

"REFINO DE ESTRUTURAS DE ALUMÍNIO PELA ADIÇÃO DE NIÓBIO,  
ZIRCÔNIO E TITÂNIO VIA SAIS HALOGÊNEOS, E IMPLICAÇÕES  
NAS SUAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E ELÉTRICAS"

*Maria Helena Robert*

Trabalho apresentado à Comissão de Pós-Graduação da Faculdade  
de Engenharia de Campinas, como parte dos requisitos para  
obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

CAMPINAS

1983

UNICAMP  
BIBLIOTECA GERAL

Às pessoas que fizeram minha  
vida nos últimos 4 anos.

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Nivaldo Lemos Cupini, companheiro de trabalho e amigo de seis anos, pela colaboração no mais importante deles.

À Profa. Roseana da Exaltação Trevisan, amiga, pela presença em todas as situações.

Às pessoas que tornaram viáveis este trabalho: Paulo S. Pontes, Max A.R. Lucas, Taka O. Perroni, Wilton Firquin, Antonio Roberto Donadon, José Claudio Geromel.

Agradeço especialmente a Wanderley Aparecido Setto, auxiliar sempre paciente e eficiente.

Agradeço ainda o apoio financeiro da FINEP-Financiadora de Estudos e Projetos; à Pirelli S.A. - Fios, pelo fornecimento do Al utilizado no trabalho e à UFSCar, pelo auxílio nos testes realizados.

## R E S U M O

É analisada a eficiência de refino de estruturas de alumínio EC (Electrical Conductor) pela adição dos sais  $K_2NbF_7$ ,  $K_2ZrF_6$  e  $K_2TiF_6$  em diferentes condições de concentração (0,01, 0,04, 0,07 e 0,10%At Nb, Ti, Zr), temperatura de inoculação/retenção (750 e 850°C) e tempos de retenção (5, 60 e 120 minutos), às temperaturas indicadas, do líquido após inoculação. Um eficiente efeito de refino é obtido para a adição de teores de Nb acima de 0,04%At, sendo este efeito mantido constante independentemente do aumento posterior de tal teor, da temperatura de inoculação/retenção e tempo de retenção. Uma menor potência de refino, para a maioria das condições verificadas, é obtida para outros dois elementos analisados, sendo ainda seu efeito reduzido pelo aumento do tempo de retenção e temperatura de inoculação. São ainda analisados os efeitos do refino da estrutura no limite de resistência à tração e alongamento do fundido, bem como resistência à tração e condutibilidade elétrica de fios obtidos de tais estruturas, no estado encruado e recristalizado. Um aumento em  $\sigma_{max}$  e %A é obtido pela redução do tamanho de grão do fundido, independentemente do tipo de elemento e teor adicionado. Não se observa efeito da presença de Nb, Zr e Ti no  $\sigma_{max}$  de fios tanto no estado encruado quanto recuperado, até o teor de 0,10%At adicionado. Uma drástica e crescente redução da condutibilidade elétrica é provocada pela adição de Ti em teores crescentes, enquanto a adição de Nb reduz menos significativamente tal propriedade; tal redução é mantida inalterada com o aumento do teor de Nb.

## A B S T R A C T

It was analysed the possibility of grain refinement of Aluminium EC (Electrical Conductor) when  $K_2NbF_7$ ,  $K_2ZrF_6$  and  $K_2TiF_6$  salts were added to liquid, in different amounts (0,01, 0,04, 0,07 and 0,10%At Nb, Zr, Ti), inoculation temperature (750, 850°C) and retention time (5, 60, 120 minutes) previously to the pouring. An efficient effect was obtained for Nb additions higher than 0,04%At; this effect was kept constant with increasing amount, inoculation/retention temperature and time to pouring. In the case of Zr and Ti, the effect was not so good as Nb, for almost all conditions tested. Their effect is reduced with increasing waiting time and inoculation/retention temperature. Changes in ultimate tensile strength (UTS) and elongation (%E) in as-casted structure, and also UTS and electrical conductivity of wires obtained from the initial inoculated ingots, promoted by Nb, Zr and Ti additions, were analysed. In the wires case, tests were made in the hardened structure and after heat treatment for recovery and recrystallization. And increase in UTS and %E was observed when grain size decreases, in the as-casted structures, independent of type of element and amount added. It was not observed effect in UTS of wire, with or without heat treatment, due to Nb and Ti presence in the matrix, for amounts less than 0,10%At. A serious and increasing reduction of electrical conductivity was observed with increasing Ti amounts; while Nb additions till 0,20%At provoked less dangerous reductions. This effect is maintained fixed with increasing Nb amount from 0,04 to 0,10%At.

## Í N D I C E

Pág.

RESUMO

ABSTRACT

INTRODUÇÃO

### CAPÍTULO 1 - TEORIA DA SOLIDIFICAÇÃO - PRINCÍPIOS BÁSICOS

1. TERMODINÂMICA E CINÉTICA DE TRANSFORMAÇÕES .....	1
2. A TRANSFORMAÇÃO LÍQUIDO/SÓLIDO NUM METAL .....	2
2.1. NUCLEAÇÃO HOMOGÊNEA .....	9
2.1.1. Aspectos Termodinâmicos .....	19
2.1.2. Aspectos cinéticos .....	12
2.2. NUCLEAÇÃO HETEROGÊNEA .....	14
2.2.1. Aspectos termodinâmicos .....	16
2.2.2. Aspectos cinéticos .....	20
2.2.3. Agentes nucleantes .....	21
2.2.4. Eficiência da nucleação heterogênea - re- quisitos fundamentais para um substrato de nucleação .....	23
i) Ângulo de molhamento ou de contato líquido-substrato .....	23
ii) Geometria da superfície do substrato	27
iii) Limpeza da superfície do substrato .	29
iv) Estabilidade do substrato líquido ..	30
v) Dispersão do substrato .....	35
3. CRESCIMENTO DO SÓLIDO - ASPECTO MICROSCÓPICO .....	39
3.1. A INTERFACE SÓLIDO/LÍQUIDO .....	40
3.2. ASPECTOS TERMODINÂMICOS DO CRESCIMENTO .....	43
3.3. MORFOLOGIA DE CRESCIMENTO .....	46
3.4. ASPECTOS CINÉTICOS DO CRESCIMENTO .....	49
4. FORMAÇÃO DA ESTRUTURA DE SOLIDIFICAÇÃO DE METAIS ....	52
4.1. MICROESTRUTURA DE SOLIDIFICAÇÃO .....	52

	<u>Pág.</u>
4.1.1. Microestruturas de metais puros .....	52
4.1.2. Microestruturas de metais impuros e ligas binárias monofásicas .....	59
i) Efeito do teor de soluto na temperatura de transformação líquido/sólido ..	59
ii) Efeito do soluto na morfologia de crescimento do sólido .....	62
iii) Fatores que interferem no decréscimo do superesfriamento do líquido na frente da interface .....	65
iv) Tipos de microestruturas resultantes.	66
4.1.3. Microestruturas de ligas binárias polifásicas .....	69
i) Sistemas eutéticos .....	69
ii) Sistemas peritéticos .....	71
4.2. MICROESTRUTURAS DE SOLIDIFICAÇÃO .....	75
4.2.1. A zona coquilhada .....	77
i) Mecanismos de formação da zona coquilhada .....	77
ii) Fatores que interferem na formação da zona coquilhada .....	80
4.2.2. A zona colunar .....	82
i) Mecanismos de formação da zona colunar.	83
ii) Fatores que interferem na formação da zona colunar .....	85
4.2.3. A zona equiaxial central .....	86
i) Mecanismos de formação da zona equiaxial .....	86
ii) Fatores que interferem na formação da zona equiaxial central .....	94
5. CONTROLE DE ESTRUTURAS DE SOLIDIFICAÇÃO .....	97
5.1. O SIGNIFICADO DE CONTROLE DA ESTRUTURA DE SOLIDIFICAÇÃO .....	97
5.2. OBJETIVO DO CONTROLE DA ESTRUTURA DE SOLIDIFICAÇÃO .....	101

	<u>Pág.</u>
5.3. A PRÁTICA DO REFINO DE ESTRUTURAS DE SOLIDIFICAÇÃO .....	106
5.3.1. Técnicas de refino - princípio térmico ..	107
i) Coquilhamento direto .....	107
ii) Coquilhamento em alimentadores .....	107
iii) Nucleação homogênea .....	107
iv) "Splat cooling" .....	107
5.3.2. Técnicas de refino - princípio mecânico .	108
i) Movimento do sistema metal/molde .....	108
ii) Borbulhamento gasoso no líquido de so lidificação .....	108
iii) Agitação magnética ou eletromagnética .....	108
iv) Aplicação de ultrassom .....	109
v) Geometria de canais de alimentação .	109
5.3.3. Técnicas de refino - princípio químico ..	109
i) Inoculação direta de substratos .....	109
ii) Inoculação através de compostos quími cos .....	109
iii) Inoculação através de ligas-mãe ....	109
iv) Adição de elementos de liga .....	110

## CAPÍTULO 2 - REFINO DE ESTRUTURAS DE ALUMÍNIO

1. REFINO DE ALUMÍNIO - PRINCÍPIO TÉRMICO .....	111
1.1. TÉCNICAS UTILIZADAS .....	112
1.1.1. Refino por controle de temperatura de va zamento .....	112
1.1.2. Refino por controle das dimensões/geome tria do fundido .....	115
1.1.3. Refino por controle da capacidade de ex tração de calor pelo molde .....	115
1.1.4. Refino por controle da transferência de calor na interface metal/molde .....	116
1.1.5. Refino por utilização de resfriadores ....	118

	<u>Pág.</u>
1.1.6. Refino por coquilhamento em canais de vazamento .....	118
1.2. LIMITAÇÕES DAS TÉCNICAS DE REFINO DO ALUMÍNIO QUE UTILIZAM O PRINCÍPIO TÉRMICO .....	120
2. REFINO DE ALUMÍNIO - PRINCÍPIO MECÂNICO .....	120
2.1. TÉCNICAS UTILIZADAS .....	122
2.1.1. Refino por agitação do líquido .....	122
i) Incentivo à turbulência no vazamento ..	122
ii) Utilização de agitador mecânico .....	123
iii) Agitação por insuflamento de gases ..	124
iv) Agitação por aplicação de campo eletromagnético .....	125
2.1.2. Refino por agitação do sistema metal/molde	126
i) Vibração .....	126
ii) Rotação e Oscilação .....	127
2.2. LIMITAÇÕES DAS TÉCNICAS DE REFINO DE ALUMÍNIO QUE UTILIZAM O PRINCÍPIO MECÂNICO .....	129
3. REFINO DE ALUMÍNIO - PRINCÍPIO QUÍMICO - VIA ADIÇÃO DE ELEMENTOS DE LIGA .....	130
3.1. TÉCNICAS UTILIZADAS .....	130
3.2. RESUMO DAS TEORIAS EXPLICATIVAS DO EFEITO DE REFINO NO ALUMÍNIO POR ADIÇÃO DE ELEMENTOS DE LIGA ..	138
i) Por efeito do superesfriamento constitucional.	138
ii) Por modificação nas características físico/químicas do líquido .....	139
3.3. LIMITAÇÕES DAS TÉCNICAS DE REFINO DO ALUMÍNIO POR ADIÇÃO DE ELEMENTOS DE LIGA .....	139
4. REFINO DE ALUMÍNIO - PRINCÍPIO QUÍMICO - VIA ADIÇÃO DE SUBSTRATOS DE NUCLEAÇÃO HETEROGÊNEA .....	140
4.1. REFINO POR ADIÇÃO DE TITÂNIO .....	141
4.1.1. Teoria do peritético .....	141
4.1.2. Teoria do carboneto TiC .....	147
4.1.3. Teoria do superesfriamento constitucional.	150
i) Mecanismo de separação de Ohno .....	151

	<u>Pág.</u>
ii) Mecanismo de sucessivas nucleações .	151
4.1.4. Resumo das teorias explicativas do efeito de refino no alumínio por adição de titânio .....	152
i) ligas hipoperitéticas (% Ti < C <sub>p</sub> ) ....	152
ii) ligas hiperperitéticas (% Ti > C <sub>p</sub> ) ...	153
4.2. REFINO POR ADIÇÃO DE TITÂNIO + BORO .....	154
4.2.1. Teoria do boreto TiB <sub>2</sub> .....	154
4.2.2. Teoria do boro como modificador do diagrama de equilíbrio Al-Ti .....	155
4.2.3. Teoria do TiAl <sub>3</sub> nucleado por TiB <sub>2</sub> .....	157
4.2.4. Teoria do boro com modificador da tensão superficial do líquido .....	157
4.2.5. Resumo das teorias explicativas da atuação de Ti+B como refinadores do alumínio	159
4.3. REFINO POR ADIÇÃO DE BORO .....	160
4.3.1. Teoria do boreto AlB <sub>2</sub> .....	160
4.3.2. Teoria do boro como modificador da tensão superficial do líquido .....	163
4.3.3. Resumo das teorias explicativas da atuação de boro como refinador do alumínio ..	163
4.4. REFINO POR ADIÇÃO DE ELEMENTOS DE TRANSIÇÃO ....	163
4.4.1. Características dos elementos de transição, em relação ao alumínio .....	164
i) Diagramas de equilíbrio .....	164
ii) Características das fases intermetálicas .....	164
4.4.2. Resultados obtidos .....	168
4.4.3. Resumo das teorias explicativas das diferenças na atuação de elementos de transição como refinadores do alumínio .....	183
4.5. REFINO POR ADIÇÃO DE ELEMENTOS DE TRANSIÇÃO + BORO .....	184

	<u>Pág.</u>
4.6. EFEITO DE PARÂMETROS OPERACIONAIS NA EFICIÊNCIA DE REFINO POR ADIÇÃO DE SUBSTRATOS .....	184
4.6.1. Efeito do teor do elemento adicionado...	184
i) Adição de um só elemento .....	184
ii) Adição de Ti + B .....	185
4.6.2. Efeito da forma de adição .....	186
i) A adição de pó ou limalhas do metal puro .....	186
ii) Adição de sais de fácil dissociação.	188
iii) Adição de liga-mãe .....	188
4.6.3. Efeito da temperatura de inoculação ....	189
4.6.4. Efeito do tempo de retenção .....	191
4.7. LIMITAÇÕES DAS TÉCNICAS DE REFINO DO ALUMÍNIO QUE UTILIZAM A ADIÇÃO DE SUBSTRATOS .....	195
5. PROPOSIÇÃO DA TESE .....	196
5.1. OBJETIVOS GERAIS .....	197
5.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	198

### CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

1. OBTENÇÃO DOS SAIS $K_2NbF_7$ , $K_2ZrF_6$ e $K_2TiF_6$ .....	199
1.1. MATERIAIS .....	199
1.2. MÉTODO .....	199
1.3. EQUIPAMENTO .....	200
2. CARACTERIZAÇÃO DOS SAIS OBTIDOS .....	200
3. UTILIZAÇÃO DOS SAIS COMO REFINADORES .....	202
3.1. OBTENÇÃO DE LINGOTES .....	202
3.1.1. Materiais .....	202
3.1.2. Método de inoculação e vazamento .....	203
3.1.3. Equipamentos .....	204
3.2. ANÁLISES NOS LINGOTES .....	204

	<u>Pág.</u>
3.2.1. Macroestruturas .....	204
3.2.2. Microestruturas .....	208
4. AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS E ELÉTRICAS .....	208
4.1. OBTENÇÃO DOS FIOS E DE CORPOS DE PROVA .....	209
4.2. MEDIDAS DE PROPRIEDADES MECÂNICAS E ELÉTRICAS ...	209

#### CAPÍTULO 4 - RESULTADOS OBTIDOS

1. PRODUÇÃO DOS SAIS .....	212
2. UTILIZAÇÃO DOS SAIS COMO REFINADORES .....	212
2.1. $K_2NbF_7$ .....	212
2.1.1. Potência de refino .....	212
i) Efeito do teor de Nb .....	216
ii) Efeito do tempo de retenção .....	222
iii) Efeito da temperatura de inoculação/ retenção .....	223
2.1.2. Situação do Nb na matriz solidificada ....	223
i) Efeito do teor de Nb .....	228
ii) Efeito do tempo de retenção .....	229
iii) Efeito da temperatura de inoculação/ retenção .....	229
2.2. $K_2ZrF_6$ .....	230
2.2.1. Potência de refino .....	230
i) Efeito do teor de Zr .....	233
ii) Efeito do tempo de retenção .....	239
iii) Efeito da temperatura de inoculação/ retenção .....	240
2.2.2. Situação do Zr na matriz solidificada ....	240
i) Efeito do teor de Zr .....	245
ii) Efeito do tempo de retenção .....	246
iii) Efeito da temperatura de inoculação/ retenção .....	246
2.3. $K_2TiF_6$ .....	247
2.3.1. Potência de refino .....	247
i) Efeito do teor de Ti .....	247

ii) Efeito do tempo de retenção .....	255
iii) Efeito da temperatura de inoculação/ retenção .....	257
2.3.2. Situação do Ti na matriz solidificada ....	257
i) Efeito do teor de Ti .....	262
ii) Efeito de tempo de retenção .....	263
iii) Efeito da temperatura de inoculação/ retenção .....	263
3. CARACTERÍSTICAS MECÂNICAS DO FUNDIDO .....	264
3.1. ESTRUTURAS DE SOLIDIFICAÇÃO .....	264
3.2. CARACTERÍSTICAS MECÂNICAS .....	270
3.2.1. Limite de resistência à tração (convencio- nal) .....	270
3.2.2. Alongamento .....	272
4. CARACTERÍSTICAS MECÂNICAS E ELÉTRICAS DOS FIOS .....	274
4.1. LIMITE DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO (CONVENCIONAL) ...	274
4.2. CONDUTIBILIDADE ELÉTRICA .....	277

## CAPÍTULO 5 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

1. DISSOCIAÇÃO DOS SAIS .....	280
2. POSSIBILIDADE DE FORMAÇÃO, DISPERSÃO E DIMENSÕES DE PARTÍCULAS $NbAl_3$ , $ZrAl_3$ e $TiAl_3$ .....	283
2.1. Formação e Dispersão das Partículas .....	283
2.1.1. Formação e dispersão de partículas $NbAl_3$ .	285
2.1.2. Formação e dispersão de partículas $ZrAl_3$ .	286
2.1.3. Formação e dispersão de partículas $TiAl_3$ .	286
2.2. DIMENSÕES DAS PARTÍCULAS .....	288
2.2.1. Dimensões de partículas $NbAl_3$ .....	288
2.2.2. Dimensões de partículas $TiAl_3$ .....	289
2.2.3. Dimensões de partículas $ZrAl_3$ .....	290
3. EFEITO DE REFINO OBTIDO .....	291

	<u>Pág.</u>
3.1. POR ADIÇÃO DE Nb .....	291
3.2. POR ADIÇÃO DE Zr .....	296
3.3. POR ADIÇÃO DE Ti .....	300
3.4. ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE OS EFEITOS DA ADIÇÃO DE Nb, Zr ou Ti .....	304
3.5. REPETIBILIDADE DOS RESULTADOS .....	310
4. CARACTERÍSTICAS MECÂNICAS DO FUNDIDO .....	311
5. CARACTERÍSTICAS MECÂNICAS DOS FIOS .....	314
6. CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS DOS FIOS .....	317

#### CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES

1. QUANTO À UTILIZAÇÃO DE SAIS $K_2NbF_7$ , $K_2ZrF_6$ e $K_2TiF_6$ CO- MO INTRODUTORES DE Nb, Zr e Ti ao Al .....	319
2. QUANTO AO EFEITO DE REFINO PRODUZIDO .....	319
3. QUANTO AOS MECANISMOS DE REFINO ENVOLVIDOS .....	321
4. QUANTO ÀS CARACTERÍSTICAS MECÂNICAS DO FUNDIDO .....	321
5. QUANTO ÀS CARACTERÍSTICAS MECÂNICAS DOS FIOS .....	322
6. QUANTO À CONDUTIBILIDADE ELÉTRICA DOS FIOS .....	322
SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES .....	324
BIBLIOGRAFIA .....	325

APÊNDICE 1 - TABELAS PERIÓDICAS DOS ELEMENTOS

APÊNDICE 2 - PROCEDIMENTO ADOTADO PARA O CÁLCULO DAS DIMEN-  
SÕES DE GRÃOS, SEGUNDO MÉTODO DE HILLARD

APÊNDICE 3 - DIFRATOGRAMAS OBTIDOS POR R-X DAS AMOSTRAS DE  
SAIS

APÊNDICE 4 - CURVAS CARGA X DEFORMAÇÃO OBTIDAS

APÊNDICE 5 - REPETIBILIDADE DOS RESULTADOS OBTIDOS

## INTRODUÇÃO

É prática corrente em fundições de alumínio a utilização do elemento titânio para o refino de sua estrutura bruta de solidificação, objetivando-se a melhoria de sua trabalhabilidade mecânica, uma vez que, conforme sabido, o alumínio, em condições normais de solidificação, sem qualquer técnica de refino, apresenta alta ductilidade, o que muitas vezes pode ser extremamente prejudicial em processos de fabricação, por dificultar a sua conformação mecânica.

Os mecanismos, no entanto, pelos quais o titânio atua para produzir estruturas refinadas, é ainda assunto de controvêrsias entre muitos estudiosos do assunto (as várias teorias existentes sobre tais mecanismos são compiladas e analisadas no Capítulo 2 deste trabalho).

Algumas teorias levam a crer que outros elementos de transição apresentando características semelhantes às do titânio e relações também semelhantes às deste elemento com o alumínio, possam atuar como refinadores de estrutura deste último. Tentativas neste sentido foram realizadas utilizando-se elementos como cromo, tântalo, molibdênio, nióbio, vanádio, zircônio, adicionados ao alumínio líquido na forma de ligas-mãe contendo teores de 5 a 10% em peso destes elementos. Os resultados obtidos foram contraditórios e não trouxeram muita luz às dúvidas existentes sobre como tais elementos podem atuar como refinadores de estruturas de alumínio.

Em trabalho anterior [117] a autora mostra que diferentes elementos de transição podem atuar de distintas maneiras quando adicionados ao alumínio líquido: especificamente, quando da adição de ligas-mãe, partículas intermetálicas do tipo  $XAl_3$  (onde X é o elemento de transição) estão sendo introduzidas; tais partículas, tidas como prováveis substratos de nucleação do alumínio, podem ter assegurada sua sobrevivência no líquido em distintas condições, umas em relação às outras. Assim, o efeito de refino produzido é dependente de condições operacionais.

Foi observado, por exemplo, que partículas  $NbAl_3$  são extremamente estáveis no líquido e, quando adicionadas via inoculação de ligas-mãe alumínio-niôbio, têm seu efeito de refino reduzido pela possibilidade de aglomeração e coalescência. Por outro lado, partículas  $TiAl_3$  facilmente solúveis no alumínio líquido, tendem a permanecer finas e dispersas, produzindo um efeito de refino maior que no caso da adição de ligas-mãe de niôbio.

O efeito do niôbio como refinador pode e deve, no entanto, ser melhorado com o objetivo de se tornar um refinador alternativo ao tradicional titânio, uma vez que, como é sabido, existem grandes reservas do primeiro em território nacional, enquanto tal não ocorre com o segundo.

Uma alta eficiência do niôbio como refinador do alumínio é procurada pela adição deste elemento em uma forma que possibilite sua fina dispersão no líquido: sais de fácil dissociação que liberem o niôbio na forma metálica, possibilitando sua atuação como refinador de uma maneira mais efetiva.

Ainda um outro elemento, de comportamento, quanto à solubilidade no líquido alumínio, intermediário entre o do titânio e do niôbio, é também testado como refinador, quando adicionado na forma de sais: o zircônio.

Além dos fatores custo e disponibilidade no mercado serem favoráveis ao niôbio quando comparado com o titânio, e justificarem a tentativa de utilização do primeiro como refinador de estruturas de alumínio, como alternativa ao comumente utilizado titânio, outro fator importante deve ser levado em conta e pode reforçar a necessidade de estudos sobre a utilização do niôbio, conforme visto a seguir.

Sabe-se que uma das propriedades do alumínio é sua alta condutibilidade elétrica e que, portanto, uma de suas mais importantes aplicações práticas é na fabricação de fios condutores de eletricidade. O processamento de fios exige a conformação do material por laminação e trefilação, e portanto, uma alta trabalhabilidade do metal é requerida.

Desse modo, pode-se perceber a importância da necessidade de refino da estrutura bruta de solidificação do alumínio, principalmente quando se trata da obtenção de fios.

Tal refino, efetuado na prática pela adição de produtos à base de titânio ou titânio + boro, em teores da ordem de 0,10 a 0,15% em peso de titânio (segundo recomendações dos fabricantes de tais produtos) podem possibilitar o processamento de fios; no entanto um efeito paralelo é sentido: uma redução drástica na condutibilidade elétrica do alumínio é provocada pela presença do titânio e/ou seus efeitos na estrutura inoculada.

Uma intensa busca na literatura mostra que a solução do problema, isto é, a melhoria da conformabilidade do alumínio sem a redução de sua condutibilidade elétrica, tem sido buscada pela utilização de ligas, muitas vezes complexas e cuja obtenção pode requerer processamento não muito simples.

Diante destes fatos é dada a proposta deste trabalho: estudar novas opções para refinadores de alumínio que possam substituir o tradicional titânio, com o objetivo de promover a melhoria da sua trabalhabilidade mecânica e, se, possível, não reduzir significativamente sua condutibilidade elétrica.

Os objetivos deste trabalho bem como suas justificativas, são dados no final do Capítulo 2.

## CAPÍTULO 1

### TEORIA DA SOLIDIFICAÇÃO - PRINCÍPIOS BÁSICOS

A transformação líquido/sólido - a solidificação - num sistema, ocorre como resultado da alteração de uma dada situação onde o sistema existe como uma fase em equilíbrio estável (líquido) para outra onde a fase em equilíbrio é o sólido.

A possibilidade e a efetiva ocorrência de tal transformação está vinculada a fatores termodinâmicos e cinéticos, os quais serão analisados a seguir.

#### 1. TERMODINÂMICA E CINÉTICA DE TRANSFORMAÇÕES

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

Como é sabido da termodinâmica, a cada situação de pressão e temperatura, um determinado sistema tem a ele associada uma energia definida, chamada energia livre do sistema. Também da termodinâmica, é sabido que uma transformação pode ocorrer espontaneamente se com isto houver diminuição da energia livre total do sistema submetido à tal transformação (2º princípio). [1]

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

Essa energia adicional para excitar os átomos é chamada

"energia de ativação" do processo e é freqüentemente fornecida por uma variação na temperatura do sistema; o processo é dito então ser termicamente ativável.

Na Figura 1.1 é esquematizada a variação na energia livre de um sistema submetido a uma transformação, onde são indicadas a força motriz e a energia de ativação necessária à sua ocorrência.

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

É conveniente salientar a independência da velocidade de reação (taxa de transformação com o tempo), com relação à força motriz. Pode-se, por exemplo, na Figura 1, traçar qualquer curva de  $G_I$  a  $G_F$  com diferentes valores de energia de ativação  $G_A$  sem se alterar a força motriz ( $G_F - G_I$ ), isto é, pode-se alterar a cinética de um processo termodinamicamente viável. Um exemplo prático é a utilização de catalizadores em reações químicas, que diminuem a energia de ativação sem alterar a força motriz.

Tendo em mente estes conceitos termodinâmicos e cinéticos gerais, pode-se agora analisar uma transformação particular: a solidificação de metais.

## 2. A TRANSFORMAÇÃO LÍQUIDO/SÓLIDO NUM METAL

A transformação líquido/sólido num metal significa a modificação da organização de seus átomos, de uma situação ainda hoje pouco conhecida, para uma outra bem definida: a estrutura cristalina.

Como dito anteriormente, tal modificação da "estrutura" poderá ocorrer, numa dada condição de pressão e temperatura, se a energia livre do estado sólido for menor que a energia livre do estado líquido naquelas condições dadas. Para simplificação da análise

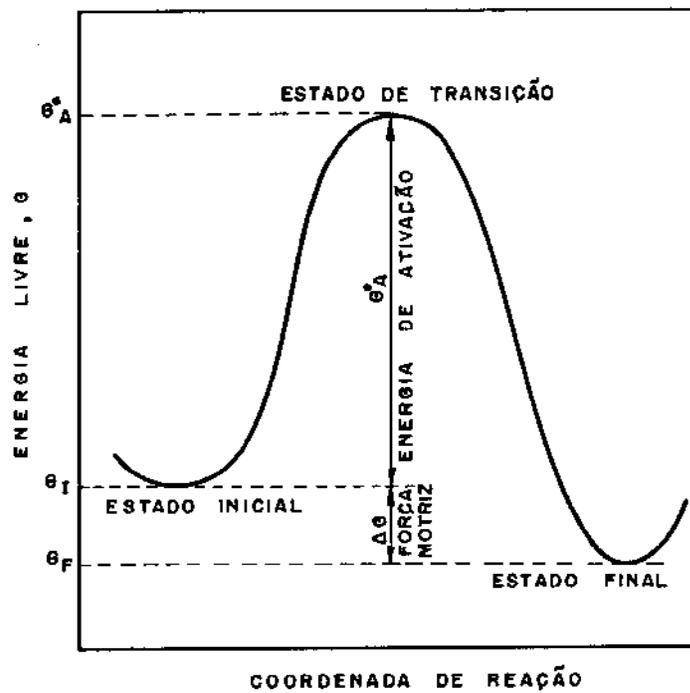


Figura 1.1 - Alteração da energia livre de um sistema submetido a uma transformação. Entende-se por "coordenada de reação" qualquer variável que descreva o progresso da transformação.

se, consideraremos, daqui por diante, a solidificação de um metal puro, à pressão constante, isto é, em condições práticas de fundições, por redução da temperatura do líquido.

Antes de tratar do fenômeno da solidificação em si, é conveniente analisar brevemente a natureza dos estados líquido e sólido.

Sabemos que o sólido é uma fase cristalina na qual os átomos se encontram em posições definidas ordenadas a longa distância. Quanto ao líquido, não há um quadro que define com precisão sua natureza. A fase líquida não possui a ordem a grandes distâncias do sólido nem a falta de interação entre átomos que caracteriza a fase gasosa. Alguns dados interessantes, no entanto, nos auxiliam na caracterização da natureza do líquido: 1) a separação média entre seus átomos é muito próxima da do sólido [2]. Este fato é demonstrado pela pequena diferença entre a densidade do metal líquido e do metal sólido (cerca de 2 a 6% [3] para metais compactos); 2) o calor latente de fusão de um metal é da ordem de  $\frac{1}{25}$  a  $\frac{1}{40}$  do valor do calor latente para vaporização do mesmo metal [2]; como este último é uma medida da energia requerida para colocar os átomos na fase gasosa, onde se supõe que não haja interação entre eles, este dado serve como uma boa medida da similaridade da energia de interação entre os átomos na fase sólida e na fase líquida; 3) por estudos de difração de raios X sobre metais líquidos, se observou que seus átomos estão dispostos em forma ordenada, a curtas distâncias, e têm número de coordenação próximo ao do sólido. Estes estudos mostram também que os líquidos não possuem ordenação a longas distâncias.

A partir destes dados, um quadro plausível para a estrutura do líquido poderia ser a seguinte: os átomos, a curtas distâncias, apresentam organização semelhante ao sólido cristalino, mas devido à presença de muitos defeitos estruturais, cuja natureza exata se desconhece, não apresentam ordem a grandes distâncias [2]. O líquido teria, portanto, segundo este modelo, uma "estrutura" estática, semelhante à do sólido, somente diferenciando na grande quantidade de defeitos estruturais que apresentaria.

Este modelo, no entanto, não pode ser mantido após medidas de difusão no líquido: estas mostraram que os movimentos atômicos no líquido são várias ordens de magnitude [4] (várias potências de 10) mais rápidos que no sólido. Considerando os dados dos itens 1), 2) e 3) onde se mostrou que há forte interação entre os átomos

no estado líquido, pode-se aceitar como verdadeiro o conceito de que movimentos atômicos estão associados necessariamente, com movimentos de vacâncias, conceitos este válido para sólidos. Portanto, concluindo, como a difusão no líquido deve estar associada com movimentos correspondentes de defeitos estruturais e como este movimento é muito rápido, supõe-se que a fase líquida seja uma "estrutura" em evolução, isto é, não estática. A ordem local que existe em qualquer posição do espaço, muda continuamente com o tempo.

Chalmers [5] ratifica tal modelo, dando o nome de "clusters" às regiões organizadas segundo a estrutura do sólido (organização à curtas distâncias). Segundo ainda Chalmers, a solidificação significa a estabilização dos "clusters", o que ocorre em condições termodinâmicas específicas, como será analisado a seguir.

Segundo Gibbs, a cada unidade de volume de um dado sistema ou, particularmente, uma dada fase, está associada uma energia livre de volume  $G_V$  dada por:

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

onde  $H$  é a entalpia e  $S$  a entropia da fase à temperatura  $T$ . A entalpia  $H$  é definida como a quantidade de trabalho necessária para separar completamente os átomos [6], portanto, quanto maior a coesão entre os átomos, maior será esse trabalho e mais negativa (\*) a energia interna da unidade de volume considerada. Quanto à entropia, esta pode ser pensada como uma grandeza que caracteriza o grau de desordem do sistema.

A figura 2 mostra esquematicamente, a variação da energia livre de uma fase sólida e de uma fase líquida, com a temperatura. Tomando-se como origem da coordenada temperatura o valor  $0^{\circ}\text{K}$ , temos então que:

$$G_V = H (0^{\circ}\text{K}) \quad (2)$$

---

(\*) O ponto zero a partir do qual a energia interna é medida, é tomado como o estado onde os átomos estão separados de uma distância infinita. Trabalho precisa ser fornecido à fase para fazer essa separação e portanto a energia interna é sempre negativa.

nestas condições a fase sólida tem maior estabilidade pois é a de menor energia livre, isto é, de menor entalpia, pois a força de coesão entre seus átomos é maior que a força de coesão entre os átomos da fase líquida, conforme o modelo de "estrutura" líquida analisado anteriormente.

Com o aumento da temperatura, aumenta o peso relativo do termo  $TS$  na equação (1), desde que  $S$  é maior que 0, isto causa o decréscimo da energia livre total. Como a entropia do líquido é maior que do sólido, a qualquer temperatura, (novamente lembrando o modelo analisado), a energia livre total do líquido decresce mais rapidamente com a temperatura do que a do sólido.

Estes fatos podem ser entendidos a partir da caracterização de estrutura do líquido feita anteriormente, quando comparada com a estrutura do sólido: uma estrutura em evolução, não estática, com grande quantidade de defeitos, como é o líquido, deve ser mais sensível às alterações devido às variações de temperatura que uma estrutura cristalina estática, ordenada a longas distâncias, onde os movimentos atômicos são limitados pela própria natureza de estrutura.

Como as curvas de energia livre têm inclinações diferentes, elas eventualmente devem se cruzar, conforme mostrado esquematicamente na Figura 1.2, com o líquido tendo a menor energia livre e portanto sendo mais estável que o sólido, a altas temperaturas. A baixas temperaturas o sólido é estável, a altas, o líquido, e o ponto de cruzamento das duas curvas corresponde à temperatura de fusão, na qual as energias livres das duas fases são iguais. De maneira simplificada, podemos pensar que à medida que calor é retirado de um metal líquido, há diminuição da energia vibracional de seus átomos, aumentando a estabilidade dos "clusters" eventualmente formados. Idealmente, quando fosse atingida a temperatura de fusão, os "clusters" deveriam ter estabilidade suficiente para se tornarem embriões da fase sólida, isto é, à esta temperatura os movimentos atômicos seriam tão reduzidos que as regiões arranjadas cristalinamente seriam estáveis no tempo, dando início ao processo de solidificação.

O que ocorre, na prática, no entanto, é que à temperatura de fusão os "clusters" são instáveis e a solidificação não ocorre. Este fato pode ser explicado da seguinte maneira: o aparecimento de um "cluster" ou uma região cristalina no líquido, implica na criação de uma superfície de separação ordem/desordem, isto é, de

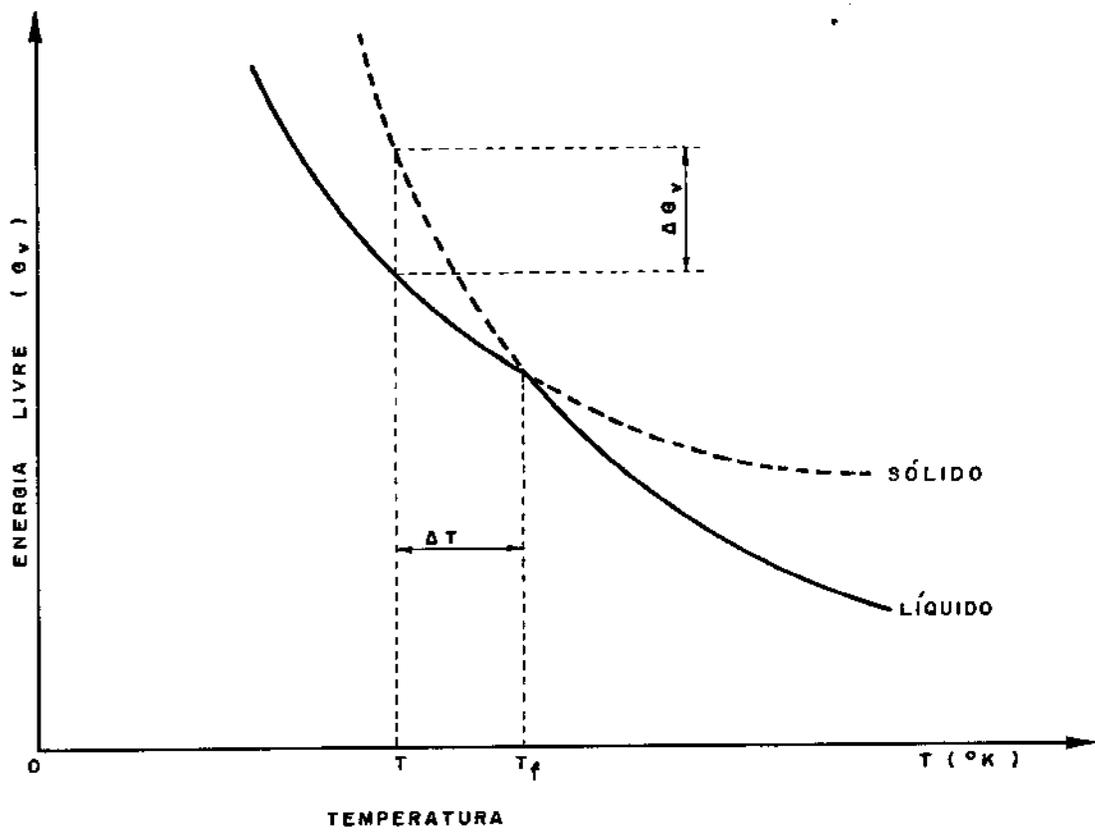


Figura 1.2 - Representação esquemática da variação da energia livre das fases sólida e líquida de um metal puro à pressão constante, com a temperatura.

uma interface com uma definida energia por unidade de área; tal energia aumenta a energia livre total do sistema, o que torna o "cluster" instável. Por outro lado, com a presença de uma região ordenada (com portanto, menor energia livre de volume) há diminuição da energia livre de volume total do sistema, com relação à situação sem região ordenada. Deste modo, para a sobrevivência do "cluster" é necessário que a diminuição da energia livre de volume se sobreponha à presença da energia de superfície, de modo que haja diminuição da energia livre total do sistema. Em outras palavras, é necessário que o "cluster" tenha uma geometria tal que apresente o máximo de volume para um mínimo de área superficial (forma aproximadamente esférica, portanto). Além disto, deve existir um certo valor do raio crítico para esta esfera para a qual a variação da energia livre do sistema devido ao seu aparecimento seja o suficiente para a mudança de fase, isto é, um valor suficiente de  $r$  para a qual a relação  $\frac{S}{V}$  ( $S/V = \frac{3}{r}$ ) seja pequena suficiente para que a contribuição da energia de superfície gerada seja superada pela contribuição do volume a ele relacionado.

Na temperatura de fusão a probabilidade da existência de "clusters" com raio suficiente é muito baixa, já que a mobilidade atômica é ainda alta; com a redução da temperatura e conseqüentemente, da mobilidade atômica, a probabilidade de existência de maior número de átomos com mobilidade reduzida e, portanto, possíveis de se estabilizarem em "clusters", é maior. As regiões ordenadas no líquido são provavelmente de maiores dimensões e conseqüentemente com maiores chances de sobreviverem e se tornarem embriões sólidos.

Deste modo, é necessário que haja um decréscimo na temperatura, além da temperatura de fusão, para que o processo de solidificação ocorra. Em outras palavras, é necessário que o sistema esteja num estado "excitado" de energia, ou melhor, que tenha energia de ativação suficiente, para que a transformação ocorra. Esta condição especial de energia é fornecida ao líquido devido ao super-resfriamento  $\Delta T$ , conforme indicado na figura 1.2.

Uma vez existindo condições de estabilização dos "clusters" estes se constituirão em núcleos da fase sólida. É evidente que, devido à flutuação da "estrutura" do líquido, as condições energéticas necessárias à estabilização da fase sólida são atingidas ao mesmo tempo em regiões localizadas - os núcleos - e não em

todo o volume do líquido. Com o aparecimento dos núcleos sólidos, o excesso de energia é liberado na forma de calor latente, diminuindo a energia de ativação anteriormente existente e portanto diminuindo a possibilidade de formação de mais núcleos. Nesta situação a transformação prossegue simplesmente pelo crescimento dos núcleos já formados.

Por estas discussões fica claro que a transformação líquido/sólido ocorre por nucleação e crescimento da nova fase sólida no seio do líquido. Fica clara também a dependência do fenômeno da nucleação com as condições energéticas e portanto térmica do sistema. Esta dependência pode ser quantificada, o que será feito a seguir. Quanto ao crescimento do núcleo sólido, será tratado no item 3.3.

## 2.1. NUCLEAÇÃO HOMOGÊNEA

Quando o aparecimento da fase sólida ocorre espontaneamente no líquido, pelo simples agrupamento e estabilização de seus átomos na forma cristalina, sem a interferência de partículas ou superfícies estranhas, nucleação é chamada homogênea.

### 2.1.1. Aspectos Termodinâmicos

Volmer e Weber [7] e Becker e Döring [8] analisaram quantitativamente o fenômeno da nucleação para a transformação vapor-líquido puros; seus estudos foram desenvolvidos posteriormente por Turnbull [9] e Holloman [10] que os aplicaram para a transformação líquido/sólido. O modelo adotado por estes últimos e ainda hoje aceito é o do embrião sólido com forma esférica. Segundo discutido anteriormente, este modelo é o que melhor se adapta aos requisitos termodinâmicos necessários ao desencadeamento da nucleação.

Segundo a equação (1), a energia livre de um dado volume de líquido, no seio de uma fase também líquida, é dada pela energia livre de volume (por unidade de volume) x volume considerado, isto é:

$$G_L = G_{VL} \cdot V \quad (3)$$

Este mesmo volume, pensado como sendo sólido no seio do líquido, terá energia livre igual a:

$$G_S = G_{VS} \cdot V + \gamma_{SL} \cdot S_{SL} \quad (4)$$

onde  $\gamma_{SL}$  é a energia livre por unidade de superfície associada à interface criada, e  $S_{SL}$  é a área total de tal superfície.

De acordo com Turnbull e Holloman e com as equações (3) e (4), a formação de um "cluster" no líquido provoca uma variação da energia livre total do sistema dada por:

$$G_S - G_L = \frac{4}{3}\pi r^3 (G_{VS} - G_{VL}) + 4\pi r^2 \gamma_{SL}$$

ou melhor:

$$\Delta G = \left(\frac{4}{3}\pi r^3\right) \Delta G_V + (4\pi r^2) \gamma_{SL} \quad (5)$$

É conveniente lembrar que, como analisado anteriormente, para embriões extremamente pequenos a contribuição positiva da superfície predomina sobre a de volume, resultando num aumento global da energia livre do sistema, o que por sua vez torna o embrião instável.

Desse modo, existe um raio crítico  $r^*$  a partir do qual o embrião sobrevive, se tornando um núcleo da nova fase.

A variação na energia livre do sistema, em função do raio do embrião formado é representado na Figura 1.3. O valor de  $r^*$  pode ser obtido fazendo-se  $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial r}\right) = 0$ , o que resulta:

$$r^* = \frac{2 \gamma_{SL} \cdot T_f}{L_f \cdot \Delta T} \quad (6)$$

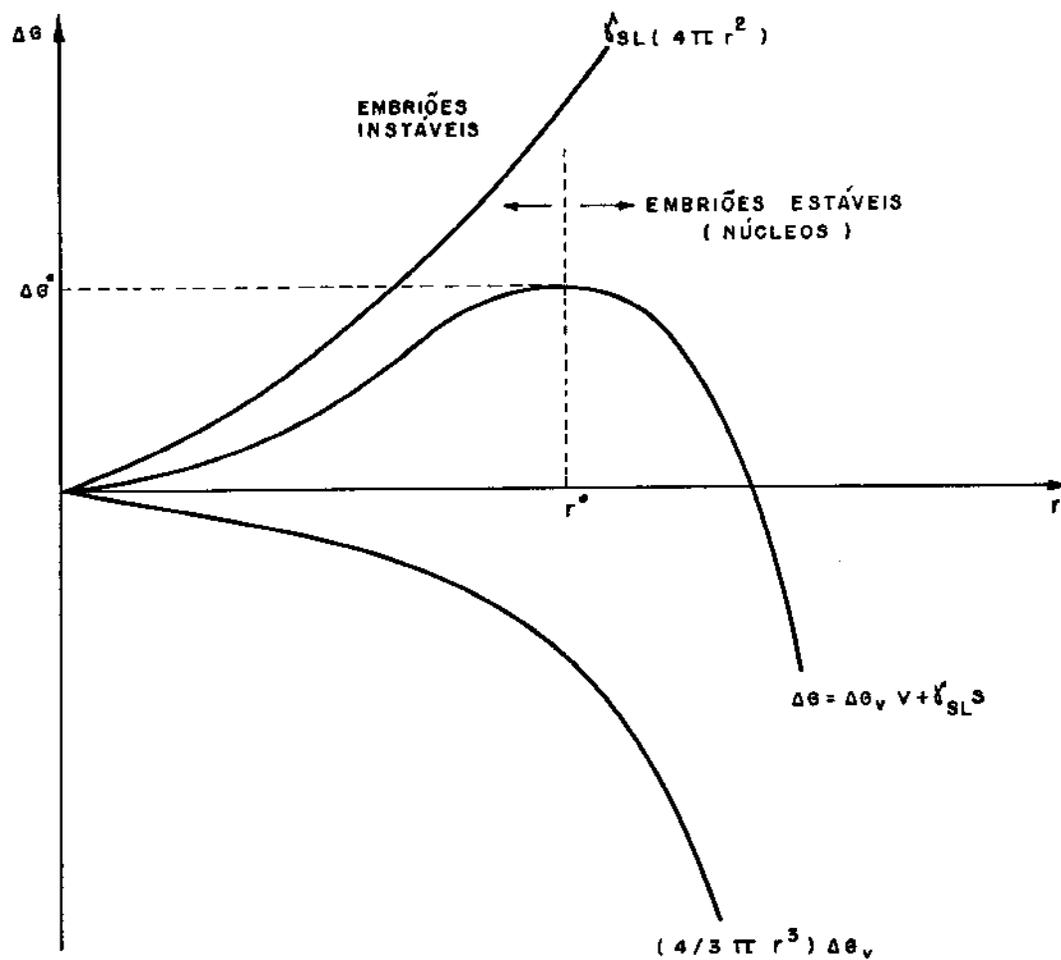


Figura 1.3 - Variação da energia livre devido à formação de um embrião esférico de sólido no líquido.

uma vez que  $\Delta G_V = \frac{\Delta T L_f}{T_f}$ ,

onde:  $L_f$  = calor latente de fusão

$\Delta T$  = superesfriamento do líquido

Substituindo o valor  $r^*$  na equação (5) obtém-se o valor da variação da energia livre do sistema, necessário ao surgimento do embrião com raio crítico:

$$\Delta G^* = \frac{16 \pi \gamma_{SL}^3 T_f^2}{3(T_f \Delta T)^2} \quad (7)$$

Com o aumento da instabilidade do líquido, pelo aumento do superesfriamento  $\Delta T$ , a ocorrência da solidificação é facilitada, tanto pela redução da energia de ativação crítica  $\Delta G^*$  quanto pela redução do raio do embrião crítico.

A variação de  $\Delta G^*$  e  $r^*$  com o superesfriamento, é mostrado na Figura 1.4.

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

A cinética é dada pela taxa de nucleação  $I$ .

### 2.1.2. Aspectos cinéticos

A cinética do processo é dada pela taxa de nucleação ou número de núcleos que aparecem no líquido por unidade de volume por unidade de tempo.

Esta taxa depende do número de átomos com situação energética necessária à sua estabilização em "clusters", isto significa, condições de se difundir e rearranjar na superfície sólido/líquido em formação e baixa energia vibracional de modo a permanecer estável no arranjo cristalino formado.

De acordo com Turnbull [9] a taxa de nucleação  $I$  (número de núcleos por unidade de tempo por unidade de volume) é dada por:

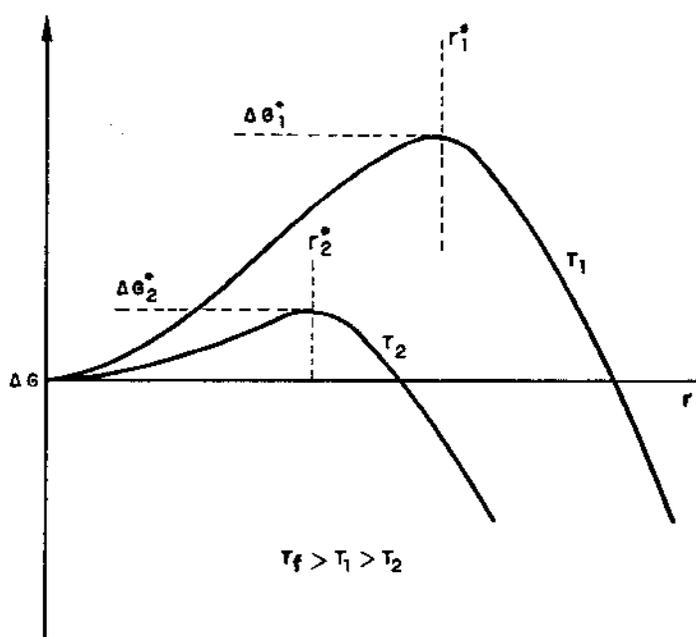


Figura 1.4 - Efeito do superesfriamento do líquido sobre o raio crítico e a energia de ativação crítica para a nucleação.

$$I = \frac{NKT}{h} \exp \frac{-\Delta G_A}{KT} \exp \frac{-16\pi \gamma_{SL}^3 T_f^2}{3(T_f \Delta T)^2 KT} \quad (8)$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{\Delta G^*}$

onde: N = número de Avogadro

K = constante de Boltzmann

h = constante de Planck

$\Delta G_A$  = energia de ativação para difusão de átomos através da superfície líquido/sólido em formação.

Reduzindo a temperatura de um líquido abaixo de  $T_f$ , de maneira uniforme em todo seu volume, estará sendo reduzida também de maneira uniforme, a energia vibracional dos átomos, de modo que as condições energéticas necessárias à estabilização da fase sólida são atingidas ao mesmo tempo (embora localmente nos "clusters") em todo o volume. Acontece, neste momento, nucleação copiosa.

Existe, portanto um superesfriamento crítico  $\Delta T^*$  para o qual a taxa de nucleação cresce violentamente. Para valores de  $\Delta T$  menores que  $\Delta T^*$  a probabilidade de estabilização de "clusters" é muito baixa e portanto a taxa de nucleação é desprezível.

A variação da taxa de nucleação I com o superesfriamento  $\Delta T$  está representado na Figura 1.5.

Turnbull [11], através de trabalhos experimentais observou que o valor de  $\Delta T^*$  para a nucleação homogênea de metais é da ordem de  $0,2 T_f(^{\circ}\text{C})$ . Isto significa que para a solidificação do alumínio, para somente citar um exemplo, é necessário um superesfriamento do líquido, da ordem de  $103^{\circ}\text{C}$ .

Na prática, no entanto, superesfriamentos dessa ordem já mais são observados; nucleação intensa frequentemente ocorre a valores de  $\Delta T^*$  bem menores, da ordem de  $5-10^{\circ}\text{C}$ . Este fato pode ser explicado pela teoria da nucleação heterogênea.

## 2.2. NUCLEAÇÃO HETEROGÊNEA

A discrepância entre o superesfriamento necessário à nucleação, previsto na teoria de nucleação homogênea e o observado na

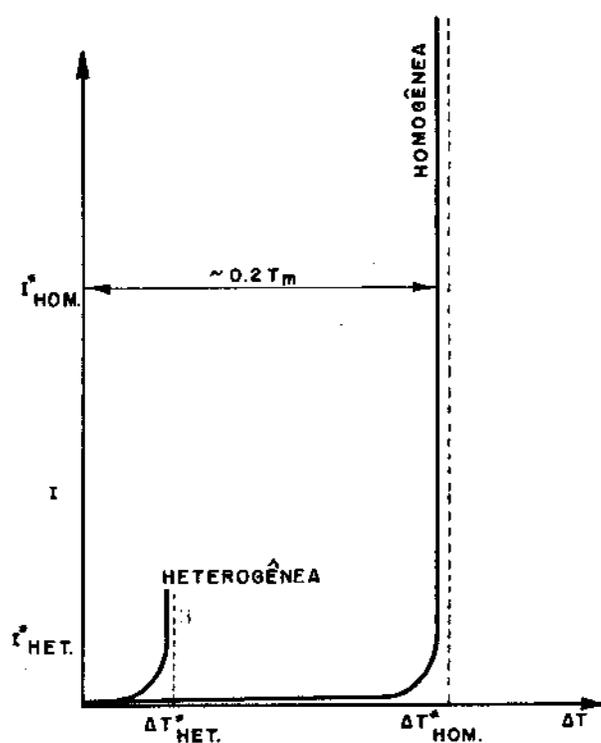


Figura 1.5 - Variação da taxa de nucleação ( $I$ ) com o superesfriamento ( $\Delta T$ ), para a nucleação homogênea e heterogênea.

prática para a maioria dos fenômenos de nucleação, é atribuída à contribuição energética de superfície, como paredes do molde ou de partículas presentes no sistema, como impurezas, etc.

A nucleação ocorrendo com a interferência de agentes estranhos ao metal líquido, é chamada nucleação heterogênea.

### 2.2.1. Aspectos termodinâmicos

Como visto anteriormente, a formação de uma interface líquido/sólido dificulta o início da solidificação pois provoca um aumento na energia livre total do sistema. Se, no entanto, o embrião sólido se formar sobre uma superfície de baixa energia já existente no líquido, a contribuição positiva de  $\gamma_{SL} \cdot S$  na equação (4) pode ser diminuída, facilitando a nucleação.

Quando isto ocorre, diz-se que tais superfícies atuam como substrato de nucleação.

A contribuição de substratos na redução da barreira para a nucleação foi analisada por Turnbull [12] e Volmer [13], considerando a formação de uma calota esférica sobre uma superfície plana.

O modelo é esquematizado na Figura 1.6.

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

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

Nomeando as energias de superfície associadas às interfaces existentes, temos:

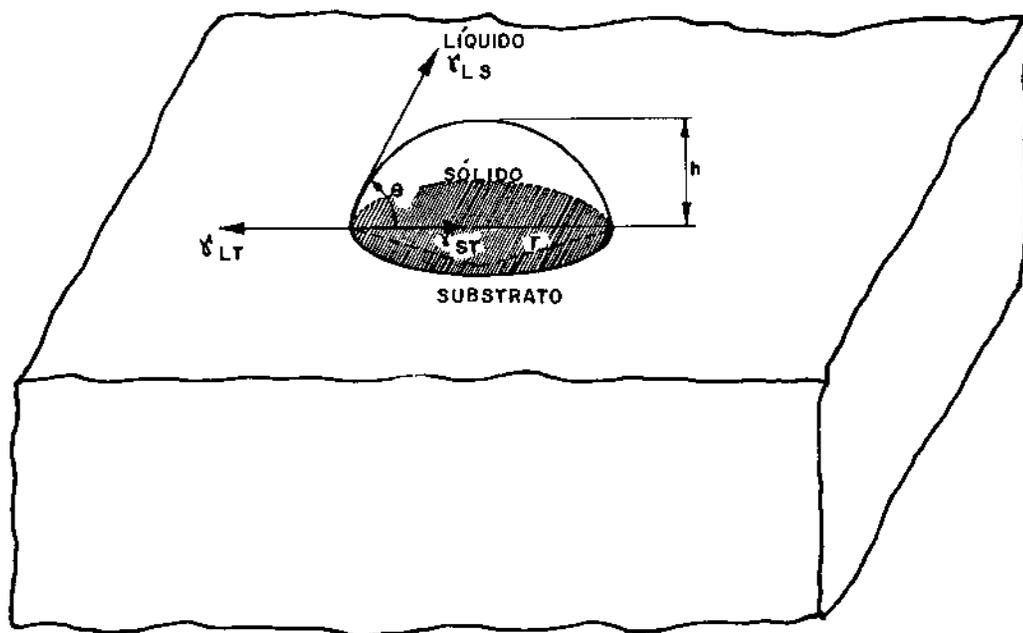


Figura 1.6 - Esquematização do modelo de calota esférica de sólido formada sobre uma superfície plana do substrato.

$\gamma_{LT}$  - energia da interface líquido - substrato/unidade de superfície  $A_{LT}$

$\gamma_{ST}$  - energia da interface sólido - substrato/unidade de superfície  $A_{ST}$

$\gamma_{LS}$  - energia da interface líquido - sólido/unidade de superfície  $A_{LS}$

Essas energias podem ser representadas, para facilidade de análise, como vetores, como mostrado na Figura 1.6

Assim, o cosseno do ângulo de molhamento,  $\theta$ , pode ser dado por:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{LT} - \gamma_{ST}}{\gamma_{LS}} \quad (9)$$

( $\theta$  como função das energias superficiais pode ser deduzido pelo método do trabalho virtual (14), considerando-se que a energia total de superfície permanece invariável para um deslocamento virtual da calota).

De maneira análoga à nucleação homogênea, pode-se analisar a variação da energia livre do sistema pela formação do embrião, em função do seu volume e das superfícies produzidas, a qual, segundo a equação (4) é dada por:

$$\Delta G = \Delta G_V \cdot V + \gamma_{SL} A_{SL} + (\gamma_{TS} - \gamma_{TL}) A_{TS} \quad (10)$$

isto é:

$$\Delta G = \Delta G_V [\pi h^2 (3h - h)/3] + \gamma_{SL} [2\pi r h] + (\gamma_{TS} - \gamma_{TL}) [\pi(r \text{ sen}\theta)^2]$$

mas  $h$  (altura da calota) =  $r (1 - \cos\theta)$

então:

$$\Delta G = \Delta G_V \cdot \frac{1}{3} \pi r^3 (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) + \gamma_{SL} 2\pi r^2 (1 - \cos\theta) + (\gamma_{ST} - \gamma_{TL}) \pi r^2 (1 - \cos^2\theta) \quad (11)$$

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

$$r^* = \frac{2 \gamma_{LS} T_f}{L_f \cdot \Delta T} \quad (12)$$

Substituindo na equação (11), obtêm-se a energia de ativação crítica  $\Delta G^*$  para nucleação heterogênea:

$$\Delta G_{HET}^* = \frac{4\pi (\gamma_{LS})^3 T_f^2 (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)}{3 (\Delta T \cdot L_f)^2} \quad (13)$$

À medida que  $\theta$  decresce, isto é, à medida que a molhabilidade entre sólido e substrato aumenta, a barreira para nucleação  $\Delta G_{HET}^*$  diminui, o que significa que o superesfriamento necessário para iniciar a solidificação também diminui.

Comparando-se as equações (7) e (13) pode-se escrever:

$$\frac{\Delta G_{HET}^*}{\Delta G_{HOM}^*} = \frac{1}{4} (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) \left| \frac{\Delta T_{HOM}}{\Delta T_{HET}} \right|^2 \quad (14)$$

Nota-se que para  $\theta = 180^\circ$  (caso em que o líquido "não molha" o substrato), a variação crítica da energia necessária à nucleação é igual a  $\Delta G_{HOM}^*$ , isto é, o substrato é totalmente ineficiente como tal e a nucleação ocorre homogêneamente.

Para o caso de  $\theta = 0^\circ$  (molhamento perfeito) a eficiência do substrato como tal é máxima, minimizando a energia requerida para a nucleação. Nos casos intermediários, isto é, para  $0^\circ < \theta < 180^\circ$ , a nucleação se dá heterogêneamente, com o substrato interferindo com menor ou maior eficiência; isto é, a nucleação heterogênea é energeticamente favorável em relação à homogênea.

Na prática, as paredes do molde, impurezas, etc, geralmente agem como substrato, iniciando a solidificação aos baixos superesfriamentos observados. Como é praticamente impossível eliminar tais agentes estranhos ao líquido, a solidificação em condições normais se inicia pelo fenômeno da nucleação heterogênea.

### 2.2.2. Aspectos cinéticos

Da mesma maneira que para a nucleação homogênea, a taxa de nucleação ou de surgimento de núcleos sólidos sobre substratos eficientes é dada pela equação (8), a qual, para a nucleação heterogênea deve ser escrita:

$$I_{\text{HET}} = \frac{NKT}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G_A}{KT}\right) \exp\left[-\frac{4\pi \gamma_{\text{SL}}^3 T_f}{3(L_f \Delta T)^2 KT} (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)\right] \quad (15)$$

A variação da taxa de nucleação  $I_{\text{HET}}$  com o superesfriamento  $\Delta T$  é também indicado na figura 1.5.

O menor valor de  $\Delta G^*$  para nucleação heterogênea possibilita altas taxas de nucleação a baixos  $\Delta T$  (representando nucleação por um tipo de substrato), embora o valor da taxa de nucleação intensa ( $I_{\text{HET}}^*$  na Figura 1.5) para a heterogênea seja menor que para a homogênea, uma vez que a nucleação heterogênea requer a presença de sítios favoráveis, que podem ocorrer em número relativamente limitado, quando comparado com a nucleação homogênea.

Além disso, baixas taxas de nucleação são favorecidas para os menores  $\Delta T$  necessários à nucleação heterogênea, porque o calor latente liberado na solidificação pode facilmente reduzir ou eliminar a energia de ativação existente, diminuindo a frequência de aparecimento de núcleos. (É evidente, no entanto, que isto depende das condições de resfriamento, isto é, das condições de elimina

ção do calor latente).

Baixas taxas de nucleação a baixos  $\Delta T$  são ainda devidas à menor quantidade de átomos com energia adequada à estabilização em "clusters" (à temperatura maior, maior é sua energia vibracional e menor a probabilidade de estabilização).

Assim, a nucleação copiosa heterogênea ocorre antes (a menores  $\Delta T$ ) mas com menor intensidade que a homogênea.

Na prática de solidificação, procura-se estimular a nucleação heterogênea com alta intensidade, pela adição de suficientes sítios adequados à nucleação (substratos eficientes).

Como será visto nos próximos itens, a estrutura final de um metal solidificado e, portanto, suas propriedades tecnológicas e metalúrgicas, dependem fundamentalmente do seu processo de nucleação e crescimento a partir do líquido. Cada grão ou cristal da estrutura final cresce a partir de um núcleo e, portanto, o número de núcleos determina o tamanho de grão final. A nucleação heterogênea intensa é portanto utilizada na prática para promover o refinamento de estrutura.

### 2.2.3. Agentes nucleantes

O agente nucleante é uma substância adicionada intencionalmente ao líquido para agir como substrato, isto é, como um agente catalizador da nucleação, reduzindo a energia de ativação necessária ao início do processo. O substrato pode ser uma substância qualquer ou um composto insolúvel no líquido, com o qual apresenta um baixo ângulo de contato, ou pode ser ainda um material que reaja com o líquido formando o agente catalizador. A Tabela 1 mostra exemplos de agentes nucleantes para alguns metais, bem como a possível forma de atuação de tais agentes.

A exata natureza de um eficiente substrato para um específico metal é dificilmente determinada com precisão, embora existam condições necessárias gerais para uma determinada partícula agir como nucleante num metal líquido. Tais requisitos gerais serão analisados no próximo item.

TABELA 1

Agentes nucleantes para alguns metais, segundo Hughes [15].

METAL OU LIGA	SUBSTÂNCIA ADICIONADA	MODO DE ATUAÇÃO PROVÁVEL
Sn	Ge, I	?
Ligas de Pb	S, Se, Te	?
Ligas Cu-9%Al Cu-7%Al	Bi Mo, V, W, Nb	?
Ligas Cu	Fe metálico ou como liga-mãe	Partícula pró-peritéticas rica em Fe age como substrato.
Ligas Al	B na forma de sais redutíveis Ti + B na forma de sais redutíveis Ti na forma de sais redutíveis	AlB <sub>2</sub> age como substrato TiB <sub>2</sub> age como substrato TiC ou TiAl <sub>3</sub> agem como substrato.
Ligas Mg-Al	C na forma de C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> ou AlNA <sub>4</sub> C <sub>3</sub> agem como substrato.
Ligas Mg-Al-Sn	FeCl <sub>3</sub>	Fe-Al-Mn ou Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> agem como substrato.
Aços baixa liga	Ti	?

#### 2.2.4. Eficiência da nucleação heterogênea - requisitos fundamentais para um substrato de nucleação.

A eficiência de um substrato na promoção de nucleação heterogênea depende de suas características físico-químicas em relação ao metal a ser nucleado, bem como da sua ocorrência, no líquido, de forma apropriada. A Figura 1.7 sumariza as características necessárias a um eficiente substrato de nucleação, as quais serão discutidas a seguir.

##### i) Ângulo de molhamento ou de contato líquido-substrato

A energia de ativação crítica para a nucleação heterogênea difere da homogênea, por um fator que é função do ângulo de molhamento ( $\theta$ ) o qual, de acordo com a equação (14) é dado por:

$$f(\theta) = \frac{1}{4} (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) \quad (16)$$

A dependência de  $f(\theta)$  com  $\theta$  é mostrada na Figura 1.8.

Como  $f(\theta)$  tende a zero à medida que  $\theta$  decresce, a barreira termodinâmica tende a desaparecer para  $\theta$  tendendo a zero, isto é, à medida que aumenta o molhamento da superfície do substrato pelo metal líquido.

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

Da equação (9) verifica-se que baixos ângulos de contato são fornecidos por baixas energias interfaciais entre o sólido e o substrato ( $\gamma_{ST}$ ) e entre o sólido e o líquido ( $\gamma_{SL}$ ). Também um alto valor de energia da interface substrato-líquido ( $\gamma_{TL}$ ) favorece a nucleação heterogênea.

Supondo superfícies do substrato não contaminadas, por óxidos, por exemplo, o valor da energia da interface sólido-substrato ( $\gamma_{ST}$ ) depende inversamente do grau de coerência dessa interface, de modo que alta coerência favorece a nucleação.

Uma avaliação da coerência da interface pode ser feita

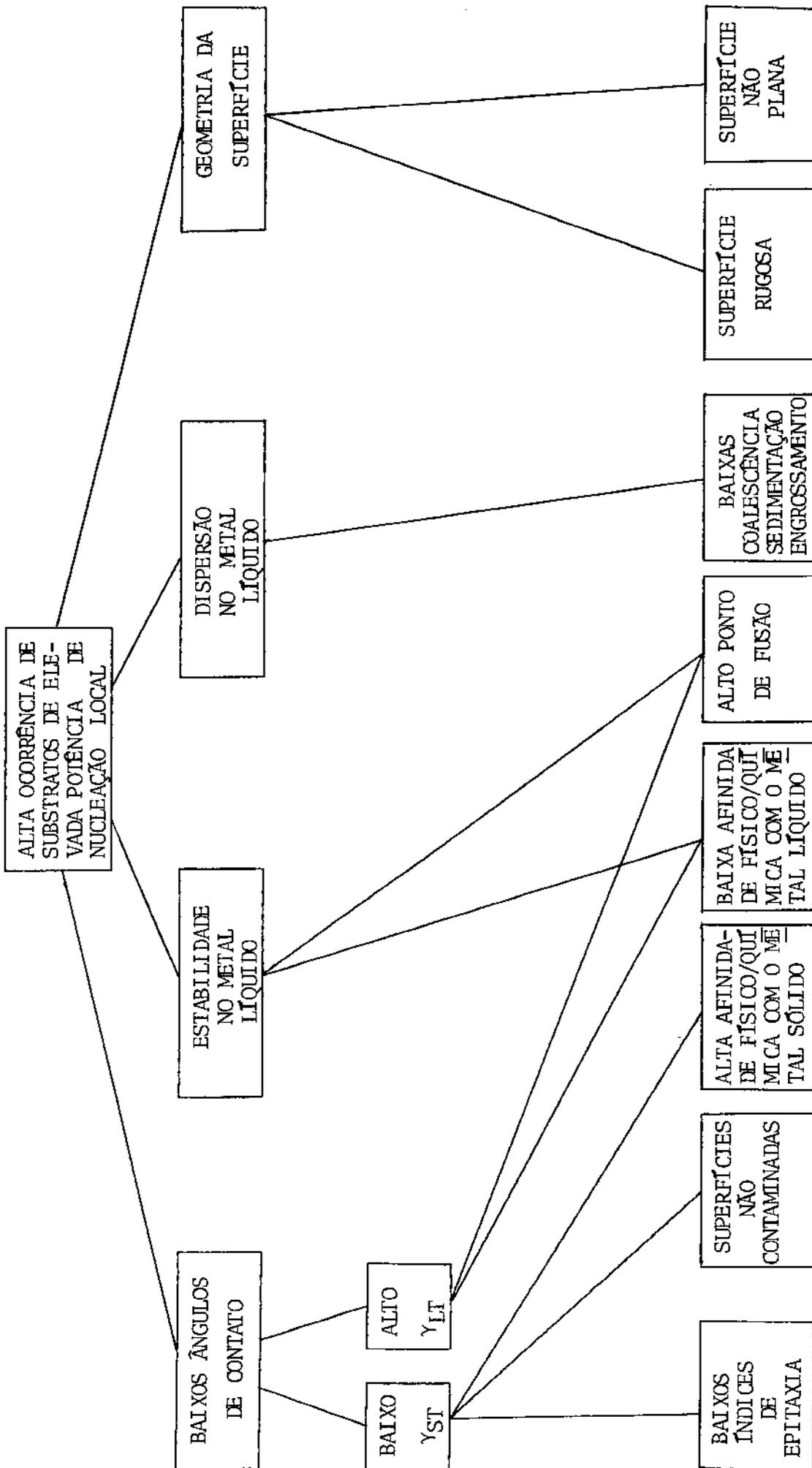


Figura 1.7 - Representação esquemática das características exigidas para um eficiente substrato de nucleação.

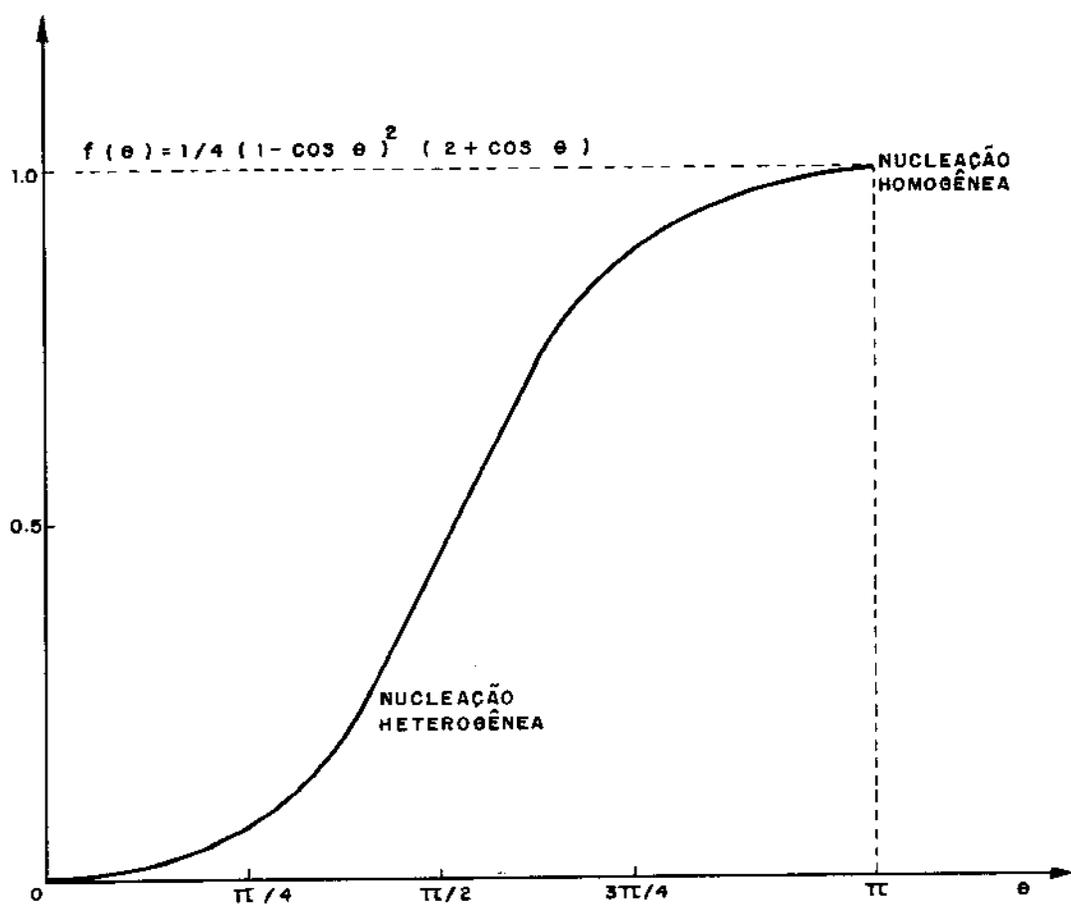


Figura 1.8 - Variação de  $f(\theta)$  (razão entre as energias de ativação críticas necessárias à nucleação heterogênea e homogênea) em função do ângulo de molhamento  $\theta$ .

através do índice ( $\delta$ ), que mede o grau de semelhança entre os parâmetros cristalinos do sólido e do substrato; e da relação entre as orientações cristalográficas do sólido e substrato (o sólido se forma preferencialmente em situações cuja relação é mais favorável, conforme será visto adiante).

Quanto ao índice ( $\delta$ ), definido por:

$$\delta_S = \frac{\partial_S - \partial_T}{\partial_S} \quad (17)$$

onde ( $\partial_S$ ) e ( $\partial_T$ ) são os parâmetros das redes do sólido e do substrato, respectivamente; quanto menor o valor de  $\delta_S$  menor será o valor de ( $\gamma_{ST}$ ) e menor a variação da energia livre crítica necessária à nucleação; conseqüentemente, mais efetivo é o substrato. De fato, para valores de ( $\delta$ ) da ordem de 0,15 ou menores [16], o substrato é considerado potente como nucleante.

Considerando a diminuição do superesfriamento necessário à nucleação como uma medida da potência de um inoculante, vários autores [17-20] verificaram o aumento no superesfriamento com o aumento do valor de ( $\delta$ ) para vários sistemas substrato-sólido.

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

A dependência da relação de orientação cristalográfica do sólido formado e a orientação do substrato, com o superesfriamento necessário à nucleação, foi mostrada por Glicksman e Childs [18] para estanho inoculado com ítrio e posteriormente por outros autores [17] [20-21] para outros sistemas metálicos.

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

O espaçamento atômico no plano prismático do ítrio é semelhante ao espaçamento ao longo do eixo a do estanho, enquanto nenhuma relação favorável existe entre o estanho e o plano basal do ítrio. Desse modo a nucleação efetiva se dá preferencialmente

nos planos prismáticos do inoculante, de maneira a minimizar o índice ( $\delta$ ) e conseqüentemente a incoerência da interface sólido-substrato.

Essa preferência por nucleação efetiva em planos favoráveis foi também observada por Marcantonio e Mondolfo [20] e Asboll e Ryum [21] para alumínio inoculado com  $TiAl_3$ ,  $ZrAl_3$ ,  $B_2Al$  e outros intermetálicos de elementos de transição.

Essa epitaxia que significa um baixo valor de  $\gamma_{ST}$  para os planos considerados, no entanto, é condição necessária mas não suficiente para a ocorrência de nucleação heterogênea a baixos superesfriamentos [20].

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

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

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

#### ii) Geometria da superfície do substrato

Fletcher [22] analisou a influência da geometria da superfície na nucleação do gelo, mas seus resultados são válidos para outros sistemas. Estes mostram a redução da energia de ativação crítica para a nucleação, com a diminuição do volume do núcleo de raio de curvatura crítico, quando este se forma sobre superfícies côncavas.

Na Figura 1.9 é mostrada a formação de 3 núcleos de mesmo raio sobre superfícies plana, côncava e convexa de um mesmo substrato. É conveniente lembrar que o raio crítico para o núcleo se tornar efetivo ( $r^*$ ) e o ângulo de molhamento  $\theta$  dependem apenas do sistema substrato-metal em questão, e não da geometria da interface.

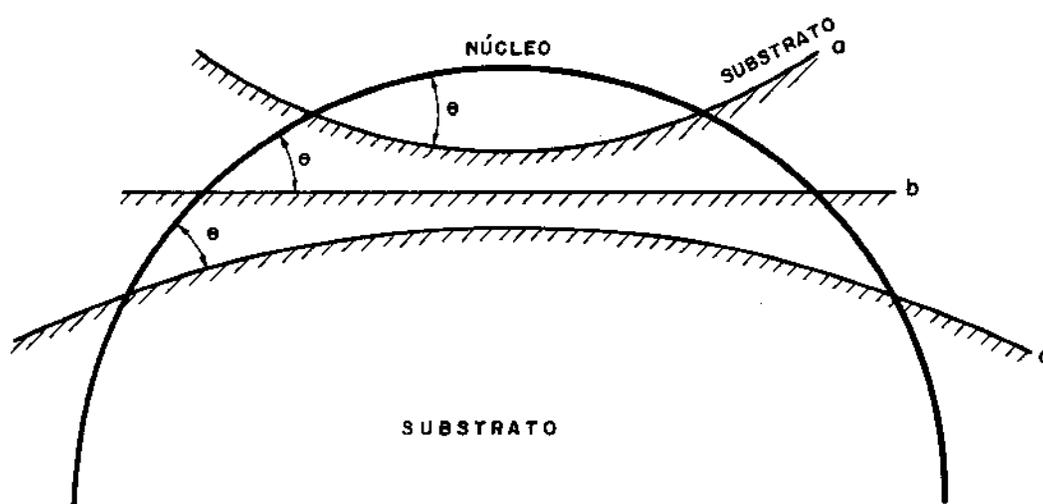


Figura 1.9 - Nucleação em superfícies (a) côncava; (b) plana; (c) convexa, de um mesmo substrato.

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

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

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

Uma maneira simplificada de quantificar o efeito da rugosidade é apresentada por Chalmers [5], através do ângulo de contato  $\theta$ , da seguinte maneira:

$$\cos\theta = n \frac{\gamma_{LT} - \gamma_{TS}}{\gamma_{LS}} \quad (18)$$

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

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

### iii) Limpeza da superfície do substrato

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

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

O mesmo pode ocorrer com substratos que se oxidam facilmente em contato com a atmosfera e que tenham tendência a flutuar no banho.

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

Há ainda o caso de substratos formados a partir da reação do elemento refinador adicionado com o metal líquido como por exemplo, o refino de magnésio e suas ligas via reação peritética com o zircônio [23]. Neste caso o agente nucleante são partículas pré-peritéticas de zircônio, finamente distribuídas no líquido e com superfícies livres de contaminação. Nestes casos pode-se obter alta eficiência de nucleação heterogênea.

#### iv) Estabilidade do substrato no líquido

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

Quanto à dissolução de um material, em particular de uma massa sólida, em um metal líquido, sabe-se que o processo envolve dois mecanismos: a ativação e retirada dos átomos da interface partícula-líquido e o seu transporte através de uma camada adjacente à esta interface. Ambos os mecanismos são termicamente ativáveis e suas cinéticas dependem do estado de convecção presente no líquido.

- O primeiro mecanismo, envolvendo somente a ativação e saída de átomos da superfície do sólido, foi proposto por Lommel e Chalmers [24], segundo os quais a taxa de fusão (saída do sólido para o líquido) de átomos tipo A de uma liga de composição C é um processo termicamente ativado, com dependência exponencial com a temperatura, do tipo:

$$R_A = K \left( \exp - \frac{Q_A}{RT} \right) \quad (19)$$

onde :

$R_A$  = taxa de fusão de átomos tipo A

$Q_A$  = energia de ativação para saída de átomos A do sólido

R = constante dos gases

T = temperatura absoluta

K = fator que depende do raio de curvatura da superfície do sólido, de sua composição e da composição do líquido.

De acordo com Jackson e Chalmers [25] o aumento do raio de curvatura da superfície sólida dificulta a saída de átomos dessa superfície, assim, a saída de átomos de uma superfície convexa deve ser mais fácil que de uma plana, uma vez que os átomos estão, nesta última, mais fortemente ligados, isto é, eles têm, em média, maior número de vizinhos. A taxa de dissolução deve ser, portanto, maior em superfícies convexas.

A composição do sólido é também importante no processo de dissociação uma vez que a facilidade de movimento de um determinado átomo depende do tipo de vizinhos que ele possui, bem como do tipo de interação existente entre eles. Quanto ao líquido, a sua composição é importante uma vez que a solubilidade de um material em outro é definida e limitada para uma dada temperatura.

Quando fortes convecções estão presentes no líquido, esse mecanismo é predominante sobre o segundo, a ser comentado a seguir, no comando da taxa de dissolução. Nesta situação, a camada enriquecida do elemento em dissolução, que normalmente se forma na frente da interface sólido-líquido, pode se tornar suficientemente fina para não interferir significativamente no processo.

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

- O segundo mecanismo, envolvendo somente a transferência de átomos retirados da superfície sólida, através da camada de líquido adjacente à esta superfície, foi analisado também por Lommel e Chalmers [24] e ainda por Darby et al [26]. Estes autores verificaram que, quando a convecção não é suficiente para manter a composição do líquido uniforme em toda a sua extensão, a camada enriquecida do elemento em dissolução, onde a transferência atômica

se dá somente por difusão, pode se tornar suficientemente espessa para comandar o processo de dissolução, o que dependerá agora da taxa de difusão nessa camada.

Quanto à reprecipitação da partícula do substrato, eventualmente dissolvida no líquido superaquecido, esta se faz necessária antes do início da solidificação, de modo a que o substrato atue como tal.

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

A solução líquida, a uma dada temperatura, tem associada a ela uma energia livre  $G_{LIQ}$  dada pela equação (1); assim como também cada fase ou composto possível de ser formado a partir dessa solução.

A Figura 1.10 esquematiza a variação da energia livre de um sistema binário hipotético, em função de sua composição e a uma dada temperatura. Um diagrama desse tipo é comum em sistemas metálicos binários. Para este sistema tem-se:

$$G_{LIQ} = H_{LIQ} - TS_{LIQ} \quad (20)$$

$$G_{\alpha} = H_{\alpha} - TS_{\alpha} \quad (21)$$

$$G_{\beta} = H_{\beta} - TS_{\beta} \quad (22)$$

onde  $\alpha$  e  $\beta$  são soluções sólidas ricas no elemento A ou B, respectivamente, possíveis de serem formadas no sistema considerado.

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

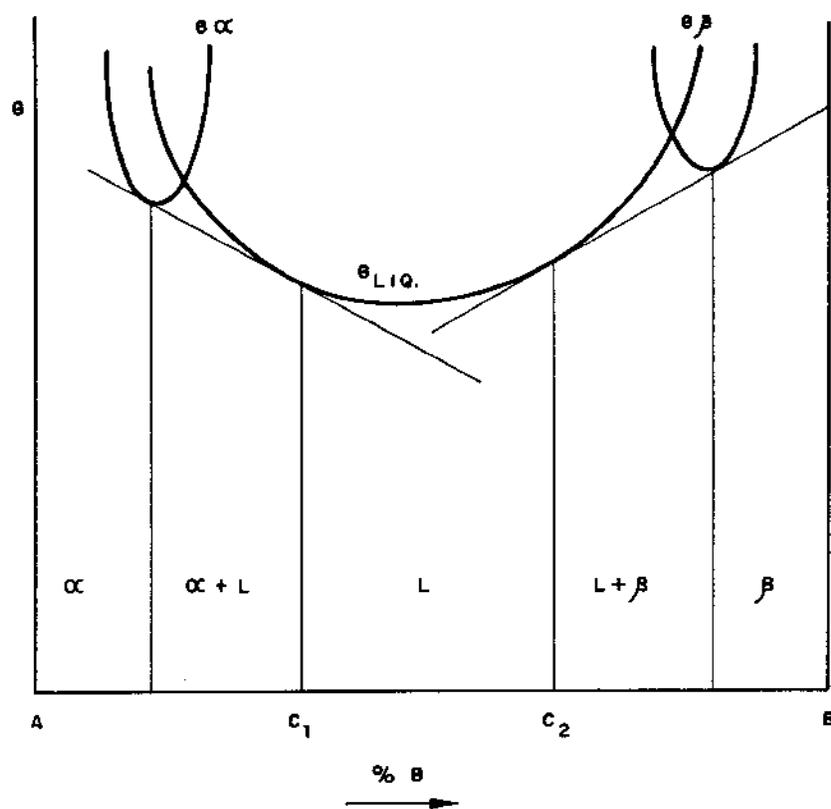


Figura 1.10 - Variação da energia livre de um sistema binário hipotético, em função da sua composição, a uma dada temperatura.

em líquidos com composições menores que  $C_1$  e a fase  $\beta$  em líquidos com composições maiores que  $C_2$ .

Pela equação (21), a menos que a temperatura do sistema seja suficientemente elevada para o termo  $(-TS_{LIQ})$  ser predominante, mantendo  $G_{LIQ}$  com valor baixo, a instabilidade do líquido é fortemente dependente de sua entalpia  $H_{LIQ}$ . Altos valores de  $H_{LIQ}$  indicam alta instabilidade e portanto facilidade de precipitação da nova fase, o que é traduzido por um baixo valor de entalpia de formação ( $\Delta H_f$ ) da fase ou composto em questão, que terá então menor energia livre àquela temperatura que o líquido de mesma composição. (O valor de  $\Delta H_f$  pode ainda ser relacionado empiricamente com o ponto de fusão do composto: alto ponto de fusão indica normalmente alto  $\Delta H_f$ ).

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

Como a solubilidade de um material em outro depende da temperatura e concentração do soluto, essa força motriz pode ser fornecida pela saturação da solução a uma dada temperatura [27].

Da mesma maneira que na solidificação, a nucleação do precipitado é prejudicada no início do processo pela alta contribuição da superfície criada, em relação ao volume, para embriões pequenos. Essa barreira inicial à nucleação pode ser reduzida com uma saturação adicional da solução, análogamente ao superesfriamento na solidificação.

A dimensão e distribuição finais das partículas do precipitado dependem de fatores cinéticos: suas taxas de nucleação e crescimento. A cinética de nucleação de precipitados pode ser analisada de maneira análoga à vista anteriormente para solidificação enquanto que o crescimento de cristais, ou adição de átomos ao precipitado, foi analisado por Turnbull [28] que verificou ser o processo inverso à dissolução, envolvendo difusão e "reação" (entrada ou saída de átomos) na interface. Além disso, Nielsen [29] verificou a influência da concentração de soluto na taxa de crescimento do precipitado; para soluções diluídas o processo é controlado pela reação na interface, enquanto para soluções concentradas prevalece o mecanismo de difusão na camada líquida adjacente à superfície do precipitado em formação.

Para um eficiente efeito de promoção de nucleação heterogênea, deve-se conhecer, portanto, as condições termodinâmicas e cinéticas que garantem a presença do substrato na ocasião da solidificação. Estes dados são necessários para o estabelecimento das ideais condições de inoculação (temperatura, tempo de retenção do banho previamente ao vazamento, etc).

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

#### v) Dispersão do substrato

É evidente que uma dispersão fina e uniformemente distribuída das partículas do substrato proporcionará um maior efeito de nucleação heterogênea, proporcionando o aparecimento de núcleos sólidos por todo o volume líquido.

A dispersão e distribuição do substrato no meio pode ser prejudicada se após a inoculação o líquido for mantido em repouso durante um tempo suficiente para que ocorra seu engrossamento por coalescência ou outro mecanismo, sua decantação para o fundo do cadinho ou flutuação para a superfície do banho, ou ainda, no caso de haver sua dissolução e não homogeneização do líquido, sua reprecipitação em locais preferenciais.

Quanto à dissolução e posterior reprecipitação, sua ocorrência foi já analisada no item anterior.

Quanto à possibilidade de decantação das partículas do substrato, esta dependerá do compromisso entre velocidade de queda do sólido e do tempo de espera para o vazamento do líquido. Sabe-se que velocidade de queda de uma partícula esférica num meio líquido sem correntes de convecção é função de sua densidade e diâmetro, e da densidade e viscosidade do meio, que por sua vez é função da temperatura. Esta relação é escrita por Stokes e citada por Chalmers [5] para fluxos laminares em fluido incompressível.

$$v = \frac{g(\rho - \rho_1)}{\eta} \cdot \frac{2 R^2}{9} \quad (23)$$

onde:

- $g$  = aceleração da gravidade  
 $\rho$  = densidade da partícula  
 $\rho_1$  = densidade do líquido  
 $\eta$  = viscosidade do líquido  
 $R$  = raio da partícula

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

Esses efeitos no entanto podem ser diminuídos com a promoção de agitação no líquido, mantendo-se a dispersão das partículas em suspensão e também efetuando-se o vazamento logo após a inoculação do substrato.

Quanto à coalescência, sabe-se que partículas sólidas quimicamente estáveis em suspensão num líquido, podem ter suas dimensões aumentadas por processos de aglomeração e coalescência, o que é termodinamicamente viável, uma vez que a tendência à redução da energia livre do sistema pode ser satisfeita pela redução das áreas interfaciais internas a ele. Na Figura 1.11 é mostrada a ocorrência prática da coalescência.

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

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

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

A Figura 1.12 mostra a distribuição de soluto ao redor de precipitados de raios diferentes, numa matriz sólida.

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

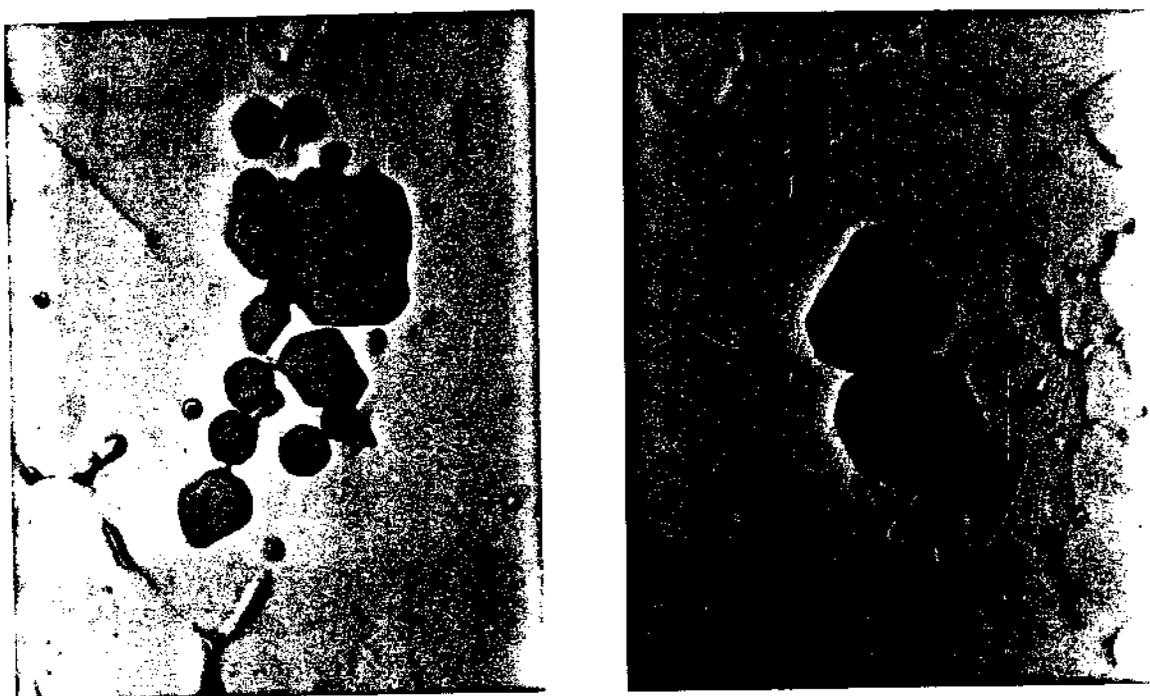
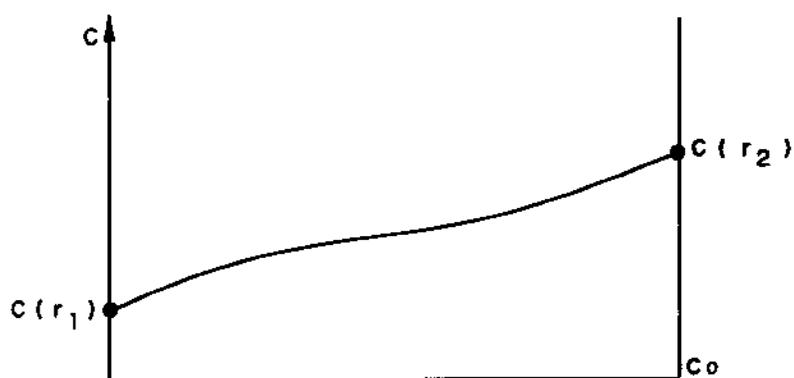
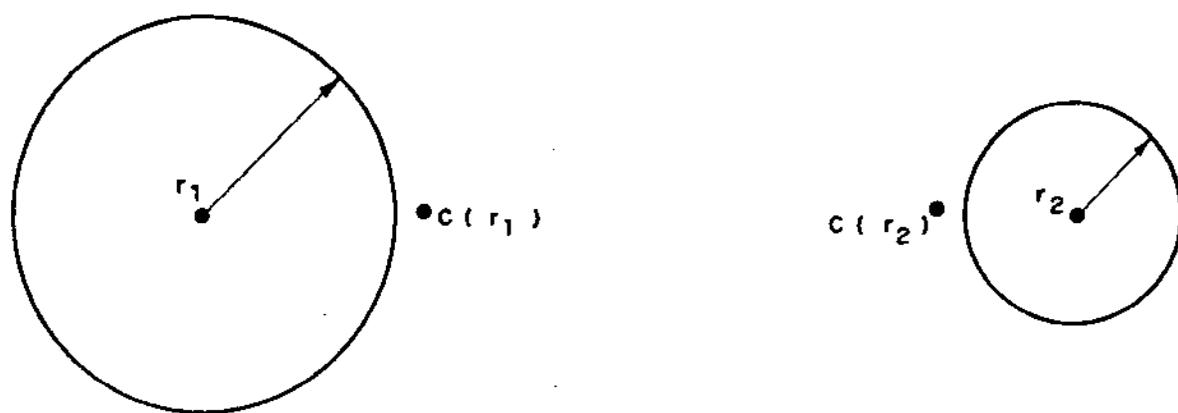
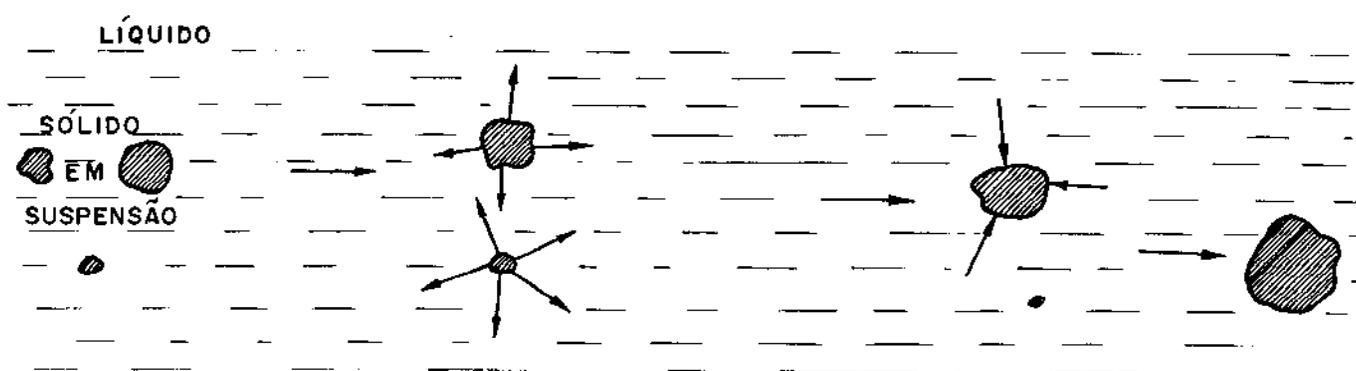


Figura 1.11 - Fotomicrografias mostrando aglomeração e coalescência de partículas de  $\text{NbAl}_3$  em matriz de Alumínio resfriado rapidamente em água (o líquido foi inoculado com partículas sólidas de  $\text{NbAl}_3$  e mantido 30 minutos em repouso antes da solidificação). Aumento 600X. Fotos da autora.



(a)



(b)

Figura 1.12 - a) Distribuição de soluto numa matriz sólida, na região entre dois precipitados esféricos de raios diferentes.

b) Esquema explicativo do processo de engrossamento de partículas segundo Ostwald.

Em líquidos seria difícil ou impossível manter os gradientes de concentração ao longo de uma linha entre duas partículas, devido à tendência à sua eliminação pelas correntes de convecção.

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

De qualquer maneira, como as partículas não estão estacionárias no líquido, a dissolução ou crescimento de cada uma vai depender das condições locais de gradientes de soluto.

Uma adequada dispersão, no líquido, das partículas do substrato, pode ser obtida, de maneira geral, através de vigorosa agitação do líquido previamente ao vazamento.

O cumprimento dos requisitos de um bom substrato de nucleação, aliado ao cuidado na operação de inoculação e vazamento, podem determinar a eficiência de um determinado substrato na promoção de nucleação heterogênea por todo o volume líquido. Tal fenômeno, como será analisado posteriormente, determinará a estrutura final de um fundido.

Após formação dos núcleos sólidos, o processo de solidificação se desenvolve pelo crescimento de tais núcleos. É este o assunto a ser analisado a seguir.

### 3. CRESCIMENTO DO SÓLIDO - ASPECTO MICROSCÓPICO

O crescimento do núcleo sólido ocorre como resultado da adição de átomos à interface sólido/líquido criada, a qual, como será visto nos itens seguintes, depende de fatores termodinâmicos e cinéticos, os quais definem a possibilidade de crescimento de um núcleo e a velocidade com que este ocorre. Para uma análise desses fatores, é fundamental examinar a natureza da interface sólido/líquido. Além disso, a estrutura dessa interface e a forma de adição de átomos à ela, determinam a morfologia de crescimento do sólido, o que por sua vez determina a microestrutura do material solidificado, inclusive a ocorrência de defeitos cristalinos.

### 3.1. A INTERFACE SÓLIDO/LÍQUIDO

A interface entre um sólido e um líquido é definida como a superfície que separa átomos dispostos num arranjo cristalino, de átomos que não ocupam posições definidas. Essa superfície pode ser aproximadamente plana, quando a separação é discreta, ou pode ser rugosa, quando a transição compreende várias camadas atômicas. A Figura 1.13 esquematiza os dois tipos básicos de interfaces. No início do crescimento, a interface pode ser considerada aproximadamente plana; a manutenção de sua planicidade ou a formação dos degraus que caracterizam uma superfície rugosa, dependem da energia associada à interface, ou melhor, da energia dos átomos na superfície, conforme será visto no item 3.2.

Tal energia depende, em parte, da força de interação entre os átomos na superfície, isto é, do número de vizinhos, e portanto de ligações químicas, que cada átomo apresenta. Assim, num plano com máximo fator de empacotamento, como mostrado na Figura 1.14, cada átomo da superfície sólida pode ter de 3 a 12 vizinhos. Quando um átomo passa do estado líquido para o sólido, libera uma quantidade de calor latente proporcional ao número de ligações que forma, dentre as 12 possíveis. Assim, um átomo da superfície que apresente 3 ligações (situação A na Figura 1.14), terá perdido  $3 \times \frac{1}{12}$  do total do calor latente possível de ser liberado, o que seria  $12 \times \frac{1}{12}$  (12 ligações possíveis) do valor do calor latente/átomo. Tal átomo, portanto, possui, nesta situação, uma energia igual a  $9 \times \frac{1}{12}$  do calor latente atômico. É agora fácil entender que à medida que aumenta o número de ligações, menor a energia do átomo (átomos de camadas inferiores, que satisfazem as 12 ligações possíveis, têm menor energia que os átomos de superfície).

Pode-se, com esse modelo, estimar a energia associada à interface. Por exemplo, num plano {100} de uma estrutura cúbica (face do cubo, no caso), cada átomo tem 12 possíveis vizinhos, segundo mostra a Figura 1.14. A energia por átomo na superfície é igual a  $\frac{1}{3}$  do calor latente/átomo, uma vez que estabelecidas 8 ligações, foram liberados  $8 \times \frac{1}{12}$  do valor do calor latente, restando  $4 \times \frac{1}{12} = \frac{1}{3}$  para o átomo. No entanto, para uma mesma área, o plano {100} apresenta menor nº de átomos que o de máximo empacotamento, numa razão de 1:1,15. A energia por unidade de área pode ser dada portanto, por  $1,15 \times \frac{1}{4} : 1 \times \frac{1}{3} = 1 : 0,87$ . A energia por unidade de

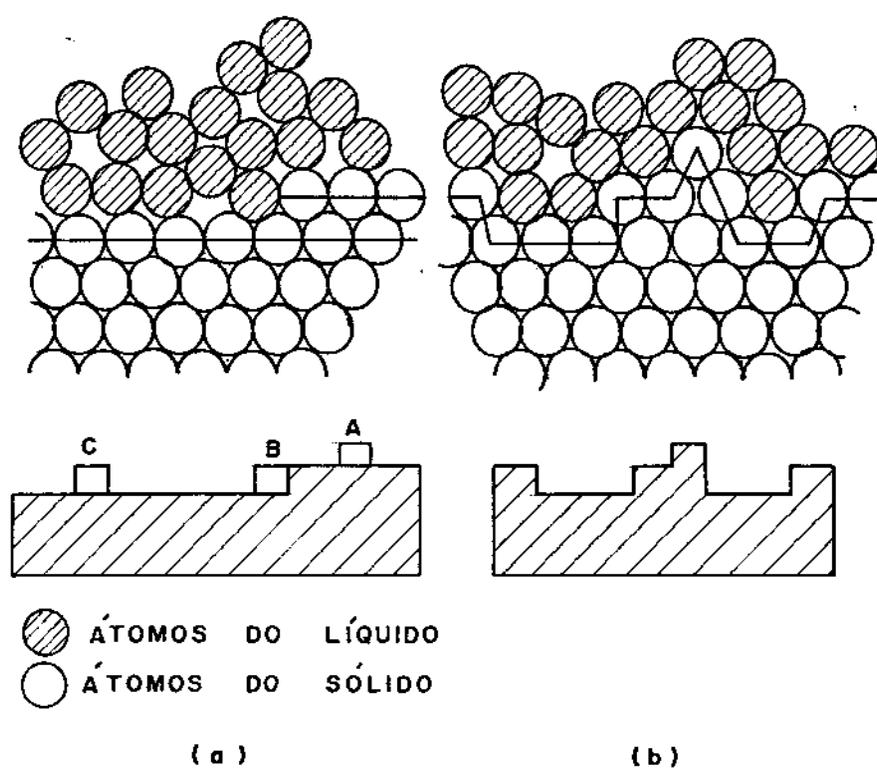
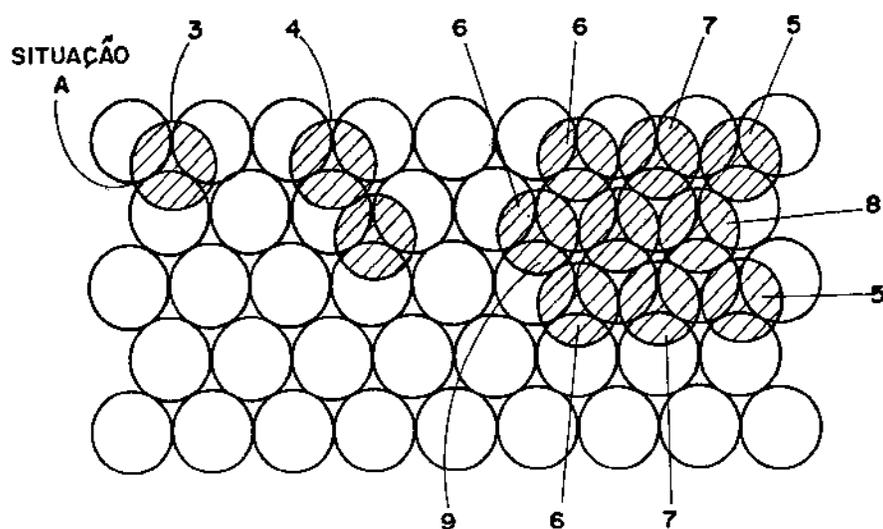


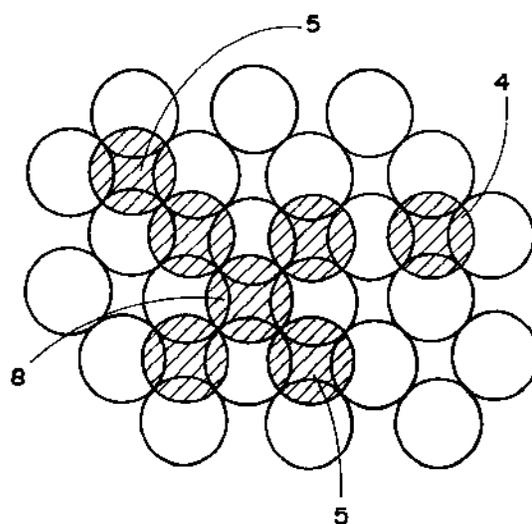
Figura 1.13 - Esquema mostrando interfaces sólido/líquido:

- a) aproximadamente plana
- b) rugosa

A, B, C - indicam posições atômicas a serem ocupadas.



( a )



( b )

Figura 1.14 - Esquema mostrando o número de vizinhos possíveis para um átomo de superfície, num

a) plano de máximo empacotamento

b) plano  $\{100\}$  no sistema cúbico (face do cubo).

