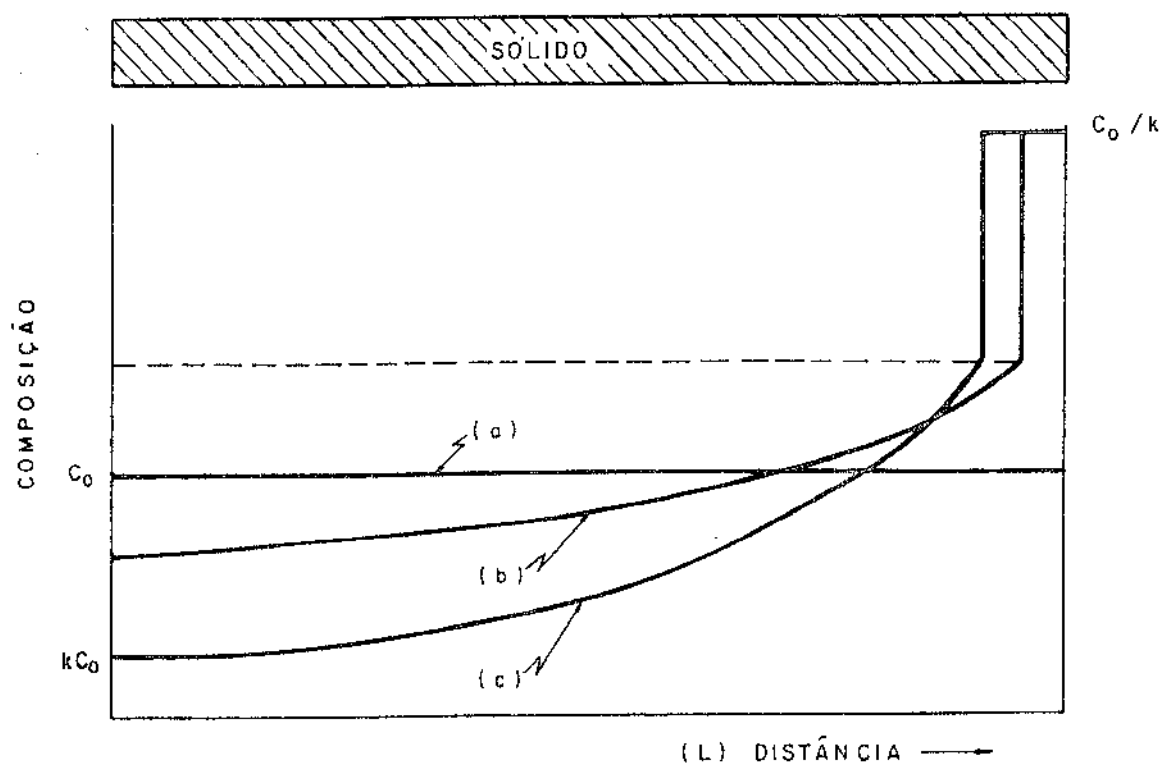


FIGURA II.10.- Distribuição final de soluto após a solidificação com diferentes intensidades de convecção.

- a) sem convecção ($k_e = 1$)
- b) mistura parcial ($k < k_e < 1$)
- c) mistura total ($k_e = k$)

As partes iniciais transientes (onde a composição vai de kC_0 até $k_e C_0$) estão omitidas.

que é a chamada equação de Scheil, com a utilização do "coeficiente efetivo de partição do soluto" (k_e).

A figura II.10 apresenta os perfis finais de soluto no sólido para diversas intensidades de convecção.

II.3.2. Instabilidade da Interface Sólido/Líquido.

Nesta seção examinaremos o efeito produzido pela camada rica em soluto, normalmente presente à frente de uma interface de crescimento na solidificação, sobre o processo de solidificação.

Num sistema como aquele considerado na seção anterior (metal puro mais um soluto específico), o ponto de solidificação do líquido à frente da interface não é fixo, pois depende da composição daquele líquido. A temperatura na qual o líquido tende a se solidificar é definida pelo valor da temperatura "liquidus" em correspondência com sua composição instantânea (C_L). Desse modo, pelo fato de que a concentração de soluto dentro da camada enriquecida decresce com a distância desde a interface, o ponto de solidificação do líquido nessa camada aumenta na medida em que se afasta da interface. Portanto, dependendo do real gradiente de temperatura, o líquido à frente da interface pode estar superesfriado – a uma temperatura abaixo do seu ponto de solidificação – embora possa estar a temperaturas superiores à da interface [31]. Dessa maneira, a interface ficará instabilizada, isto é, perderá sua estabilidade planar, projetando estruturas sólidas salientes que crescem para dentro da região líquida constitucionalmente superesfriada (termo utilizado para denotar que o fenômeno é resultante de efeitos de composição química e não puramente de características térmicas). A figura II.11 apresenta a correspondência entre o perfil de concentração de soluto acumulado no líquido e o perfil de temperatura de solidificação.

A condição para que a solidificação ocorra com ausência de superesfriamento constitucional é dada pela desigualdade:

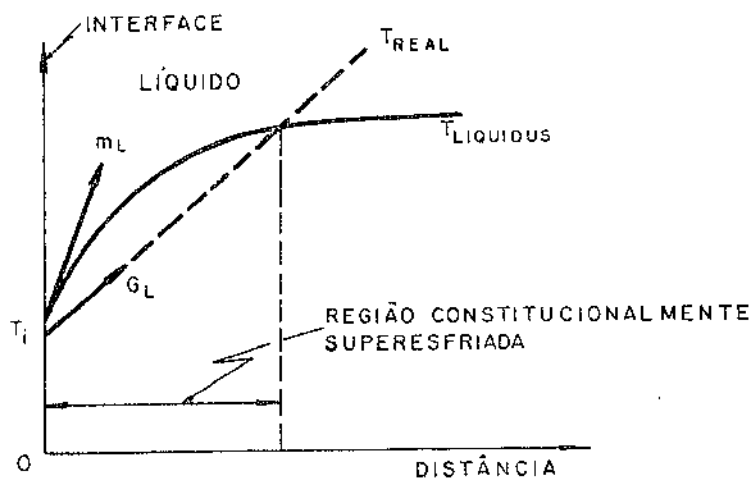
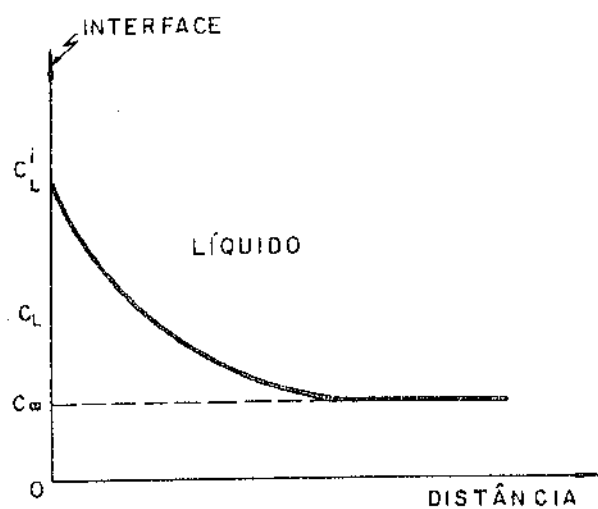


FIGURA II.11. - Superesfriamento constitucional à frente da interface sólido/líquido durante a solidificação de uma liga.

$$\frac{G_L}{R} \geq \frac{|m_L| \cdot C_o \cdot (1-k)}{D_L} \cdot \frac{k_e}{k} \quad (\text{II.19})$$

onde:

G_L = gradiente térmico no líquido à frente da interface e

m_L = gradiente da linha "liquidus" do diagrama de fase (m_L = constante - ver figura II.11).

A equação II.19 expressa um critério de "estabilidade planar" da interface sólido/líquido [32], definindo as condições em que a interface de crescimento se apresenta plana, nodular, celular ou dendrítica [33] na medida em que o superesfriamento constitucional aumenta. A figura II.12 mostra a transição da micromorfologia da interface sólido/líquido de crescimento em função dos parâmetros de solidificação.

II.3.3. Microsegregação

A microsegregação se refere à produção de variações de composição química micro-localizadas durante a solidificação celular e dendrítica.

Após a formação inicial das células ou das dendritas, a solidificação tem prosseguimento, até certo ponto, com o engrossamento dessas células ou dendritas, podendo ocorrer a formação de novos ramos dendríticos e mudanças de morfologia. O processo de engrossamento ocorre com a rejeição de soluto, produzindo semelhantemente ao que acontece no crescimento de interface plana, a redistribuição desse soluto. Porém, esta redistribuição se dá numa escala muito mais fina e localizada e não necessariamente orientada em relação à direção do fluxo de calor; produzindo uma diferença de concentração de soluto entre os cen

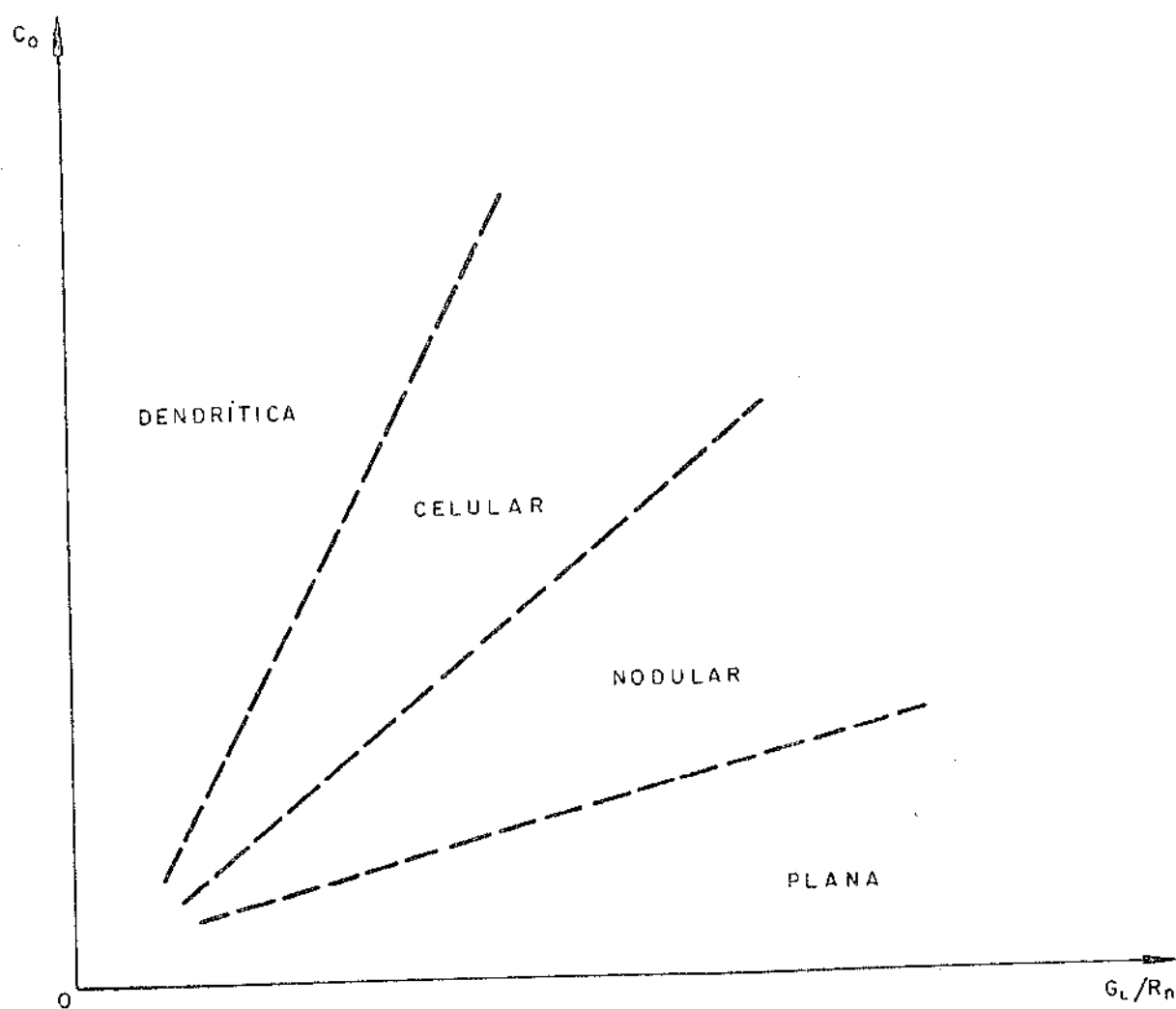


FIGURA II.12.- Transição da micromorfologia em função dos parâmetros de solidificação. O valor do expoente n é determinado experimentalmente ($1/2 \leq n \leq 1$).

tros dos ramos dendríticos e das células e os espaços interdendríticos e intercelulares. A precipitação de segundas fases ou eutéticos – não previstos pelo diagrama de equilíbrio – nesses espaços (quando $k < 1$) é uma das consequências mais comuns da microsegregação [33].

A intensidade de microsegregação pode ser avaliada com o auxílio do índice de microsegregação (I_s), dado pela relação entre os valores máximo e mínimo do soluto em questão, medidos dentro de um espaço característico da microestrutura de solidificação.

$$I_s = \frac{C_{\text{máx}}}{C_{\text{mín}}} \quad (\text{II.20})$$

Por outro lado, ou melhor, numa macro-escala, verifica-se o fenômeno de macrosegregação, definido pelas diferenças médias de composição entre regiões separadas por distâncias relativamente grandes, tal qual no caso de solidificação unidirecional com frente de crescimento plana. Em geral, a macrosegregação resulta de fluxos interdendríticos de fluido e de sedimentação de soluto sob a ação da gravidade.

II.3.4. Fluxo de Massa e Calor.

O fluxo de massa durante a solidificação pode ser dividido em dois tipos (já mencionados anteriormente): o movimento convectivo que ocorre na massa líquida e o fluxo através dos espaços interdendríticos na zona pastosa – região em que coexistem as fases sólida e líquida e que é tanto maior quanto mais degenerada estiver a interface de crescimento.

A convecção, como já vimos na seção II.3.1, atua efetivamente na redistribuição de soluto no caso de solidificação unidirecional com interface plana de crescimento. Na prática

tica de fundição, tem papel importante junto ao fenômeno de transferência de calor [34], conduzindo à rápida dissipação do superaquecimento do metal vazado, interferindo, dessa forma, na taxa de resfriamento e, portanto, na estrutura do metal solidificado. Importante também a atuação da convecção em mecanismos de refino de grão tais como no processo de multiplicação cristalina, que veremos mais adiante, e na dispersão de substratos de nucleação na massa líquida.

O fluxo de líquido através dos canais interdendríticos tem também importância em termos das influências que exerce sobre as estruturas de solidificação, podendo contribuir para a ocorrência de macrosegregação e de outros tipos de defeitos estruturais, tais como porosidade.

O fluxo de calor, assim como o fluxo de massa, é um fenômeno que depende fortemente da estrutura de crescimento, apresentando características muito distintas para os casos em que o crescimento se dá com interfaces planas ou com interfaces degeneradas.

A cinética de solidificação pode ser estudada por meio de um processo de solidificação unidirecional controlada, tornando-se possível encontrar uma relação entre o avanço da interface sólido/líquido, isto é, a espessura (S) do sólido formado em relação à superfície extratora de calor e o tempo de solidificação, pelo menos enquanto existir metal líquido à temperatura de vazamento, dada pela expressão genérica [35]:

$$S = A \cdot t^{1/2} - B \quad (\text{II.21})$$

onde:

A = constante que depende da capacidade de extração de calor do sistema [36] e

B = constante que depende somente do superaquecimento do metal vazado.

De forma que a velocidade de solidificação é da por:

$$V_s = dS/dt = 0,5.A.t^{-1/2} \quad (\text{II.22})$$

Para o caso de um metal puro, ou de uma liga eutética, com ponto de fusão T_f , solidificando-se em molde de material isolante como o de areia, a espessura de metal que se solidifica é dada por:

$$S = \left[\frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{T_f - T_o}{\rho_s \cdot H} \cdot \sqrt{K_m \cdot \rho_m \cdot c_m} \right] \cdot t^{1/2} \quad (\text{II.23})$$

onde:

T_o = temperatura ambiente;

H = calor latente de fusão;

ρ_s e ρ_m = densidades do metal sólido e do molde;

c_m = calor específico do material do molde e

K_m = condutividade térmica do molde.

Os casos de moldes com altas capacidades de extração de calor são de tratamentos mais difíceis e dependem muito da natureza da interface metal/molde. A essa interface está associado um coeficiente de extração de calor (h_i) que depende do tipo de contato metal/molde e que afeta os valores obtidos através da equação II.21 [35].

Considerando o caso de molde com alta capacidade

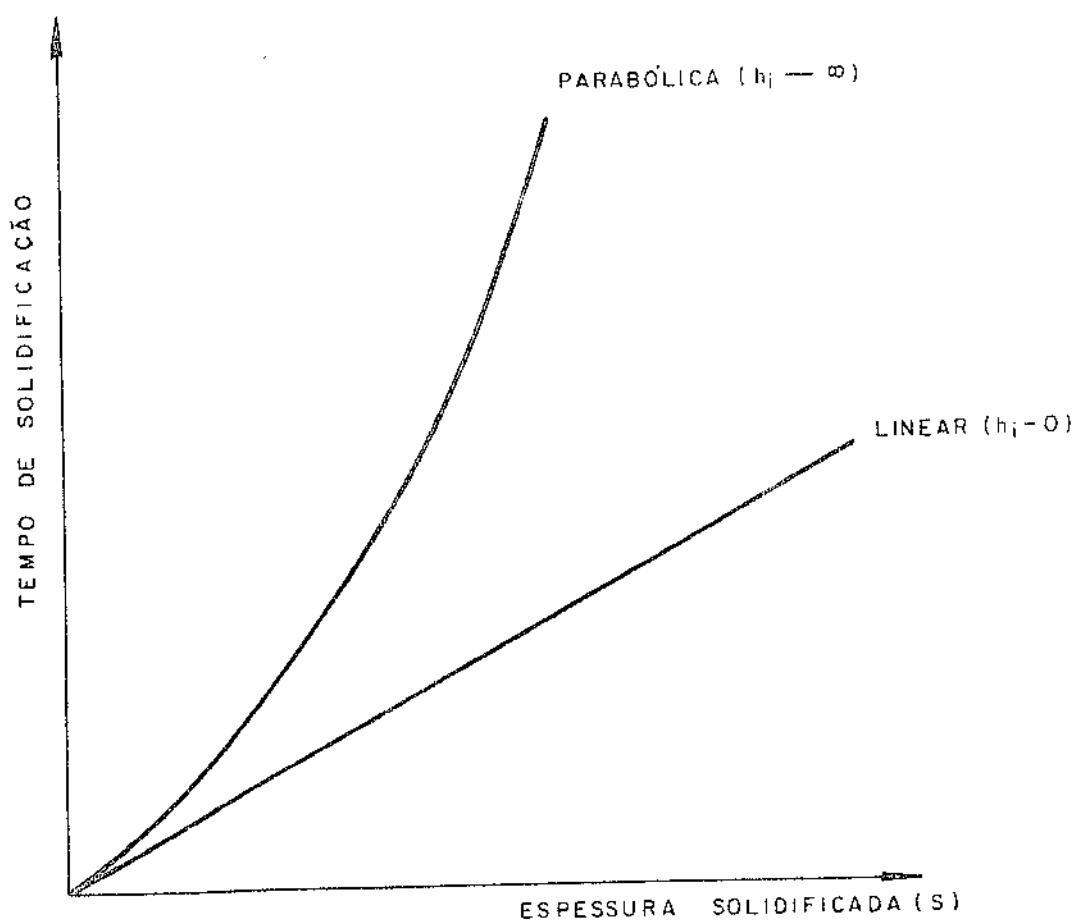


Figura II.13 - Variação da espessura solidificada em função do tempo de solidificação, para dois casos extremos:

a) $h_i \rightarrow \infty$ e b) $h_i \rightarrow 0$.

de extração de calor ($h_i \rightarrow 0$), em oposição ao caso de moldes de material isolante ($h_i \rightarrow \infty$), obtêm-se uma relação linear entre os parâmetros S e t , dada por:

$$S = \frac{h_i \cdot (T_f - T_o)}{\rho_s \cdot H} \cdot t \quad (\text{II.24})$$

A figura II.13 apresenta os comportamentos destes dois casos extremos, num gráfico de tempo de solidificação (t) versus a espessura solidificada (S).

Na prática, as leis de crescimento observadas estão usualmente entre os casos extremos apresentados — dependência linear e parabólica.

Análises quantitativas dos comportamentos intermédios podem ser feitas para algumas situações particulares, tais como o caso em que se considera a superfície da parede interna do molde plana [37], ou mesmo cilíndrica [38]; ou então através de métodos numéricos.

Para o caso de ligas metálicas, quando ocorre a formação de zona pastosa, as soluções exatas e simplificadas ficam restritas a muito poucos casos, sendo necessária a recorrência a soluções através de métodos numéricos de cálculo.

II.4. ESTRUTURAS DE SOLIDIFICAÇÃO

II.4.1. Macroestruturas.

Do ponto de vista (macro) estrutural, um lingote ou fundido pode, mas não necessariamente, estar constituído por três ou mais tipos de zonas estruturais, correntemente denominadas por zona coquilhada, zona colunar e zona equiaxial central,

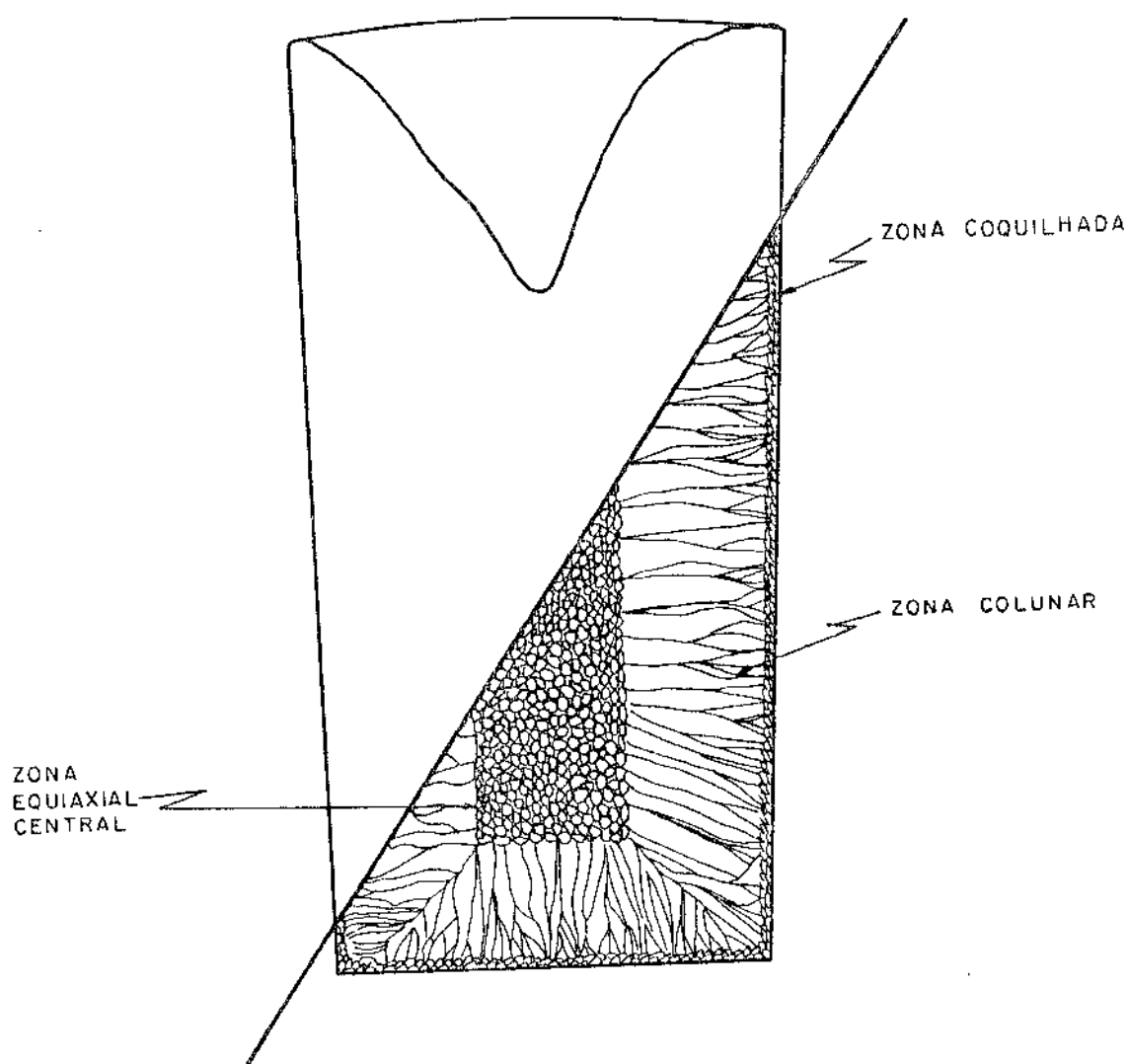


Figura II.14- Seção longitudinal de lingote cilíndrico apresentando três zonas estruturais características.

conforme ilustra o esquema da figura II.14. A zona coquilhada consiste de uma camada de grãos equiaxiais relativamente pequenos, situados na superfície do metal que esteve em contato com as paredes frias do molde. A zona colunar consiste de grãos alongados de textura fortemente marcada, cujos eixos principais se alinham a direções aproximadamente paralelas as direções de fluxo de calor, partindo da zona coquilhada. A zona equiaxial central consiste de grãos equiaxiais, geralmente — mas não necessariamente — maiores que os grãos da zona coquilhada.

A origem e o desenvolvimento dessas zonas estruturais têm sido objeto de grande interesse nos últimos anos em face das importantes relações existentes entre estruturas de solidificação e propriedades físicas, químicas e mecânicas de metais fundidos.

Existem pelo menos duas teorias distintas a respeito da origem da zona coquilhada:

(i) Proposta inicialmente por Henzel [39] e depois por Chalmers [40], constitui uma explicação para o fenômeno, aceita até recentemente, em termos de ocorrência de "nucleação copiosa" em regiões de líquido bruscamente superesfriado pelo contato com as paredes do molde, a partir do efeito nucleante dos substratos presentes no sistema — as próprias paredes do molde e partículas em suspensão nessas regiões. Desse modo, os principais fatores que favorecem a formação da zona coquilhada são: baixos superaquecimentos do metal vazado, baixas temperaturas das paredes do molde, substratos de nucleação de alta potência e adequadas propriedades térmicas do par metal/molde (altas condutividades térmicas, efetivo contato entre metal e molde, etc). De acordo com esta teoria, Walker [41] afirma que a espessura da zona coquilhada é determinada pela extensão da região superesfriada antes do início da nucleação.

(ii) Recentemente, Bower e Flemings [42], sugerindo uma revisão a respeito das explicações baseadas no mecanismo de "nucleação copiosa", propõe que a nucleação da zona coquilhada ocorre somente na presença de convecção, que possivelmente opera alguma forma de "multiplicação cristalina". Estes autores baseiam suas conclusões em resultados de experiên-

cias em escala de laboratório, estendendo-as para a análise de casos na prática convencional de fundição.

Posteriormente, Biloni e Morando [43, 44], partindo das teorias até então propostas e baseando-se em análises da subestrutura de segregação da superfície de lingotes convencionais, determinaram as condições sob as quais operam um ou outro mecanismo - "nucleação copiosa" e "multiplicação cristalina". Em suma, concluem que a natureza da interface molde/metal tem influência decisiva sobre a estrutura e subestrutura da superfície do fundido. Quando se aplica um recobrimento, sobre as paredes internas do molde, que reduz a taxa de extração de calor, aparecem grãos superficiais grandes, com tamanhos que dependem da convecção presente, que é a indutora do mecanismo de multiplicação. Para condições de altas taxas de extração de calor (ex.: moldes de cobre sem recobrimento) a formação da maioria dos grãos coquilhados se dá através de um mecanismo de nucleação copiosa.

Portanto, fica estabelecida uma relação entre o coeficiente de transmissão de calor da interface molde/metal (h_i) e a prioridade de um mecanismo de formação da zona coquilhada sobre outro; verificada experimentalmente por Prates e Biloni [45] que, trabalhando com ligas Al-Cu, chegaram ao seguinte resultado:

Para $h_i > 0,06 \text{ cal/cm}^2 \cdot ^\circ\text{C.s}$, o mecanismo de multiplicação não é efetivo, mesmo com a presença de elevada convecção.

Para $h_i < 0,05 \text{ cal/cm}^2 \cdot ^\circ\text{C.s}$, verifica-se um grande aumento da efetividade do mecanismo de multiplicação quando o regime de escoamento de líquido passa de laminar a turbulento. Admitindo-se, na prática, todas as combinações possíveis entre os dois mecanismos concorrentes.

Segundo Walton e Chalmers [46], a origem e o desenvolvimento dos grãos colunares é o resultado subsequente do crescimento de grãos favoravelmente orientados - segundo a direção do fluxo de calor -, a partir da zona coquilhada, e de um mecanismo de seleção dirigido pela preferencialidade de orientação. Greninger [47], já em 1941, sugeria que essa orientação preferencial se relaciona com o crescimento do tipo dendrítico. A ta

bela II.2 mostra que a direção de crescimento dendrítico coincide com os eixos dos grãos que acompanham a direção do fluxo de calor.

Metal	Estrutura Cristalina	Direção da Dendrita		Eixo de Orientação Preferencial
		Observada	Esperada	
Fe-Si	c.c.c.		<100>	<100>
Latão-β	c.c.c.		<100>	<100>
Al	c.f.c.	<100>	<100>	<100>
Cu	c.f.c.		<100>	<100>
Ag	c.f.c.		<100>	<100>
Au	c.f.c.		<100>	<100>
Pb	c.f.c.	<100>	<100>	<100>
Cd	h.c.		<210>	<210>
Zn	h.c.	<210>	<210>	<210>
Sn(β)	tetragonal	<110>	<110>	<110>

Tabela II.2 - Quadro que apresenta as direções de crescimento dendrítico e os eixos dos cristais, que acompanham a direção do fluxo de calor, coincidentes [46].

Walton e Chalmers [46] concluem que a orientação preferencial que se apresenta está relacionada com o crescimento dendrítico presente num determinado período do processo de solidificação. Esse crescimento pode se dar tanto pelo superesfriamento térmico quanto pelo constitucional. Se a zona térmica mente superesfriada é suficientemente longa, pode ocorrer a "eliminação" dos grãos com orientações desfavoráveis, através de um mecanismo em que o calor latente liberado pelo crescimento das dendritas favoravelmente orientadas aquece o líquido ao

seu redor, interferindo no crescimento das dendritas com orientações menos favoráveis. Esta seleção pode ocorrer no início e também no decorrer do processo de solidificação. No caso da presença de soluto, o mecanismo de eliminação depende da produção de novas dendritas nos contornos de grão entre dois sistemas oblíquos divergentes. O aumento da concentração de soluto acelera o desenvolvimento de grãos favoravelmente orientados, na medida em que o tamanho de grão inicial é menor e que o crescimento dendrítico, devido ao superesfriamento constitucional, se inicia mais rapidamente.

Recentemente, verificou-se [3,43] que nem todos os grãos colunares têm origem na zona coquilhada, sendo que muitos deles podem ser nucleados em regiões afastadas das paredes dos moldes.

