

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

ESTUDO DOS MECANISMOS DE REFINO  
DE GRÃO APLICADOS AO COBRE

ROSEANA DA EXALTAÇÃO TREVISAN

Orientador: Prof.Dr. NIVALDO LEMOS CUPINI

Tese apresentada à Faculdade de  
Engenharia, da Universidade Es-  
tadual de Campinas - UNICAMP -  
como parte dos requisitos exigidos  
para obtenção do título de  
DOUTORA EM ENGENHARIA MECÂNICA.

NOVEMBRO 1983

**UNICAMP**  
**BIBLIOTECA CENTRAL**

Ao  
Trevisan,  
pelo carinho e paciência.

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Nivaldo Lemos Cupini pela valiosa orientação e entusiasmo dedicado no desenvolvimento deste trabalho.

A Profa. Dra. Maria Helena Robert pelo incentivo e valiosas discussões.

Aos amigos Wanderlei Aparecido Setto e Mara Silvia do Amaral Vian pelo apoio e paciência dispensados no auxílio da confecção deste trabalho.

Aos colegas Wilton Forquim (desenhista), Pedro Donizete Bettanin (técnico), Antonio Celso Saragossa Ramos (técnico) e Antonio Roberto Donadon (fotógrafo) pela inestimável colaboração.

Agradecimentos especiais são dispensados as indústrias Termomecânica S.A., Brassinter S.A., Eletrometal S.A. e ao Instituto de Física da UNICAMP, pela doação dos materiais utilizados em nossas experiências e pelas análises efetuadas.

## ÍNDICE

RESUMO	
ABSTRACT	
INTRODUÇÃO .....	01
I - PRINCÍPIOS DE SOLIDIFICAÇÃO .....	05
I.1 - NUCLEAÇÃO .....	05
I.1.a - Nucleação Homogênea .....	05
I.1.b - Nucleação Heterogênea .....	08
I.2 - SUPERESFRIAMENTO CONSTITUCIONAL .....	11
I.3 - INTERFACE DE SOLIDIFICAÇÃO .....	15
I.4 - MACROESTRUTURA DE SOLIDIFICAÇÃO .....	17
I.4.a - Zona Coquilhada .....	20
I.4.b - Zona Colunar .....	22
I.4.c - Zona Equiaxial .....	24
I.5 - REFINO DE GRÃO PELO MÉTODO QUÍMICO .....	41
I.5.a - Teoria da Nucleação Copiosa pela Ocorrên cia de Superesfriamento Constitucional ...	41
I.5.b - Teoria da Adição de Agentes Nucleantes ...	44
I.5.1 - LIMITAÇÕES DO MÉTODO .....	50
I.6 - REFINO DE GRÃO PELO MÉTODO MECÂNICO .....	52
I.6.1 - LIMITAÇÕES DO MÉTODO .....	57
I.7 - REFINO DE GRÃO PELO MÉTODO TÉRMICO .....	58
I.7.1 - LIMITAÇÕES DO MÉTODO .....	62
II - PROCEDIMENTOS E ANÁLISE DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS ..	63
II.1 - MÉTODO QUÍMICO DE REFINO .....	66
II.1.1 - Mecanismo de Adição de Agentes Nucleantes	67
II.1.2 - Mecanismo da Formação do Peritético .....	78
II.1.3 - a) MECANISMO DE SUPERESFRIAMENTO CONSTITU CIONAL .....	110
b) MECANISMO DO COEFICIENTE DE SEGREGAÇÃO (Cristais na Forma de Pescoço) .....	112
	.../.

II.2 - MÉTODO MECÂNICO DE REFINO .....	123
II.2.1 - Vibração Vertical do Sistema Metal/Molde .	123
II.2.2 - Pintura Volátil Aplicada ao Molde .....	139
III - CONCLUSÕES .....	150
III.1 - REFINO QUÍMICO .....	150
III.2 - REFINO MECÂNICO .....	151
III.3 - CONCLUSÕES GERAIS .....	153
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	154
ANEXO I .....	155
ANEXO II .....	156
BIBLIOGRAFIA .....	157

## RESUMO

### ESTUDO DOS MECANISMOS DE REFINO DE GRÃO APLICADOS AO COBRE

Foram feitas neste trabalho experiências com o cobre puro, objetivando estudar a aplicabilidade dos seguintes mecanismos no refino de grãos de cobre:

- Agentes Nucleantes
- Reação Peritética
- Superesfriamento Constitucional
- Coeficiente de Segregação
- Multiplicação Cristalina
- Separação dos cristais com forma de pescoço das paredes do molde

Com este intuito, foram utilizadas as técnicas de:

- Refino Químico
- Refino Mecânico

Pela técnica de refino químico, foram adicionados ao banho, como inoculantes, os seguintes elementos: Tungstênio, Nióbio, Ferro, Cobalto e Titânio nas formas de pó metálico, liga-mãe e sal. As inoculações foram feitas em porcentagens em pesos menores que 1% e com variações no superaquecimento. Nas condições de trabalho usados os mecanismos propostos inicialmente não foram ativados.

Pela técnica de refino mecânico, foram aplicadas Vibrações Vertical ao Sistema Metal/Molde e Pintura Volátil ao Molde . Em ambos os casos, o mecanismo de multiplicação cristalina foi ativado e a estrutura de grãos refinados foi obtida. O método de Vibração Vertical mostrou maior eficiência no grau de refino.

ABSTRACT  
STUDY OF GRAIN REFINEMENT  
MECHANISM IN COPPER

In this work some experiments on pure copper were made aiming to study the applicability to the grain refining of copper of the following mechanisms:

- Nucleant agents
- Peritectic Reaction
- Constitutional supercooling
- Segregation coefficient
- Multiplication crystals
- Separation narrow necked crystals from the mold wall

Two different techniques were used for this goal:

- Chemical Refining
- Mechanical Refining

Using the chemical refining techniques, the following elements were added as inoculants into the melt: Tungsten, Niobium, Iron, Cobalt and Titanium. They were added in form of metallic powder, master-alloy and salt. Different superheating were applied during the pouring in which the elements were inserted on weight rates always lower than 1% (one percent). Under the conditions tested, the mechanisms initially proposed were not activated.

As mechanical refining techniques, vertical vibration applied to the metal/mold system and volatile painting of the mould were tested. In both cases the mechanism was activated and fine grain structures were achieved. Vibration method proved higher efficiency of refining.

## INTRODUÇÃO

### - IMPORTÂNCIA DO TAMANHO DE GRÃO NOS METAIS FUNDIDOS

Deseja-se na fundição que a maioria das peças produzidas tenham as suas propriedades mecânicas já adequadas ao uso final de forma a evitar futuros tratamentos térmicos, diminuindo assim o custo do produto final. Em outros casos as ligas não respondem satisfatoriamente a tratamentos térmicos e, para garantir um produto com alta resistência, um material de grãos finos, uniformes e homogêneos deve ser produzido durante o processo de fundição.

A maior parte das propriedades mecânicas de um fundido está relacionada com a sua estrutura. Estas propriedades são função direta da micro e macroestrutura da liga. Durante a solidificação a microestrutura pode ser manipulada pelo controle da forma e da distribuição das fases primárias e secundárias. Também durante a solidificação a macroestrutura pode ser manipulada para controlar a forma e a distribuição dos vazios e a forma e a distribuição dos grãos primários.

As trincas de contração são problemas constantemente encontrados em peças fundidas. A susceptibilidade a tais trincas tem sido mostrada experimentalmente como sendo função do mecanismo de solidificação do fundido e do tamanho de grão. O efeito do refino na susceptibilidade a trincas de contração de uma liga é explicado pela teoria da deformação destas trincas desenvolvida por Pellini [1].

Com relação a resistência de um fundido, talvez os fatores que exerçam maior contribuição sejam a forma e a distribuição das contrações de solidificação. Infelizmente, em muitas ligas de solidificação lenta é quase impossível segregar ou mesmo eliminar as contrações de solidificação. Todavia, é possível controlar a forma e a distribuição destes vazios. Em fundidos de grãos grandes os vazios de contração tendem a ser grandes, angulares e alinhados ao longo dos contornos de grãos. Em uma estrutura de grãos equiaxiais finos estes vazios de contração tendem a ficar dispersos no fundido e bem pequenos. As cavidades de contração podem afetar a resistência do fundido de duas formas. Primeiro, esses vazios diminuem a secção efetiva do fundido. Segundo, esses buracos podem atuar como concentradores de tensões.

A literatura disponível sobre o efeito dos vazios de contra

ção nas propriedades mecânicas das ligas a base de cobre parece ter pouca consistência. Cibula [2] investigou a influência do tamanho de grão no limite de resistência à tração do bronze fundido em areia. Embora a porosidade total tenha sido menor no fundido de grãos finos, a forma e a distribuição dos vazios que restaram, foram mais prejudiciais às propriedades mecânicas que os vazios de contração existentes nas ligas de grãos grossos. As contrações no fundido de grãos grosseiros estavam agrupadas preferencialmente em uma linha central. Por outro lado, as contrações existentes na estrutura de grãos finos se encontram dispersas na matriz na forma de camadas perpendiculares à direção de solidificação. Neste caso, a distribuição de porosidade resultou em quase nenhuma variação no limite de resistência a tração do fundido. Cibula mostra também que ligas de Cu-Zn são refinadas pela adição de zircônio e boro ao fundido e nestes casos não foi observada presença de poros. Dennison [3] mostrou que ligas de Cu-Al refinadas melhoram consideravelmente as propriedades de tensão e ductilidade. Sómente ligas de Cu-Sn parecem ser afetadas prejudicialmente pelo refino de grãos.

O tamanho dos grãos de um fundido é também importante para o tratamento térmico de ligas. Muitos fundidos solidificam de maneira não equilibrada, resultando em grãos com segregação interna. Em ligas contendo segunda fase uma maior concentração dessas fases se apresenta nos contornos de grãos. Quando temos fundidos de grãos pequenos não existe um alto grau de segregação dentro dos grãos, como nos fundidos de grãos grandes. A distribuição da segunda fase e das impurezas é também mais homogênea através dos grãos. Durante tratamento térmico posterior, menor será a distância a ser percorrida por esses componentes para que se difundam nos grãos e a dissolução de segunda fase é completada em tempos menores.

Com relação ao efeito do tamanho de grão na resistência a fluência de um material, esta ainda não é bem definida. Em parte isto é devido a existência de pelo menos dois mecanismos diferentes de fluência, um para baixas temperaturas ( $T < 0,5T_f$ ) e um segundo para altas temperaturas. O tamanho, a forma e a distribuição da segunda fase frequentemente tem um efeito mais pronunciado na resistência a fluência que o tamanho dos grãos. Desta forma, dependendo do mecanismo da fluência em uma liga em particular, um material refinado pode ou não oferecer uma melhor resistência a fluência [4,5,6].

É importante salientar também que no refino obtido pela introdução de agentes nucleantes, a fluidez de ligas de cobre é re

duzida ligeiramente pela introdução de uma fase rica em ferro ou pela formação de núcleos [7]. A adição de refinadores de grãos também tende a reduzir a condutividade elétrica.

De acordo com o relatado, existe um grande interesse em dominar as técnicas de refino de grãos. Para tanto, é necessário o entendimento dos mecanismos que atuam para formação dos grãos equiaxiais finos da macroestrutura. As teorias existentes são bastante controversas. Apesar disso, a técnica de refino é bastante usada na prática em fundição de alumínio e suas ligas e aços. Com relação ao cobre a bibliografia é bastante escassa e na tentativa de dar alguma contribuição aos mecanismos de refino, este elemento foi escolhido.

#### - OBJETIVO DO TRABALHO

Este trabalho tem como objetivo estudar a eficiência (ativação) dos mecanismos tradicionais de refino de grão na solidificação de cobre quando do uso das técnicas de refino químico e mecânico.

#### - OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Pela técnica de refino químico, usando a metodologia convencional de inoculação, serão adicionados ao banho na forma de inoculantes o tungstênio, o nióbio, o ferro e o titânio. Elementos estes selecionados visando ativação dos seguintes mecanismos:

- Mecanismo da Adição de Agentes Nucleantes
- Mecanismo da Reação Peritética
- Mecanismo dos Superesfriamento Constitucional

Pela técnica de refino mecânico, são aplicados os métodos de vibração vertical ao sistema metal/molde e Pintura Volátil Aplicada ao Molde com o objetivo de ativar os seguintes mecanismos:

- Mecanismo de Multiplicação Cristalina
- Mecanismo da Separação dos Cristais das Paredes do Molde.

PARTE I

PRINCÍPIOS DE SOLIDIFICAÇÃO

## I - PRINCÍPIOS DE SOLIDIFICAÇÃO

### I.1. NUCLEAÇÃO

Ao iniciarmos o processo de solidificação de um metal líquido, isto é, ao passarmos de uma estrutura desordenada para uma estrutura cristalina, teremos a formação esporádica de embriões sólidos no seio do líquido. Estes embriões são grupos de átomos arranjados segundo a estrutura do sólido, originários de uma nucleação homogênea ou heterogênea. Cada tipo de nucleação tem um superesfriamento característico necessário, que deve ocorrer no líquido, para que os embriões se formem, sobrevivam e cresçam. Basicamente é desta forma que obtemos um sólido através do líquido.

#### I.1. a) Nucleação Homogênea

Nucleação homogênea ocorre quando o aparecimento dos embriões sólidos no líquido se dá sem a interferência de partículas ou superfícies estranhas. Este tipo de nucleação não é verificado na prática e seus estudos são quase que totalmente teóricos. Hollomon e Turnbull<sup>[8,9]</sup> conseguiram, em seus experimentos, tirar alguns dados sobre o superesfriamento necessário que deve acontecer no líquido para que nucleação homogênea ocorra. Para tanto foi usado o método de solidificação de gotas do metal. Nestas gotas, algumas eram isentas de partículas estranhas outras não. Destes trabalhos pôde ser tirado que a temperatura do líquido deve ser aproximadamente  $0,2T_0$  para que a nucleação homogênea ocorra. Onde  $T_0$  é a temperatura de fusão do metal.

Através de alguns conceitos termodinâmicos o processo de nucleação pode ser melhor entendido.

Na Figura I-1 temos graficadas as curvas de energia livre do sólido e do líquido em função da temperatura. Como pode ser observado, existe uma única temperatura onde sólido e líquido podem coexistir em um metal puro. Nesta temperatura onde a energia das duas fases são iguais é a temperatura de fusão. Abaixo desta temperatura ( $T_0$ ) a fase sólida é mais estável pois tem menor ener

gia livre. Acima de  $T_0$  a fase líquida é mais estável pela mesma razão. Na realidade o líquido não se transforma em sólido imediatamente abaixo de  $T_0$  ou vice-versa. É necessária uma certa variação de energia ( $\Delta G$ ) para que isto ocorra. Isto ocorre devido ao fato de que esta energia livre graficada aplica-se somente ao volume do metal, isto é, ela é uma energia livre de volume.

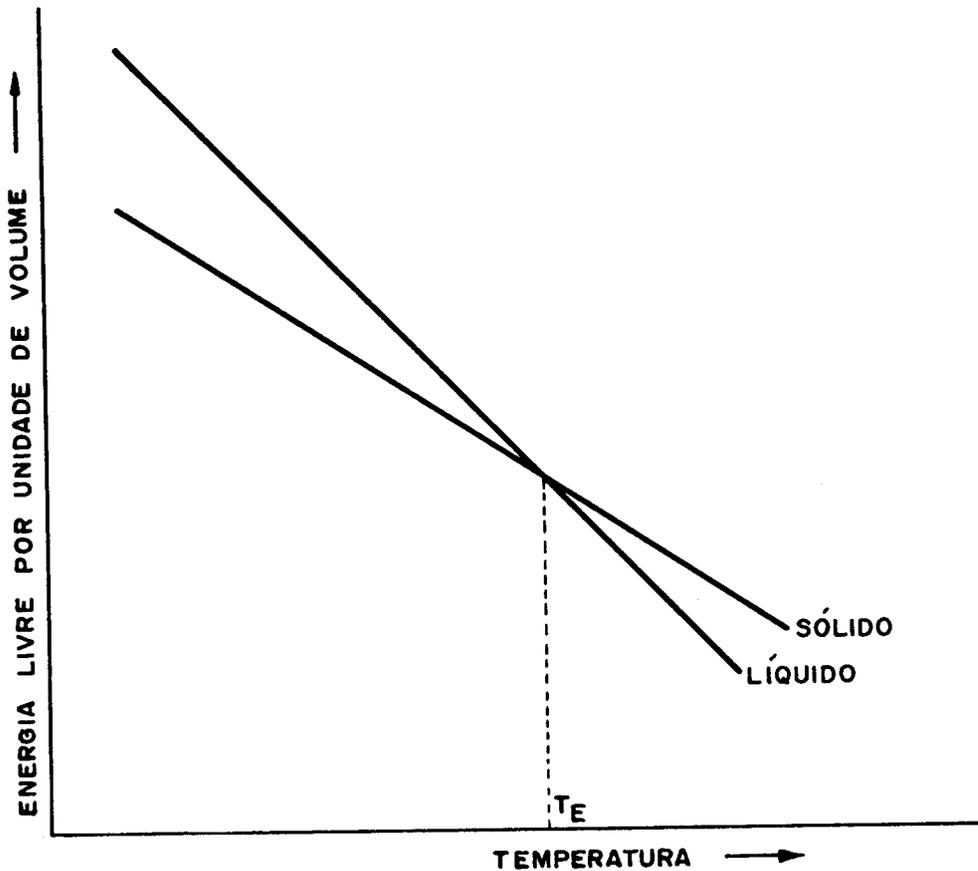


FIGURA I.1: Curva de energia livre do sólido e do líquido em função da temperatura, para um metal puro.