área de superfície é, portanto, menor para o plano de maior empacotamento. (Este fato explica porque, em geral, planos compactos são planos preferenciais de crescimento, apesar de não serem planos de alta velocidade de crescimento, como será visto mais adiante).

De um modo geral, superfícies aproximadamente planas deveriam ser favorecidas, durante o crescimento do núcleo, uma vez que tais estruturas ordenadas apresentam maior número de vizinhos e portanto menor energia.

No entanto, a maioria dos metais solidificam com interface rugosa, independentemente do fator cristalográfico (planos de máximo empacotamento expostos ao líquido). A morfologia de crescimento da interface não depende, portanto, somente da energia analisada até o momento, a qual podemos generalizar como sendo a entalpia inerente à interface. Deve-se levar em conta que há aumento da entropia e, portanto, favorecimento de formação de superfícies rugosas, pelo aumento do nível de desordem.

A formação de um ou outro tipo de interface depende do compromisso entre os fatores termodinâmicos que tendem a diminuir a energia da interface com aqueles que tendem a aumentá-la. Tal compromisso e tais fatores não são ainda muito bem esclarecidos, embora se saiba que o cumprimento de determinados requisitos predispõe à formação de um ou outro tipo de interface.

Sabe-se, por exemplo, que planos compactos podem ter, preferencialmente, crescimento plano; que materiais com baixo calor latente de fusão também podem ter preferência por crescimento plano. Esses requisitos não são rígidos, pois, como foi dito, pouco se conhece sobre os reais mecanismos envolvidos no crescimento de um sólido a partir de seu líquido. Algumas teorias foram desenvolvidas no sentido de se prever, em função das características de um determinado material, sua forma de crescimento. Tais estudos são apresentados a seguir.

### 3.2. ASPECTOS TERMODINÂMICOS DO CRESCIMENTO

Um dos mais relevantes estudos sobre a previsão da natureza da interface de crescimento foi elaborado por Jackson [30-32] que, assumindo a adição aleatória de átomos a uma superfície ini-

cialmente do tipo aproximadamente plana, calcula a variação da energia livre da superfície de vida à entrada de átomos, como sendo:

$$\Delta F_S = NKT_f \left[ \alpha X(1-X) + X \ln X + (1-X) \ln (1-X) \right] \quad (24)$$

onde  $N$  = número de posições possíveis de serem ocupadas na interface

$K$  = constante de Boltzmann

$T_f$  = temperatura de fusão

$X$  = fração de posições ocupadas, dentre as possíveis

$$\alpha = \frac{L_f}{K T_f} \left( \frac{\eta_1}{\eta_0} \right)$$

com  $L_f$  = calor latente de fusão

$\eta_1$  = número de vizinhos que um determinado átomo da superfície apresenta.

$\eta_0$  = número total de vizinhos possíveis, isto é, número de vizinhos que o átomo teria no estado sólido ou em uma camada atômica abaixo da interface.

Note-se que a grandeza  $\frac{\eta_1}{\eta_0}$  é uma medida da energia que o átomo apresenta após estabelecer ligações com vizinhos, isto significa, conforme visto no item 3.1, uma fração do calor latente/átomo.

A Figura 1.15 mostra a dependência da variação da energia da interface com a fração de posições ocupadas,  $X$ , para vários valores de  $\alpha$ . Pela Figura observa-se que valores negativos de variação de energia da interface são obtidos para uma pequena fração de posições ocupadas ou uma pequena fração de posições não-ocupadas, no caso de altos valores de  $\alpha$ ; e nos casos de valores baixos de  $\alpha$ , valores negativos de variação da energia da interface são obtidos para aproximadamente metade de posições ocupadas. Isto significa que materiais que apresentam altos valores de  $\alpha$  tendem a crescer com superfície do tipo aproximadamente plana, enquanto aqueles

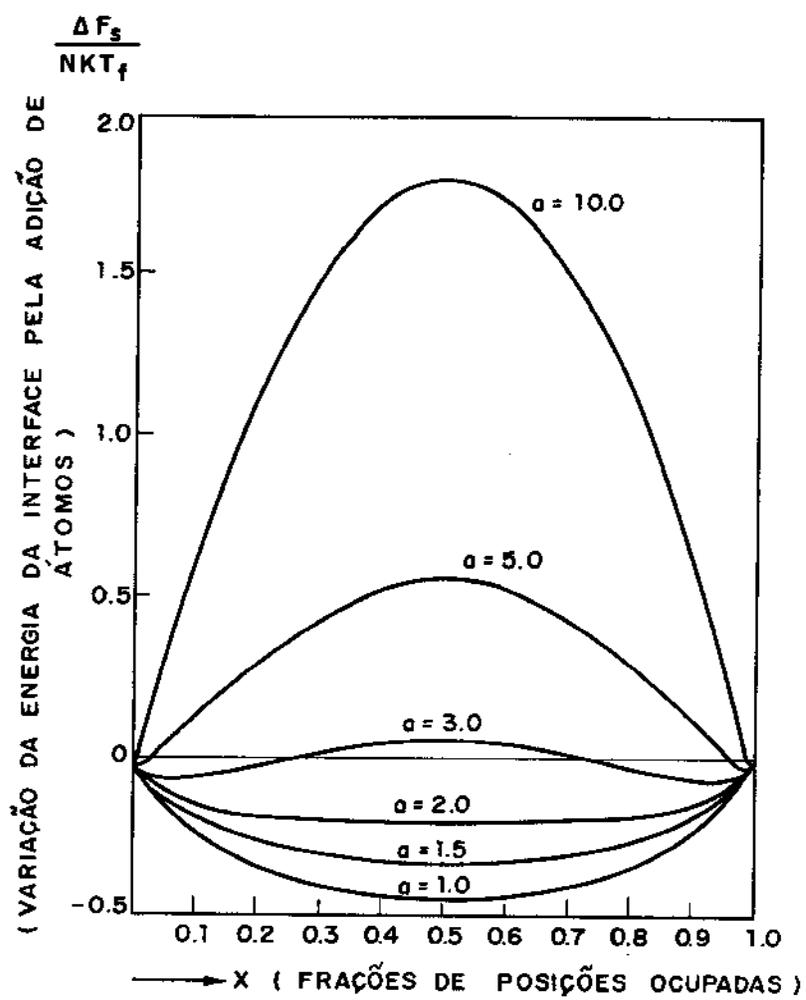


Figura 1.15 - Dependência da variação da energia da superfície sólida com a fração de posições atômicas ocupadas.

que apresentam baixos valores de  $\alpha$  tendem a crescer com superfície rugosa.

Como foi visto,  $\alpha$  depende do material e de fatores cristalográficos "estáticos", pois para a determinação de  $\eta_1$ , Jackson assume a entrada de átomos numa superfície plana, que apresenta posições definidas a serem ocupadas, isto é, o número de vizinhos que um átomo tem na superfície é previsível e limitado. Uma vez determinado  $\alpha$ , segundo estas suposições de Jackson, é possível prever pelo diagrama da Figura 1.15, a possibilidade de manutenção da planicidade suposta nas deduções, ou sua tendência a se tornar rugosa. A ocorrência de uma ou outra tendência visa sempre a minimização da energia da superfície.

Resultados experimentais obtidos com diferentes tipos de materiais confirmam as previsões feitas pela análise de Jackson. Metais em geral apresentam valores de  $\alpha$  próximos de 2 e crescem com interface rugosa, enquanto materiais orgânicos e inorgânicos e não metálicos em geral apresentam valores de  $\alpha$  maiores que 5, apresentando interface aproximadamente plana.

### 3.3. MORFOLOGIA DE CRESCIMENTO

Se, termodinamicamente, a estrutura mais estável para a interface sólido/líquido, é a do tipo rugoso ou também chamado difuso, o crescimento do sólido se dá por adição aleatória de átomos à interface, e o crescimento é chamado "normal". A morfologia da estrutura resultante deste tipo de crescimento é mostrada na Figura 1.16; cantos arredondados são desenvolvidos, uma vez que não há uma rígida superfície de separação líquido/sólido. Metais em geral apresentam tal forma de crescimento.

Se, no entanto, interfaces do tipo aproximadamente plano são termodinamicamente favorecidas, o crescimento ocorre pela adição de átomos somente em posições bem definidas da superfície (B ou C, que se situam no mesmo plano, segundo a Figura 1.13). Uma nova camada de sólido se forma somente após a inferior estar completa. Neste caso, o crescimento é chamado "lateral", e o sólido em formação apresenta morfologia com ângulos vivos, uma vez que a cristalinidade é mais aparente. Um esquema da estrutura resultante, a qual é chamada estrutura facetada, é mostrado na Figura 1.17.

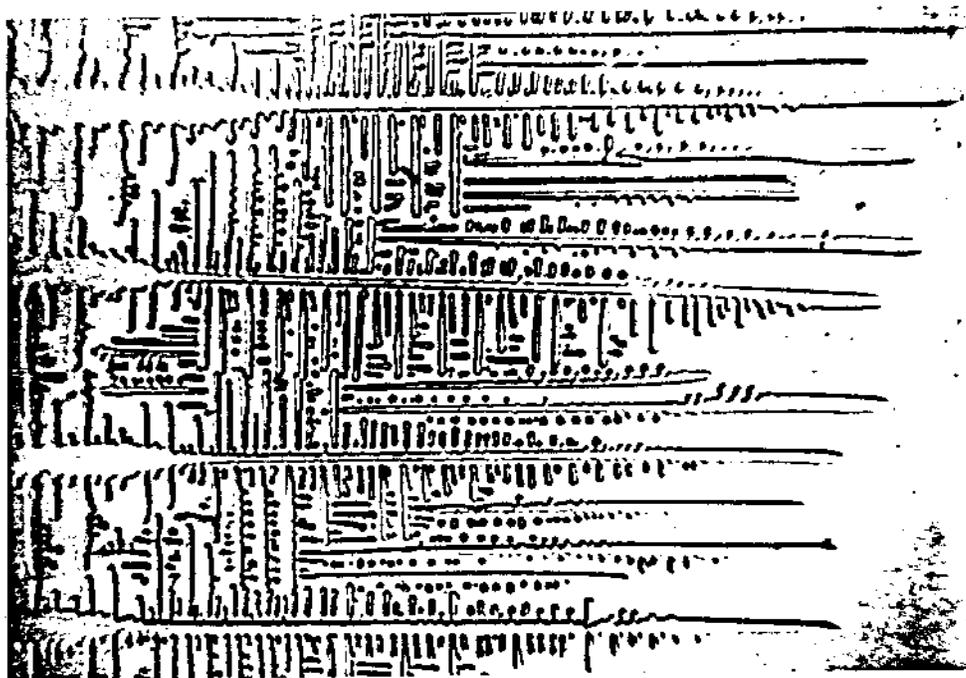
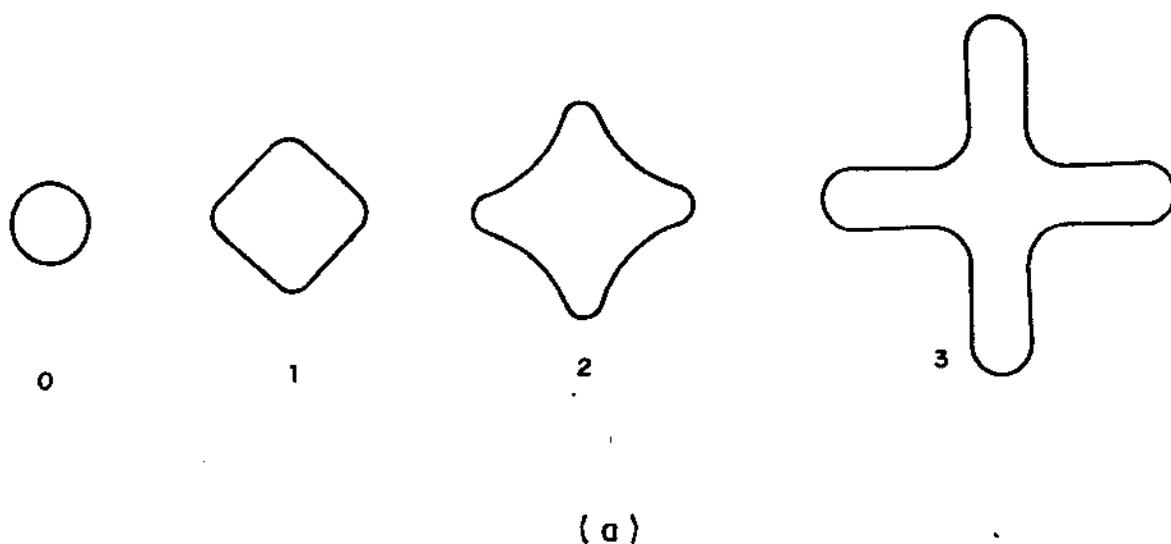


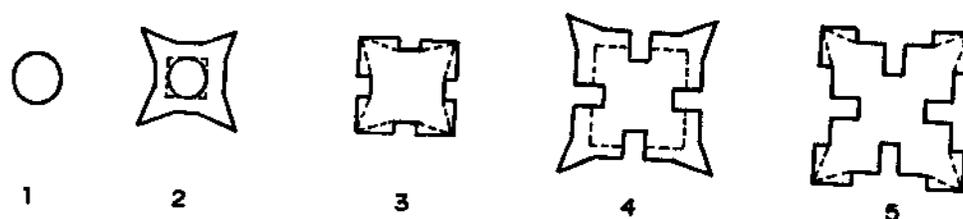
Figura 1.16 - Modos de crescimento do sólido a partir do líquido (1):

Crescimento do tipo "normal"

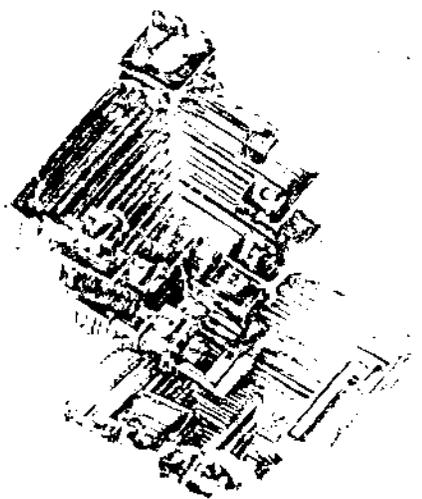
Interface rugosa ou difusa

a) esquema representativo

b) morfologia resultante



(a)



(b)

Figura 1.17 - Modos de crescimento do sólido a partir do líquido(2):

Crescimento do tipo lateral

Interface aproximadamente plana ou facetada

(a) esquema representativo

(b) morfologia resultante (cristais angulares de bismuto, obtidos por interrupção da solidificação pela retirada do líquido remanescente. Por R. Wagner e H. Brown, Trans. AIME, 224:1185, 1962).

Este tipo de crescimento é comum para materiais não metálicos, embora possa ser observado para o bismuto, e em geral ocorre no crescimento de cristais a partir do seu vapor ou de soluções saturadas. No crescimento de interfaces facetadas, a formação de uma nova camada atômica sobre uma superfície plana significa a presença de um número suficiente de átomos em posições do tipo A (indicado na Figura 1.13), próximos uns dos outros, para dar início a novo crescimento lateral. Em outras palavras, o crescimento de uma nova camada implica na formação de um embrião sólido sobre a superfície plana já existente. Tal embrião tem a forma de um disco e as condições necessárias à sua sobrevivência podem ser analisadas, segundo Volmer e Mander [33] e ainda Holloman e Turnbull [10], de maneira análoga à efetuada quando do estudo da nucleação homogênea de sólido a partir do seu líquido (item 2.1).

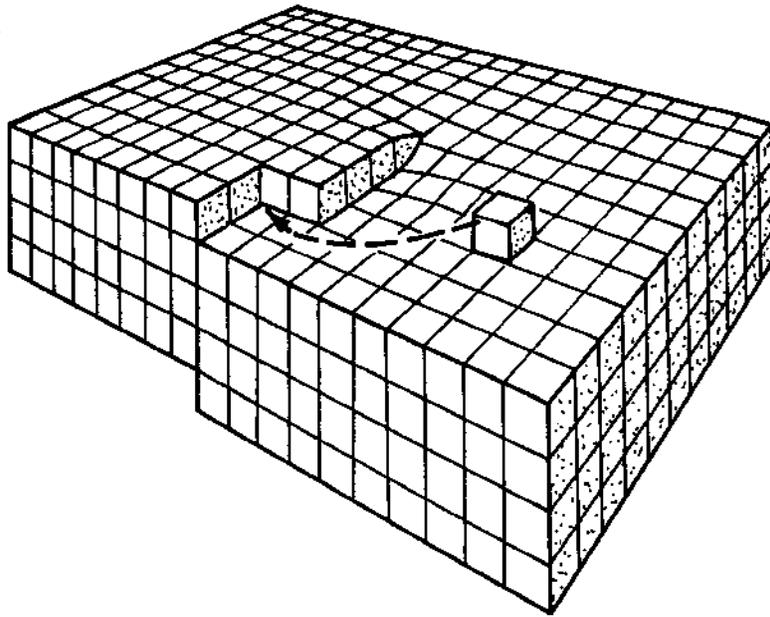
A dificuldade imposta ao crescimento de interfaces aproximadamente planas, devido à necessidade de nucleação da nova camada sólida, pode ser diminuída pela presença de discordância tipo hélice na superfície, uma vez que tal discordância fornece a posição a ser ocupada por átomo da nova camada. Na Figura 1.18 é esquematizado o mecanismo. Observa-se que a adição de átomos à discordância não a elimina, a posição favorável à adição de átomos, na camada superior à da superfície sólida, é mantida indefinidamente. Desse modo, um crescimento em espiral é o resultante, conforme mostrado na mesma figura.

### 3.4. ASPECTOS CINÉTICOS DO CRESCIMENTO

A velocidade de crescimento de um sólido depende do compromisso entre a taxa de adição e a taxa de saída de átomos da interface sólido/líquido. De maneira genérica, tais taxas podem ser descritas por equações do tipo da de Arrhenius, a saber.

$$R_f = A_f e^{-R_f/RT} \quad (25)$$

$$R_s = A_s e^{-R_s/RT} \quad (26)$$



(a)



(b)

Figura 1.18 - Modos de crescimento do sólido a partir do líquido(3):  
 Crescimento em espiral em discordância tipo hélice  
 Interface aproximadamente plana ou facetada

(a) esquema explicativo

(b) morfologia resultante (cristal de SiC crescido a partir de seu vapor. Por A.R. Verma, *Crystal Growth and Dislocations*, Butterworths, London, 1953).

onde  $A_f$  e  $A_s$  são constantes que dependem de fatores geométricos: átomos/unidade de área na interface, proporção de posições efetivamente ocupadas; e fatores termodinâmicos: frequência de vibração dos átomos, probabilidade de existirem átomos com energia suficiente à incorporação ou saída da interface, etc. (Uma análise mais detalhada da cinética de crescimento pode ser encontrada em livros específicos, tal como o de autoria de Burke [34]). As grandezas  $Q_f$  e  $Q_s$  são as energias de ativação necessárias à fusão (saída de átomos) e à solidificação (entrada de átomos), respectivamente.

A velocidade efetiva de crescimento pode ser dada, portanto, pela diferença,  $R$ , entre  $R_s$  e  $R_f$  numa determinada temperatura.

Da mesma maneira que a discutida para a nucleação do sólido a partir do líquido nos itens 1 e 2.1.1, a taxa de crescimento depende da instabilidade, no líquido, dos átomos a serem adicionados à interface formada; tal instabilidade é função do superesfriamento submetido ao líquido. Assim, para altos valores de superesfriamento, a taxa de adição é favorecida, resultando no crescimento do sólido.

Orrock e Chalmers, segundo citação do último [5], tentaram analisar a dependência da taxa de crescimento com o superesfriamento imposto ao líquido, para os vários tipos de crescimento analisados no item anterior. Os resultados obtidos por esses autores indicam o seguinte:

-Para o caso de superfícies rugosas, nas quais pode-se considerar equivalentes todas as posições da superfície sólida (o crescimento se dá por adição aleatória de átomos), a taxa de crescimento mostrou ser proporcional ao superesfriamento, isto é,  $R \propto \Delta T$ .

-Para o caso de superfícies aproximadamente planas, nas quais o crescimento se dá por nucleação sucessiva de novas camadas, a taxa de crescimento varia com o superesfriamento por uma relação do tipo:  $R = a \exp(-b/\Delta T)$ , com  $a$  e  $b$  constantes que levam em conta fatores cristalográficos.

-Para o caso de superfícies aproximadamente planas crescendo com o auxílio energético de discordâncias tipo hélice, a taxa de crescimento mostrou-se ser proporcional ao quadrado do superesfriamento, isto é,  $R \propto \Delta T^2$ .

Como valores práticos de taxas de crescimento típicos para metais são da ordem de  $10^{-2}$  cm/s, depreende-se que os valores de  $\Delta T$  necessários ao seu crescimento são extremamente pequenos (situação semelhante ocorre também para outros materiais). Alie-se a este fato a dificuldade de medida da temperatura exatamente na interface e poder-se-á ter uma idéia da dificuldade de se estabelecer com precisão a dependência da taxa de crescimento,  $R$ , com o superesfriamento do líquido,  $\Delta T$ . Estudos a esse respeito são ainda desenvolvidos.

Uma vez iniciado o crescimento do sólido, com as características de interface específicas para o sistema e condições dadas, a maneira como tal crescimento se desenvolve até todo o líquido se transformar em sólido determina a estrutura final resultante. Este é o assunto do próximo item.

#### 4. FORMAÇÃO DA ESTRUTURA DE SOLIDIFICAÇÃO DE METAIS

Após solidificação, um metal apresenta uma estrutura a nível macroscópico que depende principalmente das condições de resfriamento do líquido: o tipo de recipiente no qual foi solidificado, a temperatura a partir do qual foi resfriado, entre outros parâmetros que serão analisados em itens posteriores; e uma estrutura a nível microscópico que depende menos desses parâmetros e mais do tipo de metal em questão; separando o aspecto microscópico do macroscópico, tem-se:

##### 4.1. MICROESTRUTURAS DE SOLIDIFICAÇÃO

###### 4.1.1. Microestruturas de metais puros

Uma vez formado o núcleo sólido, e dadas as condições termodinâmicas para o seu crescimento, este progride desenvolvendo a estrutura do metal. Estas condições termodinâmicas significam a presença, no líquido junto à interface em formação, de átomos com energia de ativação suficiente para se estabilizarem no estado sólido. A energia de ativação, por seu lado, é fornecida por um superesfriamento do líquido, na interface, abaixo da temperatura de

transformação de fase (a relação entre a taxa de crescimento e o superesfriamento foi visto no item 3.4).

Quando um metal líquido é levado a solidificar num molde qualquer, um gradiente de temperatura é formado no interior do líquido devido à extração de calor pelas paredes do molde. Supondo, para simplificação de análise, que não haja perdas de calor pela superfície livre do metal líquido, nem pela base do molde, o gradiente térmico no líquido, num instante qualquer, será linear como indicado na Figura 1.19; tal tipo de gradiente é considerado positivo. Nota-se que o líquido junto à parede do molde está submetido a um superesfriamento que pode ser o necessário à nucleação dos primeiros cristais sólidos.

Como a taxa de crescimento é proporcional ao superesfriamento, como já analisado, tais núcleos crescem lateralmente, junto à interface (onde há o maior superesfriamento), formando rapidamente uma camada solidificada contínua, como indicado na Figura 1.20, macroscopicamente plana. Microscopicamente, no entanto, tal interface, para a maioria dos metais, é rugosa, o que significa que pode haver a formação momentânea de protuberâncias (avanço local da superfície para o interior do líquido, pela adição de excesso de átomos numa determinada posição). De acordo com o esquema representativo da Figura 1.19, no entanto, a extremidade da protuberância estará submetida a um menor superesfriamento que a superfície sólida na sua base, tendo assim, menor velocidade de crescimento ( $R \propto \Delta T$ ).

Depois de um certo tempo, a protuberância terá sido absorvida pela interface, a qual mantém, portanto, sua planicidade.

O progresso da solidificação se dá pelo avanço desta interface no líquido até o total consumo deste. Na Figura 1.20 é esquematizado o progresso da solidificação, a partir de núcleos com diferentes orientações cristalográficas, e a estrutura resultante. Após completado o processo, o crescimento epitaxial dos diferentes núcleos dão como resultado uma estrutura de "grãos cristalinos" macroscópicos. Tais grãos podem ser definidos como regiões de diferentes orientações cristalográficas, separadas por uma superfície de desordem atômica, chamada "contorno de grão". Cada um dos grãos originou-se de um determinado núcleo. Em metais puros, uma análise microscópica interna aos grãos revela homogeneidade estrutural, com a possível presença de defeitos cristalinos como vacâncias, discordâncias, falhas de empilhamento atômico, etc.

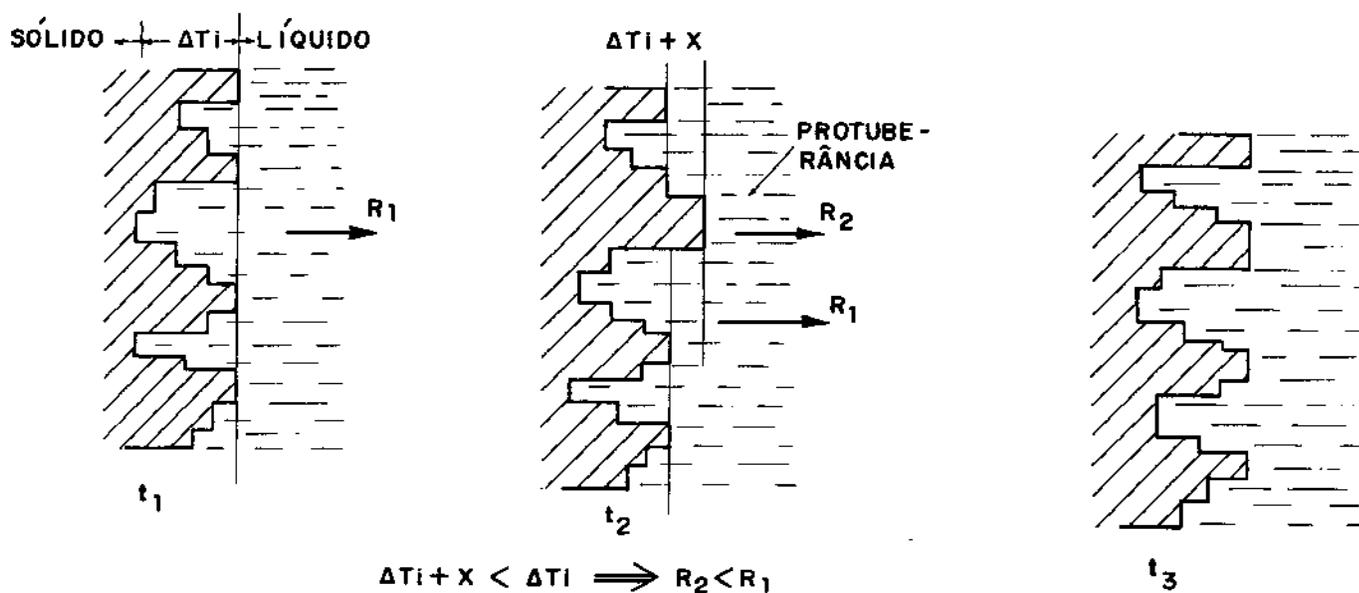
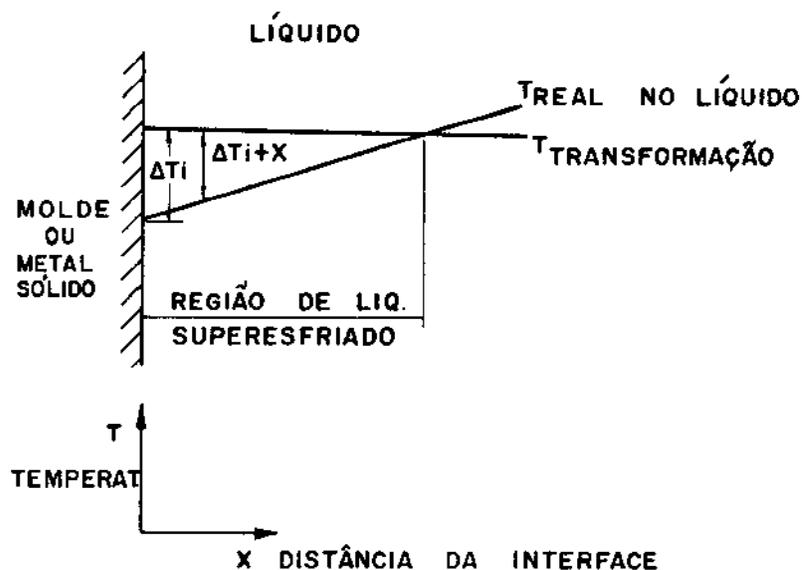
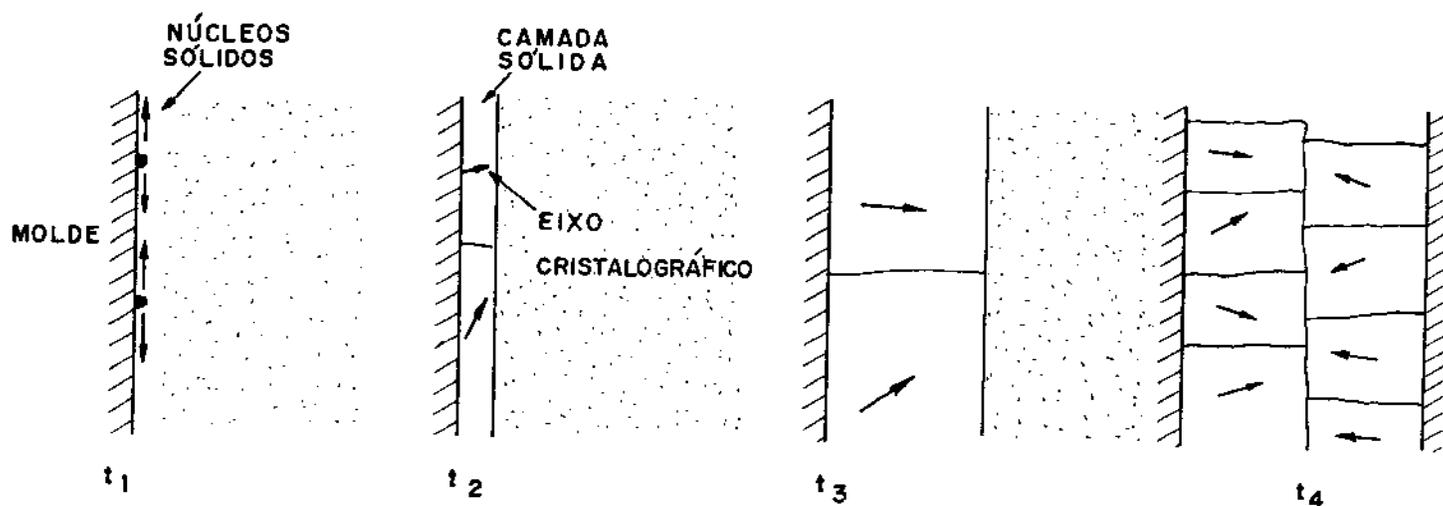


Figura 1.19 - Esquemas representativos de:

- (a) gradiente térmico positivo no líquido na frente da interface molde/líquido ou sólido/líquido;
- (b) formação e absorção de protuberâncias em superfícies rugosas submetidas a gradientes térmicos positivos.



(a)



(b)

Figura 1.20 - Formação da estrutura de solidificação de metais puros

(a) esquema representativo.

(b) estrutura de Sn comercialmente puro (com 0,1% impurezas). Aumento 400X. Foto da autora.

Este tipo de estrutura é a comumente obtida em metais puros; existe, no entanto, segundo Ohno e Weinberg e Chalmers, os últimos, em citação de Winegard, a possibilidade de ocorrência de outro tipo de microestrutura em metais puros, provocada pela modificação na morfologia macroscópica de crescimento da interface sólido/líquido. Esta modificação seria consequência da existência, no líquido, de condições para a sobrevivência de protuberâncias eventualmente formadas (conforme Figura 1.19) na superfície sólida.

De acordo com Weinberg e Chalmers, em citação de Winegard [35], a dificuldade de transferência do calor latente gerado na solidificação, nos casos de metais puros com baixa condutividade térmica, pode provocar um aquecimento local do líquido junto à interface, pelo calor latente não transferido. Um gradiente térmico negativo ocorre, portanto, no líquido neste local, conforme mostrado na Figura 1.21(a). Ohno [36] completa o perfil térmico em todo o volume líquido mostrando que o aquecimento local provoca um decréscimo no superesfriamento do líquido próximo à interface; o perfil térmico global é mostrado também na Figura 1.21.

Quando tal fenômeno ocorre, uma protuberância surgida na interface tem sua extremidade em regiões de líquido com superesfriamento maior que o de sua base, o que possibilita maior velocidade de crescimento da protuberância do que da superfície sólida atrás dela.

A interface deixa, portanto, de ser macroscopicamente plana para apresentar "pontas", como indicado na Figura 1.22. Da mesma maneira que na superfície sólido/líquido original, pode haver também degeneração na superfície da protuberância em crescimento (região indicada por A na Figura 1.22), gerando novas pontas, e assim sucessivamente, resultando numa estrutura totalmente ramificada, a qual é chamada dendrítica. As dendritas formadas por inversão térmica no líquido próximo à interface em crescimento, como é o caso, são chamadas dendritas térmicas (em itens posteriores serão analisados outros fatores que levam à formação de dendritas).

A estrutura resultante de metais solidificados desta maneira é apresentada na Figura 1.22: grãos bem definidos, como macroestrutura, mas agora constituídos, micrograficamente, por formações dendríticas. É conveniente citar que dendritas originadas de um mesmo núcleo, após formação da primeira camada sólida, como indicado na Figura 1.20, têm as mesmas orientações cristalográficas

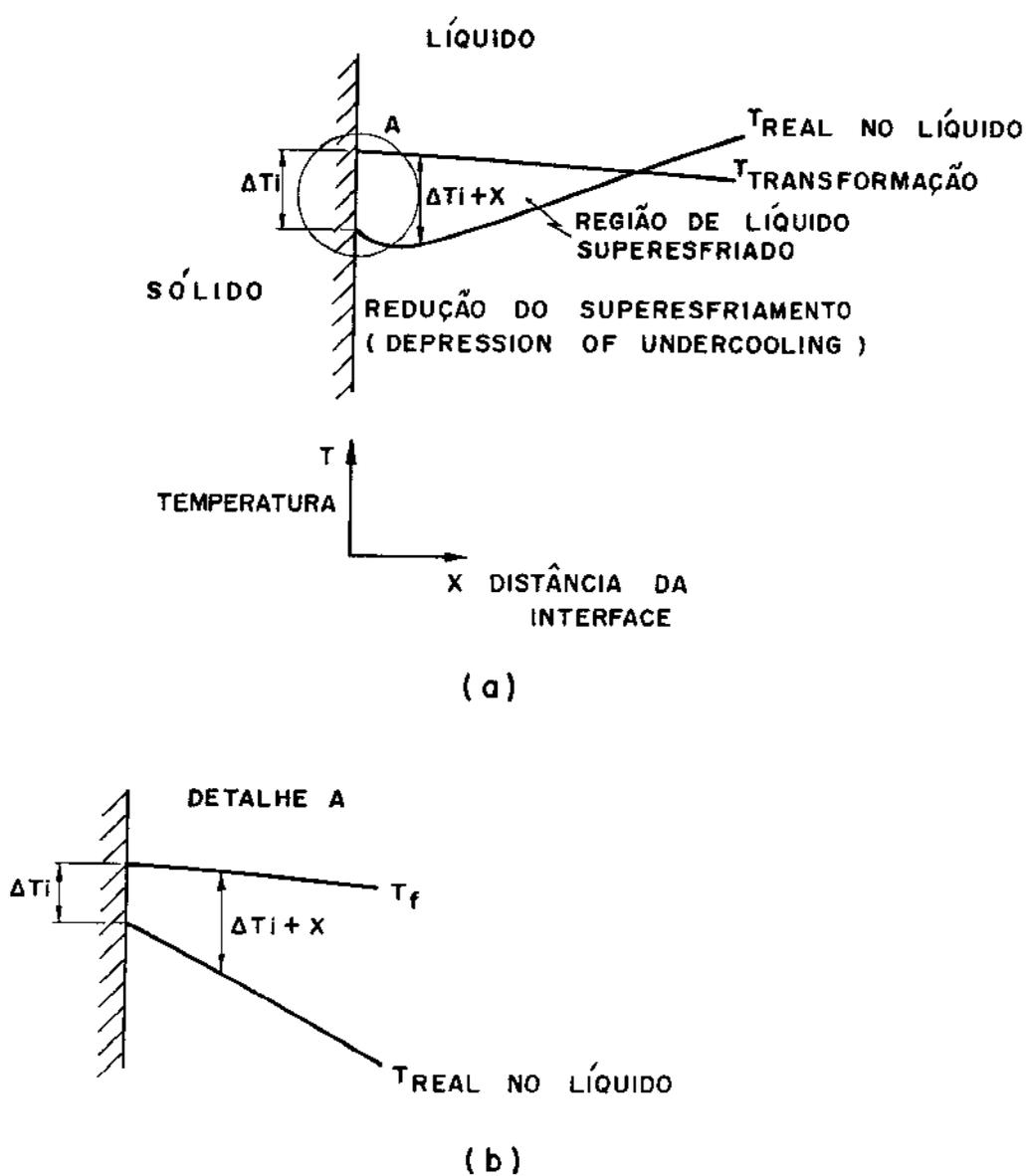
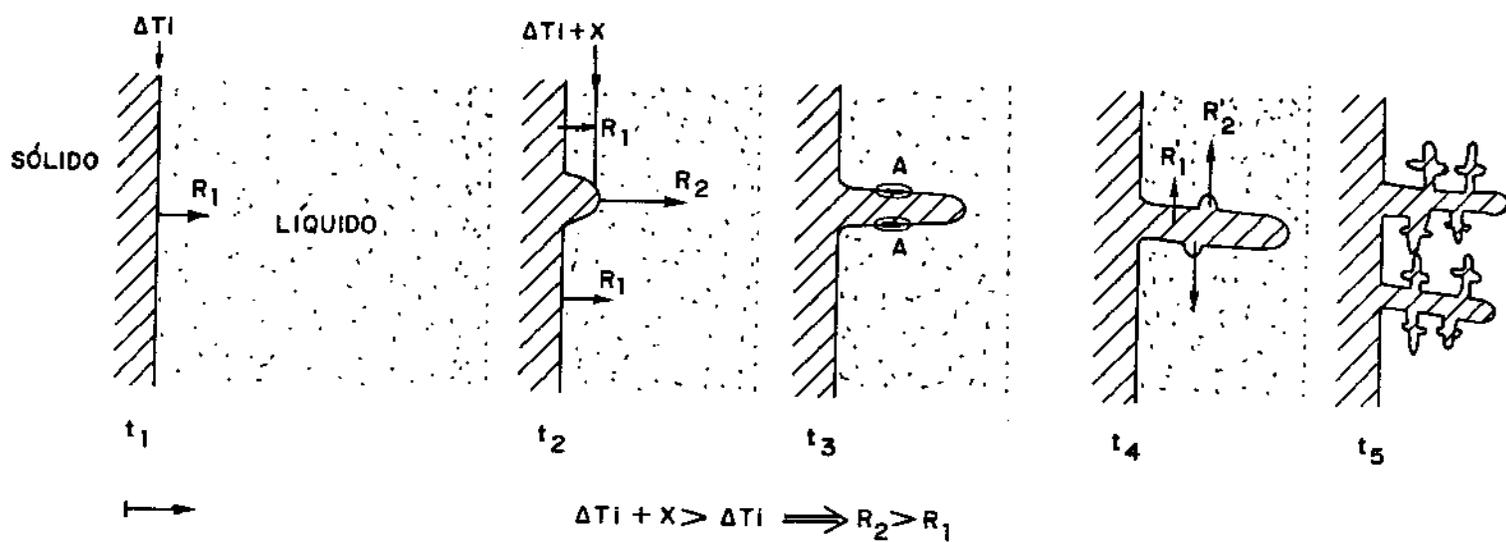
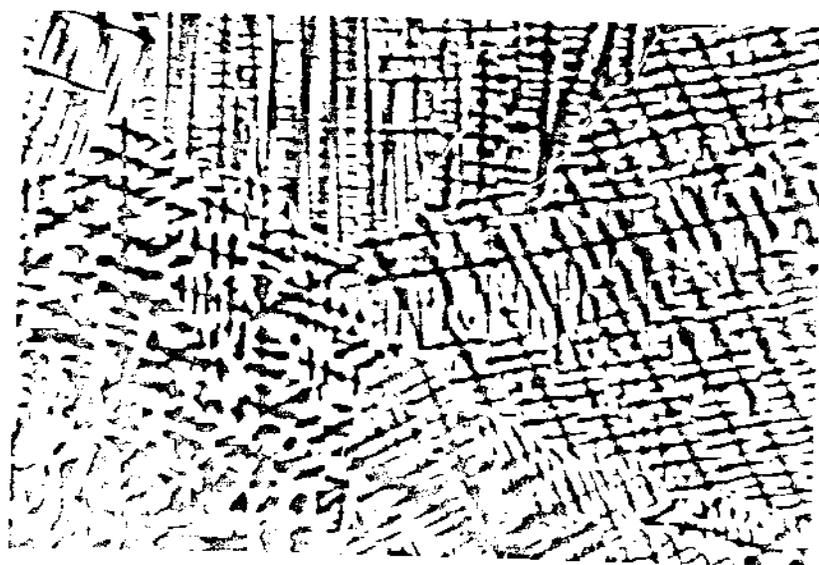


Figura 1.21 - Esquemas representativos de

- (a) gradiente térmico negativo junto à interface sólido/líquido, em metais puros de baixa condutividade térmica.
- (b) gradiente térmico global no líquido, segundo Ohno [36]



(a)



(b)

Figura 1.22 - (a) Esquema representando crescimento dendrítico.  
 (b) Estrutura final resultante.

desse núcleo; assim, um grão é caracterizado como uma região com dendritas orientadas todas numa mesma direção.

#### 4.1.2. Microestruturas de metais impuros e ligas binárias monofásicas

A transformação líquido/sólido, bem como a formação da microestrutura de solidificação, em sistemas contendo dois tipos de átomos, envolvem mecanismos cujas condições termodinâmicas de ocorrência e também sua cinética, são, obviamente, diferentes das condições e cinética de sistemas contendo um só tipo de átomo.

Analisando, em primeiro lugar, a interferência de átomos estranhos ao sistema, seja na forma de impurezas ou na forma de elemento de liga, no processo de formação do sólido, (em seguida será analisado a interferência na morfologia de crescimento e portanto, da formação da microestrutura do sólido), tem-se:

- i) Efeito do teor de soluto na temperatura de transformação líquido/sólido.

A presença de átomos do tipo B em um líquido constituído de átomos do tipo A, implica na presença de diferentes tipos de interações atômicas (A-A, A-B, B-B), com diferentes e características, para cada tipo de interação, energias livres a elas associadas.

Assim, a temperatura de transformação líquido/sólido, a qual reflete as condições energéticas necessárias à transformação, será diferente, caso haja soluto no líquido, da temperatura de transformação do líquido puro.

Qualitativamente, a interferência dos átomos de soluto pode ser explicada da seguinte maneira: o processo de solidificação do líquido A ocorre como o resultado do compromisso entre a taxa de entrada e a de saída de átomos A da interface sólida. Tais taxas são dependentes da concentração de átomos A no sólido e no líquido junto à interface, uma vez que se trata de processos de di fusão atômica.

Se, a uma dada temperatura, a solubilidade de B em A no estado sólido for menor que no estado líquido, haverá tendência

de B permanecer preferencialmente no líquido, aumentando sua concentração e dificultando o processo de adição de átomos A à interface. Neste caso, a taxa de adição é mais prejudicada que a taxa de saída de átomos da interface, comprometendo a possibilidade de solidificação àquela temperatura.

A dificuldade à solidificação imposta pela presença de átomos de soluto no líquido pode ser suprimida pelo aumento da energia de ativação do sistema, o que significa redução na temperatura de transformação de fase. À menores temperaturas, sendo maior a instabilidade do líquido, o sistema pode superar os efeitos negativos da presença de átomos de soluto, ocorrendo a solidificação.

Assim, para elementos que apresentam maior solubilidade no estado líquido que no sólido, há diminuição da temperatura de transformação de fase com o aumento do seu teor no líquido a ser solidificado. Um raciocínio semelhante para elementos cuja solubilidade no sólido formado é maior que no líquido, leva à conclusão que, para estes casos, o aumento do teor de soluto tem como consequência um aumento na temperatura de transformação de fase.

Empiricamente pode-se obter informações sobre a influência da porcentagem do soluto na temperatura de solidificação de um líquido, através de curvas de resfriamento, como indicado na Figura 1.23.

Nota-se que para metais puros (somente átomos A ou somente átomos B) a solidificação ocorre a uma temperatura constante (na verdade o progresso da solidificação necessita de suficiente energia de ativação - fornecido pela redução da temperatura provocada pela retirada de calor pelo ambiente - de maneira que a temperatura do sistema deve oscilar numa pequena faixa de valores em torno da temperatura de transformação teórica, conforme indicado em detalhe da Figura 1.23). Por outro lado, no caso de metais impuros ou ligas monofásicas, isto é, sistemas com dois componentes os quais apresentam solubilidade total a qualquer teor e temperatura, a transformação líquido/sólido ocorre numa faixa de temperatura. Isto é devido, conforme explicado anteriormente, à necessidade de se superar efeitos prejudiciais à difusão na interface, provocados pela presença de átomos de soluto. À medida que a solidificação progride, mais ou menos soluto é incorporado ao líquido, de modo a exigir contínua variação nas condições energéticas do sistema ou, em outras palavras, contínua variação da temperatura de transforma

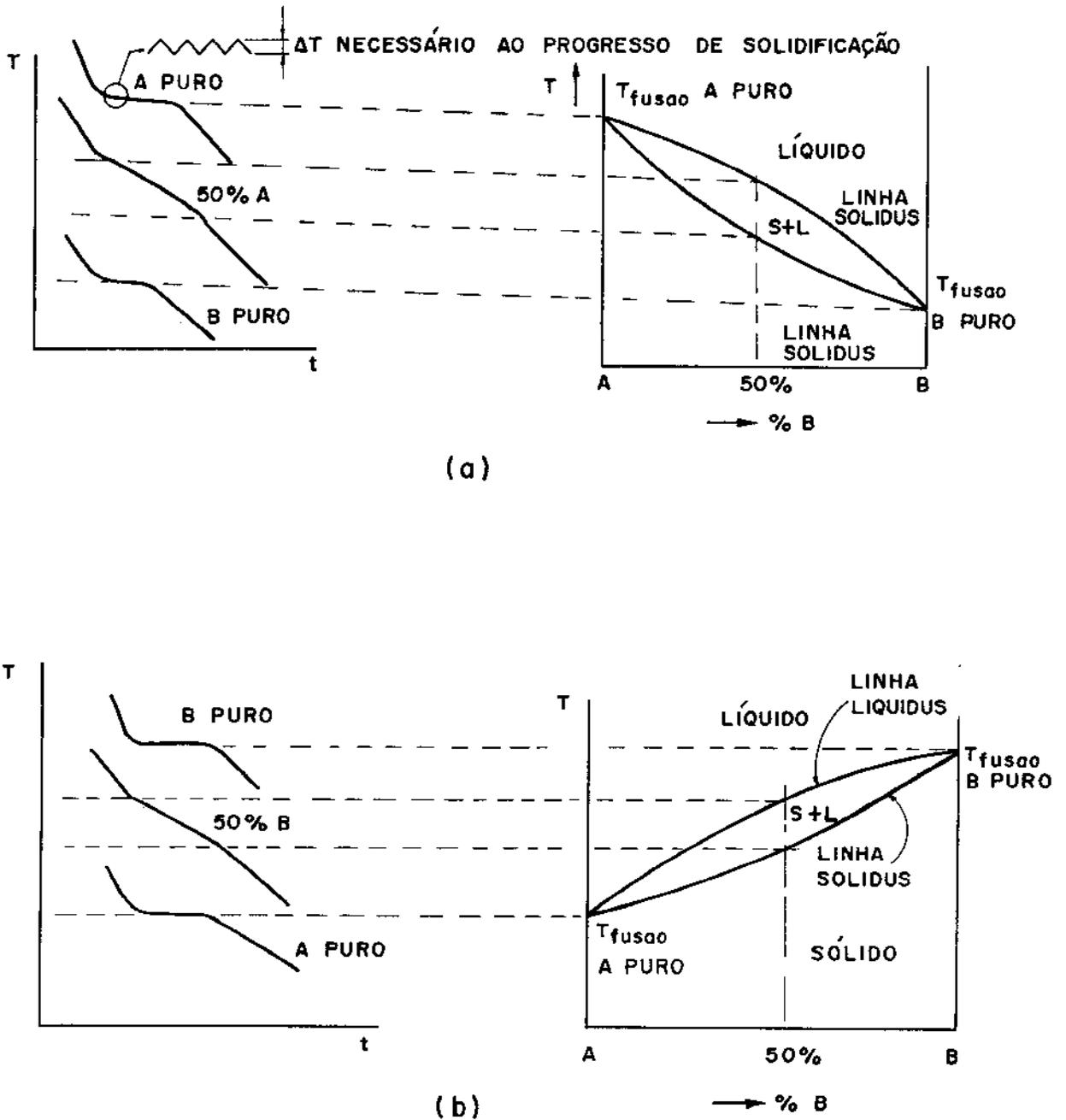


Figura 1.23 - Curvas de resfriamento e diagrama de fases para um sistema binário monofásico.

- (a) solubilidade de B é maior no líquido do que no sólido;  
 (b) solubilidade de B é menor no líquido do que no sólido.

ção. A partir de curvas de resfriamento obtidas para diferentes composições de um sistema de átomos A e B, pode-se obter o diagrama de fases desse sistema, como indicado na Figura 1.23, o qual fornece, para qualquer combinação A-B, a faixa de temperaturas na qual ocorre sua solidificação, isto é, as temperaturas de início e final de transformação, bem como, para uma determinada temperatura, a proporção de líquido já solidificado, e ainda a composição do líquido e do sólido presente.

A presença de átomos de soluto, além de interferir na temperatura de transformação do líquido, tem efeito direto na formação da microestrutura de solidificação; sendo que o teor do soluto e sua distribuição no líquido determinam mesmo a morfologia da estrutura resultante. Este é o assunto a ser analisado a seguir.

ii) Efeito do soluto na morfologia de crescimento do sólido.

A diferença de solubilidade de um elemento em outro provoca, durante o crescimento sólido, gradientes de composição tanto no sólido quanto no líquido. Supondo um elemento B cuja solubilidade em outro elemento A seja maior no estado líquido (maioria dos casos), haverá, durante o avanço da interface de solidificação, um acúmulo de átomos B no líquido diante de tal interface. A redistribuição por todo o volume líquido, desse soluto acumulado, depende do estado de convecção existente no líquido: se vigorosa agitação for promovida, todo o volume terá composição homogênea e crescente à medida que a solidificação progride; se, por outro, lado a redistribuição dos átomos de B ocorrer somente por difusão normal, um gradiente de composição do tipo mostrado na Figura 1.24 será produzido na frente da interface sólido/líquido. (Estados intermediários de convecção geralmente são os encontrados na prática).

Como conseqüência de tal gradiente composicional, a temperatura de transformação de fase líquido/sólido dependerá da distância da interface, existindo, portanto, um gradiente de temperatura de transformação conforme indicado na Figura 1.24, onde também é indicado o perfil de temperatura real no líquido, devido à extração de calor pelo molde.

Nota-se que a presença do soluto provoca um decréscimo no superesfriamento, neste caso constitucional, pois é devido à

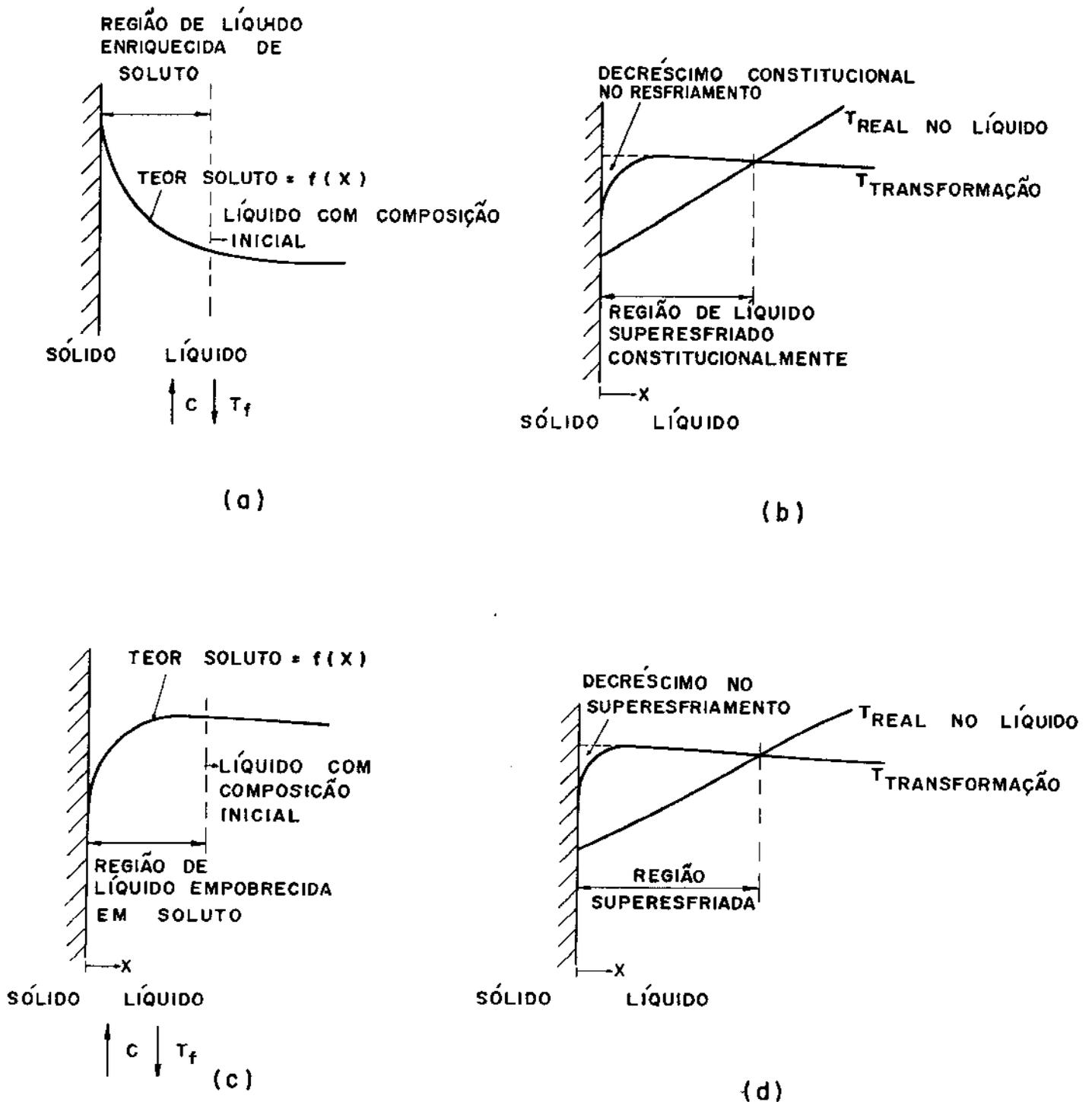


Figura 1.24 - Gradientes térmicos e composicionais no líquido diante da interface de solidificação.

- (a) perfil do soluto para sistemas onde a solubilidade desse elemento no líquido é maior que no sólido formado.
- (b) perfis das temperaturas real no líquido e teórica de transformação de fase para o sistema (a)
- (a') perfil do soluto para sistemas onde a solubilidade desse elemento no líquido é menor que no sólido formado.
- (b') perfis das temperaturas real no líquido e teórica de transformação de fase para o sistema (a').

diferença de constituição ou composição, do líquido na frente da interface de solidificação. Assim, protuberâncias eventualmente formadas na superfície sólida terão condições favoráveis de crescimento, promovendo a formação de dendritas, pelo mesmo mecanismo analisado anteriormente para o caso de dendritas térmicas em metais puros.

O mesmo acontece com sistemas nos quais a solubilidade de B em A é maior no estado sólido. Neste caso um perfil de distribuição de soluto no líquido, do tipo mostrado na Figura 1.24 (a') é obtido. Uma vez que para este tipo de sistema, conforme analisado anteriormente (vide Figura 1.23 (b)), há aumento da temperatura de transformação de fase com o aumento do teor de soluto no líquido, superesfriamento constitucional também será promovido na frente da interface de solidificação, conforme Figura 1.24 (b'). Estruturas dendríticas são, portanto, previstas para sistemas de dois ou mais componentes.

A estrutura final resultante será constituída, micrograficamente, de regiões bem definidas constituídas de dendritas com orientações cristalográficas paralelas, para uma mesma região, limitadas por regiões de desordem atômica; isto significa, micrograficamente, que a estrutura final será constituída de grãos cristalinos e contornos de grão, respectivamente.

(É importante salientar que existem gradientes de composição no interior do sólido, ao longo de um ramo dendrítico e também de um grão, devido às baixas velocidades de difusão no estado sólido. Como visto, as primeiras camadas sólidas têm composição diferente das subseqüentes, formadas a partir de líquidos com maior ou menor concentração de átomos de soluto, conforme estes sejam mais ou menos solúveis no líquido do que no sólido formado. Tais gradientes de composição no estado sólido, chamados segregação, podem ser diminuídos, e mesmo eliminados através de tratamentos de homogeneização, que significam a promoção de difusão do soluto no sólido).

Pode-se observar, a partir da explicação do mecanismo de formação de dendritas, a obrigatoriedade da existência de um decréscimo no superesfriamento do líquido junto a superfície sólida, para a ocorrência de degeneração e ramificação da interface em crescimento, seja na formação de dendritas térmicas, como na de dendritas por efeitos de constituição. Esse decréscimo no superes-

friamento, e, portanto, as características de degeneração que ocorrem na interface, dependem de fatores puramente práticos, decorrentes da técnica de solidificação, como também de propriedades intrínsecas do material, como será analisado a seguir.

iii) Fatores que interferem no decréscimo do superesfriamento do líquido na frente da interface

A severidade do superesfriamento submetido ao líquido na frente da interface de solidificação, bem como da depressão do superesfriamento junto à superfície sólida, depende de quão abruptas são as curvas de variação de temperatura de transformação e temperatura real no líquido em função da distância à interface (vide Figura 1.24). As funções que definem estas curvas dependem de alguns fatores, a saber:

- teor de elementos de soluto: à medida que se aumenta a concentração de átomos de um segundo tipo em um líquido contendo somente um tipo de átomo, maior será a dificuldade de redistribuição desse soluto no líquido remanescente da solidificação em curso, provocando maiores gradientes de composição, e, portanto, de temperaturas de transformação de fase do líquido. Assim sendo, maior a possibilidade de degeneração da interface e de formação de dendritas;

- difusividade do soluto no líquido: quanto maior a difusividade do soluto no líquido, menor o gradiente de composição neste último e, portanto, menor a possibilidade de formação de dendritas;

- velocidade de crescimento: quanto maior a velocidade de avanço da interface sólido/líquido, menor o tempo para diminuição de gradientes de soluto no líquido, por difusão, e portanto, maior a possibilidade de formação de dendritas;

- taxa de remoção de calor pelo molde: quanto maior a condutividade térmica do molde, maior o gradiente térmico real no líquido e portanto menor a possibilidade de formação de dendrita, uma vez que o líquido logo adiante da interface pode não apresentar superesfriamento necessário para a transformação em sólido.

- condutividade térmica do líquido: quanto menor a condu

tividade térmica do líquido, maior o tempo para a eliminação do calor latente gerado na solidificação e, portanto, como visto anteriormente, maior a possibilidade de ocorrer redução no superesfriamento na frente da interface em crescimento, o que pode ter como consequência o aparecimento de estruturas dendríticas;

- abertura entre as linhas liquidus e solidus: quanto maior a abertura entre as linhas liquidus e a solidus, isto significando maior a interferência de átomos do soluto no processo de adição e saída de átomos da interface e, portanto, maior a interferência na temperatura de transformação de fase, maior será a possibilidade de formação de dendritas.

Estes fatores, de maneira geral, determinam o tipo de microestrutura final resultante de um processo de solidificação. Alguns deles são função exclusivamente do sistema metálico considerado, como por exemplo, a difusividade do soluto no metal líquido, a abertura entre as linhas liquidus e solidus, a condutividade térmica do líquido, enquanto outros dependem de características operacionais do processo de solidificação, como o material do molde, o estado de convecção imposto ao líquido. Assim, na prática, pode-se alterar os perfis de temperatura e o de redistribuição de soluto na frente da interface e, conseqüentemente a possibilidade de formação de dendritas, para um determinado metal ou liga, através da promoção de agitação vigorosa no líquido (o que eliminaria gradientes de soluto e também térmicos), ou ainda, pela utilização de moldes com alta capacidade de extração de calor.

Pode-se, portanto, através da manipulação de parâmetros operacionais e/ou de fatores intrínsecos ao sistema, obter diferentes graus de superesfriamento no líquido à frente da interface, bem como diferentes graus de depressão nesse superesfriamento, no líquido junto à superfície sólida, de tal modo que diferentes morfologias de microestruturas podem ser obtidas, conforme item a seguir.

#### iv) Tipos de microestruturas resultantes

Microestruturas totalmente homogêneas, conforme mostrado na Figura 1.20(b) ou dendríticas, conforme mostrado na Figura 1.22(b), esta última podendo variar em seu grau de complexidade segundo a quantidade de ramificações formadas, podem ser as resul-

tantes de processos de solidificação desenvolvidos na presença de nulo e alto, respectivamente, decréscimo no superesfriamento do líquido junto à interface líquido/sólido em formação.

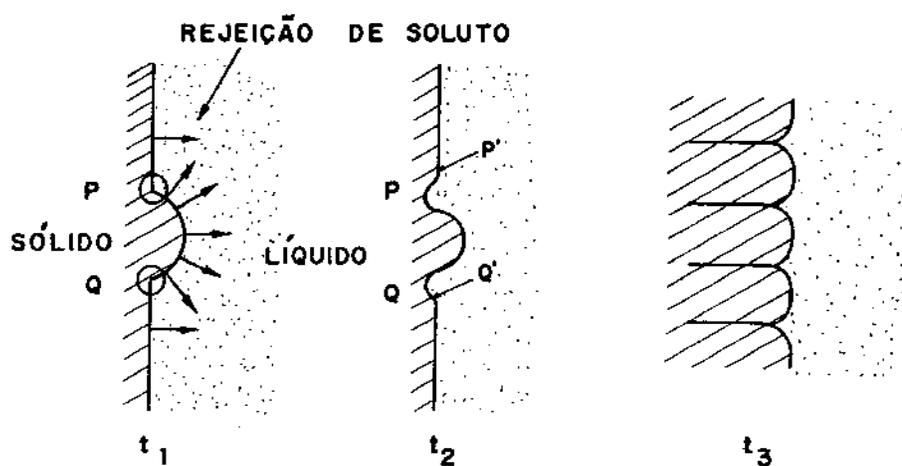
Quando baixos graus de decréscimo no superesfriamento estão presentes no líquido junto à interface, um outro tipo de microestrutura pode se originar, segundo Chalmers [5], da seguinte maneira: uma eventual protuberância surgida na superfície sólida estará submetida a um superesfriamento apenas levemente menor que a superfície atrás dela, de modo que seu crescimento pode ocorrer com velocidade pouco superior à da superfície de solidificação, o que a mantém como protuberância. No entanto, não há o desenvolvimento de pontas, como no caso de formação dendrítica, porque a liberação de calor latente elimina parte do superesfriamento (já pequeno) a que tal protuberância está exposta, reduzindo a velocidade de crescimento da protuberância à velocidade de crescimento da superfície atrás dela. Assim, a protuberância se mantém estável, não sendo absorvida pela interface nem desenvolvendo pontas e ramificações.

Um outro fenômeno, no entanto, ocorre: no crescimento da interface, incluindo a protuberância, o acúmulo ou falta de soluto na base desta última junto à superfície sólida (região indicada por P e Q na Figura 1.25(a)), retarda a velocidade de crescimento nesta região e, conseqüentemente, a protuberância não se expande lateralmente. A convexidade produzida nos pontos P e Q leva à formação de protuberâncias similares (ponto P' e Q') à original, ao seu redor, resultando numa microestrutura do tipo indicado na Figura 1.25(b).

Este tipo de microestrutura é chamada celular e é comumente encontrado em metais com pureza comercial (da ordem de 0,5% impurezas presentes, em peso).

A microestrutura resultante será formada de grãos, os quais significam regiões constituídas de células com uma mesma direção de crescimento, originadas de uma mesma interface (4 diferentes grãos são observados na Figura 1.25(b)).

É conveniente se lembrar que também no caso de células, gradientes composicionais existem longitudinal e transversalmente numa célula e num grão solidificado, devido à dificuldade de redistribuição de soluto, por difusão, em condições práticas de solidificação.



(a)



(b)

Figura 1.25 - Estrutura celular.

- (a) esquema representativo do mecanismo de formação de células.
- (b) estrutura final resultante. Zinco comercialmente puro (0,3% em peso, de impurezas). Aumento 100X. Foto da autora.

Em todos os casos analisados até agora, no entanto, a composição do líquido e do sólido se manteve abaixo do limite de solubilidade e um elemento em outro, durante todo o curso da solidificação. Deste modo, apesar de diferentes tipos de morfologia de crescimento, o sólido formado se apresentou sempre como um único tipo de solução de átomos do tipo A e B, isto é, foram analisados somente os sistemas monofásicos.

Existem, no entanto, sistemas onde mais de um tipo de solução sólida pode ser formado quando são misturados dois tipos de elementos metálicos: são os sistemas polifásicos.

#### 4.1.3. Microestruturas de Ligas Binárias Polifásicas

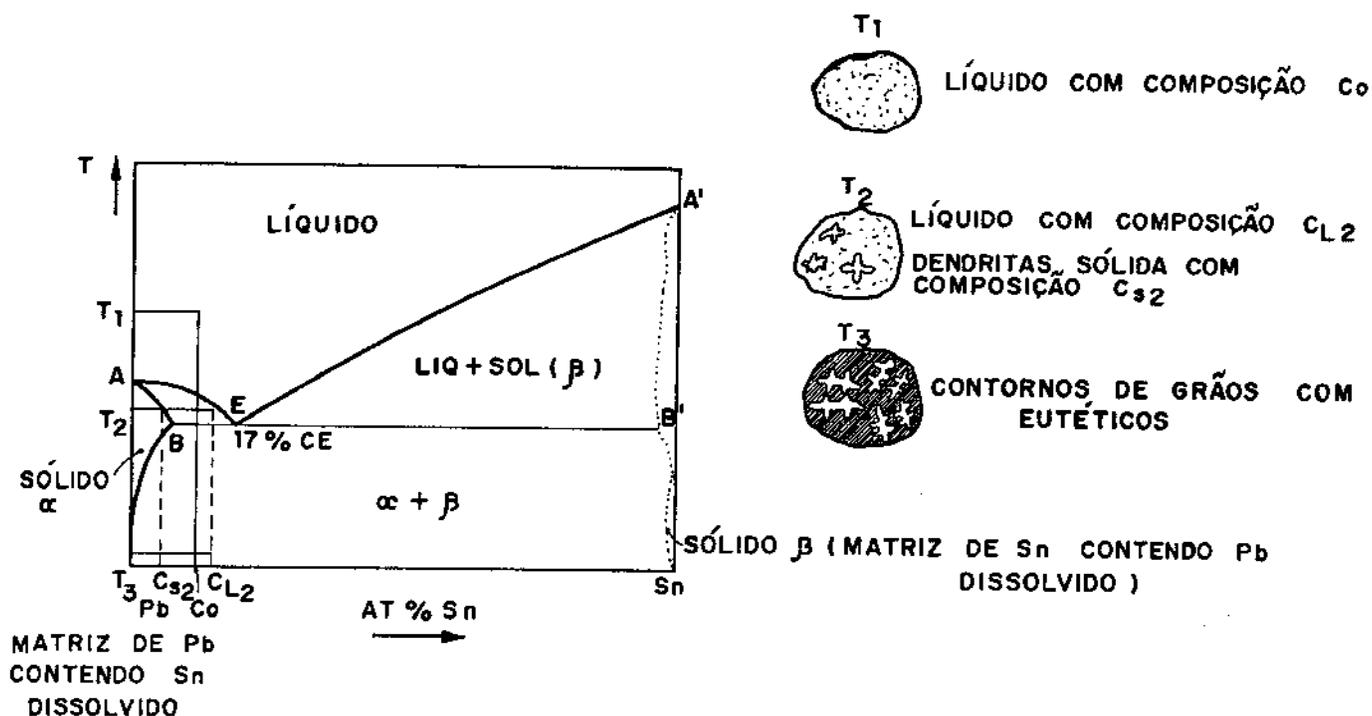
Quando a miscibilidade de dois tipos de átomos não é total para toda temperatura e composição da mistura, isto é, quando há limitação da solubilidade de um elemento em outro, solubilidade está dependente da temperatura e composição do sistema, dois ou mais tipos de soluções sólidas podem coexistir após solidificação. Tais sistemas metálicos são chamados polifásicos.

O mais comum dos sistemas binários polifásicos é o bifásico eutético: grande número de sistemas metálicos de utilização prática apresenta este tipo de comportamento. Além do eutético, é de fundamental importância para o presente trabalho o entendimento do sistemas peritéticos. São estes os casos analisados a seguir.

##### i) Sistemas eutéticos

Num sistema eutético dois tipos de soluções sólidas são formadas, uma constituída de uma matriz cristalina de átomos A contendo átomos B dissolvidos, e outra constituída de uma matriz cristalina de átomos B contendo átomos A dissolvidos. Isto ocorre, como foi dito anteriormente, devido à limitação da solubilidade de um elemento em outro.

A Figura 1.26(a) apresenta um sistema eutético Pb-Sn. No estado líquido, há miscibilidade total dos átomos de Pb e Sn, para qualquer temperatura e composição. Durante a solidificação, como vimos anteriormente, há "rejeição" de átomos de um tipo, para o líquido, o qual se torna, portanto mais rico no elemento rejeitado. Assim, analisando, por exemplo, a solidificação de uma liga Pb-10% Sn, tem-se que a composição do sólido, em função da temperatura do



(a)

(b<sub>1</sub>)(b<sub>2</sub>)

Figura 1.26(a) - Esquema representativo do diagrama eutético Pb-Sn, indicando as transformações que ocorrem no resfriamento.

(b) - Microestrutura resultante da solidificação de uma liga Pb-10%At. Sn. Fotos apresentadas por Shewman, P.G., no livro "Transformations in Metals", McGraw-Hill, 1969, p. 137.

(b<sub>1</sub>)- Dendritas primárias de α (escuro). 50X.

(b<sub>2</sub>)- eutético nas regiões interdendríticas. 500X.

sistema, é dada pela linha AB do diagrama mostrado na Figura 1.26(a), a qual, portanto, indica o limite de solubilidade de átomos de Sn na matriz sólida de Pb às temperaturas correspondentes. Assim, o primeiro sólido que se forma ao ser atingido a temperatura de solidificação da mistura, o qual é constituído de uma matriz de átomos de Pb com uma quantidade de átomos de Sn dissolvidos dada pela linha AB, a essa temperatura, tem composição menor que a do líquido remanescente. A medida que a solidificação progride, mais soluto é incorporado ao líquido (a composição do líquido, a cada temperatura, é dada pela linha AE no diagrama). Na temperatura  $T_E$ , o teor de soluto presente no líquido (com composição  $C_E$ ) será igual ao limite de solubilidade de átomos de Sn em matriz de Pb, de modo que, no resfriamento, não será possível a formação de uma solução sólida de Pb contendo átomos de Sn. A partir deste líquido são formados dois tipos de soluções sólidas:  $\alpha$  (matriz de Pb contendo Sn) e  $\beta$  (matriz de Sn contendo Pb). Este tipo de microestrutura é chamada eutético.

A estrutura final resultante é constituída, portanto, de dendritas (reunidas em grãos cristalinos, segundo visto anteriormente) da solução sólida primária  $\alpha$ , com uma fase eutética, constituída de uma mistura de soluções  $\alpha$  e  $\beta$ , nos contornos (último líquido a solidificar) de dendritas  $\alpha$ . Tal estrutura é mostrada na Figura 1.26(b).

Da mesma maneira ocorre a solidificação de uma liga com composição maior que a do ponto eutético (E na Figura). Neste caso a primeira solução sólida a se formar será  $\beta$ , constituída de uma matriz de átomos de Sn contendo átomos de Pb dissolvidos segundo o seu limite de solubilidade naquela matriz.

Este exemplo, analisado aqui de maneira bastante simplificada, fornece uma idéia da importância da utilização de diagramas de fases no entendimento da formação de microestrutura de solidificação. Um estudo mais aprofundado sobre solidificação de eutéticos pode ser encontrado em bibliografia especializada, não sendo de fundamental importância para o presente trabalho.

## ii) Sistema peritéticos

Um sistema peritético típico é mostrado na Figura 1.27(a). Tal sistema é caracterizado pela ocorrência de uma reação

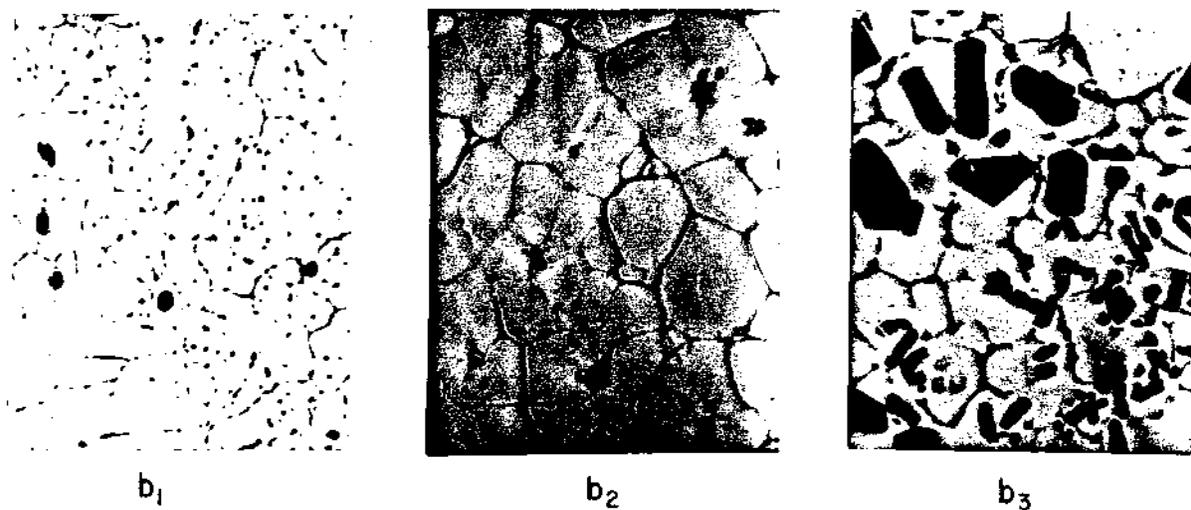
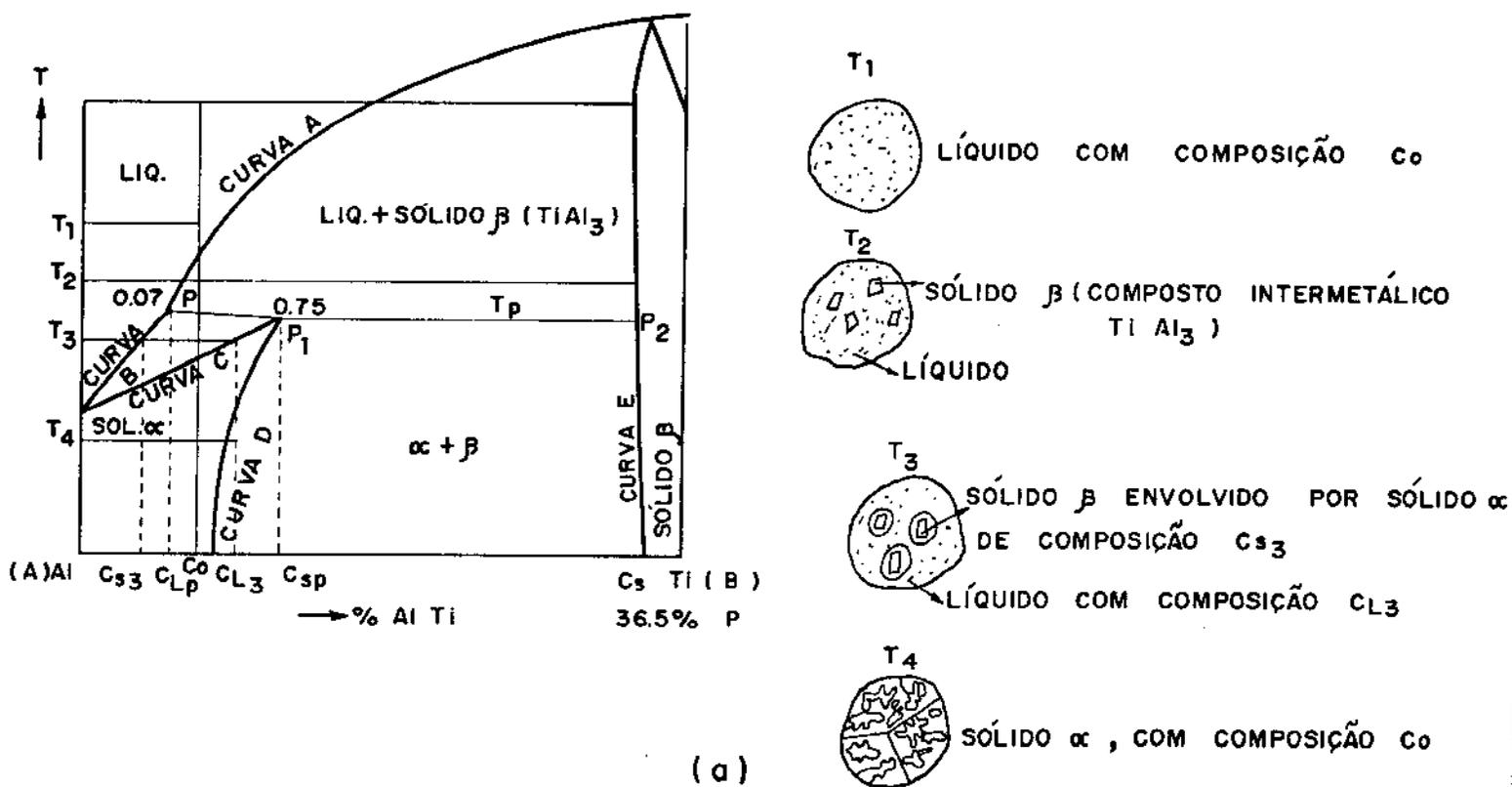


Figura 1.27 - (a) Esquema representativo do diagrama peritético Al-Ti (parcial) indicando as transformações que ocorrem no resfriamento.

- (b) Microestruturas resultantes da solidificação de ligas Al-Ti, em condições normais de solidificação. Em todos os casos, o Ti foi inoculado na forma de liga mãe. Fotos da autora.
- ( $b_1$ ) fase  $\alpha$  em liga Al-0,04%At Ti, 27X.
  - ( $b_2$ ) fase  $\alpha$  contendo partículas da fase  $\beta$  nos centros de grãos de  $\alpha$ , em liga Al-0,14%At Ti, 100X.
  - ( $b_3$ ) mistura de fases  $\alpha$  e  $\beta$ , em liga Al-4%At Ti, 54X.

entre um líquido e um sólido  $\alpha$ , resultando num segundo sólido  $\beta$ .

Este tipo de comportamento ocorre quando há limite de solubilidade de um tipo de átomo no líquido, mesmo antes do início da solidificação. Analisando o resfriamento do líquido de composição  $C_0$  mostrado no diagrama da Figura 1.27(a), tem-se que sua composição permanece homogênea, estando os dois componentes em solução, com a redução da temperatura, até que a curva A seja atingida. A curva A fornece o máximo teor de elemento B possível de se dissolver no líquido, em função de sua temperatura, isto é, a curva A significa o limite de solubilidade de átomos B no líquido. Uma vez atingido tal limite, se o resfriamento prosseguir, haverá formação de um sólido  $\beta$ , rico em átomos B. No caso específico do sistema Alumínio-Titânio apresentado na figura anterior, o sólido  $\beta$  é composto intermetálico  $TiAl_3$ .

Um pequeno parêntese cabe aqui, com o objetivo de caracterizar o sólido  $\beta$  do sistema Alumínio-Titânio; não se trata de uma solução sólida de átomos dos dois elementos, com composição variável numa ampla faixa de teores, dependendo da temperatura; mas trata-se de uma solução sólida definida somente para teores de 36,5 a 37,5% em peso de Titânio, independente da temperatura, solução na qual existe um certo caráter iônico na ligação metálica, o que limita o número e tipo de vizinhos de cada átomo. Desse modo, a solução resultante, chamada "composto intermetálico", se caracteriza por ter uma constituição definida por uma razão fixa entre o número de átomos dos tipos A e B. No caso do Alumínio-Titânio, tal razão é dada por 3 átomos de Alumínio para 1 de Titânio. Segundo Cottrell [37], o caráter iônico da ligação metálica que caracteriza os compostos intermetálicos, é devido à diferença de eletronegatividade entre os dois tipos de átomos envolvidos, que, embora pequena, no caso de ligação metálica, pode produzir atração entre os diferentes tipos de átomos.

Continuando, após fechar o parêntese, a análise das transformações que ocorrem no resfriamento da mistura de composição  $C_0$  tem-se: após a formação, no líquido, de sólido  $\beta$  (dendrítico, se for solução sólida; ou composto intermetálico), o líquido terá sua composição definida pela curva A enquanto o sólido formado terá composição  $C_s$ . A medida que progride o resfriamento, maior quantidade de sólido  $\beta$  de composição  $C_s$  é formada e menor a composição do líquido remanescente. À uma determinada temperatura ( $T_p$  no dia-

grama), o líquido com composição  $C_{Lp}$  reage com o sólido  $\beta$  existente formando, ao redor de partículas  $\beta$ , um sólido  $\alpha$  com composição  $C_{Sp}$ . Esta reação é chamada reação peritética.

Após a formação da primeira camada sólida  $\alpha$  sobre partículas  $\beta$ , não há mais contato líquido-sólido  $\beta$ , de modo que a solidificação progride pelo crescimento da fase  $\alpha$  formada. A composição do líquido e da fase sólida em formação, em função da temperatura do sistema, pode ser obtida diretamente do diagrama, nas curvas B e C, respectivamente. Uma vez ocorrida a transformação de todo o líquido, a estrutura final resultante poderá ser constituída unicamente de uma solução sólida  $\alpha$  contendo átomos de elementos B dissolvidos ou de uma matriz da solução  $\alpha$  contendo remanescentes partículas de sólido  $\beta$  nos centros de grãos da matriz. O primeiro caso ocorre quando, no resfriamento, há condições de ocorrência de decomposição da solução sólida ou composto intermetálico  $\beta$  com total difusão e redistribuição de átomos de B na matriz sólida  $\alpha$ . A Figura 1.27(b<sub>1</sub>) mostra a fase  $\alpha$  do sistema Alumínio-Titânio, no caso obtida da solidificação de Alumínio contendo 0,04%At de Titânio.

O segundo caso ocorre quando as condições de solidificação são tais que permitem a sobrevivência de partículas da fase  $\beta$ ; estas condições podem ser dadas por uma alta velocidade de solidificação, alto teor do elemento B, entre outros fatores. A Figura 1.27(b<sub>2</sub>) mostra a microestrutura resultante da solidificação, em condições normais, de uma liga Alumínio-0,14%At Titânio; observa-se a presença de partículas do intermetálico  $TiAl_3$  no interior de grãos da matriz  $\alpha$ .

No caso da solidificação de líquidos com teores do elemento B menores que o limite de solubilidade de átomos B no líquido A (ponto P no diagrama da Figura 1.27(a), a solução sólida  $\alpha$  é formada diretamente por solidificação do líquido, sendo a microestrutura final constituída dessa única fase (microestrutura mostrada na Figura 1.27(b<sub>1</sub>)).

Líquidos com teores de átomos B cujos valores estão entre os pontos  $P_1$  e  $P_2$  apresentados no diagrama da Figura 1.27(a), apresentam, durante o resfriamento em condições normais, os mesmos tipos de transformações que os descritos anteriormente para o líquido de composição  $C_0$ , até a temperatura  $T_p$ . A esta temperatura, o líquido ainda existente, apresentando composição  $C_{Lp}$ , solidifica

na forma de solução sólida  $\alpha$ , de composição  $C_{S_p}$ , sobre o sólido pró-peritético  $\beta$ .

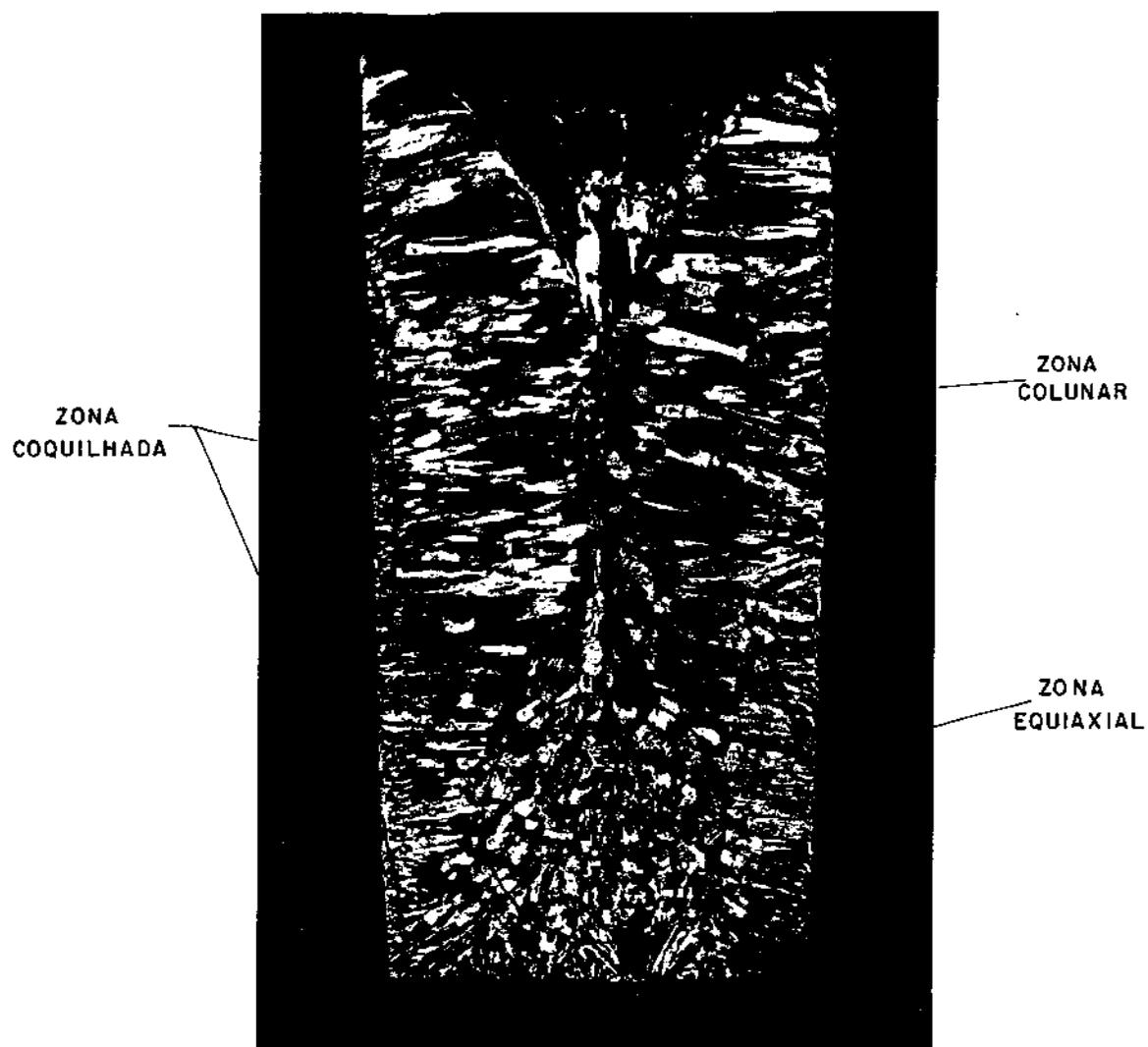
Como a quantidade de fase pró-peritética  $\beta$  é alta no líquido, devido à alta porcentagem de átomos B presentes na mistura, após a solidificação total duas fases estarão presentes:  $\alpha$  e  $\beta$ , cujas composições, em função da temperatura, são dadas pelas curvas D e E, respectivamente. No caso do sistema Alumínio-Titânio, tais fases são: solução sólida de Alumínio com átomos de Titânio dissolvido ( $\alpha$ ) e intermetálico  $TiAl_3$  ( $\beta$ ). A microestrutura resultante, neste caso, é mostrada na Figura 1.27(b<sub>3</sub>).

A obtenção em condições práticas de solidificação, de determinada microestrutura, prevista num diagrama de fases (em geral obtido em condições de equilíbrio), depende da facilidade do determinado sistema atingir as condições de equilíbrio, isto é, depende da cinética das reações envolvidas e da velocidade de resfriamento ao qual o sistema é submetido. Assim, em condições normais de solidificação, a microestrutura resultante pode ser semelhante ou totalmente diferente da prevista no diagrama de equilíbrio, dependendo da cinética das reações, caso seja rápida ou lenta.

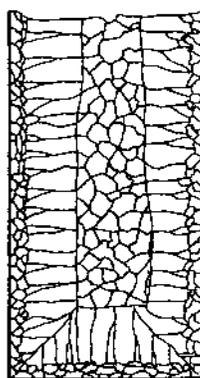
Após uma análise geral sobre a formação da microestrutura de metais, durante a solidificação, é conveniente se passar ao estudo da formação da sua macroestrutura de solidificação.

#### 4.2. MACROESTRUTURAS DE SOLIDIFICAÇÃO

Como visto anteriormente, a solidificação se processa pela ocorrência, no líquido, de núcleos sólidos com orientações cristalográficas aleatórias, os quais, crescendo com morfologia plana, celular ou dendrítica, se constituem, no final do processo, em grãos cristalinos, na maioria das vezes de dimensões macroscópicas. É chamada macroestrutura de um metal solidificado, a caracterização dos grãos cristalinos obtidos: suas dimensões, formas, distribuições e orientações cristalográficas. A Figura 1.28 mostra uma estrutura de solidificação típica obtida para um lingote, a qual apresenta grãos de diferentes dimensões e formas, agrupados em zonas bem definidas, denominadas zonas estruturais: coquilhada, colunar e equiaxial.



(a)



(b)

Figura 1.28 - (a) Macroestrutura da solidificação apresentando as possíveis três zonas estruturais. Lingote de Al obtido pela autora; dimensões reais;

(b) esquema representativo das zonas estruturais.

A presença das diferentes zonas estruturais de um metal solidificado é dependente das condições em que ocorre o processo de solidificação. Nos itens que se seguem serão analisados os mecanismos de formação das zonas estruturais, os fatores que interferem em tais mecanismos, bem como, numa etapa posterior, quais as possibilidades de se manipular, na prática de fundição, tais fatores, com o objetivo de se programar estruturas de solidificação.

#### 4.2.1. A Zona Coquilhada

Quando um metal líquido é vazado, a diferença de temperatura entre ele e as paredes do molde pode provocar, no líquido em contato com as paredes e/ou junto à esta região, o superesfriamento necessário à nucleação. É, portanto, nestas regiões que condições energeticamente favoráveis à solidificação são primeira e preferencialmente atingidas: aí surgem, heterogêneamente, os primeiros núcleos sólidos, sobre partículas de substrato presentes e/ou sobre a própria parede do molde agindo como substrato de nucleação. Segundo citação de Davies [14], a comprovação da ocorrência da formação dos grãos coquilhados por nucleação heterogênea pode ser feita pelos baixos valores de superesfriamento do líquido necessários ao início da solidificação, observados na prática.

Os núcleos formados junto às e/ou sobre as paredes do molde crescem equiaxialmente durante um breve intervalo de tempo, constituindo uma região bem definida, de grãos equiaxiais de pequenas dimensões, denominada zona coquilhada.

##### i) Mecanismos de formação da zona coquilhada

- A primeira explicação do mecanismo de formação da zona equiaxial periférica foi dada por Henzel [38]: os grãos são originados por nucleação copiosa em uma camada de líquido superesfriado existente junto às paredes do molde. A nucleação ocorre sobre substratos de nucleação, que podem ser partículas presentes no líquido e/ou as paredes do molde.

- Chalmers [5] mais tarde corrobora tal explicação e analisa parâmetros tecnológicos e metalúrgicos que interferem no mecanismo.

- Em trabalho posterior, Bower e Flemings [39] afirmam que a zona coquilhada é formada por algum mecanismo de multiplicação dos cristais inicialmente formados. Tal multiplicação ocorre por separação de ramos dendríticos dos cristais, provocada pela presença de convecção no líquido. Ainda segundo os autores, na ausência de convecção não há a formação de zona coquilhada.

- Biloni e Morando [40], analisando a microestrutura interna dos grãos da zona coquilhada, verificam que tanto a nucleação copiosa quanto o mecanismo de multiplicação cristalina são responsáveis pela formação da zona coquilhada. Estes autores afirmam que a maior ou menor participação de cada um dos mecanismos depende das condições de extração de calor pelo molde. Assim, quando estas condições são favorecidas o mecanismo de nucleação copiosa é o responsável pela formação da zona coquilhada, enquanto que em sistemas com baixa taxa de extração de calor, grãos coquilhados de pequenas dimensões só são obtidos na presença de convecção no líquido, isto é, por multiplicação cristalina.

- Ainda um outro mecanismo de formação da zona coquilhada foi proposto por Ohno [41]. Segundo este autor a zona coquilhada é formada pela precipitação de grãos de pequenas dimensões nucleados sobre as paredes do molde, em regiões mais drasticamente resfriadas (topo do lingote, principalmente), para a região de líquido adjacente à essas paredes. Ohno, através de observações experimentais, refuta a possibilidade de nucleação numa camada de líquido na frente da parede do molde, o qual não está, portanto, em contato direto com esta parede. Ainda de acordo com o autor, a separação dos cristais da parede se dá por ação de convecção devida às flutuações térmicas e/ou turbulências no líquido. Para que tal mecanismo ocorra é necessário ainda que a presença de soluto no líquido provoque o "necking" (empescoçamento) dos cristais presentes na parede do molde. A Figura 1.29 ilustra o mecanismo da separação proposto por Ohno.

De acordo com a Figura 1.29(a), os cristais separados da parede do molde são arrastados por correntes convectivas, auxiliando a separação de novos cristais formados, numa espécie de reação em cadeia. Na Figura 1.29(b) é mostrado com detalhe a ocorrência de "necking" nos cristais formados nas paredes do molde. Tal "necking" ocorre como consequência da segregação de soluto durante a solidificação: nas regiões próximas à base do cristal, a redis-

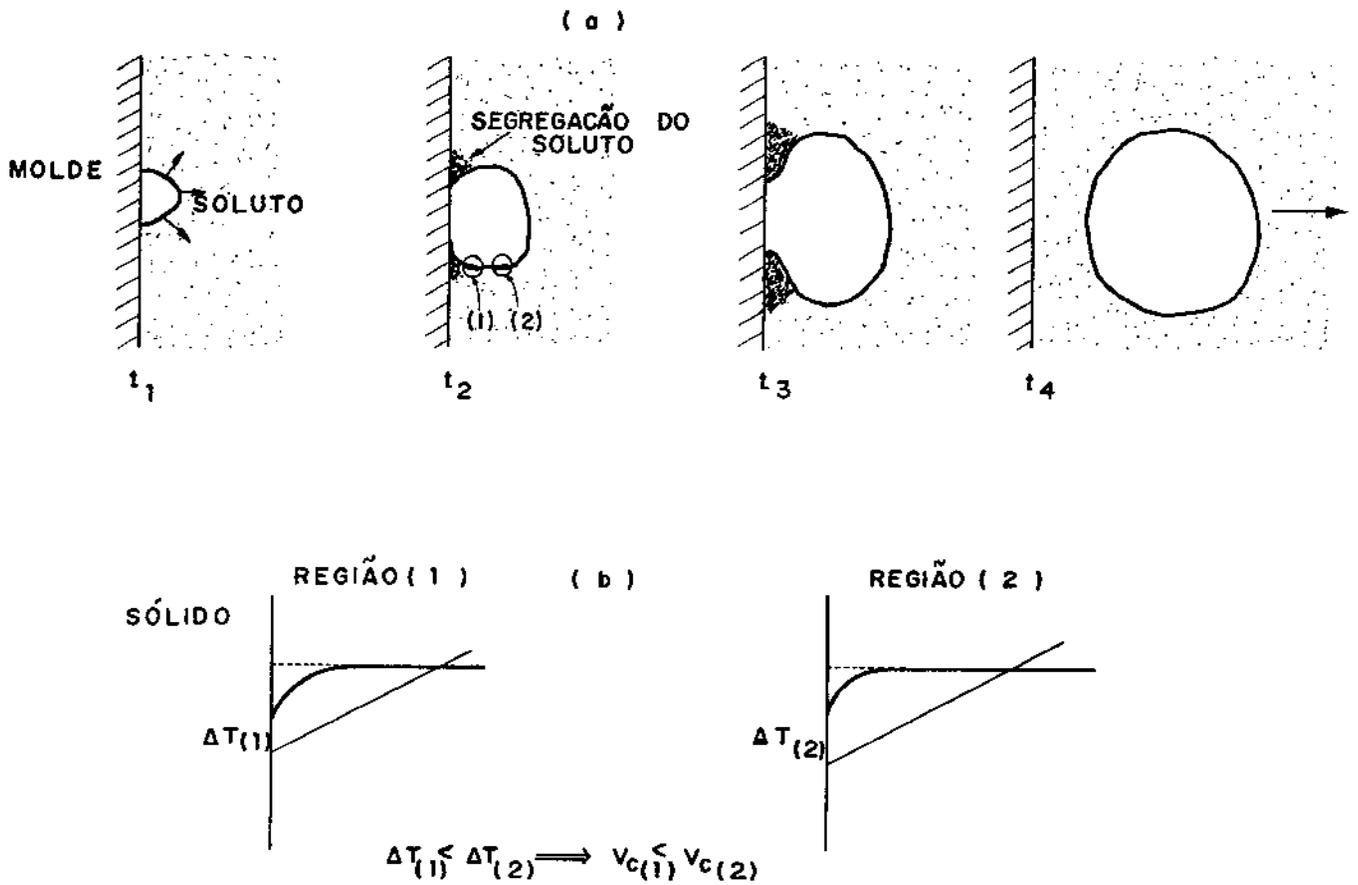


Figura 1.29 - Mecanismo da separação, proposto por Ohno [41] [36]

- (a) ocorrência de "necking" nos cristais formados nas paredes do molde.
- (b) perfil de temperaturas liquidus na frente da interface de solidificação, para as regiões (1) e (2).  $V_c$  = velocidade de crescimento.

tribuição do soluto segregado é dificultada pela presença da parede do molde, assim, esta região da interface sólida estará submetida a um superesfriamento menor que a interface sólida da região do cristal mais avançada para o interior do líquido, conforme mostrado na Figura 1.29(c). A base do cristal terá, conseqüentemente, baixa velocidade de crescimento, o qual ocorre de maneira preferencial lateralmente, originando a morfologia indicada.

Um cristal com tal morfologia é facilmente separado da parede do molde.

Lingotes obtidos em condições práticas de fundição podem apresentar zonas coquilhadas de diferentes espessuras, com grãos de diferentes dimensões, em cada caso; ou mesmo não apresentar esta zona, dependendo das condições operacionais e das características metalúrgicas de cada sistema metal-molde, como será analisado a seguir.

ii) Fatores que interferem na formação da zona coquilhada.

Como visto, três mecanismos básicos podem atuar na formação da zona coquilhada: nucleação copiosa na parede do molde e numa região do líquido próxima a ela, multiplicação dos cristais formados nos instantes iniciais, devido à separação de ramos dendríticos, e geração e separação contínua de cristais nas paredes do molde. Portanto, a presença e características da zona coquilhada dependem da eficiência de atuação desses mecanismos.

Para a ocorrência do primeiro mecanismo citado, o de nucleação copiosa, é necessário, segundo seus autores, que:

- exista na frente da interface metal/molde, nos instantes iniciais da solidificação, uma zona de líquido com superesfriamento necessário à nucleação. A existência desse superesfriamento depende das condições de transferência de calor do sistema em questão: material do molde (maior o coeficiente de extração de calor pelo molde, maior o volume do líquido superesfriado próximo às suas paredes, favorecendo nucleação copiosa) [5]; metal (maior a facilidade de liberação de calor latente gerado na solidificação, maior o tempo de manutenção do líquido em condições de nucleação, favorecendo a zona coquilhada [5]); temperatura do molde (se aquecido antes do vazamento do metal, menor a taxa de extração de ca-

lor inicial e do calor latente gerado, desfavorecendo a zona coquilhada [ 5 ]); superaquecimento do líquido no vazamento (maior o superaquecimento, maior a temperatura do molde no instante da solidificação, desfavorecendo a zona coquilhada [ 5 ]); coeficiente de transmissão de calor da interface metal/molde (maior o coeficiente, maior a densidade de núcleos inicialmente formados, portanto, favorecida a zona coquilhada [42]);

- existam, no líquido superesfriado, substratos de nucleação heterogênea eficientes àquele superesfriamento, o qual é consequência das condições vistas no item anterior, ou que a própria parede do molde seja um adequado substrato de nucleação [ 5 ].

Além destes fatores necessários, a ocorrência de superesfriamento constitucional no líquido, pela presença de soluto, favorece a zona coquilhada pois pode provocar condições de nucleação adiante de cristais já formados, aumentando a frequência da nucleação copiosa [ 5 ].

Para a ocorrência do mecanismo de multiplicação dos cristais formados nas paredes do molde ou por nucleação copiosa de uma região de líquido próxima à estas paredes, é necessário, segundo os defensores de tal mecanismo, que:

- existam correntes de convecção, ocasionadas pelo procedimento de vazamento, no líquido nos instantes iniciais da solidificação;

- o superaquecimento do líquido no vazamento não seja excessivo, pois neste caso, as correntes convectivas seriam eliminadas antes de surgirem os primeiros núcleos sólidos.

Além desses fatores necessários, a rugosidade superficial do molde também interfere na formação da zona equiaxial: segundo Campos e Biloni [42] a rugosidade das paredes internas do molde desfavorece a zona coquilhada pois a densidade de núcleos inicialmente formados diminui, uma vez que a nucleação ocorre preferencialmente nos picos da rugosidade, onde a taxa de extração de calor é mais acentuada, e não em toda a extensão da parede.

Para o mecanismo de formação de zona equiaxial baseado somente na separação de cristais formados no líquido em contato com a parede do molde, ocorrer com eficiência, é necessário, segundo seus autores [11] [36], que:

- exista uma alta densidade de cristais formados inicialmente na parede do molde. Para que tal ocorra é necessário que exista bom contato entre o líquido e o molde, isto é, que haja uma grande quantidade de "locais de nucleação" (a presença de soluto pode diminuir a tensão superficial do líquido facilitando tal contato e favorecendo a nucleação inicial);

- exista no líquido um tipo e um teor de soluto adequados para provocar "necking" nos cristais formados nas paredes do molde, segundo indicado na Figura 1.29;

- os cristais inicialmente formados nas paredes sejam rapidamente removidos, dando condições de novos cristais serem formados, assim continuamente. Se os cristais iniciais não forem rapidamente separados, pode haver a formação de uma camada sólida estável ao longo da parede do molde, pelo crescimento lateral desses cristais, segundo mostrado na Figura 1.20(a) e (b), cessando a possibilidade de formação de zona equiaxial. Assim, altas taxas de extração de calor inicial são desfavoráveis à zona coquilhada, pois provocam uma alta taxa de crescimento dos núcleos iniciais, possibilitando a rápida formação da capa sólida. Segundo Ohno [36] o efeito pode ser eliminado se a parede interna da coquilha apresentar rugosidade, dificultando a junção dos cristais.

- exista convecção suficiente para separar os cristais da parede do molde; a convecção pode ser proveniente da operação de vazamento bem como de gradientes térmicos no líquido.

A ação combinada dos fatores metalúrgicos e operacionais analisados determinarão as características da zona coquilhada.

O crescimento equiaxial dos grãos formados por um rápido resfriamento do líquido nos instantes iniciais da solidificação rapidamente é interrompido pela alta direcionalidade do fluxo de calor sendo retirado do sistema pelas paredes do molde e pela superfície livre do líquido. O crescimento sólido passa a ser direcional, dando origem à zona estrutural seguinte.

#### 4.2.2. A zona colunar

A zona colunar é constituída de grãos alongados na direção de fluxo de calor sendo extraído do líquido, isto é, normal às

paredes do molde. Tais grãos possuem dimensão muito maior que os grãos da zona coquilhada, apresentando ainda direções cristalográficas fortemente orientadas.

i) Mecanismos de formação da zona colunar

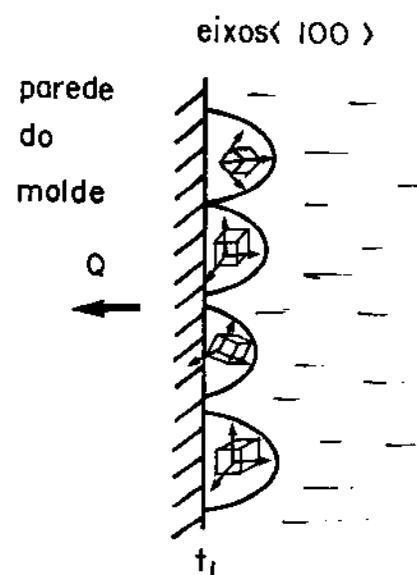
- A primeira explicação sobre a formação da zona colunar foi dada por Walton e Chalmers [43], os quais verificaram a existência de direções preferenciais de crescimento bem definidas para um determinado cristal. Segundo estes autores, em teoria ainda atualmente aceita, os grãos colunares são formados a partir do crescimento seletivo e em direção preferencial, de determinados grãos da zona coquilhada.