O mecanismo de transição colunar-equiaxial tem sido objeto de considerável interesse em face da importância tecnológica da supressão da zona colunar para a obtenção de fundidos com estruturas uniformes e isotrópicas — completamente equiaxiais. Assim sendo, existem, até o presente, pelo menos quatro teorias a respeito da formação da zona equiaxial central:

(i) Teoria do Superesfriamento Constitucional.

Winegard e Chalmers [31] apresentam a proposição de que a quantidade de superesfriamento pode ser suficientemente grande a ponto de induzir a nucleação heterogênea na massa líquida à frente da interface de crescimento da zona colunar. Desse modo, a formação dos novos grãos (equiaxiais) impede a continuação do avanço dos grãos colunares.

Contudo, muitas restrições têm sido feitas [48, 49,50] a essa teoria, sendo que o próprio Chalmers [51], em 1963, dedicou-se a uma revisão do assunto, propondo nova teoria:

(ii) Teoria do "Big Bang".

Reconhecendo as limitações de sua própria proposição inicial e baseado em dados experimentais sobre as relações existentes entre tamanho de grão equiaxial e proporção relativa ao volume ocupado pelas diversas zonas estruturais em função do superaquecimento do líquido no momento do vazamento, Chalmers [51] sugere que todos os grãos presentes em um lingote,

tanto equiaxiais como colunares, são originados durante o superesfriamento inicial do líquido ao entrar em contato com as paredes do molde. Uma parcela destes núcleos iniciais se distribui pela massa líquida e, com o decorrer do processo, crescendo e formando uma rede de grãos equiaxiais, detêm o crescimento da zona colunar.

Desta vez, Chalmers peca pela radicalidade de sua proposição, pois vários autores têm mostrado [42,43,44,52 - 55] que pode ocorrer o crescimento de grãos cujos núcleos se originam após o fenômeno de "big bang".

(iii) Teoria da Multiplicação Cristalina.

Jackson e co-autores [52] e O'Hara e Tillier [53] propõem um mecanismo de formação da zona equiaxial que se baseia em fenômenos de refusão localizada e destacamento por cisalhamento dos ramos secundários e terciários de dendritas do sôlido formado, que funcionam como "núcleos" dos grãos equiaxiais.

Segundo Jackson e co-autores [52], a refusão pode ocorrer em materiais puros devido a efeitos de energia de superfície. Contudo, o processo de refusão mais efetivo requer a presença de suficiente quantidade de soluto para produzir alterações no ponto de fusão do metal. A refusão de dendritas pode ocorrer tanto por recalescência de todo o sistema, como por recalescência localizada produzida por flutuações térmicas causadas pelos movimentos de convecção. A ocorrência desses fenômenos depende das propriedades térmicas e da história do sistema. A convecção atua também na distribuição dessas partículas pela massa líquida. Os autores admitem também que novos grãos podem ser heterogeneamente nucleados quando o superesfriamento for suficientemente grande e que o mecanismo de "big bang" pode ocorrer com pequenos superaquecimentos de vazamento.

Entretanto, esta teoria, por si só, não explica todos os casos de formação da zona equiaxial. Ohno [54] sustenta que um metal cuja interface de crescimento seja do tipo celular-dendrítica não pode produzir extensa região equiaxial central pelo mecanismo de multiplicação cristalina, pela inexistência de ramos dendríticos secundários e terciários que possam estar sujeitos aos fenômenos de refusão e destacamento.

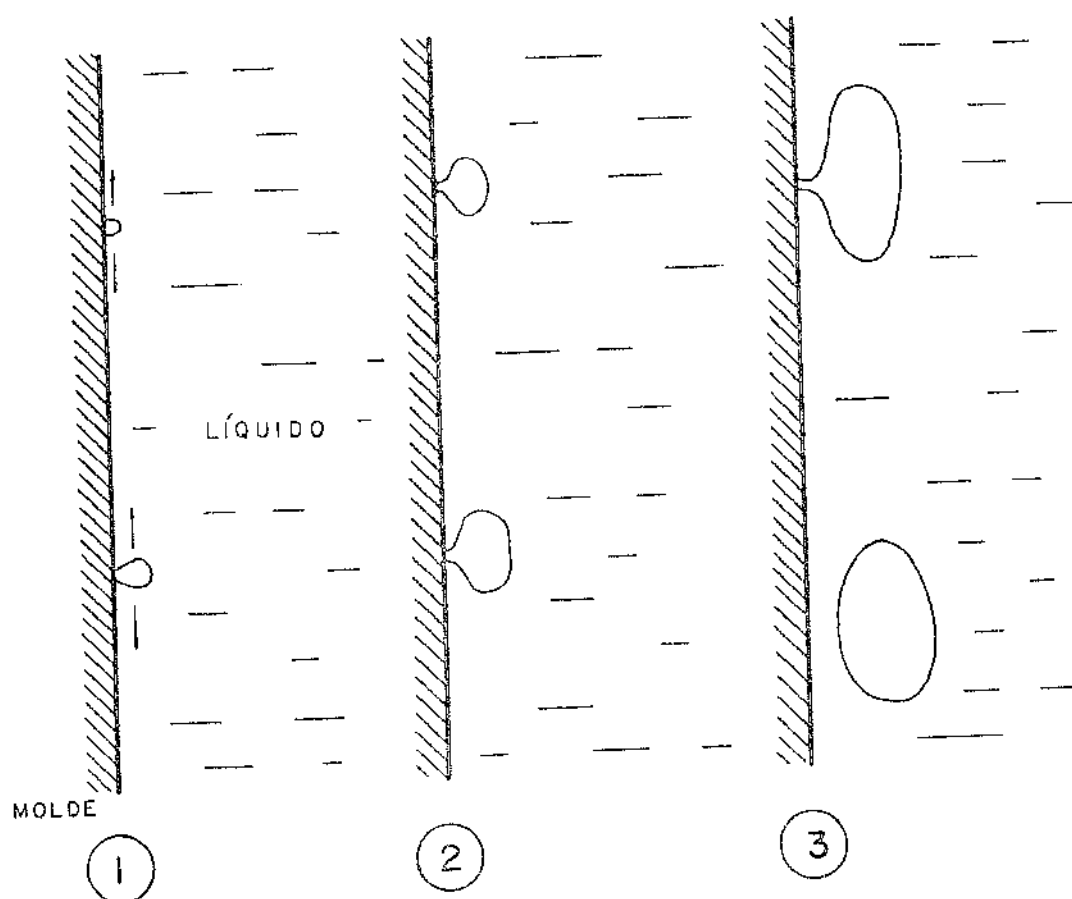


FIGURA II.15.- Ilustração esquemática do mecanismo de formação e separação de grãos e quiaxiais da parede do molde.

(iv) Teoria da Quarta Zona.

Southin [55] sustenta que a macroestrutura de numerosos casos de lingotes observados apresentam, além das três zonas estruturais já extensamente descritas, uma quarta zona, que consiste de uma camada de grãos equiaxiais grandes, localizada na superfície superior aberta do lingote. A partir de experiências baseadas nessa proposição, Southin conclue que a nucleação da zona equiaxial, nos casos examinados, tem se mostrado como resultado da queda de partículas dendríticas desde esta quarta zona até o seio do metal líquido. Investigando sobre processos mecânicos (dinâmicos) de nucleação [56] em metais com interfaces de crescimento celulares e dendríticas, Southin observa que: Em materiais celulares, a nucleação adicional, produzida pelos processos dinâmicos testados, se deve ao aumento da taxa de queda de partículas dendríticas da quarta zona equiaxial. Em materiais dendríticos, o mecanismo de queda também é operante, em conjunto com o mecanismo de multiplicação cristalina.

(v) Teoria de Ohno e Motegi [54].

Baseando-se em observação direta do fenômeno de solidificação de ligas Sn-Bi, Ohno propõe que a formação dos grãos equiaxiais se deve principalmente à separação de cristais que crescem sobre a superfície do molde, ligados a ele por um pescoço, antes da formação de uma camada estável de sólido. A figura II.15 apresenta um esquema do mecanismo observado por Ohno. A explicação só se aplica a metais com impurezas e ligas, pois a formação do pescoço é favorecida pelo fenômeno de segregação de soluto. Ohno define um coeficiente de segregação, dado pelo módulo do valor de $(1 - k)$, onde k é o coeficiente de partição de soluto, sendo que quanto maior o valor de $|(1-k)|$, maior a tendência de atuação do mecanismo proposto, tanto para os casos em que $k < 1$, quanto para os que $k > 1$ [57]. O mecanismo é favorecido por: reduzidas taxas de resfriamento, na região em que deve ocorrer a separação dos cristais, durante o vazamento e o início da solidificação — o que evita a formação da camada estável de sólido durante esse período —; movimentos convectivos pronunciados e baixos superaquecimentos do metal vazado [57].

Diante dessa variedade de explicações plausíveis para os fenômenos em questão e da complexidade oferecida pelas combinações de eventos possíveis, resta continuar no alargamento das investigações de natureza empírica, apoiadas no igual esforço, de aprofundamento, dos conhecimentos chamados científicos; convencidos, como ressalta Chalmers [51], da importância cultural e não apenas econômica deste ramo de atividades.

II.4.2. Porosidade

Várias são as origens, os modos de desenvolvimento e, portanto, os tipos de descontinuidades físicas da estrutura solidificada, a que nos referiremos genericamente por porosidade macroscópica ou microscópica.

Do mesmo modo que nos itens anteriormente abordados, não há, até o momento, uma compreensão absoluta do problema em questão; entretanto, podemos apresentar uma visão geral, partindo das causas de formação de porosidade, que serão divididas em dois grupos:

- (i) processos de "não-nucleação" de poros e
- (ii) processo de nucleação de poros.

(i) Processo de "Não-Nucleação".

A maioria dos metais e ligas apresenta maior densidade no estado sólido que no estado líquido. Nestas condições, ocorre uma redução de volume quando se passa do estado líquido para o sólido. Nos metais puros e ligas eutéticas, essa contração volumétrica conduz, principalmente, à formação de rechupes. Na solidificação de ligas não-eutéticas e metais com impurezas, esta diferença de volume se manifesta principalmente na formação de poros. Conclui-se daí que a formação desse tipo de porosidade está intimamente ligada aos fenômenos de transporte de massa que ocorrem na zona pastosa - interface de crescimento sólido/líquido degenerada. A formação desses poros é resultado da combinação entre a formação de vazios nos canais interdendríticos, pela contração volumétrica que acompanha a formação das den

drítas, e a dificuldade de alimentação de líquido através dos canais interdendríticos, para preencher os vazios formados. Portanto, quanto mais extensa a zona pastosa, maior a ocorrência de poros. Esse tipo de poro é geralmente aberto para as superfícies do lingote ou fundido [1]. Outro mecanismo de formação de poros, associado aos fenômenos de contração volumétrica e de fluxo de massa através dos canais interdendríticos, é o que pode ser chamado de mecanismo de aspiração [60]. Este mecanismo pode manifestar-se nas situações em que as condições da estrutura em solidificação permitam a alimentação de metal líquido, através dos canais formados, para os vazios resultantes de contração de volume. Nestas condições pode ocorrer o fenômeno de aspiração, isto é, a entrada de gases presentes junto à superfície líquida. Desse modo, os gases aspirados pelo fluxo líquido de alimentação podem propiciar a formação de poros.

(ii) Processos de Nucleação de Poros.

A formação de poros isolados da superfície do fundido é atribuída, em geral, a processos de nucleação, embora seu aparecimento — pouco frequente — possa estar preferencialmente ligado ao fenômeno de contração volumétrica.

O fator considerado como dos mais importantes na condução dos processos em questão é a quantidade de gases dissolvidos no metal líquido [58,62]. Normalmente, a solubilidade de um gás num metal é muito mais baixa quando este se encontra no estado sólido, do que quando no estado líquido; notando-se uma brusca redução na solubilidade quando da transformação de fase líquido-sólido. Assim sendo, durante a solidificação de um metal, ocorre a precipitação dos gases em solução no metal líquido. Parte desses gases pode ser eliminada através da superfície da massa líquida, se as cinéticas de precipitação e de solidificação assim o permitirem e, por outro lado, pode ocorrer a oclusão desse material gasoso, com a consequente nucleação de poros [58].

Fredriksson e Svensson [59], trabalhando num sistema de solidificação unidirecional, concluem que os microporos são homogeneamente nucleados nas regiões interdendríticas, devido à queda de pressão causada pela contração volumétrica de so-

lidificação.

Campbell [60] sugere que o mecanismo de nucleação é dependente de uma relação entre a pressão do gás em equilíbrio com o líquido, no "ponto de nucleação", e a pressão devida à contração volumétrica. Afirma, em contrapartida, que a nucleação, na prática, não ocorre homogeneamente; apresentando uma série de condições que podem favorecer a nucleação (heterogênea) de poros:

(i) a presença de inclusões simples de fase sólida ou líquida, de inclusões complexas de fases sólida e líquida e a presença de compostos introduzidos no líquido com a função de nucleantes para refino de grão;

(ii) a alta concentração localizada de gás junto à frente de crescimento do sólido;

(iii) a introdução de pequenas bolhas de gases, através de vazamentos turbulentos, que, em geral não sobrevivem em sistemas de taxa de solidificação reduzidas mas, em sistemas de resfriamento rápido, podem constituir importante fonte de poros;

(iv) presença de gases ocluídos em trincas de partículas - inclusões exógenas - introduzidas no líquido que, sobrevivendo por longo período no banho líquido, podem produzir pequenas bolhas que atuam como núcleos para a formação de poros;

(v) a possível influência dos raios cósmicos, em lingotes de grandes dimensões, e de traços de materiais radioativos.

REFERÊNCIAS

- [1] Cupini, N.L. - "Desenvolvimento de um Processo para Refi
no de Grão do Alumínio Fundido Baseado na Aplicação de
Recobrimentos Voláteis à Interface Metal/Molde" - Tese
apresentada à Faculdade de Engenharia de Campinas (UNI
CAMP) para a obtenção de grau de Doutor (1978).
- [2] Davies, G.J. - "Solidification and Casting" - Applied Sci
ence Publ. Ltd., Essex - p.12 (1973).
- [3] Chalmers, B. - "Principles of Solidification" - John Wi
ley & Sons Inc., New York, p.62 (1964).
- [4] Flemings, M.C.- "Solidification Processing" - McGraw-Hill
Book Co., New York, p.263 (1974).
- [5] Volmer, M. & Webber, A. - Zeits.f.Physik. Chemie, v.19, p.
227 (1926).
- [6] Becker, R. & Döring, W. - Ann. Physik - v.24, p.719 (1935)
- [7] Volmer, M. & Flood, H. - Zeits.f.Physik. Chemie - 170A,p.
273 (1934).
- [8] Turnbull, D. & Fisher, J.C. - "Rate of Nucleation in Con-
densed Systems" - The Journal of Chem. Physics,v.17,p.
71 (1949).
- [9] Hollomon, J.H. & Turnbull, D. - Progr.in Metal Phys -v.4,
p. 333 (1953).
- [10] Becker, R. - Ann. Physik, v.32, p.128 (1938).
- [11] Turnbull, D. - "The Superccoling of Aggregates of Small
Metal Particles" - Journal of Metals, v.188, p.1144
(1950).

- [12] Turnbull, D. "Formation of Crystal Nuclei in Liquid Metals", Journal of Applied Physics, v.21, p.1022 (1950).
- [13] Perepesko, J.H.; Rasmussen, D.H.; Anderson, I.E. & Loper Jr., C.R. - Sheffield Int. Conf.on Solidification (1976)
- [14] Rasmussen, D.H.; Perepesko, J.H. & Loper Jr., C.R. - Second Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals - MIT Press, Cambridge, v.1, p.51 (1976).
- [15] Stowell, M.J. - Phil. Mag. - v.22, p.1 (1970).
- [16] Cantor, B. & Doherty, R.D. - "Heterogeneous Nucleation in Solidifying Alloys" - Acta Metallurgica - v.17, p. 33 (1979).
- [17] Southin, R.T. & Chadwick, G.A. - "Heterogeneous Nucleation in Solidifying Metals" - Acta Metallurgica, v.26, p. 233 (1978).
- [18] Volmer, M. - Z. Electrochem., v.35, p.555 (1929).
- [19] Turnbull, D. - "Kinetics of Heterogeneous Nucleation" - The Journal of Chem. Physics - v.18, n° 2, p.198 (1950)
- [20] Turnbull, D. - The Journal of Chem. Physics - v.18, p. 768 (1959).
- [21] Chadwick, G.A. - Metals and Materials - v.3, p.77 (1969).
- [22] Crosley, P.B.; Douglas, A.W. & Mondolfo, L.F. - "Interfacial Energies in Heterogeneous Nucleation" - Proc.Conf. on "The Solidification of Metals" ISI Pl10 Brighton - London - p.10 (1967).
- [23] Glasson, E.L. & Emley, E.F. - "Heterogeneous Nucleation in

the Solification of Aluminium and Magnesium Alloys"-
The Iron and Steel Institute - " The Solidification
of Metals" Pl10 - London - p.1 (1967).

- [24] Turnbull, D. Journal Chem. Physics, v.20, p.411 (1952).
- [25] Jackson, K.A. - "Liquid Metals and Solidification" - ASM-
Cleveland - p. 174 (1958).
- [26] Jackson, K.A. - "Growth and Perfection of Crystals" - N.
York, Wiley & Sons Inc.- p.319 (1958).
- [27] Cahn, J.W. - Acta Metallurgica - v.8, p.554 (1960).
- [28] Chadwick, G.A. - Metal Science Journal - v.1, p.132 (1967)
- [29] Miller, W.A. & Chadwick, G.A. - "Growth Forms and Equili
brium Shapes os Crystals in The Melt" - Proc. Conf.
on "The Solidification of Metals" - ISI Pl10 -London
p.49 (1967).
- [30] Burton, J.A.; Prim, R.C. & Slichter, W.P. - Journal Chem.
Physics - v.21, p.1978 (1953).
- [31] Winegard, W.C. & Chalmers, B. - "Supercooling and Dendri-
tic Freezing in Alloys" - Transactions of the ASM -
v.46, p.1214 (1954).
- [32] Tiller, W.A. & Rutter, J.W. - Canadian Journal of Physics
v.34, p.96 (1956).
- [33] Prates, M.; Cardoso, R.J. & Pires, O.S. - "Segregação de
Solute na Solidificação de Lingotes" - Metalurgia ABM
v.28, nº 181, p.881 (1972).
- [34] Cole, G.S. & Bolling, G.F. - "The Importance of Natural
Convection in Casting" - Trans Metallurgical Soc. of
AIME - v.233. p.1568 (1965).

- [35] Prates, M. & Pires, O.S. - "A Resistência Térmica da Interface Metal/Molde e sua Importância na Solidificação de Lingotes" - Metalurgia ABM - v.29, nº 184, p. 157 (1973).
- [36] Prates, M.; Fissolo, J. & Biloni, H. - "Solidification Unidireccional de Metales: Parâmetros que Controlan la Ley de Crecimiento" - Metalurgia ABM - v.28, p.593 (1972).
- [37] Prates, M. - "Influência de la Capacidad de Extraccion Calorica Del Sistema Metal/Molde Sobre el Processo de Solidificaccion" - Tese de Doutoramento, Universidad Nacional Del Sur, Departamento de Metalurgia, Buenos Aires (1971).
- [38] Santos, R.G. - "Desenvolvimento de um Método para Análise da Solidificação de Metais em Geometrias Cilíndricas" - Tese de Doutoramento, Universidade Estadual de Campinas - Depto.Eng.Mecânica - Campinas (1980).
- [39] Henzel, F.R. - Trans. Met. Soc. AIME - v.124, p.300 (1937)
- [40] Chalmers, B. - idem ref. (3) - p.259 (1964).
- [41] Walker, J.L. - "Liquid Metals and Solidification" - ASM Cleveland - p.319 (1958).
- [42] Bower, T.F. & Flemings, M.C. - "Formation of the Chill Zone in Ingot Solidification" - Trans.Met.Soc. AIME - v.239, p.216 (1967).
- [43] Biloni, H. - "Relationship Between Segregation Substructures and Casting Structures" - ISI Pl10 - p.74 (1967).
- [44] Biloni, H. & Morando, R. - "On the Nature of Chill Zone in Ingot Solidification" - Trans.met.Soc. AIME - v. 242, p.1121 (1968).

- [45] Prates, M. & Biloni, H. - "Variables Affecting the Nature of the Chill Zone" - Metallurgical Transactions - v.3, p.1501 (1972).
- [46] Walton, D. & Chalmers, B. - "The Origin of the Preferred Orientation in the Columnar Zone of Ingots" - Trans. Met. Soc.AIME - v.216, p.447 (1959).
- [47] Greninger, A.B. - Trans.Met.Soc.AIME - v.143, p.196 (1941)
- [48] Hogan, L.M. & Southin, R.T. - Cast Metals Research - v. 4, p.1 (1968).
- [49] Walker, J.L. - "Physical Chemistry of Process Metallurgy" Interscience, N.York, v.II, p.845 (1961)
- [50] Tarshis, L.A.; Walker, J.L. & Rutter, J.W. - "Experiments On the Solidification Structure of Alloy Castings" Metallurgical Transactions - v.2, p.2589 (1971).
- [51] Chalmers, B. - "The Structure of Ingots" - The Journal of the Australian Institute of Metal - v.8, n° 3, p. 255 (1963).
- [52] Jackson, K.A.; Hunt, J.D.; Uhlmann, D.R. & Seward, III, T.P.- "On the Origin of the Equiaxed Zone in Castings" Trans.Met. Soc. AIME - v.236, p.149 (1966).
- [53] O'Hara, S. & Tiller, W.A. - "On the Mechanism of Crystal Multiplication During Solidification in the Presence of Fluid Motion" - Trans.Met. Soc. AIME - v.239,p.497 (1967).
- [54] Ohno, A. & Motegi, T. - "Formation Mechanism of Equiaxed Zones in Cast Metals" - AFS International Cast Metals Journal - p.28 (1977).
- [55] Southin, R.T. - "Nucleation of the Equiaxed Zone in Cast

Metals" - Trans. Met. Soc. AIME - v.239, p.220 (1967).

- [56] Southin, R.T. - "Dynamic Nucleation of Solidifying Metals" - Proc. Conf. "The Solidification of Metals" - ISI Pl10 - p.305 (1967).
- [57] Ohno, A. & Motegi, T. - "Principles of Graiss Refining of Cast Structures" - AFS Cast Metals Research Journal - v.11 p.45, n° 2 (1975).
- [58] Shinada, Y. & Nishi, S. - "Pore Formation in Al Unidirectionally Solidifying" - v.30, n° 7, p.384 (1980)
- [59] Fredriksson, H. & Svensson, I. - "On the Mechanism of Pore Formation in Metals" - Metallurgical Trans B v.7B, p.599 (1976).
- [60] Campbell, J. - "Pore Nucleation in Solidifying Metals" - Proc. Conf. on "The Solidification of Metals" - ISI Pl10 - p.18 (1967).
- [61] Thomas, P.M. & Gruzleski, J.E. - "Threshold Hydrogen for Pore Formation During the Solidification of Aluminium Alloys" - Metallurgical Trans.B - v. 9B, p.139 (1978).
- [62] Gruzleski, J.E.; Thomas, P.M. & Entwistle, R.A. - "An Experimental Study of the Distribution of Micro porosity in Cast Aluminium Base Alloys" - The Journal of the Institute of British Foundrymen v.71, part 4, p.69 (1978).

CAPÍTULO III

MANIPULAÇÃO DE ESTRUTURA E PROPRIEDADES NA SOLIDIFICAÇÃO.

III.1. INTRODUÇÃO

A variedade de aplicações de um metal qualquer está determinada pela eficiência — diretamente relacionada com as propriedades do material — com que este satisfaz as necessidades tecnológicas que se apresentam. Se assim é, a variedade de aplicações se amplia na medida em que aumenta essa eficiência que, entre outros fatores, depende da amplitude do rol de propriedades químicas, físicas e mecânicas do material.

Interessa-nos, neste capítulo, o exame das necessidades e dos meios disponíveis de manipulação de estrutura e propriedades na solidificação de metais.

A título de exemplo, enfatizaremos o fato de que a maioria das aplicações [1] de componentes de alumínio fundido não requer propriedades mecânicas especiais, isto é, a utilização mais frequente do alumínio se deve a outras características inerentes a ele (que são muitas), tais como: Baixa densidade, alta resistência à corrosão, grande ductilidade, boa condutividade térmica e elétrica. Contudo, com o crescente interesse na utilização do alumínio fundido em aplicações estruturais, cresce também a necessidade de manipulação de estrutura e propriedades na solidificação; e vice-versa. Soma-se ainda o fato de que as qualidades do material fundido interferem diretamente no desempenho dos processos subsequentes de: tratamento térmico, conformação mecânica, usinagem, etc.

Assim sendo, procuraremos examinar os efeitos de fatores tais como: tamanho de grão, quantidade, forma e distribuição de porosidade e presença de inclusões e intermetálicos sobre as propriedades mecânicas de metais fundidos; e também os

meios disponíveis de manipulação desses fatores.

III.2. REFINO DE GRÃO

Por refino de grão entende-se a produção de estruturas metálicas compostas de grãos equiaxiais finos; o que, em outras palavras, significa a supressão da zona colunar normalmente presente e a redução de tamanho dos grãos equiaxiais.

Por esta razão, examinaremos os mecanismos de formação da zona equiaxial sob o ponto de vista de suas potências de refino de grão. Os mecanismos de formação da zona equiaxial conhecidos são:

- (i) Mecanismo do Superesfriamento Constitucional [2].
- (ii) Mecanismo do "Big Bang" [3].
- (iii) Mecanismo da Nucleação Extensiva [9-18].
- (iv) Mecanismo da Quarta Zona [4,5].
- (v) Mecanismo de separação de cristais [6].
- (vi) Mecanismo de Cavitação [19-21].
- (vii) Mecanismo de Multiplicação Cristalina [7,8].

Com excessão dos itens iii e vi, os demais já foram abordados na seção II.4.1 do capítulo anterior. Dando prosseguimento, temos:

Mecanismo de Nucleação Extensiva. Este mecanismo, eleito pela prática convencional de fundição de metais não-ferrosos como um dos mais importantes, baseia-se na formação generalizada de núcleos, na massa líquida, em altíssimas frequências de nucleação, tanto homogênea como heterogênea.

A nucleação homogênea extensiva ocorre no metal líquido submetido a superesfriamentos suficientemente elevados a ponto de desencadear o fenômeno em toda massa líquida. Tal me

canismo não se aplica à prática de fundição convencional por requerer rigoroso controle do processo de solidificação e por aplicar-se somente a pequenos volumes de líquido [9].

O mecanismo de nucleação heterogênea extensiva se dá pela introdução de substratos de nucleação no metal líquido, ou pela introdução de compostos que, reagindo com elementos do banho, dão origem aos substratos. A potência do mecanismo depende da potência derivada das relações energéticas entre substrato, fase sólida e líquido que, em condições favoráveis, permite altas frequências de nucleação, com a formação de estruturas homogêneas, de grãos extremamente finos.

O alumínio, novamente como exemplo, que tem atraído a atenção de vários pesquisadores, comumente recebe tratamento de refino de grão pela adição de inoculantes à base de titânio e titânio-boro [10-13]; embora outros elementos — Nb, Zr, Cr — possam, com menor eficiência [10,14,15], produzir nucleação extensiva. Entretanto, até o momento, não existem conclusões definitivas a respeito de como o titânio e o boro interagem com a massa líquida para formar o substrato propriamente dito.

Segundo Cissé e colaboradores [12,16], o alumínio é nucleado pelo composto TiC e por um composto da forma Al_xTi , nucleado, por sua vez, por um composto complexo de Al, Ti e C, ou, mais provavelmente, pelo composto TiC . Sugerem ainda que o composto Al_3Ti pode também atuar como nucleante e que nem todas as partículas do composto do tipo Al_xTi atuam nesse sentido. Quanto ao boro, supõe-se que a sua principal função seja a de facilitar a formação do intermetálico Al_3Ti [17].

Na mesma linha de investigação, Makino e Nimura concluem que o efeito nucleante do titânio se deve à formação de óxidos, carbeto e nitreto do metal, pois com a redução do conteúdo de oxigênio e nitrogênio de ligas Al-Ni-Co reduz-se a extensão da zona equiaxial [18].

Mecanismo de Cavitação. A cavitação é um fenômeno que ocorre, segundo vários pesquisadores [19-21], quando um sistema metálico que se solidifica é submetido a vibrações de altas frequências ou altas amplitudes. Nestas condições, ocorre uma variação localizada de pressão, numa pequena fração de tem

po, que modifica o ponto de fusão do metal. Segundo Vonnegutt [19], para materiais cujos volumes decrescem com a solidificação, verifica-se uma elevação no ponto de fusão devido a uma elevação da pressão e, para materiais que se expandem na solidificação, ocorre um aumento no ponto de fusão devido ao decréscimo de pressão. Assim sendo, criam-se condições de estabilidade para núcleos sólidos à temperatura mantida no sistema.

A ocorrência de um ou outro mecanismo de formação da zona equiaxial em um dado sistema metálico depende de suas condições particulares; contudo, a prática convencional de fundição e os mais variados trabalhos de pesquisa em laboratório sobre estes fenômenos apontam o mecanismo de nucleação extensiva heterogênea, por inoculação de substratos, e o mecanismo de multiplicação cristalina como sendo os de maior importância no desenvolvimento do conjunto de processos de refino de grão de materiais metálicos.

Os processos de refino de grão podem ser classificados segundo três métodos distintos [22]:

(i) Método Térmico [9,27]. Consiste essencialmente em controlar os fenômenos de transporte de calor que atuam no sistema que se solidifica. Exemplos de processos: controle da taxa de extração de calor, controle dos pontos de nucleação coquilhada.

(ii) Método Mecânico. Consiste essencialmente em controlar e interferir sobre os movimentos convectivos da massa líquida. Exemplos: vibração do molde [20,21], irradiação ultrasônica do banho [28], agitação eletromagnética [29-31], gasosa [5,32-35] ou mecânica [36], controle da geometria e superfície de alimentadores [37].

(iii) Método Químico. Consiste essencialmente em interferir físico-quimicamente na massa líquida do metal que se solidifica. Exemplos: adições de elementos de liga [11,13], inoculação do material fundido por partículas discretas [14,38], inoculação do material fundido via pintura do molde.

Entretanto, apesar do conceito generalizado de

que a redução no tamanho de grão implica diretamente na melhoria das propriedades mecânicas dos materiais [13,22-24], será mais prudente afirmarmos que, no alumínio, o efeito resultante das operações de refino de grão é o de homogeneização estrutural, com ferida pela equiaxialidade e uniformidade de tamanho dos grãos e que, portanto, a pura e simples redução do tamanho de grão pode não conduzir a determinadas melhorias de propriedades mecânicas.

Eady e colaboradores [25] afirma que a estrutura colunar exhibe maiores limites de escoamento e de resistência à tração, mas com marcada direcionalidade e com baixa ductilidade; enquanto que as estruturas de grãos equiaxiais finos apresentam um adequado balanço de propriedades, sendo, por essa razão, mais desejáveis em geral. Campos e Pagnano [26] concluem que o tamanho de grão pouco influi no limite de escoamento e no alongamento da liga de alumínio 2024 (condição T4); explicando essa baixa dependência em termos da energia de falha de empilhamento que, nos metais de estrutura cúbica de face centrada, por ser alta, facilita os fenômenos de deslizamento cruzado.