A variação de energia livre total do sistema devido a formação de um embrião esférico pe dada por:

$$\Delta G = \gamma_{SL}(4\pi r^2) + \Delta G_V \cdot (4/3\pi r^3) \quad (1)$$

onde:  $\gamma_{SL}$  - é a energia livre de superfície, por superfície formada.

$\Delta G_V$  = é a diferença de energia livre por unidade de volume entre o estado líquido e o estado sólido.

A energia livre de superfície de um embrião é positiva. Este embrião só sobreviverá se a energia livre total associada a ele for negativa. Para tanto é necessário que o embrião tenha um raio maior que o raio crítico ( $r_c$ ), definido como o raio mínimo necessário para que o embrião sobreviva, isto é, a energia total diminua. A variação da energia livre total do sistema com relação ao raio do embrião é mostrada na Figura I-2. Nesta mesma figura é mostrada a variação da energia livre de superfície e de volume em função do raio do embrião. É importante observar que estas variações se referem ao caso de superesfriamento constante.

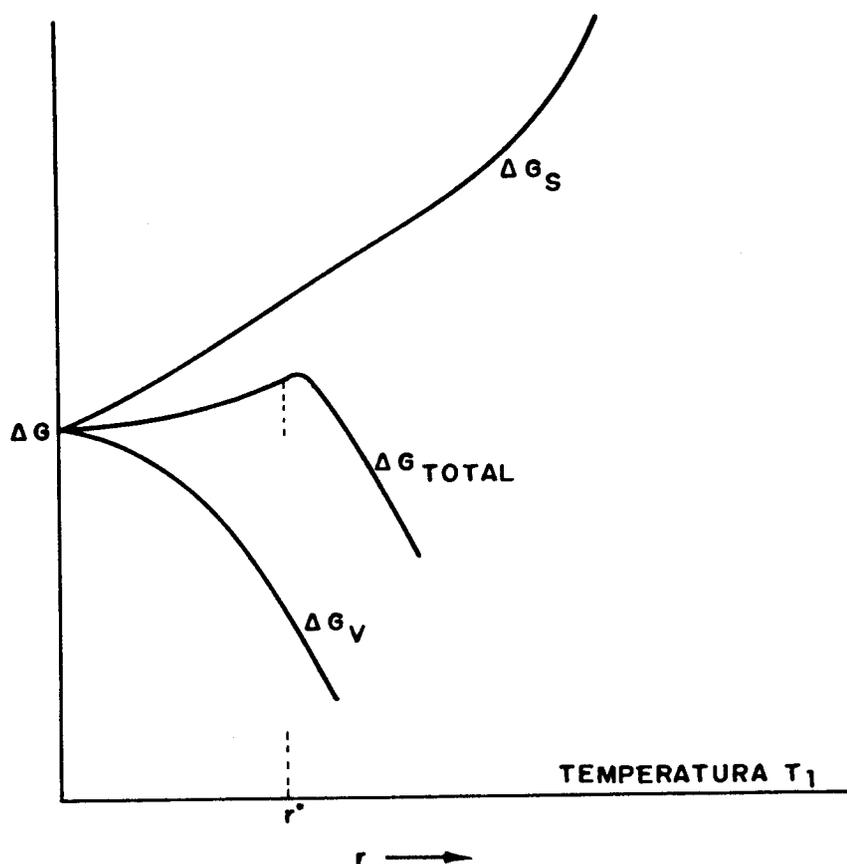


FIGURA I.2: Variação da energia livre total do sistema com relação ao raio do embrião.

O valor de  $r_c$  é obtido fazendo-se  $\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = 0$  quando te

mos então:

$$r_c = \frac{2\gamma_{SL} T_o}{L_f \Delta T} \quad (2)$$

Se substituirmos o valor de  $r_c$  da equação (2) na equa  
ção (1) teremos:

$$\Delta G_c = \frac{16\pi(\gamma_{SL})^3 (T_o)^2}{3(L_f \Delta T)^2} \quad (3)$$

Da equação (3) podemos afirmar que a ener  
gia livre total diminui com o aumento do superesfriamento, isto é,  
menor é o raio crítico necessário para que o embrião sobreviva e  
a nucleação homogênea ocorra. Na Figura I-3 temos a variação do  
raio crítico do embrião em função do superesfriamento.

Na prática um superesfriamento muito menor é necessário  
para que tenhamos uma nucleação intensiva no líquido. Este fato  
é explicado pelo mecanismo da nucleação heterogênea.

### I.1.b) Nucleação Heterogênea

Na realidade os núcleos sólidos são formados preferencial  
mente nas paredes do molde e no topo do líquido, onde é formada uma  
fina camada de óxido. Isto deve-se ao fato do fluxo de calor ser  
extraído tanto pelas paredes como pelo topo do líquido. Partículas  
estranhas no seio do líquido podem também servir como substrato pa  
ra nucleação.

O líquido molhará estes substratos, formando uma calo  
ta esférica sólida sobre a superfície plana do substrato. O ângu  
lo de contato entre o substrato e o metal sólido depositado, tam  
bém chamado ângulo de molhamento, é um importante parâmetro a ser  
considerado [10,11]. Este ângulo é esquematizado na Figura I-4.

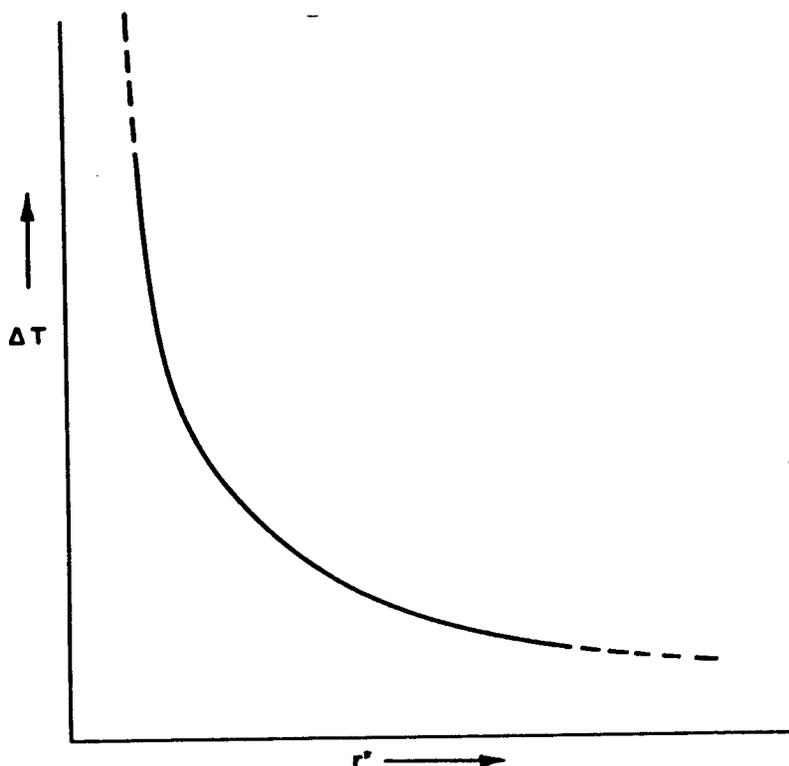


FIGURA I.3: Variação do raio crítico do embrião em função do superesfriamento.

Quando o ângulo de contato entre o metal e o substrato for pequeno significa que existe grande afinidade entre os mesmos substrato e líquido. Neste caso haverá um nível de baixa energia de superfície e o substrato auxiliará a nucleação. No caso extremo quando  $\theta = 180^\circ$ , não existirá nenhuma participação do substrato na nucleação. Neste caso o metal não se solidificará facilmente e uma nucleação homogênea terá lugar. Quanto menor o ângulo de molhamento, menor será o superesfriamento necessário para que ocorra nucleação.

De maneira análoga à nucleação homogênea, podemos analisar a variação da energia livre total do sistema. No caso de nucleação heterogênea o fator superfície do substrato será introduzido. Da equação (1) temos:

$$\Delta G = \gamma_{SL} \cdot A_{SL} + \Delta G_V \cdot V + (\gamma_{TS} - \gamma_{TL}) A_{TS} \quad (4)$$

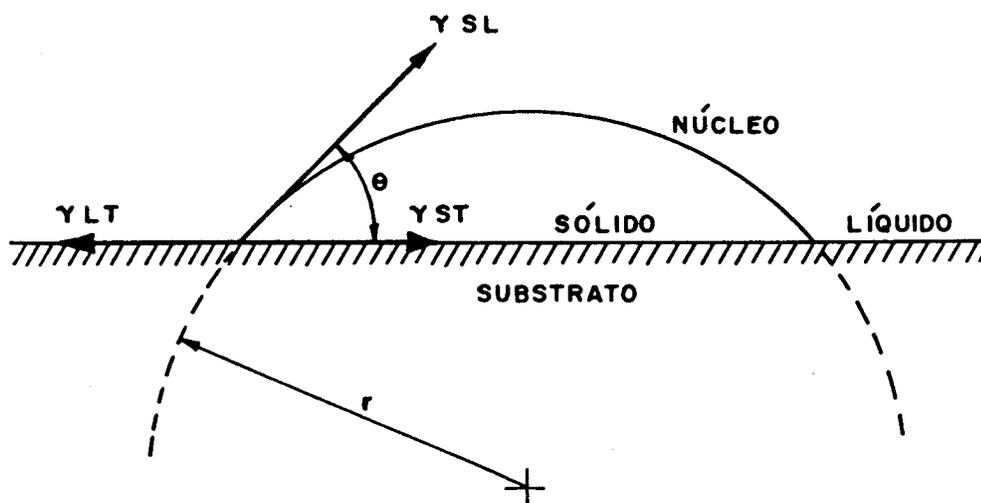


FIGURA I.4: Calota esférica formada pelo líquido no substrato.  $\theta$  é o ângulo de molhamento.

A efetividade de um substrato de nucleação, como dito anteriormente, é função do ângulo de molhamento. Este ângulo é determinado por fatores, tais como espaçamento estrutural e natureza química da superfície do substrato. Maiores detalhes sobre a influência desses fatores são discutidos no capítulo II.

Na prática, dependendo do tipo e da quantidade das impurezas existentes em um metal líquido, a nucleação pode ocorrer com superesfriamentos que variam de 1 a  $10^{\circ}\text{C}$ .

A quantidade de núcleos que aparecerá no líquido para o caso de nucleação homogênea dependerá basicamente de quanto superesfriado estiver o líquido. No caso de nucleação heterogênea, a frequência de aparecimento dos núcleos dependerá da quantidade de substrato de nucleação existente no líquido. Atingindo-se o superesfriamento necessário, a taxa de nucleação homogênea será maior que na nucleação heterogênea. Este raciocínio é esquematizado na figura I.5.

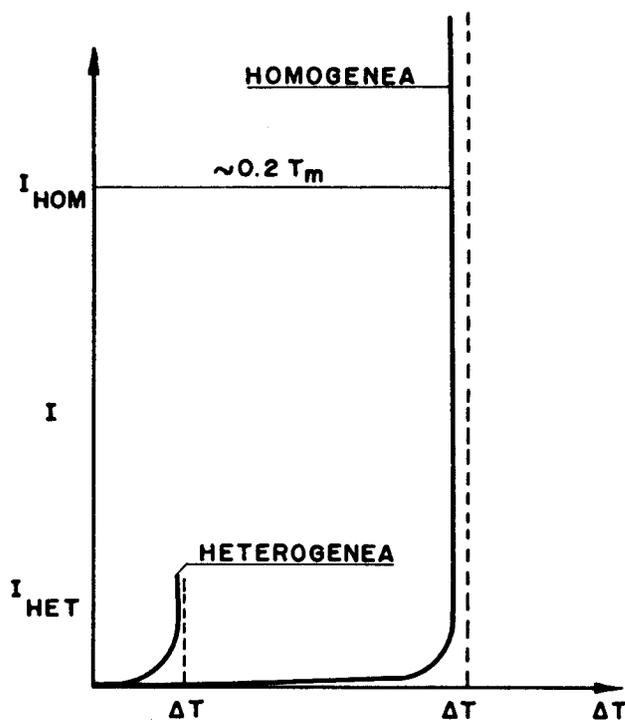


FIGURA I.5: Variação da taxa de nucleação com o superaquecimento para a nucleação homogênea e heterogênea.

## I.2. SUPERESFRIAMENTO CONSTITUCIONAL

Consideremos a figura I.6 onde  $I$  é uma interface de solidificação que caminha de A para B durante a solidificação e  $T_0$  a temperatura de equilíbrio onde sólido e líquido coexistem. Se a temperatura da interface ( $T$ ) é igual a  $T_0$  temos uma interface estacionária, isto é, se o material está se solidificando é porque  $T < T_0$ .

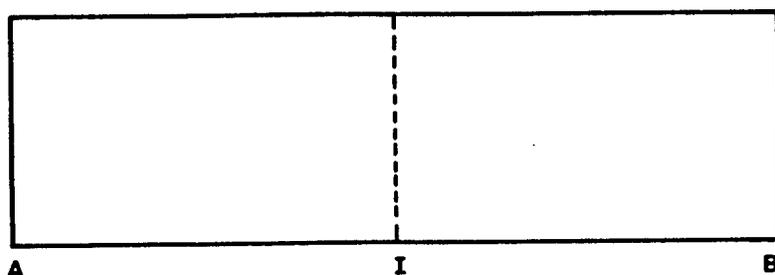


FIGURA I.6: Solidificação de A para B onde I é a interface de solidificação.

Analisemos o caso específico de uma liga cujo diagrama parcial é esquematizado na figura I.7. Neste caso o coeficiente de distribuição é menor do que 1 ( $K_0 < 1$ ).  $K_0$  é definido como a relação entre a concentração de soluto no sólido ( $C_s$ ) e a concentração de soluto no líquido ( $C_L$ ).

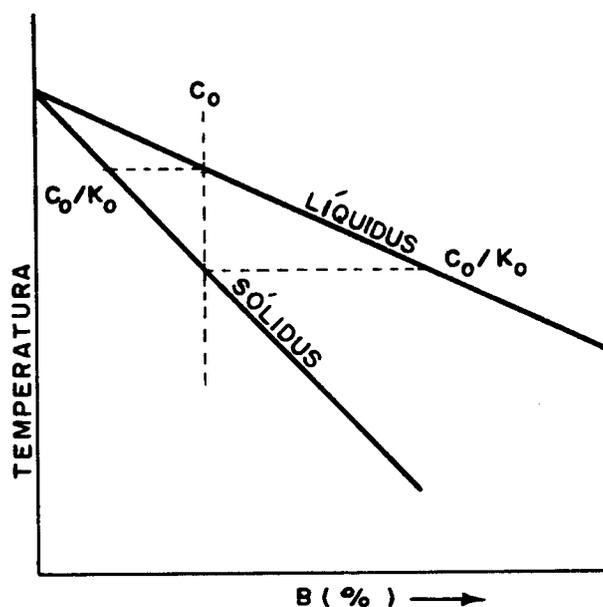


FIGURA I.7: Diagrama de equilíbrio parcial de uma liga com  $k_0 < 1$ .

Conforme esta liga de composição  $C_0$  vai se solidificando, o primeiro sólido formado tem composição  $C_0 K_0$ , o excesso de soluto é rejeitado para o líquido na frente da interface. Esta região, agora rica em soluto, terá uma temperatura de fusão mais baixa que a temperatura de fusão da liga inicialmente proposta, de composição  $C_0$ .

Na figura I.8 temos graficada a variação da concentração de soluto e da temperatura na frente da interface. Conforme nos distanciamos da interface, a composição e temperatura do líquido atingem novamente as condições de equilíbrio.

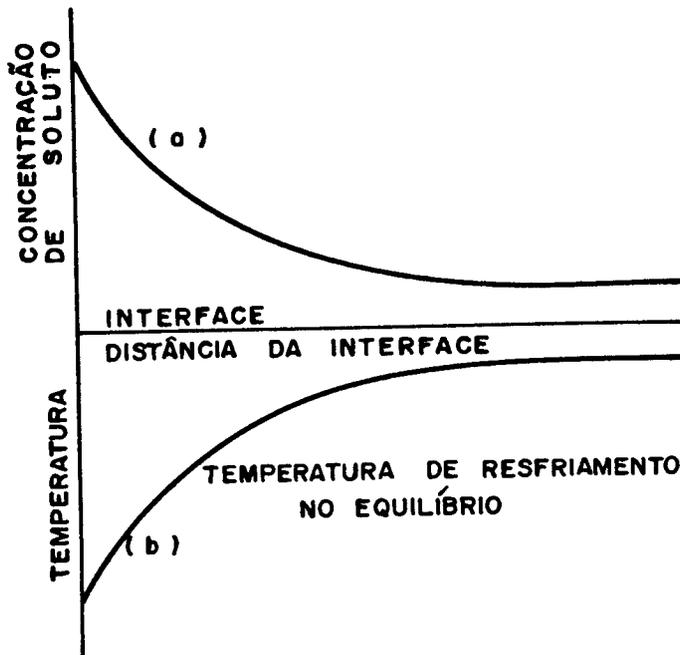


FIGURA I.8: Variação da concentração de soluto e da temperatura na frente da interface de solidificação

Na figura I.9 temos esquematizada a variação real da temperatura na frente da interface e da temperatura dada pelo diagrama de equilíbrio. Esta figura também é válida para ligas cujo coeficiente de distribuição é maior que a unidade ( $K_0 > 1$ )

A região hachurada da figura I.9 representa a diferença entre a temperatura real do líquido e a temperatura da linha líquida da liga, na frente da interface. Esta região representa, pois, o superesfriamento constitucional.