A Figura 1.30 ilustra o processo. Os grãos coquilhados nucleados nas paredes do molde e/ou numa região adjacente a elas, possuem orientações cristalográficas aleatórias, como visto anteriormente. É sabido, no entanto, que um sistema cristalino possui direções preferenciais de crescimento, relacionadas geralmente com planos cristalinos mais compactos (por exemplo, no caso de cristais cúbicos de face centrada, a direção preferencial de crescimento é  $\langle 100 \rangle$ , eixo da pirâmide formada por 4 planos compactos  $\{111\}$ ).

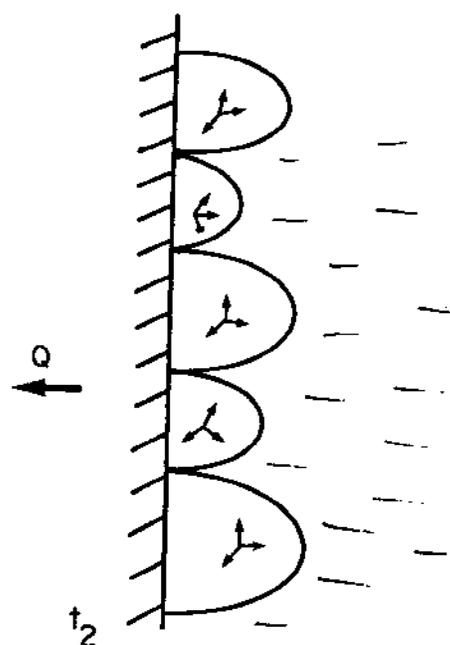
Nos instantes iniciais da solidificação, os cristais crescem com maior velocidade lateralmente, uma vez que as paredes do molde e as regiões adjacentes a elas são as de menor temperatura. Uma vez formada uma camada sólida ao longo da parede, o sólido deverá crescer para a frente do líquido: neste momento, os cristais que possuírem direção preferencial de crescimento o mais paralelo ao fluxo de calor, crescerá mais rapidamente que um vizinho com orientação desfavorável, chegando, depois de um determinado tempo, a suprimi-lo.

Os grãos coquilhados "sobreviventes" a tal crescimento seletivo, se desenvolverão formando a zona colunar. O crescimento colunar implica, portanto, numa redução do número de cristais, num conseqüente aumento das dimensões dos grãos resultantes e num forte direcionamento na orientação cristalográfica.

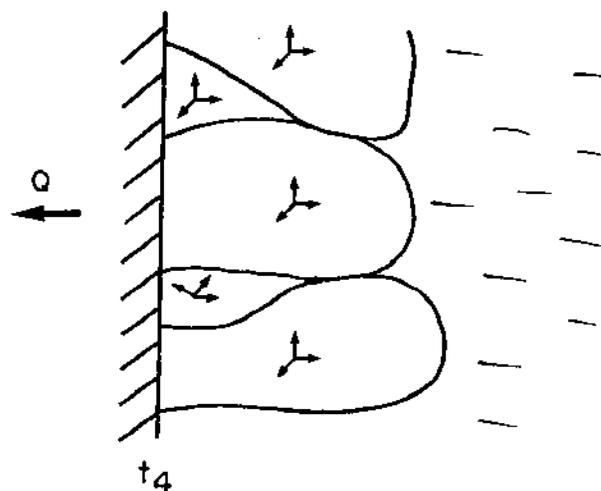
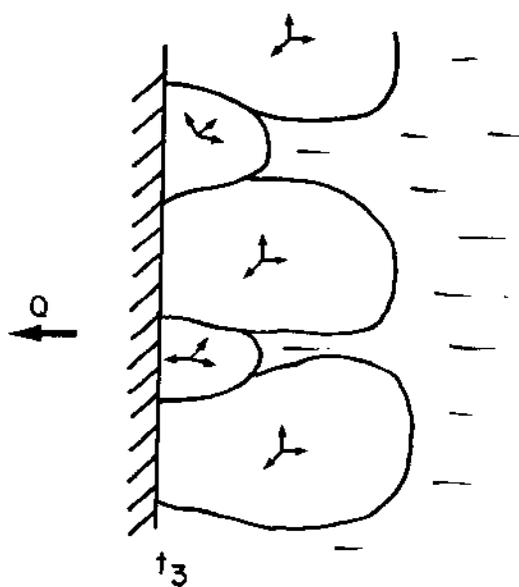
- Em trabalhos posteriores, Biloni [44] [45] e Chalmers [45] verificaram a presença de grãos equiaxiais de pequenas dimensões no interior da zona colunar, sugerindo que nem todos os



GRÃOS COQUILHADOS COM ORIENTAÇÃO ALEATÓRIAS



GRÃOS COQUILHADOS COM ORIENTAÇÕES FAVORÁVEIS TEM MAIOR VELOCIDADE DE CRESCIMENTO



SUPRESSÃO DOS GRÃOS COM ORIENTAÇÃO NÃO FAVORÁVEL - CRESCIMENTO COLUNAR

Figura 1.30 - Esquema representativo da formação da zona colunar, a partir do crescimento seletivo de grãos coquilhados, para um sistema CFC.

grãos da zona colunar são originários de grãos coquilhados. Tais autores sugerem que, de acordo com Southin [46], há possibilidade de formação de grãos equiaxiais na zona colunar, por decantação de sólido formado na superfície livre do líquido. Tal mecanismo será analisado com maior detalhe na análise da formação da zona equiaxial central.

Os grãos da zona colunar crescem até que sejam barrados por grãos equiaxiais crescendo no líquido à sua frente, isto é, a zona colunar se desenvolve até que condições de formação da zona estrutural seguinte sejam atingidas. A espessura da zona colunar depende, portanto, das condições de formação da zona equiaxial central, as quais serão analisadas em item posterior.

#### ii) Fatores que interferem na formação da zona colunar

Uma vez que, como visto, a zona colunar é o resultado de uma alta direcionalidade no fluxo de calor sendo retirado, as características térmicas do sistema metal/molde são as que predominantemente interferem na zona colunar. Assim, podemos dizer que:

- uma alta taxa de extração de calor (melhor contato térmico metal/molde, maior coeficiente de transferência de calor do material do molde), favorece a zona colunar [47];

- alta temperatura de vazamento favorece a zona colunar [14] [5] [17]. Baixas temperaturas de vazamento podem rapidamente produzir condições de nucleação em um grande volume de líquido, chegando a não possibilitar a formação de zona colunar, por formação de zona equiaxial já nos instantes iniciais de solidificação. Esse efeito é particularmente viável em lingotes de pequenas dimensões. Segundo Chalmers [5], no caso de alta temperatura de vazamento, os primeiros grãos coquilhados nas paredes do molde são refundidos imediatamente; os cristais que podem ser nucleados nesta região quando condições térmicas para isto são novamente atingidas, terão baixa velocidade de crescimento. Os grãos colunares resultantes nestas condições serão de grande dimensões e originados diretamente da parede do molde, sem crescimento competitivo.

- a presença de soluto no líquido desfavorece a zona colunar uma vez que incentiva a ocorrência de superesfriamento cons

titucional, possibilitando a nucleação de grãos equiaxiais na frente da zona colunar, bem como favorece a formação de ramificações dendríticas e, portanto, a ocorrência de nucleação de grãos equiaxiais por mecanismos de multiplicação cristalina (mecanismos de formação da zona equiaxial central que serão analisados posteriormente). Metais puros, por este motivo, apresentam geralmente uma estrutura constituída somente por grãos colunares, como consequência da inabilidade do sistema em produzir zona equiaxial [14];

- a presença de agitação no líquido desfavorece a zona colunar uma vez que ativa mecanismos de formação da zona equiaxial central. Como dito anteriormente, a zona colunar é limitada pela formação da zona estrutural seguinte: a zona equiaxial central.

#### 4.2.3. A zona equiaxial central

A zona equiaxial central é caracterizada por grãos que crescem com direções cristalográficas aleatórias, isto é, por grãos equiaxiais, e com dimensões maiores que os da zona coquilhada. A origem de tais grãos é ainda assunto de controvérsias entre vários autores, os quais no entanto, concordam que, basicamente, são três as suas prováveis fontes: a zona seria formada por nucleação direta do líquido na frente da zona colunar em crescimento; e/ou a partir da ruptura da própria zona colunar e/ou ainda por crescimento de cristais originados em outra região do líquido e arrastados até o centro do lingote, onde cresceriam.

A maneira como tais fontes atuam são explicadas nos mecanismos apresentados a seguir, segundo propostas de seus autores.

##### i) Mecanismos de formação da zona equiaxial

- Um dos clássicos mecanismos de formação de grãos equiaxiais é apresentado por Winegard e Chalmers [48]: estes autores, observando a ausência de zona equiaxial central em lingotes de metais puros e que o aumento do teor de soluto no líquido favorece o aparecimento de grãos equiaxiais, propõem que tais grãos são nucleados diretamente no líquido adiante da zona colunar em crescimento. A rejeição de soluto na frente da interface de crescimento colunar possibilita a ocorrência de superesfriamento constitucional do líquido nesta região, tornando viável a nucleação sobre partículas de

de substratos inoperantes a baixos superesfriamentos.

Segundo os autores, é possível ocorrer localmente, em determinadas condições (alto teor de soluto, baixa taxa de difusão do soluto no líquido, gradientes térmicos adequados), superesfriamento constitucional suficiente para provocar mesmo nucleação homogênea na frente da interface de solidificação.

Os grãos formados com orientações cristalográficas aleatórias crescem equiaxialmente, com morfologia dendrítica, uma vez que a solidificação ocorre na presença de superesfriamento constitucional.

O aparecimento de grãos equiaxiais centrais se dá, portanto, nos instantes finais da solidificação, quando altos gradientes de soluto são atingidos no líquido na frente da zona colunar. O crescimento colunar cessa ao ser bloqueado pelos grãos equiaxiais.

A Figura 1.31, ilustra a formação da zona equiaxial, segundo Chalmers.

Posteriormente, Chalmers [49] e Chalmers e Biloni [50] consideram tal mecanismo inadequado para explicar observações experimentais: curvas de resfriamento obtidas por termopares colocados nas regiões centrais de lingotes, registram recalescência (produzida pela liberação de calor latente devido à nucleação direta) neste local, somente em determinadas condições. Tais condições são: resfriamento unidirecional em líquido livre de convecção (para experimentos feitos com ligas de Alumínio-Cobre). Somente neste caso o superesfriamento constitucional produzido se mostra suficiente para provocar nucleação (heterogênea) na frente da zona colunar.

Para lingotes solidificados em condições normais, nenhuma alteração na curva de resfriamento das regiões centrais do líquido, o que indicaria nucleação neste local, pode ser observada para diferentes temperaturas de vazamento; deduz-se que não ocorre nucleação na frente da interface sólida já existente. A presença da zona equiaxial nestes casos, é explicada pelos autores por meio do mecanismo conhecido como do "big-bang": no vazamento, núcleos coquilhados são formados nas paredes do molde e numa região de líquido adjacente à ela. Os cristais que nucleam em contato com as paredes do molde crescem devido à condução de calor, provocando, por rejeição de soluto, uma zona de líquido superesfriada constitu

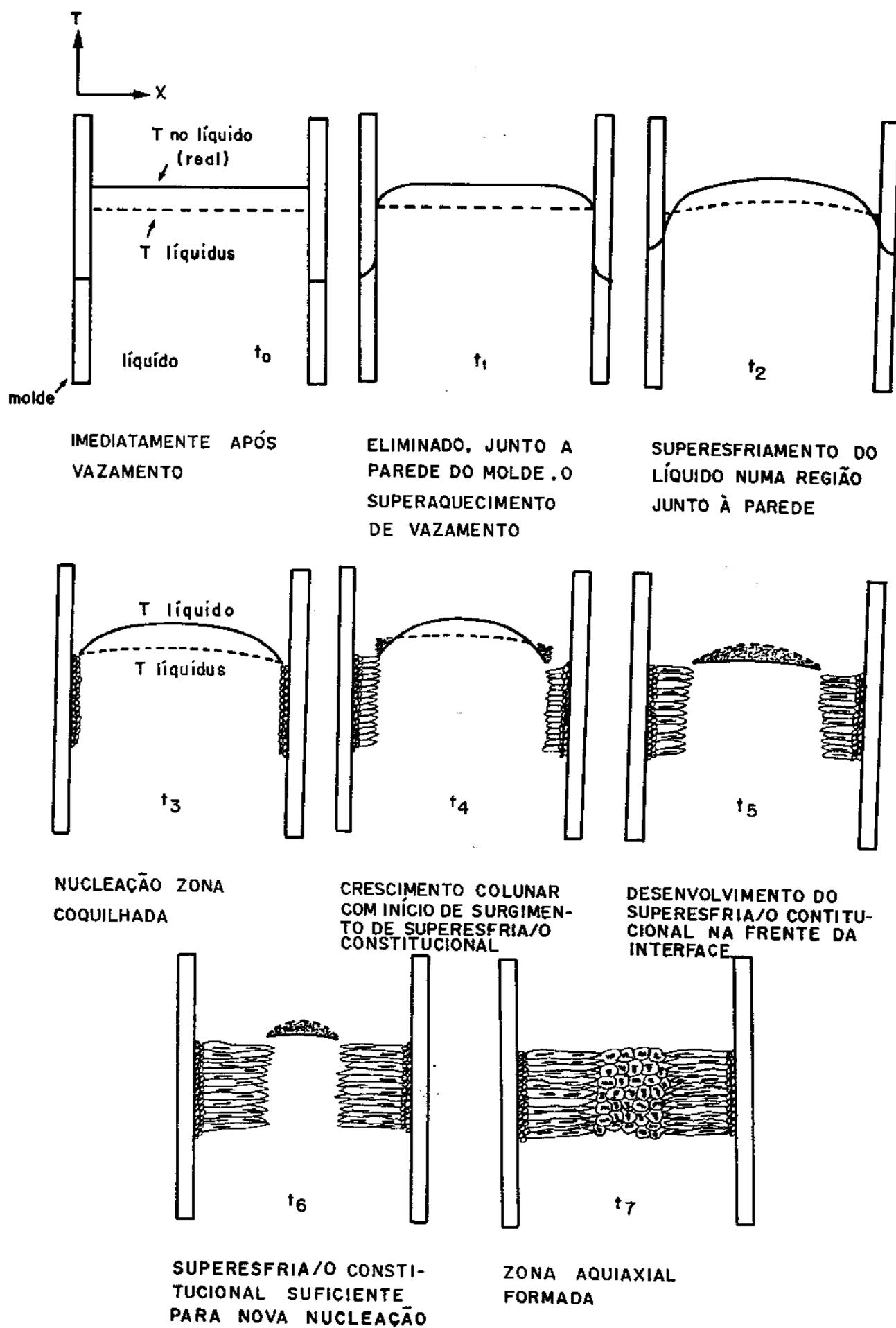


Figura 1.31 - Provável seqüência de eventos durante a solidificação de um lingote, segundo Chalmers [49].

cionalmente, possibilitando a sobrevivência dos núcleos aí formados pelo coquilhamento inicial. Tais núcleos continuam sobrevivendo no líquido, crescendo equiaxialmente pois não estão em contato direto com a frente colunar de solidificação, a qual rapidamente se formou a partir dos cristais da parede do molde. Os grãos equiaxiais em formação são mantidos "flutuando" na frente da zona colunar em progresso, até que seu crescimento impinge o final do desenvolvimento dessa zona.

A ocorrência desse mecanismo seria dependente, portanto, da existência de condições de formação de cristais coquilhados nos instantes iniciais da solidificação, bem como de condições de sobrevivência desses cristais na frente da interface sólida. No entanto, os autores observam a presença de zona equiaxial central em lingotes vazados com alta temperatura. Nestes casos explicam a formação de grãos equiaxiais pelo mecanismo de multiplicação cristalina, que será visto a seguir.

- Jackson e colaboradores [5] mostram, através de observação direta da solidificação de materiais orgânicos que, além dos dois mecanismos apresentados, um terceiro atua na formação de grãos equiaxiais centrais, neste caso originados a partir da zona colunar: partes de ramificações dendríticas secundárias podem ser refundidas, na sua junção com o ramo principal, sendo liberadas para a frente da interface de solidificação, onde crescem equiaxialmente. O mecanismo é chamado de multiplicação cristalina.

Segundo os autores, a interação entre fluxos de calor e de massa no interior do sólido sendo formado pode ocasionar regiões sólidas com alta concentração de soluto (e conseqüente baixa temperatura de fusão) aliada à altas temperaturas. Esta situação ocorre, como mostrado na Figura 1.32, em regiões críticas para a difusão de calor e de soluto, como a base de ramos secundários de dendritas, ocasionando sua fusão e liberação de partes sólidas.

Ainda segundo os autores, o mecanismo de multiplicação cristalina pode mesmo ocorrer em metais com baixo teor de soluto ou metais comercialmente puros. Nestes casos o fator preponderante seria o acúmulo de calor na junção de ramos dendríticos secundários ao principal, por efeito geométrico: pequenos raios de curvaturas dificultam o fluxo de calor, aquecendo a região e provocando sua fusão, já que é o local com maior nível de impurezas, e portanto, menor temperatura de fusão.

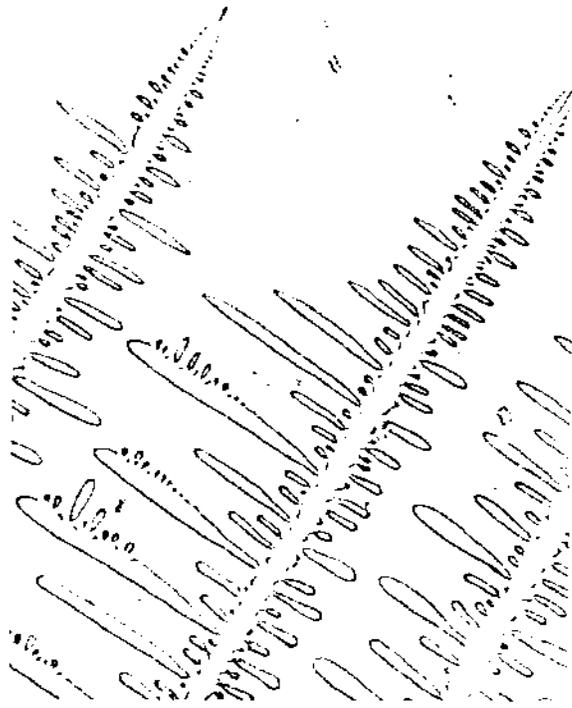


Figura 1.32 - Foto mostrando a possibilidade de separação de ramos dendríticos secundários, dos principais, por refusão de sua base; segundo Jackson [51].

Os ramos dendríticos separados da zona colunar devem encontrar condições de crescimento no líquido na frente da interface sólida, a fim de vir a constituir a zona equiaxial central.

- Estes três mecanismos de formação de grãos equiaxiais são refutados por Southin [46] que propõe um diferente mecanismo: os grãos equiaxiais centrais são formados a partir de dendritas ou parte de dendritas precipitadas de superfície livre para o interior do líquido, onde cresceriam constituindo a zona central. O mecanismo é válido para metais comercialmente puros e na presença de soluto.

Segundo o autor, existe uma quarta zona estrutural, além das três tradicionalmente descritas, em lingotes solidificados em condições normais: esta zona se constitui numa camada de grãos de grandes dimensões, com estrutura dendrítica grosseira, a qual acompanha o perfil do rechupe do lingote.

Tal camada é originada na superfície livre do líquido por nucleação de baixa frequência, pois o superesfriamento aí atingido não é elevado, uma vez que a retirada de calor se dá predominantemente por radiação. Os grãos nucleados crescem dendriticamente, desenvolvendo dendritas grosseiras devido à baixa taxa de extração de calor.

Southin propõe que pequenas vibrações na superfície do líquido, ou o próprio peso do sólido formado ou ainda a ruptura intergranular dessa camada sólida por imposição da retração para a formação do rechupe, possibilitam a queda de parte ou de dendritas para o líquido da frente da zona colunar em crescimento. Tais dendritas, em contato com o sólido já formado, têm seu calor rapidamente retirado por condução e tendem a crescer na direção do fluxo de calor (não há necessidade, portanto de superesfriamento do líquido na frente de solidificação). O autor verifica que os grãos equiaxiais têm forma de "cometa": forma aproximadamente equiaxial com um alongamento na mesma direção da zona colunar. Em análises de microestrutura observa que tais "cometas" apresentam na região aproximadamente equiaxial uma estrutura dendrítica semelhante à da 4ª zona estrutural, e no alongamento, uma estrutura dendrítica semelhante à da zona colunar indicando semelhantes condições de crescimento. Estes dados levam à formulação de sua teoria sobre a formação da zona equiaxial central, a qual é conhecida como teoria do "showering": o crescimento tendenciosamente colunar de um cristal vindo da super

fície livre é barrado pela presença de outros, precipitando continuamente. À medida que a quantidade de cristais em queda aumenta, menor a tendência dos grãos equiaxiais apresentarem forma de cometa. Em condições práticas de solidificação, geralmente formas predominantemente equiaxiais são obtidas para os grãos da zona estrutural central.

- Ohno [36] [52], através da observação direta da solidificação de metais, propõe um novo mecanismo de formação da zona equiaxial central, ao qual dá o nome de teoria da separação. Segundo o autor, os grãos equiaxiais são formados pelo crescimento de cristais coquilhados nas paredes do molde, daí separados e levados para o interior do líquido por correntes de convecção.

De acordo com o explicado anteriormente para a formação da zona coquilhada, os cristais nucleados em contato com a parede do molde, mais precisamente na região mais drásticamente resfriada (na superfície livre do líquido, junto à parede do molde), ao crescerem desenvolvem "necking" por efeito de rejeição de soluto, possibilitando sua fácil remoção das paredes. Para a atuação do mecanismo, é necessário que haja, portanto, condições de nucleação de grãos coquilhados, teor de soluto suficiente para produzir "necking" rápida separação desses cristais iniciais (se houver rápido crescimento lateral dos cristais iniciais, uma camada sólida estável é formada, impedindo a separação e nucleação de outros cristais), e condições térmicas no líquido para a sobrevivência dos cristais separados.

Segundo o autor, a zona colunar é formada quando decrescem as convecções no líquido (térmica e turbulência de vazamento), isto é, quando cessa a separação e camada sólida estável é formada. Inicia-se o crescimento colunar com os cristais separados sobreviventes crescendo equiaxialmente no líquido à sua frente.

O mecanismo da separação foi detalhadamente explicado em item anterior e esquematizado na Figura 1.29.

Além desses cinco mecanismos de formação da zona equiaxial central propostos, há ainda dois outros, um dos quais amplamente ativado na prática e outro de menor importância, pois de condições especiais de ativação.

- O primeiro deles é o de nucleação extensiva: os grãos equiaxiais são nucleados diretamente no líquido, quando potentes substratos de nucleação estão presentes. A nucleação sobre substrato

tos eficientes requer condições energéticas pouco severas, podendo ocorrer extensivamente, isto é, em todo o volume de líquido ao mesmo tempo, desde que haja superesfriamento suficiente (geralmente pequeno). Assim, núcleos sólidos surgem em todo o volume líquido, crescendo de maneira equiaxial e simultaneamente, suprimindo a possibilidade de crescimento colunar.

A nucleação extensiva pode ocorrer também via coquilhamento, em lingotes de pequenas dimensões, isto é, a estrutura pode se apresentar totalmente equiaxial devido a forte coquilhamento nos estágios iniciais da solidificação: a zona equiaxial central e a periférica não têm distinção entre si.

Quando o mecanismo de nucleação cristalina é eficientemente ativado, estruturas totalmente equiaxiais são obtidas, dependendo as dimensões finais dos grãos do número de cristais surgidos inicialmente, isto é, da potência do substrato como promotor de nucleação heterogênea.

— Um mecanismo de formação de grãos equiaxiais centrais pouco considerado, por passível de ativação somente em condições muito especiais, também deve ser citado: é o da possibilidade de redução da energia necessária à nucleação por aumento da pressão do líquido. Segundo Lane e colaboradores [53] a aplicação de ultrassom ou ondas de alta frequência pode provocar cavitação (queda brusca de pressão) em pontos do líquido; cavitação pode ainda ocorrer como consequência de contração de solidificação não alimentada por líquido. Esses autores e ainda Hunt e Jackson [54] verificaram alta taxa de nucleação em líquidos submetidos à condições de ocorrência de cavitação. Hunt e Jackson explicam o fenômeno da seguinte maneira: o colapso de cavidades de baixa pressão provoca um violento acréscimo (da ordem de  $10^5$  atm) da pressão neste local, provocando a nucleação do líquido aí existente, uma vez que a temperatura de solidificação aumenta (e portanto o superesfriamento necessário à nucleação diminui) com o aumento de pressão. Este fenômeno está de acordo com a clássica equação de Classius-Clapeyron.

A possibilidade de ocorrência de nucleação no interior do líquido, em locais não preferenciais e independentes da zona colunar existente, pode ter como consequência a formação de zona equiaxial central.

Southin [55] também observa a formação de zona equiaxial

em sistemas que apresentam interface de crescimento plana ou celular, quando submetidos às condições de ocorrência de cavitação no líquido. Segundo este autor, a presença de cavitação pode provocar erosão e fragmentação do sólido formado, liberando partículas que crescem na frente da interface de solidificação, constituindo a zona equiaxial.

ii) Fatores que interferem na formação da zona equiaxial central.

De acordo com os mecanismos apresentados no item anterior, a presença, extensão e dimensões de grãos equiaxiais centrais em lingotes dependem, de uma maneira geral, da satisfação de 4 condições básicas:

- condições de nucleação em determinadas circunstâncias: 1) intensa nos estágios iniciais do resfriamento; 2) durante todo o tempo de solidificação, na superfície livre do líquido; 3) extensiva em todo o volume de líquido, já nos primeiros estágios da solidificação; ou ainda 4) localmente por efeito de cavitação.

- condições de geração de novos núcleos sólidos a partir da própria zona colunar em crescimento;

- condições de arraste dos grãos ou partículas sólidas desprendidas da zona coquilhada ou da superfície livre do líquido ou ainda da zona colunar, para o líquido da frente da interface de crescimento;

- condições de sobrevivência e crescimento dos grãos ou partículas sólidas arrastadas, no líquido adiante da zona colunar.

A satisfação da parte ou de todas estas condições, a qual tem como consequência a presença de zona equiaxial central no lingote, depende, por sua vez, das características do sistema metal/molde e das condições operacionais do lingotamento consideradas.

Assim, podemos dizer que:

- moldes com alto coeficiente de extração de calor podem auxiliar o coquilhamento inicial, incentivando o mecanismo do "big-bang" e também o da separação. No entanto, excessivamente altos valores podem prejudicar a formação da zona equiaxial pois pode ocasionar a rápida formação de uma camada sólida estável na parede do molde, fazendo cessar a "geração de cristais", segundo propõe Ohno

[52]. Além disso, excessivamente altas taxas de extração de calor podem provocar altos gradientes térmicos no líquido na frente da interface de solidificação, podendo comprometer a sobrevivência de grãos ou partículas sólidas desprendidas e vindas de outras regiões.

Podem, ainda, impingir uma alta direcionalidade no fluxo de extração de calor, provocando um rápido crescimento colunar, que pode eliminar a possibilidade do crescimento de grãos equiaxiais. Uma interface plana de crescimento, sem portanto, possibilidade de ocorrência de multiplicação cristalina, pode ocorrer, principalmente se os níveis de soluto no líquido forem reduzidos.

É ainda conveniente destacar, quanto ao aspecto da taxa de extração de calor pelo molde, a importância do coeficiente de transmissão de calor da interface metal/molde. Como visto anteriormente, na análise dos fatores que interferem na formação da zona coquilhada, esta e portanto a zona equiaxial, são favorecidas por altos coeficientes, isto é, bom contato metal/molde.

- A presença de rugosidade nas paredes internas do molde prejudica o coquilhamento e, como consequência, a formação da zona equiaxial, segundo Prates e Biloni [42]. No entanto, para Ohno [36] a presença de rugosidade é fundamental para o impedimento da formação da camada sólida estável logo no início da solidificação; tal camada faria cessar o fornecimento de cristais para a zona equiaxial.

- Alto superaquecimento do líquido no vazamento pode desfavorecer a zona equiaxial uma vez que prejudica o coquilhamento inicial, além de possibilitar a eliminação de correntes no líquido devido à turbulências no vazamento, antes do desprendimento das partículas sólidas responsáveis pela formação da zona equiaxial. Também são reduzidas as correntes de convecção provocadas por gradientes térmicos no líquido. Deste modo pode ser prejudicado o arraste dos núcleos da zona equiaxial, os quais, se ficarem em contato com a zona colunar, podem também crescer direcionalmente, devido à extração de calor por condução com o sólido da zona colunar, segundo Southin [46].

- Moldes de pequenas dimensões podem permitir a obtenção de estruturas totalmente equiaxiais devido ao rápido resfriamento e baixos gradientes térmicos existentes no líquido, desse modo co-

quilhamento numa ampla camada de líquido pode ocorrer, ou mesmo a nucleação extensiva em todo o volume líquido.

- A presença de substratos de nucleação, além de auxiliar na formação da zona coquilhada, segundo Chalmers [5] e Henzel [38], principalmente quando de baixa potência (neste caso necessitam dos altos superesfriamentos existentes próximo à parede do molde), são determinantes para a nucleação extensiva de grãos equiaxiais no interior do líquido. As características da zona equiaxial, neste caso, dependerão essencialmente da eficiência do substrato utilizado.

- A presença de soluto no líquido é necessária para a ocorrência de zona equiaxial, segundo Ohno [52], já que, como visto anteriormente, a separação de grãos inicialmente formados nas paredes do molde depende do estreitamento de sua base ("necking") provocada por acúmulo de soluto no líquido junto a esse local. A necessidade de ocorrência de "necking" é também fator necessário para a formação da zona equiaxial segundo o mecanismo proposto por Jackson e colaboradores [51].

O aumento do teor de soluto no líquido auxilia o surgimento da zona equiaxial ainda por incentivar a ramificação de dendritas em crescimento e, com isso, possibilitar a atuação do mecanismo de multiplicação cristalina.

Além desses efeitos, a presença de soluto produzindo uma zona de líquido superesfriada constitucionalmente, na frente da interface de crescimento, aumenta a possibilidade de sobrevivência, nessa região, dos núcleos da zona equiaxial, vindos de outras regiões.

Os efeitos decorrentes da presença de soluto são determinados principalmente pelo seu coeficiente de difusão no líquido. Assim, uma rápida difusão tende a minimizar seus efeitos, uma vez que dificulta a ocorrência de superesfriamento constitucional, desestimulando a ativação de mecanismos de formação de zona equiaxial.

- Baixos coeficientes de difusão do soluto no sólido, aliados a reduzidas taxas de extração de calor favorecem a formação de zona equiaxial, pela possibilidade de refusão de bases de ramos dendríticos, segundo a teoria de Jackson [51] exposta anteriormente.

- A presença de convecção no líquido favorece a formação da zona equiaxial pois retirando os primeiros núcleos sólidos das paredes do molde, permite a formação de novos núcleos nessa região, que são novamente retirados e assim por diante, funcionando as paredes (mais especificamente, a região junto à superfície livre do líquido), como um local "gerador de cristais", até que uma camada sólida estável é formada (teoria da separação).

-Correntes de convecção são necessárias ao arraste de núcleos da zona equiaxial, vindos das paredes do molde, da superfície livre do líquido ou da zona colunar.

Ainda um outro efeito é atribuído à presença de convecção: ela favorece o mecanismo de multiplicação cristalina. Segundo Ohno [56] em trabalho recente, a zona equiaxial central pode ser formada a partir de pedaços de braços dendríticos da zona colunar arrancados por ação mecânica de cristais presentes no líquido (sobreviventes de decantação a partir da superfície ou da zona coquilhada).

A estrutura final obtida num processo de solidificação é o resultado da concorrência de todos os fatores que interferem na formação das zonas estruturais, eventualmente presentes: a predominância de determinadas influências define a extensão, distribuição e características das zonas formadas.

Na prática de solidificação de metais, é possível, uma vez conhecidos os mecanismos de formação das zonas estruturais, a programação aproximada de uma estrutura solidificada, através da manipulação dos parâmetros que interferem em tais mecanismos de formação. É este o assunto do próximo item a ser discutido.

## 5. CONTROLE DE ESTRUTURAS DE SOLIDIFICAÇÃO

### 5.1. O SIGNIFICADO DE CONTROLE DA ESTRUTURA DE SOLIDIFICAÇÃO

É possível, através de um processo de solidificação controlado, estruturas apresentando somente uma zona estrutural, ou duas, ou ainda dimensões de grãos numa certa faixa de valores. A previsão da estrutura resultante e, portanto, sua programação, pode ser feita com uma certa margem de segurança, uma vez controlado o

processo de solidificação.

Assim, por exemplo, estruturas totalmente colunares podem ser obtidas pela supressão ou não ativação dos mecanismos de formação das zonas coquilhada e equiaxial (ou ainda imprimindo ao sistema condições onde não haja a possibilidade de sobrevivência de núcleos das zonas a serem suprimidas).

Na prática de solidificação, estruturas predominantemente colunares são obtidas em metais puros ou com baixos níveis de impurezas, submetidos a um regime de extração de calor altamente direcional, isto é, em sistemas metal/molde que apresentem alto coeficiente de transmissão de calor. Pode-se ainda obter uma estrutura totalmente colunar através de resfriamento unidirecional, isolando-se termicamente as superfícies por onde se quer impedir o fluxo de calor.

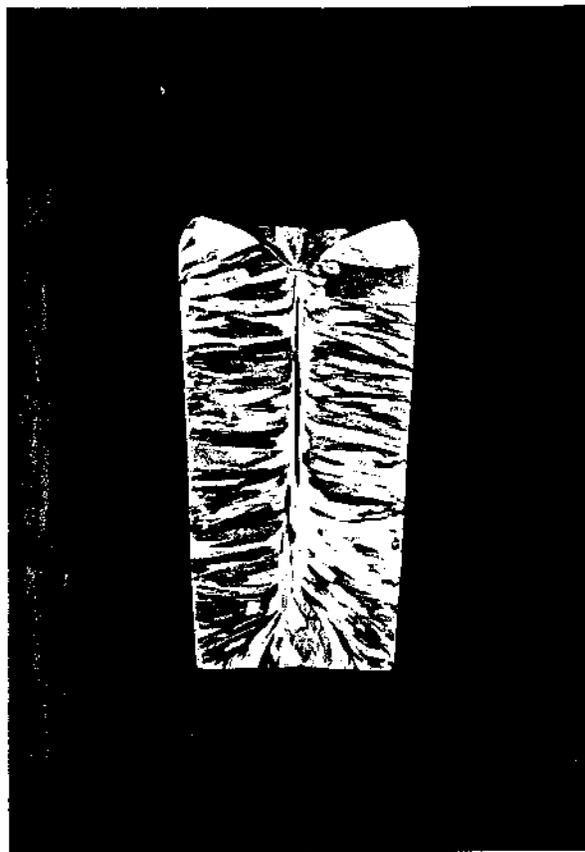
A Figura 1.33 mostra macroestruturas de lingotes apresentando somente zona colunar, devido às condições específicas de solidificação e das características do metal em questão.

Se é possível a obtenção de estruturas de grãos colunares, pela supressão dos mecanismos de formação da zona equiaxial, é também possível a ativação intensa desses mesmos mecanismos, com o objetivo de se obter uma estrutura predominantemente equiaxial pela supressão, agora, da zona colunar. Além disso, dependendo do número de núcleos da zona equiaxial formado, seus grãos terão diferentes dimensões: grãos finos ou de pequenas dimensões são resultado de uma alta taxa de fornecimento de núcleos, enquanto grãos grosseiros são obtidos para baixas taxas de formação e/ou baixo índice de sobrevivência dos núcleos da zona equiaxial.

Na prática de solidificação, vários métodos podem ser utilizados com o objetivo de se obter estruturas apresentando somente grãos equiaxiais. Tais métodos serão apresentados e discutidos em item posterior.

As fotografias da Figura 1.34 mostram lingotes apresentando estruturas totalmente equiaxiais, embora cada um deles com uma determinada faixa de dimensão de grãos.

Embora seja relativamente fácil o controle da formação e desenvolvimento das zonas colunar e equiaxial central, o mesmo não ocorre com a zona coquilhada. Sua formação, bem como suas características tais como espessura, dimensão dos grãos, é de difícil con-



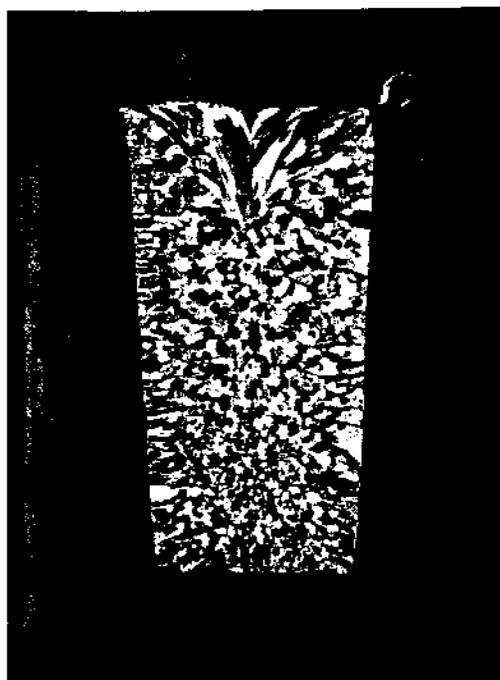
(a)



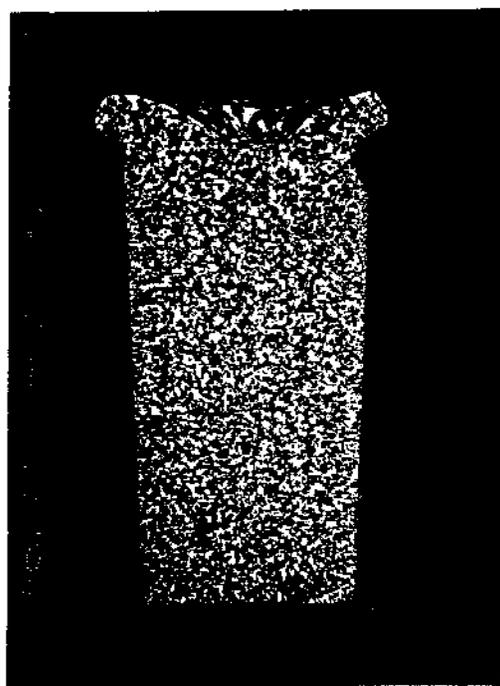
(b)

Figura 1.33 - Macroestruturas apresentando somente zona colunar

- (a) lingote de Al comercialmente puro, solidificado em molde de aço em condições normais. Obtido pela autora.
- (b) lingote de Al-0,13%Ti solidificado em molde de aço, unidirecionalmente (resfriado pela base), obtido por Ohno [36].



(a)



(b)

Figura 1.34 - Macroestruturas de lingotes apresentando:

- (a) predominância de zona equiaxial, com grãos grosseiros
  - (b) somente zona equiaxial, com granulação fina.
- Fotos da autora. Dimensões reais.

5A801BC

trole, já que sua nucleação e a possibilidade de seu desenvolvimento ocorre nos poucos instantes iniciais da solidificação antes que a direcionalidade do fluxo de calor estabeleça o crescimento preferencial que dará origem à zona colunar.

Ao se estimular a formação de grãos coquilhados, está se estimulando também a formação da zona equiaxial, pois, conforme visto anteriormente, grãos coquilhados atuam como núcleos de grãos equiaxiais centrais; neste caso o resultado seria uma estrutura de grãos equiaxiais, sem uma divisão clara entre equiaxiais centrais e periféricos.

Em lingotes obtidos em condições normais de solidificação, a presença de uma zona coquilhada bem definida não é notada com frequência e, quando presente, é de pequena e indefinida espessura.

## 5.2. OBJETIVOS DO CONTROLE DA ESTRUTURA DE SOLIDIFICAÇÃO

É fato conhecido e de extensa divulgação na literatura, que as características de um material são consequência da facilidade/dificuldade de movimentação de planos e defeitos cristalinos; e que portanto, dependem da estrutura do material: forma e distribuição de grãos (aos quais estão associados uma determinada orientação cristalográfica, bem como uma "região defeituosa"-o contorno de grãos), dimensões e distribuição de fases segregadas, de poros, morfologia do crescimento dendrítico, presença de precipitados, de defeitos, etc.

Também as propriedades magnéticas, bem como características de resistência à corrosão de um material fundido, dependem fundamentalmente do seu processo de solidificação, isto é, de sua estrutura final resultante.

Assim, por exemplo, uma estrutura de grãos colunares pode ser a mais adequada quando da utilização de ligas magnéticas, uma vez que esta textura cristalográfica é a que apresenta melhores propriedades neste sentido, segundo Cibula [57]. Por sua vez, Moldolfo [58] cita que materiais apresentando grãos equiaxiais de pequenas dimensões apresentam melhor resistência à corrosão que materiais com granulação grosseira.

Além disso, Cibula [57] ainda chama a atenção para o fato

de que materiais com granulação fina apresentam menor temperatura de recristalização após deformação em trabalho e menor tamanho de grão recristalizado, uma vez que a nucleação da nova estrutura não deformada ocorre preferencialmente nos contornos de grãos originais.

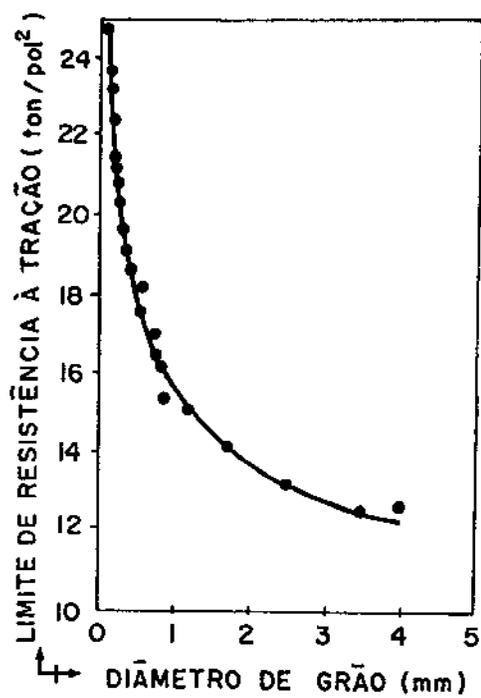
Quanto ao comportamento mecânico de um fundido e a relação com a sua estrutura, apesar de ser um antigo tema de preocupação de estudiosos do assunto, é ainda hoje um campo não totalmente explorado e explicado.

Já em 1949, Cibula e Ruddle [59] publicam um interessante trabalho sobre a influência da estrutura de ligas de alumínio fundido nos seus valores de limite de resistência à tração e alongamento. Seus resultados mostram que estruturas apresentando grãos equiaxiais de pequenas dimensões apresentam maior limite de resistência e maior alongamento que estruturas de grãos grosseiros.

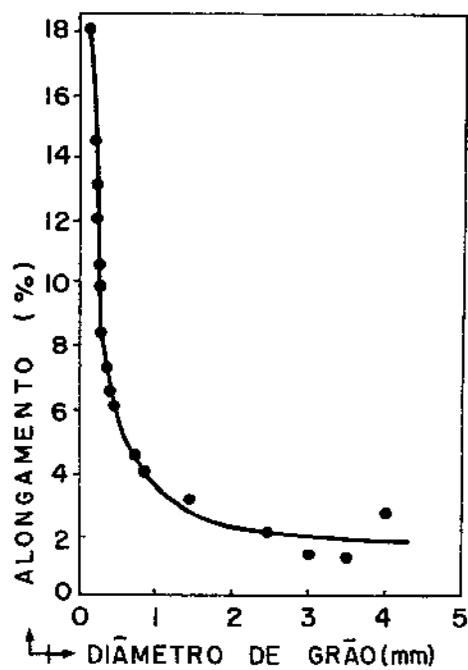
A variação do limite de resistência à tração e do alongamento, em função do diâmetro médio de grão observada por esses autores é mostrada na Figura 1.35. O aumento do limite de resistência é atribuído, pelos autores, ao efeito direto da redução do diâmetro de grão (Smallman [60] explica tal efeito pelo aumento, com a redução do grão, das densidades de contornos e de variações de direções cristalográficas, o que prejudica movimentos de deslizamentos responsáveis pelas características mecânicas do material).

Por sua vez o aumento no alongamento é atribuído aos efeitos de redistribuição e redução nas dimensões de cavidades de contração produzidos pelo refino da estrutura. Segundo Cibula e Ruddle, as menores cavidades de contração nos contornos de grãos, no caso destes serem de pequenas dimensões, são menos prejudiciais às propriedades mecânicas do que as cavidades alongadas ao longo de contornos, no caso de grãos grosseiros. A Figura 1.36 mostra a distribuição de cavidades para grãos finos e grosseiros, em liga Al-4,5% Cu, obtida pelos autores citados. Pelas fotos, pode-se prever que cavidades do tipo (b) sejam mais prejudiciais às propriedades mecânicas do que as do tipo (a).

Mais tarde pode-se estabelecer uma relação matemática entre a dimensão dos grãos e a tensão de escoamento de um material, a qual é dada, segundo Hall (1951) e Petch (1953), em citação de Smallman [60] por:



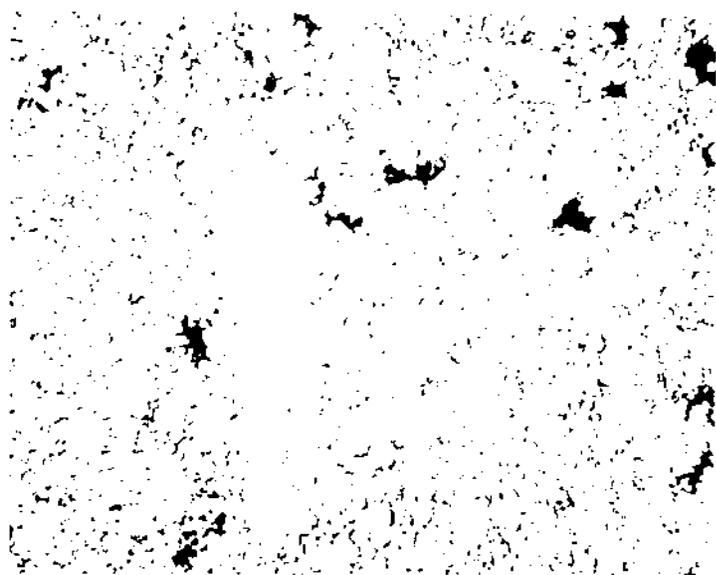
(a)



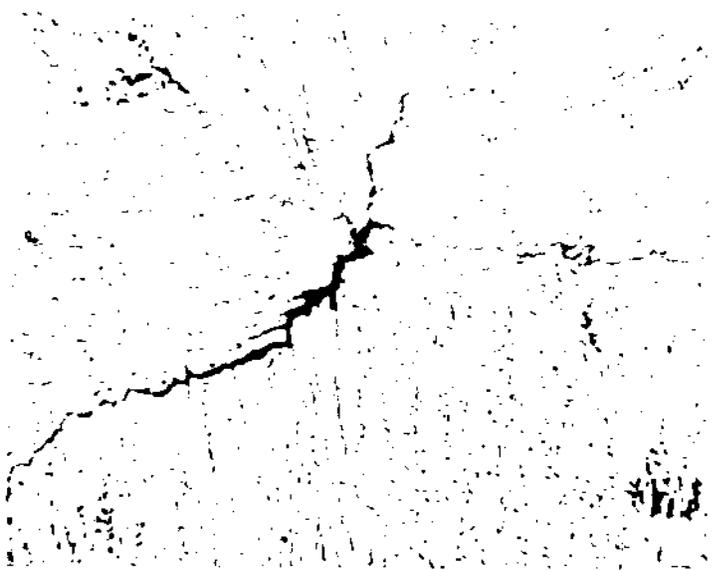
(b)

Figura 1.35 - Influência do diâmetro de grão no  
 (a) limite de resistência mecânica;  
 (b) alongamento

de uma liga Al-4,5% Cu, no estado bruto de solidificação segundo Cibula e Ruddle [59]



(a)



(b)

Figura 1.36 - Fotomicrografias mostrando a distribuição de cavidades de contração em ligas Al-4,5% Cu [59].

(a) diâmetro médio de grão 0,25mm, 0,8% de cavidades (medido por redução na densidade do material);

(b) diâmetro médio de grão 4mm, 0,8% de cavidades

$$\sigma = \sigma_0 + K d^{-1/2}$$

onde:

$\sigma$  = tensão de escoamento

$\sigma_0$  = tensão de "fricção interna" intrínseca do material

$K$  = constante que depende do material, relacionado com o número de tipos de planos de escorregamento possíveis

$d$  = diâmetro médio do grão.

Outras características de comportamento dos materiais dependentes de sua estrutura foram observados por Cibula [57]: a resistência ao impacto aumenta com a redução do tamanho de grão e a temperatura de transição dútil/frágil diminui com a redução do grão. Estes comportamentos foram observados para ligas de zinco e de magnésio.

Cibula ainda notou um outro efeito do tamanho de grão: grãos grosseiros ou colunares atenuam vibrações ultrassônicas, tornando o material insensível e impróprio à inspeção por este método.

Pelo exposto, fica evidente a dependência das propriedades de um material com relação à sua estrutura, bem como a importância de se controlar, na prática, o processo de solidificação com o objetivo de se obter propriedades desejadas.

No próximo item serão abordados os métodos utilizados na prática da solidificação de metais, para o controle da estrutura do fundido, mais especificamente serão abordados os métodos de obtenção de estrutura predominantemente equiaxial de grãos de pequenas dimensões, ou os métodos de refino de estruturas. Tal especificidade se justifica tendo em vista que a maioria dos materiais utilizados em engenharia exigem propriedades isotópicas, características de uma estrutura equiaxial.

Uma estrutura de grãos fortemente direcionais apresenta propriedades dependentes da direção em que são solicitadas, o que pode ser interessante em casos determinados, para os quais técnicas específicas de controle da estruturas são desenvolvidas.

### 5.3. A PRÁTICA DO REFINO DE ESTRUTURAS DE SOLIDIFICAÇÃO

A obtenção, na prática de solidificação, de estrutura predominantemente equiaxial, depende da ativação e eficiência de mecanismos de formação da zona equiaxial, discutidos anteriormente; ativação e eficiência estas que dependem, por sua vez, de fatores metalúrgicos e tecnológicos passíveis de controle. Diferentes técnicas de solidificação têm sido desenvolvidos com esse objetivo.

Como visto, os mecanismos de formação de grãos equiaxiais são baseados, basicamente, em:

- 1 - nucleação direta a partir do líquido, em determinadas condições;
- 2 - multiplicação do sólido já formado.

O aumento da eficiência de uma técnica de refino significa, portanto, o incentivo das condições de atuação desses dois mecanismos básicos.

Na prática, pode-se estimular os mecanismos de formação de zona equiaxial, através de:

- alterações nas condições térmicas e de transferência de calor do sistema (vide influência da temperatura de vazamento, temperatura do molde, regime de extração de calor do sistema metal/molde, etc, na formação de grãos equiaxiais, segundo item 4.2.3 ii));
- alterações na composição do líquido (vide influência do teor de soluto, bem como da presença de elementos que atuam como substrato de nucleação, sobre os mecanismos de formação de zona equiaxial - item 4.2.3 ii).
- interação com campos externos-mecânico, magnéticos, ondas de alta frequência (vide influência de convecção, provocada por fatores externos ou por turbulências de vazamento sobre as características da zona equiaxial, no item 4.2.3 ii), como também a influência da aplicação de ultrassom ou outras ondas de alta frequência - item 4.2.3.i).

Utilizando estes princípios físico-químicos de interferência na formação de estruturas, técnicas de solidificação foram e

são ainda desenvolvidas, algumas de fácil aplicação prática, outras ainda em fase de pesquisa.

Tais técnicas de refino de estruturas à disposição de fundidores são sumarizadas a seguir, agrupadas de acordo com o princípio de atuação no qual se baseiam.

### 5.3.1. Técnicas de refino - princípio térmico

Estas técnicas se baseiam na ativação daqueles mecanismos de formação da zona equiaxial que são fundamentalmente dependentes das condições térmicas do sistema metal/molde.

- i) Coquilhamento direto [61] - consiste em impor ao sistema um alto regime de extração de calor inicial, aliado à pequenas dimensões do lingote e/ou baixos superaquecimentos no vazamento. O incentivo do coquilhamento, provocado neste processo, estimula os mecanismos do "big-bang" de Chalmers, o da separação de Ohno, bem como provoca nucleação extensiva, no caso de lingotes de pequenas dimensões.
- ii) Coquilhamento em alimentadores [36] [62] - consiste em provocar coquilhamento intenso nos alimentadores do metal líquido, durante o vazamento. Os grãos coquilhados devem ser arrancados e levados para o interior do líquido, cuja temperatura deve permitir a sobrevivência desses grãos. Neste caso é ativado o mecanismo da separação, de Ohno.
- iii) Nucleação homogênea [63] - consiste em impor ao sistema condições de nucleação homogênea (como visto anteriormente, Figura 1.5, a frequência de surgimento de núcleos na nucleação homogênea é muito maior que para a heterogênea). Tais condições podem ser dadas por alta pureza do material, aliada a alto superaquecimento (gradientes térmicos devem ser eliminados), e não interferência de paredes do molde. Neste caso um mecanismo de nucleação extensiva é ativado.
- iv) "Splat cooling" [63] - consiste em resfriar rapidamente pequenos volumes de metal, atirando-os contra moldes com alto poder de extração de calor. Neste caso

nucleação extensiva por coquilhamento em todo o volume líquido, ocorre.

Todas essas técnicas estão ainda em estágios de pesquisa e não são ainda de fácil controle prático. As duas primeiras, no entanto, mostram-se mais viáveis e de maior campo de aplicação.

### 5.3.2. Técnicas de refino - princípio mecânico

Estas técnicas consistem em provocar turbulências no líquido durante a solidificação; são com isso ativados os mecanismos que dependem da presença de correntes convectivas no metal líquido.

Tais correntes podem ser provocadas por meio de várias técnicas.

i) Movimento do sistema metal/molde - consiste em aplicar ao sistema todo, um determinado tipo de movimento, o qual pode ser rotação (coaxial ou excêntrica com relação ao seu eixo) [64] [65], oscilação (em torno ou na mesma direção de seu eixo) [66], vibração (diferencia-se da oscilação pelas menores amplitudes aplicadas) [55] e impacto [67]. A agitação provocada no líquido estimula principalmente o mecanismo de multiplicação cristalina de Jackson, bem como o de separação de Ohno. Também pode provocar o rompimento mecânico do sólido formado na superfície livre do líquido, ativando o mecanismo de precipitação de Southin. Em determinados casos limites, tal técnica pode provocar cavitação, estimulando nucleação.

ii) Borbulhamento gasoso no líquido em solidificação - consiste em provocar a volatilização de substâncias adequadas [68], depositadas no fundo ou aplicadas na pintura de revestimento do molde, ou ainda pela injeção de gases inertes [66] [69], no líquido em solidificação. Tais técnicas incentivam principalmente o mecanismo de multiplicação cristalina, podendo também auxiliar a separação de grãos coquilhados ou formados na superfície livre do líquido.

iii) Agitação magnética ou eletromagnética [70] [71] - neste caso as correntes convectivas no líquido são resultantes da interação de campos magnéticos ou eletromagnéticos com o metal líquido. Neste caso são ativados também os mesmos mecanismos ativados no caso anterior.

iv) Aplicação de ultrassom [53] - ultrassom ou ondas de alta frequência possibilitam a nucleação por efeito de cavitação. A agitação provocada no líquido pode também ativar os outros mecanismos citados nos casos anteriores.

v) Geometria de canais de alimentação [62] - consiste na utilização de canais de entrada do líquido no molde projetados para provocar turbulência durante o vazamento. Neste caso podem ser ativados os mecanismos de multiplicação cristalina, o da separação, o de precipitação e ainda o de "big-bang".

### 5.3.3. Técnicas de refino - princípio químico

Essas técnicas consistem em modificar as condições de nucleação do líquido ou ainda a morfologia de crescimento do sólido, pela alteração da composição química do banho.

As condições de nucleação podem ser modificadas pela adição de substratos eficientes, com o objetivo de se promover nucleação extensiva. Tal adição pode ser feita de diferentes maneiras:

i) Inoculação direta de substratos [72] - consiste em adicionar ao líquido diretamente o elemento que atua como substrato, na forma de pós, pastilhas compactadas, partículas sólidas puras de diferentes dimensões, etc. A adição pode ser feita diretamente no líquido, ou via recobrimento do molde ou ainda pela deposição do substrato no fundo do molde.

ii) Inoculação através de compostos químicos [73] [74] - consiste em adicionar ao líquido compostos químicos que ao reagirem com o metal produzem "in situ" o substrato de nucleação desejado. A inoculação pode ser efetuada diretamente no líquido, ou via recobrimento do molde ou pode ainda o composto químico ser depositado no fundo do molde previamente ao vazamento.

iii) Inoculação através de ligas-mãe [75] [76] - consiste em adicionar ao líquido quantidades adequadas de liga previamente preparada, contendo alto teor do agente que atua como substrato de nucleação.

Pode-se ainda refinar, por efeito químico, uma estrutura de solidificação, modificando-se a morfologia de crescimento do

sólido através de:

iv) Adição de elementos de liga [77] - consiste em aumentar o teor de soluto no líquido e com isso aumentar a possibilidade de ocorrência de empescoamento de grãos formados nas paredes de molde, incentivando portanto o mecanismo de separação de Ohno; aumentar a possibilidade de ocorrência de ramificações dendríticas e portanto incentivando o mecanismo de multiplicação cristalina. Pode ainda incentivar mecanismo de nucleação em regiões superesfriadas constitucionalmente, segundo Winegard e Chalmers.

O controle, na prática de solidificação, da estrutura de metais, envolve, na maioria das vezes, técnicas que se baseiam em mais de um princípio simultaneamente.

Como será visto com maior detalhe no capítulo seguinte, referente à prática de refino de estruturas de alumínio comercial, geralmente não é possível a total separação dos efeitos térmicos, mecânicos e/ou mesmo químicos, quando se utiliza as diferentes técnicas de modificação do fenômeno da solidificação.

Na verdade, a atuação dos mecanismos de formação da zona equiaxial depende, em muitos casos, de uma perfeita inter-relação entre os citados efeitos. Tal afirmação pode ser feita à luz do perfeito entendimento de tais mecanismos, analisados anteriormente.

## CAPÍTULO 2

### REFINO DE ESTRUTURAS DE ALUMÍNIO

O alumínio comercialmente puro desenvolve, ao solidificar, uma estrutura dendrítica, devido à presença de impurezas em níveis da ordem de 0,5/0,6% em peso. Tal grau de impureza é suficiente para romper o crescimento plano da interface de solidificação, pela possibilidade de provocar gradientes composicionais no líquido e, portanto, provocar a formação de ramificações dendríticas.

Quanto à macroestrutura, grãos de dimensões variando entre 900 e 2000  $\mu\text{m}$  são os comumente encontrados em lingotes de alumínio comercialmente puro solidificados sem qualquer técnica de refino. No entanto é possível a obtenção de grãos de dimensões da ordem de 180  $\mu\text{m}$  para o alumínio quando se utiliza alguma técnica de refino.

O refino de estruturas de alumínio, cuja relevância ficou clara no capítulo anterior, onde este metal foi utilizado como exemplo para ilustrar a influência do tamanho médio de grão nas propriedades de um material, é assunto de grande interesse de pesquisadores da área, já há longo tempo. Pesquisas foram e têm sido desenvolvidas com o objetivo de se obter estruturas refinadas utilizando-se técnicas de fácil e amplo campo de aplicação. Como ilustração, serão analisados, rapidamente, a seguir, algumas dessas técnicas baseadas em princípio térmico, mecânico ou termo-mecânico. As técnicas baseadas em princípio químico, mais especificamente, aquelas baseadas na adição de substratos de nucleação heterogênea, serão analisadas posteriormente, com maior detalhamento.

#### 1. REFINO DE ALUMÍNIO - PRINCÍPIO TÉRMICO

É possível a obtenção de estruturas refinadas de alumínio por variações nas condições térmicas do sistema metal/molde, as quais podem produzir condições de incentivo de determinados mecanismos de formação de zona equiaxial, resultando numa estrutura de

grãos de pequenas dimensões.

Assim, através do controle da taxa de retirada de calor do metal líquido, o qual, por sua vez pode ser feito pelo controle de parâmetros como temperatura de vazamento do líquido, coeficiente de transferência de calor da interface metal/molde, temperatura e material do molde, volume de metal e gradientes térmicos no líquido, presença de resfriadores, etc, pode-se obter estruturas refinadas de alumínio.

### 1.1. TÉCNICAS UTILIZADAS

#### 1.1.1. Refino por controle da temperatura de vazamento

Na Figura 2.1 pode ser observado o efeito de refino produzido em estruturas solidificadas a partir de líquidos vazados com baixo superaquecimento. Tal resultado pode ser explicado pela possibilidade de incentivo, principalmente, dos mecanismos de formação de zona equiaxial propostos por Ohno e por Chalmers ("big-bang") uma vez que baixos superaquecimentos no vazamento podem promover intenso coquilhamento. Além desses mecanismos, a formação e a precipitação de núcleos a partir da superfície livre do líquido não superaquecido, pode também estar sendo incentivada.

Vários autores verificaram o efeito de refino obtido em alumínio vazado a temperaturas próximas à de transformação:

- Cibula [78] observa o refino em estruturas de alumínio obtidas de líquidos vazados com baixo superaquecimento, explicando tal efeito à presença, como impureza, de traços de titânio ( teor  $< 0,001\%$  ). Tal presença é responsável pela redução da taxa de crescimento dos núcleos formados, devido ao acúmulo desse soluto em seus contornos. Assim, a formação de novos núcleos, em detrimento do crescimento dos já existentes, é incentivada, resultando no efeito de refino observado.

- Biloni e Chalmers [50] explicam o refino obtido em ligas alumínio - 2% cobre vazadas com baixo superaquecimento, pela promoção do mecanismo de "big-bang"; segundo os autores, uma extensa região de líquido superesfriado é formada junto à parede do molde, no instante do vazamento, possibilitando a nucleação de uma significativa zona coquilhada, a qual cede núcleos para a zona equi-

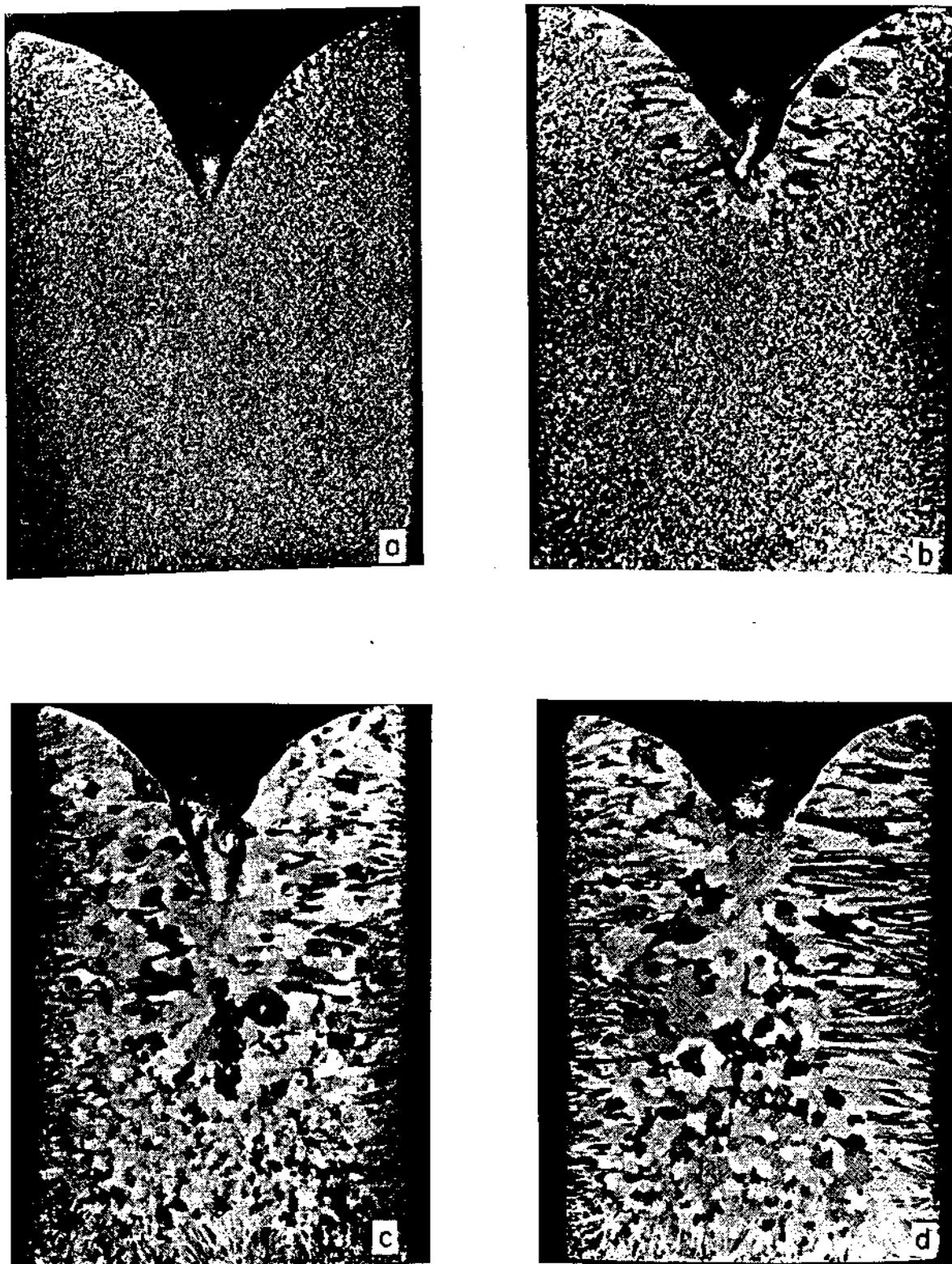


Figura 2.1 - Macroestruturas de alumínio-2% cobre vazadas com diferentes superaquecimentos do líquido:

a) 20°C

c) 50°C

b) 35°C

d) 65°C

Fotos de Biloni e Chalmers [50]

axial central, promovendo a formação de uma estrutura refinada. Segundo os autores, é também possível a presença de multiplicação cristalina na promoção de refino, pois baixa temperatura no líquido permite a sobrevivência dos fragmentos da zona colunar que irão formar a zona equiaxial.

- Bower e Flemings [39], verificando o refino em estruturas de alumínio - 4,5% cobre obtidas de líquidos vazados com baixos superaquecimentos, explicam que o principal mecanismo envolvido é o de multiplicação cristalina. Baixos superaquecimentos permitem a ocorrência da solidificação na presença de convecção ainda não eliminada no líquido, a qual promove a multiplicação cristalina e o refino final da estrutura. Tais resultados e explicações são corroborados por Biloni e Morando [40].

- Também Ohno [36] obtém estruturas refinadas em alumínio vazado com baixos superaquecimentos. Segundo o autor, nestas condições uma maior quantidade de cristais nucleiam na superfície do molde, podendo ser daí retirados e levados para o interior do líquido, onde promovem a formação da zona equiaxial (os baixos superaquecimentos permitem a sobrevivência dos cristais liberados da parede do molde, no interior do líquido). Além disso, também pode ser incentivado o mecanismo de multiplicação cristalina, via quebra de ramificações dendríticas, por efeito de martelamento do maior número de cristais liberados e sobreviventes no líquido na frente da estrutura em solidificação.

Ohno ainda observa que temperaturas de vazamento muito próximas à de solidificação não promovem o refino da estrutura, isto é, há um limite no valor de superaquecimento do líquido no vazamento, para o qual seu mecanismo de refino é inoperante. Este fato é explicado pela rápida formação de uma camada contínua de sólido na parede do molde, quando a temperatura do líquido é próxima da de solidificação; não ocorrendo, portanto, a separação de cristais desse local. Além disso, quando a temperatura de vazamento é baixa, os gradientes térmicos e, portanto, as correntes convectivas que promovem a separação de cristais, também o são. Tais fatos contribuem para a eliminação do efeito de refino para muito baixos valores de superaquecimento no vazamento.

### 1.1.2. Refino por controle das dimensões/geometria do fundido

É possível se obter, em condições práticas de solidificação, o refino de estruturas de alumínio em lingotes de pequenas dimensões, solidificados a partir de líquidos vazados com baixo superaquecimento.

Biloni e Chalmers [50] atribuem esse resultado a um efeito de coquilhamento extensivo, isto é, a camada de líquido superesfriada adjacente à parede do molde pode ser suficientemente espessa, se o lingote for de pequena dimensão, para promover o coquilhamento em um volume considerável de líquido. Assim, a nucleação ocorre extensivamente, promovendo o refino da estrutura.

Deve ser lembrado, além disso, que o mecanismo de separação de Ohno também pode ser o responsável pelo efeito de refino observado.

A possibilidade de ocorrência de refino por coquilhamento extensivo pode, na prática de fundição, levar à obtenção de fundidos apresentando drásticas variações de dimensão de grãos, de acordo com sua geometria: seções de pequena área terão estrutura refinada, enquanto seções de maiores áreas terão estrutura grossa.

### 1.1.3. Refino por controle da capacidade de extração de calor pelo molde

A capacidade de extração de calor do molde depende, fundamentalmente, da condutividade térmica do material do qual é constituído e da sua temperatura no instante do vazamento do líquido.

De maneira geral, pode-se inferir, quanto ao efeito de refino obtido em moldes de diferentes capacidades de extração de calor que, maior valor da taxa de resfriamento, mais refinada é a estrutura final resultante, uma vez que é incentivado o coquilhamento, e com ele, a formação da zona equiaxial.

No entanto, Ohno [79] observa que o grau de refino obtido em estruturas solidificadas em moldes com alto poder de extração de calor depende da temperatura de vazamento: baixas temperaturas de vazamento provocam a rápida formação de uma camada sólida

estável ao longo da parede do molde, impedindo a atuação do mecanismo de separação de cristais deste local; como resultado, estruturas grosseiras são obtidas.

Por outro lado, alta temperatura de vazamento associado a uma reduzida taxa de extração de calor, também levam à obtenção de uma estrutura grosseira, devido a não existência de condições favoráveis ao coquilhamento e também de sobrevivência, no líquido, de eventuais cristais formadores da zona equiaxial. Existe, portanto, segundo Ohno, um compromisso entre taxa de extração de calor pelo molde e temperatura de vazamento do líquido, o qual estabelece condições para a ocorrência de refino.

Observa-se na prática que, em geral, estruturas de alumínio obtidas em moldes refratários tendem a apresentar estrutura equiaxial, embora de grãos não necessariamente de pequenas dimensões. Este tipo de estrutura pode ser explicado pela não direcionalidade no fluxo de extração de calor e, portanto, no crescimento do sólido, bem como pela possibilidade de crescimento de grãos equiaxiais a partir de ramos dendríticos desprendidos (a menor velocidade de solidificação nos moldes refratários facilita a ramificação dendrítica).

Quanto à temperatura do molde, já Bernstein [80] em 1954, observou que o proposital aquecimento do molde previamente ao vazamento, leva à formação de uma estrutura de grãos equiaxiais grosseiros. Tal resultado está de acordo com as explicações dadas por Ohno.

#### 1.1.4. Refino por controle da transferência de calor na interface metal/molde

Vários estudos têm sido feitos sobre a influência da condutividade térmica da interface metal/molde na formação da zona coquilhada de lingotes de alumínio. Tais estudos podem ser úteis quando se analisa a formação de uma estrutura de solidificação, uma vez que, como tem sido visto, o coquilhamento tem interferência direta na formação da zona equiaxial central (vide mecanismos do "big-bang", de separação de cristais).

A influência da condutividade térmica da interface na formação da estrutura total do lingote é sugerida por Campos e Pires

[81], os quais obtêm estruturas refinadas de alumínio - 2% cobre, pela utilização de moldes com alto valor de condutividade térmica da interface (lingoteira com parede interna polida). Os autores explicam o efeito pela alteração da cinética de solidificação do sistema (SIC).

Campos e Biloni [42], Morales e Biloni [82] e ainda Biloni e Morando [40] observaram que o aumento da condutividade térmica da interface metal/molde acarreta a formação de zona coquilhada extensa e de grãos finos, por um mecanismo de nucleação copiosa local. Biloni e Morando [40] acrescentam que podem ainda estar presentes mecanismos de multiplicação cristalina (principalmente em condições de baixa taxa de extração de calor).

Segundo os autores citados, a condutividade térmica da interface metal/molde depende do coeficiente de transmissão de calor do material do molde, do ar existente no "gap" que se forma entre a parede e o metal que contraiu ao se solidificar, do coeficiente de transmissão de calor de eventuais camadas superficiais (pinturas propositalmente utilizadas, camadas de óxidos eventualmente formadas), e também da microgeometria da parede interna do molde.

Segundo Campos e Biloni [42] o aumento da rugosidade superficial da parede interna do molde diminui a densidade de núcleos coquilhados pois tal nucleação, ocorrendo primeiramente nos picos da rugosidade, isto é, em locais onde há primeiro contato líquido/molde, impede, por rápido crescimento desses núcleos, a formação de outros nos "vales" da rugosidade. O resultado da porosidade na superfície do molde é, portanto, para os autores, prejudicial à formação da zona coquilhada.

Ohno [36] contradiz tal explicação, propondo que há aumento de coquilhamento e também aumento na possibilidade de obtenção da zona equiaxial refinada, com o aumento da rugosidade superficial do molde. Segundo Ohno, os cristais formados nos "picos" são facilmente daí retirados, estimulando o mecanismo de separação de cristais. Neste contexto, uma superfície polida pode provocar a rápida formação de uma camada sólida estável ao longo da parede do molde, desativando o mecanismo de refino proposto por Ohno.

### 1.1.5. Refino por utilização de resfriadores

A possibilidade de se promover refino em estruturas de alumínio, pela utilização de resfriadores estrategicamente colocados foi estudada por Ohno [36]. Seus resultados são mostrados na Figura 2.2, na qual é mostrado o efeito de refino provocado por resfriadores de ferro fundido colocado no interior do molde de areia, em duas posições em relação ao canal de entrada do líquido no molde.

Pode ser observado que um eficiente efeito somente é produzido no caso do resfriador posicionado distante da entrada no líquido no molde. O autor explica tal comportamento da seguinte maneira: os cristais nucleados na região da parede do molde em frente ao canal, provavelmente são daí retirados e levados ao local do resfriador, onde há condições para sua sobrevivência, resultando na zona refinada observada. Por outro lado, para o 2º caso, os cristais nucleiam diretamente na parede do molde em contato com o resfriador, rapidamente crescendo e formando uma camada sólida contínua, não permitindo a atuação do mecanismo de separação de cristais; o resultado é uma estrutura de grãos grosseiros.

Na prática de fundições pode-se, portanto, provocar modificações da estrutura a ser solidificada, pelo posicionamento adequado de resfriadores.

Ohno ainda sugere a possibilidade de se promover refino pela introdução de resfriadores no interior do líquido (por exemplo até a presença de termopares pode provocar a formação de cristais em sua superfície e sua separação para o interior do líquido onde, se houver condições para sua sobrevivência, constituirão grãos equiaxiais.)

### 1.1.6. Refino por coquilhamento em canais de vazamento

Para temperaturas de vazamento muito próximas à de solidificação, pode ocorrer a formação de cristais sólidos nas paredes dos canais que conduzem o líquido. Tais cristais podem ser retirados das paredes pelo próprio fluxo de metal, sendo arrastados para o interior do molde onde dão origem à zona equiaxial.

Utilizando tal conceito, Ohno [36] e Arruda e Campos [83]

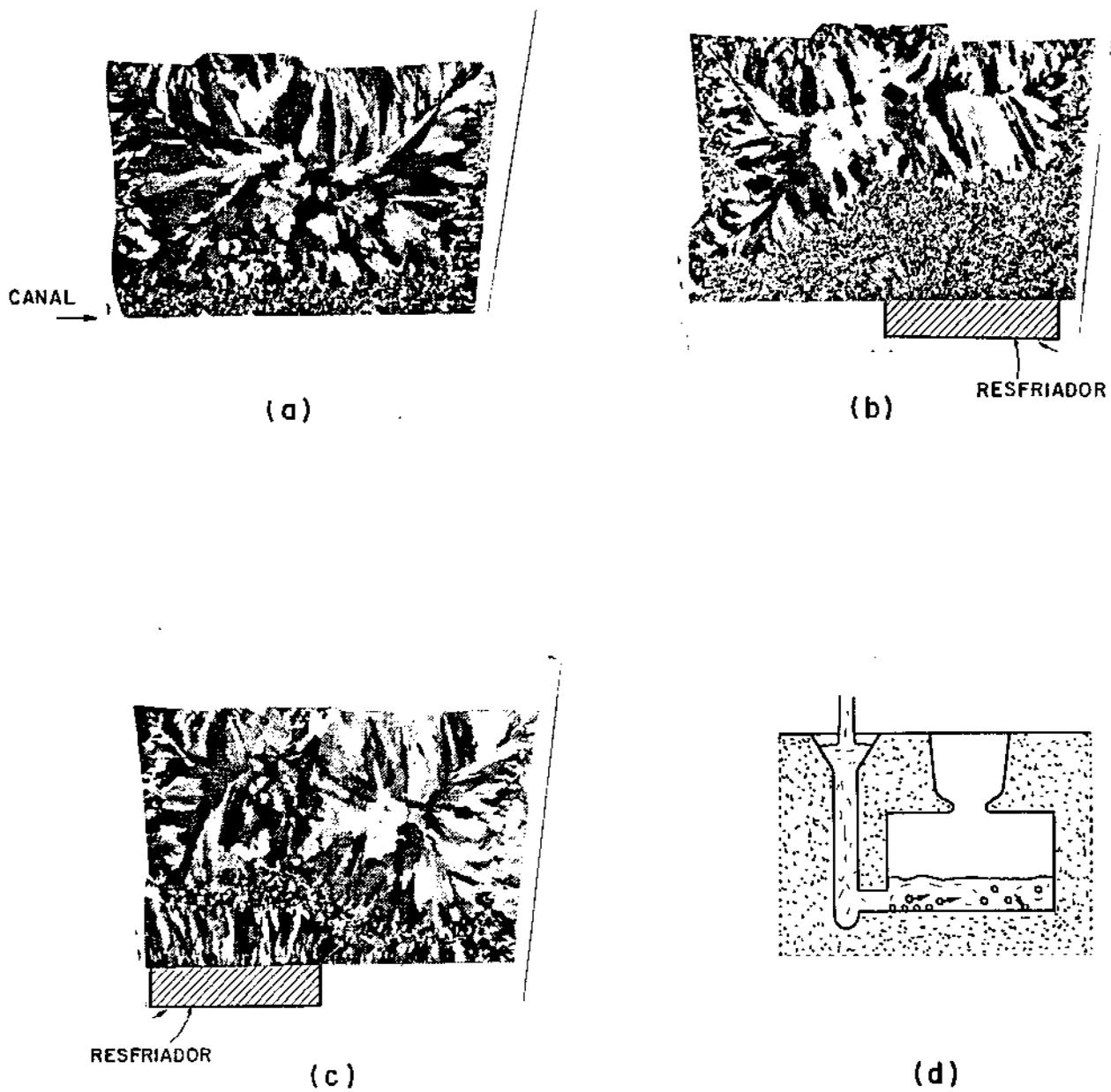


Figura 2.2 - Efeito da presença e localização de resfriadores na estrutura do alumínio vazado a  $700^{\circ}\text{C}$ , em moldes de areia, segundo Ohno [36].

- (a) estrutura obtida sem a presença de resfriador
- (b) resfriador posicionado oposto ao canal de entrada.
- (c) resfriador posicionado junto ao canal de entrada.
- (d) esquema representativo da movimentação dos cristais.

obtém alta eficiência no refino de estruturas de alumínio e ligas alumínio-cobre pela utilização de canais refrigerados, conforme mostrado na Figura 2.3.

Ohno observa que, mesmo em canais comuns, isto é, sem a utilização de refrigeração, um significativo efeito de refino pode ser obtido, desde que a temperatura de vazamento seja adequada. Tal resultado é mostrado também na Figura 2.3 a) e d) (compare com Figura 2.2 a)).

## 1.2. LIMITAÇÕES DAS TÉCNICAS DE REFINO DO ALUMÍNIO QUE UTILIZAM O PRINCÍPIO TÉRMICO

Na prática de fundições ou lingotamento do alumínio, as técnicas de refino de estruturas baseadas no controle das condições térmicas do sistema metal/molde, nem sempre são de fácil utilização. Como visto, a eficiência de tais técnicas na promoção do refino depende fundamentalmente da ocorrência de significativo coquilhamento nas paredes do molde, bem como do arraste e sobrevivência, no interior do líquido, de grãos coquilhados e outros cristais oriundos de diferentes regiões (zona colunar ou superfície livre do líquido).

Tais fenômenos, por sua vez, dependem de condições e interdependência de condições, rígidas: por exemplo, as técnicas que se utilizam de volumes pequenos ou por coquilhamento em canais não são operantes se a temperatura de vazamento não for adequada; um coquilhamento eficiente pode não resultar numa estrutura refinada se o volume do fundido ou a temperatura interna do líquido forem altos.

Assim, as condições particulares para as quais as técnicas de refino por princípio térmico são operantes, tornam estas mesmas técnicas, de utilização restrita.

## 2. REFINO DE ALUMÍNIO - PRINCÍPIO MECÂNICO

Vários autores têm verificado a possibilidade de obtenção de estruturas refinadas de alumínio pela promoção proposital de

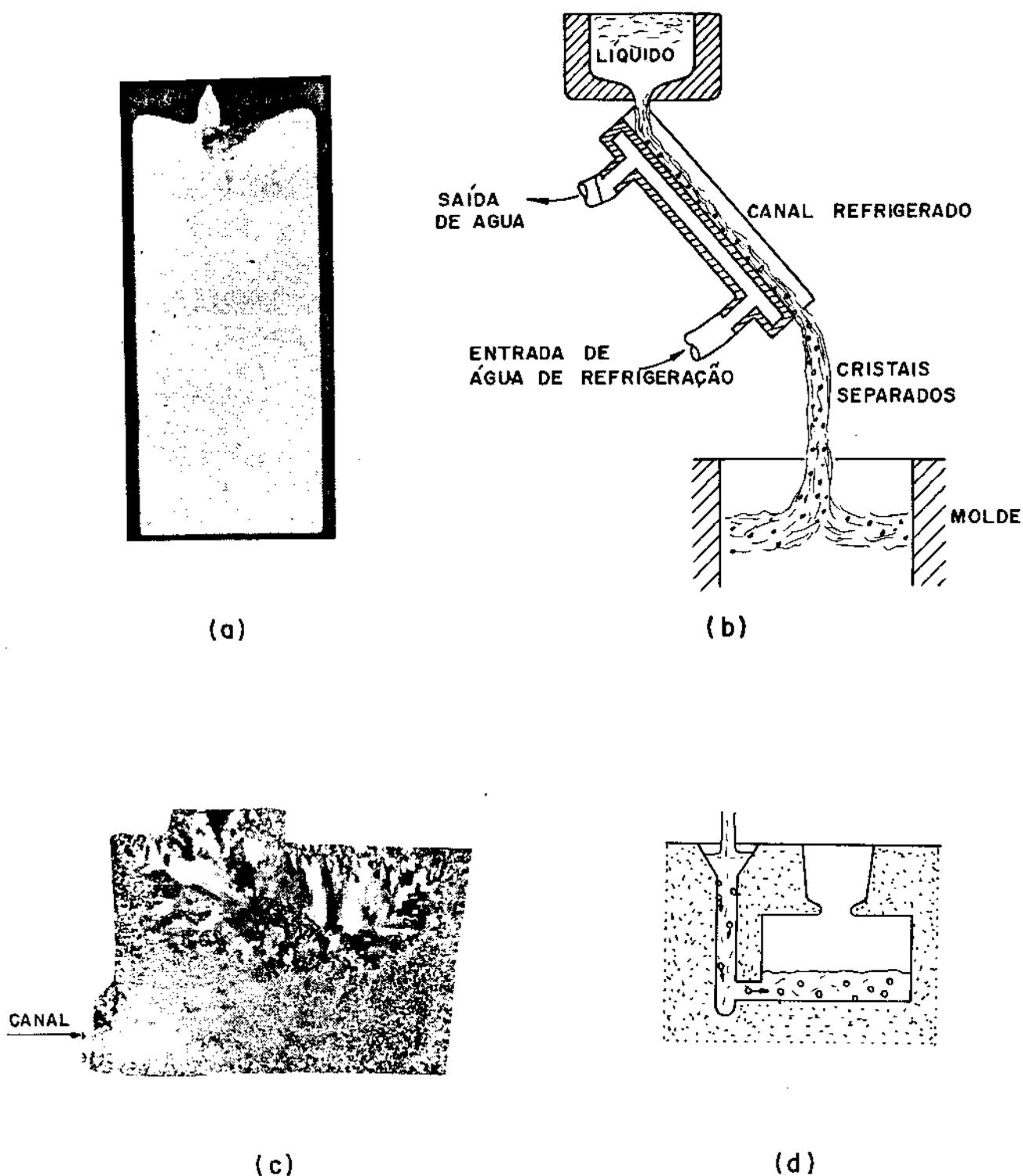


Figura 2.3 - Efeito do coquilhamento em canais de vazamento, na estrutura de solidificação de alumínio-2% cobre e alumínio puro, respectivamente a e c segundo Ohno [36], obtidas em:  
 (a) canal refrigerado  
 (b) esquema representativo da movimentação dos cristais.  
 (c) canal comum; temperatura de vazamento  $680^{\circ}\text{C}$ .  
 (d) esquema representativo da movimentação dos cristais.

convecção no líquido durante a solidificação ou mesmo durante um determinado período de tempo após o vazamento do líquido no molde.

A presença de convecção pode ativar mecanismos de formação de estrutura equiaxial, principalmente o de multiplicação cristalina, o de separação de Ohno e o de Southin, resultando numa estrutura de grãos equiaxiais.

Tal convecção, necessária à promoção de refino, pode ser provocada por agitação direta do líquido ou do sistema metal/molde. Algumas técnicas utilizadas para refino de alumínio usando o princípio mecânico são dadas a seguir.

## 2.1. TÉCNICAS UTILIZADAS

### 2.1.1. Refino por agitação do líquido

#### i) Incentivo à turbulência no vazamento

A própria operação de vazamento pode provocar o refino de estruturas, uma vez que, dependendo de sua técnica, pode ocasionar turbulências no líquido suficientes para ativar mecanismos de refino.

- Assim, Ohno [36] e também Arruda e Santos [84] verificam o efeito de refino em estruturas de alumínio obtidas de líquidos vazados com a utilização de dispositivo que induz turbulência no metal líquido. Tal dispositivo consiste de uma placa metálica com número variável de furos, o vazamento do líquido no molde é feito através da placa.

Os autores atribuem o crescente efeito de refino obtido com o aumento da turbulência, provocada pela utilização de placas com crescente número de furos (observou-se que a partir de 3 furos o efeito de refino se mantém constante), à ativação do mecanismo de separação de Ohno. Observam também que, para líquidos vazados a alta temperatura, a turbulência provocada na operação de vazamento é inoperante para a promoção de refino, uma vez que o tempo requerido para a eliminação do superaquecimento é suficiente para a eliminação de turbulência; a solidificação ocorrendo, portanto, em líquido acalmado.

A simples variação da altura de vazamento (altura entre o cadinho e o molde) pode provocar diferentes condições de turbulência no líquido e resultar em também diferentes estruturas de solidificação.

- Robert e colaboradores [85] verificaram um significativo efeito de refino de estruturas de alumínio vazadas com baixo superaquecimento, pela variação da altura de vazamento. Atribuem tal efeito à possibilidade de ativação dos mecanismos de Ohno, de Chalmers e ainda o de multiplicação cristalina.

#### ii) Utilização de agitador mecânico

- Biloni e Chalmers [50], Ohno [36], e ainda Sundaresan e Uthirapathy observam o refino de estruturas de alumínio pela agitação do líquido por meio de um agitador mecânico, constituído de uma vareta de material refratário ou mesmo aço aquecida à temperatura do líquido, e colocado no seu interior.

- Segundo Biloni e Chalmers a convecção assim forçada promove a formação de zona equiaxial refinada devido à ativação do mecanismo de multiplicação cristalina, principalmente por refusão de raízes de ramos dendríticos da zona colunar e seu despreendimento para o interior do líquido.

- Sundaresan e Uthirapathy [86] sugerem, por sua vez, que o grau de refino assim obtido é causado tanto por fragmentação de sólido já formado, como por aumento da precipitação de partículas sólidas formadas na superfície livre do líquido, sendo o último mecanismo o mais atuante. Os autores chegam a tais conclusões a partir de observação de refino em estruturas com crescimento celular, isto é, em situações onde não há possibilidade de ocorrência de multiplicação cristalina.

- Ohno [36], no entanto, verifica experimentalmente que a agitação do líquido, por si, não provoca multiplicação cristalina de sólido já formado; tal mecanismo só é ativado com a presença de cristais livres no líquido, que, por ação de martelamento provoca a quebra de ramos dendríticos. Tais cristais livres são oriundos das paredes do molde, mais significativamente da superfície livre do líquido em contato com a parede do molde.

Assim, segundo o autor, refino pode ser produzido por agitação do líquido antes da formação de uma camada sólida contínua ao longo das paredes do molde.

Ohno observa também que a vibração da superfície livre do líquido, provocada pela agitação no seu interior, apesar de significativa, não provoca precipitação de cristais aí formados ( apenas os formados em contato com a parede do molde), não estando em atuação, portanto o mecanismo proposto por Southin.

### iii) Agitação por insuflamento de gases

O efeito da agitação mecânica por insuflamento, no líquido, de gases inertes, foi verificado por vários autores.

- Biloni e Chalmers [50] observam refino em estruturas de alumínio e alumínio-2% cobre provocado por insuflamento de gás hélio ao líquido em solidificação, explicam tal efeito pela atuação do mecanismo de multiplicação cristalina, pela refusão de raízes de ramos dendríticos.

- Sundaresan e Uthirapathy [86] analisam o efeito de refino produzido por insuflamento dos gases argônio ou nitrogênio no líquido durante a solidificação, para alumínio de alta pureza (utilizado na fabricação de condutores elétricos) e ligas alumínio-cobre-silício, atribuindo-o ao estímulo dos mecanismos de multiplicação cristalina, por fragmentação de cristais sólidos já formados, e de precipitação de cristais de superfície livre do líquido. Segundo os autores, o segundo mecanismo é o mais atuante, sendo o principal responsável pela formação da estrutura equiaxial refinada obtida.

- Southin [66] observa o refino em estruturas de alumínio e alumínio-2% cobre, pela injeção de nitrogênio no líquido durante a solidificação. O autor explica tal efeito pelo aumento da taxa de precipitação de partículas sólidas oriundas de uma camada sólida dendrítica formada na superfície livre do líquido. Além desse mecanismo, ainda um outro pode estar sendo ativado, embora em menor intensidade, segundo o autor: multiplicação cristalina por fragmentação e/ou refusão de dendritas da zona colunar, por efeito mecânico das correntes provocadas no líquido.

- Ohno [82], concorda com Southin [66] quanto à precipitação de partículas sólidas retiradas da camada de sólido formada na superfície livre do líquido e atribui a esse mecanismo o efeito de refino provocado em alumínio, alumínio-1% cobre e alumínio-titânio (em porcentagens variando de 0,01 a 0,1% em peso desse elemen

to), sobre cuja superfície é soprado ar. O autor no entanto afirma que a separação de cristais da superfície do líquido somente ocorre quando a camada sólida aí formada é quebrada mecanicamente.

Pontes [69] também analisando o efeito de injeção de argônio e nitrogênio no alumínio em solidificação, atribui o efeito de refino produzido ao mecanismo proposto por Southin. Segundo Pontes, as bolhas produzidas pelo gás insuflado, ao aflorar à superfície livre do líquido promovem a precipitação do sólido aí formado, dando início à formação da zona equiaxial central.

- A evolução de gases no interior do metal em solidificação pode ainda ser promovida por outros métodos além do insuflamento direto: Cupini [68] propõe um processo de refino de alumínio e ligas alumínio-cobre baseado na aplicação de revestimentos voláteis à interface metal/molde. A agitação do líquido pelo borbulhamento gasoso assim produzido, promove o refino de estrutura solidificada.

- Cupini e Robert [88] atribuem o efeito de refino produzido à ativação do mecanismo de multiplicação cristalina: observações experimentais levaram à conclusão da inoperância dos outros mecanismos de formação de zona equiaxial conhecidos.

#### iv) Agitação por aplicação de campo eletromagnético

- Crossley e co-autores [89] verificam experimentalmente a possibilidade de refino de estruturas de alumínio pela promoção de agitação no líquido em solidificação, por meio da aplicação de um campo magnético ao líquido através do qual é passada uma corrente elétrica.

O campo magnético aplicado deve ter sua polaridade alternadamente revertida, de modo que, periodicamente reverte a direção dos fluxos rotativos, produzidos no líquido, originando desta maneira, forças cisalhantes no líquido na frente de solidificação. Os autores propõem que tais tensões cisalhantes possibilitam o refino de estrutura de alumínio, pois tem um significativo efeito no mecanismo de nucleação (SIC); não explicam, no entanto, tal proposição.

Outros autores, por sua vez, observam que a aplicação de um campo magnético estacionário ao alumínio líquido (com 2% cobre), durante a operação de vazamento e o progresso de solidifica

ção, provocam a formação de zona colunar, isto é, a estrutura resultante, ao invés de refinada, torna-se grosseira.

- Assim observam Uhlmann e co-autores [90], e ainda Morando e co-autores [91] para os quais as correntes parasitas provocadas no interior do líquido, quando aplicado o campo magnético, se opõem e amortecem as correntes convectivas naturais presentes. A ausência de correntes convectivas, segundo os autores, impossibilita o arraste de grãos coquilhados para o interior do líquido, não ativando o mecanismo de "big-bang", o que leva à obtenção de estrutura predominantemente colunar.

Além desse efeito, a ausência de convecção provoca altos gradientes térmicos no líquido, por reduzir a taxa de extração de calor do sistema. Nos altos gradientes assim provocados não se desenvolve uma região superesfriada constitucionalmente, necessária à nucleação de grãos equiaxiais, sobre substratos já existentes, segundo Morando e co-autores [91]; e necessária à sobrevivência e crescimento de ramos dendríticos oriundos, por refusão de suas raízes, da zona colunar, de acordo com Uhlmann e co-autores [90].

Desse modo, para ambos os grupos de autores, a aplicação de campo magnético estático ao alumínio em solidificação é prejudicial quando se pretende o refino de sua estrutura.

### 2.1.2. Refino por agitação do sistema metal/molde

#### i) Vibração

(Entende-se por vibração movimentos de baixa amplitude).

- Southin [55] [66] observa o efeito de vibrações de baixa amplitude (50 c/s) aplicadas ao sistema metal/molde, durante a solidificação do alumínio e liga alumínio-2% cobre. Tal vibração tanto pode ser produzida por um sistema mecânico quanto por um vibrador eletromagnético sobre o qual é mantido o molde contendo o metal líquido.

Uma alta eficiência de refino é obtida em ambos os casos: em metais com interface plana de crescimento (alumínio-puro) e em metais com interface de crescimento dendrítica (alumínio-2% cobre); embora para o primeiro caso as amplitudes de vibração reque-

ridas para a promoção de refino sejam maiores. Southin atribui o efeito de refino obtido à atuação de dois mecanismos: à precipitação de partículas sólidas rompidas, por efeito da vibração, da camada sólida formada na superfície livre do líquido, e à multiplicação cristalina, devido à refusão ou fragmentação mecânica de ramos dendríticos da zona colunar, provocada por movimentos relativos entre o líquido (devido à vibração) e as dendritas sólidas.

Ainda segundo o autor, no caso de metal com interface de crescimento plana, o primeiro mecanismo é o responsável pelo efeito de refino observado, podendo, no entanto, haver fragmentação da interface plana sólido/líquido, quando altas amplitudes de vibração são aplicadas, isto é, quando severa agitação é provocada no líquido. Para o caso de metais com crescimento dendrítico, ambos os mecanismos são operantes.

- Também Mello e Clyne [92] observam o refino de estruturas do alumínio comercialmente puro pela imposição de vibração (no caso vibração mecânica senoidal aplicada no sentido vertical do sistema metal/molde) ao metal em solidificação. Tais autores concluem que o mecanismo operante na formação da zona equiaxial, nas suas condições de trabalho, é o de multiplicação cristalina, com predominância do mecanismo de despreendimento de partículas dendríticas pela ação mecânica de tensões cisalhantes.

## ii) Rotação e Oscilação

O refino de estruturas de alumínio como resultado da agitação no líquido, provocada por rotação do sistema metal/molde, segundo seu eixo vertical, durante o processo de solidificação, foi observado por vários autores.

- Crossley e co-autores [89] obtêm estruturas refinadas para o alumínio submetido à agitação rotacional somente quando são produzidas tensões de cisalhamento no interior do líquido, como mencionado em item anterior. Tais tensões somente são produzidas, por sua vez, na aceleração da rotação (máxima velocidade atingida: 250 rpm); em regimes rotacionais estacionários os autores não verificam qualquer efeito de refino.

- A necessidade da presença de movimento relativo entre sólido e líquido para a promoção de refino em estruturas de alumínio, é estabelecida por Southin [66], ao observar efeito de

refino em estruturas solidificadas sob rotação (100 rpm) interrompida a cada 2s.

- Cole e co-autores [93], por sua vez, verificam que rotação em regime estacionário de 150 rpm, acarreta a redução da convecção natural do líquido; a ausência de convecção permite a manutenção de altos gradientes térmicos, reduzindo a possibilidade de nucleação e/ou sobrevivência de cristais sólidos na frente da interface de crescimento. Assim sendo, não é obtido um efeito de refino em tais condições.

Os autores, por outro lado, obtêm estruturas refinadas nos casos em que o sistema metal/molde é submetido à oscilação. Tal resultado é atribuído a dois efeitos: o movimento do líquido assim produzido reduz gradientes térmicos no seu interior, favorecendo a nucleação e/ou sobrevivência de sólidos que irão formar a zona equiaxial; bem como promove a distribuição de nucleantes e de grãos equiaxiais em formação.

- Wozciechowski e Chalmers [94] também observam refino em alumínio e alumínio-cobre solidificado em molde submetido à rotação oscilatória. Atribuem o efeito à possibilidade de crescimento, no líquido, de grãos equiaxiais a partir de ramos dendríticos da zona colunar refundidos em suas raízes (a agitação provocada no líquido reduz os gradientes térmicos que provocariam a refusão de tais ramos dendríticos).

- O mecanismo de multiplicação cristalina é considerado o principal responsável pela formação de zona equiaxial e conseqüente refino de estruturas de alumínio, solidificadas sob ação de rotação oscilatória imposta ao molde, ainda por Morando e co-autores [91].

- Arruda [65] e Arruda e Campos F<sup>o</sup> [95], analisando o efeito da imposição de rotação ou oscilação em sistemas alumínio líquido/molde, sobre a estrutura de solidificação resultante, observam que um acentuado refino é obtido, no caso de movimento rotativo, em condições transientes, isto é, quando o líquido é acelerado ou desacelerado; e, no caso de movimento oscilatório, verificam ser este o método que propicia melhores condições de refino. Tais resultados estão de acordo com os resultados obtidos por autores anteriormente citados; Arruda e Campos F<sup>o</sup>, no entanto atribuem o efeito de refino observado, à atuação do mecanismo de separação de

Ohno, do "big-bang" de Chalmers, e ainda à possibilidade de fragmentação do sólido já formado, por ação de choque de cristais separados, livres no líquido, contra a interface sólido/líquido.

## 2.2. LIMITAÇÕES DAS TÉCNICAS DE REFINO DE ALUMÍNIO QUE UTILIZAM O PRINCÍPIO MECÂNICO

Como visto, a obtenção de uma estrutura de alumínio refinada por qualquer das técnicas que se baseiam no princípio mecânico, depende exclusivamente da ocorrência dos fenômenos: desprendimento de partículas de sólido já formado (oriundas da superfície livre do líquido, das paredes do molde e/ou de uma região de líquido adjacente a ela ou ainda da própria zona colunar em crescimento), seu arraste para o líquido da frente da zona colunar, sua sobrevivência e crescimento nesta região.

A ocorrência de tais fenômenos, por seu lado, depende de não só fatores mecânicos (adequada agitação do líquido) como também de fatores de ordem térmica: a sobrevivência de cristais desprendidos pode estar totalmente comprometida se os gradientes térmicos no líquido forem altos. Assim, uma técnica que se utiliza do princípio mecânico de refino pode ser totalmente ineficaz para a modificação da estrutura se as condições térmicas não forem adequadas.

Mesmo parâmetros de natureza química, como teor de impurezas ou elementos de liga podem interferir significativamente na eficiência de uma técnica utilizada; por exemplo Cupini [68] verificou que o insuflamento gasoso em metais puros não promove o refino de sua estrutura, uma vez que a interface de crescimento é plana, impossibilitando a atuação do mecanismo de multiplicação cristalina.

Assim, a eficiência das técnicas de refino de estruturas do alumínio, que se baseiam em princípio mecânico, é fortemente dependente da inter-relação entre as condições térmicas, químicas e mecânicas do sistema.

Além desses fatores, um outro, de diferente natureza, deve ser levado em conta: tais técnicas envolvem a utilização de aparatos que promovem a agitação do líquido durante a maior parte do tempo requerido à solidificação. Tais aparatos (vibradores, agitadores, sopradores de gases) implicam num consumo extra de energia,

em alguns casos bastante significativos, podendo comprometer a via bilidade de utilização das técnicas que os utilizam.

Assim sendo, é clara a restrição de utilização de técnicas que utilizam princípio mecânico para a promoção de refino de fundidos de grandes volumes: a dificuldade de ordem prática e o fa tor econômico são impeditivos, mesmo que as condições físico-quími cas do sistema sejam adequadas.

### 3. REFINO DE ALUMÍNIO - PRINCÍPIO QUÍMICO - VIA ADIÇÃO DE ELEMENTOS DE LIGA

A alteração da composição do alumínio líquido pela adição de determinados elementos pode levar à formação de uma estrutura equiaxial de grãos muitas vezes de pequenas dimensões. Como visto anteriormente, este fato é devido basicamente à ativação dos mecanismos de formação de zona equiaxial propostos por Winegard e Chalmers, ao do "big-bang" de Chalmers, teoria da separação de Ohno e ao de multiplicação cristalina de Jackson.

Alguns autores testaram o efeito da adição de determinados elementos na estrutura do alumínio fundido. Seus resultados e explicações para os efeitos observados, são dados a seguir:

#### 3.1. TÉCNICAS UTILIZADAS

- De Pierre e Bernstein [72] adicionam alumínio líquido os seguintes elementos, nas porcentagens em peso indicadas: magnésio (0,3-6,7), cobre (0,6-5,4), níquel (0,06-2,7), zinco (0,45-5,6), ferro (0,2-1,5), estanho (0,4-1,4), manganês (0,2-1,3) e silício (,08-7,4). Os três primeiros elementos são adicionados na forma de pós de alta pureza envolvidos numa folha de alumínio, enquanto os demais são adicionados na forma de liga-mãe. São utilizadas as mesmas condições operacionais em todos os casos, condições essas que visam evitar influência de coquilhamento na formação da estrutu ra, bem como influência de turbulência de vazamento: todos os vanhos são resfriados no próprio cadinho de fusão do líquido.

Os resultados obtidos por De Pierre e Bersnstein são mostrados na tabela 2.1. Tomando-se como referência o valor de 3 mm

para o diâmetro médio do grão de alumínio sem qualquer adição, e solidificado nas condições do experimento desses autores, podemos notar, na tabela 2.1, que a maioria dos elementos adicionados provocam a formação de uma estrutura de grãos de menores dimensões, embora não se possa considerá-la refinada. Somente para teores de magnésio da ordem de 2,5% e de cobre da ordem de 5,4% o grau de refino é considerado razoável, enquanto que um significativo grau de refino é obtido somente para o caso de adição de magnésio, em teores tão altos quanto 5,7-6,7%.

De Pierre e Bernstein atribuem a modificação de estrutura colunar para equiaxial no alumínio ao qual foram adicionados os elementos de liga magnésio, cobre, zinco, ferro, silício, manganês, níquel e estanho, à alteração de certas características físicas do líquido, como por exemplo a viscosidade, a difusividade de soluto e de calor, e a tensão superficial, provocadas por estas adições. Segundo os autores, estas alterações afetam a taxa de nucleação, muitas vezes contribuindo favoravelmente no jogo de tensões superficiais envolvidos no fenômeno da nucleação, de modo que mais núcleos podem ser formados. Aliando-se esse fato à redução na taxa de crescimento do sólido devido ao acúmulo de soluto não difundido no líquido adjacente à interface de crescimento, o resultado obtido é uma estrutura de grãos equiaxiais, segundo propõe De Pierre e Bernstein.

- Cibula [59] analisa o efeito, na estrutura do alumínio, da adição dos seguintes elementos, nas porcentagens em peso indicadas: chumbo (0,8), cobre (0,5-16), níquel (4,0), manganês (1,0) e cromo (1,3). Os dois primeiros elementos são adicionados na forma de fragmentos de folhas de pequena espessura, enquanto os demais são adicionados ao líquido na forma de ligas-mãe.

Em todos os casos as condições operacionais são mantidas constantes, sendo o líquido resfriado em cadinhos de areia revestidos internamente. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 2.2. Pode-se observar que a substituição da zona colunar por zona equiaxial só ocorre com a adição de altos teores de cobre ou níquel, ainda assim, os grãos obtidos são grosseiros. Seus resultados são ainda coerentes com aqueles obtidos por De Pierre e Bernstein, visto no item anterior.

Elemento	% em peso adicionada	diâmetro médio de grão (mm)	Obs	Elemento	% em peso adicionada	diâmetro médio de grão (mm)	Obs
Mg	0,31	1,68	GR	Si	0,08	---	---
	0,65	1,60	GR		0,28	2,54	NR
	1,04	1,32	GR		0,68	2,54	NR
	2,48	0,94	RR		2,31	3,81	NR
	5,70	0,47	AR		3,31	3,81	NR
	6,70	0,47	AR		4,92	3,81	NR
Cu	0,58	---	---		7,40	3,81	NR
	1,14	1,88	GR		Ni	0,66	---
	2,17	1,60	GR	0,27		2,54	NR
	3,17	1,32	GR	1,07		2,54	NR
	4,27	1,13	RR	2,68		1,88	GR
	5,41	0,94	RR	Zn	0,45	---	---
Sn	0,38	---	---		1,17	2,54	NR
	0,83	2,54	NR		2,82	1,88	GR
	1,36	2,54	NR	5,52	1,80	GR	
Fe	0,21	---	---	Mn	0,18	---	---
	0,59	---	---		0,73	---	---
	1,46	1,88	GR		0,34	2,54	NR

--- dado não fornecido pelos autores

NR nenhum efeito de refino

GR apenas um grosseiro efeito de refino, indicando somente alguma transição colunar/equiaxial.

