

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

DESENVOLVIMENTO DE UM PROCESSO PARA REFINO DE GRÃO
DO ALUMÍNIO FUNDIDO BASEADO NA APLICAÇÃO DE RECOBRI-
MENTOS VOLÁTEIS À INTERFACE METAL/MOLDE.

Nivaldo Lemos Cupini

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

- CAMPINAS -

1978

107.11.779
207.11.779

DESENVOLVIMENTO DE UM PROCESSO PARA RE
FINO DE GRÃO DO ALUMÍNIO FUNDIDO BASEA
DO NA APLICAÇÃO DE RECOBRIMENTOS VOLÁ-
TEIS À INTERFACE METAL/MOLDE.

Aos meus entes queridos, especialmente meus filhos BRUNO e DANIEL e a minha querida esposa SANDRA, eu dedico todo o esforço e todo empenho dispendidos neste trabalho, e espero poder, com os frutos dele, retribuir todo apoio e incentivo recebidos.

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

Ao meu orientador, Prof. Dr. MAURICIO PRATES DE CAMPOS FILHO, expresso a minha gratidão, não só pelo valioso estímulo demonstrado durante o desenvolvimento deste trabalho, mas principalmente pelo muito que aprendi através de suas sugestões e comentários sempre construtivos.

Aos colegas TREVOR WILLIAM CLYNE, CARLOS ALFREDO B. CAMPOS, ANA MARIA M. NAZAR e MARIA HELENA ROBERT o meu sincero agradecimento pelo apoio que desinteressadamente sempre demonstraram.

Agradeço ainda o apoio por parte de ANTONIO R. DONADON, ANTONIO L. STRUZIATO, JOSÉ A. ALBINO, RITA H.B. JACON e MARIO W. ALBERTINE (laboratórios), MARCOS A. PADULA, LUIZA M. CAMPOS e ANTONIO C.O. CAMPOS (desenhos), e TAKA O. PERRONI (datilografia).

O autor, em nome da Faculdade de Engenharia de Campinas - UNICAMP, agradece o valioso suporte financeiro devido a FINEP - Financiadora de Estudos e Projetos e a colaboração da Metal Leve S.A., na realização das análises químicas utilizadas no trabalho.

Finalmente o autor agradece o especial apoio por parte do Centro de Tecnologia da UNICAMP.

DESENVOLVIMENTO DE UM PROCESSO PARA REFINO DE GRÃO DO ALUMÍNIO FUNDIDO BASEADO NA APLICAÇÃO DE RECOBRIMENTOS VOLÁTEIS À INTERFACE METAL/MOLDE.

R E S U M O

O presente trabalho visa o desenvolvimento de um processo de refino de grão em estruturas de Alumínio Comercial via molde, isto é, pela introdução adequada de um aditivo volátil (Hexacloroetano) ao recobrimento de moldes e lingoteiras. Para atendimento deste objetivo geral, realizou-se uma revisão crítica da literatura, a qual revelou a originalidade do processo e permitiu, em sua essência, criar o embasamento teórico necessário para entender os diferentes conceitos envolvidos durante o trabalho experimental. Para viabilizar o processo, diferentes recobrimentos foram testados com e sem adições de Hexacloroetano, o que permitiu selecionar o melhor como sendo o DYCOTE 39 (a base de Alumina). Com o recobrimento escolhido fixado, séries de experiências foram montadas com a finalidade de estabelecer a performance do processo. Estas séries de experiências permitiram investigar a influência de fatores tais como: adição do Hexacloroetano com recobrimento em diferentes proporções, mecanismo de formação de estrutura ativado pelo processo, efeito do superaquecimento, efeito de tempo total de solidificação e influência da aplicação do processo sobre defeitos. Finalmente, o processo foi aplicado em outros metais Chumbo, Estanho e Zinco e ligas de Alumínio-Cobre e Alumínio-Silício. Em comparação estabelecida com o processo de refino do Alumínio via banho (inoculação do Titânio-Boro) o presente processo apresentou as vantagens de ter uma potência de refino maior, dispensar a operação de inoculação entre a fusão e o vazamento, ter uma ampla faixa operacional de superaquecimento.

DEVELOPMENT OF A GRAIN REFINEMENT PROCESS FOR ALUMINIUM CASTING
BASED ON THE APPLICATION OF VOLATILE MOULD COATINGS.

A B S T R A C T

This study describes the development of a grain refining process for commercial purity Aluminium which is based on the introduction of a volatile addition (Hexachloroethane) to the mould coating. A critical review of the literature was made, which both indicated the originality of the present process and formed a theoretical base from which the concepts involved could be treated during analysis of experimental results. To optimize the process parameters, the experimental examinations were carried out with a range of mould coating, and it was concluded that one based on alumina powder was most suitable. Using this base, a series of investigations were carried out to find the optimal level of Hexachloroethane, the effect of various process parameters and to elucidate the mechanism of the refinement effect. Finally, the process was applied to other metals and alloys and the overall performance was compared to conventional techniques such as melt inoculation. It was shown to exhibit favourable results with respect to refining efficiency, ease of application and resistance to effect of superheat.

I N D I C E

	<u>Pág.</u>
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1.1
REFERÊNCIAS	1.5
CAPÍTULO II - PRINCÍPIOS BÁSICOS DE SOLIDIFICAÇÃO	2.1
II.1 - NUCLEAÇÃO	2.1
II.1.1 - NUCLEAÇÃO HOMOGÊNEA	2.4
II.1.1.1 - Teoria da Nucleação Homogê nea	2.4
II.1.1.2 - Frequência de Nucleação Ho mogênea	2.8
II.1.2 - NUCLEAÇÃO HETEROGÊNEA	2.10
II.1.2.1 - Teoria da Nucleação Hetero gênea	2.10
II.1.2.2 - Frequência de Nucleação He terogênea	2.17
II.2 - CRESCIMENTO DO NÚCLEO SÓLIDO	2.20
II.2.1 - ESTRUTURA DA INTERFACE DE CRESCIMENTO	2.20
II.2.2 - VELOCIDADE DE CRESCIMENTO DA INTERFA- CE	2.23
II.2.3 - MORFOLOGIA DE CRESCIMENTO	2.27
II.3 - FENÔMENOS DE TRANSPORTE NA SOLIDIFICAÇÃO	2.30
II.3.1 - REJEIÇÃO E DISTRIBUIÇÃO DE SOLUTO ...	2.30
II.3.2 - INSTABILIDADE MORFOLÓGICA DA INTERFA- CE SÓLIDO LÍQUIDO	2.34
II.3.3 - TRANSFERÊNCIA DE CALOR NA SOLIDIFICA- ÇÃO	2.37

	<u>Pág.</u>
II.3.4 - CONVECÇÃO E FLUXO INTERDENDRÍTICO	2.42
II.4 - ESTRUTURA DA SOLIDIFICAÇÃO	2.45
II.4.1 - MACROESTRUTURA	2.45
II.4.2 - SEGREGAÇÃO E DEFEITOS	2.57
REFERÊNCIAS	2.64
 CAPÍTULO III - REFINO DE GRÃO EM ESTRUTURAS DE FUNDIDOS E LINGOTES	 3.1
III.1 - INTRODUÇÃO	3.1
III.2 - MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE ESTRUTURAS QUE PODEM SER ATIVADOS PARA REFINAR GRÃOS	3.1
III.2.1 - MECANISMO DO SUPERAQUECIMENTO CONSTITUCIONAL (Winegard e Chalmers)	3.2
III.2.2 - MECANISMO DO "BIG BANG" (Chalmers)	3.3
III.2.3 - MECANISMO DA NUCLEAÇÃO EXTENSIVA	3.5
III.2.4 - MECANISMO DE SHOWERING (Southin e Rosenhain)	3.8
III.2.5 - MECANISMO DA CAVITAÇÃO ^(9,10,36,37)	3.11
III.2.6 - MECANISMO DA MULTIPLICAÇÃO CRISTALINA (O'HARA E TILLER - JACKSON E SEUS COLABORADORES)	3.12
III.2.7 - SUMÁRIO SOBRE OS MECANISMOS PARA REFINO DE GRÃO	3.14
III.3 - ATIVAÇÃO DOS MECANISMOS PARA REFINO DE GRÃO	3.16
III.3.1 - MÉTODOS E PROCESSOS DE REFINO DE GRÃO .	3.16
REFERÊNCIAS	3.23
 CAPÍTULO IV - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	 4.1
IV.1 - MATERIAIS UTILIZADOS NAS EXPERIÊNCIAS	4.1

	<u>Pág.</u>
IV.2 - LINGOTEIRAS	4.5
IV.3 - PREPARAÇÃO E APLICAÇÃO DOS REVESTIMENTOS	4.5
IV.4 - FUSÃO E VAZAMENTO	4.9
IV.5 - MEDIDA DE TEMPOS E TEMPERATURAS	4.10
IV.6 - INSTRUMENTOS DE OPERAÇÃO, CONTROLE E MEDIDA	4.12
IV.7 - TÉCNICAS METALOGRÁFICAS	4.15
IV.7.1 - ANÁLISE MACROGRÁFICA	4.15
IV.7.2 - ANÁLISE MICROGRÁFICA	4.16
IV.8 - TÉCNICAS DE QUANTIFICAÇÃO DO GRAU DE REFINO	4.16
REFERÊNCIAS	4.20
 CAPÍTULO V - RESULTADOS OBTIDOS	 5.1
V.1 - ESTRUTURAS DE REFERÊNCIAS	5.1
V.2 - SELEÇÃO DO RECOBRIMENTO VOLÁTIL	5.8
V.3 - EFEITO DA ADIÇÃO DE HEXACLOROETANO AO RECOBRIMENTO	5.22
V.4 - EFEITO NA ATIVAÇÃO DOS MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE ESTRUTURAS	5.22
V.5 - EFEITO DO SUPERAQUECIMENTO	5.34
V.6 - EFEITO DO TEMPO TOTAL DE SOLIDIFICAÇÃO	5.34
V.7 - INFLUÊNCIA DO PROCESSO NA FORMAÇÃO DE DEFEITOS ...	5.44
V.8 - APLICAÇÃO DO PROCESSO A OUTROS METAIS E LIGAS	5.54
REFERÊNCIAS	5.68

CAPÍTULO VI - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS	6.1
VI.1 - ESTRUTURAS DE REFERÊNCIA	6.1
VI.2 - SELEÇÃO DO RECOBRIMENTO VOLÁTIL	6.1
VI.3 - EFEITO DA ADIÇÃO DE HEXACLOROETANO AO RECOBRIMEN TO	6.7
VI.4 - EFEITO NA ATIVAÇÃO DOS MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE ESTRUTURAS	6.10
VI.5 - EFEITO DO SUPERAQUECIMENTO	6.15
VI.6 - EFEITO DO TEMPO DE SOLIDIFICAÇÃO	6.19
VI.7 - CORRELAÇÃO ENTRE TAMANHO MÉDIO DE GRÃO E ÁREA RE FINADA	6.23
VI.8 - INFLUÊNCIA DO PROCESSO NA FORMA DE DEFEITOS	6.25
VI.9 - APLICAÇÃO DO PROCESSO A OUTROS METAIS E LIGAS ..	6.26
REFERÊNCIAS	6.34
 CAPÍTULO VII - CONCLUSÕES	 7.1
VII.1 - DO PROCESSO DESENVOLVIDO	7.1
VII.2 - DA APLICAÇÃO DO PROCESSO	7.1
VII.3 - DOS MECANISMOS ATIVADOS PELO PROCESSO	7.2
 CAPÍTULO VIII - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	 8.1
 APÊNDICE 1 - PASSAGENS ALGÉBRICAS REFERENTES À NUCLEAÇÃO	 A1.1
APÊNDICE 2 - RELAÇÃO ENTRE AS ENERGIAS INTERFACIAIS E O ÂNGULO DE CONTATO NA NUCLEAÇÃO HETEROGÊNEA.	A2.2
APÊNDICE 3 - MACROGRAFIAS COMPLEMENTARES DAS DIFERENTES SEQUÊNCIAS DE EXPERIÊNCIAS	A3.1
APÊNDICE 4 - ROTINA UTILIZADAS NAS MEDIDAS DO TAMANHO DE GRÃO	A4.1

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Um dos mais importantes e dos mais antigos processos de fabricação de peças metálicas é o processo de Fundição. Para se ter idéia da profundidade de tal afirmação basta lembrar que, em relação a sua importância, no histórico de fabricação de peças metálicas excetuando-se uma pequena porcentagem de peças obtidas por metalurgia do pó (vide Figura I.1) todas as demais passaram em algum momento de seu processamento pelo fenômeno da solidificação quer por fundição quer por lingotamento. Com relação a sua idade, peças fundidas de bronze, provavelmente pelo processo de cera perdida, foram encontradas em Nahal Mishmar em Israel as quais foram feitas 5000 a 6000 anos atrás, ou seja cerca de 1000 anos antes do tempo de Moises⁽¹⁾; também os registros históricos fazem referência aos Sumerios, que em 3200 A.C. fundiam o bronze em moldes de argila⁽²⁾. Entretanto, o mais interessante de se notar é que as técnicas utilizadas e as qualidades conseguidas não eram muito inferiores as que se utilizam hoje em dia, revelando que a fundição se constitui num processo de fabricação carente de resultados de pesquisa, quer de cunho tecnológico quer de cunho científico, mas preferencialmente dirigidos à aspectos básicos ou fundamentais, que permitam introduções de melhorias. Este fato pode talvez, ser atribuído ao longo período em que o homem se utilizou do fenômeno de transformação de fase líquido/sólido e do princípio de Arquimedes para fabricação de peças metálicas como fatos passivos gerando um desenvolvimento quase que totalmente empírico as custas da curiosidade e necessidade humanas e do processo de realimentação por tentativas e erros.

Somente no início deste século (1920/30) é que poder-se-ia dizer que trabalhos começaram a surgir como frutos de pesquisa sistemática voltadas para fenômenos de solidificação de metais⁽³⁾ dentro de um contexto científico como um capítulo da maior importância e como uma poderosa ferramenta de controle na Fundição ou lingotamento de metais.

Dentre os diversos tópicos de abordagem dos pesquisa

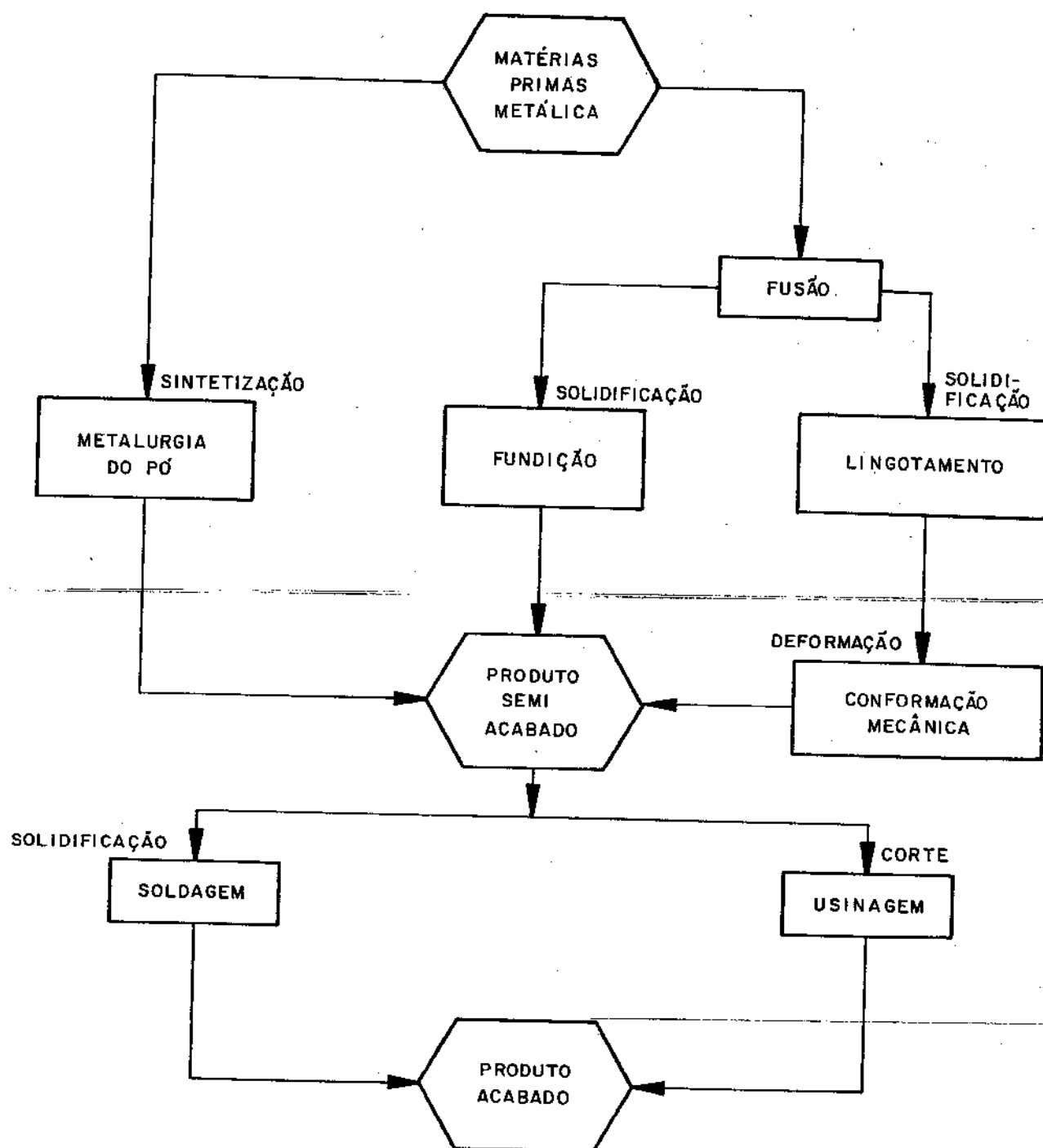


FIGURA I.1 - Fluxograma esquemático das opções de fabricação de produtos metálicos.

dores, merece especial menção o referente à estrutura, pois é de conhecimento tradicional na tecnologia da Fundição e do Lingotamento que a estrutura bruta de solidificação é de grande importância em uma série de propriedades dos materiais, especialmente propriedades mecânicas que se encontram dependentes da forma distribuição e tamanho dos grãos cristalinos. Além disso a segregação resultante de vários modos de redistribuição do soluto soma efeito marcantes àqueles mencionados⁽⁴⁾.

Assim é que, a literatura se encontra hoje com uma densidade muito grande de trabalhos de pesquisa, que exploram o binômio estrutura-propriedades dos materiais, caracterizando para a grande maioria dos metais a introdução de melhorias destas propriedades sempre que estruturas homogêneas de grãos finos são impostas, quer por fundição, quer por meios mecânicos⁽⁵⁻¹¹⁾. A obtenção de propriedades ótimas através do controle do fenômeno de solidificação, durante a fundição, traz inúmeras vantagens principalmente de cunho econômico, por dispensar operações posteriores à fundição que são geralmente efetuadas às custas de alto consumo de energia, como por exemplo, o tratamento térmico de homogeneização de peças fundidas e lingotes.

Todavia, um volume bem menor de trabalhos de pesquisa tem sido desenvolvidos com este enfoque, qual seja, o de otimizar os processos de refino de grão existentes e o de procurar novos processos, que permitam ampliar a gama de opções de aplicação na prática.

É exatamente sobre estruturas de Alumínio, e com a preocupação voltada para o desenvolvimento de novos processos de refino de grão deste importante não-ferroso, é que se encontram traçados os objetivos do presente trabalho, os quais se resumem no desenvolvimento de um processo inédito de refino de grão, via molde, para o Alumínio fundido e suas ligas, processo este que possa ser estendida a outras ligas de fundição que sejam pouco susceptíveis ao refino de grão, via banho, isto é, via inoculação de agentes químicos.

Tal objetivo geral será atingido através do preenchimento das seguintes etapas:

- (a) revisão dos princípios básicos da solidificação dos metais necessários ao entendimento e ao poder de análise dos fenômenos ocorrentes durante

a fase experimental do trabalho. (CAPÍTULO II).

- (b) revisão crítica exaustiva da literatura, com o fim de identificar o estado de arte do assunto refino de grão, ao mesmo tempo que os processos e métodos de refino de grão, bem como os mecanismos de formação de estruturas, são cuidadosamente estudados (CAPÍTULO III).
- (c) desenvolvimento do processo de refino de grão propriamente dito (CAPÍTULO IV a VI):
 - seleção do recobrimento ao qual deverá ser adicionada a substância volátil (Hexacloroetano).
 - efeito da adição de Hexacloroetano sobre o recobrimento selecionado e então adotado.
 - análise dos mecanismos de formação de estruturas pela aplicação do processo, para identificar os princípios que regem o mesmo.
 - análise de parâmetros operacionais, tais como superaquecimento do metal líquido, tempo total de solidificação, tempo de eliminação do superaquecimento e tempo de borbulhamento ou de evolução do Hexacloroetano após o vazamento.
 - análise da influência do processo sobre a formação de defeitos (porosidade ; acabamento superficial, rechupe , etc.).
 - aplicação do processo a outros metais e ligas.
- (d) confronto da potência de refino do presente processo com a potência de refino do processo convencional de inoculação do Titânio-Boro.

REFERÊNCIAS

- [1] WEINBERG, F. and MEDALIST, R.F. - "The Casting of Steel",
Met. Trans., V. 6A, pag. 1971, 1975.
- [2] SIMPSON, B.L. - "History of the Metal casting Industry",
American Foundrymen's Society (AFS), Des. Plaines,
1969.
- [3] GENDERS, R. and BAILEY, G.L. - "The Casting of Brass Ingots"
British Non-Ferrous Metals Research Association
(B.N.F.M.R.A.), Research Monograph nº 3, pag. 59,
London, 1934.
- [4] DAVIES, G.J. - "Solidification and Casting", Applied Science
Publishers Ltd. pag. 95, London, 1973.
- [5] COTTRELL, A.H. "An Introduction to Metallurgy", Edward
Arnold (Publishers) Ltd., pag. 394, London, 1968.
- [6] SMALLMAN, R.E. - "Modern Physical Metallurgy",
Butterworth & Co (Publishers) Ltd., pag. 320, London,
1970.
- [7] MCLEAN, D. - "Mechanical Properties of Metals", John Wiley
& Sons, pag. 199, New York, 1967.
- [8] COTTRELL, A.H. - "The Mechanical Properties of Matter",
John Wiley & Sons, pag. 356, N.Y. 1964.
- [9] KELLY, A. and NICHOLSON, R.B. - "Strengthening Methods in
Crystals", Elsevier Publishers Co. Ltd., London,
1971.
- [10] ANTES, H.W., LIPSON, S. and ROSENTHAL, H. - "Strength and
Ductility of 7000 - Series Wrought - Aluminium
Alloys as Affected by Ingot Structure" Trans. Met.
Soc. AIME, Vol. 239, october, pag. 1634, 1967.

- [11] BRADLEY, W.L., AUGUST, J.S. and MATLOCK, D.K. - "The Effect of Grain Size on Creep Rate in pure Aluminium at 408 K" - Metal Science, may, pag. 168, 1977.
- [12] CIBULA, A. and RUDDLE, R.W. - "The Effect of Grain - Size on the Tensile Properties of High Strength Cast Aluminium Alloys" - J. Inst. Met. n° 76, pag. 361, 1949/50.

CAPÍTULO II

PRINCÍPIOS BÁSICOS DE SOLIDIFICAÇÃO

II.1 - NUCLEAÇÃO

Um dos princípios básicos da solidificação dos metais, e o primeiro dentro de uma sequência lógica de correlações deste processo é a Nucleação (vide Figura II.1). Sua conceituação é utilizada para explicar o surgimento da fase sólida dentro da fase líquida promovendo o início da solidificação que se concretiza através do crescimento do sólido.

A teoria da Nucleação, considerada a teoria "Clássica da Nucleação", foi desenvolvida originalmente por *Volmer* e *Webber*⁽¹⁾, e por *Becker* e *Döring*⁽²⁾ e verificada experimentalmente por *Turnbull* e seus colaboradores^(3,4) e se constitui, até o momento, no caminho mais aceito para explicar o fenômeno de surgimento do primeiro sólido no seio do metal líquido.

A referida teoria se baseia na existência dos chamados "embriões" (Vide Figura II.2), que consistem no surgimento eventual e esporádico de grupos de átomos ordenados, segundo a estrutura cristalina do sólido e dentro da estrutura desordenada do metal líquido, mesmo quando todo o sistema se encontra, acima da temperatura de transformação de fase sólido-líquido, definida adiante. Tais agrupamentos atômicos (embriões) tem sua existência e forma aproximadamente esférica comprovadas experimentalmente por difração de Raio-X,

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

- (a) NUCLEAÇÃO HOMOGÊNEA: A Nucleação Homogênea, base da "Teoria Clássica da Nucleação" considera a formação da fase sólida pelo agrupamento ordenado de átomos da fase líquida sem alteração de composição e sem a participação de impurezas, ou seja, sem a interferência energética de agentes estranhos ao sistema.

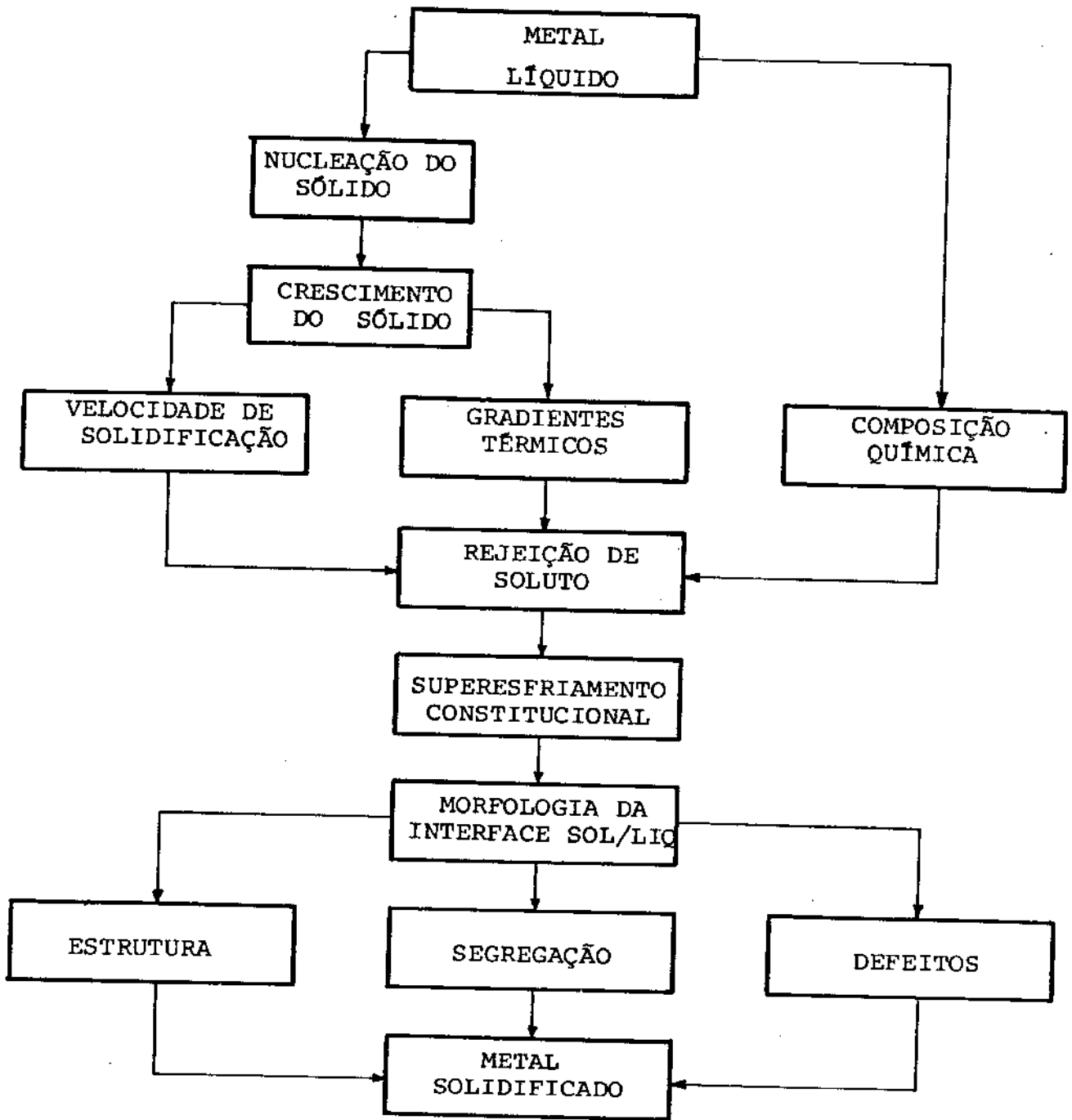


FIGURA II.1 - Sequência de correlações durante o processo de solidificação dos metais.

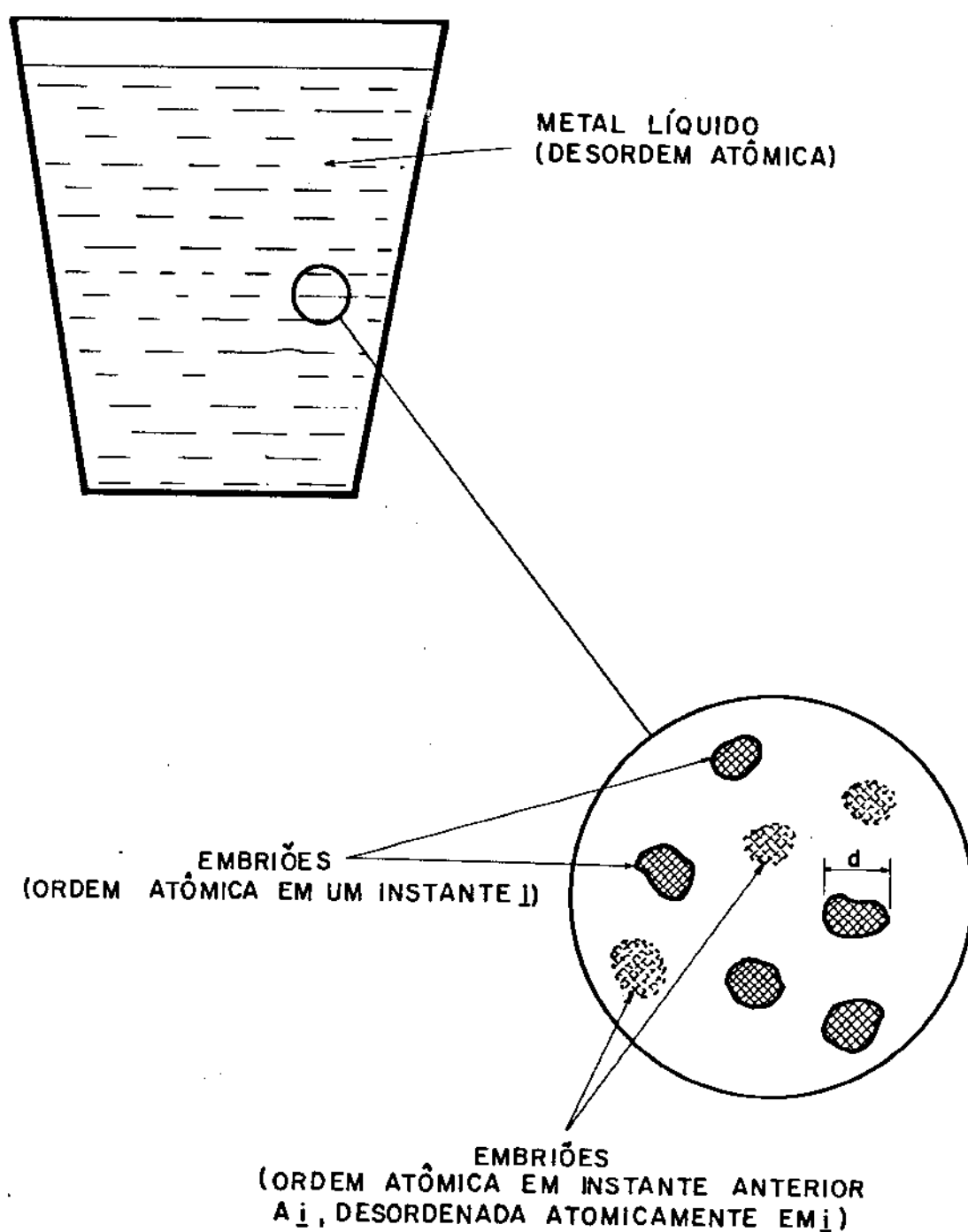


FIGURA II.2 - Representação esquemática do aparecimento e desaparecimento eventuais de embriões no seio do metal líquido.

- (b) NUCLEAÇÃO HETEROGÊNEA: A Nucleação Heterogênea considera a formação da fase sólida com o auxílio energético de agentes estranhos ao sistema. Tais agentes podem ser partículas de impurezas, paredes do molde ou lingoteiras, inoculantes propositalmente adicionados, inclusões, etc.

II.1.1 - NUCLEAÇÃO HOMOGÊNEA

II.1.1.1 - Teoria da Nucleação Homogênea

O entendimento dos conceitos relacionados com a condição de nucleação homogênea é desenvolvido à luz de aspectos termodinâmicos. Desta forma, é oportuno conceituar o que seja entalpia(H), entropia(S) e energia livre total(G), tendo em vista que o fenômeno da nucleação está referido a um equilíbrio termodinâmico que envolve mais de uma fase de um sistema⁽⁵⁻⁷⁾. Considere-se, portanto, um sistema, no qual não se tem efeitos elétricos, magnéticos, químicos e gravitacionais. A entalpia, é definida para este sistema, como sendo a soma entre sua energia interna(U) e sua energia devida ao trabalho de expansão ou contração (PV), onde (P) e (V) são, respectivamente pressão e volume do sistema. Por outro lado a entropia(S) pode ser conceituada como sendo uma propriedade que caracteriza o grau de ordem ou de desordem do sistema. A energia livre total (G) é definida por:

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

Considere-se a variação da energia livre total com a temperatura. Para um aumento da temperatura tem-se um aumento da entalpia(H), e da entropia(S). Contudo a variação do produto (TS) é preponderante diante da variação de (H) o que leva a uma diminuição da energia livre total (G) conforme ilustra o esquema da Figura II.3. A diferença entre a energia livre das fases presentes no sistema, sobre uma isoterma, é dada por:

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

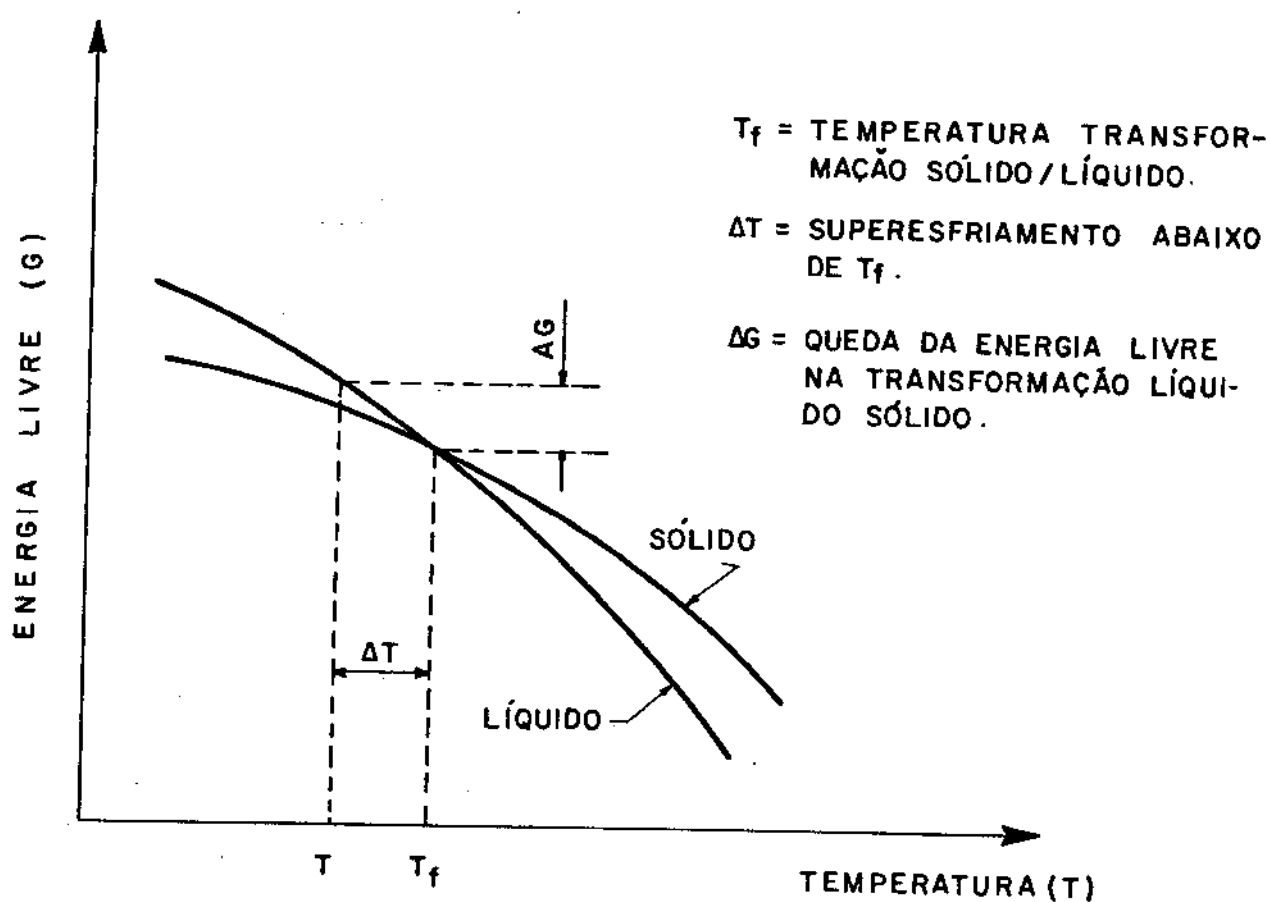


FIGURA II.3 - Apresentação esquemática da energia livre das fases para metais com a temperatura.

Na situação de equilíbrio das fases sólido e líquido tem-se que $\Delta G = 0$, e então é definido o "ponto de fusão" (T_f). Em outras temperaturas (T) (vide Figura II.3) a fase em equilíbrio é aquela que tem a menor energia livre; a diferença entre as energias livres das fases (ΔG) é a "força motriz" necessária para a transformação.

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

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

onde:

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

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

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

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

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

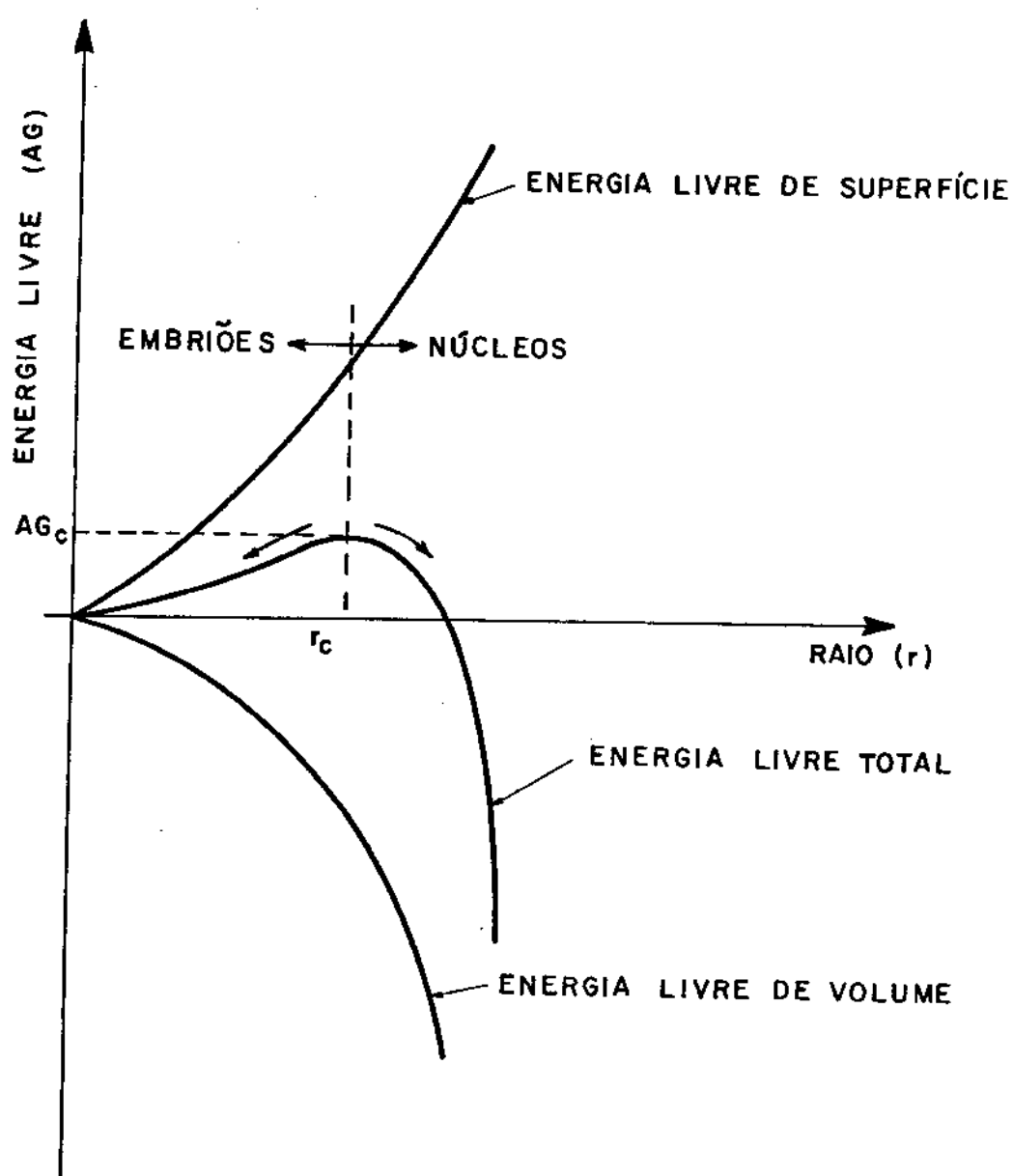


FIGURA II.4 - Variação da energia livre resultante da formação de um embrião esférico de sólido no interior do líquido para Temperatura $T < T_f$.

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

Pode-se, entretanto, mostrar que

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

onde (L_f) é o calor latente de fusão, e (ΔT) é o intervalo de temperatura entre o ponto de fusão e a temperatura da transformação, conhecido por "superesfriamento" (Figura II.3), e substituindo-se o valor de (ΔG_v) da equação (II.5) na equação (II.4) vem:

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

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

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

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

II .1.1.2 - Frequência de Nucleação Homogênea

Considerando-se o valor do raio de núcleo crítico (r_c) em um sistema constituído de metal líquido ao qual são dadas condições de solidificação, probabilisticamente ter-se-ão partículas com raios $r > r_c$ que se estabilizarão e crescerão, enquanto partículas com raios $r < r_c$ permanecerão instáveis. Assumindo a existência de embriões de todos os tamanhos em equilíbrio, e que além de serem em números crescentes tendem a atingir

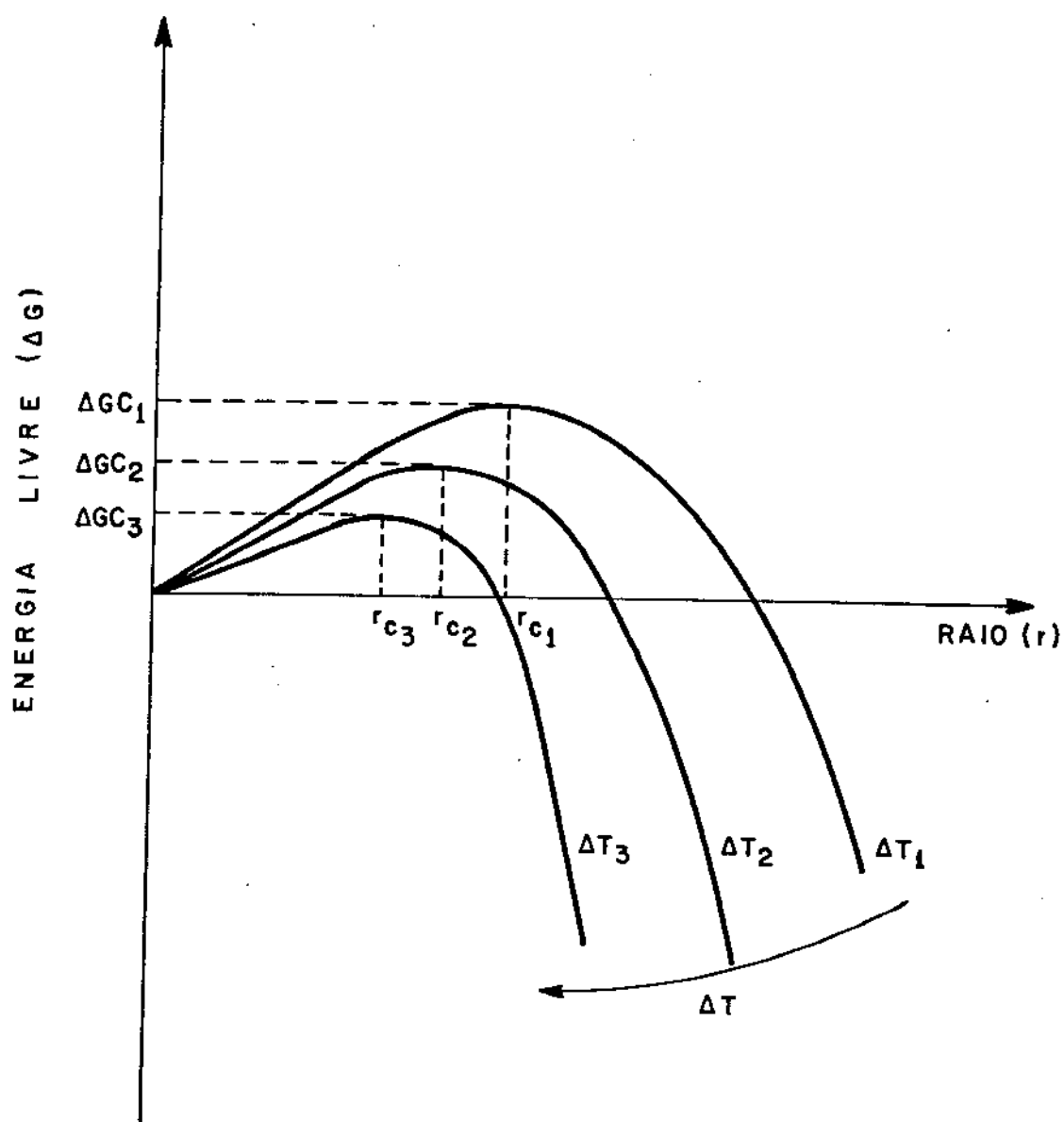


FIGURA II.5 - Efeito do superesfriamento sobre o raio crítico e sobre a energia livre crítica.

as dimensões do núcleo crítico *Turnbull* e *Fisher*⁽³⁾ desenvolveram uma expressão que permite calcular a frequência de nucleação(I)

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

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

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

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

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

Das equações (II.8) e (II.9) ou de uma representação gráfica das mesmas, conforme mostra a Figura II.6, fica evidenciado que existe um superesfriamento específico a partir do qual o fenômeno da nucleação se desencadeia de forma significativa. Tal fato foi verificado experimentalmente^(9,10) para diversos metais e a tabela (II.1) apresenta alguns casos. De maneira geral pode-se dizer que para metais o superesfriamento necessário para provocar a nucleação homogênea é de aproximadamente $0,2 T_f$.

II.1.2.- NUCLEAÇÃO HETEROGÊNEA

II.1.2.1. Teoria da Nucleação Heterogênea

O fenômeno da nucleação homogênea, assum

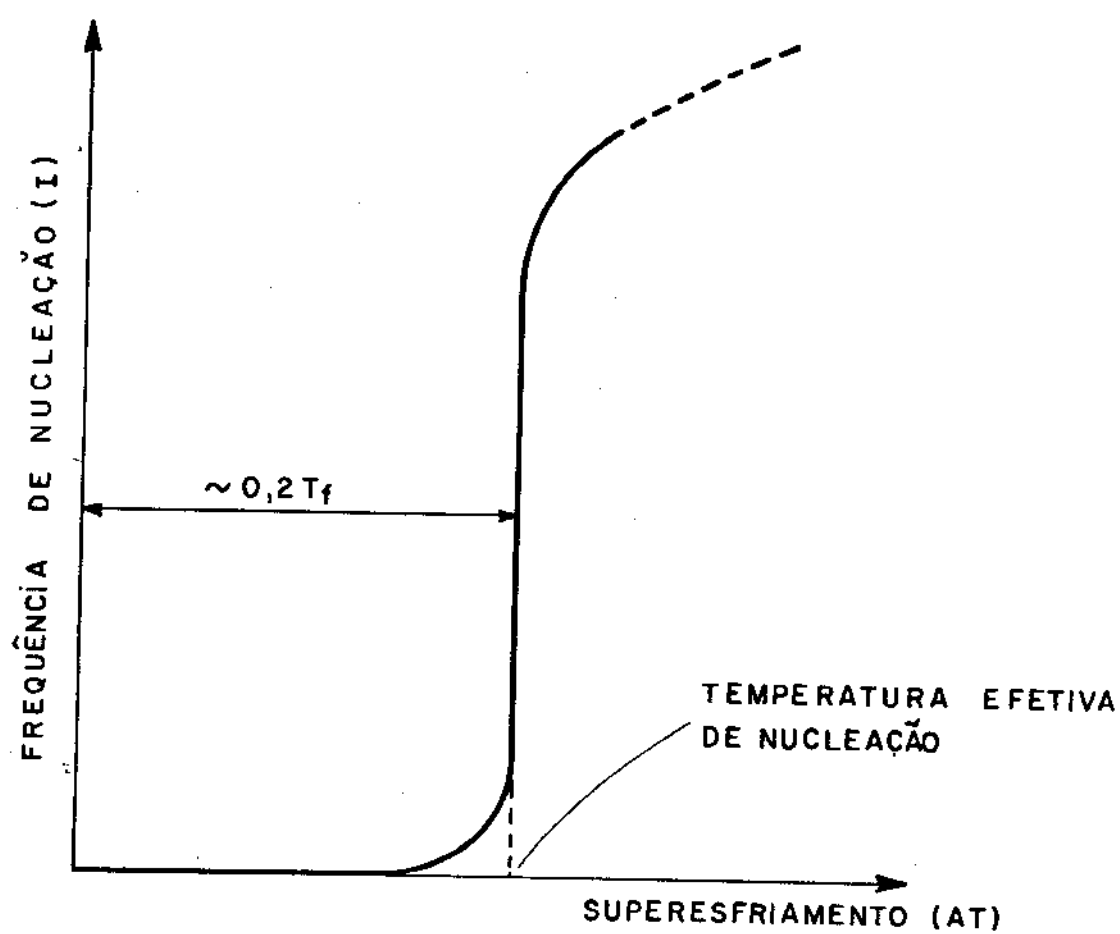


FIGURA II.6 - Dependência entre a frequência de nucleação homogênea e o superesfriamento do metal.

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

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

to tratado nos dois itens anteriores, é um fenômeno pouco realista pois, na prática, para a grande maioria dos metais a nucleação ocorre com superesfriamentos muito menores do que aqueles previstos pela teoria da nucleação homogênea, ou seja, superesfriamentos cerca de uma ordem de grandeza mais baixos. Tal fato é atribuído à presença de partículas de impurezas, paredes de molde ou lingoteira, entre outros, que se comportam como substratos de nucleação. Estes substratos representam, como será visto em seguida, verdadeiras barreiras à nucleação homogênea, pois facilitam a formação de núcleos (raio $r > r_c$) com menor energia livre em jogo.

A teoria da nucleação heterogênea foi desenvolvida por *Turnbull*⁽¹¹⁾ e em seguida por *Volmer*⁽¹²⁾ que se utilizaram de um caso simples no qual uma calota esférica de sólido se forma

sobre a superfície plana de um substrato (vide Figura II.7). Um dos parâmetros importantes de tal teoria é o ângulo de contato, ou "ângulo de molhamento" (θ), pois dele dependem tanto o volume como as áreas de contato da calota e conseqüentemente as energias livres correspondentes. O volume (V_C) da calota e a área (A_{SL}) (interface sólido/líquido) valem:

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

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

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

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

que pode ser provada rigorosamente através do "método dos trabalhos virtuais"⁽⁵⁾ (Veja APÊNDICE 2).

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

$$\begin{aligned} \Delta G = & \gamma_{LT} 2\pi r^2 (1 - \cos\theta) + \frac{1}{3} \pi r^2 (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) \Delta G_V + \\ & + (\gamma_{ST} - \gamma_{LT}) \cdot \pi r^2 (1 - \cos^2\theta) \end{aligned} \quad (\text{II.13})$$

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

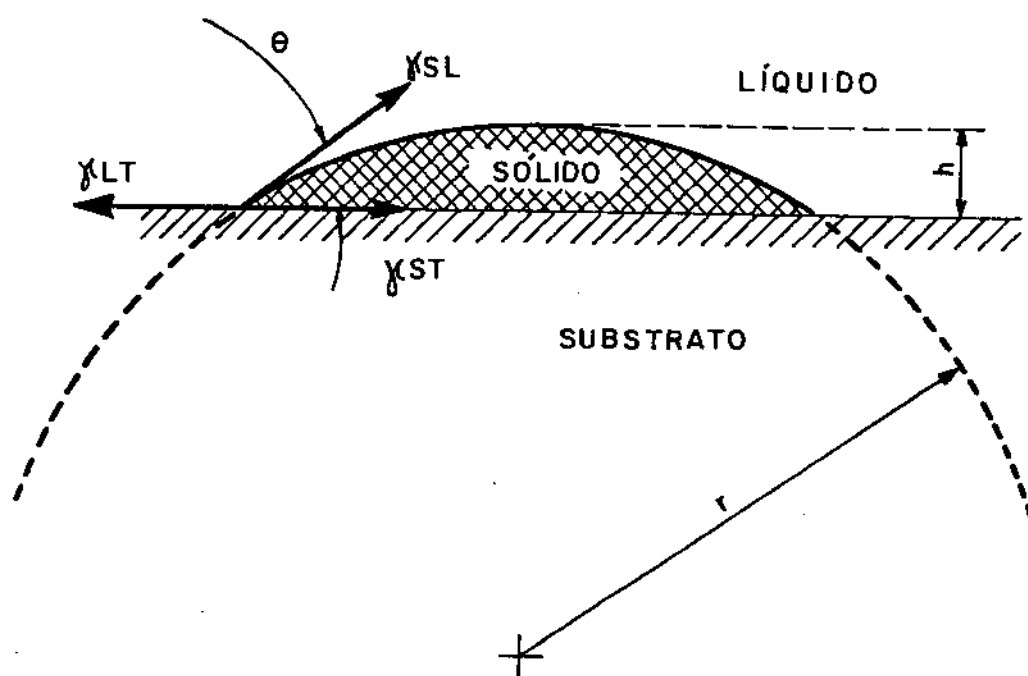


FIGURA II.7 - Formação de uma calota esférica do metal que se solidifica sobre um substrato de nucleação plano, mostrando as energias de superfície envolvidas.

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

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

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

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

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

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

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

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

onde a_s = parâmetro de rede do substrato

a_M = parâmetro de rede do metal

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

Uma eficiência elevada do substrato é esperada para valores de $\delta < 0,15$, conforme é evidenciado na Tabela II.2.

COMPOSTOS	ESTRUTURA CRISTALINA	δ	EFEITO NUCLEANTE
VC	CÚBICO	0.014	ELEVADO
TiC	CÚBICO	0.060	ELEVADO
TiB ₂	HEXAGONAL	0.048	ELEVADO
AlB ₂	HEXAGONAL	0.038	ELEVADO
ZrC	CÚBICO	0.145	ELEVADO
NbC	CÚBICO	0.086	ELEVADO
W ₂ C	HEXAGONAL	0.035	ELEVADO
Cr ₃ C ₂	COMPLEXO	-	BAIXO ou NENHUM
Mn ₃ C	COMPLEXO	-	BAIXO ou NENHUM
Fe ₃ C	COMPLEXO	-	BAIXO ou NENHUM

TABELA II.2 - Compostos usados no estudo da Nucleação Heterogênea do Alumínio a partir de seu líquido⁽¹⁵⁾.

Outro fator, apontado como sendo responsável pelo desenvolvimento da nucleação heterogênea é a geometria do substrato

to de nucleação pois a presença dos mesmos com ranhuras ou com ângulos vivos reentrantes é capaz de provocar a nucleação com superesfriamentos baixíssimos ⁽⁴⁾.

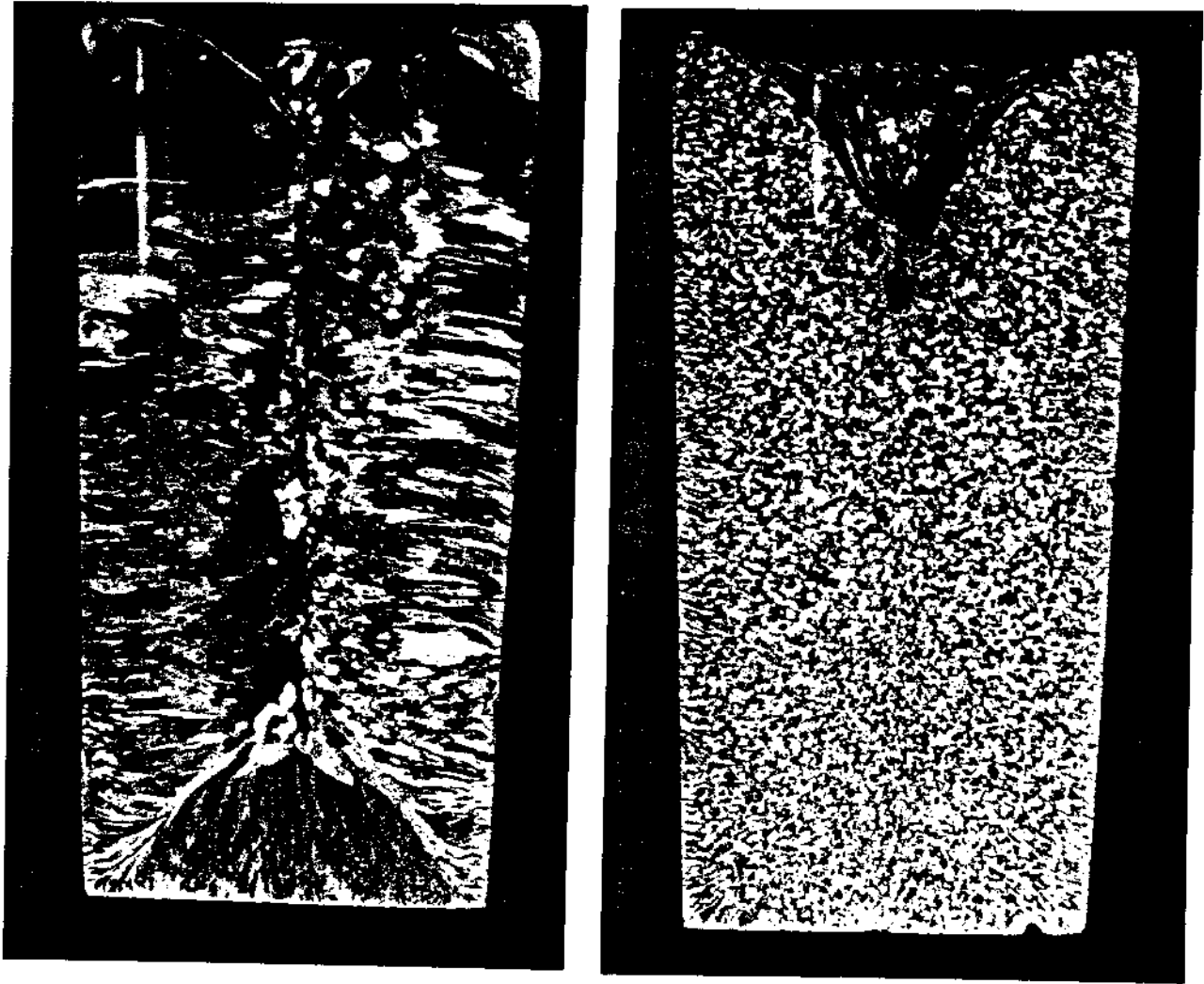
Na prática, a possibilidade de se estimular a nucleação pela presença de substratos é utilizada através de agentes refinadores de grãos estruturais em fundição de peças ou lingotes onde tal efeito é frequentemente desejado. As vezes estes agentes atuam de forma direta, mas *Glasson* e *Emley* ⁽¹³⁾ mostraram que os agentes refinadores mais efetivos são aqueles que adicionados ao metal líquido, sob determinadas condições, reagem com alguns de seus componentes resultando daí um substrato com superfície limpa e não contaminada como por exemplo, acontece no caso de inoculações do Titânio no refino de grão do Alumínio. Através de uma reação, forma-se o intermetálico $TiAl_3$ que subsiste na forma sólida para os superaquecimentos usuais em fundições. Tal composto apresenta suas características de reticulado cristalino muito semelhante às do Alumínio, ou seja, tetragonal com $a = 0,384$ para cúbico com $a = 0,404$ no caso do Alumínio, de tal modo que um ângulo de contato pequeno e uma demanda pequena de energia livre para nucleação são fatos esperados. A Figura II.8 mostra a macroestrutura de lingotes de Alumínio com e sem adição de substratos à base de Titânio-Boro.

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

Outras possibilidades existem que podem ser utilizadas para se induzir a nucleação. Uma delas consiste em se introduzir estímulos dinâmicos ao metal líquido que se solidifica. Este fato é conhecido por "nucleação dinâmica" que pode ocorrer, por um fenômeno de nucleação induzida mecanicamente, ou como consequência de multiplicação de cristais do sólido existente, que não representa um fenômeno de nucleação propriamente, por ser resultado do crescimento de um grão cristalino puro e simplesmente.

II.1.2.2. Frequência de Nucleação Heterogênea

De maneira análoga ao procedido adotado para a determinação da frequência de nucleação homogênea, para



(a)

(b)

FIGURA II.8 - (a) Estrutura grosseira normal do Alumínio comercial. (do autor)
(b) mesma estrutura, porém refinada através de inoculante à base de Ti (do autor).

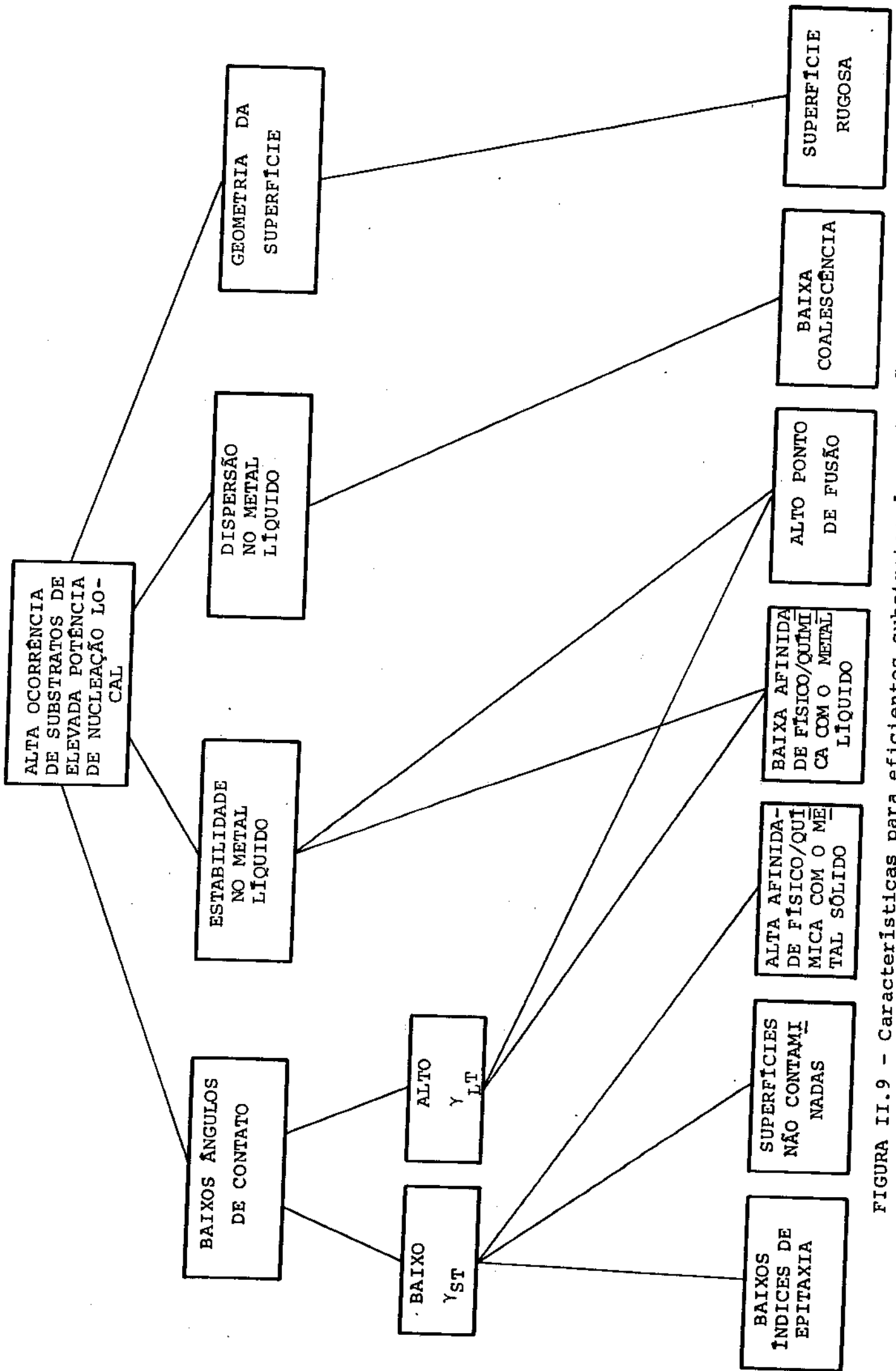


FIGURA II.9 - Características para eficientes substratos de nucleação.

nucleação heterogênea tem-se que⁽¹⁴⁾:

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

A influência do ângulo de molhamento (θ) na equação (II.18) se reflete num menor valor da energia livre crítica (ΔG_c) a qual gera altas frequências de nucleação às custas de pequenos superaquecimentos. Tal fato é evidenciado através da Figura II.10⁽⁵⁾.

II.2 - CRESCIMENTO DO NÚCLEO SÓLIDO

II.2.1 - ESTRUTURA DA INTERFACE DE CRESCIMENTO

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

O crescimento da interface pode ser de dois tipos:

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

O aparecimento dos diferentes tipos de interface

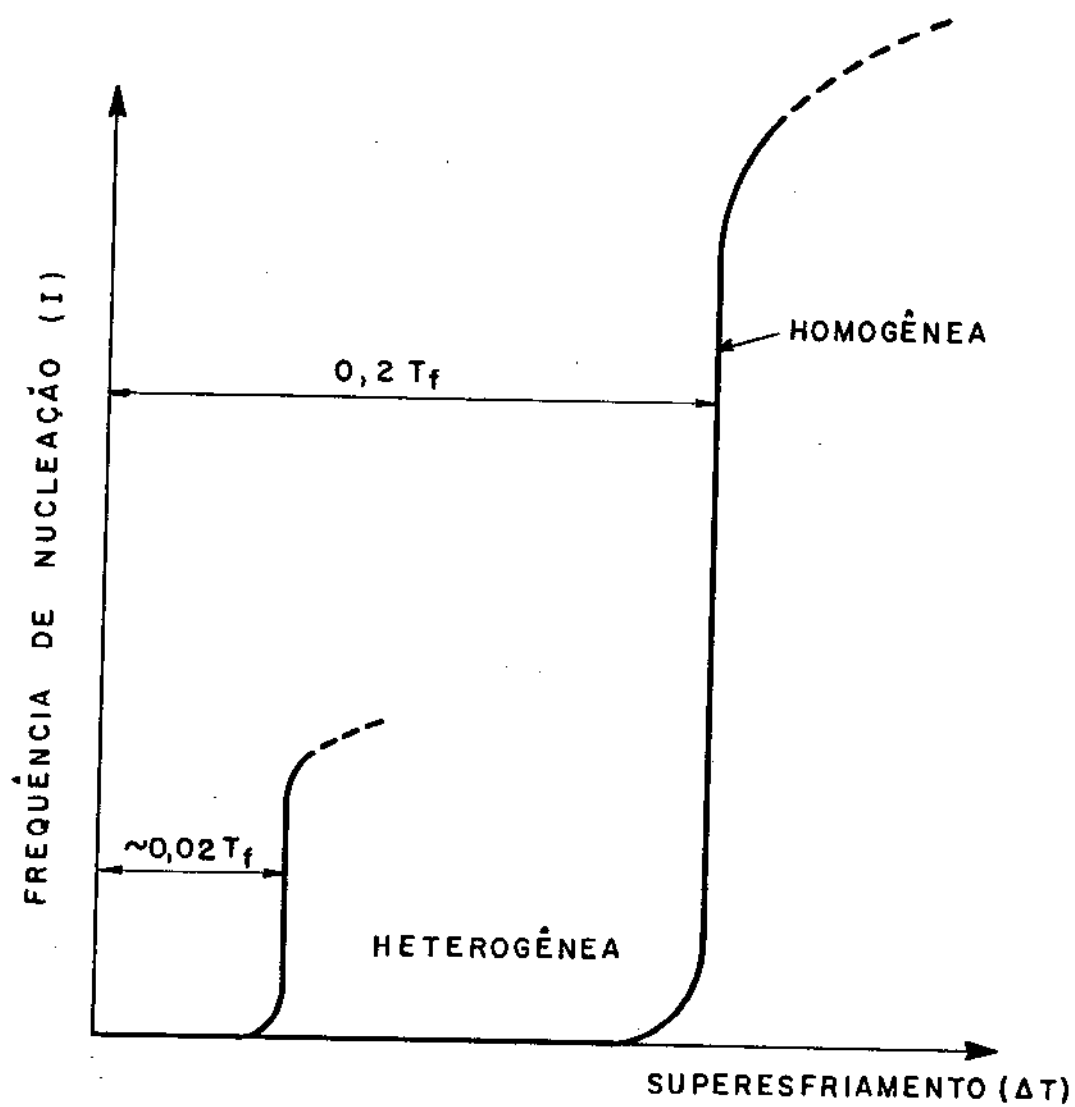


FIGURA II.10 - Frequências relativas de nucleação homogênea e heterogênea com o superesfriamento.