Devido ao fato de sólido e líquido coexistirem na interface, a temperatura neste ponto é  $T_0$ . Esta afirmação é contestada por Ohno. Ohno afirma que na interface de solidificação persiste um pequeno superesfriamento. Este superesfriamento tem que existir para que ocorra a solidificação. Se a temperatura na interface fosse igual a  $T_0$  não ocorreria a solidificação. Na figura I.10 temos esquematizada a variação de superesfriamento proposta por Ohno.

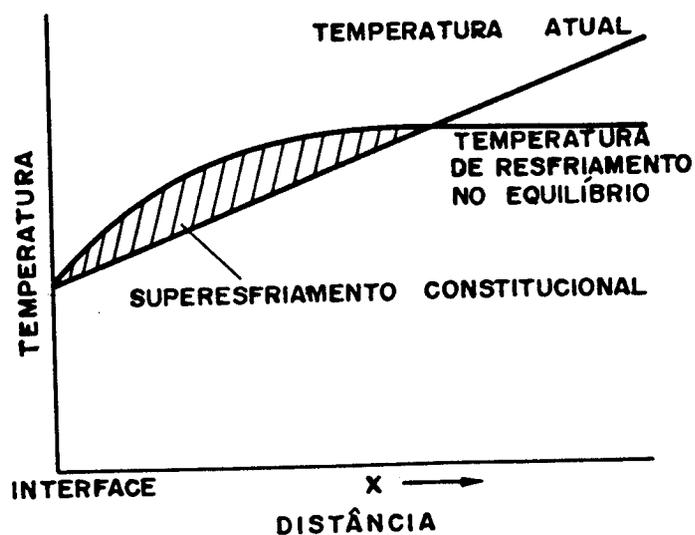


FIGURA I.9: Superesfriamento constitucional na frente da interface.

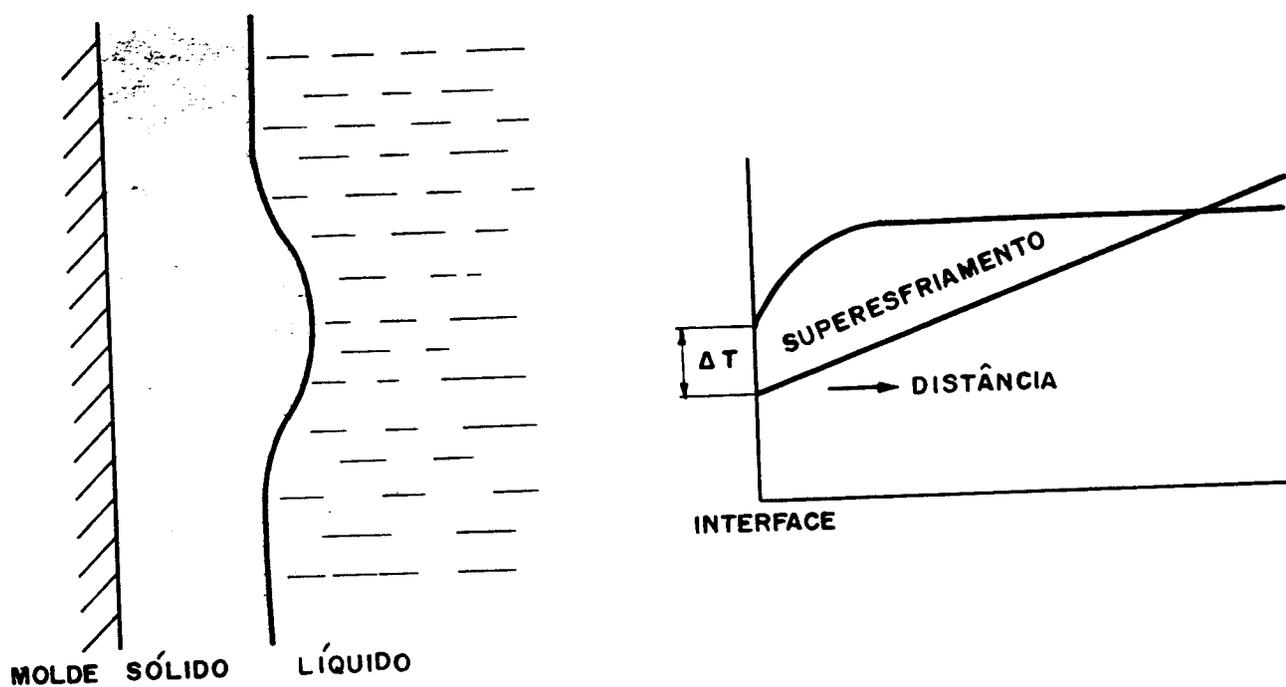


FIGURA I.10: Segregação do soluto na interface de solidificação e curva de superesfriamento constitucional proposta por Ohno.

### I.3. INTERFACE DE SOLIDIFICAÇÃO

Em materiais puros a interface de solidificação é macroscopicamente plana. Isto se deve ao fato de não ocorrer superesfriamento constitucional na frente da interface. O superesfriamento constitucional é consequência da rejeição do soluto verificado durante a solidificação, que obviamente não ocorre em materiais puros. A solidificação, neste caso, se dá apenas através da extração de calor pelo sólido. Inicialmente esta extração é feita pelas paredes do molde e posteriormente também pelo sólido que está sendo formado. Para que esta solidificação ocorra, a temperatura da interface terá que estar ligeiramente abaixo da temperatura de fusão do material.

Ao considerarmos uma instabilidade no crescimento de uma interface plana, é necessário examinarmos o caso onde ocorre uma pequena perturbação e uma protuberância avançada do sólido para o líquido. Para o caso de metais puros, se o gradiente de temperatura no líquido é positivo a protuberância ficará rodeada de líquido acima do ponto de fusão e recuará. Se o gradiente de temperatura no líquido é negativo, qualquer saliência superesfriará e crescerá. Nestas circunstâncias a interface plana se degenerará em uma série de protuberâncias, as quais produzirão ramificações e assim por diante até formarem dendritas, como pode ser visto nas figuras I.11 e I.12 respectivamente. A formação dendrítica é restringida pela necessidade de um gradiente térmico negativo no líquido ( $G_L < 0$ ). Para isso todo o líquido deve ser superesfriado.

Todas as considerações mencionadas são restritas ao fenômeno da formação de dendritas térmicas em metais puros. A situação é bastante diversa quando tratamos de ligas.

Em metais impuros ou ligas temos um outro fator influenciando grandemente na forma da interface de solidificação, que é a rejeição do soluto. O soluto rejeitado é que causará o superesfriamento constitucional. Este soluto normalmente não é distribuído na frente da interface de uma forma homogênea.

A convecção existente no líquido faz com que algumas regiões se solidifiquem anteriormente a outras.

Este raciocínio é esquematizado na figura I.13. Nesta figura podemos notar no ponto A um primeiro sólido sendo formado, devido justamente à menor quantidade de soluto e conseqüentemente à menor temperatura sólido/líquido.

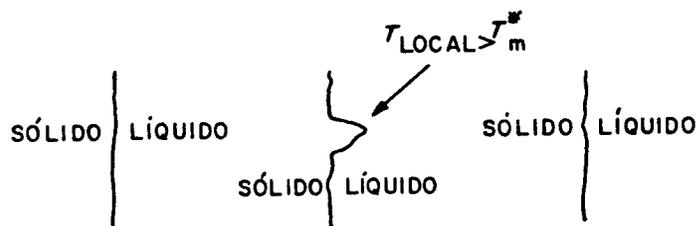
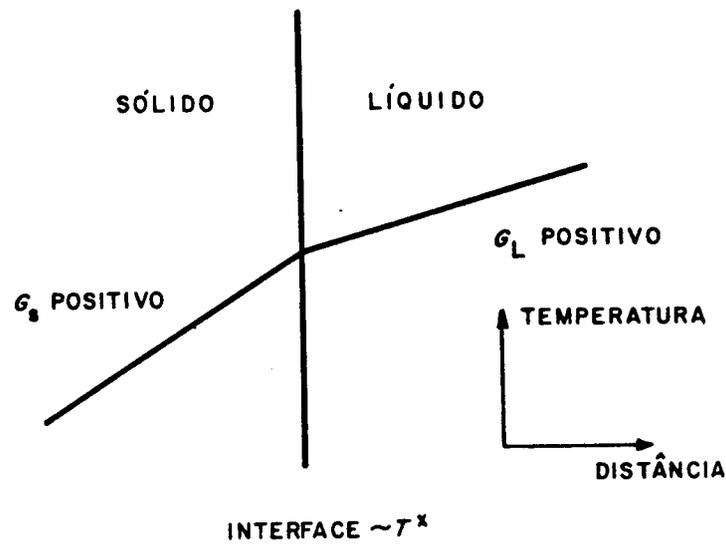


Figura I.11: Formação e desaparecimento de uma protuberância para gradiente positivo no sólido e positivo no líquido.

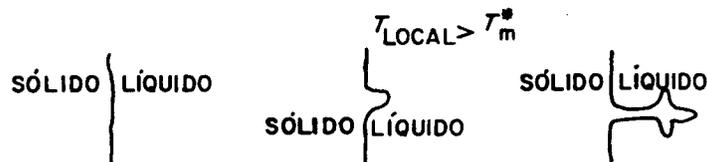
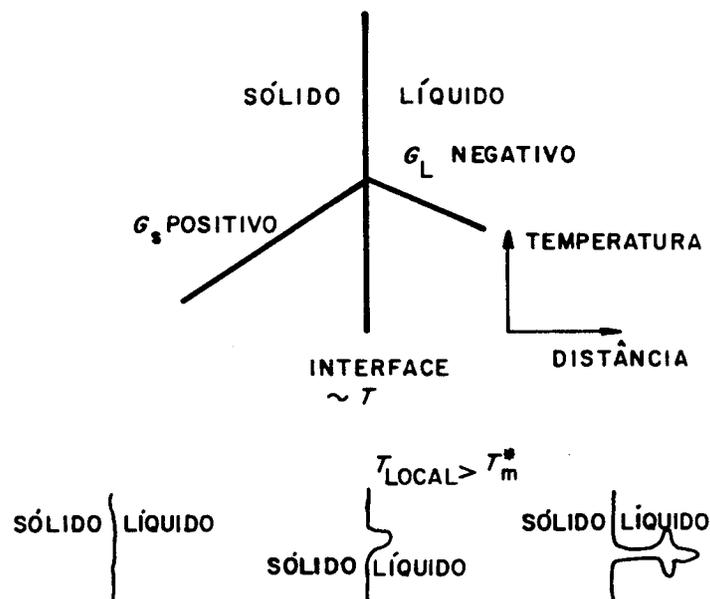


Figura I.12: Formação e crescimento de uma protuberância para gradiente negativo no líquido e positivo no sólido.

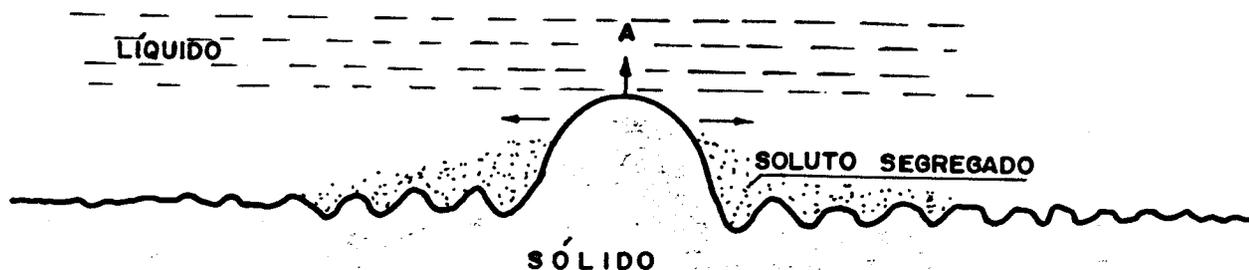


Figura I.13: Projeção de uma parte da interface avançando no líquido.

A forma da interface de solidificação pode ser plana, como dito anteriormente no caso de metais puros, celular, celular - dendrítica ou dendrítica. A forma final da interface dependerá do soluto rejeitado, isto é, do superesfriamento constitucional, da convecção do líquido na frente da interface causada pela própria rejeição do soluto e da velocidade de crescimento da interface. Na figura I.14 temos esquematizadas de forma qualitativa as diferentes formas de interface sólido/líquido em função da variação do superesfriamento constitucional. Esta figura foi construída a partir de dados experimentais [13].

#### I.4. MACROESTRUTURA DE SOLIDIFICAÇÃO

Durante o processo de solidificação, a estrutura resultante dependerá basicamente da composição do metal e das condições térmicas existentes durante a solidificação [14]. Conforme o metal líquido vai resfriando, através da troca de calor, as paredes do molde vão sendo aquecidas. Isto ocorre gradualmente, e em consequência as condições de solidificação variam para um mesmo lingote durante

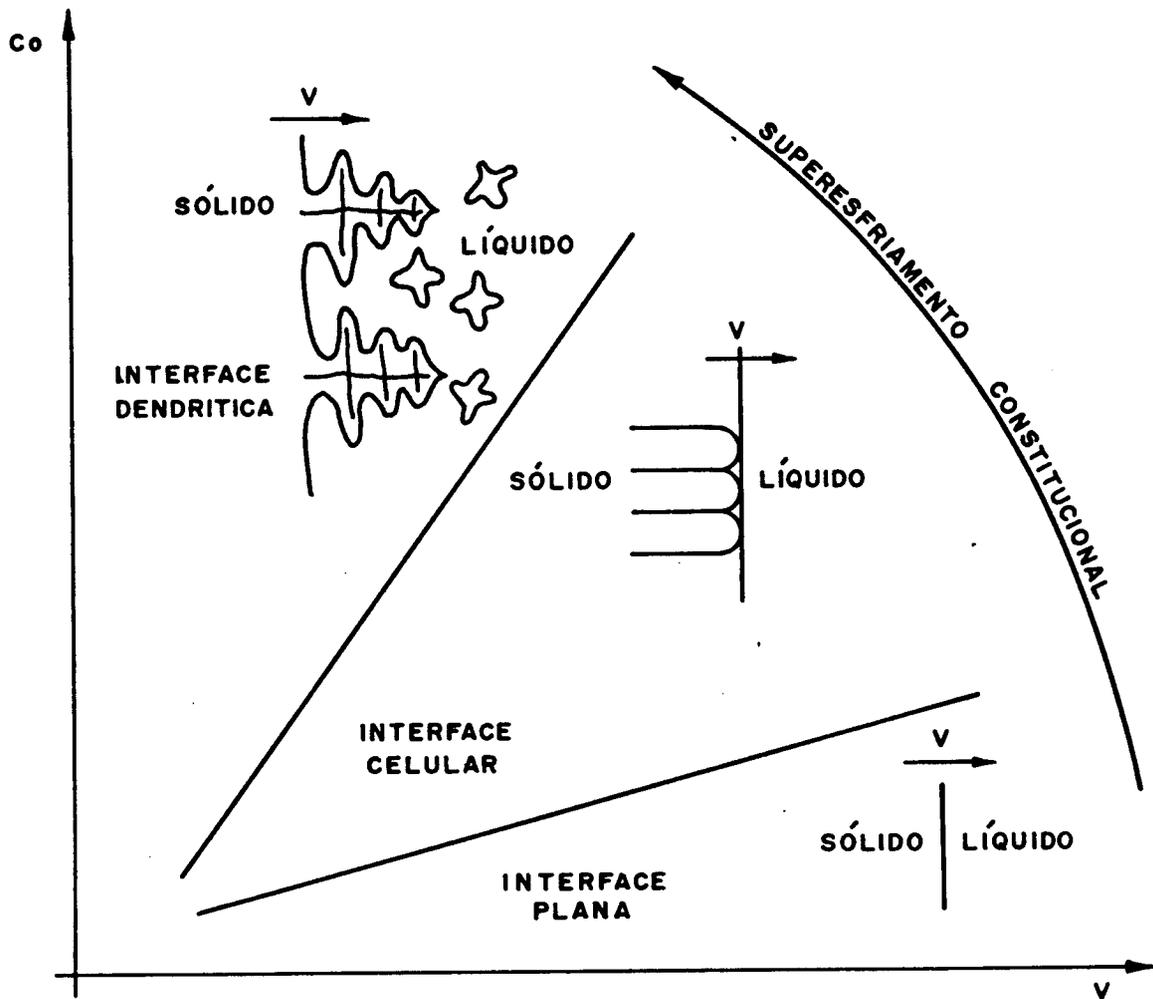


Figura I.14: Tipos de microestruturas de crescimento da interface sólido/líquido.

o processo. Com isto, a estrutura interno do lingote variará da parede do molde para o interior do lingote. Um lingote com macroestrutura típica consiste de uma justaposição de diversas camadas. Primeiramente, uma fina camada de pequenos grãos equiaxiais localizados na parte externa do lingote. Esta camada recebe o nome de zona coquilhada. Em seguida temos uma camada maior de grãos longos, com orientação de crescimento definida, chamada de zona colunar. Uma última camada localizada na região central do lingote, a qual é constituída de grãos equiaxiais grandes. Esta camada é chamada de zona equiaxial. Na figura I.15 temos uma macroestrutura característica de um lingote. As três zonas não estão necessariamente sempre presentes em um lingote.



Figura I.15: Macrografia de um lingote de cobre mostrando as 3 zonas.