RR razoável efeito - grãos equiaxiais grosseiros

AR alto grau de refino - grãos equiaxiais finos

Tabela 2.1 - Efeito da adição de elementos de liga no diâmetro médio de grão do alumínio, segundo De Pierre e Bernstein [72]

Elemento	% em peso adicionada	Macroestrutura obtida
Cu	0,5	predominantemente colunar
	1,0	predominantemente colunar
	2,0	predominantemente colunar
	4,0	predominantemente equiaxial grãos grosseiros
	8,0	predominantemente equiaxial grãos grosseiros
	16,0	predominantemente equiaxial grãos grosseiros
Ni	4,0	predominantemente equiaxial grãos grosseiros
Mn	1,0	predominantemente colunar
Cr	1,3	predominantemente colunar
Pb	0,8	predominantemente colunar

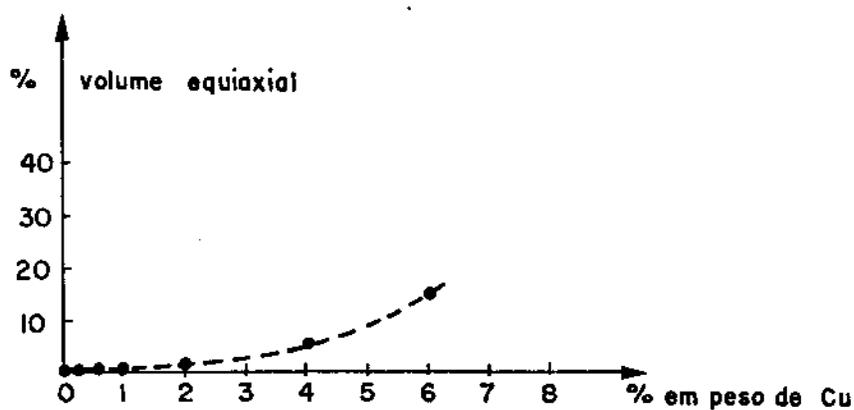
Tabela 2.2 - Efeito da adição de elementos de liga na estrutura do alumínio, segundo Cibula [59].

Cibula atribui essa possibilidade de obtenção de zona equiaxial por adição de determinados elementos de liga ao alumínio, aos efeitos de gradientes composicionais no líquido da frente da interface de solidificação. Segundo o autor, haveria possibilidade de nucleação de novos grãos (equiaxiais) no líquido superesfriado constitucionalmente adiante da zona colunar, fato que aliado à redução da taxa de crescimento do sólido devido a presença dos mesmos gradientes composicionais no líquido, levaria à obtenção de uma estrutura predominantemente equiaxial.

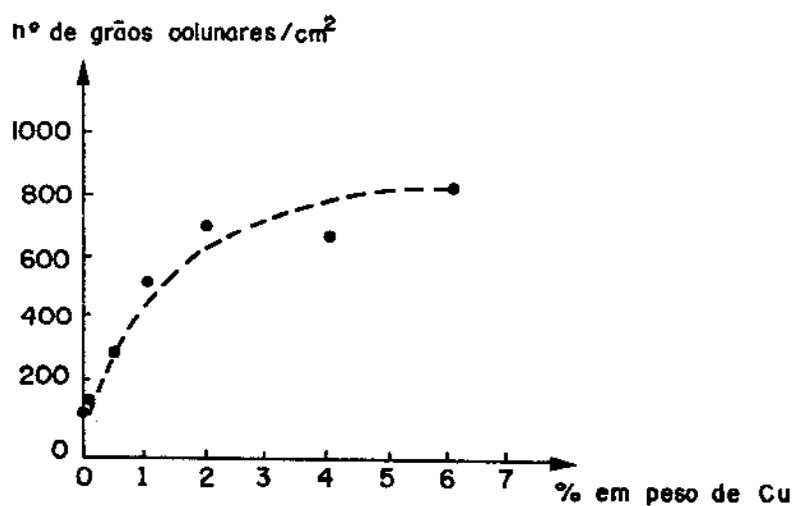
Deste modo, a obtenção de estruturas de grãos equiaxiais depende, principalmente, da abertura entre as linhas liquidus e solidus de um determinado sistema metálico, bem como da taxa de difusão de um elemento em outro num determinado sistema metal/molde. Segundo Cibula, para vazamentos em idênticas condições (2º requisito acima cumprido), o níquel e o cobre se comportam de maneira semelhante, isto é, as macroestruturas dos alumínios obtidos são semelhantes uma vez que ambos possuem também semelhantes inclinações nas linhas liquidus e solidus.

Eborall [73] reforça a tese de Cibula, explicando a possibilidade de refino de alumínio pela adição de solutos, pela ocorrência de nucleação no líquido superesfriado constitucionalmente, no interior do recipiente.

- Cole e co-autores [96] analisam o efeito da adição de cobre nos teores de 0,2, 0,5, 1, 2, 4 e 6% em peso, ao alumínio líquido, em condições experimentais que previnem qualquer efeito de coquilhamento ou de turbulências provocadas no vazamento. Seus resultados são mostrados graficamente, na Figura 2.4. Pode-se observar que apenas uma razoável transição da estrutura colunar para uma equiaxial foi obtida e somente para os teores mais altos de cobre analisados. Os autores, observando que o crescente teor de cobre provoca redução na espessura dos grãos colunares, fato este mostrado na Figura 2.2.b, concluem que os gradientes composicionais gerados pela adição de cobre ou outro soluto têm como principal efeito a redução na velocidade de crescimento de grãos colunares, reduzindo sua espessura; estes grãos colunares finos, por sua vez, são facilmente carregados por "forças naturais" presentes durante o resfriamento, para o interior do líquido, dando origem à zona equiaxial.



(a)



(b)

Figura 2.4 - Efeito da adição de cobre ao alumínio, segundo Cole e co-autores [96].

- (a) na porcentagem de volume de zona equiaxial obtida;
- (b) no número de grãos colunares por área da seção reta do lingote observado.

Cole e colaboradores, embora aceitem o fato de que a adição de solutos ao líquido provoca o refinamento da microestrutura do sólido, reduzindo o espaçamento interdendrítico e aumentando as ramificações dendríticas, não acreditam que novos grãos são nucleados a partir de ramos desprendidos dessas dendritas: para eles não há relação entre a formação dendrítica e as características da zona equiaxial obtida. Tal zona seria unicamente consequência do desprendimento de grãos colunares de pequenas dimensões desprendidos e carregados para o interior do líquido.

- Também Ohno e Motegi [79] analisam o efeito da adição dos elementos níquel, berílio, ferro, silício, cobre, cromo, magnésio, zinco e manganês ao alumínio líquido, sobre a estrutura final resultante. Seus resultados, obtidos quando da adição de 0,1% desses elementos, nas mesmas condições de resfriamento para todos os casos, são mostrados na figura 2.5. Pode-se observar o eficiente poder de refino apresentado pelo níquel, resultado não compatível com os obtidos por De Pierre e Bernstein, autores que não obtiveram sucesso na utilização do níquel como refinador do alumínio. A comparação de resultados obtidos por diferentes autores torna-se difícil na medida que os procedimentos experimentais variam e nem sempre são claramente explicitados, como é o caso do trabalho de Ohno e Motegi aqui citado.

É possível apenas a análise comparativa dos resultados obtidos em um determinado trabalho, para diferentes elementos: apenas um razoável efeito de refino é observado como efeito da adição de berílio e ferro, enquanto praticamente nenhum efeito é obtido para os casos de adição de silício, cobre, cromo, magnésio, zinco e manganês, no teor analisado.

Ohno e Motegi observam que crescentes potências de refino são obtidas para elementos com crescentes coeficientes de segregação (diferença entre a composição da última camada de sólido formado e do líquido junto à interface de crescimento, num dado instante; tal coeficiente dá uma medida dos gradientes composicionais existentes no sistema em solidificação e pode ser medido pela abertura entre as linhas liquidus e solidus de tal sistema).

Com estes dados em mente, os autores explicam o refino do alumínio pela adição de solutos por meio de dois possíveis mecanismos: 1- aumento na possibilidade e frequência da ocorrência de "necking" nos cristais formados inicialmente nas paredes do molde,

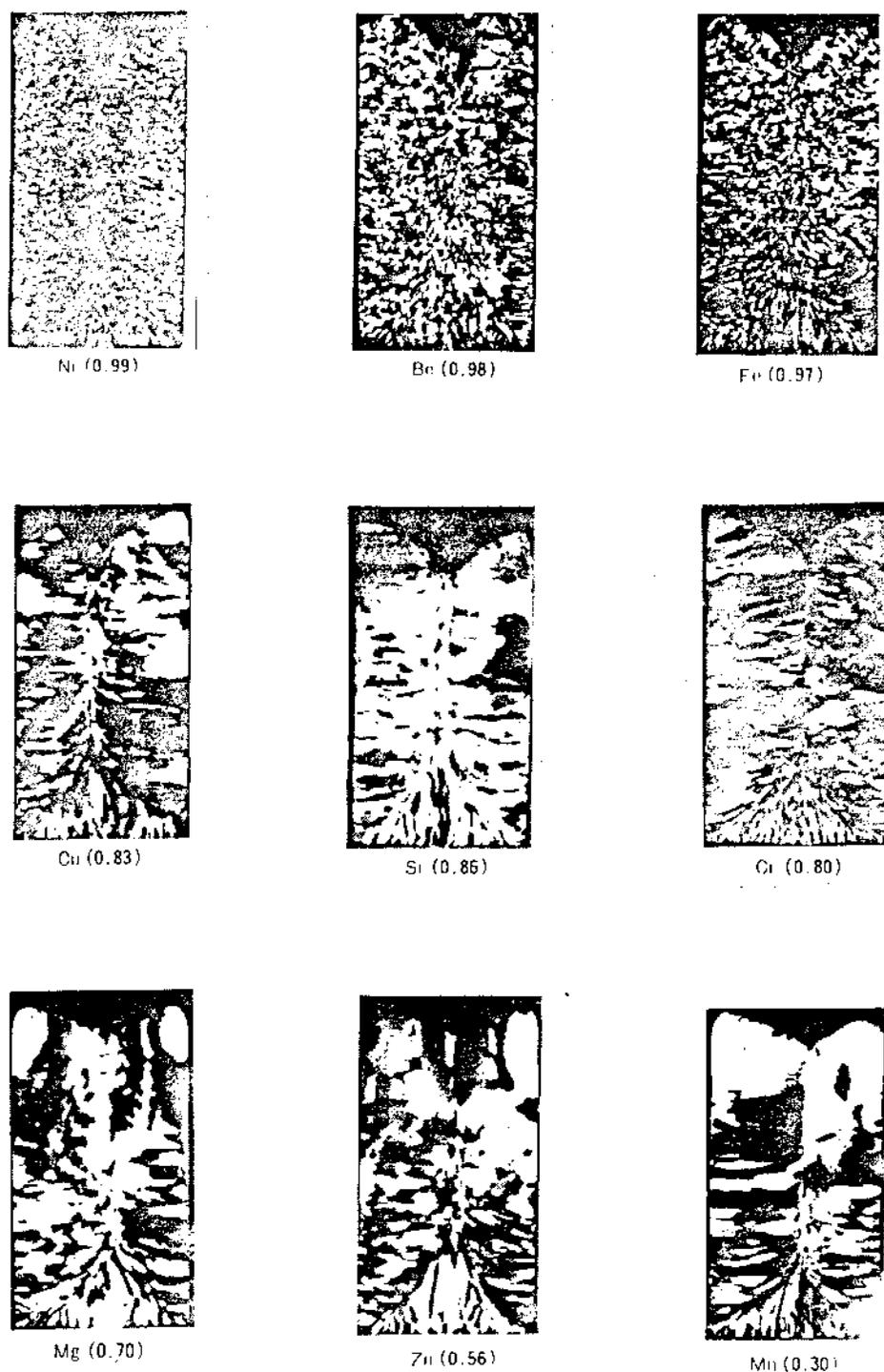


Figura 2.5 - Efeito da adição de 0,1% em peso, de vários elementos na estrutura de solidificação do alumínio, segundo Ohno e Motegi [79]. Os números indicam o coeficiente de segregação em cada caso.

e, portanto, aumento na possibilidade de formação de grãos equiaxiais centrais pela utilização de elementos com altos coeficientes de segregação com relação ao alumínio; 2- incentivo ao mecanismo de multiplicação cristalina, desde que cristais livres existam no líquido para, por efeito de martelamento, quebrar ramos dendríticos formados como consequência de altos coeficientes de segregação, e permitir a formação de grãos equiaxiais.

A adição de determinados solutos ao alumínio, pode incentivar a formação de zona equiaxial, segundo Ohno e Motegi, por ainda um outro efeito: aumento da taxa de nucleação inicial nas paredes do molde (núcleos que, daí retirados, constituirão a zona equiaxial), devido a melhoria do contato líquido/molde provocada pela redução da tensão superficial do líquido. Um elemento que teria seu efeito de refino devido a este mecanismo, é o boro, cujos efeitos serão analisados com mais cuidado em itens posteriores.

- Biloni e Chalmers [50] ao analisarem os mecanismos de formação de zona equiaxial em lingotes obtidos em diferentes condições de resfriamento (variando temperatura de vazamento, dimensão do molde) e de composição do líquido, observam a ocorrência de refino em estruturas de alumínio ao qual foi adicionado cobre (teores variando de 0,5 a 10% em peso foram utilizados).

Estes autores atribuem tal efeito ao estímulo do mecanismo de multiplicação cristalina proposto por Jackson: o cobre, ao ser "rejeitado" para o líquido remanescente, durante o progresso da solidificação, provoca condições favoráveis à ramificação dendrítica do sólido em formação, o que por sua vez possibilita a ocorrência de multiplicação cristalina, conforme visto anteriormente.

### 3.2. RESUMO DAS TEORIAS EXPLICATIVAS DO EFEITO DE REFINO NO ALUMÍNIO POR ADIÇÃO DE ELEMENTOS DE LIGA

Os propostos mecanismos pelos quais elementos de liga produzem um efeito de refino em estruturas de alumínio fundidas, podem ser resumidamente agrupados em dois conjuntos, de acordo com o princípio de atuação:

- i) por efeito do superesfriamento constitucional

o superesfriamento constitucional ocasionado no líquido, devido à presença de elementos de liga dissolvidos, pode provocar:

- condições de nucleação sucessiva na frente da interface de solidificação [59, 73];
- condições para ocorrência de multiplicação cristalina, por refusão ou quebra de ramos dendríticos da zona colunar [29,50];
- condições para ocorrência de despreendimento de grãos colunares finos (devido à redução da taxa de crescimento do sólido) que agiriam como formadores da zona equiaxial [96];
- condições para ocorrência do mecanismo de separação de Ohno, pela promoção de "necking" nos cristais formados nas paredes do molde.

ii) por modificação nas características físico-químicas do líquido.

- elementos de liga modificam características do líquido como viscosidade, difusividade de soluto e calor, e tensão superficial, interferindo positivamente no jogo energético da nucleação [72].

### 3.3. LIMITAÇÕES DAS TÉCNICAS DE REFINO DO ALUMÍNIO POR ADIÇÃO DE ELEMENTOS DE LIGA

Após os cinco exemplos citados acima, de tentativas de refino de alumínio por adição de elementos de liga, podemos concluir que é possível se obter estruturas equiaxiais, nem sempre de grãos finos, pela adição de determinados elementos como cobre (para teores acima de 4% em peso), magnésio (para teores da ordem de 6%), e para alguns autores, níquel e ferro (em teores da ordem de 0,1% em peso). No entanto, a adição desses elementos, geralmente não é efetuada com o intuito de se refinar a estrutura do alumínio, uma vez que os altos teores requeridos comprometem a pureza do metal, que passa a ser não mais um material comercialmente puro, mas uma liga com propriedades e características totalmente diferentes do alumínio.

É conveniente lembrar que a adição de um segundo elemento altera totalmente a microestrutura de solidificação, tornando-a geralmente mais dendrítico, com maiores gradientes composicionais em seu interior, podendo até mesmo acarretar a formação de diferentes fases (é o caso da formação da fase eutética em contornos de grão, em ligas Al-Cu).

Assim, as técnicas de refino que se utilizam das modificações no fenômeno de solidificação devidas à adição de elementos de liga, são de utilização limitada pelas alterações microestruturais que causam ao alumínio comercialmente puro.

#### 4. REFINO DE ALUMÍNIO - PRINCÍPIO QUÍMICO - VIA ADIÇÃO DE SUBSTRATOS DE NUCLEAÇÃO HETEROGÊNEA

O refino de estruturas de alumínio pode ser obtido, na prática, pela adição de elementos que atuem como substratos de nucleação heterogênea, isto é, sobre os quais, preferencialmente, ocorre a formação do sólido; ou ainda pela adição de elementos que dêem origem, via reações químicas com o líquido, aos substratos de nucleação.

A eficiência de tais substratos na promoção de uma estrutura de grãos finos depende da relação entre suas características físico-químicas e as do alumínio líquido e sólido. Como visto anteriormente (Cap. 1), os requisitos básicos de um eficiente nucleante, como por exemplo estabilidade, dispersão, afinidade físico-química, etc, devem ser cumpridos.

Inúmeros estudos foram e tem sido feitos com o intuito de se determinar eficientes refinadores para o alumínio comercial, sendo que o elemento titânio há muito é conhecido como um potente refinador de grãos deste metal, quando adicionado só ou acompanhado do elemento boro, em determinadas proporções.

Embora seja de uso corrente na prática de solidificação do alumínio, a utilização do titânio ou titânio+boro como refinadores, e existam vários estudos sobre a influência de variáveis tecnológicas como por exemplo temperatura de adição, temperatura de vazamento, tempo de espera após a adição e previamente ao vazamento do líquido, a forma de adição, os teores a serem inoculados, etc,

na eficiência do efeito de refino produzido, os mecanismos pelos quais tais elementos atuam são ainda assunto de controvérsias entre vários autores.

Serão analisados nos próximos itens os resultados já obtidos e as teorias explicativas para tais resultados.

#### 4.1 - REFINO POR ADIÇÃO DE TITÂNIO

A simples adição de titânio, em teores da ordem de 0,1% em peso do líquido, e nas mais diversas formas, como por exemplo, na forma de sais de fácil dissociação, ligas-mãe, pastilhas de pó compactado, etc, pode produzir uma drástica redução na dimensão dos grãos. Algumas explicações têm sido dadas com o intuito de esclarecer os mecanismos de atuação do titânio no processo de solidificação, os quais acarretam o efeito observado:

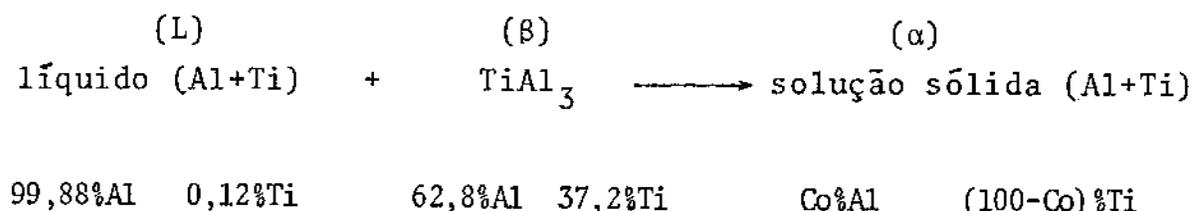
##### 4.1.1. Teoria do peritético

Tal teoria, sugerida por Asato, em vários trabalhos de 1932 a 36, e por Sicha e Boehn, em 48, ambos citados por Crossley e Moldolfo [97], é apresentada por estes últimos em 51 e a eles atribuída. Baseia-se na existência de uma reação peritética no sistema alumínio-titânio, a  $665^{\circ}\text{C}$ , para teores de titânio tão reduzidos quanto 0,12-1,3% em peso (ver diagrama Al-Ti na Figura 2.10(a)).

A solidificação de alumínio líquido contendo titânio em tal faixa de composição, ocorre, em condições de equilíbrio, da seguinte maneira: para altas temperaturas (acima da linha liquidus), todo o titânio está dissolvido no líquido. Ao ser atingida a linha liquidus ou curva de limite de solubilidade do titânio no líquido alumínio, o primeiro elemento, em excesso, se separa numa fase rica (37,2%) em titânio: o intermetálico sólido  $\text{TiAl}_3$  (as características de tal fase serão analisadas posteriormente).

À medida que o sistema é resfriado, é alterada a composição do líquido segundo a linha liquidus, e também alterada a quantidade relativa de  $\text{TiAl}_3$  presente; esta situação prossegue até que o líquido atinja a composição peritética (a qual significa o limite de solubilidade do titânio no alumínio líquido). Nesta situação,

o líquido combina-se com a fase primária  $TiAl_3$ , originando uma nova fase, caracterizada como uma solução sólida de alumínio-titânio. Tal reação, chamada peritética, ocorre, no sistema alumínio-titânio, a  $665^{\circ}C$ , e é indicada:



A teoria de refino via reação peritética proposta por Crossley e Mondolfo estabelece que a fase  $\alpha$ , isto é, alumínio sólido contendo pequenos teores de titânio, em solução, é formada, na reação peritética, sobre os cristais primários  $TiAl_3$ : tais cristais agem, portanto, como nucleantes do alumínio.

Tais autores, ao adicionarem, na forma de liga-mãe (liga Al-Ti, com teores de 4-5%Ti, geralmente), e em diversos teores (de 0,05 a 0,1%Ti, em peso), o elemento titânio ao alumínio líquido, observam que o grau de refino obtido aumenta drasticamente quando a composição peritética é atingida. Tal resultado é apresentado na Figura 2.6. A partir desses dados, e após comprovar o mesmo efeito em outros sistemas peritéticos (Al-W, Mo, Zr, Cr), Crossley e Mondolfo associam a obtenção de refino à reação peritética: o grau de refino produzido é função do número de cristais primários presentes no instante da solidificação do líquido com composição peritética ( $C_p$ ). Para teores de titânio abaixo da solubilidade máxima, isto é, em condições desfavoráveis à existência de  $TiAl_3$ , não se observa efeito de refino.

Os autores afirmam ainda que a presença por si, de cristais primários no líquido, não implica em refino da estrutura, este somente ocorre na presença, também, da reação peritética. Para ilustrar tal afirmação, verificam que partículas primárias pró-eutéticas  $FeAl_3$  não atuam como nucleantes do alumínio.

A atuação de cristais  $TiAl_3$  como nucleantes do alumínio é confirmada ainda por Crossley e Mondolfo através da observação da microestrutura de grãos refinados: os cristais  $TiAl_3$  presentes se situam em centros de grãos.

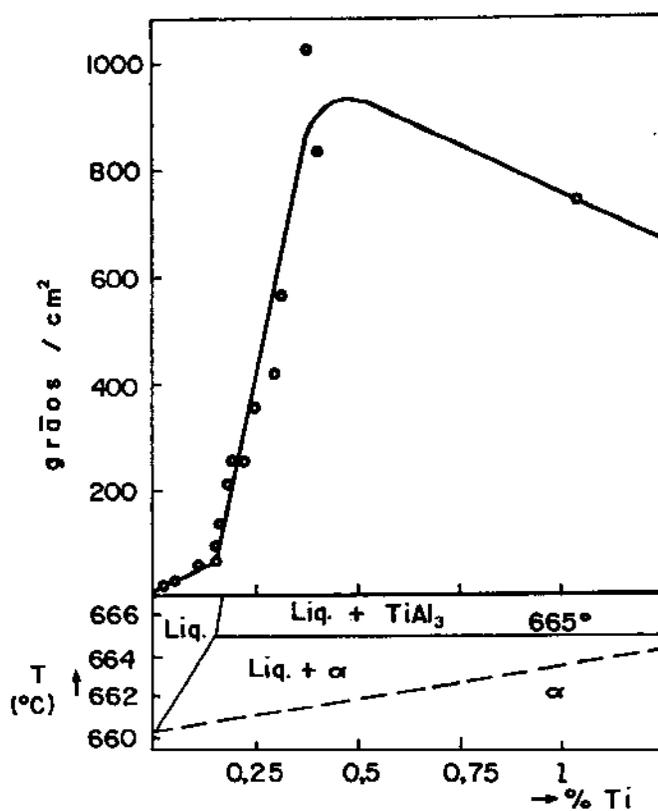


Figura 2.6 - Efeito do teor de titânio no tamanho de grão de estruturas de alumínio: confrontação com o diagrama de equilíbrio [97].

Os autores afirmam ainda que a presença de cristais primários no final da solidificação não é obrigatória: o intermetálico  $TiAl_3$  pode ser consumido totalmente na solidificação. Tal afirmação é correta se o processo de solidificação ocorrer em condições de equilíbrio; neste caso as fases presentes em cada situação de temperatura e composição, são as indicadas pelo diagrama de equilíbrio.

- A teoria do peritético é aceita por Grebe e Grimm [98] os quais observam o mesmo efeito obtido por Crossley e Mondolfo, ao adicionarem, também na forma de liga-mãe, o elemento titânio ao alumínio líquido, em teores variando de 0,10 a 0,20% em peso.

- Davies e co-autores [99], ao utilizarem a teoria do peritético, vão mais além: ao observarem cristais primários de  $TiAl_3$  em centros de grãos mesmo para teores de titânio da ordem de 0,01% em peso, (teores menores que o limite de solubilidade do titânio no alumínio líquido e, portanto, em situação onde a existência de intermetálico não é termodinamicamente possível), sugerem imprecisão no diagrama de equilíbrio alumínio-titânio. Para os autores, a linha liquidus deve se situar mais à esquerda, isto é, para teores de titânio menores.

Davies e co-autores observam ainda, por análise cristalográfica, alta epitaxia entre cristais  $TiAl_3$  e alumínio adjacente a eles: planos  $(\bar{1}11)$  e  $(01\bar{1})$  do alumínio (cuja estrutura cristalina é cúbica de face centrada) são paralelos a planos  $(\bar{1}10)$  e  $(001)$  do  $TiAl_3$  (estrutura tetragonal). Tal fato fortalece a suposição de que  $TiAl_3$  nucleia alumínio.

- Marcantonio e Mondolfo [20] também observam alta epitaxia entre  $TiAl_3$  e alumínio: ao isolar cristais em ligas Al-Ti em solidificação, observam dendritas de alumínio crescendo a partir de cristais  $TiAl_3$ , conforme mostrado na Figura 2.7. Cristalograficamente observam paralelismo entre planos  $(221)$  do alumínio e  $(001)$  do  $TiAl_3$ .

- A observação direta, por extração do líquido, de cristais em crescimento, da formação do alumínio sobre as partículas intermetálicas  $TiAl_3$ , foi feita também por Cole e co-autores [96]: notam que uma única partícula  $TiAl_3$  pode nuclear mais de um grão, uma vez que observam, num determinado caso, 4 orientações dendríticas diferentes originadas de um mesmo cristal  $TiAl_3$ .

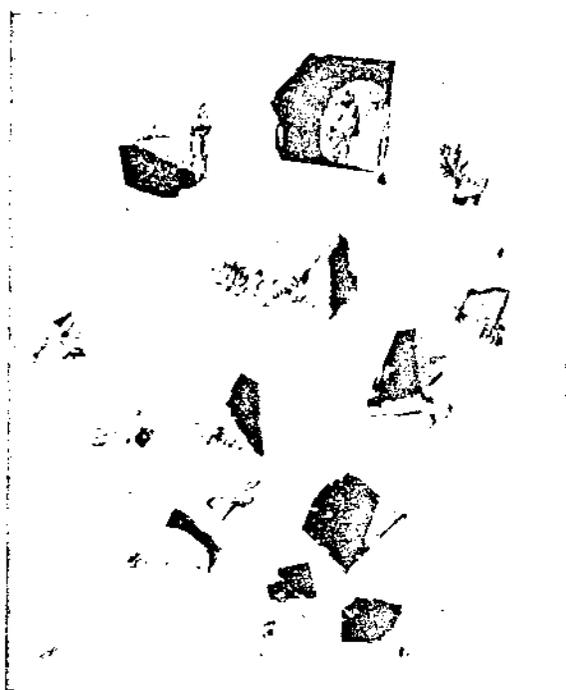


Figura 2.7 - Fotos mostrando cristais extraídos de ligas Al-Ti em solidificação [20,96]: dendritas de Al crescem a partir de cristais  $TiAl_3$ .  
(a) 10X

- Além da alta epitaxia entre cristais  $TiAl_3$  e alumínio a eles adjacente, Marcantonio e Mondolfo [20,100] observam através de análises de curvas de resfriamento, que a nucleação na presença de partículas  $TiAl_3$  ocorre com aproximadamente nulo superesfriamento do líquido, o que indica alta eficiência destas partículas como substrato para a nucleação heterogênea do alumínio.

Os autores acrescentam que a presença de reação peritética, por si, não é necessária à obtenção de refino, ela somente assegura a nucleação por cristais  $TiAl_3$  antes que outras impurezas, que requeiram maior superesfriamento do líquido que o  $TiAl_3$ , possam atuar (a reação peritética ocorre antes do líquido atingir tais superesfriamentos). Assim sendo, segundo os autores, uma alta potência de refino só é obtida quando o eficiente substrato de nucleação  $TiAl_3$  estiver presente no líquido no instante da solidificação.

- Concordam com Marcantonio e Mondolfo, os autores Delamore e Smith [101], os quais observam drástico aumento no efeito de refino para teores de titânio próximos à composição peritética, o mesmo não ocorrendo, no entanto, para outros sistemas peritéticos como alumínio-zircônio ou cromo. Nestes dois últimos casos o efeito de refino observado é uniformemente crescente com crescentes teores de elemento adicionado.

Tais resultados indicam que a presença da reação peritética não é fator suficiente para a promoção de refino.

- Warr e colaboradores [77], bem como Motegi e Ohno [102] também afirmam que cristais primários  $TiAl_3$  atuam como substrato de nucleação para o alumínio, somente quando estão presentes no líquido no instante da reação peritética. Tal presença pode ser devida à adição de teores convenientes (superiores ao valor da solubilidade máxima de titânio no alumínio) ou à sobrevivência das partículas introduzidas pela adição de liga-mãe.

- Glasson e Emley [103], por sua vez, acreditam que somente alumínio de alta pureza é nucleado por  $TiAl_3$ ; em condições práticas outros substratos atuam preferencialmente.

- Também Cissé e co-autores [104] estabelecem limitações para a atuação de partículas  $TiAl_3$  como nucleantes do alumínio líquido: somente ocorre em condições de equilíbrio (resfriamento lento); em condições práticas, constatam a presença de partículas de fórmulas  $Al_xTi$  (não previstas em condições de equilíbrio), as quais são responsáveis pelo refino obtido.

#### 4.1.2. Teoria do carboneto TiC

Eborall [73] em 1949, ao analisar o efeito da adição de vários elementos que formam fases intermetálicas e apresentam reação peritética com o alumínio líquido, sobre a estrutura de solidificação deste último, constata que: a) a presença de partículas primárias de intermetálico não é condição necessária para a modificação da estrutura; b) a reação peritética não necessariamente leva à obtenção de uma estrutura refinada; e c) o efeito de refino não pode ser explicado pela presença de gradientes composicionais no líquido, os quais podem produzir condições de nucleação de grãos equiaxiais após a formação dos primeiros cristais sólidos, conforme será analisado em item posterior.

Eborall tira tais conclusões ao observar o efeito de refino obtido pela adição de titânio ao alumínio líquido, em teores da ordem de 0,04% em peso, isto é, teores para os quais, segundo o diagrama de equilíbrio Al-Ti, não é possível a existência de partículas  $TiAl_3$ , em condições de equilíbrio.

A autora encerra seu trabalho sem explicar tais efeitos.

- Cibula [78], ao tentar explicar os resultados obtidos por Eborall, propõe a teoria do carboneto de titânio TiC: segundo o autor, o alumínio é nucleado por cristais primários desse carboneto, formado a partir de carbono dissolvido no alumínio líquido, na forma de impureza.

Em seus experimentos, Cibula não deteta superesfriamento do líquido na ocasião da nucleação, para o alumínio inoculado com titânio e outros elementos (nióbio, zircônio e boro), o que indica a presença de eficientes substratos de nucleação, como partículas sólidas estáveis no líquido. Por centrifugação do líquido inoculado, Cibula, ao encontrar grande número de partículas de carboneto TiC principalmente para teores de titânio no líquido abaixo da composição peritética, sugere que tais carbonetos são os agentes nucleantes.

O autor, justificando tal proposição, mostra que o cristal TiC possui características estruturais semelhantes ao alumínio: mesmo tipo de estrutura cristalina (o TiC é uma solução sólida de titânio contendo carbono intersticial, com estrutura cúbica); valor da distância entre átomos mais próximos na rede (3,06 Å) pró

ximo ao do alumínio ( $2,86 \text{ \AA}$ ). Tais semelhanças sugerem a possibilidade de epitaxia entre esses dois tipos de estrutura cristalina e, portanto, a possibilidade de nucleação de alumínio por TiC. Além disso, tais carbonetos apresentam alto ponto de fusão e alta estabilidade no alumínio líquido a alta temperatura.

Segundo Cibula, no entanto, a presença de partículas TiC no líquido não é condição suficiente para a ocorrência de um eficiente efeito de refino. Para a obtenção de uma estrutura equiaxial fortemente refinada é necessário também que o elemento inoculado provoque suficientes gradientes de composição no líquido após o início da solidificação. Tais gradientes restringem o crescimento dos cristais nucleados inicialmente, e criam condições para nova nucleação ocorrer em substratos ainda presentes.

Assim o autor explica a obtenção de estruturas refinadas pela adição de teores da ordem de 0,04% em peso de titânio ao alumínio líquido.

- Em trabalho posterior [105] Cibula tenta, sem sucesso, melhorar o efeito do titânio como refinador de estruturas de alumínio, pela adição proposital de carbono, com o objetivo de produzir grande quantidade de partículas TiC. Seu insucesso é atribuído à dificuldade de ocorrência de molhamento do carbono ou TiC adicionados (na forma de pós) pelo alumínio líquido, devido à presença de óxidos na superfície dos pós. Assim, o autor não consegue provocar a formação nem obter uma fina dispersão de partículas TiC no líquido.

- Crossley e Mondolfo [97] refutam o mecanismo proposto por Cibula, ao mesmo tempo que fortalecem a teoria do refino via reação peritética/partículas de intermetálico, ao observarem que a adição proposital de carbono ao sistema alumínio-titânio pode provocar dois efeitos: a) redução do refino produzido, para o caso de líquidos contendo teores de titânio acima da composição peritética; b) não interferência, no caso de não haver reação peritética isto é, para teores de titânio menores que 0,12% em peso. No primeiro caso, parte do titânio é consumido na formação de TiC, diminuindo a quantidade relativa de  $\text{TiAl}_3$ , o qual age como substrato de nucleação; no segundo caso, não havendo partículas  $\text{TiAl}_3$ , não há significativo efeito de refino, independente da presença de TiC.

- Besntein [80] concorda com o mecanismo proposto por Cibula, ao observar que em ligas alumínio-cobre, alumínio-silício, as dimensões dos grãos equiaxiais dependem das condições térmicas do sistema: o tamanho de grão aumenta com o aumento da temperatura de vazamento e da taxa de resfriamento do líquido, para alta temperatura de vazamento mas baixas taxas de resfriamento, o efeito de resfriamento é restabelecido.

Segundo o autor estes resultados indicam a ocorrência de refino por ação de partículas (TiC) que agem como substrato, as quais podem se dissolver ou fundir a alta temperatura, provocando aumento no tamanho de grão. Tais partículas, podem, no entanto, ser regeneradas durante o resfriamento do líquido (baixa taxa de resfriamento), restabelecendo o efeito de refino. Assim, a obtenção de grãos finos não depende da presença de reação peritética e sim da presença de partículas que possam agir como substrato de nucleação no instante da solidificação.

- Glasson e Emley [103] também concordam com Cibula, aceitando o refino do alumínio pela ação nucleante de carbonetos de titânio TiC, para teores de titânio adicionados menores que o teor correspondente à solubilidade máxima do titânio no alumínio líquido, isto é, na ausência de partículas do intermetálico  $TiAl_3$ . Para teores de titânio maiores que a composição peritética e em alumínio super-puro (livre de carbono), Glasson e Emley atribuem o efeito de refino à nucleação por partículas do intermetálico  $TiAl_3$ .

- Cole e co-autores [96] identificam partículas de TiC em centros de grãos de alumínio contendo teores de titânio inferiores à composição peritética. Para ligas hiperperitéticas os autores atribuem a nucleação à partículas de  $TiAl_3$ , principalmente, mas também à partículas TiC.

Observando a variação do tamanho de grão com o aumento do teor de titânio adicionado ao alumínio, Cole nota um drástico aumento no grau de refino para teores próximos da composição peritética. Além disso, verifica que cada um dos tipos de partícula TiC e  $TiAl_3$  apresentam relações cristalográficas específicas com o alumínio sólido: tais relações levam à formação de apenas um núcleo de alumínio sobre um cristal TiC (todos os eixos do cubo TiC são paralelos ao cubo alumínio), enquanto, no caso do  $TiAl_3$ , vários grãos de alumínio podem ser nucleados sobre um mesmo cristal  $TiAl_3$ .

Come afirma, diante dessas duas observações, que partícu

las  $TiAl_3$  são mais eficientes que  $TiC$ , como substrato de nucleação do alumínio, resultando um maior grau de refino quando as primeiras estão presentes.

- Delamore e Smith [101] ao adicionarem crescentes teores de titânio ao alumínio líquido, obtém o mesmo efeito observado por Cole e colaboradores, concordando com esses autores na afirmação de que tanto  $TiC$  quanto  $TiAl_3$  são nucleantes do alumínio líquido: para baixos teores de titânio, somente  $TiC$  atua; para teores acima da composição peritética, ambas as partículas atuam.

Delamore e Smith, no entanto, vão mais além: sugerem que o carboneto  $TiC$  também atua como substrato de nucleação da fase primária  $TiAl_3$ .

- Tal sugestão é reforçada por Cissé e co-autores [104]. Segundo estes autores, o alumínio pode ser nucleado por partículas de fórmula  $TiAl_x$ , em situação de resfriamento rápido (condições de não-equilíbrio);  $TiAl_3$ , para líquidos com composição hiperperitética resfriados em condições de equilíbrio; e por partículas  $TiC$ , as quais são os únicos substratos ativos e, portanto, os únicos responsáveis pelo efeito de refino, em ligas hipoperitéticas (teor de titânio menor que 0,12% em peso).

Cissé e co-autores, ao analisarem cristais  $TiAl_x$  presentes na matriz do alumínio, observam a presença de complexos  $(Al, Ti, C)$  mais provavelmente  $TiC$ , no seu centro: indicam, portanto, o  $TiC$  como nucleante de tais partículas, além de nucleante do próprio alumínio.

#### 4.1.3. Teoria do superesfriamento constitucional

O titânio adicionado ao alumínio com o objetivo de produzir uma estrutura de grãos finos, pode se apresentar, no líquido, totalmente dissolvido (para teores menores que a composição peritética, em condições de equilíbrio) ou parte dissolvido e parte combinado como intermetálicos diversos, tais como  $TiC$ ,  $TiAl_x$ .

Na solidificação, o titânio dissolvido no líquido possibilita a ocorrência de superesfriamento constitucional na frente da interface sólida (no caso do sistema alumínio-titânio, o soluto é incorporado ao sólido à medida que a solidificação progride, de modo que o líquido da frente da interface sólida é empobrecido no

teor de soluto).

A ocorrência de tal superesfriamento constitucional pode interferir na eficiência de refino a ser obtida, por possibilitar a atuação de dois diferentes mecanismos:

i) mecanismo de separação de Ohno

Como visto anteriormente, a presença de soluto e conseqüente superesfriamento constitucional, incentiva o mecanismo de separação proposto por Ohno [47], possibilitando a formação de uma zona equiaxial extensa e de grãos de pequenas dimensões.

Assim, para o autor, o refino de estruturas de alumínio provocado por adições de titânio em teores inferiores à composição peritética (0,12% em peso desse elemento) é devido ao efeito de "necking" produzido nos cristais nucleados nas paredes do molde, e sua conseqüente fácil separação dessa região para o interior do líquido [102].

Para teores de titânio superiores a 0,12%, Ohno atribui o efeito de refino obtido à nucleação por partículas  $TiAl_3$ .

ii) mecanismo de sucessivas nucleações

- Cibula [78], ao propor a teoria de carbonetos verifica que a ocorrência de superesfriamento constitucional no líquido da frente de solidificação é fator fundamental, juntamente com a presença de partículas que possam agir como substrato de nucleação, para a promoção de um eficiente efeito de refino.

Segundo o autor, o superesfriamento constitucional provoca a redução na taxa de crescimento dos primeiros cristais nucleados, e cria condições de nucleação de novos grãos em substratos  $TiC$  que não participaram da primeira nucleação. Assim, o refino ocorre por nucleações sucessivas em líquidos superesfriados, e sobre substratos ainda presentes no líquido.

- Warr e co-autores [77], ao observarem a microestrutura tipicamente dendrítica de ligas hipoperitéticas Al-Ti, corroboram a teoria de Cibula sobre o efeito do superesfriamento constitucional provocado pelo titânio dissolvido no líquido, sobre o grau de refino obtido, principalmente para teores de titânio inferiores à composição peritética. Para ligas hiperperitéticas, no entanto, atribuem o efeito de refino principalmente à ação nucleante de partículas  $TiAl_3$ .

- A necessidade de ocorrência de superesfriamento constitucional no líquido, para a promoção de um eficiente efeito de refino, quando da inoculação de titânio, é também constatada por Hella well [106], para quem a potência do refinador depende, entre outros fatores, do intervalo de solidificação, isto é, do intervalo entre linha liquidus e solidus. Para o autor, grandes faixas de temperatura de solidificação favorecem a ocorrência de nucleação na frente da interface sólida formada por nucleação anterior.

- Para Warr e Smith [107], a produção de um significativo intervalo de solidificação é mesmo o principal requisito para a promoção de uma efetiva redução nas dimensões dos grãos, por adição de refinadores ao alumínio líquido.

- Também Pearson e Jones [75] verificam a influência do superesfriamento constitucional no refino, ao observarem um aumento na eficiência do efeito produzido por inoculação de ligas alumínio-titânio-boro, quando existem elementos de liga, e mesmo o titânio, dissolvidos no líquido.

#### 4.1.4. Resumo das teorias explicativas do efeito de refino no alumínio por adição de titânio

Os vários mecanismos propostos por diferentes autores, no sentido de esclarecer a maneira como o titânio interfere no fenômeno da solidificação, provocando o refino de estrutura de alumínio, podem ser esquematicamente apresentados em dois grupos distintos; divididos de acordo com o teor de titânio inoculado, em relação à composição peritética,  $C_p$  (= 0,12% em peso de Ti).

##### i) ligas hipoperitéticas (% Ti < $C_p$ )

- não há significativo refino, um apenas razoável efeito é obtido por nucleação a partir de partículas  $TiAl_3$  sobreviventes da liga-mãe adicionada (em condições, portanto, de não equilíbrio) [20, 96, 97, 98, 99, 100, 101].

- o efeito de refino é obtido pela possibilidade de nucleação sucessiva em partículas TiC ou outros substratos presentes no líquido; nucleação esta propiciada pela ocorrência de superesfriamento constitucional provocado pela presença de titânio dissolvido no líquido [78, 80, 96, 101, 103, 104].

- o efeito de refino é obtido pelo estímulo do mecanismo de separação de Ohno, devido ao superesfriamento constitucional, e conseqüente "necking" de cristais formados nas paredes do molde, provocado pela presença de titânio dissolvido no líquido [102].

ii) ligas hiperperitéticas ( $\%Ti > C_p$ )

- o refino é obtido por nucleação sobre partículas  $TiAl_3$ , associada à reação peritética [97, 98, 99, 102].

- o refino é obtido por nucleação sobre partículas  $TiAl_3$  e  $TiC$ , conjuntamente [96, 101].

- o refino é obtido por nucleação sobre partículas  $TiAl_3$  e outras de fórmula  $TiAl_x$ , estas últimas presentes no líquido em situações de não equilíbrio termodinâmico [104].

- o refino é obtido por nucleação sucessiva sobre partículas  $TiAl_3$ , isto é, o superesfriamento constitucional provocado pelo titânio dissolvido tem importante participação [103, 106 77].

- o efeito de refino é o resultado da nucleação sucessiva sobre partículas  $TiC$  e outros substratos presentes no líquido; tal nucleação é possibilitada pela presença de superesfriamento constitucional devido ao titânio dissolvido no líquido [78, 80, 104].

Do exposto fica evidente que o assunto é extremamente polêmico, ao mesmo tempo que se pode notar que um mecanismo determinado não exclui, necessariamente, outro. Neste sentido, vários autores propõe a atuação de um ou mais mecanismos, numa determinada condição de concentração, velocidade de resfriamento, forma de inoculação, etc; e outro ou outros mecanismos em uma condição diferente. Assim, por exemplo, Ohno [102] explica o efeito de refino para teores  $< C_p$ , pela teoria da separação, enquanto para teores de titânio  $> C_p$ , o autor aceita a teoria do peritético; ou ainda, Cole e co-autores [96] aceitam a teoria do carboneto para teores  $< C_p$  e a do peritético para teores acima de  $C_p$ .

Na verdade um ou mais mecanismos podem atuar simultaneamente; o perfeito esclarecimento dos efeitos provocados pela adição de titânio na estrutura de solidificação do alumínio é ainda assunto de estudos.

## 4.2. REFINO POR ADIÇÃO DE TITÂNIO + BORO

A presença de boro no alumínio líquido, intencionalmente adicionado ou na forma de impureza, reduz significativamente o teor de titânio necessário à promoção de refino, o qual passa a ser obtido para teores de titânio bem inferiores à composição peritética.

Tal efeito é explicado de diferentes maneiras por diversos autores.

### 4.2.1. Teoria do boreto $TiB_2$

- Cibula [105], após a proposição de sua teoria do carbono, tenta melhorar o efeito de refino obtido pelo titânio, adicionando intencionalmente carbono ao alumínio líquido.

Como visto anteriormente, não obtém sucesso devido à dificuldade de dissolução do carbono no alumínio líquido. Diante de tal resultado adiciona o elemento boro, o qual apresenta características semelhantes ao carbono (vizinhos na tabela periódica, vide anexo 1) ao alumínio líquido, juntamente com o titânio, e em diferentes teores.

Cibula observa que o boro rapidamente se dissolve no alumínio, dando como resultado um significativo aumento na eficiência de refino pelo titânio, para teores da ordem de 0,01% em peso de boro e 0,03% em peso de titânio (isto é, teores bem inferiores à composição peritética).

Por centrifugação do líquido alumínio assim inoculado, Cibula tenta separar os possíveis substratos de nucleação: observa a presença de cristais de boretos de titânio, numa certa faixa de composições. Análises por difração de raio-X revelaram tratar-se de cristais  $TiB_2$  e a faixa de composições apresentada é explicada por Cibula como sendo devida à presença de titânio ou boro dissolvidos na rede cristalina do diboreto.

Cibula ainda observa que  $TiB_2$  apresenta estrutura hexagonal, diferente, portanto, da cúbica de face centrada do alumínio; no entanto, certa similaridade, a qual poderia propiciar epitaxia entre sólido alumínio e o cristal  $TiB_2$  é notada: as distâncias interatômicas nos planos mais compactos dos dois tipos de cristais, são muito semelhantes.

Assim, segundo o autor, a presença de boro, em baixos teores, aumenta o efeito de refino do titânio pela fácil formação de partículas  $TiB_2$ , as quais atuam como substrato de nucleação do alumínio.

- Glasson e Emley [103] bem como Pearson e Jones [75], concordam com Cibula [105], observando ainda que as partículas de diboreto de titânio,  $TiB_2$ , apresentam baixa solubilidade no alumínio líquido; tal fato indica que ao serem adicionados teores de titânio e boro em proporções estequiométricas, cristais estáveis de  $TiB_2$  são facilmente formados.

Diante de seus resultados, Glasson e Emley chegam a sugerir, como técnica de adição do titânio e boro, a utilização de produtos que liberam no interior do líquido tais elementos, ao invés de ligas-mãe, uma vez que a alta estabilidade das partículas  $TiB_2$  poderia ocasionar sua precipitação no líquido, no caso da adição via liga-mãe, provocando redução no efeito de refino.

Estes autores ainda observam a possibilidade de ocorrência de conveniente epitaxia entre cristais  $TiB_2$  e alumínio sólido.

- Também Moriceau [109] observa um alto grau de refino em estruturas de alumínio ao qual foi adicionado 0,03% e 0,003% em peso respectivamente de titânio e boro.

Por análises micrográficas em amostras submetidas a ataques metalográficos especiais (oxidação anódica - a qual possibilita a revelação, com auxílio de luz polarizada, de segregação de impurezas) e com auxílio de microsonda, Moriceau detecta partículas ricas em boro (70% boro e 30% titânio) no centro de grãos de alumínio. Tal composição corresponde ao sólido  $TiB_2$ .

Sua proposição, de que partículas  $TiB_2$  nucleiam o alumínio, concordando, portanto, com Cibula, é fortalecida pela observação da redução do efeito de refino em amostras obtidas de líquidos mantidos em repouso durante um certo tempo antes de resfriado. Este procedimento provoca a sedimentação do substrato  $TiB_2$  para o fundo do recipiente, observada por Moriceau.

#### 4.2.2. Teoria do boro como modificador do diagrama de equilíbrio Al-Ti

- Davies e co-autores [99] contestam a teoria de Cibula: analisando os constituintes de ligas Al-Ti-B verificam a presença

de partículas  $TiAl_3$  em centros de grãos, apresentando alta epitaxia com o alumínio sólido vizinho, e de partículas ricas em titânio e boro em contornos do grão e sem orientação preferencial com o alumínio vizinho. (A ausência de epitaxia entre  $TiB_2$  e alumínio sólido também é verificada por Arnberg e co-autores [110]).

Diante de suas observações, Davies e colaboradores afirmam que partículas  $TiB_2$  não atuam como substrato para a nucleação do alumínio, a qual ocorre sobre partículas  $TiAl_3$ . A presença de boro no entanto, tem importância significativa: segundo os autores este elemento altera o diagrama de equilíbrio Al-Ti, reduzindo a solubilidade do titânio no alumínio (levando a linha liquidus ou linha de solubilidade do titânio no líquido para menores teores de titânio), de modo a permitir a precipitação de cristais  $TiAl_3$  para teores de titânio inferiores à composição peritética.

Desse modo os autores justificam o alto grau de refino obtidos para teores tão baixos quanto 0,03% em peso do titânio inoculados.

- Concordam com tal teoria Maxwell e Hellawell [111] e também Marcantonio e Mondolfo [20,100]. Estes últimos verificam que o elemento boro, adicionado em teores até 1%, se dissolve na estrutura do  $TiAl_3$ , constituindo o complexo  $(TiB)Al_3$ , o que não acarreta, no entanto, nenhuma modificação na estrutura do  $TiAl_3$  e em sua atuação como substrato.

Os autores verificam ainda que quando partículas  $TiB_2$  e mesmo  $TiC$  estão presentes, por efeito da adição de ligas-mãe, no primeiro caso, a nucleação do alumínio ocorre a uma temperatura menor que a temperatura do peritético, enquanto que na presença de partículas  $TiAl_3$  a nucleação ocorre à temperatura muito próxima à peritética. Isto indica que  $TiB_2$  e  $TiC$  requerem maior superesfriamento do líquido para nucleá-lo, do que o requerido pelo  $TiAl_3$ : a nucleação ocorre, portanto, preferencialmente sobre substratos  $TiAl_3$ .

A influência do boro é no entanto, significativa, e é explicada por Marcantonio e Mondolfo [100] da seguinte maneira: 1) o boro, ao reduzir a solubilidade do titânio no alumínio líquido, expande o campo de precipitação do  $TiAl_3$ , possibilitando a formação desse intermetálico para pequenos teores de titânio; 2) o boro aumenta a inclinação da linha liquidus, de modo que a supersaturação do líquido necessária para a formação do  $TiAl_3$  ocorre somente

a temperaturas muito próximas da peritética; assim sendo, no instante da nucleação do alumínio, partículas finas e dispersas de  $TiAl_3$  estão presentes. A formação do intermetálico a maiores temperaturas, o que ocorre em sistemas Al-Ti sem a presença de boro, onde a linha liquidus é mais abrupta, torna possível a sua aglomeração durante o resfriamento do líquido até atingir a temperatura de solidificação. Tais fatos são apresentados na Figura 2.8.

Assim, segundo os autores, a presença de boro facilita a formação de partículas  $TiAl_3$  finas e dispersas no líquido, para teores de titânio inferiores a 0,12% em peso ( $C_p$ ); produzindo, conseqüentemente, um aumento na eficiência do refinador titânio.

#### 4.2.3. Teoria do $TiAl_3$ nucleado por $TiB_2$

- Cornish [112] concorda com o mecanismo proposto por Marcantonio e Moldolfo [100], indo no entanto, mais além em seus estudos: afirma que o intermetálico  $TiAl_3$  é formado sobre partículas de  $TiB_2$ , e o complexo assim formado atua como substrato de nucleação do alumínio. Para o autor, teores tão baixos quanto 1 ppm de boro presentes como impureza no líquido alumínio, pode interferir no efeito de refino produzido pela inoculação de titânio.

- Também Bäckerud, segundo citação de Cornish [112], observa a nucleação de alumínio por uma fase complexa  $(Al,Ti)B_2$ , por sua vez formada a partir de reação entre partículas de  $TiB_2$  e alumínio líquido.

- Hellawell [106] também observa a ocorrência de reação envolvendo partículas  $TiB_2$  e  $TiAl_3$ , a qual produz uma fina dispersão da última, acarretando uma maior eficiência de refino. Para o autor, no entanto, os mecanismos envolvidos na promoção de uma estrutura refinada permanecem sem explicação clara.

#### 4.2.4. Teoria do boro com modificador da tensão superficial do líquido

- O aumento da eficiência do titânio ao promover refino do alumínio, pela adição de pequenos teores de boro, é também observado por Ohno [79]. O autor verifica que o boro tem efeito positivo quando adicionado até determinados teores, acima dos quais seu efeito é negativo, isto é, provoca redução no grau de refino produzido.

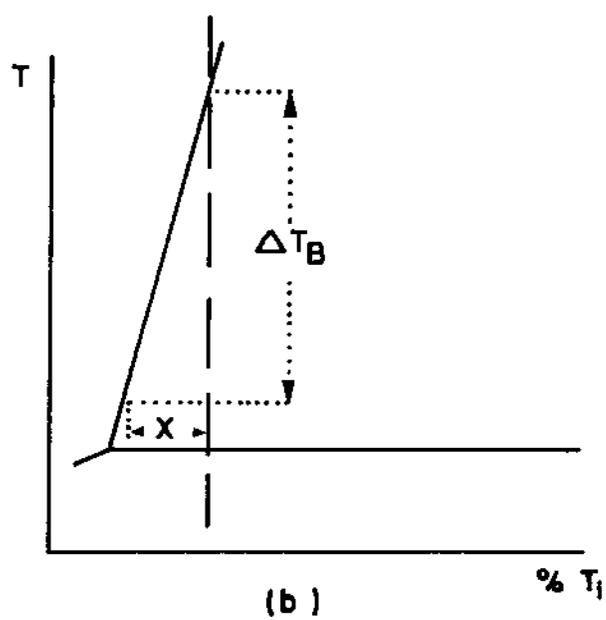
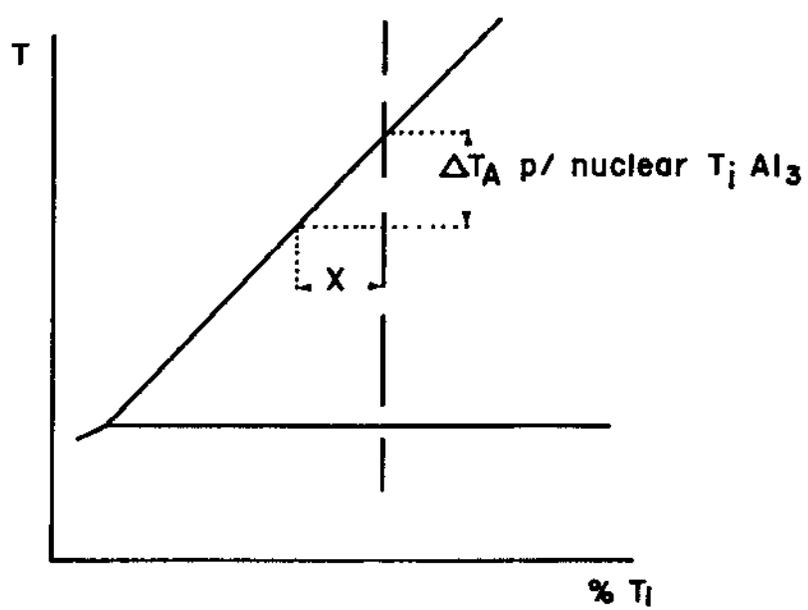


Figura 2.8 - Efeito da inclinação da curva de solubilidade do titânio no alumínio líquido, na formação de partículas de  $TiAl_3$  [100]

(a) Al-Ti

(b) Al-Ti-B

Ohno explica tais resultados sugerindo que o boro, reduzindo a tensão superficial do alumínio líquido, melhora seu contato com a parede do molde, promovendo, assim, nucleação intensa nesse local. Os cristais inicialmente aí formados, são facilmente retirados, uma vez que a presença do titânio dissolvido no líquido provoca seu "necking", como analisado anteriormente; possibilitando nova nucleação e arraste e assim por diante, resultando numa estrutura altamente refinada.

Assim, para teores convenientes de titânio e boro, um alto grau de refino é obtido; para teores de boro acima de um certo valor, fácil e rapidamente se forma uma camada sólida contínua e estável na parede do molde, reduzindo o efeito de refino observado.

#### 4.2.5. Resumo das teorias explicativas da atuação de Ti+B como refinadores do alumínio

São quatro, basicamente, as teorias que tentam explicar o efeito do boro sobre a eficiência de refino por adição de titânio no alumínio:

- há formação de  $TiB_2$ , o qual atua como substrato de nucleação do alumínio [75, 103, 105, 109];
- o boro reduz a solubilidade do titânio no alumínio líquido, permitindo a precipitação de partículas  $TiAl_3$  para teores de titânio inferiores à composição peritética [20, 99, 100, 111, 112], além de somente permitir a formação da fase primária  $TiAl_3$  em temperaturas próximas à do peritético e com isso, possibilitar uma fina dispersão de tais partículas no instante da solidificação [100]. O nucleante é o  $TiAl_3$ ;
- há formação de  $TiB_2$  o qual nucleia  $TiAl_3$ , que por sua vez atua como substrato para a nucleação do alumínio [106, 112];
- o boro altera a tensão superficial do líquido, ocasionando melhor contato líquido/parede do molde e, em consequência, estimulando o mecanismo de separação de Ohno.

### 4.3. REFINO POR ADIÇÃO DE BORO

A interferência provocada no grau de refino de estruturas de alumínio inoculadas com titânio, pela adição de boro, levou à pesquisa da possibilidade da obtenção de refino pela adição somente deste último elemento. A maioria dos trabalhos desenvolvidos com tal finalidade apresenta o boro como um apenas razoável modificador de estrutura e, basicamente, duas explicações são dadas, para tal comportamento.

#### 4.3.1. Teoria do boreto $AlB_2$

O diagrama de equilíbrio Al-B, para baixos teores de boro, é apresentado na Figura 2.9. Tal diagrama, eutético, mostra a extremamente limitada solubilidade do boro tanto no alumínio líquido quanto no sólido, havendo, em condições de equilíbrio, a fácil precipitação de uma fase sólida  $AlB_2$  a partir de líquidos contendo teores de boro iguais ou superiores a 0,01% em peso.

Tais fatos são utilizados por Cibula [78, 105] em sua formulação da teoria do boreto  $AlB_2$  como nucleante do alumínio.

O autor observa um crescente, embora apenas razoável, efeito de refino pela adição de crescentes teores de boro (0,01 a 0,04% em peso) ao alumínio líquido; nota ainda que para os teores acima de 0,02% a eficiência do refino é aumentada. Tentando isolar, por centrifugação, as partículas sólidas existentes no líquido, as quais poderiam agir como substratos de nucleação, Cibula encontra boretos  $AlB_2$  para teores maiores que 0,02%B.

Através de análises cristalográficas o autor verifica que tais partículas, apesar de apresentarem estrutura cristalina diferente da do alumínio (hexagonal x CFC), as distâncias interatômicas no plano mais compacto é muito semelhante às distâncias correspondentes do alumínio. Assim, segundo o autor, partículas  $AlB_2$  estruturalmente parecem capazes de nuclear alumínio.

O apenas razoável efeito obtido pela adição desse elemento é atribuído por Cibula a dois fatores: 1) os teores adicionados de boro não são suficientes para a formação de um grande número de partículas; 2) tais reduzidos teores são insuficientes para promover significativo superesfriamento constitucional (solubilidade de B no Al muito limitada: <0,01%), o qual estimularia o mecanismo de

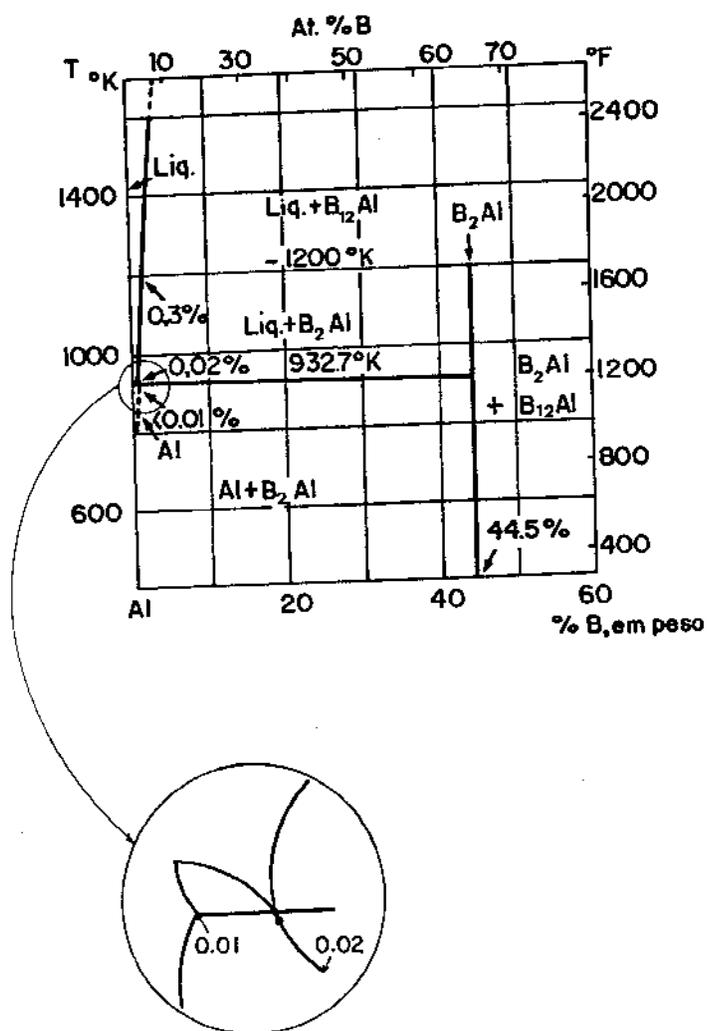


Figura 2.9 - Diagrama de equilíbrio Al-B, segundo Mondolfo [58] (parcial).

sucessivas nucleações (já apresentado anteriormente). Esta última justificativa é fortalecida pela observação, pelo autor, do aumento da eficiência do boro como refinador, quando utilizado em ligas alumínio-cobre (nestes casos o cobre forneceria o superaquecimento necessário à atuação do mecanismo de sucessivas nucleações).

- A presença de partículas  $AlB_2$  em alumínio inoculado com boro, bem como os efeitos de razoável refino produzidos e ainda o aumento da eficiência do boro com o aumento do teor de cobre em ligas Al-Cu, já eram de conhecimento de Eborall [73], antes de Cibula propor sua teoria do boreto. A autora, no entanto, não fornece explicações para suas observações.

- Bernstein [80] concorda com a proposição de que  $AlB_2$  atua como substrato de nucleação, obtendo um surpreendente efeito de refino pela adição de 0,05% em peso de boro, à ligas alumínio-cobre. Atribui seu resultado à formação de suficiente número de partículas  $AlB_2$ .

- Glasson e Emley [103], da mesma maneira que Cibula [105], observa um apenas razoável efeito de refino por adição de boro em alumínio. Também estes autores verificam a possibilidade de existência de epitaxia entre cristais  $AlB_2$  e Al sólido; creditando o efeito de refino à atuação de tais cristais como substrato de nucleação do alumínio sólido.

- Marcantonio e Mondolfo [20, 100] verificam cristalograficamente a ocorrência de epitaxia entre partículas  $AlB_2$  e Al sólido vizinho: planos (111) e (110) do Al são paralelos a planos (001) e (110) do  $B_2Al$ , respectivamente.

Além disso, observam que a nucleação em alumínio contendo baixos teores de boro ocorre a reduzidos superesfriamentos no líquido (0,5 a 1°C).

Diante de tais observações os autores concluem que partículas  $AlB_2$  podem atuar como substrato de nucleação do alumínio, na ausência de substratos mais eficientes ( $TiAl_3$ , p.ex.).

- A reduzida eficiência de partículas  $AlB_2$  como substratos de nucleação do alumínio líquido é verificada também por Davies e co-autores [99], Maxwell e Hellawell [11] e ainda Arnberg [110]. Para tais autores, em ligas Al-Ti-B, o boreto de alumínio, embora existente no líquido, não atua como substrato; nestes casos o nucleante é  $TiAl_3$ .

#### 4.3.2. Teoria do boro como modificador da tensão superficial do líquido

Como visto anteriormente, tal teoria é devida a Ohno [79] que também observa apenas um razoável efeito de refino em alumínio inoculado com boro, sem a presença de titânio. Para o autor, o melhor contato líquido/parede do molde ocasionado pela presença do boro só reverte num efeito de refino se os cristais aí formados forem facilmente arrastados, o que por sua vez requer a presença, no líquido, de solutos que provoquem o "necking" desses cristais. O razoável efeito de refino em alumínio comercial é, portanto, atribuído à presença de impurezas.

#### 4.3.3. Resumo das teorias explicativas da atuação de boro como refinador do alumínio

- Há formação de  $AlB_2$ , o qual nucleia o alumínio líquido [20, 78, 80, 100, 103, 105].

- O boro incentiva a atuação do mecanismo de separação de Ohno [79].

#### 4.4. REFINO POR ADIÇÃO DE ELEMENTOS DE TRANSIÇÃO

A observação do alto grau de refino em estruturas de alumínio, obtido pela adição do titânio, um elemento de transição que apresenta uma reação peritética com o alumínio líquido a temperatura próxima à de solidificação desse elemento, bem como a fácil formação de fases primárias que se apresentam como partículas sólidas no líquido no instante da solidificação ( $TiAl_3$ ,  $TiC$ ,  $TiB_2$ ); levam autores a analisar a possibilidade de refino por atuação de outros elementos de transição que apresentem as mesmas características com relação ao alumínio líquido.

Assim, os elementos zircônio (Zr), hafnio (Hf), vanádio (V), nióbio (Nb), tântalo (Ta), cromo (Cr), molibdênio (Mo) e tungstênio (W) são analisados como prováveis refinadores do alumínio.

#### 4.4.1. Características dos elementos de transição, em relação ao alumínio

##### i) Diagramas de equilíbrio

Na Figura 2.10 são apresentados os diagramas de equilíbrio (parciais e esquemáticos) dos sistemas Al-elementos de transição, onde pode ser observada a presença de reação peritética entre o alumínio e um intermetálico, para reduzidos teores de elemento adicionado e a uma temperatura muito próxima à de solidificação do alumínio.

Diferenças que podem levar à diferentes eficiências no efeito de refino devem ser notadas: o intervalo de solidificação (abertura entre linha liquidus e solidus) varia de um para outro elemento, bem como a inclinação da linha de solubilidade do elemento no alumínio líquido, entre outros fatores. Tais diferenças podem resultar em diferentes graus de atuação de mecanismos que envolvem precipitação, aglomeração de partículas intermetálicas, bem como de mecanismos que requeiram a presença de superesfriamento constitucional para a promoção de refino.

Pela simples análise dos diagramas pode-se apenas ter uma idéia da possibilidade teórica de um determinado elemento provocar o refino da estrutura solidificada; no entanto, na prática, os mecanismos envolvem uma cinética não prevista nos diagramas. Tal fato, aliado à imprecisão dos diagramas de equilíbrio existentes podem levar à inoperância de um determinado elemento, tido como teoricamente provável, como refinador.

##### ii) Características das fases intermetálicas

Além da semelhança de diagramas de equilíbrio com o alumínio líquido, os intermetálicos dos elementos de transição formados nestes sistemas, apresentam características físicas semelhantes entre si, conforme mostrado nas tabelas 2.3 para os intermetálicos do tipo aluminatos e 2.4 para os de tipo carbonetos.

A semelhança entre parâmetros cristalográficos pode sugerir que há possibilidade de ocorrência de epitaxia entre tais intermetálicos e o alumínio sólido, como ocorre com o caso do  $TiAl_3$ , e, portanto, de atuação de tais partículas como substratos de nucleação do alumínio.

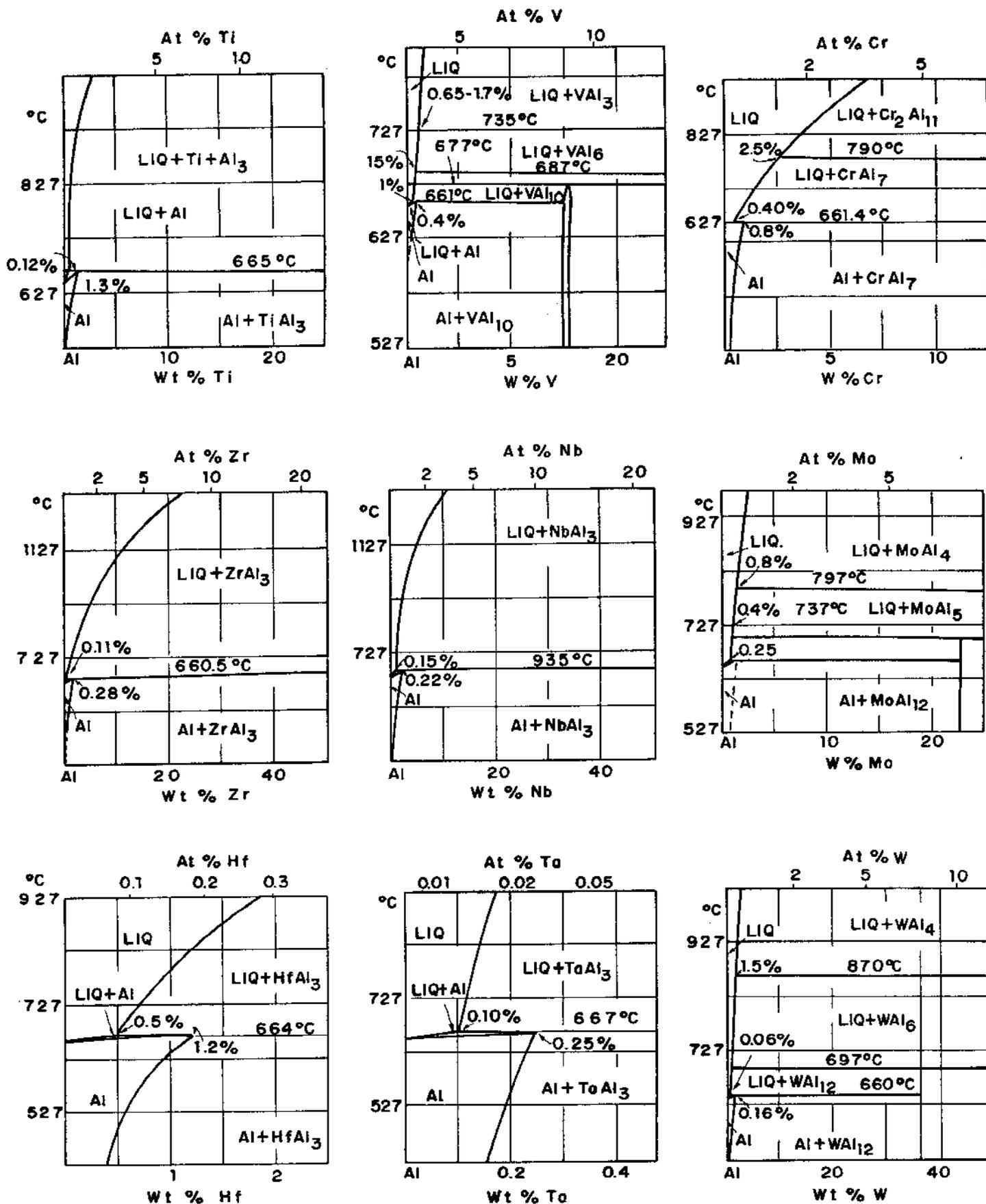


Figura 2.10 - Esquemas dos diagramas de equilíbrio dos sistemas Al-elementos de transição [58].

Tabela 2.3 - Características de alguns intermetálicos pró peritéticos de elementos de transição/alumínio [58,20]

Varia- in- terme- tálico	Sistema Crista- lino	Parâmetro de rede (Å)			T <sub>fusão</sub> °C	Densi- dade (g/cm <sup>3</sup> )
		a	b	c		
TiAl <sub>3</sub>	tetra- gonal	3,85	-	8,61	1340	3,37
ZrAl <sub>3</sub>	tetra- gonal	4,013	-	17,32	1580	4,10
HfAl <sub>3</sub>	tetra- gonal	3,98	-	17,05	1590	
VAI <sub>10</sub>	cúbico	14,50	-	-	~1360	
NbAl <sub>3</sub>	tetra- gonal	3,84	-	8,58	1660	4,54
TaAl <sub>3</sub>	tetra- gonal	3,84		8,53	1300	
CrAl <sub>7</sub>	monocli- nico(?)	25,2	7,57	10,95	930	3,18
MoAl <sub>12</sub>	CCC	7,57	-	-	-1100	3,20
WAl <sub>12</sub>	CCC	7,58	-	-	-1200	3,88
Obs. no Al Sólido:	CFC	4,05	-	-	660	2,7

Tabela 2.4 - Características de alguns intermetálicos do tipo carbonetos [78].

Variável intermetálico	Sistema Cristalino	distância entre átomos + próximos (Å)	Raio de C/ raio de metal
TiC	cúbico	3,06	0,53
ZrC	cúbico	3,31	0,49
VC/V <sub>2</sub> C	cúbico/HPC	2,93	0,59
NbC	cúbico	3,14	0,54
TaC/Ta <sub>2</sub> C	cúbico/HPC	3,14/3,09	0,54
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> /Cr <sub>4</sub> C	estruturas e fórmulas complexas		0,62
MoC/Mo <sub>2</sub> C	Hex/HCP	2,90/2,99	0,57
WC/W <sub>2</sub> C	Hex/HCP	2,90/2,99	0,57
Obs. Al Sólido:	CFC	2,86	

Essas possibilidades foram e são assunto de investigações de vários autores.

#### 4.4.2. Resultados obtidos

- Já em 1949, Eborall [73] analisa a possibilidade de refinamento de estruturas de alumínio pela adição dos elementos Zr, V, Mo, W, Nb, Cr na forma de ligas-mãe e em teores hipo e hiperperitéticos.

A autora obtém estruturas equiaxiais de grãos de dimensões variando entre média e pequena, em relação ao alumínio sem qualquer técnica de refinamento, para a maioria dos elementos testados (exceto para o cromo: neste caso a estrutura obtida é colunar) e para teores do elemento superiores à composição peritética. No entanto, alta potência de refinamento é somente observada para teores hiperperitéticos de Ti (>0,13% em peso), Zr (somente para 0,28% em peso) e V (somente para 1,5% em peso). A autora observa também a presença de intermetálicos pré-peritéticos nas ligas com os maiores teores de cada elemento adicionado. A diferença dos efeitos de refinamento obtidos e, principalmente, a não atuação do cromo como refinador, levam à conclusão, por parte de Eborall, de que a teoria do peritético é insuficiente para explicar os efeitos observados. Para a autora, o mecanismo de refinamento do alumínio por elementos de transição permanecem obscuros.

- Também De Pierre e Bernstein [72] não esclarecem o mecanismo pelo qual Ti e W refinam o alumínio, entre outros elementos de transição analisados, e que não provocam um significativo efeito, como é o caso do Zr, Mo e Nb.

Para os autores, teores hiperperitéticos de Ti e W podem provocar eficiente efeito de refinamento, enquanto o mesmo não ocorre com os outros elementos: nestes casos apenas uma modificação da estrutura, de colunar para equiaxial grosseira pode ser obtida.

De Pierre e Bernstein sugerem o mecanismo de refinamento via reação peritética sem, no entanto, explicar os diferentes resultados obtidos pela inoculação de diferentes elementos que reagem periteticamente com o alumínio líquido.

- Cibula [78], por sua vez, verifica que os elementos de transição, com exceção do cromo, formam facilmente carbonetos estruturalmente simples, de alta estabilidade e com possibilidade de

apresentar epitaxia com o alumínio. Vai mais além demonstrando que carbonetos desse tipo são formados quando a relação entre os raios atômicos do carbono e do metal em questão for menor que 0,59 (ver Tabela 2.4).

De acordo com sua teoria do carboneto, os elementos de transição que apresentam tais características são potencialmente refinadores de estruturas de alumínio.

Analisando o efeito de refino produzido pela adição de Cr, Mo, Nb, Ta, Zr, V e W ao alumínio líquido, observa, no entanto, diferentes resultados: enquanto estruturas refinadas são obtidas em ligas hiperperitéticas de Mo, Ta, W e Zr, um apenas razoável refino é obtido para adições de V e nenhum efeito é obtido em alumínio inoculado com Nb ou Cr.

Cibula atribui tais divergências de comportamento às diferentes eficiências dos elementos adicionados, na promoção de superesfriamento constitucional necessário ao mecanismo de nucleação sucessiva. Assim, por exemplo, para o autor, o Nb não refina o alumínio porque no sistema Al-Nb a faixa de composição para as quais existe solução sólida é muito limitada (em outras palavras, o intervalo de solidificação e, portanto a possibilidade de ocorrência de superesfriamento constitucional, é limitada). Cibula afirma que, conseqüentemente, ligas Al-Cu são mais facilmente refinadas pelo Nb.

Quanto à ineficiência do Cr como refinador, Cibula atribui à complexidade dos carbonetos possíveis de serem formados com esse elemento ( $Cr_3C_2$  e  $Cr_4C$ ). Segundo o autor tais carbonetos são bastante instáveis e dificilmente apresentam epitaxia com o alumínio; não atuando, portanto, como substratos para a nucleação do sólido.

- A ocorrência de alto superesfriamento constitucional como fator necessário à promoção de refino é também estabelecida por Warr e co-autores [77], embora estes autores não concordam com a teoria do carboneto de Cibula e seus resultados sejam diferentes dos obtidos por este autor.

Warr e colaboradores não obtêm refino em estruturas de alumínio inoculado com Mo, Cr e V e apenas um razoável efeito obtém pela adição de Zr. Seus resultados são mostrados graficamente na Figura 2.11(a). Os autores, observando a microestrutura fortemente dendrítica da liga Al-Ti e o alto grau de refino obtido por este elemento, afirmam que tal efeito é devido à presença de alto

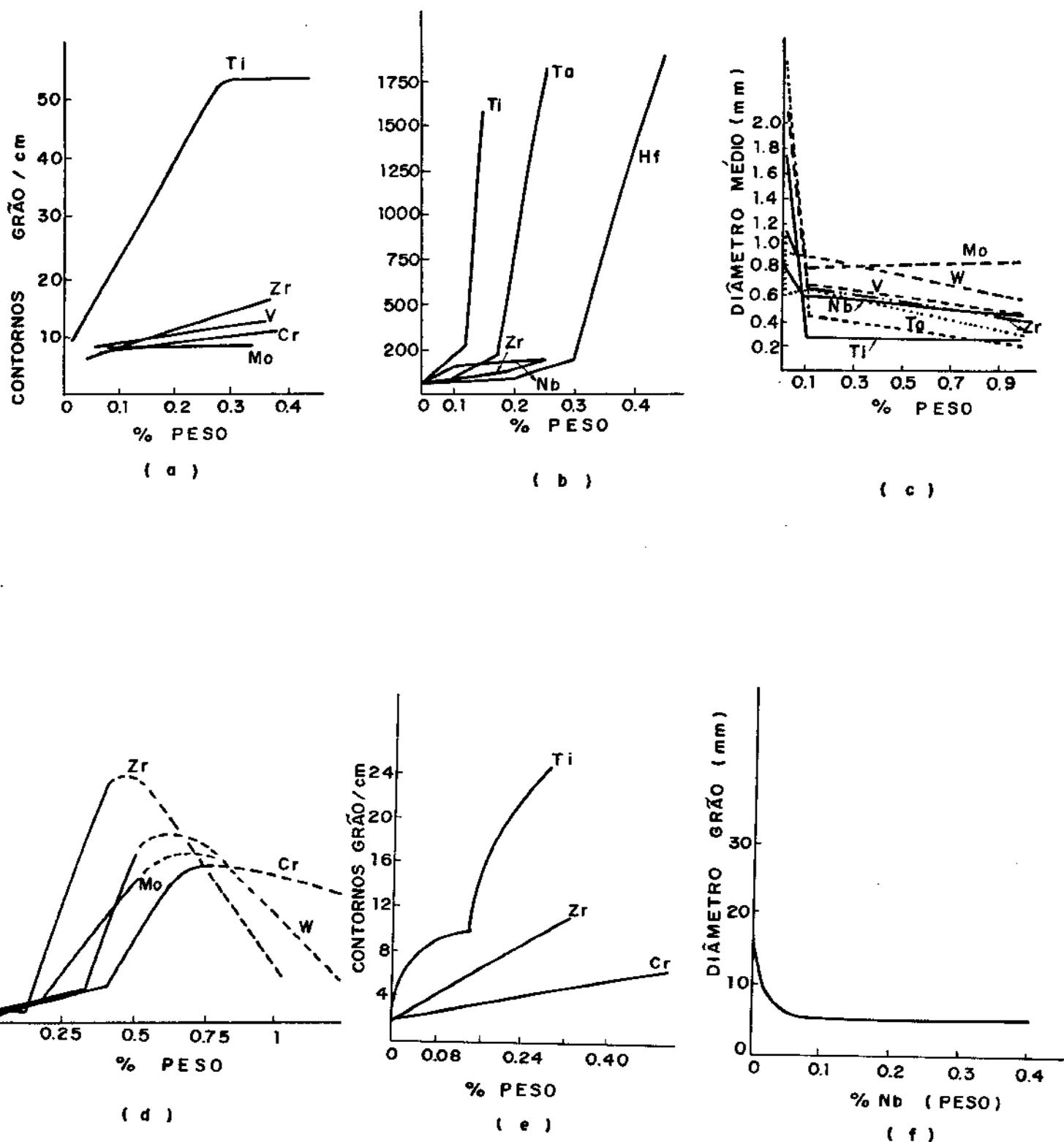


Figura 2.11 - Efeito da adição de elementos de transição no tamanho de grão do alumínio, de acordo com:

- (a) Warr e co-autores [77]    (b) Crossley e Mondolfo [97]  
 (b) Grebe e Grimm [98]    (e) Delamore e Smith [101]  
 (c) Nakatani [113]    (f) Nazar [114]

superesfriamento constitucional durante a solidificação de tal liga, o que não ocorre para os outros elementos analisados.

Assim, segundo o autor, elementos cujos diagramas de equilíbrio com o alumínio apresentem um grande intervalo de solidificação (temperatura peritética - temperatura de fusão do alumínio) podem ser eficientes refinadores. Para o autor, os elementos Ti, Ta e Hf cumprem tal requisito, embora não tenha testado, na prática, os dois últimos.

- Tal previsão havia sido feita anteriormente pelos autores [107] em trabalho teórico: por meio de análise discriminatória e utilizando método seletivo de variáveis, chegam à possibilidade de discriminar, entre os elementos de transição, os potencialmente bons refinadores (Hf, Ta, Ti) e ineficientes (Cr, Mo, Nb, W, V, Zr).

Os parâmetros utilizados para tal análise foram: peso, número, raio e volume atômicos dos elementos, bem como seu parâmetro de rede, ponto de fusão e densidade, e ainda a composição do intermetálico primário e o intervalo de solidificação em cada caso. Os autores concluem que dentre tais parâmetros, o mais importante para a promoção de refino é o intervalo de solidificação.

Na prática, Grebe e Grimm [98] somente obtêm refino em estruturas de alumínio inoculadas com Ti, Ta e Hf, dentre os elementos de transição analisados. Seus resultados são apresentados na Figura 2.11(b). Teores de elemento inferiores e superiores à composição peritética foram adicionados, na forma de liga-mãe.

- Nakatani e Shimizu [113] também analisam a influência da adição dos elementos de transição Ta, Zr, Nb, W, V, Mo, além do Ti, na estrutura do alumínio fundido. Os autores utilizam altos teores dos elementos (0,01, 0,1 e 1% em peso), adicionando-os na forma de ligas-mãe. Seus resultados são mostrados na Figura 2.11(c) : para os autores há pouca variação na eficiência dos diferentes elementos como refinadores do alumínio.

Os autores atribuem as diferenças no grau de refino obtido às diferentes potências dos diferentes intermetálicos primários como substratos de nucleação. Com efeito, os autores verificam que o superesfriamento necessário à nucleação é diferente para cada sistema analisado.

- A possibilidade de refino do alumínio por adição de elementos de transição que apresentam reação peritética com o alu-

mínio líquido é analisada pelos autores da teoria do peritético. Marcantonio e Mondolfo [20] verificam que Zr e V, além do Ti, nucleiam alumínio a praticamente nulo superesfriamento do líquido, e também que existe epitaxia entre partículas  $ZrAl_3$  e  $VA_{10}$  e o alumínio sólido em sua vizinhança, para ligas supersaturadas nesses elementos.

- Já em trabalho anterior, Crossley e Mondolfo [97] observam o refino produzido em alumínio inoculado com Zr, W, Cr e Mo. Seus resultados são mostrados na Figura 2.11(d). Comparativamente ao Ti (ver Figura 2.6) somente o Zr apresenta um significativo efeito, os outros elementos são pouco eficientes como refinadores.

Os autores atribuem o efeito de refino, em todos os casos, à nucleação do líquido sobre partículas da fase primária (observe o aumento do efeito de refino para o teor igual à composição peritética); no entanto, a diferença de eficiência em cada caso é atribuída à diferença no número de partículas do intermetálico presentes no instante da reação peritética.

- Somente em trabalho posterior Marcantonio e Mandolfo [100], analisando a solidificação do sistema Al-B-Ti sugerem que o número e distribuição de partículas da fase primária no instante da reação peritética depende da sua temperatura de formação. Assim, se o intermetálico for formado a uma alta temperatura (linha abrupta de limite de solubilidade do elemento no líquido) terá tempo de se aglomerar durante o resfriamento do líquido e ter seu efeito de refinador reduzido.

Tais autores, no entanto, não extrapolam seus resultados, obtidos para o sistema Al-Ti-B, para outros elementos de transição, deixando sem explicação o motivo pelo qual existem diferentes números de intermetálicos, para os diferentes elementos de transição, na reação peritética.

- Também Delamore e Smith [101] obtêm apenas um relativo refino do alumínio, quando comparado com o efeito do Ti, pela adição de Zr e Cr. Seus resultados são mostrados na Figura 2.11(e). Os autores, observando que a nucleação ocorre com diferentes superesfriamentos para cada um dos três sistemas (menor no caso do Ti e maior para o Cr), e que a curva de solubilidade dos elementos no alumínio líquido apresenta diferentes inclinações (provavelmente maior para o Ti e menor para o Cr), atribuem seus resultados a dois mecanismos: 1) há possibilidade de outros substratos menos potentes que o intermetálico primário, atuarem como nucleantes do alumínio,

no caso da solidificação ocorrer com alto superesfriamento do líquido (justifica-se assim a dependência do grau de refino com a presença do intermetálico  $TiAl_3$ , já que no sistema Al-Ti o superesfriamento necessário é praticamente nulo, e portanto, somente o potente substrato  $TiAl_3$  pode atuar; e a variação contínua do grau de refino para os outros sistemas que solidificam com maiores superesfriamentos do líquido -  $-0,3^{\circ}C$  para Al-Cr e  $-1,3^{\circ}C$  para Al-Zr); 2) nos casos em que a formação de partículas do intermetálico requeiram alto superesfriamento do líquido, (é o caso de sistemas com curva de solubilidade do elemento no líquido muito abruptas), os cristais formados na reação peritética podem, ao crescer dendriticamente no líquido superesfriado, possibilitar a ocorrência de multiplicação cristalina, resultando num alto grau de refino.

- O efeito de refino do alumínio por adição de Nb é também verificado por Nazar [114], cujos resultados são mostrados na Figura 2.11(f). A autora, obtendo um eficiente efeito de refino, comparável ao obtido pela adição de Ti-B, pela adição de Nb na forma de liga-mãe e em teores hiperperitéticos, atribui seus resultados à facilidade de nucleação do alumínio por partículas pré-peritéticas  $NbAl_3$ .

#### 4.4.3. Resumo das teorias explicativas das diferenças na atuação de elementos de transição como refinadores do alumínio

- Os diferentes resultados são devidos à promoção de diferentes graus de superesfriamentos constitucionais no líquido pela adição dos diferentes elementos [77, 78, 107].

- Os diferentes intermetálicos pré-peritéticos apresentam diferentes potências como substrato de nucleação do alumínio [113].

- Os diferentes sistemas produzem diferentes números de partículas do intermetálico primário, no líquido [97].

- Os diferentes sistemas requerem diferentes superesfriamentos do líquido tanto para a nucleação da fase intermetálica como a do próprio alumínio. Tais diferentes superesfriamentos possibilitam diferentes graus de atuação de outros substratos menos potentes como nucleantes, bem como diferentes graus de multiplicação cristalina dos primeiros cristais formados [101].

#### 4.5. REFINO POR ADIÇÃO DE ELEMENTOS DE TRANSIÇÃO + BORO

Poucos dados existem sobre tal assunto, fazendo supor que não é objeto de pesquisa. Poucos autores fazem algumas observações nesse campo.

- Cibula [105], ao notar a similaridade dos parâmetros cristalinos dos diboretos de elementos de transição ( $TiB_2$ ,  $ZrB_2$ ,  $NbB_2$ ,  $TaB_2$ ,  $VB_2$ ,  $CrB_2$ ) entre si, com relação ao boreto de alumínio  $AlB_2$  e ainda com relação a carbonetos desses elementos, sendo estes dois últimos tipos de partículas atuantes como substrato de nucleação do alumínio, sugere que tais diboretos de elementos de transição atuem também como nucleantes do alumínio.

O autor verifica experimentalmente o efeito da adição conjunta de B (0,01% em peso) e V, Zr, Cr e Nb (máx. 0,04% em peso) apenas em ligas Al-Cu. Seus resultados mostram um significativo efeito de refino para os casos do V+B e Nb+B; e nenhum refino para os casos do Zr+B e Cr+B. O autor sugere que as porcentagens utilizadas são insuficientes para a formação de  $ZrB_2$  e  $CrB_2$ .

Cibula não prossegue suas investigações nesse campo.

- Delamore e Smith [101] verificam que a adição de 0,005% em peso de B não altera a reduzida potência do Zr como refinador de estruturas de alumínio.

#### 4.6. EFEITO DE PARÂMETROS OPERACIONAIS NA EFICIÊNCIA DE REFINO POR ADIÇÃO DE SUBSTRATOS

O efeito de refino pela adição de determinado substrato de nucleação depende, além das características físico-químicas de tal substrato, com relação ao alumínio líquido e sólido, de parâmetros operacionais do processo de inoculação e solidificação. Assim, um potencialmente eficiente substrato pode ter atuação nula na promoção de refino, se as condições práticas de sua utilização não forem adequadas. Tais condições são analisadas a seguir.

##### 4.6.1. Efeito do teor do elemento adicionado

###### i) Adição de um só elemento

A dependência do grau de refino com o teor adiciona-

do de elementos tidos, ao menos potencialmente, como refinadores do alumínio comercial, é mostrada na Figura 2.11.

De uma maneira geral, o tamanho de grão obtido diminui com o aumento do teor de elemento inoculado. Pode ser notado, no entanto, que, para alguns autores [77, 101], e determinados elementos [101] a taxa de crescimento do grau de refino com o aumento do teor adicionado é constante, enquanto para outros autores [97,114] e outros determinados elementos [101], o grau de refino aumenta drasticamente para teores inoculados próximos à composição peritética.

Tais discrepâncias foram já discutidas anteriormente: são atribuídas à diferentes mecanismos de atuação dos substratos.

Da Figura 2.11 pode-se ainda observar que alguns autores [114, 113, 77] obtêm uma "saturação" do efeito de refino obtido, para determinadas porcentagens do elemento inoculado: tal comportamento é atribuído à possibilidade de aglomeração ou sedimentação das partículas que atuariam como substrato de nucleação.

Pode-se depreender, das curvas apresentadas, que, em todos os casos, o mais eficiente efeito de refino é obtido para teores hiperperitéticos.

#### ii) Adição de Ti + B

Embora várias teorias tentem explicar a ação do B como incrementador do efeito do Ti na promoção de estruturas refinadas de alumínio, como visto anteriormente, o teor ideal desse elemento a ser adicionado não é conhecido. Valores de porcentagens em peso tão reduzidos quanto 0,0001% [105] ou 0,00006% [112] ou ainda 1 ppm [112] apresentam significativo efeito na atuação do Ti como refinador.

Vários autores [75,79,100,101,105,111,112,115] têm observado que o efeito do B depende do teor de Ti presente, isto é, a relação dos teores, em peso, de Ti:B é que parece ser importante e não, isoladamente, o teor de B adicionado.

Com efeito, a presença das diversas fases tidas como prováveis substratos de nucleação do alumínio sólido ( $AlB_2$ ,  $TiB_2$ ,  $TiAl_3$ ), no líquido, depende dos teores relativos de cada elemento que compõe o sistema, no caso Al-Ti-B; tal presença, para determi-

nada temperatura, pode ser prevista pelo diagrama de equilíbrio, o qual é mostrado na Figura 2.12.

Utilizando o diagrama de equilíbrio, Marcantonio e Mondolfo [100] analisam o efeito de refino obtido por adição de várias combinações de teores de Ti e B; seus resultados são apresentados na Figura 2.12(b).

Independentemente do diagrama de equilíbrio, diferentes teores são, por outros autores, analisados: Cibula [105], (sem conhecer o diagrama de fases), sugere, para utilização prática, os teores de 0,01%Ti: 0,03%B (~3:1), embora tenha obtido eficiente refino em ligas contendo 0,14%Ti e 0,001%B (140:1); enquanto Delamore e Smith [101] obtêm ótimo efeito para teores de 0,12%Ti: 0,005%B (24:1). Tais autores sugerem que tais porcentagens são as requeridas para a formação do substrato  $TiB_2$ .

Maxwell e Hellawell [111], por sua vez, sugerem uma relação Ti:B maior que 7:3 para a promoção de um alto grau de refino, enquanto que Pearson e colaboradores [75, 115] observam um eficiente efeito para teores mantendo uma relação de 5:1.

Já Ohno [79] além de utilizar uma relação de 5:1, limita o teor de B a 0,01% em peso. Acima desse valor o efeito de refino é anulado pela cessação do mecanismo de separação.

#### 4.6.2. Efeito da forma de adição

Várias formas de introdução, no líquido, do elemento tido como promotor de refino, foram já analisadas.

##### i) A adição de pó ou limalhas do metal puro

Tal forma de adição não parece ser conveniente, uma vez que em geral as superfícies contaminadas ou oxidadas das partículas não permitem um bom contato com o alumínio líquido, dificultando a dissolução, que, na maioria dos casos é bastante limitada e lenta, dos elementos inoculados.

Por exemplo, Cibula [105] não obtém sucesso na tentativa de promover refino pela adição direta de TiC na forma de pó (com partículas de  $1\mu$  compactadas com alumínio em pó): somente 10% do Ti adicionado permanece no líquido, o restante é perdido na escória.

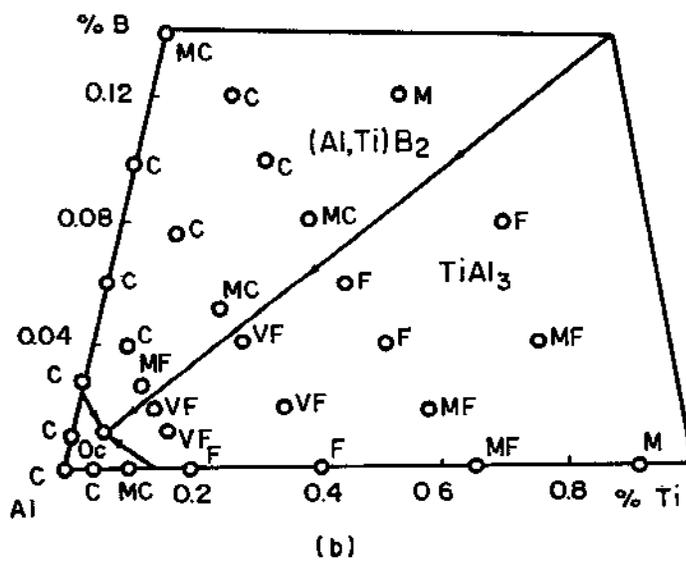
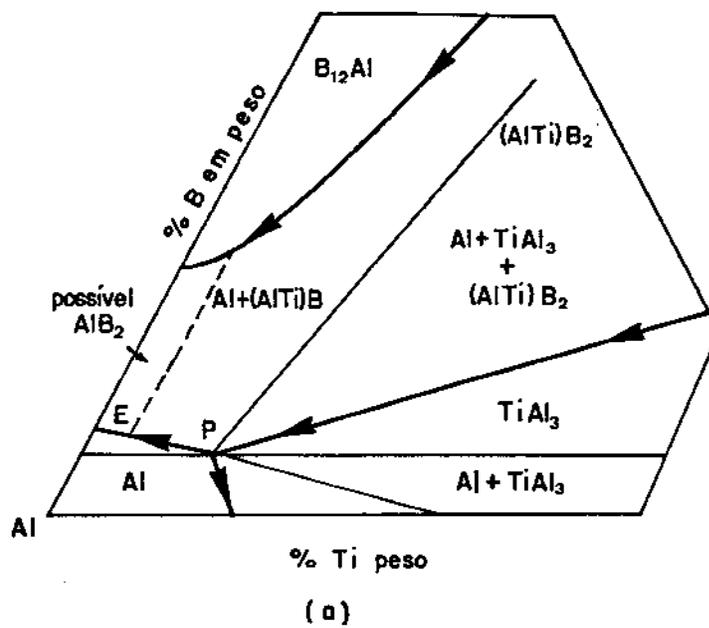


Figura 2.12 - a) Diagrama de equilíbrio do sistema Al-Ti-B [58] (parcial), para 900°C

b) Tamanho de grão do alumínio inoculado com diferentes teores de B e Ti, segundo Marcantonio e Mondolfo [100]

G : grosseiro

FM: fino/médio

GM: grosseiro/médio

F : fino

M : médio

MF: muito fino

Também Nazar [114] não obtém refino do alumínio pela adição de cavacos de Nb metálico ou mesmo partículas  $NbAl_3$  em pó.

### ii) Adição de sais de fácil dissociação

Procurando-se evitar os problemas indicados no item anterior, quanto à dificuldade de fazer o elemento entrar em solução com o alumínio líquido, alguns sais tem sido analisados como veículos para a adição de titânio ou boro ao alumínio líquido:  $K_2TiF_6$  (titânio-hexafluoreto de potássio),  $TiCl_4$  (tetracloroeto de titânio) e  $KBF_4$  (boro-tetrafluoreto de potássio).

Eficiente efeito de refino, pela adição de Ti na forma de  $K_2TiF_6$  e  $TiCl_4$  é obtido por Eborall [73].

Apesar da eficiência de transferência (medida da diferença entre o teor de Ti inoculado e o presente no sólido final) ser da ordem de 90% para o caso do  $K_2TiF_6$  e apenas 30% para o  $TiCl_4$ , a adição de Ti na forma de  $K_2TiF_6$  parece ser a mais eficiente na promoção de refino, mesmo com relação à adição via liga-mãe, cuja eficiência de transferência é de 100%. A autora observa que o ótimo grau de refino obtido em cada caso, é obtido para teores de Ti na estrutura solidificada, da ordem de 0,08-0,11% em peso para adição via  $K_2TiF_6$ , 0,12-0,15% para liga-mãe e 0,15-0,2% para  $TiCl_4$ . A autora, no entanto, não esclarece porque a utilização de  $K_2TiF_6$  produz refino com menores teores de Ti.

Outros autores [75] apontam como fator inconveniente para a utilização de sais, a produção de vapores e escória.

### iii) Adição de liga-mãe

A adição de Ti ou Ti+B ao líquido na forma de ligas contendo, em peso, geralmente 5%Ti ou 5%Ti + 1%B é a técnica que tem sido utilizada comumente na prática de fundições, bem como na maioria dos trabalhos de pesquisa, para a promoção de refino em estruturas de alumínio.

As principais características dessa técnica são a limpeza da operação e a alta eficiência de transferência do Ti ou Ti+B.

A eficiência, no entanto, da adição de ligas-mãe, na promoção de refino, pode ser variável, dependendo da forma como as

partículas tidas como responsáveis pela nucleação ( $\text{TiAl}_3$ ,  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{AlB}_2$ , etc) se apresentam na liga-mãe e como se comportam ao serem adicionadas ao líquido em alta temperatura: suas dimensões, distribuição, morfologia, etc.

Arnberg e co-autores [110, 116] observam que três tipos diferentes de partículas  $\text{TiAl}_3$ , com diferentes morfologias e relações de epitaxia com Al podem ser formadas em ligas-mãe Al-Ti, em função de, principalmente, sua velocidade de resfriamento. Na Figura 2.13 são apresentadas tais partículas, mostrando, para cada uma delas, os planos atômicos expostos ao líquido.

Segundo os autores, partículas do tipo bloco, formadas por crescimento tridimensional em ligas obtidas por adição de Ti a baixas temperaturas e com alta saturação local desse elemento, são substratos mais eficientes que os outros dois tipos.

Partículas do tipo pétala, formadas por rápido resfriamento, e constituídas de agregados de pequenos cristais do tipo placa torcidos são raramente encontradas em ligas-mãe comerciais, enquanto as de tipo placa, obtidas por resfriamento lento de ligas a partir de alta temperatura são as mais comumente encontradas. Ambas podem nuclear alumínio, após a atuação das de tipo bloco.

Pode-se inferir de tais dados que a eficiência de uma determinada liga-mãe na promoção de refino depende do processo de sua obtenção (temperatura de adição dos elementos, taxa de resfriamento, bem como de outros fatores analisados nos itens posteriores).

#### 4.6.3. Efeito da temperatura de inoculação

A importância em se controlar a temperatura de inoculação do substrato ao alumínio líquido pode ser avaliada tendo-se em mente a necessidade da presença do elemento na forma adequada (em geral partículas intermetálicas) no líquido, para a promoção de refino.

Eborall [73] observa que aumento no tamanho de grão é obtido com o aumento do superaquecimento de líquido inoculado com qualquer dos elementos: Ti, Zr, Mo e Nb. Também Bernstein [80] obtém os mesmos resultados para ligas Al-Cu, embora observe que, para adições de B, o seu efeito de refino não é alterado pelo superaquecimento do líquido (todos os elementos adicionados na forma de ligas-mãe).

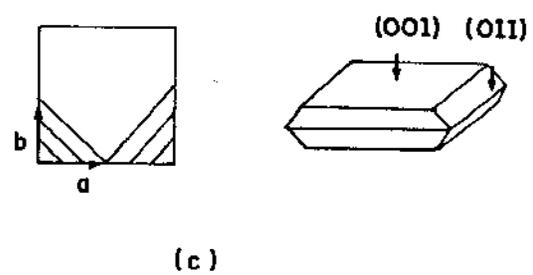
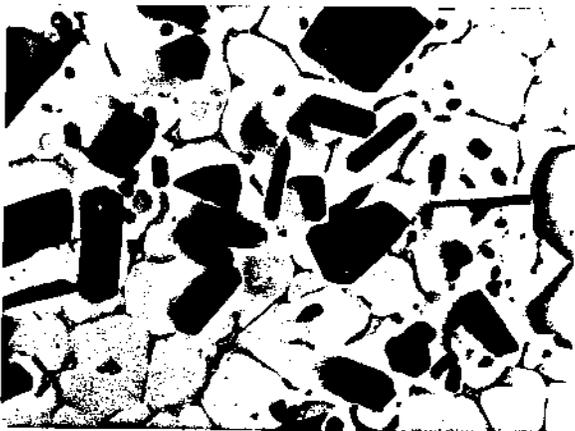
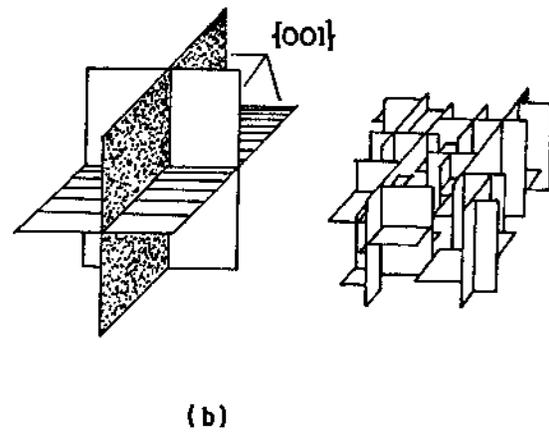
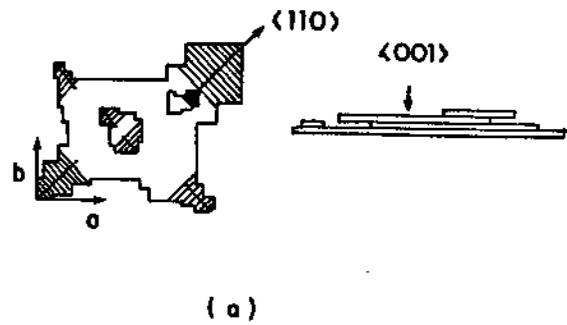


Figura 2.13 - Morfologias de intermetálicos  $TiAl_3$  presentes em li gas-mãe Al-Ti produzidas em diferentes condições de resfriamento; esquema representativo [110,116].  
 (a) tipo placa - foto da autora. Aumento 54X; ampliado 3X.  
 (b) tipo pétala - foto da autora. Aumento 54X; ampliado 3X.  
 (c) tipo bloco - foto da autora. Aumento 54X; ampliado 3X.