Sob outro aspecto, Cibula [24] conclue que o refino de grão modifica a forma dos poros intergranulares formados por contração volumétrica nas ligas de alumínio fundido, melhorando, dessa forma, as propriedades de resistência mecânica desses materiais. Acrescentando que esse efeito nas propriedades pode ser reduzido pela presença de constituintes intergranulares frágeis.

III.3. POROSIDADE: QUANTIDADE, FORMA E DISTRIBUIÇÃO

Em termos de desempenho de materiais fundidos frente a solicitações mecânicas, parecem-nos desejáveis as condições que conduzam a reduzidas quantidades e à isotropia de forma e distribuição de porosidade. Contudo, como observam Shukla e colaboradores [39], não existe até o momento um quadro unificado de condições que conduzam a níveis mínimos de porosidade e à conseqüente melhoria das propriedades mecânicas do fundido. Tampouco existem conclusões definitivas sobre os mecanismos de formação dos poros - e, portanto, sobre os meios de eliminá-los - e

sobre as relações entre quantidade, forma e distribuição de poros e propriedades mecânicas.

Antes para apontar a complexidade resultante das interações entre fenômenos relativos à questão proposta, do que para definir as tais condições procuradas, citaremos algumas das conclusões a que chegaram vários pesquisadores: Cibula [24], já anteriormente citado, trabalhando com ligas de alumínio fundido de alta resistência mecânica, conclue que o refino de grão dessas ligas modifica a forma dos poros de contração volumétrica intergranulares, melhorando, desse modo, as propriedades mecânicas dos materiais; desde que a quantidade de constituintes intergranulares frágeis seja pequena. Conclue ainda que a quantidade de poros não afeta o comportamento mecânico dessas ligas. Relevando, dessa maneira, a importância dos fatores tamanho e forma. Grusleski e colaboradores [40] afirmam que o conhecimento dos modos de distribuição de porosidade é de interesse na medida em que dá uma idéia dos graus mínimo e máximo de qualidade do fundido, sugerindo que a simples medida do nível médio de porosidade não pode conduzir a conclusões dessa natureza. Cole e colaboradores [41], referindo-se a um processo de refino de grão ao qual atribuem a qualidade de introdutor de poros no fundido, afirmam que a simples presença de porosidade afeta as qualidades mecânicas do material. E assim por diante.

Lembrando-nos das conclusões de Campbell [42], já expostas na seção II.4.2, podemos supor que, de um modo geral, a cada técnica de refino de grão estão associados um ou mais mecanismos de formação de poros, com variações de quantidade, forma e distribuição.

Do mesmo modo que Shukla e colaboradores [39], investigando a respeito do efeito de vibrações mecânicas (processo mecânico de refino de grão) na produção de poros em lingotes de ligas de alumínio, determinaram as condições particulares do processo - caracterizadas por parâmetros tais como frequência, variação de amplitude e energia de vibração introduzida no sistema - em que os níveis de porosidade são minimizados, cabe-nos investigar, para um determinado conjunto de processos de fundição, as condições que contribuem da melhor forma em todos os sentidos necessários para a melhoria das propriedades específica

camente requeridas.

III.4. MICROSEGREGAÇÃO

A microsegregação comumente produz gradientes de concentração nas fases primárias - "coring" - e precipitação de segundas fases em quantidades maiores que aquelas previstas pelos diagramas de fase de equilíbrio. Esses precipitados de segunda fase são os mais prejudiciais ao desempenho mecânico do metal [1,24].

A redução ou eliminação desses precipitados pode ser alcançada através de tratamentos térmicos de homogeneização, cujo desempenho é dependente dos tamanhos dos espaçamentos interdendríticos resultantes do processo de solidificação [43,44].

O grau de microsegregação pode também ser expresso pela equação [1]:

$$\delta_i = (C_M - C_m) / (C_M^0 - C_m^0) \quad (\text{III.1})$$

onde:

δ_i = índice de microsegregação residual do elemento i;

C_M = máxima concentração do soluto i (nos espaços interdendríticos);

C_M^0 = concentração inicial máxima do elemento i;

C_m = mínima concentração do soluto i (nos centros dos ramos dendríticos) e

C_m^0 = concentração inicial mínima do elemento i.

De modo que, antes da homogeneização $\delta_i = 1$ e depois de completa homogeneização $\delta_i = 0$.

O valor que δ_i atinge após um tratamento de homogeneização depende do coeficiente de difusão (D_s) do elemento i no sólido à temperatura do tratamento, do tempo de tratamento (t) e da distância de difusão (l), que é da ordem do espaçamento interdendrítico l . Temos que:

$$\delta_i \propto \frac{D_{s.t}}{l^2} \quad (\text{III.2})$$

Dessa forma, a redução do espaçamento interdendrítico — traduzido pelo parâmetro l — resulta na redução no tempo de homogeneização.

Segundo Mondolfo e Barlock [45], o espaçamento interdendrítico decresce com o aumento do superaquecimento, apesar do conseqüente aumento do tempo de solidificação. Bainbridge [1] afirma que a redução local do tempo de solidificação, usualmente produzida pelo aumento da taxa de extração de calor, reduz os espaçamentos interdendríticos.

O material apresentado neste capítulo leva-nos a concluir que o esforço de obtenção de elevadas potências de refino de grão não é suficiente, quando o objetivo almejado é a obtenção de fundidos com qualidades mecânicas melhoradas. Cabe a qualquer processo de refino de grão, com o mesmo objetivo, operar sob as condições que conduzam, no mínimo, à redução dos efeitos da porosidade sobre as qualidades mecânicas do fundido, ou melhor, operar sob condições que conduzam a um balanço de efeitos, cujo resultado seja a melhoria de propriedades.

REFERÊNCIAS

- [1] Bainbridge, I.F. - "Cast Aluminium" - The Journal of the Australian Institute of Metals - v.20, nº 1, p. 2 (1975).
- [2] Winegard, W.C. & Chalmers, B. - "Supercooling and Dendritic Freezing in Alloys" - Trans. of ASM - v.46,p. 1214 (1954).
- [3] Chalmers, B. - "The Structure of Ingots" - The Journal of Australian Institute of Metals - v.8, nº3, p. 255 (1963).
- [4] Southin, R.T. - "Nucleation of the Equiaxed Zone in Cast Metals" - Trans.Met.Soc.AIME, v.239,p.220 (1967).
- [5] Southin, R.T. - "Dynamic Nucleation of Solidifying Metals" Proc. Conf. on "The Solidification of Metals" - ISI Publ.110 - p.305 (1967).
- [6] Ohno, A. & Motegi, T. - "Formation Mechanism of Equiaxed Zones in Cast Metals" - AFS International Cast Metals Journal p.28 (1977).
- [7] O'Hara, S. & Tiller, W.A. - "On the Mechanism of Crystal Multiplication During Solidification in the Presence of Fluid Motion" - Trans.Met. Soc. AIME -v. 239, p.497 (1967).
- [8] Jackson, K.A.; Hunt, J.D.; Uhlmann, D.R. & Seward, III,T. P. - "On the Origin of the Equiaxed Zone in Castings" - Trans.Met. Soc.AIME - v.236,p.149 (1966).
- [9] Duwez, P. & Willens, R.H. - "Rapid Quenching of Liquid Alloys" - Trans. Met.Soc.AIME- v.227,p.362 (1963).

- [10] Cibula, A. - "The Mechanism of Grain Refinement of Sand Casting In Aluminium Alloys" - Journal of the Institute of Metals" - v.76, p.361 (1949-50).
- [11] Davies, I.G.; Dennis, J.M. & Helawell, A. - "The Nucleation of Aluminum Grains in Alloys of Aluminum with Titanium and Boron" - Metallurgical Transactions v.1, p.275 (1970).
- [12] Cissé, J.; Kerr, H.W. & Bolling, G.F. - "The Nucleation and Solidification of Al-Ti Alloys" - Metallurgical Transactions - v.5, p.633 (1974).
- [13] Jones, G.P. & Pearson, J. - "Factors Affecting the Grain Refinement of Aluminum Using Titanium and Boron Additives" - Metallurgical Transactions B - v. 7B, p.223 (1976).
- [14] Pontes, P.S.; Robert, M.H. & Cupini, N.L. - " Refinador de Grão de Alumínio, à Base de Nióbio " - Metalurgia ABM - v.36, nº267, p.85 (1980).
- [15] Delaware, G.W. & Smith, R.W. - "The Mechanism of Grain Refinement in Dilute Aluminium Alloys" - Metallurgical Transactions - v.2, p. 1733 (1971).
- [16] Cissé, J.; Bolling, G.F. & Kerr, H.W. - Journal of Crystal Growth, v.13/14, p.777/81 (1972).
- [17] Cornish, A.J. - "The Influence of Boron on the Mechanism of Grain Refinement in Dilute Aluminium - Titanium Alloys" - Metal Science, v.19, p.447 (1975).
- [18] Makino, N. & Minura, Y. - "Technics to Achieve Texture in Permanent Magnet Alloy Systems" - Journal of Applied Physics - v.36, nº3, p.1185 (1965).
- [19] Vonnegutt, B. - "Thermodynamics in Physical Metallurgy"- ASM Cleveland - p.281 (1958).

- [20] Frawley, J.J. & Childs, J.W. - "Dynamic Nucleation os Su
percooled Metals" - Trans. Met. Soc. AIME - v.
242, p.256 (1968).
- [21] Southin, R.T. - "The Influence of Low-Frequency Vibra
tion on the Nucleation of Solidifying Metals" -
Journal of the Institute of Metals - v.94, p.401
(1966).
- [22] Feest, E.A. - "Refino de Grão de Ligas de Alto Ponto de
Fusão e as Implicações da Teoria Clássica de Nu
cleação" - Metalurgia ABM - v.30, nº 194, p.19
(1974).
- [23] Cupini, N.L. - "Desenvolvimento de um Processo para Refi
no de Grão do Alumínio Fundido Baseado na Aplica
ção de Recobrimentos Voláteis à Interface Metal/
Molde" - Tese de Doutorado - Faculdade de En
genharia de Campinas - UNICAMP - p.2.45 (1978).
- [24] Cibula, A. - "The Effect of Grain-Size on the Tensile
Properties of High - Strenght Cast Aluminium
Alloys" - Journal of the Institute of Metals -
v.76, p.361 (1949-50).
- [25] Eady, J.A.; Smith, I.O. & Adam, C.McL. - Journaç of the
Institute of Metals - v. 101, p.162 (1973).
- [26] Campos, V.S. & Pagnano, C.A.G. - "Influência do Tam^oho
de Grão nas Propriedades Mecânicas da Liga de
Alumínio 2024" - Metalurgia ABM - v.30, nº 200,
p.489 (1974).
- [27] Spittle, J.A.; Dellamore, G.W. & Smith, R.W. - "Formation
of Equiaxed Zone in Small Ingots" - Proc.Conf.on
"The Solidification of Metals" - ISI Publ.110 -
p.318 (1967).

- [28] Lane, D.H. & Tiller, W.A. - "The Application of Ultrasonic Energy to Ingot Solidification (II)" - Trans. Met. Soc. AIME - v.218, p.991 (1960).
- [29] Uhlmann, D.R.; Seward, III, T.P. & Chalmers, B. - "The Effect of Magnetic Fields on the Structure of Metal Alloy Castings" - Trans. Met. Soc. AIME - v.236, p.527 (1966).
- [30] Langenberg, F.C.; Pestel, G. & Honeycutt, C.R. - "Grain Refinement of Steel Ingots by Solidification in a Moving Eletromagnetic Field" - Trans. Met. Soc.
- [31] Johnston, W.C.; Kotler, G.R.; O'Hara, S.; Ashcom, H.V. & Tiller, W.A. - "Grain Refinement via Electromagnetic Stirring During Solidification" - Trans. Met. Soc. AIME - v.233, p.1856 (1965).
- [32] Sundaresan, S. & Uthirapathy, P. - "Grain Refinement in Aluminum and its Alloys" - AFS Transactions - v. 87, p.209 (1979).
- [33] Cupini, N.L.; Campos, C.A.B.; Nazar, A.M.M. & Campos, M. P. - " Refino de Grão na Solidificação do Alumí - nio pela Aplicação de Revestimentos Efervescentes" Metalurgia ABM - v.33, nº230, p.21 (1977).
- [34] Nazar, A.M.M.; Cupini, N.L. & Campos, M.P. - "Efeito da Temperatura de Vazamento sobre o Refino de Grão do Alumínio Comercial por meio de Recobrimento Efervescente no Molde" - Metalurgia ABM - v.34, nº 249, p.563 (1978).
- [35] Robert, M.H.; Cupini, N.L. & Campos, M.P. - "Refino de Grão por Revestimentos Voláteis de Lingoteiras na Solidificação de Alguns Metais Não-Ferrosos" - Metalurgia ABM - v.35, nº 262, p.607 (1979).

- [36] Mello, J.D.B. & Clyne, T.W. - "Efeito da Agitação Mecânica na Estrutura de Solidificação do Alumínio Comercial Puro" - Metalurgia ABM - v.35, nº258, p. 311 (1979).
- [37] Arruda, A.C.F. & Santos, R.G. - "Influência da Turbulência e Temperatura de Vazamento na Estrutura Final de Peças Fundidas de Alumínio" - Metalurgia ABM - v.35, nº 264, p.735 (1979).
- [38] Cole, G.S.; Casey, K.W. & Bolling, G.F. - "The Solidification of Inoculated Aluminium Alloys" - Metallurgical Transactions - v.1, p.1413 (1970).
- [39] Shukla, D.P.; Goel, D.B. & Pandey, P.C. - "Effect of Vibration on the Formation of Porosity in Aluminum Alloy Ingots" - Metallurgical Transactions, B - v.11B, p.166 (1980).
- [40] Gruzleski, J.E.; Thomas, P.M. & Entwistle, R.A.- "An Experimental Study of the Distribution of Microporosity in Cast Aluminium Base Alloys" - The Journal of the Institute of British Foundrymen - v. 71, part 4, p.69 (1978) .
- [41] Cole, G.S.; Cissé, J.; Kerr, H.W. & Bolling, G.F.- "Grain Refinement in Al and Al Alloys" - AFS Transactions p.211 (1972).
- [42] Campbell, J. - "Pore Nucleation in Solidifying Metals" - Proc.Conf. on "The Solidification of Metals" -ISI Publ. 110 - p.18 (1967).
- [43] Flemings, M.C. - "Solidification Processing" -McGraw-Hill N. York (1974).
- [44] Fainstein, D.; Bolling, G.F. & Biloni, H. - Metallurgical Transactions - v.2, p.1315 (1971).

- [45] Mondolfo, L.F. & Barlock, J.G. - "Effect of Superheating on Structure of Some Aluminium Alloys" - Metallurgical Transactions, B - v, 6B - p.565 (1975).

CAPÍTULO IV

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS: MÉTODOS, MATERIAIS E EQUIPAMENTOS.

IV.1. MÉTODOS EXPERIMENTAIS:

IV.1.1 FUNDIÇÃO.

Na realização dos trabalhos experimentais foi utilizado o alumínio de "grau de pureza comercial" (99,6%); fundido em cadinhos de carbetto de silício internamente protegidos por recobrimento à base de alumina, em forno tipo poço de resistência elétrica, com potência de 7kw.

As operações de limpeza do metal líquido se restringiram apenas à retirada da escória sobrenadante, sem qualquer tratamento químico de desgaseificação e de proteção de banho.

Os vazamentos foram feitos a 690,720 e 760°C. O controle de temperatura durante a fusão, o vazamento e a solidificação foi efetuado através de termopares cromel-alumel acoplados a um registrador potenciométrico de temperaturas.

Os moldes cilíndricos de aço ABNT 1020 (com 60mm de diâmetro interno, 120 mm de altura e 5 mm de espessura de parede, revestidos internamente com pintura à base de alumina) e as posições do tubo de aço inox injetor do gás para borbulhamento (com 6mm de diâmetro externo e 4,5mm de diâmetro interno, também protegido pela pintura à base de alumina) e do termopar (com tubo de proteção de 1,5 mm de diâmetro externo, revestido com pintura à base de grafite, para facilitar sua retirada do lingote) são ilustrados pelos esquemas das figuras IV.1 e IV.2.

As vazões de gás inerte ao metal, injetado para produzir o borbulhamento, variavam entre 0,2 e 1,0 l/min.; com os períodos de borbulhamento se estendendo desde o instante em

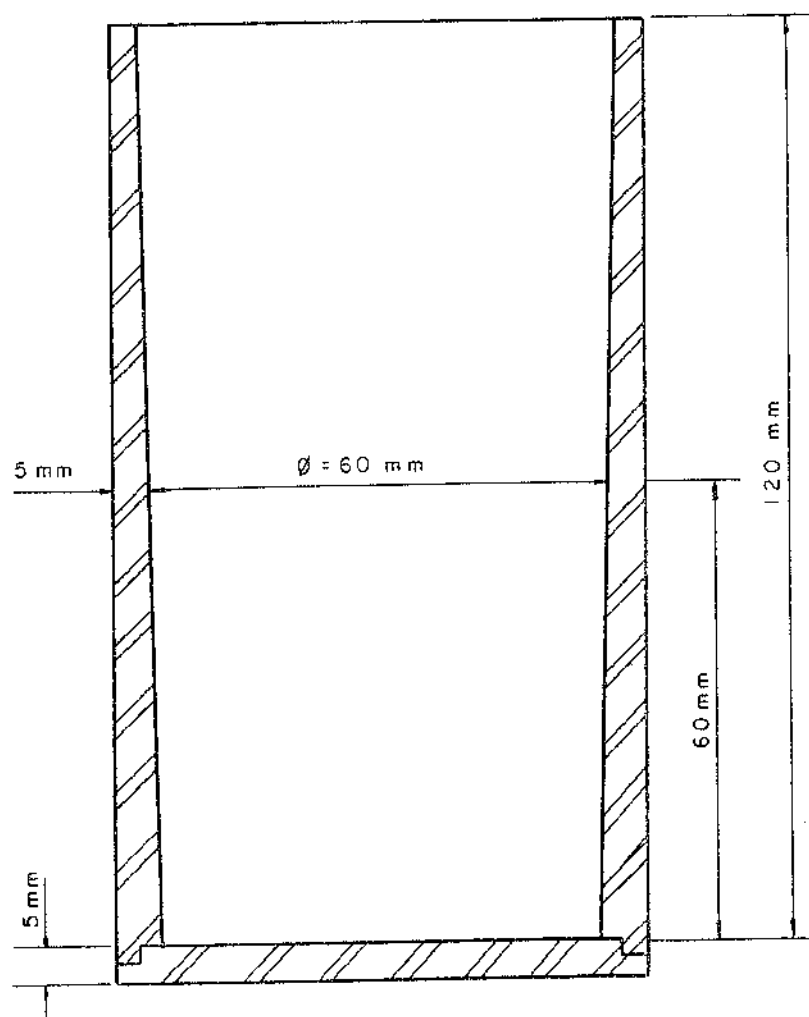


Figura IV.1 - Dimensões dos moldes de
aço ABNT 1020.

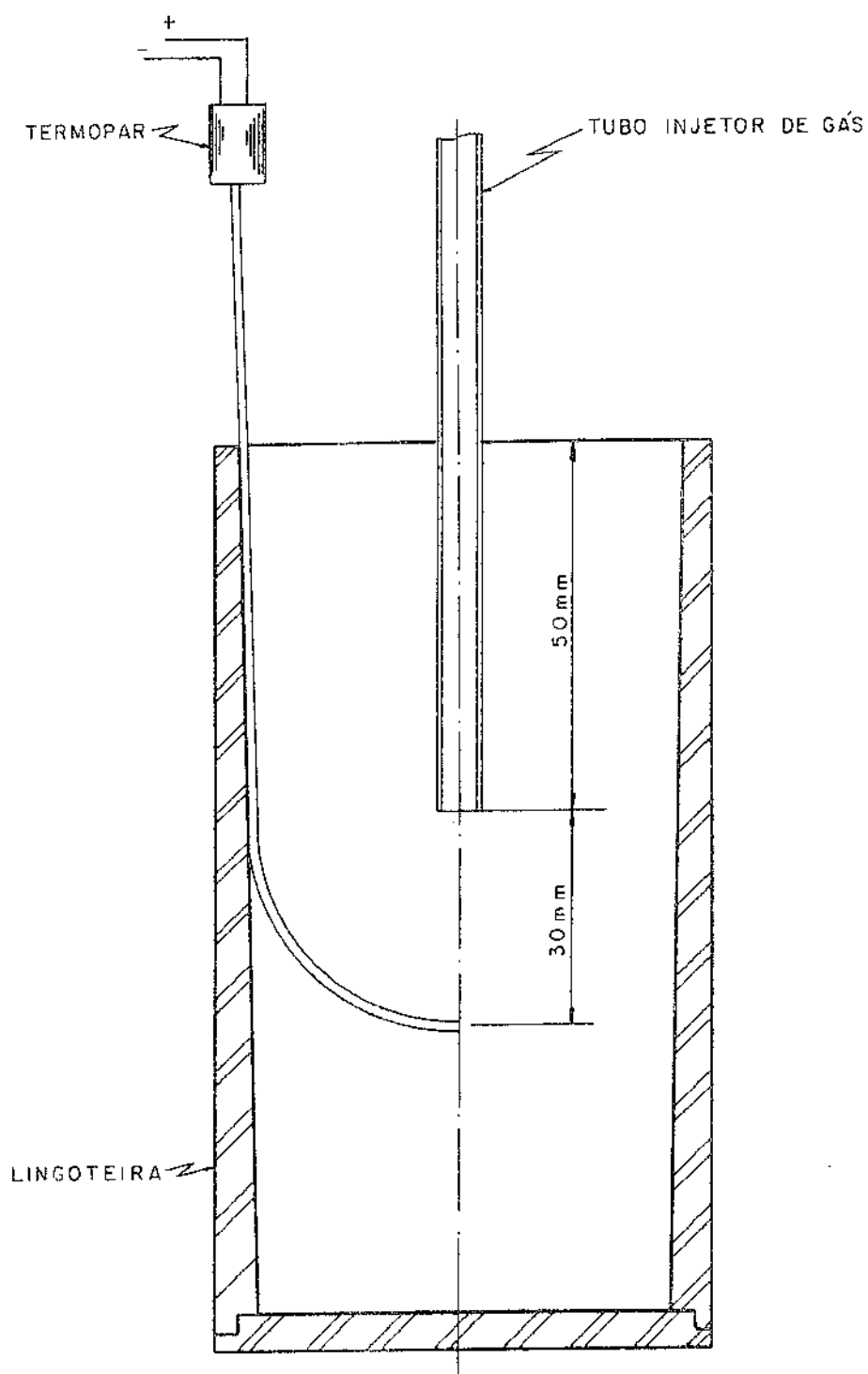


Figura IV.2 - Esquema da montagem do tubo de borbulhamento e do termopar dentro do molde de aço cilíndrico.

que a ponta do tubo injetor entra em contato com o líquido até a completa solidificação do metal. A profundidade do tubo injetor dentro do molde está baseada na altura do pé do rechupe característica do metal de trabalho — observada em vazamentos sem borbulhamento —, de modo que o borbulhamento ocorra até o final da solidificação total.

Algumas experiências foram efetuadas com variações no tempo de borbulhamento, em relação ao tempo de eliminação do superaquecimento do metal vazado.

As condições estabelecidas para referência foram:

(1) Lingotes vazados a 690, 720 e 760°C, sob as mesmas condições dos demais vazamentos, sem a injeção de gás para borbulhamento.

IV.1.2. METALOGRAFIA

(1) Observações Macrográficas.

Para obtenção das macrografias, todos os lingotes foram serrados longitudinalmente ao meio, usinados por operação de torneamento de faceamento (sob cuidados que eliminassem as distorções estruturais introduzidas pela operação de serramento e que evitassem novas interferências na estrutura do metal), lixados com lixas de granulações 100, 150, 220, 320 e 400 e atacados quimicamente com uma solução em água de 640ml de ácido clorídrico, 160ml de ácido nítrico e 40ml de ácido fluorídrico (1% de solução).

As macrografias foram utilizadas para verificação dos tipos e quantidades relativas de regiões estruturais —equiaxial e colunar —, medidos através de método planimétrico aplica

do sobre as metades inferiores dos lingotes (considerando que as metades superiores tenham atuado com as funções de massalote) e para medições de tamanhos de grão, estimados através da contagem das intersecções dos contornos de grão com circunferências de diâmetros conhecidos [1].

Foram feitas observações também quanto à presença de macro-defeitos.

(ii) Observações Micrográficas.

Para a obtenção das micrografias, as amostras foram lixadas com lixas de granulações até 600 e polidas eletroliticamente, com eletrólito composto por 78 ml de ácido perclórico, 50 g de ácido tartárico, 100ml de butilglicol, 700 ml de álcool etílico e 100ml de água destilada.

A figura IV.3 apresenta o esquema de um lingote em corte longitudinal com a região de observação micrográfica demarcada.

As micrografias foram utilizadas principalmente para observação de microdefeitos.

IV.1.3. ENSAIOS MECÂNICOS

(i) Ensaio de Resistência à Tração

Os corpos de prova para os ensaios de resistência à tração foram extraídos dos lingotes segundo esquema apresentado na figura IV.3, seguindo a norma ABNT MB-4 (1953). Os ensaios foram realizados numa máquina para ensaio de tração marca INSTRON modelo 1127, com velocidade de aplicação da carga de 5 mm/min (velocidade da travessa) e fundo de escala 500kgf. Os parâmetros medidos foram: alongamento (A%), limite 0,5% de deformação ($\sigma_{0,5}$) e limite de resistência à tração (σ_t). Com a temperatura ambiente durante os ensaios de 19°C.

(ii) Dureza Brinell

Os corpos de prova para medida de dureza Brinell

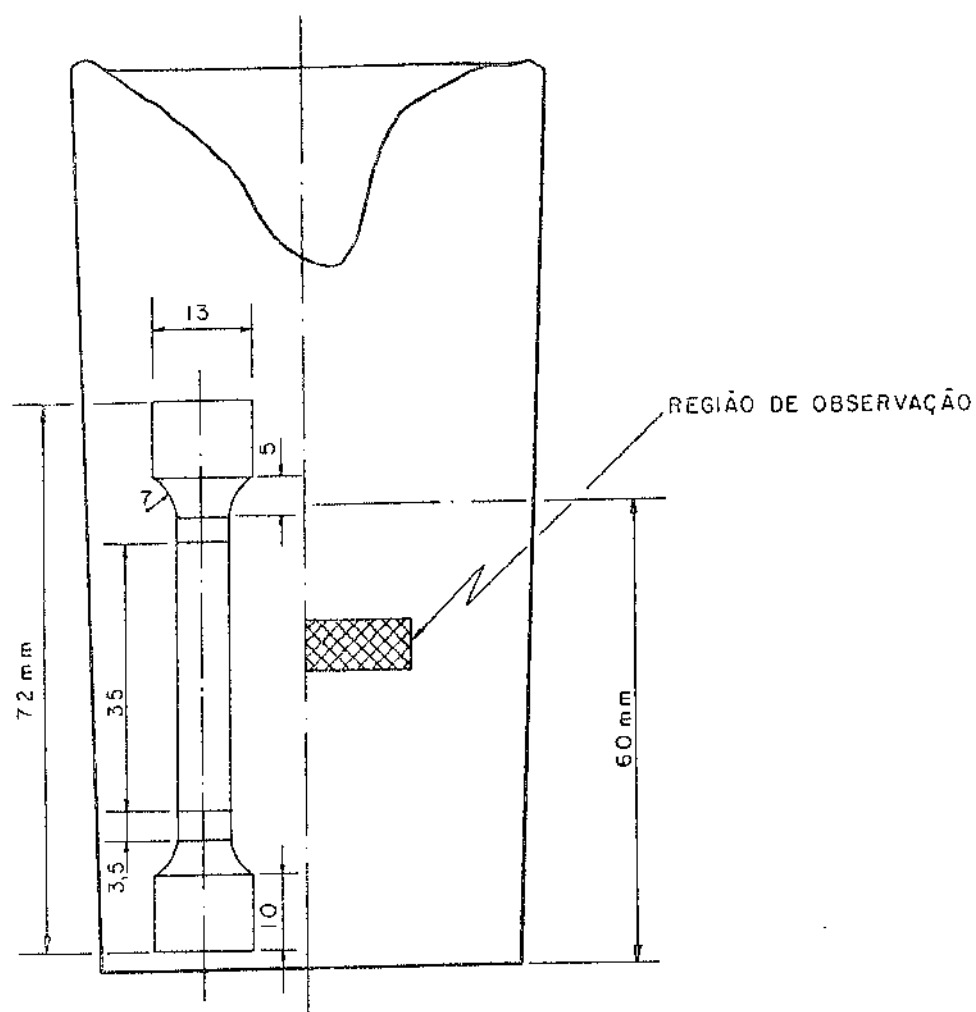


Figura IV.3 - Esquema de um lingote em corte longitudinal, apresentando a região genericamente utilizada para observações micrográficas e a posição de extração do corpo de prova para os ensaios de resistência à tração.

foram preparados segundo método proposto por Souza [2], utilizando-se a metade inferior do lingote (figura IV.4), com a superfície de ensaio usinada por plaina e lixada até lixa de granulção 400. Os parâmetros utilizados no ensaio foram: carga(Q) de 500kg, esfera com diâmetro (D) de 10mm e tempo de aplicação da carga de 1 min.

IV.1.4. MEDIDAS DE DENSIDADE DO ALUMÍNIO SÓLIDO.

As medidas de densidade de alumínio sólido foram feitas com o propósito de avaliar o grau médio de porosidade (poros internos) no alumínio fundido.

Os lingotes foram recortados em forma de pastilhas, cujas superfícies foram polidas para evitar a reclusão de bolhas de ar. As medidas foram feitas segundo o método proposto por Moyer [3]. A densidade do sólido é dada pela equação seguinte:

$$\delta_s = \frac{M_s - \delta_a}{M_s - M_i} \quad (IV.1)$$

Onde:

M_s = massa do material a seco

M_i = massa do material imerso em água

δ_a = densidade da água à temperatura de ensaio.

Foram medidas as densidades dos lingotes de referência e dos lingotes que passaram pelo processo de borbulhamento.

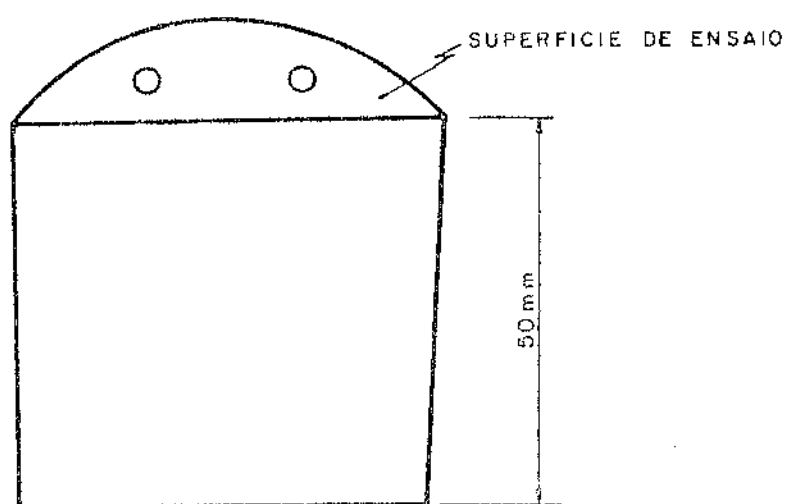


Figura IV.4 - Corpo de prova para o ensaio de dureza Brinell (metade inferior do lingote).