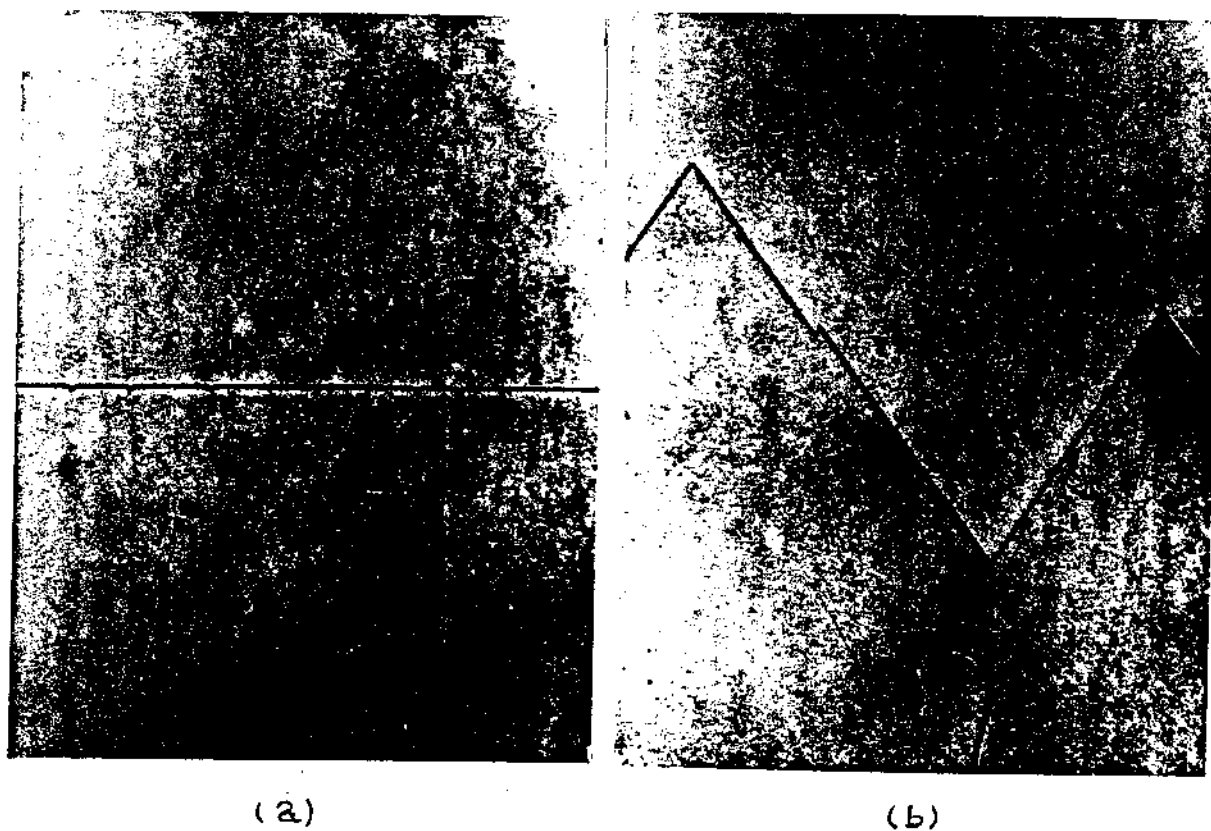


FIGURA II.11 - (a) Interface difusa na solidificação do Tetra-brometo de Carbono ($\alpha \sim 1$). As pequenas depressões na interface indicam as posições dos contornos de grãos.
(b) Interface facetada na solidificação do Sallol ($\alpha \sim 7$)⁽¹⁶⁾.

pode ser explicado à luz de conceitos termodinâmicos, ao se considerar que a deposição aleatória de átomos do líquido sobre a superfície do sólido formado se faz às custas da energia livre (ΔG_i) da interface dada por^(17,18).

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

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

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

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

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

II.2.2 - VELOCIDADE DE CRESCIMENTO DA INTERFACE

A velocidade de crescimento de um cristal depende da diferença entre a taxa com que átomos são arranjados na interface e a taxa que eles abandonam a interface. Assim é que as características da interface assumem neste ponto papel preponderan-

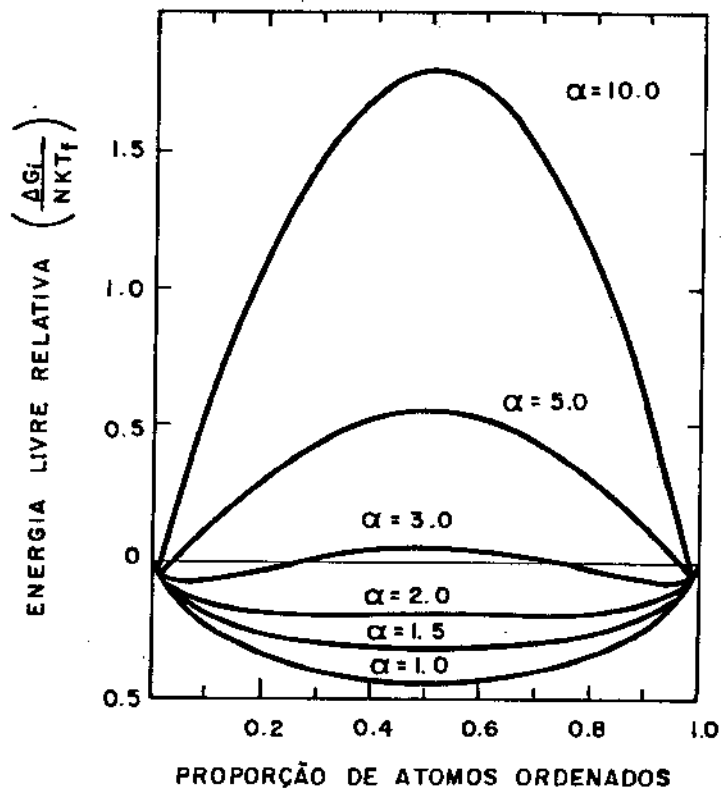


FIGURA II.12 - Variação da energia livre de interface em função da fração de átomos ordenados, para diferentes valores do parâmetro α ⁽¹⁷⁾.

te, de tal sorte que para cada tipo de interface ter-se-ã uma forma e uma cinética de crescimento.

Para o caso de interfaces difusas ($\alpha < 2$), caso dos metais, o crescimento é chamado de "normal" e consiste em considerar a adição contínua e aleatória de átomos ao sólido formado⁽¹⁹⁾. A teoria que explica o crescimento normal^(20,21) prevê que a velocidade média de crescimento (V_i) da interface pode ser calculada por:

$$V_i = \mu_1 \Delta T_C \quad (\text{II.21})$$

onde $\mu_1 = 10 \text{ mm s}^{-1} \text{ K}^{-1}$ é uma constante comum para a grande maioria dos metais. Considerando-se que na prática, os metais apresentam em média velocidade $V_i = 10^{-1} \text{ mm s}^{-1}$ verifica-se que os superesfriamentos cinéticos correspondentes são extremamente pequenos.

Para o caso de interfaces facetadas ($\alpha > 5$) (cerâmicos, polímeros e maioria de compostos orgânicos) a teoria⁽²²⁾ assume que o crescimento ocorre através do fenômeno de nucleação homogênea para cada nova camada a partir de um núcleo em forma de disco e portanto o crescimento foi denominado de "lateral".

A equação que rege a velocidade média de crescimento (V_i) da interface é dada por:

$$V_i = \mu_2 \cdot \exp \left(- \frac{b}{\Delta T_C} \right) \quad (\text{II.22})$$

onde (μ_2) e (b) são constantes. Também neste caso são previstos superesfriamentos cinéticos muito pequenos.

Ainda para interfaces facetadas, pode-se caracterizar o crescimento lateral espiralado que consiste em assumir que uma forma de crescimento contínuo por "degrau" existe, através da qual são arranjados os átomos ao sólido existente. (Vide Figura II.13). Neste caso a velocidade média de crescimento (V_i) da interface é dada por:

$$V_i = \mu_3 \cdot \Delta T_C^2 \quad (\text{II.23})$$

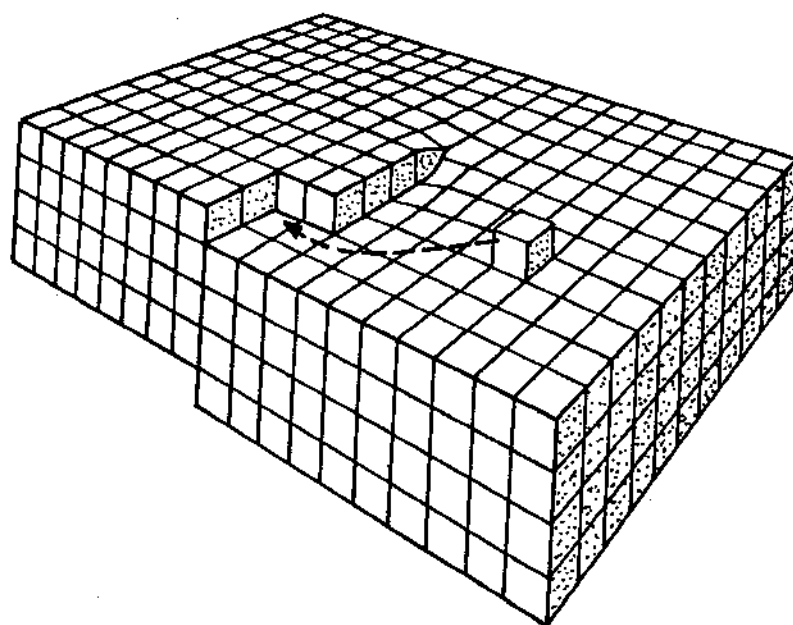


FIGURA II.13 - Vista esquemática de um cristal em crescimento lateral espiralado⁽²³⁾.

Também neste caso os superesfriamentos cinéticos, embora maiores que para os metais, são bastante pequenos.

A Figura II.14 estabelece esquematicamente em confronto entre os tipos de crescimento mostrando que o crescimento "normal" sempre limita o crescimento lateral, toda vez que altos superesfriamentos são possíveis de ocorrerem.

II.2.3 - MORFOLOGIAS DE CRESCIMENTO

Uma importância da cinética de crescimento da interface é que a mesma determina a morfologia de crescimento. A Figura II.15 ilustra os dois tipos fundamentais de crescimento a partir do núcleo de um sólido. Os materiais com interface difusa ($\alpha < 2$) desenvolvem dendritas com ramificações "curvas" ao passo que os de interface facetada ($\alpha > 5$) desenvolvem dendritas com ângulos vivos.

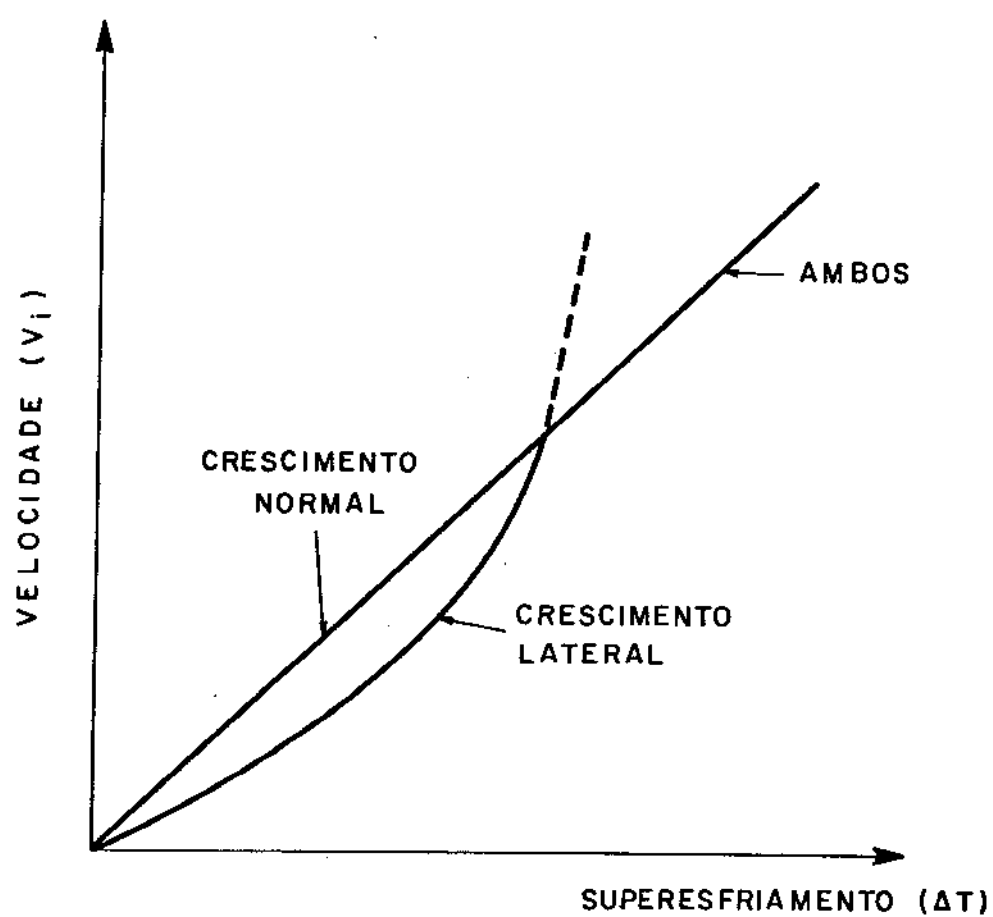


FIGURA II.14 - Confronto entre os crescimentos "normal" e "lateral".

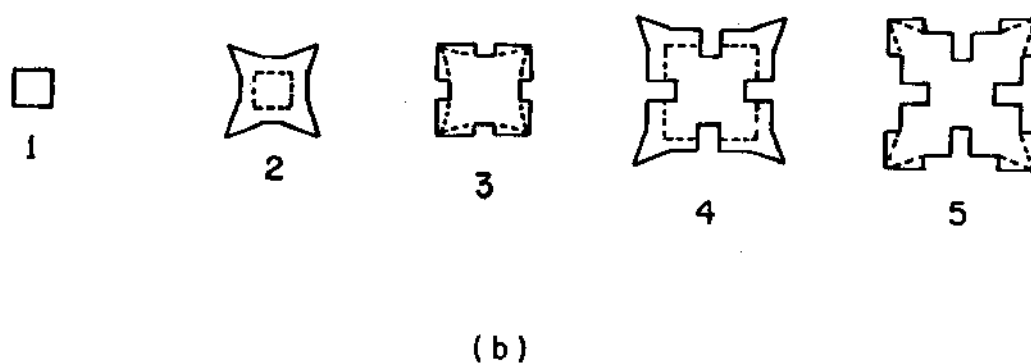
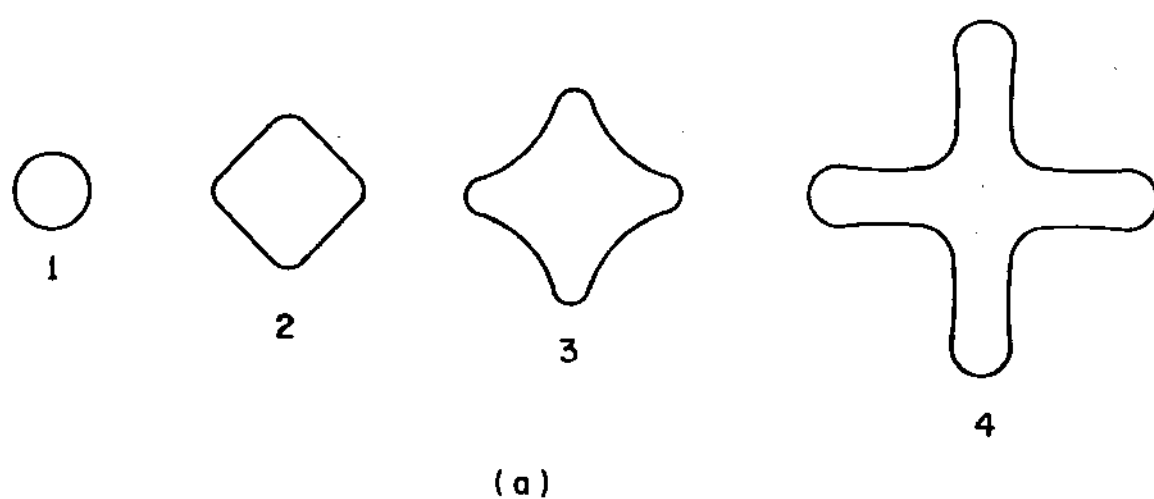


FIGURA II.15 - (a) Desenvolvimento de dendritas "curvas" para materiais com $\alpha < 2$.

(b) Desenvolvimento de dendritas com ângulos vivos para materiais com $\alpha > 5$.

II.3 - FENÔMENOS DE TRANSPORTE NA SOLIDIFICAÇÃO

II.3.1 - REJEIÇÃO E DISTRIBUIÇÃO DE SOLUTO

Seja uma liga binária do tipo solução sólida monofásica. Durante sua solidificação, a composição da fase sólida (C_S) difere da composição da fase líquida (C_L) sendo que a composição nominal da liga (C_0) estará situada entre estes dois valores. Para uma liga nestas condições pode-se definir "coeficiente de partição do soluto" (k_0) como sendo a relação

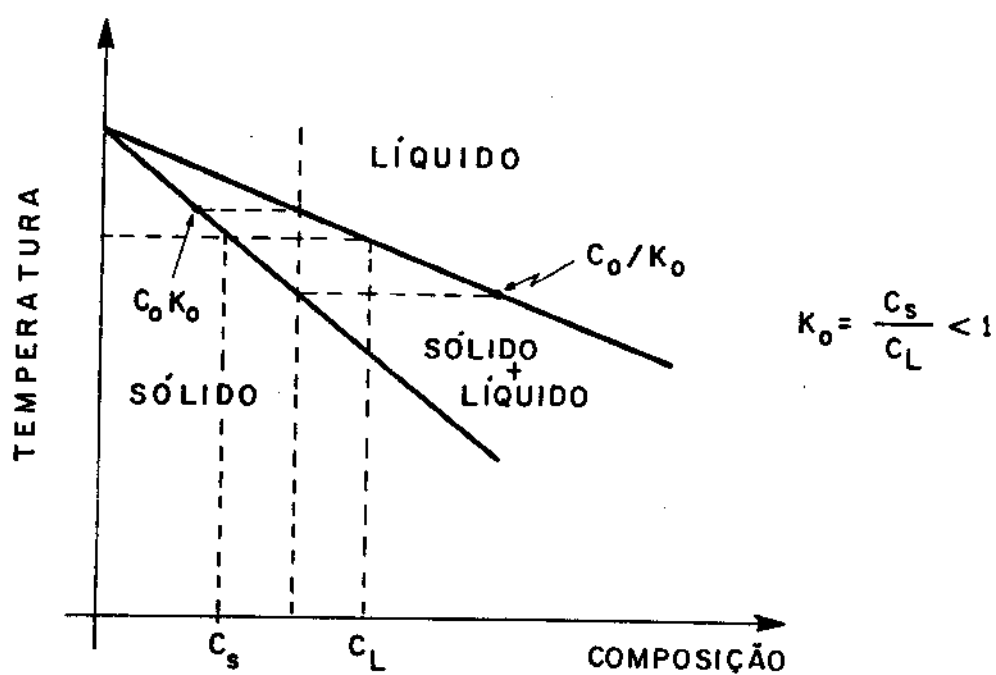
$$k_0 = \frac{C_S}{C_L} \quad (\text{II.24})$$

A Figura II.16 facilita o entendimento do conceito acima definido. Dependendo do tipo de diagrama de fases, o coeficiente de partição do soluto (k_0) pode ser maior ou menor que a unidade, fato este também contemplado na Figura II.16, onde pode ser observado que, por simplicidade, as linhas "solidus" e "liquidus" são consideradas como sendo retas.

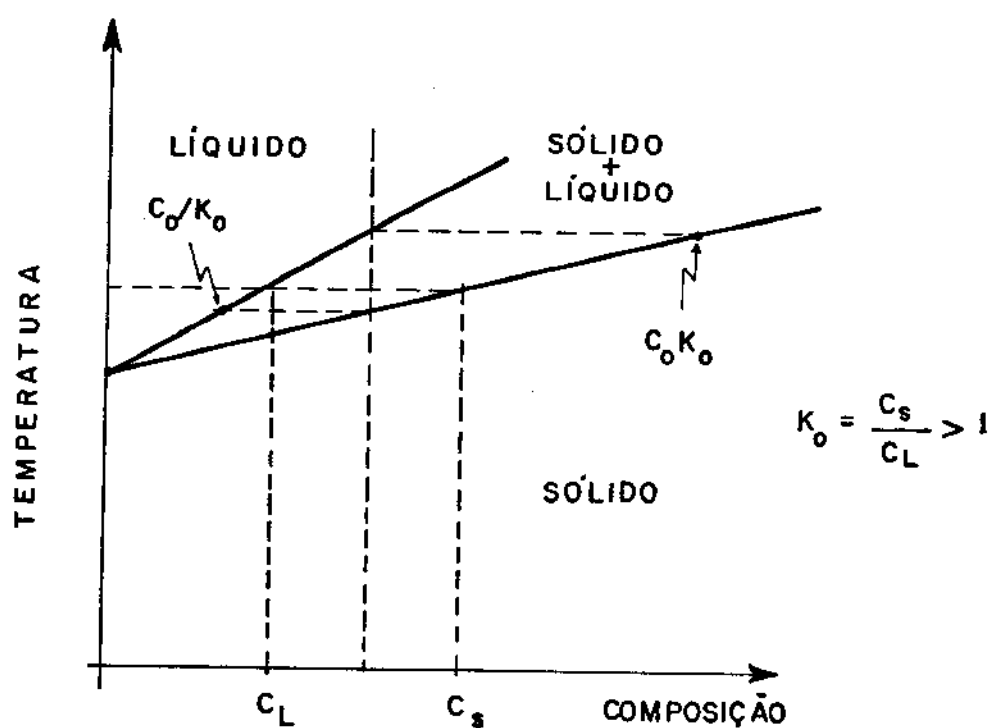
Supondo-se o caso mais frequente em que o coeficiente de partição de soluto é inferior à unidade ($k_0 < 1$), e considerando-se a sequência natural de eventos durante a solidificação de uma liga, pode-se claramente inferir do diagrama de fases (Figura II.16.a) que o primeiro sólido formado apresentará composição $C_0 k_0$. Entretanto, este sólido tomou lugar de líquido de composição C_0 , de modo que ocorre uma rejeição de soluto. Este soluto rejeitado tende a se acumular diante da interface sólido / líquido, à medida que a solidificação progride. O aumento da concentração de soluto localizado diante da interface sólido/líquido pode ser considerado sob as seguintes condições:

- (i) Solidificação sob condições de equilíbrio.
- (ii) Solidificação com mistura total no líquido.
- (iii) Solidificação com mistura parcial no líquido.

Para análise de cada um dos casos acima será utilizado um modelo conforme esquema da Figura II.17, no qual se considera, por hipótese, que a solidificação ocorre unidirecionalmente com



(a)



(b)

FIGURA II. 16 - Representações parciais de diagramas de fase com diferentes coeficientes de partição de soluto. (a) tipo eutético ($k_0 < 1$) e (b) tipo peritético ($k_0 > 1$).

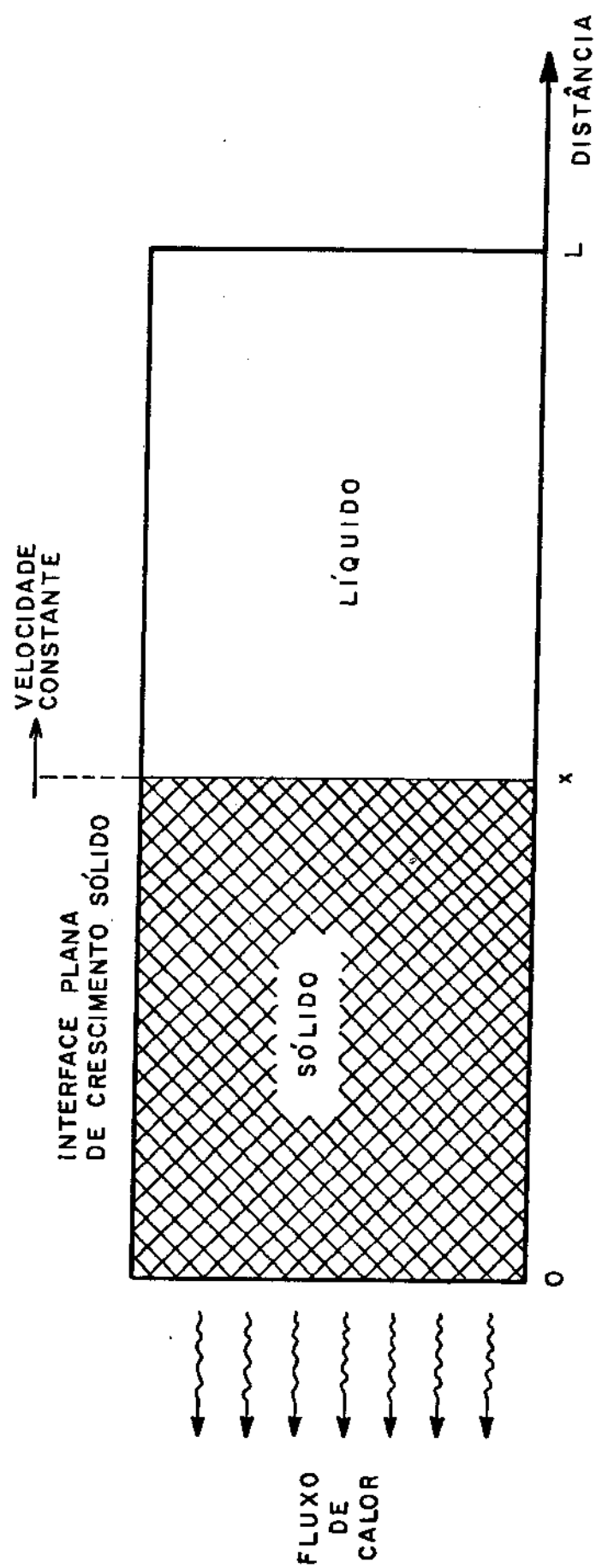


FIGURA II.17 - Esquema mostrando o modelo para análise da rejeição e redistribuição do soluto.

interface plana de crescimento à velocidade constante. Além disso, será também considerado somente o caso de ligas binárias monofásicas.

Assim sendo, para o caso de solidificação sob condições de equilíbrio, será considerado que a velocidade de crescimento da interface é suficientemente pequena à ponto de permitir que todo o soluto rejeitado, seja homogeneamente redistribuído, tanto no líquido como no sólido, apenas por difusão. Observa-se então que esta é uma condição extremamente ideal, raramente encontrada na prática, e que resultaria no final da solidificação em uma distribuição final do soluto homogênea com composição química final da liga igual à sua composição nominal (C_0).

A solidificação com mistura total no líquido, sob condições mais realistas será verificada efetivamente, na fase líquida, por meio da difusão, convecção e agitação mecânica. Por outro lado a mistura no sólido somente ocorrerá por difusão no estado sólido, cuja cinética é extremamente lenta quando comparada com a cinética de solidificação. Considere-se portanto, que o primeiro sólido formado tem composição ($k_0 C_0$), e que a composição do sólido formado subsequentemente terá uma composição ($k_0 C_0 + \Delta C$), onde ΔC é variação de composição química de sólido devido à rejeição de soluto. À medida que a solidificação progride a concentração do líquido aumenta, havendo equilíbrio somente na interface sólido/líquido. Desta forma, a concentração do sólido aumenta, mantendo um gradiente de composição, ou seja, segregando soluto.

O caso mais comum de ocorrer na prática, entretanto, é o de solidificação com mistura parcial no líquido, no qual se considera que a mistura no líquido se dá às custas apenas da difusão do soluto e da convecção natural, que provocará inevitavelmente, um acúmulo do soluto diante da interface sólido/líquido à medida que a solidificação progride. Ter-se-á, desta forma, uma situação análoga ao caso anterior (mistura total), com a diferença de que tanto líquido como o sólido terão gradientes de concentração de soluto, por ser a cinética de difusão no sólido e no líquido e a convecção natural no líquido, insuficientes para redistribuir homogeneamente o soluto rejeitado.

Em qualquer dos casos considerados, o perfil final do soluto 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, em um estágio qualquer da solidificação, o que resulta na equação:

$$C_S = k_e C_O (1 - x/L)^{k_e - 1} \quad (\text{II.25})$$

desenvolvida por *Pfann* ⁽²⁴⁾ onde (k_e) é o "coeficiente efetivo de partição do soluto" calculado por *Burton* e seus colaboradores ⁽²⁵⁾ como sendo:

$$k_e = \frac{k_o}{k_e + (1 - k_o) \exp \left(- \frac{Vd}{D} \right)} \quad (\text{II.26})$$

onde (d) é a espessura da camada com distribuição do soluto rejeitado (V) é a velocidade de crescimento e D é difusão do soluto no líquido.

A Figura II.18 contempla os três casos de redistribuição do soluto para os quais se tem que, através da expressão (II.26) para solidificação sob condições de equilíbrio $(k_e = 1)$, para solidificação com mistura total no líquido $(k_e = k_o)$ e para solidificação com mistura parcial no líquido k_e vem dado pela expressão (II.26), mas obedecerá sempre a relação: $k_o < k_e < 1$.

II.3.2 - INSTABILIDADE MORFOLÓGICA DA INTERFACE SÓLIDO LÍQUIDO

Considere-se a solidificação com rejeição de soluto, conforme visto no item (II.3.1), e o seu acúmulo diante da interface sólido/líquido conforme esquematizado na Figura II.19. Considere-se ainda que ao perfil de concentração de soluto é possível associar-se o perfil inverso de temperatura da linha "liquidus" correspondente para o caso de ligas com $(k_o < 1)$.

Assim sendo é possível existir distribuições tais de soluto que levem as temperaturas "liquidus" adiante da interface sólido/líquido a valores superiores à temperatura real do líquido naquela região, criando assim, sem a concorrência de superesfriamento térmico, condições de nucleação adiante da interface. A

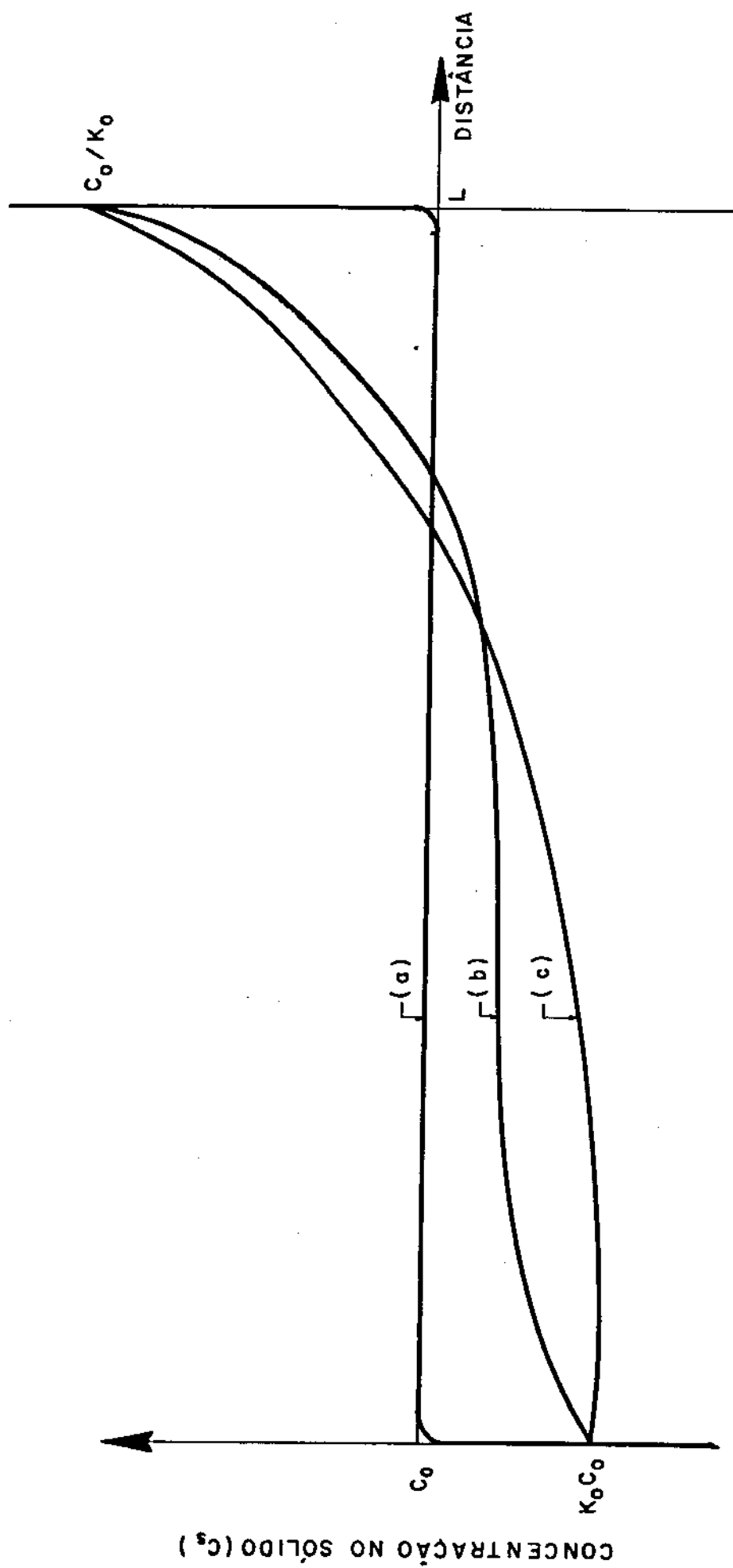


FIGURA II.18 - Distribuição de soluto após a solidificação sob as condições:

- (a) solidificação sob condições de equilíbrio ($k_e = 1$)
- (b) solidificação com mistura parcial no líquido ($k_0 < k_e < 1$)
- (c) solidificação com mistura total no líquido ($k_e = k_0$)

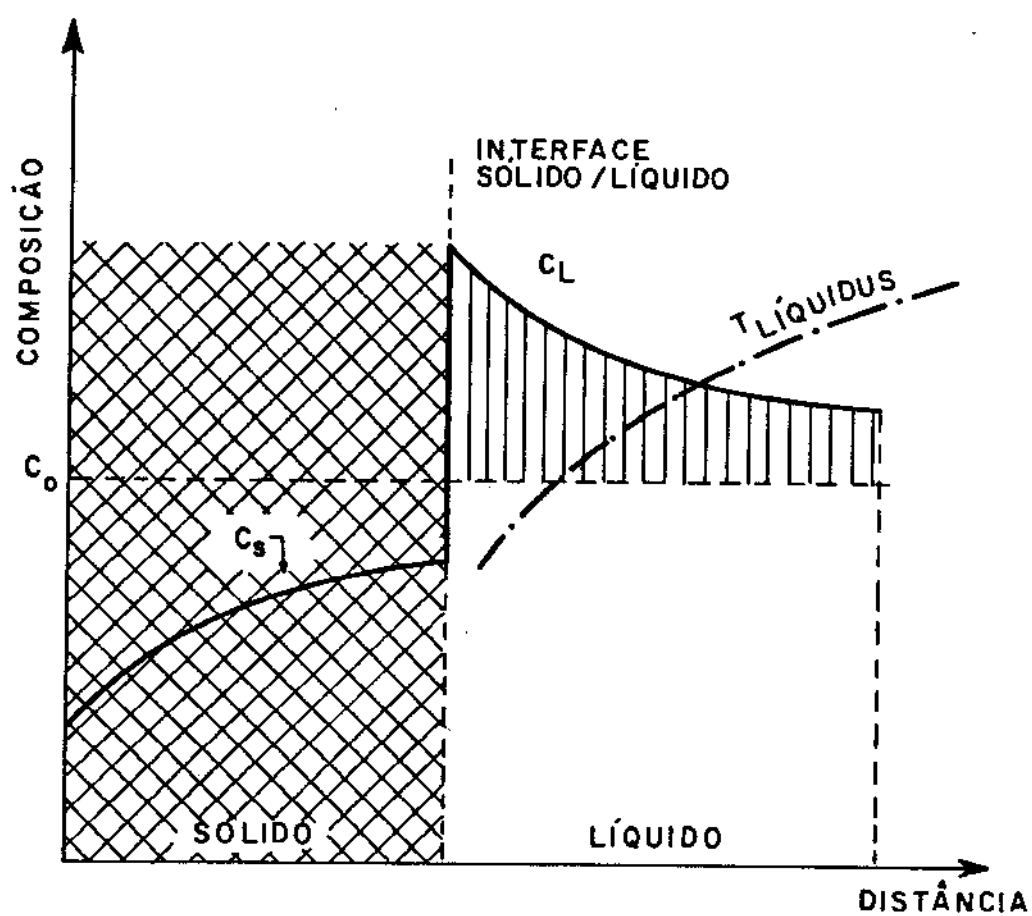


FIGURA II.19 - Esquema da correspondência entre o perfil de soluto acumulado no líquido e o perfil de temperatura de solidificação (líquidus).

diferença entre o perfil de temperaturas "liquidus" e o perfil de temperaturas real no líquido é chamado de "superesfriamento constitucional".

Se se representar os referidos perfis de temperaturas por seus gradientes térmicos de tal modo que ao perfil de temperaturas real do líquido se tenha o gradiente (G_L) e ao perfil de temperaturas "liquidus" se tenha o gradiente (G) a condição para que se tenha solidificação com ausência de superesfriamento constitucional será dada por

$$G_L > G \quad (II.27)$$

A Figura II.20 ilustra um caso de solidificação em que $G_L < G$ e que portanto se tem a presença de superesfriamento constitucional.

A experiência mostra⁽²⁶⁾ que a desigualdade presente na expressão (II.27) representa o "critério de estabilidade plana da interface sólido/líquido", pois toda vez que se tem a presença do superesfriamento constitucional a interface sólido/líquido, para corrigir ou minimizar a instabilidade termodinâmica decorrente emite protuberâncias no seio de metal líquido enriquecido de soluto, preenchendo as condições de mistura de sólido e líquido em equilíbrio naquela região adiante da interface. Estas protuberâncias podem ser de primeira ordem, dando origem à uma interface chamada "celular" para baixos valores do superesfriamento constitucional. Podem ser de segunda ordem caracterizando uma interface chamada dendrítica, para altos valores do superesfriamento constitucional. Tais interfaces caracterizam a microestrutura ou a subestrutura de crescimento da interface. A Figura II.21 representa qualitativamente as diferentes morfologias de interface sólido/líquido em função da instabilidade criada pela presença de superesfriamento constitucional, sendo que tais conclusões são tiradas experimentalmente⁽²⁶⁾.

II.3.3.- TRANSFERÊNCIA DE CALOR NA SOLIDIFICAÇÃO

Os poucos modelos analíticos existentes em soli-

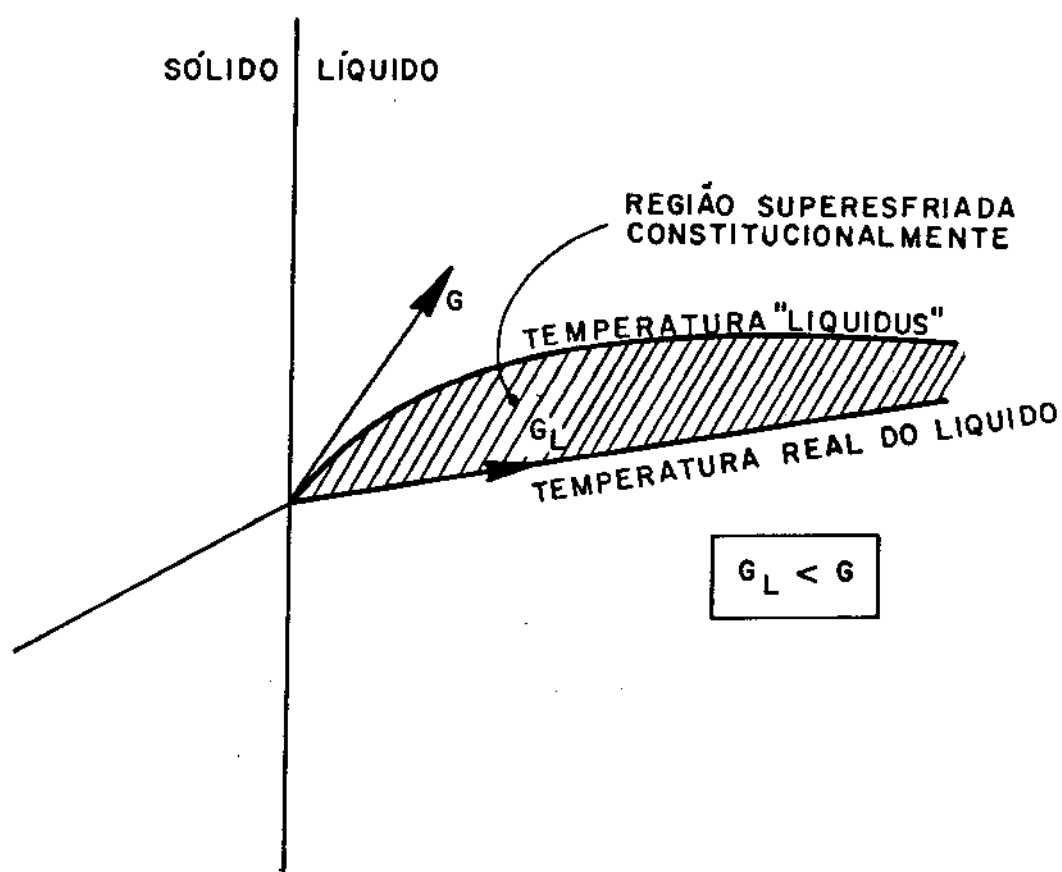


FIGURA II.20 - Esquema ilustrativo de solidificação com presença de superesfriamento constitucional.

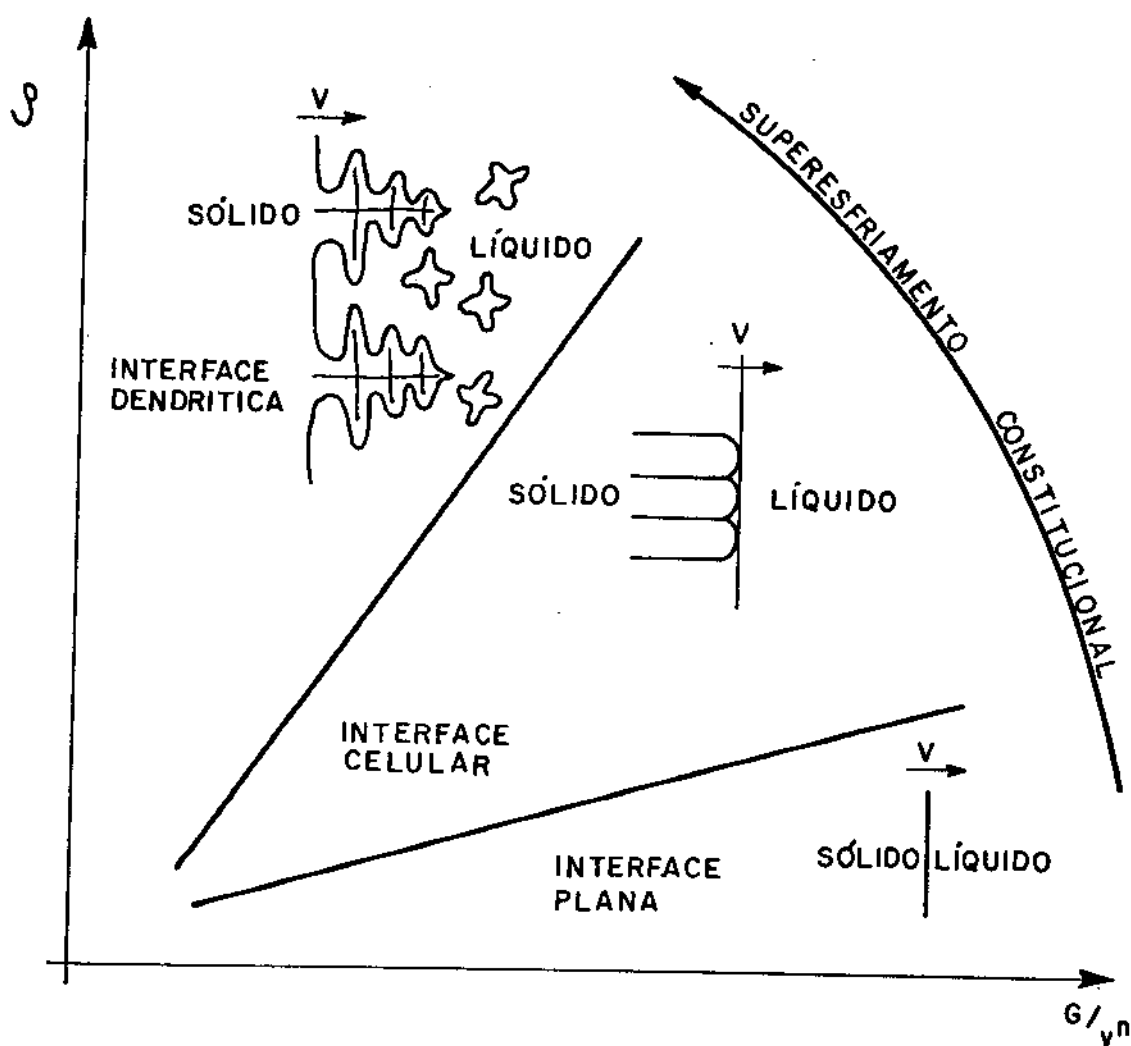


FIGURA II.21 - Tipos de microestruturas de crescimento da interface sólido/líquido. O valor do expoente (n) da velocidade (v) tem seu valor $1/2 < n < 1$ limites estes determinados experimentalmente.

dificação dos metais, que permitem prever a cinética de solidificação em sistemas metal/molde, baseados em transferência de calor, são desenvolvidos com hipóteses simplificadores que ingerem nos mesmos como umas características, recursos extremamente limitados⁽²⁷⁾ quando utilizados na prática.

Um desses modelos desenvolvidos para solidificação com interface sólido/líquido macroscopicamente plana (caso de metais puros e eutéticos), considera o sistema metal/molde semi-infinito e é aplicável em moldes ou lingoteiras cuja superfície interna seja plana, ou possa ser assimilada a um plano. Tal modelo é dado por:

$$t = \alpha S^2 + \beta S \quad (\text{II.28})$$

onde (t) representa o tempo de solidificação correspondente à espessura (S) da camada de metal solidificado. Para um dado metal, o coeficiente (α) é uma constante que depende da resistência térmica oferecida pelo metal e pelo molde ao fluxo de calor por condução térmica, ao passo que o coeficiente (β) é uma constante que depende da resistência térmica oferecida pela interface metal/molde ao fluxo newtoniano de calor. A Figura II.22 ilustra o comportamento do modelo, bem como a influência isolada de (α) e (β), revelando a importância do contato térmico metal/molde no início da solidificação.

A velocidade de solidificação (V) é facilmente determinada derivando-se a equação (II.28) como segue:

$$V = \frac{dS}{dt} = (2\alpha S + \beta)^{-1} \quad (\text{II.29})$$

donde se tem para $S = 0$ o valor da velocidade inicial de solidificação (V_0) dada por

$$V_0 = (\beta)^{-1} \quad (\text{II.30})$$

revelando que nos instantes iniciais da solidificação (pequenos

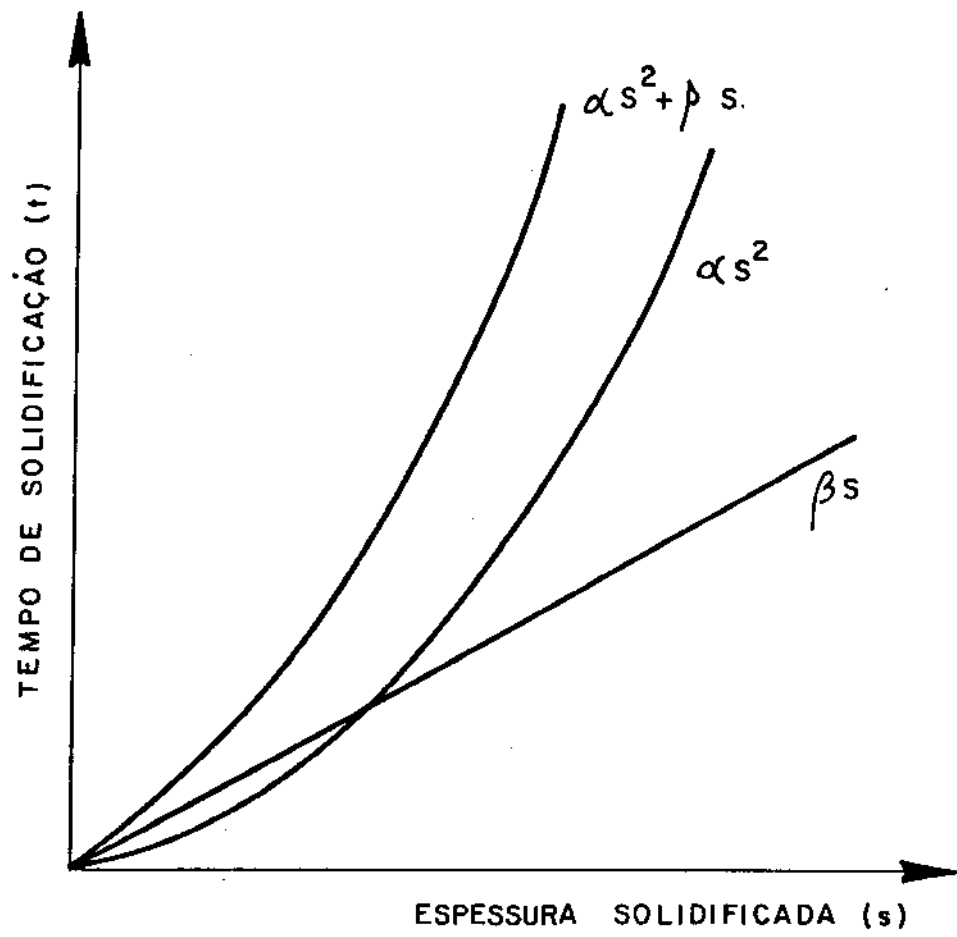


FIGURA II.22 - Representação gráfica da equação (II.28).

valores de (S)) a velocidade é dependente do contato térmico da interface metal/molde. Na Figura II.23 observa-se que para diferentes condições de contato térmico metal/molde tem-se diferentes valores entre velocidades correspondentes, no início do processo, sendo que a medida que a solidificação progride as velocidades tendem a um valor comum.

No caso da solidificação ocorrer de forma extensiva e em moldes com forma geométrica retangular, cilíndrica ou esférica o modelo mais apropriado é o desenvolvido experimentalmente por *Gulyaev*⁽²⁸⁾ que calcula o tempo total de solidificação (t_s) em minutos por:

$$t_s = m.f^2.d^2 \quad (\text{II.31})$$

onde d = metade da dimensão principal (espessura ou diâmetro) do sistema (cm).

f = fator de forma adimensional que depende da geometria do sistema.

retangular:	$f = 1,0$
cilíndricos:	$f = 0,76$
esféricos:	$f = 0,47$

m = fator que depende do metal e do molde tabelado por *Gulyaev*⁽²⁸⁾ para alguns metais (latão, alumínio, aço e ferro fundido) para molde de areia e ferro-fundido.

É importante salientar que a equação (II.31) foi desenvolvida empiricamente, para estimativa do tempo total de solidificação de grandes lingotes ou peças fundidas de geometria relativamente simples, não considerando a influência do contato térmico na interface metal/molde bem como o superaquecimento do metal líquido. Desta forma sua aplicação, na prática, deve levar em consideração estes fatos que, quando observados, levam a resultados extremamente consistentes.

II.3.4 - CONVECÇÃO E FLUXO INTERDENDRÍTICO

O fluxo de calor e de massa na solidificação dos

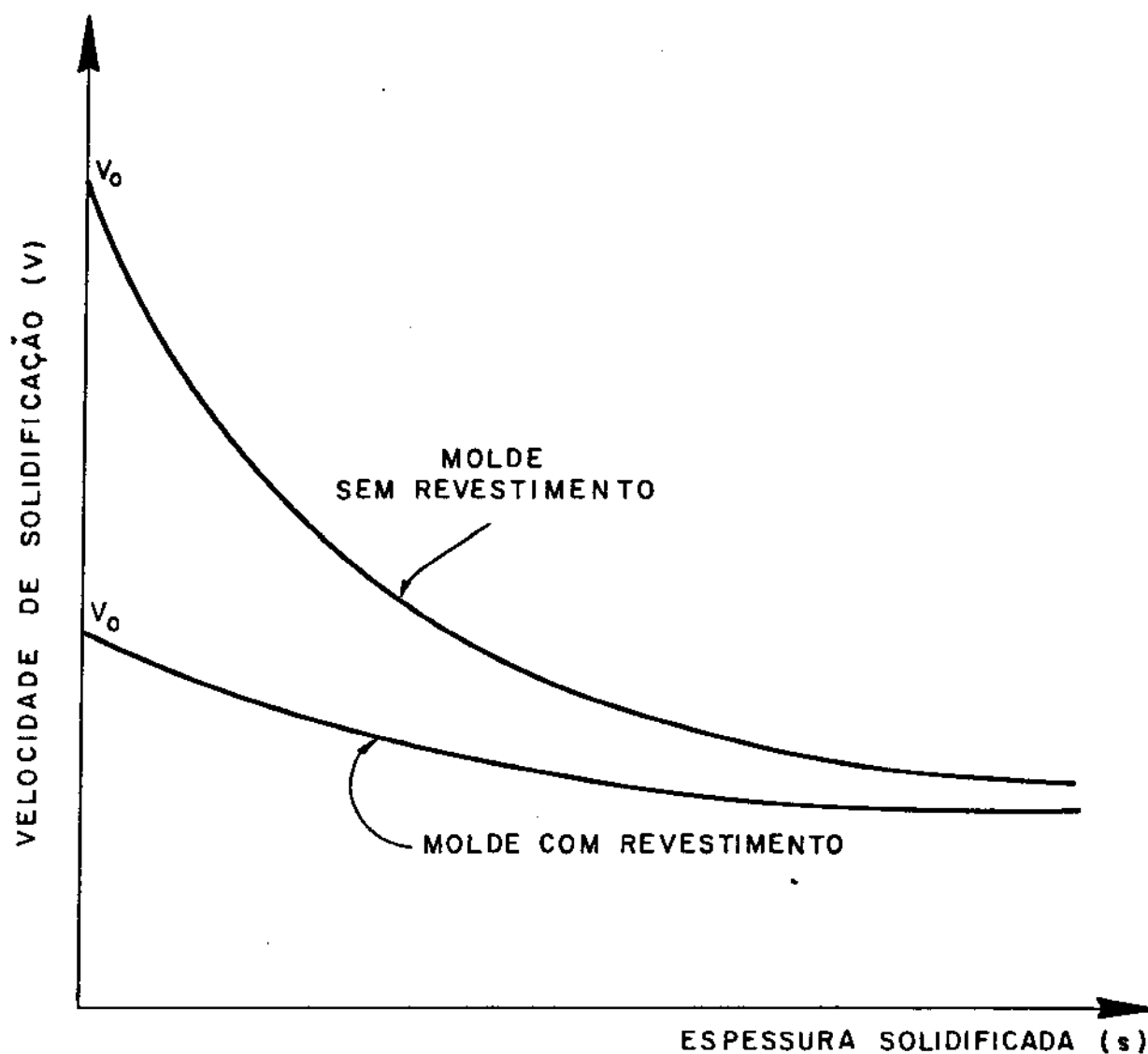


FIGURA II.23 - Variação da velocidade de solidificação em função da espessura solidificada, mostrando a influência do contato térmico da interface metal/molde na velocidade inicial.

metais se revela como um assunto de grande importância, tendo em vista que das heterogeneidades estruturais bem como dos defeitos, muitos tem sua origem por eles explicada.

Como a natureza destes fenômenos são dependentes da estrutura de crescimento, principalmente no tocante a sua morfologia, serão consideradas as interfaces de crescimento planas e as degenerações morfológicas da mesma (célular e dendríticas).

Para caso de frente plana, a espessura de metal solidificada é calculada pelo modelo do item precedente, e ocorre para metais puros ou eutéticos. Para estes casos o único fenômeno de transporte importante é o de convecção natural no líquido através do qual é eliminado o superaquecimento do metal líquido. As contrações decorrentes de mudanças de estado e abaixamento de temperatura ocorrerão geralmente na interface de crescimento gerando rechupes localizados na última porção de metal que se solidifica, assunto este que será abordado adiante.

Para o caso de ligas, a transformação de fase ocorre não mais em uma temperatura, mas numa faixa de temperaturas sendo que coexistem sólido e líquido, numa camada de espessura considerável chamada de "zona pastosa" na qual a interface pode ser calculada (espessura pequena da zona pastosa), ou dendrítica (espessura relativamente maiores).

A espessura da zona pastosa é de capital importância em uma série de características de fundidos tais como, alimentação de líquido, porosidade, macrosegregação entre outras. Um outro fator de importância é a alteração da morfologia e do espaçamento dendrítico durante a evolução do processo acarretando, em consequência, alteração da espessura da zona pastosa.

O fluxo de líquido durante a solidificação pode, neste caso, ser subdividido em dois tipos: convecção ocorrente no seio do líquido e/ou através dos canais interdendríticos da zona pastosa. A convecção no seio do líquido é importante devido ao fenômeno de redistribuição de soluto rejeitado durante um crescimento de frente plana. Também no caso de ligas, a convecção concorre obviamente na eliminação do superaquecimento. Por outro lado, quando a interface de crescimento for dendrítica, a convecção (natural ou forçada) será de grande valia quando se pretende incentivar o mecanismo de multiplicação cristalina, como será visto adiante. Convecção de líquido através de canais interdendríticos

ocorre devido à contrações de volume do sólido formado, provocando o bombeamento de líquido no sentido inverso de crescimento da interface, gerando com isso, a chamada segregação inversa, e também em alguns casos, porosidades.

Também é importante considerar o fenômeno de transporte de massa em solidificação devido à ação da gravidade, quando se considera que partículas do sólido existentes adiante da interface, decantarão por apresentarem menor densidade que o líquido, e irão se agrupar em regiões estratégicas provocando, com isto, heterogeneidades químicas no sólido final.

Um fenômeno de transporte de calor por convecção, que também deve ser considerado, é o decorrente da convecção natural ou forçada do líquido superaquecido, que provocará, nas regiões interdendríticas, flutuações térmicas que em adequadas intensidades, podem provocar a refusão de ramos de ordem superior de dendritas, insentivando a multiplicação cristalina.

II.4 - ESTRUTURAS DE SOLIDIFICAÇÃO

II.4.1 - MACROESTRUTURAS

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

Na grande maioria dos materiais policristalinos solidificados, três zonas estruturais distintas com grãos de forma e tamanho distintos podem ser identificadas, conforme ilustra a Figura II.24, em:

- (i) Zona Coquilhada - formada por camada de grãos cristalinos de orientações aleatórias (equiaxiais), geralmente de pequenas dimensões, localizadas junto às paredes do molde.
- (ii) Zona Colunar - uma faixa de grãos cristali-

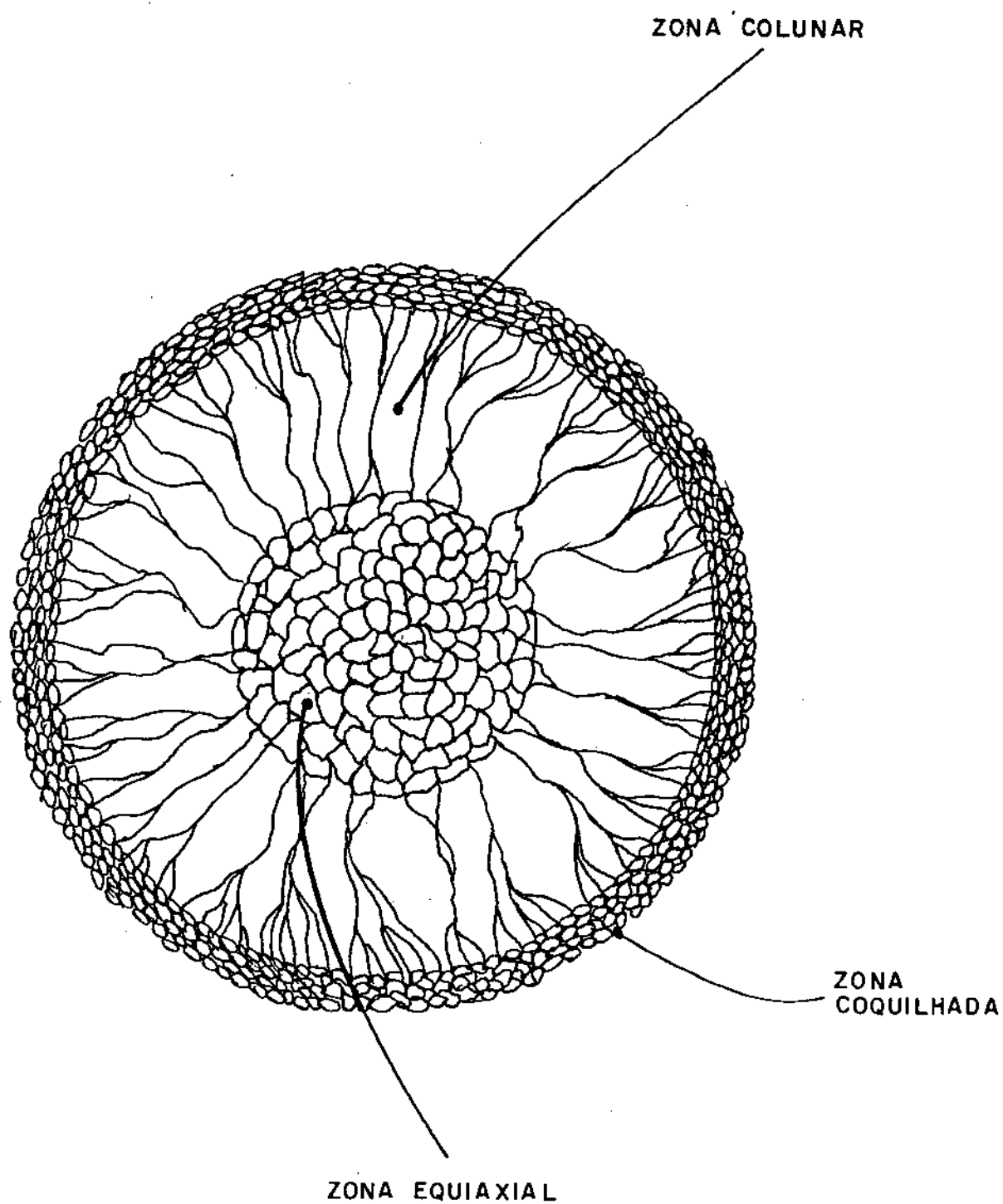


FIGURA II.24 - Secção transversal de estrutura típica de fundição, mostrando as zonas coquilhada, colunar e equiaxial (29).

nos alongados e alinhados paralelamente à direção do fluxo de calor.

(iii) Zona Equiaxial - uma região central formada por grãos cristalinos sem orientações preferenciais e de dimensões relativamente grandes quando comparados com os grãos coquilhados.

O fator mais preponderante na determinação das propriedades do fundido é, provavelmente, relativo à proporção em que comparecem as zonas colunar e equiaxial, já que a zona coquilhada se apresenta geralmente como camada fina de influência consequentemente limitada. Se se objetiva a obtenção de estruturas isotrópicas, então deve-se provocar o surgimento preponderante da zona equiaxial com grãos de dimensões pequenas. De outro lado, se se objetiva a obtenção de estruturas anisotrópicas, a zona colunar deve ser preponderante. A Figura II.25 ilustra as possibilidades de se obter estruturas com predominâncias das zonas estruturais, e os fatores de controle são discutidos adiante, na apresentação detalhada de cada uma das zonas estruturais.

(i) Zona Coquilhada.

Os grãos coquilhados são nucleados sobre ou próximo às paredes do molde, e tal nucleação, não só pela presença das paredes do molde, mas também pela presença eventual de partículas estranhas ao líquido, é heterogênea, fato este observado através dos superesfriamentos ocorrentes nesta região durante o processo⁽⁵⁾. A primeira explicação da formação da zona coquilhada se deve à *Henzel*⁽³¹⁾, *Walker*⁽³²⁾ e *Chalmers*⁽⁶⁾ e foi baseada em termos de "nucleação copiosa", susceptível de ocorrer termicamente nas regiões bruscamente superesfriadas nas proximidades das paredes de molde, com a presença da partícula nucleante na camada do líquido coquilhado. Os principais fatores favoráveis à formação da zona coquilhada são: baixos superaquecimentos do metal líquido, baixas temperaturas das paredes do molde, alta potência como substrato de nucleação das paredes do molde e de partículas no líquido e, adequadas propriedades térmicas do par metal/molde. *Chalmers*⁽⁶⁾ considerou ainda a existência de superesfriamento constitucional localizado, que, em casos extremos, poderiam provocar um crescimento de grãos dendríticos surgindo a multiplicação por re-

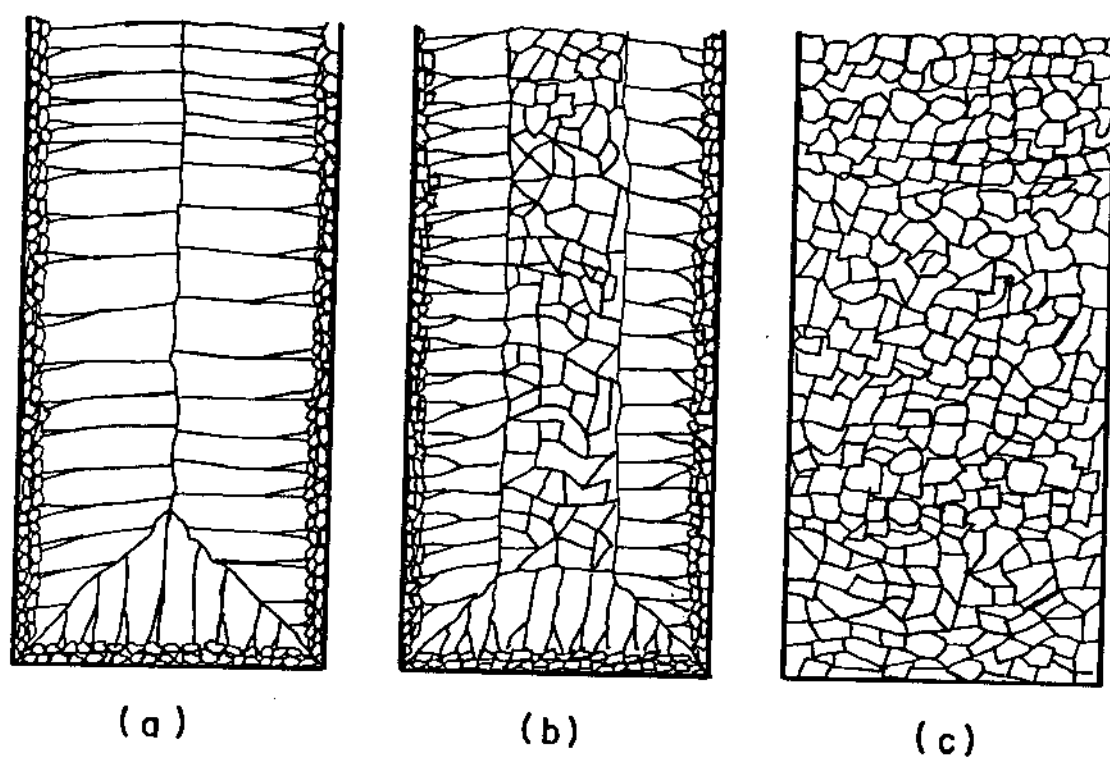


FIGURA II.25 - Possibilidades de apresentação de estruturas:
(a) Totalmente colunar (exceto zona coquilhada);
(b) Parcialmente colunar/equiaxial;
(c) Totalmente equiaxial⁽³⁰⁾.

fusãode ramos dendríticos.

Por outro lado, *Bowers e Flemings* ⁽³³⁾ afirmam que a convecção do líquido é a responsável pelo tamanho da zona coquilhada através da seguinte proposição: "A quantidade de movimento convectivo no líquido condiciona o número de grãos formados junto à superfície do lingote devido a um processo de multiplicação cristalina". Utilizando-se de um dispositivo especial, produziram placas da liga Al-5% Cu em condições de alta extração de calor (moldes de cobre recoberto internamente com negro de fumo) e puderam constatar a influência da convecção na formação da estrutura coquilhada concluindo que à medida que a temperatura do metal líquido varia sob o regime de extração de calor imposto pelo molde, surgem gradientes de temperatura no líquido, que provocam a convecção do mesmo através do esqueleto dendrítico do sólido existente, havendo neste processo o rompimento mecânico de ramos de dendritas. Desta forma, novos grãos são gerados que irão contribuir na formação da zona coquilhada.

Todavia, *Jackson e seus colaboradores* ⁽³⁴⁾ através de experiências com o "Tetrabrometo de Carbono" mais adição de "Sallol" evidenciaram a presença de um mecanismo de formação da zona coquilhada por refusão de ramos de dendritas devido ao fenômeno de flutuação térmica, proveniente das correntes de convecção no líquido.

Mais recentemente, *Biloni e Morando* ⁽³⁵⁾ determinaram com experiências e observações complementares às de *Bowers e Flemings*, que ambas as variáveis atuam na formação da zona coquilhada e estenderam os estudos para lingotes convencionais determinando o efeito do recobrimento do molde sobre as estruturas obtidas. Concluíram que:

Os materiais e recobrimentos das superfícies internas de moldes tem uma influência decisiva sobre a estrutura da superfície do solidificado. Quando o recobrimento reduz a capacidade de extração de calor, aparecem grãos superficiais cujo tamanho depende da convecção presente. O fluxo de líquido é o responsável pela atuação dos mecanismos de multiplicação.

Para condições de extração de calor comumente encontradas na prática, a formação da maioria dos grãos

superficiais é devida a um mecanismo de nucleação copiosa, sendo que na prática, todas as combinações possíveis entre os dois mecanismos pode ocorrer.

Posteriormente *Prates e Biloni*⁽³⁶⁾ confirmaram a dependência dos mecanismos operantes às condições de extração de calor e convecção além de determinar os efeitos do coeficiente de transmissão de calor na interface metal/molde, microgeometria superficial e do fluxo de líquido sobre a densidade superficial de núcleos em ligas.

(ii) Zona Colunar

Deve-se a *Walton e Chalmers*⁽³⁷⁾ a teoria que explica a origem e o desenvolvimento da zona colunar. De acordo com esta teoria, os grãos colunares se desenvolvem preponderantemente, a partir de grãos coquilhados, apresentando orientação preferencial que tem a direção do fluxo de calor imposto pelo molde. Todavia, nem todos os grãos coquilhados se transformam em grãos colunares e nesta seleção a orientação inicial de crescimento do grão é decisiva, fazendo com que grãos com orientação favorável de crescimento cresçam e bloqueiam o crescimento daqueles desfavoravelmente orientados.

A direção de crescimento é correspondente a do crescimento dendrítico, que para o caso de estruturas cúbicas coincide com a direção $\langle 100 \rangle$. O processo seletivo acima mencionado está esquematicamente representado na Figura II.26.

A Figura II.27 mostra a variação da orientação preferencial e do tamanho do grão na região colunar em função da distância da parede do molde, onde observa-se que ambas as curvas tem o mesmo comportamento, fato que *Chalmers*⁽⁶⁾ explica da seguinte maneira:

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

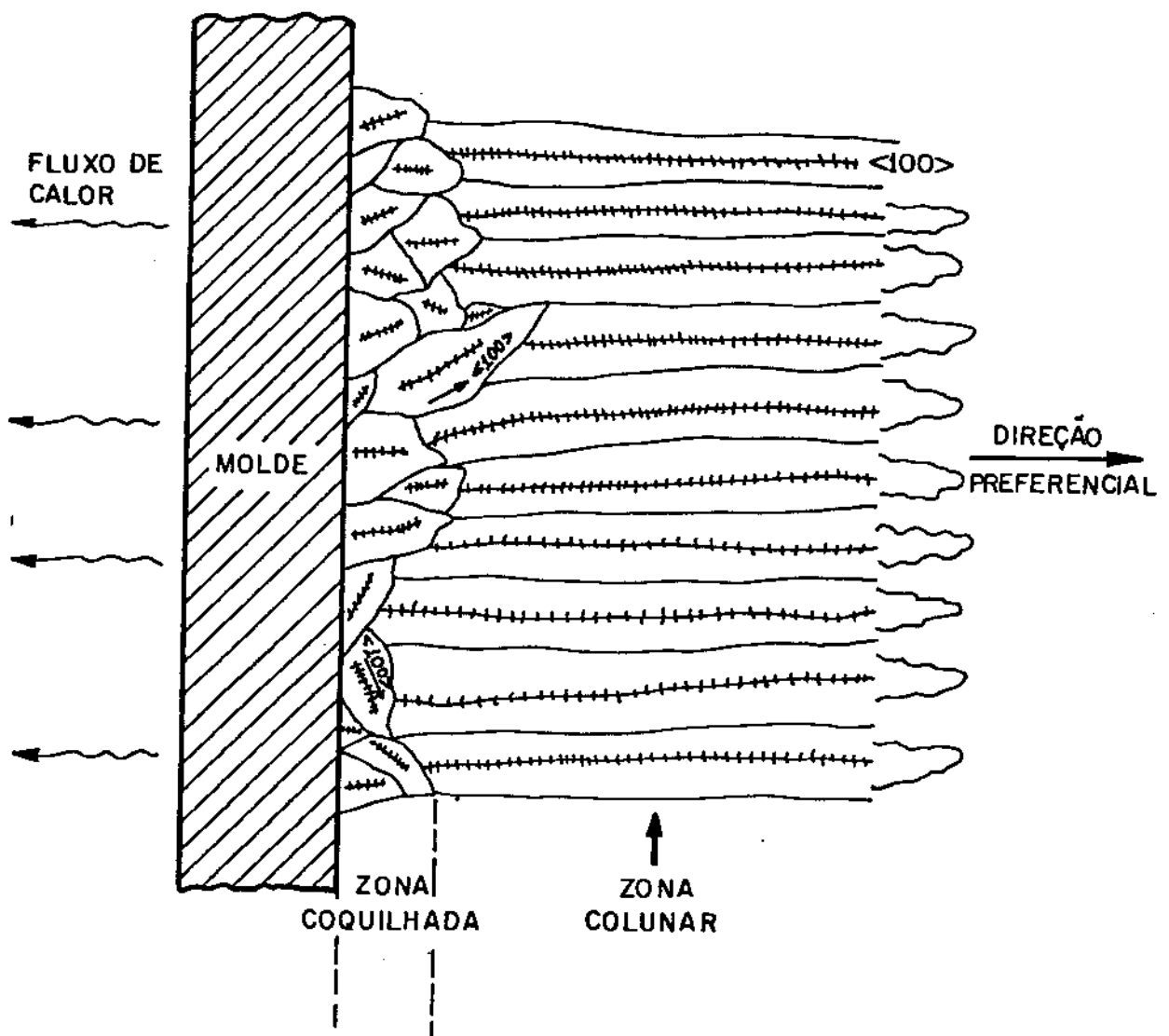


FIGURA II.26 - Esquema da transição entre zona coquilhada e colunar de um lingote.