Cibula [105] atribui tais efeitos à estabilidade de partículas  $AlB_2$  (o substrato de nucleação, no caso de ligas Al-B) e à dissolução, sem posterior reprecipitação, de carbonetos (os substratos nos outros casos), no alumínio líquido.

Assim, altas temperaturas de inoculação tendem a reduzir o efeito de refino, no caso de adição por ligas-mãe, pela possibilidade de dissolução das partículas sólidas, agora diluídas, no líquido superaquecido. A perda de efeito depende, portanto, da estabilidade de tais partículas e de sua taxa de dissolução.

Robert [117, 118] observa que o intermetálico  $TiAl_3$  rapidamente se dissolve no alumínio líquido a altas temperaturas, o que, no entanto, não reduz drasticamente seu efeito de refino, sugerindo que outros mecanismos de refino, que não o do peritético, podem atuar; enquanto partículas do intermetálico  $ZrAl_3$ , embora apresentem uma menor taxa de dissolução que o  $TiAl_3$ , também rapidamente se dissolvem no líquido reduzindo (ou mesmo anulando) o efeito de refino produzido. Seus resultados são mostrados na Figura 2.14).

Os autores e também Nazar [114] observam alta estabilidade de intermetálicos de Nb,  $NbAl_3$ , o que garante um eficiente efeito de refino pela adição deste elemento, mesmo em altas temperaturas.

O efeito da temperatura de inoculação pode ser diverso deste observado, para o caso de diferentes formas de adição do elemento refinador; p. ex., altas temperaturas podem ser necessárias para a dissolução de cavacos ou mesmo a dissociação de sais.

Deve-se ter em mente também que o efeito da temperatura de inoculação na eficiência de refino está intimamente ligado aos teores adicionados e ao tempo de retenção do líquido antes do vazamento; uma vez que fenômenos de dissolução e precipitação dependem de fatores termodinâmicos e cinéticos.

#### 4.6.4. Efeito do tempo de retenção

Um potencialmente bom refinador pode ter sua atuação reduzida ou mesmo anulada se o tempo de retenção (tempo contado a partir do momento da inoculação até o instante do vazamento) for demasiadamente alto. Tal efeito pode ocorrer se, por exemplo, as partículas de substrato se dissolvem no líquido, ou ainda, partícu

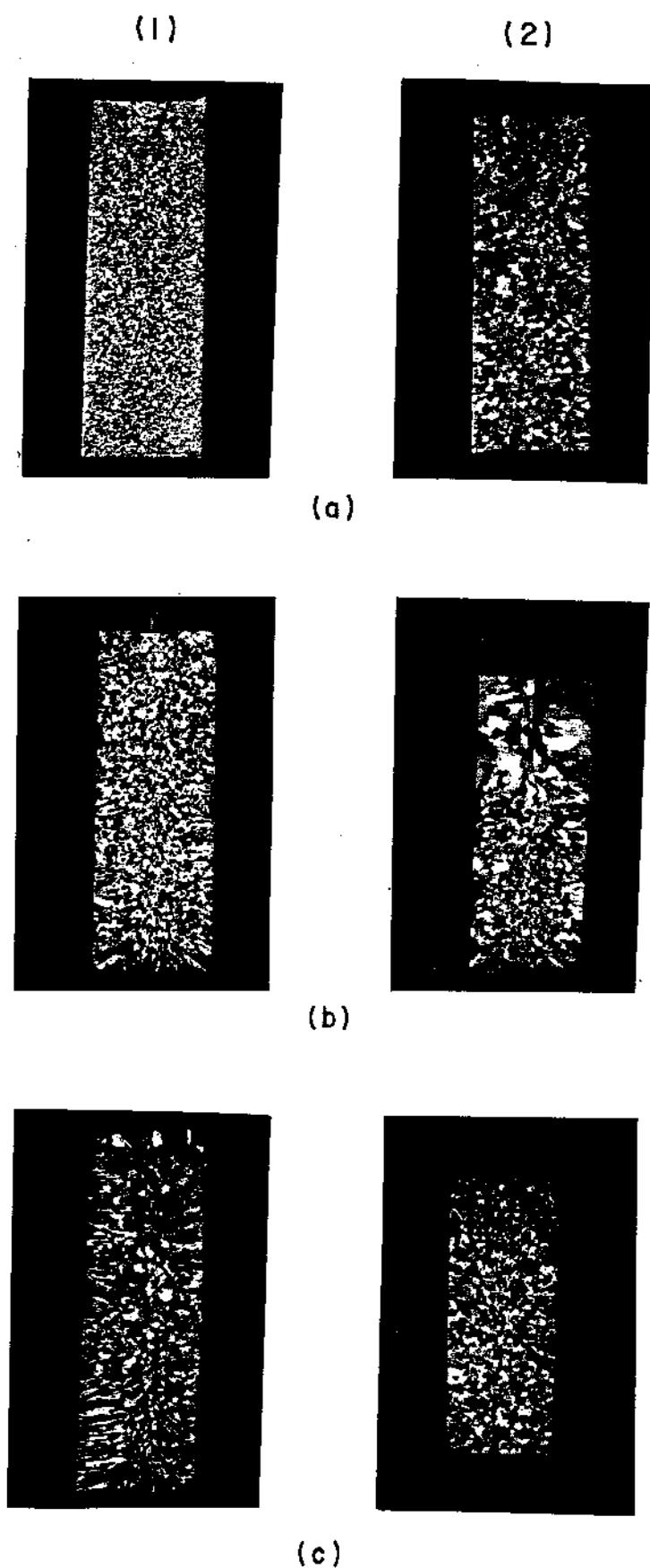


Figura 2.14 - Efeito da temperatura de inoculação na estrutura de solidificação de alumínio inoculado a 750°C(1) e 870°C(2), com 0,2% de:  
(a) Ti, (b) Zr, (c) Nb, na forma de ligas-mãe.  
Fotos da autora [117]. Aumento 1,2X.

las estáveis se aglomeram ou sedimentam no fundo do cadinho.

Cibula [78] verifica aumento no tamanho de grão de lingotes de alumínio inoculado com teores hiperperitéticos de Ti, via liga-mãe, com aumento do tempo de retenção de líquidos mantidos a 760°C. O autor atribui tal efeito à aglomeração de partículas nucleantes (carbonetos).

Também Pearson e Jones [75], atribuem a perda de potência do Ti como refinador de ligas Al-Ti-B, à aglomeração e sedimentação de partículas, no caso,  $TiB_2$ , já que tais partículas apresentam alta estabilidade no líquido a alta temperatura. Além disso, os autores verificam a contaminação desses boretos quando Zr está presente no líquido, como impureza, pela formação de uma camada de  $ZrB_2$  sobre o substrato, o que impede sua atuação.

Robert [117] [118] observa, para os sistemas Al-Ti, Al-Nb e Al-Zr, que o efeito do tempo de retenção sobre as partículas presentes depende do teor inoculado e da temperatura de retenção:  $TiAl_3$  rapidamente se dissolvem, mesmo para teores hiperperitéticos para baixas temperaturas e tempos de retenção (rapidamente o sistema atinge o número de partículas de equilíbrio); enquanto o  $NbAl_3$  se mostra estável, com tendência à aglomeração e coalescência, para teores hiperperitéticos e à lenta dissolução para teores hipoperitéticos;  $ZrAl_3$  apresenta um comportamento intermediário.

Os resultados da autora, em termos de efeito de refino, são mostrados na Figura 2.15: Ti tem seu efeito mantido, apesar da dissolução de partículas  $TiAl_3$ ; Zr tem seu efeito reduzido por dissolução de  $ZrAl_3$  e Nb tem seu efeito reduzido por aglomeração, coalescência e sedimentação de  $NbAl_3$ .

Os efeitos negativos da sedimentação de partículas podem ser reduzidos pela agitação do líquido previamente ao vazamento.

O aumento do tempo de retenção pode, no entanto, ter um efeito positivo, provocando aumento no grau de refino, em casos em que a atuação do elemento adicionado dependa da formação, no líquido, de fases ou partículas que atuem como substrato.

Diante do exposto fica claro que a possibilidade de efeitos cinéticos impedindo o sistema de atingir o equilíbrio nas condições operacionais dadas, torna incerta a utilização dos diagramas de equilíbrio Al-elementos de transição, na previsão do comportamento desses elementos como nucleantes, principalmente quando dos cinéticos não são disponíveis.

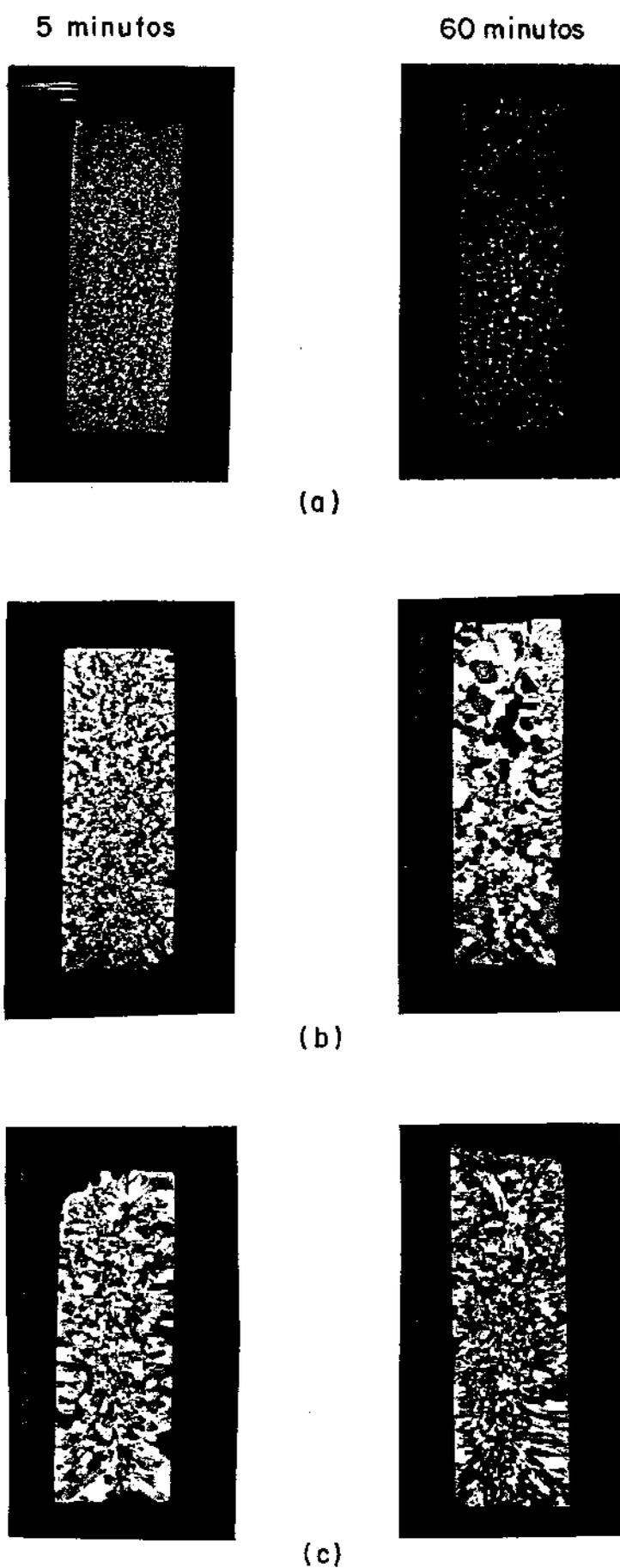


Figura 2.15 - Efeito do tempo de retenção a  $750^{\circ}\text{C}$ , na microestrutura do alumínio inoculado com 0,2% de Ti, Nb ou Zr, via liga-mãe [117,118].

(a) Ti; (b) Zr; (c) Nb

Fotos da autora [117] . Aumento 1,2X.

#### 4.7. LIMITAÇÕES DAS TÉCNICAS DE REFINO DO ALUMÍNIO QUE UTILIZAM A ADIÇÃO DE SUBSTRATOS

A possibilidade de refino de estruturas de alumínio por adição de substratos de nucleação, é ainda limitada pelo não perfeito domínio dos mecanismos envolvidos na atuação de um determinado elemento como nucleante (ver resultados contraditórios na Figura 2.11).

No entanto, dados para a previsão da potência de refino a ser obtidos pela adição de alguns elementos tem sido constantemente fornecidos, em alguns casos reconhecem as necessárias condições termodinâmicas e cinéticas para um eficiente efeito. Por exemplo, é sabido que teores hiperperitéticos são necessários para um eficiente efeito e mesmo imprescindíveis, no caso de adição de Zr, para a promoção de refino.

Quanto ao aspecto operacional, as técnicas de refino por adição de substratos de nucleação em geral são bastante simples, quando comparadas às outras técnicas analisadas (refino térmico e mecânico), as quais envolvem aplicação de campos magnéticos, resfriadores, agitadores, etc.

No caso de adição de substratos, o sucesso da operação depende da sua perfeita dispersão no líquido e controle das condições térmicas, composicionais e cinéticas requeridas.

Não há, neste caso, limitações de dimensões e geometria do fundido a ter sua estrutura refinada; além disso, uma grande homogeneidade na estrutura é obtida, uma vez que a nucleação ocorre extensivamente.

Uma grande limitação do processo de refino via adição de substratos, no entanto, pode ser apontada: a introdução, mesmo em pequenos teores, de impurezas ao metal, o que pode interferir significativamente em suas características, independentemente do efeito produzido pelo refino da estrutura. Tal interferência depende, principalmente, da maneira como tal impureza se apresenta na matriz solidificada final: se dissolvida (pode ser o caso do Ti) ou em partículas discretas (talvez para o refino por Nb e Zr) [117,118]

Tendo em mente as contradições existentes sobre a possibilidade de refino do alumínio por elementos de transição, sobre os mecanismos envolvidos, seus parâmetros de controle, limitações

das técnicas utilizadas e, principalmente, as diferenças existentes entre o comportamento, no líquido e na matriz solidificada, de diferentes elementos de transição é que tal trabalho é proposto.

## 5. PROPOSIÇÃO DA TESE

Considerando que:

i) outros elementos de transição, além do tradicional titânio, apresentam características que definem potencialmente um bom substrato para a nucleação do alumínio, podendo, pois, virem a se constituir em produtos alternativos no tratamento de banhos desse metal;

ii) tentativas anteriores de utilização de tais elementos como refinadores do alumínio apresentaram resultados contraditórios e ainda não suficientemente esclarecidos (ver Figura 2.11);

iii) o efeito de refino, quando da adição de ligas-mãe, é altamente dependente de condições operacionais (temperatura de adição, de retenção, etc), para alguns elementos, devido à possibilidade de dissolução ou coalescência de partículas que atuam como substrato;

iv) os intermetálicos  $TiAl_3$ ,  $ZrAl_3$  e  $NbAl_3$  se comportam de maneira diferente no alumínio líquido (o primeiro rapidamente se dissolve, o último é altamente estável, enquanto o  $ZrAl_3$  apresenta comportamento intermediário);

v) Nb pode atuar como bom refinador do alumínio [116, 117, 118] desde que seja evitada a sedimentação e coalescência de partículas  $NbAl_3$ .

vi) a adição de Ti, embora melhore a trabalhabilidade e propriedades mecânicas pelo refino da estrutura do alumínio, diminui de maneira drástica sua condutibilidade elétrica [58, 119, 120, 121], provavelmente por manter-se dissolvido na matriz;

vii) comportamento diferente deve apresentar estruturas refinadas pela adição de Nb ou mesmo Zr, uma vez que, tais elementos, pela maior estabilidade de partículas  $NbAl_3$  e  $ZrAl_3$ , em rela-

ção a  $TiAl_3$ , tendem a permanecer na matriz solidificada, como partículas discretas, provocando apenas distorções locais da rede cristalina e, provavelmente, menor interferência em propriedades elétricas do fundido;

e considerando ainda que:

i) um dos principais campos de utilização do alumínio é a fabricação de fios condutores de eletricidade;

ii) a laminação e trefilação do alumínio é dificultada pela sua alta ductilidade, requerendo, portanto, o refino da estrutura de solidificação;

iii) é incontestável a situação privilegiada do Brasil no que diz respeito às reservas naturais de Nb e que reservas razoáveis de Zr também são disponíveis, enquanto o Ti é um elemento importado;

objetiva-se com este trabalho:

### 5.1. OBJETIVOS GERAIS

Desenvolvimento de um processo de refino do alumínio que elimine os inconvenientes do processo que utiliza a adição de ligas-mãe, como a perda do efeito pela aglomeração de partículas que atuariam como substrato; e que, ao promover o refino, não altere significativamente a condutibilidade elétrica do alumínio utilizado para a fabricação de fios condutores. Tais requisitos podem ser atingidos se o refino for provocado por substratos que se apresentem como partículas finas e dispersas no líquido no momento da solidificação e que assim permaneçam na matriz solidificada.

É objetivo do trabalho, portanto, promover um eficiente efeito de refino de estruturas de alumínio pelo aumento do número de intermetálicos  $NbAl_3$  e  $ZrAl_3$ , de pequenas dimensões, disponíveis no instante da nucleação.

Tal objetivo será perseguido pela utilização de sais de fácil produção e fácil dissociação no alumínio líquido, de fórmula estrutural  $K_2NbF_7$  e  $K_2ZrF_6$ , à semelhança do já analisado por Eborall [73]  $K_2TiF_6$ . Tais sais, ao se dissociarem, devem promover a

formação de finas e estáveis partículas de  $\text{NbAl}_3$  e  $\text{ZrAl}_3$ .

## 5.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

i) produção, em laboratório, e caracterização, dos sais  $\text{K}_2\text{NbF}_7$ ,  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  e, para utilização como referência nos efeitos de refino produzidos,  $\text{K}_2\text{TiF}_6$ ;

ii) utilização dos sais como produtos refinadores: levantamento das condições operacionais adequadas ao grau de eficiência ótimo para cada um deles (porcentagem requerida, temperatura de inoculação, tempo de retenção);

iii) análise do comportamento, no líquido, do inoculante: facilidade de dissociação e de formação de partículas, em função de parâmetros operacionais (porcentagem, temperatura de inoculação, tempo de retenção);

iv) análise da presença de partículas do intermetálico, na estrutura solidificada: sua forma, dimensão e dispersão, também com relação aos parâmetros operacionais utilizados;

v) análise da correspondência grau de refino x situação do intermetálico na matriz de alumínio;

vi) verificação dos efeitos produzidos pela inoculação dos elementos Nb, Zr e Ti, nas características mecânicas (limite de resistência à tração e alongamento) do fundido;

vii) verificação dos efeitos produzidos pela inoculação dos elementos Nb, Zr e Ti, nas características mecânicas (limite de resistência à tração) e elétrica (condutibilidade) de fios fabricados a partir dos fundidos obtidos. Tais características serão verificadas nos fios encruados e após tratamento térmico.

## CAPÍTULO 3

### MATERIAIS E MÉTODOS

#### 1. OBTENÇÃO DOS SAIS $K_2NbF_7$ , $K_2ZrF_6$ e $K_2TiF_6$

##### 1.1. MATERIAIS

Foram obtidos sais halogêneos  $K_2NbF_7$ ,  $K_2ZrF_6$  e  $K_2TiF_6$  a partir dos elementos de transição Nb, Zr e Ti na forma metálica purificados por fusões sucessivas em forno de feixe de elétrons\*. A pureza, de acordo com os fornecedores dos metais utilizados é mostrada na tabela abaixo.

Tabela 3.1 - Pureza dos metais de transição utilizados.

Metal	Teor	Principais impurezas
Nb	99,8	Fe, Si, Al
Ti	98	Al, Ru, Si
Zr	99,8	Al, Fe, Ru, Si, Cr

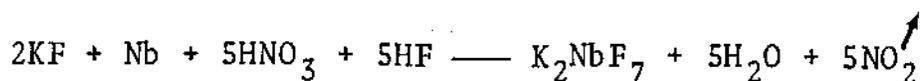
Como reagentes foram utilizados ácido nítrico ( $HNO_3$ ), ácido fluorídrico (HF) e fluoreto de potássio (KF), todos de grau P.A. (para análise), sendo, respectivamente 0,001%, 0,01%, 0,3%, os graus de impurezas.

##### 1.2. MÉTODO

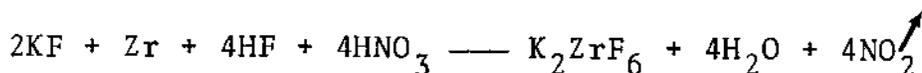
Utilizou-se o método de Savchenko e Tananaev [122], o qual se baseia nas seguintes reações químicas:

---

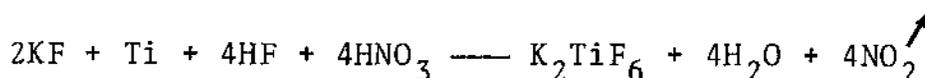
\* Os metais Nb, Ti e Zr utilizados foram gratuitamente cedidos pela Fundação de Tecnologia Industrial - Projeto Nióbio - Lorena-SP.



para o nióbio;



para o zircônio e



para o titânio.

Inicialmente o elemento metálico Nb, Zr ou Ti, na forma de cavacos, é dissolvido em solução de (HF + HNO<sub>3</sub>), em quantidades estequiométricas e à temperatura ambiente.

Após total dissolução e homogeneização da solução é acrescentado o KF na quantidade adequada, havendo imediata precipitação do sal desejado. O precipitado é então lavado com água destilada (fraca dissolução ocorre), filtrado a seco em estufa a 80°C durante 48 horas.

### 1.3. EQUIPAMENTO

O instrumental necessário à obtenção do sal é extremamente simples, constituindo de aparatos comuns a laboratórios químicos: beakers, agitadores, papel de filtro Schleicher e Schüll n° 589-2, estufa. Os únicos cuidados a serem tomados são quanto à exaustão de gases (NO<sub>2</sub>) e à manipulação de ácido fluorídrico (HF), altamente tóxico.

O instrumental utilizado é mostrado na Figura 3.1.

## 2. CARACTERIZAÇÃO DOS SAIS OBTIDOS

Amostras dos sais obtidos foram encaminhadas para caracterização e comprovação de sua composição química. Os ensaios fo-

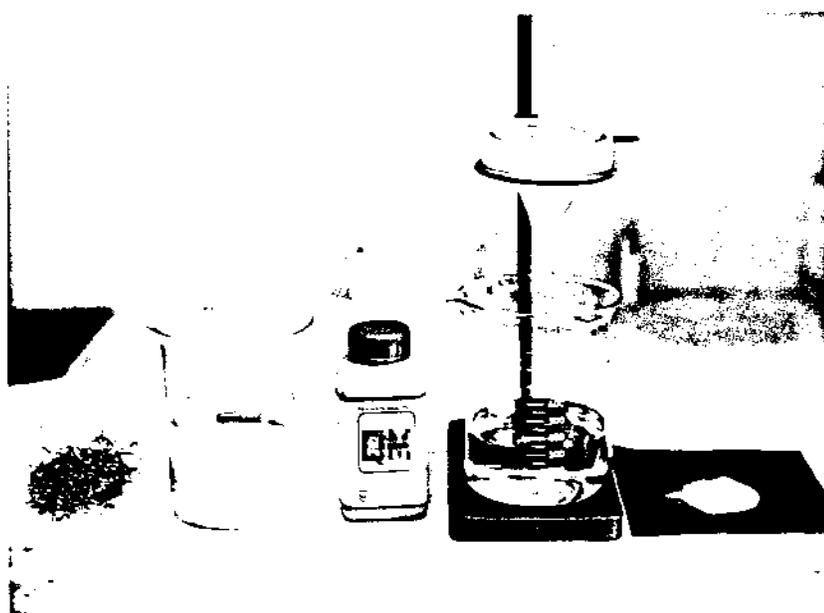


Figura 3.1 - Foto mostrando o instrumental utilizado na obtenção dos sais.

ram feitos pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT-SP).

Foram feitas análises via úmida, para determinação do teor do elemento Nb, Ti ou Zr (não foi fornecido o método utilizado), e por espectrometria de R-X, para determinação de sua composição química.

### 3. UTILIZAÇÃO DOS SAIS COMO REFINADORES

#### 3.1. OBTENÇÃO DE LINGOTES

##### 3.1.1. Materiais

A eficiência dos sais  $K_2ZrF_6$ ,  $K_2TiF_6$  e  $K_2NbF_7$  como veículos para a introdução dos elementos Zr, Nb e Ti ao líquido somente foi analisada para alumínio de grau elétrico, isto é, aquele utilizado na produção de fios condutores\*. Sua composição é dada na tabela abaixo (análise qualitativa por espectrografia de emissão e quantitativa via úmida, feitas no IPT-SP).

Tabela 3.2 - Composição do Al utilizado

Elemento	teor (% em peso)
Cobre (Cu)	0,012
Cromo (Cr)	0,004
Ferro (Fe)	0,20
Magnésio (Mg)	<0,001
Manganês (Mn)	0,010
Níquel (Ni)	0,007
Silício (Si)	0,081
Titânio (Ti)	0,003
Zinco (Zn)	0,021
Vanádio (V)	0,002
Ga, Pb, Ca, B	traços

\* O alumínio utilizado foi gratuitamente cedido pela Pirelli S.A. - Sto. André.

Como materiais auxiliares foram utilizados Dycote 39, para pintura de cadinhos, lingoteiras e dispositivos agitadores, e papel alumínio comercial para confecção de bonecos para inoculação dos sais.

### 3.1.2. Método de inoculação e vazamento

Os sais foram inoculados ao alumínio líquido na forma de bonecos envolvidos com papel alumínio presos na concavidade de uma haste em forma de funil invertido. A haste foi mantida durante alguns segundos no fundo do banho, com o objetivo de impedir a flutuação do sal inoculado.

Os teores de sal adicionados foram os necessários para a introdução de 0,01, 0,04, 0,07 e 0,1 em porcentagem atômica dos elementos Nb, Zr e Ti, em relação ao líquido alumínio.

Foram utilizadas duas temperaturas de inoculação: 750°C e 850°C, sendo que a temperatura de vazamento foi mantida constante e igual a 720°C em todos os casos.

Após inoculação à temperatura desejada, o metal líquido foi mantido a esta temperatura por 5, 60 e 120 minutos antes de ser vazado em lingoteira apropriada. Durante o tempo de retenção o metal foi periodicamente levemente agitado; sendo que forte agitação foi sempre imprimida imediatamente antes da operação de vazamento.

Foram feitas duas séries de lingotes: uma com o objetivo de analisar o efeito de refino provocado pela adição de sais em diferentes condições e outra com o objetivo de se obter corpos de prova para ensaios de tração no metal no estado bruto de fusão.

Na primeira série, obtida num determinado tipo de lingoteira, (mostrada no item posterior), todos os parâmetros de composição, temperatura de inoculação e tempo de retenção foram variados; na segunda série, obtida em outro tipo de lingoteira, os parâmetros operacionais utilizados foram: mesmos teores do elemento inoculado, temperaturas de inoculação de 850°C para o caso do  $K_2NbF_7$  e 750°C para  $K_2ZrF_6$  e  $K_2TiF_6$ , e temperatura de vazamento de 720°C e tempo de retenção de 5 minutos para todos.

Após vazamento, em todos os casos, o metal sofreu resfriamento normal ao ar, em lingoteira à temperatura ambiente.

### 3.1.3. Equipamentos

O metal foi fundido em forno de resistência elétrica de 7 KW de potência, tipo poço, em cadinhos de carbetto de silício, revestidos internamente com tinta à base de alumina (Dycote 39).

As hastes utilizadas para introdução do sal, utilizadas também como agitadores, foram feitas de aço comum, sendo revestidas com Dycote 39 previamente a cada utilização.

Medidas de temperatura foram tomadas com termopar Chromel-Alumel, conetado a registrador tipo Yokogawa.

O controle da temperatura do banho, nos períodos de retenção, foi feita através do controle manual da corrente de entrada na resistência do forno. Uma variação máxima de  $\pm 10^{\circ}\text{C}$  em torno do valor desejado ( $750$  e  $850^{\circ}\text{C}$ ) pode ser obtido.

O equipamento utilizado é mostrado na Figura 3.2.

O metal líquido foi vazado em dois diferentes tipos de lingoteiras de aço revestidas internamente com tinta à base de alumina. As formas e dimensões das lingoteiras, mostradas na Figura 3.3 foram escolhidas de tal maneira a: a) no primeiro tipo, reproduzir a forma de barras obtidas por lingotamento contínuo utilizadas comercialmente para a produção de fios condutores de eletricidade (tais dimensões são apropriadas para o posterior processamento de fios: laminação e trefilação) e b) no segundo tipo, com o objetivo de fornecer corpos de prova para ensaios de tração no metal no estado bruto de fusão.

## 3.2. ANÁLISES NOS LINGOTES

Nos lingotes obtidos foram escolhidas regiões para análise do efeito de refino obtido em cada caso (observação da macroestrutura) e da situação, na matriz de alumínio, do elemento inoculado (observação da microestrutura).

### 3.2.1. Macroestruturas

Na Figura 3.4 são indicadas as regiões dos lingotes preparadas para análise das dimensões dos grãos. Tais seções foram

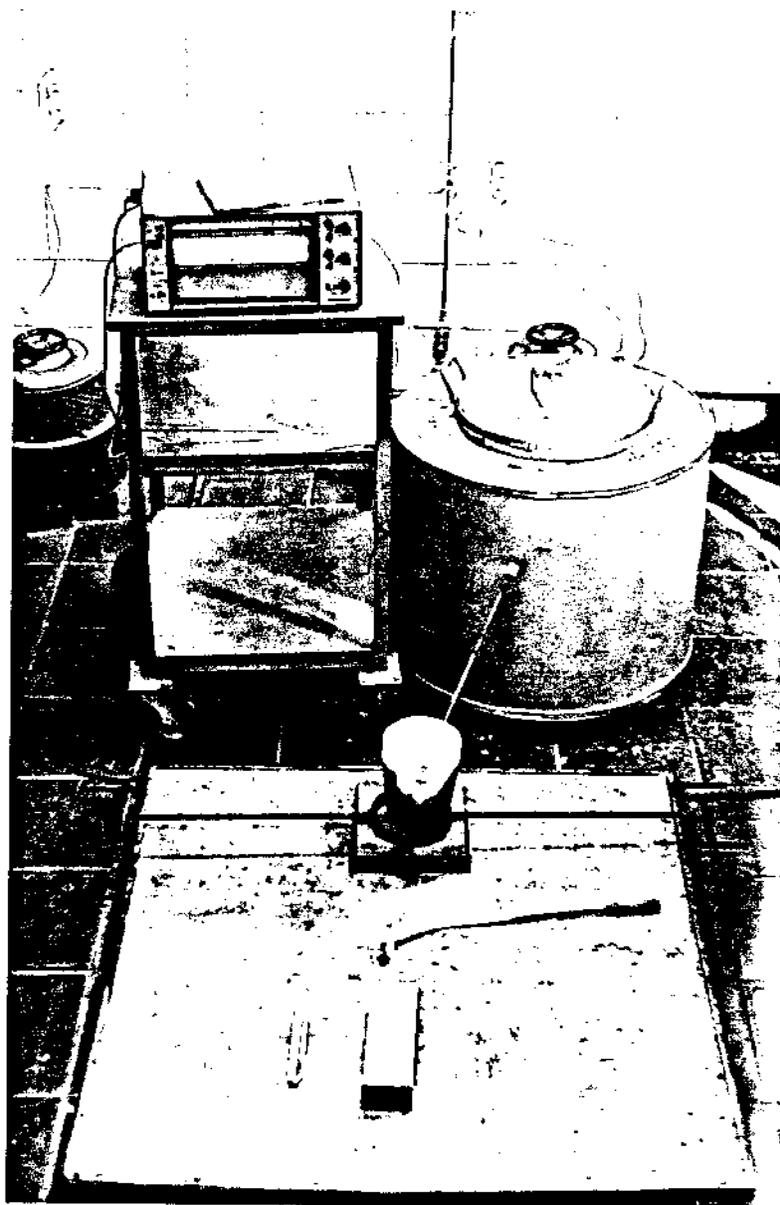


Figura 3.2 - Foto mostrando o equipamento utilizado na obtenção dos lingotes.

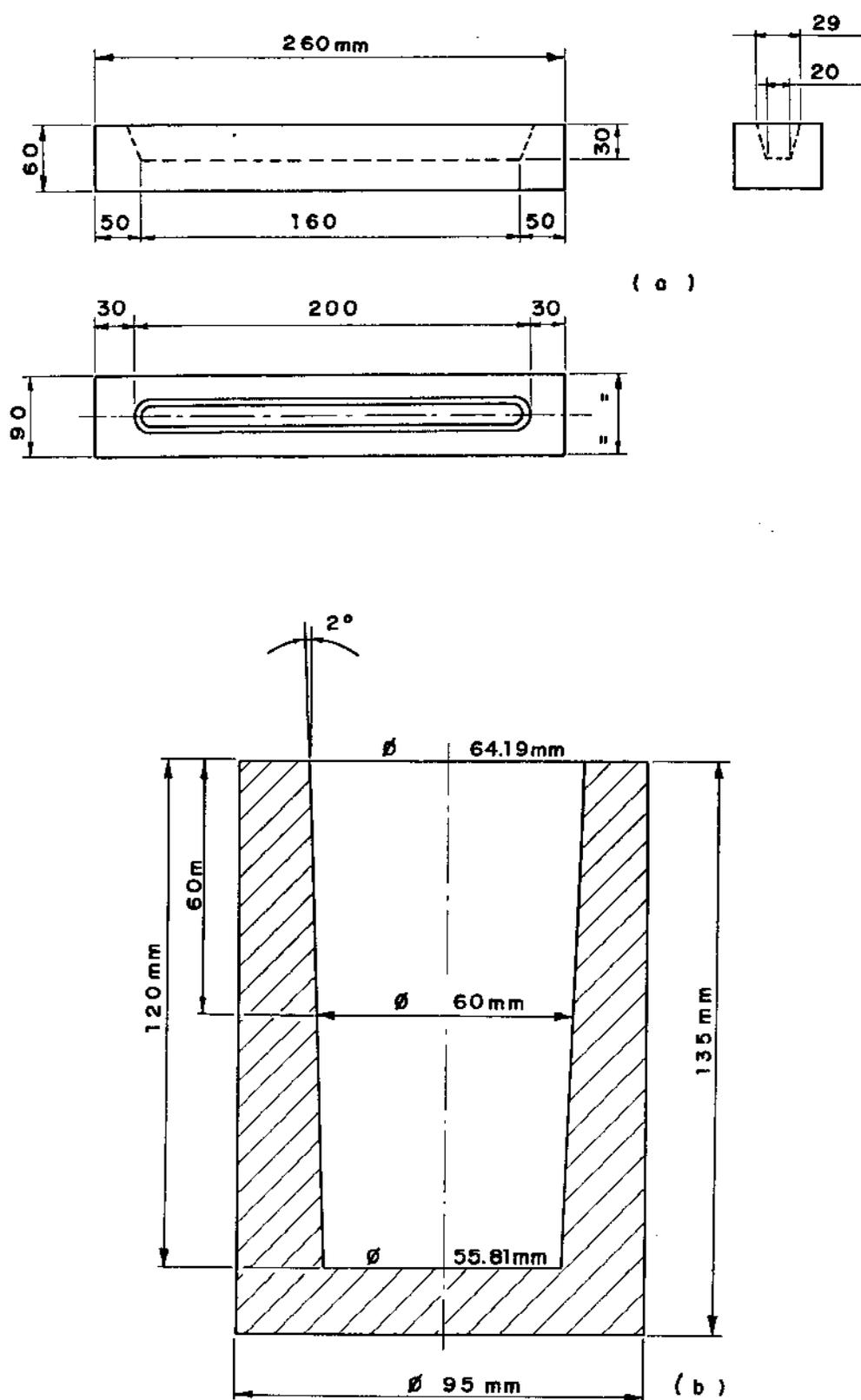
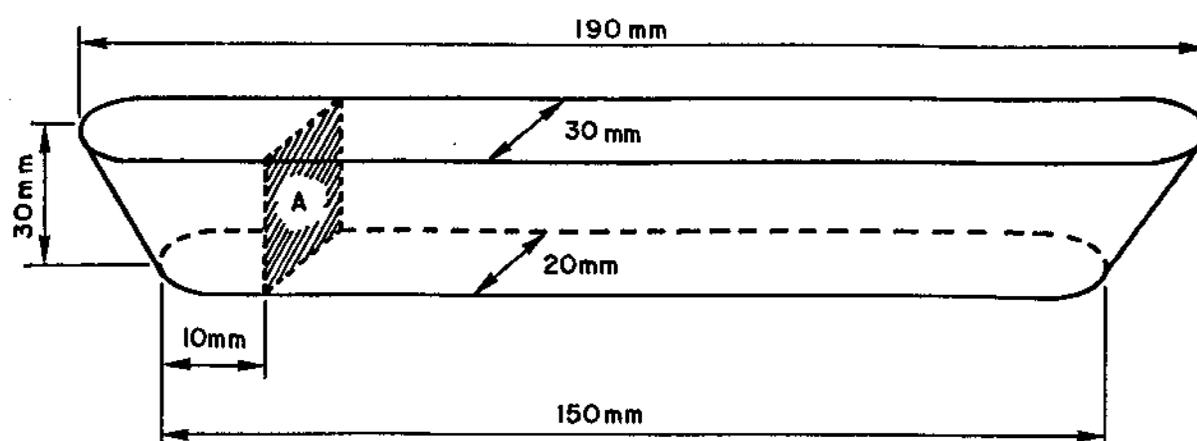
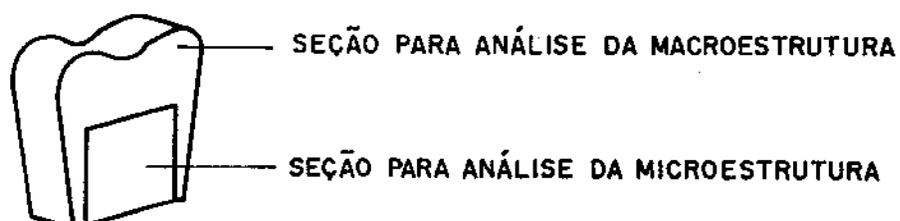


Figura 3.3 - Esquema representativo das lingoteiras em aço 1045, utilizadas para a obtenção de:

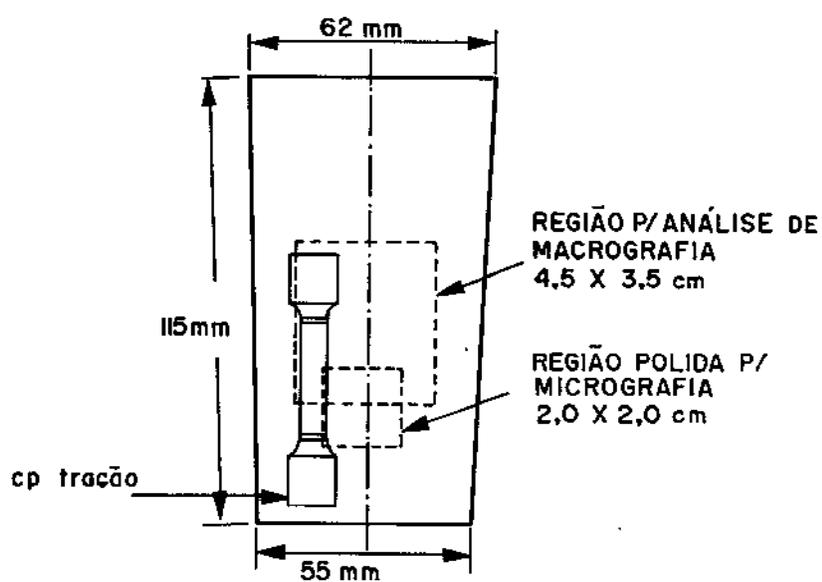
- (a) lingotes para posterior laminação e trefilação;
- (b) lingotes para retirada de corpos de prova para ensaios de tração.



SEÇÃO A



(a)



(b)

Figura 3.4 - Esquema representativo mostrando a localização de regiões utilizadas para análise de macros e microestruturas nos lingotes obtidos, bem como para obtenção de corpos de prova para ensaios de tração.

polidas e atacadas com solução de ácidos clorídricos (HCl), nítrico (HNO<sub>3</sub>) e fluorídrico (HF) na proporção de 16:8:1.

As seções preparadas foram fotografadas e sobre as fotomicrografias foram feitas as medidas da dimensão dos grãos, pelo método de Hilliard [123], ou seja, da interseção de contornos de grão com circunferências padrão (o método é apresentado no apêndice 2), e da área refinada (área apresentando grãos equiaxiais), com auxílio de planímetro.

Foi definido o índice de refino  $I_R$ , dado por:

$$I_R = \frac{\%A_R}{\phi} \cdot 100$$

onde:

$I_R$  = índice de refino

$\%A_R$  = porcentagem de área refinada sobre a área total da superfície analisada

$\phi$  = diâmetro médio do grão, em  $\mu\text{m}$

com o objetivo de se obter valores mais representativos na quantificação do grau de refino obtido, em cada caso.

### 3.2.2. Microestruturas

Também na Figura 3.4 são indicadas as regiões dos lingotes preparadas para análise das microestruturas. Tais regiões foram polidas e atacadas eletroliticamente, sob as condições: 40 volts e tempo de ataque de 90 segundos, sendo o eletrólito uma solução de ácido perclórico, álcoois etílico e isobutílico, água destilada e ácido tartárico (respectivamente 70, 700, 100, 120 ml e 50 g).

As seções assim preparadas foram observadas e fotografadas em microscópio ótico para análise das características de dissociação dos sais e formação de partículas intermetálicas.

## 4. AValiação de Propriedades Mecânicas e Elétricas

Foram feitas medidas de resistência mecânica, por ensaio

de tração, no metal em estado bruto de fusão e após processado na forma de fios. Medidas de condutibilidade elétrica foram feitas nos fios.

Foram feitos ensaios de resistência mecânica e elétrica nos fios logo após trefilação, isto é, em estado encruado, e após tratamento térmico.

#### 4.1. OBTENÇÃO DOS FIOS E DE CORPOS DE PROVA

Os lingotes alongados foram laminados a frio até o diâmetro de 8mm, em seguida trefilados também a frio, até o diâmetro de 2,5mm. A redução total de área da seção obtida foi de 98,4% (\*).

Dos lingotes cilíndricos, por sua vez, foram retirados das regiões indicadas na Figura 3.4, e confeccionados por usinagem, 4 corpos de prova, por lingote, para ensaios de tração no fundido. As dimensões dos corpos de prova obedecem a norma ABNT MB-4 (1953) e são mostradas na Figura 3.5.

#### 4.2. MEDIDAS DE PROPRIEDADES MECÂNICAS E ELÉTRICAS

Os ensaios de tração nos corpos de prova obtidos foram executados em máquina Instron - Mod. 1127(\*\*), com velocidade de aplicação da carga de 5mm/min e à temperatura ambiente.

Das curvas carga x deformação obtidas, foram calculados os valores de limite de resistência à tração convencional, isto é,  $\sigma_{m\acute{a}x} = Q_{m\acute{a}x}/A_0$ , onde  $Q_{m\acute{a}x}$  é a carga máxima aplicada e  $A_0$  é a área da seção inicial, na parte útil do corpo de prova.

Foram também obtidos os valores de porcentagem de alongamento, dado por  $\%A = \frac{\Delta L}{L_0}$  onde  $\Delta L$  foi lido diretamente nas curvas carga x deformação, e  $L_0$  é o comprimento inicial dos corpos de prova medido na parte útil.

---

(\*) Processamento executado gentilmente por técnicos da Pirelli S.A. - Sto André, em seus laboratórios.

(\*\*) Ensaios executados gentilmente pelo DEMA-UFSCar.

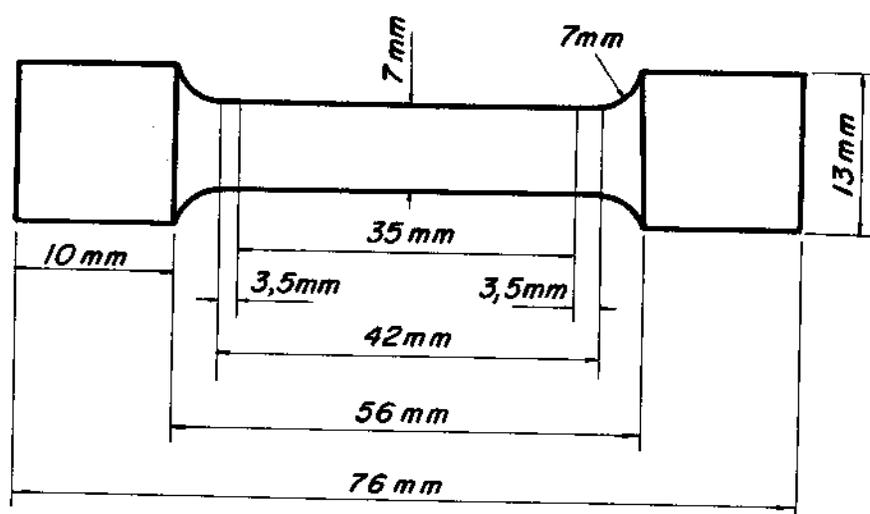


Figura 3.5 - Corpo de prova para ensaio de tração, segundo norma ABNT MB-4 (1953).

Nos fios foram feitas medidas de resistência mecânica , no estado encruado e após tratamento térmico a 320°C, durante 60 minutos, em máquina Instron Mod. 1125, com velocidade de aplicação de carga de 10 mm/min<sup>(\*\*\*)</sup>.

Medidas de condutibilidade elétrica nos fios, no estado encruado e após tratamento térmico, foram efetuadas em ponte Kelvin. As amostras foram imersas em óleo a fim de manter a sua temperatura constante e igual a 20°C<sup>(\*\*\*)</sup>.

---

(\*\*\*) Ensaios executados gentilmente pela Pirelli S.A. - Santo André.

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS OBTIDOS

#### 1. PRODUÇÃO DOS SAIS

Foram obtidos cerca de 1 kg de cada um dos sais  $K_2NbF_7$ ,  $K_2ZrF_6$  e  $K_2TiF_6$ , em laboratório. A análise para caracterização dos sais revelou tratar-se efetivamente dos produtos desejados (os difratogramas obtidos são apresentados no Apêndice 3).

Os sais assim obtidos foram testados como refinadores do alumínio (Al).

#### 2. UTILIZAÇÃO DOS SAIS COMO REFINADORES

Para efeito de referência foram obtidos inicialmente lingotes do Al utilizado nas experiências, sem qualquer técnica de refino e refinado com o tradicional Nucleant-2 (FOSECO). As macroestruturas resultantes, bem como suas microestruturas, são mostradas na Figura 4.1.

Quanto ao efeito da adição de sais ao Al, os seguintes resultados, por tipo de sal utilizado, foram obtidos:

##### 2.1. $K_2NbF_7$

###### 2.1.1. Potência de refino

O efeito de refino obtido pela adição de  $K_2NbF_7$  ao líquido, em diferentes teores e diferentes condições operacionais, é mostrado nas matrizes N7 e N8, apresentadas nas Figuras 4.2 e 4.3, respectivamente.

A matriz N7 é formada por lingotes obtidos de líquidos inoculados e mantidos a  $750^{\circ}C$ ; enquanto os lingotes apresentados na matriz N8 foram inoculados e mantidos a  $850^{\circ}C$ .

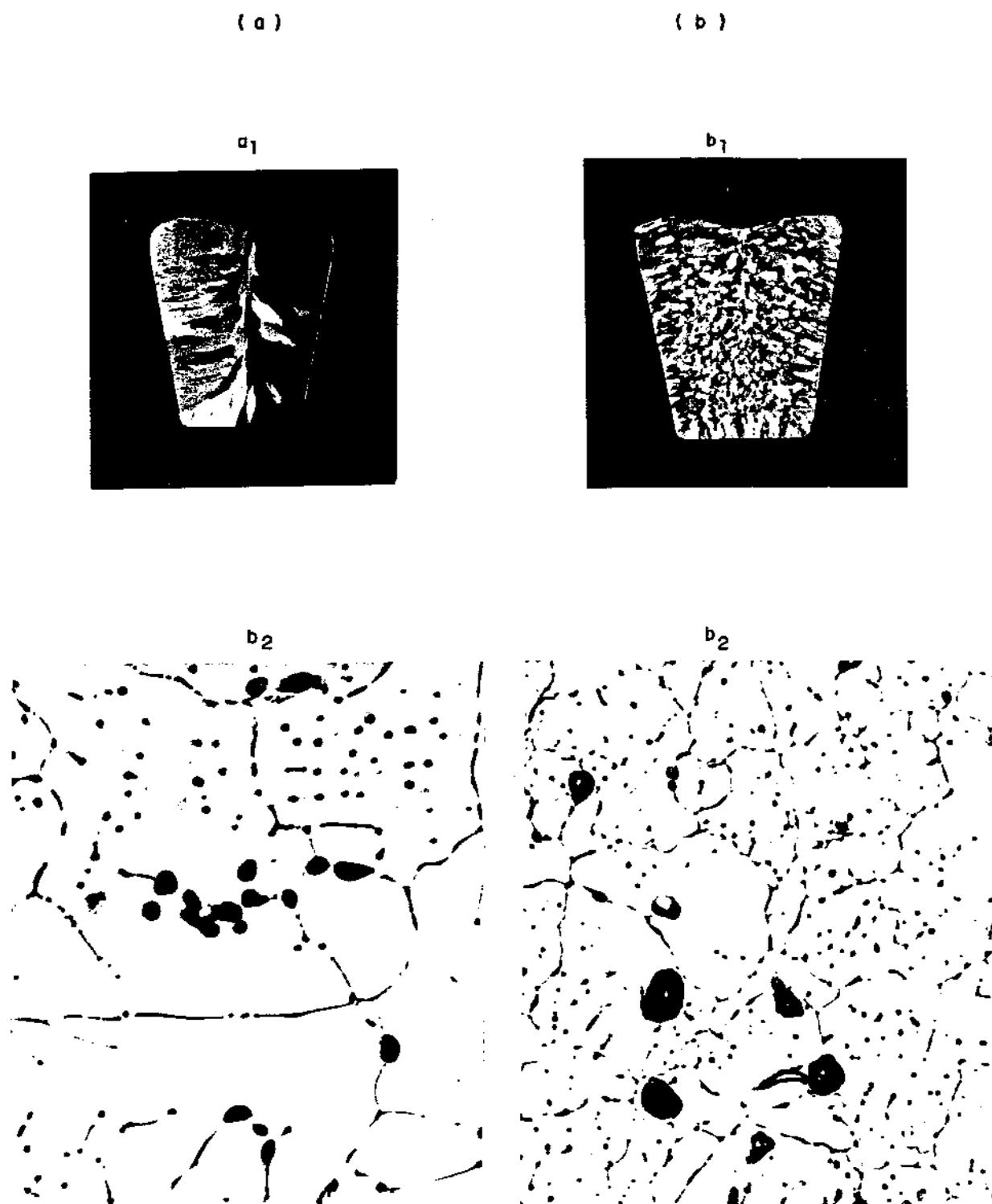


Figura 4.1 - Fotos mostrando as estruturas do alumínio:  
 a) solidificado sem qualquer técnica de refino;  
 b) inoculado com produto comercial à base de Ti+B  
 $a_1, b_1$ ) macroestruturas, dimensões reais  
 $a_2, b_2$ ) microestruturas, 27X, ampliado 3X na reprodução.

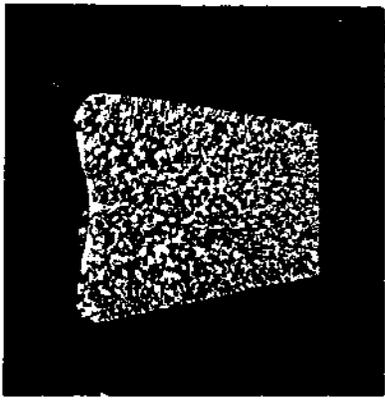
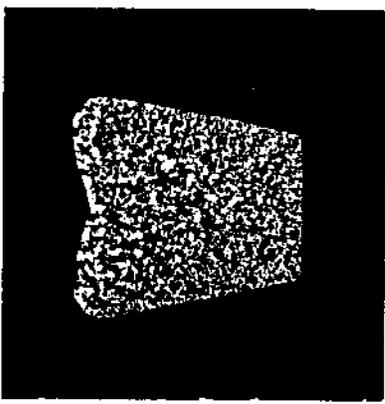
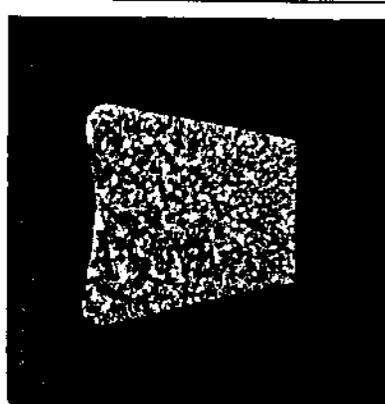
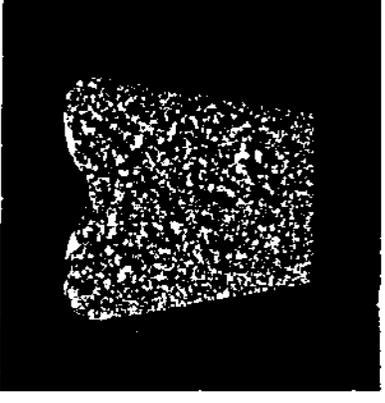
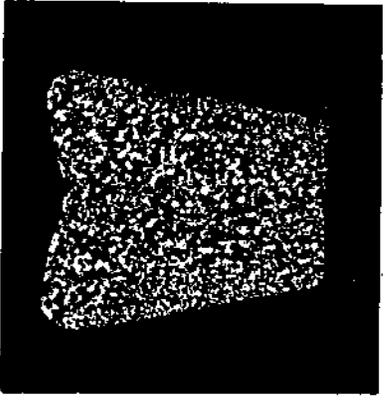
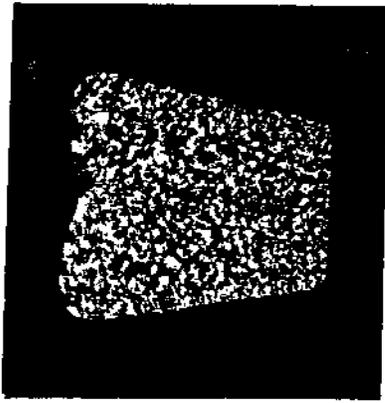
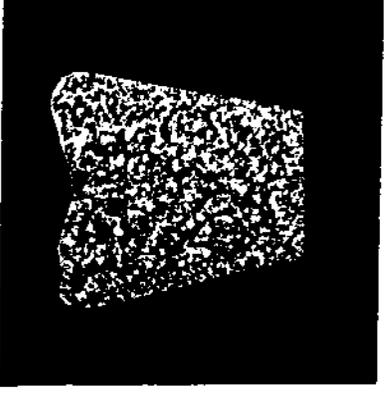
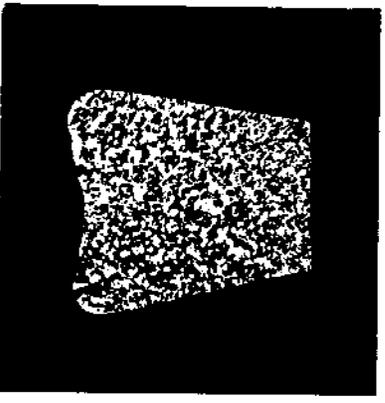
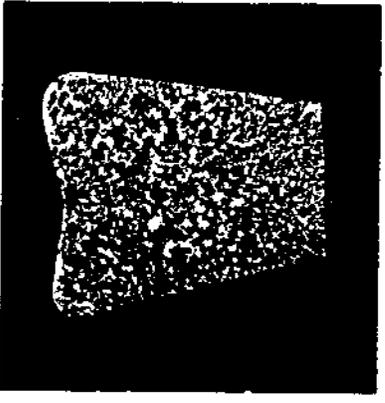
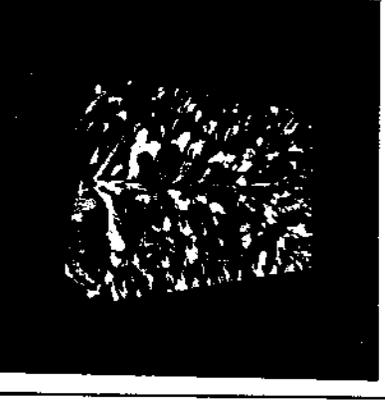
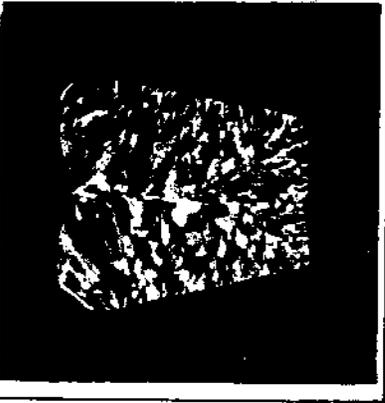
	0.10			
	0.07			
	0.04			
	0.01			
% At. t <sub>ret.</sub> (min)		5	60	120

Figura 4.2 - Matriz (N7) mostrando a eficiência de  $K_2NbF_7$  como refinador de Al para diferentes teores de Nb adicionado e tempos de retenção do líquido previamente ao vazamento.

Temperatura de inoculação/retenção: 750°C

Dimensões reais.

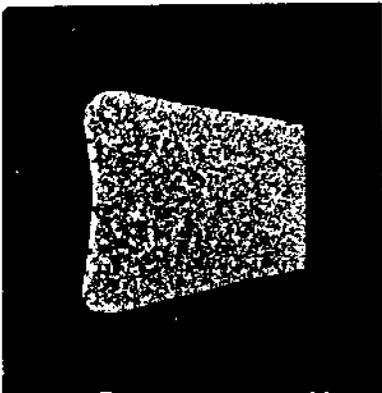
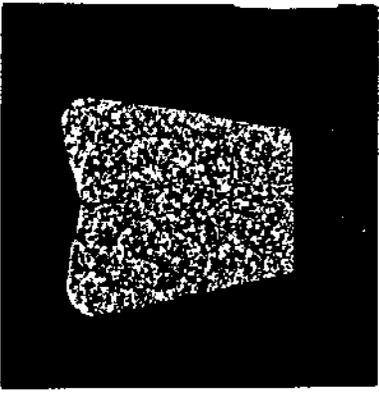
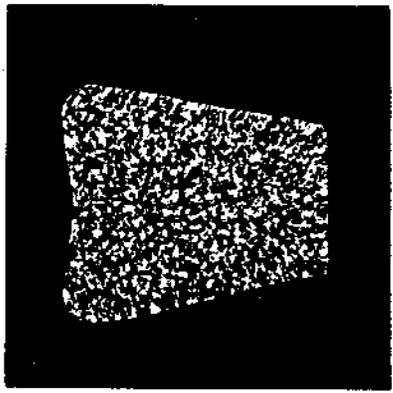
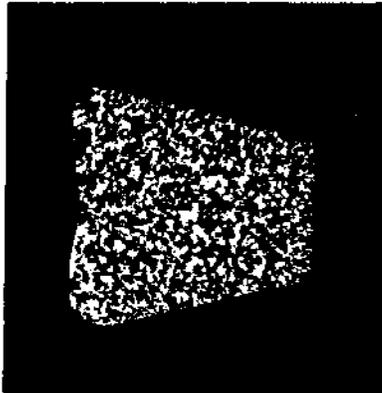
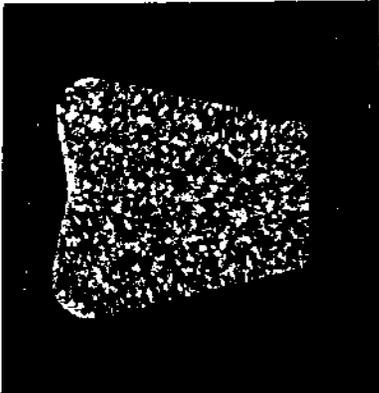
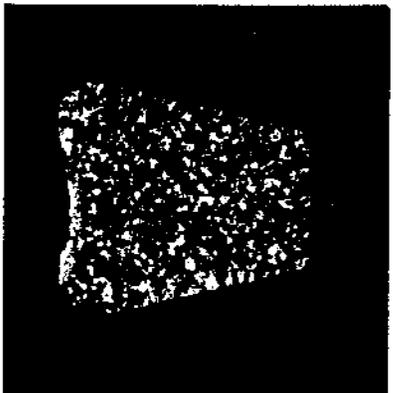
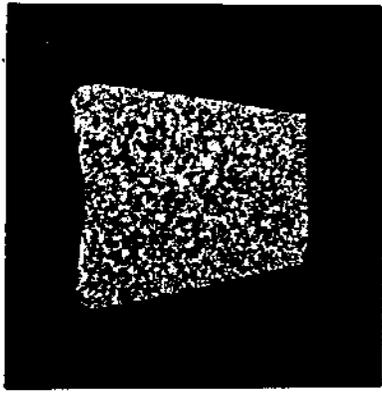
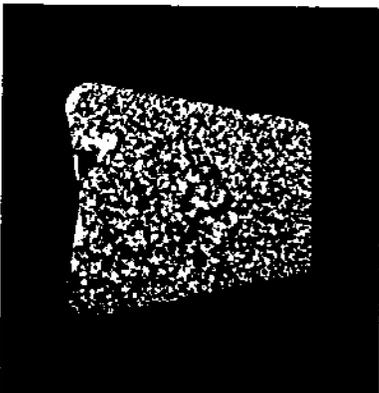
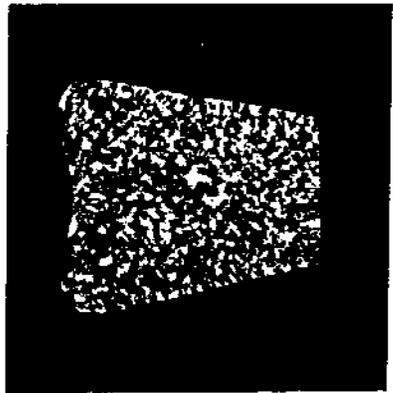
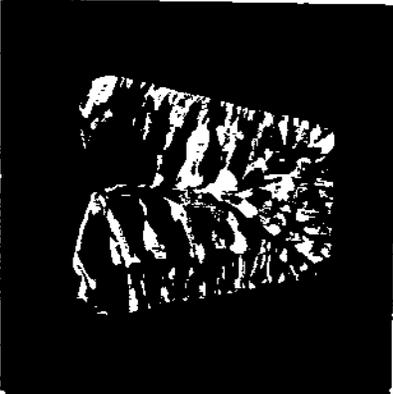
0.10			
0.07			
0.04			
0.01			
% Al. t <sub>ret.</sub> (min)	5	60	120

Figura 4.3 - Matriz (N8) mostrando a eficiência de  $K_2NbF_7$  como refinador de Al, para diferentes teores de Nb adicionado e tempos de retenção previamente ao vazamento.

Temperatura de inoculação/retenção: 850°C

Dimensões reais.

Em cada matriz pode-se analisar o efeito do teor de Nb inoculado bem como do tempo de retenção, para cada teor, no grau de refino obtido; enquanto a análise comparativa entre as duas matrizes fornece o efeito da temperatura de inoculação/retenção na eficiência do  $K_2NbF_7$  como refinador.

Os efeitos apresentados nas matrizes N7 e N8 foram quantificados, e os resultados obtidos são apresentados nas tabelas 4.1 e 4.2 onde são indicados numericamente os valores do diâmetro médio dos grãos, da porcentagem, em relação à área total da seção analisada, da área refinada (isto é, contendo grão equiaxiais); e do índice de refino, conforme definição anterior, obtidos para cada lingote.

Tais resultados são apresentados graficamente nas figuras que se seguem: o diâmetro médio de grão, a porcentagem de área refinada e o índice de refino, todos em função dos parâmetros operacionais analisados, respectivamente nas Figuras 4.4, 4.5 e 4.6.

Diante das macrografias e dos resultados apresentados, pode-se fazer as seguintes observações; quanto ao grau de refino obtido:

#### i) Efeito do teor de Nb

A observação dos lingotes apresentados nas linhas 1, 2 e 3 das matrizes N7 e N8 e da Figura 4.4 permite analisar o efeito do teor de Nb adicionado no grau de refino: para 0,01%, apenas um leve efeito pode ser notado, havendo somente a modificação da estrutura de colunar para equiaxial grosseira.

Para teores de Nb adicionados a partir de 0,04% (teor próximo ao da composição peritética - 0,044% At) um considerável e praticamente constante efeito de refino, com diâmetro médio de grão em torno de 450 a 500  $\mu\text{m}$ , é notado para todos os lingotes, obtidos para os diferentes teores de Nb, temperatura de inoculação / retenção e tempo de retenção. Apenas uma leve redução no diâmetro médio de grão é obtido à medida que se aumenta o teor de Nb adicionado; passando de um valor médio de 560  $\mu\text{m}$  para os teores de 0,04 e 0,07%, para um valor médio de 450  $\mu\text{m}$ , no caso de 0,10% de Nb adicionado.

Quanto à variação da porcentagem de área refinada, em função do teor de Nb inoculado, pode-se observar, pela análise da

Tabela 4.1 - Mapa geral dos resultados numéricos obtidos pela adição, a 750°C, de K<sub>2</sub>NbF<sub>7</sub> ao Al líquido

Localização na matriz N7	Código do Lingote	% Atômica de Nb	Temperatura de Inoculação (°C)	Tempo de Retenção (min)	Dímetro médio de grão $\phi$ (mm)	% de área refinada (AR)	Índice de Refino (% AR/ $\phi$ )
L <sub>1,1</sub>	N170	0,01	750	5	1330+245	37,9	2,8
L <sub>2,1</sub>	N171	0,01	750	60	830+193	76,5	9,2
L <sub>3,1</sub>	N172	0,01	750	120	970+105	71,1	7,3
L <sub>1,2</sub>	N470	0,04	750	5	650+97	93,9	14,0
L <sub>2,2</sub>	N471	0,04	750	60	460+65	100	22,0
L <sub>3,2</sub>	N472	0,04	750	120	500+50	100	20,0
L <sub>1,3</sub>	N770	0,07	750	5	420+32	100	24,0
L <sub>2,3</sub>	N771	0,07	750	60	410+53	100	24,0
L <sub>3,3</sub>	N772	0,07	750	120	390+44	93,4	24,0
L <sub>1,4</sub>	N1070	0,10	750	5	440+40	100	23,0
L <sub>2,4</sub>	N1071	0,10	750	60	360+40	100	28,0
L <sub>3,4</sub>	N1072	0,10	750	120	420+78	100	24,0

Tabela 4.2 - Mapa geral dos resultados numéricos obtidos pela adição, a 850°C, de  $K_2NbF_7$ , ao Al líquido.

Localização na Matriz NS	Código do Lingote	% Atômica de Nb	Temperatura de inoculação (%)	Tempo de Retenção (min)	Diâmetro Médio de grão $\phi$ (min)	% de área Refinada (AR)	Índice de Refino (% AR/ $\phi$ )
L <sub>1,1</sub>	N180	0,01	850	5	1420+71	14,1	1,0
L <sub>2,1</sub>	N181	0,01	850	60	970+150	48,3	5,0
L <sub>3,1</sub>	N182	0,01	850	120	1100+95	25	2,3
L <sub>1,2</sub>	N480	0,04	850	5	530+63	100	19,0
L <sub>2,2</sub>	N481	0,04	850	60	570+37	100	17,0
L <sub>3,2</sub>	N482	0,04	850	120	740+88	100	13,0
L <sub>1,3</sub>	N780	0,07	850	5	530+68	93,7	18,0
L <sub>2,3</sub>	N781	0,07	850	60	730+31	100	14,0
L <sub>3,3</sub>	N782	0,07	850	120	670+40	100	15,0
L <sub>1,4</sub>	N1080	0,10	850	5	280+33	100	36,0
L <sub>2,4</sub>	N1081	0,10	850	60	460+53	100	22,0
L <sub>3,4</sub>	N1082	0,10	850	120	490+56	100	21,0



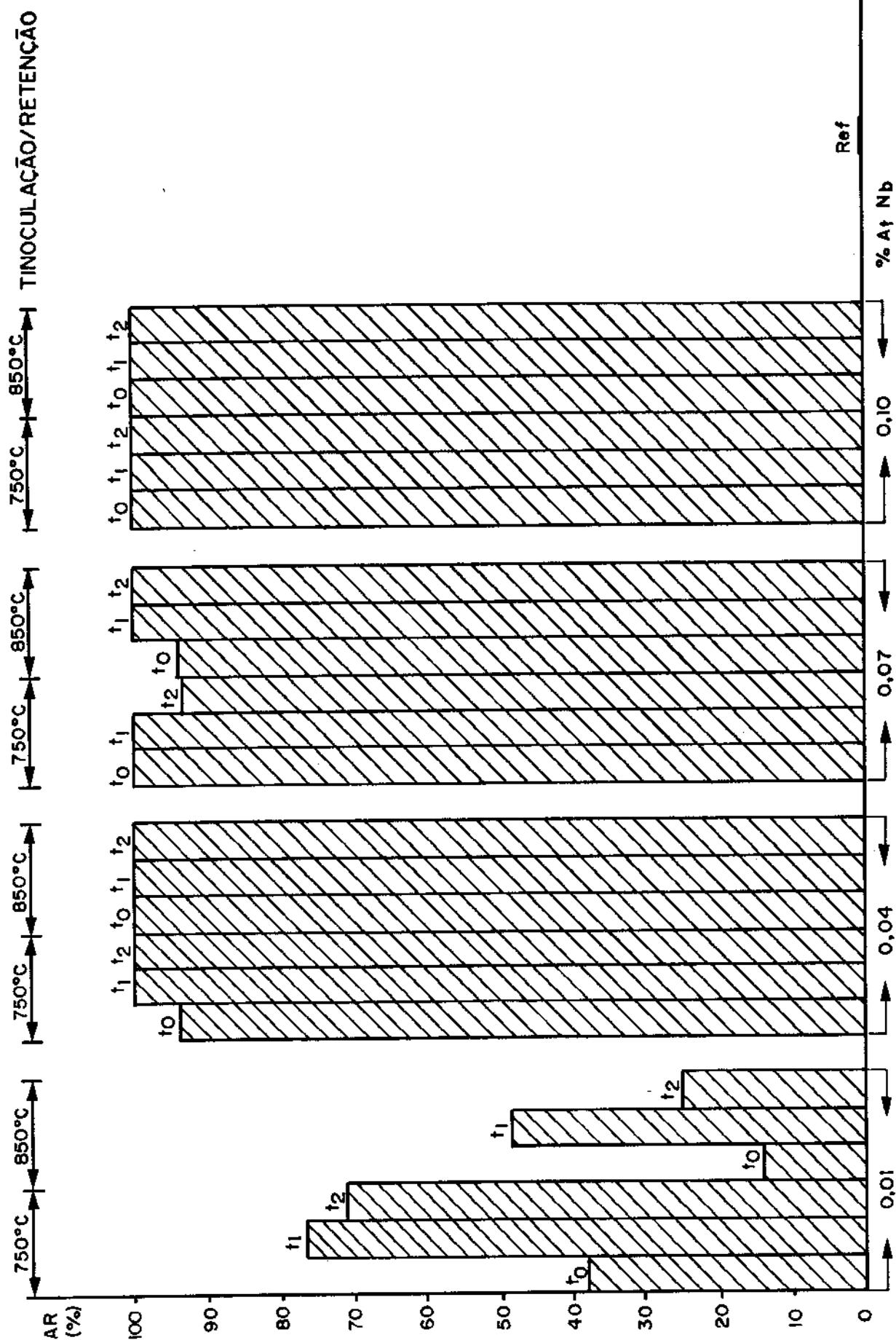


Figura 4.5 - Porcentagem de área refinada, em relação à área total de seção analisada, de estruturas de Al inoculado com  $K_2NbF_7$  em diferentes condições.

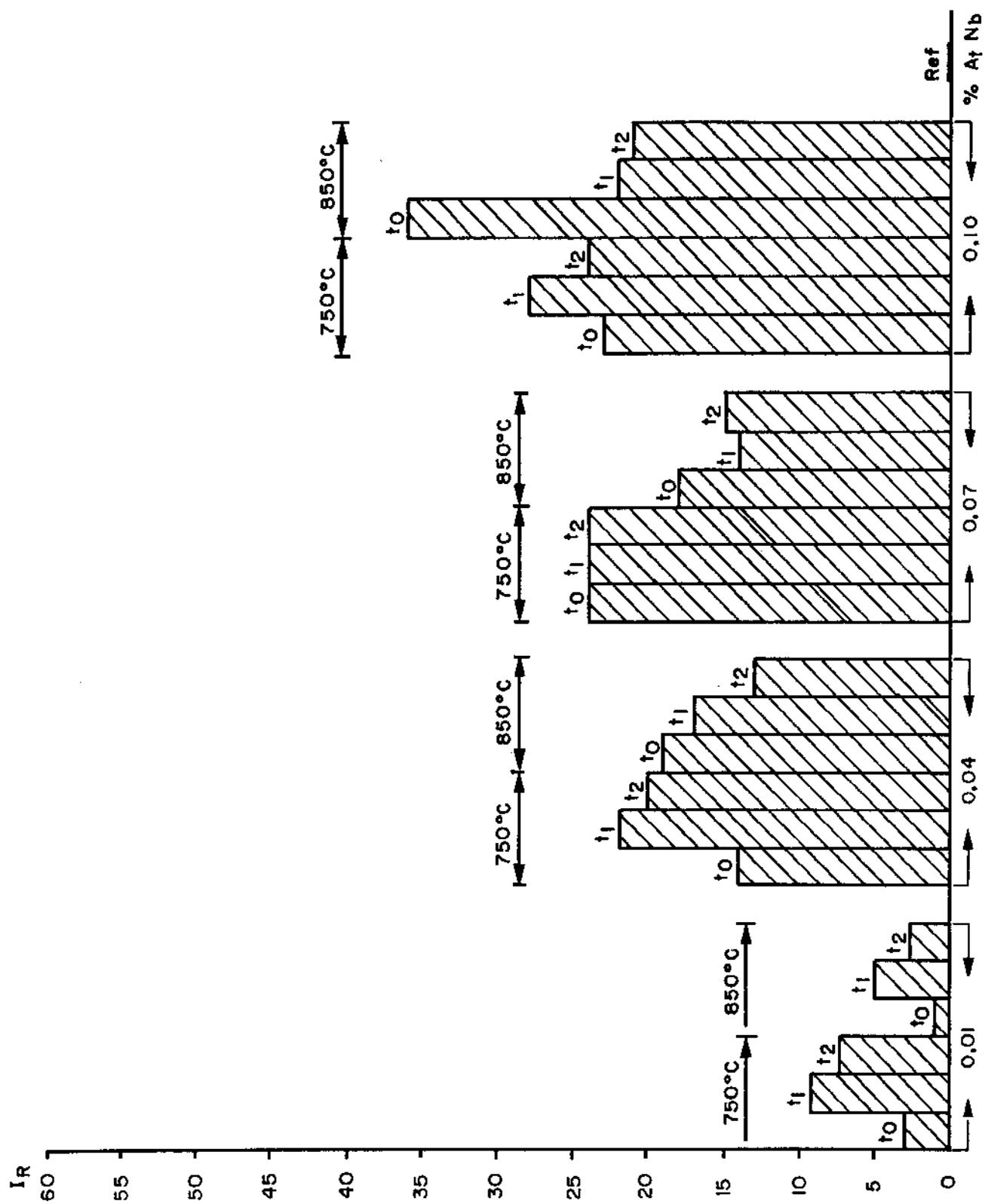


Figura 4.6 - Índice de refino obtido em estruturas de Al inoculado com  $K_2NbF_7$  em diferentes condições.

Figura 4.5 que somente no caso do menor teor utilizado não há supressão total da zona colunar. Para lingotes inoculados com 0,01%Nb, valores mínimos de porcentagem de zona equiaxial iguais a aproximadamente 15% ou máximos de 76% podem ser observados (para os lingotes de código N180 e N171, respectivamente).

Para todos os outros teores adicionados e nas diferentes condições analisadas, há supressão total da zona colunar, sendo portanto igual a 100 a porcentagem de área refinada.

Quanto ao parâmetro "índice de refino", IR, o qual relaciona o diâmetro médio de grão com a porcentagem de área refinada, pode-se observar, pela análise da Figura 4.6, baixos valores para a concentração de 0,01%Nb e levemente crescentes valores para crescentes teores de Nb inoculado.

Resumindo o item, de maneira geral pode-se dizer que um significativo efeito de refino pela adição de Nb pode ser observado somente para teores do elemento inoculado iguais ou maiores que 0,04%, e que o grau de refino obtido não é significativamente aumentado com o aumento do teor de Nb acima desse valor.

#### ii) Efeito do tempo de retenção

Analisando, por colunas das matrizes N7 e N8, as estruturas obtidas, pode-se verificar o efeito do tempo de retenção do líquido a 750°C ou 850°C, previamente ao vazamento, no grau de refino produzido, para cada teor de Nb inoculado.

Para todos os casos de lingotes inoculados com teores de Nb iguais ou maiores que 0,04%, qualitativamente não se observa efeito sensível nas dimensões dos grãos pelo aumento do tempo de retenção, independentemente da temperatura de retenção. Somente para o caso do menor teor de Nb utilizado, 0,01%, é que pode ser notado uma redução nas dimensões dos grãos com o aumento do tempo de retenção até 60 minutos, e uma posterior redução com o aumento deste tempo até o valor de 120 minutos.

Quantitativamente, porém, pela análise dos gráficos das Figuras 4.4, 4.5 e 4.6 pode ser detectada, para todos os lingotes obtidos de líquidos mantidos a 750°C, uma tendência ao aumento do grau de refino (redução no diâmetro médio de grão e conseqüente aumento no índice de refino) com o aumento do tempo de retenção de 5 para 60 minutos. Com o posterior aumento do tempo de retenção de

60 para 120 minutos, o efeito produzido parece ser a redução no grau de refino (aumento no diâmetro do grão e redução no índice de refino).

Para o caso de líquidos mantidos, após inoculação, a 850°C, uma suave, mas contínua, redução no grau de refino com o aumento do tempo de retenção, pode ser detectada.

Resumindo o item, não parece haver influência sensível no efeito de refino produzido pelo Nb pelo aumento do tempo de retenção do líquido previamente ao vazamento, para ambas as temperaturas e todos os teores analisados. Apenas um leve, praticamente insensível, efeito de redução do grau de refino pode ser detectado para tempos de retenção da ordem de 120 minutos.

### iii) Efeito da temperatura de inoculação/retenção

A análise comparativa das matrizes N7 e N8 e das Figuras 4.4, 4.5 e 4.6 não revela diferenças sensíveis nos graus de refino obtidos por inoculação de Nb ao Al líquido, por efeito da temperatura de inoculação/retenção: para lingotes correspondentes nas duas matrizes, (mesmo teor do elemento adicionado e mesmo tempo de retenção) o efeito de refino obtido é praticamente o mesmo.

Somente para o mais alto teor adicionado (0,10%Nb) a mais alta temperatura de inoculação parece favorecer o imediato efeito de refino (lingote sob código N1080).

Resumindo o item, o efeito do Nb como refinador de Al, quando adicionado na forma de  $K_2NbF_7$ , nos teores analisados, não parece depender da temperatura de inoculação.

### 2.1.2. Situação do Nb na matriz solidificada

Para cada lingote obtido e mostrado nas matrizes N7 e N8 foram analisadas suas respectivas microestruturas; as fotomicrografias obtidas são mostradas nas Figuras 4.7 a 4.10, também montadas na forma de matrizes, cujas posições correspondem às dos lingotes nas matrizes de microestruturas.

Dois aumentos diferentes, 27x e 400x, foram os utilizados com o objetivo de, no primeiro caso, se analisar a possibilidade da presença de sal não dissociado, bem como de formação de partículas

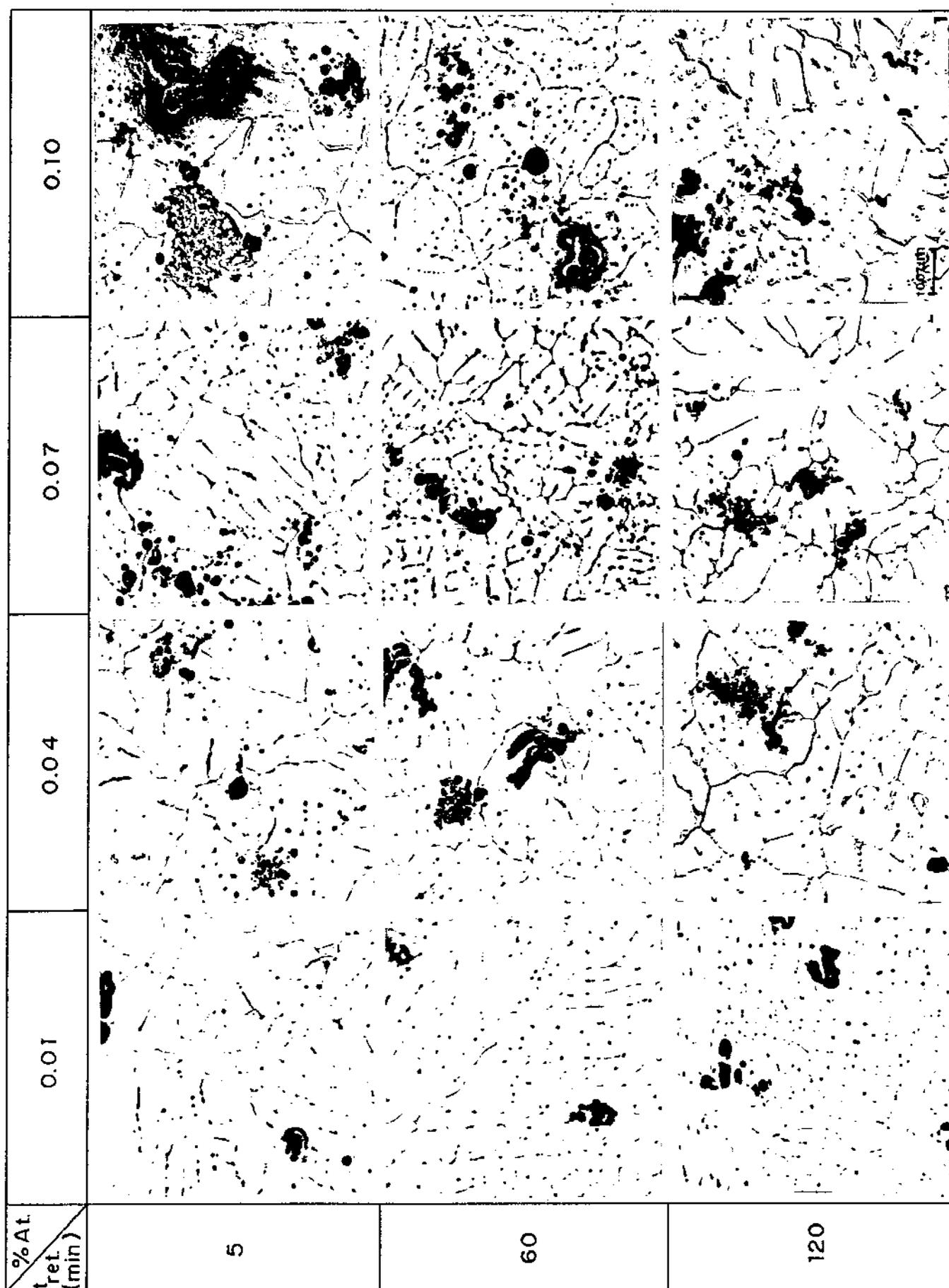


Figura 4.7 - Microestruturas de Al inoculado com  $K_2NbF_7$ , em diferentes teores e para diferentes tempos de retenção, correspondentes aos lingotes da matriz N7.

Temperatura de inoculação/retenção:  $750^{\circ}C$ .

Aumento: 27x. Ampliadas 3x na reprodução.

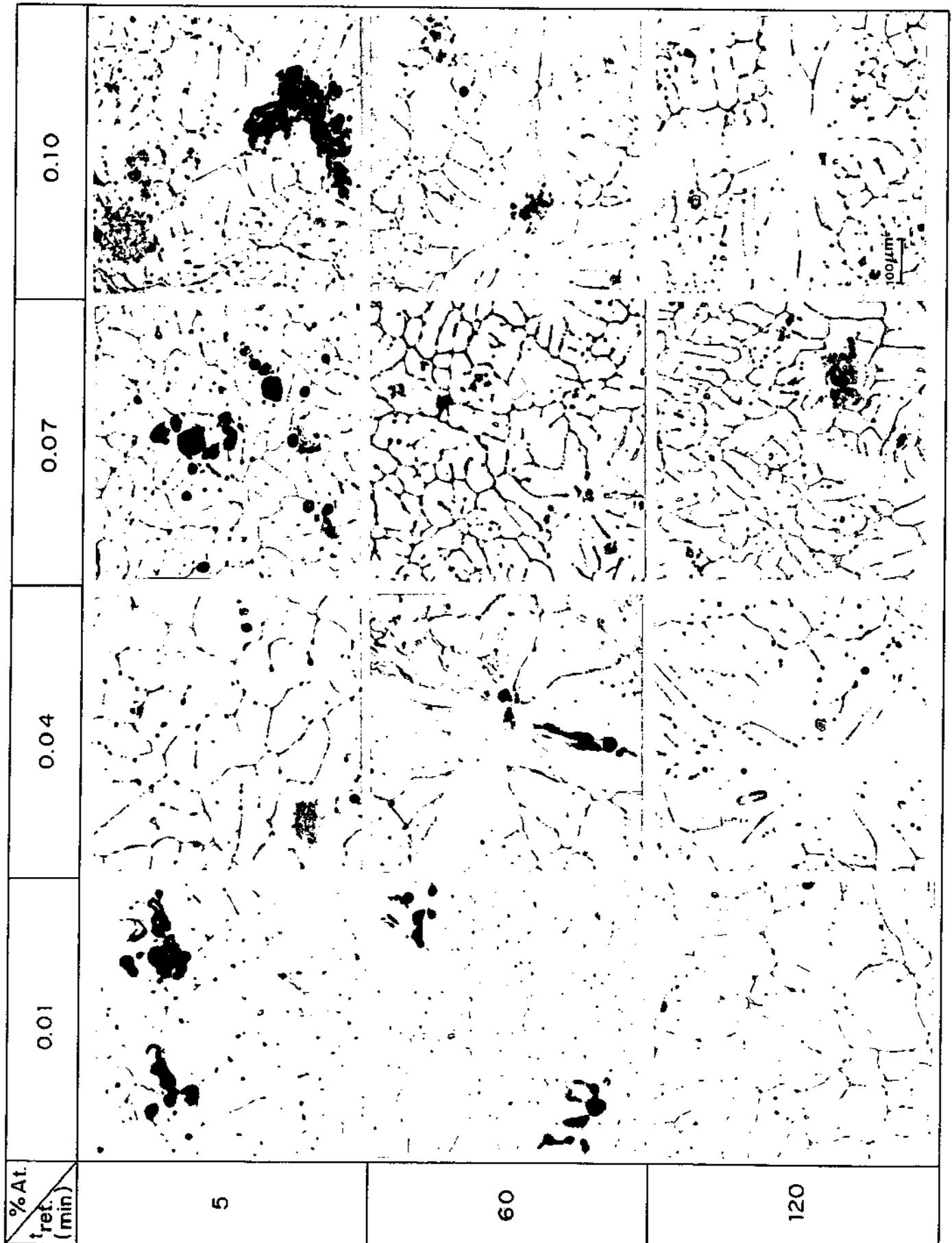


Figura 4.8 - Microestruturas de Al inoculado com  $K_2NbF_7$ , em diferentes teores e para diferentes tempos de retenção; correspondentes aos lingotes da matriz N8.

Temperatura de inoculação/retenção: 850°C

Aumento: 27x. Ampliadas 3x na reprodução.

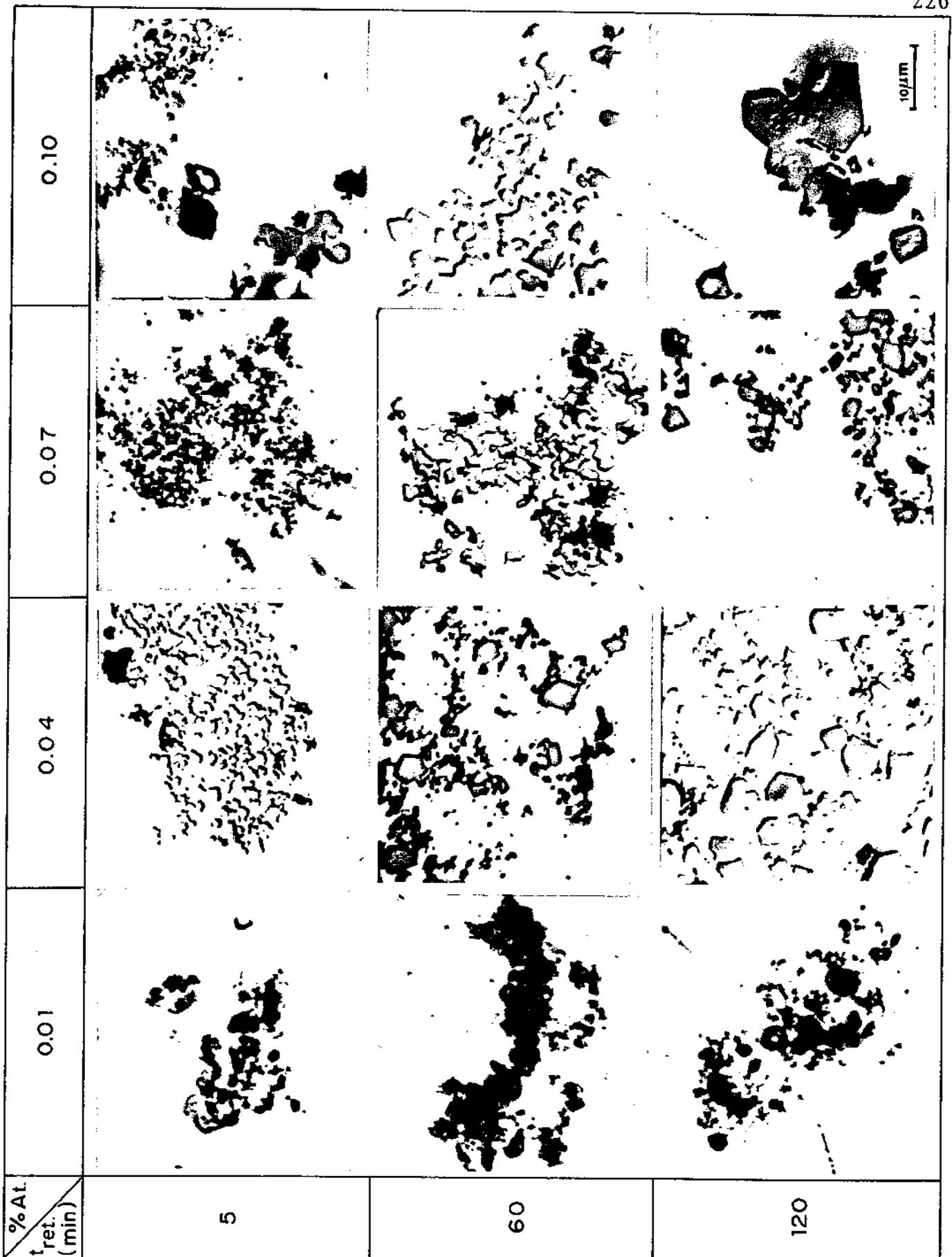


Figura 4.9 - Microestruturas de Al inoculado com  $K_2NbF_7$ , em diferentes teores e para diferentes tempos de retenção; correspondentes aos lingotes da matriz N7.

Temperatura de inoculação/retenção:  $750^{\circ}C$

Aumento: 400x. Ampliadas 3x na reprodução.

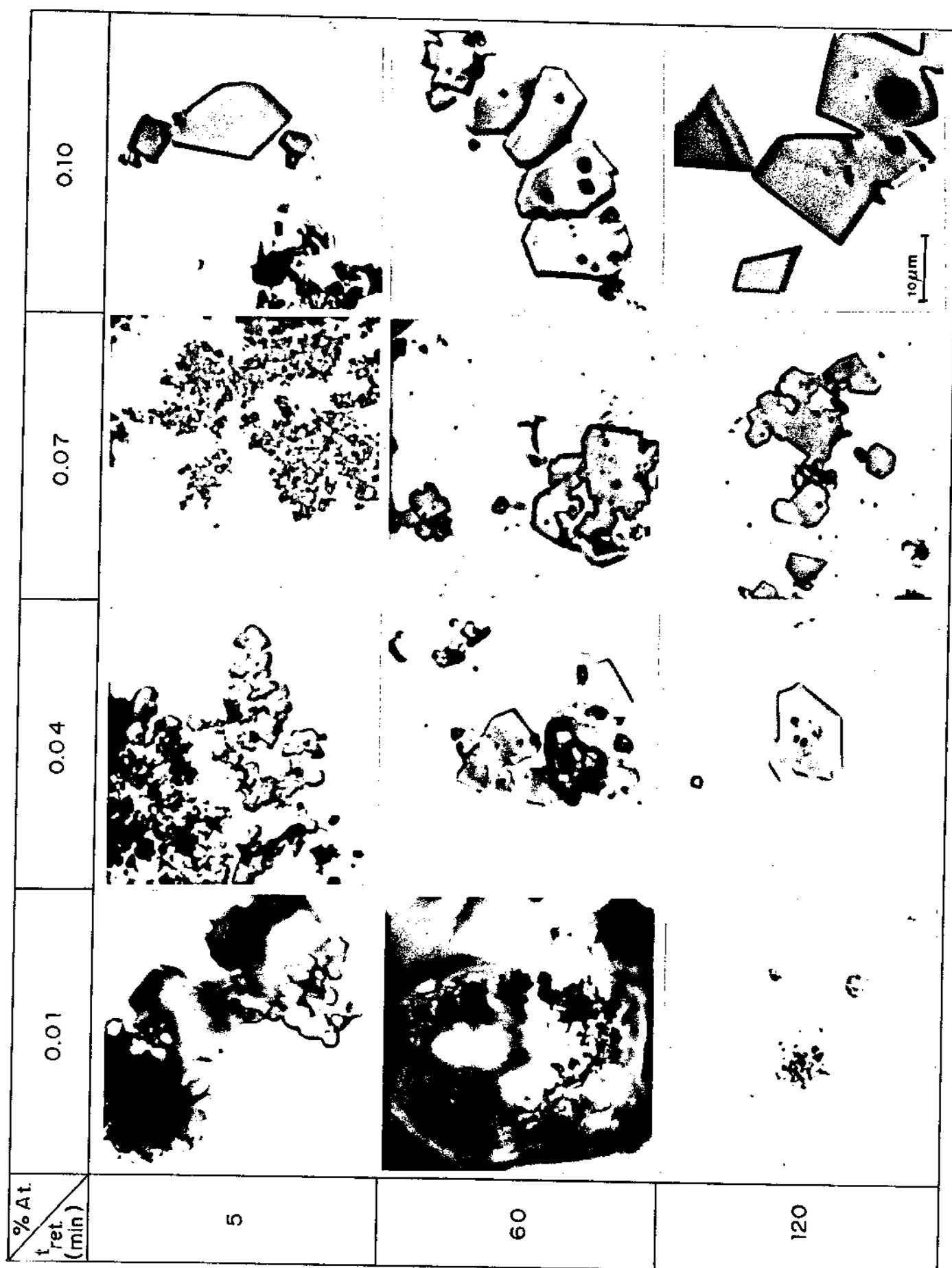


Figura 4.10 - Microestruturas de Al inoculado com  $K_2NbF_7$ , em diferentes teores e para diferentes tempos de retenção; correspondentes aos lingotes da matriz N8

Temperatura de inoculação/retenção:  $850^{\circ}C$

Aumento: 400x. Ampliadas 3x na reprodução.

$NbAl_3$ , sua frequência, localização e dispersão na matriz sólida, e no segundo caso, observar as dimensões de partículas existentes, sua tendência à aglomeração e coalescência ou dissolução, em função dos parâmetros analisados.

Objetiva-se, com a análise de microestruturas, relacionar a situação do Nb na matriz solidificada, com o grau de refino obtido em cada caso e com isto tentar esclarecer o mecanismo de atuação do Nb como refinador do Al.

Das microestruturas apresentadas nas Figuras 4.7 a 4.10, pode-se observar:

i) Efeito do teor de Nb

Quanto à facilidade de dissociação do sal  $K_2NbF_7$  no líquido, e a possibilidade de formação de partículas  $NbAl_3$ , a análise das microestruturas ao longo de uma determinada linha das matrizes das Figuras 4.7 e 4.8 permite observar que: a dissociação do sal é dificultada pelo aumento do teor inoculado, sendo tal efeito mais acentuado para o caso da menor temperatura de inoculação; e que partículas de  $NbAl_3$  estão visivelmente presentes para teores de Nb superiores a 0,04%, em todos os casos, mesmo para vazamentos imediatamente após inoculação.

Pode-se observar também que, apesar da forte agitação imprimida previamente ao vazamento, uma perfeita e fina dispersão do sal não é obtida, ocasionando a formação de colônias de pequenas partículas de  $NbAl_3$  em locais de alta concentração de Nb e sempre internamente aos grãos. A dispersão de partículas tende a ser prejudicada com o aumento do teor de sal adicionado, principalmente para baixos tempos de retenção a  $750^\circ C$ .

Pela análise da Figura 4.8 observa-se um sensível aumento na facilidade de dissociação do sal, a  $850^\circ C$ , em relação à  $750^\circ C$ , a qual, no entanto, continua sendo dificultada pelo aumento do teor de sal adicionado.

A análise das Figuras 4.9 e 4.10 revelam a presença de partículas  $NbAl_3$ , mesmo para o menor teor de Nb adicionado, 0,01%, em locais de alta concentração de sal, e na forma de colônias. O aumento do teor de Nb implica num aumento de dimensões das partículas, principalmente no caso de inoculação a  $850^\circ C$  e/ou altos tempos de retenção.

Resumindo o item, pode-se observar que o aumento do teor de sal inoculado pode resultar no aumento da quantidade de sal não dissociado, na matriz solidificada. Pode-se também observar que partículas  $\text{NbAl}_3$  estão presentes para qualquer dos teores utilizados e em geral se apresentam como partículas pequenas, em colônias no interior de grãos. O aumento do teor de sal adicionado provoca aumento nas dimensões das partículas e melhora sua dispersão.

### ii) Efeito do tempo de retenção

A observação das colunas das matrizes apresentadas nas Figuras 4.7 e 4.8 mostra que o aumento do tempo de retenção facilita a dissociação do sal, sendo o efeito mais sensível no caso de retenção a  $850^\circ\text{C}$ . Para a temperatura de  $750^\circ\text{C}$ , pode ser notada a presença de sal não dissociado, para tempos de retenção de 120 minutos, mesmo para 0,04% de Nb adicionado.

O aumento do tempo de retenção auxilia também a dispersão de partículas, que podem se apresentar, para os maiores tempos de retenção, isoladas ou agrupadas em pequenos números, não mais em colônias. Tal efeito é também mais acentuado em estruturas obtidas de líquidos mantidos à maior temperatura.

Um importante efeito do tempo de retenção é o provocado nas dimensões das partículas  $\text{NbAl}_3$ , como pode ser observado na Figura 4.10: uma forte tendência à coalescência de partículas aglomeradas pode ser verificado, já para tempos de retenção de 60 minutos e teores de 0,04%. O efeito é mais drástico para a temperatura de manutenção de  $850^\circ\text{C}$  e/ou para altos teores de Nb inoculado.

Resumindo o item, pode-se dizer que, de maneira geral, o aumento do tempo de retenção auxilia na dissociação do sal, na dispersão de partículas  $\text{NbAl}_3$  das colônias e provoca aumento nas dimensões de tais partículas por coalescência.

### iii) Efeito da temperatura de inoculação/retenção

Pela análise das Figuras 4.7 e 4.8 pode ser observada a eficaz influência da temperatura de inoculação/retenção, na dissociação do sal  $\text{K}_2\text{NbF}_7$  no Al líquido: a presença de sal não dissociado é fortemente reduzida nas estruturas inoculadas a  $850^\circ\text{C}$ . À temperatura de  $750^\circ\text{C}$ , uma quantidade razoável do sal não dissociado pode ser observada mesmo para 120 minutos de retenção do líquido.

Alta temperatura parece ser fundamental, portanto, para uma perfeita e total dissociação do sal e conseqüente melhoria na dispersão de partículas  $\text{NbAl}_3$ .

Pela observação das microestruturas obtidas com maior aumento (Figuras 4.9 e 4.10) pode ser verificado que a maior temperatura de inoculação/retenção, por permitir a mais fácil dissociação do sal, propicia o crescimento de partículas  $\text{NbAl}_3$  por coalescência, principalmente para altos tempos de retenção.

Para a menor temperatura, o aumento de dimensões de partículas  $\text{NbAl}_3$  parece ser mais fortemente dependente do tempo de retenção e de altosteiros de Nb inoculado.

Resumindo o item, uma alta taxa de dissociação do sal é incentivada para a maior temperatura de inoculação/retenção, a qual acarreta, além disso, uma melhor dispersão de partículas  $\text{NbAl}_3$ .

Pela análise de microestruturas pode ser observado que a dissociação do sal, possibilidade de formação de intermetálicos  $\text{NbAl}_3$ , suas dimensões e dispersão, são fenômenos dependentes de todos os fatores analisados, simultaneamente. Assim, o efeito do tempo de retenção, por exemplo, depende da temperatura e do teor de Nb adicionado, e assim por diante. Tais dependências e seus efeitos no grau de refino obtido em cada caso serão discutidos no capítulo seguinte.

## 2.2. $\text{K}_2\text{ZrF}_6$

### 2.2.1. Potência de refino

O efeito de refino produzido em estruturas de alumínio pela adição de  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  ao líquido, em diferentes teores e condições operacionais, é apresentado nas matrizes Z7 e Z8, das Figuras 4.11 e 4.12 respectivamente.

Na matriz Z7 são mostradas as macroestruturas obtidas de líquidos inoculados/mantidos a  $750^\circ\text{C}$  enquanto que as macroestruturas da matriz Z8 correspondem à líquidos inoculados/mantidos a  $850^\circ\text{C}$ .

Os resultados obtidos, em termos de grau de refino, fo-

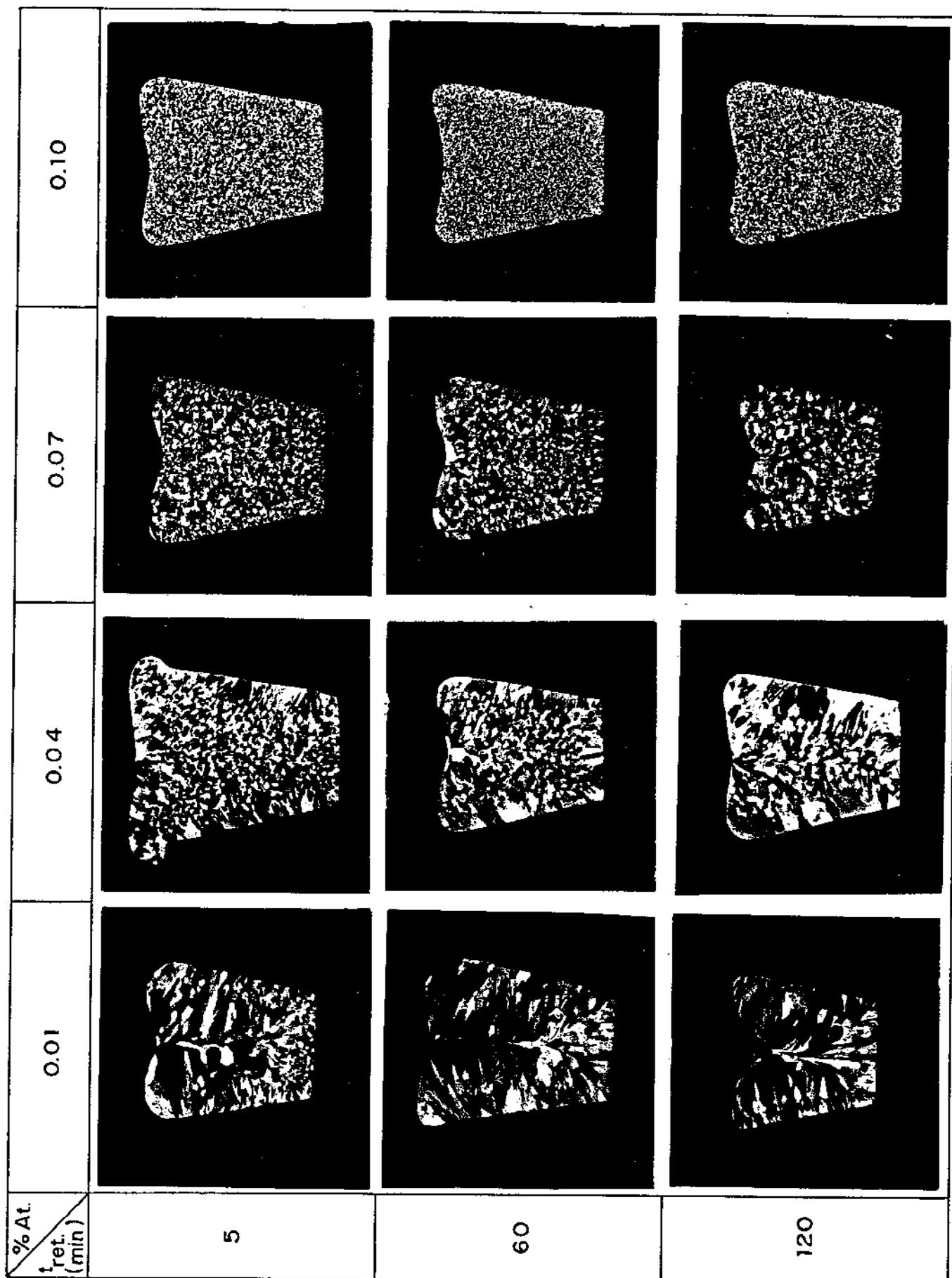


Figura 4.11 - Matriz (Z7) mostrando a eficiência de  $K_2ZrF_6$  como refinador de Al, para diferentes teores de Zr adicionado e tempos de retenção do líquido previamente ao vazamento.