IV.2. LISTA GERAL DE MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

- 1) Metal de trabalho: alumínio de "grau de pureza comercial" (99,6%) .
- 2) Gás inerte para borbulhamento [4,5]: Nitrogênio SS, tipo G da White Martins e argônio de alta pureza.
- 3) Cadinhos de carvão de silício, marca Salamander.
- 4) Forno poço de resistência elétrica de 7kw de potência com limite superior de temperatura em torno de 1200°C construído com fio Kanthal A-1 de 3 mm de diâmetro.
- 5) Lingoteiras de aço ABNT 1020 (figura IV.1)
- 6) Tinta à base de alumina, marca Dycote 39- FOSECO (Dycote 39 misturado com água, na proporção de 5 : 6 em peso).
- 7) Tinta à base de grafite coloidal.
- 8) Medidor de vazão de gases (fluxômetro), marca LANDA-OMEL , com faixa de vazões de 0,1 até 1,2 l/min. (Figura IV.5).
- 9) Tubo de aço inox para injeção do gás para borbulhamento - ϕ int. = 4,5mm.
- 10) Mangueiras de PVC e de polietileno e conexões para montagem de conexão entre reservatório de gás, fluxômetro e tubo injetor (figura IV.5).
- 11) Dois suportes universais, para fixação do fluxômetro, do termopar e do tubo de injeção (figura IV.5).
- 12) Termopares cromel-alumel:

(i) com tubo de proteção de 6mm de diâmetro externo, para

medidas de temperaturas durante a fusão e

(ii) com tubo de proteção de 1,5mm de diâmetro externo, para registro das temperaturas durante a solidificação.

- 13) Registrador potenciométrico de temperaturas, com dois canais independentes, precisão de $\pm 10^{\circ}\text{C}$ e sensibilidade de 50 mV; marca YOKOGAWA 3047.
- 14) Máquina para ataque eletrolítico de amostras metálicas, marca Polisecc, modelo C-20.
- 15) Materiais de laboratório metalográfico: lixas, lixadeira, reagentes químicos para ataque de amostras, politrizes, etc.
- 16) Microscópio ótico marca Olympus e equipamento fotográfico.
- 17) Máquina de ensaio de tração marca INSTRON 1127.
- 18) Máquina para ensaio de dureza Brinell (HB).
- 19) Balança de precisão, marca Mettler H33-AR, $d=0,1\text{mg}$.
- 20) Equipamentos de laboratório de fabricação e montagem: serra tico-tico, torno, plaina, etc.

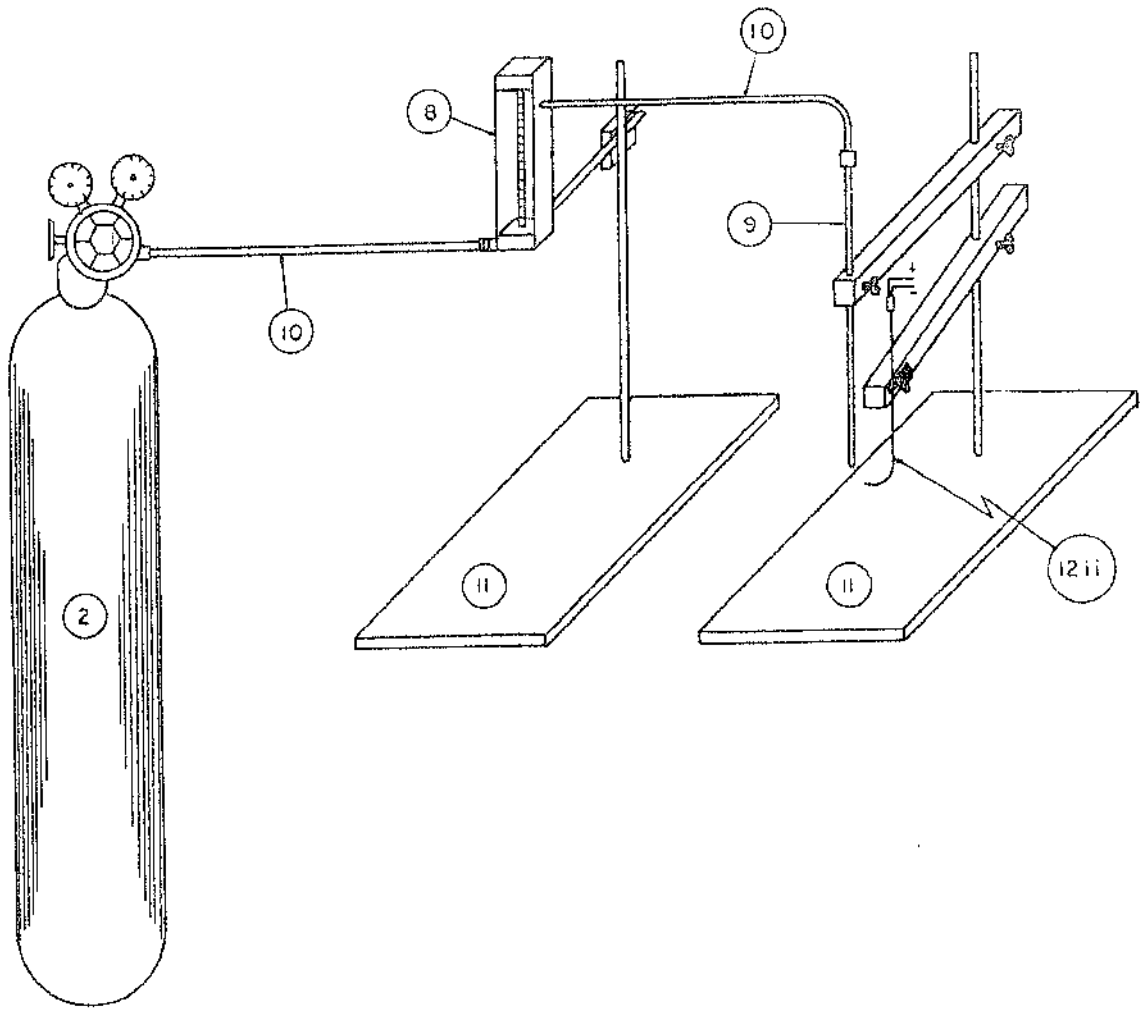


Figura IV.5 - Esquema do sistema de injeção de gás para borbulhamento.

REFERÊNCIAS

- [1] Hilliard, J.E. - "Estimating Grain Size by the Intercept Method" - Metal Progress - v.85, nº 5, p.99 (1964).
- [2] Souza, S.A. - "Ensaíes Mecânicos de Materiais Metálicos" - Ed. Edgard Blücher Ltda., 3ª edição (1977).
- [3] Moyer, K.H. - "Measuring Density of p/m Materials With Improved Precision" - The International Journal of Powder Metallurgy, v.15, nº 1, p.29 (1979).
- [4] Southin, R.T. - "Dynamic Nucleation of Solidifying Metals" - "The Solidification of Metals" - ISI Publ. 110, p.305 (1967).
- [5] Sundaresan, S. & Uthirapathy, P. - "Grain Refinement in Aluminum and Its Alloys" - Transactions of the American Foundrymen's Society - v.87, p.209 (1979).

CAPÍTULO V

RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÕES

Todos os dados resultantes do procedimento experimental deste trabalho estão presentes na tabela V.1. Na segunda, terceira e quarta colunas desta tabela estão colocados os elementos de identificação de cada lingote (nome da amostra, temperatura de vazamento e vazão do gás injetado para o borbulhamento). As colunas seguintes apresentam os dados correspondentes: tamanho médio de grão (ϕ_m), porcentagem de área refinada, densidade do alumínio solidificado (ρ), limite de resistência à tração (σ_t), limite convencional 0,5% de escoamento ($\sigma_{0,5}$), alongamento (A%), dureza Brinell (HB) e, na última coluna, informações particulares referentes as amostras.

A efetividade do borbulhamento de gases como tratamento de refino de grão é inquestionável. Demonstrada por Southin [01], e comprovada por outros pesquisadores [02], não é, portanto, o objeto de nossas investigações. Contudo, através dos dados obtidos, podemos apresentar resultados significativos a respeito do comportamento do processo quanto a relações entre tamanho médio de grão e porcentagem de área refinada com os parâmetros: temperatura de vazamento, vazão de gás, tempo de borbulhamento e posicionamento do tubo injetor de gás para o borbulhamento.

O ponto de enfoque de nossas atenções - fundamento do único argumento de restrição ao processo [03] - é a qualidade mecânica dos produtos resultantes deste tratamento de refino de grão, sobre o que nos concentraremos mais adiante.

V.1.- PORCENTAGEM DE ÁREA REFINADA

Semelhantes aos lingotes obtidos por Southin [01]

número de ordem	nome da amostra	temperatura de vazamento (°C)	vazão de gás (litro/minuto)	tamanho médio de grão (µm)	porcentagem de área refinada	densidade (g/cm ³)	limite de resistência (kgf/mm ²)	limite 0,5% de escoamento (kgf/mm ²)	alongamento (%)	dureza Brinell (HB)	observações
01	FLG1	760	0,20	309	54	2,70	7,08	2,9	38,4	19,4	O borbulhamento dos lingotes
02	FLG2	720	0,20	362	61	2,70	7,08	3,1	27,6	20,1	FLG 1 a 15 foi feito com argônio de
03	FLG3	690	0,20	371	69	2,70	7,52	3,2	47,6	20,0	alta pureza
04	FLG4	760	0,50	560	58	2,71	7,27	3,5	36,0	19,8	
05	FLG5	720	0,50	401	71	2,70	7,70	3,4	54,0	20,1	
06	FLG6	690	0,50	225	79	2,70	7,72	4,1	27,7	20,9	
07	FLG7	760	1,00	410	68	2,71	7,36	3,3	-	20,2	
08	FLG8	720	1,00	376	72	2,70	7,57	3,3	35,2	20,8	
09	FLG9	690	1,00	316	80	2,71	7,56	3,6	41,4	20,6	
10	FLG10	760	0,35	423	53	2,68	6,72	2,8	30,5	19,3	
11	FLG11	720	0,35	424	64	2,71	7,17	4,3	36,9	20,0	
12	FLG12	690	0,35	227	73	2,70	7,39	3,5	42,0	20,1	

13	FLG13	760	0,65	403	69	2,71	7,23	3,3	43,7	19,4	
14	FLG14	720	0,65	526	72	2,70	7,28	3,6	40,2	19,7	
15	FLG15	690	0,65	222	88	2,70	7,32	3,6	48,6	20,1	
16	FLG22	760	0,35	395	57	-	6,64	2,9	31,1	-	Os lingotes de FLG22 a FLG39 foram
17	FLG23	720	0,35	375	66	-	6,98	2,8	41,4	-	produzidos com alumínio refundido, sem
18	FLG24	690	0,35	382	74	-	6,98	2,9	47,0	-	qualquer tratamento de degaseificação
19	FLG25	760	0,65	416	75	-	6,99	2,6	41,6	-	O borbulhamento foi feito com nitrogê-
20	FLG26	720	0,65	382	73	-	7,13	3,1	35,3	-	nio super-sêco.
21	FLG27	690	0,65	391	78	-	7,12	2,7	43,5	-	
22	FLG31	760	0,20	591	50	-	6,70	2,7	37,5	-	
23	FLG32	720	0,20	531	60	-	6,84	2,9	32,0	-	
24	FLG33	690	0,20	614	62	-	6,92	2,8	44,2	-	
25	FLG34	760	0,50	631	66	-	6,88	2,9	41,8	-	
26	FLG35	720	0,50	457	64	-	6,94	3,1	39,9	-	
27	FLG36	690	0,50	425	71	-	7,02	2,8	37,1	-	
28	FLG37	760	1,00	606	66	-	6,98	3,0	34,3	-	
29	FLG38	720	1,00	411	72	-	7,18	3,1	45,4	-	
30	FLG39	690	1,00	468	76	-	7,07	3,1	27,6	-	

TABELA V.1 - QUADRO GERAL DOS RESULTADOS OBTIDOS

31	REF.690	690	-	-	0	2,70	5,68	2,8	19,3	-	
32	REF.720	720	-	-	0	2,70	5,71	2,8	25,6	-	
33	REF.760	760	-	-	0	2,71	5,14	2,7	24,5	-	
34	TG5	720	0,50	-	0	-	-	-	-	-	tempo de borbulhamento = 5 segundos.
35	TG25	720	0,50	-	68	-	-	-	-	-	tempo de borbulhamento = 25 segundos.
36	TG40	720	0,50	-	71	-	-	-	-	-	tempo de borbulhamento = 40 segundos.
37	LG3	720	1,00	-	-	-	-	-	-	-	lingote vazado em molde de areia.
38	LG6	720	0,70	-	-	-	-	-	-	-	solid.c/tubo de injeção imerso até fundo lingot.
39	LG8	720	1,00	-	-	-	-	-	-	-	solid.c/tubo de injeção imerso até fundo lingot.
40	LG14	690	1,00	-	-	-	-	-	-	-	vaz.em lingot.de aço aquecida p/vaz.ant.720° C
41	LG15	760	1,00	-	-	-	-	-	-	-	vaz.em lingot.de aço aquec.p/vazamento ant." "

eaos lingotes produzidos por tratamentos de refino de grão pela aplicação de revestimentos voláteis de lingoteiras [4,5,6 e 7], os produtos obtidos apresentam sempre uma casca formada por grãos colunares finos, que pode ser observada nas macrografias dos lingotes (figuras V.1 a V.15). Consideramos como área refinada a região que aparece nas macrografias com grãos equiaxiais. Assim sendo, a porcentagem de área refinada é um valor que exclui, da área total, o correspondente à casca de grãos colunares.

As figuras V.16 e V.17 apresentam as relações gráficas obtidas entre os valores médios de porcentagem de área refinada versus as vazões de gás e as temperaturas de vazamento do metal, respectivamente. No primeiro caso, fica evidenciado um comportamento em que a porcentagem de área refinada se eleva até um valor máximo em torno do qual se estabiliza, mesmo com o aumento da vazão de gás. Este comportamento - aliado ao fato de que, no caso particular das experiências deste trabalho, a vazão de 1,00ℓ/min. já produz um borbulhamento com violência suficiente para expulsar gotículas de metal líquido da lingoteira - mostra a impossibilidade de se obter acréscimos nos valores de porcentagem de área refinada, além do valor do patamar, apenas pelo aumento da vazão de gás. No segundo caso (gráfico da figura V.17), apresenta-se um comportamento já esperado. Quanto menor é o superaquecimento do metal líquido, maior é a porcentagem de área refinada [8]. Também neste caso, sob a regência da temperatura de vazamento, coloca-se um limite sobre o valor da porcentagem de área refinada; pois, abaixo de 690°C - temperatura que já está bastante abaixo da temperatura usual de vazamento (720°C) do alumínio de pureza comercial - outros fenômenos, tais como o coquilhamento [9] e o chamado "reocasting", podem interferir no processo, produzindo o refino de grão independente da ação do borbulhamento. Em resumo, a manipulação e o controle destes dois parâmetros - vazão de gás e temperatura de vazamento - não permite chegar a uma completa eficiência na eliminação da zona colunar.

A zona equiaxial central só começa a se formar depois que uma camada de grãos colunares se estabiliza junto às paredes da lingoteira, cuja espessura e constituição estrutu

MACROGRAFIAS:

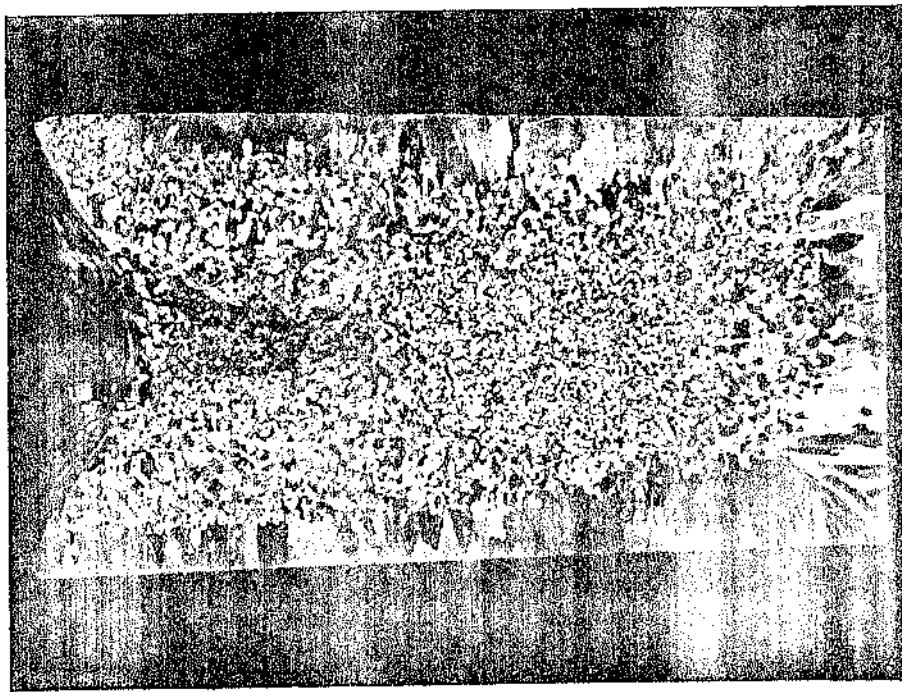


Figura V.1.- Lingote FLG.1 (1x)

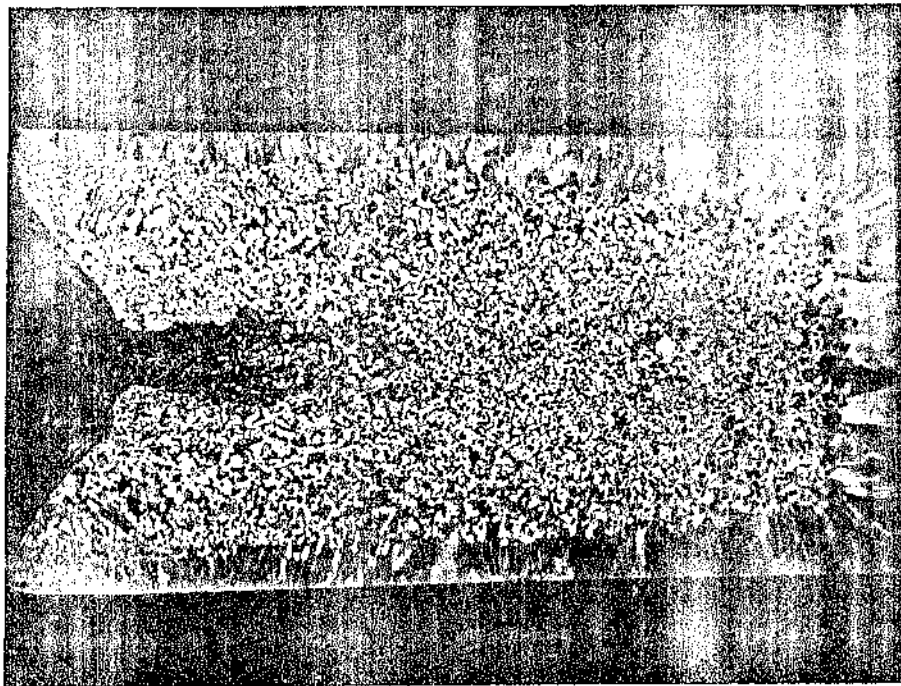


Figura V.2.- Lingote FLG.2 (1x)

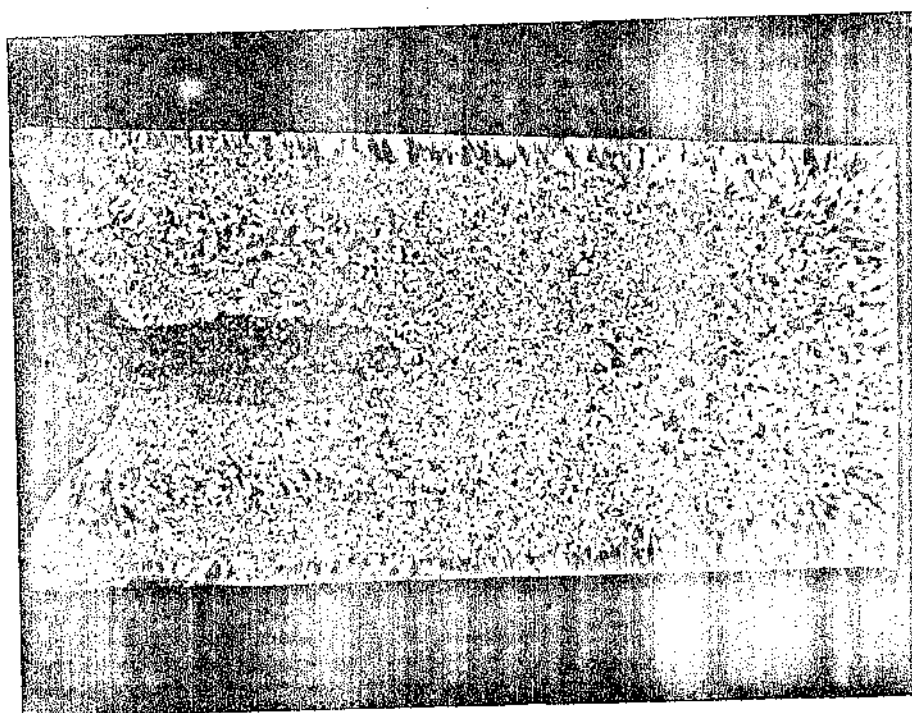


Figura V.3. - Lingote FLG3 (1x)

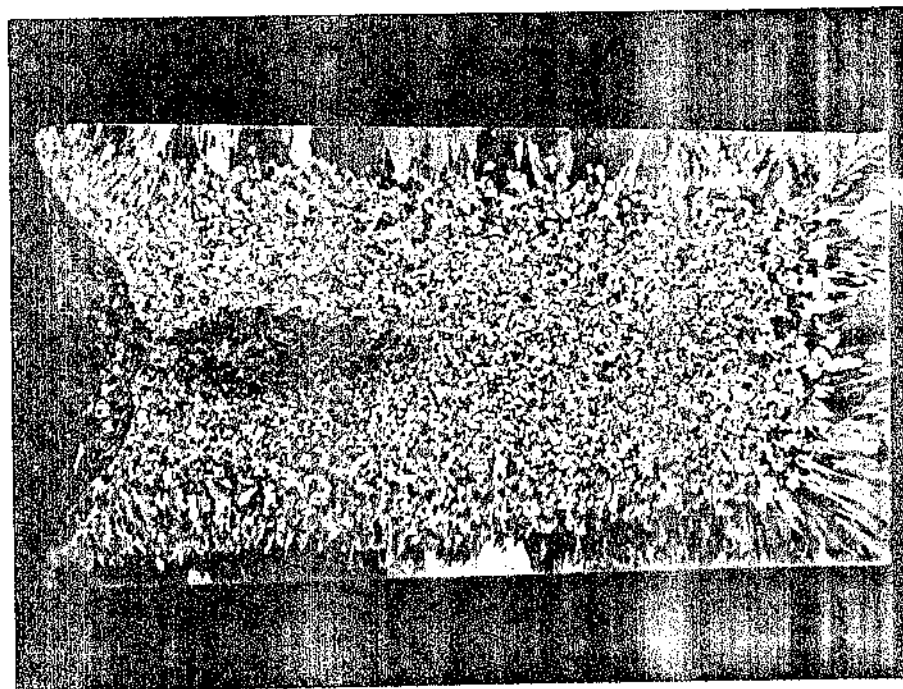


Figura V.4.- Lingote FLG4 (1x)

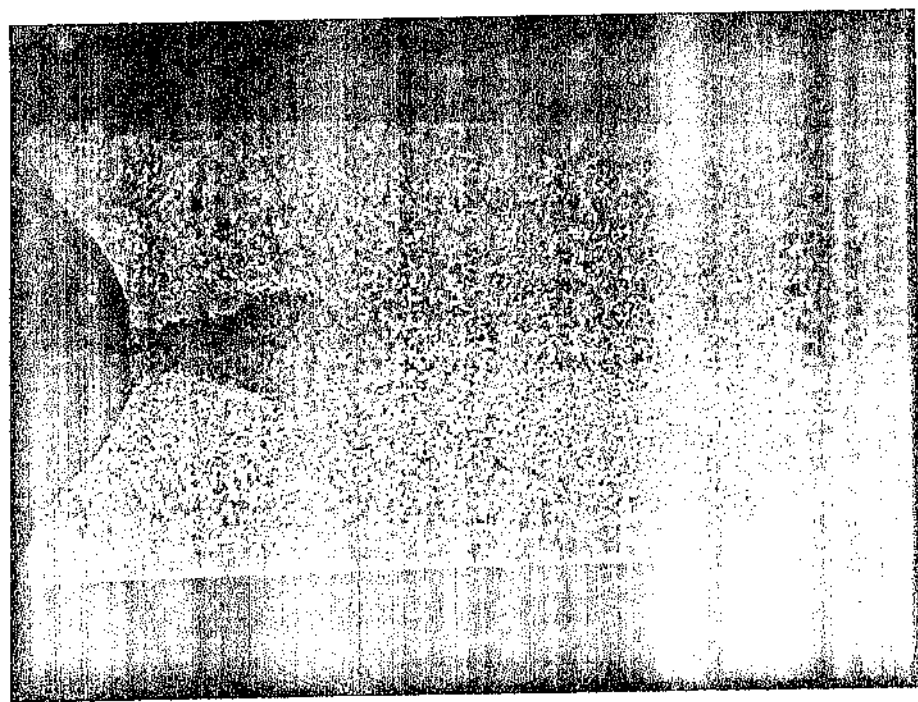


Figura V.5.- Lingote FLG5 (1x)

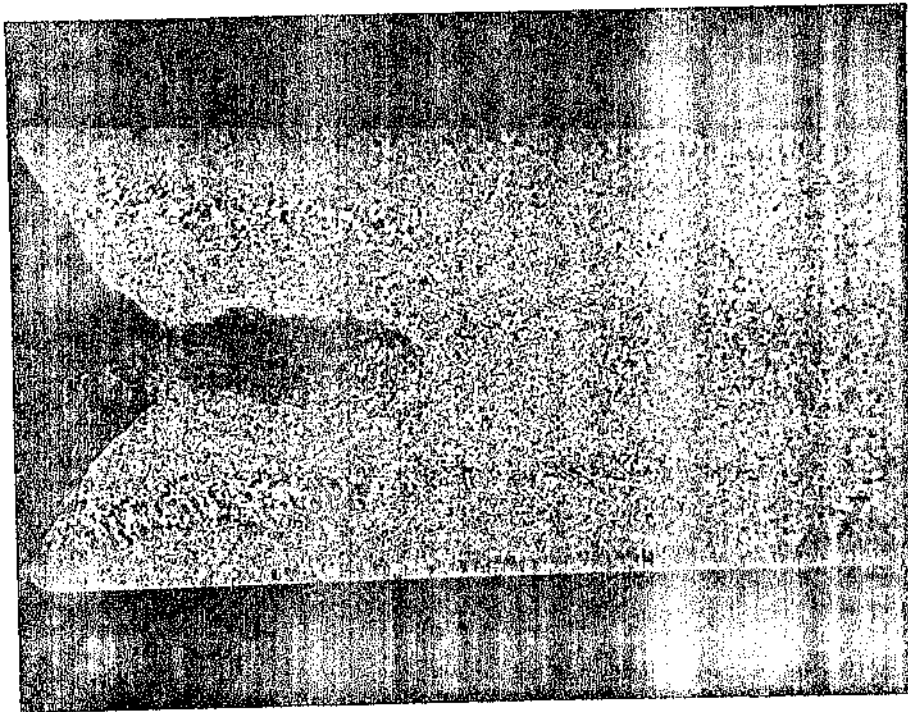


Figura V.6.- Lingote FLG6 (1x)

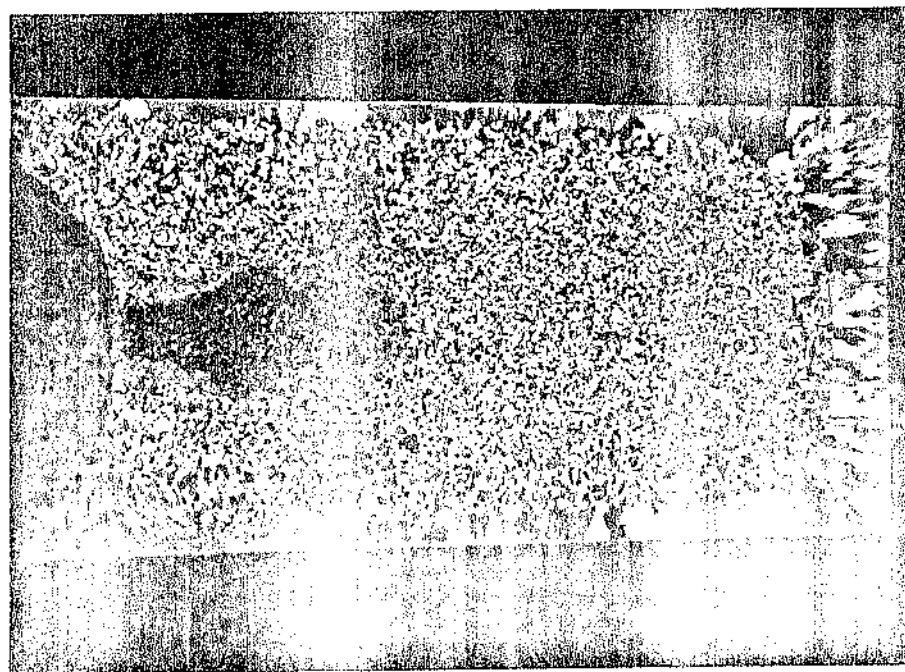


Figura V.7.- Lingote FLG7 (1x)

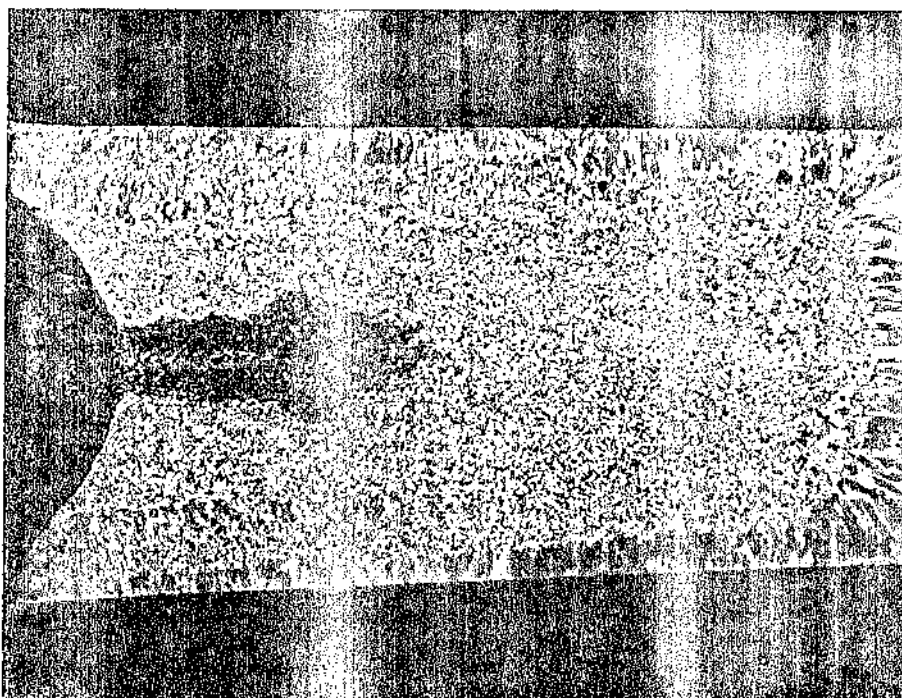


Figura V.8.- Lingote FLG8 (1x)