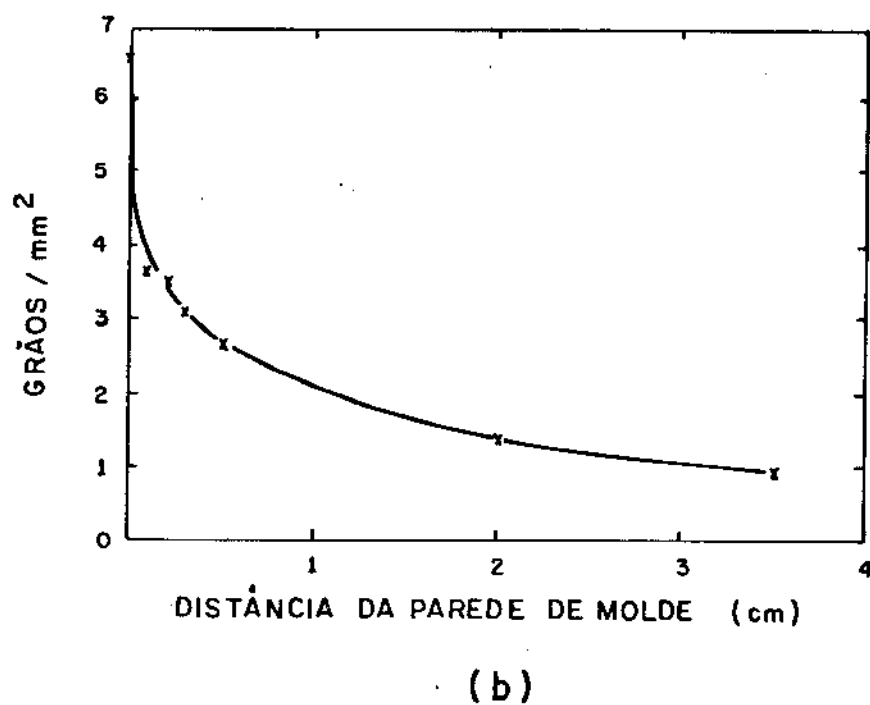
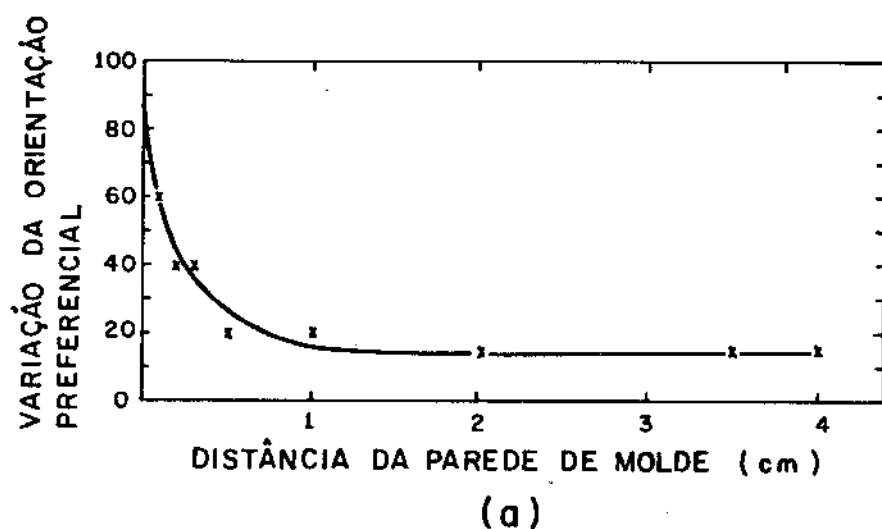


FIGURA II.27 - Variação da orientação preferencial (a) e tamanho de grão (b) com a distância das paredes do molde para Al 2% Ag com superaquecimento nulo⁽³³⁾

Chalmers⁽⁶⁾, fazendo uma analogia com o mecanismo proposto por *C.S. Smith*⁽³⁸⁾ para o crescimento de cristais no estado sólido conclui que os cristais com um maior número de lados crescerão mais rapidamente e às custas dos de menor número de lados. Esta eliminação é gradual, como pode ser mostrado pelo aumento do tamanho médio do grão e da orientação preferencial mostrados na Figura II.27.

Aceitava-se que a zona colunar era constituída exclusivamente de grãos colunares que se estendiam desde a superfície do lingote até a estrutura equiaxial, porém, *Biloni e Chalmers*⁽³⁹⁾ mostraram através da análise metalográfica da sub-estrutura de segregação, que grãos colunares podem ter sua nucleação dentro da zona colunar longe das paredes do molde, e que pode ser encontrado no interior da zona um considerável número de cristais equiaxiais.

(iii) Zona Equiaxial

Os grãos cristalinos que formam a zona equiaxial são geralmente de tamanho bem maiores que os grãos componentes da zona coquilhada e apresentam-se com orientação não preferencial, efetivamente aleatória. A formação de uma zona equiaxial extensiva é favorecida para baixos superaquecimentos, altos teores de elemento de liga, presença de partículas com elevada potência de nucleação, baixos regimes de extração de calor do sistema metal/molde, além da dependência de fatores tecnológicos como aplicação de massalotes, agitação no líquido entre outros.

Para explicar o aparecimento da zona equiaxial existem quatro principais teorias, três das quais consideradas como as mais consistentes:

(a) Teoria do superesfriamento constitucional proposta por *Winegard e Chalmers*⁽⁴⁰⁾

Esta teoria consiste em propor que a zona equiaxial se forma quando a evolução do processo de solidificação leva a um superesfriamento constitucional que se torna suficiente para induzir a nucleação heterogênea no seio do metal líquido a-

diante da interface de crescimento sólido/líquido. O crescimento subsequente destes grãos, bloqueia a zona colunar e o líquido remanescente, por suposição, se solidifica segundo uma estrutura de grãos equiaxiais. Esta teoria, não é totalmente aceita pelas seguintes razões:

Experiências realizadas por *Chalmers*⁽⁴¹⁾ e *Hogan*⁽⁴²⁾ são reveladoras de que as condições propostas pela teoria não são coincidentes com a evidência experimental contida na história da solidificação de lingotes. Além disso, é difícil explicar como o superesfriamento necessário é conseguido antes que o crescimento colunar extensivo tenha ocorrido⁽⁴¹⁾. *Biloni e Chalmers*⁽⁴³⁾ experimentalmente, através de termopares que deveriam registrar a recalescência típica no instante da nucleação, e nada detectaram. Finalmente, foi observado^(44,45) que a formação da zona equiaxial em sistemas livres de nucleantes heterogêneos não foi compatível com a nucleação esperada adiante da interface de crescimento colunar. Tais razões, são unânimes em afirmar que a origem da zona equiaxial está baseada em princípios alheios a esta teoria.

(b) Teoria do "Big Bang" de *Chalmers*.

Chalmers reconhecendo as limitações da teoria anterior, propôs uma outra teoria para explicar a formação da zona equiaxial que passou a ser conhecida como Teoria do "Big Bang" de *Chalmers*⁽⁴¹⁾.

Baseado em dados experimentais sobre as relações existentes entre tamanho de grão equiaxial, proporção relativa ao volume ocupado pelas diversas zonas em função do superaquecimento do líquido no momento do vazamento, sugere que todos os grãos presentes em um lingote aparecem durante o superesfriamento inicial do líquido em contato com as paredes do molde.

Parte destes núcleos formarão a zona coquilhada e crescerão competitivamente para o centro do lingote formando a zona colunar.

Outra parte destes núcleos iniciais serão distribuídos no seio do líquido pela ação da convecção. Dentre estes núcleos, alguns protegidos por superesfriamento constitucional gerado pelo seu crescimento conseguem sobreviver e crescem formando uma rede que detém o crescimento da zona colunar.

Chalmers ⁽⁶⁾ indica como suporte experimental de sua teoria o fato da zona equiaxial apresentar uma subestrutura de segregação característica: consiste em geral de uma região de forma irregular e tamanho relativamente grande seguida de uma subestrutura do tipo celular ou dendrítica que tem sentido oposto ao fluxo de calor. Esta parte mais grossa de cada subestrutura e que aparece como origem de cada grão recebe nomes distintos na literatura: *Biloni* e *Chalmers* ⁽⁴³⁾ a chamam de pré-dendrítica, *Southin* ⁽⁴⁶⁾ a denomina cabeça de cometa e afirma que a mesma tem um caráter eminentemente dendrítico e finalmente *Cole* e *Boling* ⁽⁴⁷⁾ se referem a esta estrutura como não dendrítica.

Chalmers ⁽⁶⁾, conclui a validade do mecanismo pela constatação da existência de grãos com subestrutura característica de grãos equiaxiais no interior da zona colunar.

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

- Cristais "pré-dendríticos" originados por nucleação copiosa que pode existir na zona coquilhada, de difícil confirmação experimental.
- Cristais devidos aos mecanismos de multiplicação cristalina, que como já visto, pode ocorrer na zona coquilhada.
- Cristais provenientes dos ramos secundários e/ou terciários de dendritas produzidos pelos mecanismos de refusão localizada e quebra mecânica devido à *Jackson* e Co-autores ⁽³⁴⁾ e *O'Hara* e *Tiller* ⁽⁴⁸⁾.
- Cristais desprendidos da superfície livre do lingote e que haviam sido nucleados nesta região. (Mecanismo devido a *Southin* ^(49,50)).

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

Esta teoria está bem comprovada experimentalmente principalmente em lingotes vazados com baixos superaquecimentos ^(43,51,52).

(c) Teoria da Multiplicação Cristalina

Jackson e co-autores⁽³⁴⁾ e *O'Hara e Tiller*⁽⁴⁸⁾ sugerem que o mecanismo de formação da zona equiaxial baseia-se na refusão localizada e/ou destacamento por tensões cisalhantes dos ramos secundários e terciários de dendritas do sólido existente.

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

Em condições estáticas, teríamos a atuação deste modelo, sendo prevista a refusão localizada e/ou arrancamento dos ramos de maior ordem das dendritas pela convecção natural introduzida durante o vazamento e/ou proveniente do gradiente de temperatura no líquido.

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

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

(d) Teoria de *Southin* ("Showering")

Southin⁽⁴⁹⁻⁵⁰⁾, baseando-se em trabalhos anteriores sugere que a zona equiaxial tem origem em uma nova zona estrutural do lingote.

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

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

colunar.

Tal como *Cole* e *Boling*⁽⁵³⁾ salientam, existe um grande número de trabalhos nos quais os resultados experimentais justificam uma ou mais das quatro teorias apresentadas.

No entanto, quase todos os experimentos foram realizados em lingotes de pequeno volume (menor que 500 cm³) e os resultados obtidos nesta escala foram extrapolados para a escala industrial, sendo aceito que as diversas teorias de formação da estrutura de solidificação também atuam nestas condições.

Chalmers⁽⁶⁾ já mostrou a dificuldade encontrada nesta extrapolação em virtude do tamanho do lingote afetar várias características da solidificação tais como: superesfriamento constitucional, importância da nucleação nas paredes do lingote entre outras.

II.4.2 - SEGREGAÇÃO E DEFEITOS

A segregação pode ser identificada pelas heterogeneidades químicas associadas às subestruturas de solidificação. As heterogeneidades de curto alcance (dentro das dimensões da microestrutura) são denominadas microsegregações, ao passo que as de longo alcance (dentro das dimensões da macroestrutura) são denominadas macrosegregações.

A microsegregação está intimamente associada ao tipo de subestrutura decorrente da instabilidade morfológica da interface sólido/líquido que ocorre durante a solidificação. Assim, o grau de superesfriamento constitucional, presente durante o crescimento de um grão, determinará o tipo de microsegregação resultante

Superes-		
friamento		
Constitu-		
cional		
↓		
	Microsegregação Inter celular	
	Microsegregação Inter dendrítica	

A intensidade da microsegregação pode ser traduzida pelo índice de Microsegregação:

$$I_s = \frac{C_{\max}}{C_{\min}} \quad (\text{II.32})$$

onde os valores máximo e mínimo da concentração de soluto são medidos por microsonda eletrônica no perfil de concentração mais característico da região analisada, como ilustrado na Figura II.28, para o caso de microsegregação interdendrítica. Ainda na Figura II.28 se encontra ilustrado a variação do espaçamento dendrítico ao longo da distância da periferia do lingote. Microsegregações severas podem causar a precipitação preferencial de segundas fases nas regiões de máximas concentrações. No caso de lingotes, a microsegregação intergranular de impurezas podem causar a precipitação de eutéticos de baixo ponto de fusão, que chegam a prejudicar o desempenho das operações de conformação plástica posteriores. Nos aços, a microsegregação interdendrítica pode causar a precipitação preferencial de perlita interdendríticamente, dando lugar ao fenômeno da Fibragem após o forjamento. A microsegregação celular de impurezas, em metais super-puros (99,999% p. ex.) para aplicações eletrônicas, pode alcançar níveis comprometedores ao desempenho em serviço.

A macrosegregação será direta somente para interfaces planas ou inversa dependendo da severidade do crescimento dendrítico da zona colunar. Para o crescimento dendrítico haverá tendência para macrosegregação inversa. Se o crescimento for excessivamente dendrítico, a contração volumétrica diferencial ao longo do corpo dendrítico poderá causar um bombeamento do líquido rico em soluto para a região posterior, dando lugar à macrosegregação inversa. A macrosegregação gravitacional se deve à decantação de fases de alta densidade precipitadas em meio líquido remanescente, como acontece por exemplo na solidificação de lingotes de Al-Uranio.

Os defeitos podem ser identificados como sendo as descontinuidades físicas, microscópicas ou macroscópicas, da estrutura solidificada. Suas causas podem ser de dois tipos:

- a) contração volumétrica do material que solidifica
- b) eliminação de gases na interface sólido/líquido.

A grande maioria dos metais e ligas apresentam maior

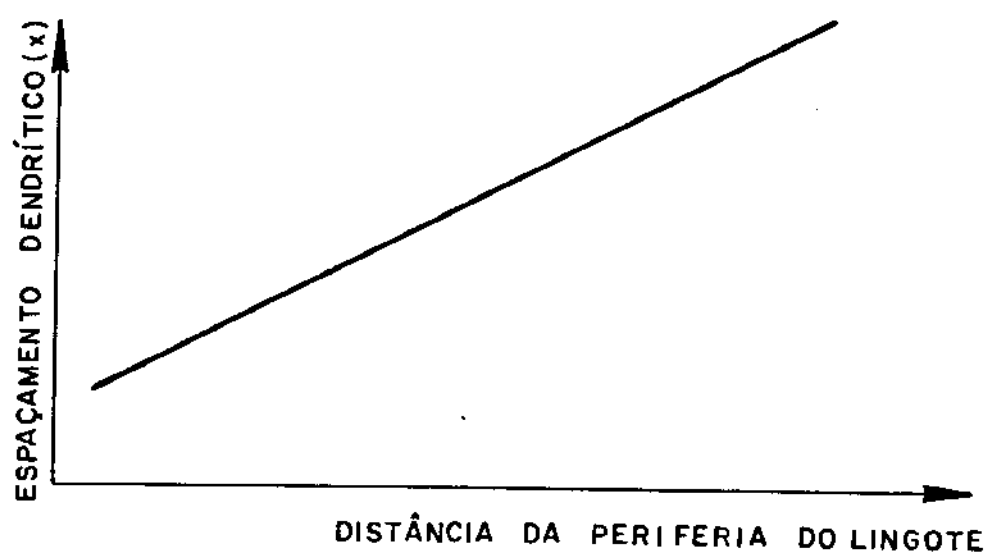
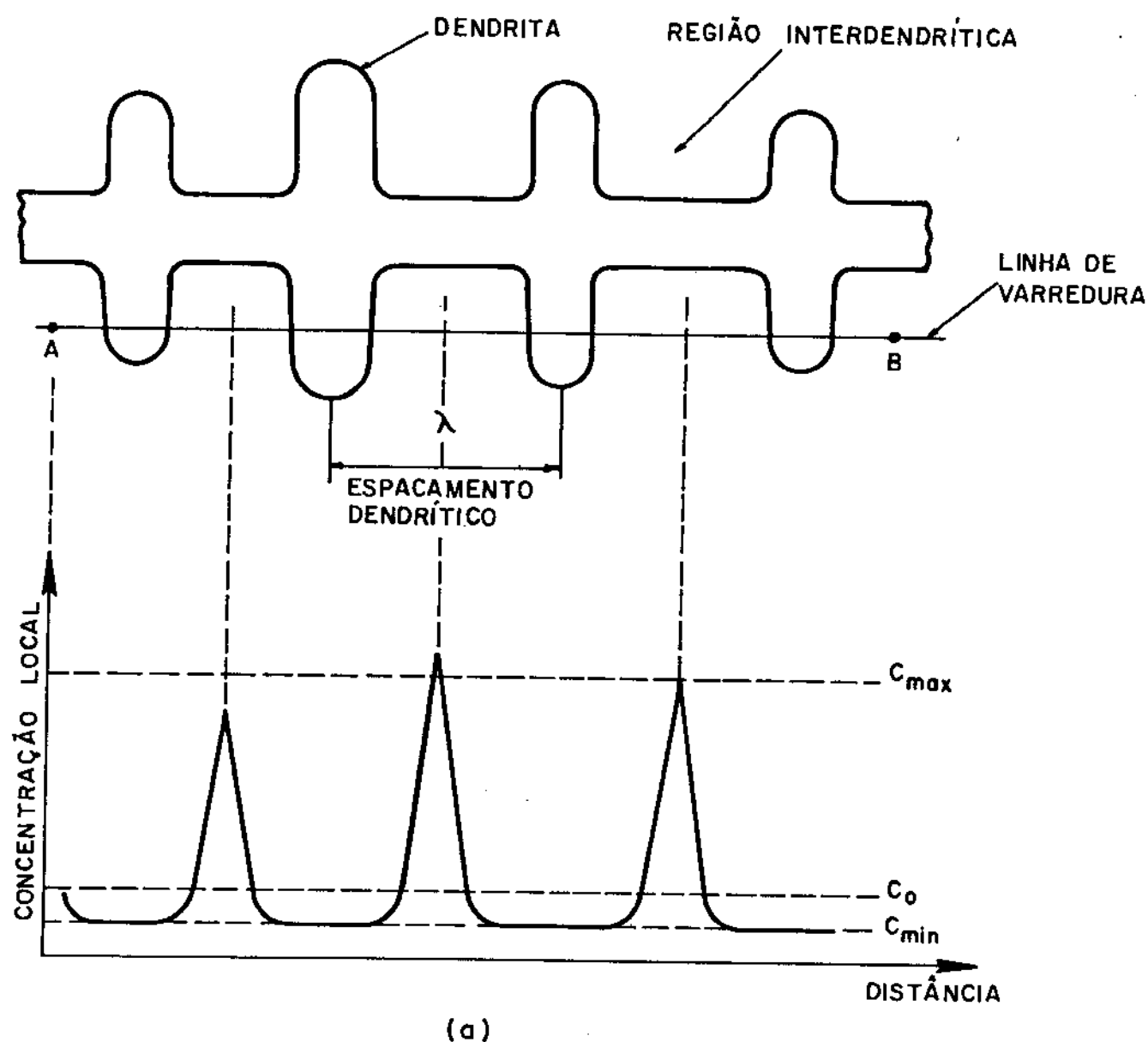


FIGURA II.28 - Esquema da determinação do índice de microsegregação interdendrítica sobre o perfil de concentração de soluto(a). Variação do espaçamento dendrítico λ ao longo da distância da periferia do lingote(54).

densidade no estado sólido que no estado líquido. Nestas condições, o material solidificado se contrai volumetricamente durante o processo de solidificação. A diferença de volume pode ser progressiva, formando os rechupes, ou pode ser extensiva, formando as porosidades. Os rechupes são característicos da solidificação de metais puros ou de eutéticos (interface sólido/líquido microscopicamente plana), ao passo que as porosidades são características principais da solidificação de ligas (interface sólido/líquido instável), como ilustra a Figura II.29.

De uma maneira geral, os gases são mais solúveis no material líquido do que no material sólido, havendo uma variação brusca de solubilidade na temperatura de solidificação. Esta diferença de concentração de gases deve ser eliminada na interface sólido/líquido, durante o processo de solidificação, sob a forma de bolhas gasosas nucleadas na interface. O Jogo entre a cinética da solidificação e a cinética do crescimento das bolhas determinará a oclusão ou não das mesmas no material solidificado, assim como sua morfologia e distribuição, conforme o esquema da Figura II.30. Considerando-se que a velocidade de solidificação varia durante o processo, surge de imediato a possibilidade de controle das bolhas ao longo da espessura solidificada, como ilustra a Figura II.31. Esta possibilidade de controle é de grande importância no tocante ao lingotamento de aços efervescentes.

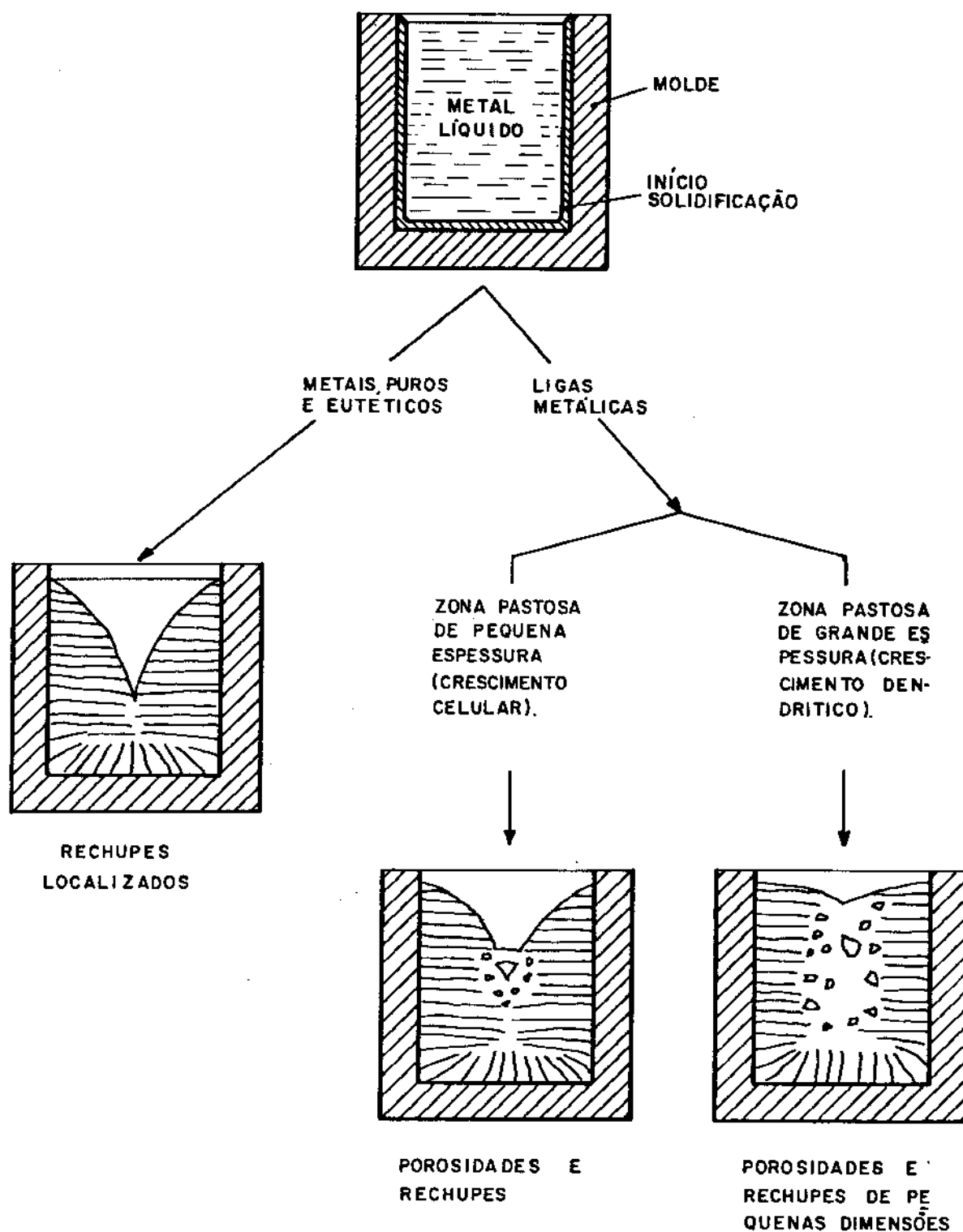


FIGURA II.29 - Sequências esquemáticas do processo de solidificação indicando os casos limites da contração volumétrica do material solidificado.

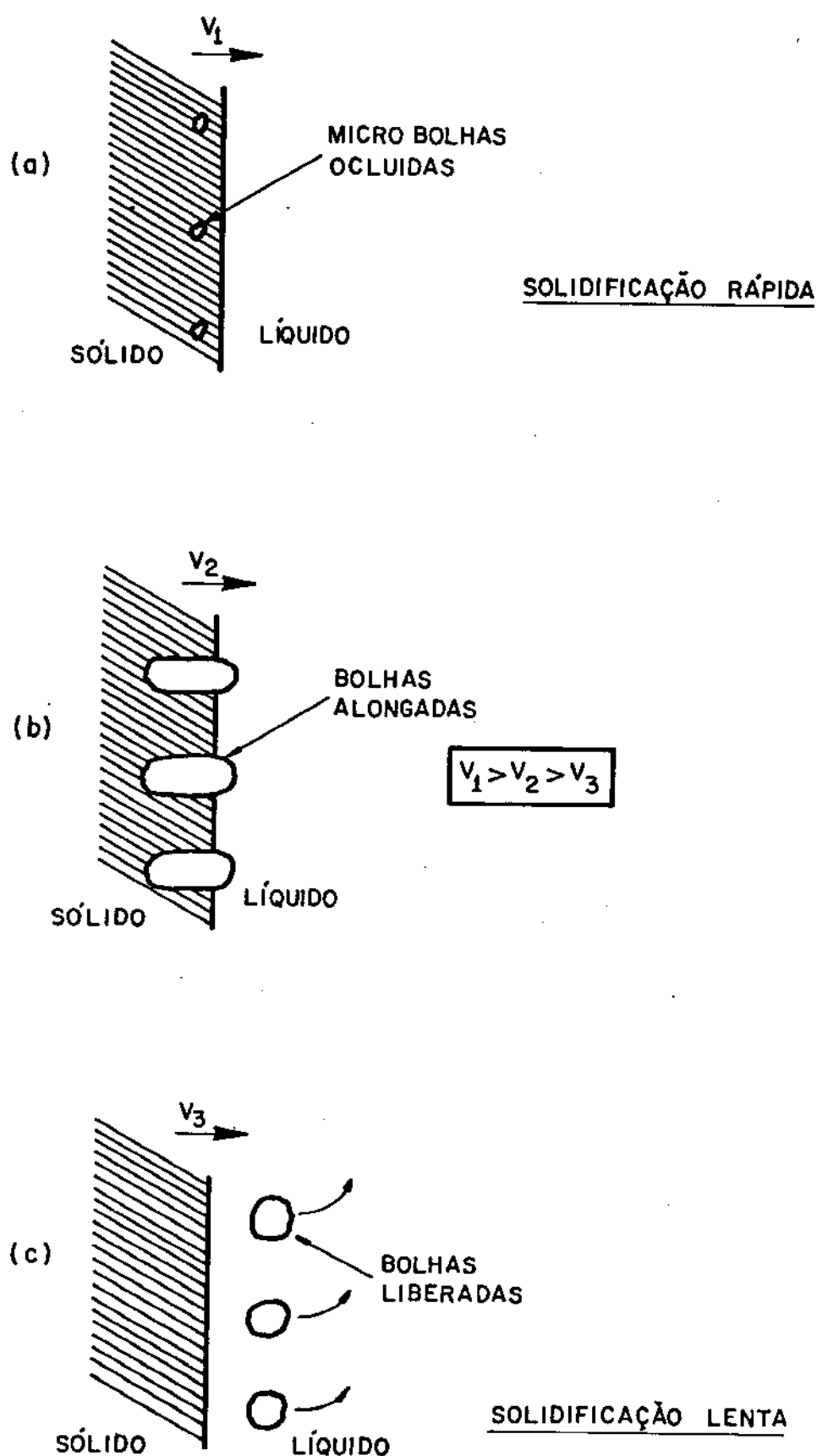


FIGURA II.30 - Esquema ilustrando as três formas de eliminação de bolhas gasosas na interface sólido/líquido em função da cinética de solidificação da solidificação rápida (a) até a solidificação lenta (c).

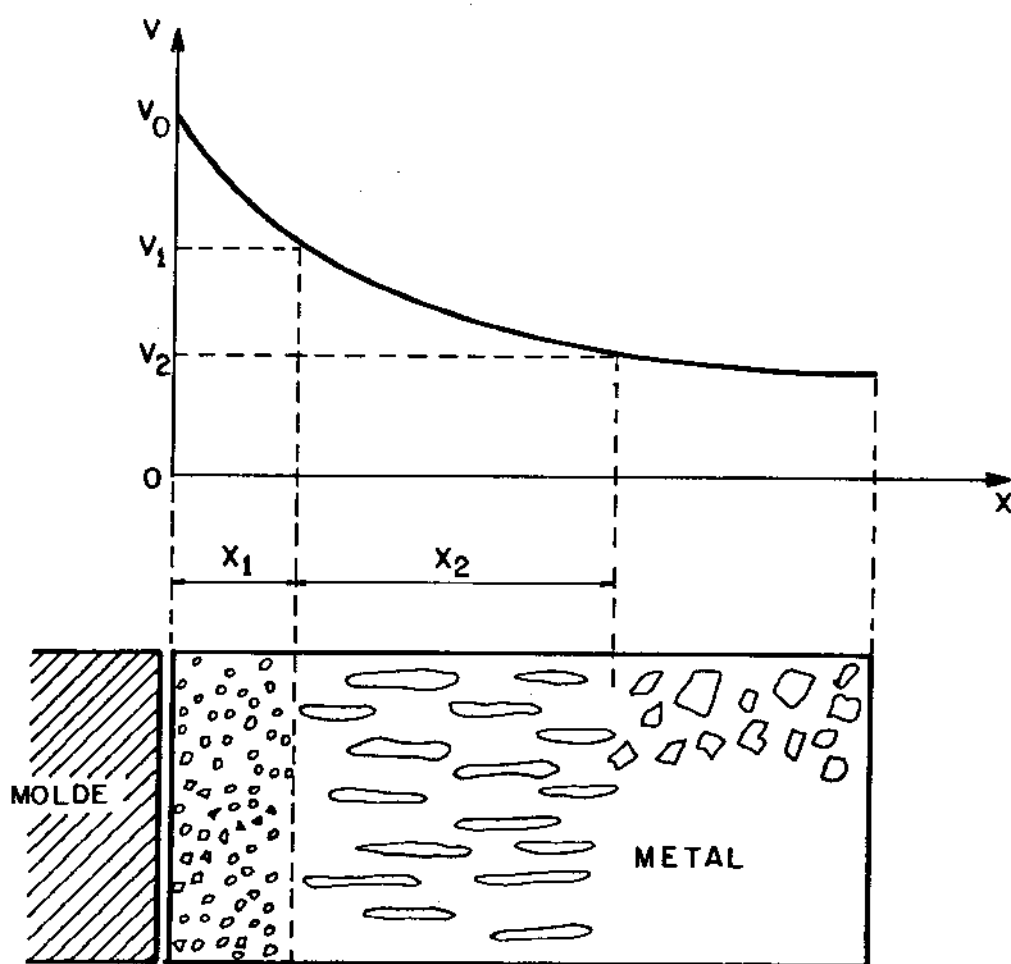


FIGURA II. 31 - Esquema ilustrando a possibilidade de controle de distribuição de bolhas no material solidificado, em função do perfil de velocidade de solidificação.

REFERÊNCIAS

- [1] VOLMER, M. and WEBBER, A. - Z. Phys., Chem., Vol. 19, pag. 227, 1925.
- [2] BECKER, R. and DÖRING, W. - Ann. Phys., Vol. 24, pag. 719, 1935.
- [3] TURNBULL, D. and FISHER, J.C. - J. Chem. Phys., Vol. 17, pag. 71, 1949.
- [4] HOLLOMAN, J.H. and TURNBULL, D. - Progr. in Met. Phys., Vol. 4, pag. 333, 1953.
- [5] DAVIES, G.J. - Solidification and Casting. Applied Science Publishers Ltd., Essex, 1973, pag. 12.
- [6] CHALMERS, B. - Principles of Solidification. John Wiley & Sons Inc., New York, 1964, pag. 62.
- [7] FLEMINGS, M.C. - Solidification Processing. McGraw-Hill Book Company, New York, 1974, pag. 263.
- [8] TURNBULL, D. - Solid State Physics, vol. 3, Academic Press Inc., New York, 1956, pag. 225.
- [9] TURNBULL, D. - J. Metals, Vol. 188, pag. 1144, 1950.
- [10] TURNBULL, D. - J. Appl. Phys., Vol. 21, pag. 1022, 1955.
- [11] TURNBULL, D. - J. Chem. Phys., Vol. 18, pag. 198, 1950.
- [12] VOLMER, M. - Z. Electrochem., Vol. 35, pag. 555, 1929.
- [13] GLASSON, E.L. and EMLEY, E.F. - "The Solidification of Metals", Iron and Steel Inst. Publ. nº 10, pag. 01, 1968.
- [14] TURNBULL, D. - J. Chem. Phys., Vol. 20, pag. 411, 1952.

- [15] CHADWICK, G.A. - "Met. and Materials", Vol. 3, pag. 77, 1969
- [16] JACKSON, K.A. and HUNT, J.D. - Acta. Met., vol. 13, nº 1212, 1965.
- [17] JACKSON, K.A. - "Liquid Metals and Solidification", ASM, Cleveland, 1958, pag. 174.
- [18] BURTON, W.K., CABRENA, N. and FRANK, F.C., Phil. Trans. Roy Soc., Vol. A243, pag. 249, 1951.
- [19] JACKSON, K.A. and CHALMERS, B. - Can. J. Phys., Vol. 34, pag. 473, 1956.
- [20] WILSON, H.A. - Phil. Mag., vol. 50, pag. 238, 1900.
- [21] FRENKEL, J. - Physik, Z. Sowjet Union, Vol., 1, pag. 498, 1932.
- [22] VOLMER, M. and Mender, M. - Z. Physik. Chem., Vol. A154, pag. 97, 1931.
- [23] READ, W.T., - Dislocation in Crystals, McGraw-Hill, N.Y. 1953
- [24] PFANN, W.G. - "Zone Melting", John Wiley & Sons, N.Y., 1958
- [25] BURTON, J.A., PRIMM, R.C. and SLICHTER, W.P. - J. Cheml Phys., vol. 21, pag. 1987, 1953.
- [26] TILLER, W.A. and RUTTER, J.W. - Canad. J. Phys. Vol. 34, pag. 96, 1956.
- [27] PRATES, M. "Influência de la Capacidad de Extracción Calórica del Sistema Metal/Molde Sobre el Proceso de Solidificación". Tese de Doutorado, Universidad Nacional del Sur, Departamento de Metalurgia, Buenos Aires, 1971.
- [28] BIDULYA, P. - Steel Foundry Practice, Peace Publishers, Moscow, 1960.

- [29] PIRES, O.S., MORANDO, R. e PRATES, M. - "Formação e Controle da Macroestrutura de Lingotes e Ligas Al-Cu". Metallurgia - ABM, Vol. 28, nº 179, pag. 779, 1972.
- [30] HEINE, R. W., LOPER, C.R. and ROSENTHAL, P.C. - "Principles of Metal Casting", McGraw Hill, New York, 1967, pag. 694.
- [31] HENZEL, F.R. - Trans. AIME, vol. 124, pag. 300, 1937.
- [32] WALKER, J.L. - "Liquid Metals and Solidification" - ASM, Cleveland, 1958, pag. 319.
- [33] BOWERS, T.F. and FLEMINGS, M.C. - Trans. Met. Soc. AIME, Vol. 239, pag. 216, 1967.
- [34] JACKSON, K.A. HUNT, J.D., UHLMANN D.R. and SEWARD, T.P.III "On the Origin of the Equiaxed Zone in Castings", Trans. Met. Soc. AIME, Vol. 236, pag. 149, 1966.
- [35] BILONI, H. and MORANDO, R. - "On the Nature of the Chill Zone in Ingot Solidification". Trans. Met. Soc. AIME Vol. 242, pag. 1121, 1968.
- [36] PRATES, M. e BILONI, H. - "Zona "Chill" dos Lingotes":- Parâmetros que controlam a Estrutura de Solidificação. Metallurgia ABM, vol. 27, pag. 871, 1971.
- [37] WALTON, D. and CHALMERS, B. - "The origin of the Preferred Orientation in the Columnar Zone of Ingots". Trans. Met. Soc. AIME, Vol. 215, pag. 447, 1959.
- [38] SMITH, C.S. - Trans. Met. Soc. AIME, Vol. 175, pag. 15, 1948.
- [39] BILONI, H. and CHALMERS, B. - Trans. Met. Soc. AIME, Vol. 233, pag. 373, 1965.
- [40] WINEGARD, W.C. and CHALMERS, B. - Trans. ASM, Vol. 46, pag. 1214, 1953.

- [41] CHALMERS, B. - "The Structure of Ingots" - J. Aust. Inst. Metals, Vol. 8, pag. 255, 1963.
- [42] HOGAN, L.M. and SOUTHIN, R.T. - Cast Metals Res., Vol. 4, pag. 1, 1968.
- [43] BILONI, H. and CHALMERS, B. - "Origin of the equiaxed zone in small ingots" - J. Mat. Sci., Vol. 3, pag. 139, 1968.
- [44] WALKER, J.L., - "Physical Chemistry of Process Metallurgy (Ed. by G.R. St. Pierre), Interscience, New York Vol. II, pag. 845.
- [45] TARSHIS, L.A., WALKER, J.L. and RUTTER, J.W. - Met. Trans., Vol. 2, pag. 2589, 1971.
- [46] SOUTHIN, R.T. - "Nucleation of the Equiaxed Zone in Cast Metals". Trans. Met. Soc. AIME, Vol. 239, pag. 220, 1967.
- [47] COLE, G.S. and BOLING, G.F. - "Importance of Fluid Motion During Ingot Solidification". Proceedings of the Conference on the Solidification of Metals, ISI P 110, Brighton from 4 to 7 dec. 1967, London.
- [48] O'HARA, S. and TILLER, W.A. - "On the Mechanism of Crystal Multiplication During Solidification in the Presence of Fluid Motion". Trans. Met. Soc. AIME, Vol. 239, pag. 497, 1967.
- [49] SOUTHIN, R.T. - "Dynamic nucleation of Solidifying Metals". Proceedings of the Conference on The Solidification of Metals ISI p 110 - Brighton from 4 to 7 dec. 1967, London.
- [50] SOUTHIN, R.T. - "Nucleation of the equiaxed zone in cast metals" - Trans. Met. Soc. AIME, Vol. 239, pag. 220, 1967.

- [51] SPITTLE, J.A., DELLAMORE, G.W. and SMITH, R.W. - "Formation of the Equiaxed Zone in Small Ingots", Proceedings of the conference on The Solidification of Metals ISIP.110. Brighton from 4 to 7 dec. 1967. London.
- [52] MORANDO, R., BILONI, H., COLE, G.S. e BOLING, G.F. - "The Development of Macrostructure in Ingots of Increasing Size". Metallurgical Transactions, Vol. 1, pag.1407, 1970.
- [53] COLE, G.S. and BOLING, G.F. - "Enforced Fluid Motion and the Control of Grain Size Structure in Metal Castings". Trans. Met. Soc. AIME, Vol. 239, pag.1824, 1967
- [54] PRATES, M., CARDOSO, R.J.C. e PIRES, O.S. - "Segregação de Solute na Solidificação de Lingotes" - Metalurgia ABM, Vol. 28, nº 181, 1972, pag. 875.

CAPÍTULO III

REFINO DE GRÃO EM ESTRUTURAS DE FUNDIDOS E LINGOTES

III.1 - INTRODUÇÃO

Durante uma operação normal de fundição ou lingotamento, a estrutura bruta de solidificação obtida tem presente, em diferentes graus de intensidade, as três zonas estruturais apresentadas no capítulo anterior: coquilhada, colunar e equiaxial. Além disso, os grãos se apresentam com tamanhos médios entre 0,1mm à 10,0mm, caracterizando um alto grau de heterogeneidade⁽¹⁻³⁾. Tal heterogeneidade, em um grande número de casos é indesejável, sendo então procuradas estruturas homogêneas caracterizadas por zonas equiaxiais de grãos finos ao longo das secções de peças e lingotes.

Para o caso particular do Alumínio, estruturas predominantemente equiaxiais de grãos finos com diâmetros médios inferiores a 0,7mm são tradicionalmente conseguidas na prática através de inoculação de refinadores de grão à base de Titânio-Boro⁽²⁸⁾.

No presente trabalho, o "grau de refino" de uma estrutura, bem como sua "homogeneidade", serão expressos através do tamanho médio de grão e da porcentagem da zona equiaxial refinada (em relação a área total da secção do lingote) respectivamente, sempre comparados com os valores acima mencionados obtidos por inoculação de refinadores de grão à base de Titânio-Boro. Além disso, entender-se-á por "refinar grãos", utilizar-se de processos e métodos capazes de ativar os mecanismos de formação de zonas equiaxiais de grãos finos, quer pelo aumento da frequência de nucleação, quer pelo aumento do número de cristais de sólidos disseminados no seio do metal líquido, provenientes de multiplicação cristalina.

III.2 - MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE ESTRUTURAS QUE PODEM SER ATIVADOS PARA REFINAR GRÃOS

Uma estrutura extensivamente refinada ao longo da secção de uma determinada peça ou lingote, é formada por uma zona

coquilhada de dimensões desprezíveis⁽³¹⁾ e de uma zona equiaxial predominante. Por outro lado, como visto no capítulo anterior, a formação da zona equiaxial é explicada através de várias teorias, as quais sugerem a presença de vários mecanismos de formação de estruturas.

Desta forma, os mesmos mecanismos responsáveis pela formação da zona equiaxial, quando adequadamente ativados, levarão à estruturas homogêneas constituídas de grãos finos.

Por esta razão, serão abordado neste item, todos os mecanismos de formação da zona equiaxial, os quais serão analisados sob o ponto de vista de suas potências de refino de grão. As formas de ativação destes mecanismos serão analisadas no próximo item.

Os mecanismos de formação da zona equiaxial são:

- Mecanismo do superesfriamento Constitucional (Winegard e Chalmers⁽⁴⁾)
- Mecanismo do "Big Bang" (Chalmers⁽⁵⁾)
- Mecanismo da Nucleação Extensiva
- Mecanismo do "Showering" (Southin^(6,7) e Rosenhain⁽⁸⁾)
- Mecanismo da "Cavitação"^(9,10,36,37)
- Mecanismo de "multiplicação Cristalina" (O'Hara e Tiller⁽¹¹⁾, Jackson e seus colaboradores⁽¹²⁾)

É interessante observar que, excetuando-se o último mecanismo da listagem acima, que se baseia no princípio da multiplicação cristalina, todos os demais são baseados no fenômeno da nucleação.

III.2.1 - Mecanismo do Superaquecimento Constitucional (Winegard e Chalmers)

No Capítulo II, uma das teorias de desenvolvimento da zona equiaxial discutida foi a do superesfriamento constitucional, proposta originalmente por Winegard e Chalmers⁽⁴⁾. Tal teoria considera o aparecimento de núcleos sólidos adiante da interface sólido/líquido como consequência do superesfriamento constitucional.

Vários pesquisadores⁽¹³⁻¹⁵⁾, inclusive o próprio Chalmers⁽⁵⁾ consideraram esta teoria pouco provável de acon

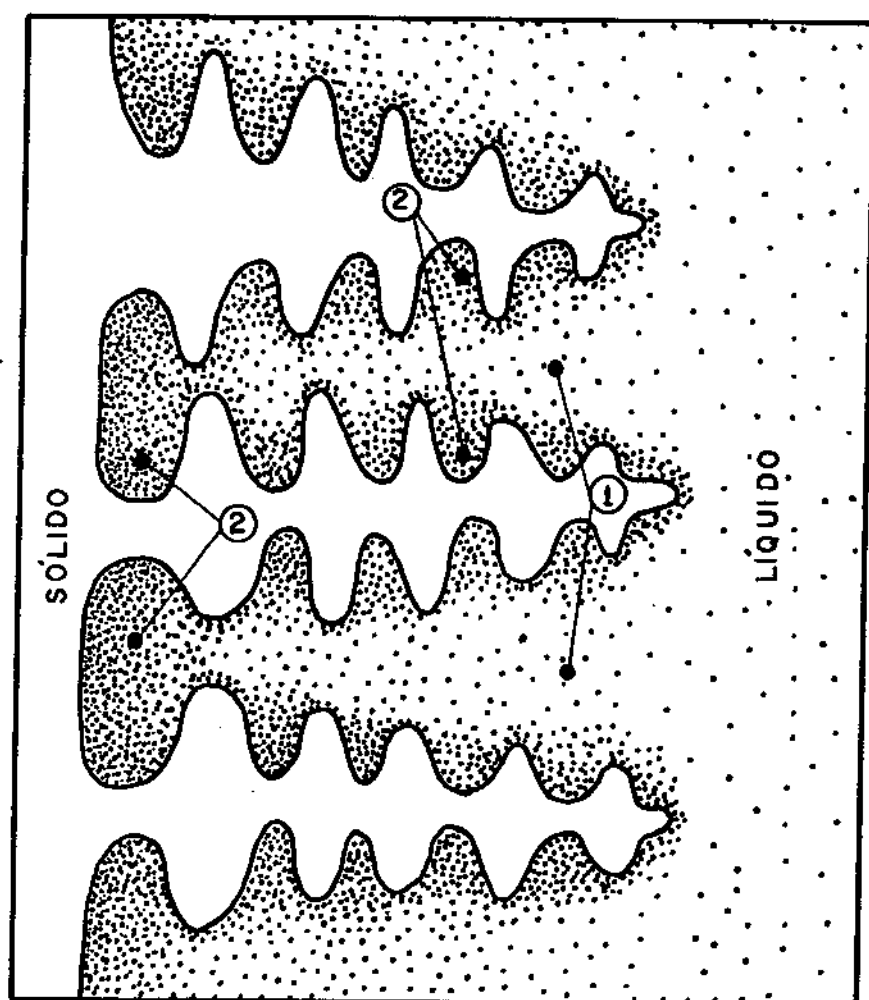
tecer na prática e hoje a mesma é citada, antes por seu valor histórico de ter sido a primeira de uma série de teorias, do que pelo fato de ser um mecanismo de formação da zona equiaxial. O aumento do teor de elemento de liga favorece o crescimento dendrítico tornando a estrutura de solidificação altamente favorável a ação do mecanismo da multiplicação cristalina. Além disso a medida que se aumenta o teor do elemento de liga, o fenômeno de segregação do soluto e a consequente ocorrência do superaquecimento constitucional passa a ocorrer adiante da interface sólido/líquido, mas praticamente restrito ao espaçamento interdendrítico, não podendo portanto se responsabilizar pela formação da zona equiaxial. Tal fato se encontra ilustrado no esquema da Figura III.1.

De qualquer forma, do ponto de vista da potência de refinar grãos do presente mecanismo, existe na prática, uma indiscutível restrição da aplicação do mesmo, que é a variação da composição química da liga a ser solidificada. O teor do elemento de liga é fixado com base em outros fatores que não exclusivamente a obtenção de estruturas com grãos finos.

III.2.2. Mecanismo do "Big Bang" (Chalmers)

Também no Capítulo II, uma outra teoria do desenvolvimento da zona equiaxial foi apresentada, teoria está conhecida por "Big Bang" proposta por Chalmers⁽⁵⁾. Tal teoria considera a existência de nucleação copiosa localizada junto a interface metal/molde pela participação das paredes do molde e/ou de substratos de nucleação heterogênea distribuído no líquido. Considera, ainda, que após a solidificação da primeira camada de metal o fenômeno da nucleação não mais ocorre, e que os grãos que formam a zona equiaxial central foram originalmente coquilhados e quando arrastados por correntes de convecção para o seio do metal líquido, encontrando condições térmicas favoráveis, sobreviveram e cresceram dando origem aos grãos da referida zona estrutural.

A presente teoria apresenta um fator de extrema dificuldade de controle na prática que é a sobrevivência dos grãos coquilhados no seio do líquido, situação esta conseguida para casos extremamente especiais como por exemplo, o apontado por Spittle e seus colaboradores⁽⁵³⁾ que examina a solidificação de lingotes de pequenas dimensões. Este fator é agravado ainda mais quando a teoria do "Big bang" é encarada como um mecanismo para refinar grãos, considerando as dificuldades de ativação e as limitações do



① REGIÃO SUPERESFRIADA CONSTITUCIONALMENTE ONDE EVENTUALMENTE PODEM SE FORMAR NÚCLOS ADIANTE DA INTERFACE SÓLIDO/LÍQUIDO.

② REGIÃO COM ALTO TEOR DE SOLUTO REJEITADO.

FIGURA III.1 - Representação esquemática mostrando a região superesfriada constitucionalmente em função da rejeição do soluto na interface sólido/líquido.

mesmo.

III.2.3. Mecanismo da Nucleação Extensiva

Este mecanismo, representa um dos mais importantes mecanismos de formação da zona equiaxial, principalmente quando se deseja que a mesma se apresente com grãos finos. Isto se deve ao fato de que, hoje em dia, o processo de refino de grão (vide adiante neste capítulo) mais usado e conhecido na prática de fundição ou lingotamento é justamente o de inoculação de refinadores de grãos, que consiste em ativar o presente mecanismo.

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

O caso do mecanismo da nucleação extensiva por meio de nucleação homogênea consiste em submeter todo o metal líquido à superesfriamentos térmicos suficientemente elevados a ponto de desencadear o referido fenômeno de nucleação. Tal situação não ocorre absolutamente na prática, tendo sido conseguida até hoje somente em sistemas altamente controlados em laboratórios com o fim de se estudar o fenômeno da nucleação homogênea⁽¹⁷⁾. Apesar de sua altíssima potência de refino, o mecanismo de nucleação extensiva por nucleação homogênea não é usado, na prática, para refinar grãos, por requerer processos de refino de grão altamente sofisticados aplicáveis em volumes extremamente pequenos de metal.

O caso do mecanismo de nucleação extensiva por meio de nucleação heterogênea consiste em introduzir ou gerar no seio do metal líquido, substratos de nucleação com o fim de aumentar a frequência de nucleação do referido fenômeno. Em resumo do exposto no Capítulo anterior, e conforme concluiu *Crosley* e seus colaboradores⁽¹⁸⁾ o principal fator de controle da nucleação heterogênea está no balanço da energia interfacial entre o substrato de nucleação, o núcleo e o metal líquido. Portanto o controle do mecanismo de nucleação extensiva por nucleação heterogênea é conseguido através da escolha adequada do substrato de nucleação visando o balanço energético interfacial acima mencionado. Tal escolha visa a alta potência do substrato como nucleante que irá influenciar em outro fator de controle do mecanismo que é o número de substratos disseminado no metal líquido.

Com base no exposto à página anterior pode-se concluir que a ativação do mecanismo da nucleação extensiva por nucleação heterogênea, se dá através de escolha adequada do substrato de nucleação o qual deverá ser inoculado ao metal líquido em proporção tal que garanta a formação do maior número possível de núcleos heterogêneos.

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

Aliadas à vantagem acima referida existem algumas desvantagens:

- (i) para cada metal ou liga existe um substrato específico de nucleação heterogênea^(1,19). (Vide Tabela III.1).
- (ii) o mecanismo para ser ativado envolve processos de refino de grão caracterizados por técnicas operacionais extras com relação ao procedimento normal em fundição ou lingotamento.
- (iii) a inoculação de substratos de nucleação, embora em porcentagens muito pequenas, representa a introdução de impurezas que podem eventualmente provocar um efeito paralelo indesejável ao de refino de grão.
- (iv) a potência do substrato de nucleação não é sempre caracterizada pelos mesmos fatores. Por exemplo: em um grande número de casos a formação de um intermetálico entre o inoculante e o metal da peça ou lingote resulta em substratos potentes de nucleação, todavia este fator não pode ser generalizado (vide Tabela III.1).

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

Para o caso particular do alumínio, o refino de grão de estruturas brutas de solidificação é comumente efetuado pelo uso de inoculantes adicionados ao metal líquido antes do vazamen

METAL OU LIGA	REFINADOR DE GRÃO	OBSERVAÇÕES
Magnésio e Ligas de Magnésio-Zircônio(20,21)	Zircônio em forma de liga mãe ou sais	Núcleos de Zircônio ou intermetálico Zn_2Zr
Ligas de Magnésio-Alumínio(20,22)	(a) Hexacloroetano ou Carbono finamente dividido ou (b) $FeCl_3$ ou (c) superaquecimento simplesmente.	(a) Núcleos de Al_4C_3 ou $AlNA_4C_3$ ou (b) Núcleos de Fe-Al-Mn (com presença de Manganês) ou Al_4C_3 ou (c) na presença de Carbono núcleos de Al_4C_3 e/ou Al-Mn.
Ligas Magnésio-Zinco(20).	$FeCl_3$ ou Zn-Fe ou NH_3	Núcleo formado por composto de Ferro nucleado por H_2
Ligas de Alumínio(20,23)	Titânio em forma de liga mãe ou sais.	Núcleos de TiC ou intermetálico $TiAl_3$
Ligas de Alumínio(20,23,24,25,26)	Titânio-Boro em forma de sais ou liga mãe Alumínio-Titânio-Boro.	Núcleos de TiB_2 mais estáveis em conjunto com núcleos AlB_2 e $TiAl_3$
Ligas de Alumínio(20,23,25,26)	Sal de Boro ou liga mãe Al-B	Núcleos de AlB_2
Ligas de Alumínio(27,28)	Niôbio em forma metálica, liga mãe Alumínio-Niôbio e intermetálico $NbAl_3$	Núcleos de intermetálico $NbAl_3$
Bronzes(19)	Nitretos ou Boretos de transição ou FeB	-
Liga Cobre-Zinco	Fe ou $ZrB(29,30)$	Intermetálico rico em Fe ou núcleos de ZrB .
Ligas de Cobre-Alumínio(19)	Titânio, Molibdênio, Niôbio, Tungstênio, Vanádio ou Bismuto	Nucleia primeiramente o Alumínio.
Ligas de Estanho(19)	Germânio ou Índio	-
Ligas de Chumbo	Enxofre, Selênio e Telúrio.	-

TABELA III.1 - Formação de núcleos, refinadoras de grãos para alguns metais e ligas não ferrosos^(1,3)

to^(16,20,32). Entretanto apesar de uma série relativamente grande de inoculantes ter sido investigada^(33,57), conforme ilustram as Figuras III.2 e III.3, aqueles que se revelaram mais eficientes entre todos foram os inoculantes à base de Titânio ou Titânio Boro^(20,25,27,34), introduzidos no metal líquido em forma de ligas mões ou em forma de sais. Tal fato se encontra em um estágio tal que a transferência desta tecnologia já ocorreu tendo como resposta refinadores de grão de Alumínio e suas ligas comercializados.

Apesar de ter sido isolada a potência de refino de grão do Titânio, alguma controversia existe ainda no referente à forma pela qual este substrato de nucleação atua. As mais recentes investigações neste sentido^(23,35) dão conta de que o substrato à base de Titânio é provavelmente o intermetálico Al_3Ti ⁽²³⁾. As partículas de Al_3Ti , todavia se formam na presença entre Ti e Al ou podem ser nucleadas através da formação de um composto complexo de (Al,Ti,C) ou mais provavelmente a partir de TiC que por sua vez, são encontrados também como núcleos da matriz de Alumínio. Com relação à influência do Boro⁽³⁵⁾, mesmo sendo possível que partículas de AlB_2 e TiB_2 venham a operar como substratos de nucleação do Alumínio, acredita-se que seu papel principal seja o de facilitar a formação do intermetálico Al_3Ti pela presença de partículas insolúveis de Boretos.

III.2.4 - Mecanismo de "Showering" (*Southin e Rosenhain*)

A teoria de formação da zona equiaxial proposta por *Southin*⁽⁶⁾ seguindo *Rosenhain*⁽⁸⁾ detalhada no capítulo precedente e que consiste basicamente em considerar que grãos equiaxiais surgem pela queda (devido a maior densidade do sólido) de grãos nucleados na superfície livre de lingotes, se constitui indiscutivelmente em um mecanismo possível de ser ativado com o fim de se refinar grãos. Contudo, há de se considerar que, à semelhança do que ocorre com os dois primeiros mecanismos discutidos neste capítulo, este mecanismo, apresenta também limitações no que se refere à sua ativação. Em primeiro lugar prevê a existência de uma superfície livre pouco comum em fundição embora frequente em lingotamento. Em segundo lugar prevê a sobrevivência do núcleo no seio do metal líquido, embora neste caso a sobrevivência do núcleo seja limitante somente no início da solidi

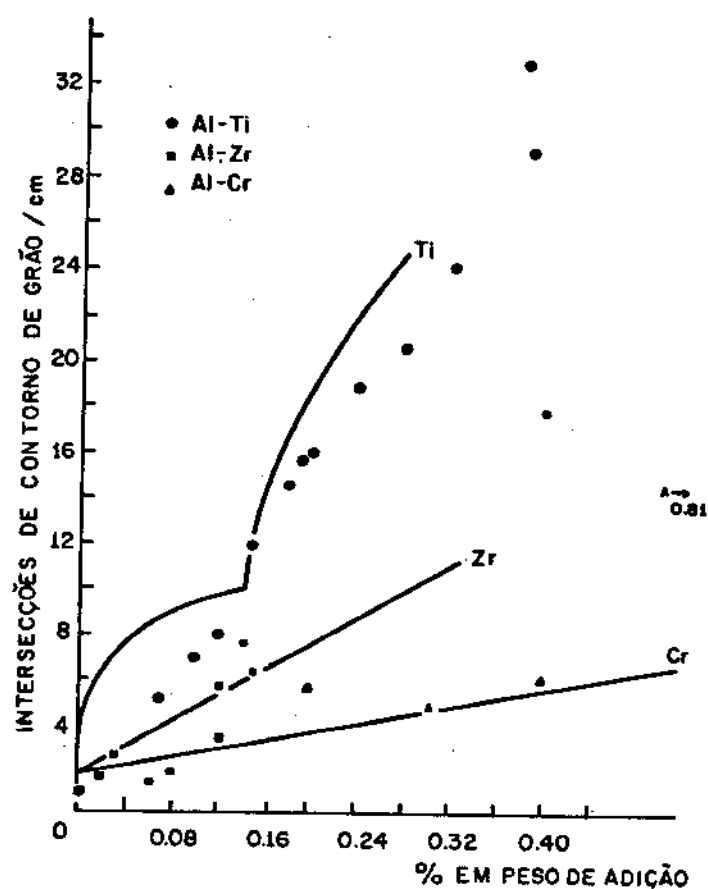


FIGURA III.2 - Comparação da potência de refino de grão do Alumínio pela adição de Titânio, Zircônio e Cromo⁽⁵⁷⁾.

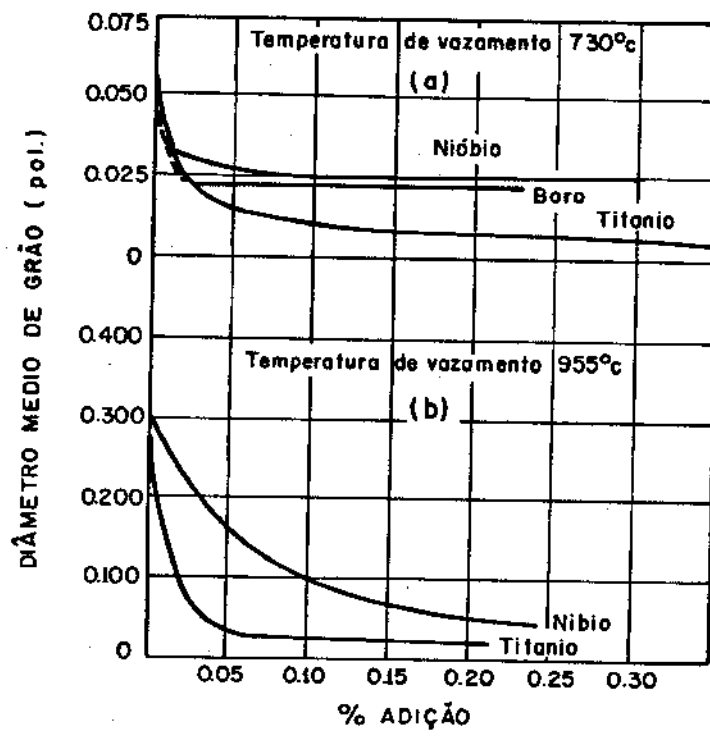


FIGURA III.3 - Efeito da adição de diferentes elementos no tamanho de grão de estruturas de Alumínio - 4,5% Cobre. (a) Temperatura de vazamento 730°C, (b) Temperatura de vazamento 955°C⁽³³⁾

ficação.

O presente mecanismo, possível de ser ativado em operações de lingotamento, pela aplicação de um borbulhamento gasoso ou pela agitação do metal líquido na superfície livre do lingote, conforme revelou o próprio *Southin*^(6,7), pode assumir grande importância no presente trabalho por ser este mecanismo um dos possíveis de serem ativados para refinar grãos em estruturas de Alumínio em processo de refino de grão por agitação gasosa aqui desenvolvido.

III.2.5 - Mecanismo da Cavitação (9,10,36,37)

O presente mecanismo, à semelhança do que ocorre com o de nucleação extensiva, também não se encontra apontado nas listagens das teorias de surgimento da zona equiaxial e muito embora não tenha o mesmo grau de importância relativamente àquele mecanismo se constitui sem dúvida em mais um mecanismo provável de formação da zona equiaxial quando convenientemente ativado podendo resultar, neste caso, em refino adequado de estruturas.

A cavitação parece ser necessária para explicar a formação de grãos finos em algumas situações em que se utiliza a vibração com altas frequências como processo de refino de grão. A explicação mais aceita com relação a este fato é de que a pressão resultante, em uma fração de tempo muito pequena, gerada por cavitação é muito alta, podendo atingir dezenas de milhares de atmosferas⁽³⁷⁾. Esta pressão provoca a mudança do ponto de fusão, localmente considerado, de tal modo que para materiais que diminuem de volume ao se solidificar um aumento na pressão provocará um aumento no ponto de fusão e para materiais que aumentam seu volume na solidificação uma diminuição de pressão (rarefação) provocará um aumento do ponto de fusão. Desta forma, uma variação da pressão, seguida de uma variação do ponto de fusão pode criar condições de estabilidade de um núcleo sólido para a temperatura do metal líquido mantida.

Southin⁽³⁶⁾, em recente trabalho sobre o assunto, concluiu que a cavitação é um fenômeno que realmente ocorre quando se submete um sistema metal-líquido, que se solidifica, à vibrações com altas frequências ou com altas amplitudes.

Para sistemas com crescimentos de interfaces

sólido/líquido planas ou celulares somente uma agitação severa do líquido, interpretada como envolvendo o fenômeno de cavitação levou à uma estrutura com zona predominantemente equiaxial de grãos finos. *Southin* aponta como mais uma provável fonte de núcleos à ação da cavitação erodindo o sólido em crescimento.

Frawley e Childs ⁽³⁷⁾, também em recente trabalho, confirmaram a presença da cavitação em sistemas submetidos à vibrações e verificaram que um compromisso entre a frequência e a amplitude de vibração são importantes na ativação do fenômeno.

III.2.6 - Mecanismo da Multiplicação Cristalina (O'Hara e Tiller - Jackson e seus colaboradores)

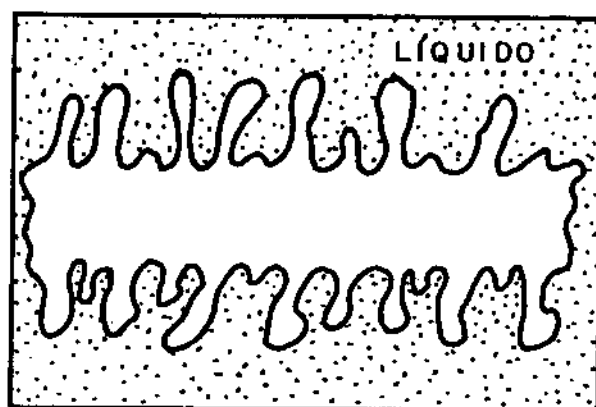
O presente mecanismo, abordado no Capítulo II, que consiste em provocar a formação de grãos equiaxiais com base ou na quebra de ramos de dendritas ⁽¹¹⁾ ou na refusão da raiz dos ramos de dendritas ^(11,12), se constitui na mais recente teoria desenvolvida para explicar a origem da zona equiaxial.

A grande importância desta teoria, constatada pelo grande número de trabalhos publicados sobre o assunto nos últimos 15 anos ^(7,9,36,38-43) está no fato de que a mesma não é explicada através de um fenômeno de nucleação, não apresentando as restrições que as teorias baseadas em tal fenômeno se submetem.

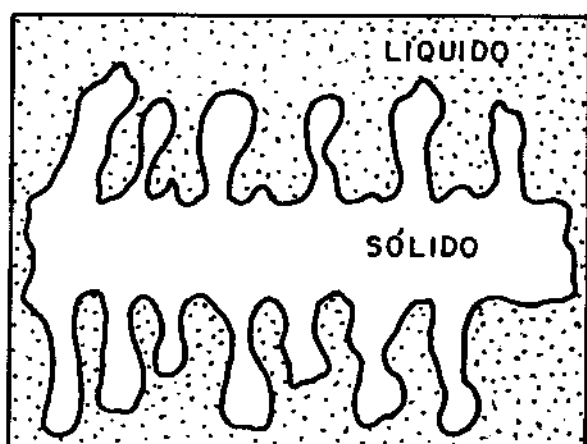
Por ser o mecanismo de multiplicação cristalina ativado sempre por método mecânico e/ou térmico (vide adiante neste capítulo), através de processos que introduzem movimento ao metal líquido, sua eficiência na obtenção de grãos finos é dependente principalmente da morfologia de crescimento da interface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

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

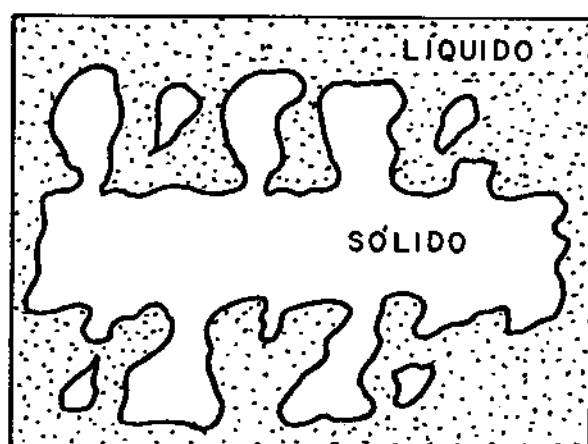
A Figura III.4 ilustra esquematicamente o que ocorre durante o crescimento de uma interface sólido/líquido com morfologia dendrítica. Devido ao fenômeno de rejeição do soluto



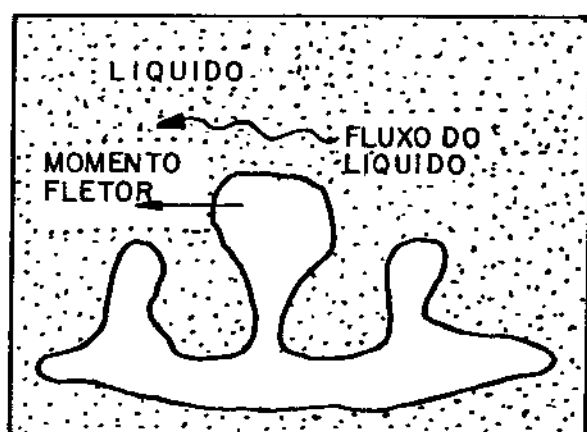
(a)



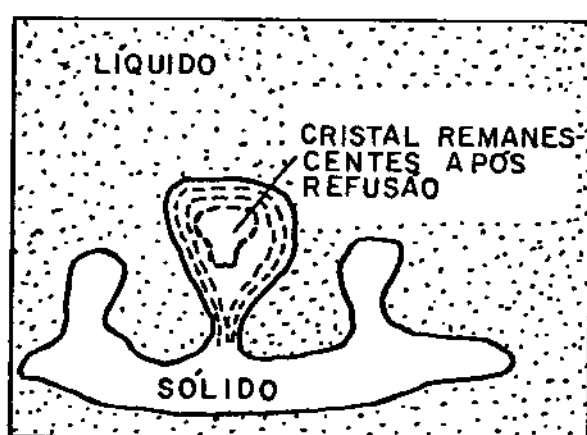
(b)



(c)



(d)



(e)

FIGURA III.4 - Diagrama esquemático do crescimento dendrítico da interface sólido/líquido de (a) a (c) para diversos estágios da solidificação⁽⁵⁵⁾. (d) Ação do movimento de líquido. (e) Ação da flutuação térmica.

no espaçamento interdendrítico, associado ao fenômeno de redução do ponto de fusão nas regiões com curvaturas positivas, como as que ocorrem nas pontas de dendritas⁽⁵⁵⁾, ocorre um engrossamento localizado preferencialmente nestas regiões. Desta maneira, o ramo se apresentará com uma secção transversal mais fina próximo a sua raiz.

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

- (i) refusão de todo o ramo da dendrita, porém com raiz do ramo se transformando em líquido mais rapidamente que a sua ponta. Isto ocorre por flutuação térmica (Figura III.5).
- (ii) quebramento do ramo dendrítico em sua secção mais crítica. Isto ocorre devido ao movimento do metal líquido.
- (iii) ambos os efeitos ocorrendo simultaneamente.

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

III.2.7 - Sumário sobre os Mecanismos para Refino de Grão

Dentre os mecanismos discutidos acima, o da nucleação extensiva (por nucleação heterogênea) e o da multiplicação cristalina, são os mais efetivamente ativados através de processos e métodos técnica e economicamente viáveis na prática. Muito embora, seja extremamente difícil de serem montadas experiências com o fim de separar a participação de cada mecanismo, as hipóteses e as restrições resultantes de tais análises são confirmadoras da conclusão acima. Resta dizer que, além deste problema, um outro existe que é o de nem sempre ser possível de ativar um dado mecanismo na prática, como é o caso da nucleação extensiva (por nucleação homogênea) ou o da nucleação por cavitação.



FIGURA III.5 - Estrutura dendrítica em Tetrabrometo de Carbono com adição de Salol, mostrando o destacamento de ramos de dendritas por refusão de sua raiz⁽¹²⁾

III.3 - ATIVACÃO DOS MECANISMOS PARA REFINO DE GRÃO

III.3.1 - Métodos e Processos de Refino de Grão

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

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

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

(i) Método Térmico

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

(ii) Método químico

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

(iii) Método mecânico

Consiste essencialmente em controlar as correntes de convecção naturais ou forçadas com o fim de quebrar mecanicamente ramos de dendritas ou provocar

a erosão do sólido formado.

A Tabela III.2, além de apresentar a listagem dos principais processos de refino de grão agrupados por seus métodos, apresenta também uma descrição resumida de cada processo.