Temperatura de inoculação/retenção: 750°C

Dimensões reais.

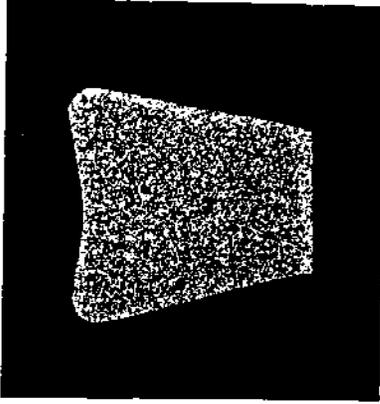
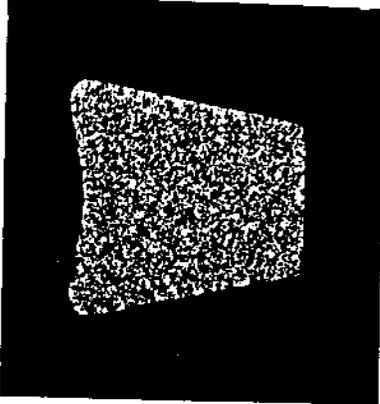
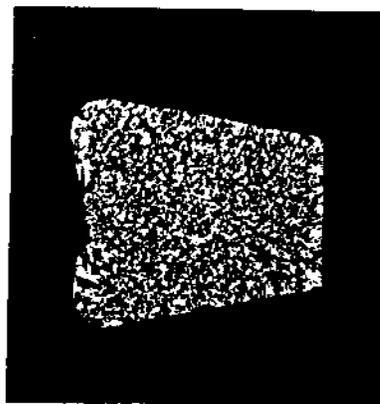
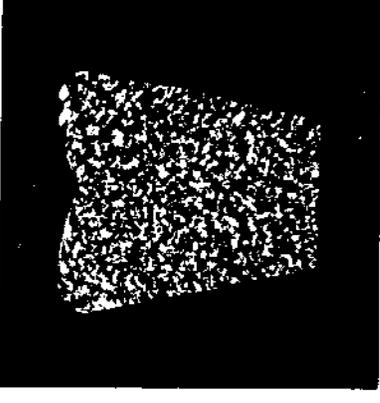
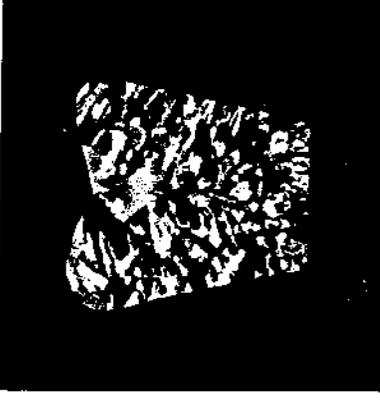
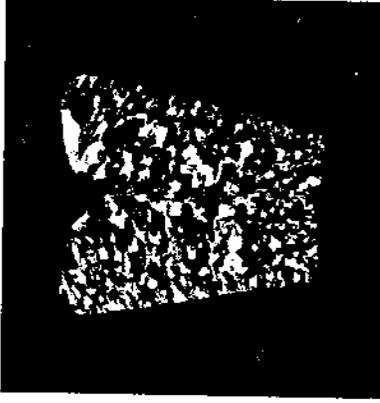
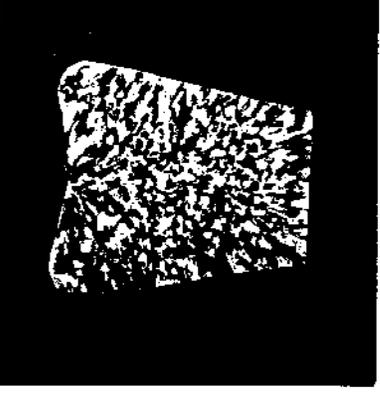
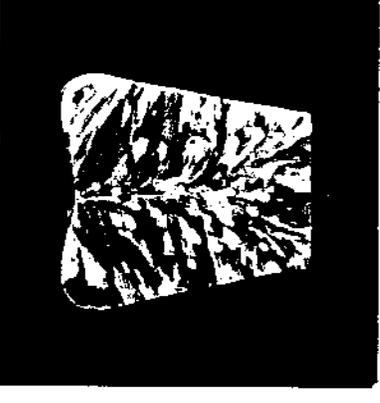
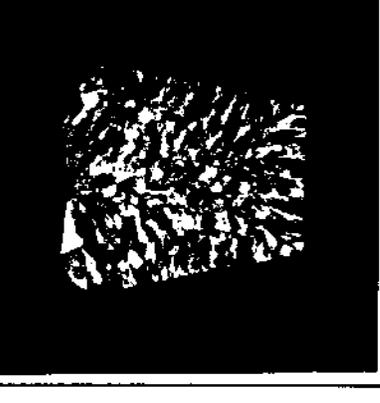
	0.10			
	0.07			
	0.04			
	0.01			
% At. t <sub>ret</sub> (min)		5	60	120

Figura 4.12 - Matriz (Z8) mostrando a eficiência de  $K_2ZrF_6$  como refinador de Al, para diferentes teores de Zr adicionado e tempos de retenção do líquido previamente ao vazamento.

Temperatura de inoculação/retenção:  $850^{\circ}C$

Dimensões reais.

ram quantificados e são apresentados numericamente nas tabelas 4.3 e 4.4; e gráficamente nas Figuras 4.13 a 4.15. Podem ser observados, nos gráficos, os efeitos do teor do sal inoculado, temperatura de inoculação/retenção e tempo de retenção do líquido previamente ao vazamento, no diâmetro médio de grão, porcentagem de área refinada e índice de refino obtido para cada caso.

Dos resultados apresentados, as seguintes observações podem ser feitas:

#### i) Efeito do teor de Zr

A observação das macrografias mostradas nas linhas das matrizes Z7 e Z8, mostra a influência do teor de sal adicionado na estrutura do Al.

Para o caso de 0,01%Zr inoculado, nenhum efeito de refino pode ser considerado; para 0,04%Zr somente um efeito pouco significativo pode ser notado: há somente início da supressão da zona colunar, embora o teor 0,04% seja superior à composição peritética (0,032%Zr).

Para o teor 0,07%Zr, um significativo efeito de refino, com diâmetros médios de grão da ordem de 450  $\mu\text{m}$  pode ser obtido, para líquidos inoculados a 750°C e da ordem de 800  $\mu\text{m}$  para líquidos inoculados a 850°C. Um significativo efeito de refino, com diâmetros médios de grãos da ordem de 260  $\mu\text{m}$  e supressão total da zona colunar (100% área refinada) é obtido para o teor 0,10%Zr, neste caso independentemente da temperatura de inoculação.

Quanto à variação da porcentagem de área refinada, em função do teor de Zr adicionado ao líquido, pode-se observar, com o auxílio da Figura 4.14, que o aumento da área refinada com o aumento do teor de Zr só atinge valores significativos para 0,07% (dependente ainda da temperatura e tempo de retenção); sendo o valor máximo obtido somente nos casos de adição de 0,10%Zr.

A análise da Figura 4.15 também revela altos índices de refino para o maior teor de Zr utilizado.

Resumindo o item, observa-se nos resultados obtidos que o aumento no teor de Zr adicionado leva ao aumento no grau de refino somente para teores superiores a 0,04%Zr, sendo que um efeito significativo somente é obtido para o teor de 0,07% à menor tem

Tabela 4.3 - Mapa geral dos resultados numéricos obtidos pela adição, a 750°C, de  $K_2ZrF_6$  ao Al líquido.

Localização na matriz Z7	Número da Figura	% Atômica de Zr	Temperatura de inoculação (°C)	Tempo de Retenção (min)	Diâmetro médio de grão (mm)	% de área refinada	Índice de Refino
L <sub>1,1</sub>	Z170	0,01	750	5	1320 <sub>-</sub> +140	8,0	0,6
L <sub>2,1</sub>	Z171	0,01	750	60	1470 <sub>-</sub> +162	14,0	0,9
L <sub>3,1</sub>	Z172	0,01	750	120	1210 <sub>-</sub> +189	0	0
L <sub>1,2</sub>	Z470	0,04	750	5	580 <sub>-</sub> +51	66,4	11
L <sub>2,2</sub>	Z471	0,04	750	60	880 <sub>-</sub> +107	58,9	6,7
L <sub>3,2</sub>	Z472	0,04	750	120	870 <sub>-</sub> +41	51,8	5,9
L <sub>1,3</sub>	Z770	0,07	750	5	390 <sub>-</sub> +34	100	26,0
L <sub>2,3</sub>	Z771	0,07	750	60	430 <sub>-</sub> +26	90,7	21,0
L <sub>3,3</sub>	Z772	0,07	750	120	730 <sub>-</sub> +79	85,0	12,0
L <sub>1,4</sub>	Z1070	0,10	750	5	250 <sub>-</sub> +15	100	40,0
L <sub>2,4</sub>	Z1071	0,10	750	60	200 <sub>-</sub> +13	100	50,0
L <sub>3,4</sub>	Z1072	0,10	750	120	270 <sub>-</sub> +19	100	37,0

Tabela 4.4 - Mapa geral dos resultados numéricos obtidos pela adição, a 850°C, de  $K_2ZrF_6$  ao Al líquido.

Localização na matriz Z8	Código do Lingote	% Atômica de Zr	Temperatura de inoculação(°C)	Tempo de Retenção (min)	Diâmetro Médio de grão (mm)	% de área refinada	Índice de Refino
L <sub>1,1</sub>	Z180	0,01	850	5	660+60	84,8	13,0
L <sub>2,1</sub>	Z181	0,01	850	60	1450+150	0	0
L <sub>3,1</sub>	Z182	0,01	850	120	1520+173	0	0
L <sub>1,2</sub>	Z480	0,04	850	5	590+56	66,7	11,0
L <sub>2,2</sub>	Z481	0,04	850	60	1860+243	19,5	1,0
L <sub>3,2</sub>	Z482	0,04	850	120	1820+102	53,5	2,9
L <sub>1,3</sub>	Z780	0,07	850	5	510+61	100	20,0
L <sub>2,3</sub>	Z781	0,07	850	60	940+58	47,3	5,0
L <sub>3,3</sub>	Z782	0,07	850	120	920+92	89,3	10,0
L <sub>1,4</sub>	Z1080	0,10	850	5	140+9	100	71,0
L <sub>2,4</sub>	Z1081	0,10	850	60	230+24	100	43,0
L <sub>3,4</sub>	Z1082	0,10	850	120	320+35	92,6	29,0

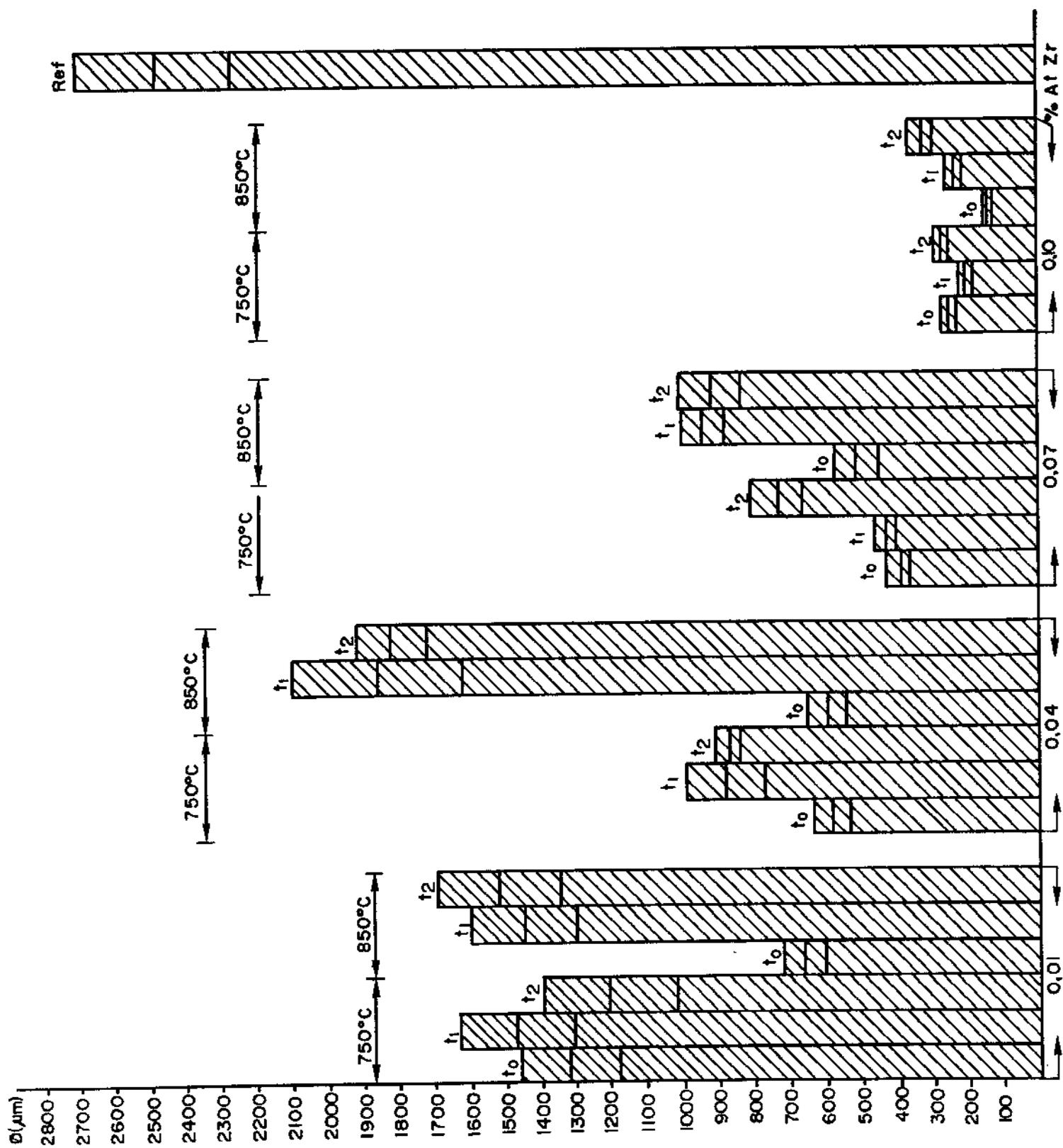


Figura 4.13 - Diâmetro médio de grão de Al inoculado com  $K_2ZrF_6$  em diferentes condições.

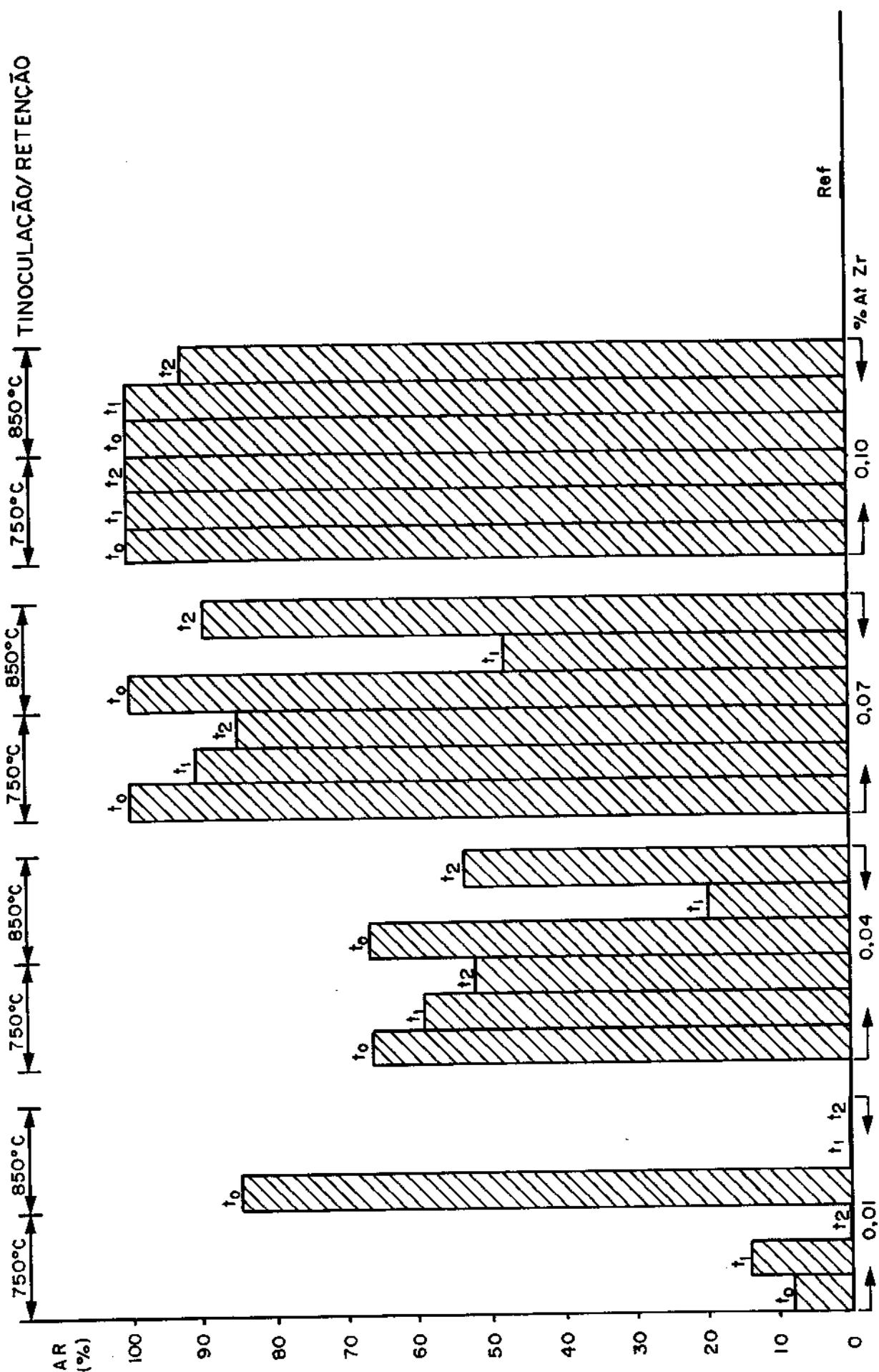


Figura 4.14 - Porcentagem de área refinada, em relação à área total da secção analisada, de estruturas de Al inoculado com  $K_2ZrF_6$  em diferentes condições.

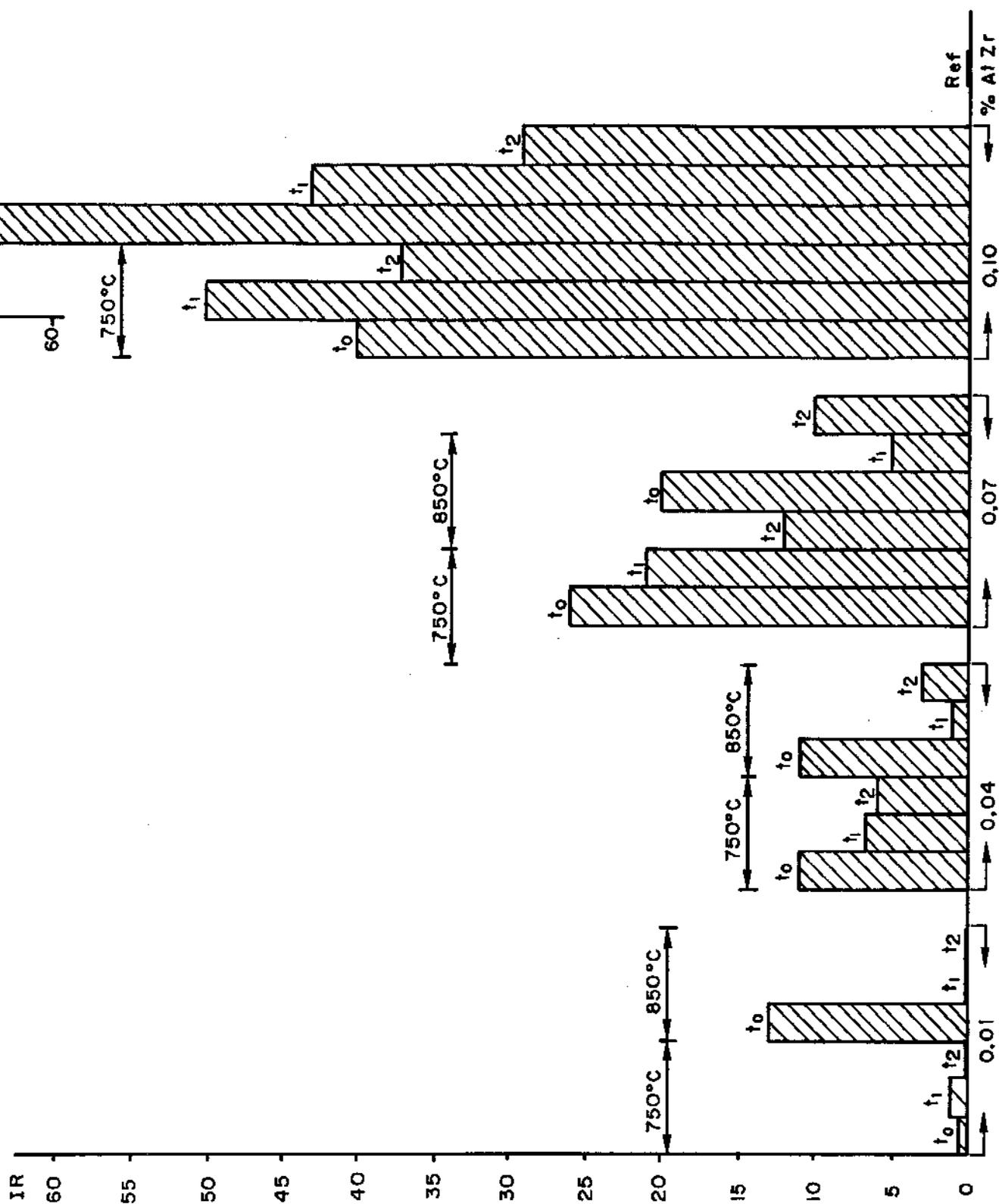


Figura 4.15 - Índice de refino obtido em estruturas de Al inoculado com  $K_2ZrF_6$  em diferentes condições.

peratura de inoculação ou para 0,10% independentemente da temperatura. Neste último caso um altamente eficiente efeito é obtido.

## ii) Efeito do tempo de retenção

A observação das colunas das matrizes Z7 e Z8 revela a influência do tempo de retenção do líquido após inoculação e previamente ao vazamento, no grau de refino obtido para cada teor de Zr inoculado.

Pode-se notar que, de um modo geral, o aumento do tempo de retenção acarreta numa redução no grau de refino obtido. Tal efeito é mais significativo para os menores teores de Zr adicionados: assim, para 0,04%, um aumento no diâmetro médio de grão, de 580 para 870  $\mu\text{m}$  é verificado, no caso de retenção a 750°C, enquanto que a retenção por 60 minutos a 850°C, para o mesmo teor, praticamente elimina o efeito de refino. Para 0,01%Zr, nenhum efeito de refino, independente do tempo de retenção, pode ser considerado.

Também para os maiores teores adicionados, 0,07 e 0,10%, o efeito prejudicial do tempo de retenção na promoção de refino pode ser notada; sendo mais significativo no caso da maior temperatura de retenção: para o caso de 0,07%, um aumento do diâmetro médio de grão de 510 para 920  $\mu\text{m}$  é notado quando é aumentado o tempo de retenção de 5 para 120 minutos, enquanto para 0,10%, o diâmetro médio de grão aumenta de 140 para 320  $\mu\text{m}$ , para líquidos retidos por 120 minutos.

Para a menor temperatura de retenção o efeito do tempo no grau de refino é menos sensível: é ausente para o caso de 0,10% Zr adicionado e, no caso de 0,07%, um aumento do diâmetro médio de grão de 400 para 700  $\mu\text{m}$  é produzida.

Quanto à porcentagem de área refinada (Figura 4.14), o aumento do tempo de retenção incentiva a formação de zona colunar, o que pode ser observado para o caso de 0,04%Zr adicionado, para qualquer das temperaturas de retenção analisados; para o caso de 0,07%, há surgimento de pequena área não refinada (o efeito é mais sensível para 850°C); somente no caso de 0,10%Zr inoculado, o aumento do tempo de retenção até 120 minutos não parece ser significativo na redução da porcentagem de área refinada.

A análise da Figura 4.15 leva às mesmas observações,

já que reflete, simultaneamente, o efeito do tempo de retenção no diâmetro médio de grão e na porcentagem de área refinada.

Resumindo o item, observou-se que o aumento do tempo de retenção leva a uma redução no grau de refino obtido, sendo o efeito mais sensível para baixos teores de Zr inoculado e alta temperatura de retenção. Sensível efeito pode ser notado para 0,07%Zr inoculado em líquidos retidos por 60 minutos a 850°C e drástico efeito é notado para líquidos inoculados com 0,04%Zr e mantido nestas mesmas condições.

### iii) Efeito da temperatura de inoculação/retenção

A análise comparativa das matrizes Z7 e Z8 e das Figuras 4.13 a 4.15 mostra que, de uma maneira geral, a menor temperatura de inoculação/retenção favorece a manutenção do efeito de refino.

Pode-se observar que, no caso de inoculação/retenção a 850°C, um bom efeito de refino é obtido para vazamentos imediatamente após inoculação, já para o teor de 0,04%Zr, enquanto para a temperatura de 750°C, um resultado semelhante é obtido para 0,07%Zr. No entanto, a perda do efeito de refino é sensivelmente maior no caso de retenções a 850°C do que para 750°C: pode-se notar uma significativa redução no diâmetro médio de grão para retenção de 60 minutos a 850°C, mesmo para o alto teor de 0,07%Zr adicionado.

Resumindo o item, um aumento na temperatura de inoculação/retenção favorece a promoção de refino em líquidos vazados logo após inoculação mas é altamente prejudicial à manutenção do efeito de refino para líquidos mantidos inoculados previamente ao vazamento. Neste último caso, baixa temperatura de retenção parece manter o efeito de refino.

### 2.2.2. Situação do Zr na matriz solidificada

As fotomicrografias das estruturas dos lingotes mostrados nas matrizes Z7 e Z8 são apresentadas nas Figuras 4.16 a 4.19, em matrizes cujas posições correspondem à dos lingotes nas matrizes de macroestruturas.

A partir dessas Figuras, pode ser observado o comporta-

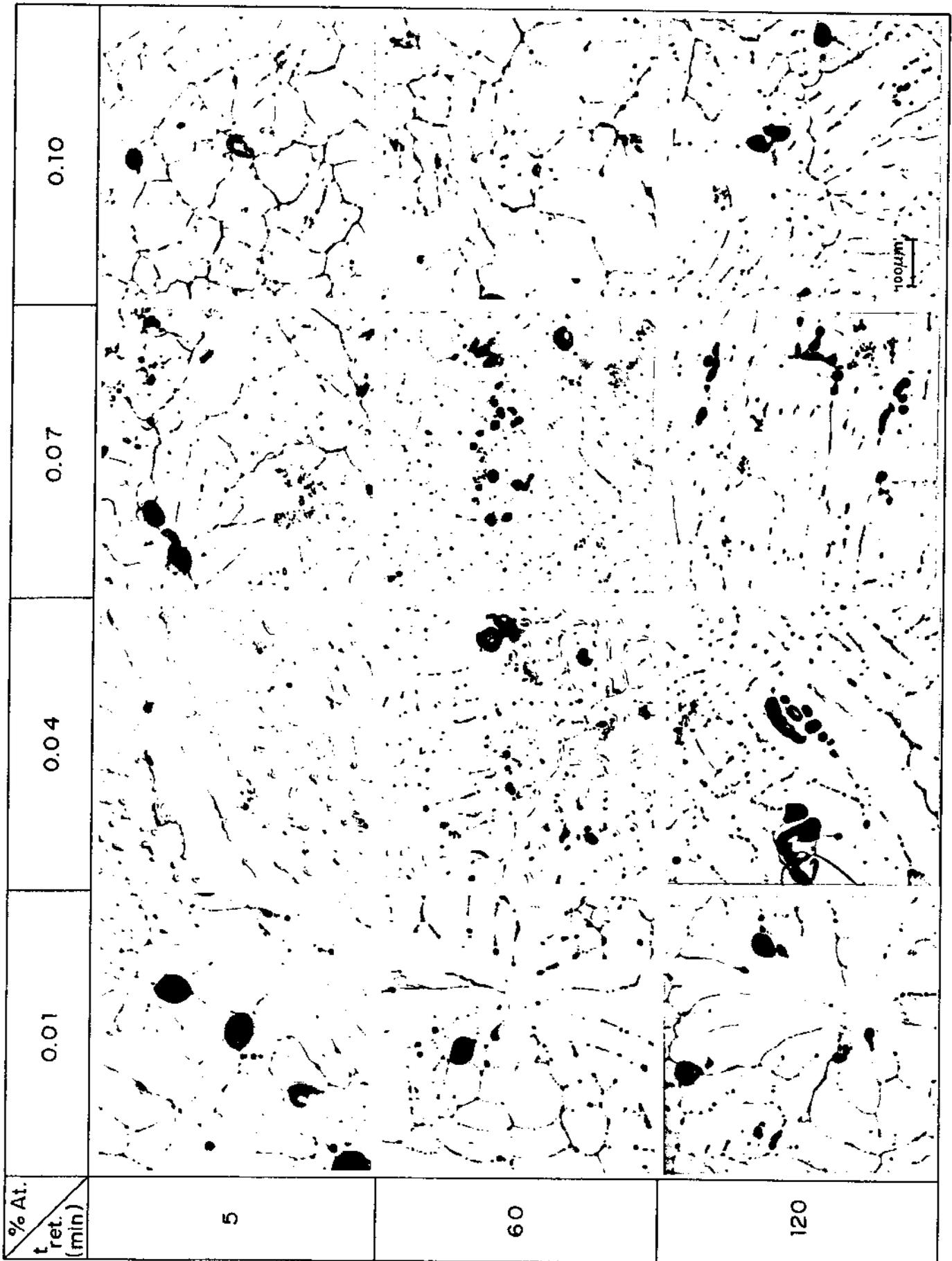


Figura 4.16 - Microestruturas de Al inoculado com  $K_2ZrF_6$ , em diferentes teores e para diferentes tempos de retenção; correspondentes aos lingotes da matriz Z7.

Temperatura de inoculação/retenção:  $750^{\circ}C$

Aumento 27x. Ampliadas 3x na reprodução.

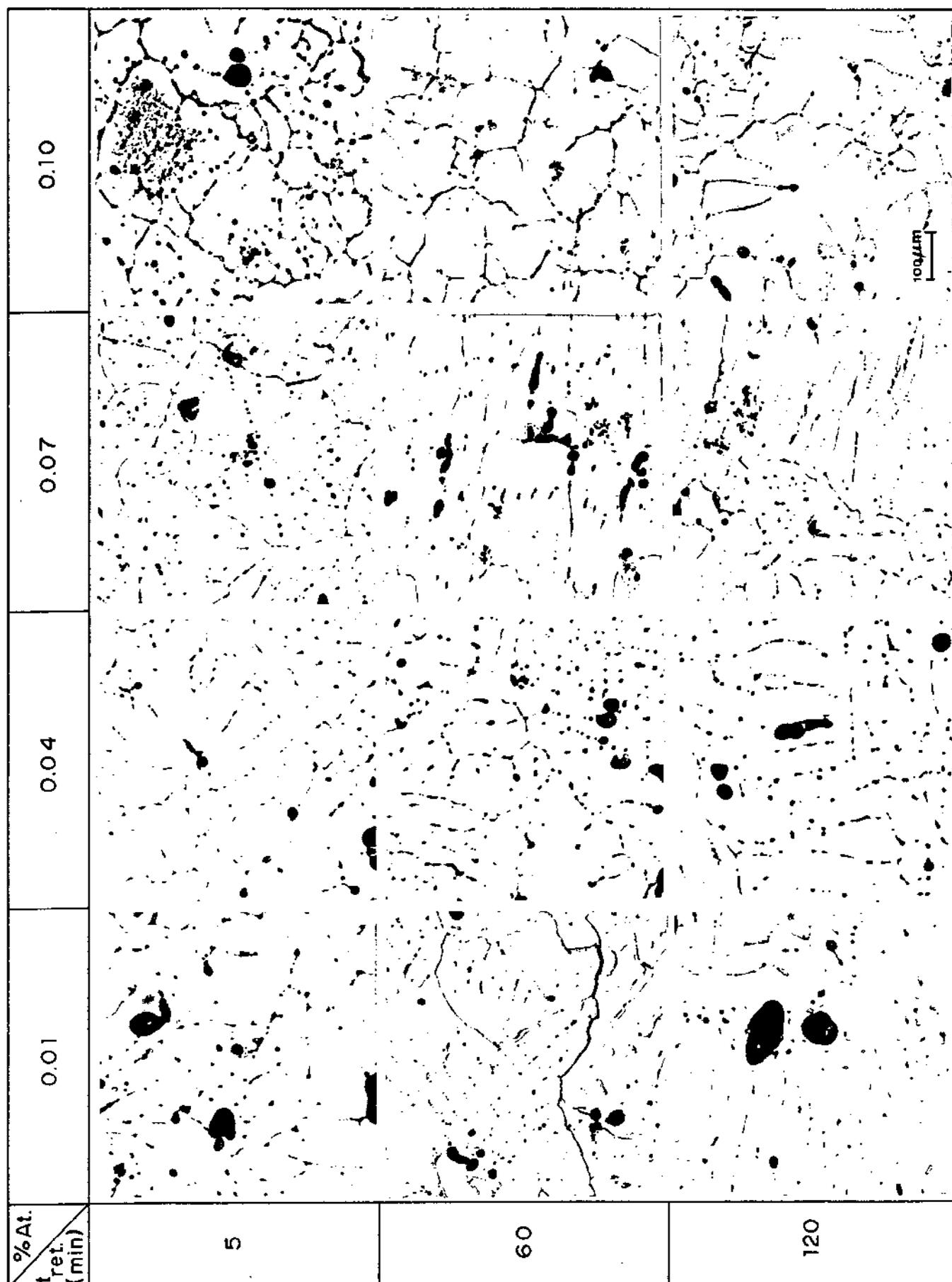


Figura 4.17 - Microestruturas de Al inoculado com  $K_2ZrF_6$ , em diferentes teores e para diferentes tempos de retenção; correspondentes aos lingotes da matriz Z8.

Temperatura de inoculação/retenção:  $850^{\circ}C$

Aumento 27x. Ampliadas 3x na reprodução.

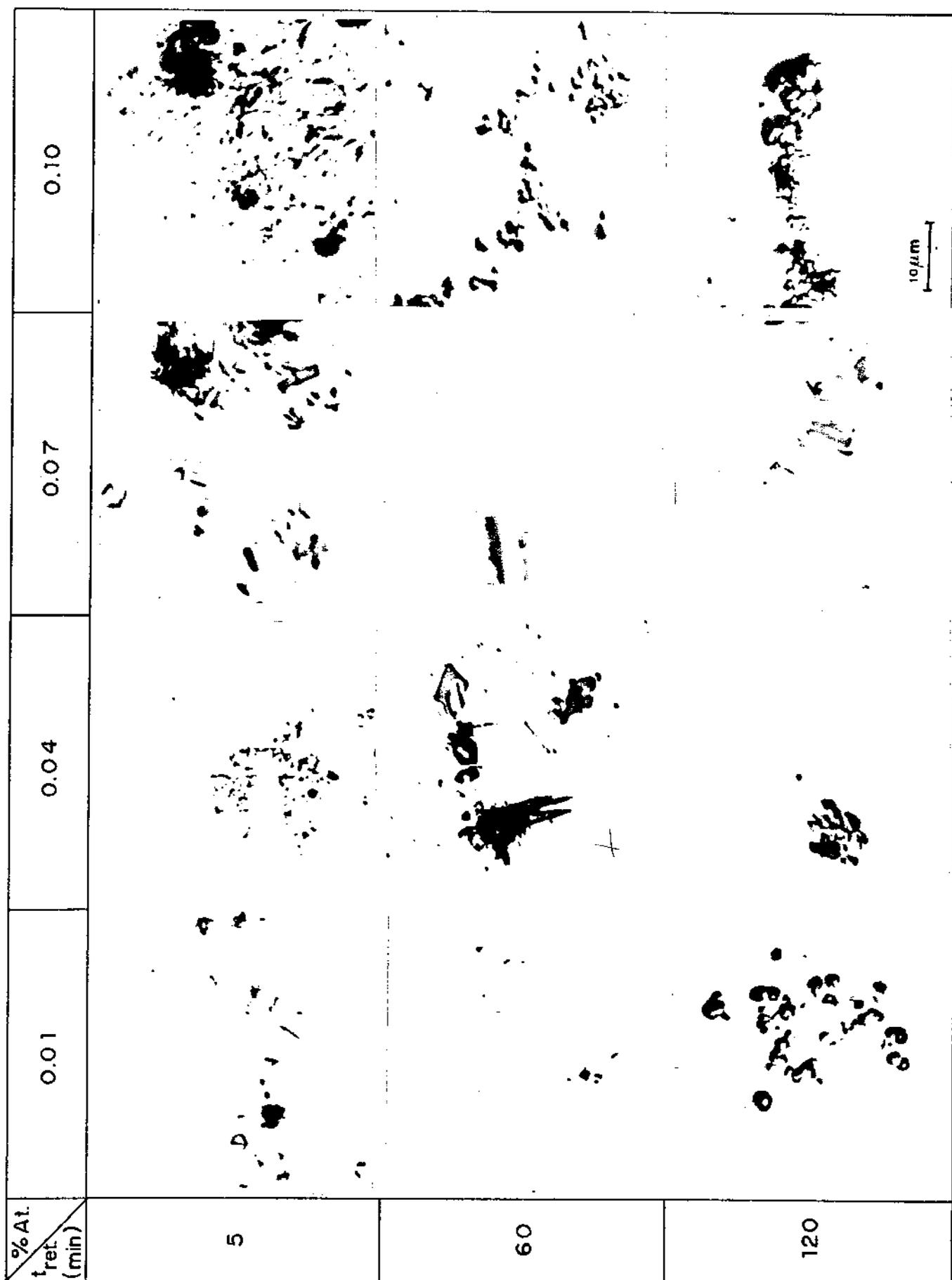


Figura 4.18 - Microestruturas de Al inoculado com  $K_2ZrF_6$ , em diferentes teores e para diferentes tempos de retenção, correspondentes aos lingotes da matriz Z7.

Temperatura de inoculação/retenção:  $750^{\circ}C$   
Aumento: 400x. Ampliadas 3x na reprodução.

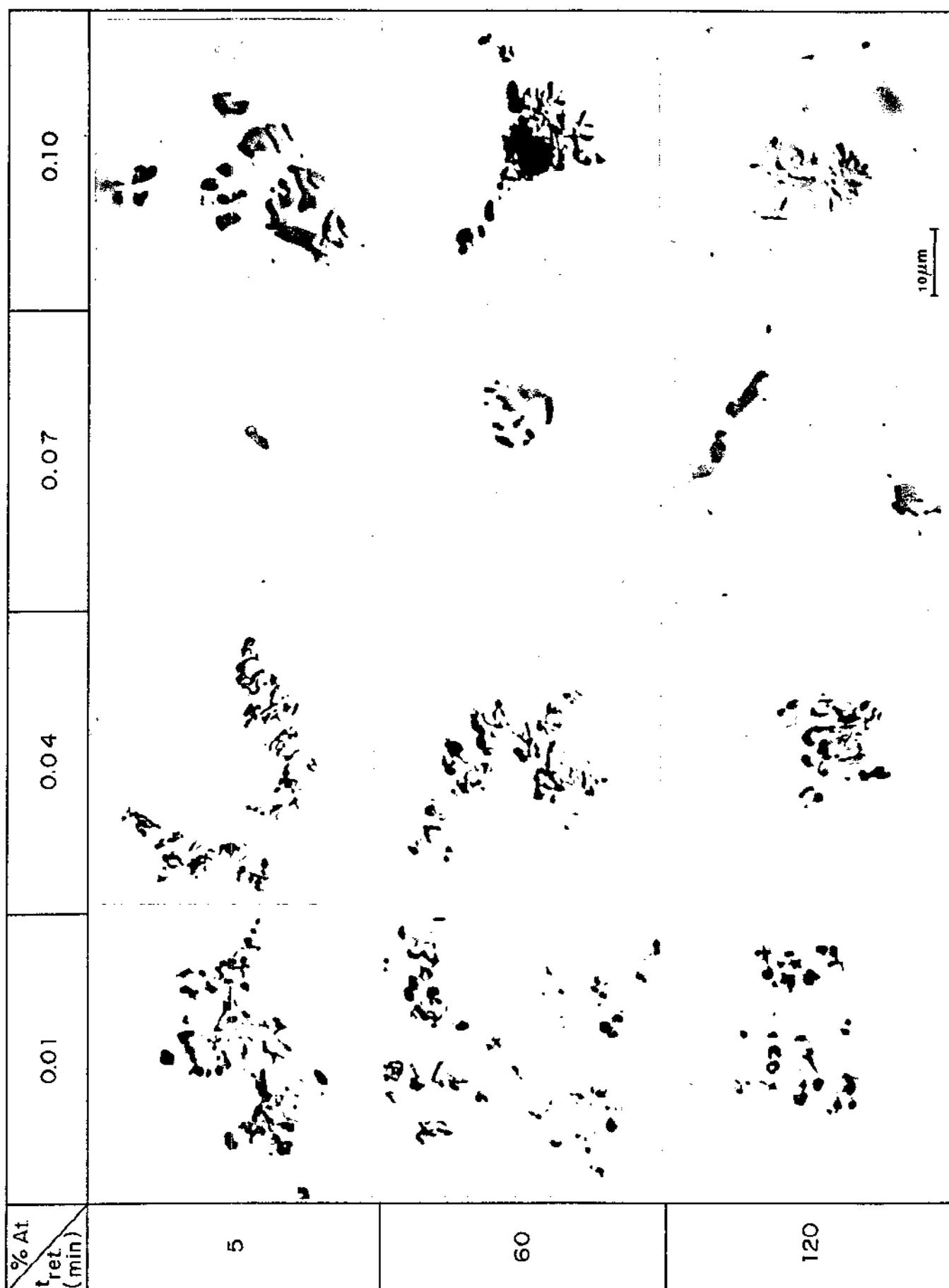


Figura 4.19 - Microestruturas de Al inoculado com  $K_2ZrF_6$ , em diferentes teores e para diferentes tempos de retenção; correspondentes aos lingotes da matriz Z8.

Temperatura de inoculação/retenção:  $850^{\circ}C$

Aumento: 400x. Ampliadas 3x na reprodução.

mento do sal adicionado: sua facilidade de dissociação no líquido; bem como a possibilidade de formação de partículas  $ZrAl_3$ , sua dispersão na matriz de Al e suas dimensões.

As seguintes informações podem ser obtidas, pela observação de tais figuras:

i) Efeito do teor de Zr

A análise das linhas das matrizes das Figuras 4.16 e 4.17 indica que uma rápida dissociação do sal  $K_2ZrF_6$  ocorre no Al líquido, pois não se observa uma quantidade significativa de sal não dissociado em estruturas solidificadas, mesmo para os casos de inoculação/retenção em situações mais críticas à dissociação:  $750^{\circ}C$ , 0,10%Zr e 5 minutos.

Para o menor aumento (27x), pode-se observar a presença de partículas  $ZrAl_3$  pequenas, em grupos, no interior dos grãos, para os teores de Zr inoculados igual ou superiores a 0,04%, na temperatura de  $750^{\circ}C$ . Para o caso de inoculação/retenção a  $850^{\circ}C$ , partículas somente são visíveis a partir de 0,07%, para o mesmo aumento de 27x. A quantidade de partículas presentes, para ambas as temperaturas, parece aumentar com o aumento do teor de Zr adicionado.

Para aumentos maiores (400x), isto é, para as micrografias apresentadas nas Figuras 4.18 e 4.19, no entanto, pode-se notar a presença de partículas  $ZrAl_3$  em todos os casos, independentemente da temperatura de inoculação/retenção, tempo de retenção e teor de Zr adicionado.

Para os menores teores, pequenas partículas, de dimensões da ordem de 1  $\mu m$  podem ser observadas, em grupos. Com o aumento do teor de Zr há aumento nas dimensões e na dispersão de partículas  $ZrAl_3$ : partículas isoladas, com dimensões da ordem de 6-7  $\mu m$  podem ser observadas para o teor 0,07%, a  $850^{\circ}C$ . Tal efeito parece ser mais acentuado para a maior temperatura de inoculação/retenção.

Resumindo o item, observa-se das Figuras 4.16 a 4.19, que não há, praticamente, sal não dissociado, em nenhum caso; em todas as estruturas há partículas  $ZrAl_3$  cujas dimensões e dispersão aumentam com o aumento do teor de Zr adicionado, principalmente para a maior temperatura de inoculação/retenção.

## ii) Efeito do tempo de retenção

A observação das colunas das matrizes das Figuras 4.16 a 4.19 mostra a pouca influência do tempo de retenção na situação do Zr adicionado, na matriz solidificada. Não se observa uma diferença significativa entre as microestruturas apresentadas em cada posição ao longo de uma coluna nas matrizes, para a maioria dos casos.

Pode-se notar com o aumento de 27X, que uma redução do número de partículas  $ZrAl_3$  presentes ocorre para o caso da maior temperatura de retenção e maior teor adicionado: para 120 minutos não se observam partículas. Em todos os outros casos nenhum efeito sensível do tempo de retenção pode ser observado.

Para o maior aumento (400x), a observação das Figuras 4.18 e 4.19 também revela o reduzido efeito do tempo de retenção do líquido nas microestruturas produzidas: apenas um pequeno aumento na dispersão de partículas  $ZrAl_3$  (efeito levemente sensível para a menor temperatura de inoculação/retenção) e uma leve redução em suas dimensões (sensível para o maior teor inoculado e maior temperatura) pode ser notado.

Tais variações, no entanto, não são sensivelmente notadas. Resumindo o item, o aumento do tempo de retenção não provoca efeitos significativos na forma como o Zr se apresenta na matriz solidificada, na maioria dos casos. Apenas para o caso de retenção a  $850^{\circ}C$ , de líquidos inoculados com 0,10%Zr, há redução nas dimensões e número de partículas  $ZrAl_3$  presentes, com o aumento do tempo de retenção.

## iii) Efeito da temperatura de inoculação/retenção

Pela análise comparativa das Figuras 4.16 e 4.17 pode-se observar que quanto à dissociação do sal  $K_2ZrF_6$ , o aumento da temperatura de inoculação de 750 para  $850^{\circ}C$  não parece interferir em tal fenômeno, uma vez que as microestruturas não apresentam sal não dissociado.

Quanto à situação das partículas  $ZrAl_3$ , pode-se notar que para a maior temperatura, somente estão presentes (visíveis com o aumento de 27x) para teores superiores a 0,07%, enquanto para a menor temperatura, já podem ser notadas a 0,04%. Tal efeito indica a presença de um maior número de partículas  $ZrAl_3$  para

o caso de inoculação/retenção a menor temperatura.

A mesma tendência pode ser verificada também pela observação das matrizes das Figuras 4.18 e 4.19: nota-se mais significativo efeito da temperatura de inoculação/retenção nos casos de altos teores de Zr adicionados. Alta temperatura, nestes casos, parece provocar redução no número e aumento nas dimensões de partículas presentes, para um determinado teor de Zr e um determinado tempo de retenção.

Resumindo o item, pode-se dizer que o efeito da temperatura de inoculação/retenção é sensível para os maiores teores de Zr adicionados: nestes casos uma alta temperatura parece reduzir o número e aumentar as dimensões de partículas  $ZrAl_3$  presentes.

### 2.3. $K_2TiF_6$

#### 2.3.1. Potência de refino

O efeito de refino produzido em estruturas de Al, pela adição do sal  $K_2TiF_6$  produzido em laboratório, ao líquido em diferentes teores e condições operacionais, é apresentado nas matrizes T7 e T8, das Figuras 4.20 e 4.21, respectivamente.

Nas matrizes T7 são apresentadas as macroestruturas de lingotes obtidos de líquidos inoculados e mantidos a  $750^{\circ}C$ , enquanto as macroestruturas apresentadas na matriz T8 são as obtidas de líquidos inoculados e mantidos a  $850^{\circ}C$ .

Os resultados obtidos foram quantificados e constam das tabelas 4.5 e 4.6, onde são apresentados os valores numéricos de diâmetro médio de grão, porcentagem de área refinada, em relação à área da seção analisada e índice de refino, obtidos em cada caso.

Tais resultados são ainda apresentados graficamente nas Figuras 4.22 a 4.24, cuja análise permite observar o efeito do teor de Ti adicionado, temperatura de inoculação/retenção e tempo de retenção, no grau de refino obtido.

Da apresentação de tais resultados, as seguintes observações podem ser feitas:

#### i) Efeito do teor de Ti

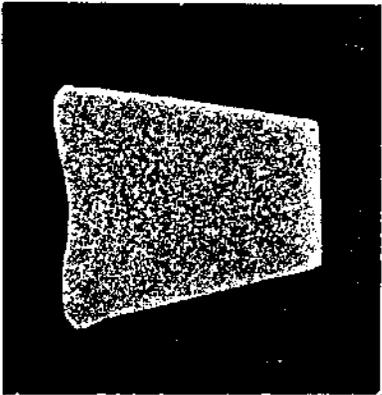
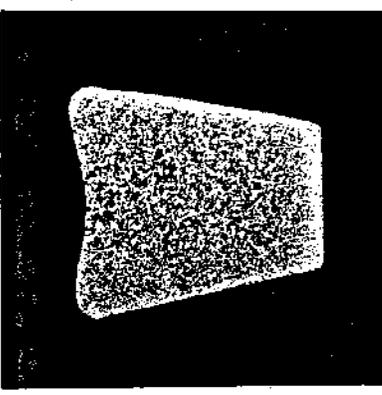
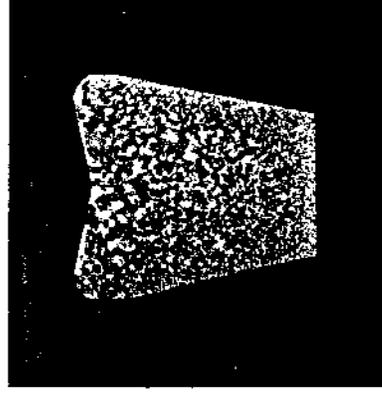
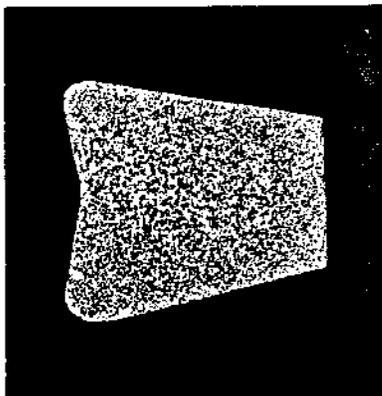
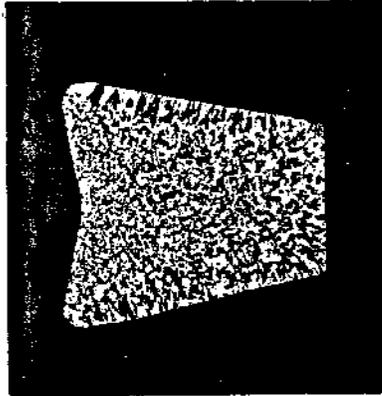
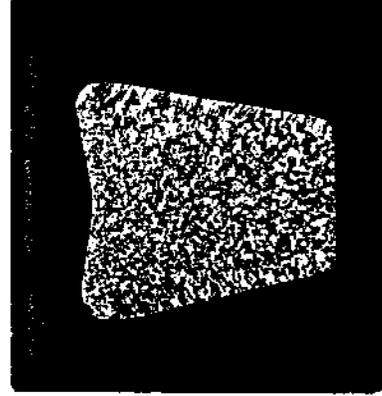
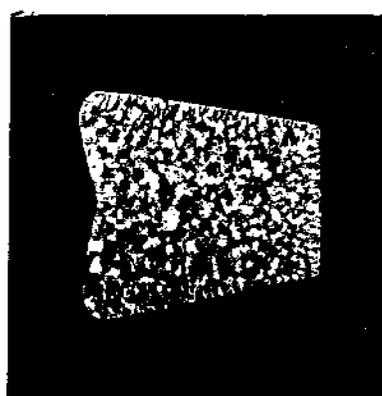
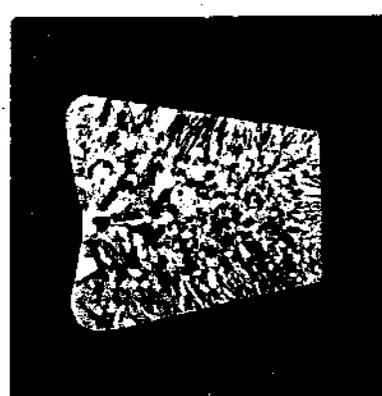
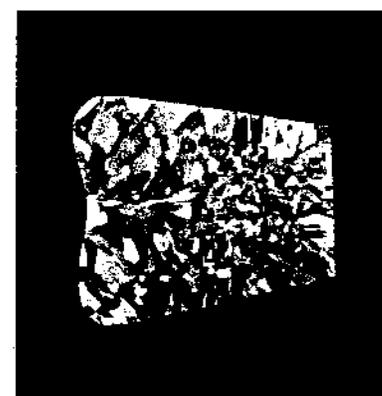
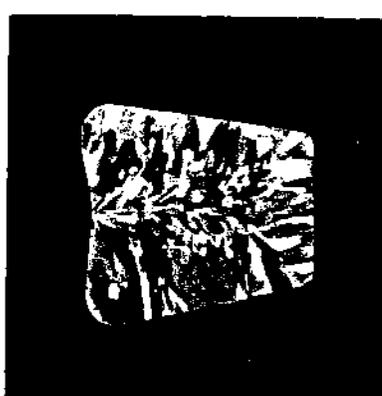
0.10			
0.07			
0.04			
0.01			
% At. $t_{ret.}$ (min)	5	60	120

Figura 4.20 - Matriz (T7) mostrando a eficiência de  $K_2TiF_6$  como refinador de Al, para diferentes teores de Ti adicionado e tempos de retenção do líquido previamente ao vazamento.

Temperatura de inoculação/retenção: 750°C.

Dimensões reais.

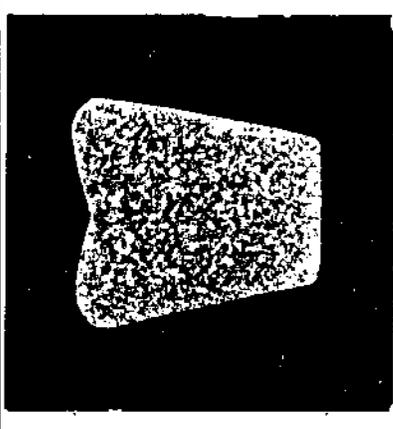
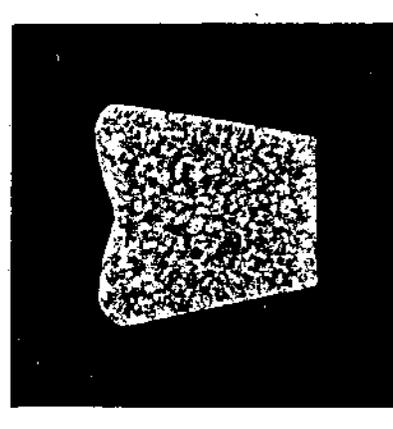
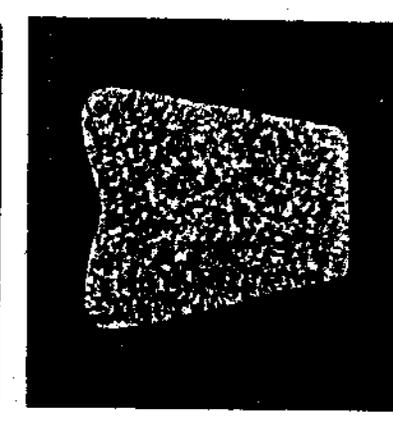
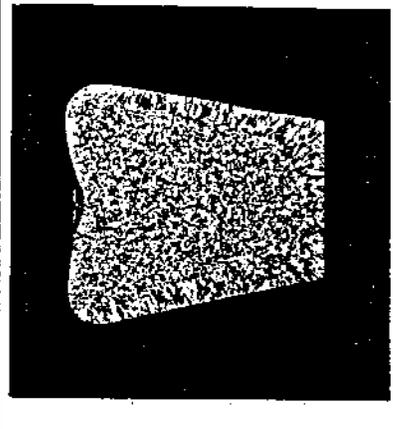
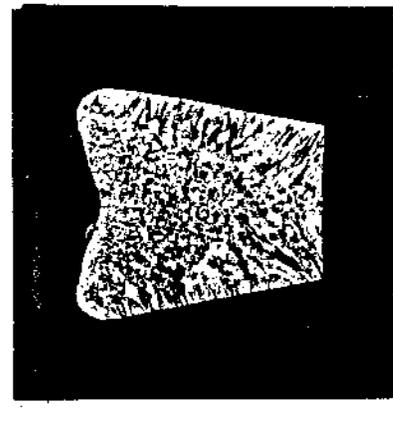
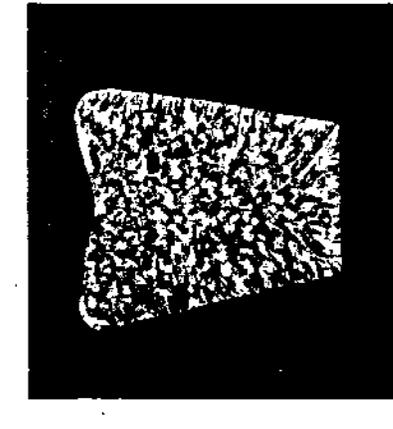
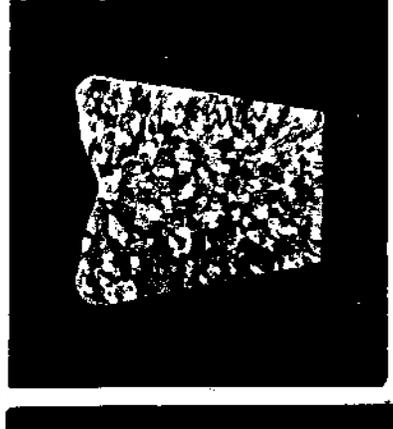
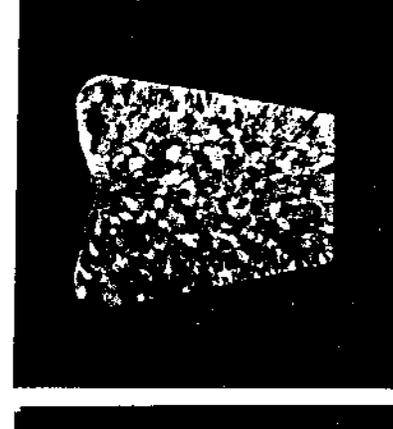
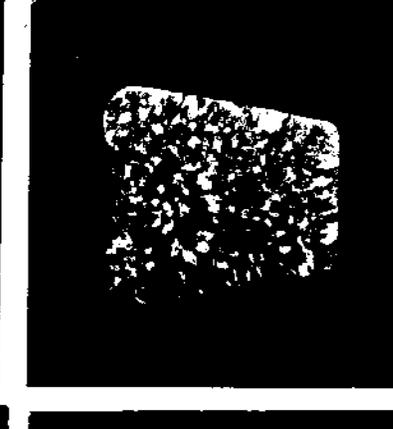
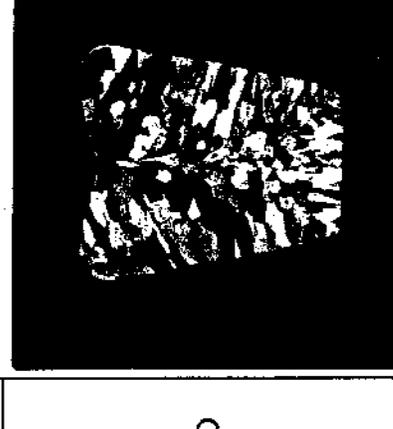
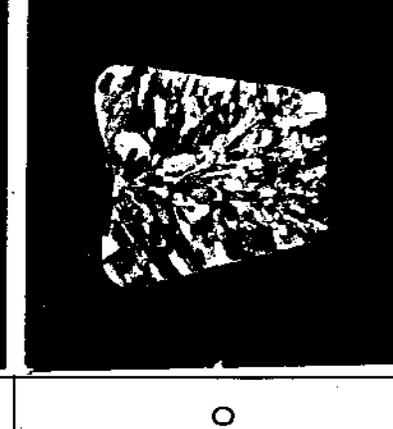
0.10			
0.07			
0.04			
0.01			
% At. t <sub>ret.</sub> (min)	5	60	120

Figura 4.21 - Matriz (T8) mostrando a eficiência de  $K_2TiF_6$  como refinador de Al, para diferentes teores de Ti adicionado e tempos de retenção do líquido previamente ao vazamento.

Temperatura de inoculação/retenção:  $850^{\circ}C$

Dimensões reais.

Tabela 4.5 - Mapa geral dos resultados numéricos obtidos pela adição, a 750°C, de K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> ao Al líquido.

Localização da Matriz T7	Código do Lingote	% Atômica de Ti	Temperatura de inoculação (°C)	Tempo de Retenção (min)	Diâmetro médio de grão (mm)	% de área refinada	Índice de Re <sub>fin</sub> IR = $\frac{\%AR}{\phi} \cdot 100$
L <sub>1,1</sub>	T170	0,01	750	5	1680 <sub>-</sub> 175	19,2	1,1
L <sub>2,1</sub>	T171	0,01	750	60	2120 <sub>-</sub> 173	11,9	0,6
L <sub>3,1</sub>	T172	0,01	750	120	2480 <sub>-</sub> 220	0	0
L <sub>1,2</sub>	T470	0,04	750	5	670 <sub>-</sub> 74	100	15,0
L <sub>2,2</sub>	T471	0,04	750	60	710 <sub>-</sub> 94	62,6	8,8
L <sub>3,2</sub>	T472	0,04	750	120	1100 <sub>-</sub> 131	30,1	2,7
L <sub>1,3</sub>	T770	0,07	750	5	260 <sub>-</sub> 31	100	38,0
L <sub>2,3</sub>	T771	0,07	750	60	330 <sub>-</sub> 52	100	30,0
L <sub>3,3</sub>	T772	0,07	750	120	390 <sub>-</sub> 44	100	26,0
L <sub>1,4</sub>	T1070	0,10	750	5	150 <sub>-</sub> 13	100	66,0
L <sub>2,4</sub>	T1071	0,10	750	60	190 <sub>-</sub> 16	100	53,0
L <sub>3,4</sub>	T1072	0,10	750	120	340 <sub>-</sub> 30	100	29,0

Tabela 4.6 - Mapa geral dos resultados numéricos obtidos pela adição, a 850°C, de K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> ao Al líquido.

Localização na matriz T8	Código do Lingote	% Atômica de Ti	Temperatura de inoculação (°C)	Tempo de Retenção (min)	Diâmetro médio de grão (mm)	% de área refinada	Índice de refino
L <sub>1,1</sub>	T180	0,01	850	5	1760 <sub>-</sub> 122	9,8	0,5
L <sub>2,1</sub>	T181	0,01	850	60	1910 <sub>-</sub> 210	10,5	0,5
L <sub>3,1</sub>	T182	0,01	850	120	1730 <sub>-</sub> 134	14,2	0,8
L <sub>1,2</sub>	T480	0,04	850	5	980 <sub>-</sub> 65	66,2	6,7
L <sub>2,2</sub>	T481	0,04	850	60	1040 <sub>-</sub> 72	89,0	8,5
L <sub>3,2</sub>	T482	0,04	850	120	1180 <sub>-</sub> 122	72,2	6,1
L <sub>1,3</sub>	T780	0,07	850	5	300 <sub>-</sub> 26	100	33,0
L <sub>2,3</sub>	T781	0,07	850	60	430 <sub>-</sub> 50	100	23,0
L <sub>3,3</sub>	T782	0,07	850	120	610 <sub>-</sub> 56	80,0	13,0
L <sub>1,4</sub>	T1080	0,10	850	5	590 <sub>-</sub> 50	100	17,0
L <sub>2,4</sub>	T1081	0,10	850	60	590 <sub>-</sub> 51	100	17,0
L <sub>3,4</sub>	T1082	0,10	850	120	580 <sub>-</sub> 81	100	17,0

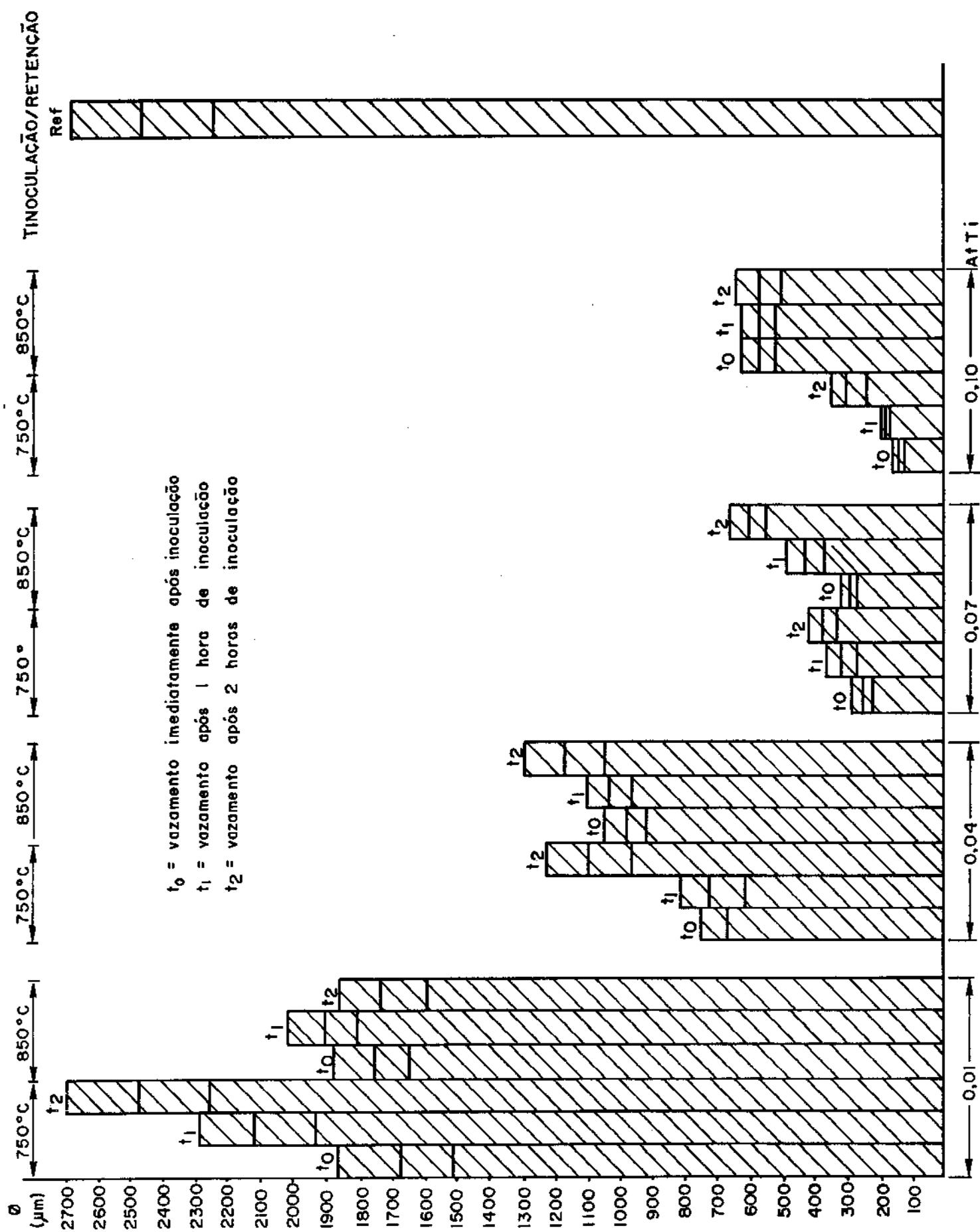


Figura 4.22 - Diâmetro médio de grão de Al inoculado com  $\text{K}_2\text{TiF}_6$  em diferentes condições.

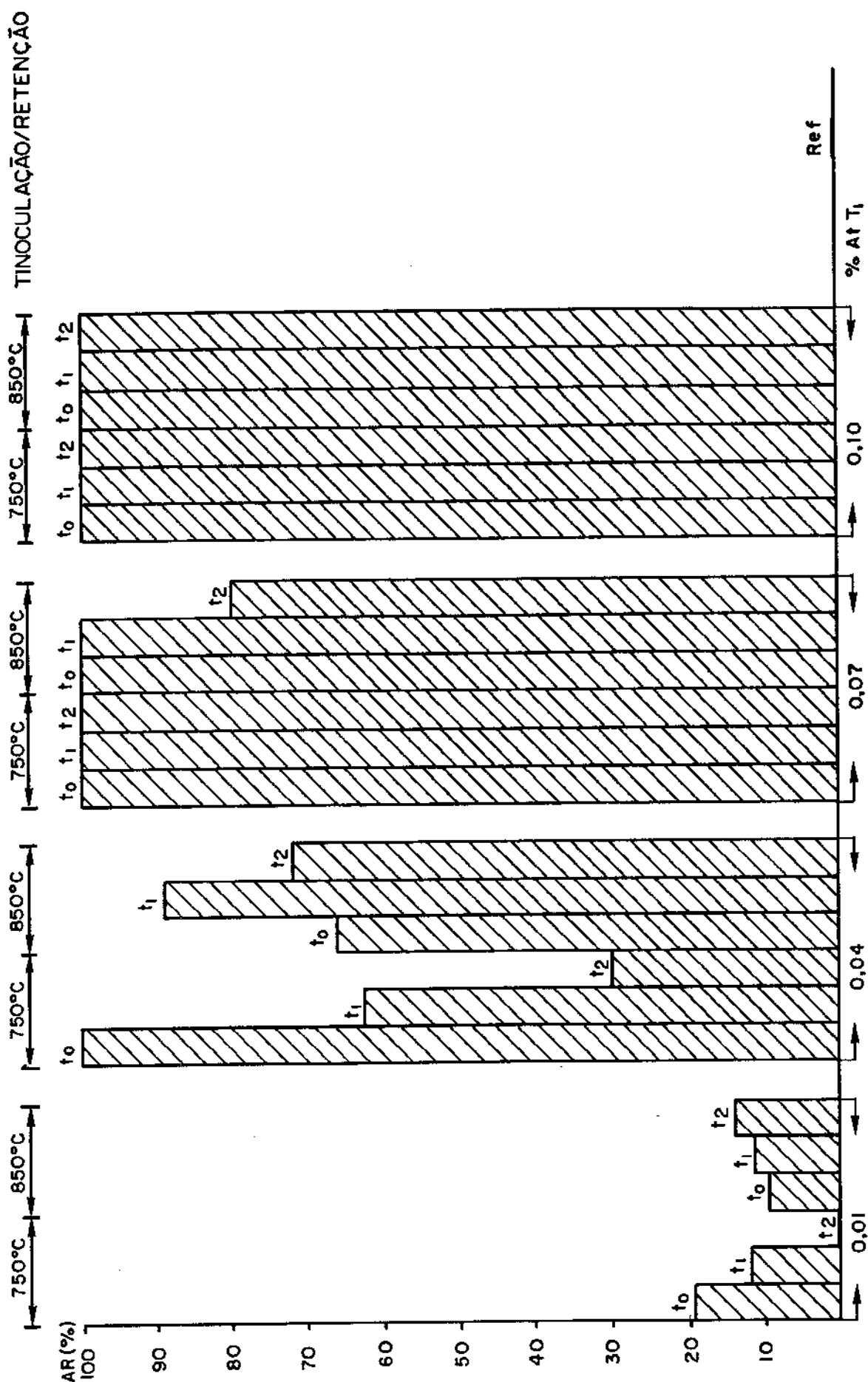


Figura 4.23 - Porcentagem de área refinada, em relação à área total da seção analisada, de estruturas de Al inoculado com  $K_2TiF_6$  em diferentes condições.

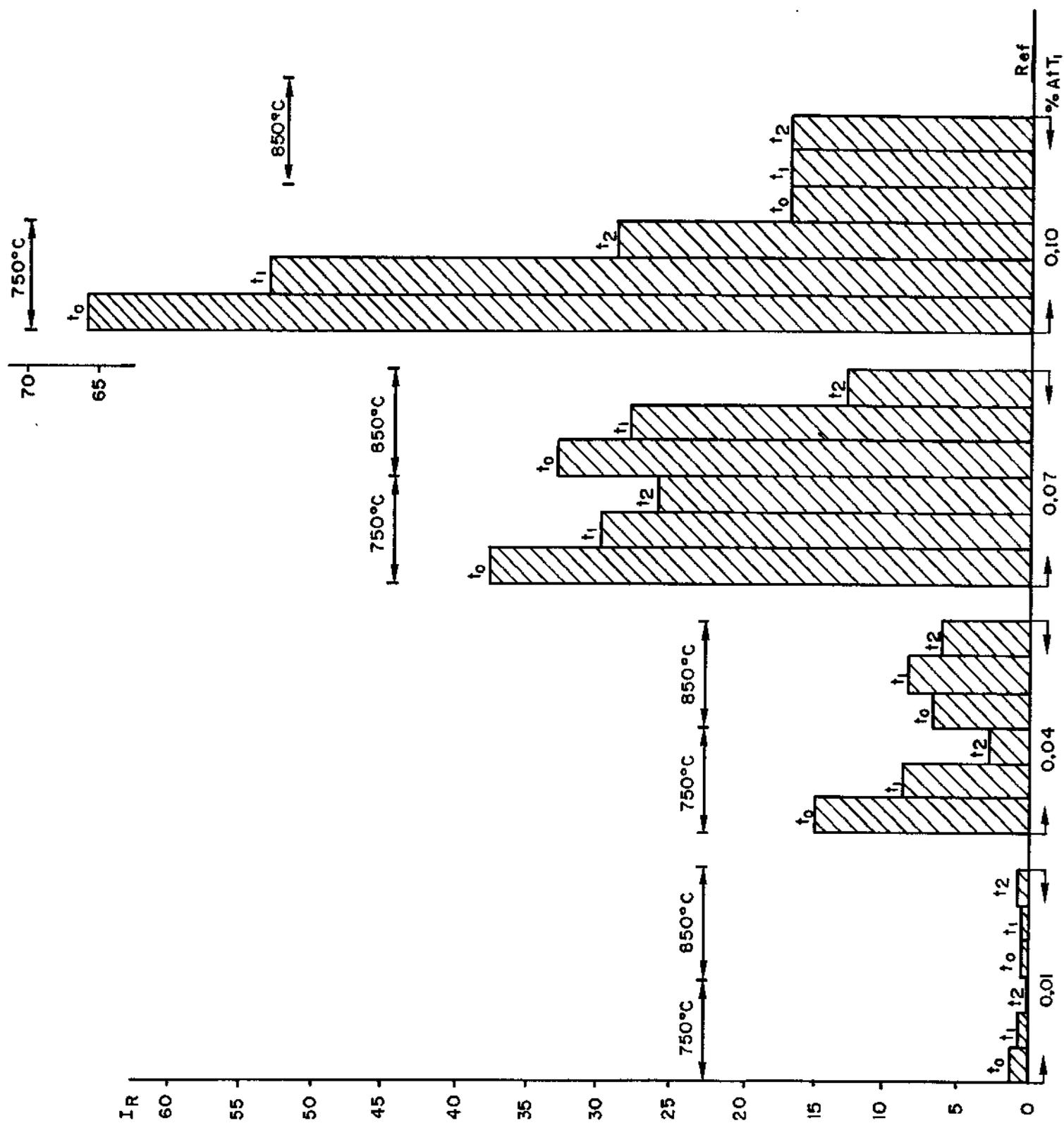


Figura 4.24 - Índice de refino obtido em estruturas de Al inoculado com  $K_2TiF_6$  em diferentes condições.

A análise das linhas das matrizes T7 e T8 permite observar que para uma determinada temperatura de inoculação/retenção e também determinado tempo de retenção, o efeito de refino obtido aumenta com o aumento do teor de Ti adicionado. De uma maneira geral pode-se notar que os mais significativos efeitos de refino são obtidos para a menor temperatura e menores tempos de retenção.

Para o teor 0,01%Ti adicionado, apenas ocorre a modificação da estrutura de essencialmente colunar para parcialmente equiaxial, independentemente da temperatura de inoculação e tempo de retenção.

Um razoável efeito de refino, com diâmetros médios de grãos variando de 700 a 1000  $\mu\text{m}$  pode ser observado para o teor de Ti igual a 0,04%, para ambas as temperaturas de inoculação, embora o melhor efeito seja obtido para a maior temperatura); a partir de 0,07% um alto grau de refino é obtido para, principalmente, o menor tempo de retenção, enquanto para o teor de 0,10% dimensões de grãos da ordem de 200  $\mu\text{m}$  podem ser observados.

Os gráficos das Figuras 4.22 a 4.24 indicam quantitativamente tais efeitos: pode-se verificar o decréscimo no diâmetro médio de grão, independentemente da temperatura e tempo, com o aumento do teor de Ti adicionado, pela observação da Figura 4.22; quanto à porcentagem de área refinada, pode ser observado na Figura 4.23 que somente para teores superiores a 0,07% são obtidos 100% de área refinada; quanto ao índice de refino, a Figura 4.24 mostra o seu aumento com o aumento do teor de Ti adicionado. Nota-se porém a redução no índice de refino para o teor 0,10% e à maior temperatura de inoculação, com relação ao obtido para o teor de 0,07% à mesma temperatura (neste caso, um menor diâmetro de grão é obtido para 0,07% em relação a 0,10%, o que resultou em tal efeito no índice de refino).

Resumindo o índice, pode ser observado que o grau de refino obtido é sensivelmente dependente da temperatura e tempo de retenção, no entanto, de uma maneira geral pode ser notado que o grau de refino aumenta com o aumento do teor de Ti adicionado.

#### ii) Efeito do tempo de retenção

A análise das colunas das matrizes T7 e T8 revelam que o aumento do tempo de retenção provoca uma redução no efeito de rere

fino obtido, para qualquer dos teores de Ti adicionados e para ambas as temperaturas de retenção.

Para o menor teor, 0,01%, o fraco efeito de refino produzido é ainda mais reduzido pelo aumento do tempo de retenção de 5 para 60 e 120 minutos (sòmente no caso de retenção a 850°C há aumento no refino para o tempo de 120 minutos, em relação ao efeito obtido para 60 minutos; tal resultado, no entanto, pode ser considerado aleatório).

Para todos os outros teores, um aumento significativo no diâmetro médio de grão pode ser observado, com o aumento do tempo de retenção, sendo que para a menor temperatura, menores diâmetros são obtidos.

O gráfico da Figura 4.22 mostra tal efeito: uma variação de diâmetro médio de aproximadamente 680 para 1100  $\mu\text{m}$  pode ocorrer no caso mais crítico (0,04% e 750°C), mas variações de 980 a 1200  $\mu\text{m}$  (0,04% a 850°C) ou mesmo de 300 para 600  $\mu\text{m}$  (0,07% a 850°C) ou ainda de 180 para 300  $\mu\text{m}$  (0,10% a 750°C) são observadas.

A redução do grau de refino com o tempo de retenção parece não ser dependente da temperatura na qual o líquido é mantido; em alguns casos é drástica para a mais alta temperatura (0,07% a 850°C, por exemplo), em outros é drástica para a mais baixa temperatura (0,04% a 750°C, por exemplo).

Quanto à porcentagem de área refinada, segundo pode ser observado na Figura 4.23, de uma maneira geral é reduzida com o aumento do tempo de retenção podendo mesmo haver o surgimento de zona colunar, como é o caso de 0,07%Ti adicionado e mantido a 60 minutos a 750°C ou mesmo 5 minutos a 850°C. Porcentagens de área refinada iguais a 100%, sòmente são observadas para o mais alto teor de Ti adicionado.

Quanto ao índice de refino, conforme mostrado na Figura 4.24, pode ser observado que, de maneira geral, tal índice tende a diminuir com o aumento do tempo de retenção.

Resumindo o item, pode ser observado que o aumento do tempo de retenção reduz significativamente o grau de refino obtido pela adição de qualquer teor de Ti e para qualquer das temperaturas de retenção analisadas, podendo mesmo promover o surgimento de zona colunar mesmo para alto teor inoculado (0,07% e 60 minutos).

### iii) Efeito da temperatura de inoculação/retenção

A análise comparativa das matrizes T7 e T8 mostra o efeito da temperatura de inoculação/retenção no grau de refino obtido em estruturas de Al. Pode-se observar que, de maneira geral, os menores diâmetros de grão são obtidos para lingotes obtidos de líquidos inoculados/mantidos a 750°C, com relação aos obtidos para as mesmas condições de teor e tempo mas a líquidos submetidos a 850°C.

Assim, para os teores 0,04, 0,07 e 0,10%Ti os diâmetros de grãos obtidos são da ordem de, em média, 740, 330 e 230  $\mu\text{m}$  respectivamente, para os casos de retenção a 750°C; enquanto diâmetros da ordem de, em média 1100, 450 e 590  $\mu\text{m}$  são os obtidos para as mesmas condições, variando apenas a temperatura de retenção para 850°C.

Sòmente para os casos de 0,01% e 0,04%Ti a 120 minutos é obtida maior supressão de zona colunar quando da inoculação/retenção à maior temperatura. De maneira geral, no entanto, como pode ser observado no gráfico da Figura 4.22, as estruturas obtidas de líquidos inoculados/mantidos à menor temperatura apresentam menores dimensões de grãos.

Quanto à porcentagem de área refinada, pode ser observado pela Figura 4.23, que um valor de 100% sòmente é atingido para os maiores teores de Ti adicionados (0,07 e 0,10%). Para o teor 0,04%Ti adicionado, pode-se observar que, em média, a porcentagem de área refinada é maior para 850°C, sendo, no entanto, o mais alto valor atingido para estruturas obtidas de líquidos inoculados a 750°C e vazados logo após adição.

Quanto ao índice de refino, pode-se observar pela Figura 4.24 que maiores índices são obtidos para os casos em que a menor temperatura de inoculação/retenção foi utilizada.

Resumindo o item, pode-se observar que, de uma maneira geral, os mais eficientes efeitos de refino são obtidos para a menor temperatura de inoculação/retenção. Tal efeito é particularmente notado para o menor tempo de retenção.

#### 2.3.2. Situação do Ti na matriz solidificada

As fotomicrografias das estruturas dos lingotes mostra-

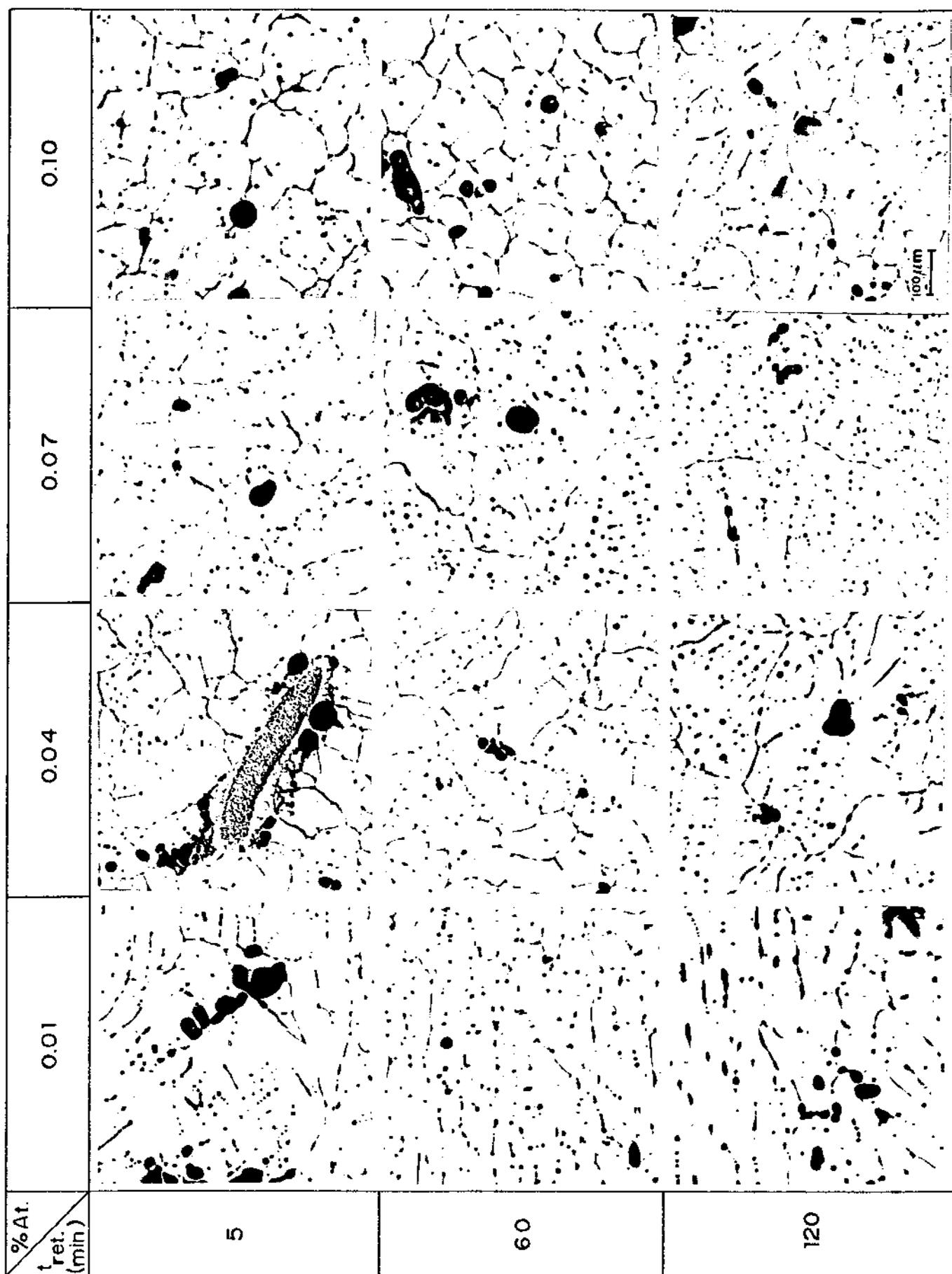


Figura 4.25 - Microestruturas de Al inoculado com  $K_2TiF_6$ , em diferentes teores e para diferentes tempos de retenção; correspondentes aos lingotes da matriz T7. Temperatura de inoculação/retenção:  $750^\circ C$ . Aumento: 27X. Ampliadas 3X na reprodução.

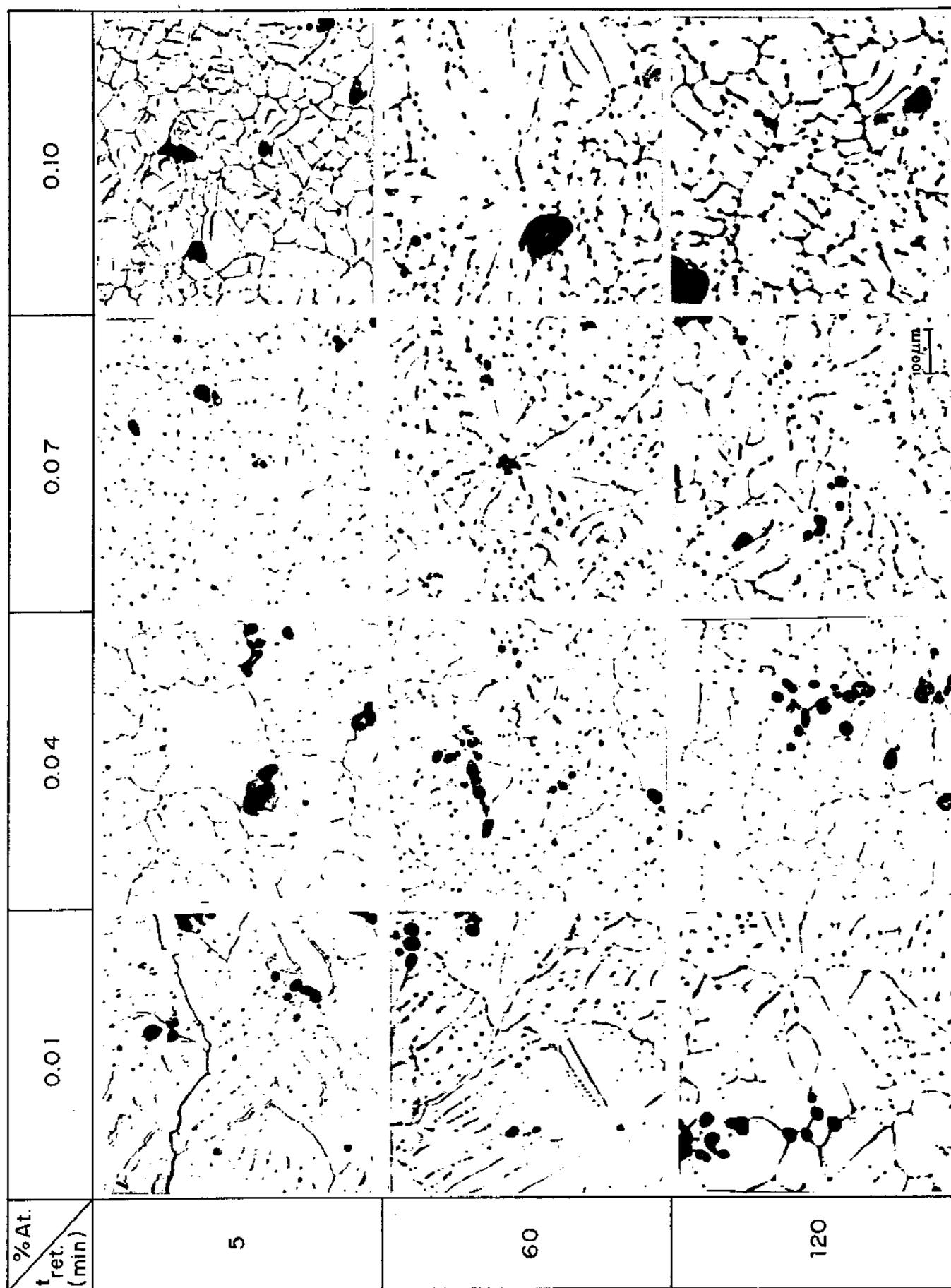


Figura 4.26 - Microestruturas de Al inoculado com  $K_2TiF_6$ , em diferentes teores e para diferentes tempos de retenção; correspondentes aos lingotes da matriz T8. Temperatura de inoculação/retenção:  $850^{\circ}C$ . Aumento: 27X. Ampliadas 3X na reprodução.

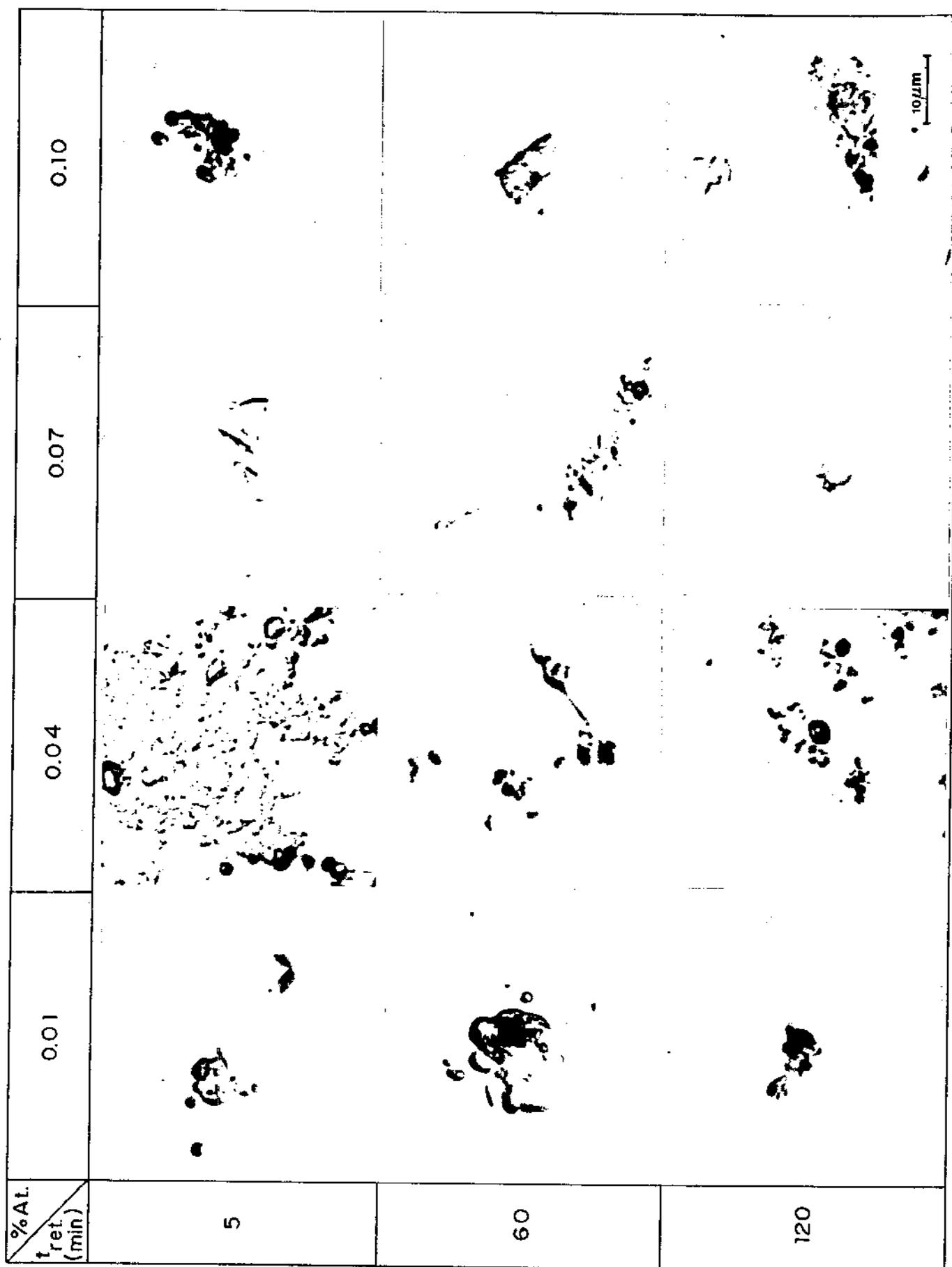


Figura 4.27 - Microestruturas de Al inoculado com  $K_2TiF_6$ , em diferentes teores e para diferentes tempos de retenção; correspondentes aos lingotes da matriz T7. Temperatura de inoculação/retenção:  $750^\circ C$ . Aumento: 400X. Ampliadas 3X na reprodução.

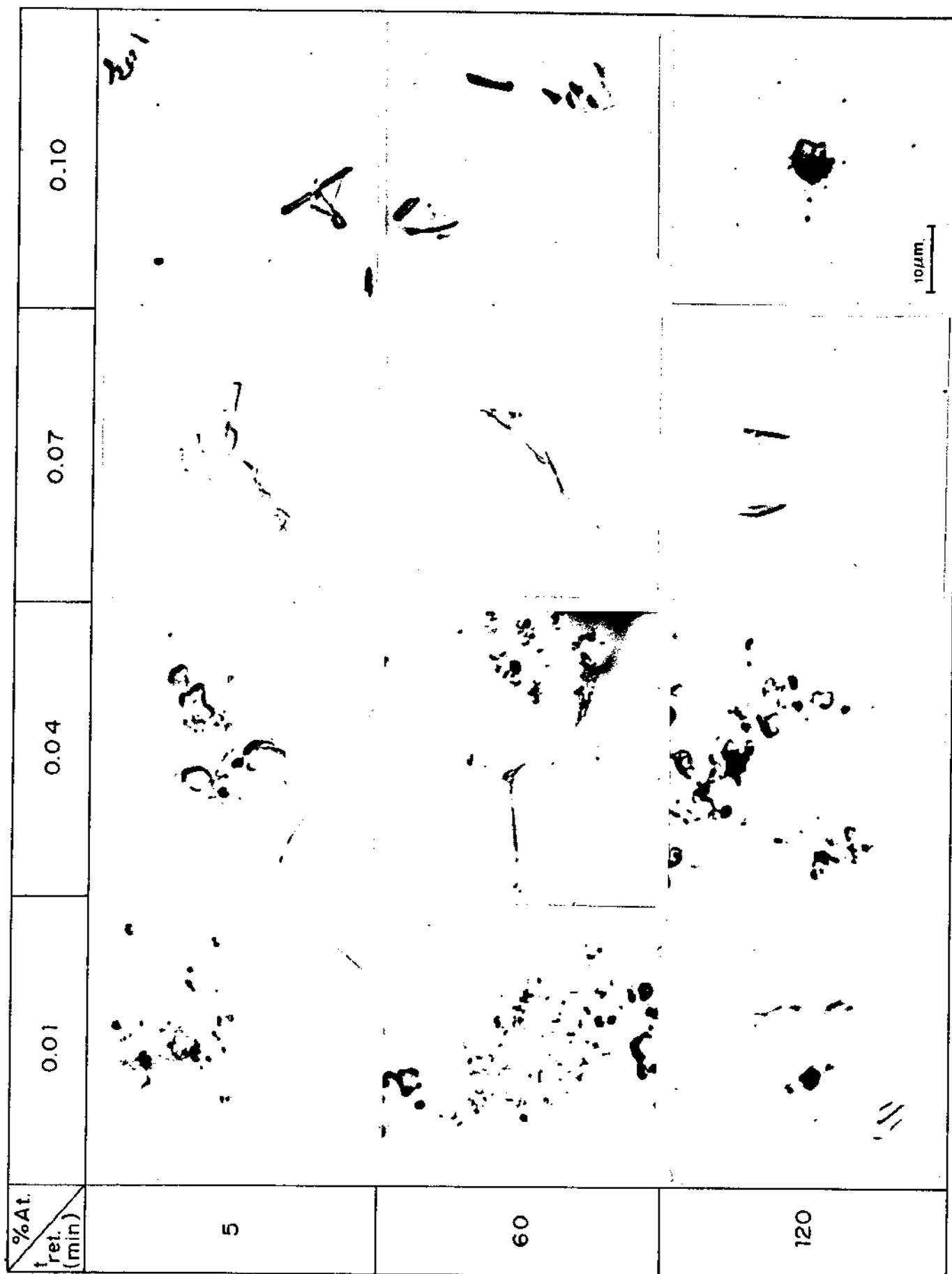


Figura 4.23 - Microestruturas de Al inoculado com  $K_2TiF_6$ , em diferentes teores e para diferentes tempos de retenção; correspondentes aos lingotes da matriz T8. Temperatura de inoculação/retenção:  $350^\circ C$ . Aumento: 400X. Amplicadas 3X na reprodução.

dos nas matrizes T7 e T8 são apresentadas nas Figuras 4.25 a 4.28, em matrizes cujas posições correspondem às das matrizes de macroestruturas.

Da análise dessas Figuras, pode-se observar o comportamento do sal adicionado ao Al líquido nas diferentes condições operacionais estudadas: sua facilidade de dissociação, possibilidade de formação de partículas  $TiAl_3$ , sua dispersão na matriz de Al e suas dimensões.

De tais Figuras, as seguintes observações podem ser feitas:

i) Efeito do teor de Ti

A observação das linhas das matrizes das Figuras 4.25 e 4.26 revela a rápida dissociação do sal  $K_2TiF_6$ , para qualquer teor de sal adicionado e para todas as condições operacionais analisadas, uma vez que as microestruturas não apresentam quantidade significativa de sal não dissociado. Não parece haver, portanto, efeito do teor de sal inoculado na sua facilidade de dissociação.

A presença de partículas  $TiAl_3$  não é observada para o menor aumento (Figura 4.25 e 4.26) utilizado, independentemente do teor de Ti adicionado. Em apenas um caso (0,04%Ti, 750°C, 5 minutos), uma grande colônia de partículas pode ter observada: tal resultado pode ser considerado aleatório, consequência de um acúmulo local de sal.

A observação das microestruturas das Figuras 4.27 e 4.28, obtidas com aumento de 400X, revela a presença de pequenas partículas de  $TiAl_3$ , mesmo para o menor teor (0,01%Ti) adicionado. Tais partículas podem se apresentar em colônias ou isoladas.

O aumento no teor de Ti parece provocar o aumento nas dimensões de partículas e auxiliar em sua dispersão, para o caso da maior temperatura de inoculação/retenção. Para a menor temperatura, no entanto, colônias são observadas à medida que o teor de Ti inoculado aumenta, embora partículas isoladas também possam ser detetadas.

Resumindo o item, pode-se constatar que o aumento do teor de sal adicionado não acarreta um acréscimo sensível da quantidade de sal não dissociado, uma vez que, para todos os casos,

tal quantidade não é significativa, ou mesmo inexistente.

Em todos os casos há partículas  $TiAl_3$  presentes; a variação de sua dispersão e dimensões, para a maioria dos teores de Ti adicionados, não depende da temperatura de inoculação/retenção e do tempo de manutenção do líquido previamente ao vazamento. Somente para a maior concentração de Ti, uma maior dispersão de partículas é obtida com o aumento da temperatura de inoculação.

#### ii) Efeito de tempo de retenção

A observação das micrografias das Figuras 4.25 e 4.26, obtidas com aumento de 27X, mostra que nenhum efeito do tempo de retenção, na situação do Ti na estrutura do Al, pode ser verificado, independentemente do teor de sal adicionado e temperatura de retenção; para todos os casos as microestruturas são semelhantes. A dissociação do sal parece não depender de tal parâmetro, uma vez que para o menor tempo de retenção, para qualquer dos teores adicionados e temperaturas de inoculação/retenção, não se pode observar uma quantidade significativa de sal não dissociado.

Quanto à situação, no sólido, do Ti adicionado, pode-se verificar que sua dispersão, forma e dimensões também não depende do tempo de retenção: ao longo de qualquer coluna, de ambas as matrizes, as partículas  $TiAl_3$  não apresentam alterações sensíveis, independentemente da porcentagem de Ti e temperatura de inoculação/retenção.

Resumindo o item, pode-se observar que o aumento do tempo de retenção do líquido previamente ao vazamento não interfere na dissociação do sal, a qual facilmente ocorre mesmo para 5 minutos de retenção; como também não interfere na possibilidade de formação, dispersão e dimensões de partículas  $TiAl_3$ .

#### iii) Efeito da temperatura de inoculação/retenção

A análise comparativa das Figuras 4.25 e 4.26 revela que, para um aumento de 27X, não há diferenças sensíveis entre as microestruturas obtidas de lingotes inoculados, mantidos em diferentes condições; assim nenhum efeito da temperatura de inoculação/retenção pode ser verificada, no que diz respeito à dissociação do sal  $K_2TiF_6$ .

Quanto à formação, dispersão e dimensões de partícu

las  $TiAl_3$ , a análise das Figuras 4.27 e 4.28 revela que há formação de tais partículas, em todos os casos, independentemente da temperatura de inoculação, para quaisquer dos teores adicionados e tempos de retenção do líquido. A maior temperatura de inoculação, no entanto, parece facilitar a distribuição do Ti liberado do sal, para a maior porcentagem inoculada, uma vez que partículas isoladas são, neste caso, obtidas, enquanto que à menor temperatura, para a mesma concentração de Ti no líquido, as partículas  $TiAl_3$  tendem a se apresentar em colônias.

Resumindo o item, pode ser observado que a dissociação do sal e formação de partículas  $TiAl_3$  independem da temperatura de inoculação/retenção do líquido. O único efeito da temperatura observado se relaciona com uma melhor dispersão de partículas  $TiAl_3$  para o maior teor de Ti utilizado.

### 3. CARACTERÍSTICAS MECÂNICAS DO FUNDIDO

As características mecânicas do Al, em sua estrutura bruta de solidificação, foram analisadas através de ensaios de tração efetuados em corpos de prova retirados de lingotes obtidos conforme descrito no item 3.1 do capítulo anterior; isto é, solidificados em moldes cilíndricos, diferentemente dos lingotes apresentados no item 2 deste capítulo, cujas estruturas foram utilizadas para análise de refino, os quais foram obtidos em moldes alongados.

Por este motivo, antes de serem analisadas as propriedades mecânicas do Al refinado pela adição dos diferentes sais halogêneos é conveniente se apresentar as macro e microestruturas obtidas para solidificação na lingoteira em questão, sobre as quais foram efetuados os ensaios de tração e avaliadas as características mecânicas.

#### 3.1. ESTRUTURAS DE SOLIDIFICAÇÃO

A Figura 4.29 apresenta, para efeito comparativo do efeito de refino obtido por adição de Nb, Zr e Ti, a macroestrutura do Al utilizado nas experiências, obtido, sem qualquer técnica de refino, em lingoteira cilíndrica. A zona delimitada indica a região

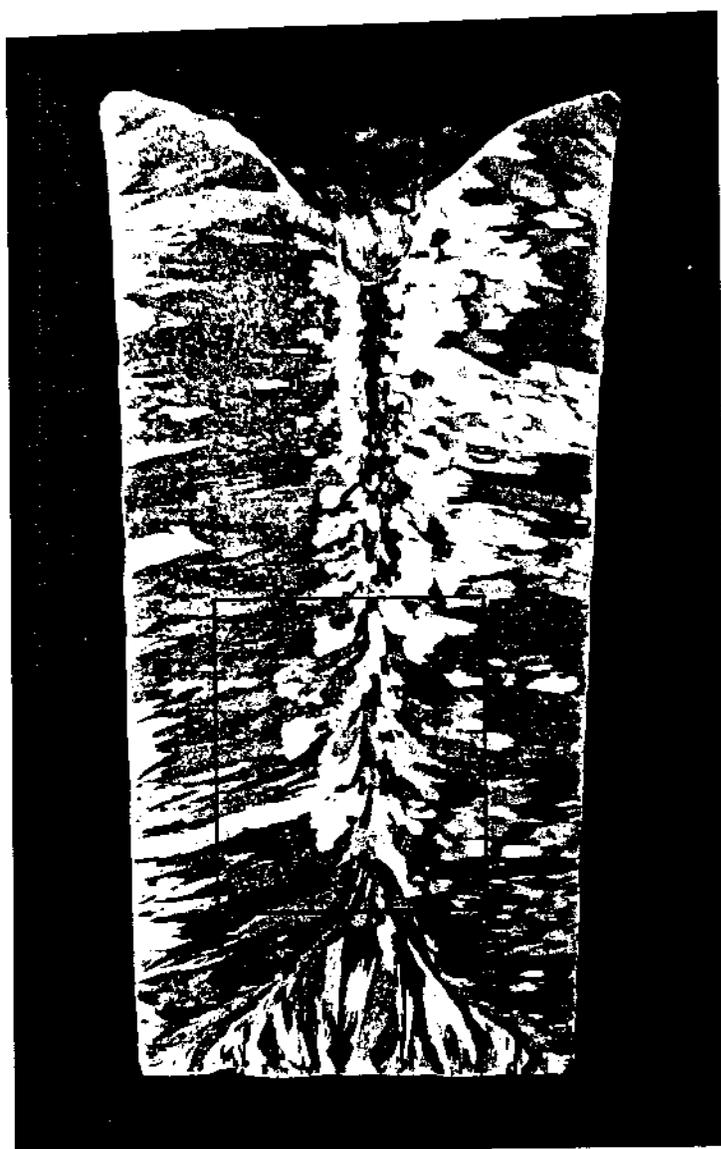


Figura 4.29 - Macroestrutura do Al obtido, sem qualquer técnica de refino, em lingoteira cilíndrica. Dimensões reais.

escolhida para análise das macroestruturas obtidas nos experimentos as quais são mostradas na Figura 4.30.