Cada zona destas descritas acima tem propriedades mecânicas diferentes. A forma, o tamanho e a orientação dos grãos influenciam nestas propriedades, conseqüentemente, as propriedades do pro

duto final dependerão grandemente da distribuição quantitativa das zonas no lingote. Outros fatores que resultam do processo de solidificação, tais como segregação e porosidade, também influenciam nas propriedades do fundido [15].

Persistem ainda muitas controvérsias entre as várias teorias sobre a origem e desenvolvimento dos grãos resultantes da formação de um lingote. A seguir é feito um estudo sobre as teorias existentes para a formação das três zonas.

#### I.4. a) Zona Coquilhada

A zona coquilhada é constituída por grãos equiaxiais que se formam junto às paredes do molde.

Existem algumas teorias sobre a origem destes grãos; Chalmers [16] afirma que o superesfriamento, que ocorre no líquido próximo às paredes do molde, causa copiosa nucleação.

O número de cristais que nucleiam na zona coquilhada depende efetivamente dos nucleantes, da velocidade de extração de calor e do volume do líquido resfriado. Os dois últimos fatores, por sua vez, vão depender da temperatura, das propriedades térmicas do molde e do metal ou liga que está se solidificando. Desta forma para uma dada taxa de extração de calor o número de núcleos formados nas paredes do molde diminui com a diminuição do superesfriamento. Com isto, para temperaturas de vazamento altas o molde é aquecido antes do início da solidificação, acarretando então um lento resfriamento na temperatura crítica de nucleação. Por outro lado, o inverso é verdadeiro. Para baixas temperaturas de vazamento uma maior nucleação de novos cristais nas paredes do molde ocorrerá. Da mesma forma, se tivermos um molde com uma alta difusividade térmica, este removerá o calor rapidamente causando uma grande densidade de novos núcleos em um volume maior do líquido.

Chalmers [16] considera também o efeito da composição. Na presença de elementos de liga haverá a rejeição de soluto e esta, por sua vez, fará com que diminua a velocidade de crescimento dendrítico.

Ohno [17] através de experimentos práticos afirma que a origem dos grãos coquilhados se dá na parede do molde. Esta teoria é mais detalhada quando trata dos grãos equiaxiais.

Experimentos feitos por Bower e Flemings [19] determinaram que a convecção do líquido é um elemento essencial para a formação da zona coquilhada. Esta convecção tem origem no movimento do vazamento e na diferença de temperatura entre o metal líquido e o molde. A convecção auxiliará o mecanismo de multiplicação cristalina pela separação dos braços dendríticos das dendritas ora em crescimento.

Biloni e Morando [19] através de uma série de experiências concluem que o valor do coeficiente de extração de calor ( $h_i$ ) da interface metal/molde mais a convecção do líquido, já afirmada por Flemings, são responsáveis pelo mecanismo de nucleação copiosa ou de multiplicação cristalina que dão origem a zona coquilhada.

Considerando-se que a formação da zona coquilhada se dá nos primeiros instantes da solidificação, quando todas as independências do sistema são nulas e começam a atuar, o coeficiente de extração de calor do molde é de grande importância. Uma relação entre a densidade de núcleos na estrutura da zona coquilhada e aquele coeficiente é feito por Prates e Biloni [20]:

$$P = C.h.^2$$

onde: P é a densidade de núcleos na superfície esfriada

h é o coeficiente de transmissão de calor da interface metal/molde.

Com relação a influência da microgeometria das paredes do molde na estrutura da zona coquilhada, Morales e Biloni [21] contradizendo as afirmações de Prates e Biloni, mostrando que esta microgeometria tem grande influência. Isto se dá devido à velocidade de transferência de calor variar substancialmente com a variação da rugosidade da superfície. Neste trabalho não é feita nenhuma investigação sobre a existência ou não de uma rugosidade crítica para produzir nucleação repetitiva.

Na figura I.16 temos uma macrografia onde pode ser observada, na região externa do lingote, uma camada fina de grãos coquilhados.



Figura I.16: Macrografia do cobre mostrando grãos coquilhados.

A zona coquilhada pode ser suprimida em um lingote se o molde for previamente aquecido antes do vazamento. Evita-se desta forma um grande choque térmico entre o metal líquido e o molde. Altas temperaturas de vazamento podem também fazer com que não exista zona coquilhada, pois os cristais formados no início do vazamento são refundidos devido a alta temperatura do líquido.

#### I.4. b) Zona Colunar

A zona colunar é formada por grãos que tem uma orientação de crescimento definida. Esta orientação é perpendicular às paredes

do molde, isto é, tem direção de crescimento oposta ao fluxo de extração de calor. Uma macrografia com grãos totalmente colunares é mostrada na figura I.17.



Figura I.17: Macrografia do cobre mostrando grãos colunares.

De acôrdo com a velocidade de solidificação e a composição do fundente, a interface entre os cristais colunares e o líqui-do pode ser plana, celular ou celular dendrítica.

Chalmers [22] afirma que a origem dos núcleos para a formação dos grãos colunares se dá na parede do molde ou próxima a ela. Na realidade estes grãos colunares se originam na zona coquilhada, isto é, os cristais nucleiam nas paredes do molde aleatôria-mente (cristais coquilhados). Aqueles com orientação preferencial de desenvolvem-se mais rãpidamente em detrimento de outros com orientação de crescimento menos favorãvel.

Durante o crescimento da zona colunar o número de cristais

vai diminuindo pela seleção na orientação de crescimento. Esta orientação favorável é sempre aquela na qual a direção de crescimento dendrítico é perpendicular a parede do molde. Nesta escala de prioridades para determinar qual cristal crescerá, um outro fator que influi é o número de lados que o cristal tenha e o seu tamanho. Com isto, cristais grandes e com maior número de lados terão maiores chances de continuar crescendo sobre os outros. Isto ocorre mesmo que estes tenham a mesma orientação preferencial.

Ohno [17], afirma que para obtenção dos grãos colunares, é necessário primeiro a formação de uma casca sólida junto as paredes do molde. Esta casca inibirá a separação dos núcleos inicialmente formados na parede do molde. A formação desta camada sólida estável dependerá:

- da velocidade de resfriamento do líquido, isto é, quanto mais rápido for esta velocidade maior será o número de núcleos nas paredes do molde, conseqüentemente mais rapidamente se formará uma casca sólida.

- da agitação no líquido, devido ao vazamento. Esta agitação deverá ser minimizada.

- da quantidade de impurezas ou elementos de liga no fundido. Um menor número de impurezas dificultará a formação de pescoços na raiz do cristal, diminuindo então a tendência dos cristais se separarem das paredes do molde e conseqüentemente formarem uma casca sólida mais rapidamente.

Maiores detalhes sobre a formação destes cristais ligados ao molde na forma de pescoço são dados no ítem seguinte.

Experimentos feitos por Morales e Biloni [21] mostram que a extensão da região colunar é controlada pelo fluxo global de calor através das paredes do molde. Disto eles concluem que a zona colunar depende grandemente das características da parede do molde.

Biloni [23] por sua vez afirma que os grãos colunares não tem origem somente na zona coquilhada mas que estes podem também, de alguma forma, se originar em pontos bem afastados das paredes do molde.

#### I.4. c) Zona Equiaxial

A zona equiaxial situa-se na região central do lingote,

isto é, é o último material que se solidifica. Esta zona é composta normalmente por grãos, maiores que os coquilhados, mas também de orientação aleatória. Na figura I.18 temos uma macrografia mostrando a existência de grãos equiaxiais.

Existem basicamente cinco teorias sobre a origem desta zona de grãos equiaxiais central.

C.1) Teoria de Winegard e Chalmers [24].

Inicialmente Winegard e Chalmers propuseram uma teoria para a formação da zona equiaxial em lingotes. Isto aconteceu em 1954, até então quase nada existia a este respeito.

O raciocínio desta teoria é feito todo sobre a interface de solidificação do fundido. Para tanto, foi considerado um cilindro, esquematizado na figura I.19, cheio de metal onde I é a interface sólido/líquido. Do lado esquerdo temos o metal sólido e do lado direito temos o metal ainda no estado líquido. Quando a interface de solidificação (I) está estacionária significa que a temperatura da interface é a temperatura de equilíbrio  $T_0$ . Se a interface estiver se solidificando, a temperatura na interface é menor que  $T_0$ .

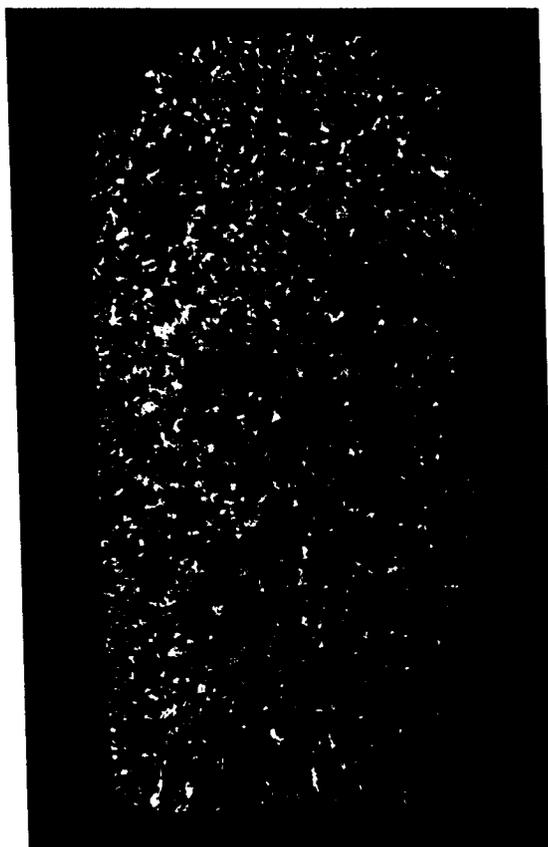


Figura I.18: Macrografia do cobre mostrando grãos equiaxiais.

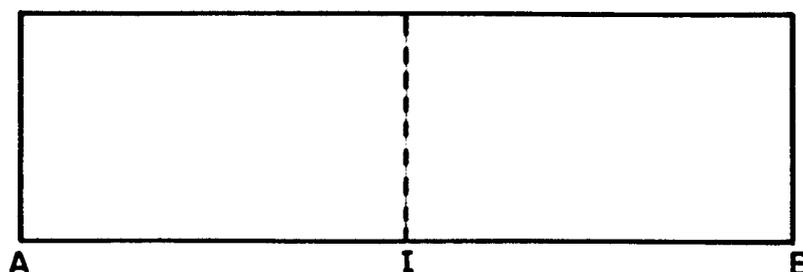


Figura I.19: Cilindro se solidificando de A para B onde I é a interface de solidificação.

O comportamento desta interface de solidificação varia com a variação da temperatura do líquido próximo a interface. A diferença de temperatura que ocorre entre a interface de solidificação e a temperatura da linha líquidus do fundido é chamada superesfriamento constitucional. Se o superesfriamento, isto é, se a variação de temperatura diminui na frente da interface a tendência é termos uma interface plana com movimento cada vez mais retardado. Por outro lado se tivermos um superaquecimento na frente da interface maior, a tendência é aumentar a velocidade de solidificação. Quando o superaquecimento é maior na frente da interface, algumas regiões desta interface crescerão mais rapidamente e só pararão quando encontrarem regiões com superesfriamentos menores.

Usando o raciocínio de superesfriamento descrito acima, somente é possível de se obter uma interface de solidificação dendrítica quando o líquido na frente da interface estiver superesfriado. Este superesfriamento pode ser mantido por todo o líquido desde que a liga em questão tenha diagrama de equilíbrio como esquematizado na figura I.20.

Na solidificação de uma liga de composição L, o primeiro sólido a ser formado tem composição  $M(C_0K_0)$  e esta composição tem menor conteúdo de soluto que a liga nominal. O excesso de soluto é então rejeitado para o líquido adjacente da interface. Com isto teremos mais soluto no líquido remanescente, o que significa menor temperatura de fusão que a da liga utilizada. Desta forma, é possível o superesfriamento tornar-se positivo para todo o líquido.

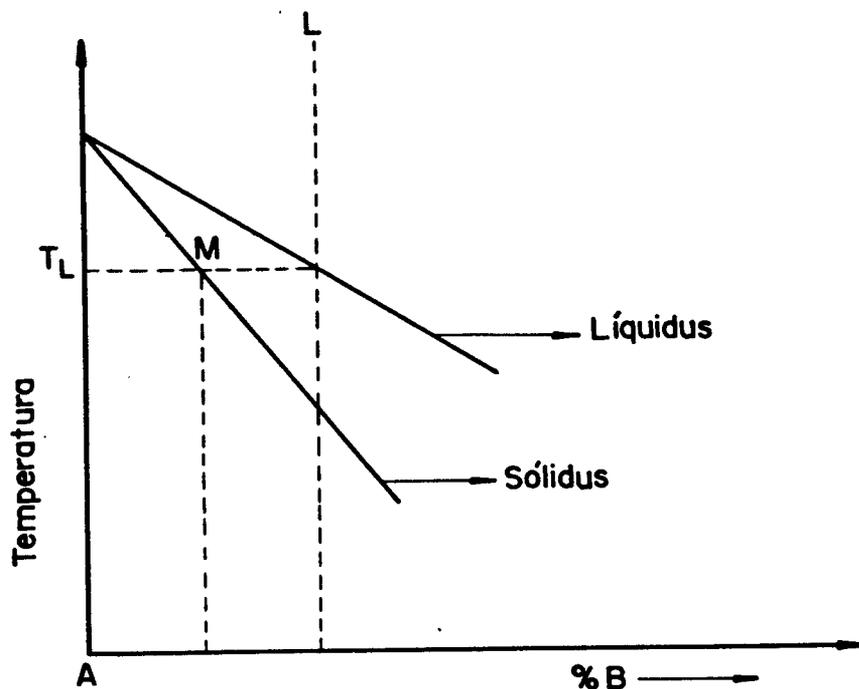


Figura I.20: Diagrama de equilíbrio parcial de uma liga de composição L.

Na figura I.21 é mostrado esquematicamente uma provável sequência de formação da macroestrutura de um lingote [24]. Nesta figura as linhas cheias representam a temperatura atual do líquido e as linhas tracejadas a temperatura de fusão do líquido.

Pela sequência das figuras podemos observar que a nucleação e o crescimento dos grãos se dão apenas pelo superesfriamento, isto é, ocorrem quando a temperatura do líquido fica mais baixa que a temperatura de fusão. A primeira zona a se formar é a zona coquilhada. Esta zona é resultado de um primeiro contato do metal líquido com as paredes frias do molde. Devido a este contato haverá um resfriamento brusco do líquido. A próxima zona a ser formada é a colunar. A segunda zona na realidade é formada pelo crescimento preferencial de alguns cristais da zona coquilhada, cuja orientação seja a mais favorável. Os grãos colunares são formados por uma interface sólido/líquido celular. Quando o líquido restante estiver com um marcado superesfriamento constitucional a interface celular passa a ser dendrítica. Este caso é possível devido ao atual grau de rejeição de soluto causado pela

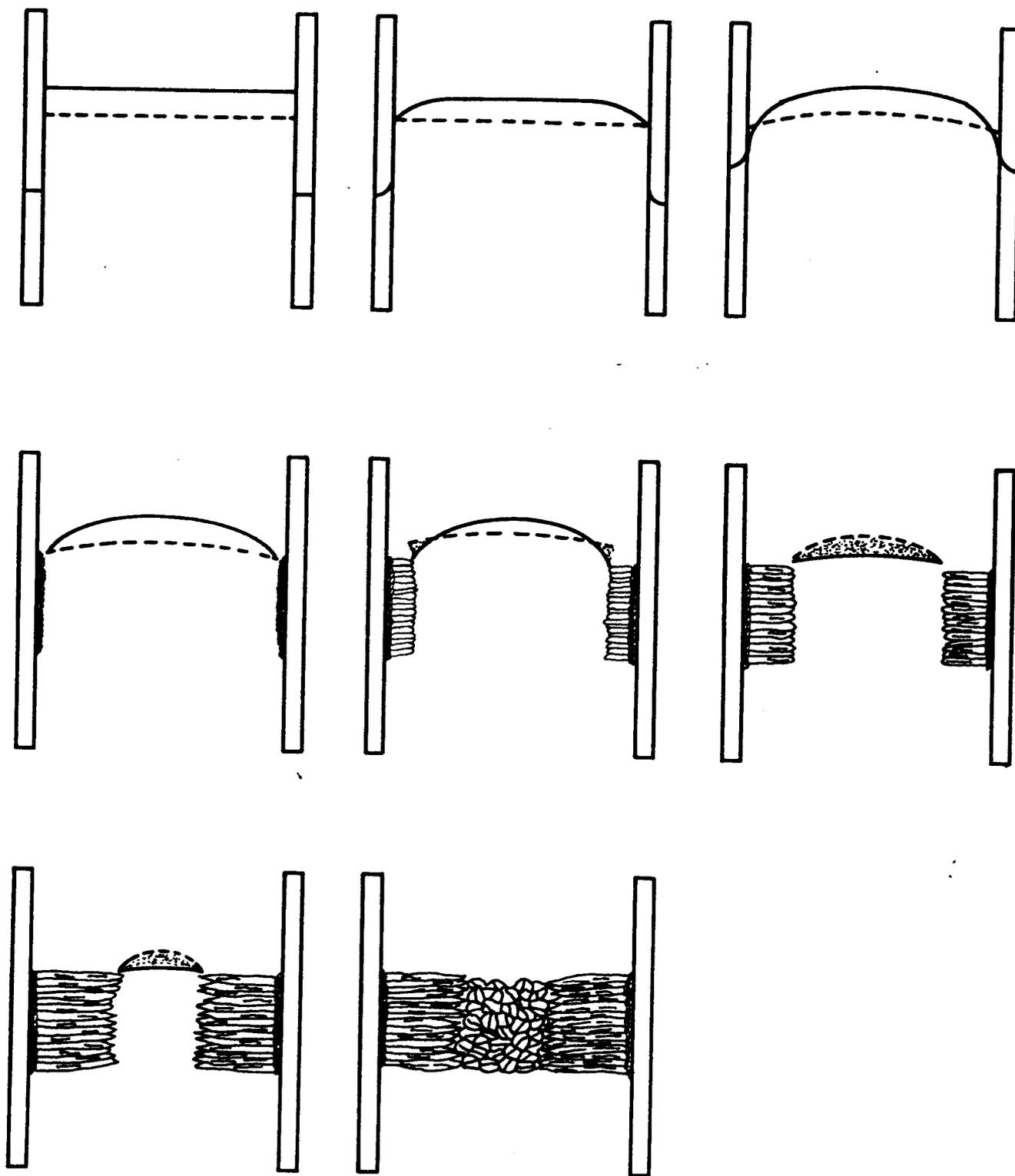


Figura I.21: Sequência de solidificação proposta inicialmente por Chalmers.

frente de solidificação. Esta etapa é mostrada esquematicamente na figura I.21.e. A terceira zona, isto é, a zona de grãos equiaxiais central é formada também graças ao pronunciado superesfriamento constitucional no líquido. Neste último caso, este superesfriamento torna-se tão grande que vem a possibilitar a existência de nucleação heterogênea. Estes cristais nucleados no centro do lingote são orientados aleatoriamente, pois seus núcleos não estão associados aos cristais colunares e seu crescimento é dendrítico. Isto é mostrado esquematicamente na figura I.21 (g.h).