Na Figura III.6, um quadro geral dos métodos e processos de refino de grão é montado, além do que, se estabelece as implicações existentes entre os processos e os mecanismos que são por eles ativados numa ordem provável de significância desta ativação.

TABELA III.2 - Listagem e descrição dos principais processos de refino de grão, agrupados por seus métodos

MÉTODOS	PROCESSOS DE REFINO DE GRÃO	DESCRIÇÃO DOS PROCESSOS
MÉTODO MECÂNICO	Rotação do sistema metal/molde	Consiste em impor ao sistema metal/molde um movimento de rotação coaxial ou excentricamente com relação ao eixo do sistema enquanto a solidificação progride (41,44,45). Obs. Usado na prática.
	Oscilação do sistema metal/molde	Consiste em impor ao sistema metal/molde um movimento oscilatório em torno ou na mesma direção do eixo do sistema enquanto a solidificação progride (7,38,40,41,43). Obs. Estágio de pesquisa.
	Vibração mecânica do sistema metal/molde.	Consiste em impor ao sistema metal/molde um movimento vibratório caracterizado por baixa amplitude relativo ao processo de oscilação, onde nem a direção nem amplitude do movimento são necessariamente constantes (36,46). Obs. Estágio de pesquisa.
	Impacto ao sistema metal/molde	Consiste em impor ao sistema metal/molde um movimento de vibração resultante de impactos enquanto a solidificação progride (47). Obs. estágio de pesquisa.
	Borbulhamento por injeção de gás	Consiste em impor ao metal que se solidifica o borbulhamento de um gás devidamente inerte pela injeção do mesmo via tubos mergulhados no metal líquido (7). Obs. estágio de pesquisa.
	Borbulhamento por revestimento volátil	Consiste em impor ao metal que se solidifica o borbulhamento gasoso proveniente da volatilização de substância adequadamente adicionada à pintura do molde ou lingoteira (48,49,50). Obs. Estágio de pesquisa.
	Borbulhamento por deposição de substância volátil "in situ".	Consiste em impor ao metal que se solidifica o borbulhamento gasoso proveniente da volatilização de substância adequadamente depositada no fundo da lingoteira ou molde (51). Obs. Estágio de Pesquisa.

Continua ...

MÉTODO MECÂNICO	Agitação magnética ou eletromagnética	Consiste em induzir, no metal líquido, correntes de convecções resultante da interação de campos eletromagnéticos ou da ação de campos magnéticos, enquanto a solidificação progride (39,40). Obs. Estágio de pesquisa.
	Vibração ultrasônica	Consiste em impor ao sistema metal/molde vibrações ultrasônicas enquanto a solidificação progride (10,52). Obs. Estágio de pesquisa.
	Geometria de Alimentadores	Consiste em impor ao metal líquido, correntes de convecção resultantes da operação de vazamento, devidas à geometria de alimentadores (1). Obs. Estágio de pesquisa.
	"Splat Cooling"	Consiste em atirar uma pequena porção (gota) de metal líquido contra uma superfície fria constituída de material de alta capacidade de extração de calor (17). Obs. Estágio de pesquisa.
MÉTODO TÉRMICO	Superesfriamentos altos	Consiste em baixar a temperatura de uma pequena massa de metal de alta pureza em molde especial (que não apresenta qualquer afinidade com o metal líquido) com a finalidade de desencadear a nucleação homogênea (17). Obs. Estágio de pesquisa.
	Coquilhamento direto	Consiste em impor ao sistema metal/molde alto regime de extração de calor na sua interface aliado a baixos superaquecimentos no vazamento (1,53). Obs. Estágio de pesquisa.
	Coquilhamento em alimentadores	Consiste em impor ao sistema metal/molde, alimentadores com alto poder de extração de calor, e aliar a este fato baixos superaquecimentos do metal líquido no vazamento (1). Obs. Estágio de pesquisa.

Continua ...

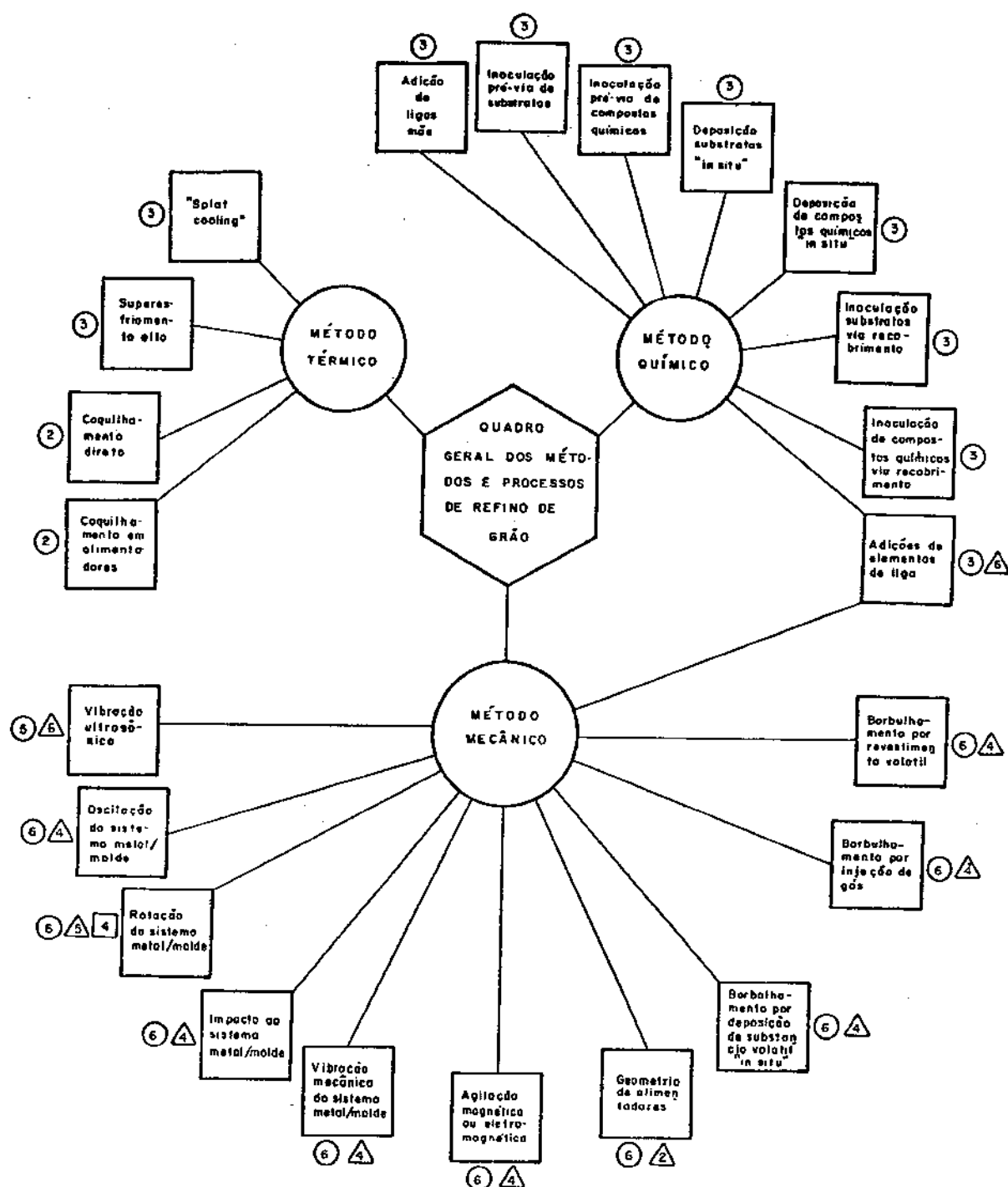
CONTINUAÇÃO DA TABELA III.2

MÉTODO QUÍMICO		Adições de elementos de Liga	Consiste em impor ao metal, teores de elemento de liga elevados de acordo com o comportamento da liga formada referente ao fenômeno de rejeição de soluto (16), com o fim de provocar um crescimento da interface sólido/líquido com morfologia dendrítica. Obs. Este processo, embora enquadrado no método químico pertence também ao método mecânico. Não é usado na prática com a finalidade de refinar grãos.
	Adições de ligas-mãe		Consiste em adicionar ao metal líquido, quantidades adequadas de liga-mãe previamente preparada com o fim de difundir no seio do líquido substratos de nucleação heterogênea (16, 28) Obs. Usado na prática.
	Inoculação prévia de substratos		Consiste em inocular ao metal líquido substratos de nucleação preparados previamente e adequados na forma de pós ou pastilhas para a operação de inoculação (28). Obs. Usado na prática.
	Inoculação prévia de compostos químicos.		Consiste em inocular compostos químicos que através de reação química com impurezas ou com o próprio metal líquido gera "in situ" os substratos de nucleação (9, 54). Obs. Usado na prática.
	Inoculação de substratos via recobrimento.		Consiste em introduzir ao metal líquido substratos de nucleação preparados previamente e adequadamente adicionados ao recobrimento da lingoteira ou molde (1). Obs. Estágio de pesquisa.
	Inoculação de compostos químicos via recobrimento.		Consiste em introduzir ao metal líquido compostos químicos que reagindo com impurezas ou com o metal líquido gere substratos de nucleação. Tal introdução é realizada adicionando-se ao recobrimento de molde ou lingoteira quantidades adequadas dos referidos compostos. Obs. Estágio de pesquisa.
	Deposição de substratos "in situ"		Consiste em introduzir ao metal líquido, substratos de nucleação, pela simples deposição do mesmo em quantidade adequada

Continua ...

CONTINUAÇÃO DA TABELA III.2

MÉTODO QUÍMICO		ao fundo do molde ou lingoteira antes do vazamento. Obs. Es- tágio de pesquisa.
	Deposição de compostos químicos "in situ"	Consiste em introduzir ao metal líquido, compostos químicos pela simples deposição dos mesmos em proporções adequadas ao fundo do molde ou lingoteira antes do vazamento. Obs. Es- tágio de pesquisa.



- ① MECANISMO DO SUPERESFRIAMENTO CONSTITUCIONAL.
- ② MECANISMO DE "BIG BANG"
- ③ MECANISMO DA NUCLEAÇÃO EXTENSIVA.

- ④ MECANISMO DO "SHOWERING."
- ⑤ MECANISMO DA "CAVITAÇÃO"
- ⑥ MECANISMO DA MULTIPLICAÇÃO CRISTALINA.

FIGURA III.6 - Quadro geral dos métodos e processos de refino de grão. Prováveis mecanismos ativados pelos processos. A sequência ○ △ □ indica a prioridade de ocorrência do mecanismo indicado.

REFERÊNCIAS

- [1] FEEST, E.A. - "Refino de Grão de Ligas de Alto Ponto de Fusão e as Implicações da Teoria Clássica de Nucleação" Metalurgia - ABM, Vol. 30, nº 194, pag. 19, 1974.
- [2] CIBULA, A. - "Grain Control in Solidification Process", Inst. of Metals Conference on Grain Control, Univ. of Sussex. Março, 1969.
- [3] PRATES, M. - "Refino de Grão de Fundidos e Lingotes", Máquinas e Metais, Vol. 10, pag. 40, outubro, 1975.
- [4] WINEGARD, W.C. and CHALMERS, B. - Trans. ASM, Vol. 46, pag. 1214, 1953.
- [5] CHALMERS, B. - "The Structure of Ingots", The Journal of the Australian Institute of Metals, vol. 8, nº 3, pag. 255, 1963.
- [6] SOUTHIN, R.T. - Trans. Met. Soc. AIME, vol. 239, pag. 220, 1967.
- [7] SOUTHIN, R.T. - "Dynamic Nucleation of Solidifying Metals", Proceedings of the Conference on "The Solidification of Metals" ISI Publication 110, pag. 305, Dezembro, 1967.
- [8] ROSENHAIN, W. - J. Inst. Metals, vol. 35, pag. 282, 1926.
- [9] MORANDO, R., FISSOLO, J. y BILONI, H. - "Refinamiento de Grano por Aditivos en Al y sus Aleaciones", Boletim OEA-CNEA/PMM/C-40, Buenos Aires, novembro, 1970.
- [10] LANE, D.H., CUNNINGHAM, J.W. and TILLER, W.A. - "The Application of Ultrasonic Energy to Ingot Solidification (i), Trans. Met. Soc. AIME, Vol. 218, pag. 985, 1960.
- [11] O'HARA, S. and TILLER, W.A. - Stanford University, DMS Reports nº 66-11 and 66-25, 1966.

- [12] JACKSON, K.A., HUNT, J.D., UHLMANN, D.R. and SEWARD, T.P. III
Trans. Met. Soc. AIME, Vol. 236, pag. 149, 1966.
- [13] HOGAN, L.M. and SOUTHIN, R.T. - Cast Metals Res., Vol. 4,
pag. 1, 1968.
- [14] WALKER, J.L. - Physical Chemistry of Process Metallurgy (Ed.
by G.R. St. Pierre), Interscience, N.Y. Vol. II, pag.
845, 1961.
- [15] TARSHIS, L.A., WALKER, J.L. and RUTTER, J.W. - Met. Trans.,
Vol. 2, pag. 2585, 1971.
- [16] CIBULA, A. - "the Mechanism of Grain Refinement of Sand Castings
in Aluminium Alloys", J. Inst. Metals, Vol. 76, pag.
321, 1940-50.
- [17] DUWEZ, P. and WILLENS, R.H. - "Rapid Quenching of Liquid
Alloys", Trans. Met. Soc. AIME, Vol. 227, pag. 362, 1963.
- [18] CROSLLEY, P.B., DOUGLAS, A.W., and MONDOLFO, L.F. - "Interfa-
cial Energies in Heterogeneous Nucleation", Proceedings
of the Conference on "The Solidification of Metals" -
Isi Publication 110, pag. 10, dezembro, 1967.
- [19] HUGHES, I.C.H. - "Progress in Cast Metals", Inst. Metallurgists,
London, 1971, pag. 1.
- [20] GLASSON, E.L. and EMLEY, E.F. - "Heterogeneous Nucleation in
the Solidification of Aluminium and Magnesium Alloys"
Proceedings of the Conference on "The Solidification of
Metals" - ISI P110, pag. 1, dezembro, 1967.
- [21] BHAMBRI, A.K. e KATTAMIS, T.Z. - Met. Trans., Vol. 2, pag.
1869, 1971.
- [22] EMLEY, E.F. - "Principles of Magnesium Technology", Pergamon,
1966.
- [23] Cissé, J., KERR, H.W. and BOLLING, G.F. - "The Nucleation and
Solidification of Al-Ti Alloys", Met. Trans., Vol. 5,
pag. 633, 1974.

- [24] MAXWELL, I. and HELLAWELL, A. - "The Constitution of the System Al-Ti-B With Reference to Aluminium - base Alloys", Met. Trans., Vol. 3, pag. 1487, 1972.
- [25] MARCANTONIO, J.A. and MONDOLFO, L.F. - "Grain Refinement in Aluminium Alloyed with Titanium and Boron", Met. Trans. Vol. 2, pag. 465, 1971.
- [26] DAVIES, F.G., DENNIS, J.M. and HELLAWELL, A. - "The Nucleation of Aluminium Grains in Alloys of Aluminium with Titanium and Boron", Met. Trans., Vol. 1, pag. 275, 1970.
- [27] GREBE, W. and GRIMM, H.P. - "Aluminium, vol. 43, pag. 673, 1967.
- [28] NAZAR, A.M.M. - "Estudo do Comportamento do Nióbio como Agente Refinador de Grão do Alumínio". Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Campinas - UNICAMP - para obtenção de Grau de Mestre, 1977.
- [29] KONDIC, V. - Metallurgical Principles of Founding - Edward Arnold, London, 1968.
- [30] VERAGA, V.E. and BRODY, W. - INCRA Project 137, Interim Report, 1970.
- [31] DAVIES, G.J. - "Solidification and Casting" - Applied Science London, 1973, pag. 107.
- [32] EBORALL, M.D. - "Grain Refinement of Aluminium and its Alloys by Small Additions of Other Elements", J. Inst. Metals Vol. 76, pag. 295, 1949/50.
- [33] BOWEN, H.G. and BERNSTEIN, H. - "Effect of Sixteen Alloying Elements Upon the Grain Size of Cast 4,5% Cooper - Aluminium Alloy", Trans. A.S.M., Vol. 40, pag. 209, 1948.
- [34] CROSSLEY, F.A. and MONDOLFO, L.F., J. Metals, vol. 3, pag. 1143, 1951.

- [35] CORNISH, A.J. - "The Influence of Boron on the Mechanism of Grain Refinement in Dilute Aluminium - Titanium Alloys" Metal Science, Vol. 9, pag. 477, 1975.
- [36] SOUTHIN, R.T. - "The Influence of Low-Frequency Vibration on the Nucleation of Solidifying Metals", J. Inst. Metals Vol. 94, pag. 401, 1966.
- [37] FRAWLEY, J.J. and CHILDS, W.J. - "Dynamic Nucleation of Supercooled Metals", Trans. Met. Soc. AIME, vol. 242, pag. 256, 1968.
- [38] JOHNSTON, W.C. KOTLER, G.R., O'HARA, S., ASHLOM, H.V. and TILLER, W.A. - "Grain Refinement via Electromagnetic Stirring During Solidification", Trans. Met. Soc. AIME, Vol. 233, pag. 1856, 1965.
- [39] COLE, G.S., and BOLLING, G.F. - "Augmented Natural Convection and Equiaxed Grain Structure in Casting", Trans. Met. Soc. AIME, Vol. 236, pag. 1366, 1966.
- [40] O'HARA, S. and TILLER, W.A. - "On the Mechanisms of Crystal Multiplication During Solidification in the Presence of Fluid Motion", Trans. Met. Soc. AIME, Vol. 239, pag. 497, 1967.
- [41] COLE, G.S. and BOLLING, G.F. - "Enforced Fluid Motion and the Control of Grain Structures in Metal Castings" - Trans. Met. Soc. AIME, vol. 239, pag. 1824, 1967.
- [42] TILLER, W.A. and O'HARA, S. - "On the Mechanisms of Crystal Multiplication During Solidification in the Presence of Fluid Motion" - Proceedings of the Conference on "The Solidification of Metals" - ISI Publication 110 pag. 27, dezembro, 1967.
- [43] WOJCIECHOWSKI, S. and CHALMERS, B. - "The Influence of Mechanical Stirring on the Columnar to Equiaxed Transition in Aluminium - Copper Alloys, Trans. Met. Soc. AIME, vol. 242, pag. 690, 1968.

- [44] ARRUDA, A.C.F., e PRATES, M. - "Refino de Grão de Ligas Al-Cu por meio de Agitação Mecânica do Sistema Metal/Molde" Trabalho a ser apresentado no XXXIII Congresso da Associação Brasileira de Metais, Rio de Janeiro, julho, 1978.
- [45] ARRUDA, A.C.F. - "Controle da Estrutura de Solidificação de Ligas Alumínio,- Cobre por Meio de Agitação Mecânica do Sistema Metal/Molde", 4º Relatório Técnico Semestral Encaminhado a Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) - Projeto FINEP/SOLIDIFICAÇÃO/UNICAMP-IF 241, pag. 26, novembro 1977.
- [46] MELLO, J.D.B. - "Efeito da Vibração Mecânica na Estrutura de Peças Fundidas" - Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Campinas - UNICAMP - para obtenção do grau de mestre, 1978.
- [47] RICHARDS, R.S. and ROSTOKER, W. - "The Influence of Vibration on the Solidification of an Aluminium Alloy". Trans. ASM, Vol. 48, pag. 885, 1956.
- [48] CUPINI, N.L., CAMPOS, C.A.B., NAZAR, A.M.M. e CAMPOS, M.P. - "Refino de Grão na Solidificação do Alumínio pela Aplicação de Revestimentos Efervescentes". Metalurgia-ABM, Vol. 33, nº 230, pag. 21, 1977.
- [49] CUPINI, N.L. and CAMPOS, M.P. - "Aluminium Grain Refinement by Crystal Multiplication Mechanism Stimulated by Hexachloroethane Additions to the Mould Coating". Proceedings of the "Sheffield International Conference on Solidification and Casting", Sheffield, July, 1977, pag. 3211.
- [50] NAZAR, A.M.M., CUPINI, N.L. e CAMPOS, M.P. - "Efeito da Temperatura de Vazamento sobre a Eficiência do Refino de Grão do Alumínio Comercial por meio da Aplicação de Recobrimento Efervescente no Molde" - Contribuição Técnica ao XXXII Congresso Anual da ABM, São Paulo, 1977, escolhido para ser publicado na "International Castings - AFS.

- [51] ROBERT, M.H., CUPINI, N.L. e CAMPOS, M.P. - "Aplicação do Processo de Refino de Grão Via Revestimentos Voláteis de Lingoteiras na Solidificação de Alumínio, Chumbo, Zinco, Estanho, Alumínio-Cobre e Silumin". Contribuição Técnica ao XXXIII Congresso Anual da ABM, Rio de Janeiro, Julho, 1978.
- [52] LANE, D.H. and TILLER, W.A. - "The Application of Ultrasonic Energy to Ingot Solidification (II)", Trans., Met. Soc. AIME, vol. 218, pag. 991, 1961.
- [53] SPITTLE, J.A., DELLAMORE, G.W. and SMITH, R.W. - "Formation of Equiaxed Zone in Small Ingots", Proceedings of the Conference on "The Solidification of Metals", ISI Publication 110, pag. 318, 1968.
- [54] COLE, G.S. - "Transport Processes and Fluid Flow in Solidification" - Seminário sobre solidificação da ASM, Filadélfia, 1969.
- [55] FLEMINGS, M.C. - "Solidification Processing", McGraw-Hill, N.Y., 1974, pag. 266.
- [56] SICHA, W.E. and BOEHM, R.C. - Trans. AFS, Vol. 56, pag. 398, 1948.
- [57] DELAMORE, G.W. and SMITH, R.W. - "The Mechanisms of Grain Refinement in Dilute Aluminium Alloys" Metal. Trans. vol. 2, pag. 1733, 1971.

CAPÍTULO IV

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

IV.1 - MATERIAIS UTILIZADOS NAS EXPERIÊNCIAS

A Tabela IV.1 apresenta os metais e ligas utilizadas nas experiências, fornecendo ainda, respectivamente seus graus de pureza. As análises químicas para determinação do grau de pureza dos metais e ligas foram realizadas "via úmida" através dos Laboratórios de Análises da Metal Leve S.A.

Pode-se facilmente observar na Tabela IV.1 que os metais e Ligas utilizados apresentam "grau de pureza comercial" propositalmente assim escolhidos com a finalidade de traduzir através das experiências uma maior proximidade do que acontece na prática.

A Tabela IV.2 apresenta os materiais utilizados como recobrimento de lingoteiras, escolhidos tendo-se como critérios, sempre que possível, a passividade química, relativa ao metal do lingote, uso corrente na prática de fundição, facilidade de aplicação antes do vazamento, facilidade de limpeza após o vazamento, além de fácil disponibilidade comercial. Estes critérios podem não traduzir um rigor científico na escolha dos recobrimentos, todavia, tem a finalidade de encarar tal escolha com bom senso diante de um processo de refino de grão totalmente original, que além de não apresentar um histórico como ponto de partida pretende manter, sempre que possível, uma conotação prática. Com efeito, a única citação da literatura com relação à influência do recobrimento volátil sobre a estrutura do fundido deve-se a *Genders* e *Bailey*⁽¹⁾, que se preocuparam principalmente em alertar as possíveis modificações que poderiam ocorrer com a estrutura de latões pela utilização de óleos, resinas ou ceras, aparentemente passivos com relação ao processo de solidificação, comumente utilizados como protetores de lingoteiras ou moldes permanentes contra a "pega" do metal.

A Tabela IV.3 apresenta aditivos e inoculantes empregados nas experiências. O refinador de grão do Alumínio à base de Titânio-Boro, foi utilizado para obtenção de estruturas com

METAL OU LIGA	COMPOSIÇÃO QUÍMICA - PORCENTAGEM EM PESO											
	Al	Zn	Pb	Sn	Si	Fe	Cu	Mg	Mn	Cr	Ni	CLASSIFICAÇÃO ABNT
ALUMÍNIO	RESTO 0,005	-	-	-	0,12	0,09	0,002	0,19	0,002	-	0,004	Al 1100 com 0,19% Mg
CHUMBO	-	0,002	RESTO	0,87	-	0,02	0,064	-	-	-	-	Chumbo Refinado
ZINCO	-	RESTO	0,10	0,20	-	0,018	-	-	-	-	-	Zinco Intermediário
ESTANHO	-	0,026	0,05	RESTO	-	0,05	0,007	-	-	-	-	Estanho 99,80% - A
COBRE	-	-	0,002	-	0,09	-	RESTO	-	-	0,27	-	Cobre ligado
SILUMIN	86,45	0,25	-	-	11,90	0,55	0,10	0,60	0,15	-	-	ABNT - 46510

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

PRODUTO	COMPOSIÇÃO	FORMA DE UTILIZAÇÃO	FABRICANTE
Dycote 39 ^(a)	Base de Alumina	DY 39 dissolvido em água na proporção de 5:6 em peso.	FOSECO
Tinta Brax ^(a)	Base de pó de Grafite	Brax dissolvida em álcool na proporção de 2:3 em peso.	PROFUNDIR
Esmalte Sintético ^(b)	Base de pó de Alumínio	Na mesma forma apresentada pelo fabricante.	IDEAL
Verniz Sintético ^(c)	Base de Resinas	Na mesma forma apresentada pelo fabricante.	IDEAL

(a) De uso tradicional em fundição.

(b) De uso esporádico em fundição para casos especiais.

(c) De uso pouco comum em fundição, todavia citado por *Genders e Bailey*⁽¹⁾.

TABELA IV.2 - Materiais utilizados como recobrimento de lingoteiras.

PRODUTO	COMPOSIÇÃO E PROPRIEDADES	FORMA DE UTILIZAÇÃO	FABRICANTE
NUCLEANT 2	Composto de Sal de Titânio, Sal de Boro e Hexacloroetano com fórmulas químicas (a) : K_2TiF_6 e KBF_4	Na forma apresentada da pelo fabricante	FOSECO
HEXACLOROETANO (OU PERCLOROETANO OU CLORETO DE CARBONO) (3)	Fórmula: CCl_3CCl_3 Forma Cristalina: Romboédrica Densidade: 2,091 g/ml Sublimação: 187°C Solubilidade: Insolúvel em água e muito solúvel em álcool ou éter	Na forma apresentada da pelo fabricante	FOSECO

(a) A proporção entre os sais e o Hexacloroetano pertencem à patente da FOSECO. As fórmulas químicas foram retiradas da literatura⁽²⁾, e representam a forma de inoculação usual do Titânio-Boro.

TABELA IV.3 - Aditivos e inoculantes utilizados nas experiências.

grãos refinados de referência, sendo escolhido o Nucleant 2 de fabricação FOSECO, devido ao seu consagrado emprego nesta técnica. O aditivo, introduzido aos recobrimentos constantes da Tabela IV.2, é o Hexacloroetano, escolhido com base nas suas propriedades, principalmente a de se volatilizar à 187°C , temperatura esta compatível com a transformação de fase do Alumínio (660°C), além de ser de uso frequente em fundição como desgaseificador do Alumínio e suas ligas.

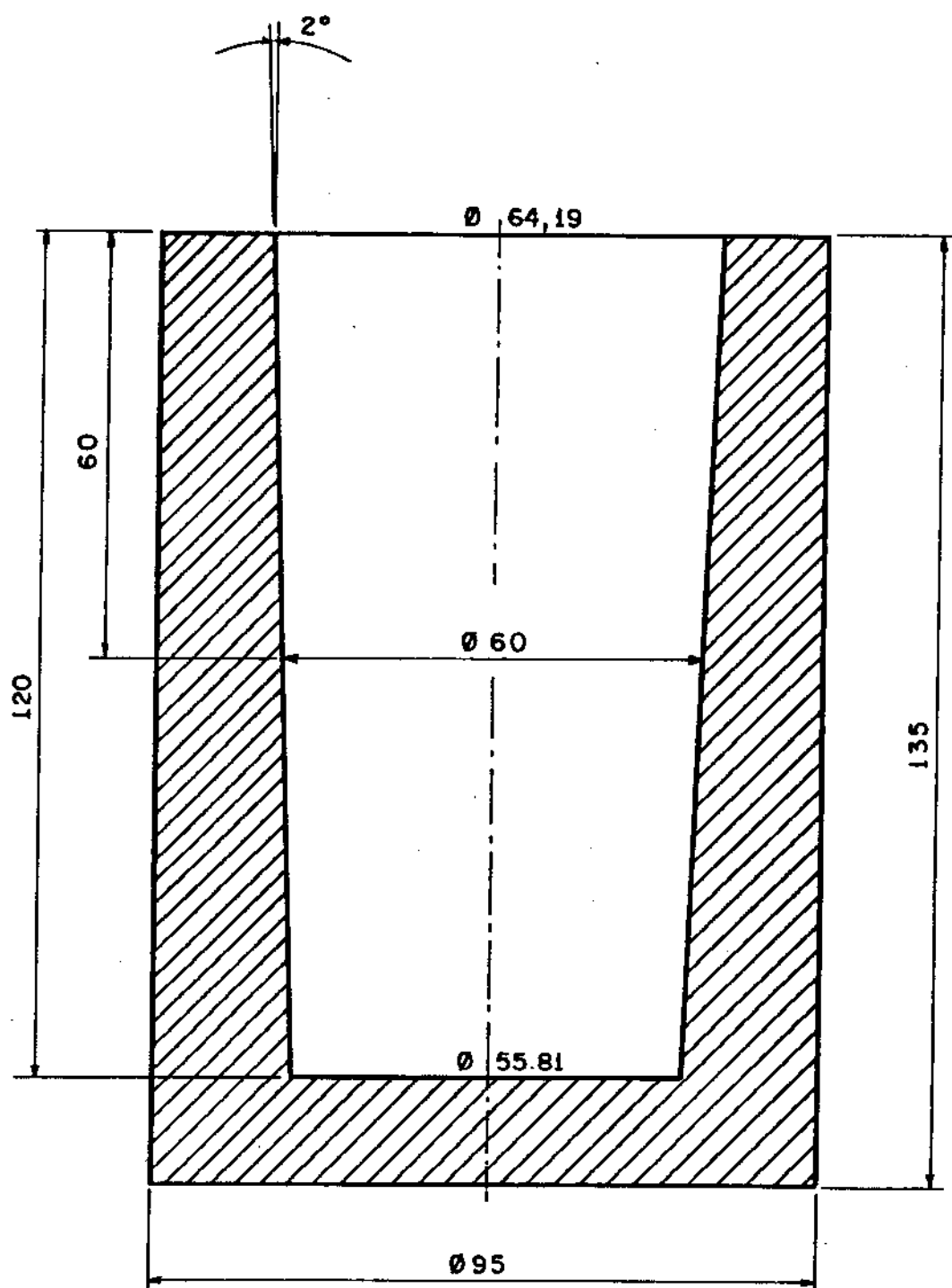
IV.2 - LINGOTEIRAS

As experiências foram efetivadas através do vazamento do metal líquido em lingoteiras de aço e de areia cujas dimensões podem ser retiradas da Figura IV.1. No caso das lingoteiras de areia foi aplicada uma camada de aproximadamente 3mm de argamassa preparada com pó refratário de granulação muito fina, para minimizar a possível passagem da substância volatilizada através de suas paredes. As lingoteiras com as dimensões constantes na Figura IV.1 (a) foram as primeiras empregadas no presente trabalho e tais dimensões foram escolhidos com o fim de caracterizar uma escala piloto. As demais foram frutos de realimentação durante o trabalho tendo em vista a influência do tempo total de solidificação no rendimento do processo de refino de grão, conforme será visto nos próximos capítulos.

IV.3 - PREPARAÇÃO E APLICAÇÃO DOS REVESTIMENTOS

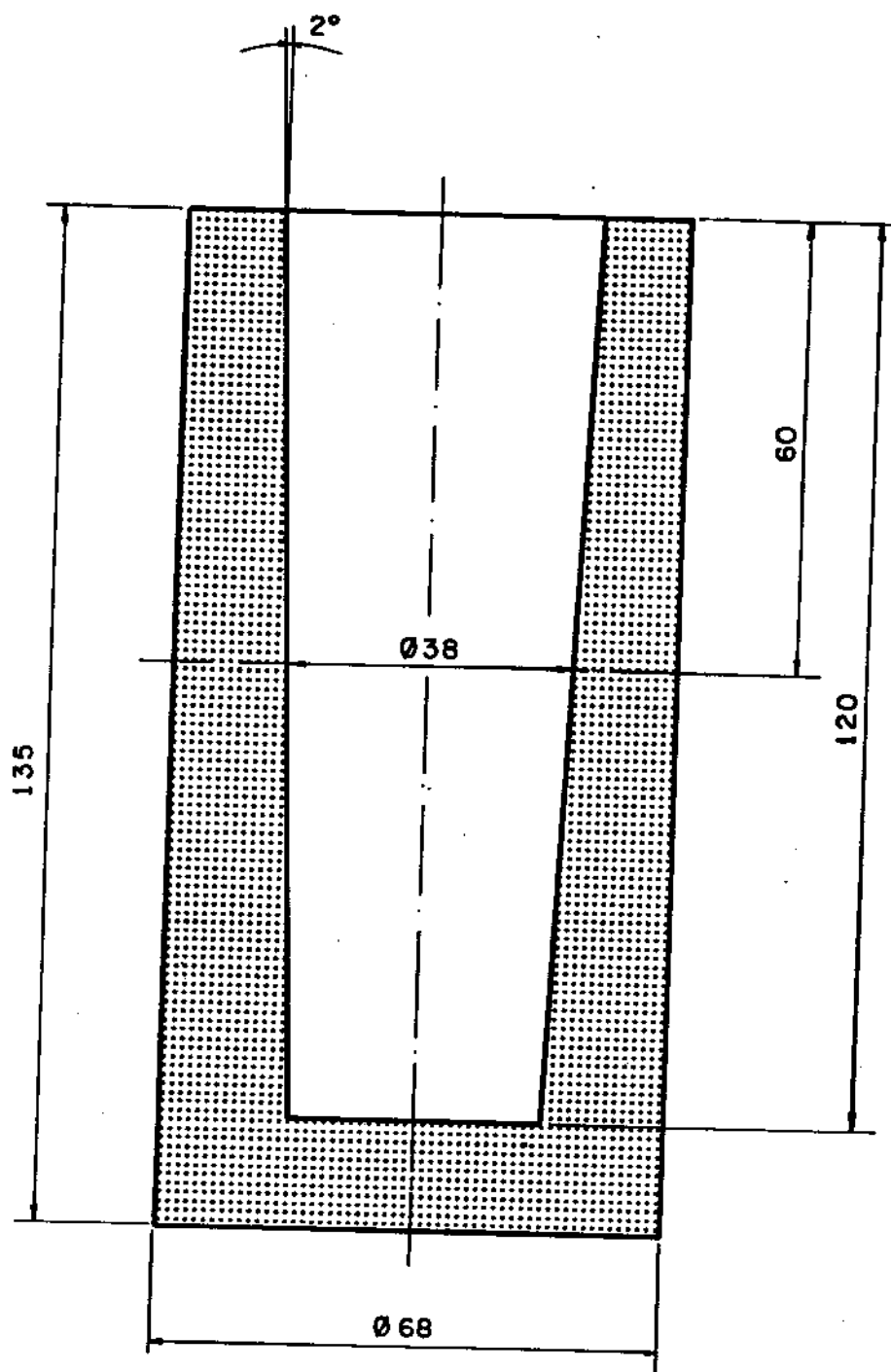
A preparação dos recobrimentos se encontra resumida na Tabela IV.2 à menos da adição da substância volátil hexacloroetano. Tais adições foram realizados tomando-se como referência o peso do recobrimento. Em uma primeira série de experiências a proporção de hexacloroetano foi mantida constante em 50% e variou-se o tipo de recobrimento. Após a otimização do mesmo, recaída sobre o Dycote 39 (vide adiante), variou-se a proporção de hexacloroetano no intervalo 0% a 70% para os valores (0%, 2,5%, 5%, 10%, 20%, 35%, 50% e 70%) com a finalidade de explorar sua influência.

Várias tentativas foram realizadas no sentido de aplicar os recobrimentos através de revolver compressor ou mesmo bombas de pulverização e pintura comuns, com a finalidade de obter uma



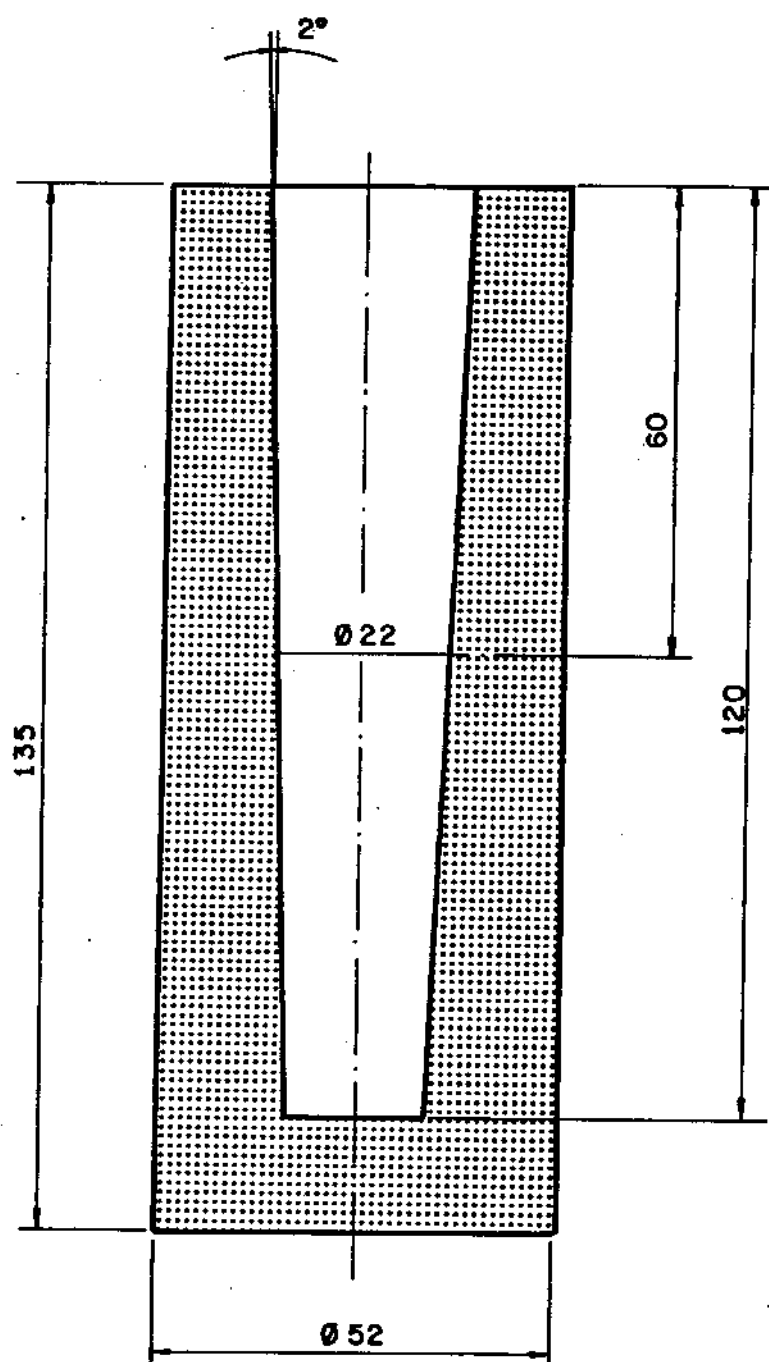
(a)

FIGURA IV.1 - (Continua)



(b)

FIGURA IV.1 - (Continua)



(c)

FIGURA IV.1 - Forma e dimensões das lingoteiras, utilizadas no presente trabalho.

- (a) em aço e em areia
- (b) em areia
- (c) em areia

película a mais uniforme possível do recobrimento sobre a lingoteira, porém todas sem êxito por ser o hexacloroetano, formado de grãos cristalinos insolúveis no caso do Dycote 39 e em excesso nas soluções com os demais recobrimentos (soluções saturadas). A aplicação foi adequada com o uso de pincéis, tomando-se sempre muito cuidado em manter a mistura recobrimento mais adição de hexacloroetano sempre homogênea por agitação com bastão de vidro. O emprego de pincéis para aplicação dos recobrimentos apresentou a única desvantagem de impor uma operação totalmente manual e portanto morosa (fator de menor importância). Por outro lado, as películas de recobrimento conseguidas foram bastante uniformes principalmente quando se considera que o acabamento superficial dos lingotes ficou sempre comprometido pela ação da substância volátil durante a solidificação da primeira camada de metal. Além disso o uso de pincéis para aplicação de recobrimento é extremamente frequente na prática.

Antes da aplicação do recobrimento, a superfície interna da lingoteira foi sempre mantida perfeitamente limpa, totalmente livre de quaisquer impurezas ou óxidos, limpeza esta executada através de lixamento e em seguida com algodão embebido em álcool. Após a limpeza, a lingoteira foi sempre aquecida à temperatura da ordem de 60°C , para em seguida receber a aplicação dos revestimentos. Esta temperatura para aplicação do recobrimento foi escolhida baixa (na prática, a aplicação do Dycote 39 se dá em lingoteiras aquecidas na faixa de 100°C à 120°C), com a finalidade de permitir a aplicação do recobrimento sem provocar a volatilização do hexacloroetano antes da operação de vazamento, tendo em vista que a medida que a temperatura sobe, mesmo antes de atingir a de volatilização, tal fenômeno começa a acontecer proporcionalmente de forma acentuada e progressiva.

IV.4 - FUSÃO E VAZAMENTO

Os metais e ligas foram fundidos em cadinhos Salamander de Carbetto e Silício em forno de resistência elétrica com potência de 7 Kw do tipo "poço" com capacidade de atingir temperaturas da ordem de 1000°C a 1200°C tendo como fator limitante sua resistência elétrica de fio Kanthal A-1 de diâmetro 3 mm. A operação de vazamento foi realizada procurando-se manter sempre que possível as mesmas condições operacionais, em lingoteiras recém

recobertas internamente para evitar a eventual ação do meio ambiente sobre o recobrimento. Os superaquecimentos variaram sempre entre 25°C e 150°C , quando da análise da influência deste parâmetro no processo e foi sempre mantido em torno de 60°C nas demais experiências.

IV.5 - MEDIDA DE TEMPOS E TEMPERATURAS

O tempo total de solidificação foi medido por dois processos diferentes: processo visual através de cronômetros válido para metais puros ou comercialmente puros que consiste em observar o fechamento do rechupe, e processo instrumental através do registro de temperaturas por termopar mergulhado no metal que se solidifica (vide Figura IV.2), posicionado no ponto de fechamento do rechupe. Em qualquer dos casos, o tempo total de solidificação é considerado como sendo o tempo transcorrido desde o instante do vazamento até o instante em que toda a massa de metal líquido esteja solidificada. Para metais puros ou de pureza comercial ou mesmo para ligas com baixo teor de soluto, em que a interface de crescimento apresenta uma zona pastosa suficientemente pequena, o processo visual por cronometragem se apresenta vantajoso pela sua maior facilidade e simplicidade de aplicação aliada a exatidão que pode apresentar na resposta, fato este facilmente comprovado, pela comparação com o outro método de medida. É importante salientar que a exatidão na resposta que o processo visual apresenta é resultado da fácil caracterização do instante inicial do vazamento e do instante em que a última porção de líquido se solidifica, diante de lingotes que apresentam pouca ou desprezível zona pastosa. Tal processo, entretanto, não é comumente aceito cientificamente sem que haja um número mínimo de coincidências com o outro processo, pois apesar de exato não é caracterizado por boa precisão. O processo instrumental através de registro de temperaturas por termopar, consiste em extrair da curva de esfriamento do lingote e do conhecimento da velocidade do papel do registrador o tempo total de solidificação. Também neste caso a pureza do metal ou a presença de elementos de liga introduzem uma maior dificuldade de interpretação da curva de esfriamento, pois a presença de segundas fases pode acarretar dúvidas na localização do ponto da curva que corresponde ao último sólido formado. Este processo, perfeitamente aceito cientificamente apresenta maior precisão que o anterior, muito embora a localização do termopar

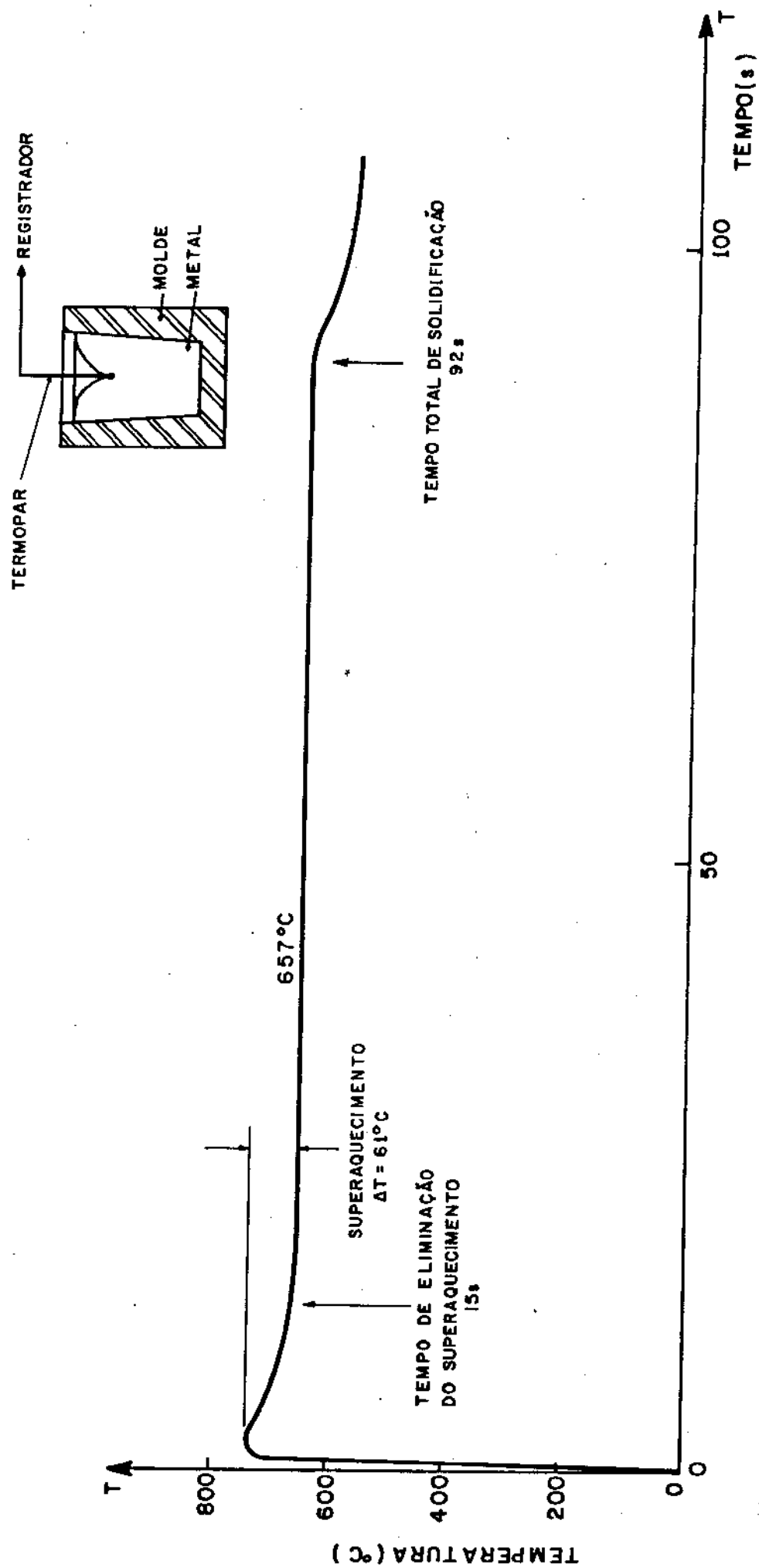


FIGURA IV.2 - Curva de resfriamento típica obtida em registrador de temperaturas em uma das experiências.

quase sempre compromete sua exatidão de resposta. A Figura IV.2, ilustra o processo instrumental.

O tempo de dissipação do superaquecimento, ilustrado também na Figura IV.2, ao contrário do tempo total de solidificação foi medido sempre através do registro da curva de esfriamento do lingote, ou seja por processo instrumental.

O tempo de borbulhamento do recobrimento volátil, de grande importância no presente trabalho, foi medido pelo processo visual por cronometragem. Tal processo foi escolhido, em primeiro lugar por ser visualmente claro o final do borbulhamento do recobrimento volátil pela observação da superfície livre do lingote, e em segundo lugar, por ser extremamente difícil a medida do referido tempo por qualquer outro processo.

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

O superaquecimento foi medido através do registro da curva de esfriamento do lingote que também se encontra ilustrado na Figura IV.2.

IV.6 - INSTRUMENTOS DE OPERAÇÃO, CONTROLE E MEDIDA

A foto da Figura IV.3 dá uma vista de conjunto de todos os instrumentos utilizados no trabalho, ao mesmo tempo que a tabela IV.4 caracteriza cada um dos instrumentos segundo indicado na própria Figura IV.3.

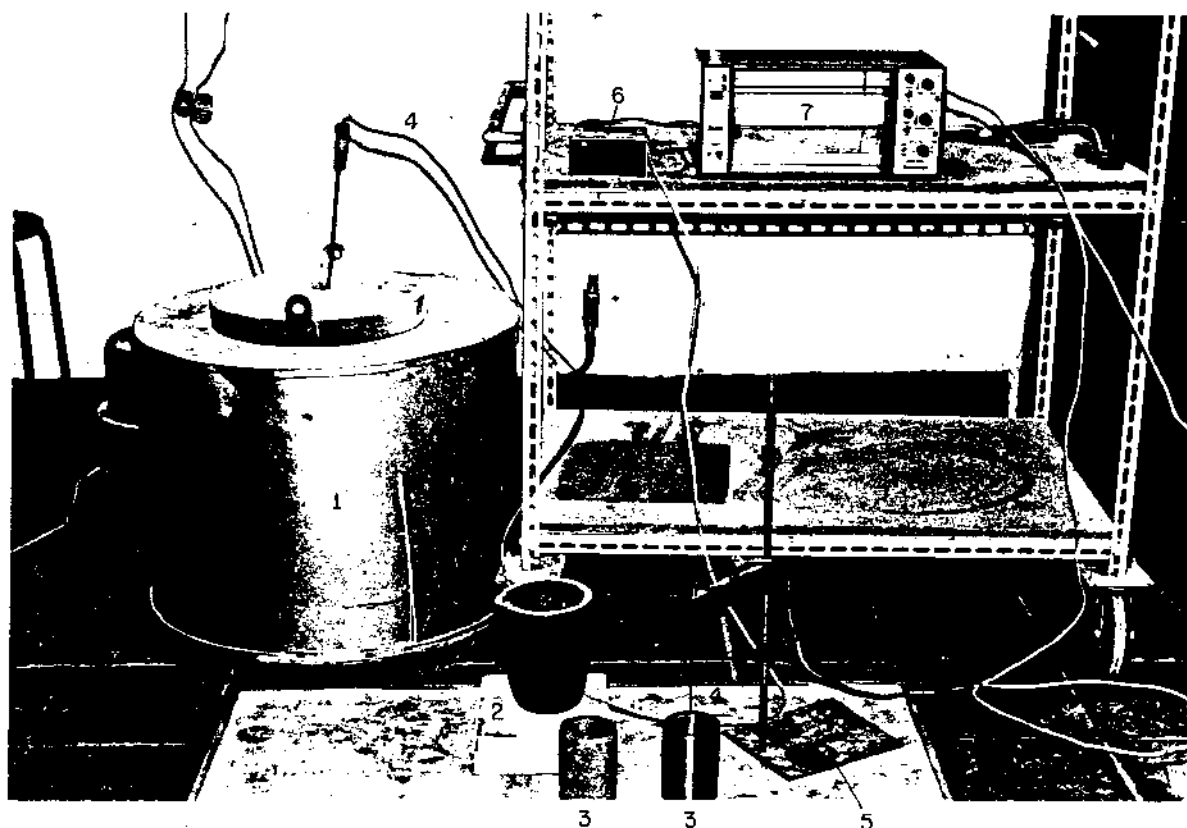


FIGURA IV.3 - Vista de conjunto dos instrumentos utilizados no trabalho.

Nº DE ORDEM	INSTRUMENTO DE OPERAÇÃO, CONTROLE OU MEDIDA	CARACTERÍSTICAS
1	Forno de Fusão	Elétrico, de resistência, potência 7kW, capacidade 1000 a 1200°C limitada pela resistência de Fio Kanthal A 1 Ø 3mm.
2	Cadinho	Cadinhos de Carboneto de Silício marca Salamander
3	Lingoteiras	(a) De aço com diâmetro interno 60 mm e altura interna 120mm; (b) Idem de areia.
4	Termopares	(a) Cromel-Alumel, diâmetro externo do tubo de proteção 6mm, para controle da temperatura do metal líquido. (b) idem com diâmetro do tubo de proteção 1,5mm, para registro de curvas de esfriamento, com a ponta sempre colocada o mais próximo possível da ponta do rechupe onde o último sólido se forma.
5	Suporte Termopar	Suporte com posicionamento do termopar ajustável
6	Indicador Digital de Temperaturas	Marca Leeds & Northrup modelo Numatron 923.
7	Registrador Potenciométrico de temperaturas	Marca YOKOGAWA, tipo 3047, com precisão de $\pm 10^{\circ}\text{C}$, sensibilidade 50 mV e velocidade do papel 20cm/min. para dois canais independentes de registro.

TABELA IV.4 - Listagem dos instrumentos utilizados e suas principais características.

IV.7 - TÉCNICAS METALGRÁFICASIV.7.1 - Análise Macrográfica

Para realização das macrografias todos os lingotes foram seccionados longitudinalmente ao meio por operação de serramento e em seguida usinados por operação de torneamento de faceamento, sendo as condições de usinagem, nestas operações, as mais suaves possíveis com o fim de se evitar aquecimentos e esforços de corte excessivos que pudessem caracterizar alguma alteração estrutural, como por exemplo a recristalização. Tais cuidados não foram suficientes no caso dos lingotes de Chumbo, de Estanho e de Zinco, nos quais os grãos recristalizados mecânica ou termicamente durante a usinagem por serra e torno, tiveram que ser removidos por lixamento com lixas de granulação muito fina. De maneira geral, as lixas utilizadas foram as de granulação, 180, 220, 400 e 600 para somente então levar o lingote ao ataque metalográfico. A Tabela IV.5, condensa os reagentes utilizados para os ataques metalográficos com relação aos materiais dos lingotes.

METAL OU LIGAS DO LINGOTE	REAGENTES PARA MACROGRAFIAS
Alumínio Comercial	Solução constituído de 64 ml de Ácido Clorídrico, 16 ml de Ácido Nítrico e 4 ml de Ácido Fluorídrico.
Ligas Alumínio-Cobre (1% e 5% Cobre)	Reagente de Keller para macrografia ou seja: 15 ml de Ácido Fluorídrico, 4,5 ml de Ácido Nítrico, 9,0 ml de Ácido Clorídrico 271,5 de Água Destilada.
Chumbo	Reagente de Russel ou seja, Mistura 1:1 das seguintes soluções: (a) 15g Molibdato de Amônia, 100 ml de Água Destilada; (b) 6 partes de Ácido Nítrico, 4 partes de Água Destilada.
Estanho	Solução saturada de persulfato de amônio
Zinco	Ácido Clorídrico concentrado

TABELA IV.5 - Reagentes utilizados nos ataques macrográficos.

IV.7.2 - Análise Micrográfica

Para realização das micrografias, efetivadas através de microscópio ótico e eletrônico foram preparadas amostras por técnicas metalográficas normais e eletrolíticas. A Tabela IV.6 condensa os reagentes utilizados nestes casos.

METAL OU LIGA DO LINGOTE	REAGENTES PARA MICROGRAFIAS
Alumínio Comercial	Polimento eletrolítico em superfície polida (Polisec modelo C-20) com eletrólito: 78 ml de Ácido Perclórico, 50g de Ácido Tartárico, 100 ml Butilglicol, 700 ml de Álcool Etílico, 100 ml de Água Destilada. Voltagem 40V. Amperagem 35A. Tempo de polimento 60s.
Ligas Alumínio-Cobre (1% e 5% de Cobre)	Reagente de Keller ou seja: 2 ml de Ácido Fluorídrico, 3 ml de Ácido Clorídrico, 5 ml de Ácido Nítrico e 190 ml de Água.
Liga-Alumínio-Silício (Silumin)	Ácido Fluorídrico (0,5%) em Água.
Chumbo	30 ml de Ácido Acético, 40 ml de Ácido Nítrico e 160 ml de Água.
Estanho	5 ml de Ácido Clorídrico, 2 gramas de Cloreto Férrico, 30 ml de Água e 60 ml de Álcool.
Zinco	Solução de 20% de Ácido Cromico e 1 grama de Sulfato de Sódio.

TABELA IV.6 - Reagentes utilizados nos ataques micrográficos.

IV.8 - TÉCNICA DE QUANTIFICAÇÃO DO GRAU DE REFINO

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

A porcentagem da zona refinada foi medida através de método planimétrico aplicado sobre a metade inferior dos lingotes solidificados no trabalho considerando que a metade superior tenha atuado como se fora um massalote, onde se concentraram todos defeitos entre eles principalmente o rechupe. A Figura IV.4 ilustra as regiões acima caracterizadas.

O tamanho de grão, medido por amostragem sobre a região estratégica da zona equiaxial, conforme indica a Figura IV.4, foi obtido através de método contemplado na literatura, de autoria de *Hilliard*⁽⁴⁾ que permite estimar o tamanho de grão relacionado ao número de contagens das intersecções dos contornos de grão com uma circunferência de diâmetro conhecido. Tal método pode ser aplicado superpondo-se uma circunferência de diâmetro conhecido sobre uma macro ou uma micrografia (solução adotada neste trabalho conforme ilustra Figura IV.5) ou sobre um microscópio de projeção ou ainda diretamente sobre a amostra com lentes apropriadas (circunferências desenhadas sobre a lente). O método recomenda uma rotina de procedimento que se encontra descrita no ANEXO 4, que permite calcular com base no número de intersecções entre os contornos de grão e a circunferência, o tamanho médio de grão (ϕ) e o intervalo de confiança deste tamanho médio para 95% de certeza.

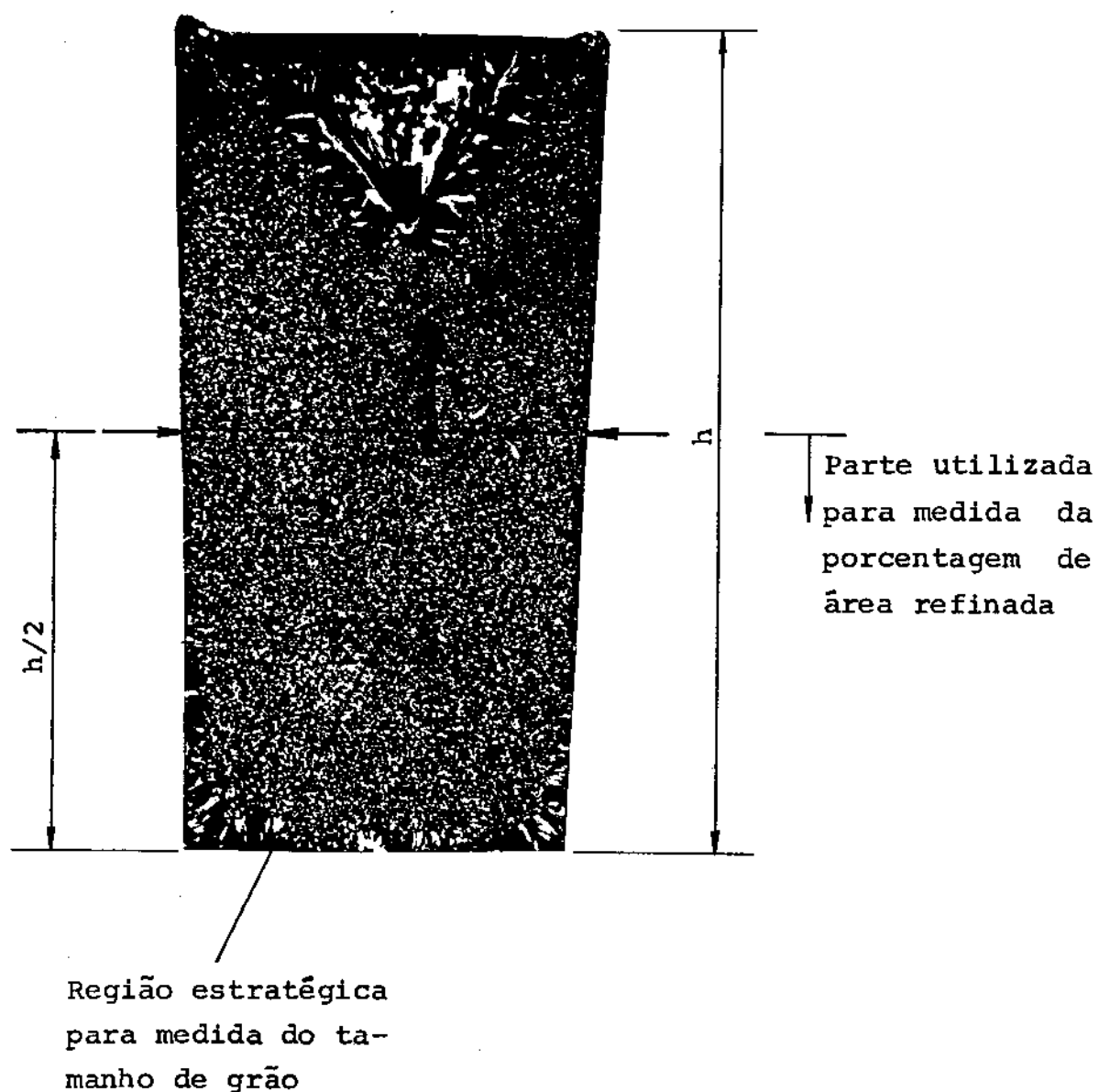


FIGURA IV.4 - Representação esquemática dos lingotes obtidos no presente trabalho na qual são apontadas as regiões para medida da porcentagem de zona equiaxial, e do tamanho de grão.



FIGURA IV.5 - Ilustração do método de contagem de grão utilizado no trabalho. Micrografia de lingote típico (X22)

REFERÊNCIAS

- [1] GENDERS, R. and BAILEY, G.L. - "The Casting of Brass Ingot" (B.N.F.M.R.A.), London, 1934, pag. 89.
- [2] GLASSON, E.L. and EMLEY, E.F. - "Heterogeneous Nucleation in the Solidification of Aluminium and Magnesium Alloys". Proceedings of the Conference on "The Solidification of Metals", ISI P110 - Brighton 4-7 - dezembro, 1967.
- [3] HODGMAN, C.D., WEAST, R.C. and WALLACE, C.W. - "Handbook of Chemistry and Physics" - Chemical Rubber Publishing Co., Ohio, 1953, pag. 898.
- [4] HILLIARD, J.E. - "Estimating Grain Size by the Intercept Method" - Metal Progress, Vol. 85, nº 5, pag. 99, 1964.

CAPÍTULO V

RESULTADOS OBTIDOS

Tendo em vista o grande volume de resultados obtidos na parte experimental do presente trabalho, e visando a facilidade de acesso a esses resultados, todos os dados a eles relativos se encontram condensados na Tabela V.1. A primeira coluna da Tabela V.1 corresponde aos números de identificação dos lingotes utilizados para caracterizar uma determinada sequência de experiências. A segunda coluna da Tabela V.1 faz a correspondência entre os dados relativos a um dado lingote e sua macrografia pela simples apresentação do número da figura que a contém.

Ao longo deste capítulo serão colocadas apenas as macrografias que concorram significativamente para compreensão da influência dos diferentes parâmetros analisados no trabalho. As demais, que completam as diferentes séries de experiências aqui desenvolvidas, serão apresentadas no APÊNDICE 3.

Os números entre parêntesis colocados ao lado dos pontos apresentados nos gráficos dos capítulos V e VI se referem aos números das figuras que contém as respectivas macrografias, de tal modo que existe uma perfeita correspondência entre os dados da Tabela V.1, os pontos dos gráficos e as macrografias constantes das Figuras.

V.1.- ESTRUTURAS DE REFERÊNCIAS

Com o fim de comparar a potência de refino de grão do processo desenvolvido neste trabalho, lingotes de referência foram obtidos por inoculação de refinador de grão tradicional do Alumínio, à base de Titânio-Boro (Nucleant 2) através de técnica convencional de inoculação.

A Figura V.1 mostra o resultado obtido quando da utilização de lingoteira de aço recoberta com DYCOTE 39. A Figura V.2 ilustra o caso de lingoteira de areia.

FIGURA Nº	Nº DE IDENTIFICAÇÃO DOS LINGOTES	MATERIAL DO LINGOTE	MATERIAL/DIMENSÃO PRINCIPAL DA LINGOTEI- RA (mm)	RECOBRIMENTO E ADI- ÇÕES DE HEXACLOREO- TANO (%)	INOCULANTE E/OU OBSERVAÇÃO	SUPERAQUECIMENTO (ΔT) (°C)	(ΔT)LINGOTE/(ΔT)CADINHO	TEMPO TOTAL DE SOLIDI- FICAÇÃO (ts) (s)	(ts) REGIST/(ts)CRONOM	TEMPO DE DISSIPAÇÃO DO SUPERAQUECIMENTO (tc) (s)	TAMANHO DE GRÃO + IN- TERVALO DE CONFIANÇA PARA 95% CERTeza SO- BRE 4 MEDIDAS (µm)	PORCENTAGEM DE ÁREA REFINADA (%)	ÍNDICE DE REFINO RE- LATIVO (DEFINIDO NO CAPÍTULO VI)
V.4	1A	A1	Aço/060	DY 39	-	38/60	38/60	53/65	53/65	11,1	802 ± 62	29	0,24
V.1	2A	A1	Aço/060	DY 39	Nucleant 2 (Instruções FOSECO)	6/-	6/-	52/61	52/61	14,1	670 ± 83	100	1
V.12	3A	A1	Aço/060	DY 39	C2Cl6 (inocu- lação, idem V.1)	42/-	42/-	53/64	53/64	14,1	1520 ± 563	34	0,15
A3.1	5A	A1	Aço/060	DY 39 + 2,5%de C2Cl6	-	43/60	43/60	57/-	57/-	9,3	4112 ± 694	0	0,0
A3.2	6A	A1	Aço/060	DY 39 + 5,0% de C2Cl6	-	27/60	27/60	56/-	56/-	9,0	709 ± 54	51	0,5
V.19	7A	A1	Aço/060	DY 39 + 10% de C2Cl6	-	47/60	47/60	61/80	61/80	10,2	213 ± 20	96	3,0
A3.3	8A	A1	Aço/060	DY 39 + 20% de C2Cl6	-	-/60	-/60	-/69,4	-/69,4	-	192 ± 10	96	3,37
V.20	9A	A1	Aço/060	DY 39 + 35% de C2Cl6	-	47/60	47/60	69/-	69/-	9,6	335 ± 27	94	1,90
V.5	10A	A1	Aço/060	DY 39 + 50% de C2Cl6	-	78/60	78/60	66/70	66/70	12,0	209 ± 35	90	2,88
V.21	11A	A1	Aço/060	DY 39 + 70% de C2Cl6	-	61/60	61/60	92/103	92/103	15,0	175 ± 10	89	3,40

Continua ...

A3.4	12A	A1	Aço/060	DY 39 + 10% de C ₂ Cl ₆	-	-/60	-/71	-	258 ± 36	95	2,47
A3.5	13A	A1	Aço/060	DY 39 + 35% de C ₂ Cl ₆	-	-/60	-/71,8	-	231 ± 17	53	2,68
V.34	14A	A1	Aço/060	DY 39	-	-/60	-/281,5	-	2506 ± 563	0	0,0
V.2	15A	A1	Areia/060	DY 39	Nucleant 2 (Instruções FOSECO)	-/60	-/269,8	-	586 ± 66	100	1
V.35	17A	A1	Areia/060	DY 39 + 10% de C ₂ Cl ₆	-	87/60	309/330	26	2972 ± 572	0	0,0
V.36	18A	A1	Areia/060	DY 39 + 20% de C ₂ Cl ₆	-	-/40	259/-	9,5	372 ± 41	22	0,4
A3.6	19A	A1	Areia/060	DY 39 + 35% de C ₂ Cl ₆	-	-/60	-/261	19,8	2928 ± 317	0,0	0,0
V.37	20A	A1	Areia/060	DY 39 + 20% de C ₂ Cl ₆	-	-/5	201/-	0,0	297 ± 17	100	2,3
A3.7	21A	A1	Areia/060	DY 39 + 20% de C ₂ Cl ₆	-	-/12	248/-	3,2	307 ± 22	81	1,8
V.38	22A	A1	Areia/038	DY 39 + 20% de C ₂ Cl ₆	-	80/60	241/185,4	18	324 ± 44	62	1,29
V.39	23A	A1	Areia/022	DY 39 + 20% de C ₂ Cl ₆	-	78/60	-/99,2	8,4	191 ± 6	100	3,50
V.13	P7	A1	Aço/060	Lingoteira Po- lida	1% C ₂ Cl ₆ (Rel peso Lingote) Fundo Lingo- teira	-/60	-/ 87,2	-	313 ± 44	85	1,83
V.3	ABM 3R	A1	Aço/060	DY 39	-	-/100	-/-	-	4250 ± 777	0	0,00
A3.8	ABM 61	A1	Aço/060	DY 39 + 20% de C ₂ Cl ₆	-	24/60	24/78	6,0	254 ± 27	96	3,52
V.27	ABM 6	A1	Aço/060	DY 39 + 20% de C ₂ Cl ₆	-	25/60	69/65	4,5	187 ± 21	98	3,52
A3.9	ABM 7	A1	Aço/060	DY 39 + 20% de C ₂ Cl ₆	-	36/60	75,5/68	9,0	136 ± 11	100	4,93

Continua ...

A3.10	ABM 9	A1	Aço/060	DY 39 + 20% de C ₂ Cl ₆	-	106/-	75/61	13,6	773 ± 198	39	0,04
V.31	ABM 10	A1	Aço/060	DY 39 + 20% de C ₂ Cl ₆	-	150/-	75/54	21,0	664 ± 41	53	0,53
V.28	ABM 11	A1	Aço/060	DY 39 + 20% de C ₂ Cl ₆	-	89/-	69/56	13,5	507 ± 133	72	0,06
V.29	ABM 12	A1	Aço/060	DY 39 + 20% de C ₂ Cl ₆	-	86/-	64/51	13,6	4200 ± 275	5	0,00
V.30	AMB 13	A1	Aço/060	DY 39 + 20% de C ₂ Cl ₆	-	130/-	67,5/50	18,0	2370 ± 307	8	0,02
A3.11	ABM 14	A1	Aço/060	DY 39 + 20% de C ₂ Cl ₆	-	-/60	-/75	-	202 ± 32	97	3,22
A3.12	ABM 15	A1	Aço/060	DY 39 + 20% de C ₂ Cl ₆	-	96/-	81,9/63,9	18	1176 ± 211	20	0,12
V.50	016/77	A1-5%	Aço/060	DY 39	-	-/70	38/38,5	-	999 ± 199	-	0,12
V.49	017/77	A1-5%	Aço/060	DY 39 + 50% de C ₂ Cl ₆	-	-/70	-/36	-	361 ± 36	-	-
V.48	022/77	A1-1%	Aço/060	DY 39	-	-/60	-/44,1	-	2005 ± 478	-	-
V.47	023/77	A1-1%	Aço/060	DY 39 + 50% de C ₂ Cl ₆	-	-/60	-/49,0	-	620 ± 71	-	-
V.6	001/78	A1	Aço/060	VERNIZ SINTÉTICO + 50% de C ₂ Cl ₆	-	-/60	-	-	689 ± 31	73	0,71
V.7	002/78	A1	Aço/060	VERNIZ SINTÉTICO	-	-/60	-	-	756 ± 72	41	0,36
V.8	003/78	A1	Aço/060	ESMALTE SINTÉTICO + 50% C ₂ Cl ₆	-	-/60	-	-	423 ± 67	82	1,31
V.9	004/78	A1	Aço/060	ESMALTE SINTÉTICO	-	-/60	-	-	386 ± 70	64	1,12
V.10	005/78	A1	Aço/060	TINTA BRAX + 50% C ₂ Cl ₆	-	-/60	-	-	622 ± 75	51	0,55

Continua ...