Em tal figura são apresentadas as macro e microestruturas do Al inoculado com diferentes teores dos elementos Nb, Zr ou Ti. Em todos os casos o líquido foi vazado com o menor tempo de retenção (5 minutos), após inoculação a 750°C, para o caso do Zr e Ti, e 900°C para o Nb.

Os resultados obtidos, no que diz respeito à variação da macroestrutura, foram quantificados, em termos de diâmetro médio de grão, para cada caso. Tais valores são apresentados numericamente na Tabela 4.7 e graficamente na Figura 4.31.

Pode ser observado que, para o caso do Nb, um significativo efeito de refino pode ser obtido para teores do elemento adicionado, a partir de 0,04% Nb. Da mesma maneira que nos lingotes obtidos em lingoteira alongada, o diâmetro médio de grãos se mantém aproximadamente constante para teores crescentes de Nb inoculado, a partir de 0,04%.

Em todos os casos podem ser observadas partículas  $NbAl_3$ , cujas dimensões aumentam com o aumento do teor de Nb presente.

Quanto ao efeito da adição de Zr, pode ser observado que um alto efeito pode ser obtido para teores adicionados superiores a 0,07%, sendo que um apenas razoável efeito é obtido para os teores 0,01 e 0,04%Zr. As microestruturas revelam a presença do intermetálico  $ZrAl_3$ , em colônias, para todos os teores adicionados, à semelhança das observadas anteriormente nas estruturas solidificadas em lingoteira alongada.

Quanto ao caso da adição de Ti, pode ser observado um alto efeito de refino para teores superiores a 0,04%, enquanto para o menor teor, somente um razoável efeito é obtido. A análise das microestruturas revela a presença de colônias de pequenas partículas de  $TiAl_3$  mesmo para o menor teor adicionado (embora não frequente).

De maneira geral os resultados obtidos para estruturas solidificadas em moldes cilíndricos são semelhantes, mostrando o mesmo tipo de tendência e comportamento, que os obtidos para estruturas solidificadas em moldes alongados.

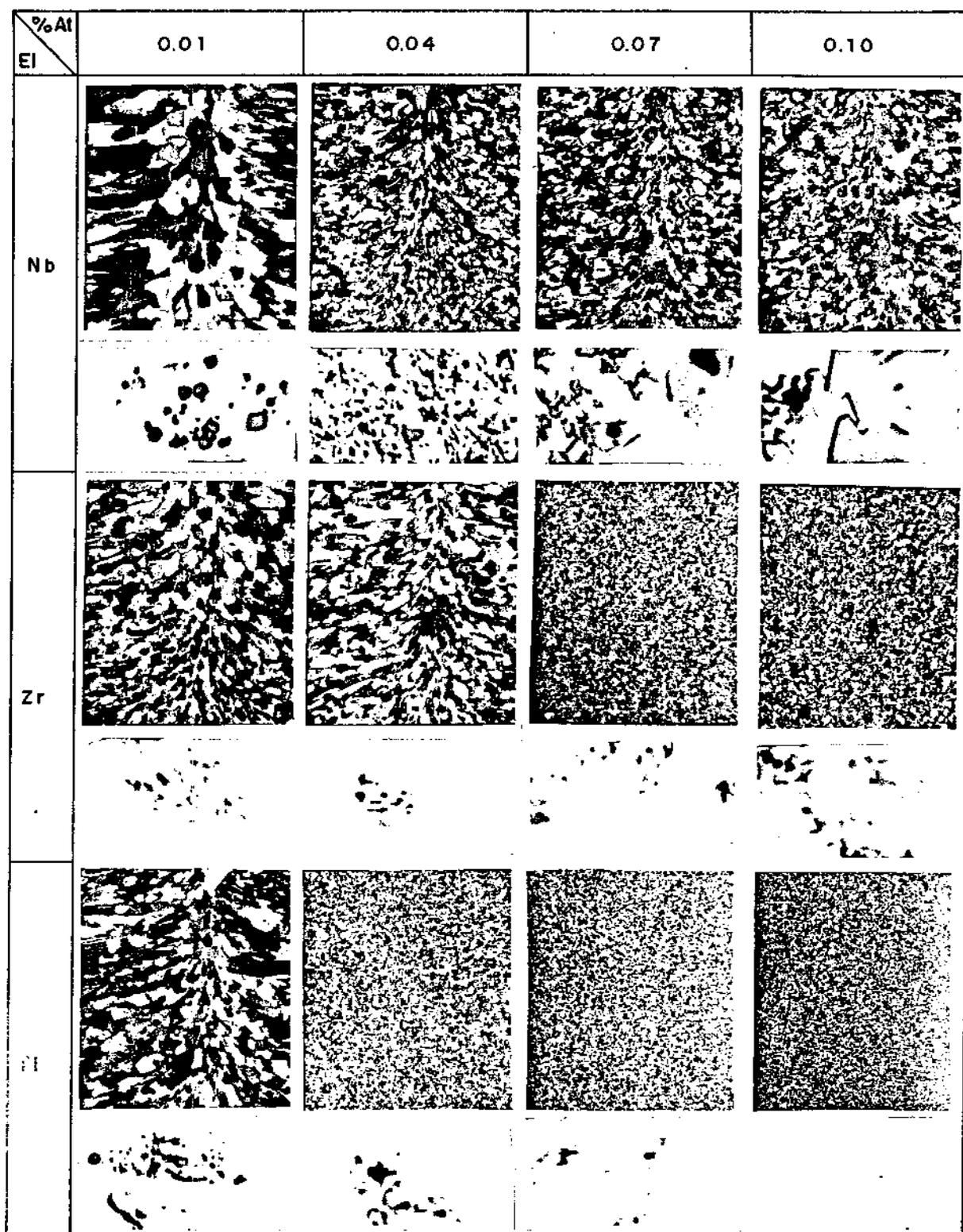


Figura 4.30 - Macros e microestruturas do Al inoculado com diferentes teores de Nb, Zr ou Ti, e solidificado em lingoteira cilíndrica. Dimensões reais (região central inferior do lingote) para as macroestruturas. Aumento 400X com ampliação de 3X na reprodução, para as microestruturas.

Tabela 4.7 - Valores numéricos dos resultados obtidos na avaliação de características mecânicas do Al inoculado com diferentes teores de Nb, Zr ou Ti, no estado fundido.

Elemento teor inocula- do	Nb			Zr			Ti		
	Diâmetro mé- dio de grão ( $\mu\text{m}$ )	$\sigma_{\text{max}}$ ( $\text{Kgf/mm}^2$ )	A (%)	Diâmetro mé- dio de grão ( $\mu\text{m}$ )	$\sigma_{\text{max}}$ ( $\text{Kgf/mm}^2$ )	A (%)	Diâmetro mé- dio de grão ( $\mu\text{m}$ )	$\sigma_{\text{max}}$ ( $\text{Kgf/mm}^2$ )	A (%)
%At									
0,01	2190+200	5,05	27,8	1140+120	5,59	27,4	927+186	5,72	28,9
0,04	730+100	6,11	32,1	820+90	5,99	28,4	454+80	6,37	39,3
0,07	748+100	6,27	33,8	240+30	6,90	41,0	356+90	6,65	39,4
0,10	742+46	6,25	35,6	315+130	7,14	40,2	206+9	6,88	43,1
Referência (Al puro)	2371+10	4,90	27,3						

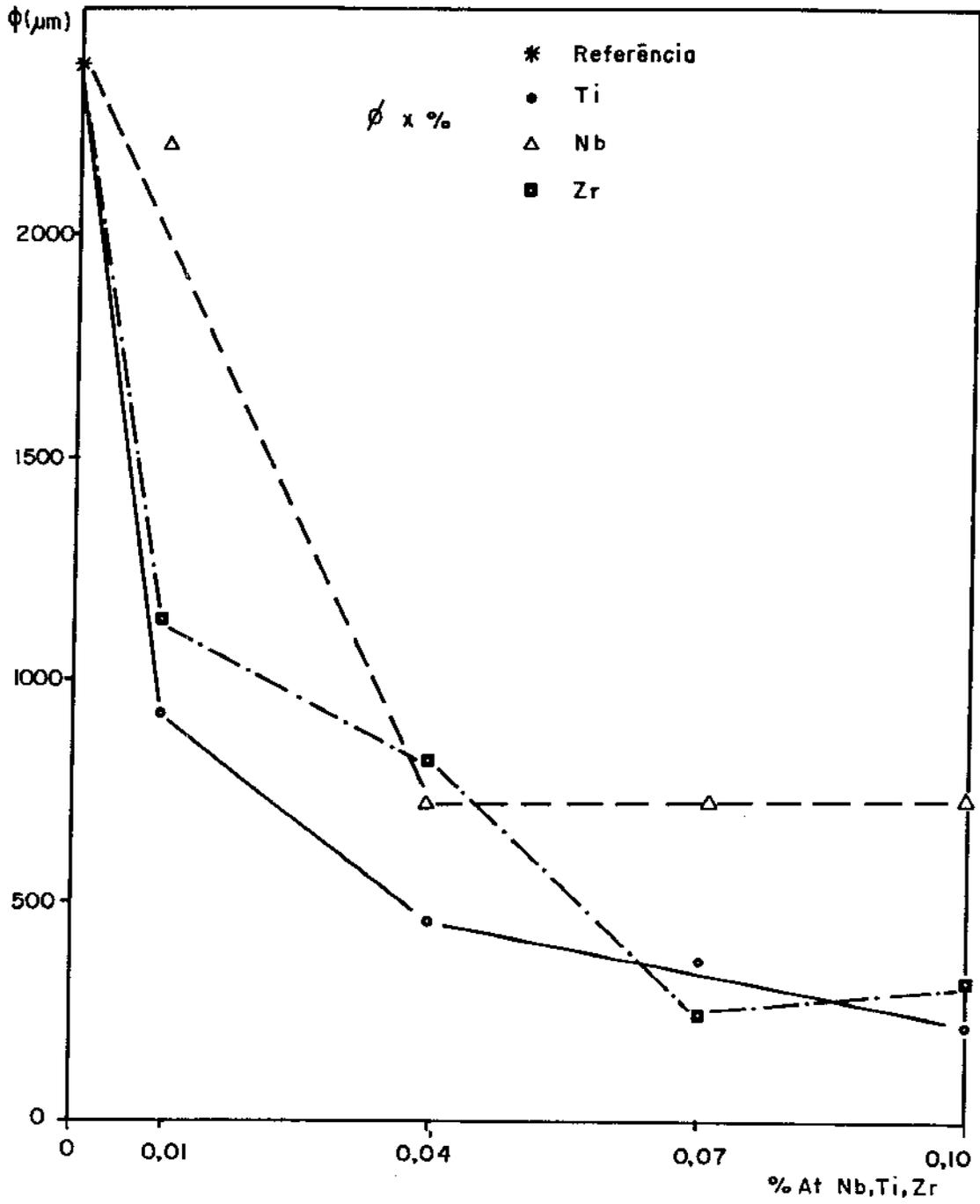


Figura 4.31 - Variação do diâmetro médio de grão do Al com o teor de Nb, Zr ou Ti adicionado.

### 3.2. CARACTERÍSTICAS MECÂNICAS

Os resultados obtidos nos ensaios de tração efetuados sobre a estrutura de Al refinado com diferentes teores dos elementos Nb, Zr ou Ti são apresentados numèricamente na Tabela 4.7 e gràficamente nas Figuras 4.32 e 4.33.

Os valores de limite de resistênciã à tração convencional, bem como de alongamento, foram calculados a partir dos valores de carga máxíma e deformação lidos diretamente nas curvas carga x deformação obtidas (tais curvas são apresentadas no Apêndice 4).

#### 3.2.1. Limite de resistênciã à tração (convencional)

Na Figura 4.32 é mostrado a variaçãõ do limite convencional de resistênciã à tração, com o teor de Nb, Zr ou Ti adicionado.

Pode-se notar que, para os três tipos de elementos utilizados, há aumento no valor de  $\sigma_{\max}$  com o aumento da sua concentraçãõ.

Para o caso do Al inoculado com Ti, os ensaios revelam uma variaçãõ contínua de  $\sigma_{\max}$  com o aumento do teor do elemento adicionado; sendo que um aumento do limite de resistênciã da ordem de 40% em relaçaõ ao do Al sem qualquer tãcnica de refino, é obtido para o maior teor de Ti utilizado.

Para o caso do Zr, um razoável aumento no valor de  $\sigma_{\max}$  pode ser obtido já para o teor de 0,01%At; para os outros teores analisados pode-se observar que o valor de  $\sigma_{\max}$  pouco se altera quando o teor de Zr adicionado ao Al aumenta de 0,01 para 0,04%At, aumentando significativamente para o teor de 0,07%At e pouco se alterando novamente para uma concentraçãõ de 0,10%At. O valor máxímo de limite de resistênciã é obtido para o Al ao qual foi adicionado 0,10%At Zr: um aumento de 46%, em relaçaõ ao valor do limite de resistênciã do Al sem qualquer tãcnica de refino.

Para o caso do Nb, o menor teor inoculado parece não produzir um, mesmo pouco, sensível efeito no limite de resistênciã à tração do Al; para os demais teores, no entanto, um significativo aumento no limite de resistênciã à tração pode ser observado. Tal efeito, embora inferior ao produzido pela adiçaõ de Zr ou Ti, re-

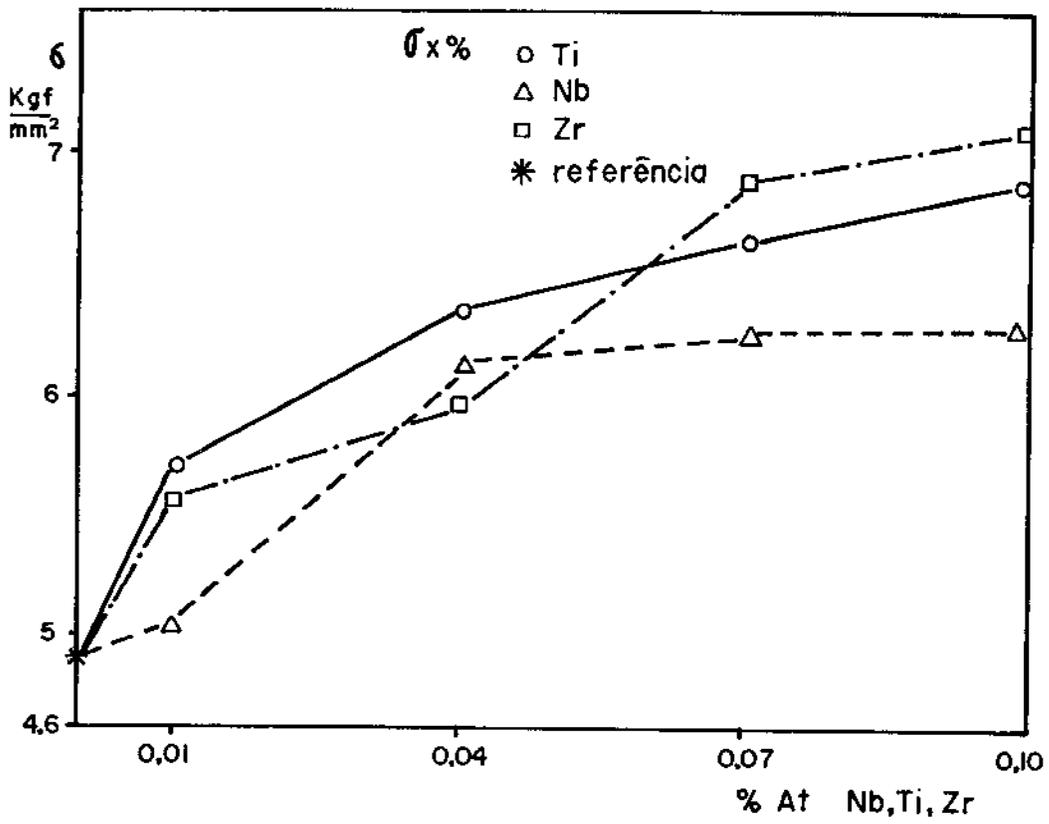


Figura 4.32 - Variação do limite de resistência à tração do Al com o teor de elemento adicionado, para os três elementos utilizados.

presenta um acréscimo da ordem de 28%, no limite de resistência à tração do Al em relação ao valor obtido para o Al sem qualquer técnica de refino. Pode ser também observado que tal acréscimo em  $\sigma_{\max}$  é já obtido para o teor de 0,04%At Nb, mantendo-se praticamente constante com o aumento do teor desse elemento adicionado.

Comparando-se as Figuras 4.31 e 4.32 pode-se notar que em ambos os casos as curvas apresentam o mesmo tipo de comportamento, sendo que os pontos de inflexão nos valores de tamanho médio de grão e nos valores de  $\sigma_{\max}$  ocorrem para os mesmos valores de teores de Nb, Ti e Zr inoculados.

### 3.2.2. Alongamento

Na Figura 4.33 é mostrada a variação do alongamento do Al inoculado com diferentes teores dos elementos Nb, Zr e Ti, com o aumento da concentração desses elementos.

Pode ser notado, pela observação da Figura, para os três tipos de elementos analisados, há aumento do alongamento com o teor adicionado.

Para o caso do Zr, uma concentração de 0,01% desse elemento no Al parece não produzir nenhum efeito no valor do alongamento medido, com relação ao alongamento do Al sem nenhuma técnica de refino. Da mesma maneira que no caso do limite de resistência à tração, o valor do alongamento, no caso da adição de Zr, apresenta pouca variação com o aumento do teor desse elemento até o valor de 0,04%At, aumentando significativamente para o teor de 0,07%At e pouco variando quando tal teor é acrescido para 0,10%At. Uma variação máxima no valor do alongamento, com relação ao Al sem qualquer técnica de refino, é obtido, no caso de adição de Zr, para o teor de 0,07%At: um acréscimo da ordem de 47% pode ser observado.

Para o caso de Al inoculado com Nb, um aumento significativo no alongamento pode ser obtido; o mais alto valor é atingido para a maior concentração de Nb utilizada: cerca de 30% maior que o alongamento do Al sem qualquer técnica de refino. Também como no caso do Zr, a adição de 0,01%At Nb praticamente nenhum efeito produz no valor do alongamento do Al, enquanto um significativo aumento (da ordem de 15%) pode ser observado quando este teor é aumentado para 0,04%At. A partir deste teor, o aumento da concentração de

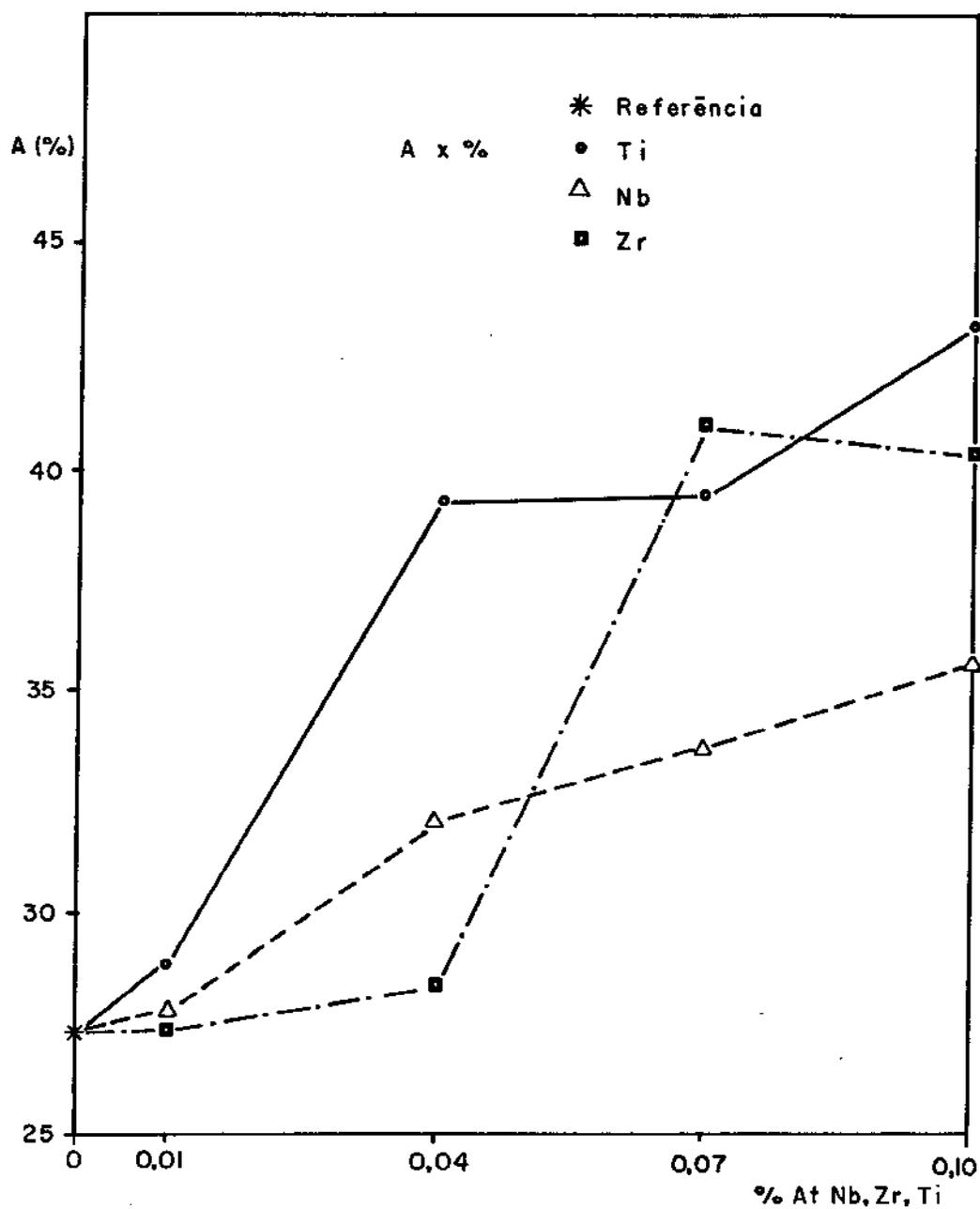


Figura 4.33 - Variação do alongamento no Al, com o teor de elemento adicionado, para os três elementos utilizados.

Nb no Al provoca um mais suave acréscimo (da ordem de 5%) no alongamento, quando se passa de 0,04 para 0,07%At; tal tendência é mantida quando o teor de Nb é aumentado de 0,07 para 0,10%At.

Para o caso do Al inoculado com Ti, a análise da Figura 4.33 revela pouca influência da adição de 0,01%At no valor do alongamento, enquanto um drástico aumento no valor desta característica mecânica é produzido quando ao Al é adicionado 0,04%At Ti (um acréscimo da ordem de 45%, com relação ao Al sem qualquer técnica de refino, é obtido). Com o posterior aumento do teor de Ti adicionado, para o valor de 0,07% não é verificada nenhuma alteração no valor do alongamento medido, o qual, no entanto, é novamente aumentado com o acréscimo do teor de Ti de 0,07 para 0,10%, quando então é verificada a máxima variação do alongamento, com relação ao valor obtido para o Al sem qualquer técnica de refino: cerca de 58%.

A análise comparativa das Figuras 4.33 e 4.31 não mostra tendências de relação entre as variações de diâmetro médio de grão com o teor de Ti adicionado, e de alongamento com esses mesmos teores, de maneira tão evidente como no caso do limite de resistência à tração visto anteriormente.

#### 4. CARACTERÍSTICAS MECÂNICAS E ELÉTRICAS DOS FIOS

Os valores do limite de resistência à tração e condutibilidade elétrica do Al ao qual foi inoculado diferentes teores dos elementos Nb ou Ti, medidos em fios no estado encruado e após tratamento térmico, são apresentados numericamente na tabela 4.8 e graficamente nas Figuras 4.34 e 4.35.

##### 4.1. LIMITE DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO (CONVENCIONAL)

Pode ser observado na Figura 4.34, em primeiro lugar, que o limite de resistência à tração em fios no estado encruado, praticamente não é alterado com relação ao Al sem qualquer técnica de refino, quando a ele são adicionados teores de Nb ou Ti até 0,10% At. Tal comportamento é mantido após tratamento térmico a 320°C durante 60 minutos.

Tabela 4.8 - Valores numéricos obtidos na avaliação de características mecânicas e elétricas de fios de Al, ao qual foi inoculado diferentes teores de Nb, ou Ti.

Elemento inoculado	SEM TRATAMENTO TÉRMICO						APÓS TRATAMENTO TÉRMICO					
	Nb			Ti			Nb			Ti		
	$\sigma_{\max}$ (kgf/mm <sup>2</sup> )	Condutibilidade Elétrica (% IACS)	Condutibilidade Elétrica (% IACS)	$\sigma_{\max}$ (kgf/mm <sup>2</sup> )	Condutibilidade Elétrica (% IACS)	Condutibilidade Elétrica (% IACS)	$\sigma_{\max}$ (kgf/mm <sup>2</sup> )	Condutibilidade Elétrica (% IACS)	Condutibilidade Elétrica (% IACS)	$\sigma_{\max}$ (kgf/mm <sup>2</sup> )	Condutibilidade Elétrica (% IACS)	Condutibilidade Elétrica (% IACS)
%At												
0,01	18,4	58,4	60,2	18,2	58,4	60,2	8,2	60,6	61,4	8,0	61,4	61,4
0,04	17,5	57,9	58,5	17,2	57,9	58,5	8,7	59,8	60,5	8,0	60,5	60,5
0,07	18,7	56,7	56,7	17,8	56,7	56,7	9,5	59,6	58,4	8,4	58,4	58,4
0,10	18,2	58,3	53,8	18,4	58,3	53,8	8,5	60,0	55,4	8,9	55,4	55,4
0,20	18,5	58,3	46,8	19,7	58,3	46,8	8,5	60,1	48,3	10,8	48,3	48,3
Referência (Al puro)	17,6	61,3					8,2	63,0				

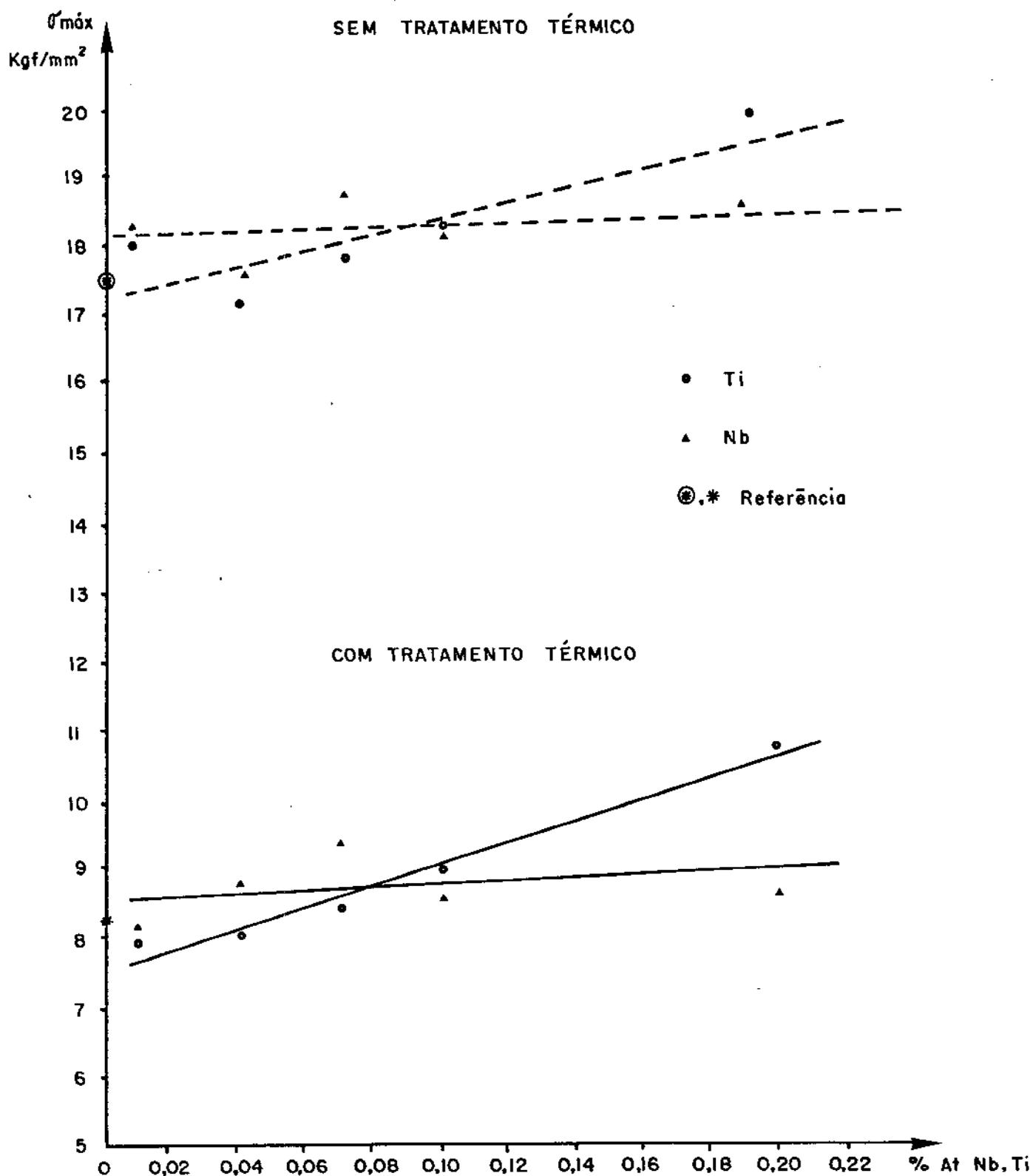


Figura 4.34 - Variação do limite de resistência à tração convencional do Al, com o aumento do teor de Nb ou Ti adicionado; para fios nos estados encruado e após tratado a 320°C por 60 minutos.

Utilizando-se o teor de 0,2%At dos elementos analisados, alguma diferença pode ser verificada nos comportamentos obtidos pela adição de Nb ou Ti. No caso do Nb, seu efeito em  $\sigma_{\max}$  de fios, com ou sem tratamento térmico, independe do teor adicionado: em todos os casos não há alteração significativa no limite de resistência do Al.

No caso de adição de Ti, pode ser observado que sua interferência no  $\sigma_{\max}$  do Al, após deformação mecânica a frio, depende do teor adicionado: teores inferiores a 0,10%At Ti, à semelhança do que ocorre pela adição de Nb, não interfere significativamente no  $\sigma_{\max}$  do Al, tanto no estado encruado como após tratamento; com o aumento do teor de Ti para 0,2%At, no entanto, pode-se observar um sensível aumento no limite de resistência à tração. Tal efeito é sentido tanto para o Al no estado encruado quanto após tratamento térmico.

Um fato interessante a ser notado, com relação ao efeito do tratamento térmico impingido ao material encruado, é que a influência dos elementos adicionados no limite de resistência à tração do Al, em função do seu teor utilizado, apresenta o mesmo tipo de comportamento para estados encruados e posteriormente recristalizados.

Pode-se depreender da observação da Figura 4.34 que, em linhas gerais, para os teores de Nb ou Ti a serem utilizados na prática para a produção de estruturas refinadas (< 0,10%At), os efeitos da adição de Nb ou Ti, no limite de resistência de fios, são muito semelhantes para os dois elementos, com uma leve tendência a melhor efeito (maiores valores de  $\sigma_{\max}$ ) para o caso do Nb.

#### 4.2. CONDUTIBILIDADE ELÉTRICA

Os valores de condutibilidade elétrica em IACS (International Annealed Copper Standard, isto é, o valor da condutibilidade do cobre recozido, a 20°C, é considerada 100%) de fios de Al inoculado com diferentes teores de Nb ou Ti são apresentados na Tabela 4.8 e Figura 4.35.

Para ambos os elementos utilizados, a adição de teores da ordem 0,01%At, já produz redução na condutibilidade elétrica do Al, da ordem de 2% para o caso do Ti e 5% no caso da adição do Nb.

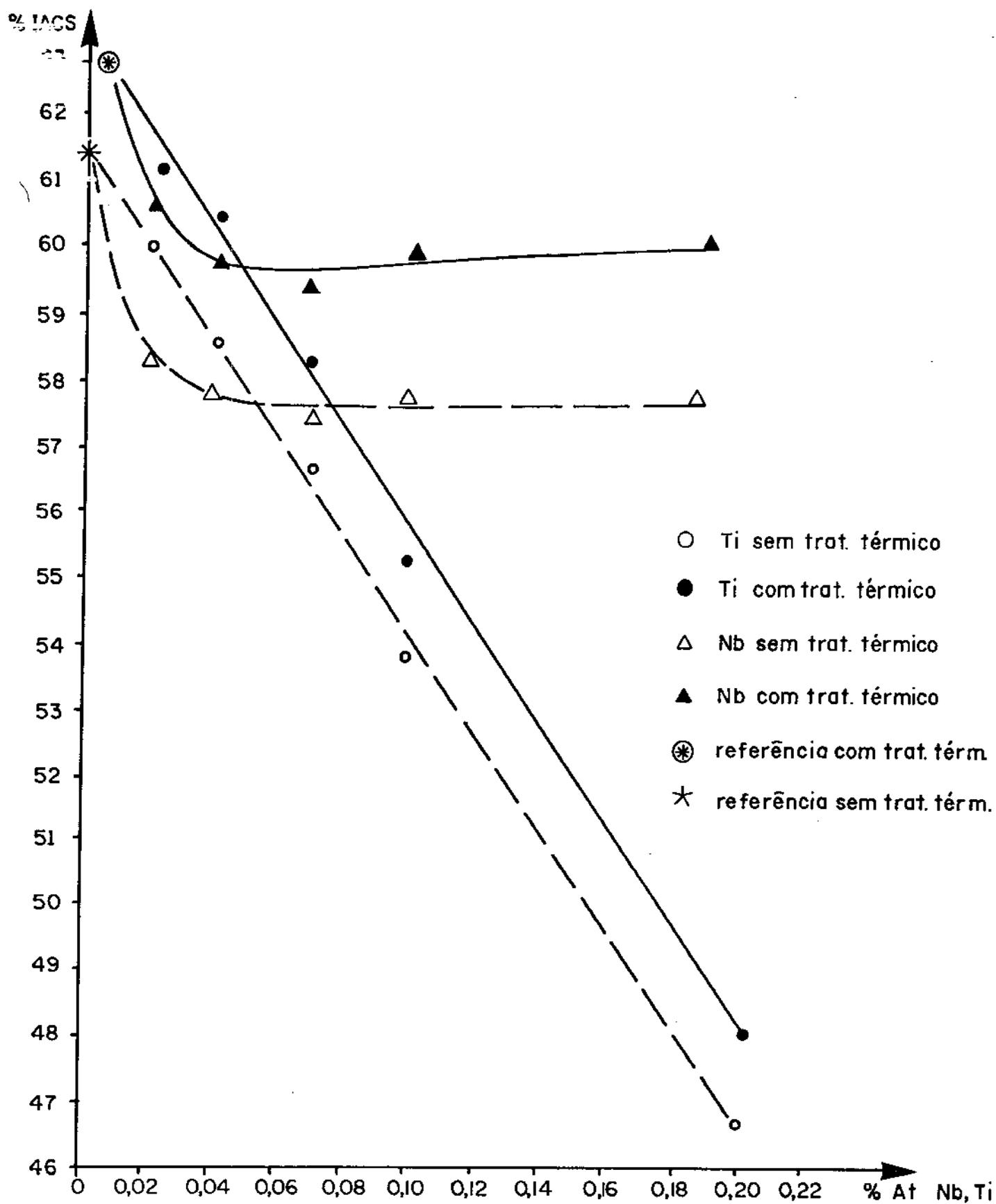


Figura 4.35 - Variação da condutibilidade elétrica de fios de Al com o teor de Nb ou Ti adicionado.

O comportamento, no entanto, da condutibilidade do Al, com o aumento do teor de elemento inoculado, se mostra diferenciado para cada um dos elementos analisados. No caso da adição de Nb, a condutibilidade apresenta uma redução da ordem de 5%, em relação à do Al sem adição, já para o menor teor do elemento adicionado, mantendo-se constante quando tal teor é aumentado até o valor máximo utilizado, 0,20%At. Tal comportamento é mantido tanto para o fio no estado encruado quanto após tratamento térmico (neste último caso a redução é da ordem de 4%, em relação à condutibilidade do Al puro).

Para o caso de adições de Ti, o menor teor utilizado, 0,01%At acarreta uma pequena redução na condutibilidade do Al (apenas 2%); tal redução, no entanto, aumenta drasticamente com o aumento do teor de Ti inoculado: uma redução de 12% na condutibilidade pode ser sentida quando da adição de 0,10%At Ti; para o máximo teor utilizado, 0,20%At, uma redução de 23-24% na condutibilidade elétrica foi ocasionada. Também no caso do Ti tal comportamento, redução da condutibilidade com o aumento do teor de elemento adicionado, é mantido após tratamento térmico dos fios de Al.

Observa-se também da Figura 4.35 que a recuperação das características condutoras do Al, resultante do tratamento térmico imposto à estrutura deformada a frio, é mais significativa para o caso da adição de Nb (a separação entre as curvas que retratam a condutibilidade nos fios encruados e após tratamento, parece ser maior no caso do Al contendo Nb ao invés de Ti).

## CAPÍTULO 5

### DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os resultados obtidos mostraram comportamentos diversos dos diferentes sais inoculados ao Al líquido, bem como efeitos distintos na estrutura resultante, tanto quanto à sua modificação quanto às suas características mecânicas e elétricas. Tal diversidade de comportamento e efeitos é discutida para os 3 elementos utilizados, para os fenômenos estudados.

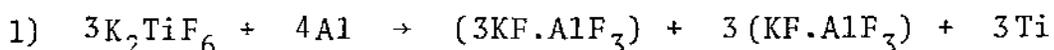
#### 1. DISSOCIAÇÃO DOS SAIS

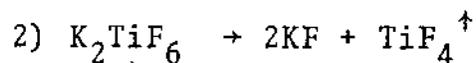
Sais halogêneos foram utilizados para a adição de Nb, Zr e Ti ao Al líquido devido às características de alta estabilidade em condições ambientais (não são higroscópicos, embora possam se oxidar, se mantidos ao ar, em recipiente aberto), e facilidade de obtenção.

Estes fatos, aliados à dados existentes sobre a possibilidade de fácil dissociação do sal  $K_2TiF_6$  em Al líquido [73,75,124] liberando Ti, com altas taxas de transferência desse elemento (segundo Eborall [73] uma taxa de transferência da ordem de 90% é obtida, enquanto Pearson [75] e Donaldson [124] obtêm valores da ordem de 95%), levaram à investigação da atuação dos sais  $K_2NbF_7$  e  $K_2ZrF_6$  como veículos para a adição de Nb e Zr ao Al líquido, à semelhança do que ocorre com  $K_2TiF_6$ .

Ainda um outro importante fator contribuiu para a escolha de tais sais halogêneos como inoculantes do Al: a maioria dos produtos da reação de dissociação do  $K_2TiF_6$  não são voláteis às temperaturas normalmente utilizadas na prática de fundição do Al, permanecendo na escória do banho.

Segundo Donaldson [124], as reações que ocorrem no Al líquido, pela introdução de  $K_2TiF_6$ , são, provavelmente, de 2 tipos:

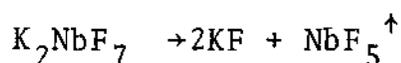




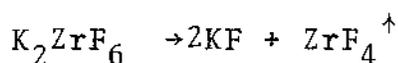
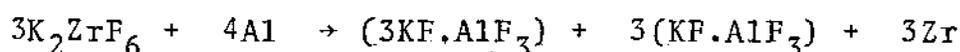
Dos produtos destas reações, somente  $\text{TiF}_4$  apresenta baixa temperatura de evaporação ( $284^\circ\text{C}$ ); os outros produtos volatilizam a temperaturas superiores a  $1500^\circ\text{C}$ .

Uma vez que a perda de Ti é da ordem de 5%, pode-se desprender a baixa quantidade de material volátil gerado ( $\text{TiF}_4$ ) quando da adição de  $\text{K}_2\text{TiF}_6$  ao Al líquido.

De maneira semelhante, as reações de provavelmente ocorrem no líquido, pela adição de  $\text{K}_2\text{NbF}_7$  e  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$ , dão origem a produtos não voláteis, conforme mostrado abaixo:



sendo que  $\text{NbF}_5$  volatiliza a  $236^\circ\text{C}$ ; e no caso do  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$ ,



com  $\text{ZrF}_4$  sublimando a  $600^\circ\text{C}$ .

Apresentando tais promissores comportamentos, os sais  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  e  $\text{K}_2\text{NbF}_7$  são adicionados ao Al líquido e sua facilidade de dissociação analisada, comparativamente ao sal  $\text{K}_2\text{TiF}_6$ .

Como toda reação química, a dissociação dos sais requerem condições termodinâmicas para sua ocorrência, possibilitados por adequada temperatura e concentração no líquido. É óbvio se pensar que altas temperaturas e baixas concentrações favoreçam a dissociação. Além disto, dadas as condições termodinâmicas, a taxa de transformação é governada pela cinética da reação.

Assim, a eficiência da transferência do Nb, Zr ou Ti ao Al líquido deve depender da temperatura de inoculação do sal correspondente, do teor adicionado e do tempo de retenção do líquido, neste estado, após adição.

No caso da adição de  $K_2NbF_7$ , a observação das Figuras 4.7 e 4.8 do capítulo anterior revela a presença de sal não dissociado, no Al sólido, em quantidades crescentes com o aumento do teor inoculado; sendo este efeito mais acentuado no caso de inoculação a  $750^\circ C$ . Também para  $750^\circ C$  o tempo de retenção não parece auxiliar a dissociação; tal fato não ocorre quando a temperatura de inoculação/retenção é aumentada: neste caso pouco sal não dissociado ocorre na estrutura final, diminuindo ainda mais sua quantidade com o aumento do tempo de retenção.

Este comportamento indica a necessidade de condições energéticas mais severas do que as dadas por uma temperatura de  $750^\circ C$ , para a dissociação do  $K_2NbF_7$ .

A análise das Figuras 4.17 e 4.18, para o caso do  $K_2ZrF_6$  e Figuras 4.25 e 4.26 para o caso do  $K_2TiF_6$ , indicam comportamentos semelhantes entre estes dois tipos de sais: uma rápida e fácil dissociação é obtida em qualquer das condições analisadas. Tal comportamento, consequência de condições energéticas passíveis de serem fornecidas pelas condições operacionais utilizadas, difere do comportamento apresentado pelo  $K_2NbF_7$ .

Tal discrepância nos requisitos termodinâmicos necessários à dissociação dos diferentes sais talvez possa ser explicada por diferentes, e mais rigorosa, para o caso do  $K_2NbF_7$ , condições termodinâmicas e/ou cinéticas, de dissociação dos diferentes sais no Al líquido. Dados a esse respeito não foram encontrados na literatura, uma vez que tanto  $K_2NbF_7$  quanto  $K_2ZrF_6$  não foram ainda utilizados com este objetivo. No entanto, um dado que talvez possa sugerir a maior facilidade de dissociação do  $K_2ZrF_6$  e  $K_2TiF_6$  em relação à  $K_2NbF_7$ , pode ser fornecido; foi observado a maior solubilidade em água, dos primeiros, com relação ao segundo, quando do processamento em laboratório de tais sais, (tal dado, no entanto, pode não ter nenhum significado, quando se trata da dissolução em outro tipo de líquido).

Em todo caso,  $K_2NbF_7$  apresentou necessidade de condições mais rígidas de dissociação que os outros dois sais analisados.

## 2. POSSIBILIDADE DE FORMAÇÃO, DISPERSÃO E DIMENSÕES DE PARTÍCULAS NbAl<sub>3</sub>, ZrAl<sub>3</sub> e TiAl<sub>3</sub>

### 2.1. Formação e Dispersão das Partículas

A dissociação dos sais, segundo reações dadas no item anterior, liberam átomos Nb, Zr ou Ti, os quais, ligando-se com seus semelhantes em ligações metálicas, permanecem em solução no líquido. Dependendo de sua concentração e das condições térmicas do sistema, é possível a formação de partículas do tipo intermetálico NbAl<sub>3</sub>, ZrAl<sub>3</sub> ou TiAl<sub>3</sub>.

A possibilidade de formação de tais partículas depende, como foi dito, de condições termodinâmicas adequadas, previstas no diagrama de equilíbrio do sistema em questão.

Os diagramas de equilíbrio Al-Nb, Al-Zr e Al-Ti disponíveis são ainda bastante imprecisos para os reduzidos teores desses elementos utilizados, principalmente no que se refere à curva de solubilidade do Nb, Zr ou Ti no Al líquido, isto é, a curva que prevê a possibilidade de formação do intermetálico de tipo XAl<sub>3</sub>. De posse dos diagramas existentes (vide Figura 2.10) e dos valores dos pontos de fusão do Nb(2468°C), Zr(1850°C) e Ti(1668°C), foram esquematisados os diagramas apresentados na Figura 5.1: inclinações diferentes na curva de solubilidade do elemento no Al líquido foram adotadas, em função dos pontos de fusão.

Nos mesmos diagramas são indicados para ilustração, os teores de Nb, Zr ou Ti utilizados.

Segundo tais diagramas, existem condições termodinâmicas para a formação de partículas NbAl<sub>3</sub>, ZrAl<sub>3</sub> e TiAl<sub>3</sub> para teores superiores a 0,04%At para o caso da inoculação de Nb e Zr e para teores superiores a 0,07%At para inoculação de Ti.

Supondo, no entanto, uma perda de Ti, Nb ou Zr, da ordem de 5%, conforme observado, para o caso do Ti por Pearson [75], Donaldson [124] e também Eborall [73], podem ser considerados hiperperitéticos os teores utilizados superiores a 0,04%At para o Nb, 0,07%At para o Zr e 0,10% para o Ti.

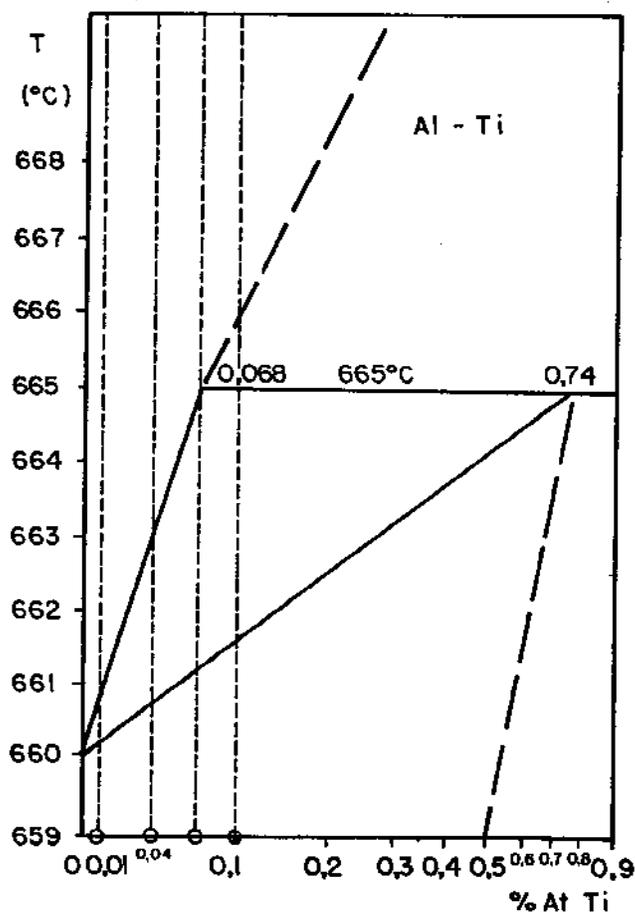
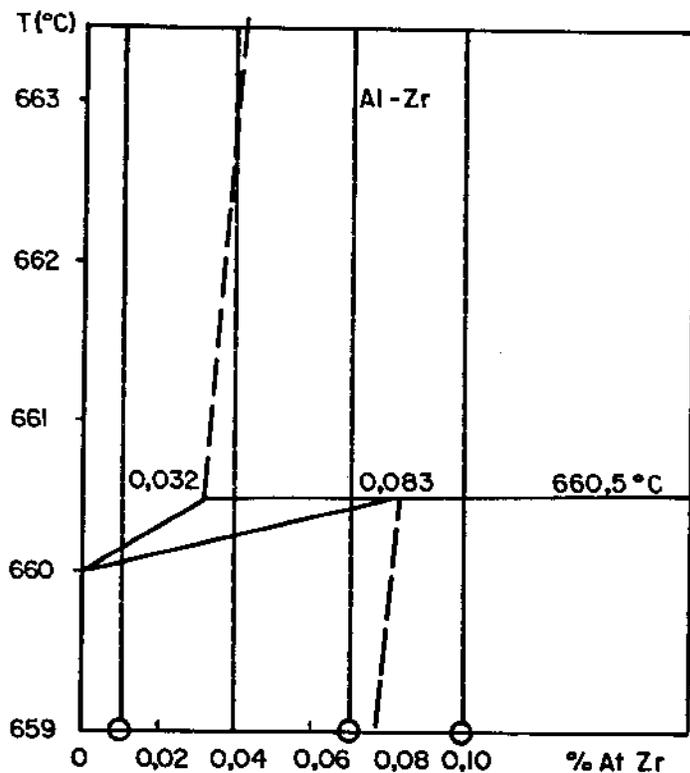
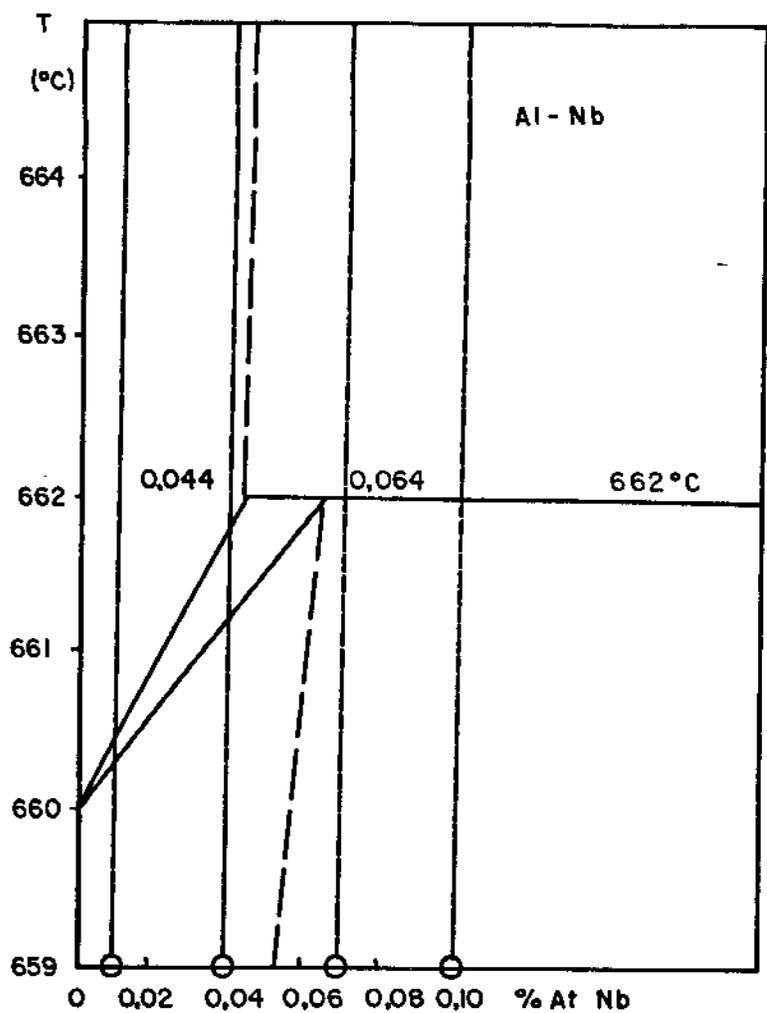


Figura 5.1: Diagramas de equilíbrio, mostrando os teores de Nb, Zr ou Ti adicionados.

- a) Al-Nb
- b) Al-Zr
- c) Al-Ti

### 2.1.1. Formação e dispersão de partículas NbAl<sub>3</sub>

A análise das microestruturas obtidas, mostradas nas Figuras 4.9 e 4.10 para o caso do Nb, revela a presença de partículas NbAl<sub>3</sub> para qualquer das porcentagens utilizadas, mesmo para 0,01%At, o que é termodinamicamente impossível, uma vez aceito como correto o valor 0,044%At como composição peritética. A observação, no entanto, da presença de partículas em colônias ao redor de sal não dissociado, isto é, em regiões de alta concentração local de Nb, explica a possibilidade de formação de NbAl<sub>3</sub> para teores médios de Nb no líquido inferiores à composição peritética.

A ocorrência de partículas em colônias é observada mesmo para o maior tempo de retenção, e para qualquer dos teores analisados, principalmente para a menor temperatura de inoculação. Este fato pode ser explicado tendo em vista a observação anterior de que tais condições não permitem uma eficiente dissociação do sal acarretando a presença de locais de alta concentração de Nb.

É conveniente se observar que, embora agitação vigorosa tenha sido imprimida ao líquido após inoculação e previamente ao vazamento em lingoteira, aglomerações de sal não dissociado ou de partículas NbAl<sub>3</sub> se fazem presentes, principalmente, como foi dito para condições desfavoráveis à dissociação do sal. A alta densidade de partículas NbAl<sub>3</sub> (4.54 g/cm<sup>3</sup>), em relação à densidade do Al líquido (2,4 g/cm<sup>3</sup> a 600°C) pode ocasionar sua aglomeração por ação de correntes geradas no líquido por agitação.

O aumento da temperatura de inoculação associada ao aumento do tempo de retenção, permitindo maior dissociação do sal K<sub>2</sub>NbF<sub>7</sub>, acarreta a presença de partículas mais dispersas e de maiores dimensões, em relação às grandes colônias observadas para o caso de inoculação a 750°C.

De maneira geral pode-se observar das Figuras que não há influência do tempo e da temperatura, para os valores utilizados, na possibilidade de formação de partículas NbAl<sub>3</sub> no Al líquido, quando é inoculado Nb: uma vez atingida a concentração adequada, NbAl<sub>3</sub> é facilmente formado, isto é, as condições termodinâmicas (variação adequada de energia livre) e cinética (vide formação já para

5 minutos após inoculação) são facilmente atingidas. As dimensões das partículas formadas, no entanto, dependem de tais parâmetros, como será analisado posteriormente, uma vez que dependem da quantidade de sal dissociado.

### 2.1.2. Formação e dispersão de partículas $ZrAl_3$

Quanto à possibilidade de formação de partículas  $ZrAl_3$ , a observação das Figuras 4.18 e 4.19 também mostra a possibilidade de sua presença para teores inferiores à composição peritética. Como também neste caso as partículas ocorrem em colônias, sua formação para teores nos quais o Zr deveria se apresentar dissolvido no Al líquido, é atribuída à altas concentrações locais devidas à má dispersão do sal (embora rapidamente se dissocie) e do Zr dele oriundo.

Tal suposição pode ser reforçada quando se observa que, em condições que favorecem a maior dissociação do sal (maior temperatura de inoculação e maior tempo de retenção) e também para teores de Zr para os quais é termodinamicamente possível a formação de  $ZrAl_3$ , tais partículas tendem a se apresentar mais dispersas.

Também no caso de inoculação de  $K_2ZrF_6$ , as condições termodinâmicas e cinéticas necessárias à ocorrência de partículas  $ZrAl_3$  detectáveis são facilmente atingidas: observou-se partículas para quaisquer das temperaturas e tempos de retenção analisados. Pode-se observar que a possibilidade de formação de  $ZrAl_3$  não depende da temperatura de inoculação e tempo de retenção, em todos os casos há formação de partículas: rapidamente o sal é dissociado e também rapidamente pode ser formado  $ZrAl_3$ .

### 2.1.3. Formação e dispersão de partículas $TiAl_3$

A análise das microestruturas apresentadas nas Figuras 4.27 e 4.28, mostra a possibilidade de formação de partículas  $TiAl_3$  em todos os casos estudados; da mesma maneira que para os outros elementos, a presença do intermetálico para teores inferiores à composição peritética é atribuída à altas concentrações locais de Ti, possibilitadas por uma má distribuição de Ti liberado do sal inoculado.

Para os maiores teores inoculados, isto é, concentrações acima da composição peritética, podem ser notadas partículas  $TiAl_3$  isoladas, fazendo supor a sua formação no seio do líquido, sem a necessidade de uma grande supersaturação de Ti no Al, como ocorre com os outros 2 elementos analisados:  $NbAl_3$  aparentemente só se forma em regiões de alta saturação, uma vez que, mesmo para os teores hiperperitéticos, se apresenta em colônias ou agrupamentos, o mesmo ocorrendo com o  $ZrAl_3$  (embora as colônias de  $ZrAl_3$  sejam menores, provavelmente indicando menor supersaturação para a formação do intermetálico).

A necessidade de supersaturações, isto é, de energias de ativação diferentes, para a formação dos diferentes tipos de intermetálicos pode ser constatada quando se observa os valores dos calores de formação para o  $TiAl_3$  (34 Kcal/mol) e para o  $ZrAl_3$  (42,4 Kcal/mol) para o  $NbAl_3$  não foi possível detetar na literatura, porém o maior ponto de fusão desse intermetálico, quando comparado aos outros dois tipos, sugere um maior calor de formação para o  $NbAl_3$ ).

Assim, a probabilidade de formação de partículas isoladas de  $TiAl_3$  no seio do líquido para teores de Ti superiores à composição peritética deve ser maior que a de formação de partículas  $ZrAl_3$  e  $NbAl_3$ . Para todos os tipos de intermetálicos, a supersaturação requerida para sua formação em líquidos contendo teores de Nb, Zr ou Ti inferiores à composição peritética, só é obtida localmente, como observado, resultando em colônias de partículas.

A presença de partículas  $TiAl_3$  para quaisquer das condições utilizadas indica também não condições rigorosas para a sua formação; assim, dadas as condições de concentração adequadas, o intermetálico  $TiAl_3$  pode ser fácil e rapidamente formado no líquido Al; independentemente da temperatura e tempo de retenção adotados.

Em todos os casos analisados, para os três tipos de elementos, partículas  $XAl_3$  (onde X=Nb, Zr ou Ti) são facilmente formadas; a reação  $3Al+X \rightarrow XAl_3$  independe da temperatura de inoculação e não requer mais do que 5 minutos para sua ocorrência, só depende da existência do teor adequado de X, isto significa teor acima da composição peritética, pelo menos localmente.

## 2.2. DIMENSÕES DAS PARTÍCULAS

A observação das microestruturas obtidas mostra uma diferença fundamental na situação de partículas  $\text{NbAl}_3$ ,  $\text{ZrAl}_3$  e  $\text{TiAl}_3$  na matriz solidificada, além da maneira como estão dispersas: suas dimensões.

### 2.2.1. Dimensões de partículas $\text{NbAl}_3$

De maneira geral partículas  $\text{NbAl}_3$  possuem maiores dimensões que  $\text{ZrAl}_3$  e  $\text{TiAl}_3$ , além de apresentarem um comportamento diferenciado dessas últimas: suas dimensões parecem ser mais dependentes dos fatores operacionais analisados do que  $\text{ZrAl}_3$  e  $\text{TiAl}_3$ , cujas dimensões e mesmo dispersão pouco se alteram com a variação da temperatura e tempo de retenção.

Tal diferenciação pode ser explicada quando se compara os diagramas de equilíbrio dos sistemas Al-Nb, Al-Zr e Al-Ti. Como a curva de solubilidade do Nb no Al líquido é mais abrupta do que nos casos do Zr e Ti, a saturação de Nb no líquido, necessária à formação de  $\text{NbAl}_3$ , ocorre a uma maior temperatura do que para a formação de  $\text{ZrAl}_3$  e  $\text{TiAl}_3$ . Assim, partículas de  $\text{NbAl}_3$  podem ser formadas no líquido imediatamente após dissociação do sal  $\text{K}_2\text{NbF}_7$ , mesmo a  $850^\circ\text{C}$  (apesar da energia de ativação, dada por uma supersaturação do líquido, requerida para a precipitação de tais partículas ser, aparentemente, como deduzido anteriormente, maior do que a necessária para a formação de  $\text{ZrAl}_3$  ou  $\text{TiAl}_3$ , é suficientemente baixa, também segundo observado anteriormente, para permitir a fácil e rápida precipitação de  $\text{NbAl}_3$ ).

Se partículas  $\text{NbAl}_3$  são formadas imediatamente no líquido, sua frequência de surgimento e dimensões são fortemente influenciadas pela temperatura de inoculação e tempo de retenção do líquido. A temperatura de inoculação fortemente influencia a dissociação do sal  $\text{K}_2\text{NbF}_7$ : seu aumento promove a formação de uma maior quantidade de partículas  $\text{NbAl}_3$  as quais, por aglomeração e coalescência têm suas dimensões aumentadas. De maneira análoga, o aumento do tempo de retenção pode promover o aumento de dimensões das partículas  $\text{NbAl}_3$  já formadas no líquido.

Assim, ao se adicionar Nb ao Al líquido na forma de  $\text{K}_2\text{NbF}_7$ , as dimensões de partículas  $\text{NbAl}_3$  presentes na matriz soli-

dificada, depende de condições operacionais que facilitem a dissociação do sal, uma vez que estas partículas são formadas imediatamente após tal dissociação.

### 2.2.2. Dimensões de partículas $TiAl_3$

Já para o caso do  $TiAl_3$ , para teores de Ti no Al líquido superiores à composição peritética, isto é, para 0,07 e 0,10% At, as partículas do intermetálico se apresentam mais isoladas e de pequenas dimensões.

A possibilidade de formação de partículas isoladas de  $TiAl_3$  no seio do líquido, para o teor 0,07%At pode indicar uma eficiência de transferência de Ti, a partir do sal  $K_2TiF_6$  maior que a observada por Eborall [73], Donaldson [124] e Pearson [75], uma vez que o líquido se comporta para este teor de Ti adicionado, como hiperperitético. Ou ainda, pode revelar uma imprecisão no diagrama de equilíbrio Al-Ti, como sugerido por Davies e co-autores [99].

A observação do diagrama de equilíbrio Al-Ti mostra uma curva de solubilidade do Ti no Al líquido bastante inclinada, significando a possibilidade de precipitação de  $TiAl_3$  para temperaturas mais baixas que as deduzidas para a precipitação de  $NbAl_3$ . Em outras palavras, o Ti permanece em solução no Al líquido em situações térmicas para as quais o  $NbAl_3$  já está formado, considerando composições hiperperitéticas em ambos os casos.

Assim, uma vez dissociado o sal  $K_2TiF_6$ , o que ocorre rapidamente em qualquer situação analisada, como visto anteriormente, o Ti tende a permanecer em solução, somente precipitando  $TiAl_3$  quando do resfriamento do líquido para a solidificação. Tal comportamento pode explicar a presença de partículas  $TiAl_3$  de pequenas dimensões (não há tempo para seu crescimento, nem coalescimento por aglomeração, mesmo considerando a alta densidade - 3,4 g/cm<sup>3</sup> -, embora menor que a do  $NbAl_3$ , em relação à do Al líquido).

Tais suposições são fortalecidas quando se observa a independência das dimensões e dispersão de partículas  $TiAl_3$  com relação ao tempo e temperatura de retenção de banhos com composição hiperperitéticas (teor de Ti maior que 0,07%At).

### 2.2.3. Dimensões de partículas $ZrAl_3$

Quanto ao comportamento, no líquido, do Zr adicionado e conseqüente forma de apresentação de partículas  $ZrAl_3$  na matriz sólida, a análise das microestruturas das Figuras 4.18 e 4.19 mostra um comportamento intermediário deste elemento em relação ao do Nb e do Ti.

Tal característica, já observada em trabalho anterior [74,117] é refletida no diagrama de equilíbrio Al-Zr: a curva de solubilidade do Zr no Al líquido é mais abrupta que a do sistema Ti-Al e menos que a apresentada pelo Nb no líquido Al.

De acordo com o observado nas Figuras 4.18 e 4.19, as dimensões de partículas  $ZrAl_3$ , para teores hiperperitéticos de Zr no Al líquido, parecem não depender do tempo de retenção, indicando que, provavelmente tais partículas são formadas no resfriamento para a solidificação, não estando presentes no líquido durante sua manutenção neste estado.

Como a temperatura de formação de partículas  $ZrAl_3$ , conforme dada pela curva de solubilidade no diagrama de equilíbrio, é maior do que no caso do  $TiAl_3$ , aqueles intermetálicos têm maior tempo para crescimento, durante o resfriamento, resultando em maiores e mais aglomeradas partículas, quando comparadas com as de  $TiAl_3$ . Tal comportamento ocorre a partir de líquidos contendo, durante a retenção, Zr totalmente dissolvido, como é o caso de retenção a  $850^{\circ}C$ . Além disso, a aglomeração e coalescência de tais partículas, mesmo na presença de agitação vigorosa previamente ao vazamento (a densidade de partículas  $ZrAl_3$  é igual a  $4,10 \text{ g/cm}^3$  também intermediária entre a densidade do  $NbAl_3$  e do  $TiAl_3$ ), é obviamente, acentuada com o aumento do teor de Zr adicionado.

Para a menor temperatura de inoculação/retenção, a presença de partículas em colônias para teores hiperperitéticos, com dimensões de partículas cujas dimensões independem do tempo de retenção, parecem confirmar a hipótese de que  $ZrAl_3$  é formado no resfriamento do líquido; neste caso o tempo de presença de partículas no líquido é menor que no caso de resfriamento a partir de  $850^{\circ}C$ , justificando suas menores dimensões quando comparadas com as obtidas neste último caso.

A observação da manutenção da solubilidade do Zr e Ti no

Al líquido para temperaturas mais baixas que a que determina o limite de solubilidade do Nb no Al (para uma mesma composição analisada), isto é, a possibilidade de existência de partículas  $NbAl_3$  no líquido em condições mais rigorosas que as de existência de partículas  $TiAl_3$  e  $ZrAl_3$ , e as consequências decorrentes desse comportamento (alteração de dimensões) estão de acordo com resultados anteriores [117]. Em tais resultados, ao ser analisada a dissolução de partículas  $NbAl_3$ ,  $ZrAl_3$  e  $TiAl_3$ , inoculados via ligas-mãe ao Al líquido, foi observada alta estabilidade, com tendência à aglomeração e coalescência, de partículas  $NbAl_3$ , enquanto  $TiAl_3$  rapidamente se dissociava no líquido, reprecipitando no resfriamento, e o  $ZrAl_3$  apresentando um comportamento intermediário: também se dissociava, embora requerendo condições mais rígidas (maior temperatura e tempo).

### 3. EFEITO DE REFINO OBTIDO

#### 3.1. POR ADIÇÃO DE Nb

O efeito de refino provocado em estruturas de Al, pela adição de Nb, e mostrado nas Figuras 4,2 e 4,3 depende, fundamentalmente, do teor desse elemento adicionado. Para quaisquer das temperaturas e tempos de retenção analisados, observa-se que para o teor hipoperitético (0,01%At Nb), não há um efeito de refino significativo, embora a formação de alguma zona equiaxial é obtida. A observação das microestruturas revela, para este teor, a presença de colônias locais de  $NbAl_3$ ; assim, o surgimento de zona equiaxial pode ser atribuída à nucleação por partículas  $NbAl_3$  eventualmente isoladas de tais colônias, por efeito da agitação impingida ao líquido previamente ao vazamento.

Além dessa hipótese, existe ainda a possibilidade de outros tipos de partículas, que não  $NbAl_3$ , atuarem como substrato, com efeito sensível quando um número não suficiente de partículas  $NbAl_3$  estiver disponível no líquido.

Ainda um outro mecanismo de refino poderia estar sendo ativado: o proposto por Ohno [36], isto é, a ocorrência de superesfriamento constitucional devido à presença de Nb pode possibilitar o desprendimento de grãos nucleados nas paredes do molde, incentivan

do a formação de zona equiaxial. Além deste, a presença de superesfriamento constitucional pode permitir a atuação do mecanismo de nucleações sucessivas proposto por Cibula [78]: outros substratos de nucleação menos potentes que o  $\text{NbAl}_3$  podem atuar, nucleando novos grãos na frente da interface sólido/líquido após iniciada a solidificação. Tais mecanismos, dependentes da presença de superesfriamento constitucional no líquido, não parecem muito viáveis ou significativos quando se analisa o diagrama Al-Nb para os baixos teores de Nb utilizados: a abertura entre linha líquiduse sólidos é extremamente reduzida, isto é, a zona pastosa é bastante limitada, não favorecendo a ocorrência de superesfriamento constitucional para um teor de Nb tão limitado quanto 0,01%At.

Portanto, a 1a. hipótese levantada, da possibilidade de separação de partículas  $\text{NbAl}_3$  de colônias, por agitação do banho, as quais podem, portanto, promover nucleação extensiva no líquido, parece ser a mais viável para a explicação do efeito observado para o teor hipoperitético.

Tal hipótese pode ainda ser reforçada quando é lembrado que partículas  $\text{NbAl}_3$  possuem alta estabilidade no Al líquido, conforme verificado em trabalhos anteriores [117, 118] (uma vez formadas tais partículas, em locais de alta concentração de Nb, elas podem sobreviver no líquido em regiões insaturadas em Nb).

Além disso, se os mecanismos que envolvem a presença de superesfriamento constitucional fossem predominantes para tão reduzido teor de Nb, um significativo e maior efeito de refino deveria ser obtido quando da adição de Zr e ainda maior para adição de Ti nesse teor, uma vez que o coeficiente de partição  $K$  ( $> 1$  para os 3 casos), decresce nesta ordem: Ti, Zr e Nb; sendo portanto maior a possibilidade de ocorrência de superesfriamento constitucional para o Ti, seguido do Zr. A observação das macroestruturas do Al inoculado com 0,01%At de Ti e Zr, no entanto, não apresentam um grau de refino maior que a obtida para o Nb.

Tais fatos não implicam, no entanto, que os mecanismos de refino pelo Nb, Zr ou Ti, que requerem a presença de superesfriamento constitucional, não sejam atuantes; principalmente com o aumento do teor do elemento no Al líquido, como será analisado adiante.

Por outro lado, a possibilidade de partículas  $\text{NbAl}_3$  atua

rem como substrato de nucleação do Al pode ser deduzida pela observação da presença de partículas em centros de grãos, conforme mostrado na Figura 5.2 (em todos os casos, sejam partículas isoladas ou colônias, os intermetálicos se apresentam no interior dos grãos de Al). Isto não implica em que todas as partículas  $NbAl_3$  observadas tenham agido como substrato e também que em todos os centros de grãos devam ser detetadas partículas: aquela que agiu como substrato pode ter sido consumida, por difusão no estado sólido, durante a solidificação ou manutenção do sólido a alta temperatura, se condições de equilíbrio forem atingidas (o que é pouco provável para o sistema Nb-Al, onde as reações são lentas, quando comparadas com as reações no sistema Al-Ti ou mesmo Al-Zr [117, 118]). A não detecção de partículas  $NbAl_3$  no centro de grãos pode ainda significar a não localização do substrato no plano de observação da amostra.

As Figuras 4.2 e 4,3 mostram um eficiente e constante efeito de refino para teores hiperperitéticos de Nb no Al líquido, isto é, para teores onde a formação de partículas  $NbAl_3$  distribuídas no líquido é termodinamicamente possível (embora a maioria das partículas observadas se apresentem em colônias, não se pode afirmar que não haja partículas dispersas e isoladas no líquido, as quais provavelmente agem como substrato de nucleação do Al).

Assim, o aumento do teor de Nb adicionado deveria acarretar um maior número de partículas  $NbAl_3$  e, conseqüentemente, se tais partículas atuam como nucleante, um maior grau de refino. No entanto, tal não ocorre: o grau de refino obtido é praticamente o mesmo para quaisquer dos teores de Nb adicionados. A análise das microestruturas correspondentes mostram, por outro lado, um aumento nas dimensões de partículas  $NbAl_3$  com o aumento do teor de Nb (efeito mais significativo para a maior temperatura de inoculação/retenção) o que no entanto não parece interferir no grau de refino obtido.

Tal comportamento pode ser explicado pela ação conjunta de dois fenômenos: em primeiro lugar, o aumento do teor de Nb produz um aumento na quantidade de partículas  $NbAl_3$  no líquido, mas o coalescimento de tais partículas, reduzindo tal quantidade, mantém constante o grau de refino; em segundo lugar e em adição à 1ª hipótese, o aumento do teor de Nb pode possibilitar a ocorrência de significativo superesfriamento constitucional, estimulando a atuação dos mecanismos propostos por Ohno [36] e por Cibula [78], compensando o efeito negativo da coalescência de partículas  $NbAl_3$ .

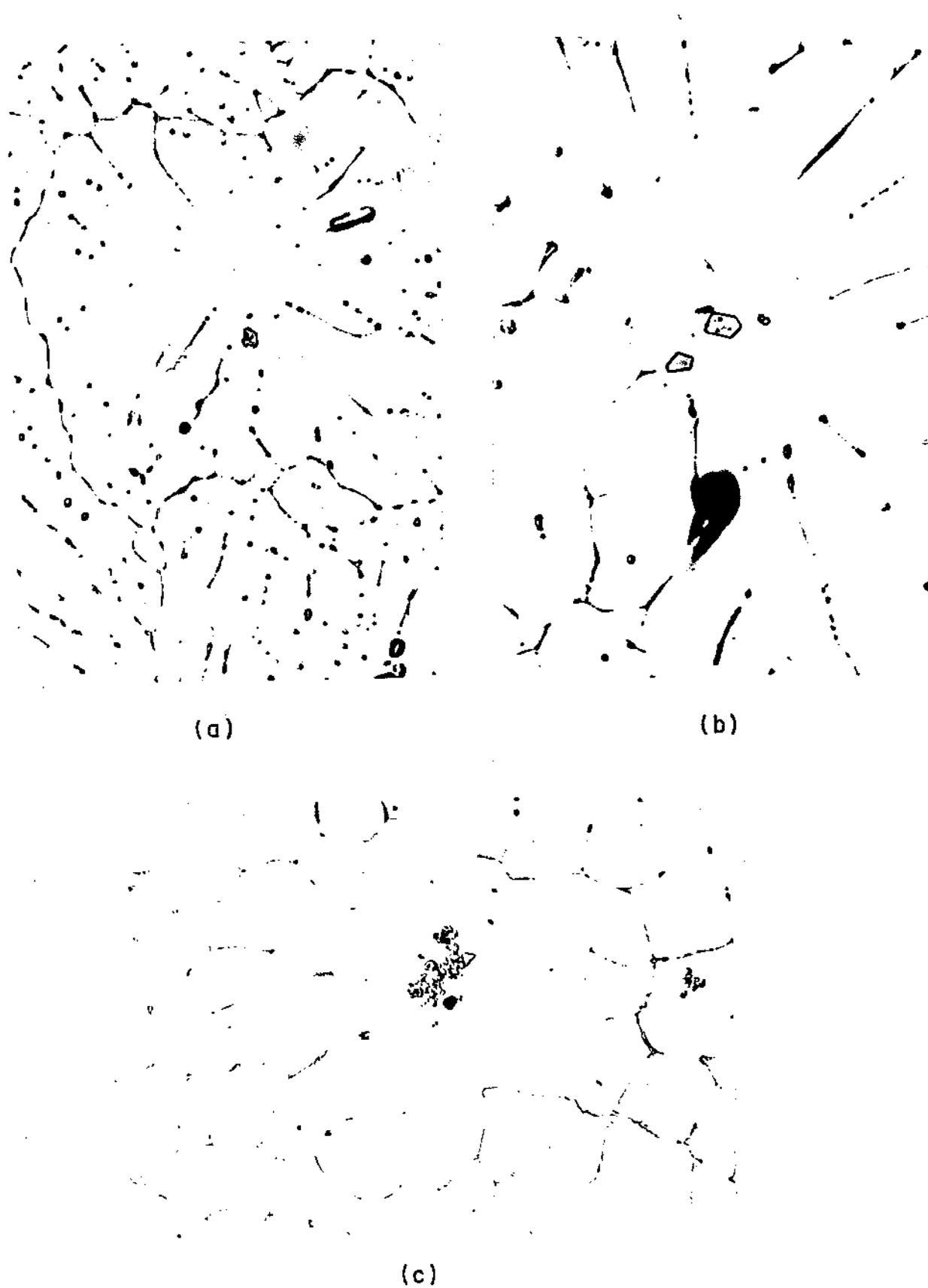


Figura 5.2 - Microestruturas de Al contendo 0,10%At Nb, mostrando a presença de partículas  $NbAl_3$  em centros de grãos. Aumentos:  
(a) 36X  
(b) 100X      Ampliação 3X na reprodução.  
(c) 72X

A importância da participação dos mecanismos comentados na 2ª hipótese é colocada em dúvida quando se observa as macroestruturas obtidas por adição de Zr ou Ti ao Al. Se a presença de superesfriamento constitucional tivesse uma significativa participação na promoção de refino, o efeito produzido por estes dois elementos (que provocam zona pastosa extensa, na solidificação do Al) não seria reduzido, conforme será avaliado adiante, com o aumento do tempo de retenção.

Ainda para o caso do Nb, pode ser observado que o efeito de refino também não depende do tempo e temperatura de inoculação/retenção, embora tais parâmetros interfiram nas dimensões das partículas  $NbAl_3$ . A manutenção do grau de refino com o aumento do tempo de retenção, a uma determinada temperatura e para uma determinada composição, faz supor a existência, no líquido, para todas as condições, de suficiente número de partículas dispersas de  $NbAl_3$  e dispersáveis quando da agitação vigorosa do líquido, para a promoção do efeito observado, independentemente da coalescência promovida. Pode-se pensar também numa atuação do superesfriamento constitucional compensando perda de efeito de refino por redução do número de partículas devido à coalescência, uma vez que tal mecanismo independe do tempo de manutenção do líquido, e ainda a presença de outros tipos de partículas agindo como substrato, no caso da não atuação de grandes partículas  $NbAl_3$  (por exemplo, NbC, segundo Cibula [78]).

Quanto ao efeito da temperatura de inoculação/retenção, pode-se observar que, embora o aumento da temperatura provavelmente promova o aumento da quantidade de partículas  $NbAl_3$  por facilitar a dissociação do sal  $K_2NbF_7$ , tal aumento não melhora o efeito de refino pois pode ser anulado pela coalescência de partículas. O resultado obtido é a manutenção do grau de refino com o aumento da temperatura de inoculação/retenção.

Assim, para o caso da adição de Nb ao Al, três mecanismos podem estar atuando na promoção de refino: a multiplicação cristalina de Ohno e a nucleação sucessiva de Cibula, por efeito de superesfriamento constitucional; a nucleação por substratos menos eficientes que  $NbAl_3$ , na ausência de atuação deste último, e a nucleação extensiva via partículas  $NbAl_3$  + reação peritética (ambos não são excludentes).

O 1º depende sòmente da composição do líquido e parece pouco atuar, principalmente para teores hipoperitéticos (neste caso o reduzido efeito é provàvelmente devido à presença de partículas separadas de colônias por agitação vigorosa do líquido, já que não foi possível a observação de outro tipo de partícula além de  $NbAl_3$ , tornando improvável a 2ª hipótese.

O 3º depende da presença, no líquido, de partículas  $NbAl_3$ : foram observadas em todos os casos. Sua quantidade aumenta com o aumento do teor de Nb adicionado e temperatura de inoculação (mais sal é dissociado), não aumentando, no entanto, o efeito de refino devido à coalescência das partículas.

O efeito de refino é mantido com o aumento do tempo de retenção, mesmo com coalescência de partículas  $NbAl_3$  (significativa para os maiores teores e mais alta temperatura) pois partículas suficientes podem ser dispersas por agitação e também à possibilidade de atuação do superesfriamento constitucional (que não é função do tempo), e de outros possíveis substratos.

O efeito, portanto, da agitação vigorosa prèviamente ao vazamento, é fundamental para o impedimento de redução do grau de refino por coalescência de partículas. Em trabalhos anteriores [117, 118] drástica redução no efeito de refino foi observado em banhos mantidos em repouso, devido à coalescência e precipitação de partículas  $NbAl_3$  de alta densidade.

### 3.2. POR ADIÇÃO DE Zr

O efeito de refino provocado pela adição de Zr ao Al, mostrado nas Figuras 4.11 e 4.12 depende, fundamentalmente, da mesma maneira que no caso do Nb, do teor do elemento adicionado. As variações no grau de refino devido ao aumento do tempo de retenção ou temperatura de inoculação/retenção não são muito significativas: para uma mesma coluna de uma ou outra matriz (Z7 ou Z8), as diferenças nas dimensões dos grãos se destacam menos que as diferenças ao longo de uma linha de tais matrizes.

Assim, analisando de uma maneira geral, pode-se observar que um significativo efeito de refino é obtido para teores hiperperitéticos de Zr inoculado (0,07%At e 0,10%At, uma vez que a composição peritética no sistema Al-Zr é dada por 0,038%At de Zr; supon

do alguma perda deste elemento, nas reações de dissociação do sal  $K_2ZrF_6$ , pode-se considerar o teor 0,04%At também hipoperitético).

Tal comportamento já faz supor a necessidade da presença de reação peritética e/ou partículas  $ZrAl_3$  para a promoção de refino. Assim, discutindo separadamente cada um dos teores utilizados, pode-se observar que, para 0,01%At Zr adicionado nenhum efeito de refino pode ser obtido.

A análise das microestruturas, no entanto, revela a presença de partículas  $ZrAl_3$ , em colônias, formadas provavelmente, como observado anteriormente, no resfriamento do líquido previamente ao vazamento. A não promoção de refino, neste caso, pode ser atribuída à baixa probabilidade de sobrevivência de partículas  $ZrAl_3$ , desprendidas de colônias quando da agitação vigorosa, no líquido insaturado com respeito ao Zr (foi anteriormente verificada [117,118] a alta taxa de dissolução de partículas  $ZrAl_3$  em Al líquido).

Deve ser considerada, também, a probabilidade de ocorrência de mecanismos ativados por superesfriamento constitucional, no caso do Zr maior que para o Nb. No entanto, tal probabilidade parece reduzida para tal teor de Zr, uma vez que nenhum efeito de refino é produzido.

Alguma possibilidade de formação de poucos grãos equiaxiais para 0,01%At Zr pode ser considerada, no caso de baixa temperatura de inoculação e para 5 minutos de retenção: tal efeito pode ser atribuído à presença de algum outro tipo de substrato presente. Segundo Cibula [78], partículas ZrC estão presentes no Al líquido, sendo mais estáveis que o intermetálico  $ZrAl_3$ , para teores de carbono no Al muito reduzido (a nível de impureza). (Não foi possível detectar partículas diferentes de  $ZrAl_3$  na matriz sólida o que, no entanto, não implica em que não tenham estado presentes para a nucleação).

O aumento do tempo de retenção ou temperatura de inoculação pode provocar a perda de eficiência de tais partículas na promoção de refino, por permitir sua dissolução ou crescimento, seguido de decantação (ZrC possui alta densidade:  $6,7 \text{ g/cm}^3$ ), o que pode explicar a redução do grau de refino observado nestes casos.

Também quando são adicionados 0,04%At Zr, isto é, um teor ainda hipoperitético, apenas um relativo efeito de refino é obtido. Partículas  $ZrAl_3$  são observadas, em colônias, isto é, em

regiões de alta concentração local de Zr. Este fato leva a crer na possibilidade de sobrevivência de poucas partículas desgarradas de tais colônias, quando da agitação, no líquido insaturado com relação ao Zr, isto é, com uma concentração abaixo da necessária para a precipitação do intermetálico. Somando-se a essa hipótese, a de que carbonetos ZrC podem estar presentes e atuantes como substrato de nucleação para o Al, o efeito de algum refino, mesmo para teores hipoperitéticos de Zr, pode ser justificado.

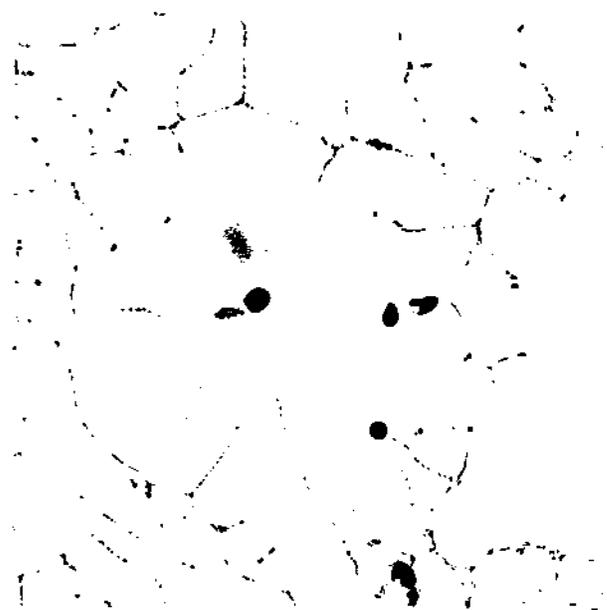
Uma vez que a presença de  $ZrAl_3$  independe do tempo de retenção e temperatura de inoculação/retenção, já que é formado durante o resfriamento do líquido, novamente o efeito de perda de refino pode ser atribuída aos requisitos de sobrevivência como partículas isoladas, do carboneto ZrC.

Também não pode ser descartada a possibilidade de incentivo à promoção de refino, à medida que o teor de Zr é aumentado, pela atuação do superesfriamento constitucional, cuja presença possibilita a nucleação por outros substratos menos potentes que o  $ZrAl_3$ .

Para o teor hiperperitético 0,07%At Zr, um significativo efeito de refino é obtido, embora uma pequena redução pode ser observada com o aumento do tempo de retenção. Sendo tal redução mais sensível para a maior temperatura de retenção, pode-se supor ainda a possibilidade de dissolução de partículas ZrC ou outros substratos, mais provável a temperaturas mais elevadas.

As microestruturas mostram agora a possibilidade de ocorrência de partículas  $ZrAl_3$  mais dispersas no líquido, podendo ocasionar, juntamente com a ação de superesfriamento constitucional e de outras partículas nucleantes, o efeito de refino observado.

A possibilidade de  $ZrAl_3$  atuar como substrato de nucleação pode ser deduzida da sua ocorrência, na matriz solidificada, em centros de grãos, conforme mostrado na Figura 5.3. Além disso, autores [20] já verificaram a ocorrência de epitaxia entre cristais  $ZrAl_3$  e Al sólido. Assim, o efeito de refino obtido pela adição de Zr em teores hiperperitéticos ao Al líquido, deve ser aumentado com o acréscimo do teor inoculado: pode ser observado um alto grau de refino obtido pela adição de 0,10%At Zr, pela possibilidade de formação de uma grande quantidade de partículas  $ZrAl_3$ , de pequenas dimensões, momentos antes da solidificação (o que justifica também o



(a)



(b)

Figura 5.3 - Microestruturas de Al contendo 0,10%At Zr, mostrando a presença de partículas  $ZrAl_3$  em centros de grãos.

Aumentos: (a) 54X      Ampliadas 3X na reprodução  
(b) 200X

maior efeito observado, para esta composição, no caso do Zr, quando comparado com a mesma composição de Nb).

Assim, para o caso do Zr, também os três mecanismos de refino podem estar atuando: a nucleação por partículas do intermetálico  $ZrAl_3$ , sempre ocorrendo com pequenas dimensões, a nucleação por outros substratos, segundo Cibula, constituídos de carbonetos  $ZrC$ ; e por efeito de superesfriamento constitucional promovido no líquido pela presença de Zr dissolvido. Tal superesfriamento possibilitaria a ocorrência do mecanismo de Ohno, bem como a nucleação sucessiva de Cibula.

Para teores hipoperitéticos, a alta solubilidade de Zr no Al não possibilita a sobrevivência de partículas  $ZrAl_3$  isoladas a partir de colônias, por agitação, no líquido insaturado; prevalecendo o efeito de nucleação por ação de outros tipos de substratos eventualmente presentes, uma vez que o superesfriamento constitucional deve ser reduzido, para tais reduzidos teores de Zr.

Para teores hiperperitéticos, a possibilidade de formação de grande quantidade de pequenas partículas  $ZrAl_3$  promove o alto grau de refino obtido nestes casos.

Em todos os casos, a redução do efeito de refino com o aumento do tempo de retenção e temperatura de retenção/inoculação, é atribuído à possibilidade de redução da atuação de outros substratos diferentes do  $ZrAl_3$ , eventualmente presentes no líquido, uma vez que a presença destas últimas partículas isoladamente, no momento da solidificação, depende somente do teor de Zr adicionado e não do tempo e temperatura de retenção.

### 3.3. POR ADIÇÃO DE Ti

O efeito de refino produzido pela adição de Ti, na forma de  $K_2TiF_6$ , ao Al líquido, na sua estrutura solidificada, o qual é observado nas Figuras 4.20 e 4.21, se mostra dependente do teor de Ti adicionado e também dos outros parâmetros analisados, ao contrário do Nb, cujo efeito é constante para teores hiperperitéticos desse elemento no líquido.

Assim, analisando para o caso do Ti, separadamente cada teor utilizado, tem-se que: para 0,01%At apenas a modificação de

uma estrutura predominantemente colunar para equiaxial grosseira é verificada. A análise das microestruturas correspondentes revelam a presença de partículas  $TiAl_3$ , em colônias, para tal reduzido teor. No entanto, a possibilidade de sobrevivência, no líquido insaturado com respeito ao Ti, de partículas isoladas quando da agitação prévia ao vazamento, é muito reduzida, uma vez que, conforme verificado em trabalhos anteriores [117, 118], partículas  $TiAl_3$  apresentam alta cinética de dissolução no Al líquido, para teores hipoperitéticos. Em tais trabalhos foi também verificado que tais partículas são menos estáveis no Al líquido do que partículas  $ZrAl_3$  e  $NbAl_3$  (nesta ordem), o que está de acordo com os diagramas de equilíbrio Al-Ti, Al-Zr e Al-Nb e também com algumas características físico-químicas desses intermetálicos (ponto de fusão, por exemplo, maior para o  $NbAl_3$ , seguido do  $ZrAl_3$  e  $TiAl_3$ ).

Assim, fica minimizada a probabilidade de promoção de refinamento por ação de partículas  $TiAl_3$ . A atuação de mecanismos que envolvem a ocorrência de superesfriamento constitucional no líquido também é comprometida para tal reduzido teor de Ti. Desse modo, o efeito de promoção de alguma zona equiaxial pode ser atribuída à presença de outro tipo de substrato, formado no líquido a maiores temperaturas que as necessárias para a formação do  $TiAl_3$ .

Segundo Cibula e outros autores [78,80,96,100,103,104] tais partículas são carbonetos  $TiC$ , formados no líquido. Se estes carbonetos forem formados em regiões de alta concentração local de Ti e C, podem sofrer dissolução no líquido durante sua retenção, o que pode explicar o efeito de redução do grau de refinamento obtido, quando é aumentado o tempo de retenção; o que é verificado para ambas as temperaturas utilizadas (o efeito de refinamento obtido para a maior temperatura e ao maior tempo de retenção é considerado aleatório).

A hipótese da perda de refinamento, com o aumento do tempo de retenção, devido à dissolução (ou mesmo ao seu crescimento, seguido ou não de decantação, no caso de sobrevivência) de outros tipos de substratos presentes no líquido, é fortalecida quando se observa a não variação das dimensões e distribuição de partículas  $TiAl_3$  com a história do banho; o que indica sua formação no resfriamento do líquido abaixo de  $750^{\circ}C$  (a mínima temperatura analisada).

Para o teor de 0,04%At Ti, ainda hipoperitético, um razoável efeito de refinamento é obtido. Ainda observando que partículas

TiAl<sub>3</sub> estão presentes na forma de colônias, independentes do tempo e temperatura de retenção, a mesma hipótese de mecanismo de refino discutida anteriormente é levantada; partículas diferentes de TiAl<sub>3</sub>, provavelmente TiC, atuam como substrato de nucleação, agora auxiliadas pela probabilidade de ocorrência de significativo superesfriamento constitucional (o qual permitiria a nucleação em substratos pouco eficientes).

O significativo maior efeito de refino obtido para teores hipoperitéticos de Ti, quando comparado com o efeito produzido pela inoculação de teores hipoperitéticos de Nb ou Zr, pode ser atribuído à contribuição do superesfriamento constitucional possibilitando a nucleação por substratos menos eficientes que o TiAl<sub>3</sub>, uma vez que o sistema Al-Ti apresenta uma zona pastosa extensa, quando da solidificação, maior que as dos sistemas Al-Zr e Al-Nb.

Também o efeito de perda da potência de refino com o aumento do tempo de retenção pode ser novamente atribuído à não atuação de substratos de nucleação, dissolvidos ou crescidos e decantados no líquido.

Um sensível aumento no efeito de refino é produzido quando teores hiperperitéticos de Ti (no caso, superiores a 0,07%At) são adicionados ao Al, em qualquer condição de temperatura e tempo de retenção, em relação às porcentagens hipoperitéticas. Partículas isoladas de TiAl<sub>3</sub> podem agora ser observadas, uma vez que sua formação no líquido, agora saturado com respeito ao Ti, é termodinamicamente possível.

Para tais teores de Ti, provavelmente os três mecanismos que possibilitam o refino estão atuando: partículas TiAl<sub>3</sub> estão presentes, bem como TiC aliado à superesfriamento constitucional (incentivado pela presença de alto teor de Ti).

Também neste caso podem ser observadas partículas TiAl<sub>3</sub> em centros de grãos, conforme mostrado na Figura 5.4, indicando a possibilidade de sua ação como substratos de nucleação do Al.

Como ainda para tais teores podem ser observados efeitos de perda da potência de refino com o aumento do tempo e temperatura de retenção (parâmetros que, no entanto, não interferem na situação de partículas TiAl<sub>3</sub>, como já observado), pode-se confirmar a atuação de outros tipos de substratos, na nucleação do Al, cuja eficiência depende desses parâmetros.

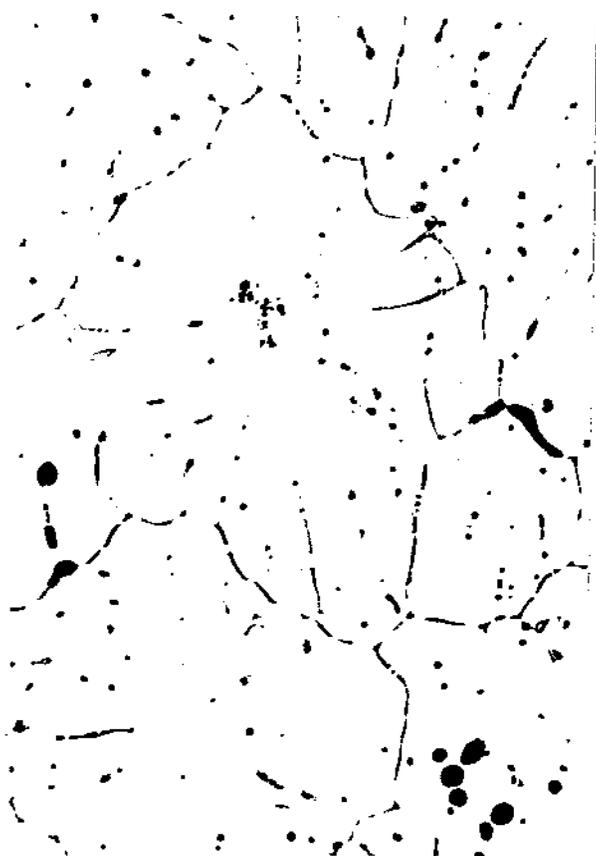


Figura 5.4 - Microestruturas de Al contendo 0,10%At Ti, mostrando a presença de partículas  $TiAl_3$  em centros de grãos. Aumento 54X. Ampliação 3X na reprodução.

Assim, para o caso da adição de Ti ao Al, os três mecanismos de promoção de refino (nucleação por  $TiAl_3$ , efeito do superesfriamento constitucional produzindo cristais desprendidos e possibilitando a nucleação por substratos menos eficientes que  $TiAl_3$ , na ausência deste, no caso provavelmente TiC) podem estar atuantes promovendo o significativo efeito de refino observado mesmo para teores de Ti nos quais a sobrevivência do intermetálico  $TiAl_3$  é termodinamicamente impossível.

A sensível, embora não drástica, perda de efeito de refino com o aumento do tempo e temperatura de retenção, observada em todos os casos, é atribuída ao único mecanismo dependente destes parâmetros: a dissolução ou decantação de outros substratos diferentes de  $TiAl_3$ .

#### 3.4. ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE OS EFEITOS DA ADIÇÃO DE Nb, Zr ou Ti

Após análise, em separado, dos efeitos de cada um dos elementos adicionados ao Al e dos mecanismos provavelmente envolvidos em cada caso, é conveniente se comentar comparativamente tais efeitos e suas causas.

Os gráficos apresentados nas Figuras 5.5 e 5.6 mostram quantitativamente e de maneira aproximada, a variação do índice de refino (IR) com o teor de elemento adicionado, nos diferentes casos. São indicados no eixo da concentração, os valores das porcentagens em peso dos elementos equivalentes às porcentagens atômicas correspondentes. Deve ser observado que, ao se adicionar a líquidos a mesma porcentagem em peso de Ti, Ni ou Zr, o número de Ti adicionados é cerca de 2 vezes maior que o número de átomos de Ni ou Zr (os pesos atômicos desses elementos são 47,9, 92,9 e 91,2, respectivamente). Assim, é incorreto se comparar potência de refino para diferentes elementos, quando utilizados nos mesmos teores em peso. A tabela 5.1 mostra as correspondências entre porcentagens em peso e porcentagens atômicas, dos elementos adicionados e a porcentagem em peso do sal requerido ou cada situação.

A Figura (5.5(a)), indicando o índice de refino obtido em Al inoculado a  $750^{\circ}C$  e vazado imediatamente após adição dos elementos Nb, Ti e Zr, mostra o melhor efeito produzido pelo Ti, em relação ao Nb e Zr (este último apresentando um comportamento intermediário). Todos os elementos, no entanto, podem ser considerados refinadores; a diferença na sua eficiência é atribuída à atua-

Tabela 5.1 - Relações entre as porcentagens atômicas e em peso de Nb, Zr, Ti utilizadas; bem como a correspondente porcentagem em peso dos respectivos sais.

Nb			Zr			Ti		
%At	%P	%P sal	%At	%P	%P sal	%At	%P	%P sal
0,01	0,03	0,10	0,01	0,03	0,09	0,01	0,02	0,09
0,04	0,14	0,50	0,04	0,13	0,40	0,04	0,07	0,36
0,07	0,24	0,80	0,07	0,24	0,75	0,07	0,12	0,60
0,10	0,34	1,13	0,10	0,34	1,00	0,10	0,18	0,90

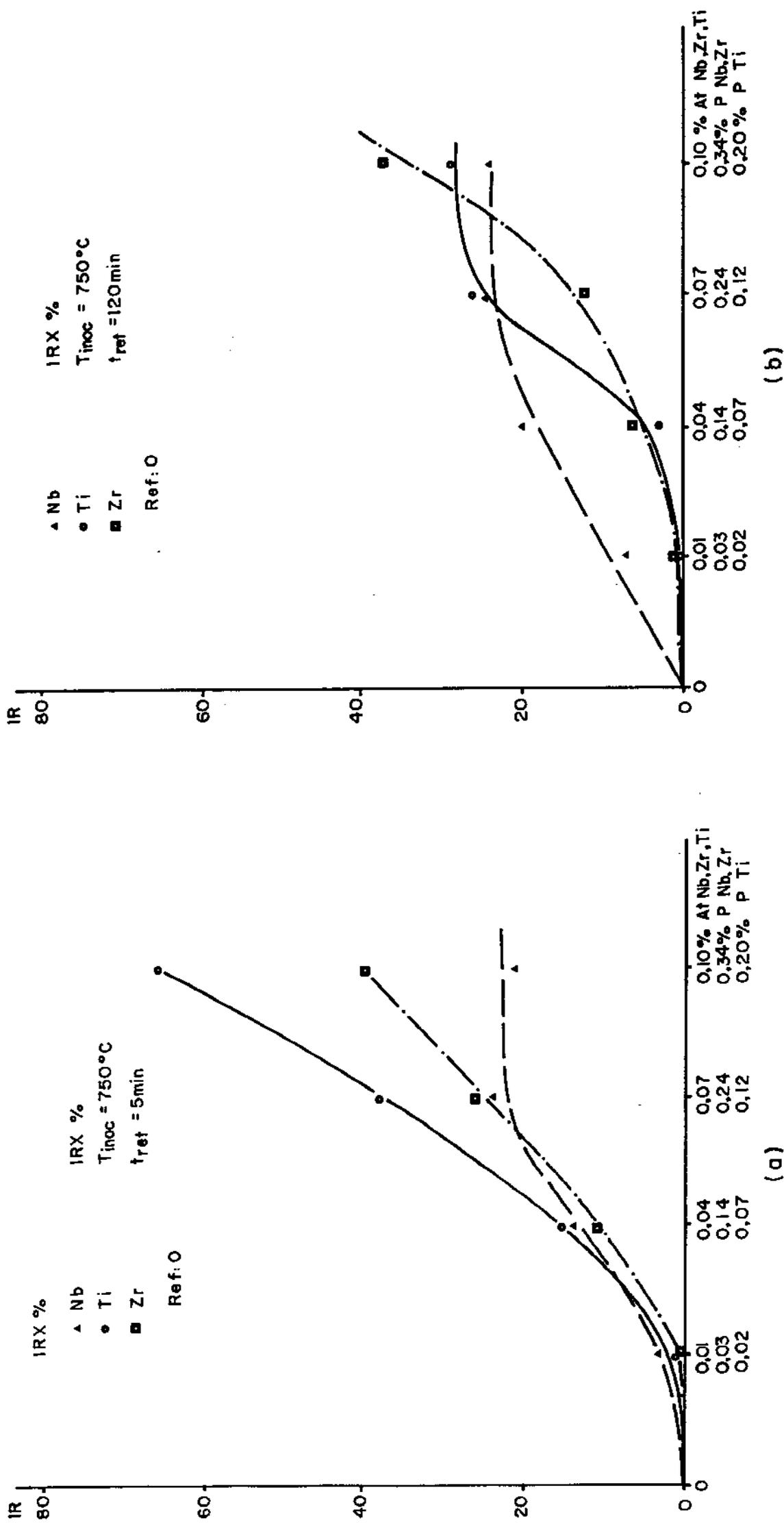


Figura 5.5 - Variação do índice de refino com o teor de elemento adicionado, para inoculação a  $750^{\circ}C$

(a) vazamento do líquido após 5 minutos após inoculação.

(b) vazamento do líquido após 120 minutos de retenção.

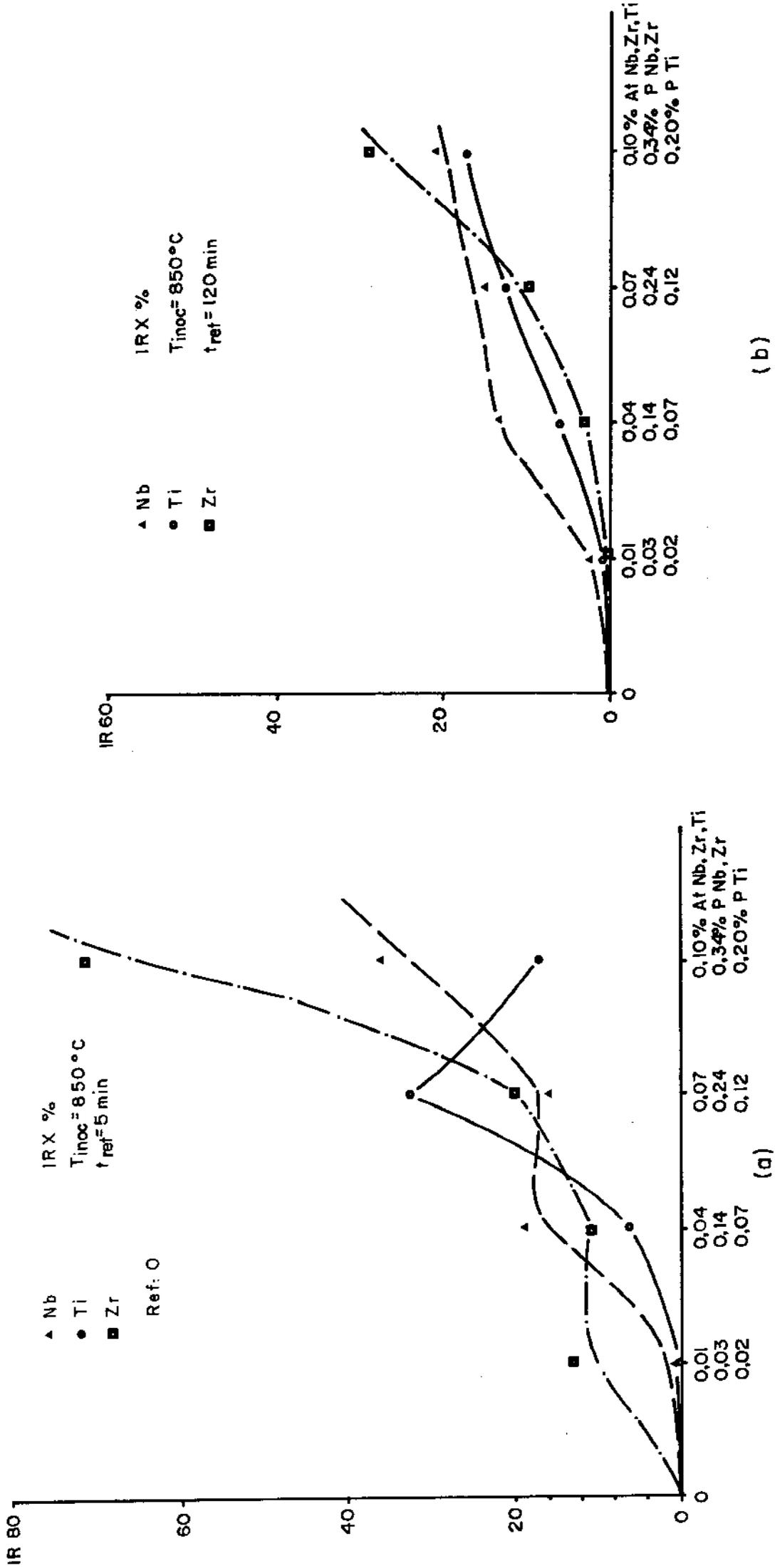


Figura 5.6 - Variação do índice de refino com o teor de elemento adicionado, para inoculação a  $850^{\circ}\text{C}$

(a) vazamento do líquido 5 minutos após inoculação

(b) vazamento do líquido após 120 minutos de retenção.