Nesta mesma proposta, Winegard e Chalmers falam também da zona pastosa que, às vezes, ocorre no centro do lingote que está se solidificando, isto é, na região central indicada na figura I.21.g. Esta região é justificada pelo crescimento aleatório de grãos dendríticos somente quando existir superesfriamento. Como resultado teremos cristais dendríticos independentes no líquido. Esta região pastosa pode ou não ocorrer durante a solidificação, dependendo da presença de núcleos heterogêneos e de um superesfriamento constitucional adequado.

## C.2) Teoria de Chalmers (Big-Bang)

Já em 1963, isto é, quase dez anos mais tarde, Chalmers publica um artigo fazendo um exame mais crítico à teoria proposta por Winegard e Chalmers [15].

De acordo com a teoria inicialmente aceita, a zona equiaxial em um lingote surge da nucleação de novos cristais quando a temperatura do líquido remanescente atinge um valor necessário para a nucleação de novas partículas. Esta temperatura é atingida pelo resfriamento constitucional.

O próprio Chalmers encontrou dificuldades em justificar alguns eventos, os quais ele mesmo questiona, tais como:

- Como que, normalmente, o comprimento da zona colunar alcança 2/3 do lingote se, resultados de análises de retenção do soluto em uma interface plana atinge seu máximo valor numa distância que é muito mais curta do que o comprimento da zona colunar?

- A temperatura do líquido cai até a temperatura da interface muito rapidamente. Mostrou-se teórica e experimentalmente, que o tempo para que isto ocorra é o tempo que a zona colunar leva para crescer 1/10 do seu comprimento final. Fica então a dúvida :

porque a zona colunar não cresce até o centro do lingote?

Em função destas dúvidas, nossas experiências foram feitas visando relacionar a temperatura de vazamento com o comprimento dos grãos da zona colunar e tamanho dos grãos da zona equiaxial. Foi verificado que existe uma correlação muito grande entre elas, isto é, ambos aumentam com o aumento da temperatura de vazamento.

Com base nestes experimentos Chalmers reformulou a teoria inicialmente proposta por Winegard e Chalmers.

A seguir é mostrada a sequência de solidificação proposta. "No vazamento quando o metal líquido entra em contato com as paredes frias do molde, ocorre nucleação em toda região superesfriada. Esta região tem uma espessura definida e varia de acordo com a temperatura de vazamento, isto é, quanto maior a temperatura de vazamento menor a espessura da camada nucleada. Os cristais que nucleiam em contato com as paredes do molde crescem devido a condução de calor nas paredes e a rejeição do soluto, a qual faz com que a temperatura da interface fique menor que a temperatura da linha líquido do líquido. Os núcleos que não estão em contato com as paredes do molde sobrevivem pela proteção do superesfriamento constitucional e são empurrados para o centro do líquido. O número de núcleos que sobrevivem está relacionado com a temperatura de vazamento, sendo que para temperaturas menores maior será o número de núcleos que sobreviverão. Os núcleos serão empurrados para o centro do fundido pela convecção do líquido na frente da interface e crescerão a uma velocidade que será controlada pela própria rejeição do soluto e pela liberação do calor latente. Foi verificado que todo o líquido cai rapidamente para a temperatura da interface, logo os núcleos serão capazes de sobreviver e crescer dendriticamente visto estar o líquido superesfriado. O crescimento destes núcleos dendríticos cessa quando estes entram em equilíbrio, tanto em temperatura como em composição, com o líquido. Ao mesmo tempo a interface continua andando para o interior do líquido, como resultado da extração de calor pelo molde. Isto continua até que os cristais colunares encontrem com os cristais dendríticos no seio do líquido".

Esta sequência de solidificação foi observada na prática em níquel, ligas de CuNi e ligas de Al-2%Cu.

Em 1968, Biloni e Chalmers [25] fizeram um trabalho experimental mais complexo, utilizando análise térmica em diferentes geometrias e condições dinâmicas impostas ao fundido. Para tanto utilizaram os seguintes metais e ligas:

Al-99,993% - Al-0,5%Cu - Al-10%Cu.

Neste trabalho os autores foram mais cuidadosos em suas afirmações e esclarecem que nas condições de trabalho usadas é possível afirmar que: "Nucleação de grãos novos só ocorrem na hora do vazamento e não algum tempo mais tarde, como dito anteriormente".

Para que isto ocorra é necessário que a extração de calor seja alta e a temperatura de vazamento baixa. Existem casos extremos de vazamento em coquilha nos quais a nucleação pode ocorrer em todo o líquido e estruturas completamente equiaxiais são obtidas.

Com base na afirmação de que a "Nucleação ocorre somente na hora do vazamento", ainda resta a questão da origem dos grãos equiaxiais. Metalograficamente é impossível diferenciar áreas pré-dendríticas que cresceram através do mecanismo de nucleação das que originaram da refusão de braços dendríticos. Em ambos os casos os grãos crescerão em um meio superesfriado até que o sólido principal os alcance. Desta forma, os autores propõem o seguinte:

- Para baixo superaquecimento, quando o líquido entra em contato com as paredes frias do molde e é resfriado rapidamente a uma temperatura que propicie nucleação, o mecanismo da formação dos cristais equiaxiais que atua é o da formação de novos núcleos durante o vazamento.

- Para superaquecimentos altos, supõe-se que os núcleos formados na parede do molde crescem rapidamente devido a contínua extração de calor que se dá pela condução nas paredes do molde. Os núcleos que são arrastados para o interior do líquido são refundidos devido a alta temperatura. Desta forma, nos superaquecimentos médios e altos, o mecanismo mais importante na formação dos grãos equiaxiais é o da refusão, proposto por Jackson [26] descrito em detalhes no próximo item. Existem temperaturas intermediárias nas quais parece lógico uma superposição dos dois mecanismos descritos.

- Os núcleos do interior do líquido provavelmente crescem pré-dendríticamente e são circundados por uma região de alta concentração de soluto e, portanto, de baixas temperaturas. Assim, os núcleos sobrevivem no líquido. Estes núcleos pré-dendríticos crescem até tocarem uns aos outros, impedindo desta forma o crescimento dos grãos colunares.

### C.3) Teoria de Jackson e outros

Em 1966, Jackson et al [26] publicaram uma nova teoria

sobre a origem da zona equiaxial em fundidos. Em seus experimentos foram usados compostos orgânicos e transparentes. Devido à baixa entropia de fusão, estes compostos se solidificam de forma semelhante aos metais e a estrutura de solidificação pode ser dendrítica ou celular dendrítica também semelhantemente aos metais.

Foram feitos vários experimentos e através de observações experimentais verificou-se que: "A refusão parcial de dendritas é um importante mecanismo para a produção da região equiaxial central do fundido".

Antes seria interessante esclarecer que dendritas em ligas diferem das dendritas de um material puro. Num material relativamente puro, o diâmetro da dendrita principal não difere do diâmetro dos braços dendríticos. Com o aumento das impurezas, ocorrerá rejeição do soluto para o líquido durante a solidificação. Devido a isto, as ramas secundárias ficarão com seus raios de curvatura menores e as ligações entre elas e a dendrita principal serão bem estreitas, na forma de um (gargalo) pescoço.

A refusão dar-se-á exatamente nestes gargalos, onde teremos o líquido mais impuro, devido a rejeição do soluto. Este raciocínio pode ser melhor visualizado com o auxílio da figura I.22.

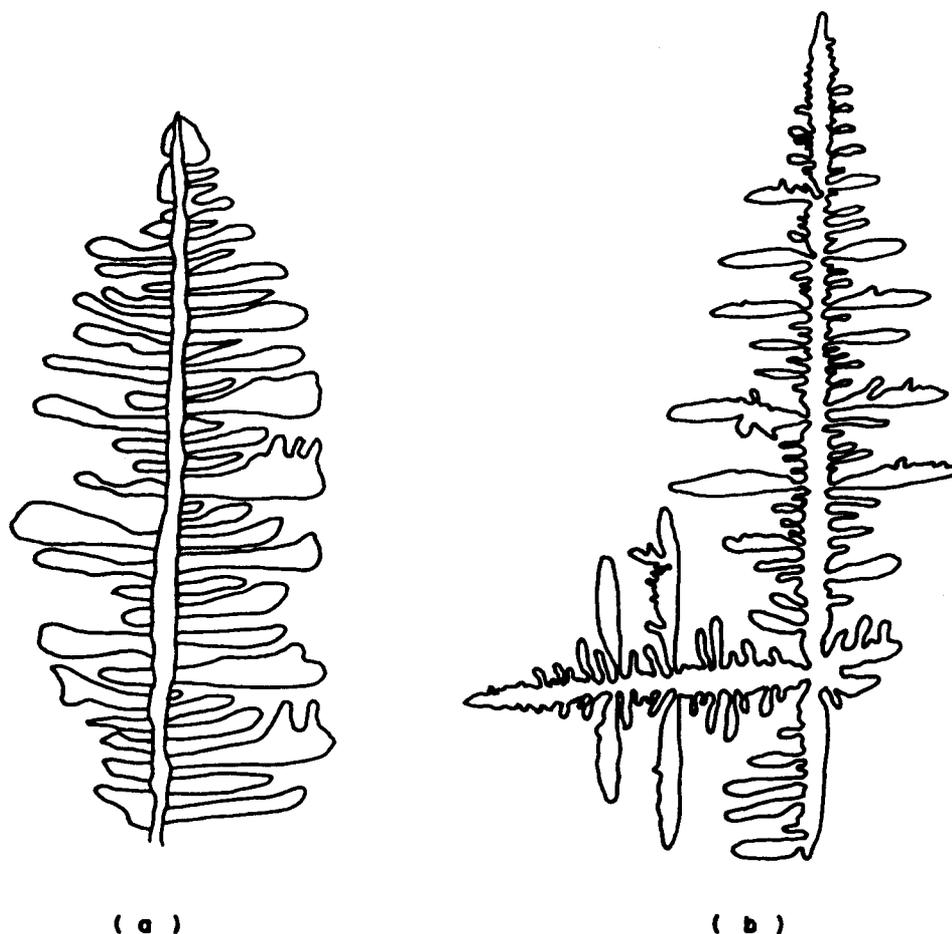


Figura I.22: a) Dendritas formadas em materiais puros  
b) Dendritas formadas em materiais impuros ou ligas

Para que ocorra refusão dos braços dendríticos é necessário que existam dois fluxos interagindo no processo de solidificação. Normalmente estes fluxos são de calor e impurezas. O fluxo de difusão das impurezas acarretará variações da composição do líquido durante o processo de solidificação. Isto fará com que o ponto de fusão do líquido varie. O fluxo de calor, por sua vez, fará com que a temperatura no líquido varie refundindo, assim, os sólidos de menor temperatura de fusão já formados. É necessário que estes fluxos tenham diferentes coeficientes de difusão. Um dos fluxos deve ter uma faixa de longo alcance, por exemplo: calor. Este fará com que haja variação de temperatura em várias regiões do líquido e do sólido já formado. O outro fluxo deve ter curto alcance, por exemplo: impurezas. Com isto, o sólido que está sendo formado não terá composição uniforme. Assim, o calor produzido pela solidificação de um sólido mais puro, causará refusão em outras regiões de composição mais impura. Em resumo, para que haja refusão é necessário que existam quantidades suficientes de impurezas no sistema. Esta é, inclusive, uma das justificativas para a não ocorrência da zona equiaxial em materiais relativamente puros.

Variações na velocidade de crescimento da interface são as causas mais frequentes de ativação do mecanismo de refusão citado anteriormente. Estas variações podem ocorrer devido a convecção natural ou mesmo forçada no líquido.

Haverá aquecimento e depois resfriamento do líquido que passa pela interface. Não é necessário que este líquido esteja aquecido acima do ponto de fusão. Para uma maior eficiência no mecanismo de refusão é necessário que haja suficiente quantidade de elementos de liga e, conseqüentemente, suficientes variações nos pontos de fusão dos sólidos.

Para que os cristais sejam levados ao centro do fundido é necessário que haja suficiente convecção no líquido ou que os núcleos flutuem na superfície e posteriormente afundem. A sobrevivência ou não desses cristais no seio do líquido vai depender de quão super-resfriado constitucionalmente estiver este líquido.

Em seus experimentos, Jackson et al não descartam a possibilidade de ocorrer formação de cristais equiaxiais, pela nucleação heterogênea, na região central do lingote. Assim com a teoria de Big Bang também é vista em seus experimentos, no caso de superaquecimentos baixos.

#### C.4) Teoria de Southin

Em 1967, já sabendo da existência das teorias para a formação da zona equiaxial descritas acima, Southin [27] elaborou um novo mecanismo para justificar a formação da zona equiaxial.

Esta nova teoria para a formação dos grãos equiaxiais foi também baseada em fatos experimentais. Para tanto foram feitos lingotes de Al-Al-0,1%Cu - Al-2%Cu. O alumínio e o cobre usados foram de alta pureza. Através destes experimentos Southin afirma que: "Existe uma quarta zona na macroestrutura dos lingotes, que é uma camada dendrítica situada no topo do lingote. Esta camada constitui a verdadeira origem dos núcleos para a formação da zona equiaxial".

Analisando a forma dos grãos equiaxiais mais detalhadamente, verificou-se que estes não são totalmente equiaxiais e que sua forma assemelha-se a uma gota. Estes foram então chamados de cometas. Possuem na cabeça uma estrutura dendrítica e crescem de modo similar às estruturas encontradas nos grãos colunares, isto é, celular ou celular dendrítica. A cauda tem a mesma direção dos grãos colunares, oposta ao fluxo de extração de calor. A cauda desses cometas diminui com a diminuição do tamanho dos grãos equiaxiais. Logo, para grãos equiaxiais muito pequenos elas não existem e, neste caso, os grãos tem realmente uma forma equiaxial.

Ao analisar a macroestrutura dos lingotes, Southin verificou que além da existência das camadas de grãos coquilhados, colunares e equiaxiais havia também uma quarta zona no topo do lingote. Esta quarta zona consiste de uma camada de grãos dendríticos grosseiros. Variações na quantidade dos elementos de liga variam a espessura desta camada, isto é, aumentando-se as impurezas menores serão as dendritas encontradas nesta zona.

Experimentos foram feitos nesta zona de modo que não houvesse perda de calor na superfície do lingote, eliminando-se, assim, a zona de grãos dendríticos da superfície. Verificou-se então, a não existência de grãos cometas no lingote e pode ser afirmado que a camada dendrítica superficial nucleia independentemente do fundido. A velocidade de crescimento desta camada é controlada pela extração de calor da superfície do fundido; o líquido no qual ela nucleia deve estar superesfriado. A perda de calor desta região do líquido é causada pela radiação. A perda de calor por convecção e condução tem um papel menor. Desta forma, o resfriamento pela superfície é mais lento que o pelas paredes do molde, daí o fato dos

grãos da camada dendrítica superficial serem maiores.

Os núcleos dendríticos que dão origem aos grãos equiaxiais centrais são originários da chamada quarta zona. O mecanismo de formação da zona equiaxial proposto por Southin é o que segue:

Dendritas ou pedaços dendríticos são deslocados da camada dendrítica superficial e caem no líquido. Estes núcleos caem até encontrar o sólido que vem se formando através da extração de calor pelas paredes do molde. (Através da extração de calor pelas paredes do molde.) Através deste contato, a extração de calor do núcleo se dá também direcionalmente e este núcleo pode iniciar seu crescimento. Daí os grãos cometas seguirem o mesmo crescimento que vinha sendo feito pelos grãos colunares. O crescimento da cauda dos grãos cometas é interrompido pela queda de outra dendrita. Com o aumento do número das dendritas superficiais que caem, temos um menor tamanho na cauda dos grãos que estão sendo formados. Este mecanismo não requer superesfriamento no líquido: o crescimento dos grãos é obtido pelo contato entre as partículas sólidas, por onde ocorrerá troca de calor.