V.11	006/78	A1	Aço/060	TINTA BRAX	-	-/60	-	-	592 ± 87	88	0,99
V.14	007/78	A1	Aço/060	LINGOTEIRA POLIDA	-	-/60	-	-	Grãos Coluna	-	-
V.24	036/78	A1	Aço/060	DY 39 + 50% de C ₂ Cl ₆	Rede de Aço M60 a 5cm do topo	-/60	-	-	Parte Inf.Re de-263 + 63	-	-
V.23	B,C	A1	Aço/Lingot. Retangular 12x16x2 cm	DY 39 + 50% de C ₂ Cl ₆	B=Recoberta a metade infe-rior da lingoteira. C=idem metade supe-rior	-/60	-	-	Parte Sup.Re de-152+8	-	-
V.41	029/77	Sn	Aço/060	DY 39 + 50% de C ₂ Cl ₆	-	-/23	83/101	-	Grãos Coluna	-	-
V.42	030/77	Sn	Aço/060	DY 39	-	-/23	128	-	Grãos Coluna	-	-
V.43	031/77	Pb	Aço/060	DY 39 + 50% de C ₂ Cl ₆	-	-/33	56,1/60	-	1970 ± 301	-	-
V.44	032/77	Pb	Aço/060	DY 39	-	-/33	62,4/66	-	2890 ± 507	-	-
V.45	033/77	Zn	Aço/060	DY 39 + 50% de C ₂ Cl ₆	-	-/40	-/101	-	Grãos Coluna	-	-
V.46	034/77	Zn	Aço/060	DY 39	-	-/40	90/102	-	Grãos Coluna	-	-

TABELA V.1 - Quadro Geral das condições utilizadas e dos resultados obtidos na parte experimental do presente trabalho

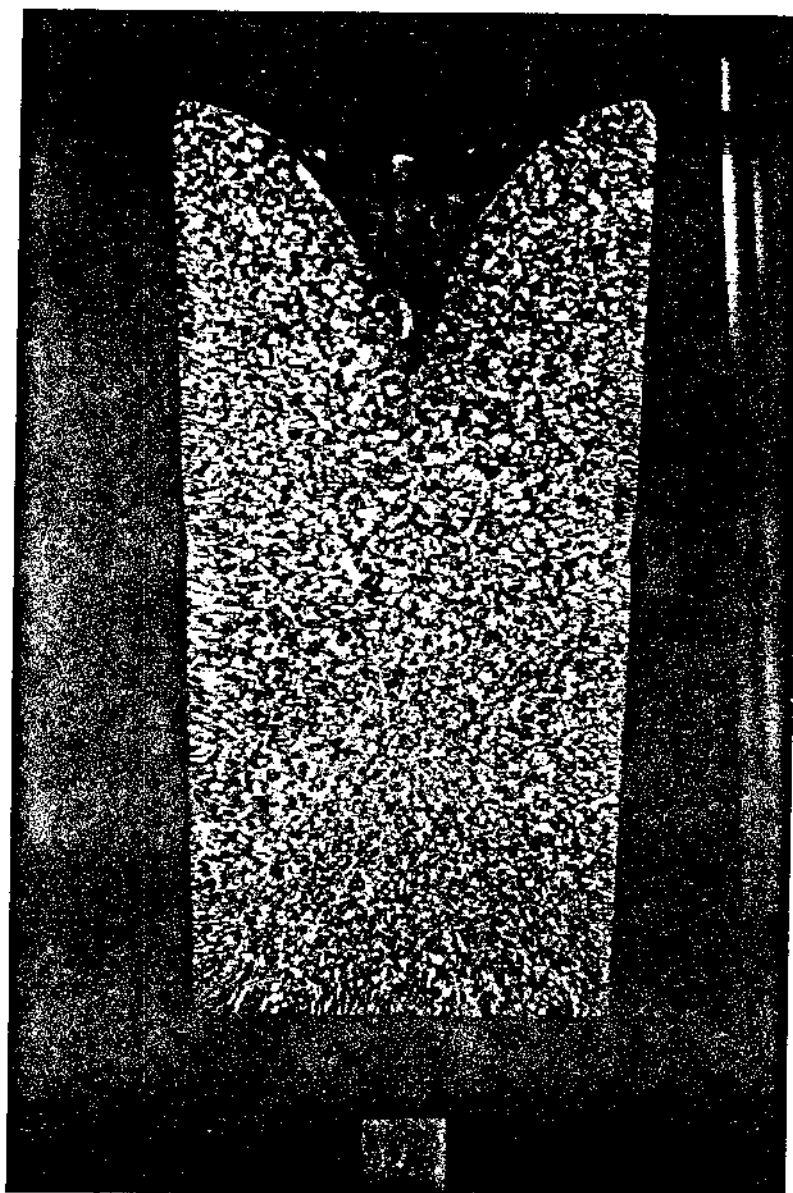


FIGURA V.1 - Macroestrutura de lingote de Alumínio inoculado com Titânio-Boro e solidificado em lingoteira de aço recoberta com Dycote 39 (X 1).

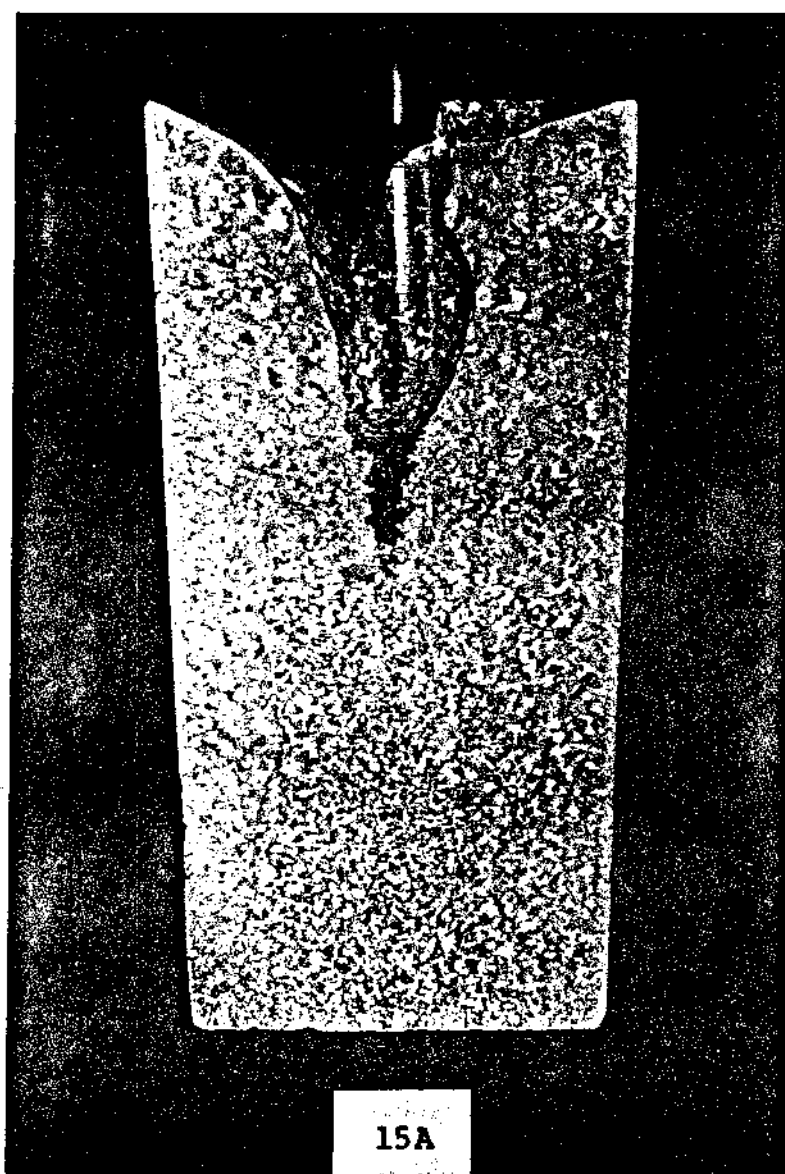


FIGURA V.2 - Macroestrutura de lingote de Alumínio inoculado com Titânio-Boro e solidificado em lingoteira de areia (X 1).

V.2 - SELEÇÃO DO RECOBRIMENTO VOLÁTIL

Várias formas de introdução do Hexacloroetano à superfície interna da lingoteira foram investigadas. Variou-se, nestes casos, os recobrimentos, os quais foram testados ora sem adições de Hexacloroetano (para verificar seu efeito isolado na estrutura de solidificação), ora com adição de Hexacloroetano com o fim de selecionar o melhor recobrimento. Tais resultados se encontram ilustrados nas Figuras V.3 a V.11 onde são mostradas as macroestruturas dos lingotes solidificados para cada recobrimento, respectivamente: DYCOTE 39, DYCOTE 39 com presença de umidade (em torno 5% de umidade conforme catálogo de instruções de aplicação do DYCOTE 39, segundo a FOSECO), DYCOTE 39 com 50% de Hexacloroetano, VERNIZ SINTÉTICO com 50% de Hexacloroetano, VERNIZ SINTÉTICO, ESMALTE SINTÉTICO com 50% de Hexacloroetano, ESMALTE SINTÉTICO, TINTA BRAX com 50% de Hexacloroetano e TINTA BRAX. Em todos estes casos as espessuras dos recobrimentos estiveram sempre entre 10^{-2} a 10^{-1} mm (medidas efetuadas por focalização em microscópio ótico).

Para verificar a ação do Hexacloroetano como inoculante o mesmo foi inoculado ao Alumínio, seguindo-se a mesma metodologia utilizada na inoculação do Nucleant 2. O resultado desta experiência se encontra ilustrado na Figura V.12 através da macrografia do lingote solidificado nas condições acima.

A ação isolada do Hexacloroetano pode ser verificada pela deposição uniformemente distribuída no fundo da lingoteira de aço polida de 1% em peso (referido ao peso do lingote) da citada substância volátil, previamente ao vazamento. O resultado obtido se encontra ilustrado na Figura V.13, através da macrografia correspondente ao lingote solidificado nas condições acima.

Para possibilitar uma análise do efeito isolado de cada recobrimento ou forma de introdução do Hexacloroetano ao sistema lingoteira/metal, foi obtido o lingote cuja macroestrutura é mostrada na Figura V.14, solidificado em lingoteira de aço polido.

Os resultados obtidos durante a seleção dos recobrimentos podem ser sintetizados através dos parâmetros "tamanho médio de grão" e "área refinada", os quais traduzem a potência de refino em cada caso ensaiado. A Figura V.15 mostra o que ocorre em

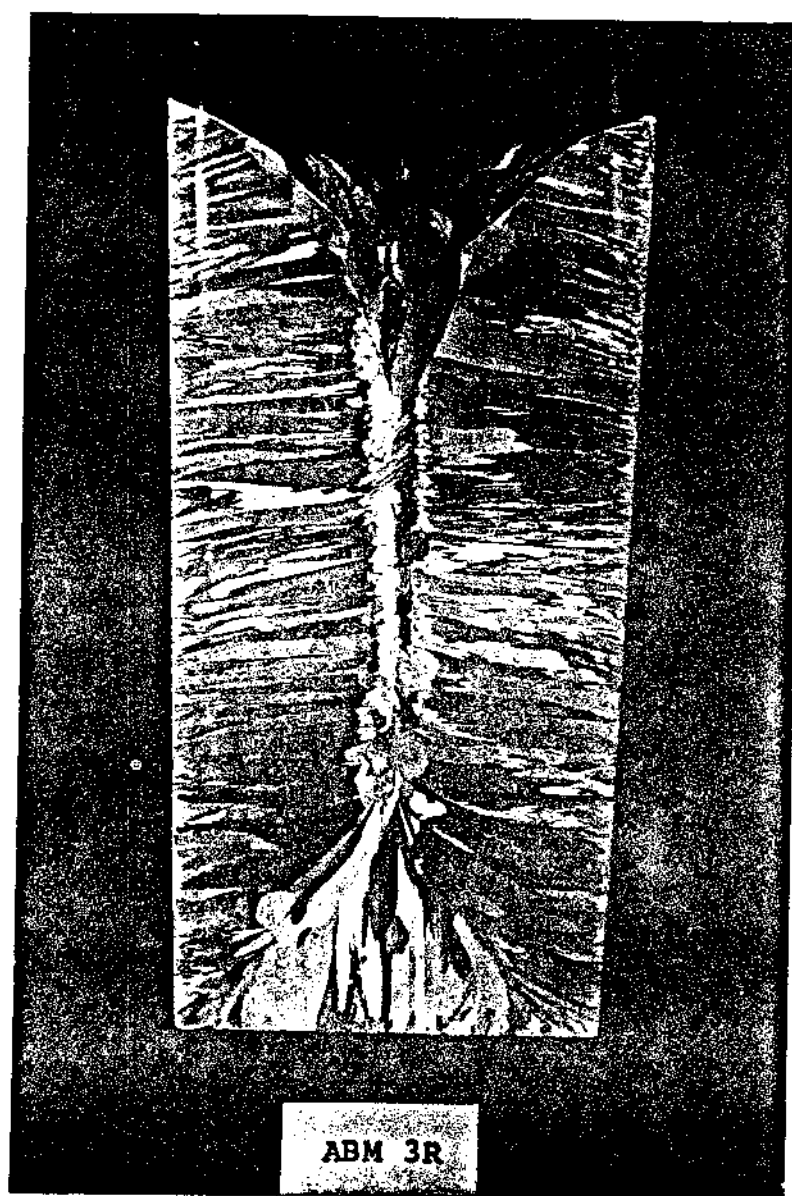


FIGURA V.3 - Macroestrutura de lingote de Alumínio, solidificado em lingoteira de aço recoberta internamente com DYCOTE 39 (X 1)

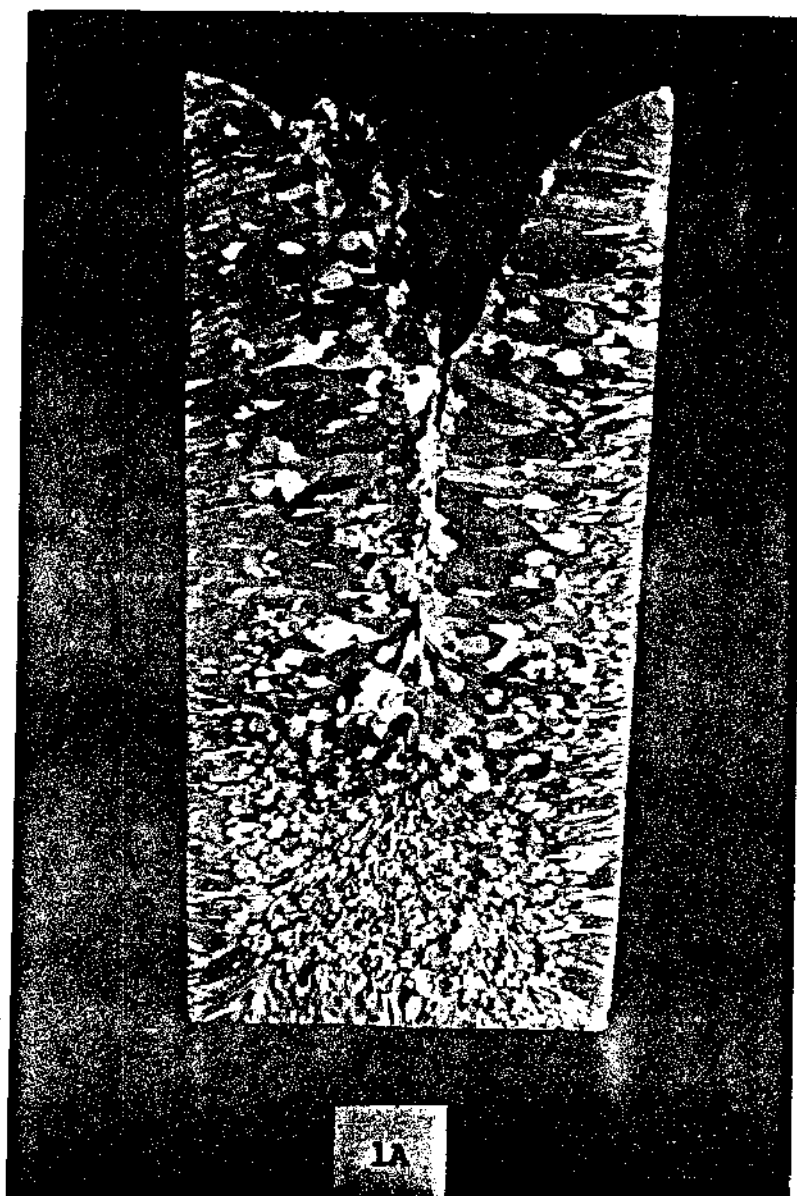


FIGURA V.4 - Macroestrutura de lingote de Alumínio Solidificado em lingoteira de aço recoberta internamente com DYCOTE 39 (presença de umidade no recobrimento) (X 1).

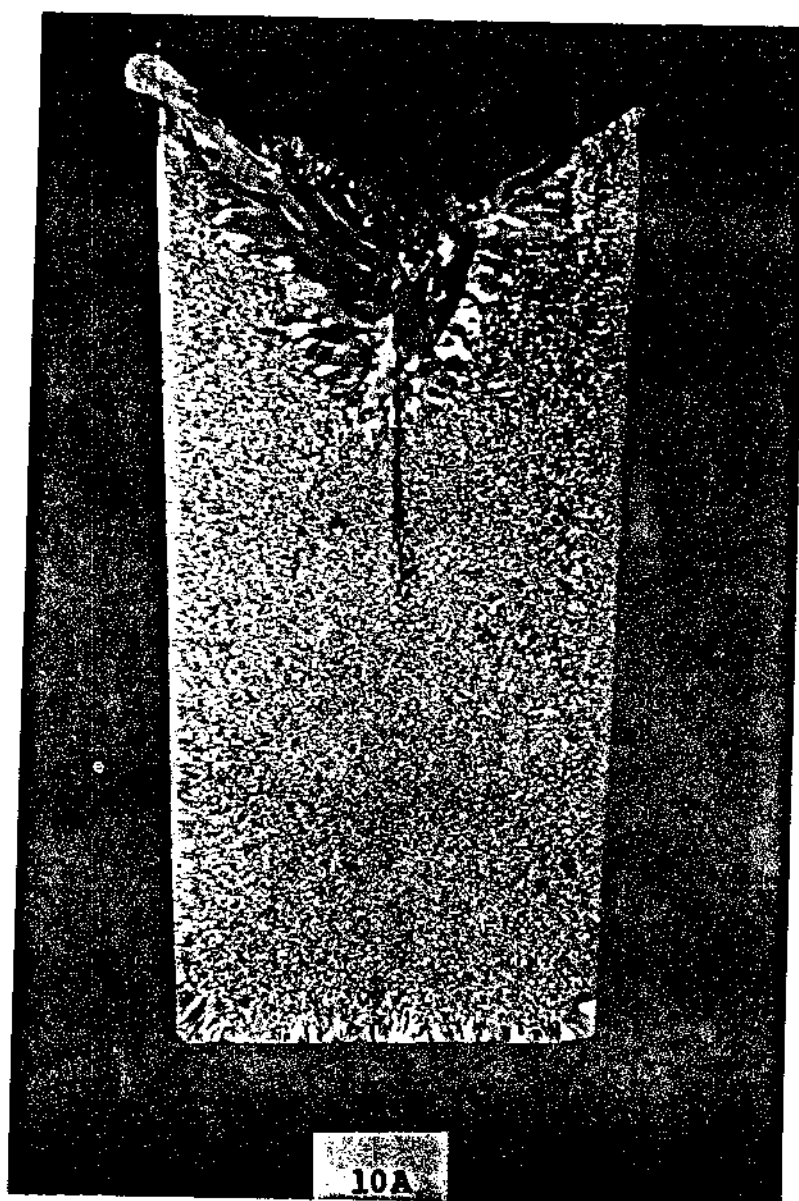


FIGURA V.5 - Macroestrutura de lingote de Alumínio Solidificado em lingoteira de aço recoberta internamente com DYCOTE 39 mais 50% de Hexa-cloroetano (X 1).

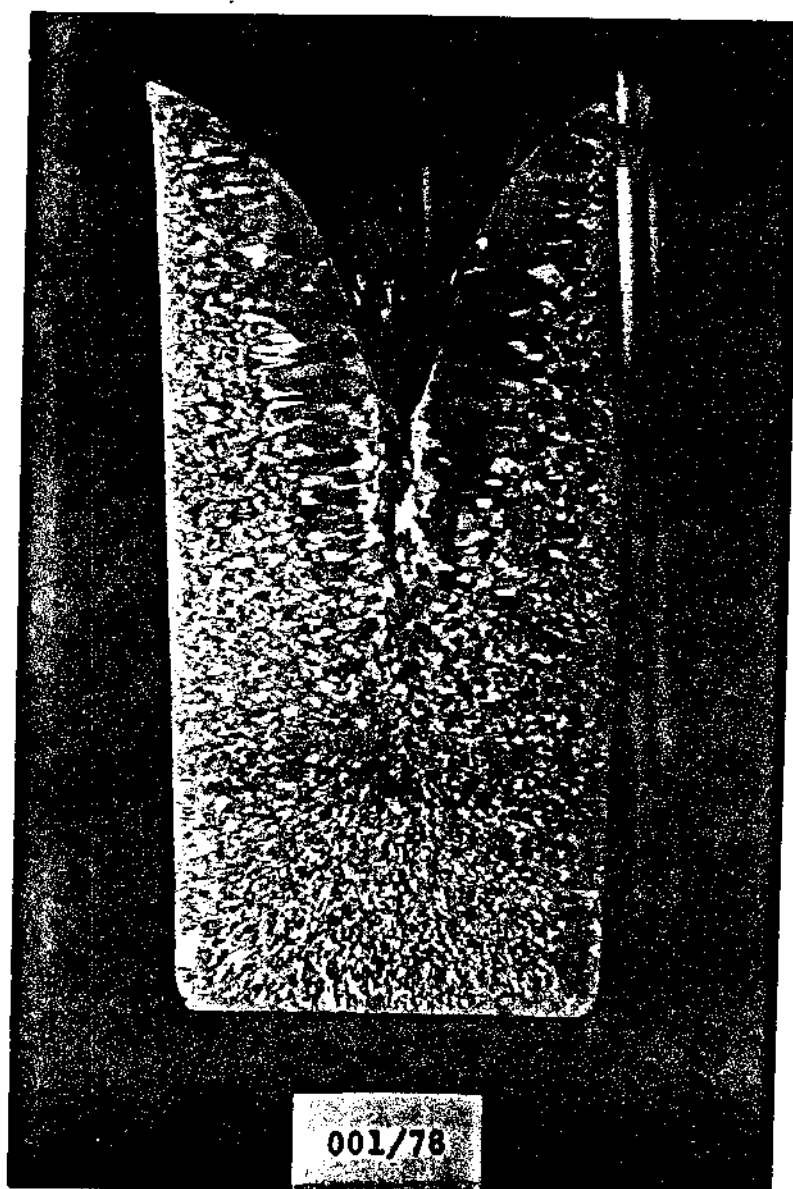


FIGURA V.6 - Macroestrutura de lingote de Alumínio Solidificado em lingoteira de aço recoberta internamente com VERNIZ SINTÉTICO mais 50% de Hexacloroetano (X 1).

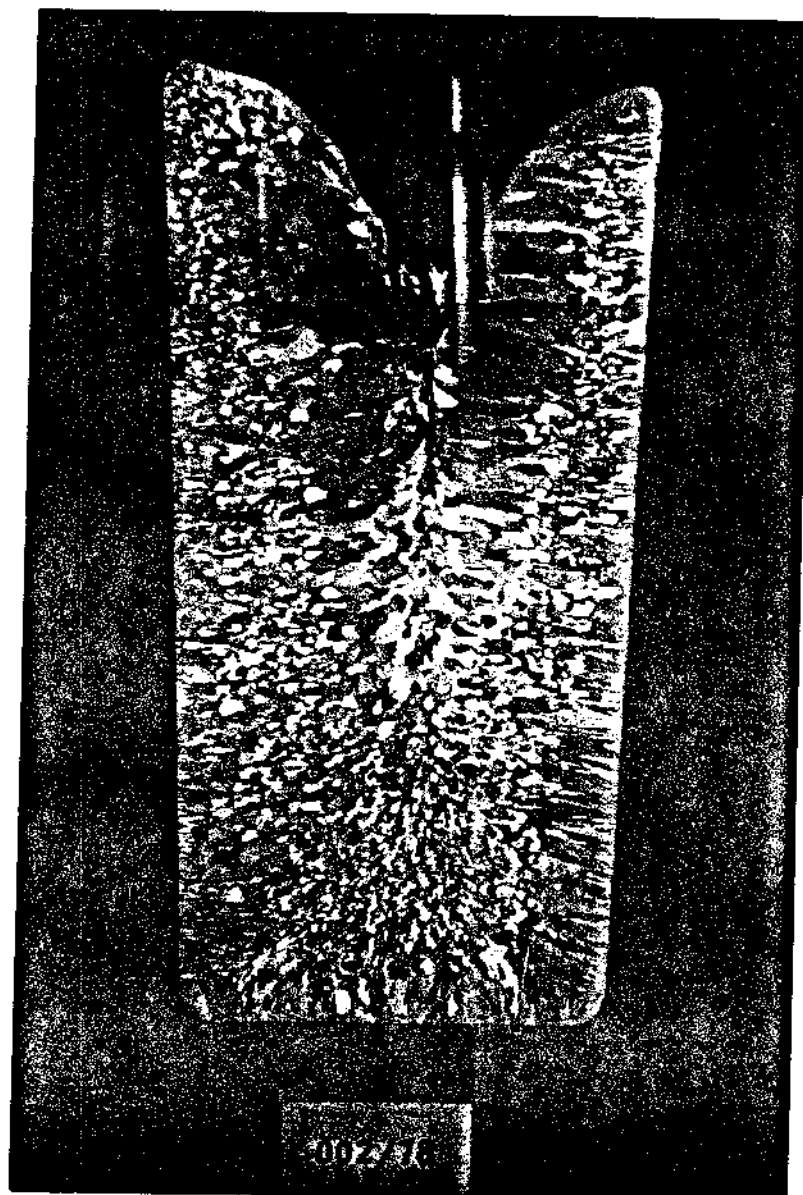


FIGURA V.7 - Macroestrutura de lingote de Alumínio Solidificado em lingoteira de aço recoberta internamente com VERNIZ SINTÉTICO. (X 1).

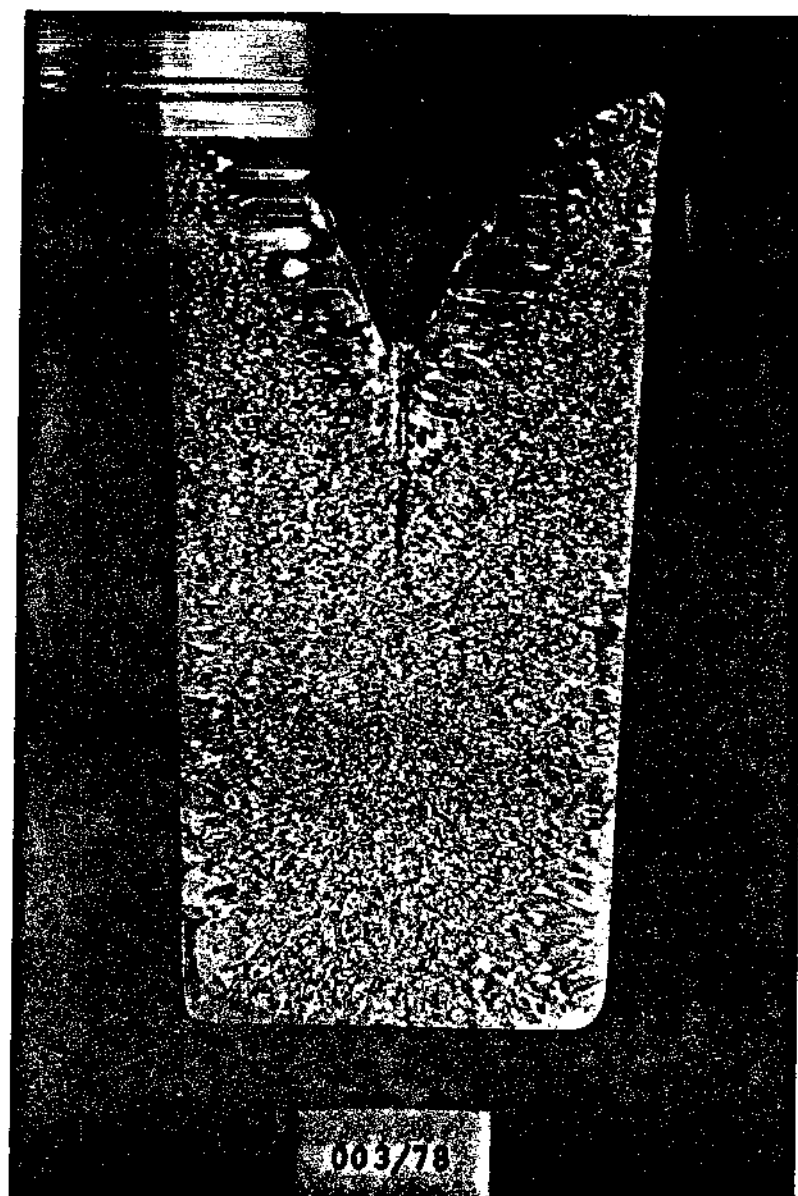


FIGURA V.8 - Macroestrutura de lingote de Alumínio Solidificado em lingoteira de aço recoberta internamente com ESMALTE SINTÉTICO mais 50% de Hexacloroetano. (X 1).

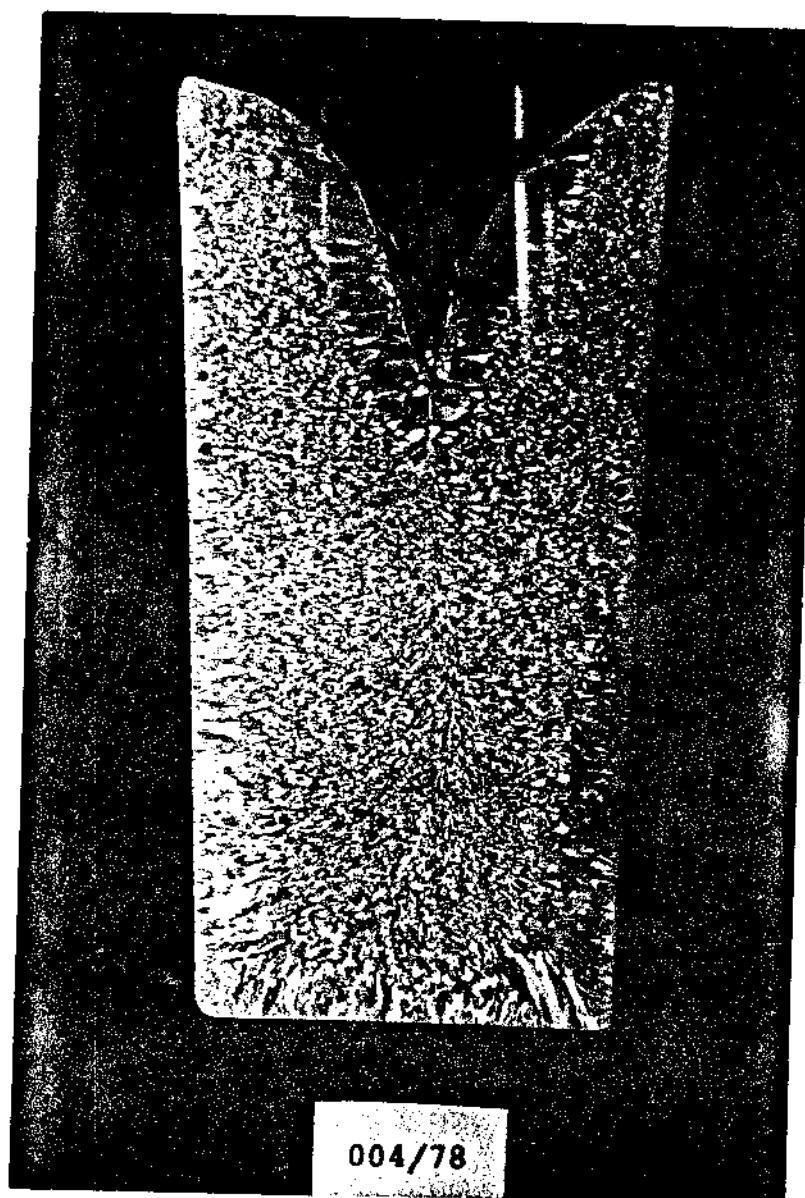


FIGURA V.9 - Macroestrutura de lingote de Alumínio solidificado em lingoteira de aço recoberta internamente com ESMALTE SINTÉTICO. (X 1).

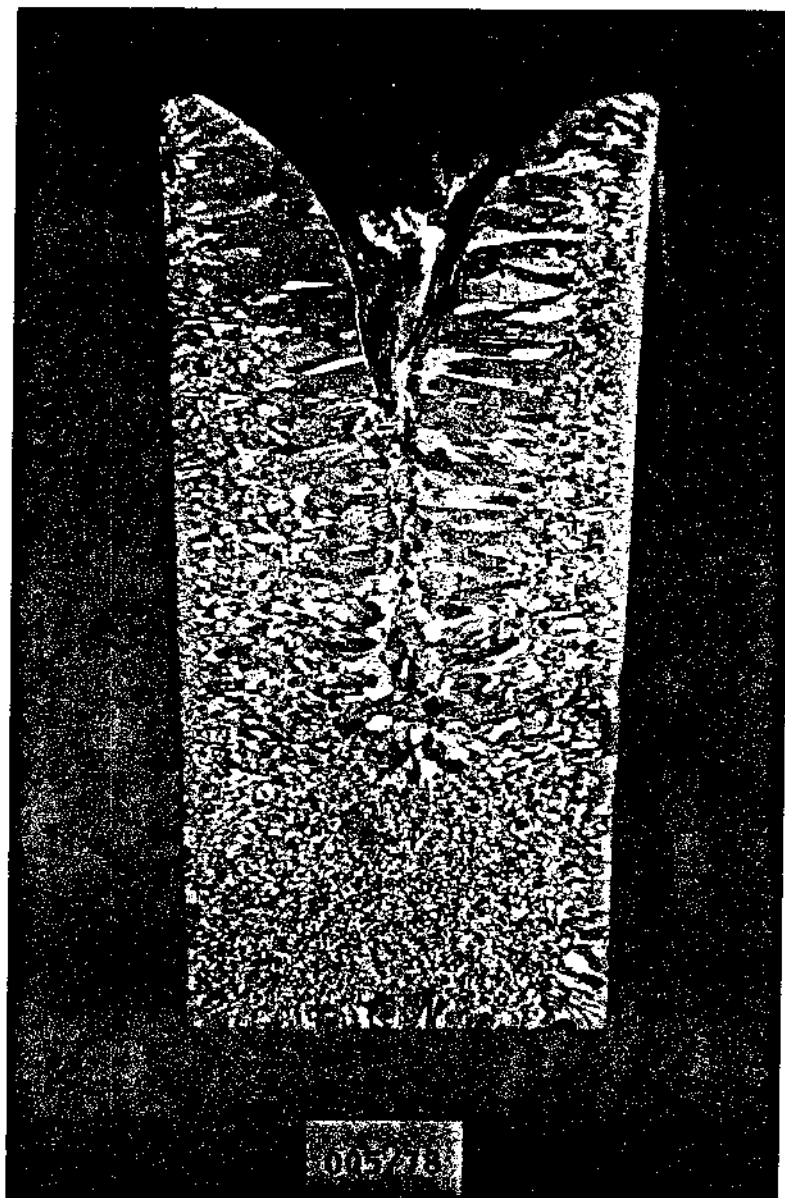


FIGURA V.10 - Macroestrutura de lingote de Alumínio solidificado em lingoteira de aço recoberta internamente com TINTA BRAX mais 50% de hexacloroetano. (X 1).

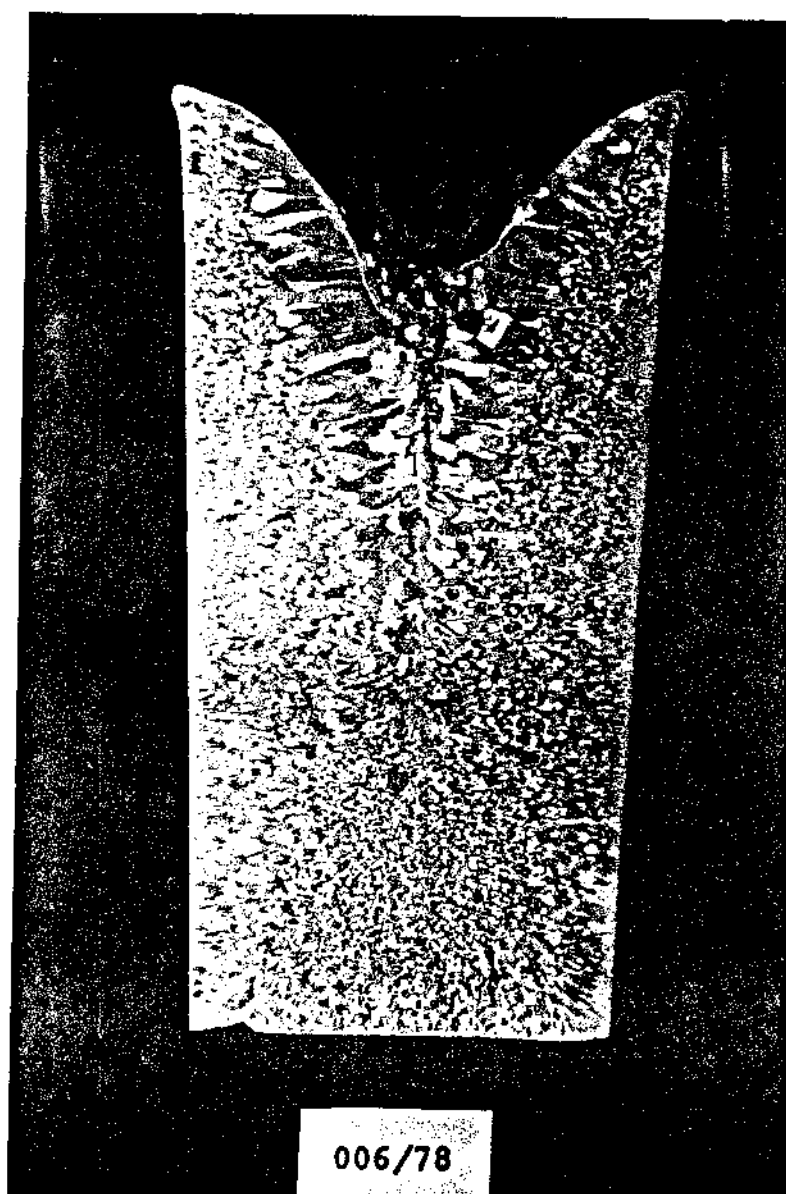


FIGURA V.11 - Macroestrutura de lingote de Alumínio solidificado em lingoteira de aço recoberta internamente com TINTA BRAX. (X 1).

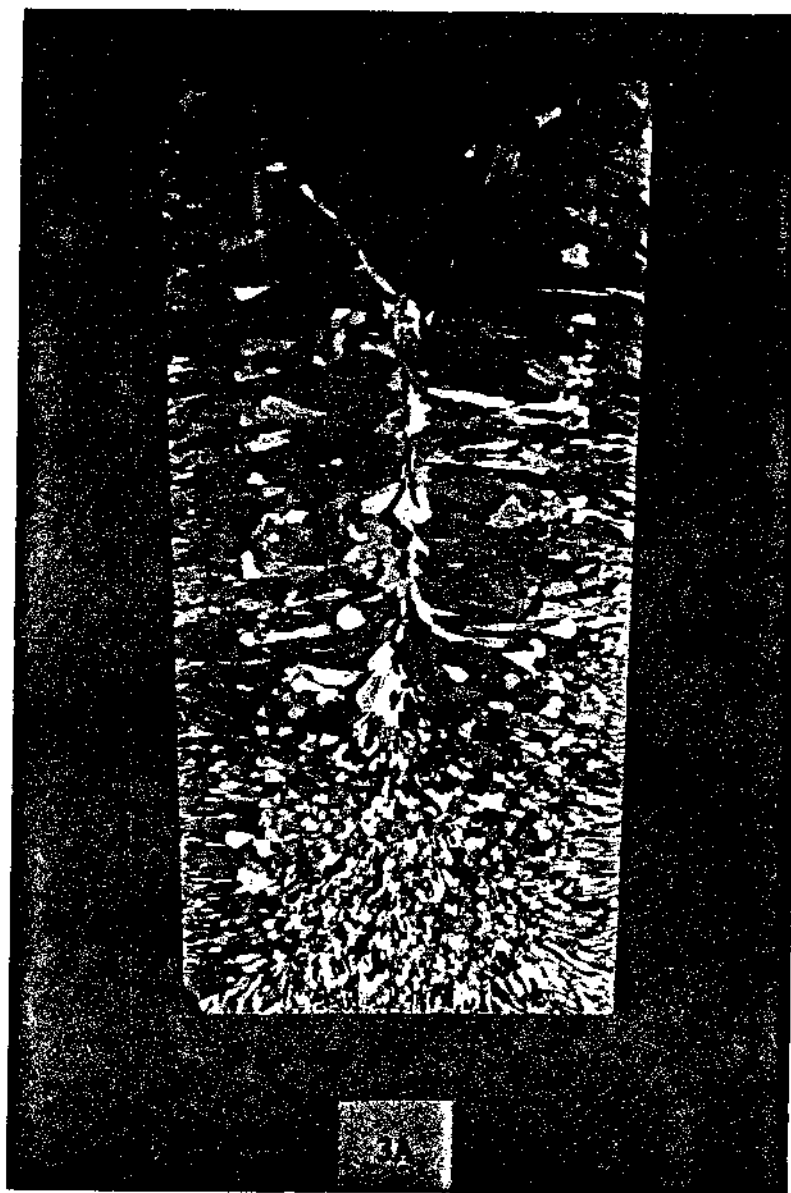


FIGURA V.12 - Macroestrutura de lingote de Alumínio solidificado em lingoteira de aço recoberta com DYCOTE 39 e inoculado com Hexacloroetano segundo a mesma técnica de inoculação utilizada para o Nucleant 2 (X 1).

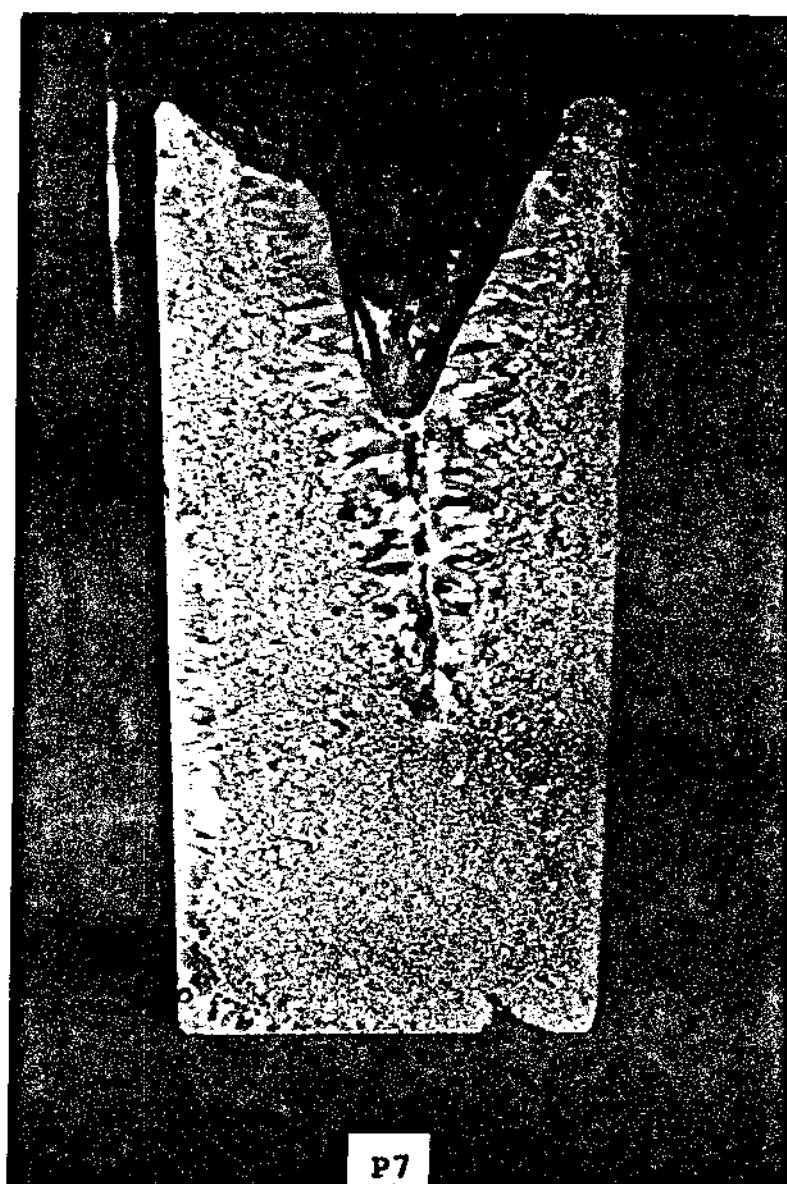


FIGURA V.13 - Macrografia de lingote de Alumínio solidificado em lingoteira de aço polida com de posição uniforme de 1% (referido ao peso do lingote) em peso de Hexacloroetano no fundo da lingoteira previamente ao vazamento. (X 1).

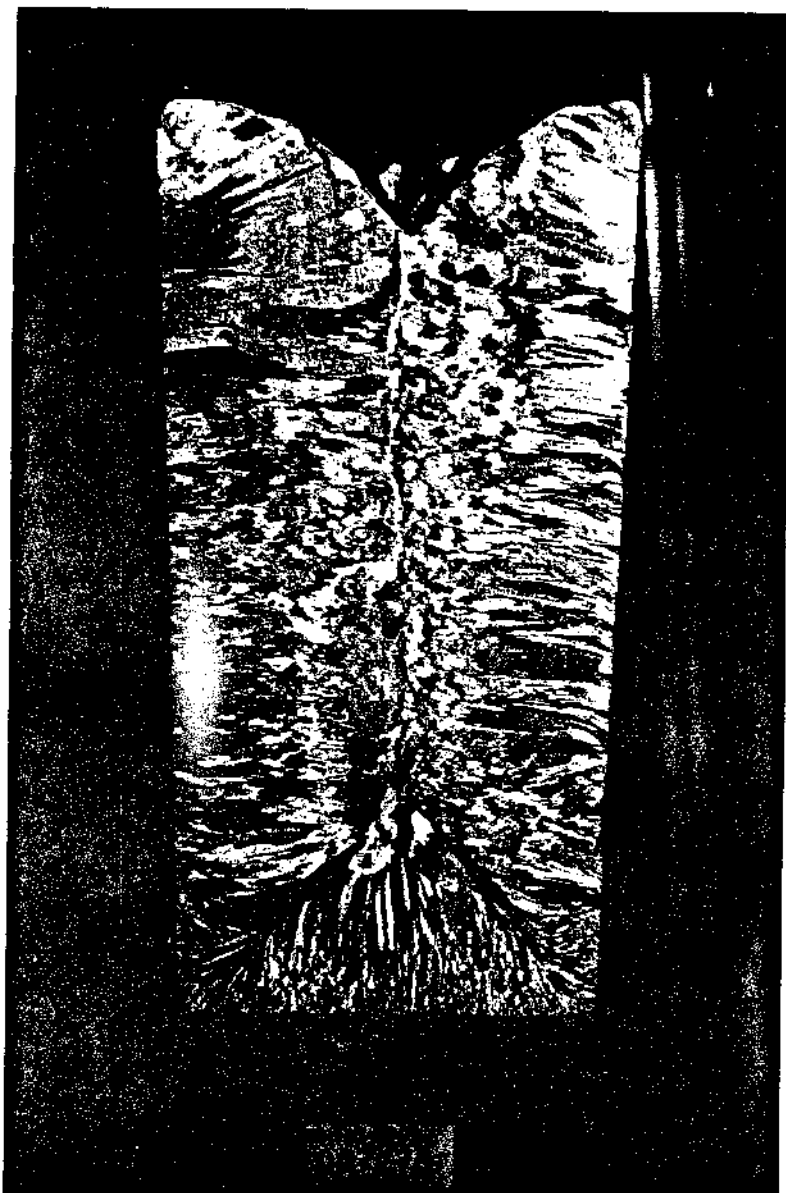
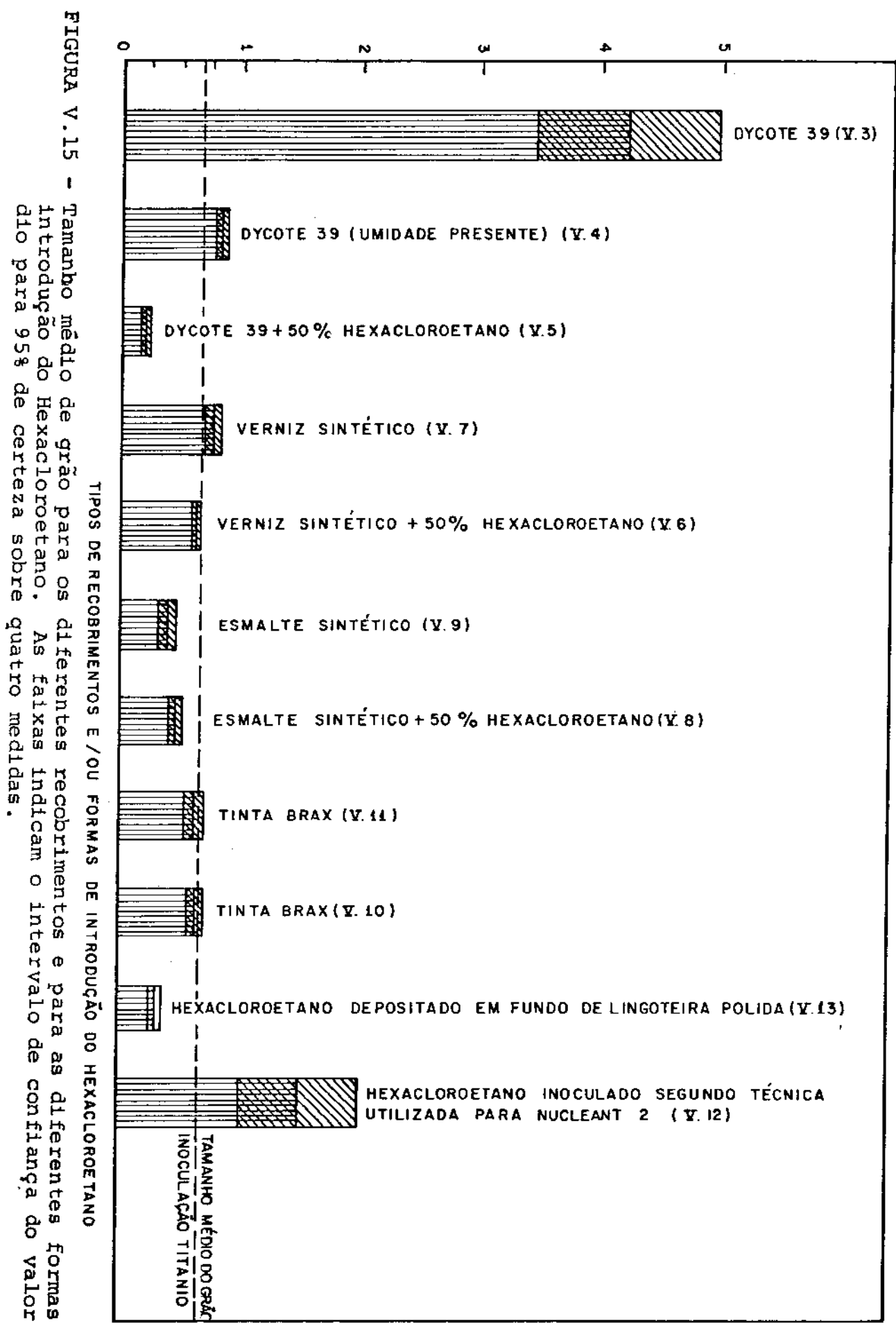


FIGURA V.14 - Macrografia de lingote de Alumínio solidificado em lingoteira polida sem qualquer técnica de refino de grão (X 1)

TAMANHO MÉDIO DE GRÃO (mm)



termos de "tamanho médio de grão" quando foram testados os diferentes recobrimentos e as diferentes formas de introdução de Hexacloroetano. A Figura V.16 sintetiza o que ocorre em termos da "área refinada". Em ambos os casos se faz uma comparação com os valores conseguidos para os parâmetros acima citados quando se considera o caso de inoculação do Titânio-Boro.

V.3 - EFEITO DA ADIÇÃO DE HEXACLOROETANO AO RECOBRIMENTO

Com base nos melhores resultados apresentados pelo DY COTE 39 mais adição de 50% de Hexacloroetano, em relação aos demais recobrimentos utilizados, conforme visto no item anterior, o mesmo foi o escolhido com a finalidade de se analisar sistematicamente os diversos parâmetros de influência no processo de refino em questão.

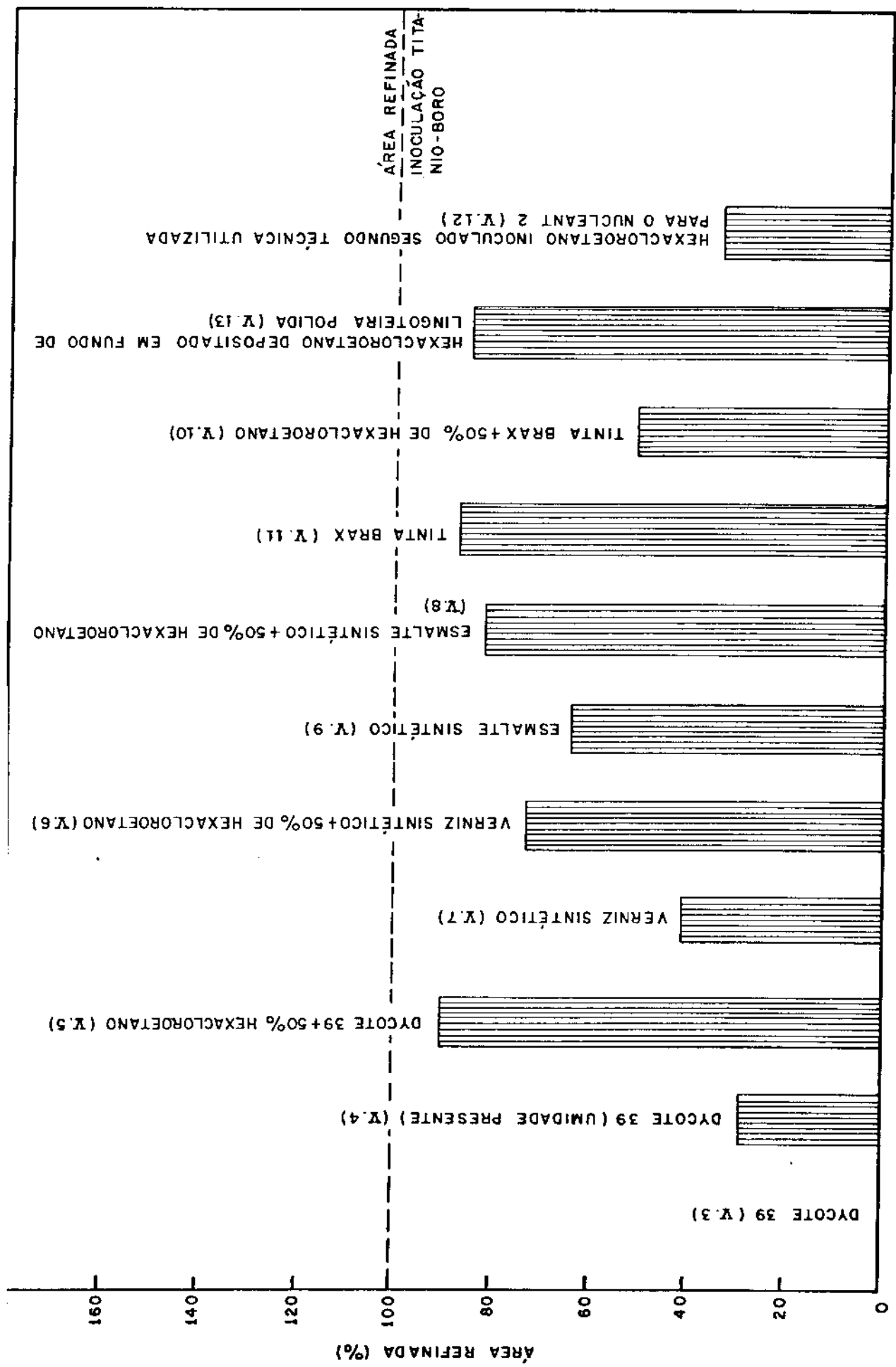
Para tanto, diferentes porcentagens de Hexacloroetano, variando no intervalo 0% a 70%, foram testadas. O efeito de tal variação sobre o tamanho médio de grão e sobre a área refinada pode ser visto nas Figuras V.17 e V.18 respectivamente.

Dentro do intervalo de 0% a 70% de Hexacloroetano adicionado foram testados os valores 2,5%, 5%, 10%, 20%, 35%, 50%, e 70%. As Figuras V.19 a V.21 representam uma amostragem significativa dos resultados obtidos em termos de estruturas, pois apresentam as macrografias típicas dos lingotes solidificados para as condições de 10%, 35% e 70%. As demais macrografias desta série de lingotes podem ser encontradas no APÊNDICE 3.

V.4 - EFEITO NA ATIVAÇÃO DOS MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE ESTRUTURAS

(i) Mecanismo do superesfriamento constitucional⁽¹⁻⁵⁾.

Para analisar a não ativação do mecanismo do superesfriamento constitucional pelo presente processo de refino de



TIPOS DE RECOBRIMENTOS E/OU FORMAS DE INTRODUÇÃO DO HEXACLOROETANO

FIGURA V.16 - Área refinada para os diferentes recobrimentos e para as diferentes formas de introdução do Hexacloroetano.

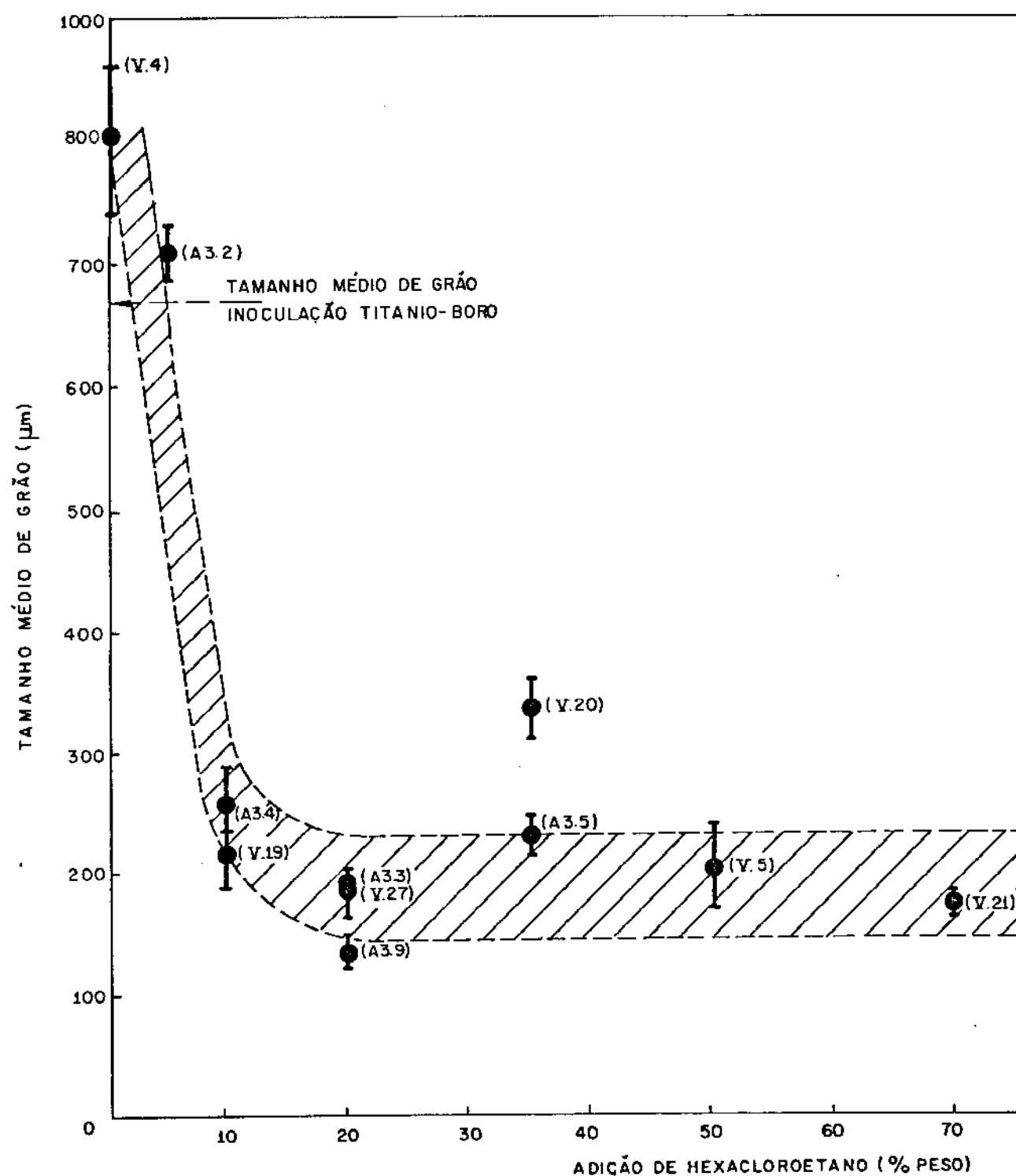


FIGURA V.17 - Efeito da adição ao recobrimento DYCOTE 39 de diferentes teores de Hexacloroetano, no tamanho médio de grão para solidificação do Alumínio em lingoteiras de aço.

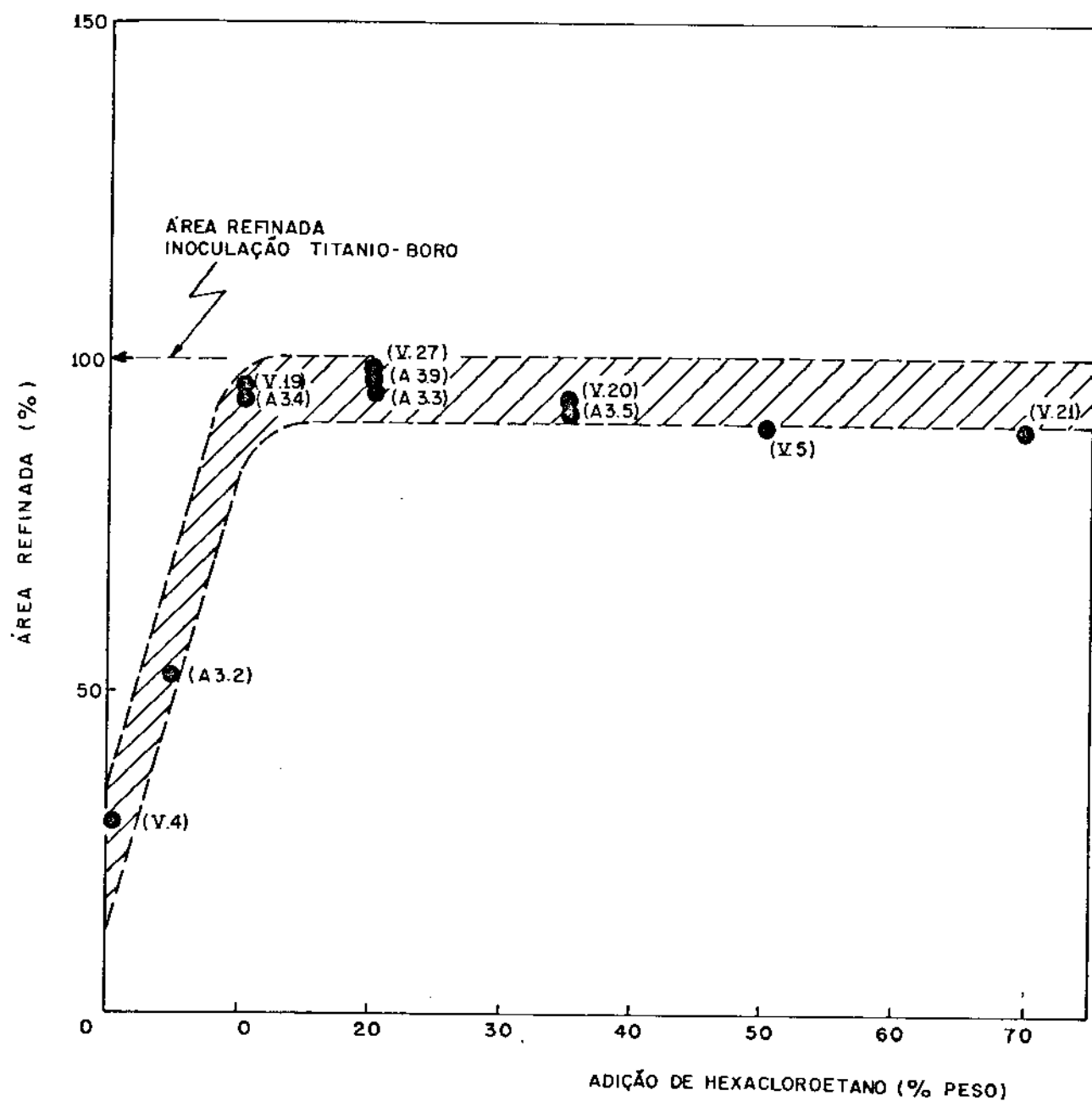


FIGURA V.18 - Efeito da adição ao recobrimento DYCOTE 39 de diferentes teores de Hexacloroetano, na área refinada para solidificação de Alumínio em lingoteiras de aço.

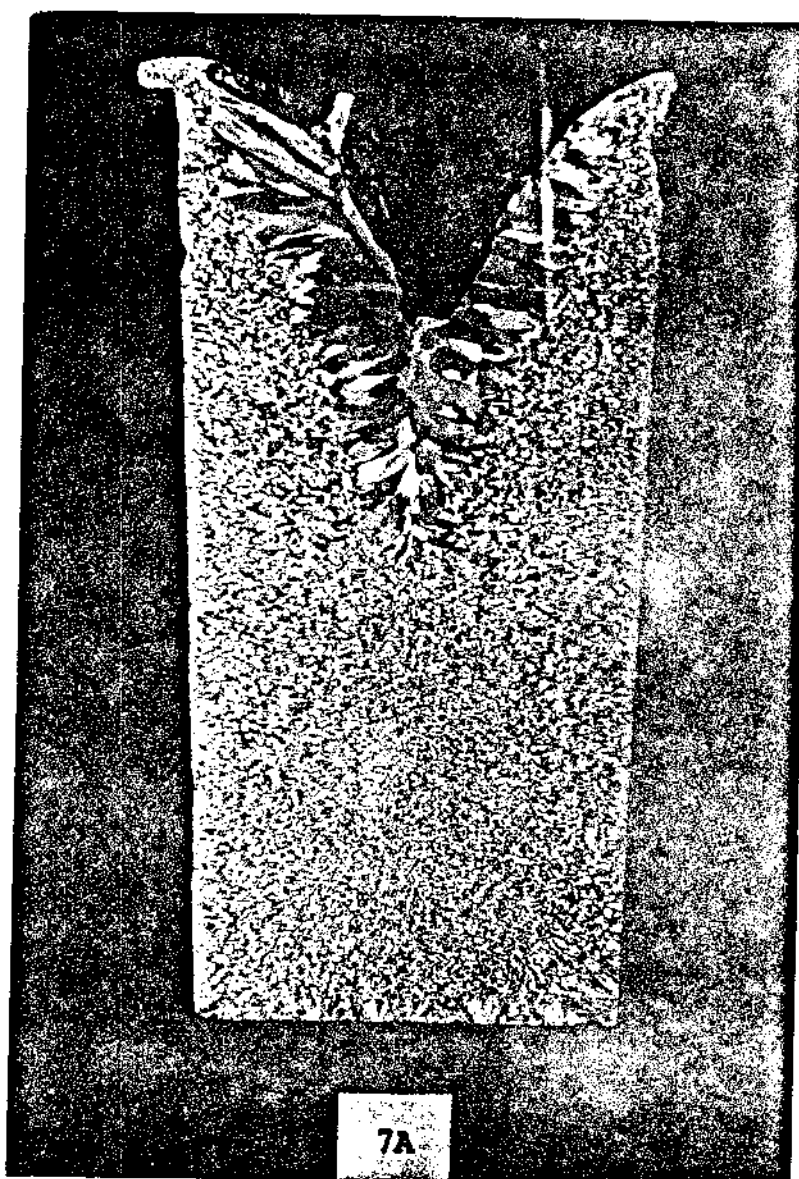


FIGURA V.19 - Macrografia de lingote de Alumínio solidificado em lingoteira de aço recoberta internamente com DYCOTE 39 mais 10% de Hexacloroetano. (X 1).

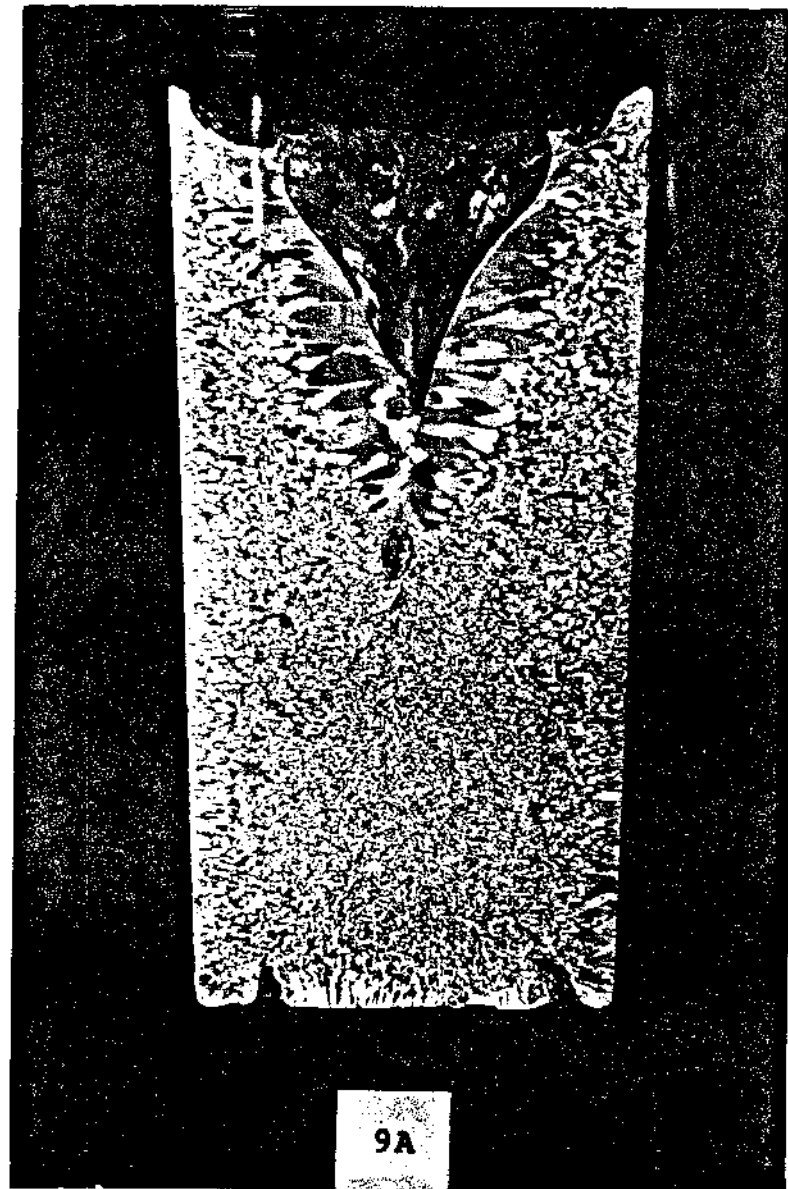


FIGURA V.20 - Macrografia de lingote de Alumínio solidificado em lingoteira de aço recoberta internamente com DYCOTE 39 mais 35% de Hexa-cloroetano. (X 1).