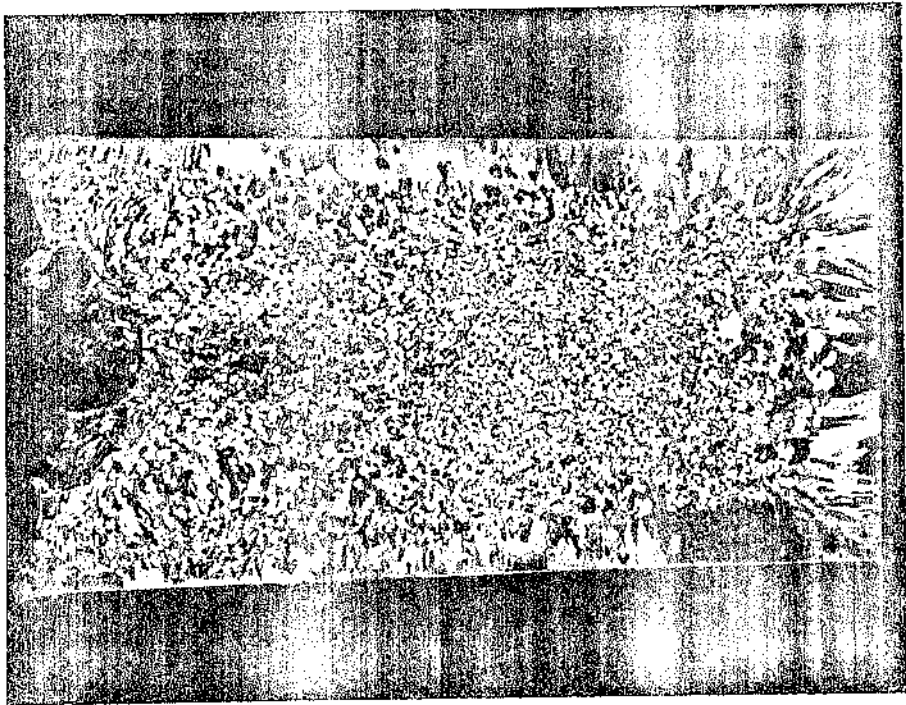


Figura V.10.- Lingote FLG10 (1x)

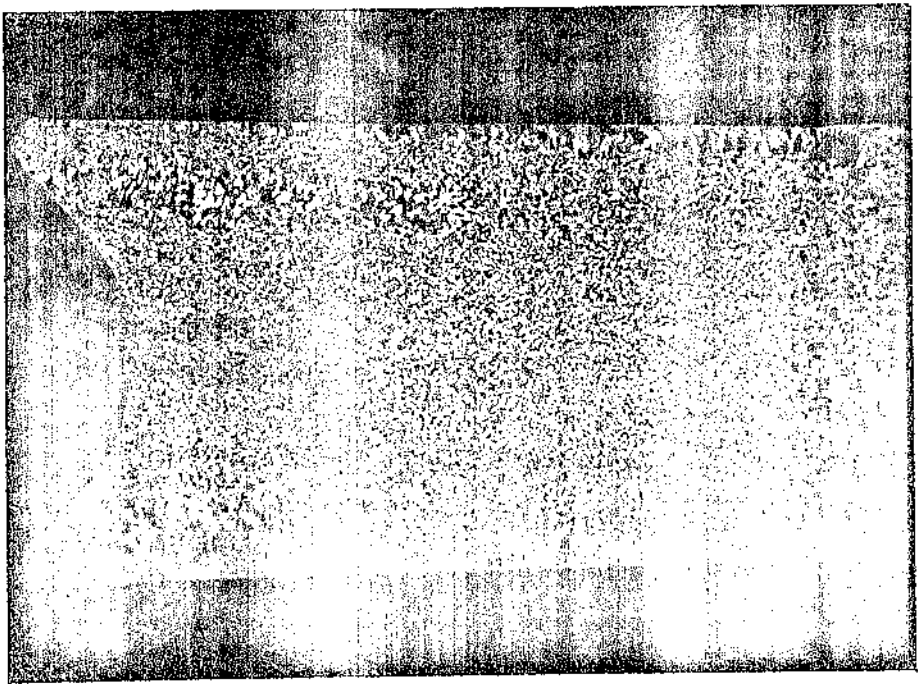


Figura V.9.- Lingote FLG9 (1x)

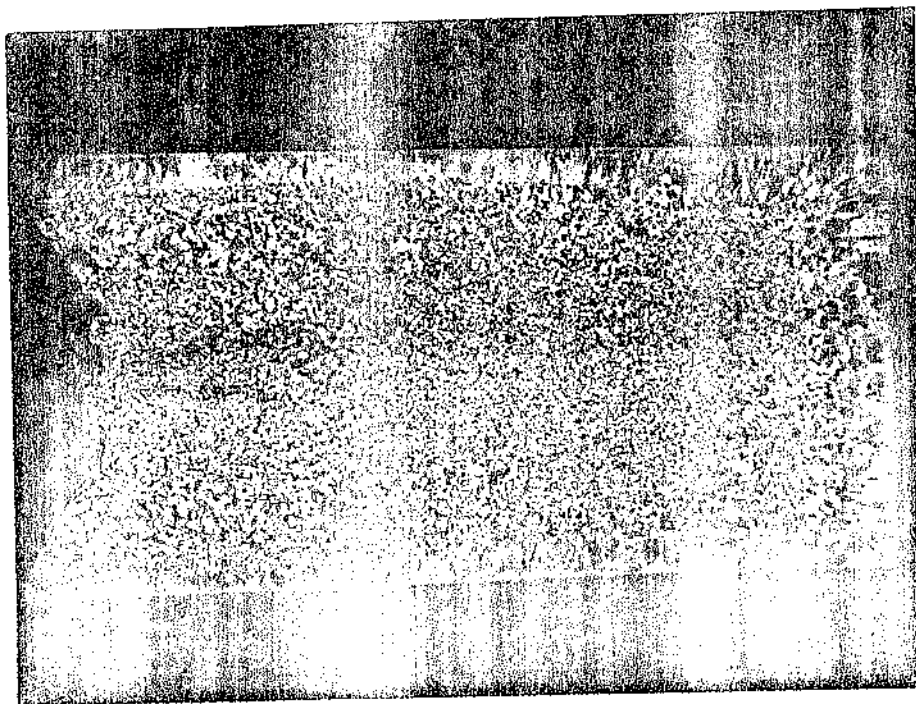


Figura V.11.- Lingote FLG11 (1x)

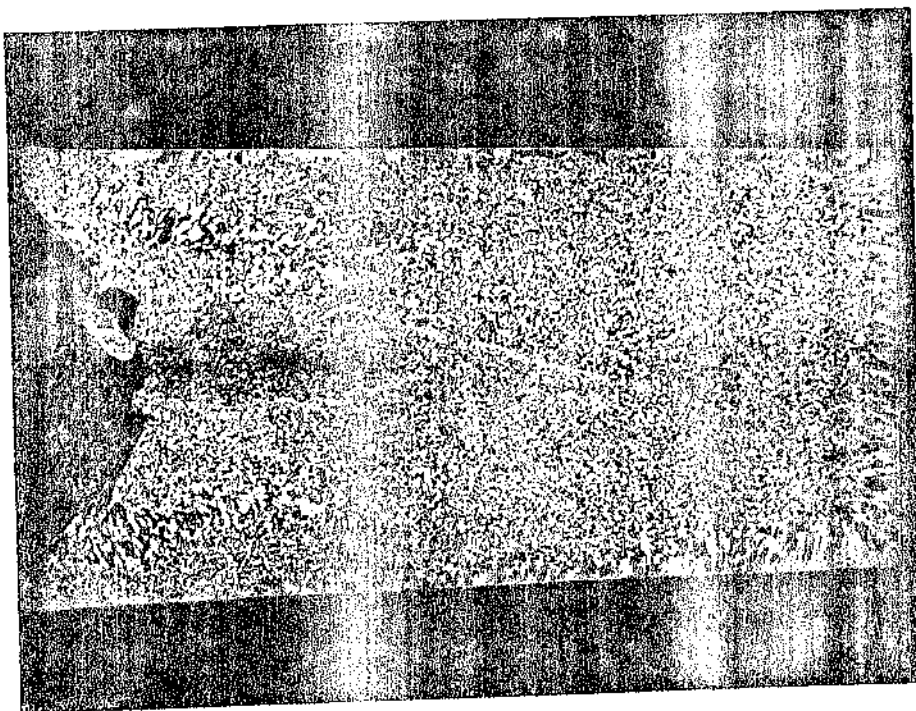


Figura V.12.- Lingote FLG12 (1x)

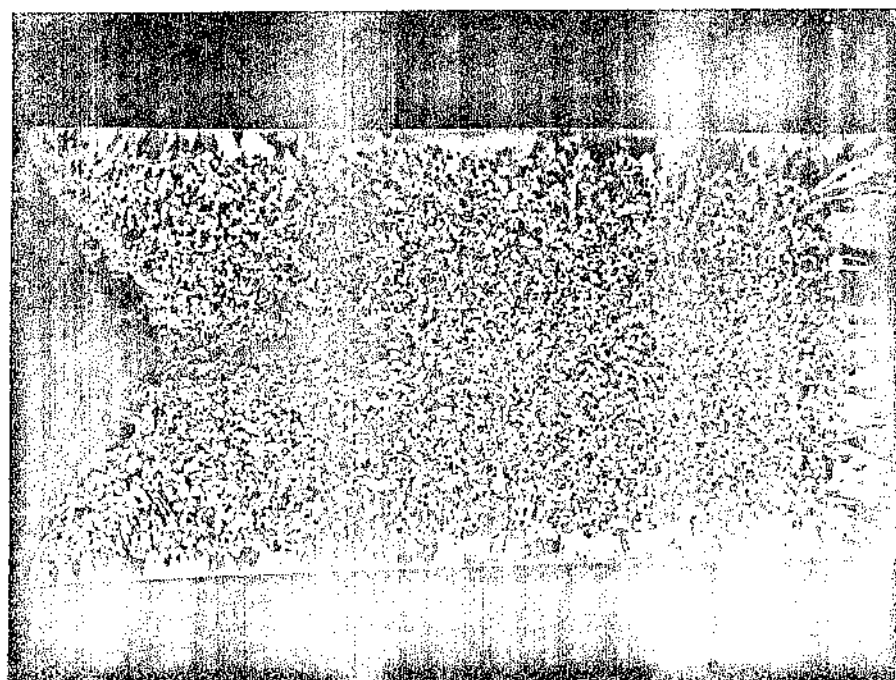


Figura V.13.- Lingote FLG13 (1x)

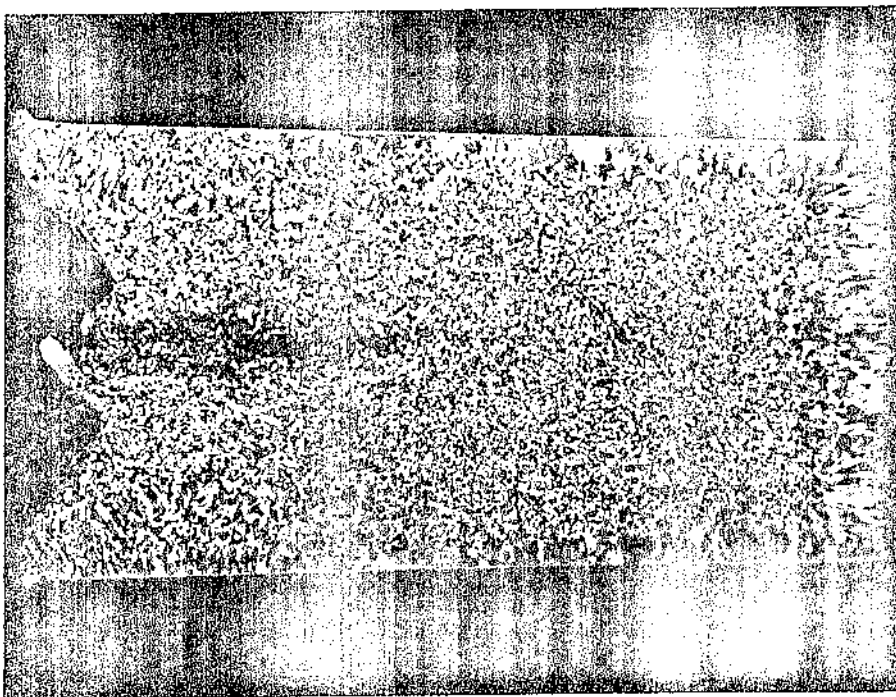


Figura V.14.- Lingote FLG14 (1x)

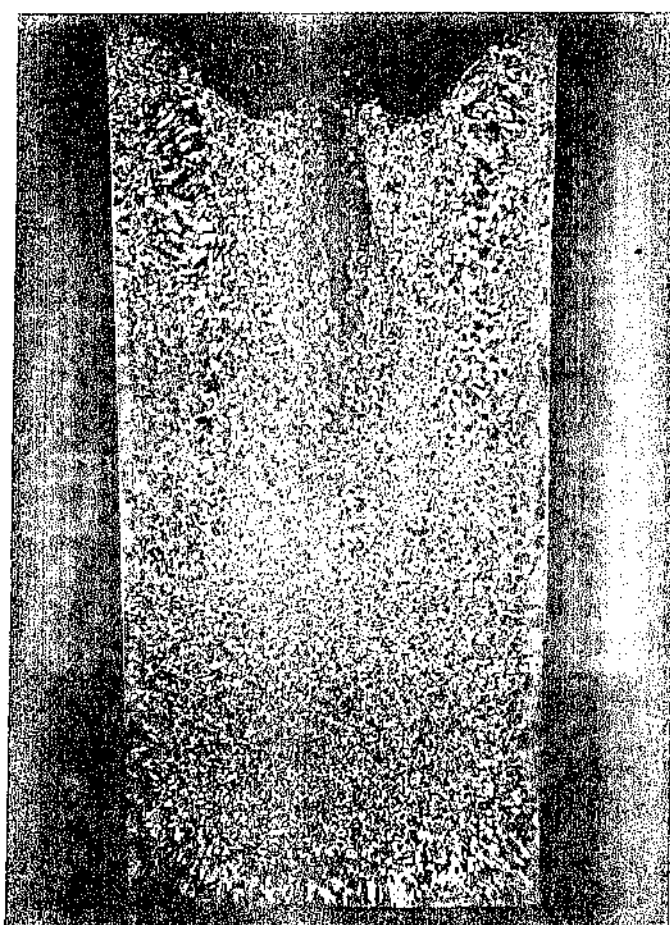


Figura V.15.- Lingote FLG15 (1x)

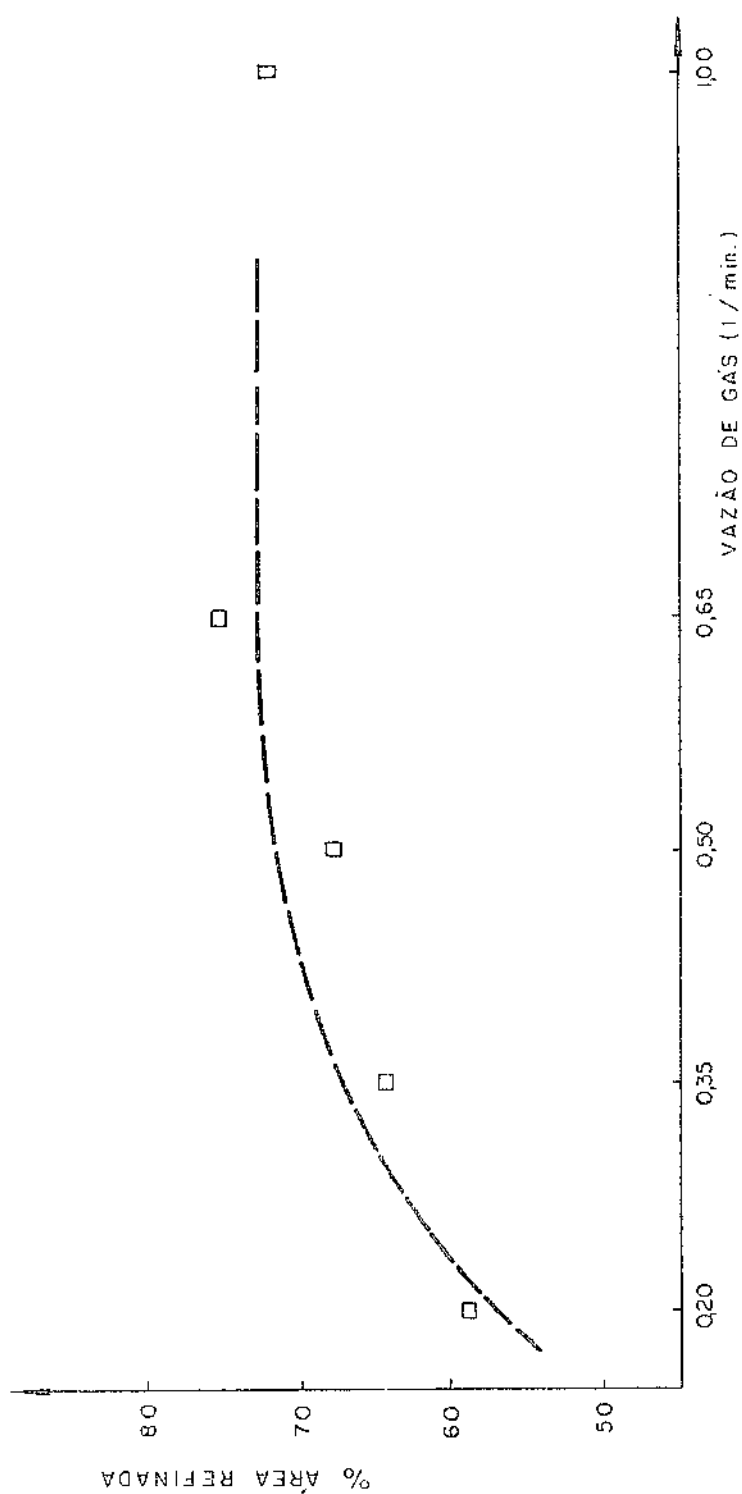


Figura V.16. - Efeito da variação de vazão de gás sobre a porcentagem de área refinada.

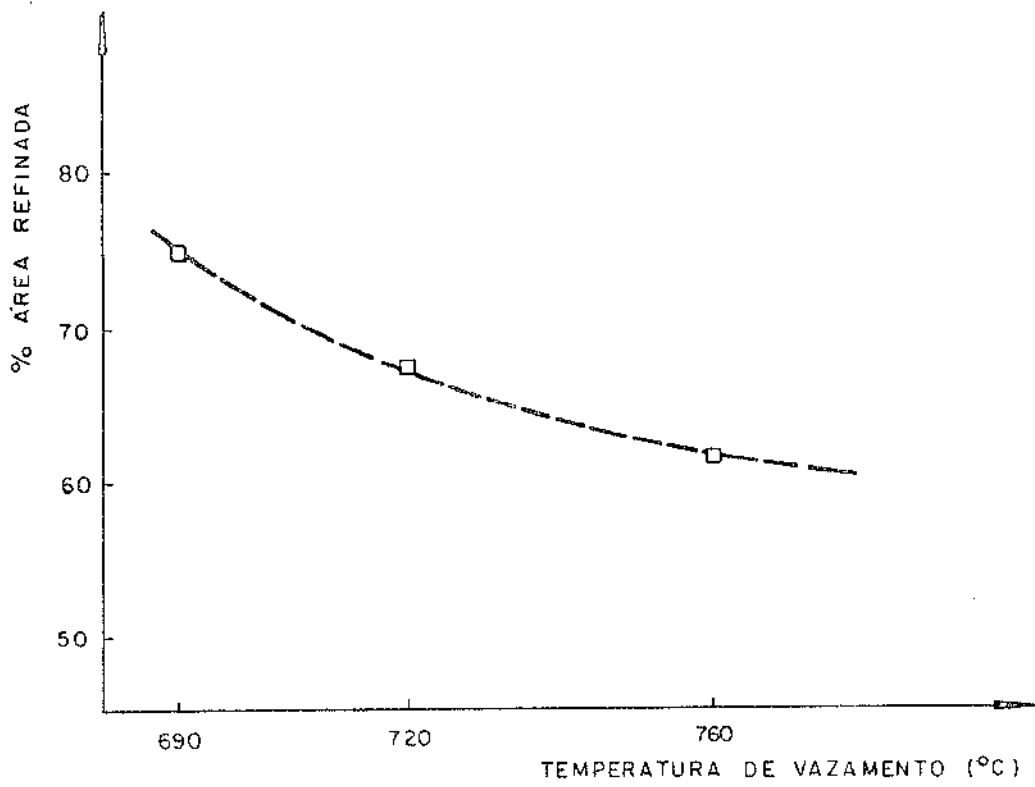


Figura V.17 - Efeito da variação da temperatura de vazamento sobre a porcentagem de área refinada.

ral - caracterizada pelo tamanho dos grãos colunares - dependem da temperatura de vazamento e da vazão de gás (este segundo fator não tem, provavelmente, efeito sobre o tamanho dos grãos colunares), isto é, dependem do regime de extração de calor e da ação mecânica das bolhas de gás.

Quanto à ação mecânica das bolhas de gás, parece haver uma concordância com as proposições de Southin [1,10] a respeito da existência de uma "quarta zona" de grãos equiaxiais, responsável pelo fornecimento de partículas que irão dar origem à região equiaxial central, situada junto à superfície aberta do lingote. Ou seja, a ação mecânica das bolhas não se estende até os contornos da região coquilhada ou da região colunar, permitindo que esta última cresça sem perturbações adicionais até o momento em que as "partículas" recém-nucleadas na quarta zona se precipitem em direção ao fundo da lingoteira, "impulsionadas" pela perturbação que as bolhas produzem ao subir e estourar na superfície do líquido, dando início à formação da zona equiaxial central que paraliza o crescimento da zona colunar. Daí a dificuldade de eliminação dessa camada de grãos colunares sempre presente. A figura V.18 (a e b) mostra dois lingotes em que o tubo de injeção de gás para o borbulhamento foi colocado com a ponta imersa até o fundo da lingoteira. Nota-se que a camada colunar se mantém, apesar da subida de bolhas desde o fundo da lingoteira, cuja ação não foi suficiente para, através do mecanismo de multiplicação cristalina [11,12], conter os grãos colunares emergentes, pela formação da região equiaxial.

As figuras V.19 e 20 (a e b) apresentam lingotes resultantes de experiências em que, através de alterações do regime de extração de calor, intentou-se reduzir a espessura da casca de grãos colunares. Contudo, como denunciam as macrografias, não foi bem sucedida a tentativa apoiada na suposição de que o emprego de moldes de materiais não condutores técnicos e de moldes com a capacidade de extração de calor reduzida através de uma operação de pré-aquecimento poderia desacelerar o desenvolvimento da zona colunar. Seguindo a mesma linha que tem início nas proposições de Southin e estabelecendo a mesma coerência, fica a sugestão de que o calor excedente, isto é, a quota de calor que leva maior tempo para se dissipar, se distribui

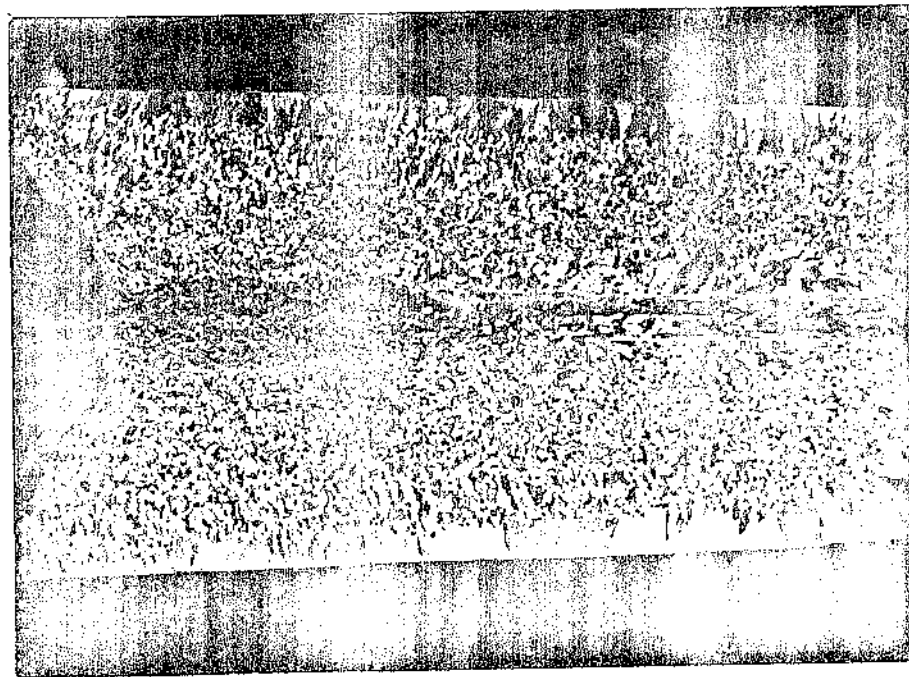


Figura V.18. a) Lingote LG6 (1x)

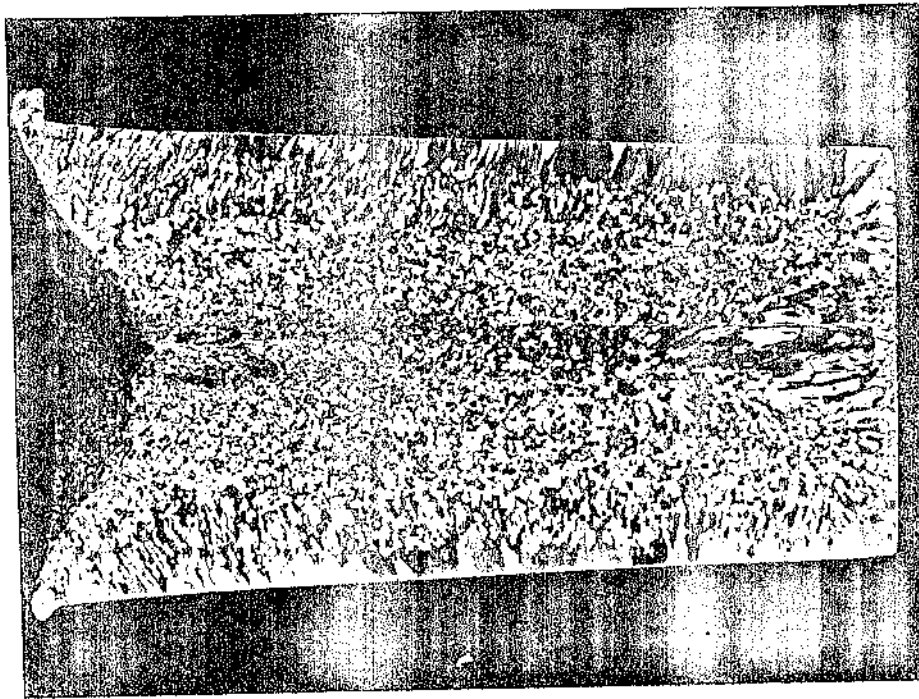


Figura V.18. b) Lingote LG8 (1x)

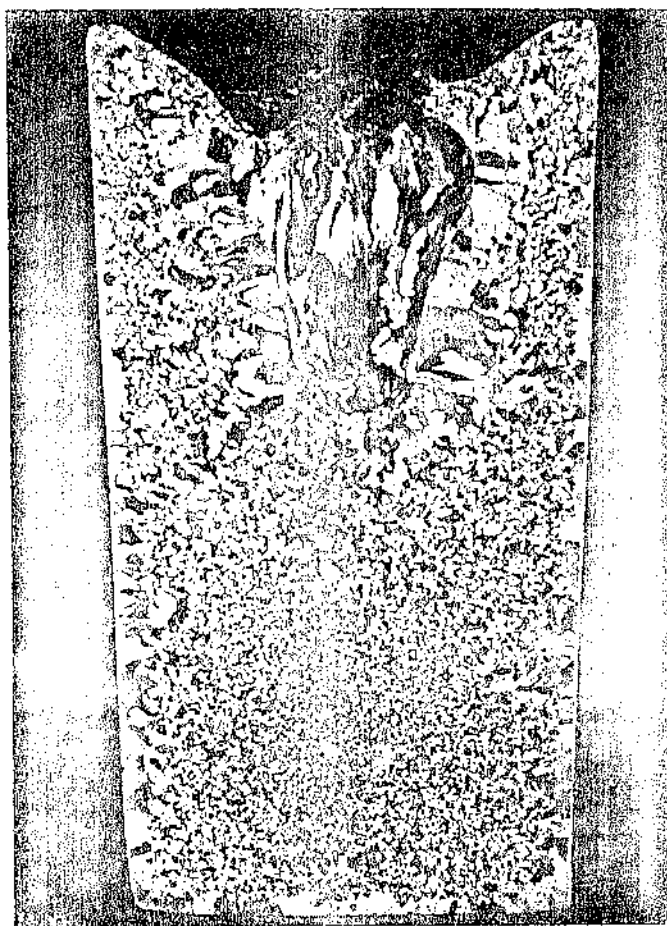


Figura V.19 - Lingote LG3 (1x)

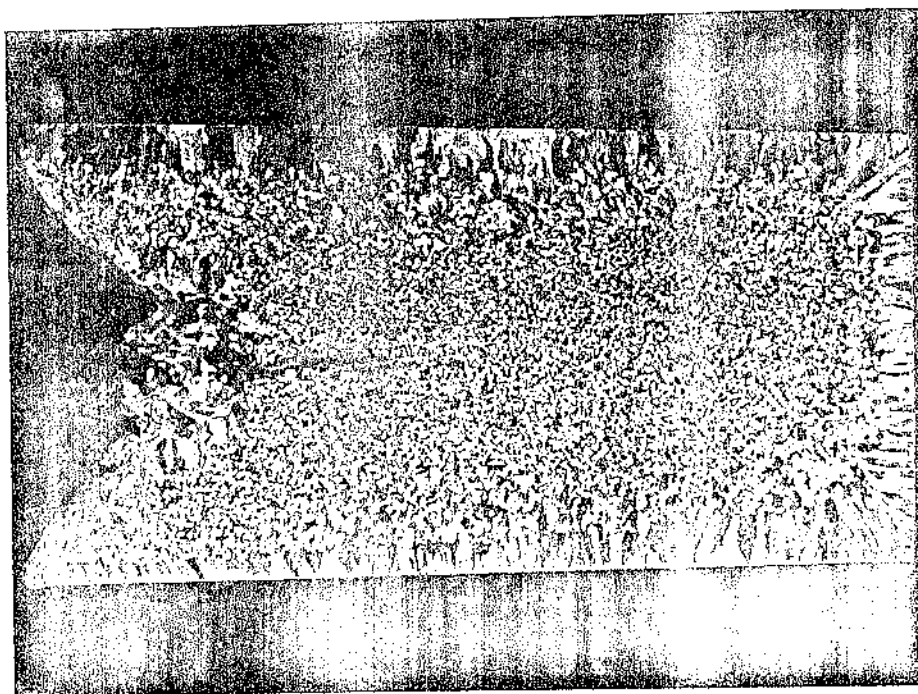


Figura V.20 a) Lingote LG14 (1x)

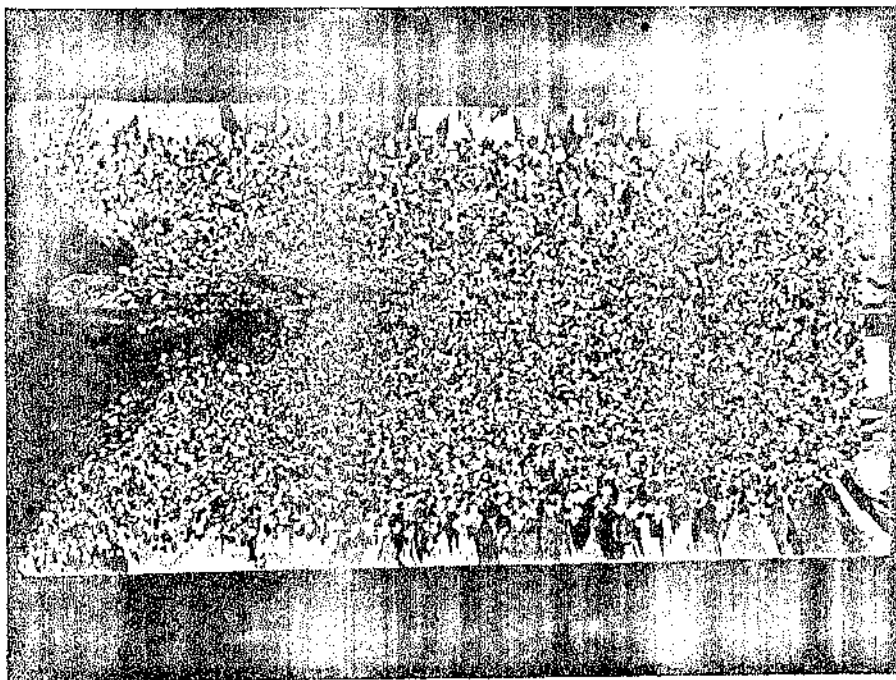


Figura V.20 b) Lingote LG15 (1x)

pelo metal líquido, mantendo a região de localização da quarta zona igualmente indisposta a fornecer as partículas de multiplicação, enquanto se estabiliza a casca de grãos colunares. Além disso, ficam confirmadas as conclusões de Doherty e col. [13] de que quanto maior a temperatura do molde, maior a extensão da zona colunar.