Durante a queda dos núcleos dendríticos no líquido é improvável que estes cresçam. Isto porque o líquido estará na temperatura de fusão e a velocidade de extração de calor seria muito limitada. Concluiu-se, então, que os núcleos dendríticos encontrados na cabeça dos grãos cometas devem ser do mesmo tamanho que quando deslocados da camada superficial e caem no líquido não é bem definido. Existem duas hipóteses mais favoráveis. A primeira é de que as dendritas não estejam mecanicamente ligadas entre elas e, após um certo tamanho, o próprio peso faz com que elas caiam rompendo, desta forma, a tensão superficial. Uma segunda hipótese supõe a quebra da camada superficial no rechupe. O fato é que qualquer pequena oscilação no molde faz com que haja rompimento desta camada é consequente queda de dendritas no interior do líquido.

Southin afirma também que os novos núcleos só serão formados e cairão no seio do líquido após terminado o vazamento e estar formada a camada dendrítica superficial.

#### C.5) Teoria de Ohno

Em 1977 Ohno e Motegi [28] formularam uma nova teoria

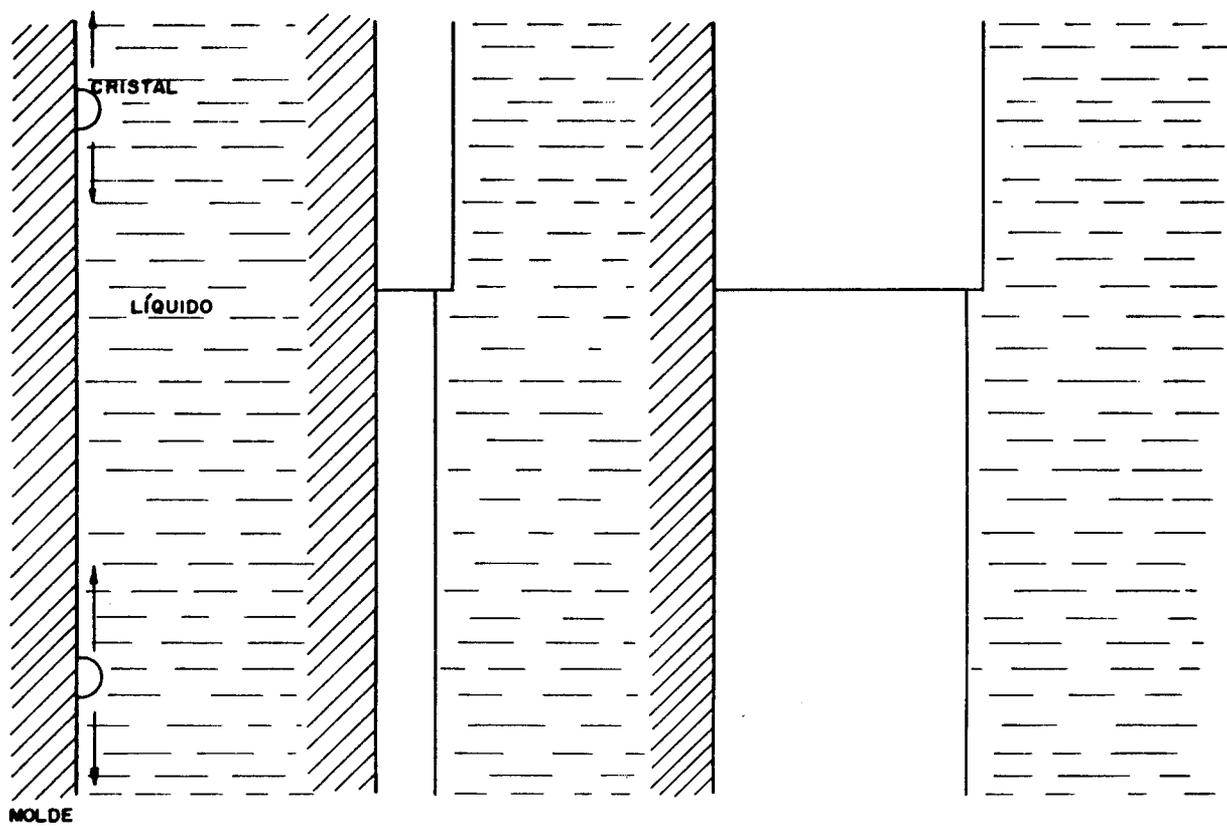


Figura I.23: Mecanismo de solidificação de um metal puro.

para a formação dos grãos da zona equiaxial central. Para tanto foram feitas experiências usando ligas de estanho. Os resultados foram obtidos pela observação direta do comportamento do metal durante a solidificação. Estas observações foram feitas junto as paredes do molde antes da formação de uma casca sólida, pois próximo às paredes do molde é suposto que ocorra uma maior convecção térmica no metal líquido.

Através deste trabalho Ohno et al concluem que: "A formação de grãos equiaxiais é principalmente devida à separação dos cristais em forma de pescoço das paredes do molde antes que ocorra a formação de uma casca sólida estável".

Quando metais puros se solidificam, a nucleação ocorre nas paredes do molde visto ser nesta região que um maior superesfriamento no líquido ocorrerá, isto é, que a temperatura do líquido será menor. Este crescimento ocorrerá até que os núcleos se toquem uns nos outros. Após isto acontecer em toda a parede uma casca sólida terá sido formada. Este raciocínio é esquematizado na Figura I.23.

No caso de metais impuros, os cristais que nucleiam nas paredes do molde tenderão a crescer ao longo dela, mas a segregação do soluto durante a solidificação impedirá que isto ocorra. Haverá um estreitamento na raiz do cristal na forma de um pescoço devido não poder ser o soluto difundido ao longo das paredes.

Na figura I.24 temos uma representação esquemática de como crescem os núcleos em um material impuro. Na figura I.25 temos de forma esquemática a distribuição do superesfriamento no líquido em torno do sólido.

Estes pescoços tornam-se muito estreitos facilitando por demais em muito a sua ruptura. A convecção térmica causa flutuações na temperatura do líquido provocando ruptura destes pescoços. Todavia não somente a convecção térmica pode acontecer no líquido. Poderá também ocorrer convecção devido a variações na composição, pela rejeição do soluto durante a solidificação. Esta última deve ser considerada em menor grau. A introdução de uma pequena agitação mecânica também favorece o rompimento destes pescoços. Como a convecção térmica é mais acentuada nas paredes do molde no início da solidificação, é neste estágio que ocorrerá mais facilmente a separação dos cristais da parede do molde.

Os cristais livres, por sua vez, tenderão a subir ao longo das paredes se a sua densidade for menor que a do líquido. Estes cristais auxiliarão a separação de outros cristais pelo conta-

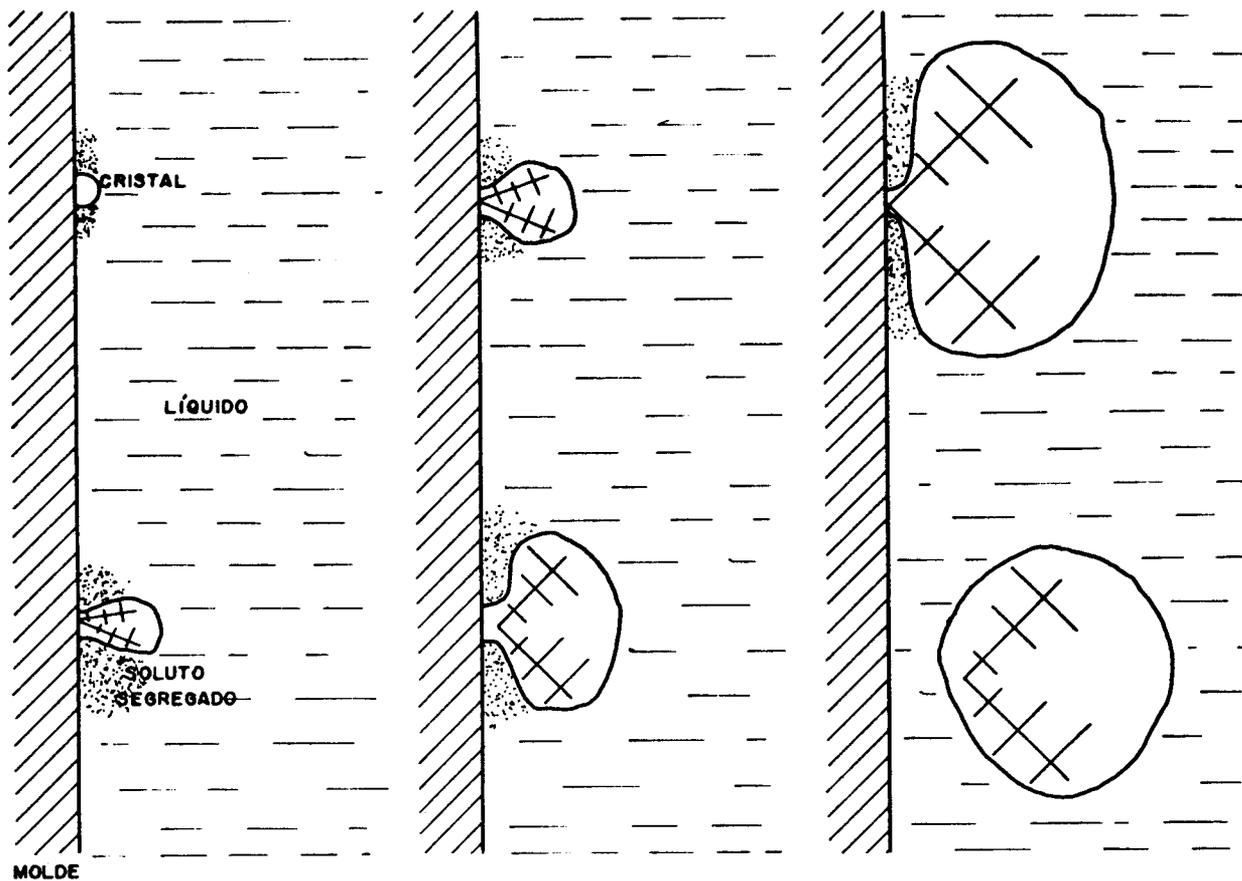


Figura I.24: Mecanismo de solidificação de um metal impuro.

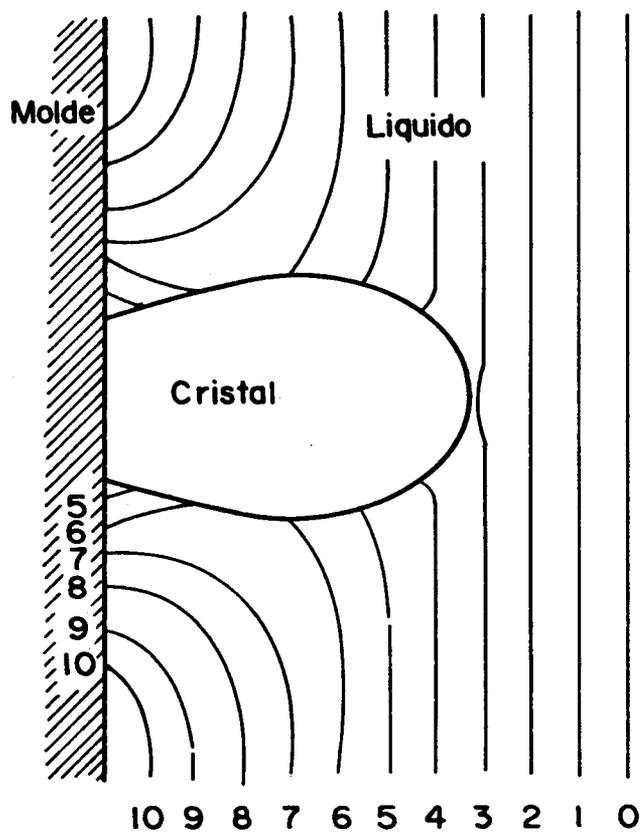


Figura I.25: Distribuição do superaquecimento no líquido em torno do sólido.

to mecânico, ajudando a romper os pescoços formados na solidificação de novos núcleos. Ao atingirem a superfície, estes serão levados para o centro do líquido pelas correntes convectivas. O inverso também é verdadeiro, isto é, o raciocínio vale também para os cristais que tiverem densidade maior que a do líquido. Neste último caso, na queda ao longo das paredes do molde, estes ajudarão na separação de novos núcleos.

Ohno et al afirmam que estes cristais separados ao serem levados para o seio do líquido, considerando-se que a temperatura do líquido não é uniforme, podem multiplicar-se das seguintes formas:

- Nas regiões de alta temperatura os cristais podem refundir.
- Nas regiões de baixa temperatura os cristais podem crescer.
- Se os cristais ao serem separados do molde tiverem ramificações dendríticas com pequenos pescoços, a tendência será que estes cristais se separem em vários novos núcleos. Isto ocorrerá em regiões de altas temperaturas.

Estas hipóteses são esquematizadas na Figura I.26.

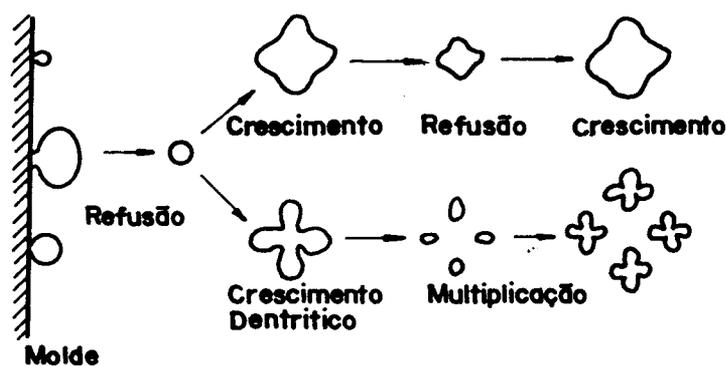


Figura I.26: Mecanismo de crescimento no líquido dos cristais formados nas paredes do molde.

Com a diminuição da convecção no líquido, devido ao aumento da temperatura do molde, o número de cristais separados da parede também diminui. Os cristais colunares terão então lugar.

Ohno não descarta totalmente a teoria proposta por Southin, embora os cristais possam ser nucleados e separados na superfície do líquido, este precisa estar suficientemente superesfriado. Na prática,

ca o calor do metal líquido é mais efetivamente extraído através das paredes do molde. Logo o mecanismo de formação de grãos equiaxiais é principalmente devido a separação dos cristais em forma de pescoço das paredes do molde. Isto somente ocorre antes da formação de uma casca de metal sólida estável.

## I.5. REFINO DE GRÃO PELO MÉTODO QUÍMICO

Refino químico, como o próprio nome diz, é obtido através da adição de substratos ao metal líquido, variando desta forma a composição química do metal a ser refinado.

Os mecanismos que atuam durante o processo de refino químico para a formação dos grãos equiaxiais finos ainda são muito discutidos. Basicamente podemos classificá-los em três teorias:

I.5.a) Teoria da nucleação copiosa pela ocorrência do superesfriamento constitucional.

I.5.b) Teoria da adição de agentes nucleantes

I.5.c) Teoria da formação de cristais com forma de pescoço.

### I.5.a) Teoria da Nucleação Copiosa pela Ocorrência de Superesfriamento Constitucional.

Um pré-requisito para que ocorra a nucleação copiosa no líquido é o de que haja um grande superesfriamento constitucional no líquido na frente da interface de solidificação. Este superaquecimento dará condições para que ocorra nucleação heterogênea no líquido. A nucleação assim ocorre por causa das impurezas contidas no líquido. Estes substratos (núcleos) normalmente não sobreviveriam, caso não houvesse um alto superesfriamento constitucional na frente da interface sólido/líquido.

Uma forma de se obter aumento no superesfriamento no líquido é a da adição de elementos de liga. Estes elementos devem ser escolhidos de tal forma que o ângulo formado entre a linha sólido e a líquido do diagrama de equilíbrio seja grande, isto é, tenha um coeficiente de segregação pequeno ( $k$ ). Como discutido no capítulo anterior, isto causará um superesfriamento constitucional no líquido na frente da interface de solidificação.

Apesar do conceito acima descrito ser o mais aceito, ainda existe muita controvérsia.

Wallace [29] após experiências em Cu puro, concorda com a descrição acima e afirma que o refino químico é obtido aumentando

se o número de sítios no líquido e que estes dão origem a cristais. A forma de se obter este refino é adicionando-se elementos de liga ao fundido, que farão com que aumente o superesfriamento constitucional do líquido e diminua a velocidade de crescimento do sólido, permitindo assim, que núcleos sempre presentes no fundido na forma de impurezas ou composto possam ser ativados e nucleem grãos. Estes grãos podem vir a crescer e formar grãos equiaxiais grosseiros, caso não haja suficiente quantidade de núcleos no líquido.

O crescimento destes grãos é restringido por dois mecanismos:

- Superesfriamento Constitucional, acarretado pela variação de concentração na frente da interface de solidificação desses novos grãos, que estão sendo formados.

Os fatores que afetam o crescimento dos núcleos seriam um pequeno coeficiente de distribuição ( $k$ ), uma grande velocidade de resfriamento, grandes gradientes de temperatura entre o molde e o líquido e uma lenta taxa de difusão do soluto.

- Adsorção-saturação da interface de crescimento dos grãos pela adsorção de átomos de soluto. Estes átomos bloquearão a interface por terem características diferentes dos átomos do grão. Neste caso, os fatores que proporcionam uma maior ou menor adsorção são a eletronegatividade e a valência desses átomos com relação ao metal base. Seguindo este raciocínio, átomos de soluto ao serem adsorvidos pela superfície de crescimento do núcleo, farão com que haja uma saturação das forças atrativas da superfície, que são as forças exercidas pela interface sólida nos átomos do líquido. Consequentemente, futuras ligações de átomos da matriz tornam-se mais difíceis e o crescimento do cristal reduzido.