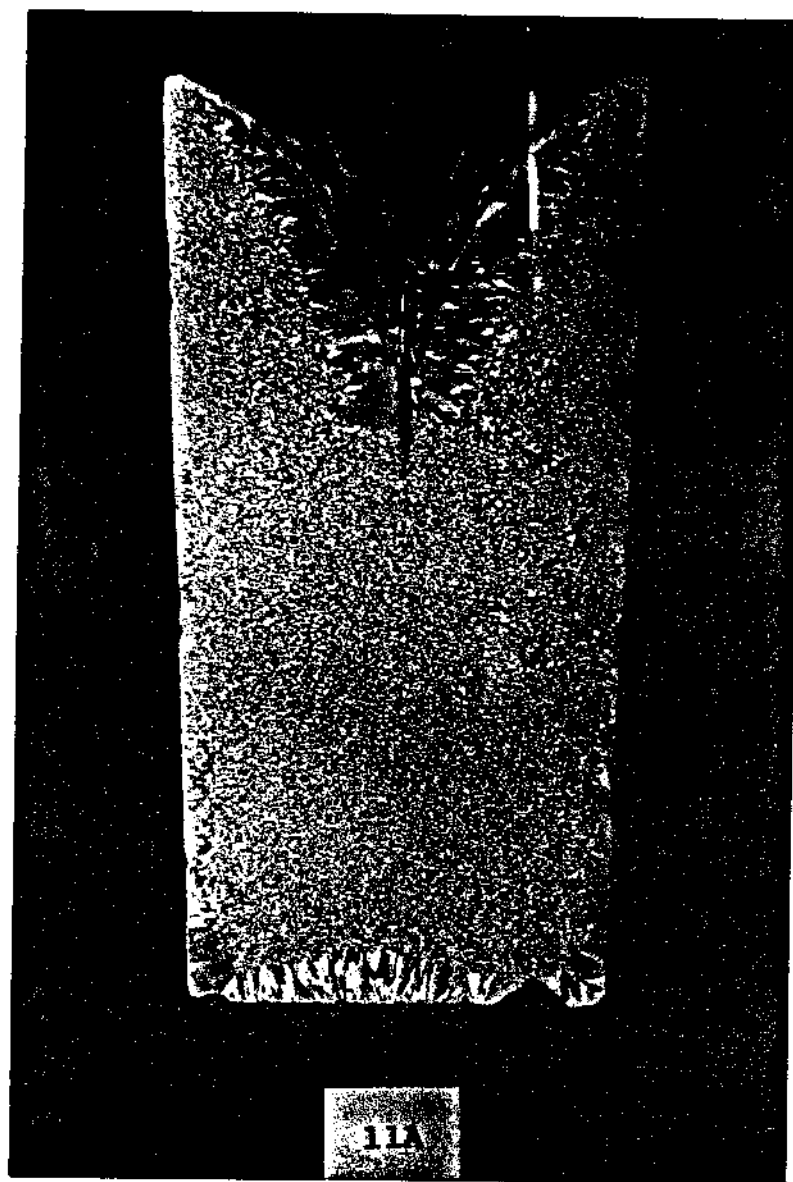


FIGURA V.21 - Macrografia de lingote de Alumínio solidificado em lingoteira de aço recoberta internamente com DYCOTE 39 mais 70% de Hexa cloroetano. (X 1).

grão serão utilizados os resultados obtidos que se encontram ilustrados nas Figuras V.3 e V.22.

Na Figura V.3, tem-se a macrografia de um lingote de Alumínio solidificado sem qualquer técnica de refino, em lingoteira de aço recoberta internamente com DYCOTE 39, o qual apresenta a estrutura típica do Alumínio com pureza comercial formada essencialmente por grãos colunares. Tal fato, mostra que a presença das impurezas existentes no Alumínio comercial não é suficientemente alta para ativar o mecanismo do superesfriamento constitucional.

A Figura V.22, que mostra a micrografia típica do Alumínio solidificado em todas as experiências desenvolvidas no trabalho, evidencia que a solidificação ocorreu com frente de crescimento celular dendrítica, sendo totalmente improvável, portanto, instabilidades morfológicas acentuadas a ponto de provocar a nucleação adiante da interface sólido/líquido.

(ii) Mecanismo do "bib bang" (2,6-8)

Verificou-se que o processo de refino de grão por recobrimento volátil não ativa o mecanismo de "big bang".

Para efetivar a verificação acima mencionada, foram utilizadas as macrografias das Figuras V.19 a V.21 e mais as macrografias das Figuras V.38 e V.39.

As Figuras V.19 a V.21, se referem à lingotes solidificados em lingoteiras de aço, que apesar de estarem sempre protegidas pelo recobrimento à base de DYCOTE 39 mais Hexacloroetano, apresentam um alto poder de extração de calor, favorecendo portanto a nucleação copiosa junto da interface metal/lingoteira.

As Figuras V.38 e V.39, ao contrário, se referem lingotes solidificados em lingoteiras de areia, que apresentam uma capacidade muito baixa de extração de calor, e portanto são altamente desfavorável com relação a ativação do mecanismo de "big bang".

A presença de estruturas refinadas em ambos os casos acima mencionados permitem analisar a não ativação do mecanismo em questão.

(iii) Mecanismo da nucleação extensiva⁽⁹⁾

A análise da não ativação do mecanismo da nucleação

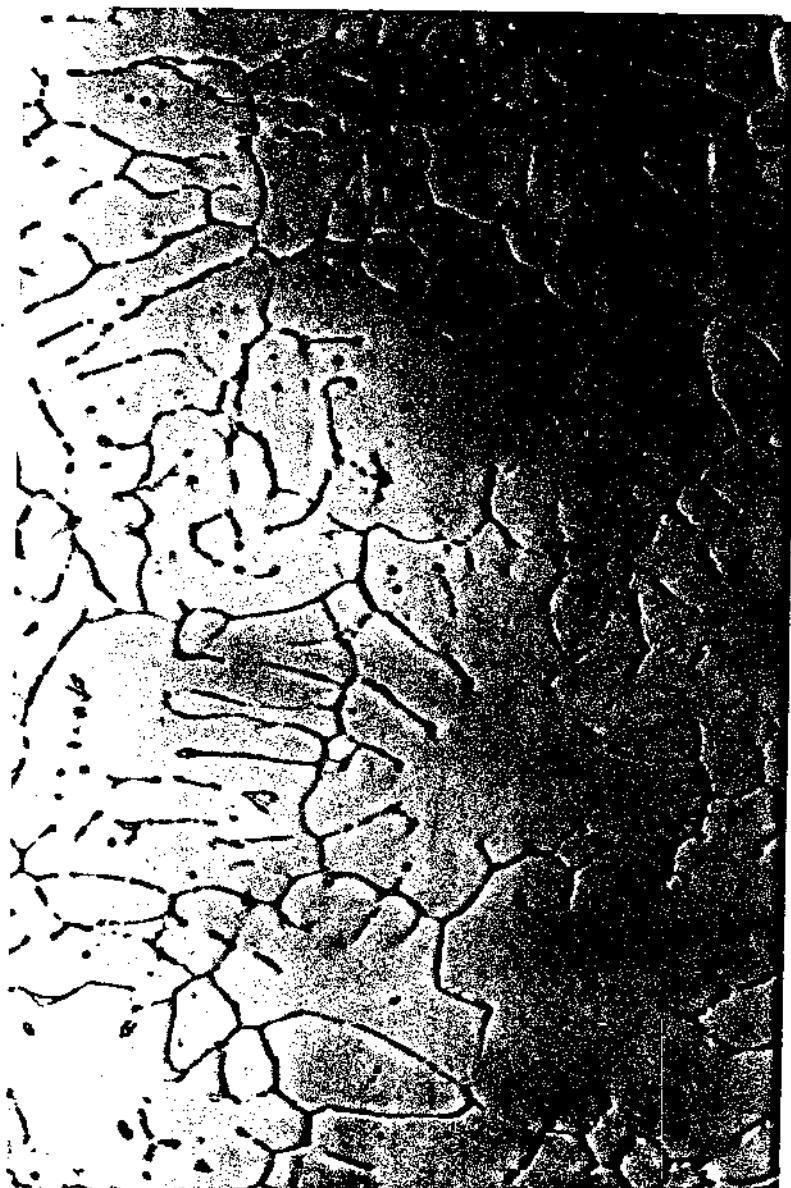


FIGURA V.22 - Microestrutura típica encontrada nos lingotes de Alumínio, utilizado no desenvolvimento do Processo de Refino de grão por recobrimento volátil. (X 60).

extensiva será realizada tendo-se em consideração o resultado obtido quando da inoculação do Hexacloroetano segundo a mesma técnica de inoculação tradicional do Titânio-Boro. A Macrografia correspondente ao lingote obtido se encontra na Figura V.12, evidenciando a total inoperância do mecanismo da nucleação extensiva, por apresentar uma estrutura formada por grãos grosseiros.

(iv) Mecanismo da Multiplicação Cristalina⁽¹⁰⁻¹⁴⁾

Para analisar o grau de ativação do mecanismo da multiplicação cristalina serão utilizados os resultados ilustrados nas Figuras V.22, V.23 e V.24.

A Figura V.22 já apresentada anteriormente ilustra, através de uma micrografia, que o Alumínio utilizado nas experiências se solidifica com crescimento celular dendrítico, e portanto, favorável a ação mecânica de rompimento de ramos de dendritas durante a evolução gasosa do Hexacloroetano.

A Figura V.23, mostra as macrografias de dois lingotes obtidos pela solidificação de Alumínio em lingoteiras de aço retangular com dimensões internas 160mm de altura por 120mm de largura e 20mm de espessura. A macrografia da Figura V.23(B) corresponde ao caso em que apenas a metade inferior da lingoteira foi recoberta internamente com DYCOTE 39 mais 50% de Hexacloroetano, enquanto que a Figura V.23(C), corresponde ao caso em que apenas a parte superior da lingoteira foi recoberta com o referido recobrimento. Tais resultados são reveladores de que existe a decantação de grão cristalinos provenientes ou do quebramento de ramos de dendritas, ou da nucleação na superfície livre dos lingotes.

A Figura V.24 ilustra a macrografia de um lingote de Alumínio solidificado em lingoteira de aço recoberta internamente com DYCOTE 39 mais 50% de Hexacloroetano. Na mesma figura, observa-se que uma rede de aço inoxidável com malha M 60, foi colocada horizontalmente a 50mm do topo do lingote, suportada nesta posição por uma haste de aço com diâmetro 1,5mm. Tal experiência permite isolar eventuais grãos cristalinos que tenham sido originado por nucleação na superfície livre do lingote⁽¹⁴⁾, evidenciando, desta forma a ativação do mecanismo de multiplicação cristalina.

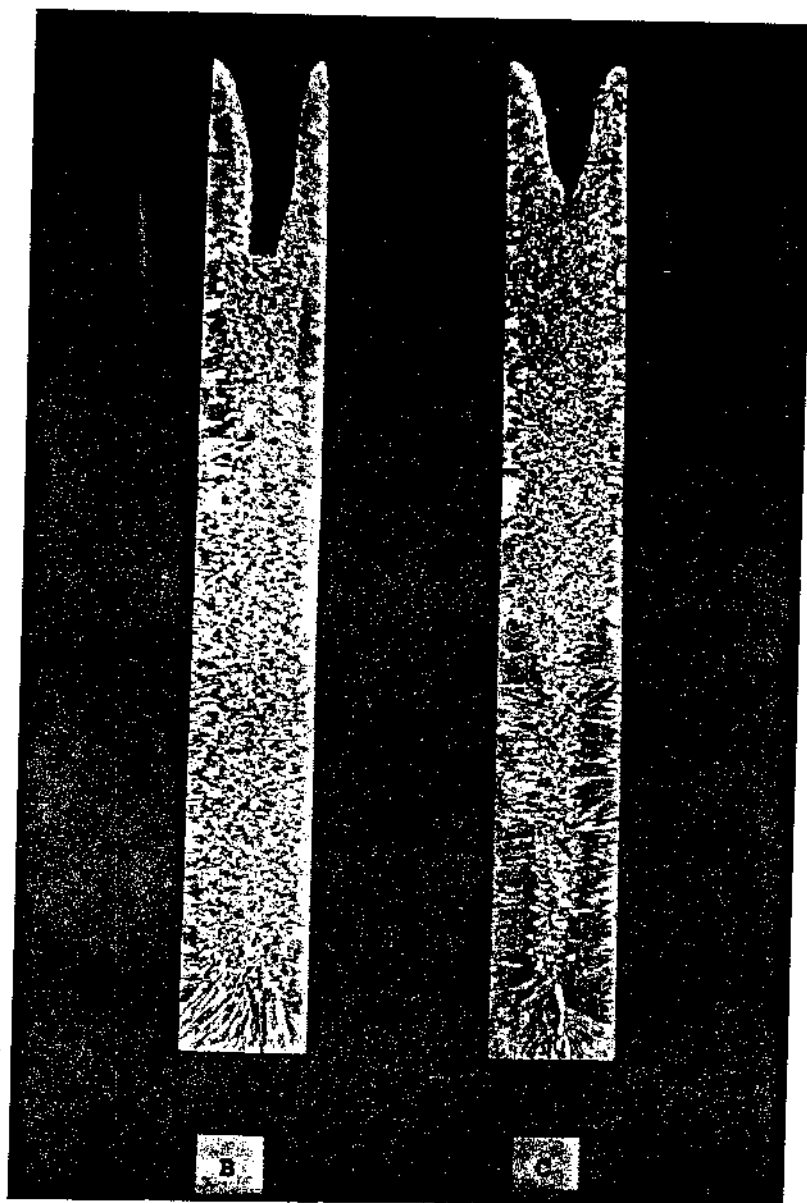


FIGURA V.23 - Macrografias de lingotes de Alumínio solidificados em lingoteira recoberta internamente com DYCOTE 39 mais 50% de Hexacloroetano. (B) apenas metade inferior recoberta. (C) apenas parte superior recoberta (X 0,8).

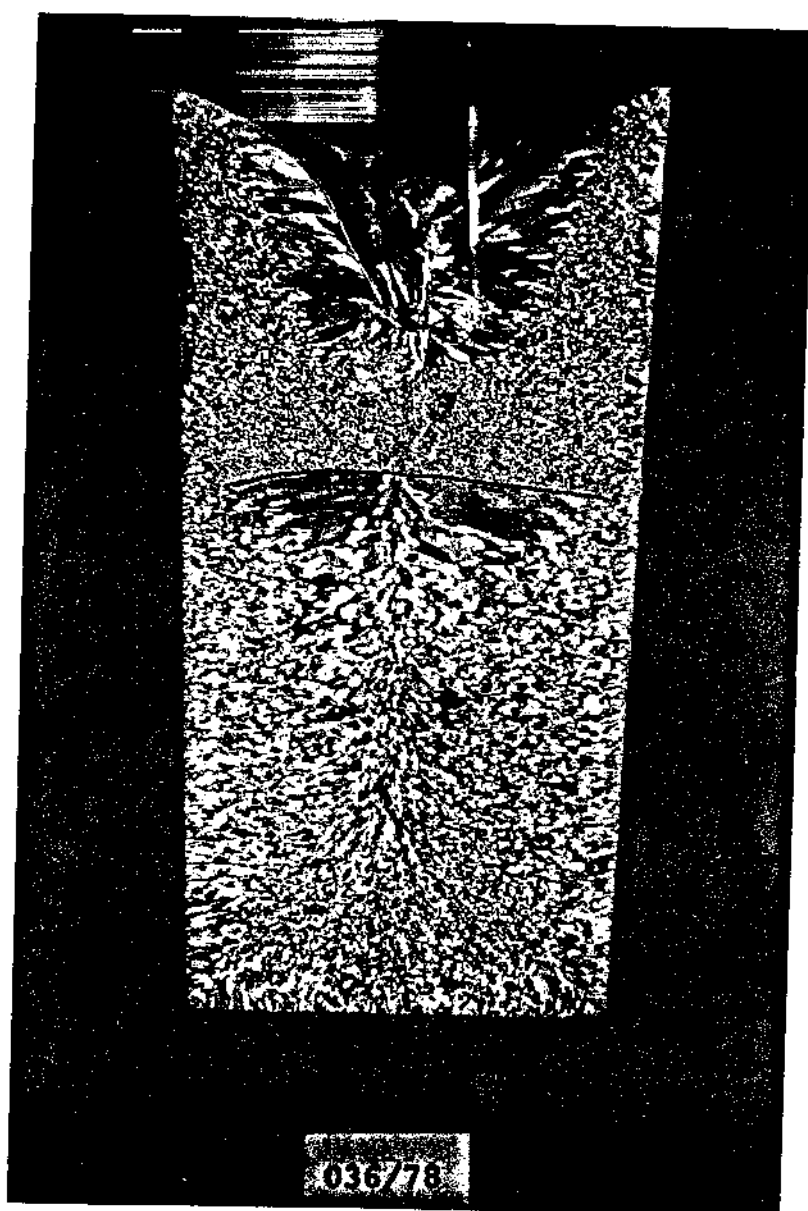


FIGURA V.24 - Macrografia de lingote de Alumínio solidificado em lingoteira de aço recoberta internamente com DYCOTE 39 mais 50% de Hexa cloroetano. À 5 cm do topo foi colocada uma rede de aço inoxidável com malha M 60.

V.5 - EFEITO DO SUPERAQUECIMENTO

As Figuras V.25 e V.26 são os resultados obtidos de tamanho médio de grão e de área refinada quando diferentes valores de superaquecimentos, variando entre 24°C e 150°C , foram testados.

Para análise deste parâmetro de influência realizou-se uma série de experiências nas quais foi fixada a porcentagem de 20% de Hexacloroetano adicionada ao DYCOTE 39. Observou-se, todavia, que para porcentagens diferentes de 20%, a resposta do processo em termos de refino de grão foi a mesma, pelo menos para valores de superaquecimentos inferiores a 78°C . Com base nesta observação, alguns pontos dos gráficos das Figuras V.25 e V.26, são para porcentagens de Hexacloroetano diferentes de 20%.

Um efeito marcante do superaquecimento pode ser notado na sequência de Figuras V.27 a V.31, onde superaquecimentos baixos (25°C), médios (86°C e 89°C) e altos (130°C e 150°C) tem sua influência revelada através das macrografias dos lingotes solidificados para aquelas condições de superaquecimento. Observa-se, nestes casos, que a partir de determinados valores de superaquecimento perde-se o controle no tocante a ação de refino do processo.

V.6 - EFEITO DO TEMPO TOTAL DE SOLIDIFICAÇÃO

Observou-se que não existe um efeito do tempo total de solidificação na potência de refino do processo desenvolvido neste trabalho. Tal observação é facilmente retirada das Figuras V.32 e V.33, onde se procura relacionar graficamente os parâmetros "tamanho médio de grão" e "área refinada" respectivamente com o tempo total de solidificação.

Para análise da influência do tempo total de solidificação sobre a potência de refino do presente processo variou-se o valor do mesmo através de duas séries de experiências: na primeira, caso em que foram empregadas lingoteiras de aço, os resultados foram os mesmos que os obtidos quando se analisou o efeito das porcentagens de adição do Hexacloroetano e do superaquecimento, por-

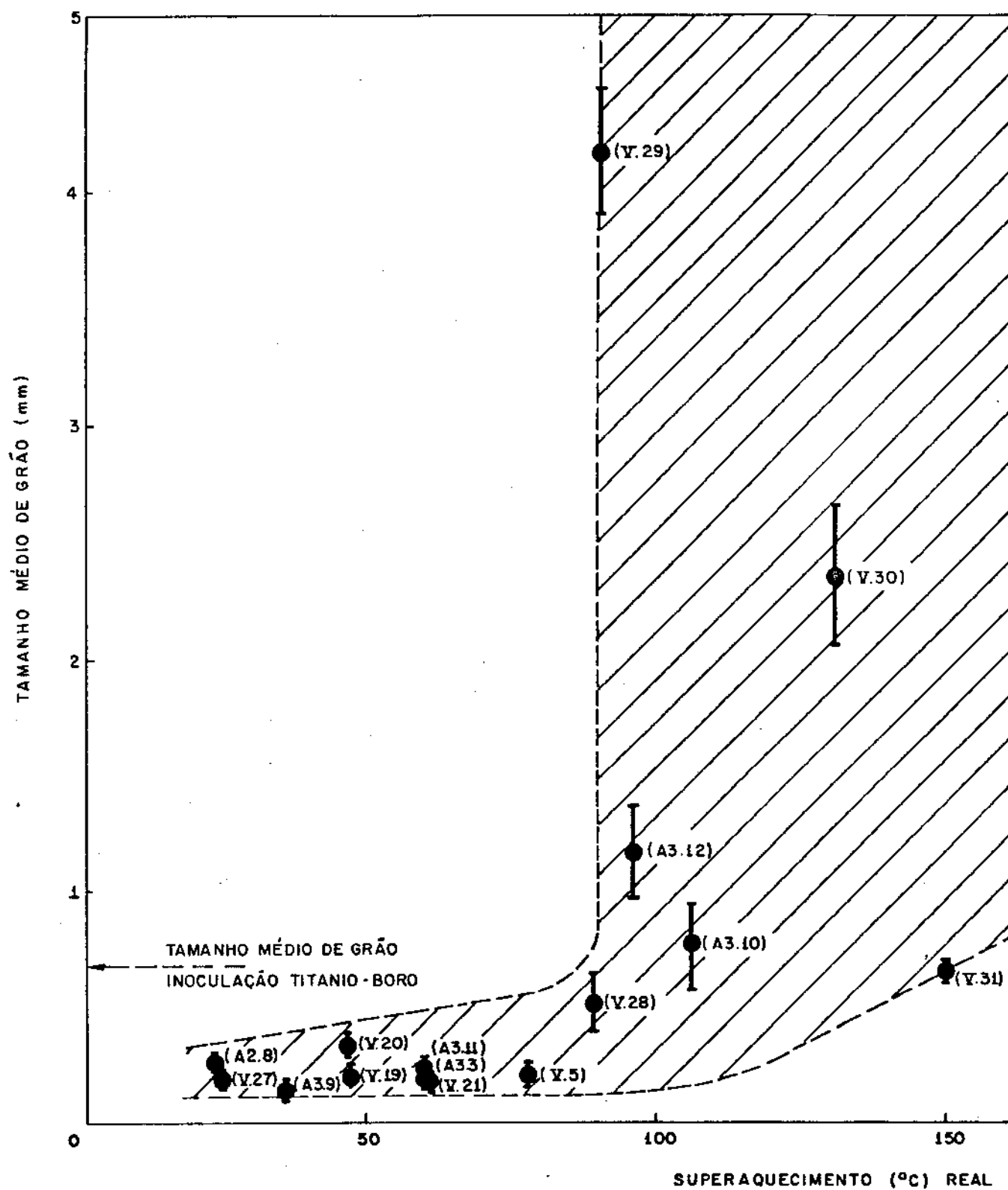


FIGURA V.25 - Efeito do superaquecimento do metal líquido no tamanho médio de grão, na solidificação de lingotes de Alumínio em lingoteiras de aço recobertas com DYCO-TE 39 mais adições de Hexacloroetano.

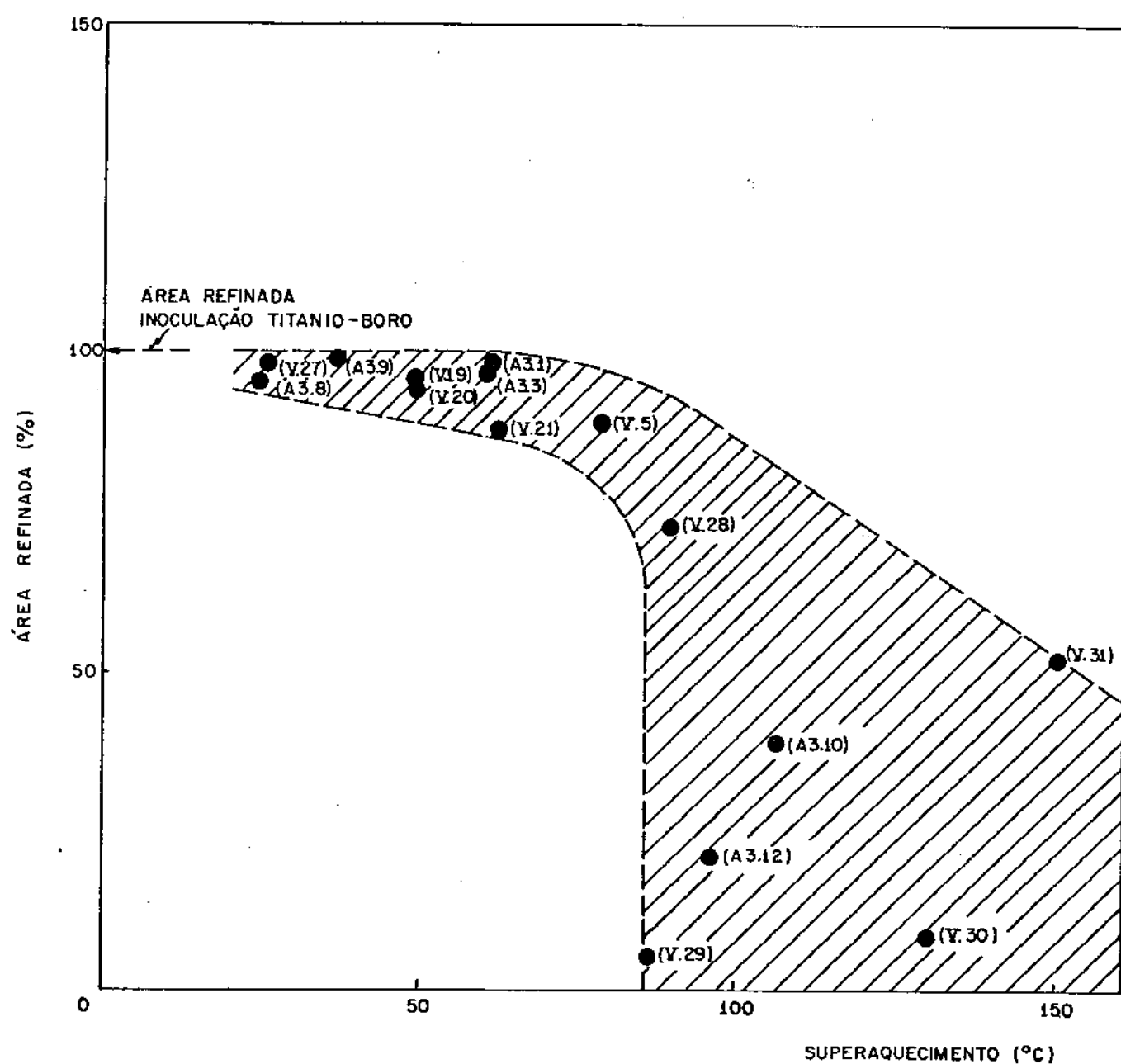


FIGURA V.26 - Efeito do superaquecimento do metal líquido na área refinada, na solidificação de lingotes de Alumínio em lingoteiras de aço recobertas com DYCOTE 39 mais adições de Hexacloroetano.

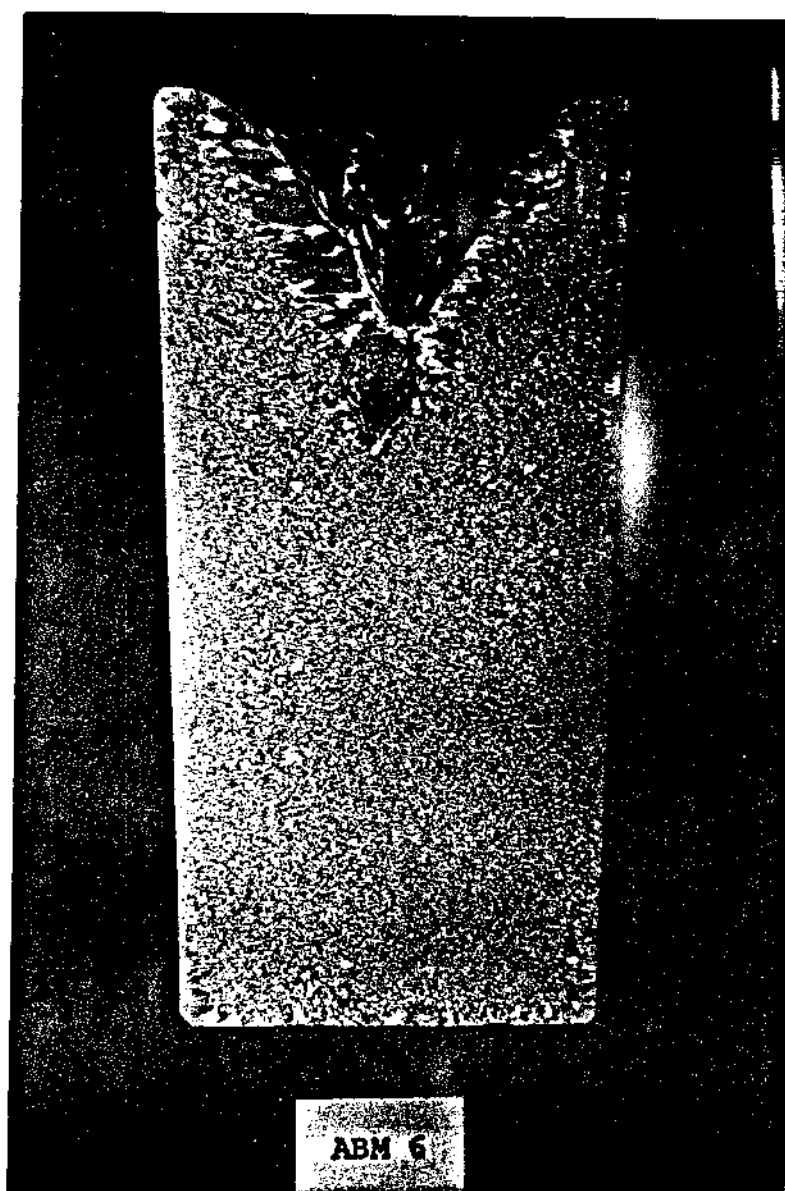


FIGURA V.27 - Macrografia de lingote de Alumínio solidi-
ficado em lingoteira de aço recoberta in-
ternamente com DYCOTE 39 mais 20% de hexa-
cloroetano para superaquecimento do metal
líquido 25°C. (X 1).

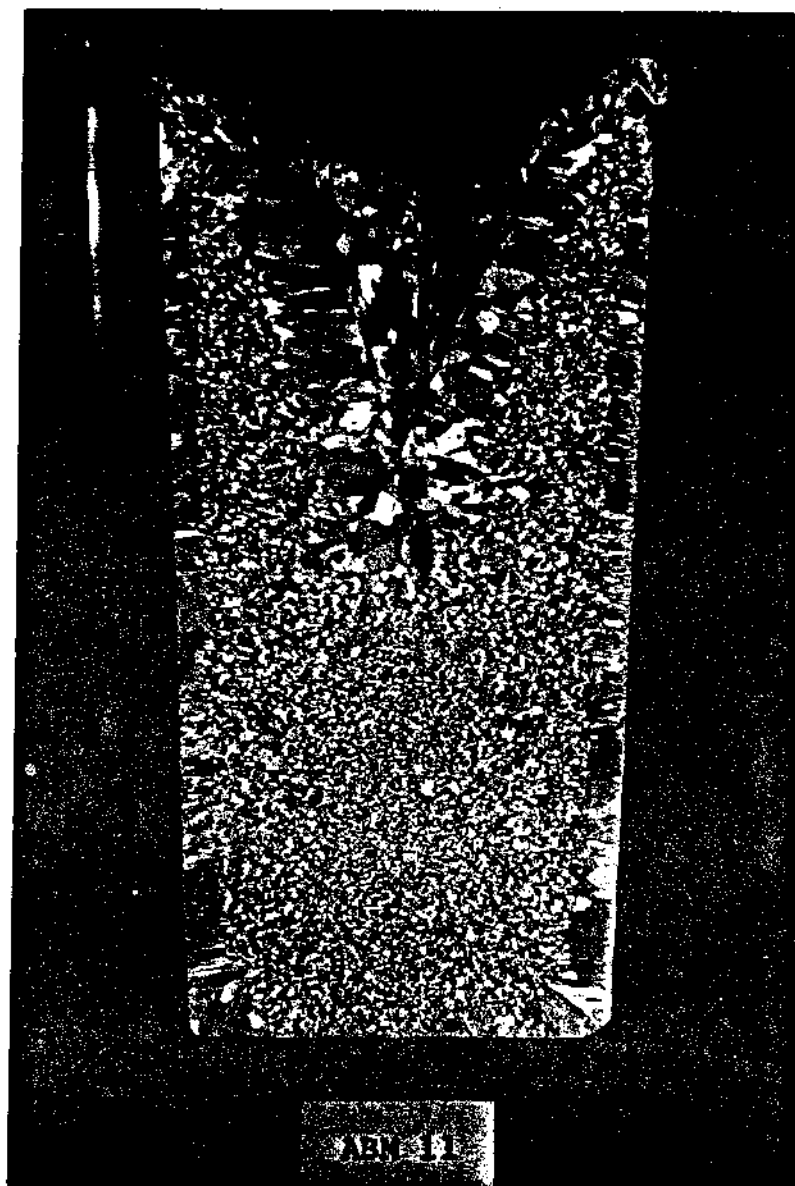


FIGURA V.28 - Macrografia de lingote de Alumínio solidificado em lingoteira de aço recoberta internamente com DYCOTE 39 mais 20% de Hexa cloroetano para superaquecimento do metal líquido 89°C (X 1).

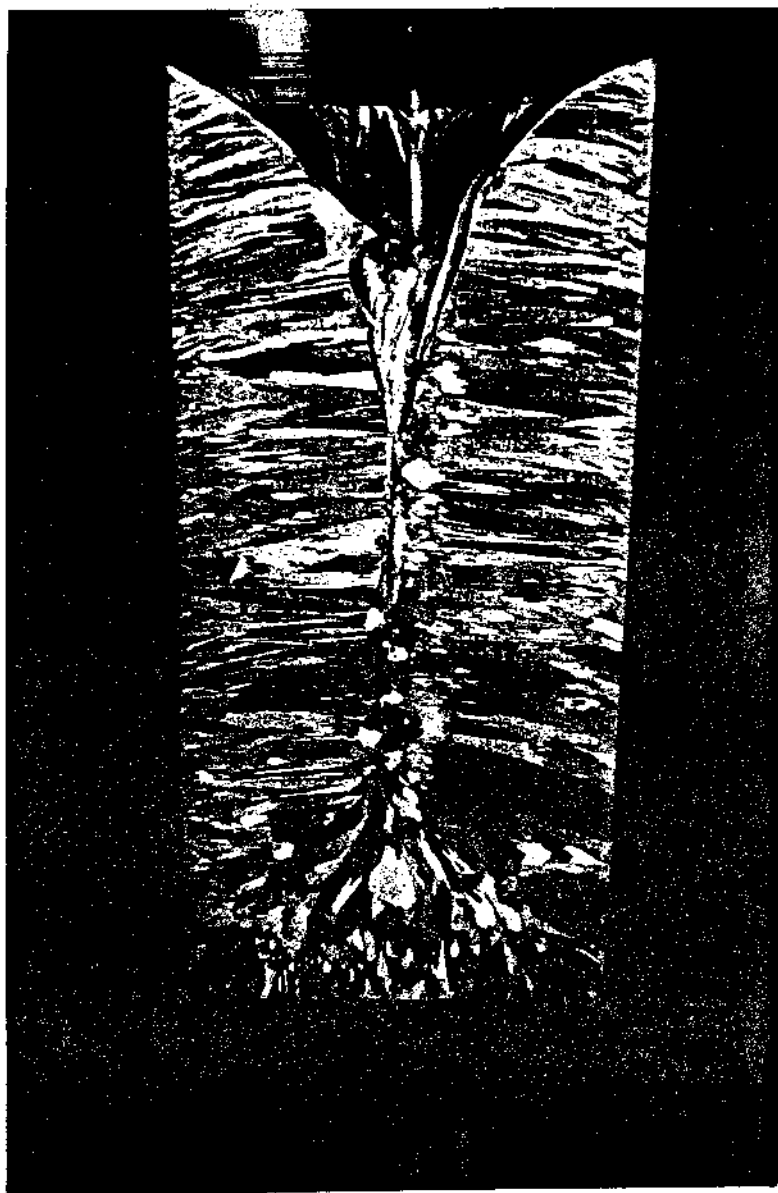


FIGURA V.29 - Macrografia de lingote de Alumínio solidificado em lingoteira de aço recoberta internamente com DYCOTE 39 mais 20% de Hexa cloroetano para superaquecimento do metal líquido 86°C (X 1).

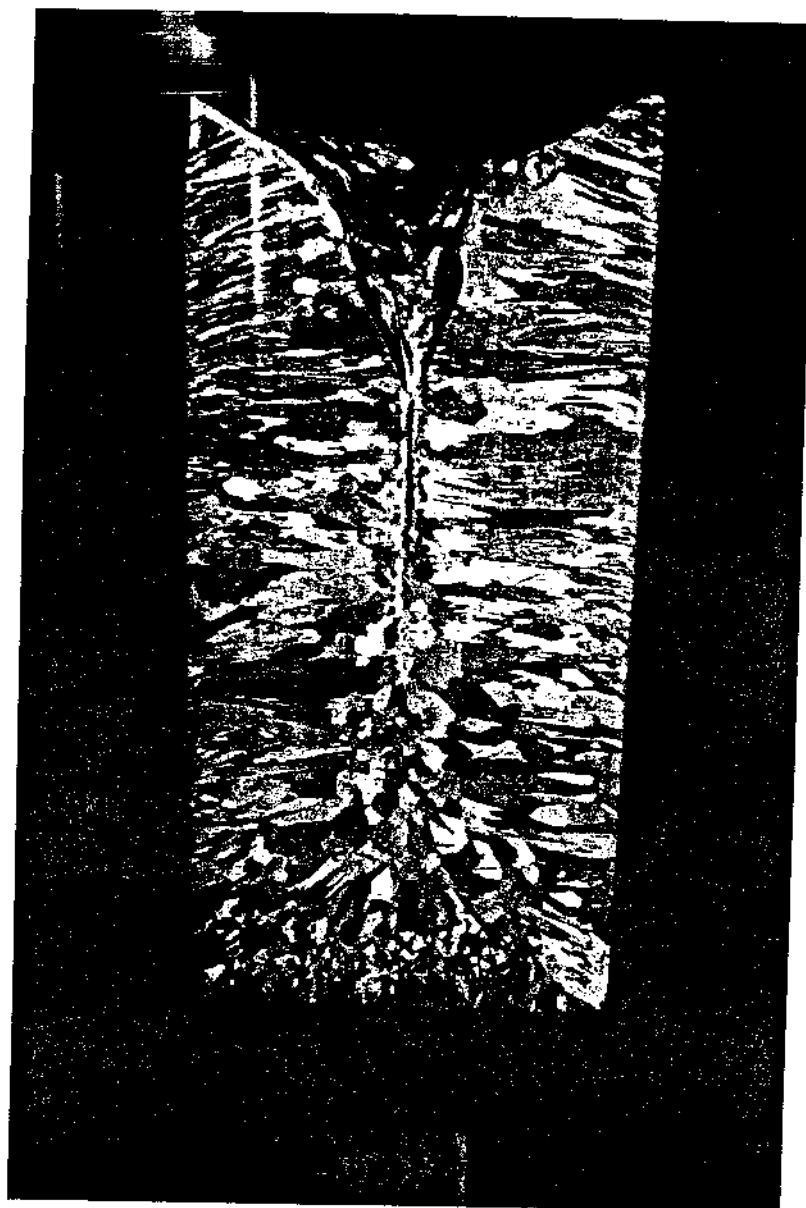


FIGURA V.30 - Macrografia de lingote de Alumínio solidificado em lingoteira de aço recoberta internamente com DYCOTE 39 mais 20% de Hexa cloroetano para superaquecimento do metal líquido 130°C (X 1).

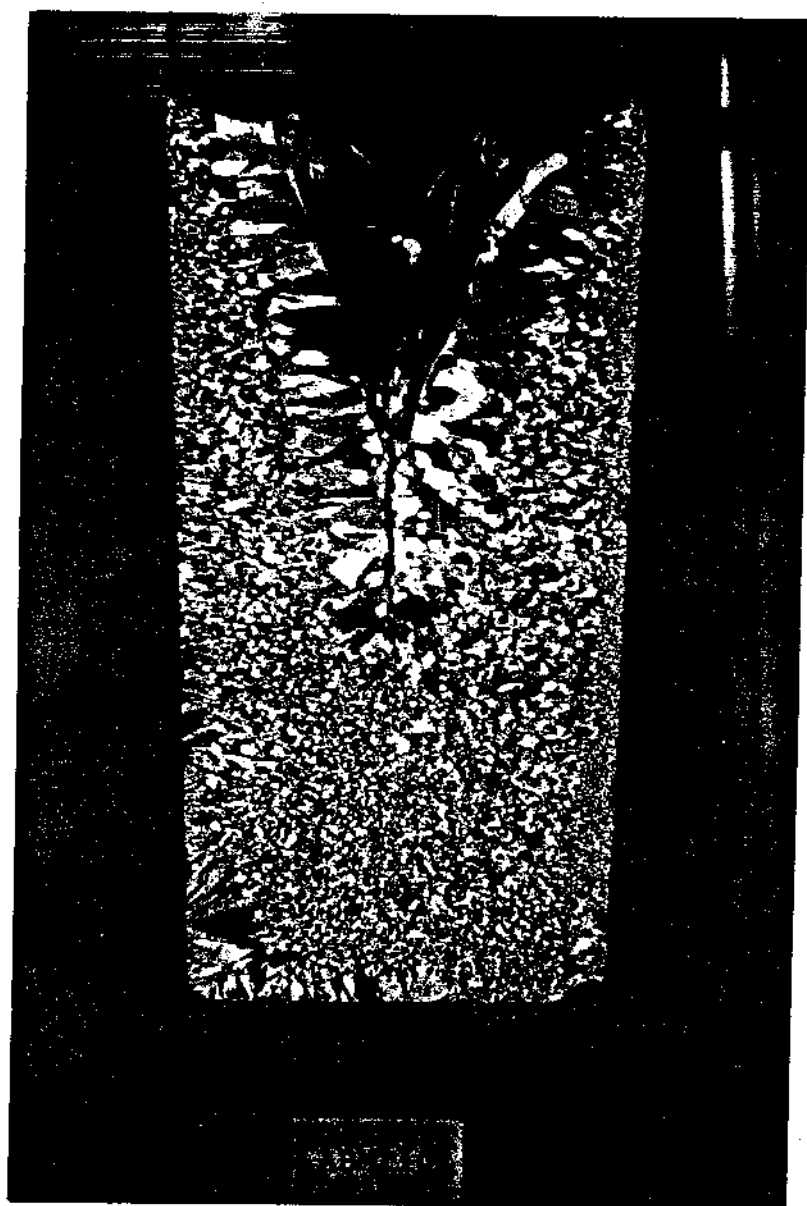


FIGURA V.31 - Macrografia de lingote de Alumínio solidificado em lingoteira de aço recoberta internamente com DYCOTE 39 mais 20% de Hexa-cloroetano para superaquecimento do metal líquido 150°C (X 1).

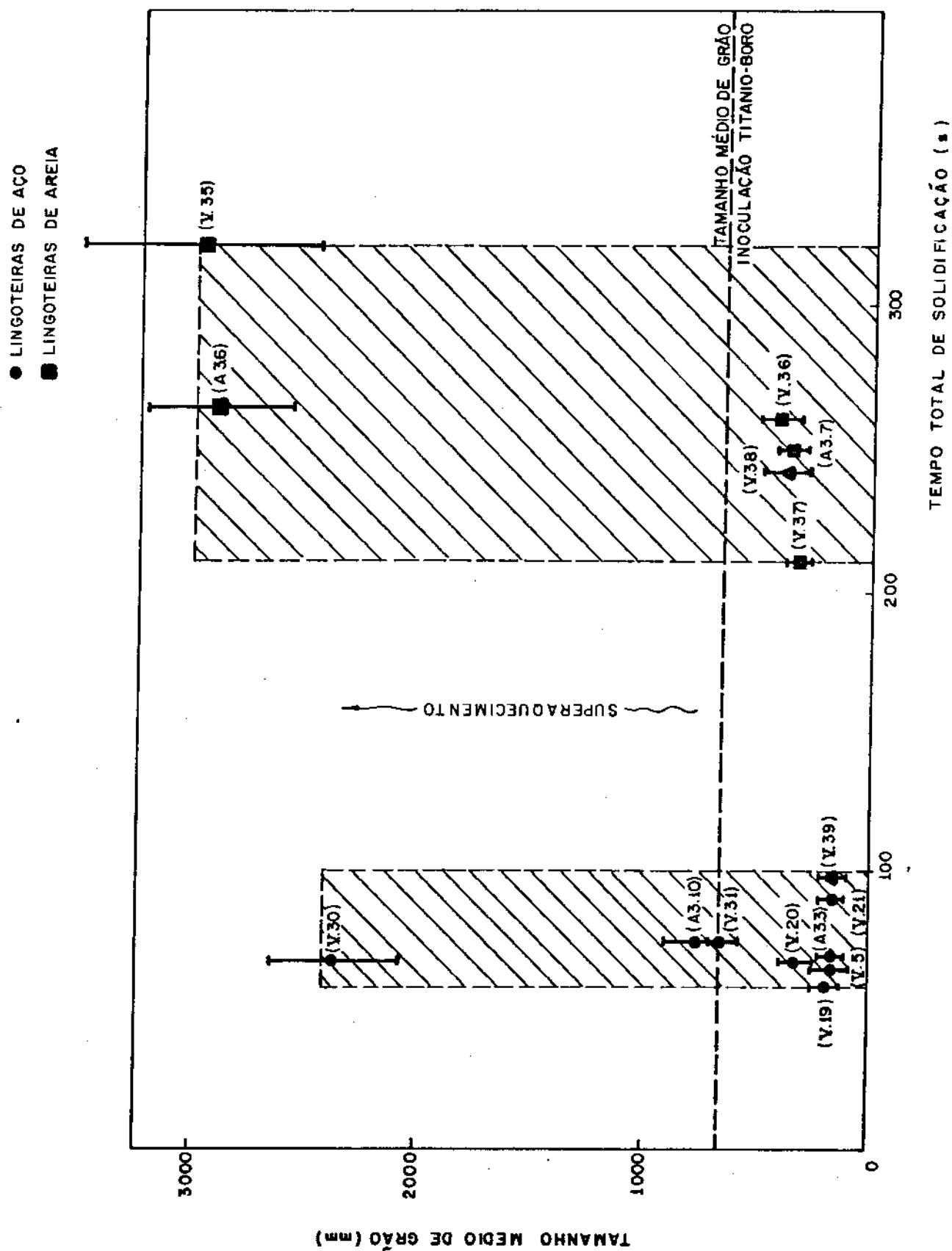


FIGURA V.32 - Efeito do tempo total de solidificação no tamanho médio de grão.

- LINGOTEIRAS DE AÇO
- LINGOTEIRAS DE AREIA

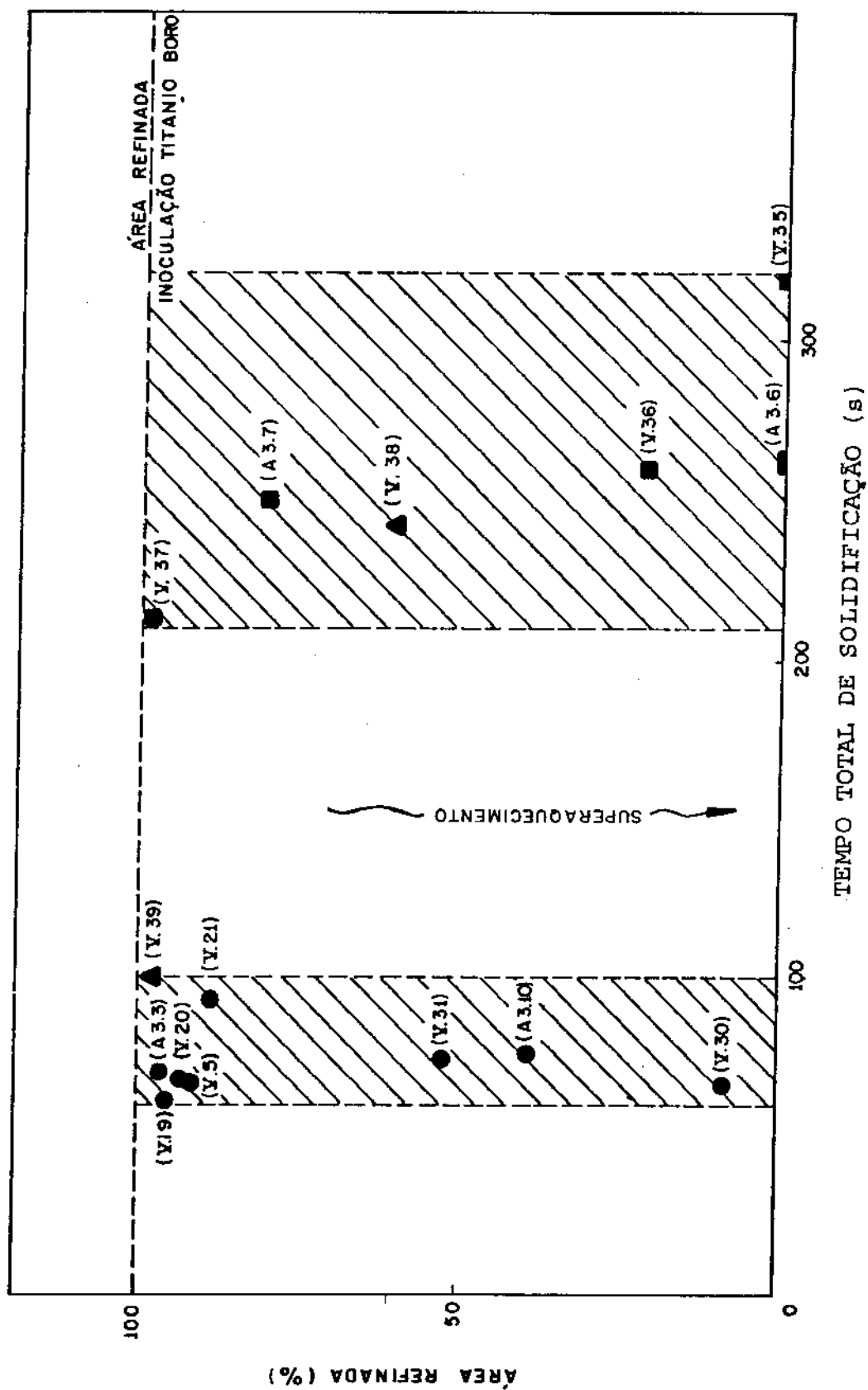


FIGURA V.33 - Efeito do tempo total de solidificação na área refinada.

tanto já caracterizados em itens anteriores deste capítulo. Para o caso do emprego de lingoteiras de areia, os resultados típicos obtidos, são apresentados em seguida através das Figuras V.34 a V.39.

A Figura V.34, mostra a macrografia de um lingote de Alumínio solidificado em lingoteira de areia simplesmente recoberta com DYCOTE 39.

As Figuras V.35 a V.37, mostram as macrografias de lingotes de Alumínio solidificados em moldes de areia recobertos internamente com DYCOTE 39 mais adições de Hexacloroetano, para diferentes valores de superaquecimentos. Tanto na Figura V.34 como nas Figuras V.35 a V.37 o volume de Alumínio foi mantido constante e igual ao volume dos lingotes solidificados em lingoteiras de aço.

As Figuras V.38 e V.39, mostram os resultados obtidos em lingoteiras de areia recobertas internamente com DYCOTE 39 mais 20% de Hexacloroetano, quando diferentes volumes de Alumínio foram solidificados. Utilizou-se, nestes casos, lingoteiras com diâmetros internos 38mm e 22mm, respectivamente.

V.7 - INFLUÊNCIA DO PROCESSO NA FORMAÇÃO DE DEFEITOS

Foi realizada uma série de observações da microestrutura dos lingotes refinados pela aplicação do presente processo, com o fim de verificar a existência ou não de algum eventual efeito do mesmo sobre o aparecimento de defeitos (como por exemplo porosidade) associada ao uso da substância volátil (Hexacloroetano).

Não foi observada a presença de macroporosidades e, na quase totalidade dos casos examinados somente encontrou-se microporos isolados.

A Figura V.40 (a) ilustra uma micrografia típica através da qual pode-se observar a total inexistência de poros. A presença ocasional de poros é mostrada na Figura V.40 (b), a qual corresponde a uma região adjacente à mostrada na Figura V.40 (a).

Na Figura V.40 (c), a microestrutura típica de lingote inoculado com Titânio-Boro através de procedimento tradicional revela igualmente a presença ocasional de poros.

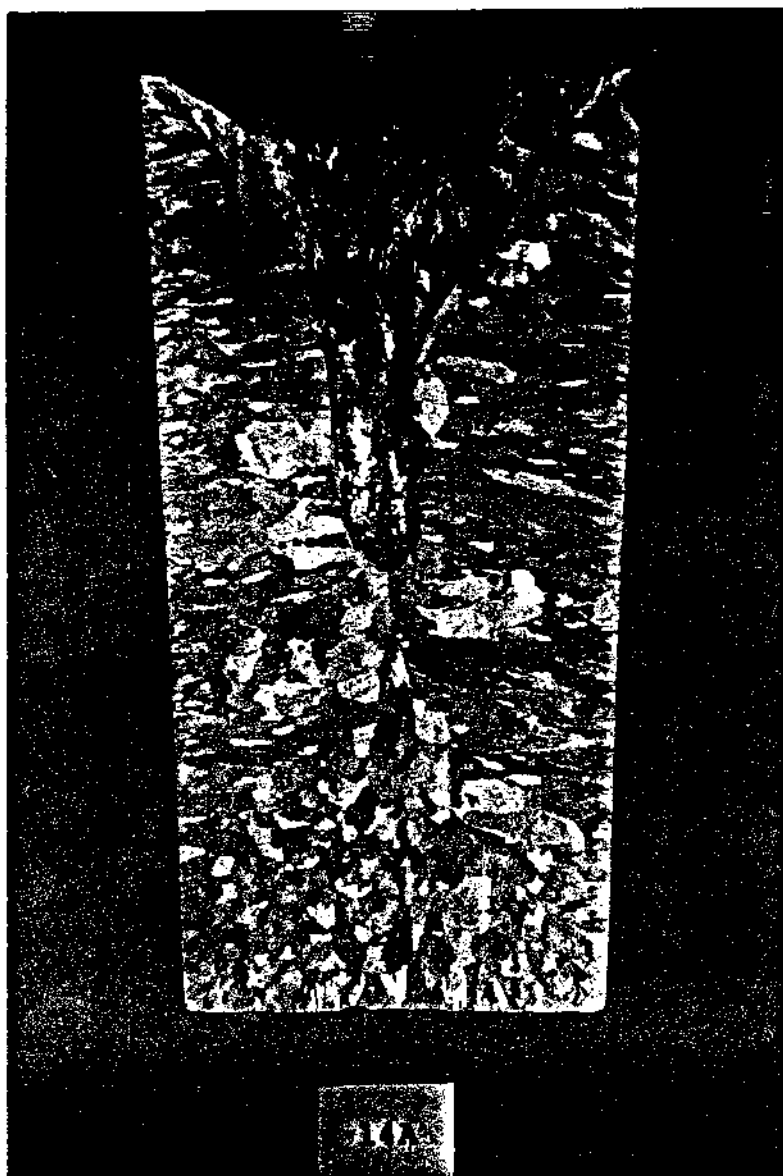


FIGURA V.34 - Macrografia de lingote de Alumínio solidificado em lingoteira de areia recoberta internamente com DYCOTE 39 (X 1)



FIGURA V.35 - Macrografia de lingote de Alumínio solidificado em lingoteira de areia recoberta internamente com DYCOTE 39 mais 10% de Hexa-cloroetano. Superaquecimento 87°C (X 1).

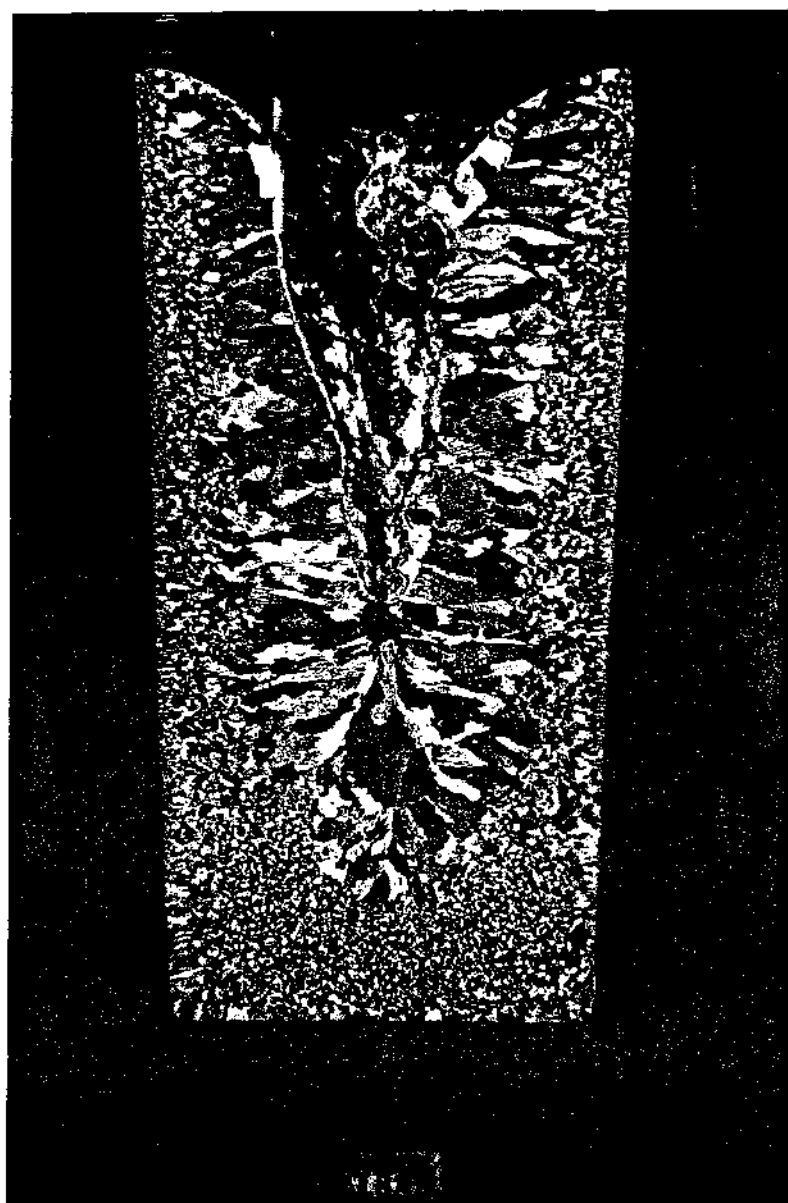


FIGURA V.36 - Macrografia de lingote de Alumínio solidificado em lingoteira de areia recoberta internamente com DYCOTE 39 mais 20% de Hexacloroetano. Superaquecimento 40°C. (X 1)

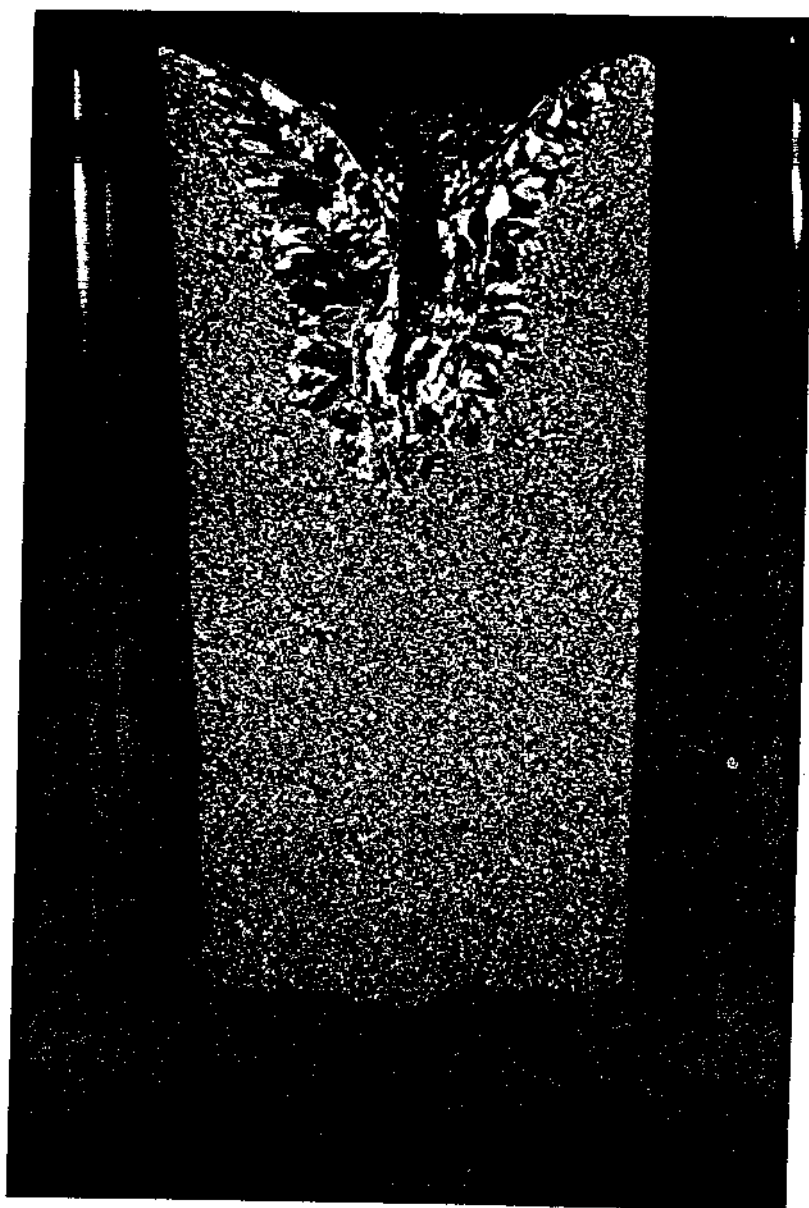


FIGURA V.37 - Macrografia de lingote de Alumínio solidificado em lingoteira de areia recoberta internamente com DYCOTE 39 mais 20% de Hexa-cloroetano. Superaquecimento 5°C . (X 1).

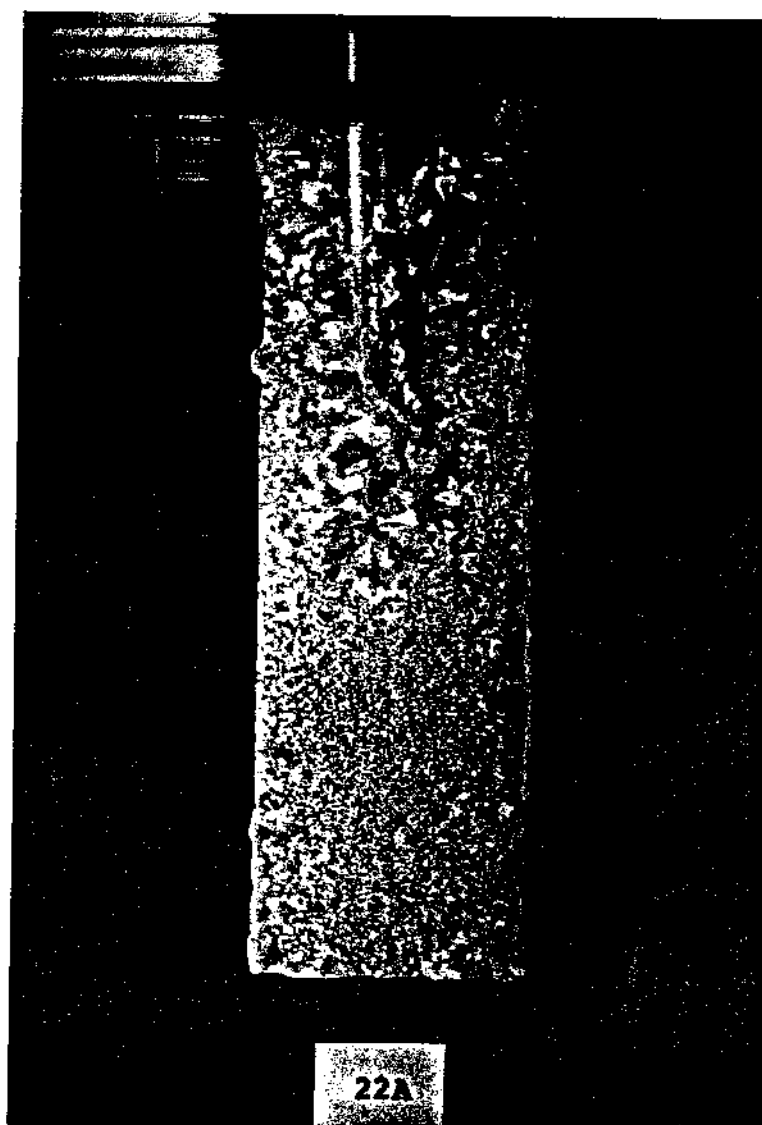


FIGURA V.38 - Macrografia de lingote de Alumínio sólido-
ficado em lingoteira de areia recoberta in-
ternamente com DYCOTE 39 mais 20% de Hexa-
cloroetano. Lingoteira com diâmetro inter-
no 38mm. Superaquecimento 80°C. (X 1).

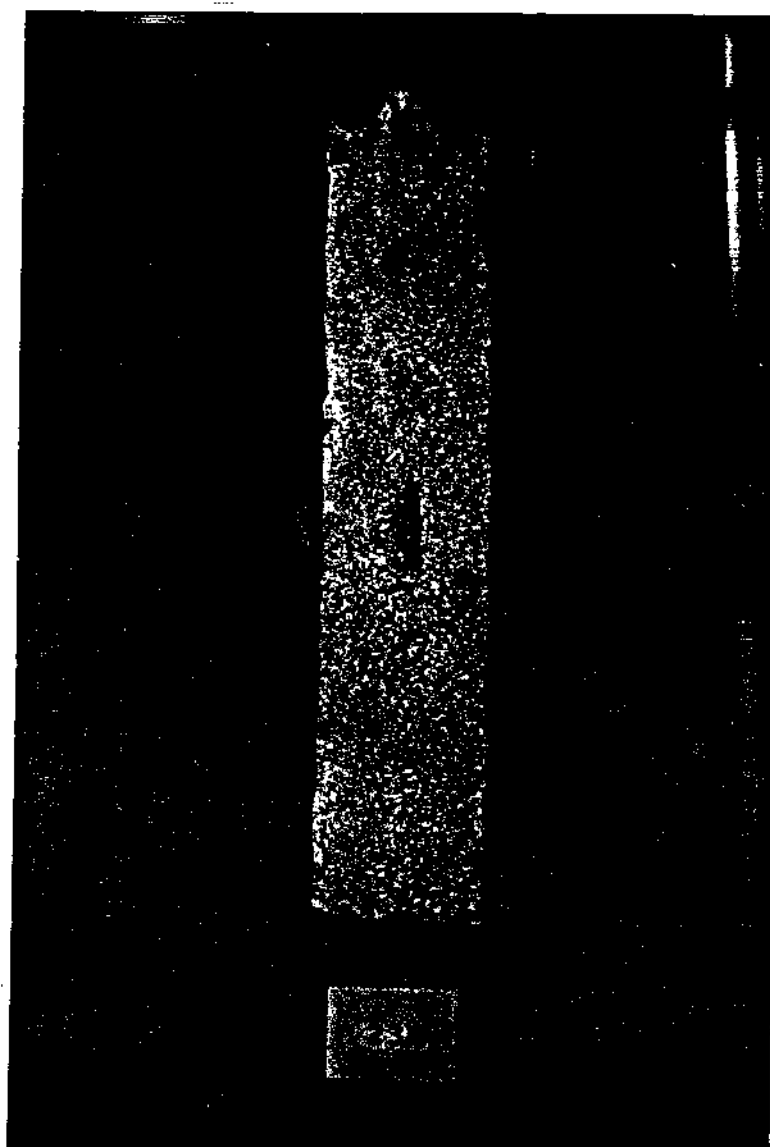
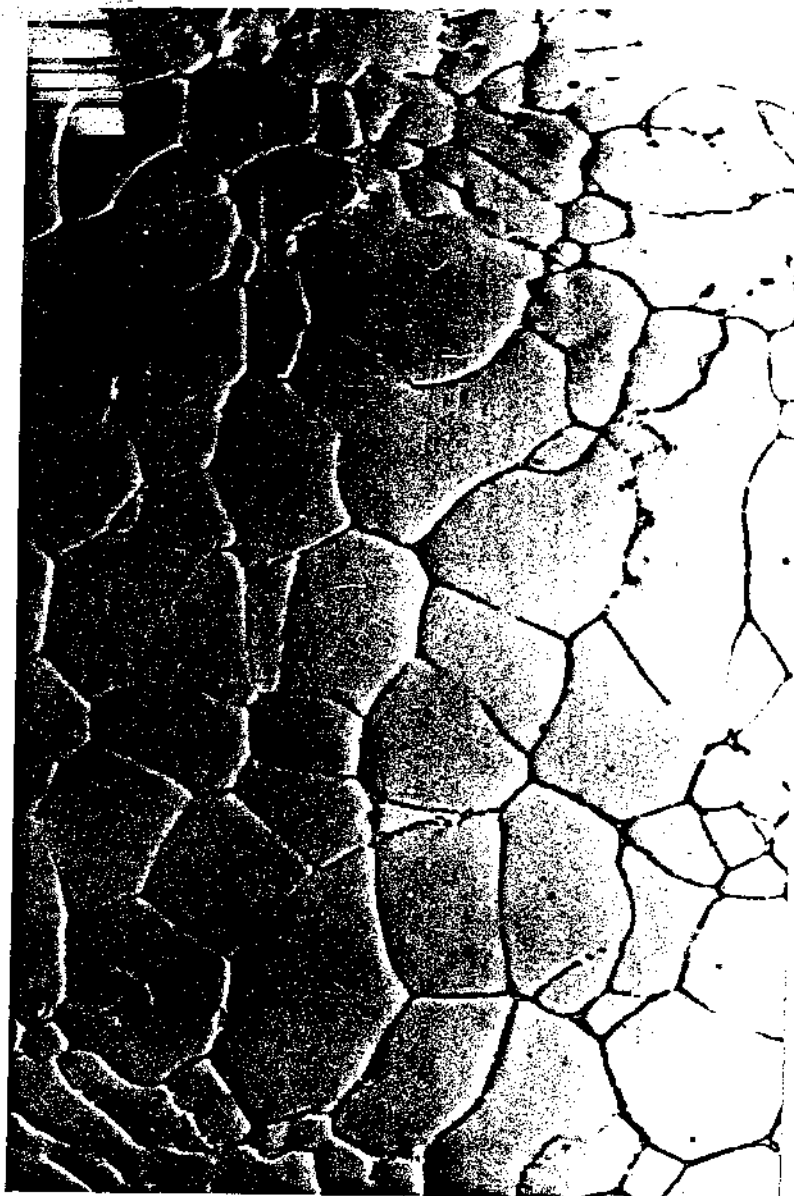


FIGURA V.39 - Macrografia de lingote de Alumínio solidificado em lingoteira de areia recoberta internamente com DYCOTE 39 mais 20% de Hexa-cloroetano. Lingoteira com diâmetro interno 22mm. Superaquecimento 78°C . (X 1).



(a)

FIGURA V.40 - Continua



(b)

FIGURA V.40 - Continua



(c)

FIGURA V.40 - Microestruturas

- (a) Típica região livre de porosidades em lingote de aço recoberta internamente com DYCOTE 39 mais 70% de Hexacloroetano.
 - (b) região imediatamente adjacente a (a) mostrando um simples poro. (observa-se tamanhos de grãos equivalentes em (a) e (b)).
 - (c) microporosidade encontrada em lingote solidificado com inoculação prévia de Titânio-Boro.
- (X 60 em todos os casos)

V.8 - APLICAÇÃO DO PROCESSO À OUTROS METAIS E LIGAS

Para verificar a possibilidade de aplicação do processo de refino de grão por recobrimento volátil à outros metais e ligas, foram realizadas experiências com obtenção de lingotes de Estanho, Chumbo, Zinco, Alumínio - 1% Cobre, Alumínio - 5% Cobre e Alumínio - 11% Silício.