V.2.- TAMANHO DE GRÃO

A potência de refino de grão do tratamento por borbulhamento, com ressalvas quanto à região de grãos colunares permanente, se equipara à potência de refino característica ao processo convencional de tratamento por inoculação de sais de titânio-boro. Contudo, este não é um parâmetro que possa servir de base de comparação entre os desempenhos dos dois processos citados; mesmo porque, o processo em exame não tem sido suficientemente submetido a investigações, nem tampouco ao emprego na indústria.

Os gráficos das figuras V.21 e 22 relacionam o diâmetro médio de grão (μm) com os parâmetros: vazão de gás (ℓ/min) e temperatura de vazamento do metal líquido ($^{\circ}\text{C}$).

O conjunto de dados e informações disponíveis não permite a identificação das relações que guardam entre si, o tamanho de grão equiaxial e a vazão de gás. Por um lado, observando-se a disposição dos pontos do gráfico da figura V.21, poderíamos notar, na melhor das aproximações, apenas uma espécie de convergência em direção ao ponto correspondente ao máximo valor de vazão, cujo valor, coincidentemente se aproxima do valor médio de todas as medidas de diâmetro de grão. Pura especulação. Por outro lado, seria imprudente a simples negação de qualquer lei de relacionamento entre os parâmetros em questão. Assim, mesmo sob o risco de tomar um caminho completamente equivocado, poderá ser de alguma utilidade a consideração de que, neste caso particular, a oposição entre o fluxo de bolhas que sobem à superfície e o fluxo de partículas que se precipitam, num processo de

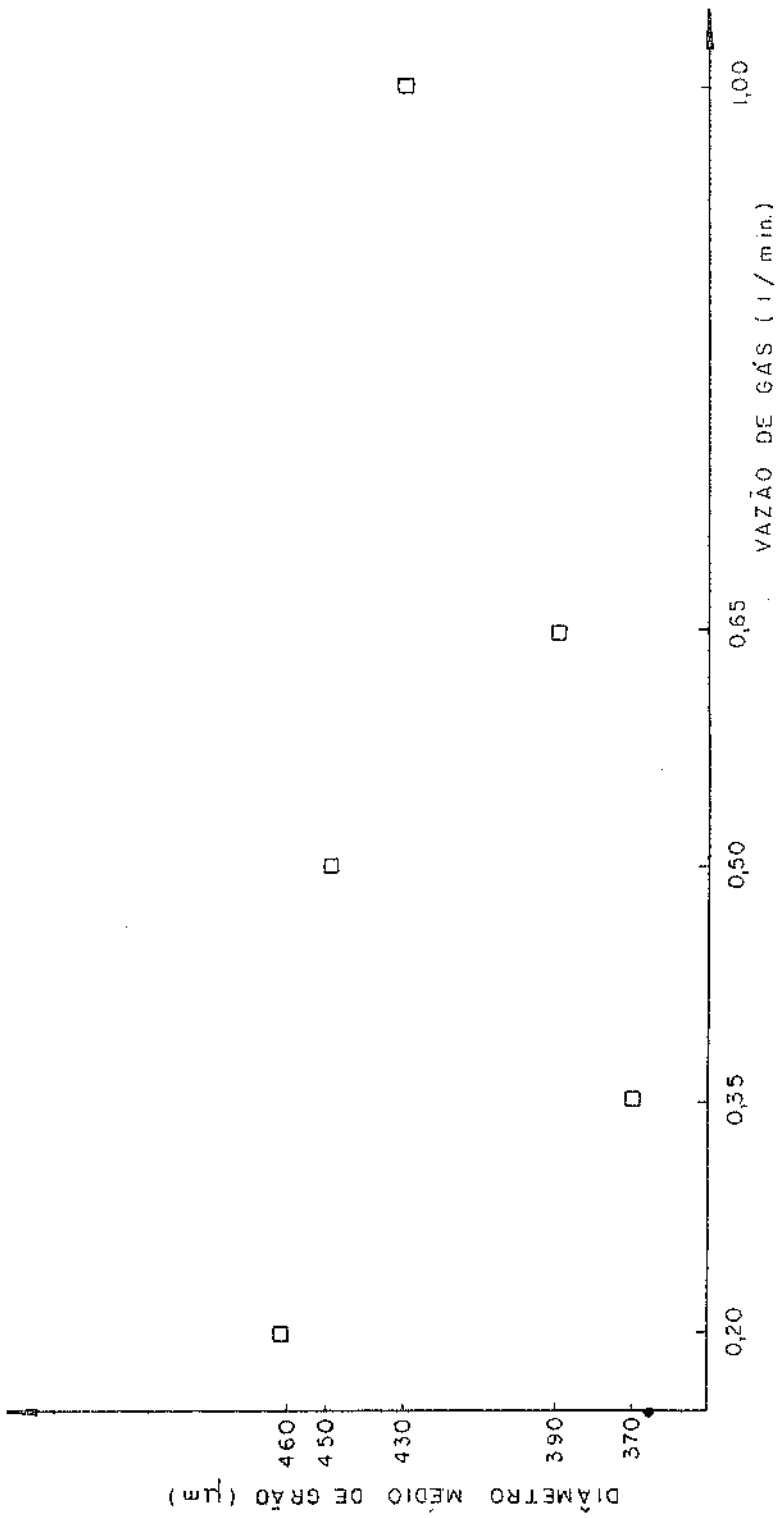


Figura V.21 - Efeito da variação da vazão de gás sobre o tamanho de grão.

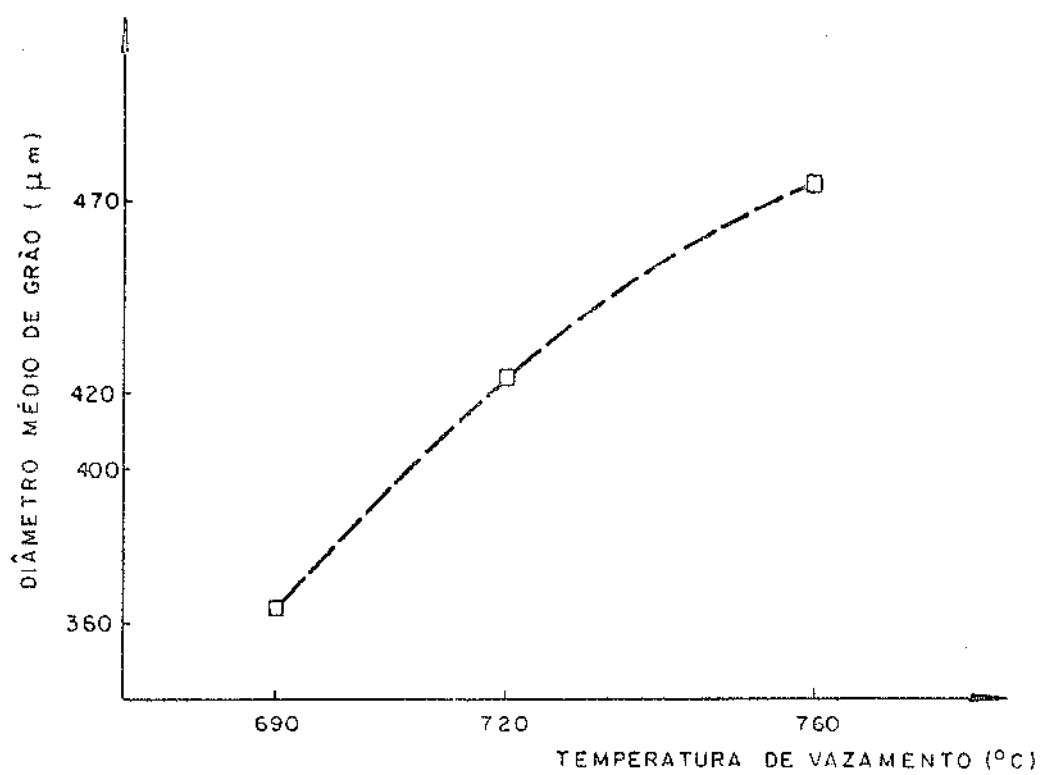


Figura V.22 - Efeito da variação da temperatura de vazamento sobre o tamanho de grão.

interação dinâmica, resultem numa variação da concentração de partículas multiplicadoras que atingem as regiões propícias ao crescimento de grão. Em resumo, num exercício de imaginação, fica sugerido um comportamento oscilante e convergente.

Quanto ao efeito do superaquecimento do metal líquido, registra-se um comportamento mais definido e já esperado: o tamanho de grão diminuiu com a redução da temperatura de vazamento; fenômeno que se explica pela maior facilidade de sobrevivência e de crescimento das partículas de multiplicação no líquido com menor superaquecimento [14,15].

V.3.- TEMPO DE BORBULHAMENTO

Com excessão das experiências em que o efeito do tempo de borbulhamento sobre a eficiência do processo de refino foi testado, as demais experiências foram feitas, como descrito no capítulo III, com a injeção de gás desde o início do vazamento, até o final da solidificação do lingote.

As macrografias da figura V.23 (a,b e c) ilustram o efeito do tempo de borbulhamento sobre a eficiência do tratamento, no que se refere à extensão da área de grãos refinados.

Os lingotes foram vazados a 720°C , com a vazão de gás estabilizada no valor de 0,50 l/min. Os tempos de borbulhamento foram estabelecidos em relação ao tempo de eliminação do superaquecimento do metal vazado, previamente determinado em experiências sob as mesmas condições.

A figura V.24 (a,b e c) apresenta os registros de tempo versus temperatura de solidificação dos lingotes denominados: TG 5 (5 segundos de borbulhamento), TG 25 (25s) e TG40 (s), respectivamente.

A informação evidente é a de que não ocorre refino de grão quando o tempo de borbulhamento é menor que o tempo de eliminação do superaquecimento. Um comportamento esperado e

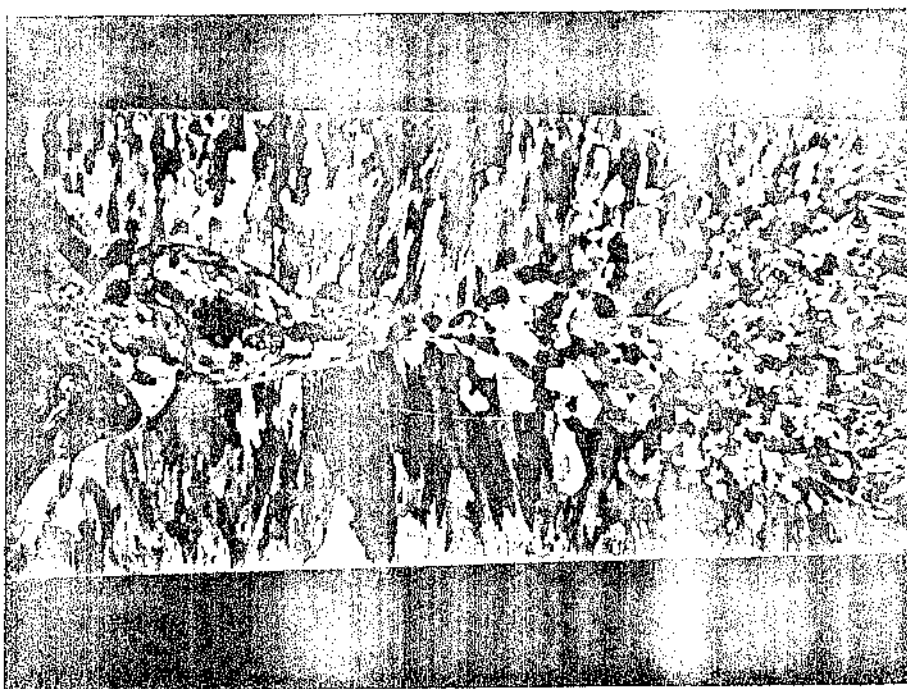


Figura V.23 a) Lingote TG5 (1x)

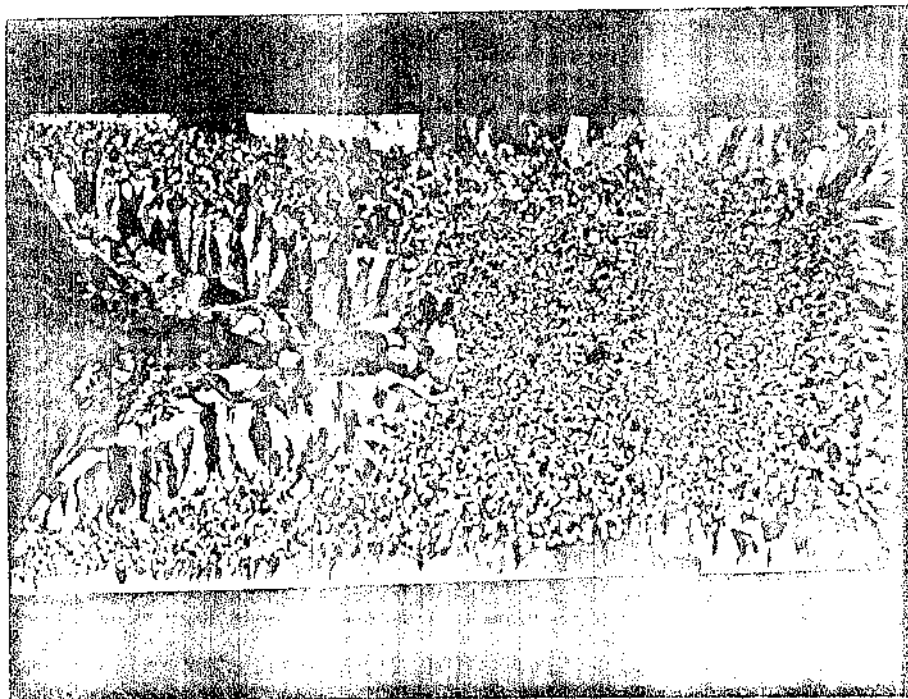


Figura V.23 b) Lingote TGL5 (1x)

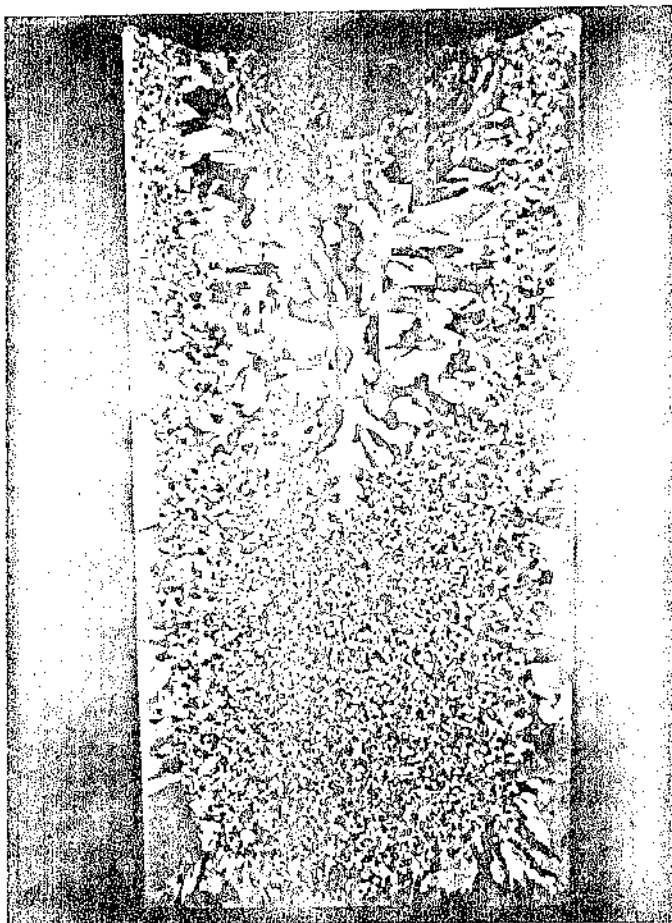


Figura V.23 c) Lingote TG40 (1x)

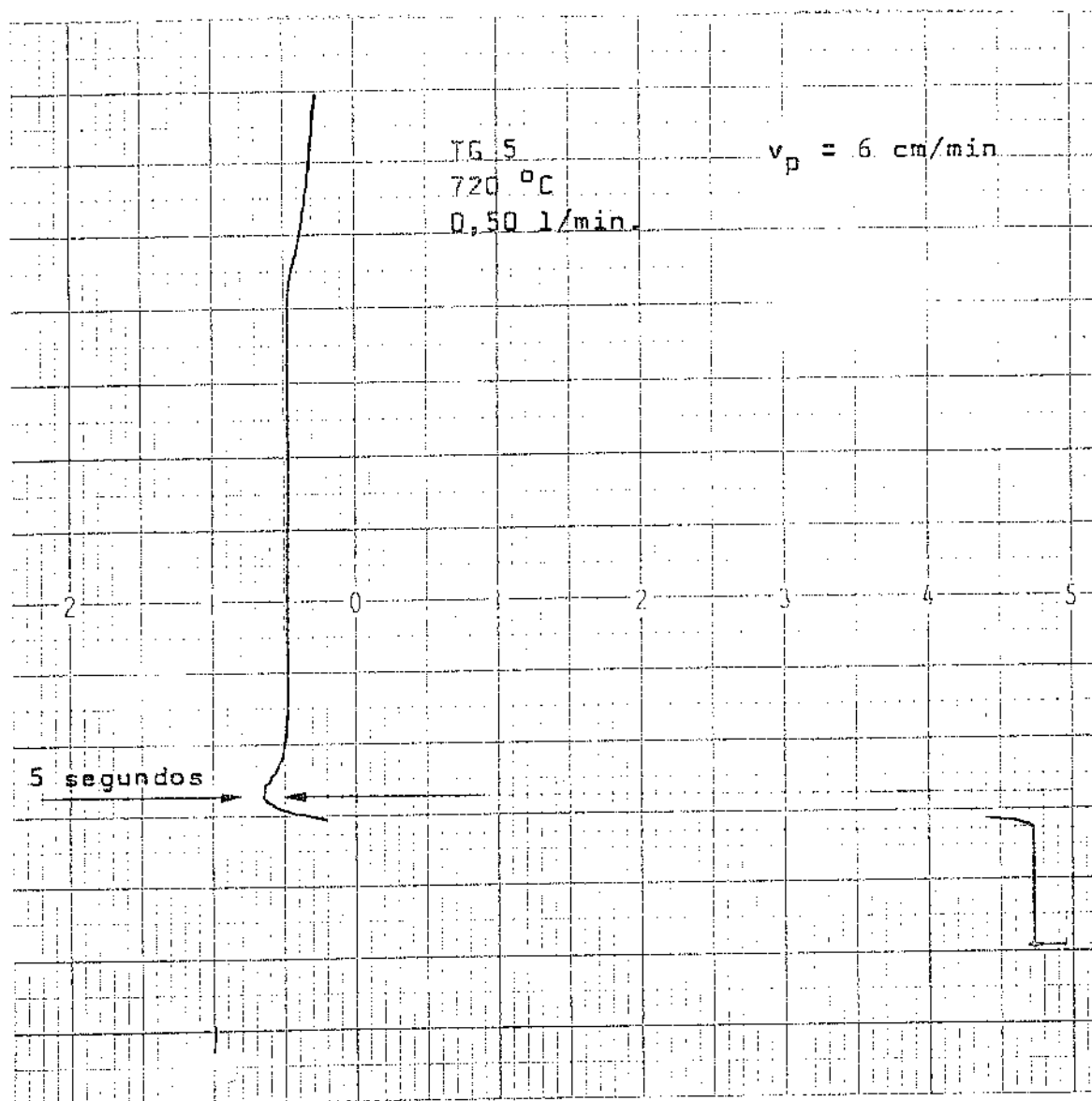


FIGURA V.24.- a) Registro de tempo e temperatura de solidificação da amostra TG5.

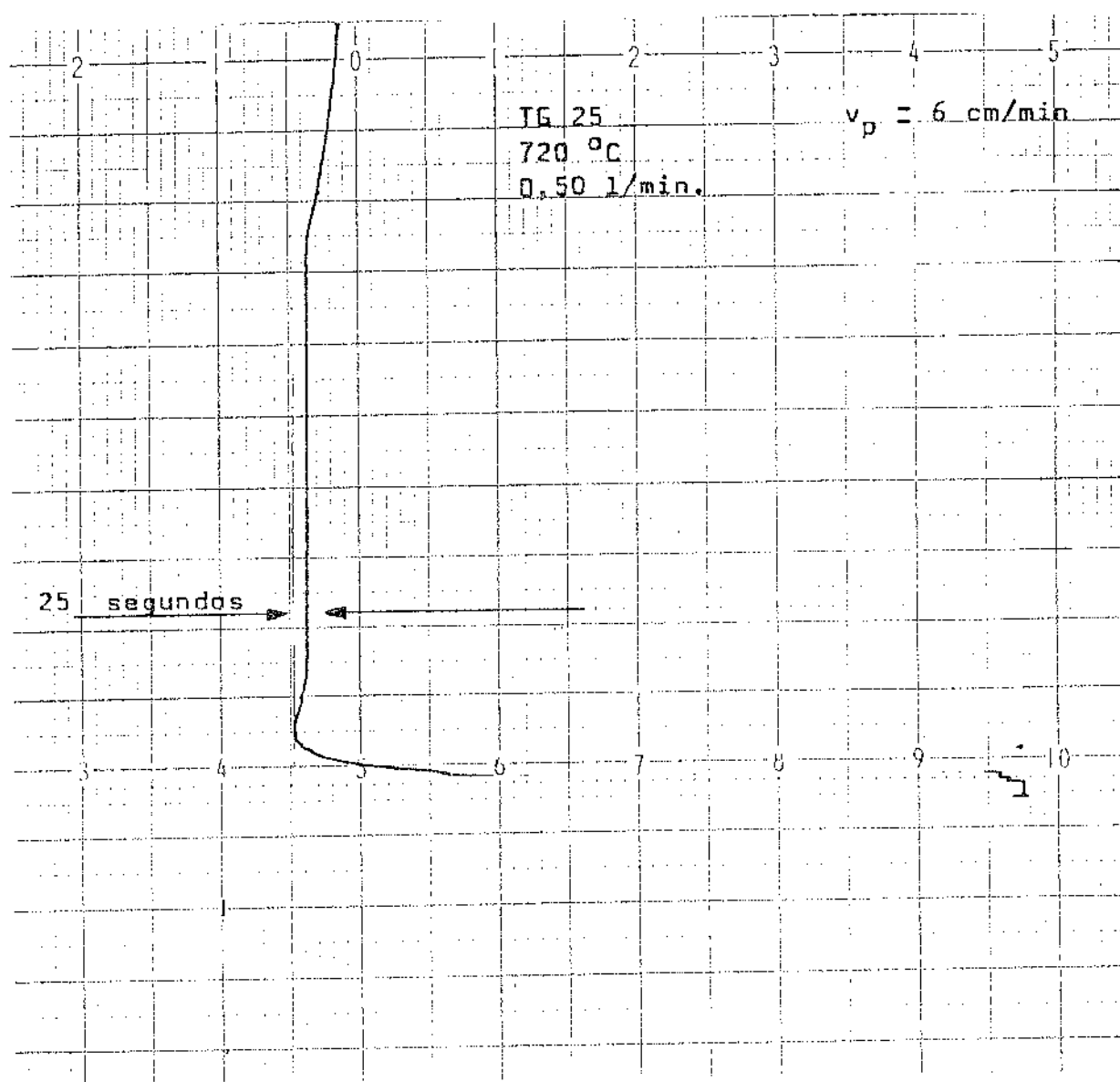


FIGURA V.24 - b) Registro de tempo e temperatura de solidificação da amostra TG 25.

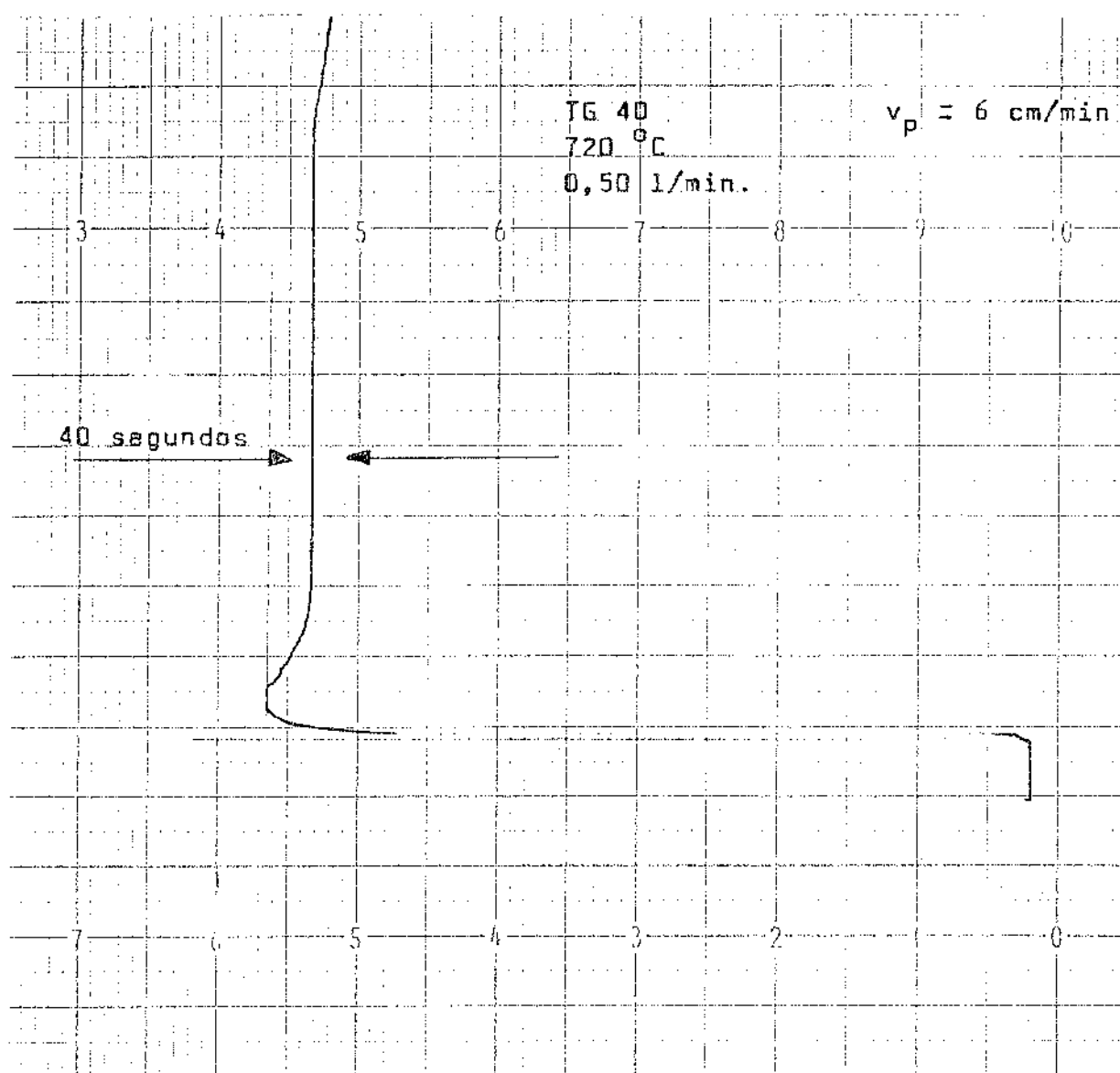


FIGURA V.24.- c) Registro de tempo e temperatura de solidificação da amostra TG40.

fácilmente explicável pela não formação (ou conservação) de partículas que pudessem dar origem aos grãos equiaxiais, durante o período em que o líquido permanece superaquecido. Por outro lado, mostra-se desnecessária a permanência do regime de borbulhamento até o final da solidificação, já que a metade superior do lingote está sendo considerada como cumpridora da função de massalote e, portanto, sem necessidade de homogeneidade estrutural. E, finalmente, fica salientado o fato de que este é um parâmetro controlador do processo sobre o qual o operador pode exercer seu controle, ao contrário do que acontece nos processos que se utilizam de revestimentos voláteis de lingoteiras, nos quais há uma certa dificuldade no controle da interferência do período crítico da eliminação do superaquecimento sobre o período de evolução dos gases que emanam do revestimento [4].

V.4.- O PROCESSO DE BORBULHAMENTO E A FORMAÇÃO DE DEFEITOS

Desde 1967, quando Southin colocou a técnica de borbulhamento de gases na lista dos chamados métodos mecânicos ou dinâmicos de refino de grão de metais em solidificação, não se tem notícia de qualquer tentativa séria de verificação da viabilidade e utilidade desse processo como tal; ou mesmo de qualquer negação justificada de suas possíveis impropriedades.

É notável e, também, indicadora das causas que relegaram este tipo de técnica ao abandono, a injustificada afirmação feita por pesquisadores [3] respeitados neste ramo de atividades; que transcrevemos literalmente: "A alteração de estrutura por borbulhamento de gás foi mostrada por recente trabalho de Southin; mas há uma frequência considerável de porosidade que reduz, ao invés de aumentar, as propriedades mecânicas dos produtos resultantes".

Sem o acompanhamento de verificação experimental e de justificativa comprobatória, tal argumento pode unicamente

estar fundamentado na crença de que a introdução de gases num sistema metálico qualquer que se solidifica implica na sua retenção irremediável no seio da estrutura solidificada que, por sua vez, deve ingerir diretamente no desempenho mecânico do material.