Tarshis et al [30] utilizaram materiais de alta pureza em suas experiências, justamente para evitar a ocorrência de nucleação heterogêneas no líquido e, desta forma, poder afirmar que a nucleação de novos grãos não deriva apenas do crescimento de partículas existentes no líquido.

No caso específico destas experiências, não existem catalizadores de núcleos requeridos para provocar nucleação heterogênea. Os autores, então, tentam explicar como o refino de grão ocorre com baixos superaquecimentos no vazamento. Para tanto, analisam as outras teorias da formação de grãos equiaxiais. O mecanismo do superesfriamento constitucional atua eficientemente para nucleação heterogênea, mas não é o caso aqui, dada a ausência de catalizado

res (impurezas). Por outro lado, a teoria da formação da zona coquilhada também não pode ocorrer pelo fato de que nestas experiências, não ter sido usado molde frio. O mecanismo proposto por Southin também não atua, pois para tanto haveria necessidade de impurezas no topo do líquido, o que também não ocorre. Na ausência de melhor modelo explicativo, o mecanismo de fragmentação dendrítica parece ser o mais adequado nestes casos. O mecanismo de multiplicação dendrítica, inicialmente proposto por Walker, pode também ter um papel importante neste fenômeno.

Diferentes mecanismos podem atuar no refino de grão, que serão mais ou menos operativos dependendo das condições de fundição. Os autores deste artigo numa tentativa de relacionar a estrutura do fundido apenas com variações dos elementos de liga precisaram eliminar os diferentes mecanismos de atuação. Assim foi possível dizer que estas variações dependem de:

- inclinação da linha líquidus ( $m_L$ )
- coeficiente de distribuição do soluto.
- faixa de solidificação da liga
- concentração nominal de soluto ( $C_0$ )

Com base nestas condições foi possível tirar a seguinte relação:

$$P = \frac{-(m_L) (1-K_0)}{K_0} C_0$$

Para baixos valores de P temos uma estrutura marcadamente colunar, para grandes valores de P teremos uma estrutura equiaxial fina e para valores de P intermediários teremos uma estrutura mista de grãos equiaxiais e colunares.

Esta relação foi testada em ligas de Ni e ligas de Al. Os elementos de liga foram escolhidos de modo a se obter variações no valor de P.

Gullman e Johnson [31], por outro lado, após experiências feitas em ligas binárias de cobre, afirmam que o refino de grão é e feito da desintegração dendrítica, isto é, de efusão dendrítica. Este efeito depende basicamente da constituição e da concentração da liga. Para uma mesma condição térmica, quanto maior a quantidade de soluto, maior será o número de dendritas e, conseqüentemente, maior o número de núcleos.

Os autores ainda afirmam que a multiplicação cristalina (refusão dendrítica) se processa com pequenos superesfriamentos, não sendo necessário a recoalescência. Portanto, este mecanismo atua anteriormente à nucleação heterogênea do líquido. Um outro dado importante neste experimentos é o de que foram feitos com o mínimo de convecção no líquido, justamente para evitar a ativação do mecanismo de quebra e arraste dendrítico.

Cibula [37] afirma que recentes observações feitas em metais leves sugerem que para uma maior eficiência no refino é necessária a introdução de partículas finas no líquido, as quais atuariam como núcleos durante a solidificação. Mas a eficiência destas partículas como formadores de núcleos e conseqüentemente como refinadoras de grão está vinculada à presença de elementos de liga. Estes elementos de liga retardarão o crescimento da solução sólida dendrítica pela estabilização do gradiente de concentração em torno delas no fundido, permitindo desta maneira que futuros cristais sejam nucleados. Este raciocínio foi extrapolado para ligas de cobre e comprovado através de experimentos. Portanto, segundo Cibula, uma maior eficiência no refino de grão é obtida se, além de adicionarmos elementos de liga ao fundido, também forem adicionadas partículas que atuem como núcleos.

#### I.5.b) Teoria da Adição de Agentes Nucleantes

Uma outra forma de se obter uma nucleação copiosa no líquido e conseqüentemente uma estrutura de grãos equiaxiais finos é a da adição de núcleos heterogêneos ao metal líquido. Estes inoculantes artificiais são também chamados de substratos heterogêneos e são adicionados ao banho do metal imediatamente antes do início da solidificação.

Um bom inoculante é aquele que permanece uniformemente distribuído por todo o líquido. A diminuição da eficiência do inoculante, durante o tempo em que o metal é conservado no estado líquido antes do vazamento, é conhecido como FADING do inoculante.

### b.1) Características do inoculante

As características para um bom inoculante ainda são bastante discutidas. Vários autores definem estas características com maior ou menor complexidade [29,32,33].

Baseado na teoria clássica de nucleação heterogênea, as características gerais de um bom refinador ficam estabelecidas da seguinte forma:

- O ponto de fusão do inoculante deve ser maior que o ponto de fusão da liga que está sendo inoculada.
- O inoculante deve ser estável no fundido
- A densidade do sólido inoculante deve estar próxima da densidade da liga líquida.
- A superfície do inoculante deve estar livre para adsorver átomos do líquido.
- A estrutura da rede do inoculante deve ter dimensões similares às da fase a ser nucleada.
- A superfície do inoculante deve ter baixo ângulo de molhamento com o líquido.

O ponto de fusão do inoculante deve ser maior que a temperatura de superaquecimento da liga. De outra forma, ele fundirá e não agirá como núcleo. Deve se ter o cuidado do inoculante não ser de composto por algum elemento de liga.

Quanto a densidade, se o inoculante for adicionado na forma de liga mãe, esta deve ter uma densidade próxima a do líquido. Caso a liga mãe seja menos densa que o líquido, ele flutuará e consequentemente oxidará. Caso a liga mãe seja mais densa que o líquido, ela afundará e não reagirá uniformemente com o líquido. A densidade do inoculante que é formado também deve ser semelhante a densidade do líquido, pelo mesmo motivo descrito acima.

A densidade está associada ao tamanho das partículas inoculantes. Assim, se o inoculante cristalino for grande, assim que uma pequena quantia da fase primária tenha solidificado, o cristal se tornará muito pesado e irá para o fundo do fundido.

Infelizmente, se os cristais inoculantes forem expostos ao ar, eles desenvolverão uma camada de átomos estranhos, normalmente óxidos. Esta camada de átomos estranhos altera o espaçamento da rede na superfície do inoculante e conseqüentemente o potencial de nucleação será grandemente reduzido. Daí as dificuldades de se obter resultados consistentes em experimentos com inoculantes, quando o próprio inoculante é introduzido no fundido.

Inicialmente pensava-se que o melhor inoculante seria aquele que tivesse a mesma estrutura da rede da fase a ser inoculada. Estudos feitos por Tottle [34] em ferro, através da adição de uma série de elementos puros de estrutura e espaçamento da rede semelhantes as do ferro, mostraram não serem estes elementos eficientes inoculantes. Estes elementos na forma de pó metálico, apesar de terem sido adicionados ao líquido imediatamente antes da solidificação, foram dissolvidos no fundido. O autor conclui que metais puros não demonstraram ser efetivos inoculantes. A maioria dos inoculantes cristalinos são compostos, não elementos puros. Muitos dos carbeto, nitreto e boretos formados pelos metais de transição têm estrutura de rede simples, nas quais os átomos não metálicos ocupam posições intersticiais. Por esta razão estes compostos são muito semelhantes aos metais na estrutura e tem outras propriedades fortemente metálicas, sendo considerados, portanto, prováveis nucleadores de grãos de fundidos metálicos.

Cibula [35] afirma ainda que o grau mínimo de desajuste da rede permitido para uma eficiente nucleação ainda não está bem definido. Em alguns casos, desajustes de até 20% têm sido observados em alguns núcleos efetivos e desajustes de até 30% não evitaram eficiente nucleação para outros casos.

Outra importante característica do inoculante é a habilidade do inoculante ser molhado pelo fundido. Um importante parâmetro a ser considerado neste caso é o ângulo de contato ( $\theta$ ) - ângulo de molhamento - entre o substrato e o sólido formado. Quanto menor o seu valor, mais eficiente é o molhamento do inoculante pelo líquido. Na Figura I.27 temos esquematizada uma calota esférica do sólido sobre uma superfície de um substrato plano.

$$\cos \theta \text{ pode ser dado por: } \cos \theta = \frac{\gamma_{LT} - \gamma_{SI}}{\gamma_{LS}}$$

onde:

$\gamma_{SI}$  → energia da interface sólido-líquido

$\gamma_{LI}$  → energia da interface líquido-inoculante.

$\gamma_{LS}$  → energia da interface líquido-sólido.

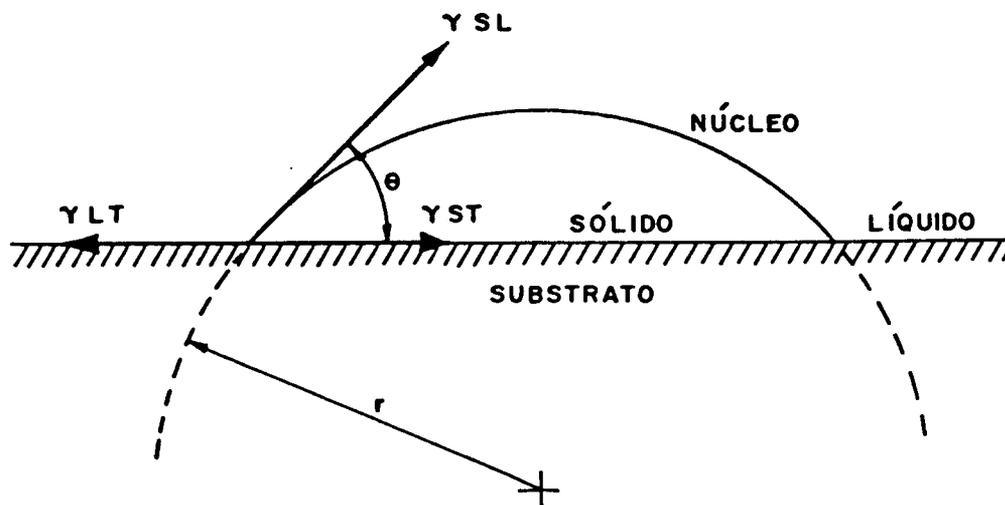


Figura I.27: Calota esférica formada pelo metal líquido no substrato sólido.

O molhamento da superfície do inoculante pelo líquido é controlado pelas tensões superficiais relativas do inoculante, da fase primária e do líquido.

### I.5.c) Teoria do Peritético

Se o inoculante a ser adicionado no fundido formar com este uma reação peritética em seu diagrama de equilíbrio, existirá uma grande chance para que este inoculante seja eficiente. Também neste caso existe muita controvérsia entre os autores. O alumínio é o elemento que mais tem estudado com relação a teoria do peritético e utilizando-se dele é que exporemos uma explicação para este mecanismo.

É comprovadamente aceito que o titânio é um bom refinador de grão de alumínio. Se olharmos o diagrama parcial de equilíbrio do Al-Ti, verificaremos que existe a reação peritética (Fig. I.28).

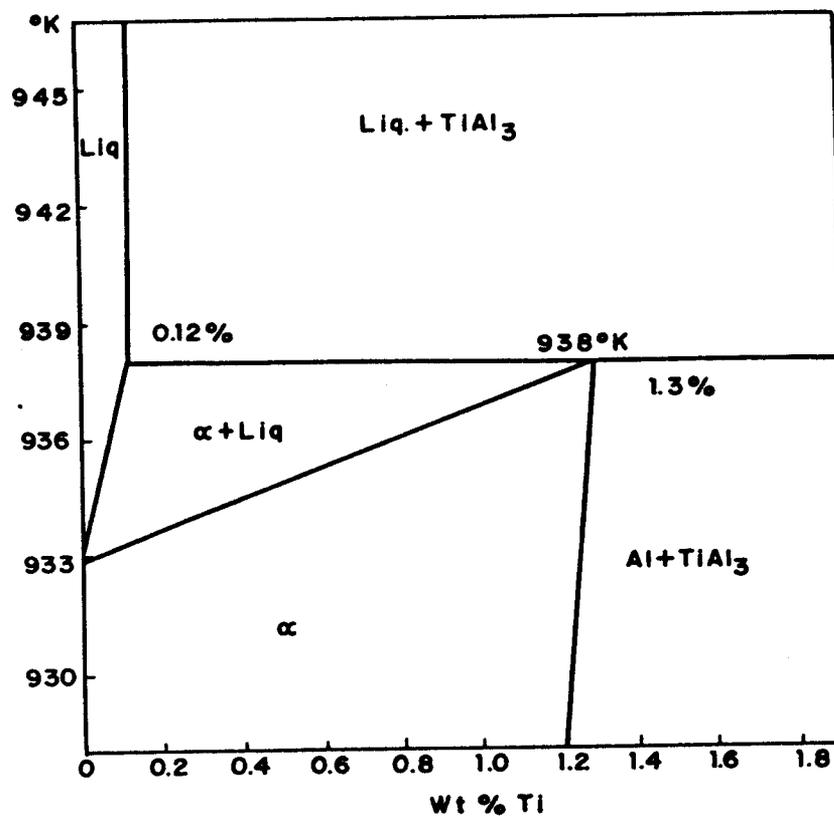
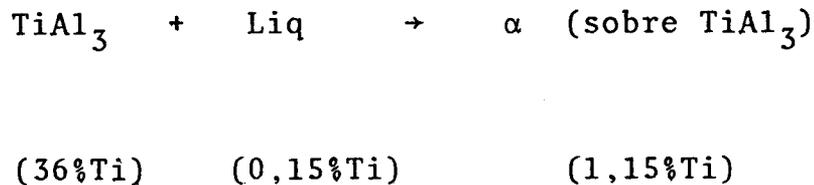


Figura I.28: Detalhe do início do diagrama de equilíbrio Al-Ti.

A reação peritética ocorre a  $665^{\circ}\text{C}$  em ligas de Alumínio contendo 0,15 - 1,15% do titânio do seguinte modo:



Em condições práticas a fase primária  $\text{TiAl}_3$  pode se desintegrar parcialmente em cristais muito finos sobre os quais precipita a fase  $\alpha$ . Estes cristais finos recobertos com a fase  $\alpha$  são ideais para a solidificação subsequente do líquido, uma vez que se trata de alumínio ( $\alpha$ ) nucleando alumínio. Este mesmo raciocínio foi extrapolado para elementos que formam reação peritética com alumínio e verificou-se que isto ocorre com outros elementos de transição. Verificou-se também que apesar da existência da reação peritética, estes não mostraram ser eficientes inoculadores. Eborall [36] selecionou elementos que formam reação peritética com o Al e verificou que titânio, zircônio e vanádio são efetivos refinadores. Por outro lado, tungstênio, molibidênio e nióbio mostraram efeito moderado e com boro e cromo praticamente nenhum efeito foi observado. Isto levou a autora a concluir que a existência de uma reação peritética não é requisito suficiente para um bom refino. A existência de uma fase intermetálica é também essencial.

O emprego do fenômeno da reação peritética como um método de refino de grão tem sido bastante estudado em refino de alumínio e parece ter sido bem sucedido. Infelizmente, o número de elementos que formam peritético com o metal base com baixa concentração de soluto é limitada para muitos metais comerciais.

Feest [37] após estudo minucioso de refino de grão em ligas de alto ponto de fusão, concluiu que: "na prática o refino de grão tem mais a oferecer à teoria de nucleação na solidificação de metais do que o contrário".

#### I.5.d) Teoria do Coeficiente de Segregação

Ohno e Motegi [38], baseado em sua teoria para formação de grãos equiaxiais, afirma que o refino de grão se dá pelo desprendimento dos cristais com forma de pescoço das paredes do molde. Estes cristais desprendidos serão arrastados para o seio do líquido e agirão como núcleos para formação dos grãos. A formação destes cristais depende do coeficiente de segregação formado entre o soluto e o líquido ( $1-K_0$ ). Isto é, quanto maior o valor de ( $1-K_0$ ) mais estreito será o pescoço de contato entre o cristal formado e a parede do molde, portanto mais fácil será seu desprendimento, como pode ser observado na Figura I.29. O autor mostra este efeito experimentalmente, usando a adição ao alumínio de uma série de inoculantes com diferentes valores de ( $1-K_0$ ) associados, por exemplo, o níquel ao ser adicionado ao alumínio nas proporções de 0,1% em peso forma um coeficiente de segregação da ordem de 0,99 e a estrutura resultante é completamente formada de grãos equiaxiais finos. Já o manganês ao ser adicionado ao alumínio nas mesmas proporções com o níquel (0,1% em peso) forma um coeficiente de segregação da ordem de 0,30 e a estrutura obtida é de grãos colunares grosseiros.

Pelo raciocínio descrito acima é perfeitamente explicável o fato do Ti ser considerado o melhor refinador de grão para o alumínio. Sim, pois no diagrama Ti-Al podemos observar que o coeficiente de segregação deste metal com o Al é muito grande.