Nas Figuras V.41 e V.42, a inoperância do processo foi observada pois nelas se encontram ilustradas as macrografias dos lingotes de Estanho obtidos pela solidificação do referido metal em lingoteiras de aço recobertas internamente com DYCOTE 39 mais 50% de Hexacloroetano e sem adição de Hexacloroetano respectivamente. Os grãos finos observados nas Figuras V.41 e V.42, são frutos de recristalização durante as operações de usinagem na preparação da amostra.

As Figuras V.43 e V.44 mostram que com o Chumbo não ocorre também nenhum efeito do processo sobre a estrutura bruta de solidificação. Nas referidas figuras lingotes de Chumbo foram solidificados em lingoteiras de aço recobertas internamente com DYCOTE 39 mais 50% de Hexacloroetano e sem adição de Hexacloroetano respectivamente.

Um efeito semelhante aos dois metais acima, foi notado para o caso do Zinco, sobre o qual também ocorreu a total inoperância do processo. As Figuras V.45 e V.46 são as macrografias dos lingotes do referido metal solidificados em lingoteiras de aço recobertas internamente com DYCOTE 39 mais 50% de Hexacloroetano e sem adições de Hexacloroetano respectivamente. Nas mesmas a inoperância do processo é evidenciada.

As Figuras V.47 e V.48, bem como as Figuras V.49 e V.50, são evidências claras de alta potência de refino do processo, quando o mesmo é aplicado em ligas de Alumínio - Cobre. Nas Figuras V.47 e V.48 o caso da liga Alumínio - 1% Cobre é apresentado através das macrografias obtidas por solidificação da referida liga em lingoteiras de aço recobertas internamente com DYCOTE 39 mais 50% de Hexacloroetano e sem Hexacloroetano, respectivamente. Nas Figuras V.49 e V.50 o mesmo procedimento é adotado para a liga Alumínio - 5% Cobre.

Para o caso do Silumin, nenhum efeito sobre a estrutura decorreu da aplicação do processo na solidificação de lingotes da referida liga eutética em lingoteiras de aço recobertas com DYCOTE 39 mais 50% de Hexacloroetano e sem adição de Hexacloroetano. As micrografias constantes das Figuras V.51 e V.52 ilustram respectivamente os casos acima citados e evidenciam a inoperância do processo.

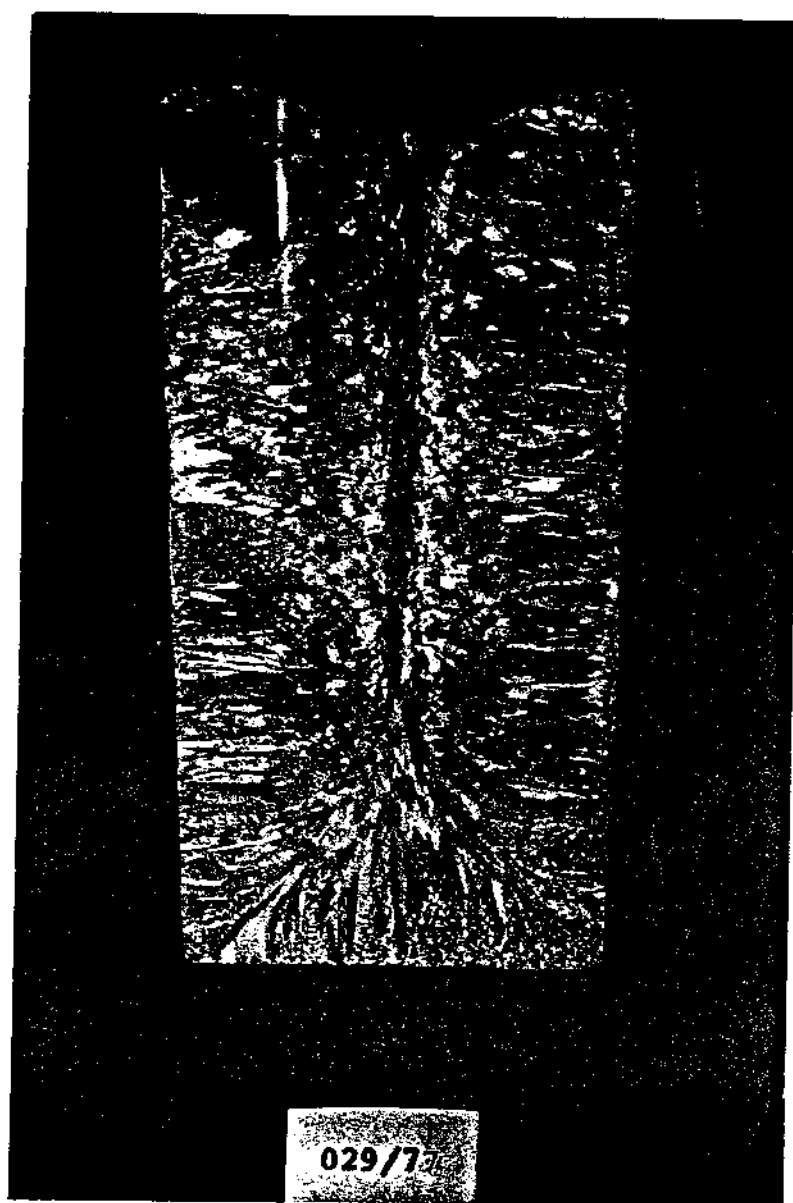


FIGURA V.41 - Macrografia de lingote de Estanho solidificado em lingoteira de aço recoberta internamente com DYCOTE 39 mais 50% de Hexacloroetano (X 1).

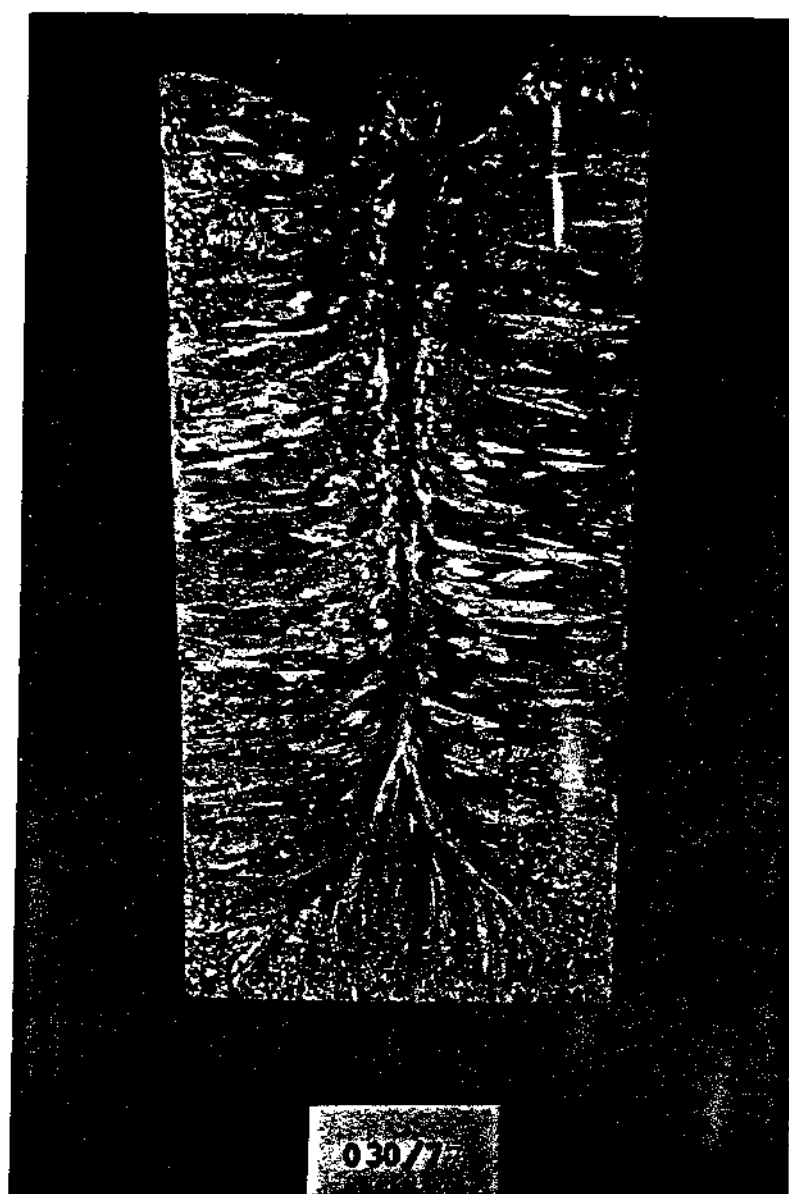


FIGURA V.42 - Macrografia de lingote de Estanho solidificado em lingoteira de aço recoberta internamente com DYCOTE 39 (X 1).

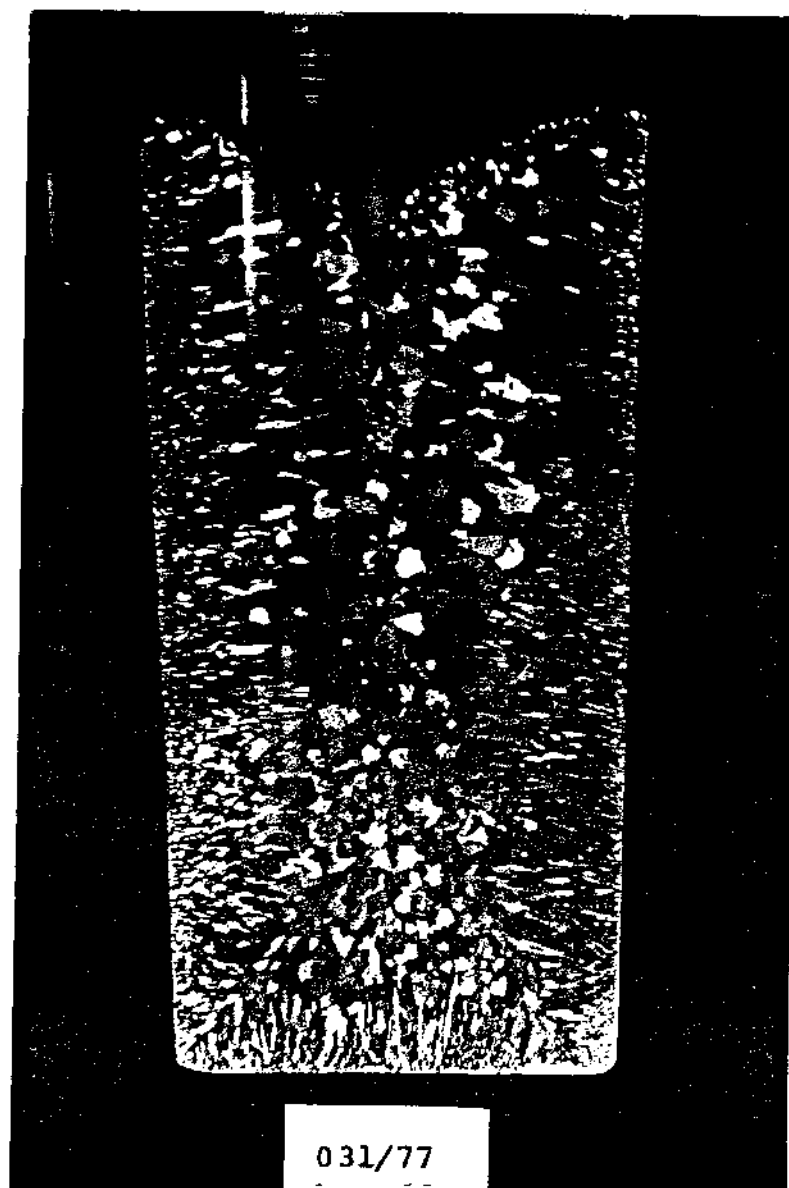


FIGURA V.43 - Macrografia de lingote de Chumbo solidificado em lingoteira de aço recoberta internamente com DYCOTE 39 mais 50% de Hexacloroetano (X 1).



FIGURA V.44 - Macrografia de Lingote de Chumbo solidificado em lingoteira de aço recoberta internamente com DYCOTE 39 (X 1).

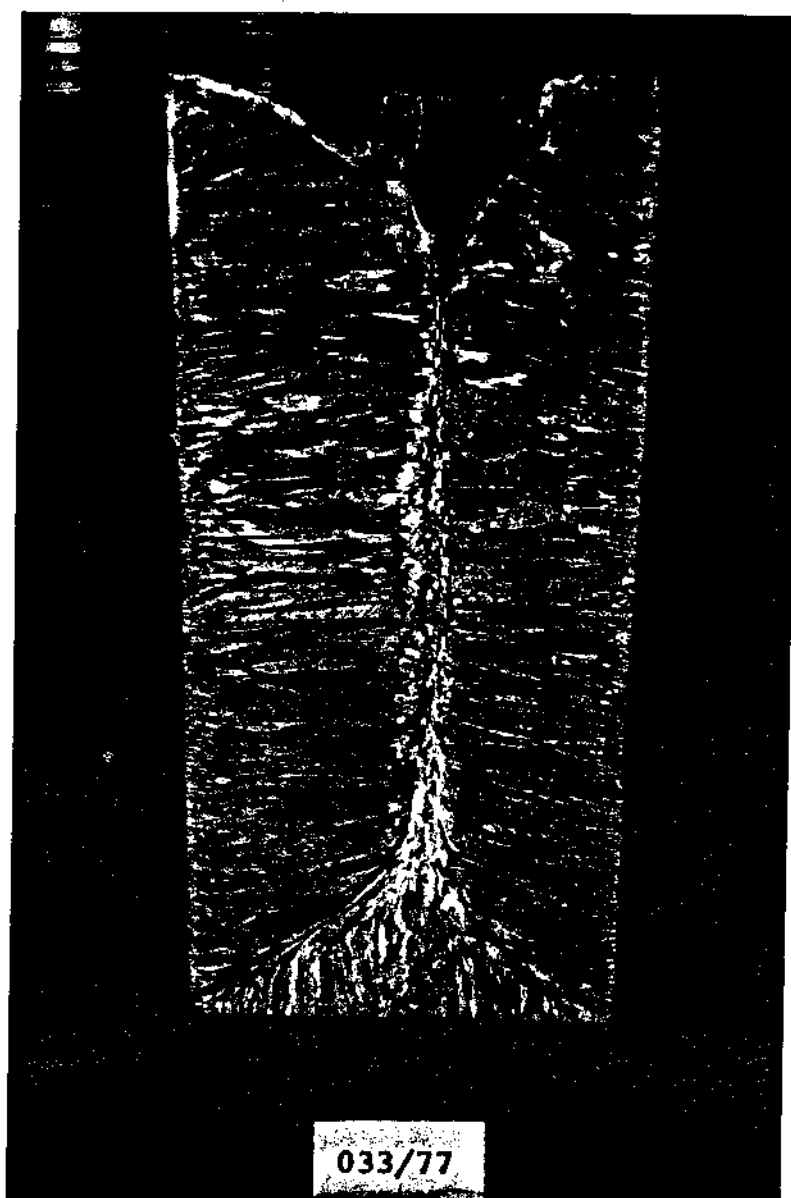


FIGURA V.45 - Macrografia de lingote de Zinco solidificado em lingoteira de aço recoberta internamente com DYCOTE 39 mais 50% de Hexacloroetano (X 1).

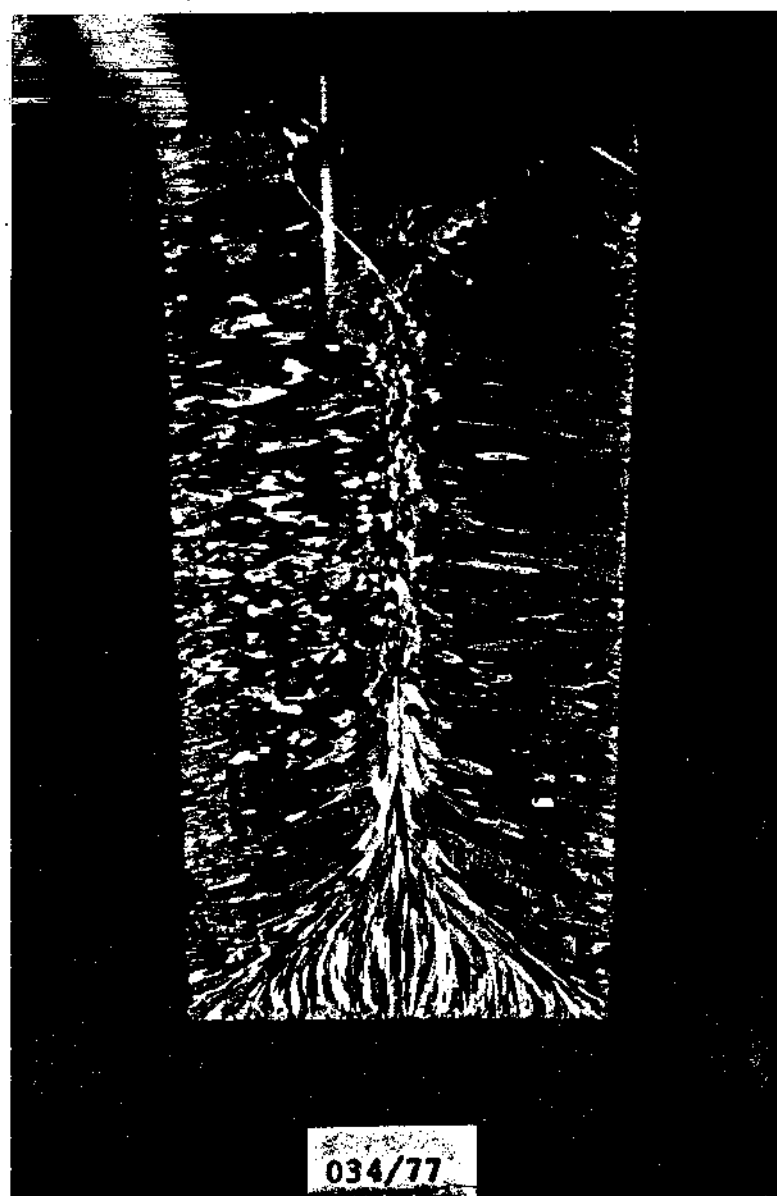


FIGURA V.46 - Macrografia de lingote de Zinco solidificado em lingoteira de aço recoberta internamente com DYCOTE 39 (X 1).

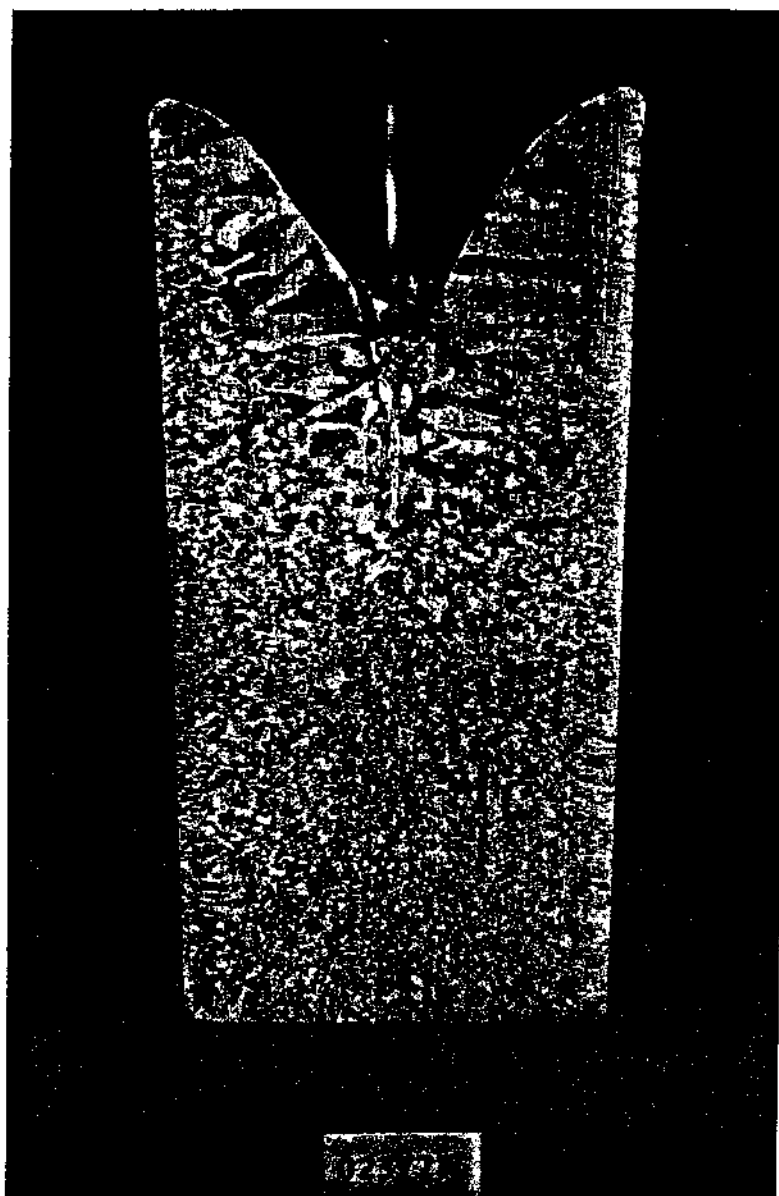


FIGURA V.47 - Macrografia de lingote de Alumínio - 1% Cobre solidificado em lingoteira de aço recoberta internamente com DYCOTE 39 mais 50% de Hexacloroetano (X 1).

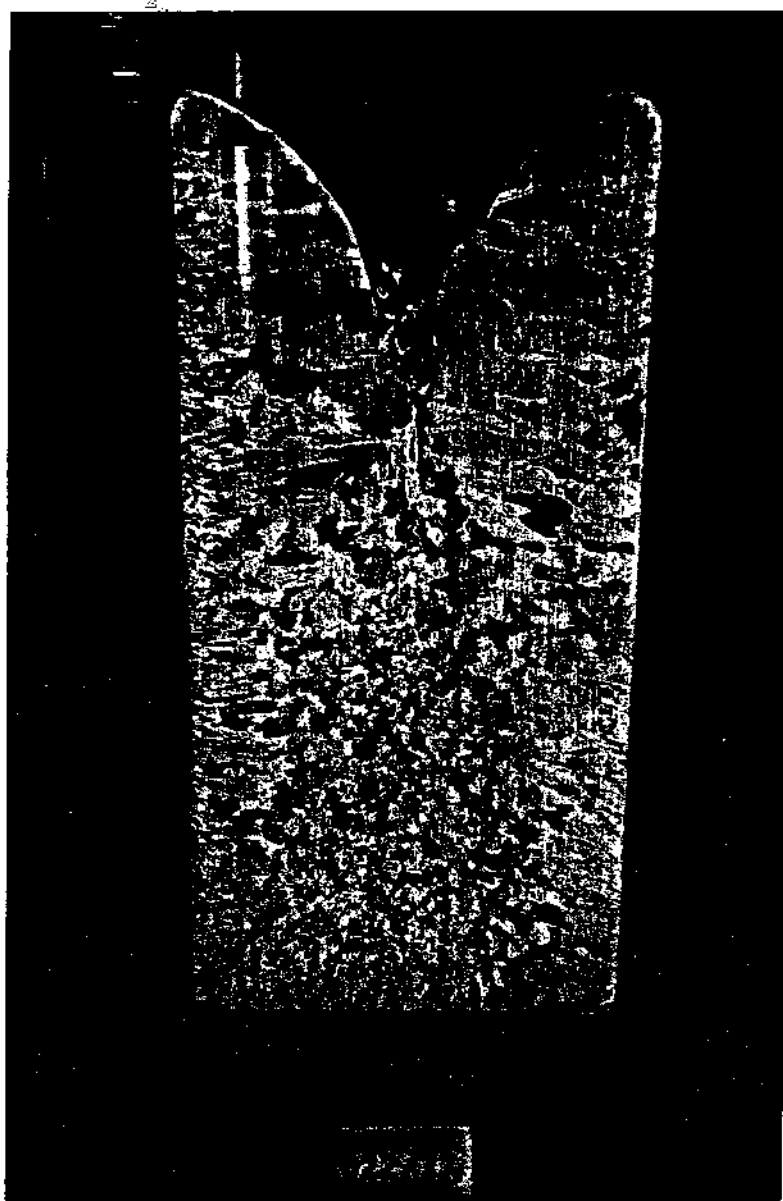


FIGURA V.48 - Macrografia de lingote de Alumínio - 1% Co-
bre solidificado em lingoteira de aço reco-
berta internamente com DYCOTE 39 (X 1).

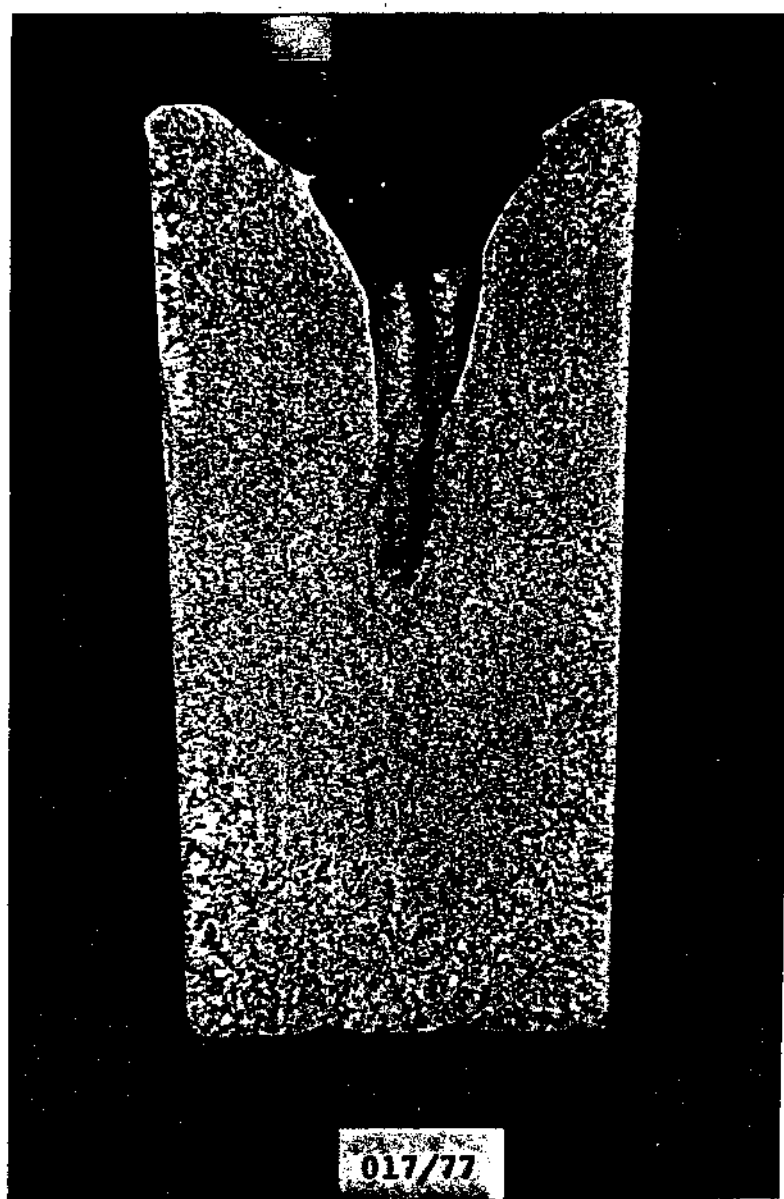


FIGURA V.49 - Macrografia de lingote de Alumínio - 5% Cobre solidificado em lingoteira de aço recoberta internamente com DYCOTE 39 mais 50% de Hexacloroetano. (X 1).

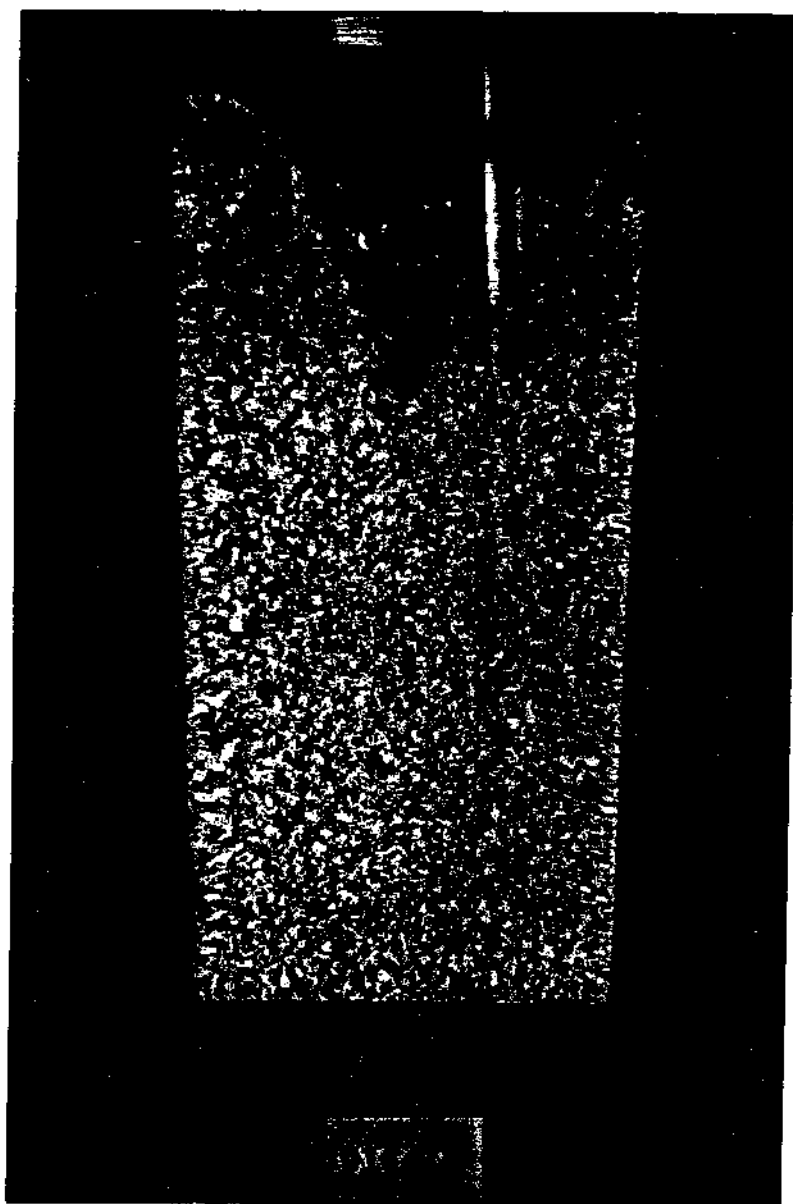


FIGURA V.50 - Macrografia de lingote de Alumínio - 5% Cobre solidificado em lingoteira de aço recoberta internamente com DYCOTE 39 (X 1).



FIGURA V.51 - Micrografia de lingote da liga eutética Alumínio - Silício solidificado em lingoteira de aço recoberta internamente com DYCOTE 39 mais 50% de Hexacloroetano. (X 180).



FIGURA V.52 - Micrografia de lingote da liga eutética Alumínio - Silício solidificado em lingoteira de aço recoberta internamente com DYCOTE 39. (X 180).

REFERÊNCIAS

- [1] WINEGARD, W.C. and CHALMERS, B. - Trans. ASM, nº 46, pag. 1214, 1953.
- [2] CHALMERS, B. - J. Aust. Inst. Metals, nº 8, pag. 255, 1963
- [3] HOGAN, L.M. and SOUTHIN, R.T. - Cast Metals Res. nº 4, pag. 1, 1968.
- [4] WALKER, J.L. - "Physical Chemistry of Process Metallurgy" (Ed. by G.R. St. PIERRE), Interscience, N.Y. Vol. II, pag. 845, 1961.
- [5] TARSHIS, L.A., Walker, J.L. and Rutter, J.W. - Met. Trans., nº 2, pag. 2589, 1971.
- [6] COLE, G.S. and BOLLING, G.F. - Trans. Met. Soc. AIME, nº 233, pag. 1568, 1965.
- [7] BILONI, H. and CHALMERS, B. - J. Mat. Sci., nº 3, 139, 1968.
- [8] SPITTLE, J.A., DELLAMORE, G.W., Smith, R.W. - The Solidification of Metals, ISI Publication 110, pag. 318, 1968.
- [9] GLASSON, E.L. and EMLEY, E.F. - The solidification of Metals, ISI Publication 110, pag. 01, 1968.
- [10] JACKSON, K.A., HUNT, J.D. UHLMANN, D.R. and Seward, T.P. III. Trans. Met. Soc. AIME, nº 236, pag. 149, 1966.
- [11] TILLER, W.A. and O'HARA, S. - The Solidification of Cast Metals, ISI, Publication 110, pag. 27, 1968.
- [12] OHNO, A. and MOTEGI, T. - AFS International Cast Metals journal march 1977, pag. 28.
- [13] SOUTHIN, R.T. - J. Inst. Met. Vol. 94, pag. 401, 1966.
- [14] SOUTHIN, R.T. - The Solidification of Cast Metals, ISI Publication 110, pag. 305, 1968.

CAPÍTULO VI

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS

Neste capítulo as discussões serão feitas na mesma sequência de divisão de itens do capítulo anterior, permitindo que uma ordem lógica de análise dos diferentes parâmetros tratados seja seguida, ao mesmo tempo que as realimentações estabelecidas durante as experiências possa ser sentida.

VI.1 - ESTRUTURAS DE REFERÊNCIA

As estruturas de referência obtidas pela solidificação de lingotes de Alumínio inoculados com Nucleant 2, conforme indicam as Figuras V.1 e V.2 não tem a finalidade de explorar a potência de refino do referido produto à base de Titânio - Boro⁽¹⁾. Procura única e exclusivamente estabelecer um termo de comparação baseado em indicações de uso do fabricante do produto, encarado como uma técnica convencional de inoculação consagrada na prática de fundição do Alumínio.

VI.2 - SELEÇÃO DO RECOBRIMENTO VOLÁTIL

Vários são os aspectos que podem ser discutidos com relação à seleção do recobrimento volátil. Será apresentado em seguida uma discussão do ponto de vista operacional, para cada caso isolado. Adiante neste item serão abordadas em conjunto, todas as formas de introdução da substância volátil Hexacloroetano, de ponto de vista do seu efeito sobre a estrutura.

(i) Recobrimento "DYCOTE 39"

Observa-se nas Figuras V.3 a V.5 um efeito grada-

tivo do recobrimento na estrutura de solidificação do Alumínio. No primeiro caso (Figura V.3) o recobrimento foi aplicado com extremos cuidados no sentido de manter o recobrimento perfeitamente isento de umidade, resultando daí em estrutura essencialmente colunar.

Tal procedimento, todavia, não pode ser adotado quando se adiciona a substância volátil Hexacloroetano, pois o mesmo implica em realizar a aplicação do recobrimento à temperaturas da ordem de 100 à 120°C com a mistura DYCOTE 39 e água bastante diluída. A estas temperaturas a volatilização do Hexacloroetano é acelerada fazendo com que no instante do vazamento não se tenha mais sua presença no recobrimento. Em misturas DYCOTE 39 e água muito diluídas, os grãos de Hexacloroetano (insolúveis na água) decantam por densidade dificultando a aplicação do recobrimento.

O efeito da aplicação de recobrimentos com mistura DYCOTE 39 e água espessas e temperaturas da lingoteira da ordem de 50°C pode ser sentido através da macrografia da Figura V.4, onde algum efeito de refino é notado. Para condições idênticas, mas com adição de 50% de Hexacloroetano a alta potência de refino pode ser sentida.

Em termos operacionais, tais como, preparação, manuseio e aplicação, o DYCOTE 39, por ser um produto comercializado e de uso difundido com protetor de lingoteiras contra a pega do metal, se apresenta extremamente vantajoso.

(ii) Recobrimento "VERNIZ SINTÉTICO"

As Figuras V.6 e V.7 são reveladoras de que, embora o VERNIZ SINTÉTICO apresente uma ação isolada de refino de grão a presença da substância volátil Hexacloroetano adicionada ao mesmo na proporção de 50% em peso produz um efeito mais significativo no que se refere à potência de refino.

A ação isolada do VERNIZ SINTÉTICO, se dá provavelmente devido ao fato de que o recobrimento se queima parcialmente durante o vazamento produzindo gases de combustão, os quais seriam responsáveis pelo grau de refino presente quando da utilização de somente o VERNIZ SINTÉTICO como recobrimento. Além disso, a baixa potência de refino de grão com relação à conseguida com DYCOTE 39 conforme Figura V.5, poderia ser explicada pela eventual dissociação molecular do Hexacloroetano, na presença dos solventes utilizados na preparação de vernizes.

Em termos operacionais, embora seja extremamente fácil de preparar e manusear, o recobrimento VERNIZ SINTÉTICO é operacionalmente desvantajoso com relação ao DYCOTE 39, por apresentar combustão durante o vazamento, dificuldade de limpeza da lingoteira após a desmoldagem, além de não se apresentar como um produto de uso frequente em fundição e lingotamento.

(iii) Recobrimento "ESMALTE SINTÉTICO"

Também neste caso, a ação isolada do recobrimento é significativa, como pode ser constatado nas Figuras V.8 e V.9. O ESMALTE SINTÉTICO, preparado à base de pó de Alumínio dissolvido em um veículo também entra em combustão durante o vazamento, fazendo com que os gases de combustão provoquem alterações estruturais no sentido de refinar grãos. Pode-se observar através das Figuras V.9 e V.7 que a potência de refino do ESMALTE SINTÉTICO é maior que a do VERNIZ SINTÉTICO, embora sejam da mesma ordem quando se adiciona a substância volátil Hexacloroetano em ambos os recobrimentos (vide Figuras V.8 e V.6).

Também neste caso, a eventual dissociação molecular do Hexacloroetano venha mascarar sua potência de refino de grão, pela presença de solventes usados na preparação do ESMALTE SINTÉTICO.

Operacionalmente, o ESMALTE SINTÉTICO apresenta as mesmas vantagens e desvantagens do VERNIZ SINTÉTICO.

(iv) Recobrimento "TINTA BRAX"

A TINTA BRAX é um recobrimento tradicional em fundição, principalmente quando sua base de pó de grafite é dissolvida em álcool, forma esta utilizada no presente trabalho. Porém, quando se utiliza a TINTA BRAX dissolvida em álcool, com o único fim de proteger lingoteiras e/ou introduzir o Carbono superficialmente à peça ou lingote, a mesma é queimada previamente ao vazamento.

No presente trabalho tal procedimento não pode ser adotado, pois seria provocada a volatilização do Hexacloroetano durante a queima da TINTA BRAX.

Nestas condições, a ação provavelmente neutra da TINTA BRAX como recobrimento de lingoteiras ficou comprometida como pode ser visto nas macrografias das Figuras V.10 e V.11. Além disso, a presença do álcool como solvente endossa a hipótese de dissociação molecular do Hexacloroetano, mostrando que a dissolu-

ção do mesmo é inconveniente. Tal afirmação é baseada na alta solubilidade que o Hexacloroetano apresenta no álcool⁽²⁾.

Sob o ponto de vista operacional, a TINTA BRAX não se apresenta de difícil preparação e manuseio, sendo, todavia, mais apropriada para aplicação em lingoteiras ou moldes de areia.

(v) Inoculação do "HEXACLOROETANO"

Para evidenciar que a ação do Hexacloroetano presente no recobrimento da lingoteira, não é uma ação proveniente de um fenômeno de nucleação, é que o lingote, cuja macrografia é mostrada na Figura V.12, foi solidificado. Neste caso procedeu-se de forma análoga ao procedimento adotado quando se trata da inoculação do Nucleant 2, e a macrografia da Figura V.12 é reveladora da total inoperância do Hexacloroetano como nucleante.

A suspeita de que o Hexacloroetano poderia agir como um nucleante é suportada pelo fato do mesmo agir como tal quando se solidifica estruturas de Magnésio. Nestes casos, Carbonetos de Alumínio ou Carbonetos complexos⁽³⁾ são apontados como substratos de nucleação do Magnésio.

A experiência ora em discussão, mostra que tal fato é improvável no caso do Alumínio, pelo menos quando se considera a inoculação do Hexacloroetano semelhante a do Titânio - Boro ou como desgaseificador do metal líquido antes do vazamento.

(vi) HEXACLOROETANO "in situ"

Para testar a ação isolada do Hexacloroetano foi desenvolvida uma experiência na qual um lingote de Alumínio foi solidificado em lingoteira polida, no fundo da qual e antes do vazamento 1% de Hexacloroetano (com relação ao peso do lingote), foi depositado de maneira uniforme. A alta potência de refino conseguida pode ser vista através da macrografia da Figura V.13.

Observa-se na Figura V.13, que o tamanho de grão é extremamente fino, embora não se tenha toda a área do lingote refinada. Observa-se ainda que existe a presença de poros concentrados na periferia do lingote, motivados pela ação de saída dos gases de volatilização do Hexacloroetano, o que compromete sobremaneira o acabamento superficial do mesmo.

Do ponto de vista operacional a técnica de introdução do Hexacloroetano não poderia ser mais simples. Entretanto, existe um fator extremamente restritivo de aplicação desta técnica

ca que é a má distribuição dos gases resultantes da volatilização o que resulta em má distribuição das áreas refinadas e o aparecimento dos defeitos na superfície do lingote.

Em todos os casos analisados, a ação isolada dos recobrimentos utilizados pode ser sentida através de uma comparação com a estrutura obtida para o caso de lingoteira polida, conforme mostra a Figura V.14. Observa-se que o único recobrimento que não apresenta qualquer grau de refino é o DYCOTE 39, o qual pode ser considerado passivo neste aspecto.

As Figuras V.15 e V.16 mostram respectivamente os resultados relativos aos parâmetros tamanho médio de grão e área refinada quando se variou o recobrimento ou a forma de introdução do Hexacloroetano. Uma análise isolada de cada um desses parâmetros mostra que vários são os recobrimentos e formas de introdução do Hexacloroetano que levam a estruturas refinadas comparáveis com a obtida para a referência Titânio - Boro, isto porque, para o presente processo de refino de grão existe um compromisso entre tamanho médio de grão e área refinada, conforme será visto adiante.

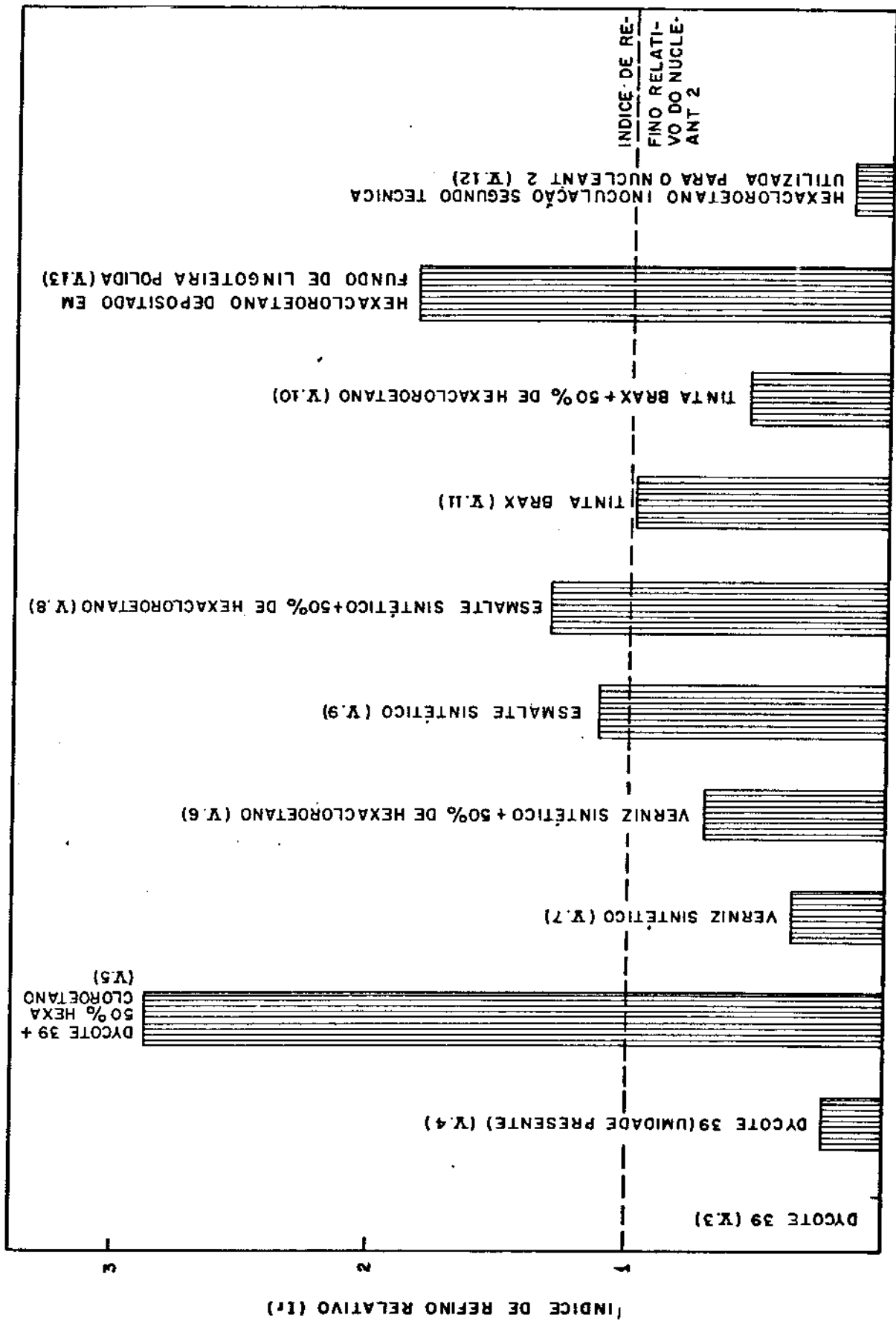
Devido a existência deste compromisso entre tamanho médio de grão e área refinada, neste trabalho será definido um parâmetro adimensional, com a finalidade de explorar simultaneamente e de forma global o efeito do processo aqui desenvolvido. Tal parâmetro, denominar-se-á "Índice de Refino Relativo" e será calculado por:

$$I_r = \frac{I}{I_{ref}} \quad (VI.1)$$

onde: I = (porcentagem de área refinada)/(tamanho médio de grão)
é o índice de refino resultante da aplicação do processo à um lingote qualquer.

I_{ref} = é o índice de refino do lingote de referência inoculado com Titânio-Boro.

A Figura VI.1 mostra como varia o índice de refino relativo para os diferentes casos analisados neste item. Nesta figura pode-se observar que o recobrimento volátil mais adequado é o



TIPOS DE RECOBRIMENTO E /OU FORMAS DE INTRODUÇÃO DO HEXACLORETO

FIGURA VI.1 - Índice de refino relativo (Ir) para os diferentes recobrimentos e para as diferentes formas de introdução do Hexachloroetano.

conseguido para o caso do DYCOTE 39 com 50% de Hexacloroetano.

VI.3 - EFEITO DA ADIÇÃO DE HEXACLOROETANO AO RECOBRIMENTO

Tendo a escolha do recobrimento recaído sobre o DYCOTE 39, conforme exposto no item anterior, passou-se a investigar o eventual efeito que a variação da quantidade de Hexacloroetano adicionada ao mesmo pudesse ocasionar na estrutura de solidificação de lingotes de Alumínio.

Observa-se através da Figura V.17 que para adições superiores a 10% de Hexacloroetano no recobrimento de lingoteiras de aço o tamanho médio de grão não sofre uma variação significativa apresentando valores que variam na faixa 150 μ m a 250 μ m aproximadamente. As Figuras V.19 a V.21 confirmam tal conclusão através das macrografias de lingotes típicos obtidos para 10%, 35% e 70% de Hexacloroetano respectivamente.

Para adições inferiores a 10% de Hexacloroetano foram testadas as porcentagens 5% e 2,5% cujas macrografias se encontram no APÊNDICE 3. Observa-se nestes casos que existe uma ação atenuada do processo para 5% e não existe qualquer ação para 2,5%.

Com relação a área refinada, uma análise da Figura V.18 revela também um efeito pouco significativo da variação da porcentagem de Hexacloroetano acima de 10%. As áreas refinadas para as diferentes porcentagens utilizadas revelam uma homogeneidade bastante elevada das estruturas obtidas, mantendo-se sempre entre 90% a 100% da área total considerada. As Figuras V.19 a V.21 confirmam tal conclusão através das macrografias dos lingotes típicos obtidos para 10%, 35% e 70% de Hexacloroetano, respectivamente.

Para adições inferiores a 10% de Hexacloroetano observa-se que para 5% a área refinada é sensivelmente menor que para qualquer porcentagem acima de 10% e para 2,5% não existe área refinada, ocorrendo apenas a presença de grãos colunares. As macrografias correspondentes aos lingotes solidificados em lingoteiras recobertas internamente com DYCOTE 39 mais adições de 5% e 2,5% de Hexacloroetano, se encontram no APÊNDICE 3.

A análise da potência de refino do presente processo, ao invés de ser analisada tomando-se como parâmetro comparativo o

tamanho médio de grão ou área refinada, pode ter tal comparação globalmente realizada através do índice de refino relativo (I_R). A Figura VI.2 mostra claramente que para qualquer valor da porcentagem de Hexacloroetano entre 10% e 70%, o índice de refino relativo do presente processo é aproximadamente 2,5 a 3,5 vezes maior que o índice de refino relativo para o Nucleant 2, adotado como referência. Tal fato permite estender a mesma relação no referente à potência de refino, ou seja, a potência de refino do presente processo é 2,5 a 3,5 vezes maior que a potência de refino do processo convencional de inoculação do Titânio - Boro.

Os resultados obtidos permitem ainda observar que existe um valor crítico da porcentagem de Hexacloroetano em torno de 10%, acima da qual a potência de refino do processo não se altera significativamente pelo menos quando se considera as condições operacionais utilizadas.

Por outro lado, observou-se que todo Hexacloroetano presente no recobrimento, independentemente da porcentagem de adição, borbulha durante tempos que oscilam entre 9s e 15s, todavia com intensidades crescentes a medida que se aumenta a quantidade de Hexacloroetano.

Com base nestas observações, é possível explicar a relativa constância do tamanho médio de grão com a variação da porcentagem de Hexacloroetano, como sendo devida a baixa intensidade de borbulhamento do mesmo para valores inferiores a 10%, à ponto de ser incapaz de ativar adequadamente os mecanismos de formação de estrutura, os quais são discutidos, com detalhes no próximo item deste capítulo.

Pode-se ainda mencionar, que a baixa intensidade de borbulhamento implicando em baixa ativação dos mecanismos de formação de estruturas, implicará também na baixa densidade de partículas sólidas em crescimento no seio do metal líquido, fazendo crer que a porcentagem crítica seja principalmente dependente de fatores, tais como relação volume/área de lingoteiras e formas geométricas de lingoteiras. O mencionado acima é baseado no mecanismo pelo qual o processo atua (discutido no próximo item deste capítulo), pois sendo este de multiplicação cristalina⁽⁴⁻⁵⁾, não terá uma potência de ativação pelo processo adequada a relações volume/área grandes, bem como a formas geométricas caracterizada por relação base/altura de lingoteiras, grandes.

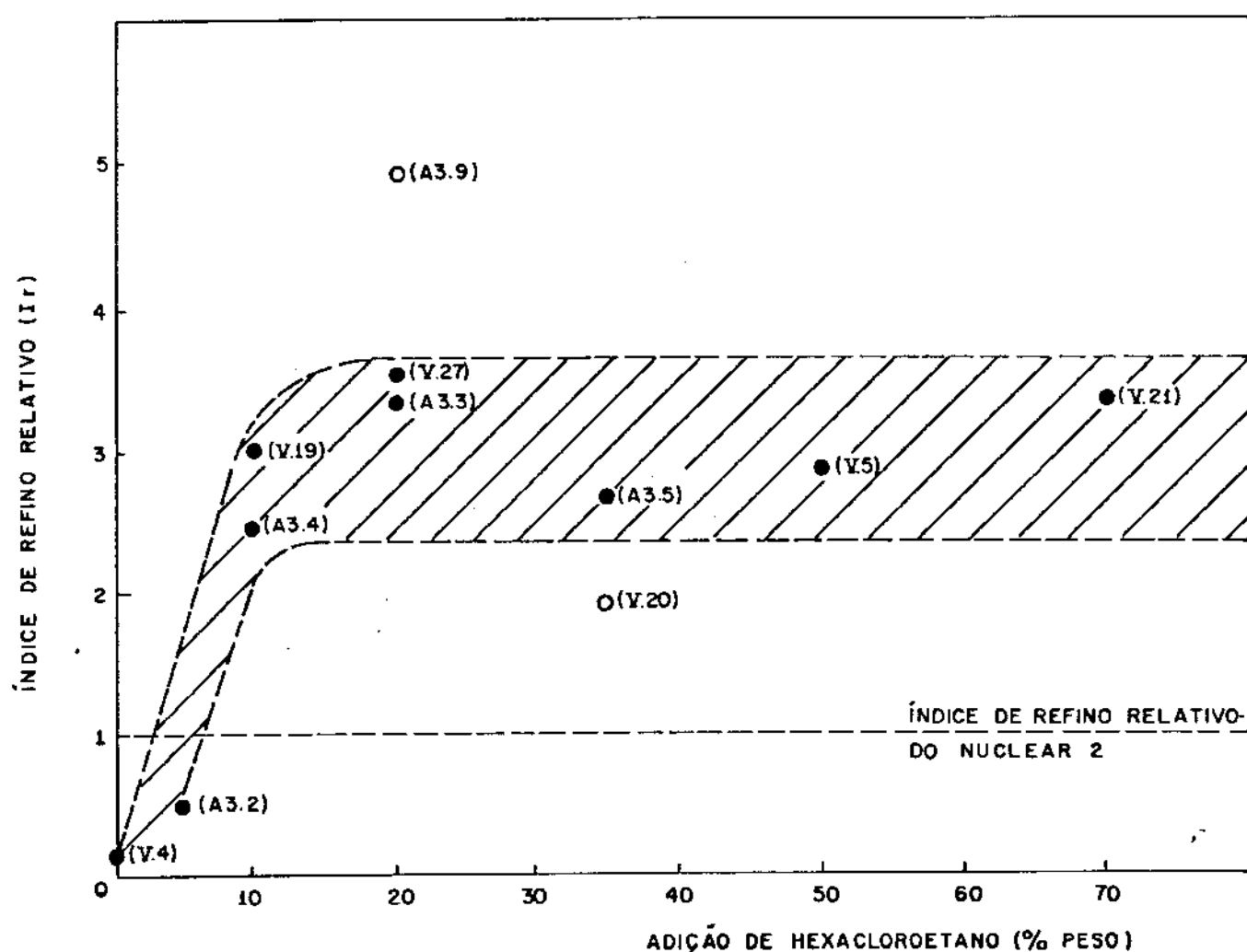


FIGURA VI.2 - Índice de refino relativo (I_r) em função da porcentagem de Hexacloroetano adicionado ao DYCOTE 39.

Este fato permite ver facilmente que a porcentagem crítica mencionada anteriormente, poderá variar em função dos fatores acima apontados.

Um outro efeito secundário que não apresenta maiores implicações no tocante a performance do presente processo de refino de grão é o exercido pela variação da porcentagem da adição de Hexacloroetano sobre o tempo total de solidificação.

A Figura VI.3 ilustra o efeito mencionado, que pode ser explicado em termos da formação de uma camada gasosa isolante e crescente com a porcentagem de Hexacloroetano, que se forma na interface metal/lingoteira, aumentando sua resistência. Tal camada gasosa seria formada, por parte da porcentagem de Hexacloroetano existente no recobrimento, que durante a volatilização, ficaria ocluída pela primeira camada de metal que se solidifica.

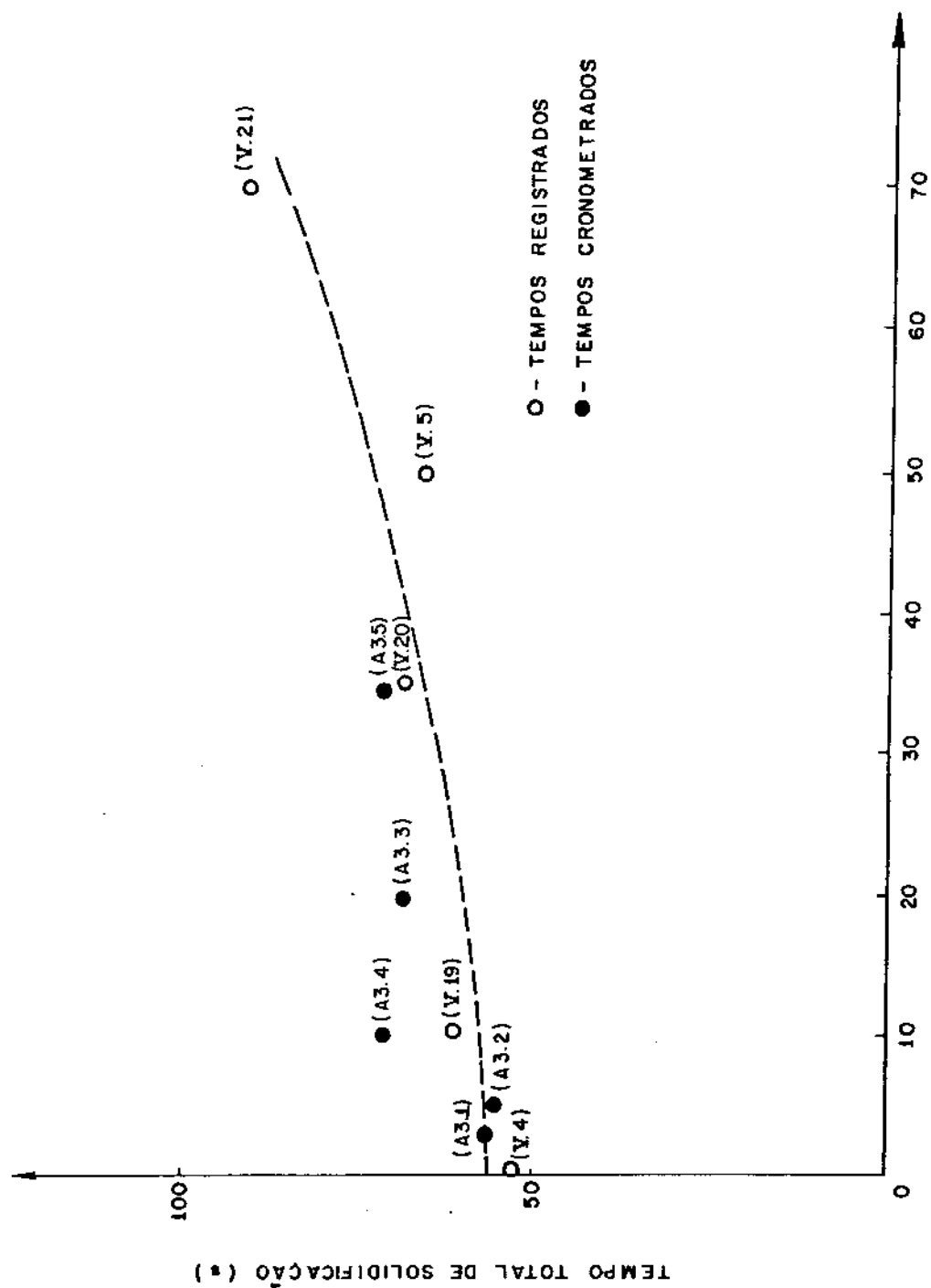
VI.4 - EFEITO NA ATIVAÇÃO DOS MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE ESTRUTURAS

(i) Mecanismo do superesfriamento constitucional

São duas as evidências que permitem afirmar que o mecanismo do superesfriamento constitucional⁽⁶⁾ não é ativado no presente processo. A primeira está no fato de que o Alumínio utilizado nas experiências, com pureza comercial, embora tenha apresentado em crescimento celular dendrítico, conforme ilustra a Figura V.22, apresenta em teor dos elementos em forma de impureza, incapaz de criar instabilidades morfológicas acentuadas com aparecimento de núcleos adiante da interface sólido/líquido. Tal fato pode ser afirmado, pelo menos para o sistema metal/lingoteira utilizado neste trabalho, considerando-se as pequenas espessuras de metal solidificado. A segunda evidência é a comprovação da primeira, e está no resultado obtido pela solidificação do lingote de Alumínio sem qualquer técnica de refino de grão, ilustrado na Figura V.3 pela sua macrografia. Observa-se que a estrutura obtida foi essencialmente colunar.

(ii) Mecanismo de "big bang"

As Figuras V.19 a V.21, ilustram a alta potên-



ADIÇÃO DE HEXACLORETOANO (% PESO).

FIGURA VI.3 - Efeito da porcentagem de adição do Hexacloroetano sobre o tempo total de solidificação. A linha tracejada apenas sugere a tendência de tal efeito.

cia de refino do presente processo. Observa-se naqueles casos , que existe a possibilidade do mecanismo de "big bang"⁽⁷⁾ estar sendo ativado, pois em primeiro lugar a lingoteira sendo de aço oferece condições favoráveis à nucleação copiosa junto as suas paredes devido ao alto poder de extração de calor do aço; em segundo lugar o borbulhamento provocado pelo recobrimento volátil favorece a dissipação do superaquecimento e favorece a disseminação de grãos nucleados na periferia do lingote, no seio do metal líquido.

Observa-se, do exposto, que as condições de geração dos núcleos, de sobrevivência e disseminação destes núcleos no seio do metal líquido são favoráveis.

Por outro lado, As Figuras V.38 e V.39, mostram que a mesma alta potência de refino do processo pode ser conseguida quando no lugar de lingoteiras de aço, se utiliza lingoteiras de areia.

Sabendo-se que em lingoteiras de areia, a nucleação copiosa nas proximidades da parede da lingoteira, apresenta frequências de nucleação bastante inferiores quando comparadas com lingoteiras de aço, conclui-se que, embora, a sobrevivência e disseminação de núcleos no seio do metal líquido continuem em condições favoráveis, a geração destes núcleos ficou sensivelmente comprometida.

Desta forma, é possível afirmar que, mesmo que o mecanismo do "big bang" seja ativado pelo presente processo, a sua contribuição no que se refere ao tamanho de grão e a área refinada conseguidas não pode ser considerada significativa.

(iii) Mecanismo da nucleação extensiva

A substância volátil Hexacloroetano é de uso frequente em fundição do Alumínio, em operações de desgaseificação e limpeza do metal no estado líquido, previamente ao vazamento. Não existe, até o momento, qualquer informação na literatura que aponte um efeito de refino de grão das estruturas de Alumínio única e exclusivamente pelo uso do Hexacloroetano inoculado ao metal líquido na forma acima mencionada.

Todavia, a confirmação de que realmente o Hexacloroetano não age como nucleante, muito embora a sua consagrada utilização seja uma demonstração cabal deste fato, foi consegui-

da pela inoculação da referida substância, segundo as mesmas técnicas utilizadas quando da inoculação do Nucleant 2. A macrografia correspondente à estrutura obtida se encontra ilustrada na Figura V.12, na qual pode-se observar a predominância da zona colunar.

(iv) Mecanismo da cavitação

O presente trabalho não apresenta nenhuma evidência experimental de que o processo de refino de grão por recobrimentos voláteis não ativa o mecanismo de formação de estrutura da cavitação⁽⁸⁻⁹⁾. Todavia, tal evidência emana da observação experimental, pois, a intensidade do borbulhamento gasoso induzido pela presença da substância volátil no recobrimento é suficientemente baixa, de tal modo a ser extremamente inviável a ocorrência do fenômeno de cavitação.

(v) Mecanismo da multiplicação cristalina

A experiência, cujos resultados se encontram ilustrados na Figura V.23, é uma evidência inegável de que o mecanismo da multiplicação cristalina⁽⁴⁻⁵⁾ é ativado pelo presente processo de refino de grão. A macrografia mostrada na Figura V.23 (c), obtida em lingoteira de aço com apenas a metade superior recoberta com DYCOTE 39 mais 50% de Hexacloroetano, mostra claramente que a região, através da qual houve uma evolução gasosa proveniente da volatilização de Hexacloroetano, está totalmente refinada. A metade inferior do lingote, entretanto, apresenta uma zona colunar precominante e uma zona equiaxial de grãos finos, nitidamente provenientes da metade superior por decantação devido a maior densidade das partículas sólidas com relação ao metal líquido.

A Figura V.23 (b) mostra, através de uma macrografia, a estrutura totalmente refinada de um lingote solidificado nas mesmas condições que o da Figura V.23 (c), porém com a única diferença de ter lingoteira recoberta com DYCOTE 39 mais 50% de Hexacloroetano apenas em sua metade inferior.

Isto mostra que, durante a volatilização do Hexacloroetano, os gases daí provenientes borbulharam ao longo de todo o lingote, até encontrarem a sua superfície livre, procurando durante esta evolução uma agitação suficientemente adequada para

provocar a multiplicação cristalina da estrutura de crescimento durante a solidificação.

Embora a ação do Hexacloroetano volatilizado, seja capaz de provocar convecção forçada no metal líquido, o que poderia provocar pulsos de temperatura acarretando multiplicação cristalina por refusão de raízes de dendritas⁽⁴⁾, acredita-se que neste caso a multiplicação de cristais se dá principalmente devido a ação mecânica da referida substância volátil em evolução provocando quebraimento de ramos dendríticos⁽⁵⁾. Todavia, a evidência destes fatos, é muito difícil de se obter, experimentalmente, pois as correntes de convecção no metal líquido são capazes de desencadear ambos os fenômenos.

Para confirmar a ativação do mecanismo de multiplicação cristalina pelo presente processo, foram realizadas várias observações micrográficas dos lingotes obtidos, os quais revelaram um crescimento celular dendrítico (Vide Figura V.22).

Este tipo de crescimento, não é o mais favorável no tocante a ativação do mecanismo de multiplicação cristalina, que se encontra mais efetivo para microestruturas de crescimento do sólido dendríticas, com ramificações de maior ordem⁽¹⁰⁾, todavia, o fato do processo ter-se revelado altamente potente se apresenta com um aspecto positivo. Isto significa dizer que, através do borbulhamento gasoso proveniente do recobrimento volátil, é possível provocar a multiplicação cristalina até mesmo quando o tipo de crescimento da interface sólido/líquido se apresentar celular dendrítica, pelo menos quando se considera o caso do Alumínio comercial.

(vi) Mecanismo de "showering"

As discussões efetuadas até agora neste item, são reveladoras de que somente o mecanismo de multiplicação cristalina é ativado pela aplicação do processo aqui desenvolvido. Para mostrar que efetivamente isto ocorre, é que foi fundido o lingote, cuja macrografia se encontra ilustrada na Figura V.24, no qual é isolado a eventual participação do mecanismo do "showering"⁽¹¹⁾.

A presença de uma estrutura refinada na parte inferior do lingote da Figura V.24 (abaixo da rede) revela que apenas o mecanismo de multiplicação cristalina foi ativado pelo

presente processo. A experiência não permite comprovar a ativação do mecanismo do "showering", todavia permite observar que sua eventual participação ocorre de maneira pouco significativa, quando comparada com o mecanismo da multiplicação cristalina.

VI.5 - EFEITO DO SUPERAQUECIMENTO

A Figura V.25 mostra a existência de um superaquecimento crítico entre 70°C e 80°C abaixo do qual o tamanho médio de grão apresenta valores entre $150\ \mu\text{m}$ a $250\ \mu$, aproximadamente. Acima deste superaquecimento crítico observa-se um aumento significativo desta faixa, mostrando uma aleatoriedade muito grande de resultados com tamanhos médios de grãos desde $750\ \mu\text{m}$ até $4200\ \mu$.

Um efeito semelhante é observado na Figura V.26 com relação a área refinada. No intervalo de 90% a 100% de área refinada estão contidos os pontos relativos aos superaquecimentos inferiores ao crítico, enquanto que acima deste valor são encontradas áreas refinadas desde 72% até 5%.

As Figuras de V.27 a V.31 além de permitirem a confirmação do acima exposto através da observação das macroestruturas típicas obtidas, mostram também que a ação de refino de grão de processo acima de superaquecimento crítico se torna descontrolada levando, para valores fixados de superaquecimento, a obtenção de estruturas completamente diferentes. Tal observação, pode ser constatada da comparação dos pares de Figuras V.28 e V.29 para superaquecimentos em torno de 90°C , e Figuras V.30 e V.31 para superaquecimentos 130°C e 150°C , respectivamente.

Com relação à potência de refino de processo em questão, a Figura VI.4 permite analisar a influência do superaquecimento considerando simultaneamente, através do índice de refino relativo, tanto o tamanho médio de grão como a área refinada. Pode-se observar na referida Figura que para superaquecimentos abaixo do crítico (compreendido no intervalo 70°C a 80°C , o índice de refino relativo e portanto a potência de refino do presente processo é de 2,5 a 3,5 vezes maior que a potência do processo tradicional de inoculação de Titânio-Boro, conclusão esta, já tirada anteriormen

te. Por outro lado, observa-se na Figura VI.4, que acima do referido intervalo de superaquecimentos, o índice de refino relativo cai para valores inferiores à metade do índice de refino conseguido através do Nucleant 2, caracterizando em alguns casos a total inoperância do processo.

O efeito do superaquecimento na potência de refino de grão do presente processo, conforme constatado acima, pode ser explicado através do gráfico da Figura VI.5.

Na referida Figura tem-se o tempo de dissipação do superaquecimento em função do superaquecimento do metal líquido no vazamento. Observa-se que, quando se considera o tempo de borbulhamento do Hexacloroetano presente no recobrimento da lingoteira é possível dividir a nuvem de pontos em duas partes, quais sejam:

- (i) tempos de dissipação do superaquecimento menores que o tempo de borbulhamento do Hexacloroetano.

Nestes casos, para todos os lingotes solidificados, incluindo-se os obtidos para diferentes valores da porcentagem de Hexacloroetano adicionada ao DYCOTE 39 sempre foram obtidas estruturas refinadas e homogêneas.

- (ii) tempos de dissipação do superaquecimento maiores que o tempo de borbulhamento do Hexacloroetano.

Nestes casos, todos os lingotes solidificados apresentaram um índice de refino relativo extremamente baixo, significando estruturas grosseiras ou apenas parcialmente refinadas e portanto com secções com distribuição heterogênea de grão (tamanho e forma).

Tais observações são reveladoras de que existe uma compatibilidade entre o tempo de borbulhamento do Hexacloroetano e o tempo de dissipação do superaquecimento. Para tempos de dissipação do superaquecimento maiores que o tempo de borbulhamento do Hexacloroetano, a evolução gasosa ocorre com quase todo o metal ainda no estado líquido, agindo sobre as primeiras camadas de metal solidificado fazendo com que os eventuais fragmentos de dendritas disseminados no metal líquido ainda superaquecido, se refundam.