Contudo, sob o incentivo de três trabalhos publicados, um dos quais data de 1949, conduzímo-nos na tentativa de testar a viabilidade do processo. Cibula [16], num trabalho sobre a influência do tamanho de grão nas propriedades mecânicas de algumas ligas de alumínio, observa que o tamanho de grão tem um efeito marcante sobre a forma e a distribuição dos vazios (poros) na estrutura do metal solidificado e que o efeito do tamanho de grão sobre o desempenho mecânico pode ser principalmente atribuído a esta variação no tamanho e, particularmente, na forma dos vazios, que ocorre com a operação de redução do tamanho de grão. Afirma ainda que o volume total de vazios, diante das circunstâncias mencionadas, se reserva a exercer uma influência de menor importância.

Mais recentemente, preocupados com o problema de formação e de manifestação de porosidade através de processos de refino de grão, Cupini e colaboradores [17] e Shukla e col. [18] trabalharam, respectivamente, com processos de refino de grão por revestimento volátil e por vibrações sônicas e ultrasônicas; concluindo ambos que, nos respectivos processos, não há introdução adicional de porosidade que, em certa medida, poderá ser esperada.

Para a análise do problema em questão, foram utilizados os seguintes recursos:

V.4.1. ANÁLISE MACROSCÓPICA:

A metade superior dos lingotes tratados por borbulhamento apresenta sempre uma configuração irregular, principalmente em torno da região onde esteve introduzido o tubo injetor de gás, que constitui uma cavidade de prolongamento do próprio rechupe. Nota-se também a presença esporádica de poros

visíveis a olho nu em torno dessa mesma região. Estas características constituem a grande restrição que se pode fazer ao processo quanto à qualidade do produto resultante. Assim sendo, como já foi mencionado, trabalhamos sob a consideração de que a meta de superior do lingote cumpre apenas a função de massalote.

V.4.2. ANÁLISE MICROSCÓPICA:

A análise microscópica foi feita apenas sobre a região do lingote considerada útil. As microfotografias das figuras V.25 e 26 permitem a comparação entre o material sem qualquer tratamento de refino e o material tratado por borbulhamento. Os aspectos fundamentais são:

(i) a diferença entre tamanhos dos poros - o material não refinado apresenta poros com, aproximadamente, o dobro do tamanho dos encontrados no metal refinado - e, consequentemente,

(ii) a diferença de distribuição - os poros menores se distribuem de modo a tornar o conjunto matriz sólida/ vazios mais homogêneo. É também interessante notar a configuração dos contornos dos poros, que apresentam regiões pontiagudas e, em geral, bastante irregulares, fugindo da forma arredondada. Este tipo de contorno, revelado pela solução eletrolítica de polimento, parece denunciar uma característica de anisotropicidade das cavidades dos poros que pode, em termos de comportamento mecânico, ter significativa importância. Ficam, portanto, ressaltados três aspectos importantes: tamanho, distribuição e forma dos poros, embora este último item seja comum a ambos os casos sob comparação.

V.4.3. DENSIDADE

MICROGRAFIAS: Amostras eletroliticamente polidas.

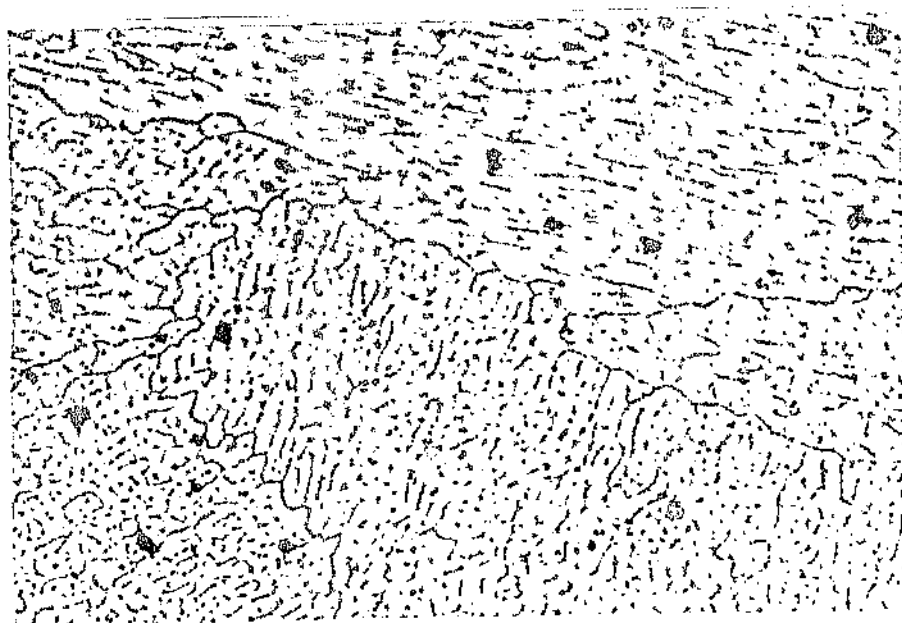


Figura V.25.a) Lingote REF.720 (27x)

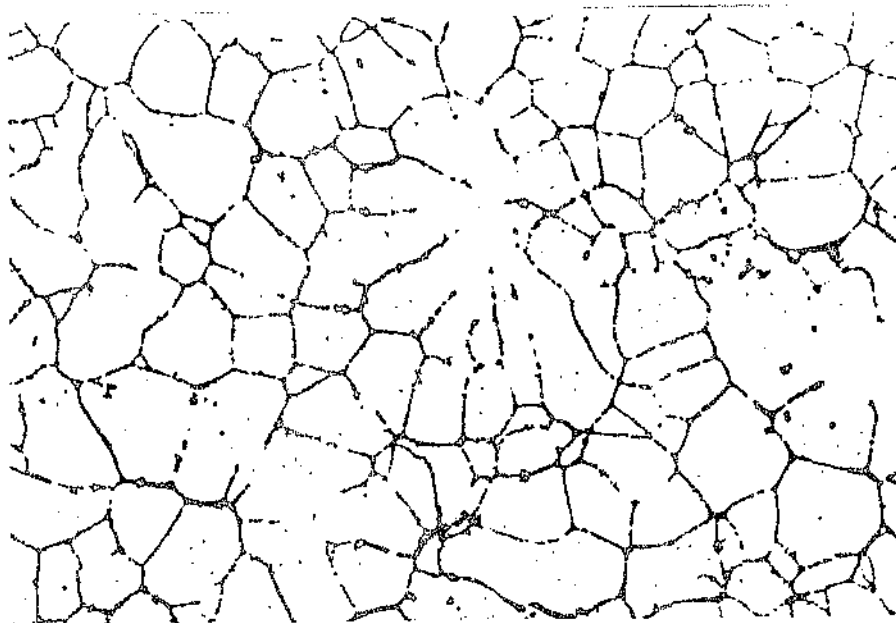


Figura V.26.a) Lingote FLG6 (27x)

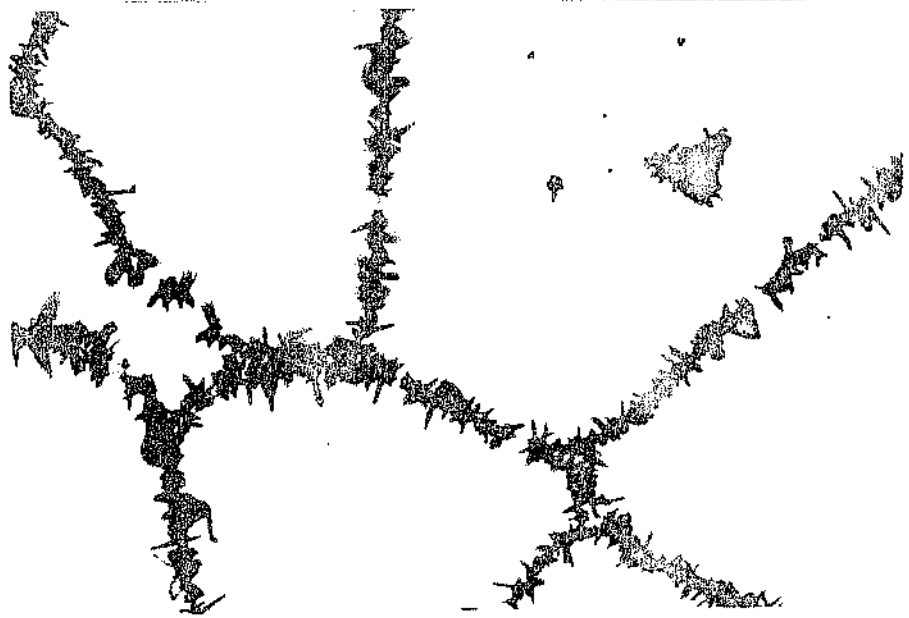


Figura V.26.b) Lingote FLG6 (216x)



Figura V.25.b) Lingote REF.720 (216x)



Figura V.26.c) Lingote FIG6 (400x)



Figura V.25.c) Lingote REF.720 (400x)

As medidas de densidade do alumínio solidificado servem principalmente ao propósito de comparar os materiais sem e com o tratamento de refino de grão, averiguando a possibilidade de que o tratamento por borbulhamento possa estar aumentando a quantidade de gás não dissolvido no metal solidificado com refino de grão. Nos dados da tabela V.1, podemos notar, simplesmente, que a densidade se conserva. A amostra FLG10 apresenta um resultado singular de causas não determinadas.

V.4.4. EFEITOS DO PROCESSO SOBRE O COMPORTAMENTO MECÂNICO DOS PRODUTOS RESULTANTES:

Não há exagero em afirmar que existem inumeráveis fatores que afetam direta e indiretamente o comportamento mecânico de produtos metálicos. As relações entre fatores e resultados se tornam complicadas na medida em que cada fator pode exercer efeitos de modos e intensidades particulares sobre cada requisito do comportamento mecânico e ainda com inúmeras possibilidades de efeitos resultantes de interferências conjugadas, complementares, antagônicas, etc. Porém - e sempre há um porém -, tem sido bastante satisfatório, do ponto de vista dos resultados que historicamente temos conseguido, o artifício (sempre utilizado) de nos limitarmos a sistemas fechados entre limites com a maior clareza possível de definição.

Neste presente trabalho, o sistema sobre o qual nos concentramos fica definido pelos seguintes itens:

(i) Metal de trabalho:

Alumínio de pureza comercial - eleito pelos seguintes fatores: (a) baixo custo e facilidade de operação, tanto no processo de fundição, quanto nos processos subsequentes de tratamento das amostras.

(b) estrutura cristalina cúbica de face centrada.

(c) composição química aos níveis de pureza comercial, que não caracteriza uma liga metálica, apresentando baixos teores de impureza.

Os itens b e c reduzem, quando conjugados, a influência que o tamanho de grão pode exercer sobre as propriedades mecânicas [19,20]. Por outro lado, a presença de um nível mínimo de impurezas impõe-se como necessária para que o processo (mecânico) de refino se efetive [4].

(ii) Parâmetros e efeitos correspondentes:

A linha que conduz nossas atenções é a que liga o processo de refino de grão por borbulhamento ao resultante comportamento mecânico dos produtos. Numa ponta, os parâmetros que caracterizam o processo: vazão de gás (l/min); temperatura de vazamento ($^{\circ}\text{C}$) e diâmetro médio de grão (μm). Outra, as propriedades mecânicas que consideramos necessárias, embora não completamente suficientes, para caracterizar o comportamento mecânico dos produtos: limite de resistência à tração (kgf/mm^2), porcentagem de alongamento no ensaio de tração, limite de escoamento a 0,5% de deformação (kgf/mm^2) e dureza Brinell.

(iii) Referências:

Amostras não tratadas pelo processo de refino de grão constituem o corpo de referência, a partir do qual poderemos avaliar o desempenho do processo, que será definido pelo esquema do item anterior (ii).

V.4.4.1. LIMITE DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO

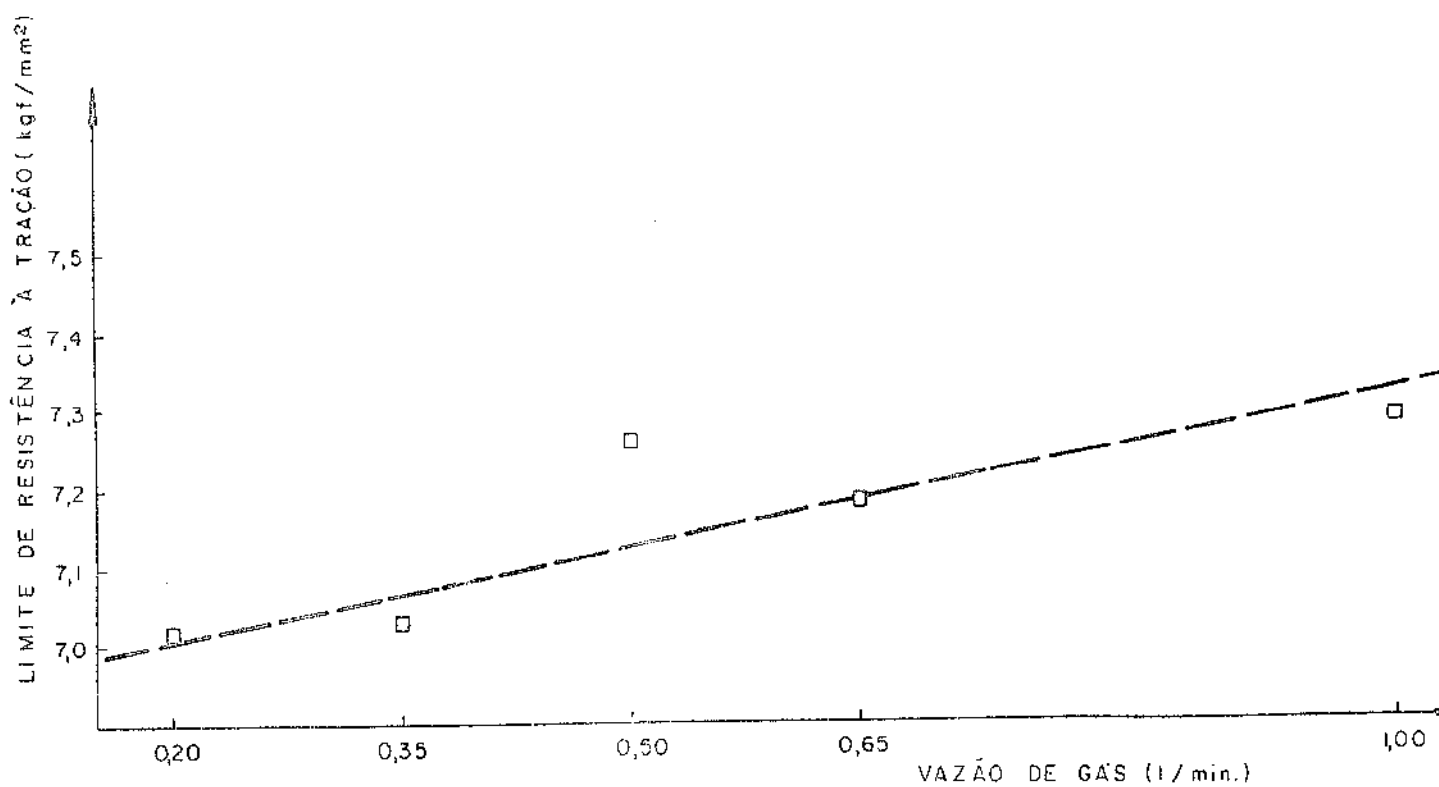
O limite de resistência à tração não é um dado suficiente para qualificar um produto quanto ao seu desempenho mecânico; entretanto, é um dado perfeitamente capaz de qualifi

car o processo de refino de grão quanto a seus efeitos no mesmo sentido. Além disso, é um dado que oferece maior facilidade de obtenção e maior precisão na medida, devido ao tipo de curva que resulta do ensaio de tração do material em estudo. Quanto ao li-mite de escoamento, sobre o qual trataremos mais adiante, só é possível, para o tipo de curva resultante dos ensaios, a obtenção do limite convencional n de escoamento, que oferece maior dificuldade à leitura e, portanto, menor exatidão.

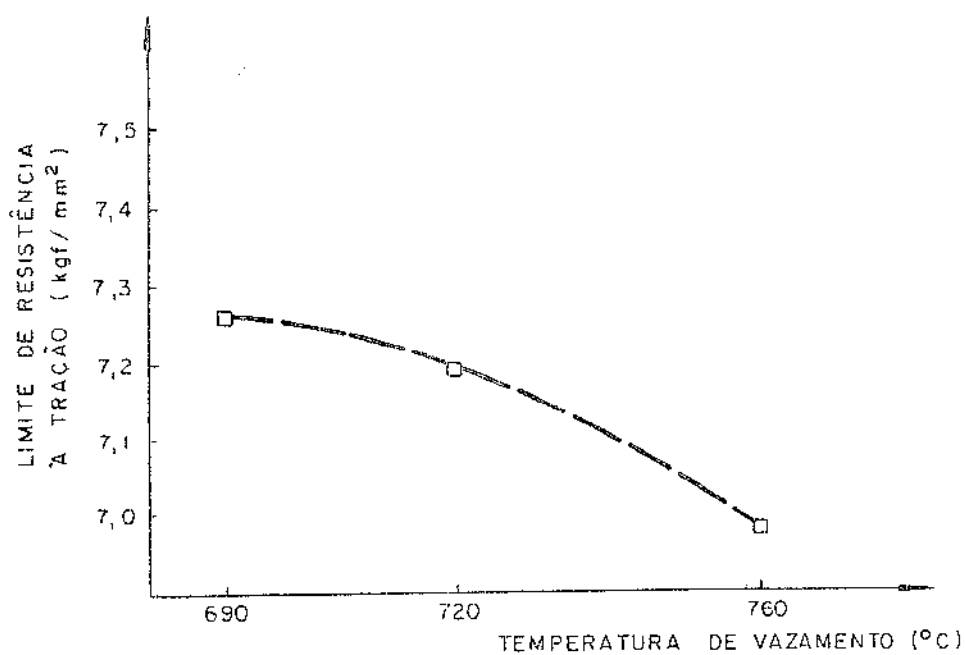
Os gráficos das figuras V.27 (a e b) e V.28 (a e b) relacionam o limite de resistência à tração aos parâmetros: 27.a) vazão de gás para o borbulhamento, 27.b) temperatura de vazamento, 28.a) (diâmetro médio de grão)^{-1/2} e 28.b) diâmetro de grão, respectivamente.

A figura V.27.a mostra que a vazão de gás tem influência pouco marcante sobre o limite de resistência à tração; contudo, nota-se uma tendência de elevação do limite de resistência com a elevação da vazão de gás. Se compararmos este resultado pela figura V.21, não poderemos atribuir esta tendência à influência do tamanho de grão, já que a variação do diâmetro de grão com a vazão de gás não apresenta tendência concorrente com esta.

A curva do gráfico mostrado na figura V.27.b se apresenta com comportamento semelhante ao da curva obtida por Cibula [16]: o limite de resistência diminui com a elevação da temperatura de vazamento. Neste caso, recorrendo ao resultado apresentado pela figura V.22, podemos sugerir um relacionamento entre o tamanho de grão e o limite de resistência, já que existe uma concordância, neste sentido, entre esses dois resultados: o tamanho de grão aumenta com a elevação da temperatura. Estes resultados não são, como pode parecer à primeira vista, discordantes. Os gráficos da figura V.28 colaboram na iluminação da questão, mostrando que existe de fato uma relação de dependência entre o tamanho de grão e o limite de resistência à tração (fig. V. 28.a) ao mesmo tempo em que se verifica uma grande dispersão de pontos em torno dessa tendência; o que, entre outros possíveis fatores, parece indicar que, além do tamanho de grão, outros parâmetros (tais como a presença de partículas frágeis produzidas por microsegregação) devem estar influenciando no fenômeno.



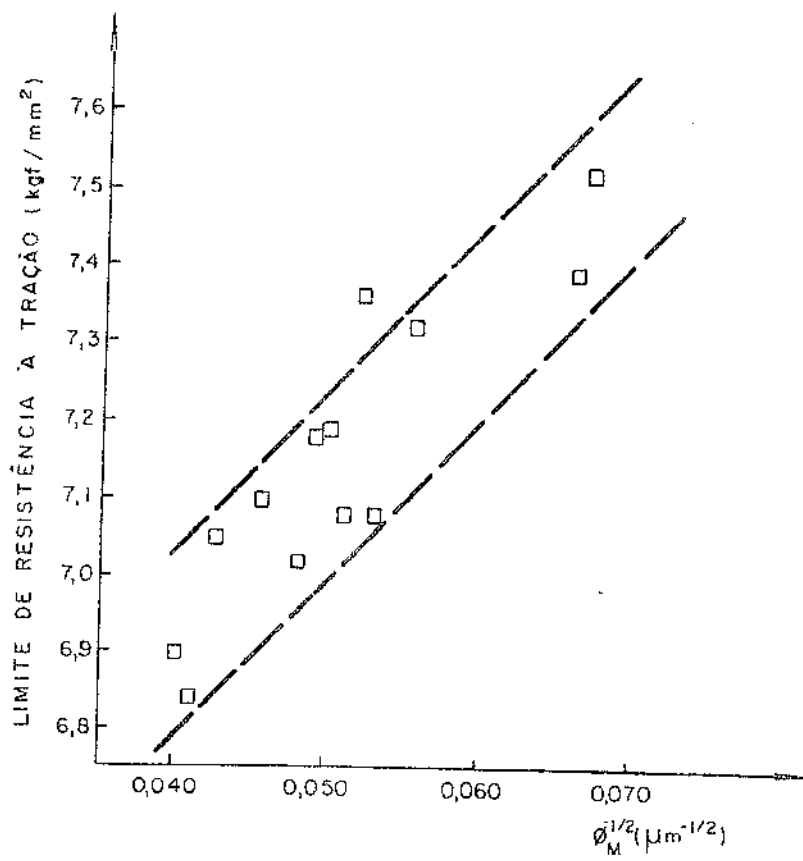
(a)



(b)

Figura V.27.- Efeitos da variação:

- a) da vazão de gás e
- b) da temperatura de vazamento sobre o limite de resistência à tração (valores médios).



(a)

Figura V.28.a) Efeito da variação do tamanho de grão sobre o limite de resistência à tração.

(b)

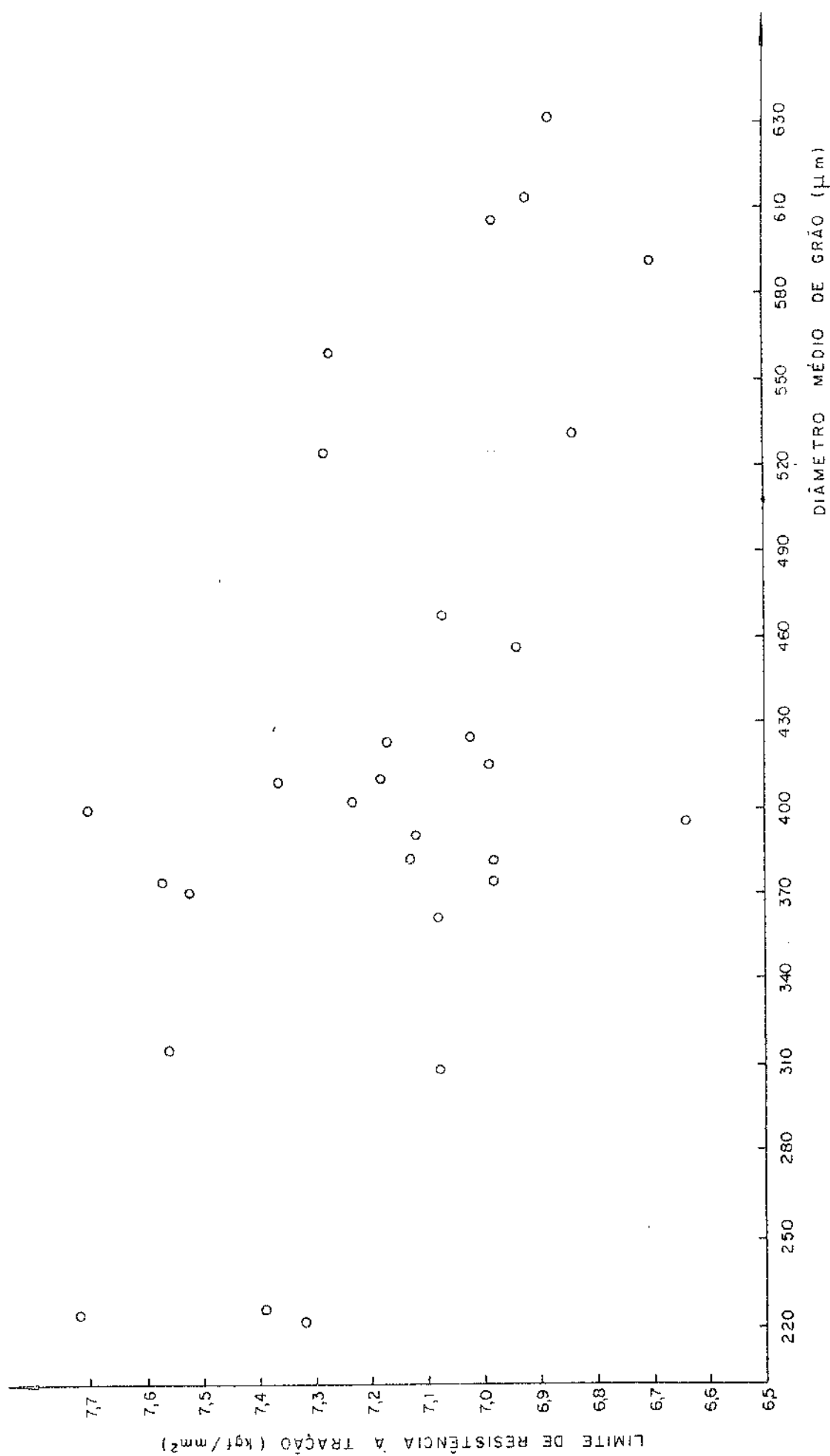


Figura V.28.b) Gráfico que mostra a dispersão dos valores de limite de resistência à tração versus o diâmetro médio de grão.

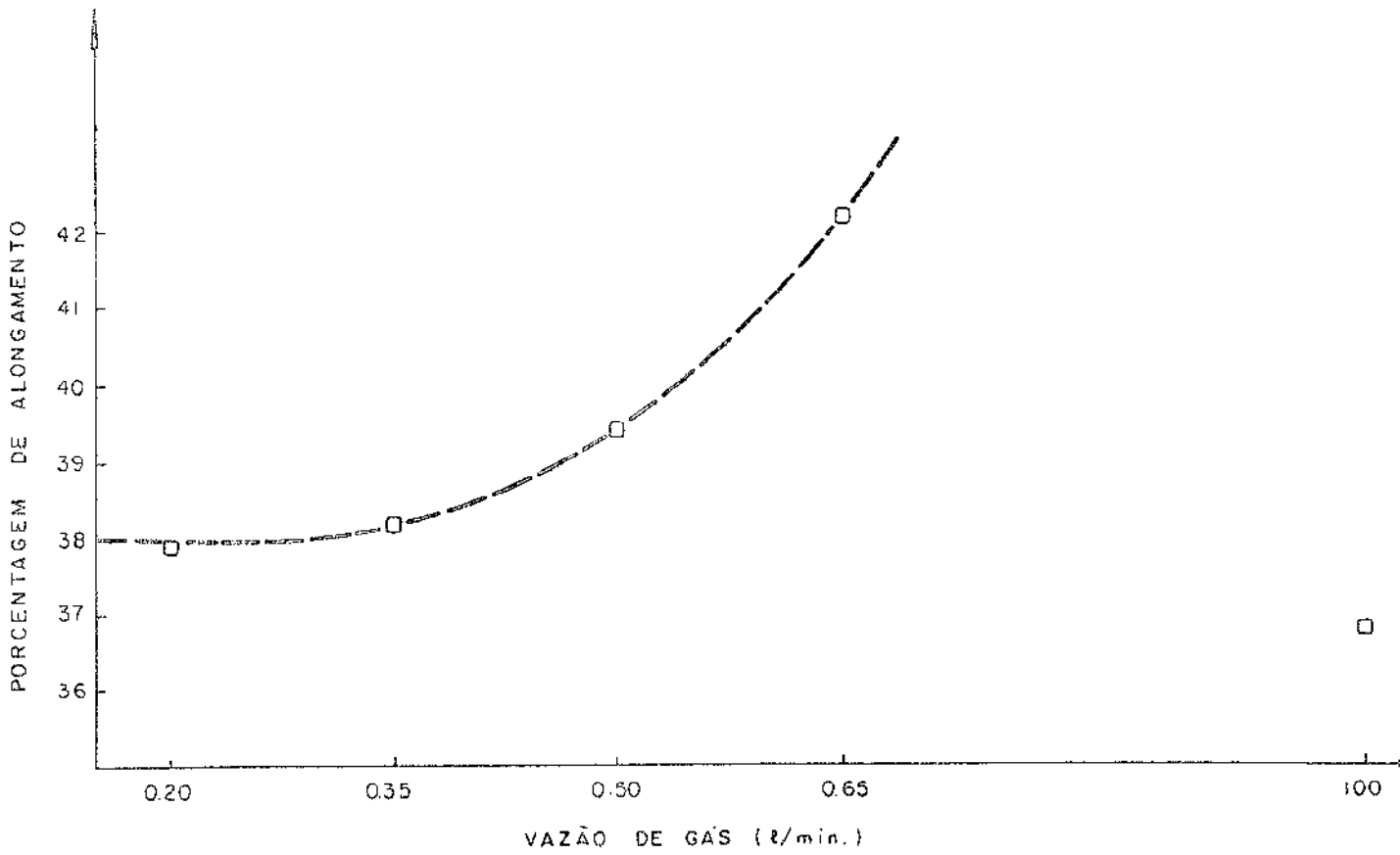
Fica descartada a possibilidade de influência do volume de porosidade pois, como podemos notar na sétima coluna da tabela V.1., não ocorre variação de densidade do alumínio solidificado com a variação de temperatura. Quanto à forma, tamanho e distribuição dos poros seria pouco provável uma influência antagonica àquela exercida pelo tamanho de grão.

Finalmente, verifica-se uma diferença da ordem de 29,6% entre o valor médio do limite de resistência à tração do alumínio não refinado ($\sigma_{\text{médio}} = 5,51 \text{ kgf/mm}^2$) - amostra de referência - e o valor médio do limite de resistência do alumínio tratado pelo processo de refino de grão por borbulhamento ($\sigma_{\text{médio}} = 7,14 \text{ kgf/mm}^2$).