ção, em diferentes graus, dos mecanismos responsáveis pela produção de refino. No caso do Nb o mecanismo mais atuante é considerado como sendo o da nucleação por partículas  $NbAl_3$ , os outros sendo pouco significativos, dadas a possível dificuldade de formação de  $NbC$  e/ou irrelevância do superesfriamento constitucional. Tal hipótese explica a manutenção do índice de refino com o aumento do teor de Nb adicionado, como anteriormente discutido.

O maior efeito do Ti e do Zr, em relação ao do Nb é atribuído à possibilidade de atuação dos três mecanismos, neste caso. O Ti apresenta maior potência de refino que o Zr devido provavelmente à maior dificuldade de formação de partículas  $ZrC$ , aliada ao menor superesfriamento constitucional possibilitado no sistema Al-Zr, em relação ao previsto no diagrama Al-Ti.

Uma outra possibilidade de diferença de atuação pode ser pensada: diferentes potências, como substrato de nucleação, dos diferentes intermetálicos (não muito provável uma vez que a possibilidade de epitaxia entre  $TiAl_3$  e Al e entre  $ZrAl_3$  e Al foram observados por vários autores [20,110], não há dados quanto à epitaxia entre  $NbAl_3$  e Al, embora seja bastante provável tendo em vista as semelhanças entre os parâmetros cristalográficos dos intermetálicos  $TiAl_3$ ,  $ZrAl_3$  e  $NbAl_3$ ).

Além disso, se tal fator fosse relevante, o elemento cujo intermetálico fosse o mais eficiente entre Zr e Ti, seria o melhor refinador em todos os casos, independentemente do tempo e temperatura de retenção, uma vez que tais parâmetros não interferem na possibilidade da presença dos intermetálicos, como visto anteriormente; tal não ocorre, conforme pode ser observado nas Figuras subsequentes.

A Figura 5.5(b), mostra que o Nb continua agindo, após 120 minutos, como bom substrato de nucleação, com a mesma tendência apresentada na Figura anterior: manutenção do grau de refino com o aumento do teor inoculado. Além disso, há um aumento do índice de refino para baixos teores inoculados, em relação aos obtidos com o menor tempo de retenção, devido provavelmente à melhor dissociação do sal  $K_2NbF_7$  para altos tempos de retenção.

A não redução do efeito de refino com o aumento do tempo novamente fortalece a hipótese da nucleação somente por partículas  $NbAl_3$  (cuja coalescência observada é compensada pelo maior número de partículas formadas, com a melhor dissociação do sal).

A Figura ainda mostra a perda significativa de efeito de refino com o aumento do tempo de retenção, para os casos do Ti e Zr, de acordo com suposições anteriores da possibilidade de dissolução de partículas ZrC e TiC. A perda de efeito mais significativa para o caso do Ti quando comparado com a do Zr pode ser atribuída à provável mais fácil dissolução de partículas TiC em relação à ZrC (vide maior ponto de fusão de ZrC - 3540°C, contra 3140°C do TiC, e 3900°C do NbC); além da, também provável, maior dificuldade para a formação de ZrC, quando comparado com TiC.

A Figura 5.6(a) mostra o efeito de refino obtido para o Al vazado imediatamente após inoculação ocorrida a 850°C. Comparando-se com a Figura 5.5(a) observa-se o efeito da temperatura de retenção no índice de refino: o Ti perde seu efeito, possivelmente por dissolução de substratos TiC; o Zr tem seu efeito melhorado (apenas para vazamentos imediatamente após inoculação) provavelmente por ter facilitada a formação de partículas ZrC, a esta temperatura, em locais de alta concentração de Zr e C.

Pode ser observado ainda que o Nb continua mantendo seu eficiente efeito, melhorando com o aumento do teor inoculado, uma vez que mais sal pode ser dissociado a esta alta temperatura.

Neste caso, o melhor efeito é obtido pelo Zr, uma vez que, no seu caso todos os mecanismos podem estar presentes (ZrAl<sub>3</sub>, ZrC, superesfriamento constitucional significativo); para o Nb, somente um mecanismo é relevante (NbAl<sub>3</sub>) e para o Ti, também provavelmente a nucleação ocorra somente por TiAl<sub>3</sub>, podendo estar presente o mecanismo de Ohno.

Na Figura 5.6(b) o efeito do tempo de retenção a alta temperatura pode ser observado: para o caso do Nb, continua significativo o efeito de refino obtido, fato explicável pela hipótese da nucleação por, fundamentalmente, partículas NbAl<sub>3</sub>; o efeito do Zr é sensivelmente reduzido quando comparado com o efeito produzido em estruturas vazadas imediatamente após inoculação, o que pode ser atribuído à possibilidade de dissolução de partículas ZrC formadas em locais enriquecidos de Zr e C (agora melhor distribuídos com o aumento do tempo de retenção do líquido).

Para o caso do Ti, seu efeito também é drasticamente reduzido, pela possibilidade de dissolução de partículas TiC eventualmente formadas no líquido após inoculação.

Nestas condições de temperatura e tempo de retenção, o inoculante que apresenta melhores efeitos é o Nb, para todos os teores adicionados. Uma vez que partículas dos intermetálicos  $XAl_3$  estão presentes em todos os casos e que provavelmente  $TiAl_3$  e  $ZrAl_3$  são formados no líquido anteriormente à solidificação, principalmente para os teores hiperperitéticos; a reduzida eficiência do Ti e Zr como refinadores do Al nas condições indicadas na Figura 5.6(b) levam à avaliação da forte participação dos mecanismos de refino por ação de substratos diferentes do  $TiAl_3$  e  $ZrAl_3$ , aliada à presença de significativo superesfriamento constitucional, para estes 2 tipos de elementos.

Além da análise dos efeitos de refino resultante e mecanismos envolvidos quando da adição de Nb, Zr e Ti, na forma de sais, ao Al líquido, deve ser também feita a análise comparativa de tais efeitos com o provocado pela adição de produtos comerciais à base de Ti comumente empregados na prática de fundições (mostrado na Figura 4.1.b). Pode-se verificar que os resultados obtidos pela adição dos sais se apresentam, em todas as condições, superiores aos obtidos pela adição do produto comercial, em teores indicados pelo fabricante, correspondente a cerca de 0,07%At Ti.

### 3.5. REPETIBILIDADE DOS RESULTADOS

Para verificação da repetibilidade dos resultados obtidos, foram vazados novos lingotes, nas mesmas condições anteriores. Os resultados, apresentados no Apêndice 5, confirmam os efeitos de refino produzidos pela adição de Nb, Zr e Ti ao Al líquido, via sais halogêneos do tipo  $K_2NbF_7$ ,  $K_2ZrF_6$  e  $K_2TiF_6$ .

A repetibilidade desses efeitos pode ser também verificada quando se observa as macroestruturas apresentadas na Figura 4.30, relativas aos lingotes obtidos em lingoteiras cilíndricas. Pode ser observado que as mesmas tendências de promoção de refino são mantidas: um constante efeito para crescentes teores de Nb a partir de 0,04%At, e significativo aumento do grau de refino para a adição de teores hiperperitéticos de Zr e Ti, com relação a teores inferiores à composição peritética.

Pode ser notado também que tanto para o caso do Zr como para o Ti, um menor tamanho de grão é obtido para os menores teores adicionados desses elementos, em relação aos obtidos nas mes-

mas condições, em estruturas solidificadas em lingoteiras alongadas. Tal resultado talvez possa ser explicado pela presença de maiores gradientes térmicos na lingoteira de maior dimensão, facilitando a formação de partículas tipo ZrC, TiC ou outros que possam agir como substrato de nucleação do Al, no seio do líquido a alta temperatura.

Para o caso do Nb, de maneira diferente do que ocorre com Ti e Zr, não há aumento do efeito de refino, com o aumento de gradientes térmicos no líquido, pois, como discutido anteriormente, a formação de partículas NbC provavelmente exige condições energéticas mais rigorosas que as requeridas para TiC e ZrC, aliado ao fato de que, mesmo presentes partículas NbC, sua atuação como substrato é comprometida pela reduzida possibilidade de ocorrência de significativo superesfriamento constitucional no sistema Al-Nb.

As microestruturas obtidas em cada caso, mostradas na Figura 4.30 apresentam partículas  $NbAl_3$ ,  $ZrAl_3$  e  $TiAl_3$  em todas as condições, semelhantes, quanto às dimensões e distribuição, às obtidas em lingoteiras alongadas, levando a crer, portanto, que a diferenciação observada no efeito de refino quando é mudada a lingoteira, se deve a outro mecanismo que não a de nucleação por partículas  $XAl_3$ .

#### 4. CARACTERÍSTICAS MECÂNICAS DO FUNDIDO

É sabido que as características mecânicas de um material dependem fundamentalmente da facilidade de caminhamento de discordâncias em sua estrutura interna: de uma maneira geral, uma maior mobilidade desses defeitos implica em menor reação do material às solicitações mecânicas. Tal mobilidade, por sua vez, é função da macro e microestrutura do material: dimensões de grãos e, portanto, densidade de contornos de grãos, presença e distribuição de solutos, fases e precipitados presentes na matriz sólida. (Além destes fatores, Cibula [59] ainda sugere que a presença, dimensões e distribuição de microporos na estrutura podem interferir nas propriedades mecânicas do material).

Deve-se esclarecer ainda que a presença de obstáculos ao livre deslocamento de discordâncias pode acarretar diferentes acrés

cimos nas resistências mecânicas de distintos materiais: metais do tipo cúbico de face centrada em geral e o Al em particular [58, 125] pode apresentar vários planos de deslizamento e baixa energia de falhas de empilhamento, quando comparados com outros tipos de estruturas cristalinas, possibilitando a liberação de discordâncias por mudança do seu plano de deslizamento, pelo mecanismo de salto ou deslizamento cruzado. Tal mecanismo é dificultado em outros tipos de estruturas cristalinas.

Estes conceitos básicos são utilizados para o esclarecimento do comportamento observado em estruturas de Al inoculadas com Nb, Ti e Zr, quanto às suas características mecânicas.

As Figuras 4.23 e 4.33 mostram o efeito crescente no limite de resistência e alongamento do Al, com o aumento do teor de elemento adicionado. (A redução do limite de resistência do Al com o aumento de sua presença é fenômeno conhecido e sobre os quais vários autores [58,59,126] são concordantes, ao passo que a redução do alongamento com o aumento da pureza do Al é assunto de controvérsias: alguns autores [126] observam o aumento do alongamento do Al com o aumento do teor de determinados elementos (Nb, V, Ta, Cr, Mo) adicionados, enquanto outros [58] sugerem o aumento do alongamento com o aumento da pureza do Al.

No caso da adição de Nb, Ti e Zr ao Al, o mais importante efeito produzido é o da redução das dimensões dos grãos, assim deve ser analisado o efeito da adição dos elementos nas características do Al levando em consideração a modificação provocada na sua estrutura.

Assim, comparando-se as Figuras 4.32 e 4.33 com a Figura 4.31 pode-se notar que nos três casos as curvas apresentam o mesmo tipo de variação sendo os pontos de inflexão nos valores de tamanho médio de grão e nos valores de  $\sigma_{\max}$  e %A para os mesmos valores de %At de Nb, Zr e Ti.

Esta semelhança de comportamento nas curvas leva a supor que o limite de resistência do Al, bem como seu alongamento, são fundamentalmente dependentes do efeito de refino produzido pela adição dos elementos utilizados. Deve-se levar em conta que o refino de estrutura implica numa modificação também da microestrutura do material: dimensões e ramificações dendríticas, distribuição de microporos. Assim, segundo Cibula [59] e Pontoes [69] a redistribuição de poros devida ao refino da estrutura (tais poros

se apresentam com pequenas dimensões e distribuídos homogêneamente na estrutura, localizados nos contornos dos pequenos grãos, conforme mostrado na Figura 1.36) favorece a resistência do Al à solicitações mecânicas.

Ainda que seja difícil separar os efeitos da presença do elemento adicionado e da conseqüente redução no tamanho de grão provocada, nos valores de  $\sigma_{\max}$  e %A do Al, fica claro das Figuras que para tamanhos de grãos semelhantes (para os valores de concentração 0,04, 0,07 e 0,1%At Nb; 0,07 e 0,1%At Zr; 0,01%Nb e Al-referência) os valores de  $\sigma_{\max}$  não apresentam uma variação significativa, independentemente do teor do elemento, da dimensão e forma das partículas  $\text{NbAl}_3$  e  $\text{ZrAl}_3$  presentes na matriz. Este fato é mais evidente para o caso do Nb, uma vez que o crescimento significativo de partículas  $\text{NbAl}_3$  notado não parece ter efeito sobre o valor de  $\sigma_{\max}$  (desde que seja mantido constante o diâmetro médio de grão).

Tais suposições tornam-se mais significativas quando se observa a dependência de  $\sigma_{\max}$  com o diâmetro médio de grão, independentemente da adição de elementos refinadores, resultados estes obtidos em trabalho anterior da autora [127], quando analisado a variação de propriedades mecânicas do Al refinado por processo mecânico, via revestimentos voláteis do molde.

A independência dos valores de  $\sigma_{\max}$  e %A com relação às partículas do intermetálico  $\text{XAl}_3$  presentes na microestrutura, pode ser explicada se considerada a alta mobilidade de discordâncias em estruturas CFC, devida aos fatores antes comentados. As partículas presentes podem não atuar como eficientes obstáculos às discordâncias, uma vez que estas podem facilmente mudar de planos de deslizamento, liberando-se de tais partículas. Segundo Johnston [125] tal fenômeno é perfeitamente possível em metais com reduzido valor de energia de falha de empilhamento e muitos planos de deslizamento, mesmo para concentrações de elementos acima de seu limite de solubilidade na matriz considerada, isto é, mesmo quando estes elementos se apresentam como partículas discretas.

Assim, contornos de grãos podem ser obstáculos mais eficientes uma vez que separam regiões com diferentes orientações cristalográficas; tal fato, no entanto, pode não ser significativo, uma vez que planos de deslizamento no vizinho grão podem ser encontrados por discordâncias que deveriam ancorar no seu contorno. Desse modo, o

efeito de aumento no  $\sigma_{\max}$  e %A provocado pelo refino da estrutura deve ser atribuído às modificações na morfologia interna dos grãos, nas quais tem importante papel a redistribuição e consequente redução de dimensões, de poros; isto é, a proposição de Cibula [59] com o qual concorda, em trabalho recente, Pontes [69].

## 5. CARACTERÍSTICAS MECÂNICAS DOS FIOS

Uma vez analisados os efeitos de refino e a influência da adição de Nb, Zr e Ti ao Al líquido, em sua estrutura e nas características mecânicas do fundido; e observado o comportamento do Zr e seus efeitos, sempre intermediários entre os do Nb e do Ti, foram escolhidos estes dois últimos, cujos comportamentos e efeitos são, portanto, mais ilustrativos, para a análise de propriedades mecânicas e elétricas de fios de Al ao qual foi inoculado tais elementos.

Os resultados, quanto à variação do limite de resistência à tração dos fios, com o aumento até 0,10%At do teor de Nb e Ti adicionado, mostrados na Figura 4.34, indicam que a presença de tais elementos, e os seus efeitos provocados na estrutura do material, praticamente não interferem no limite de resistência do Al, no estado encruado após 98,4% de redução de área, num processo de deformação a frio; quando comparado com o valor do  $\sigma_{\max}$  do Al em qualquer adição, nas mesmas condições de deformação (uma variação máxima de 6% em  $\sigma_{\max}$  é obtida, para o valor de 0,04%At Nb, a qual pode ser considerada irrelevante dentro dos erros de ensaio).

Tendo em mente a discussão anteriormente feita acerca da relevância das dimensões de grãos e redistribuição dos poros promovida pelo refino, na obtenção de altos valores de  $\sigma_{\max}$  para o Al fundido, talvez possa ser explicada a não variação dessa propriedade com o aumento do teor de Ti e Nb, na situação de fios encruados: o trabalho a frio pode eliminar as microporosidades, anulando um fator de diferenciação entre as estruturas obtidas para os diversos teores; outro fator de diferenciação, o diâmetro médio de grão, também pode ter minimizado sua atuação como tal, uma vez que diante das tensões, distorções e defeitos produzidos na rede cristalina praticamente não tem sentido se falar em grãos e efeitos de suas dimensões em  $\sigma_{\max}$ . Assim, as deformações na rede cristalina

parecem ser a principal determinante das características mecânicas do Al contendo teores de Nb e Ti até 0,10%At, no estado encruado.

Desse modo, da mesma maneira que verificado para o fundido, o limite de resistência do Al, no estado encruado, não parece depender da presença e dimensões de partículas  $TiAl_3$  ou  $NbAl_3$ , ao menos para as quantidades e dimensões presentes para teores de Ti e Nb adicionados iguais ou inferiores a 0,10%At. O maior valor de  $\sigma_{max}$  obtido para o caso de estruturas inoculadas com 0,20%At de Ti enquanto a mesma porcentagem de Nb não introduz nenhum acréscimo no valor de tal propriedade, no entanto, pode significar a interferência de partículas  $TiAl_3$ , agora em quantidade suficiente, nos mecanismos internos de deformação. Uma vez que o aumento do teor de Ti não produz aumento significativo nas dimensões de partículas  $TiAl_3$  presentes no sólido, conforme observado nas microestruturas analisadas, deve portanto provocar a formação de maior quantidade de tais partículas, podendo acarretar assim uma maior interferência nos mecanismos de deslizamento, o que teria como consequência o aumento do limite de resistência a tração do Al.

No caso do Nb, o aumento do teor adicionado leva a um drástico aumento das dimensões de partículas  $NbAl_3$ , conforme também verificado nas análises das microestruturas anteriormente observadas. Segundo Kelly e Nicholson [128] partículas de pequenas dimensões e dispersas na matriz provocam aumento em sua resistência mecânica, enquanto grandes partículas não deformáveis (provavelmente o caso do  $NbAl_3$ , dado o alto valor de sua dureza - 49 kg/mm<sup>2</sup>, medido pelo processo Vickers, em relação à do Al - 1,8 a 2,5 kg/mm<sup>2</sup> [58]), reduzem o limite de resistência, segundo Ravi e Unkel (citação de Mondolfo [58]) por possibilitar em nucleação de trincas.

Assim, a tendência ao aumento do valor de  $\sigma_{max}$  com o aumento da quantidade de partículas  $NbAl_3$  pela adição de um alto teor (0,20%At) de Nb, provavelmente é anulada pela tendência oposta de redução de  $\sigma_{max}$  devida às grandes dimensões de tais partículas; resultando no efeito constante observado.

Quanto ao efeito do tratamento térmico ao qual foram submetidos os fios de Al, seu resultado, também mostrado na Figura 4.34, indica, ao lado da redução do limite de resistência, em todos os casos (conforme previsível, dada a recuperação e recristalização promovidas no material), uma manutenção do comportamento de  $\sigma_{max}$

com o aumento dos teores de Nb ou Ti adicionados.

Tal resultado leva a crer que a maneira como o Nb e Ti se apresentam no Al é a mesma tanto no material encruado quanto após tratamento térmico. Tal suposição pode ser fortalecida pelo fato de que provavelmente não há solubilização, com posterior reprecipitação de partículas mais finas e melhor distribuídas, do Nb nem do Ti, uma vez que em ambos os casos e para todas as concentrações utilizadas, o limite de solubilidade desses elementos na matriz de Al se situa a temperaturas superiores a  $320^{\circ}\text{C}$ , conforme diagramas de equilíbrio mostrados anteriormente.

Desse modo, a participação de partículas  $\text{TiAl}_3$  e  $\text{NbAl}_3$  no  $\sigma_{\text{max}}$  se dá provavelmente da mesma maneira como a discutida para o Al encruado: aumentando  $\sigma_{\text{max}}$  para teores de Ti maiores que 0,10% At e mantendo constante  $\sigma_{\text{max}}$  para os mesmos teores de Nb.

O aumento do limite de resistência à tração com o tratamento térmico, é, pois, atribuído à recuperação da estrutura deformada do Al. O mecanismo de recuperação e recristalização da estrutura pode ser dependente da presença de partículas na matriz, como também das dimensões dos grãos iniciais: a presença de partículas pode atrasar a recristalização [128] ao passo que pequenas dimensões de grãos iniciais (préviamente ao tratamento), podem favorecer a recristalização. Assim, o efeito positivo à recuperação e recristalização representado pela redução do diâmetro médio de grãos iniciais com o aumento do teor de elemento adicionado, pode ser anulado pelo efeito negativo da presença de maior quantidade de partículas, também devido ao aumento do teor de Nb ou Ti no Al. O resultado de tal contraposição de efeitos pode ser a manutenção do limite de resistência do Al, após tratamento térmico, independente do teor de Nb ou Ti adicionado.

Deve ser salientado aqui que tais discussões são apenas suposições, baseadas em dados e conhecimentos divulgados na literatura, uma vez que não foi feita observação de microestruturas nos fios, para uma melhor análise de fenômenos e mecanismos de deformação atuantes. Tal acurada análise é motivo de investigações em andamento, pela autora.

## 6. CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS DOS FIOS

A análise da variação de outra importante característica tecnológica, principalmente quando se trata da produção de fios condutores de eletricidade, a sua condutibilidade elétrica, com o teor de Nb ou Ti adicionado ao Al líquido, pode ser feita a partir dos resultados apresentados na Figura 4.35.

Uma drástica diferença entre o efeito produzido pela adição de Ti e o produzido pela adição de Nb pode ser observada, principalmente para teores inoculados superiores a 0,07%At, embora uma significativa redução na condutibilidade pode ser observada já para o menor teor dos elementos adicionados. É amplamente conhecido [58, 129] que a presença de átomos de soluto ou precipitados interferem na condutibilidade elétrica de um metal: a presença de soluto diminui mais drasticamente tal propriedade, ou mesmo precipitados de pequenas dimensões e finamente distribuídos, do que partículas grosseiras. Tal comportamento é atribuído à distorção apenas local da rede cristalina, ao redor de grandes partículas, enquanto átomos de soluto e pequenas partículas distribuídas na matriz perturbam, de maneira mais global, a rede cristalina.

Tal conceito básico, aliado ao praticamente desprezível efeito de contornos de grãos, segundo Mondolfo [58] e Livishits [129], entre outros autores citados por Mondolfo, na condutibilidade elétrica de metais, pode levar à explicação dos resultados obtidos: para os teores de 0,01 e 0,04%At Nb, Ti, as partículas  $NbAl_3$  e  $TiAl_3$  se apresentaram, conforme microestruturas observadas anteriormente, com semelhantes distribuição e dimensões, o que pode justificar semelhantes reduções nos valores de condutibilidade, para ambos os casos, em relação ao valor do Al sem qualquer adição.

Para o valor de 0,07%At Nb, Ti a diferença de efeitos é aumentada: para o caso do Ti, uma maior redução é observada, em relação ao efeito produzido pela mesma porcentagem de Nb. A observação das microestruturas apresentadas no capítulo anterior revela significativo aumento das dimensões de partículas  $NbAl_3$ , quando comparadas com partículas  $TiAl_3$ , supondo-se, portanto, menor interferência, no primeiro caso, na condutibilidade do Al.

Tal suposição pode ser fortalecida quando se observa a drástica redução na condutibilidade com o aumento do teor de Ti:

como discutido anteriormente, partículas  $TiAl_3$  são formadas no líquido momentos antes da solidificação, o que garante suas pequenas dimensões e boa dispersão no Al sólido, conforme pode ser observado nas micrografias apresentadas. No caso do Nb, o aumento de seu teor, leva ao aumento de dimensões de partículas  $NbAl_3$ , uma vez que são formadas no líquido a alta temperatura; a presença do Nb na forma de grandes e localizadas partículas  $NbAl_3$  pode explicar a não redução da condutibilidade do Al inoculado com altos teores de Nb.

Quanto aos efeitos do tratamento térmico na condutibilidade elétrica do Al, pode-se observar que seu aumento após o tratamento, mantém as mesmas tendências, com relação à influência do aumento do teor de Nb ou Ti, apresentadas no Al encruado.

Tal comportamento indica que o aumento na condutibilidade é devido somente à recuperação da estrutura deformada, uma vez que, como verificado anteriormente, o tratamento térmico não deve interferir na forma de apresentação de partículas  $NbAl_3$  e  $TiAl_3$  na matriz sólida.

Assim, com relação à variação da condutibilidade elétrica do Al, pela adição de Nb ou Ti, pode-se dizer que tal variação depende fundamentalmente da maneira como tais elementos se apresentam na matriz; principalmente às dimensões e distribuição de partículas  $NbAl_3$  e  $TiAl_3$ .

## CAPÍTULO 6

### CONCLUSÕES

#### 1. QUANTO À UTILIZAÇÃO DE SAIS $K_2NbF_7$ , $K_2ZrF_6$ e $K_2TiF_6$ COMO INTRODUTORES DE Nb, Zr e Ti ao Al

Os sais halogêneos de Nb, Zr e Ti analisados se mostram eficientes veículos para a introdução desses elementos, livres de impurezas e óxidos superficiais, ao Al líquido:  $K_2ZrF_6$  e  $K_2TiF_6$  rapidamente se dissociam mesmo à menor temperatura estudada, 750°C, enquanto o  $K_2NbF_7$  exige condições mais rígidas para sua total dissociação; condições estas dadas pela maior temperatura de inoculação analisada, 850°C.

Tais resultados caracterizam os sais  $K_2NbF_7$ ,  $K_2ZrF_6$  e  $K_2TiF_6$  como produtos alternativos aos comumente utilizados na prática de fundições como veículos para introdução de refinadores de estruturas de Al (ligas-mães de Ti+B e sais de Ti+B), contando com os seguintes fatores a seu favor:

- (a) maior facilidade de obtenção e menor custo de produção, quando comparado com ligas-mãe ;
- (b) não produzem quantidade significativa de vapores ao se dissociarem no Al líquido;
- (c) não requerem técnicas especiais de inoculação.

#### 2. QUANTO AO EFEITO DE REFINO PRODUZIDO

Um potente efeito de refino é obtido pela inoculação dos sais  $K_2NbF_7$ ,  $K_2ZrF_6$  e  $K_2TiF_6$ , em determinadas condições operacionais:

- (a) para o caso do  $K_2NbF_7$ , diâmetros médios de grãos da ordem de 20% do valor do diâmetro médio de grão no Al sem qualquer técnica de refino são obtidos para o teor de 0,04%At Nb, permanecendo constante com o aumento do teor adicionado, do tempo de retenção do lí

quido até 120 minutos e da temperatura de inoculação e do sal até 850°C;

- (b) para o caso do  $K_2ZrF_6$ , um eficiente efeito de refino é obtido somente para teores de Zr superiores a 0,07% At, quando são obtidos diâmetros médios de grãos da ordem de 16% do valor dos diâmetros no Al-referência; este valor é reduzido a 10% com o aumento do teor de Zr para 0,10%At. Tais efeitos são ainda reduzidos com o aumento do tempo de retenção até 60 minutos, do banho, após inoculação e prviamente ao vazamento, e com o aumento da temperatura de inoculação para 850°C;
- (c) para o caso do  $K_2TiF_6$ , um eficiente efeito de refino é também obtido somente para teores de Ti superiores a 0,07%At, quando são obtidos diâmetros médios de grãos da ordem de 10% do valor dos diâmetros no Al-referência; este valor foi reduzido a 8% com o aumento do teor de Ti para 0,10%At. Tais efeitos são ainda reduzidos com o aumento do tempo de retenção, até 60 minutos, do banho, após inoculação e prviamente ao vazamento, e com o aumento da temperatura de inoculação a 850°C.

Tais resultados viabilizam o Nb e o Zr como eficientes refinadores de estruturas de Al; sugerindo mesmo a substituição do Ti comumente empregado para esse fim, pelo Nb, tendo em vista os fatores:

- menor custo do Nb em relação ao Ti: trata-se de metal presente em grandes reservas nacionais;
- pode ser utilizado em teores inferiores aos do Ti;
- não apresenta perda de efeito do refino, com o aumento do tempo de retenção do líquido após inoculação, mesmo a altas temperaturas;
- apresentou tão bons resultados quanto os obtidos com inoculantes comerciais à base de Ti.

### 3. QUANTO AOS MECANISMOS DE REFINO ENVOLVIDOS

O efeito de refino produzido no Al pela adição de teores hipo e hiperperitéticos de Nb, Zr e Ti é provocado pela atuação de, basicamente dois fenômenos: nucleação por partículas  $XAl_3$  (onde X é Nb, Zr ou Ti) e/ou por partículas de carbonetos XC na presença de superesfriamento constitucional no líquido. A efetiva participação de um ou outro mecanismo, no entanto, depende do elemento adicionado:

- para o caso do Nb, o mecanismo mais ativo é o da nucleação por partículas  $NbAl_3$ , de alta estabilidade no líquido Al;
- para o caso do Ti, significativo superesfriamento constitucional pode ocorrer, o que aliado à reduzida energia de formação de partículas TiC e a formação de partículas  $TiAl_3$  instantes antes da solidificação, leva a crer na atuação efetiva de ambos os mecanismos;
- para o caso de Zr, este apresenta comportamento intermediário entre o do Ti e o do Nb, com relação à possibilidade de formação de partículas ZrC e  $ZrAl_3$ , bem como de comportamento de tais partículas no Al líquido; tais fatos, aliados ainda à possibilidade de ocorrência de superesfriamentos constitucionais também intermediários, leva a crer na atuação, neste caso, dos dois mecanismos, com maior eficiência talvez de nucleação via partículas  $ZrAl_3$ .

Quanto ao mecanismo de separação de cristais da parede do molde, proposto por Ohno [36], não foi possível, nas experiências efetuadas, comprovar ou descartar a possibilidade de sua atuação.

### 4. QUANTO ÀS CARACTERÍSTICAS MECÂNICAS DO FUNDIDO

Em todos os casos, a adição dos elementos Nb, Zr e Ti, em teores inferiores ao 0,10%At, provocaram um aumento no limite de resistência à tração convencional e alongamento do fundido. Tal au

mento é claramente dependente do efeito de refino produzido na estrutura, e suas consequências em termos de estrutura interna, como redistribuição de vazios de contração; e não parece depender da presença, por si, do elemento adicionado, da distribuição e dimensões de partículas  $NbAl_3$ ,  $ZrAl_3$  e  $TiAl_3$  presentes na matriz de Al.

Acréscimos da ordem de 45% no valor do limite de resistência à tração e 55% no alongamento, com relação aos valores dessas características no Al sem qualquer técnica do refino, são obtidos para as estruturas mais fortemente refinadas.

## 5. QUANTO ÀS CARACTERÍSTICAS MECÂNICAS DOS FIOS

A presença dos elementos Nb, Zr e Ti em concentrações inferiores a 0,10%At, e seus efeitos na micro e macroestruturas do Al não provocam sensível aumento no limite de resistência à tração desse metal, quando trabalhado a frio, na forma de fio, em relação ao do Al sem qualquer adição, nas mesmas condições de encruamento.

Para concentrações desses elementos superiores a 0,10%At, o limite de resistência aumenta com o aumento da quantidade de pequenas e dispersas partículas do tipo  $TiAl_3$  presentes na matriz; permanecendo constante com o aumento de dimensões de partículas  $NbAl_3$ .

Para o caso de fios tratados termicamente, o mesmo comportamento do limite de resistência à tração é observado; havendo uma idêntica redução no seu valor para todos os casos.

## 6. QUANTO À CONDUTIBILIDADE ELÉTRICA DOS FIOS

A presença de Nb em concentrações na faixa de 0,04%At a 0,20%At produzem uma redução da ordem de 4% na condutibilidade (em IACS) do Al de grau EC (Electrical Conductor).

A presença de Ti produz uma drástica e crescente redução na condutibilidade do Al, com o aumento de sua concentração. Para teores de Ti da ordem de 0,07%At (teores utilizados na prática de fundições, segundo instruções de catálogos de fabricantes de produ

tos à base de Ti para refino do Al), uma redução de 8% na condutibilidade é provocada.

Tais efeitos são mantidos após tratamento térmico.

### SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES

Nenhum trabalho, de qualquer espécie, pode ser considerado terminado, em qualquer tempo. Desse modo, entre as possibilidades de investigação que se abrem a partir das muitas dúvidas que ficaram do presente trabalho, posso sugerir algumas:

- 1) Aumentar o efeito de refino produzido pelo  $K_2NbF_7$ , e  $K_2ZrF_6$ , pela adição conjunta de sais de Boro, já que, à semelhança do que ocorre pela adição de Ti+B, quando partículas  $TiB_2$  podem atuar como nucleantes do Al, também  $NbB_2$  e  $ZrB_2$  poderiam ser formadas.
- 2) testar outros tipos de sais, com diferentes elementos halogêneos, como  $Na_2NbF_7$  e  $Na_2ZrF_6$ , uma vez que, sendo o peso molecular do sódio, Na, menor que do potássio, K, a quantidade em peso do sal a ser adicionada ao Al líquido seria menor, gerando menor quantidade de vapores;
- 3) testar outros elementos de transição, como Ta (tântalo), Cr (Cromo), V (vanádio); W (tungstênio) etc, como refinadores do Al.
- 4) analisar propriedades mecânicas e elétricas do Al inoculado com Nb, Zr e Ti na forma de ligas-mães e comparar com os resultados obtidos neste trabalho;
- 5) analisar com cuidado como partículas de intermetálico  $XAl_3$  interferem nos mecanismos de deformação e recuperação de estruturas de Al;
- 6) testar efeito de adição de refinadores em propriedades relevantes para o Al a ser utilizado como fios condutores; por exemplo fluência;
- 7) adaptar o método de inoculação de sais à processos de lingotamento contínuo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GASKELL, R.D. - "Introduction to Metallurgical Thermodynamics" - McGraw Hill, USA, 1973.
- [2] REED-HILL, R.E. - "Princípios de Metalurgia Física" - Cia Editorial Continental, S.A. - México, 1974.
- [3] FROST, B.R.T. - Progress in Metal Physics - 5, 1954, p. 96.
- [4] NACHTRIEB, N.H. - ASM Seminar in Liquid Metals and Solidification, 1958, p. 49.
- [5] CHALMERS, B. - "Principles of Solidification", John Wiley & Sons, New York, 1964.
- [6] BRICK, R.M.; GORDON, R.B.; PHILLIPS, A. - "Structure and Properties of Alloys" - McGraw Hill Book Co, 1965.
- [7] VOLMER, M.; WEBER, A. - "Z. Phys. Chem. 1926, v. 119, p. 227.
- [8] BECKER, R. e DÖRING, W. - Ann. Phys., 1935, v. 24, p. 719.
- [9] TURNBULL, D.; FISHER, J.C. - Journ Chem. Phys., 1949, v. 17, p. 71.
- [10] HOLLOMAN, J.H. e TURNBULL, D. - Progress in Met. Phys., 1953, v. 4, p. 333.
- [11] TURNBULL, D. - M. Metals, 1950, v. 188, p. 1144.
- [12] TURNBULL, D. - J. Chem. Phys. 1950, v. 18, p. 198.
- [13] VOLMER, M. - Z. Elektrochem., 1929, v. 35, p. 555.
- [14] DAVIES, G.J. - "Solidification and Casting" - Applied Science Publ., London, 1973.

- [15] HUGHES, I.C.H. - Progress in Cast Metals, Inst. Metallurgists, London, 1971.
- [16] CHADWICK, G.A. - Metals and Materials, 1969, v. 3, p. 77.
- [17] CROSLY, P.B., DOUGLAS, A.W., MONDOLFO, L.F. - Proceedings of the Conference on the solidification of Metals, ISI Publication n° 110, 1967, p. 10.
- [18] GLIKSMAN, M.E., Childs, W.J. - Acta Metal, 1962, v. 10, p.925.
- [19] BRAMFITT, B.L. - Metall. Trans. 1970, v. 1, p. 1987.
- [20] MARCANTONIO, J.A.; MONDOLFO, L.F. - Journ. of Inst. of Metals, 1970, v. 98, p. 23.
- [21] ASBOLL, K.; RYUM, N. - Journ. of Inst. Met. 1973, v. 101, p. 212.
- [22] FLETCHER, N.H. - J. Chem. Phys., 1963, v. 38. p. 237.
- [23] FLEMINGS, M.C. - "Solidification Processing" - McGraw Hill Book Co., New York, 1974.
- [24] LOMMEL, J.M.; CHALMERS, B. - Trans. of AIME, junho 1959, v. 215, p. 499.
- [25] JACKSON, K.A.; CHALMERS, B. - Canadian Journ. of Physics, 1956, v. 34, p. 473.
- [26] DARBY, J.B. et al - Trans. of AIME, fevereiro 1963, v. 227, p. 179.
- [27] LAITINEN, H.A. - "Chemical Analysis - an Advanced Test and Reference" McGraw Hill Book Co, 1960.
- [28] TURNBULL, D. - Acta Met. 1953, v. 1, p. 684.
- [29] NIELSEN, A. - Acta Chem. Scand., 1958, v. 12, p. 951.

- [30] JACKSON, K.A. - Liquid metals and solidification, ASM, Cleveland 1956, p. 174.
- [31] JACKSON, K.A. - J. Crystal Growth, 1968, v. 3-4, p. 507.
- [32] JACKSON, K.A. - J. Crystal Growth, 1969, v. 5, p. 13.
- [33] VOLMER, M. e MANDER, M. - Z. Physik. Chem., 1931, v. A154, p.97.
- [34] BURKE, J. - "The Kinetics of Phase Transformations in Metals" - Pergamon Press, London, 1965.
- [35] WINEGARD, W. C. - "An Introduction to the solidification of Metals" - publicado por The Institute of Metals, 1964, London.
- [36] OHNO, A. - "The Solidification of Metals" - Chijin Shokan, Co. Ltd. - 1976, Japan.
- [37] COTTRELL, A.H. - "An Introduction to Metallurgy", Edward Arnold Publ., Ltd. London, 1968.
- [38] HENZEL, F.R. - Trans. AIME, 1937, v. 124, p. 300.
- [39] BOWER, T.F. e FLEMINGS, M.C. - Trans. AIME, 1967, v. 239, p. 216.
- [40] BILONI, H. e MORANDO, R. - Trans AIME, junho 1968, v, 242, p. 1121.
- [41] OHNO, A. - Trans. of The Iron and Steel Inst. of Japan, 1970, v. 10, p. 459.
- [42] CAMPOS Fº, M.P. e BILONI, H. - Metalurgia ABM, Dez 1971, v. 27, nº 164, p. 871.
- [43] WALTON, D. e CHALMERS, B. - Trans. of AIME, junho 1959, v. 215 p. 447.
- [44] BILONI, H. - ISI Publ. nº 110, 1967, p. 75.

- [45] BILONI, H. e CHALMERS, B. - Trans. AIME, 1965, v. 233, p. 373.
- [46] SOUTHIN, R.T. - Trans. AIME, Fev. 1967, v. 239, p. 220.
- [47] CAMPOS F<sup>o</sup>, M.P.; DAVIES, G.J. - "Solidificação e Fundição de Metais e suas ligas" - Editora da USP, 1978.
- [48] WINEGARD, W.C.; CHALMERS, B. - Trans. ASM, 1953, v. 46, p. 1214.
- [49] CHALMERS, B. - Journ. of Australian Inst. of Metals, Agosto, 1963, v. 8, n<sup>o</sup> 3.
- [50] BILONI, H.; CHALMERS, B. - J.of Mat. Science, 1968, v.3, p.139.
- [51] JACKSON, K.A.; HUNT, J.D.; UHMANN, D.R.; SEWARD, T.D. - Trans. AIME, Fev. 1966, v. 236, p. 149.
- [52] OHNO, A.; MOTEGI, T.; SODA, H. - Trans. of the Iron and Steel Inst. of Japan, 1971, v. 11, p. 18.
- [53] LANE, D.H.; CUNNINGHAM, J.W.; TILLER, W.A. - Trans. of Metall. Soc. of AIME, Dez. 1960, v. 213, p. 985.
- [54] HUNT, J.D.; JACKSON, K.A. - Journ. of Appl. Physics, janeiro 1966, v. 37, p. 254.
- [55] SOUTHIN, R.T. - Journ. of Inst. of Metals, 1966, v. 94, p. 401.
- [56] OHNO, A.; MOTEGI, T.; SHIMIZU, T. - J. Japan Inst. of Metals, 1982, v. 46, n<sup>o</sup> 5, p. 554.
- [57] CIBULA, A. - Anais do Inst. of Metals Conference on Grain Control, University of Sussex, Março 1969, p. 22.
- [58] MONDOLFO, L.F. - "Aluminium alloys - structure and properties" - Butterworths, 1976, London.
- [59] CIBULA, A.; RUDDLE, R.W. - Journ. of the Inst. of Metals, 1944-50, v. 76, p. 361.

- [60] SMALLMAN, R.E. - "Modern Physical Metallurgy" - Butter worths, London, 1970.
- [61] SPITTLE, J.A., DELLAMORE, G.W.; SMITH, R.W. - Proceedings of the "Conference on the Solidification of Metals", ISI Publication nº 110, 1967, p. 318.
- [62] FEEST, E.A. - Metalurgia ABM, janeiro 1974, v. 30, nº 194, p. 19.
- [63] DUWEZ, P.; WILLENS, R.H. - Trans. of Met. Soc. of AIME, 1963, v. 227, p. 362.
- [64] COLE, G.S.; BOLLING, G.F. - Trans. Met. Soc. of AIME, 1967, v. 239, p. 1824.
- [65] ARRUDA, A.C.F. - Tese de doutorado em Engenharia Mecânica, defendida na FEC/UNICAMP em 1978.
- [66] SOUTHIN, R.T. - Proceedings of the "Conference on the Solidification of Metals", ISI Publication nº 110, 1967, p. 305.
- [67] RICHARDS, R.S.; ROSTOKER, W. - Trans. ASM, 1956, v. 48, p. 885.
- [68] CUPINI, N.L. - Tese de doutorado em Engenharia Mecânica, FEC/UNICAMP, 1978.
- [69] PONTES, P.S. - Tese de mestrado em Engenharia Mecânica, FEC/UNICAMP, 1981.
- [70] COLE, G.S.; BOLLING, G.F. - Trans. of Met. Soc. AIME, 1966, v. 236, p. 1366.
- [71] JOHNSTON, W.C. et alli - Trans. Met. Soc. AIME, 1965, v. 233, p. 1856.
- [72] DE PIERRE, V.; BERNSTEIN, H. - The iron age, janeiro 1949, v. 20, p. 67.

- [73] EBORALL, M.D. - J. of Inst. of Metals, 1949/50, v. 76, p. 295.
- [74] ROBERT, M.H.; LUCAS, M.A.R.; CUPINI, N.L. - Anais do 5º CBCIMAT, 1982, v. 1, p. 371.
- [75] PEARSON, J.; JONES, G.P. - Metall. Trans. junho, 1976, v. 7B, p. 223.
- [76] LIHL, F.; NACHTINGALL, E.; PIESSLINGER, G. - Z. Metallkde, 1960, v. 51, H 10, p. 580.
- [77] WARR, B.D.; DELAMORE, G.W.; SMITH, R.W. - Metall. Trans., 1975, v. 6B, p. 625.
- [78] CIBULA, M.A. - Journ. of the Inst. of Metals, 1949-50, v. 76, p. 321.
- [79] OHNO, A.; MOTEGI, T. - AFS Cast Metals Research Journal, maio 1975, v. 11, nº 2, p. 45.
- [80] BERNSTEIN, H. - Trans. of AIME, Journ. of Metals, maio 1954, p. 603.
- [81] CAMPOS Fº, M.P.; PIRES, O.S. - Metalurgia ABM, março 1973, p. 157.
- [82] MORALES, A.; M.E. GLICKSMAN, BILONI, H. - Proceedings of the International Conference on Solidification and Casting", Sheffield, julho 78, p. 184.
- [83] ARRUDA, A.C.F.; CAMPOS Fº. M.P. - Anais do V COBEM, 1979, v.B, p. 23.
- [84] ARRUDA, A.C.F.; SANTOS. R.G. - Metalurgia ABM, novembro 1979, v. 35, nº 264, p. 735.
- [85] ROBERT, M.H.; CARVALHO, R.; FANTELLI, A. - "Influência da Altura do Vazamento no Refino de Grão em Lingote de Al Comercial" - trabalho não publicado - FEC/DEM/1982.

- [86] SUNDARESON, S.; UTHIRAPATHY, P. - AFS Trans., 1979, v. 87, p. 209.
- [87] OHNO, A.; MOTEKI, T. - Journ. of Japan Soc. of Metallurgy, 1979, v. 44, p. 359.
- [88] CUPINI, N.L.; ROBERT, M.H. - Anais do 1º Congresso Nacional de Metalurgia, Santiago, 1979.
- [89] CROSSLEY, F.A.; FISHER, R.D.; METCALFE, A.G. - Trans. of Metall. Soc. AIME, abril 1961, v. 221, p. 419.
- [90] UHLMANN, D.R.; SEWARD, T.P.III, CHALMERS, B. - Trans. of Metall. Soc. AIME, abril, 1966, v. 236, p. 527.
- [91] MORANDO, R.; FISSOLO, J.; BILONI, H. - Anais da IV Jornadas Metalúrgicas, Soc. Argentina de Metales, Cordoba, novembro 1970, PMM/C-40.
- [92] MELLO, J.D.B. de; CLYNE, T.W. - Metalurgia ABM, maio 1979, v. 35, nº 258, p. 311.
- [93] COLE, G.S., CASEY, K.W.; BOLLING, G.F. - Metall. Trans., maio 1970, v. 1, p. 1413.
- [94] WOJCILCHOWSKI, S., CHALMERS, B. - Trans. of Metall. Soc. AIME, abril 1968, v. 242, p. 890.
- [95] ARRUDA, A.C.F., CAMPOS Fº, M.P. - Contribuição Técnica ao 33º Congresso da ABM, julho 1978.
- [96] COLE, G.S., Cissé, J.; KERR, H.W. - AFS Trans., 1972, v. 80, p. 211.
- [97] CROSSLEY, F.A.; MONDOLFO, L.F. - Trans. AIME - Journ. of Metals, Dez. 1951, p. 1143.
- [98] GREBE, W.V.; GRIMM, H.P. - Aluminium, 1967, v. 43, p. 673.

- [99] DAVIES, I.G.; DENNIS, J.M.; HELLAWELL, A. - Metall. Trans., janeiro 70, v. 1, p. 275.
- [100] MARCANTONIO, J.A.; MONDOLFO, L.F. - Metall. Trans. Fev. 71, v. 2, p. 465.
- [101] DELAMORE, G.W.; SMITH, R.W. - Metall. Trans., junho 71, v.2, p. 1733.
- [102] MOTEGI, T.; OHNO, A. - Journ. of Japan Inst. of Metals, 1981, v. 31, n° 6, p. 415.
- [103] GLASSON, E.L.; EMLEY, E.F. - ISI Publ. n° 110, 1967, p.1.
- [104] CISSÉ, J.; KERR, H.W., BOLLING, G.F. - Metall. Trans., Março, 74, v. 5, p. 633.
- [105] CIBULA, A. - Journ. of the Inst. of Metals, 1951-52, vol. 80, p. 1319.
- [106] HELLAWELL, A. - Proceedings of the "International Conference on Solidification and Casting", Sheffield, julho 78, p.161.
- [107] WARR, B.D.; SMITH, R.W. - Z Metallkunde Fev. 75, v. 66, p. 360.
- [108] MORICEAU, J. - Ref. Alum., 1972, v. 12, p. 977.
- [109] MORICEAU, J. - C.R. Acad. Sc. Paris, julho 68, v. 267, série C, p. 231.
- [110] ARNBERG, L.; BÄCKERUD, L.; KLAUG, H. - Metals Technology, Jan. 82, p. 7.
- [111] MAXWELL, I.; HELLAWELL, A. - Metall. Trans., junho 72, v. 3, p. 1487.
- [112] CORNISH, A.J. - Metal Science, 1975, v.9, p. 477.

- [113] NAKATANI, Y.; SHIMIZU, K. - Journal of Japan Inst. of Metals, Nov. 1963, v. 13, nº 6, p. 418.
- [114] NAZAR, A.M.M. - Tese de mestrado em Engenharia Mecânica, apresentada na FEC/UNICAMP, 1977.
- [115] PEARSON, J.; BIRCH, M.E.J.; HADLET, D. - Anais do "Solidification Technology in the Foundry and Casthouse", Warwick, Inglaterra, 1980, Session 11b, paper 12.
- [116] ARNBERG, L.; BÄCKERUD, L.; KAUG, H. - Metals Technology, Jan 82, p. 1.
- [117] ROBERT, M.H. - Tese de mestrado em Engenharia Mecânica, apresentada na FEC/UNICAMP, 1979.
- [118] CLYNE, T.W.; ROBERT, M.H. - Metals Technology, maio 1970, p. 117.
- [119] GAUTHIER, G. - Journ. Inst. Metals, 1936, v. 59, p. 129.
- [120] HARRINGTON, R.H. - Trans. ASM, 1948, v. 41, p. 443.
- [121] ROBERT, M.H., CUPINI, N.L. - Anais do 36º Congresso Anual ABM, 1981, v. 3, p. 415.
- [122] SAVCHENKO, I.G.; TANANAEV, I.V. - Chem. Abstr. 1947, v. 47, p. 4733.
- [123] HILLIARD, J.E. - Metal Progress, 1964, v. 85, nº 5, p. 99.
- [124] DONALDSON, J.D.; SQUIRE, C.P.; STOKES, F.E. - Journ. of Materials Science, 1978, v. 13, p. 421.
- [125] JOHNSTON, T.L.; FELTNER, C.E. - Metall. Trans. Maio 1970, v. 1, p. 1161.
- [126] KIMURA, H.; NAKANO, O. - Trans. of Mat. Research Inst. for Metals, 1971, v. 13, nº 2, p. 13.

- [127] CUPINI, N.L.; et alli - Proceedings of the "Solidification Technology in the Foundry and Casthouse", Warwick, setembro 80, session 11b - paper nº 10.
- [128] KELLY, A.; NICHOLSON, R.B. - "The Strengthening Methods in Crystals" - Elsevier Publ. Co., London, 1971.
- [129] LIVSHITS, B.G.; KRAPOSHIN, V.S.; LINETSKI, Ya.L.; - Propriedades Fisicas de Metales y Aleaciones" - Editorial Mir-Moscou, 1980.

APÊNDICE 1

TABELA PERIÓDICA DOS ELEMENTOS - Observar a posição relativa entre Al e os elementos de transição Nb, Zr e Ti.

Metais											Não-metais						
IA												VIIA		0			
1 H 1,00797												1 H 1,0079	2 He 4,0026				
3 Li 6,939	4 Be 9,012**											5 B 10,811	6 C 12,011	7 N 14,007	8 O 15,9994	9 F 18,998	10 Ne 20,183
11 Na 22,990	12** Mg 24,312											13 Al 26,98	14 Si 28,086	15 P 30,97	16 S 32,064	17 Cl 35,453	18 Ar 39,95
		VIII															
19 K 39,102	20 Ca 40,08	21 Sc 44,96	22 Ti 47,90	23 V 50,94	24 Cr 52,00	25 Mn 54,94	26 Fe 55,85	27 Co 58,93	28 Ni 58,71	29 Cu 63,54	30 Zn 65,37	31 Ga 69,72	32 Ge 72,59	33 As 74,92	34 Se 78,96	35 Br 79,91	36 Kr 83,80
37 Rb 85,47	38 Sr 87,62	39 Y 88,91	40 Zr 91,22	41 Nb 92,91	42 Mo 95,94	43 Tc 99	44 Ru 101,07	45 Rh 102,91	46 Pd 106,4	47 Ag 107,87	48 Cd 112,40	49 In 114,82	50 Sn 118,69	51 Sb 121,75	52 Te 127,60	53 I 126,90	54 Xe 131,30
55 Cs 132,90	56 Ba 137,34	57-71 La series*	72 Hf 178,49	73 Ta 180,95	74 W 183,85	75 Re 186,2	76 Os 190,2	77 Ir 192,2	78 Pt 195,1	79 Au 196,97	80 Hg 200,59	81 Tl 204,37	82 Pb 207,19	83 Bi 208,98	84 Po 210	85 At 210	86 Rn 222
87 Fr 223	88 Ra 226	89- Ac series†															
			58 Ce 140,12	59 Pr 140,91	60 Nd 144,24	61 Pm 147	62 Sm 150,35	63 Eu 151,96	64 Gd 157,25	65 Tb 158,92	66 Dy 162,50	67 Ho 164,93	68 Er 167,26	69 Tm 168,93	70 Yb 173,04	71 Lu 174,97	
			90 Th 232,04	91 Pa 231	92 U 238,03	93 Np 237	94 Pu 239	95 Am 241	96 Cm 242	97 Bk 249	98 Cf 252	99 Es 254	100 Fm 253	101 Md	102 No	103 Lr	

\* Número atômico

\*\* Peso atômico

## APÊNDICE 2

Procedimento adotado para o cálculo das dimensões de grãos, segundo método de Hilliard [123].

Foram obtidas fotos da região indicada na Figura 3.4 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:

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

onde

$\phi$  = tamanho de grão ( $\mu\text{m}$ )

L =  $\pi D$  = Comprimento da circunferência ( $\mu\text{m}$ )

D = diâmetro da circunferência ( $\mu\text{m}$ ).

n = número de intersecções por circunferência considerada

A = aumento

(vi) O tamanho de grão médio será

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

onde:

$\bar{\phi}$  = tamanho médio de grão ( $\mu\text{m}$ )

k = número de circunferências consideradas

$\phi_i$  = tamanho de grão calculado por (1)

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

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

onde:

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

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, retirada da literatura e transcrita abaixo:

VALORES DE  $t_p$  para 95% DE CONFIANÇA<sup>(\*)</sup>

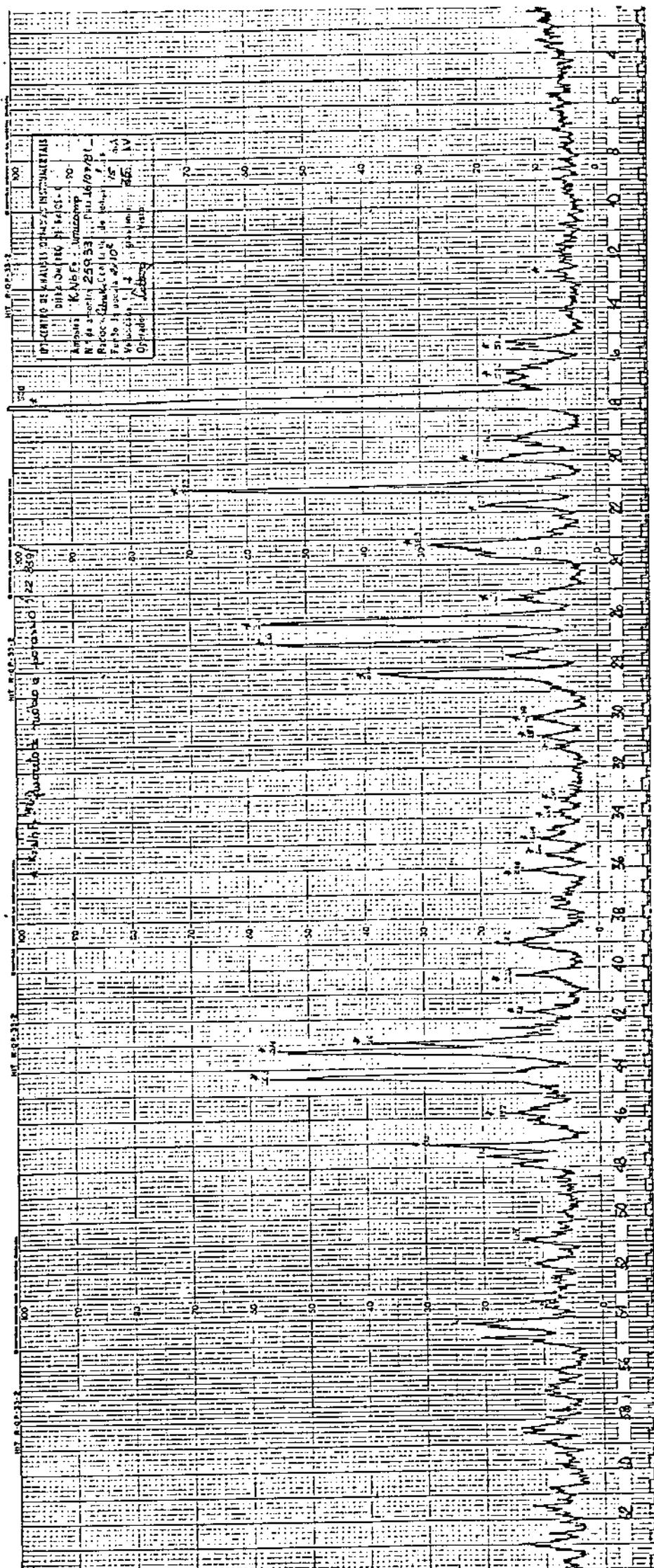
k	$t_p$	k	$t_p$	k	$t_p$
1	12,706	11	2,201	21	2,080
2	4,303	12	2,179	22	2,074
3	3,182	13	2,160	23	2,069
4	2,776	14	2,145	24	2,064
5	2,571	15	2,131	25	2,060
6	2,447	16	2,120	26	2,056
7	2,365	17	2,110	27	2,052
8	2,306	18	2,101	28	2,048
9	2,262	19	2,093	29	2,045
10	2,228	20	2,086	30	2,042

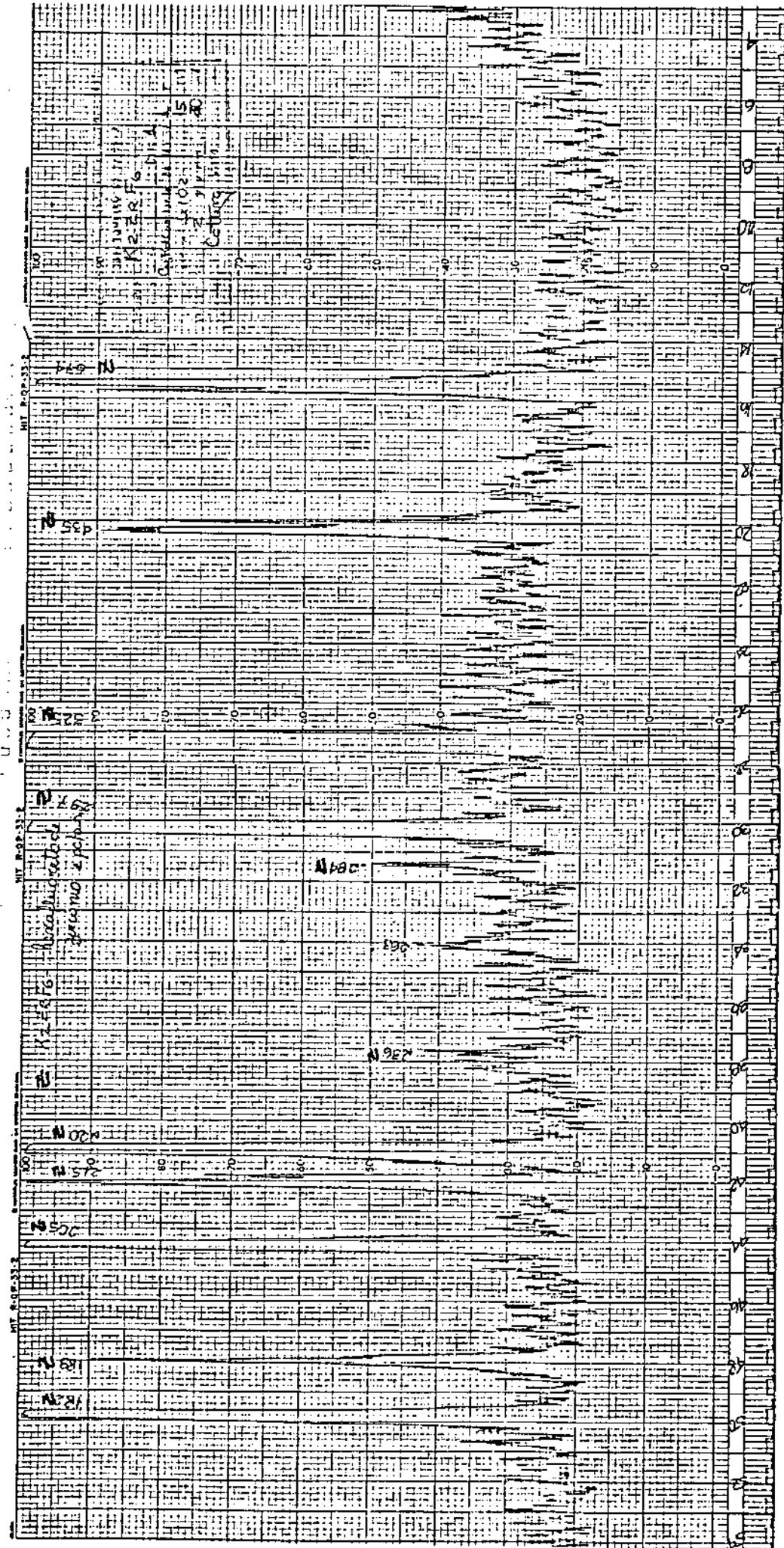
(\*) LEME, R.A.S. - "Curso de Estatística - Elementos" - Ao Livro Técnico Editora S.A. - Rio de Janeiro, 1972, pag. 195.

APÊNDICE 3

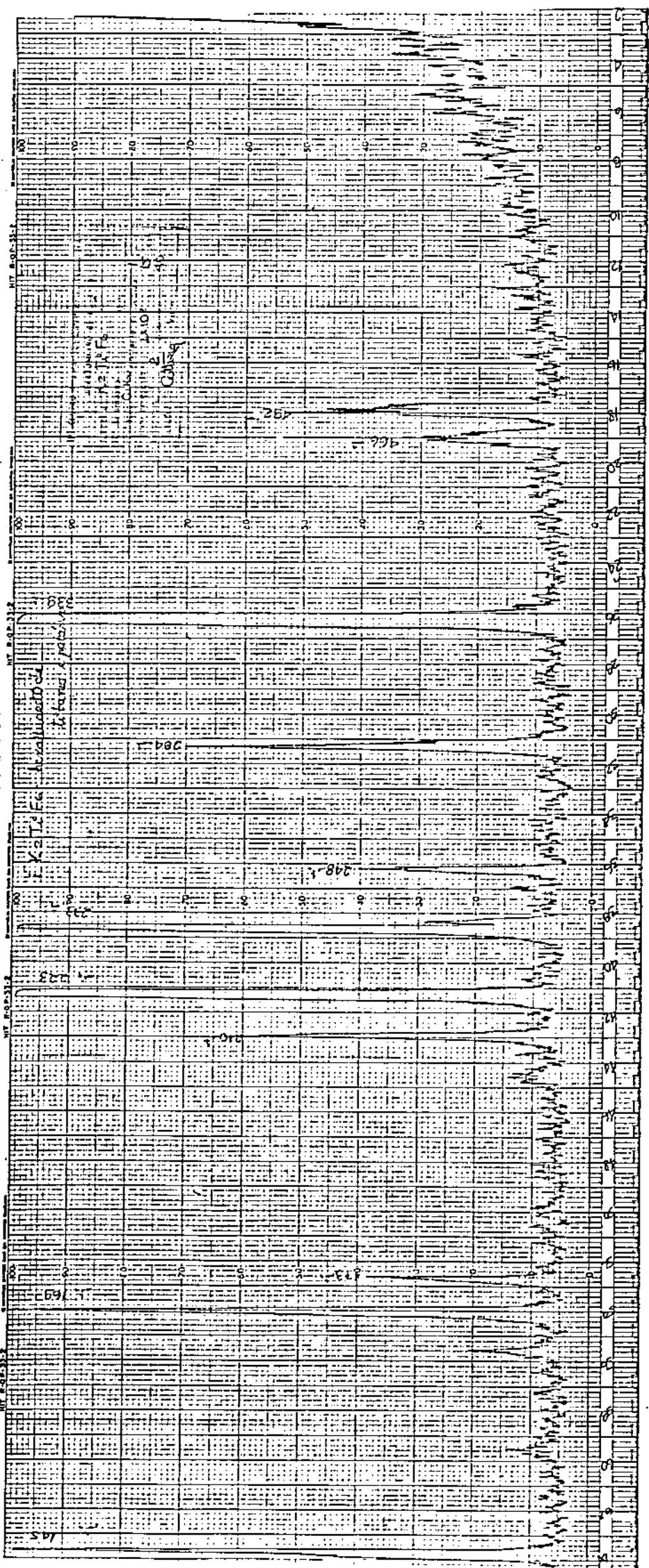
Difratogramas obtidos por R-X nas amostras dos sais obtidos em laboratório.

(a) K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>





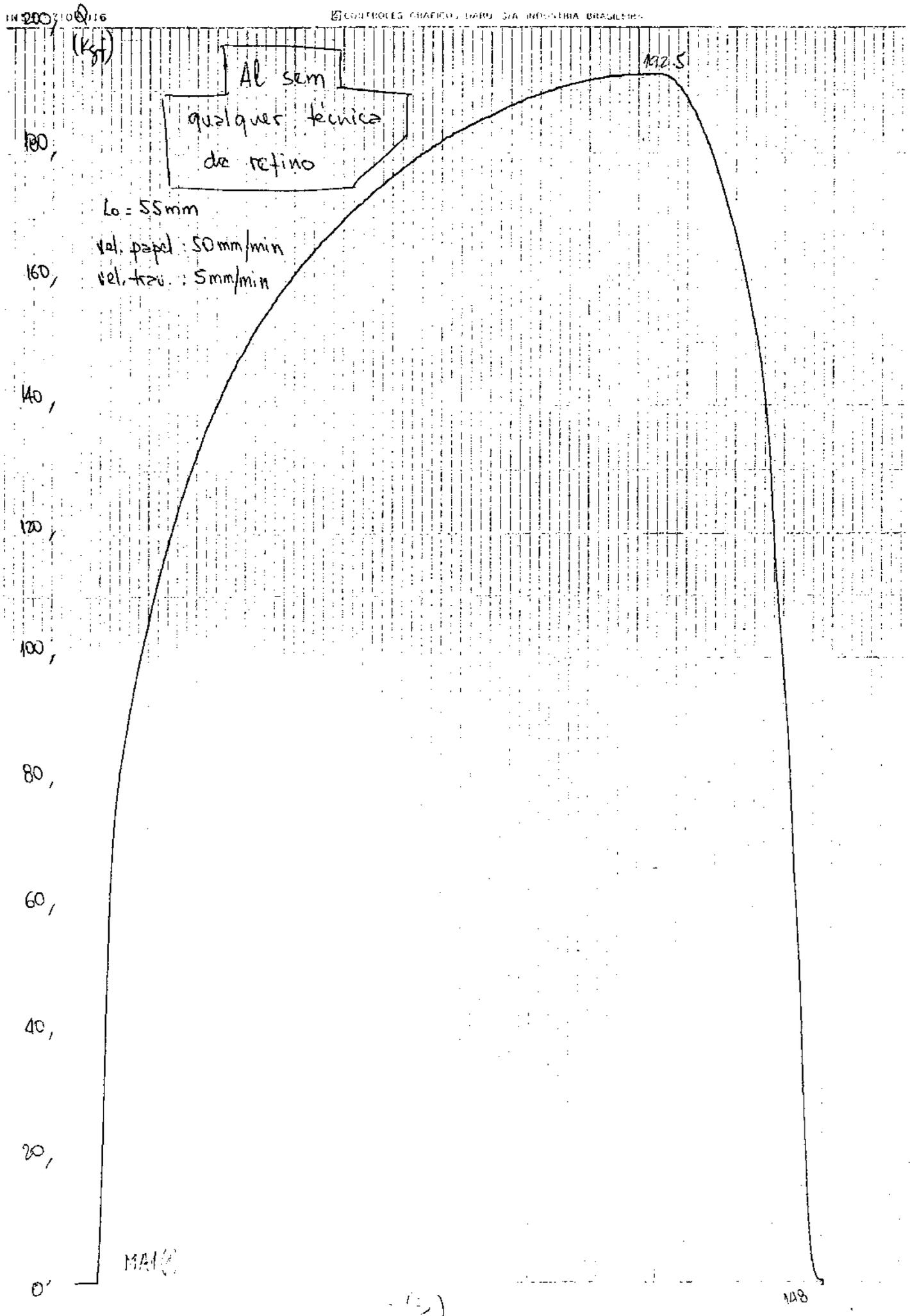
TH 8-0-352



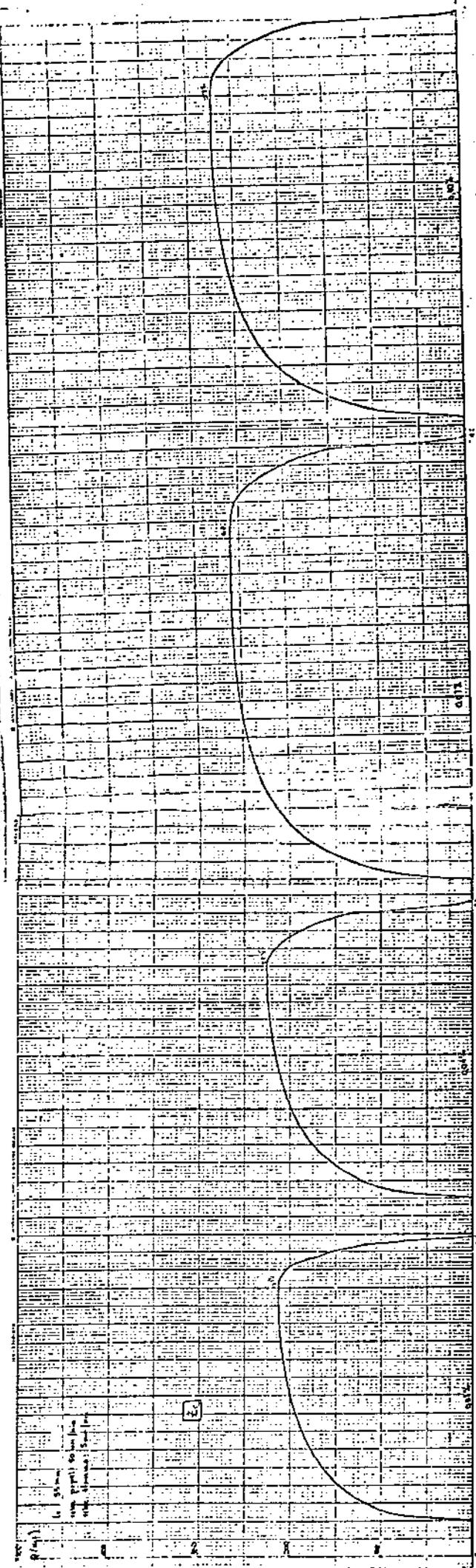
APÊNDICE 4

Curvas carga x deformação obtidas, em corpos de prova obtidos de lingotes cilíndricos, conforme mostrado na Figura 3.4.

(a) Al sem qualquer técnica de refino









## APÊNDICE 5

### REPETIBILIDADE DOS RESULTADOS OBTIDOS

A seguir são mostradas macrografias obtidas em lingotes inoculados com os sais  $K_2NbF_7$ ,  $K_2ZrF_6$  e  $K_2TiF_6$  nas mesmas condições usadas para os lingotes mostrados nas Figuras 4.2, 4.3, 4.11, 4.12, 4.20 e 4.21, do capítulo 4.

Tais resultados mostram a repetibilidade dos efeitos produzidos, observados anteriormente.

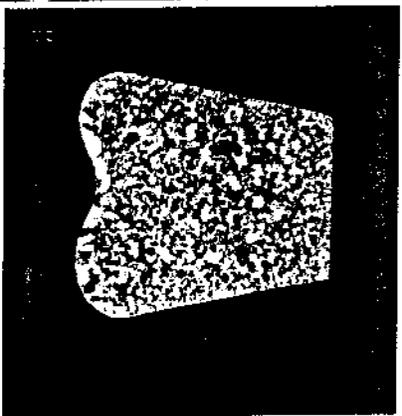
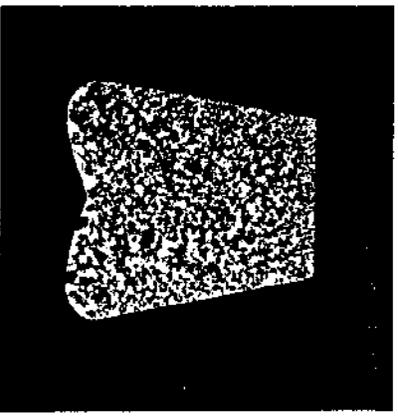
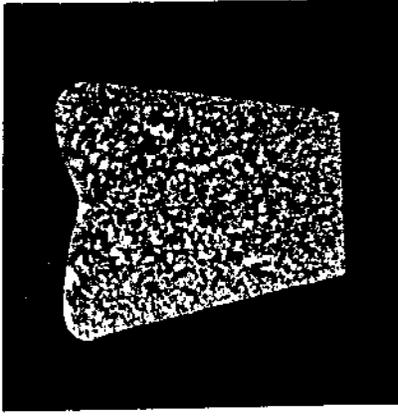
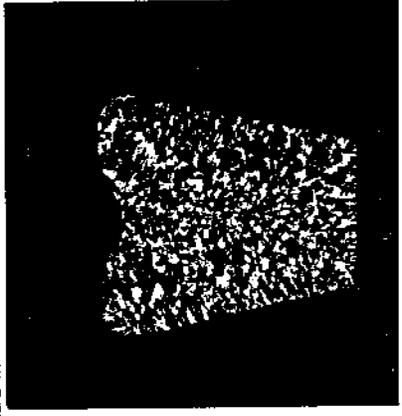
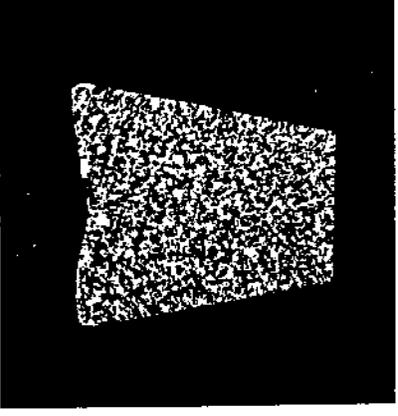
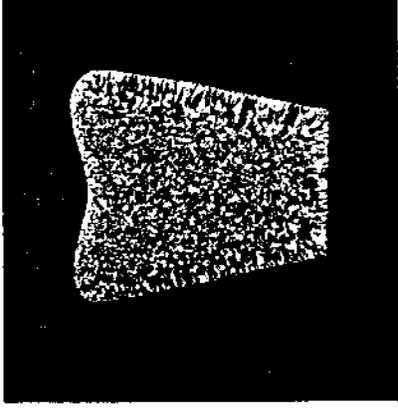
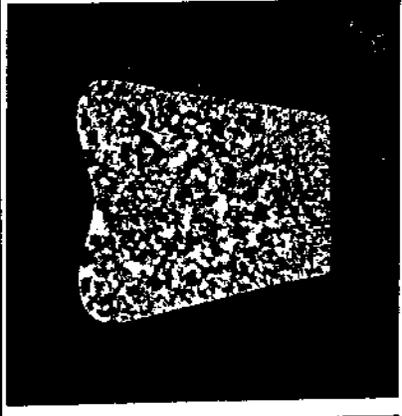
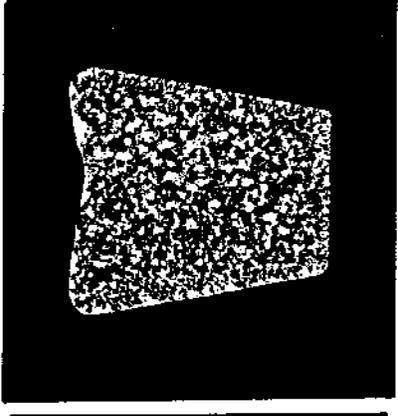
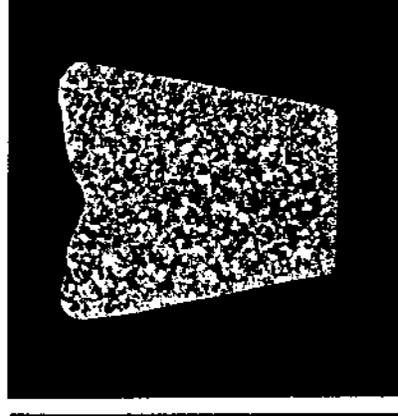
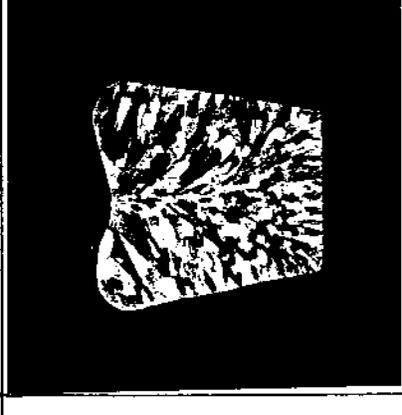
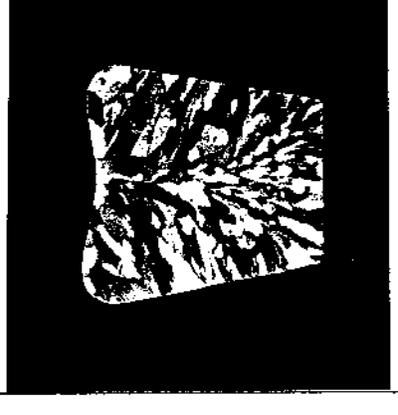
0.10			
0.07			
0.04			
0.01			
%Al t <sub>ret</sub> (min.)	5	60	120

Figura A.1 - Matriz (N7-R) mostrando a repetibilidade do efeito produzido pela inoculação a 750°C, de  $K_2NbF_7$  ao Al líquido.

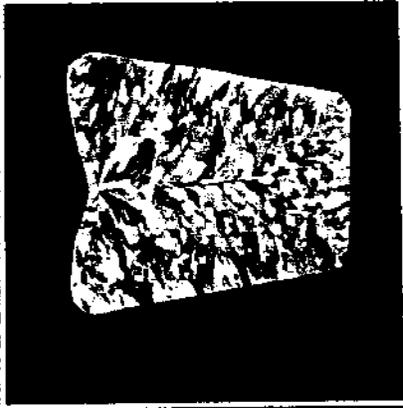
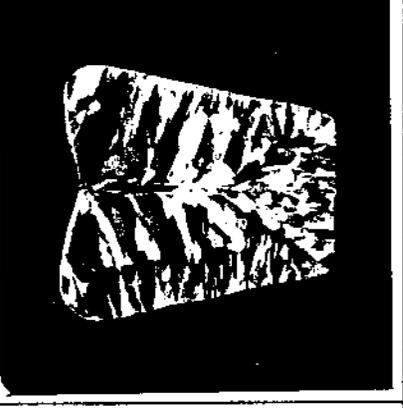
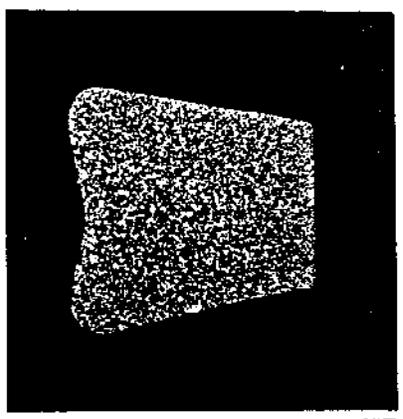
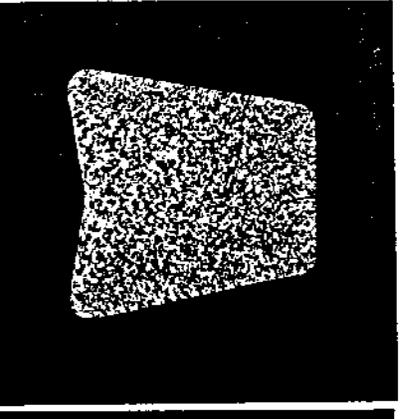
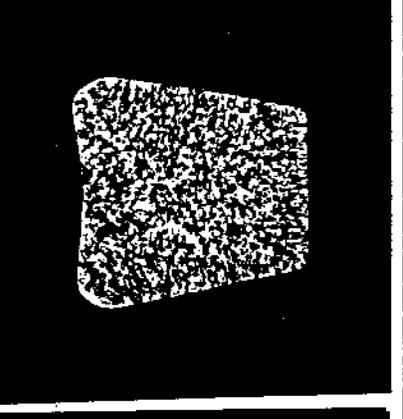
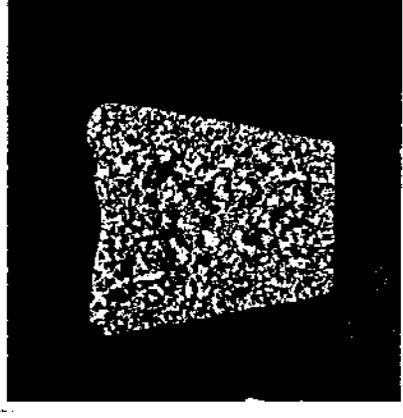
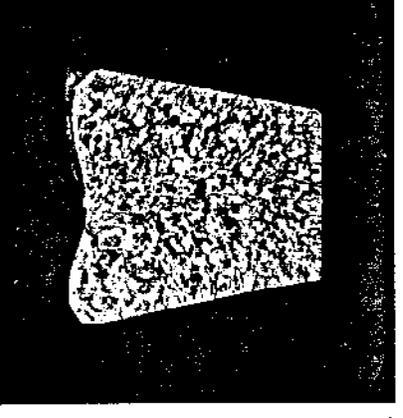
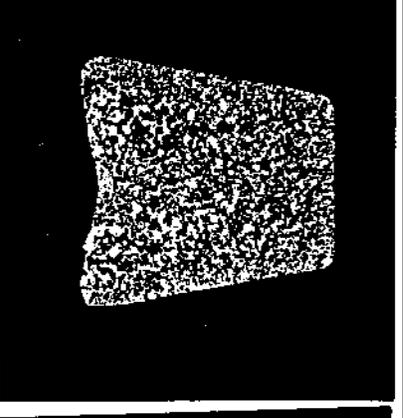
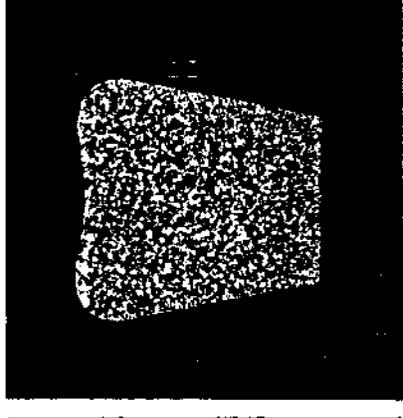
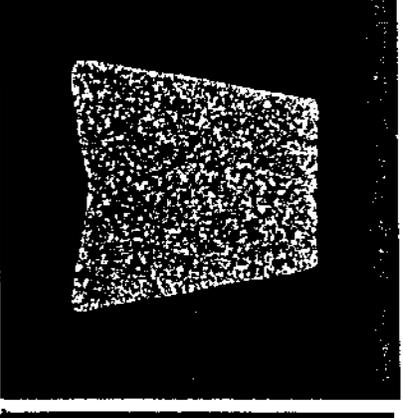
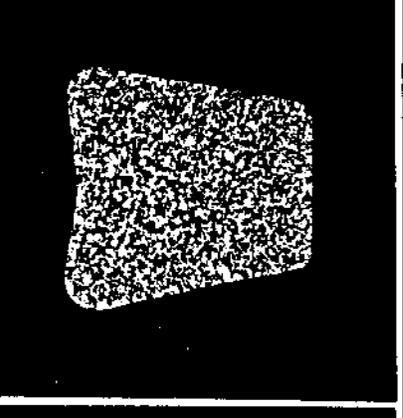
$\frac{\% \text{ At}}{t_{\text{ref}} \text{ (min.)}}$	5	60	120
0.01			
0.04			
0.07			
0.10			

Figura A.2 - Matriz (N8-R) mostrando a repetibilidade do efeito produzido pela inoculação a  $850^{\circ}\text{C}$ , de  $\text{K}_2\text{NbF}_7$  ao Al líquido.

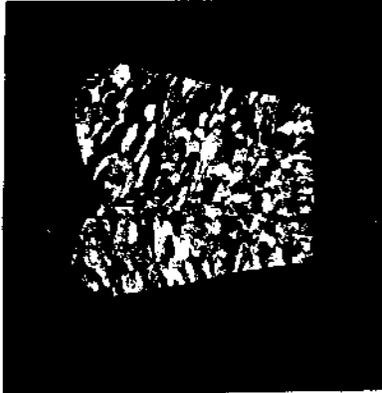
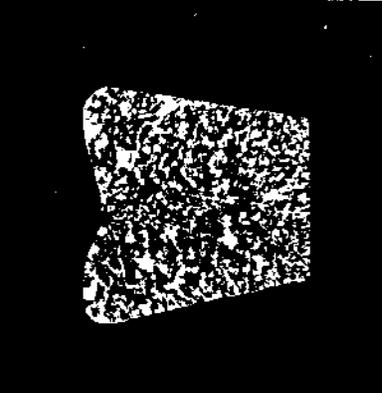
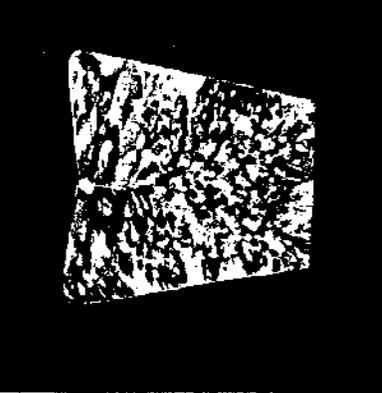
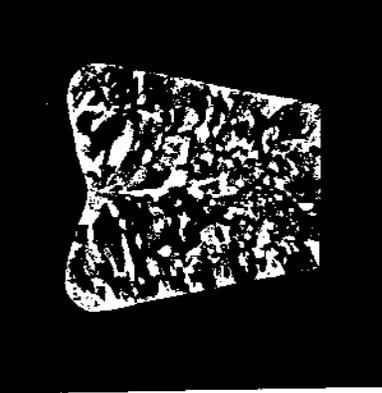
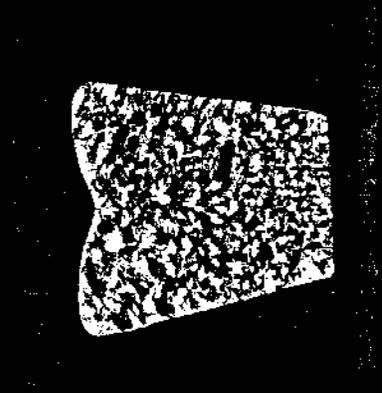
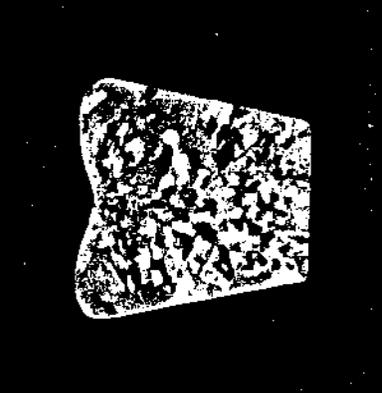
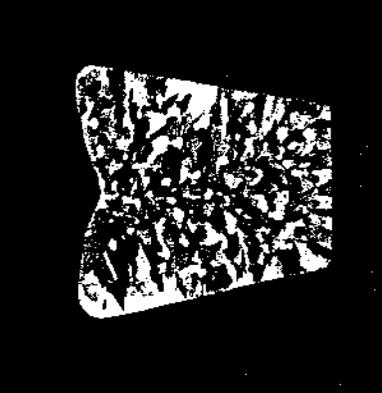
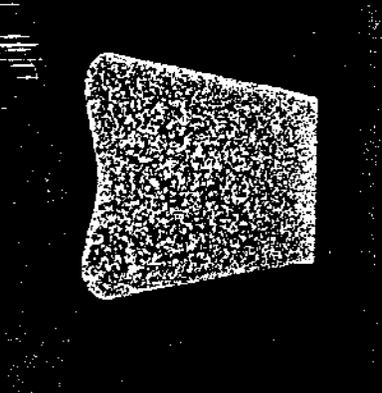
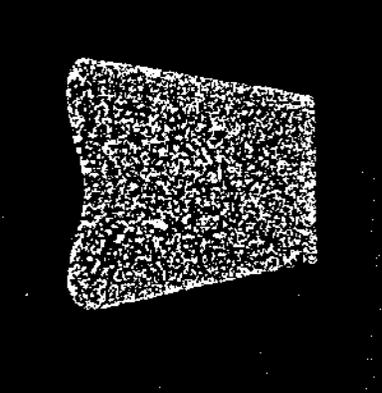
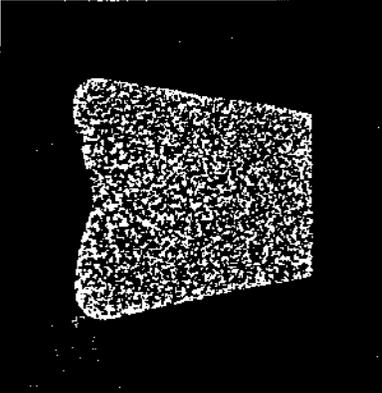
$\frac{\%At}{t_{ret}}$ (min.)	5	60	120
0.01			
0.04			
0.07			
0.10			

Figura A.3 - Matriz (Z7-R) mostrando a repetibilidade do efeito produzido pela inoculação a 750°C, de  $K_2ZrF_6$  ao Al líquido.

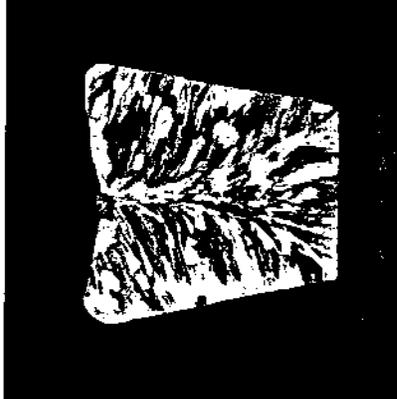
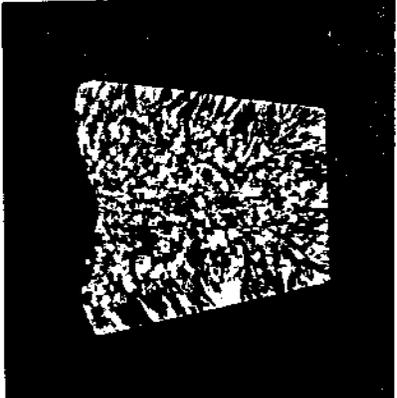
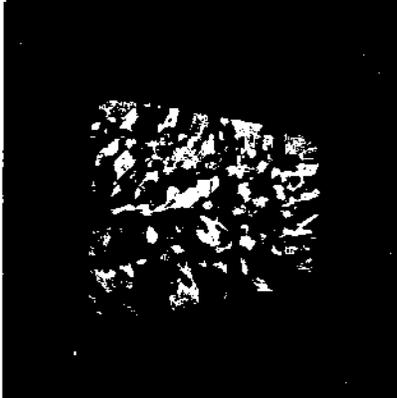
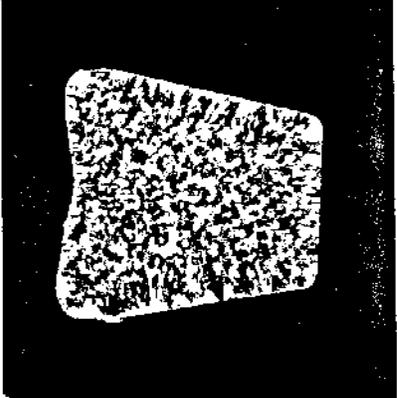
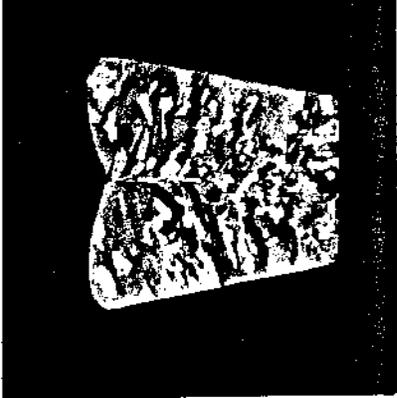
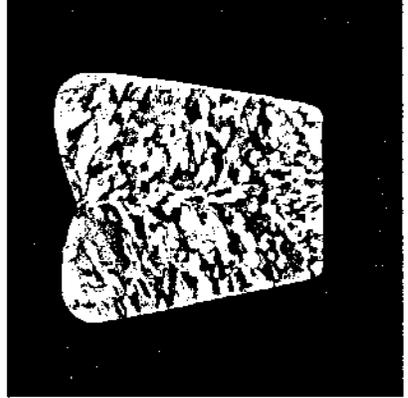
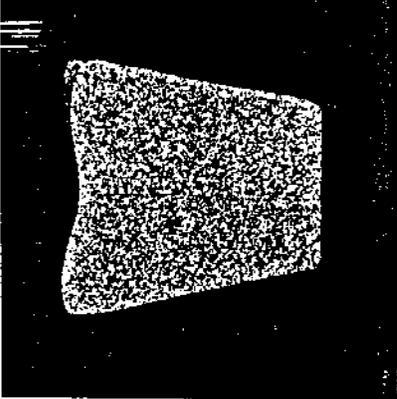
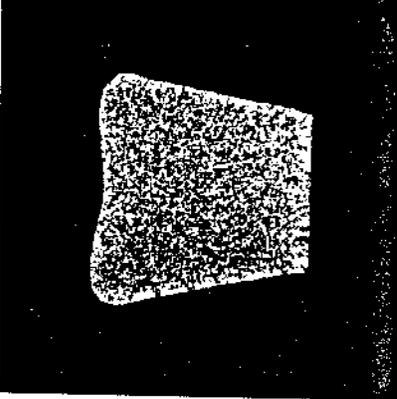
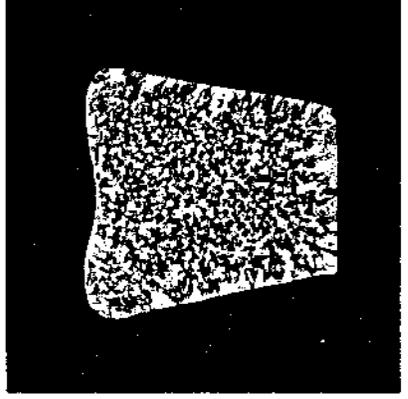
%At t <sub>ret</sub> (min.)	5	60	120
0.01			
0.04			
0.07			
0.10			

Figura A.4 - Matriz (Z8-R) mostrando a repetibilidade do efeito produzido pela inoculação a 850°C, de  $K_2ZrF_6$  ao Al líquido.

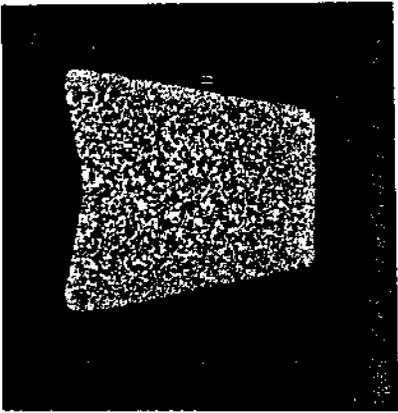
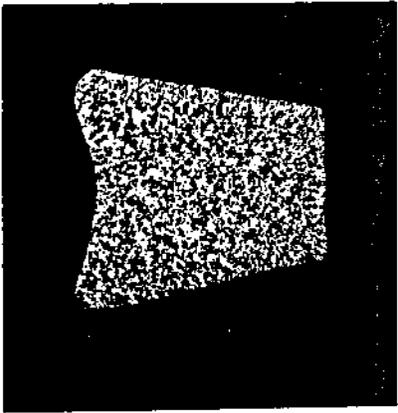
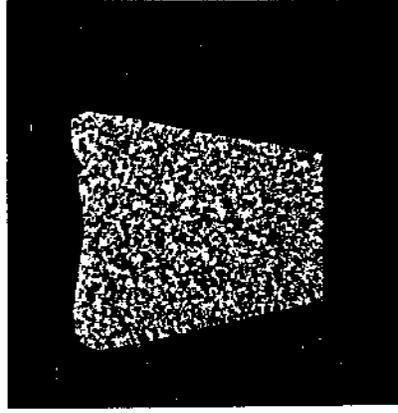
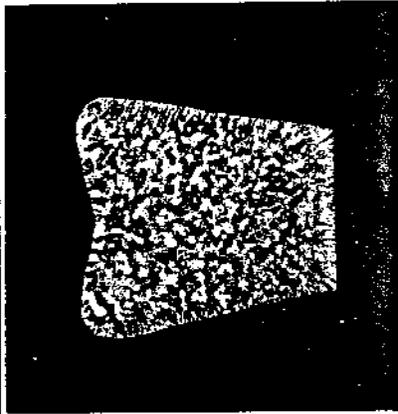
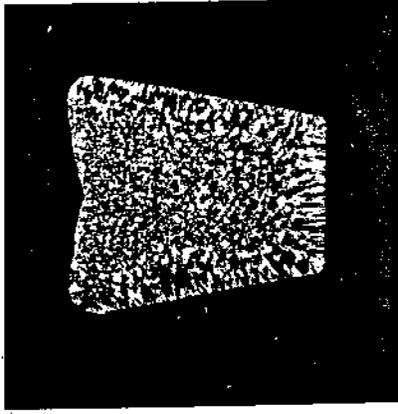
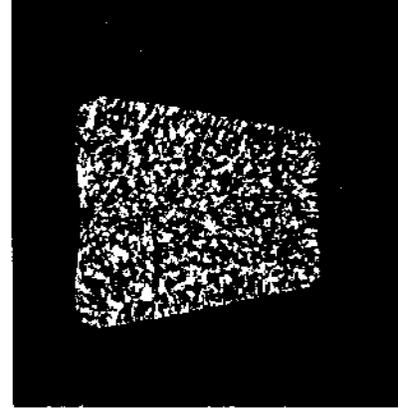
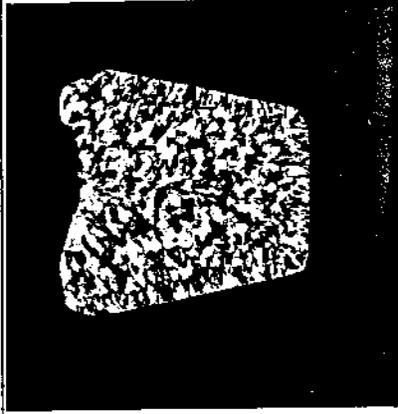
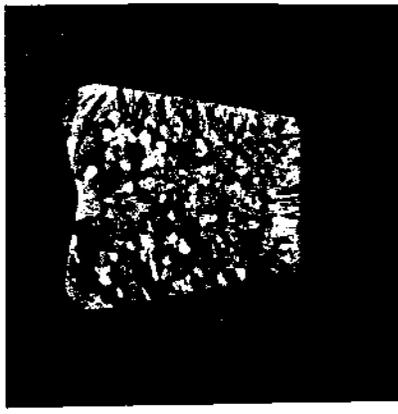
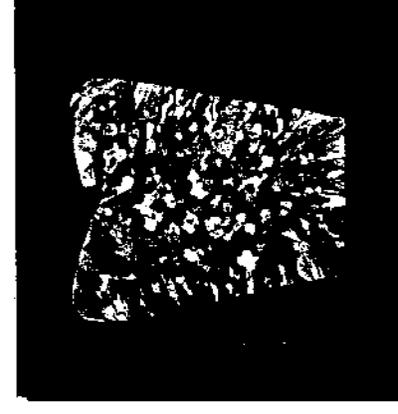
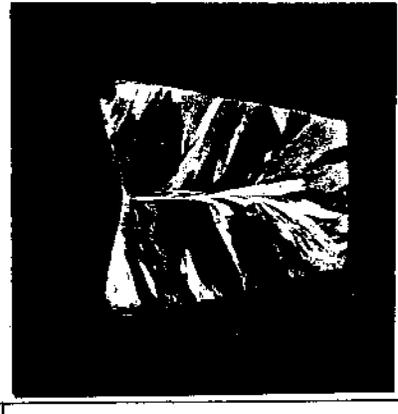
0.10			
0.07			
0.04			
0.01			
% Al ref (min.)	5	60	120

Figura A.5 - Matriz (T7-R) mostrando a repetibilidade do efeito produzido pela inoculação, a 750°C, de  $K_2TiF_6$  ao Al líquido.

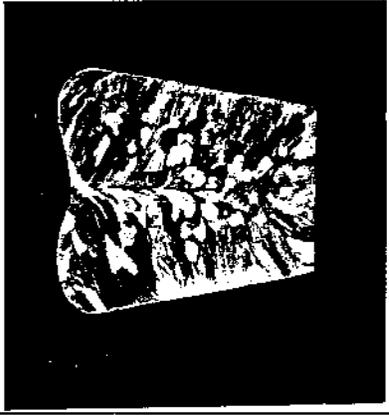
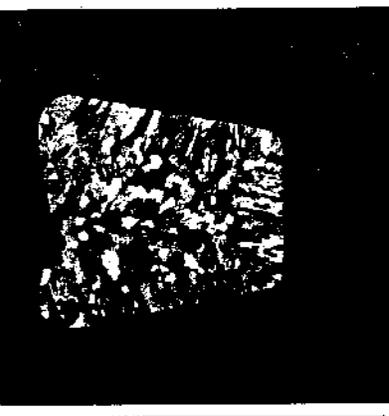
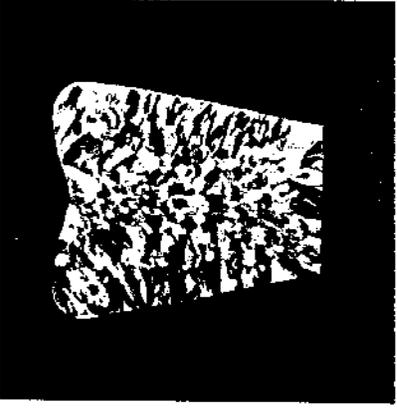
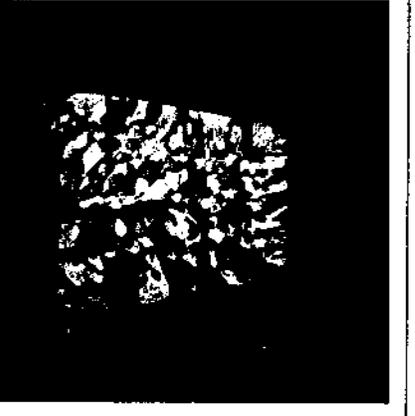
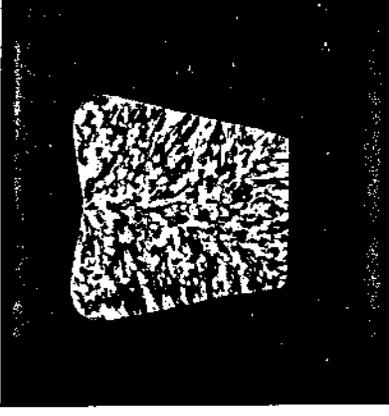
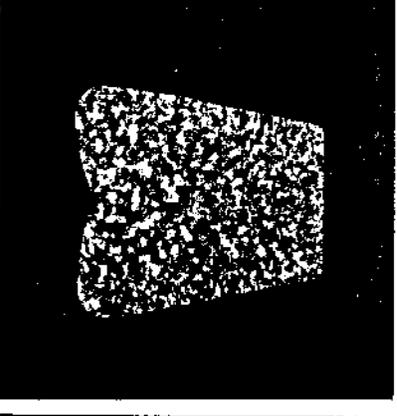
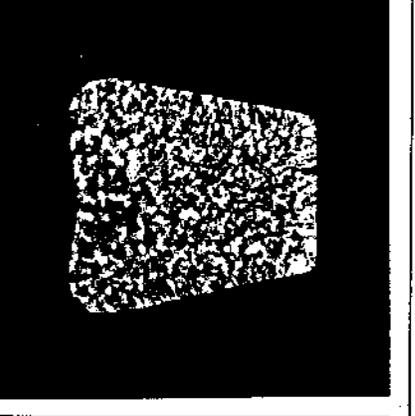
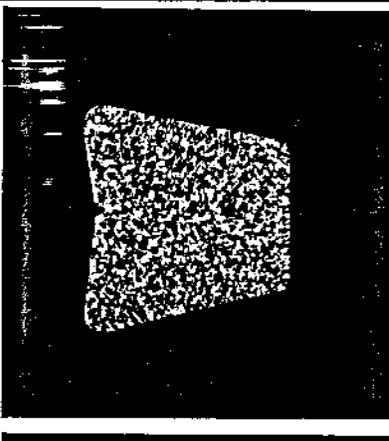
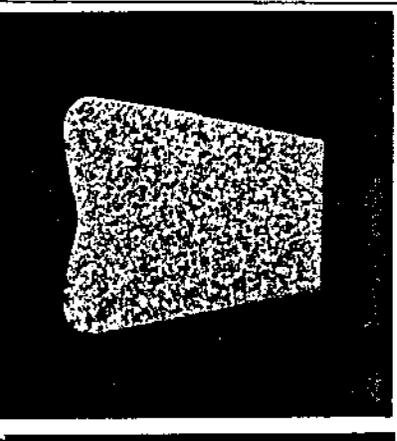
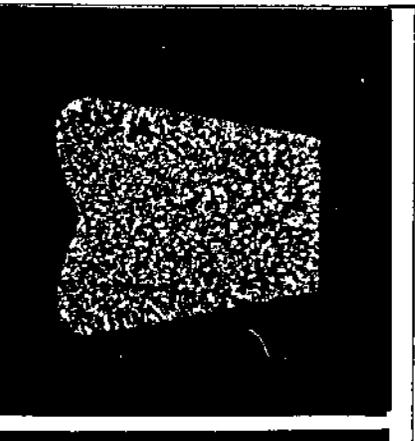
% At fret (min.)	5	60	120
0.01			
0.04			
0.07			
0.10			

Figura A.6 - Matriz (T8-R) mostrando a repetibilidade do efeito produzido pela inoculação, a  $850^{\circ}\text{C}$ , de  $\text{K}_2\text{TiF}_6$  ao Al líquido.