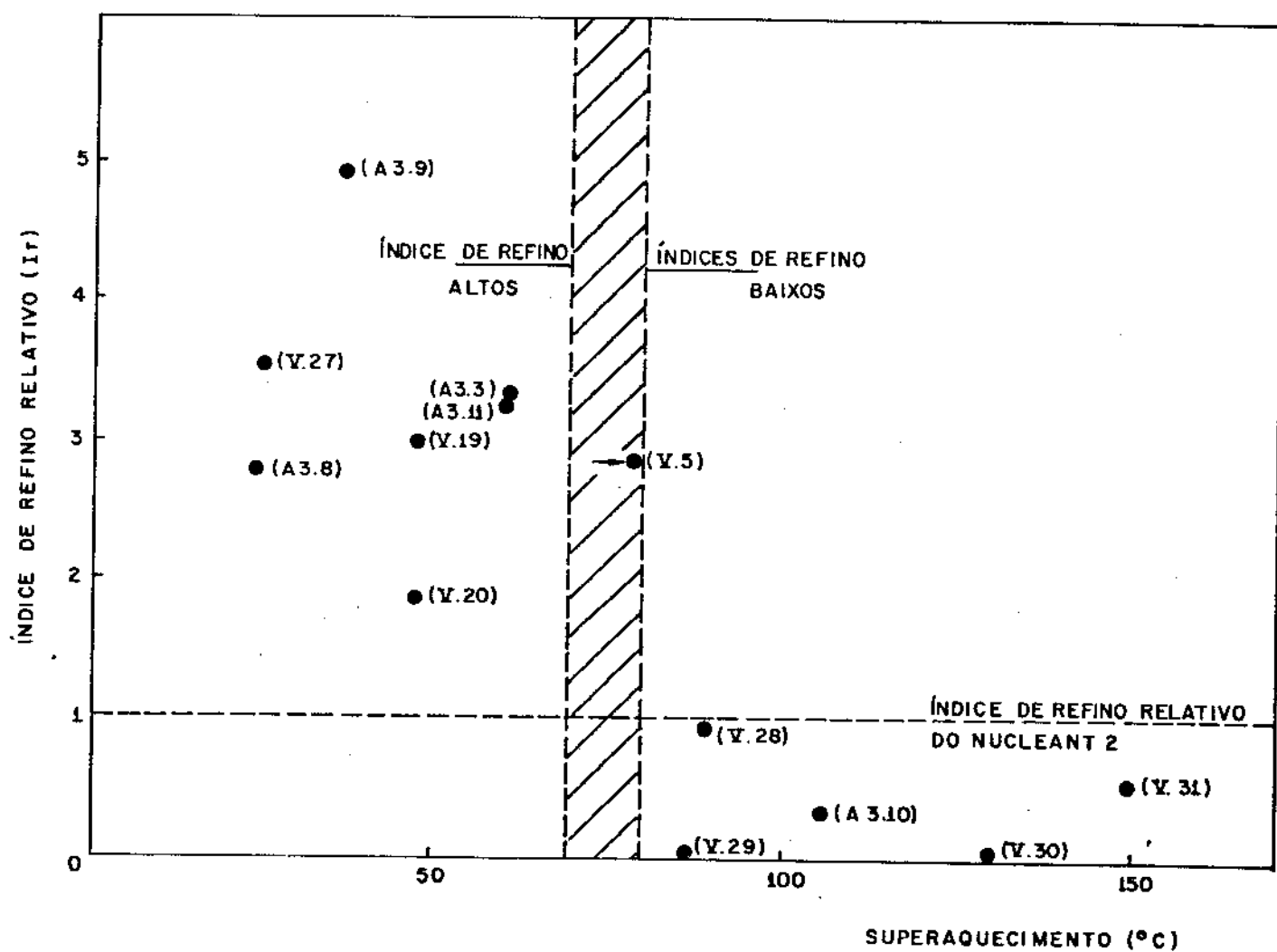


FIGURA VI.4 - Índice de refino relativo (I_r) em função do metal líquido.

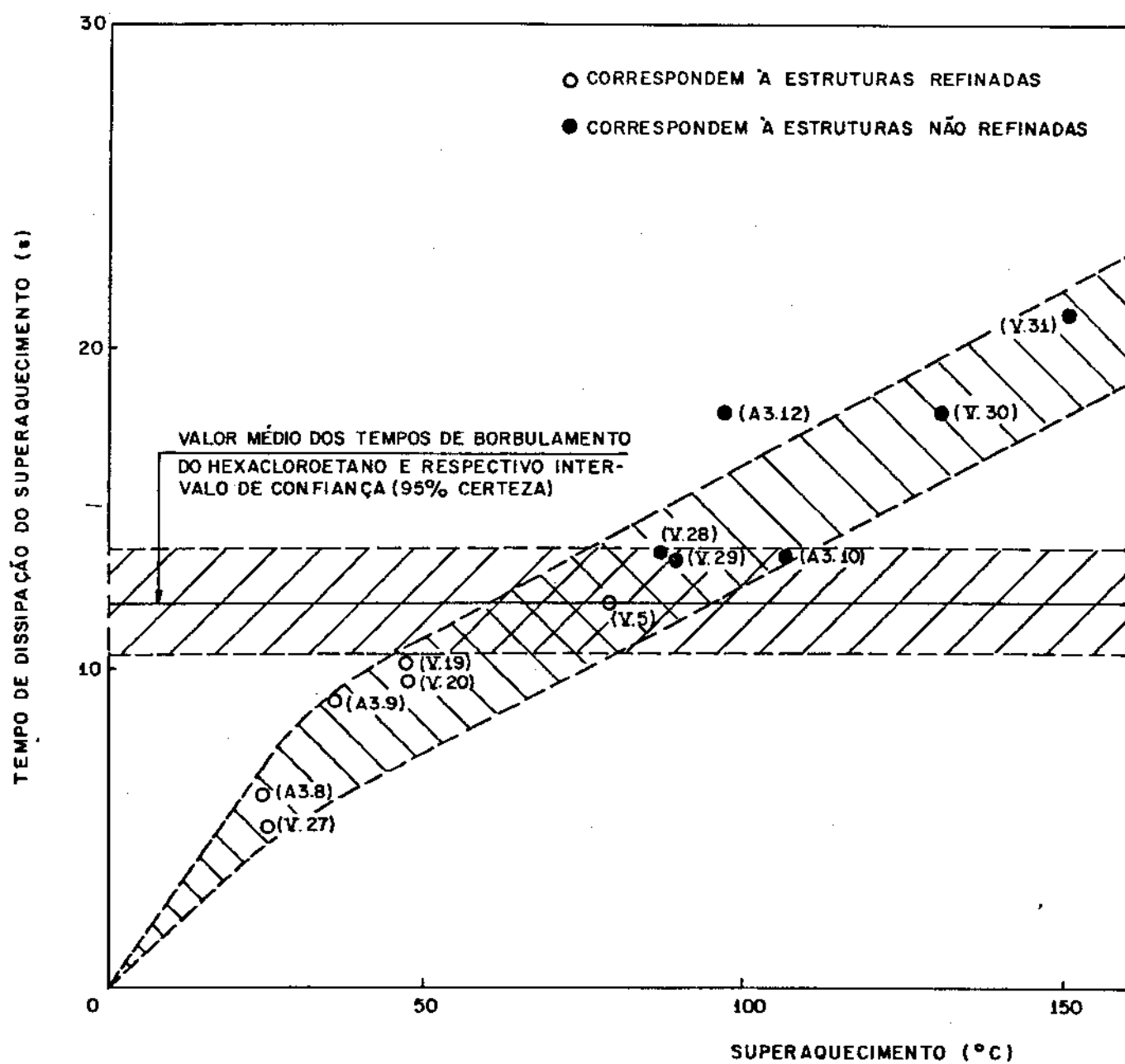


FIGURA VI.5 - Tempo de dissipação do superaquecimento em função do superaquecimento do metal líquido.

Para o caso dos tempos de dissipação do superaquecimento menores que o tempo de borbulhamento do Hexacloroetano a evolução gasosa ocorre também com uma grande porcentagem de massa do lingote no estado líquido, mas com camadas de metal solidificado mais avantajadas e com o metal líquido oferecendo a diante da interface sólido/líquido condições de sobrevivências dos fragmentos de dendritas.

Assim a compatibilidade entre os dois tempos acima mencionados explica a ocorrência de um superaquecimento crítico, o qual se mostra muito mais dependente do tempo de dissipação do superaquecimento do que do teor de Hexacloroetano adicionado ao recobrimento.

VI.6 - EFEITO DO TEMPO TOTAL DE SOLIDIFICAÇÃO

A Figura V.32, mostra que não existe um efeito significativo do tempo total de solidificação sobre o valor do tamanho médio de grão obtido quer para valores baixos quer para valores altos do tempo total de solidificação. Observa-se todavia, que quando o superaquecimento do metal líquido é aumentado, existe uma tendência acentuada de obtenção de lingotes com grãos grosseiros.

A Figura V.33, mostra que também no caso da área refinada o efeito do tempo total de solidificação não é significativo. Neste caso, entretanto, observa-se que o efeito do superaquecimento é mais drástico resultando em um maior espalhamento dos pontos quer para valores altos quer para valores baixos do tempo total de solidificação.

A análise isolada dos dois parâmetros acima pode ser complementada quando uma análise global dos resultados é realizada através do Índice de Refino Relativo (I_r), conforme indica a Figura VI.6. Nesta Figura, observa-se que o Índice de Refino Relativo (I_r) e portanto a potência de refino do presente processo, praticamente independem do tempo total de solidificação. Observa-se, entretanto, que o superaquecimento exerce sobre este fator um efeito significativo.

Da comparação dos resultados das Figuras V.32, V.33

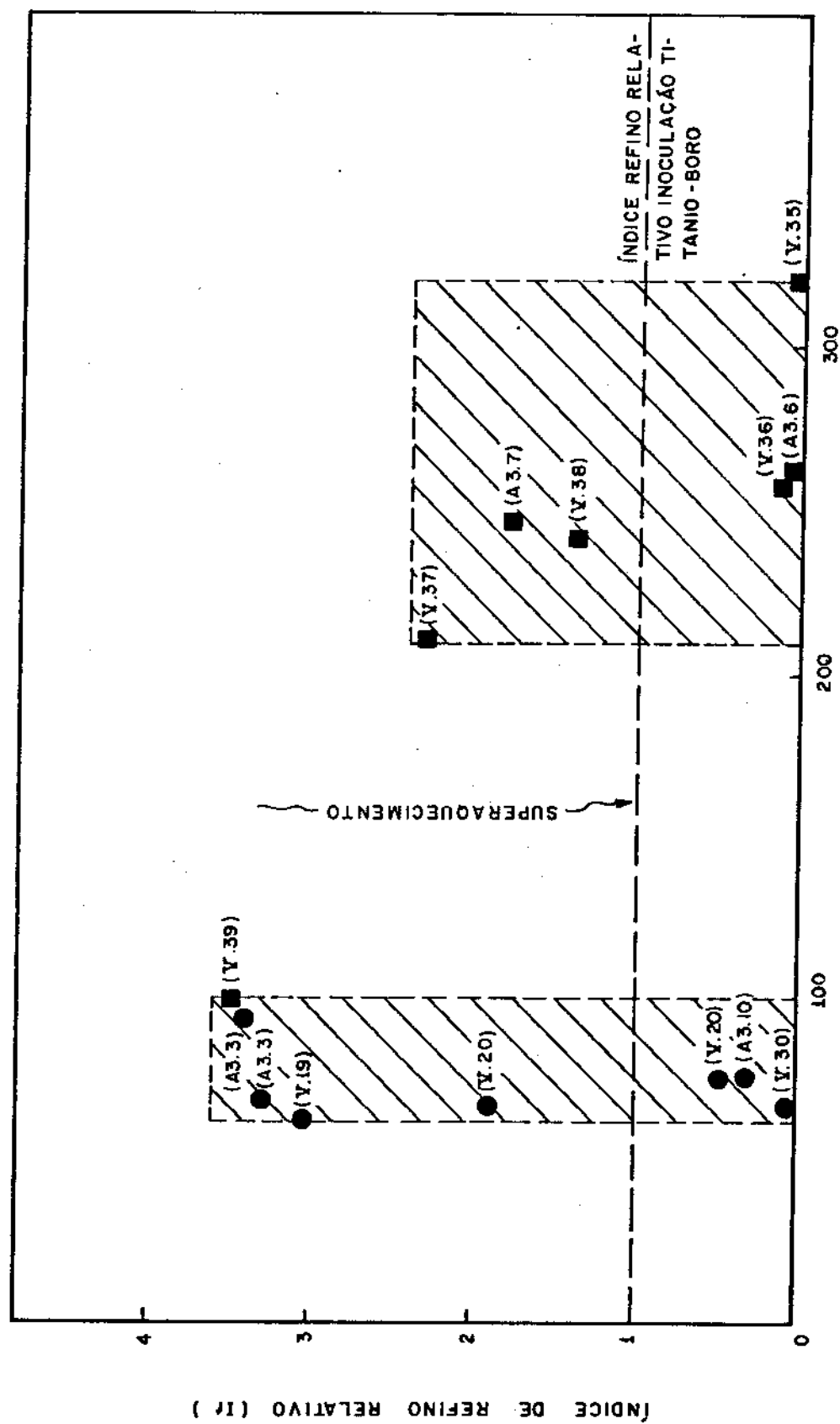


FIGURA VI.6 - Índice de Refino Relativo em função do tempo de solidificação.

e VI.5 observa-se que existe uma influência mais sensível do tempo total de solidificação sobre a área refinada e sobre o índice de refino relativo do que sobre o tamanho médio de grão. Tal observação apresenta uma lógica, pois para tempos totais de solidificação maiores, os fragmentos de dendritas originados pela ação do presente processo, encontrando condições térmicas favoráveis se estabilizam e crescem, todavia decantam por densidade refinando preferencialmente a parte inferior dos lingotes. A Figura V.36 é um exemplo típico que confirma tal fato.

Em outros casos, como por exemplo o da Figura V.37, as condições térmicas são tão favoráveis (superaquecimentos muito baixos), que garantem a estabilidade de um número suficientemente grande de fragmentos dendríticos, a ponto de refinar quase toda a secção do lingote.

Uma outra evidência de que o efeito do tempo total de solidificação sobre a área refinada é mais significativo que sobre o tamanho de grão, está nos resultados obtidos quando se mantêm todas as condições operacionais constantes variando-se apenas o volume de metal a ser solidificado, o que implica evidentemente em tempos totais de solidificação menores. Este fato pode ser observado nas Figuras V.36, V.38 e V.39, onde a área refinada se apresenta crescente quando se diminui o volume de metal solidificado.

O efeito pouco significativo do tempo total de solidificação nos parâmetros tamanho médio de grão, área refinada e índice de refino relativo, pode ser explicado através do gráfico da Figura VI.7. Nesta Figura tem-se o tempo de dissipação do superaquecimento em função do tempo total de solidificação, ao mesmo tempo em que o valor médio do tempo de borbulhamento do Hexacloroetano é indicado.

Nestas condições pode-se ter:

- (i) tempos de dissipação do superaquecimento menores que o tempo de borbulhamento do Hexacloroetano.

Neste caso, independentemente das demais condições que cercaram o sistema metal/lingoteira, as estruturas obtidas foram todas refinadas, sendo que entre dez lingotes apenas um apresentou refino parcial.

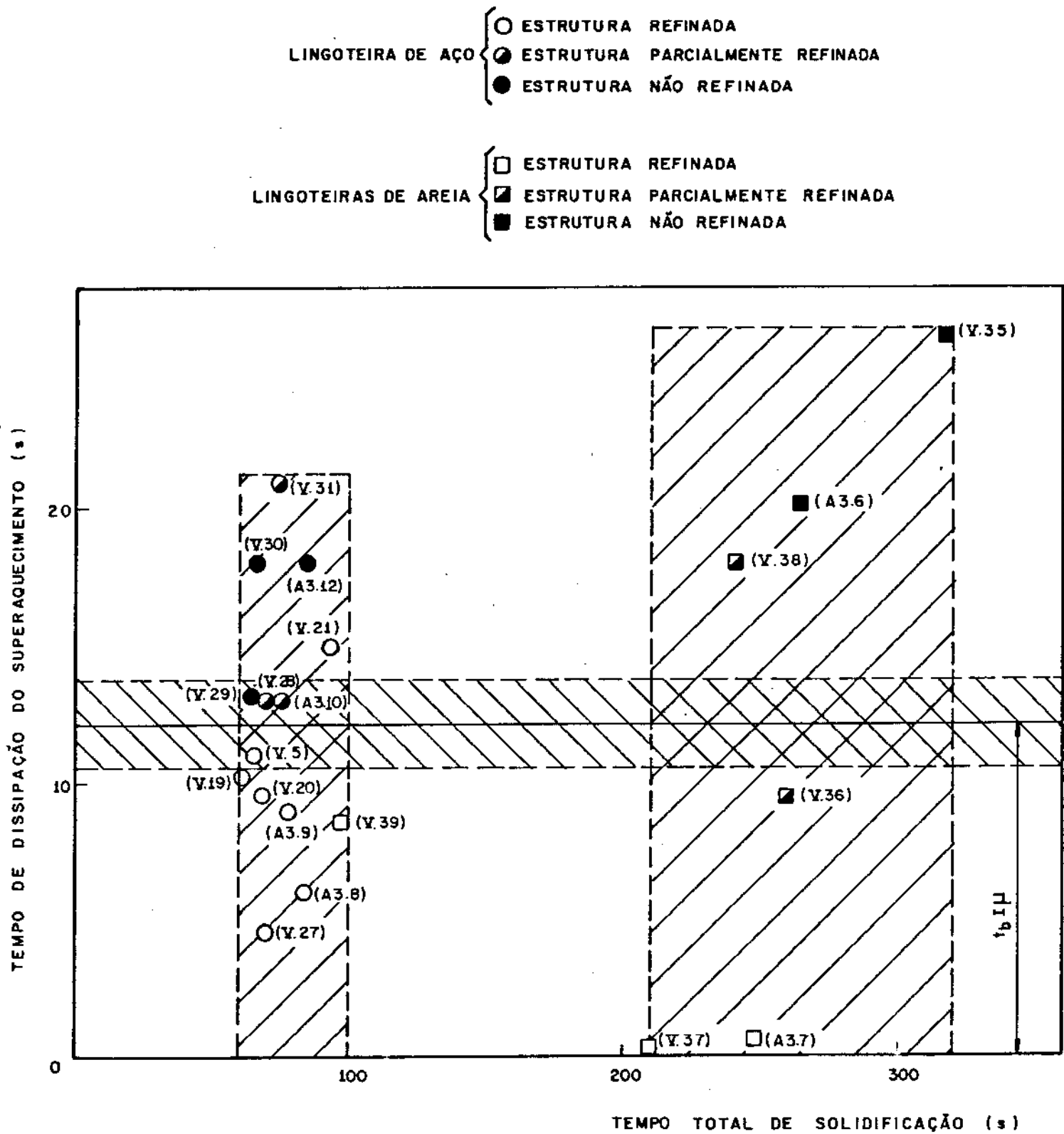


FIGURA VI.7 - Tempo de dissipação do superaquecimento em função do tempo total de solidificação (t_b) é o tempo de borbulhamento do Hexacloroetano calculado como média de valores medidos experimentalmente (μ) é o intervalo de confiança de (t_b) para 95% de confiança.

- (ii) tempos de dissipação do superaquecimento maiores que o tempo de borbulhamento do Hexacloroetano.

Neste caso, independentemente das demais condições que cercaram o sistema metal/lingoteira, as estruturas obtidas se apresentaram ou parcialmente refinadas ou não refinadas sendo que em nove lingotes, apenas um apresentou refinado.

VI.7 - CORRELAÇÃO ENTRE TAMANHO MÉDIO DE GRÃO E ÁREA REFINADA

O gráfico da Figura VI.8, revela uma dependência entre o tamanho médio de grão e a área refinada. Tal dependência mostra que a potência de refino do presente processo não é passível de um controle que permita impor, simultaneamente, um determinado tamanho de grão distribuído ao longo de toda a secção do lingote, e vice-versa. Isto significa dizer, que a aplicação do processo, sempre que levar a áreas refinadas acima de 80% aproximadamente, estará impondo tamanhos médios de grão no intervalo 250 μm a 350 μm . Por outro lado, a obtenção de tamanhos médios de grão acima de 350 μm implicará em área refinadas correspondentemente menores que 80%.

Este fato, quando ocorre em estruturas refinadas através do processo tradicional de refino de grão do Alumínio, é facilmente explicado em termos do regime de extração de calor do sistema metal/lingoteira. Com efeito, observa-se na Figura V.1, que o emprego de lingoteira de aço (alto poder de extração de calor), na solidificação do Alumínio previamente inoculado com refinador à base de Titânio-Boro, apresenta uma pequena zona colunar com grãos em forma de agulhas. A Figura V.2, por outro lado, mostra uma estrutura totalmente equiaxial com grãos refinados pelo mesmo processo, com a única diferença no material da lingoteira que, neste caso, é de areia (baixo poder de extração de calor).

Além disso, através do processo tradicional de refino de grão do Alumínio é possível obter-se lingotes com estruturas totalmente refinadas e com tamanhos médios de grãos variando em função da porcentagem do inoculante utilizado. Isto é possível devido ao fato de que, a variação da porcentagem de inoculante utilizado, significa uma variação do número de substratos de nu-

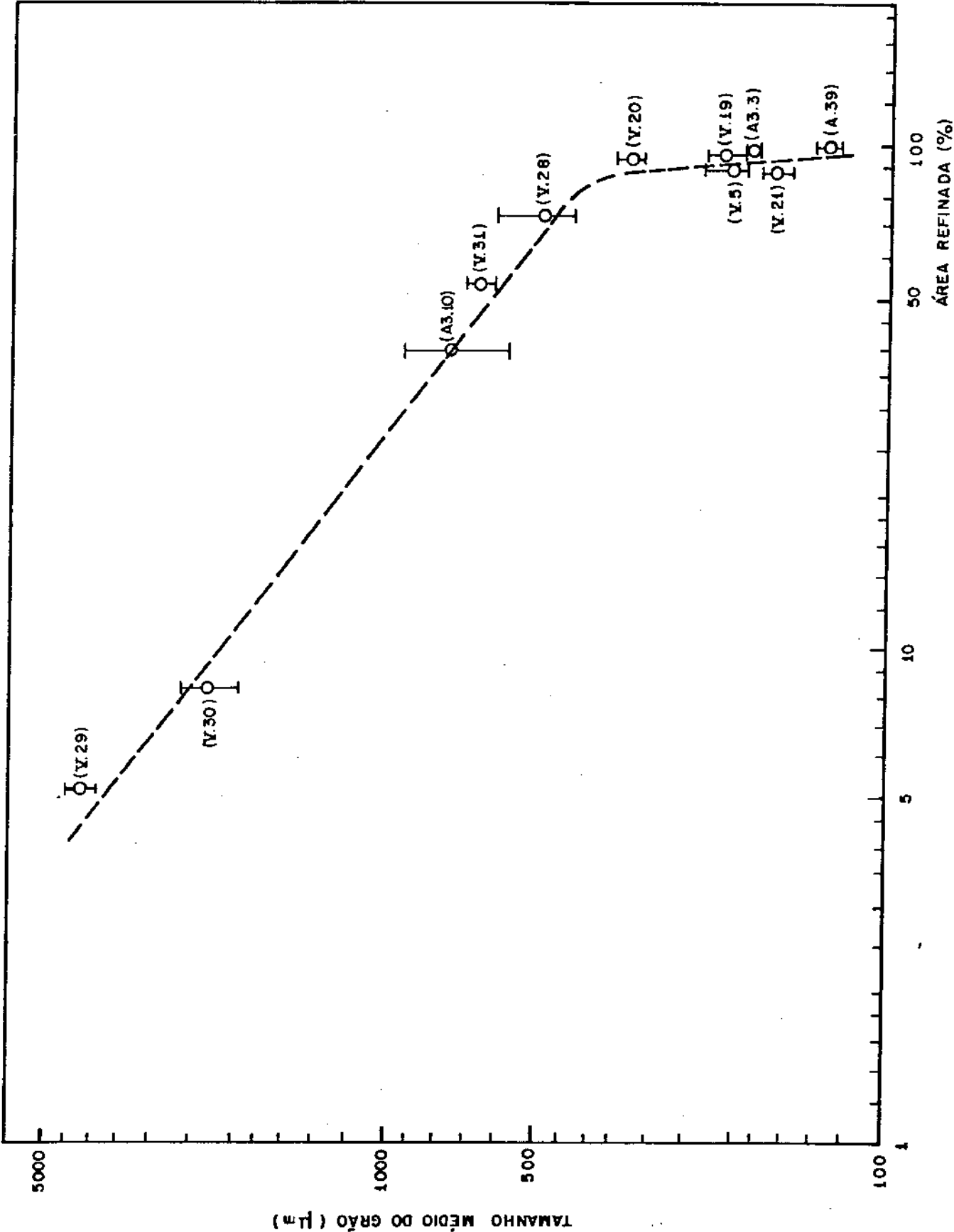


FIGURA VI.8 - Correlação entre tamanho médio de grão e porcentagem de área refinada.

cleação disponíveis durante a solidificação.

Para o caso do presente processo, entretanto, o principal mecanismo de formação de estrutura ativado é o da multiplicação cristalina e nele está a explicação do compromisso existente entre tamanho médio de grão e área refinada.

Ao contrário do que acontece com a ativação do mecanismo da nucleação extensiva por nucleação heterogênea (mecanismo este ativado pelo processo tradicional de refino de grão do Alumínio por Titânio-Boro), a ativação do mecanismo da multiplicação cristalina depende do número de fragmentos de dendritas disseminados no seio do metal líquido, mas também da estabilidade destes fragmentos no estado sólido.

Assim sendo, qualquer situação desfavorável que leve à formação de um número pequeno de fragmentos de dendritas e/ou que leve a refusão de parte destes fragmentos estará criando as condições para que um menor número de grãos (com diâmetros relativamente grandes), ocupem uma área também menor.

VI.8 - INFLUÊNCIA DO PROCESSO NA FORMAÇÃO DE DEFEITOS

A aplicação de recobrimentos voláteis a superfície interna de lingoteiras, caminho utilizado pelo processo para refinar grãos, envolve a possibilidade de oclusão do gás que borbulha enquanto o processo de solidificação progride.

Tendo em vista este fato, foram analisadas microscopicamente uma série de amostras, suficientemente representativas, com o fim de verificar se as estruturas resultantes da aplicação do presente processo apresentavam indícios de porosidades. Um exemplo típico de tais análises micrográficas se encontra ilustrado na Figura V.40, onde a estrutura apresentada é a mais crítica, ou seja, corresponde a porcentagem de 70% de Hexacloroetano adicionada ao DYCOTE 39.

Observou-se que, de maneira geral, a presença de microporos foi esporádica, e com uma tendência de apresentar tal defeito com menor intensidade que o processo tradicional de inoculação do Titânio-Boro.

Esta qualidade do processo pode ser explicada em termos de que o Hexacloroetano, durante sua evolução (instantes iniciais da solidificação) promove simultaneamente uma ação mecânica de ruptura de ramos de dendritas aliada a uma ação de desgaseificação do metal. Existe sem dúvida o risco de oclusão de gases para os casos em que a velocidade de solidificação for alta impedindo que o gás volatilizado tenha tempo suficiente para evoluir abandonando o lingote em sua superfície livre.

A presença de macroporosidades não foi absolutamente observada, e somente no caso da Figura V.13, é que macroporos foram encontrados próximo a periferia do lingote. Neste caso, o uso do Hexacloroetano "in situ", tende a se distribuir de maneira não uniforme após o vazamento, concentrando-se em regiões aleatórias e portanto provocando tais defeitos.

Uma outra observação é com relação ao acabamento superficial dos lingotes obtidos, os quais apresentaram sempre regiões com alta rugosidade, provocada pela evolução do gás destruindo a primeira camada do metal que se solidifica.

Com relação aos rechupes localizados na região central superior dos lingotes nenhuma alteração foi observada.

Acredita-se que, devido a convecção forçada imposta ao metal durante a evolução de gases volatilizados, o fenômeno da macrosegregação seja minimizado. Todavia, tal análise não foi realizada, considerando-se as dimensões relativamente pequenas dos lingotes, insuficientes para permitir a ocorrência do referido fenômeno.

VI.9 - APLICAÇÃO DO PROCESSO A OUTROS METAIS E LIGAS

As Figuras V.41 a V.46, mostram respectivamente as macrografias obtidas a partir de lingotes de Estanho, Chumbo e Zinco, solidificados em lingoteiras de aço recobertas internamente com DYCOTE 39 com e sem adições de Hexacloroetano.

Observa-se nestas Figuras que não houve qualquer ação do presente processo de refino no sentido de refinar as estruturas em questão.

Um dos fatores que pode ter impedido a ação do processo sobre as estruturas dos referidos metais, é o fato de que os mesmos apresentam uma alta densidade aliada a baixos pontos de fusão. Observa-se que estas duas propriedades inerentes ao Estanho, Chumbo e Zinco, podem interferir de maneira drástica sobre a intensidade de borbulhamento do Hexacloroetano. A densidade agiria no sentido de dificultar o borbulhamento, e as baixas temperaturas de vazamento (função do ponto de transformação de fase), agiriam no sentido de volatilizar o Hexacloroetano de forma mais gradativa quando se compara ao caso do Alumínio.

Um segundo fator, provavelmente o mais determinante, seria o tipo de interface sólido/líquido que os referidos metais apresentaram durante a solidificação. A Figura VI.9 mostra que para os três metais o crescimento foi preferencialmente celular o que significa que a evolução gasosa não encontrou superfícies passíveis de fragmentação cristalina.

As Figuras V.47 a V.50 mostram respectivamente as macrografias obtidas à partir de lingotes de Alumínio - 1% Cobre e Alumínio - 5% Cobre, solidificados em lingoteiras de aço recobertas internamente com DYCOTE 39 com e sem adições de Hexacloroetano.

Observa-se nestas figuras que existe uma ação acentuada do presente processo de refino, ação esta mais significativa para o caso Alumínio - 5% Cobre.

Estes resultados eram esperados, tendo em vista que o aumento do teor do Cobre na liga age no sentido de provocar uma estrutura dendrítica de crescimento com ramos dendríticos de maior grau e portanto, cada vez mais susceptível a ação mecânica dos gases em evolução a medida que a solidificação progride. A Figura VI.10 mostra a influência do Cobre sobre a estrutura das ligas Alumínio-Cobre, com o fim de confirmar o acima mencionado.

As Figuras V.51 e V.52, mostram respectivamente as micrografias obtidas à partir de lingotes de Silumin, solidificados em lingoteiras de aço recobertas internamente com DYCOTE 39 com e sem adições de Hexacloroetano.

Observa-se nestas figuras a total inoperância do presente processo de refino, no sentido de apresentar qualquer influência sobre a estrutura do eutético em questão.

Neste caso, a inoperância do processo é fundamental pelo tipo de frente de crescimento essencialmente plano que os eutéticos apresentam.



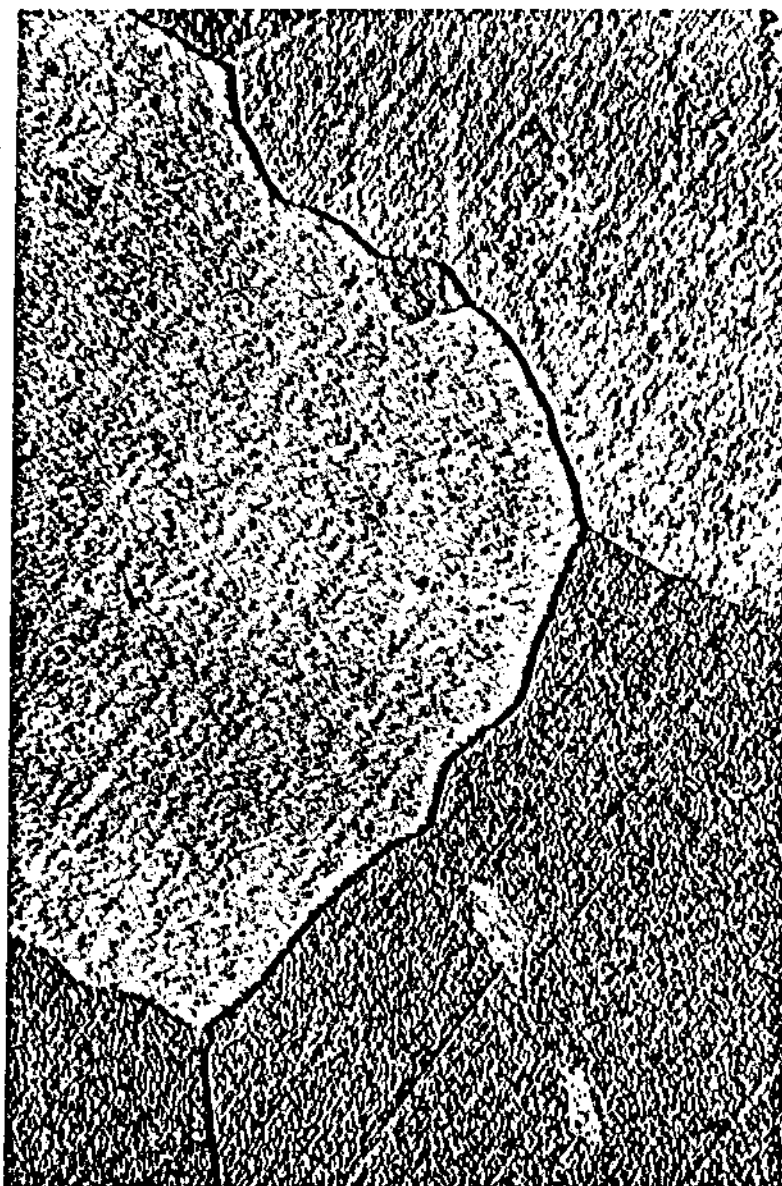
(a)

FIGURA VI.9 - Continua



(b)

FIGURA VI.9 - Continuação



(c)

FIGURA VI.9 - Microestrutura da região central dos lingotes de

(a) Zinco (X 180)

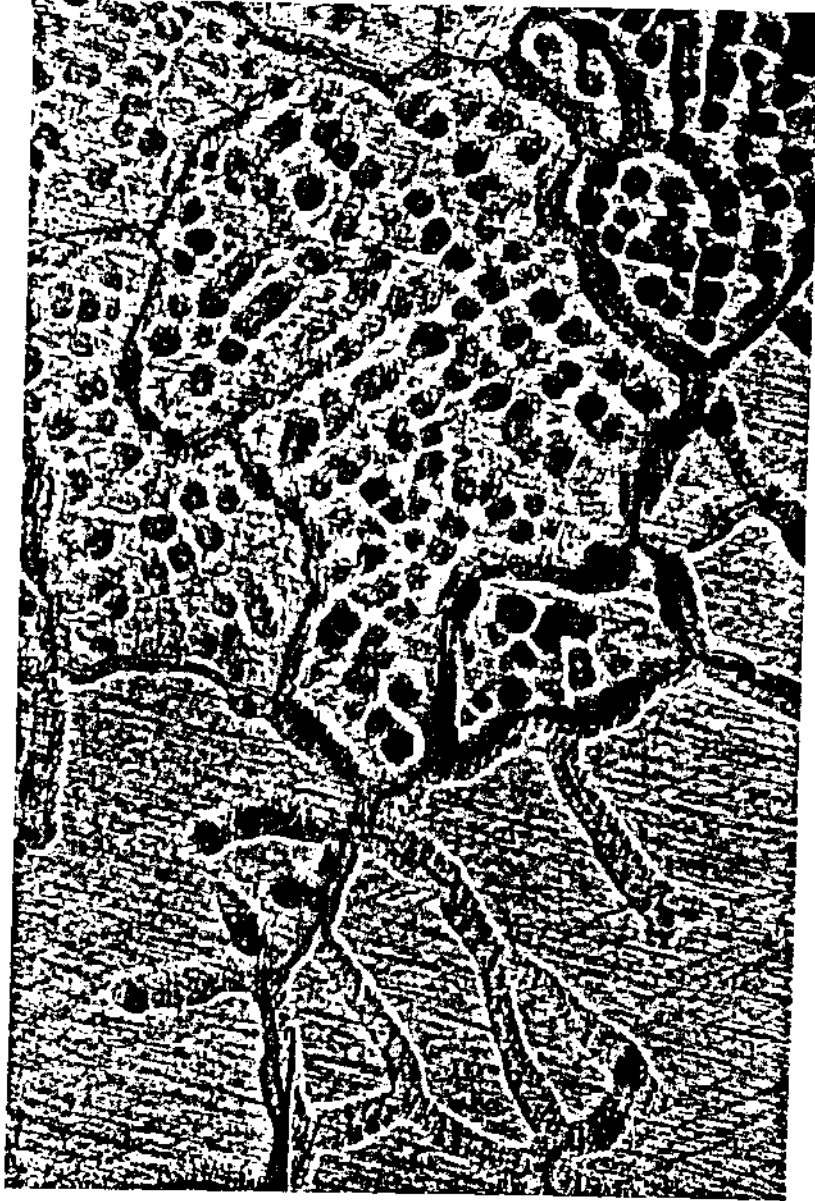
(b) Chumbo (X 360)

(c) Estanho (X 720)



(a)

FIGURA VI.10 - Continua



(b)

FIGURA VI.10 - Continua



(c)

FIGURA VI.10 - Microestrutura da região central de
(a) Alumínio comercial
(b) Alumínio - 1% Cobre
(c) Alumínio - 5% Cobre
(X 180)

REFERÊNCIAS

- [1] DELAMORE; G.W. and SMITH, R.W. - "The Mechanisms of Grain Refinement in Dilute Aluminium Alloys". Met. Trans., Vol. 2, pag. 1733, 1971.
- [2] HODGMAN, C.D., WEAST, E.C. and WALLACE, C.W. - "Handbook of Chemistry and Physics" - Chemical Rubber Publishing Co. Ohio, 1953, pag. 898.
- [3] GLASSON, E.L. and EMLEY, E.F. - "Heterogenous Nucleation in the solidification of Aluminium and Magnesium Alloys". Proceedings of the Conference on the solidification of Metals, ISI P 110 - Brighton, 1967, pag. 1.
- [4] JACKSON, K.A., HUNT, J.D., UHLMANN, D.R. and SEWARD, T.P.III - Trans. Met. Soc. AIME, nº 236, pag. 149, 1966.
- [5] TILLER, W.A. and O'HARA, S. - The Solidification of Cast Metals, ISI Publication 110, pag. 27, 1968.
- [6] WINEGARD, W.C. and CHALMERS, B. - Trans. ASM, nº 46, pag. 1214, 1953.
- [7] CHALMERS, B. - J. Aust. Inst. Metals, nº 8, pag. 255, 1963.
- [8] VONNEGUT, B. - "Thermodynamics in Physical Metallurgy, ASM, Cleveland, pag. 282, 1950.
- [9] HUNT, J.D. and JACKSON, K.A. - J. Appl. Phys, nº 37, pag. 254, 1966.
- [10] SOUTHIN, R.T. - The Solidification of Cast Metals, ISI Publication 110, pag. 305, 1968.
- [11] SOUTHIN, R.T. - Trans. Met. Soc. AIME, nº 239, pag. 220, 1967.

CAPÍTULO VII

CONCLUSÕES

VII.1 - DO PROCESSO DESENVOLVIDO

Nas condições de vazamento e solidificação pesquisadas para a fundição do Alumínio Comercial, o processo de refino de grão via molde, desenvolvido neste trabalho, que consistiu na aplicação de aditivo volátil (Hexacloroetano) ao recobrimento isolante normalmente utilizado na tecnologia da fundição (DYCOTE 39) para proteção de moldes e lingoteiras, mostrou resultados melhores que o processo convencional via banho, isto é, pela inoculação de Titânio-Boro (Nucleant-2). O processo via molde desenvolvido, apresenta as seguintes vantagens com relação ao processo convencional via banho:

- (a) tamanho médio de grão resultante menor, com distribuição bastante homogênea para uma área refinada de mesma ordem de grandeza.
- (b) dispensa a custosa operação intermediária de inoculação, necessária entre a fusão e o vazamento do metal, no caso do processo convencional via banho.
- (c) não exige técnicas especiais de preparação de moldes e lingoteiras, além daquelas normalmente utilizadas na tecnologia de fundição.

VII.2 - DA APLICAÇÃO DO PROCESSO

O processo via molde desenvolvido, apresenta as seguintes características operacionais para o refino de grão do Alumínio fundido.

- (a) introdução de uma proporção de Hexacloroetano entre 10% e 50% em peso do recobrimento isolante.

Abaixo de 10% a potência de refino do processo fica prejudicada e acima de 50% surgem problemas operacionais na aplicação do recobrimento, devidos a alta viscosidade do mesmo.

- (b) para adições de 20% de Hexacloroetano deve-se utilizar um superaquecimento não superior a 80°C , acima do qual a potência de refino fica prejudicada e o refino de grão se torna aleatório e caótico. Abaixo de 80°C obtém-se um ótimo grau de refino aliado à uma excelente repetibilidade de resultados. O processo via molde, apresenta portanto, uma faixa operacional bastante ampla de superaquecimentos, dentro da normalmente utilizada na fundição do Alumínio, ao contrário do processo convencional via banho, no qual a operação de inoculação exige altos superaquecimentos, isto é, acima de 100°C .

VII.3 - DOS MECANISMOS ATIVADOS PELO PROCESSO

O processo via molde desenvolvido neste trabalho, se baseia na ativação do "mecanismo da multiplicação cristalina" o qual surge como consequência da ação de volatilização do aditivo sobre a estrutura de crescimento do metal durante sua solidificação. Portanto:

- (a) o processo só é aplicável na fundição de metais ou ligas que cresçam com microestrutura dendrítica ou celular dendrítica durante a solidificação. Isto explica os excelentes resultados também obtidos para o caso de ligas de Alumínio - Cobre (crescimento tipicamente dendrítico), assim como a inoperância do processo para o caso do Chumbo, do Zinco, do Estanho e do Silumin (crescimento tipicamente celular ou plano).
- (b) o processo apresenta eficiência sempre e quando o tempo de atuação do aditivo Hexacloroetano (tempo de borbulhamento) for compatível com o tempo de dissipação do superaquecimento. Isto explica que,

para uma dada condição de extração de calor (volume, área, resistência térmica da interface metal/molde, etc. ...) existe uma limitação no superaquecimento máxima, independentemente do tempo total de solidificação.

CAPÍTULO VIII

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As investigações efetuadas durante o desenvolvimento do presente trabalho, permitem sugerir as seguintes linhas para trabalhos futuros:

- (a) otimização da aplicação do processo via molde para refino de grão de estruturas de Alumínio e ligas Alumínio - Cobre no sentido de estabelecer uma correlação entre os superaquecimentos máximos ou críticos (a partir do qual cai a potência do processo), diferentes valores da proporção do aditivo Hexacloroetano.
- (b) estender a aplicação do processo via molde ao caso de ligas de fundição que se apresentem pouco susceptíveis ao processo convencional via banho, como por exemplo acontece com latões e bronzes, os quais se apresentam frágeis pela presença do inoculante.
- (c) pesquisar a aplicabilidade ótima do processo em função de maiores tamanhos e diferentes relações geométricas de moldes e lingoteiras.
- (d) pesquisar a programação de estruturas de peças de grande volume e geometrias complexas, provocando, pela aplicação do processo via molde, refino de grão localizado apenas em secções críticas.

APÊNDICE 1PASSAGENS ALGÉBRICAS REFERENTES À NUCLEAÇÃO

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

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

ou

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

APÊNDICE 2

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ou

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

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

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

e

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ou

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

APÊNDICE 3MACROGRAFIAS COMPLEMENTARES DAS DIFERENTES SEQUÊNCIAS DE
EXPERIÊNCIAS

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

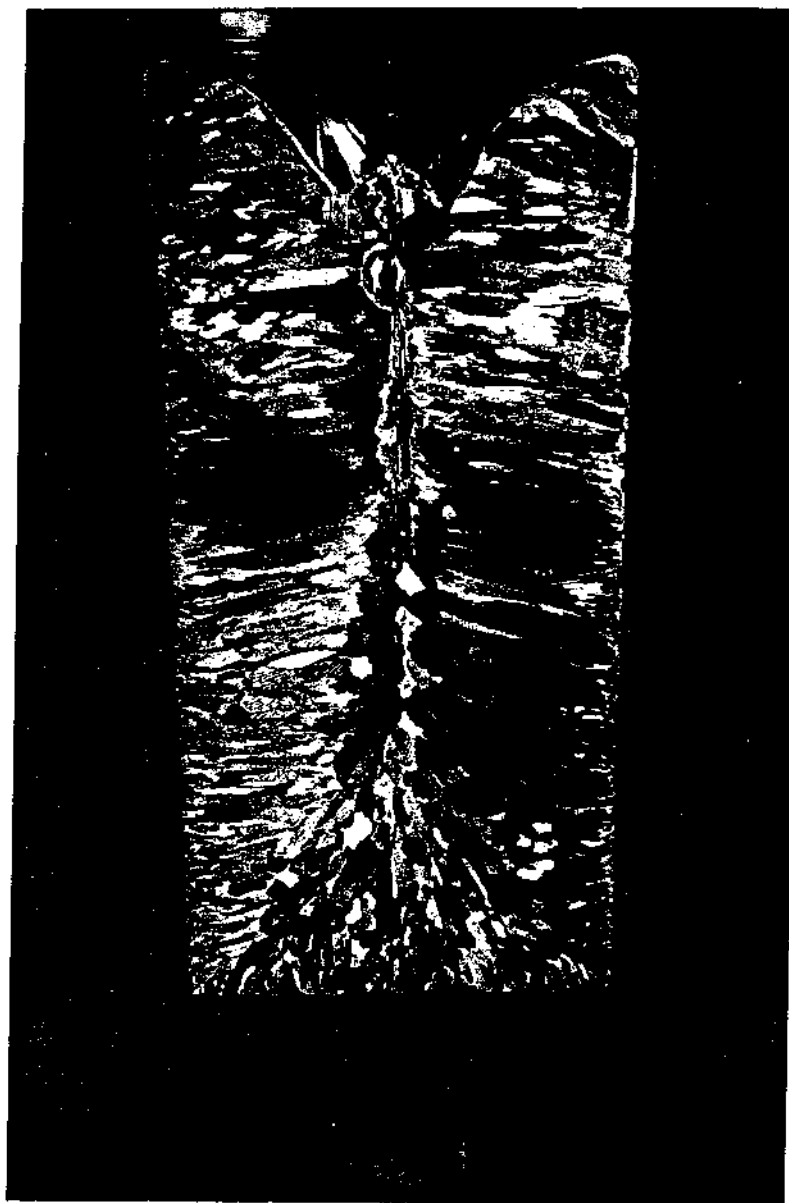


FIGURA A3.1 - Macrografia de lingote de Alumínio solidificado em lingoteira de aço recoberta internamente com DYCOTE 39 mais 2,5% de Hexacloroetano, (X 1).



FIGURA A3.2 - Macrografia de lingote de Alumínio solidi-
ficado em lingoteira de aço recoberta in-
ternamente com DYCOTE 39 mais 5% de Hexa-
cloroetano (X 1).

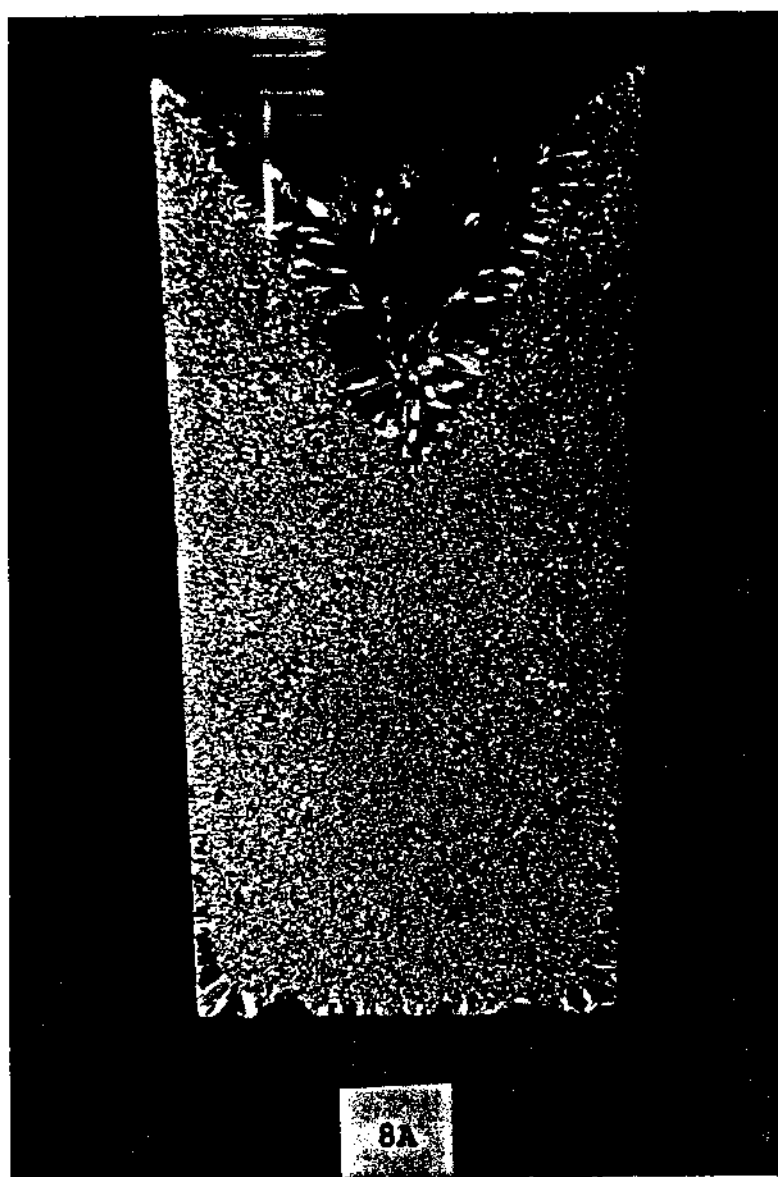


FIGURA A3.3 - Macrografia de lingote de Alumínio solidificado em lingoteira de aço recoberta internamente com DYCOTE 39 mais 20% de Hexa-cloroetano (X 1).

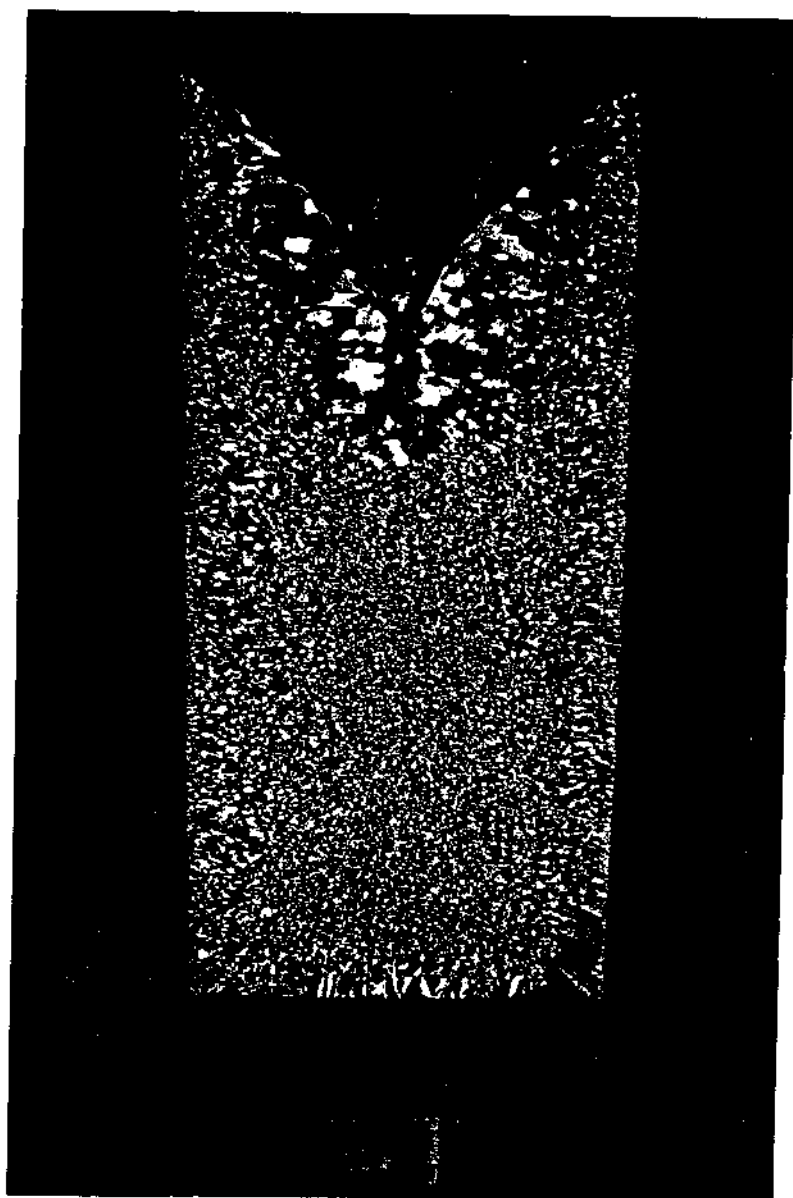


FIGURA A3.4 - Macrografia de lingote de Alumínio solidificado em lingoteira de aço recoberta in-ternamente com DYCOTE 39 mais 10% de Hexacloroetano. (X 1).

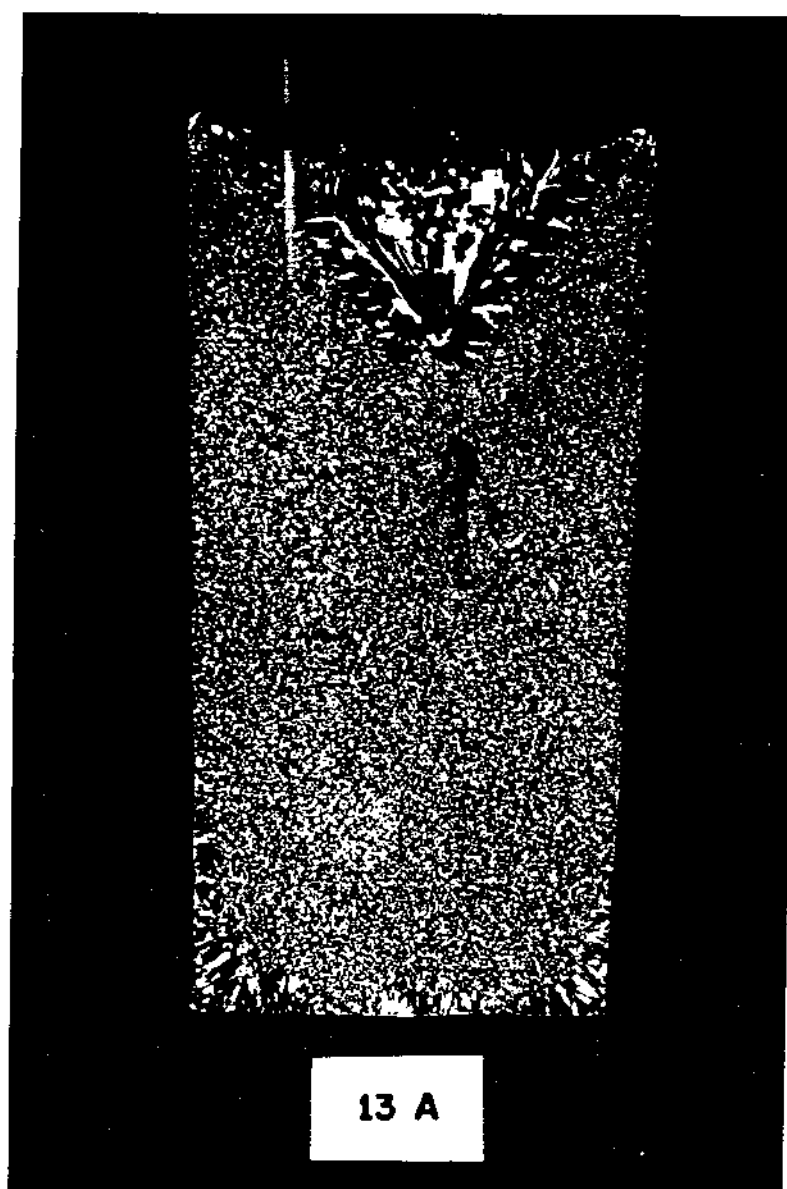


FIGURA A3.5 - Macrografia de lingote de Alumínio solidificado em lingoteira de aço recoberta internamente com DYCOTE 39 mais 35% de Hexa-cloroetano. (X 1).

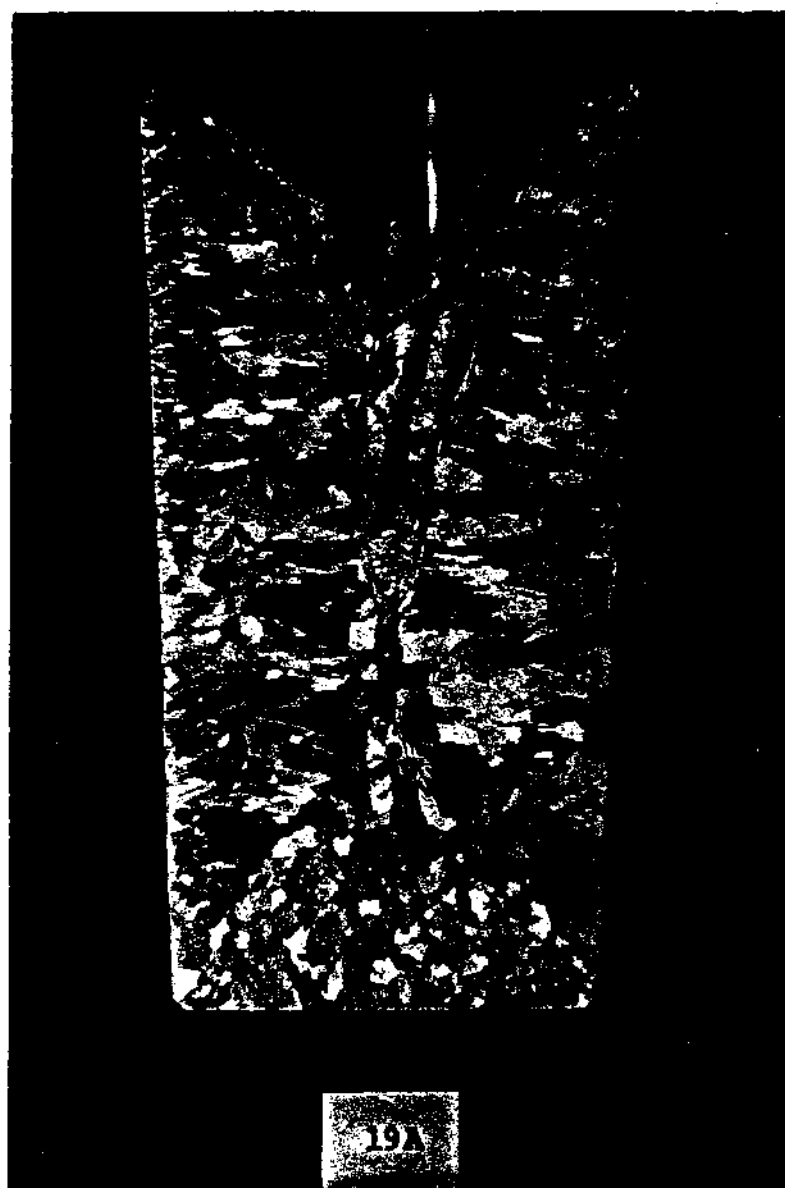


FIGURA A3.6 - Macrografia de lingote de Alumínio solidificado em lingoteira de areia recoberta internamente com DYCOTE 39 mais 35% de Hexacloroetano. (X 1).

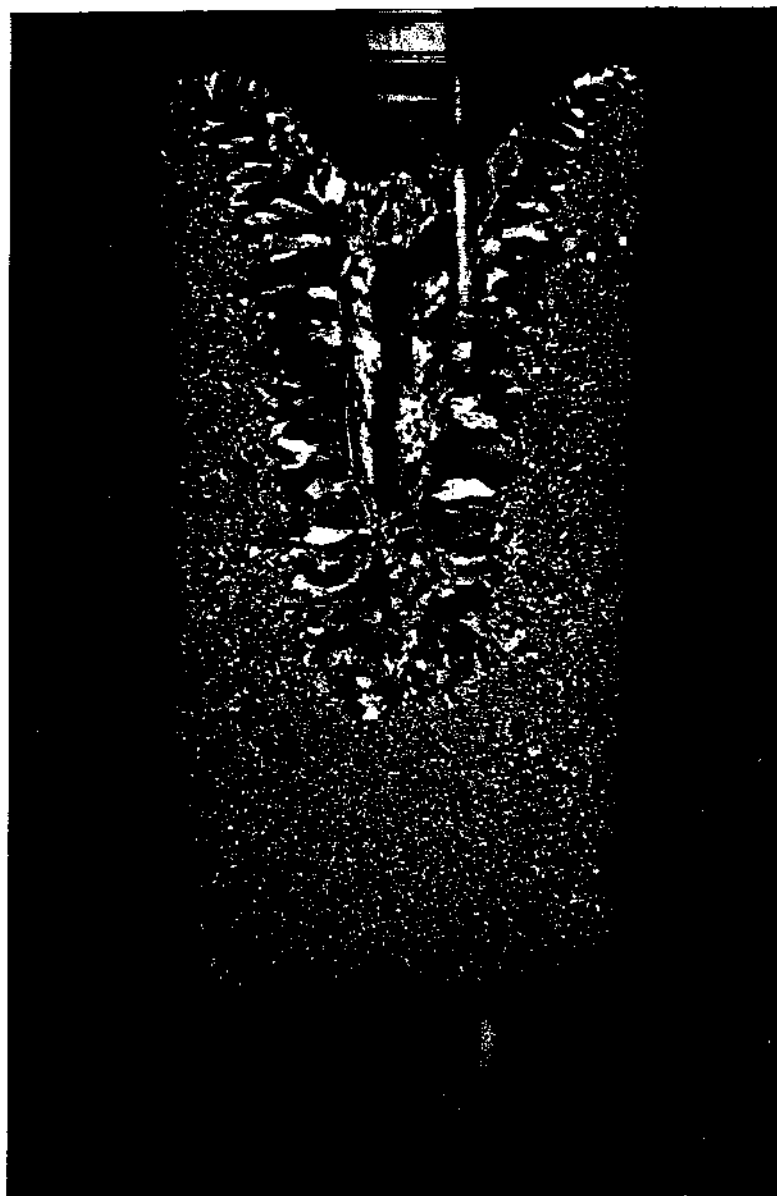


FIGURA A3.7 - Macrografia de lingote de Alumínio solidificado em lingoteira de areia recoberta internamente com DYCOTE 39 mais 20% de Hexa-cloroetano. (X 1).

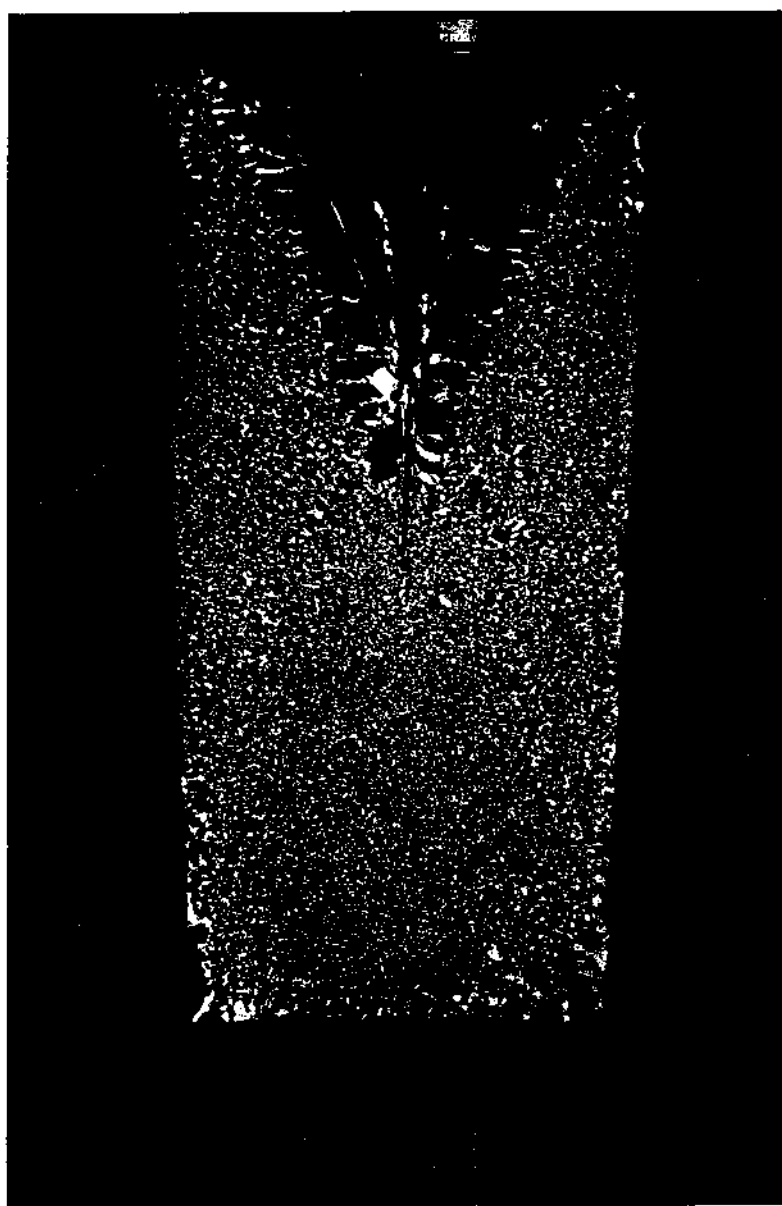
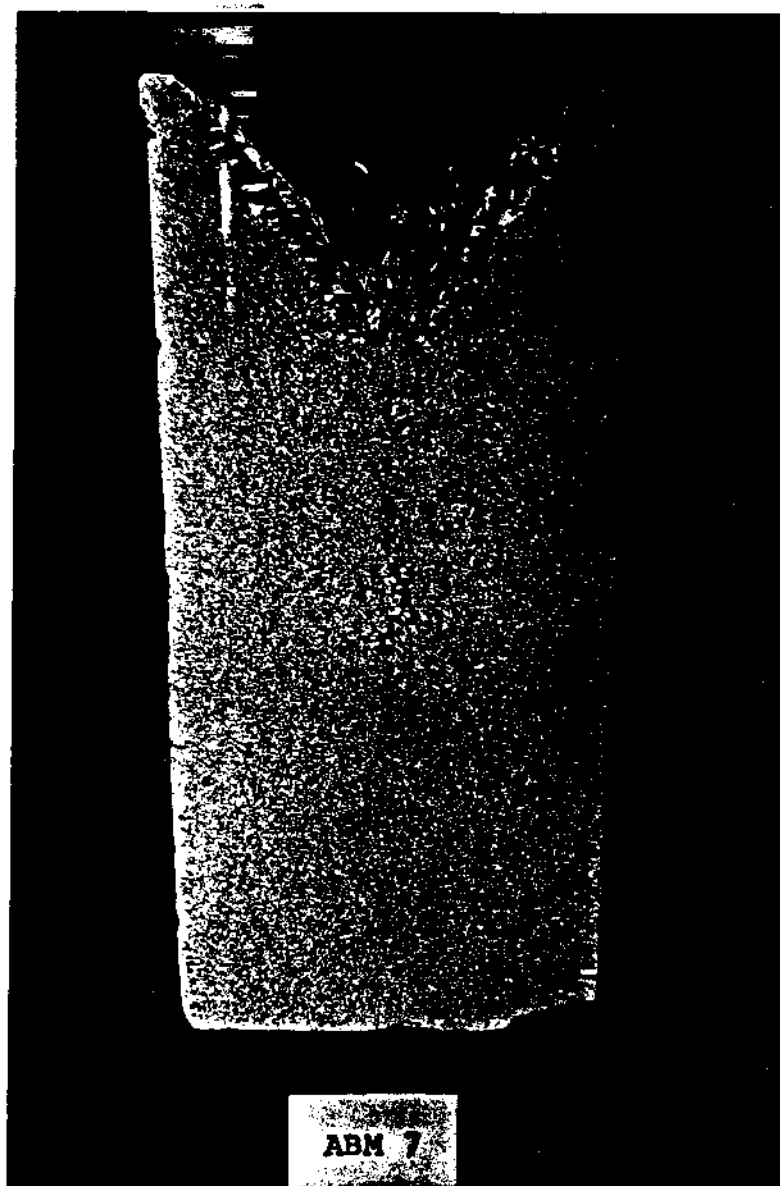


FIGURA A3.8 - Macrografia de lingote de Alumínio solidi-
ficado em lingoteira de aço recoberta in-
ternamente com DYCOTE 39 mais 20% de Hexa-
cloroetano. Superaquecimento 24°C (X 1)



- FIGURA A3.9 - Macrografia de lingote de Alumínio solidificado em lingoteira de aço recoberta internamente com DYCOTE 39 mais 20% de Hexa cloroetano. Superaquecimento 36°C (X 1)



FIGURA A3.10 - Macrografia de lingote de Alumínio solidificado em lingoteira de aço recoberta internamente com DYCOTE 39 mais 20% de Hexa cloroetano. Superaquecimento 106°C . (X 1)

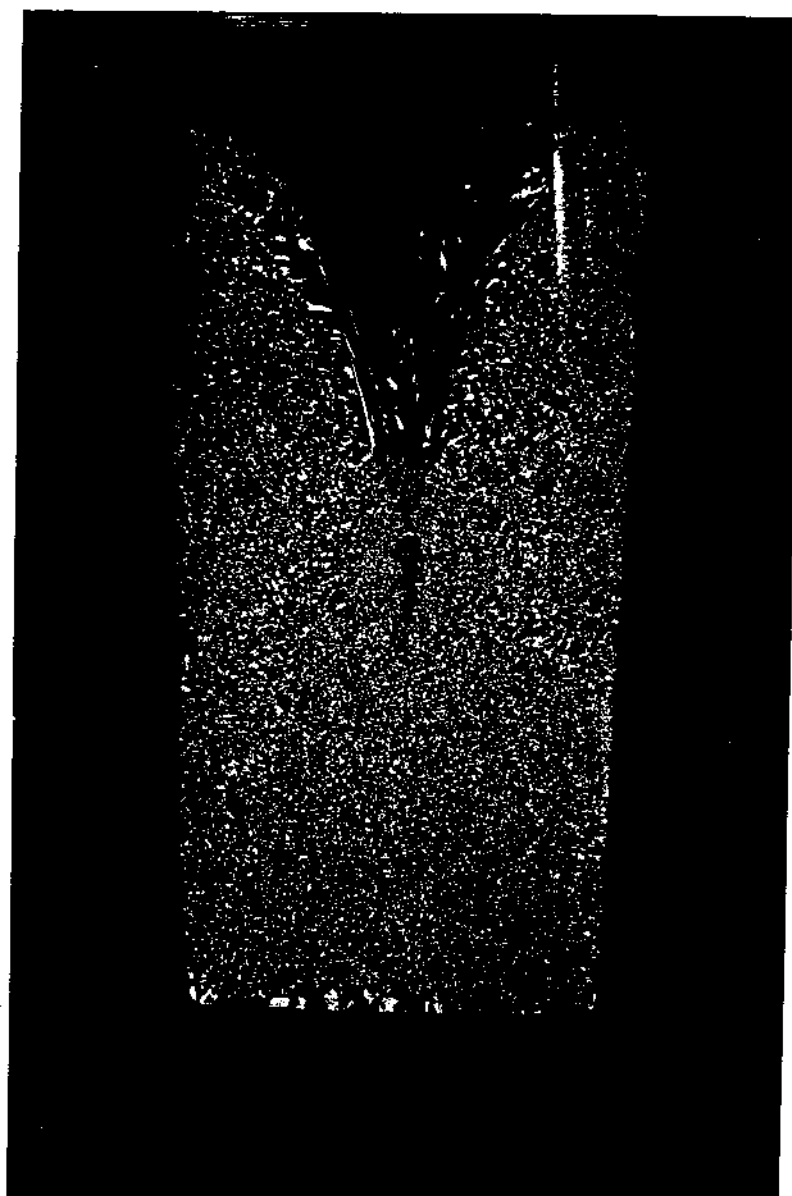


FIGURA A3.11 - Macrografia de lingote de Alumínio solidificado em lingoteira de aço recoberta internamente com DYCOTE 39 mais 20% de Hexacloroetano. Superaquecimento 60°C. (X 1)



FIGURA A3.12 - Macrografia de lingote de Alumínio solidificado em lingoteira de aço recoberta internamente com DYCOTE 39 mais 20% de Hexa cloroetano. Superaquecimento 96°C (X 1)

APÊNDICE 4ROTINA UTILIZADA NAS MEDIDAS DO TAMANHO DE GRÃO

Foi adotada a seguinte rotina para medida do tamanho de grão.

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

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

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

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

$$\phi = \frac{L}{n.A} \quad (A4.1)$$

onde

ϕ = tamanho de grão (μm)

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

D = diâmetro da circunferência (μm)

n = número de intersecções por circunferência considerada

A = Aumento

(vi) O tamanho de grão médio será

$$\bar{\phi} = \frac{\sum_{i=1}^k \phi_i}{k} \quad (\text{A4.2})$$

onde:

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

k = número de circunferências consideradas

ϕ_i = tamanho de grão calculado por (4.2)

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

$$\mu = \bar{\phi} \pm t_p \frac{s}{\sqrt{k}} \quad (\text{A4.3})$$

onde

$$s = \pm \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^k (\phi_i - \bar{\phi})^2}{k}} \quad (\text{A4.4})$$

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

VALORES DE t_p PARA 95% DE CONFIANÇA(*)

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

(*) LEME, R.A.S. - "Curso de Estatística - Elementos" - Ao Livro Técnico Editora S.A. - Rio de Janeiro, 1972, pag. 195.