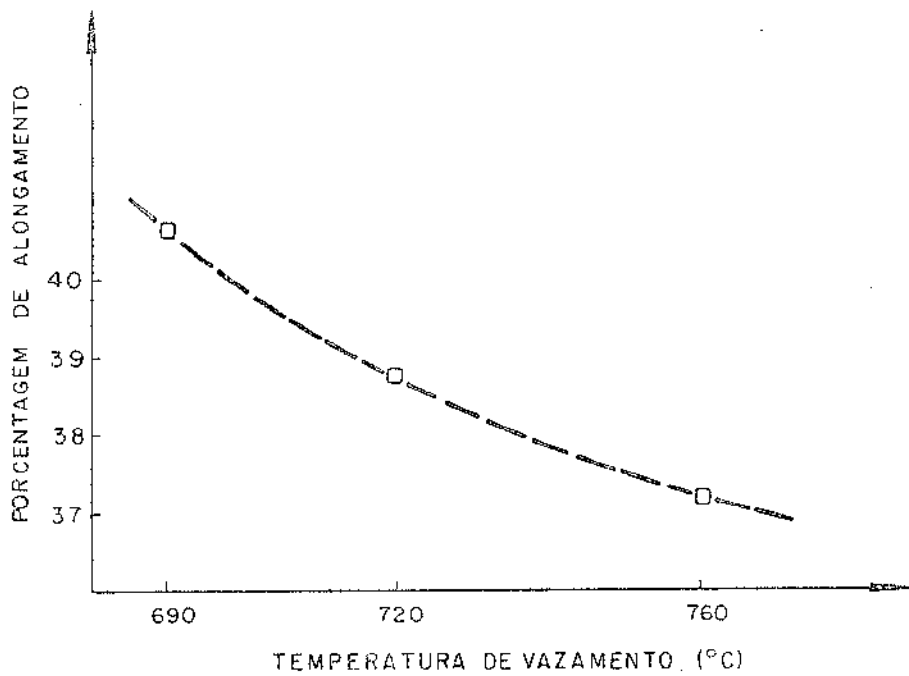
V.4.4.2. PORCENTAGEM DE ALONGAMENTO (ENSAIO DE TRAÇÃO)

Os gráficos que representam os efeitos de variação da vazão de gás e da variação da temperatura de vazamento sobre a porcentagem de alongamento apresentam comportamentos que, de certa forma, surpreendem pela aparente regularidade (figura V.29 a e b). Na figura V.29.a aparece um ponto ($v = 1,00 \text{ l/min.}$; $\%A=36,8$) que, também aparentemente, fica completamente à margem da tendência seguida pelos demais; porém, como o valor de porcentagem de alongamento correspondente a esse único ponto é uma média de oito resultados de ensaios de tração, fica difícil suprimi-lo desse contexto de comportamento, podendo conduzir o observador, numa reviravolta, a considerar que a curva mencionada apresenta comportamento imprevisível a partir do valor $0,65 \text{ l/min}$ de vazão de gás. Alia-se ainda o fato de que os demais gráficos em que está colocada a variação da vazão apresentam curvas nada regulares. Portanto, ficam: a possibilidade de engano e a necessidade de esclarecimento.

Passando adiante, fazemos notar que o gráfico seguinte (figura V.29.b) não apresenta motivos para dúvidas, concordando, inclusive, com resultados obtidos por Cibula [16],



(a)



(b)

Figura V.29.- Efeitos da variação

a) da vazão de gás e

b) da temperatura de vazamento sobre a porcentagem de alongamento.

exceto pela inflexão da curva, que se apresenta invertida. Com a elevação da temperatura de vazamento, reduz-se a porcentagem de alongamento, reduz-se o limite de resistência à tração e, coerentemente, aumenta o tamanho de grão.

A diferença entre a média dos valores de porcentagem de alongamento do alumínio não tratado ($\%A_{\text{médio}}=23,1$) e a média desses valores para o alumínio tratado pelo processo de refino em questão ($\%A_{\text{médio}}=38,9$) é da ordem de 68%.

V.4.4.3. LIMITE CONVENCIONAL 0,5% DE ESCOAMENTO

Há uma grande dificuldade de análise dos efeitos que o processo de refino de grão por borbulhamento exerce sobre o parâmetro limite convencional 0,5% de escoamento que, com certeza, se deve à dificuldade de extração desse valor dos registros dos ensaios de tração (carga x deformação) os quais, como podemos notar nas curvas exemplares apresentadas na figura IV.30, não se mostram satisfatoriamente adequados a esse tipo de medição.

Assim sendo, apresentamos apenas os valores obtidos (ver tabela V.1) e os gráficos que tentam mostrar os efeitos da variação da vazão de gás e da variação da temperatura de vazamento sobre o limite de escoamento (Figura V.31). Quanto a comparação entre valores médios dos limites de escoamento das amostras de referência ($\sigma_{0,5}=2,8\text{kgf/mm}^2$) e das amostras em estudo ($\sigma_{0,5}=3,2\text{kgf/mm}^2$), podemos notar que há uma diferença da ordem de 14%.

V.4.4.4. DUREZA BRINELL

Apenas como complementação, parte do lote de amostras foi submetido ao ensaio Brinell de dureza (ver tabela

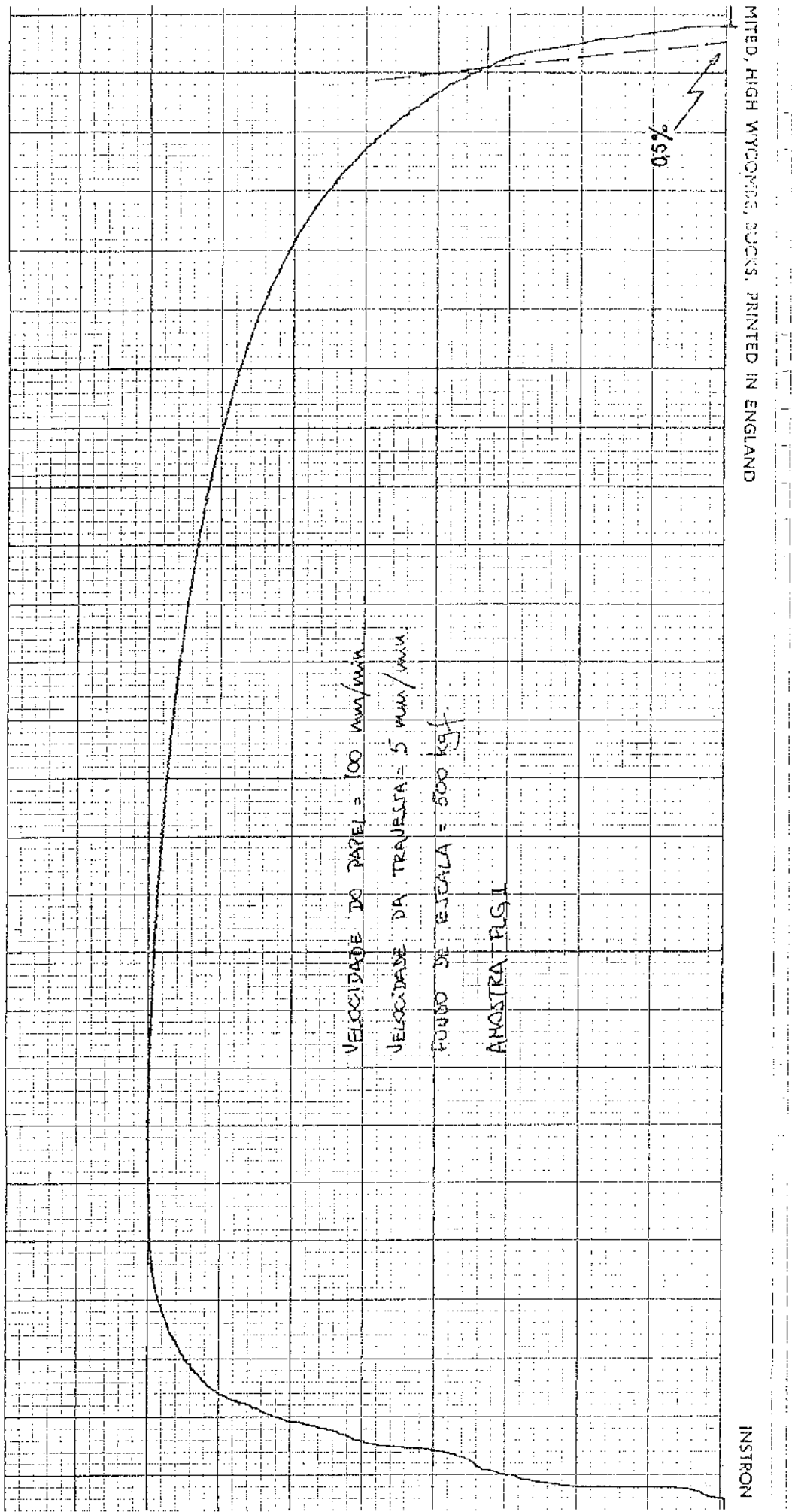


FIGURA V.30. a) Diagrama do ensaio de tração de um corpo de prova da amostra FLG1. Carga (kgf) versus deformação (mm).

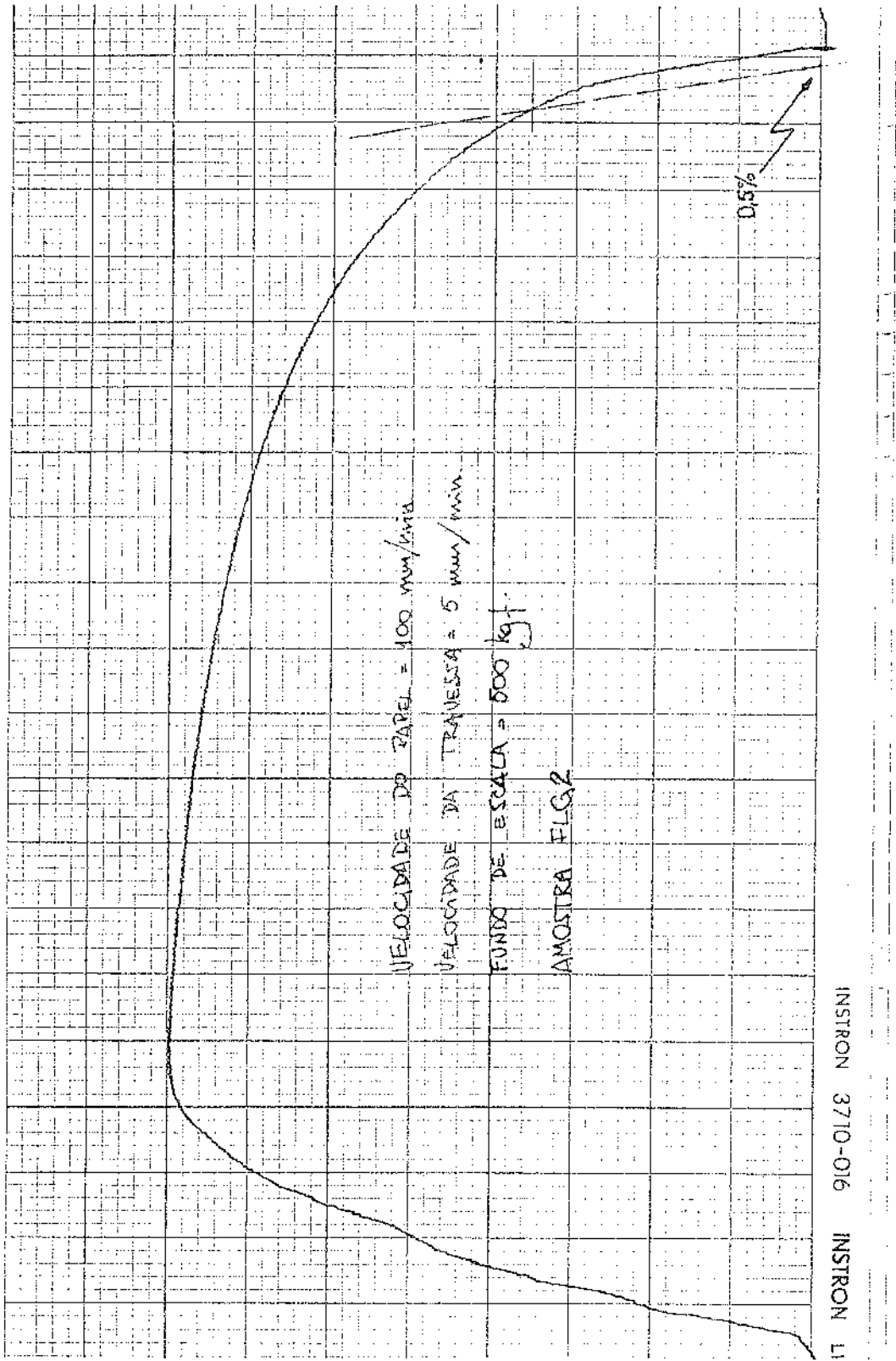
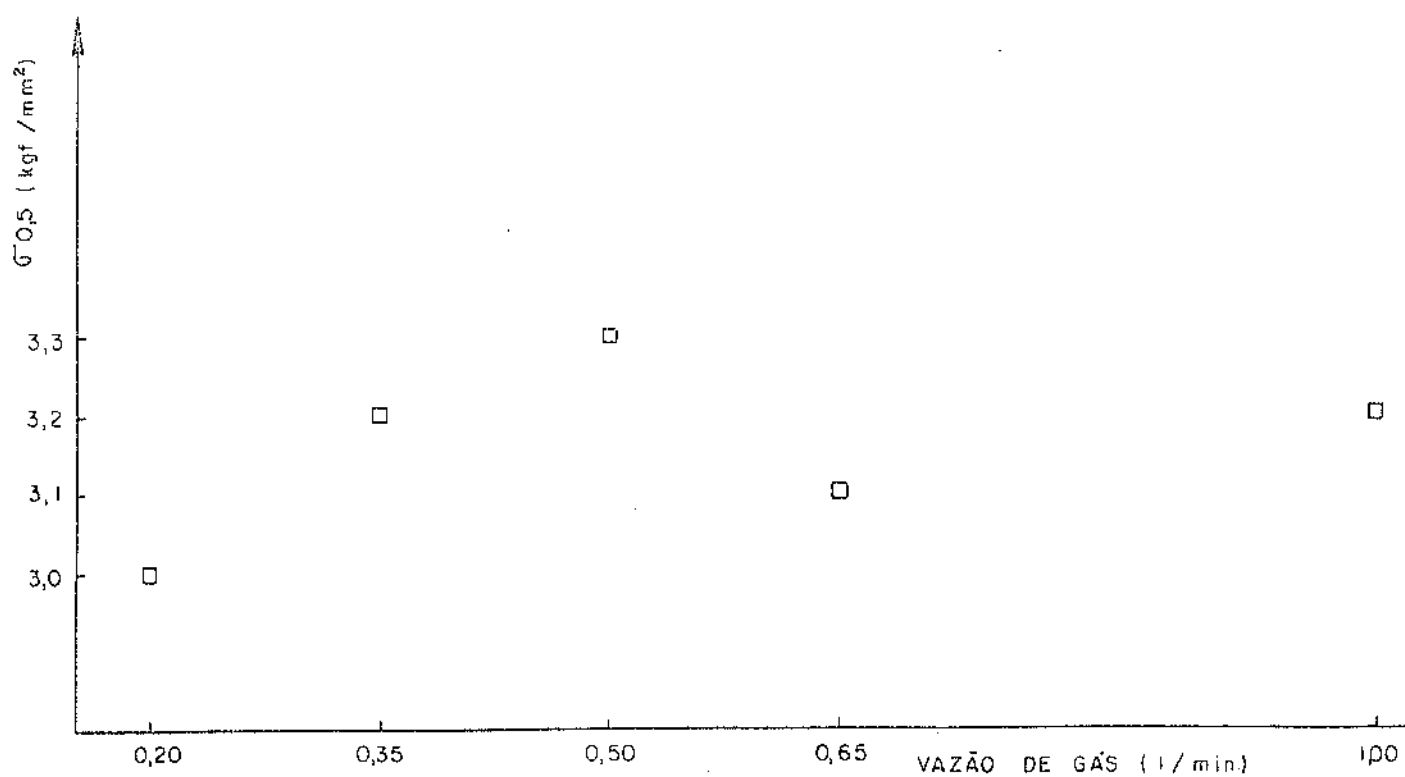
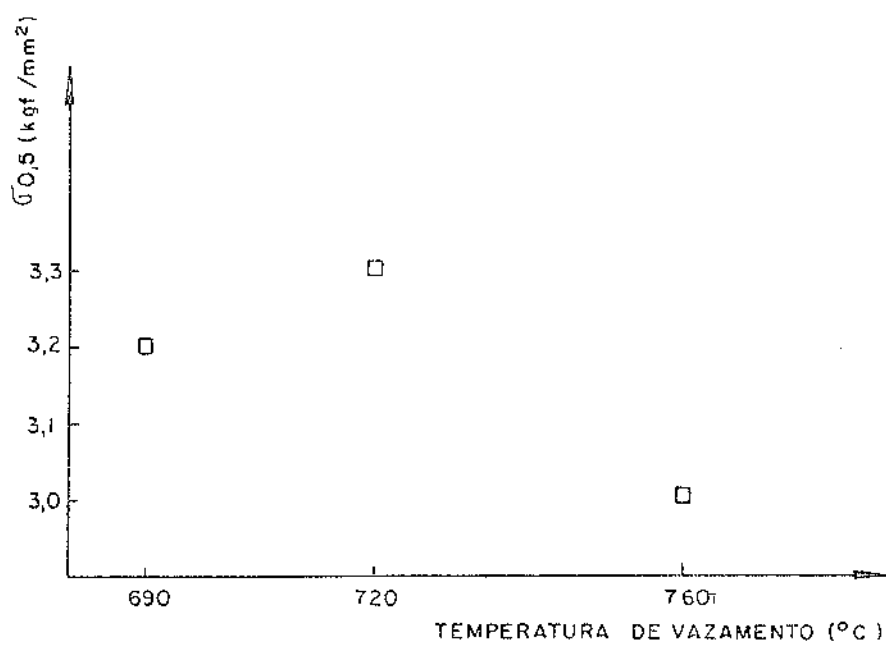


FIGURA V.30. b) Diagrama do ensaio de tração de um corpo de prova da amostra FLG2.



(a)



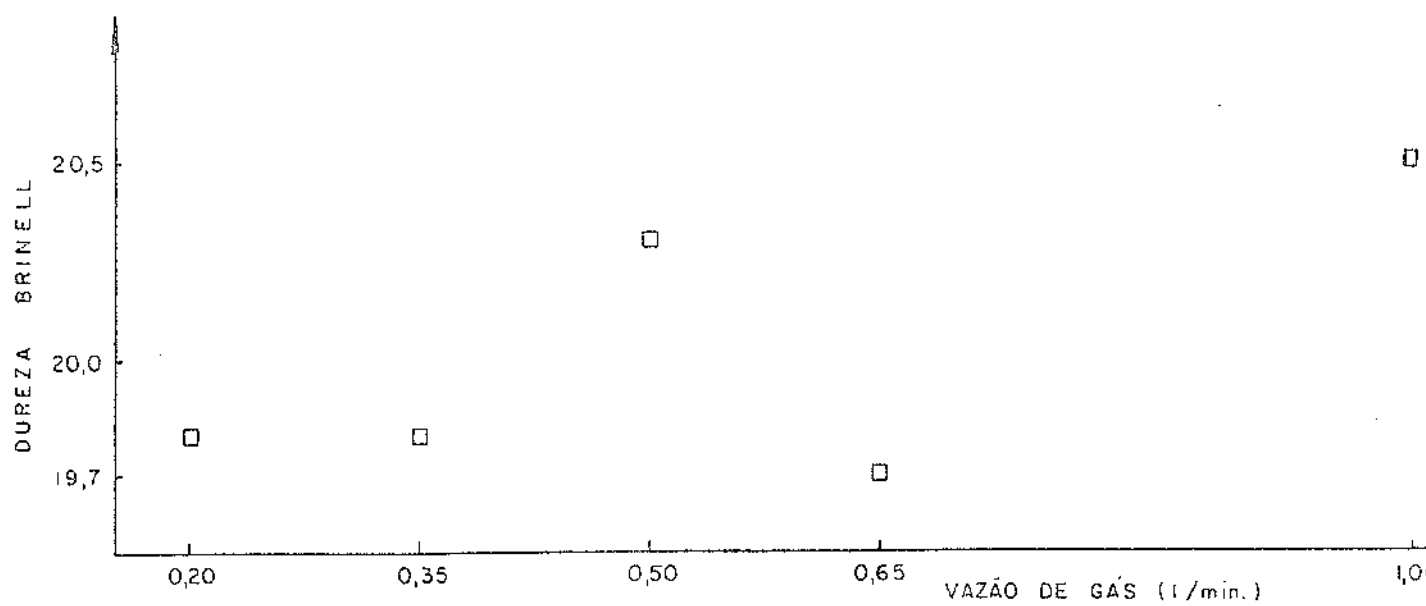
(b)

FIGURA V.31. - Efeito da variação:

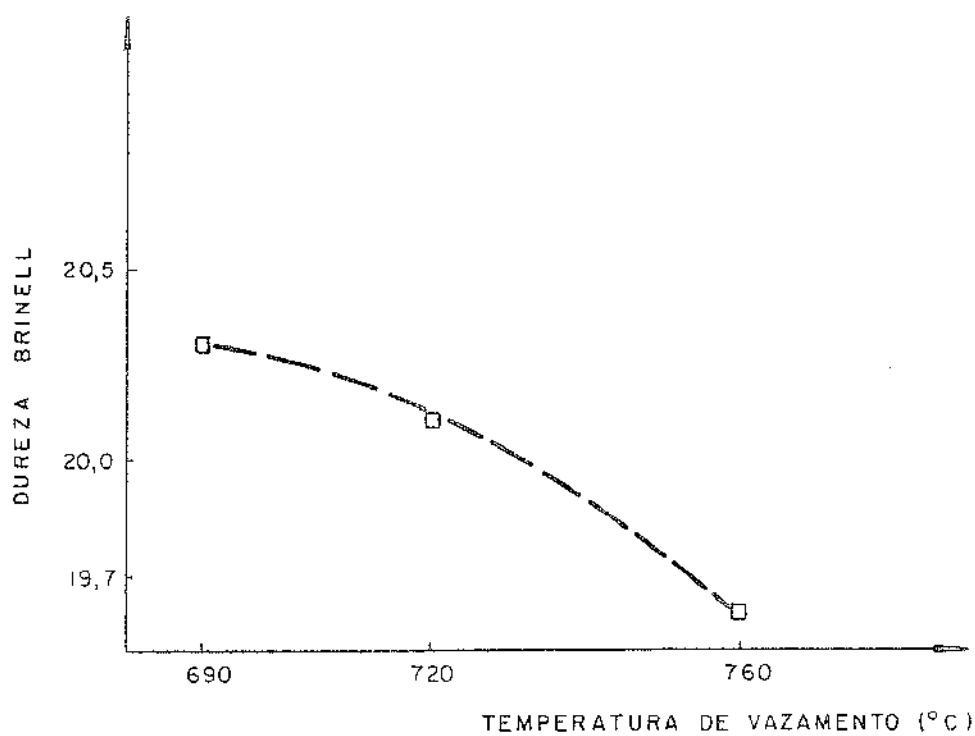
- a) da vazão de gás e
- b) da temperatura de vazamento sobre o limite convencional 0,5% de escoamento.

V.1). Mais uma vez, apresentamos os resultados obtidos através dos efeitos produzidos pela variação da vazão de gás e da variação da temperatura de vazão sobre a dureza (Brinell) do alumínio solidificado com tratamento de refino de grão (figuras V.32 a e b). Também neste item, não ocorre um comportamento regular, passível de previsão, no caso apresentado na figura V.32.a. O caso ilustrado na parte b da figura é coerente e concordante com os resultados apresentados anteriormente: a dureza Brinell diminui com o aumento da temperatura de vazão.

Com os valores de limite de resistência à tração e de dureza Brinell obtidos para os lingotes de FLG1 a FLG15 obteve-se a relação: $\sigma_t = 0,37 \text{ HB}$, que se aproxima dos valores publicados na literatura [21].



(a)



(b)

FIGURA V.32.- Efeitos da variação
a) da vazão de gás e
b) da temperatura de vazamento sobre a
dureza Brinell.

REFERÊNCIAS

- [1] Southin R.T. - "Dynamic Nucleation of Solidifying Metals", ISI Publication 110, p.305 (1967).
- [2] Sundaresan, S. & Uthirapathy, P. - "Grain Refinement in Aluminium and its Alloys", Transaction of the American Foundrymen's Society, v.87, p.209 (1979).
- [3] Cole, G.S.; Cissé, J.; Kerr, H.W. & Bolling, G.F. - "Grain Refinement in Al and Al Alloys", AFS Transaction, v.80, p. 211 (1972).
- [4] 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 doutoramento apresentada à Faculdade de Engenharia de Campinas em 1978.
- [5] Cupini, N.L.; Campos, C.A.B.; Nazar, A.M.M. & Prates, M. - "Refino de Grão na Solidificação do Alumínio pela Aplicação de Revestimentos Efervescentes", Metalurgia ABM, v.33, nº 230, p.21 (1977).
- [6] Nazar, A.M.M.; Cupini, N.L. & Prates, M. - "Efeito da Temperatura de Vazamento Sobre o Refino de Grão de Alumínio Comercial por Meio de Recobrimento Efervescente no Molde" - Metalurgia ABM, v.34, nº 249, p.563 (1978).
- [7] Robert, M.H.; Cupini, N.L. & Prates, M. - "Refino de Grão por Revestimentos Voláteis de Lingoteiras de Solidificação de Alguns Metais Não-Ferrosos" - Metalurgia ABM, v.35, nº 262, p.607 (1979).
- [8] Cardoso, A.A. & Prates, M. - "Influência do Tempo de Solidificação nas Características de Lingotes de Alumínio", Metalurgia ABM, v.32, nº 224, p.451 (1976).
- [9] Biloni, H. & Chalmers, B. - "Origin of the Equiaxed Zone in

- Small Ingots", Journal of Material Science, v.3, p.139 (1968).
- [10] Southin, R.T. - "Nucleation of the Equiaxed Zone in Cast Metals", Trans. Met. Soc. of AIME, v.239, p.220 (1967).
- [11] Jackson, K.A.; Hunt, J.D.; Uhlmann, D.R. & Seward III, T.P. "On the Origin of the Equiaxed Zone in Casting", Trans.Met. of AIME, v.236, p.149 (1966).
- [12] O'Hara, S. & Tiller, W.A. - "On the Mechanism of Crystal Multiplication During Solidification in the Presence of Fluid Motion", Trans.Met.Soc.of AIME, v.239, p.497 (1967).
- [13] Doherty, R.D.; Cooper, P.D.; Bradbury, M.H. & Honey, J.F. - "On the Columnar to Equiaxed Transition in Small Ingots" , Met. Trans., v.8A, p.397 (1977).
- [14] Mondolfo, L.F. & Barlock, J.G. - "Effect of Superheating on Structure of Some Aluminum Alloys", Met.Trans., v.6B, p. 565 (1975).
- [15] Ohno, A. & Motegi, T. - "Principles of Grain Refining of Cast Structures", AFS Cast Metals Research Journal, v.11, n° 2, pag.45 (1975).
- [16] Cibula, A. & Ruddie, R.W. - "The Effect of Grain-Size on the Tensile Properties of high-Strength Cast Aluminium Alloys", The Journal of the Institute of Metals, v.76, p.361 (1949 - 1950).
- [17] Cupini, N.L.; Galiza, J.A.; Robert, M.H. & Pontes, P.S.- "Ultimate Tensile Strength of As-Casting Commercial Aluminium Refined by Volatile Mould Coating Process", Proceeding of the "Solidification Technology in the Foundry and Casthouse" conferences - The Metals Society (1980).
- [18] Shukla, D.P.; Goel, D.B. & Pandey, P.C. - "Effect of Vibration on the Formation of Porosity in Aluminum Alloy Ingots", Met.Trans., v.11B, p.166 (1980).
- [19] Johnston, T.L. & Feltner, C.E. - "Grain Size Effects in the

Strain Hardening of Polycrystals", Met. Trans., v.1, p.1161 (1970).

- [20] Campos, V.S. & Pagnano, C.A.G. - "Influência do Tamanho de Grão nas Propriedades Mecânicas da Liga de Alumínio 2024", Metalurgia ABM, v.30. nº 200, p.489 (1974).
- [21] Souza, S.A. - "Ensaaios Mecânicos de Materiais Metálicos", Ed. Edgar Blücher Ltda, 3ª edição (1977).

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

VI.1. SOBRE O PROCESSO E SUA APLICAÇÃO

Para o alumínio comercial, dentro das condições particulares de vazamento e de solidificação utilizadas neste trabalho, o processo de refino de grão por borbulhamento, através de injeção de gás (inerte ao sistema metálico em questão) no metal que se solidifica, mostrou resultados que o tornam habilitado como mais um processo mecânico (dinâmico) de refino de grão. Com o volume de informações até agora obtidas, podem ser feitas as seguintes comparações:

(i) O processo se mostra operacionalmente vantajoso, em relação ao processo convencional de refino de grão, por dispensar as dispendiosas operações de inoculação.

(ii) O processo apresenta ainda a vantagem de empregar aparelhagem e modo de operação bastante simplificado.

(iii) O processo se mostra incapaz de produzir estruturas completamente homogêneas, pois não consegue suprimir a região de grãos colunares finos que se forma na superfície dos lingotes.

Para o volume de lingoteira e condições de operação empregados neste trabalho, o processo apresentou resultados de refino de grão com eficiência variável, mas não comprometedor, tanto para todos os valores de vazões de gás testados (de 0,20 a 1,00 litros por minuto), quanto para as temperaturas de vazamento (690, 720 e 760°C).

Quanto ao tempo de borbulhamento, o processo se mostra atuante quando o período de borbulhamento prossegue além

do tempo gasto para que o superaquecimento seja eliminado.

VI.2. SOBRE OS EFEITOS DO PROCESSO NA PRODUÇÃO DE DEFEITOS

Os resultados mostram que o processo de refino de grão por borbulhamento não produz defeitos físicos (poros) na estrutura do alumínio tratado. Quanto à porosidade, o processo provoca uma modificação no tamanho dos poros, reduzindo-os e, com isso, promovendo maior uniformidade na distribuição dos mesmos; sem alterar o volume total.

VI.3. SOBRE OS EFEITOS DO PROCESSO NO COMPORTAMENTO MECÂNICO DE SEUS PRODUTOS.

O efeito de refino de grão resultante da aplicação do processo é acompanhado por uma sensível melhoria nas qualidades mecânicas do alumínio comercial.

Assim, também sob este aspecto, o processo se mostra viável. Os resultados obtidos demonstram o seguinte desempenho:

(i) Um aumento da ordem de 29% no limite de resistência à tração do alumínio comercial, em relação ao material não tratado pelo processo de refino de grão;

(ii) um aumento da ordem de 68% na porcentagem de alongamento e

(iii) um aumento da ordem de 14% no limite convencional 0,5% de escoamento.

CAPÍTULO VII

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir da verificação da impropriedade de afirmação de que o referido processo não se presta ao uso tecnológico, por prejudicar o desempenho mecânico de seus produtos, abrem-se os caminhos para a realização de pesquisas mais abrangentes e de maior profundidade.

- SUGESTÕES:
- (i) Estender a aplicação do processo a ligas e a outros metais, verificando e comparando os níveis de desempenho e seus efeitos.
 - (ii) Pesquisar a respeito do comportamento do processo:
 - (a) quando empregado junto à variação de forma e tamanho de lingoteira;
 - (b) quando empregado na produção de peças características da indústria de fundidos e
 - (c) nos sistemas de lingotamento contínuo.
 - (iii) Pesquisar sobre os problemas de transferência de calor e massa, devida à evolução dos gases no metal que se solidifica, e suas possíveis influências no regime térmico e na variação dos perfis de composição química - macro e microsegregação e outras alterações possíveis nas concentrações de elementos de liga.
 - (iv) Pesquisar sobre as influências do processo em subsequentes tratamentos (ex: tratamento de homogeneização) e etapas de processo de fabricação (ex: usinagem, laminação, extrusão, etc...).