Para maior validade desta nova teoria é importante a ocorrência de vários lugares de nucleação nas paredes do molde. Para tanto é necessário que haja um perfeito contato do metal líquido com o molde. Normalmente este contato é prejudicado por uma camada de óxido isolante que se forma nas paredes do molde, impedindo assim

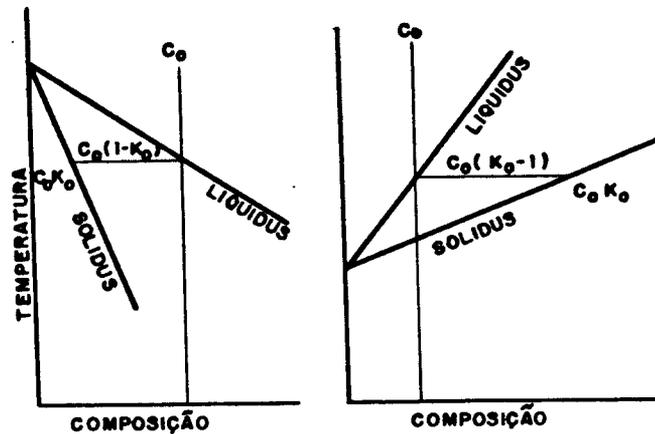


Figura I.29: Diagramas de equilíbrio parciais com seus respectivos coeficientes de segregação.

um perfeito contato metal líquido/molde. Uma forma de exemplificar este raciocínio é através do mecanismo de atuação do Ti-B na inoculação do Al. Sabe-se que pequenas adições de Ti no Al diminuem sensivelmente o tamanho dos grãos. O B por sua vez adicionado sozinho ao Al não produz refino sensível de grãos. Por sua vez a adição de Ti e B ao alumínio é, comprovadamente, uma boa técnica de refino de grãos de Al. Ohno explica que o mecanismo que atua neste caso é o seguinte: O Ti atua como formador de cristais com pescoço estreito e o B promove maiores sítios de nucleação do alumínio nas paredes do molde, isto é, aumenta o contato metal líquido/molde. Quando o teor de B aumenta, uma casca sólida é formada na parede do molde, impedindo que os cristais se soltem e caminhem para o seio do líquido, diminuindo assim o grau de refino. Este mecanismo é esquematizado na Figura I.30.

#### I.5.1. LIMITAÇÕES DO MÉTODO

A limitação do elementos refinadores no fundido de elementos tem sua eficiência limitada, visto que esta implica numa mudança de composição do fundido, o que quase sempre é não recomendado.

A adição de inoculantes discretos ao metal líquido imediatamente antes do vazamento parece ser o método de refino de grão mais eficiente e barato, desde que possa ser aplicado.

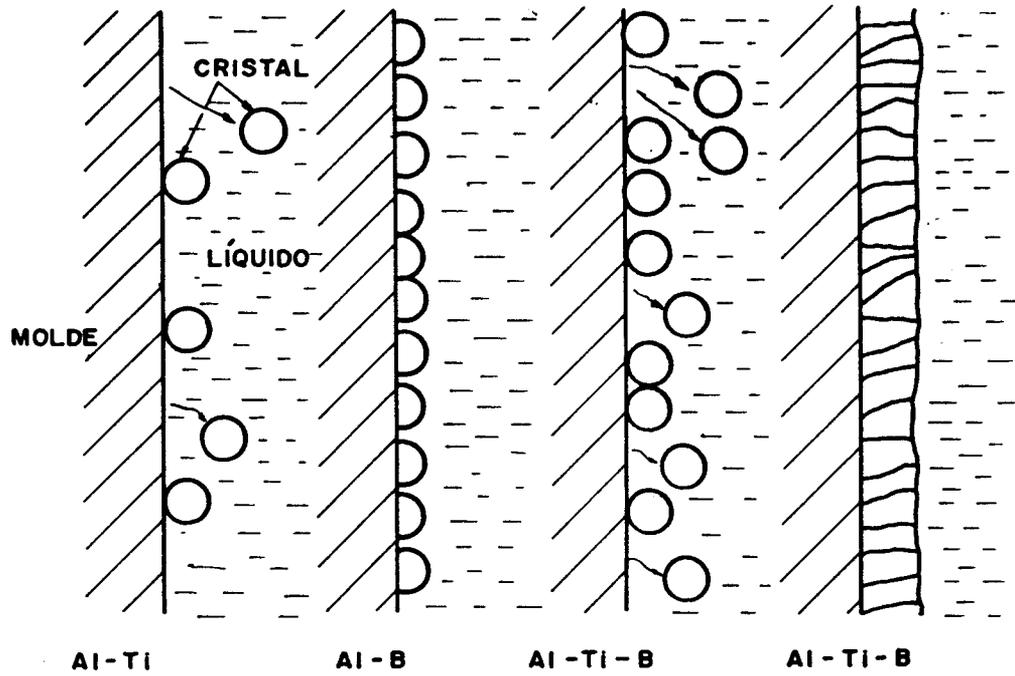


Figura I.30: Esquema do mecanismo de formação da casca sólida durante a solidificação.

## I.6. REFINO DE GRÃO PELO MÉTODO MECÂNICO

Para obtermos refino de grão, isto é, grãos equiaxiais finos em uma estrutura fundida pelo método de refino mecânico é necessário, de alguma forma, agitarmos o líquido durante o processo de solidificação. Esta agitação pode ser através de movimento aplicado diretamente no líquido ou através de movimento no molde. A agitação obviamente causará ou incentivará a convecção no metal líquido.

Muitos autores tem estudado o tipo de mecanismo que atua durante o processo de refino mecânico. São diversos os métodos usados para promover a convecção no líquido. Com algumas variações entre eles, os métodos mecânicos utilizados basicamente são os seguintes:

- Vibração ultrasônica no banho
- Vibração ultrasônica no molde
- Vibração mecânica no banho
- Vibração mecânica no molde
- Vibração eletromagnética
- Vibração gasosa.

Existe uma série de controvérsias em relação ao mecanismo de refino que ocorre durante o processo de agitação mecânica. Muitos autores tem estudado este fenômeno e, apesar dos esforços, ainda não se chegou a um consenso. Neste ítem deste capítulo tentar-se-á mostrar alguns trabalhos, dos mais importantes feitos nesta área. O intuito é ter uma visão global do que se tem feito no campo de obtenção de refino de grãos pelo método mecânico.

Lane, D.H. et al [39,40] afirmam que através de aplicação ultrasônica no líquido aumenta-se a frequência de nucleação em uma camada do líquido imediatamente na frente da interface de solidificação. Estes núcleos aparecem através do mecanismo de cavitação. Em seus experimentos, feitos em aço, os autores mostram que com aplicação de baixos níveis de potencial senoidal permanentes, é possível obter uma estrutura completamente equiaxial no lingote. A eficiência está mais relacionada com o diâmetro do lingote e com o comprimento de onda. Não deve ser desprezada a influência da velocidade de solidificação assim como o superesfriamento no líquido, isto é, para uma mesma energia sônica aplicada, o tamanho de grão poderá ser menor se a velocidade de solidificação for menor. Quanto mais superesfriado estiver o líquido maior será a densidade de núcleos na frente da in

terface.

Southin [27] analisa a influência da baixa frequência de vibração no refino de grão de metais de alta pureza (Al-Bi-Cd-Pb-Sn-Zn). O mecanismo que opera na formação de núcleos é determinado pelo tipo de interface. Quando a interface é dendrítica uma vibração senoidal de baixa frequência é suficiente para provocar refino. Quando a interface é planar ou senoidal é necessária uma vigorosa agitação para que ocorra grãos refinados. No segundo caso o mecanismo de cavitação precisa ser ativado. Isto se deve ao fato de que neste tipo de interface não há projeção do metal sólido no líquido na frente da interface de solidificação.

Apesar de existirem dois mecanismos envolvidos na obtenção dos núcleos através da agitação, o mecanismo de crescimento destes núcleos é o mesmo, isto é, o crescimento do núcleo é radial na frente da interface formando uma região pastosa. Posteriormente, a solidificação ocorre como no caso de uma solidificação estática normal.

Um ano mais tarde, Southin [41] publica um outro artigo sobre a influência da agitação mecânica na estrutura do fundido. Neste estudo foi usada vibração, agitação no molde e borbulhamento durante a solidificação de ligas de Al-Cu, Al e Zn de alta pureza. Já neste artigo, o autor afirma que a origem dos núcleos ocorre no topo da superfície do líquido. O autor conclui que em materiais com frente de solidificação plana ou celular o mecanismo que atua na formação de grãos equiaxiais é o da quebra da casca sólida que se forma no topo do lingote. Esta casca sólida se rompe pela agitação mecânica e fragmentos sólidos caem no líquido. Estes fragmentos serão os núcleos de formação dos grãos equiaxiais. Para que estes núcleos sobrevivam é necessário que eles sejam em tamanho e em número suficientes para crescerem e pararem mecanicamente o crescimento dos grãos colunares. No caso, dos materiais que se solidificam com uma estrutura de crescimento dendrítico o mecanismo descrito acima é também operativo. Neste último caso, no entanto, o mecanismo de quebra dendrítica, devido ao movimento relativo entre metal líquido e o sólido dendrítico, também ocorre.

Chalmers e Wojciechowski [42] fizeram experimentos em ligas de Al-Cu solidificadas unidirecionalmente. O mecanismo de rotação oscilante foi aplicado nas ligas durante a solidificação. Neste trabalho os autores correlacionam a composição, a temperatura e a intensidade de agitação. A sequência de eventos proposta é a seguinte: "Durante a agitação do líquido ocorre quebra dendrítica, os fragmentos desta quebra são levados para o seio do líquido. A probabilidade desses fragmentos sobreviverem no líquido vai depender da temperatura e da compo-

sição do líquido. Poderá ocorrer refusão total ou parcial dos fragmentos. A refusão só será parcial se a temperatura do líquido estiver abaixo da temperatura líquidus da liga. A parte interna desses fragmentos terá menor quantidade de soluto, portanto uma maior temperatura de fusão. Daí a probabilidade maior desses fragmentos sobreviverem e posteriormente crescerem com o abaixamento da temperatura do líquido. "Através de gráficos experimentais é mostrado que a temperatura na frente da interface de solidificação é baixa o suficiente para permitir a sobrevivência dos cristais com baixa concentração de soluto. Pela teoria proposta por Jackson [26], explica-se que a quebra dendrítica ocorre nos pescoços formados na junção dos braços dendríticos com a dendrítica central. Estes pescoços são compostos por um sólido mais impuro e rodeados por um líquido superesfriado que facilitará sua ruptura. A variação na temperatura do líquido próximo a estes gargalos é também importante para que ocorra refusão do sólido. Esta variação da temperatura é obtida pela agitação do líquido. Os autores mostram que as variações de temperatura na frente da interface são a maior causa de refino. Para uma amostra, sem a presença de qualquer tipo de agitação durante o processo de solidificação, mas com grande variação de temperatura na frente da interface, temos uma estrutura igual a de uma outra amostra, que durante o processo de solidificação sofreu agitação. Em outras palavras, o processo de agitação do metal líquido durante a solidificação aciona dois mecanismos. Um deles causa a formação de núcleos na frente da interface, provenientes da fusão dos pescoços dendríticos. O outro mecanismo é o da diminuição da temperatura do líquido na frente da interface. Esta diminuição da temperatura do líquido é devida ao aumento da extração de calor pela superfície e à refusão dos fragmentos dendríticos. Este segundo mecanismo é o que dará condições aos fragmentos dendríticos de sobreviverem e de posteriormente crescerem. Neste trabalho, os autores questionam radicalmente o último mecanismo proposto por Southin [41]. Seus experimentos mostram que a temperatura do líquido no topo do lingote é de  $10^{\circ}\text{C}$  a  $30^{\circ}\text{C}$  maior que a do ponto de fusão do alumínio puro, no momento em que os grãos equiaxiais estão se formando.

Ohno [43] apresenta o modelo de um novo mecanismo para a formação de grãos equiaxiais, atuante no processo de agitação mecânica do líquido durante a solidificação. O autor explica que ao aplicarmos qualquer tipo de agitação no líquido estaremos promovendo principalmente um melhor molhamento do metal líquido com as paredes do molde. Isto é obtido pela quebra da camada de óxido que nor

malmente existe nas paredes do molde. Durante o vazamento os núcleos sólidos são formados no líquido em contato com as paredes do molde. Se melhorarmos este contato, um maior número de núcleos serão formados. Estes núcleos formam um estreito na forma de pescoço quando em contato com o molde. A vibração mecânica fará com que estes núcleos formados se separem das paredes do molde, indo para o seio do líquido, originando uma estrutura de grãos totalmente equiaxiais. Esta separação ocorre pela ruptura dos pescoços de contato entre metal sólido/molde (A espessura destes pescoços dependerá da composição da liga). O autor não descarta a possibilidade de que em metais que se solidifiquem com estrutura dendrítica possa ocorrer quebra dendrítica. Estes fragmentos dendríticos são obtidos pelo choque entre si e não pela refusão dendrítica. Os pedaços dendríticos também originarão grãos equiaxiais. Ohno fez também uma série de experiências usando agitação mecânica dentro do líquido, insuflamento de gás no líquido e variações no método de vazamento. Nessas experiências não são descartados os mecanismos de quebra dendrítica e de queda de fragmentos dendríticos do topo da superfície do lingote. Todavia, o mecanismo da formação dos núcleos nas paredes do molde é o principal mecanismo de atuação.

Arruda [44] aplicou movimentos de rotação concêntrica, rotação excêntrica e oscilação torsional em uma liga de Al-4,75%Cu. Através destes movimentos é mostrado que o fluxo de Ekman produzido é o causador do refino da estrutura. A explicação que o autor dá para o mecanismo que atua neste caso coincide com o mecanismo proposto por Ohno [43], isto é, a nucleação ocorre nas paredes do molde. Os cristais nucleados nas paredes do molde são separados do molde pela agitação mecânica e distribuídos no líquido. Um outro mecanismo que atua é o do choque entre os cristais separados contra a interface, ocasionando quebra dendrítica.

Biasoli e Clayne [45], através de vibração senoidal aplicada no sentido vertical em alumínio, afirmam que o mecanismo que atua é o de quebra dendrítica pela ação mecânica de tensões cisalhantes. A agitação acelera o processo de resfriamento do líquido melhorando desta forma as condições de transferência de calor e eliminando rapidamente o superaquecimento. Desta forma, é garantida a sobrevivência dos fragmentos dendríticos no líquido.

Cupini, N.L. [46,47,48] refina grãos de alumínio e ligas de Al-Cu através do usuflamento de gás no metal líquido durante o processo de solidificação. Para tanto utilizou de pintura das paredes internas da lingoteira com matéria volátil. Pintura essa a base de hexacloroetano. O banho foi também inoculado com hexacloro

tano na forma sólida e nenhum grau de refino foi obtido. Isto ratifica que o hexacloroetano não age como nucleante da fase sólida. A hipótese de atuação do mecanismo de Southin [41] também foi totalmente descartada pela colocação de uma rede de malha fina no topo do lingote e o grau de refino obtido foi o mesmo. A evolução gasosa não é intensa o suficiente para ativar o mecanismo de cavitação. Logo, também não é este o mecanismo atuante. Desta forma o mecanismo ativado neste caso, afirmam os autores, é o da multiplicação cristalina. A volatilização do hexacloroetano durante o vazamento provoca um borbulhamento intensivo que rompe continuamente a estrutura de solidificação então se formando.

Arruda e Santos [50], para provocar agitação no líquido durante o processo de solidificação, variaram o fluxo de alimentação. Neste trabalho foi utilizado um dispositivo colocado entre o cadinho e o molde, de modo a permitir a alimentação através de um número variável de fluxo de alimentação. O mecanismo que atua é o proposto por Ohno [43], isto é, os núcleos são formados nas paredes do molde. A agitação do líquido, no caso causada pelo tipo de vazamento, arranca esses núcleos da parede do molde e os leva para o seio do líquido. Estes núcleos originarão os grãos equiaxiais desejados.

É importante salientar que o método de refino de grão mecânico não existe independente do superaquecimento necessário ao vazamento. Superaquecimentos altos não são desejados, pois, para qualquer dos mecanismos acima descritos atuarem é necessária a convecção (ou agitação) causada pelo vazamento. Se o líquido começar a se solidificar após cessada a agitação causada pelo vazamento, os mecanismos serão situados em menor grau. No caso do borbulhamento por pintura volátil, superaquecimento é ainda mais crítico. Neste caso, o vazamento deve ser tal que a saída dos gases deve ocorrer durante a solidificação, do contrário todo gás sairá antes de ser iniciada a solidificação. A agitação terá maior eficiência se for iniciada juntamente com o início da solidificação. Esta afirmativa é válida para a ativação de qualquer dos mecanismos descritos.

Pontes, P. [49] fez várias experiências insuflando gás no líquido de Al se solidificando. Neste caso, a injeção é feita por um bico injetor que é colocado dentro do metal líquido. Várias experiências foram feitas variando-se a temperatura de vazamento e o tempo de solidificação. O autor afirma que o mecanismo que basicamente atua é o mecanismo proposto por Southin [41].

### I.6.1) LIMITAÇÕES DO MÉTODO

Efetivamente o método mecânico é o mais eficiente de todos os métodos de refino de grão. Deve existir um compromisso entre eficiência e custo e, em geral, os métodos mecânicos requerem equipamentos caros e apresentam problemas consideráveis na transferência da energia do molde ou do líquido para a frente de solidificação. Portanto, o método mecânico até o momento tem alguma aplicação em nível industrial apenas para peças pequenas fundidas.

## I.7. REFINO DE GRÃO PELO MÉTODO TÉRMICO

O refino térmico se caracteriza pela obtenção de uma estrutura de grãos equiaxiais pequenos através da otimização das taxas de extração de calor do metal líquido durante a solidificação. O mecanismo que atua neste processo é o da multiplicação cristalina ou nucleação copiosa. Este método tem a vantagem de não necessitar agentes químicos e não dispende energia para provocar agitação no metal líquido.

O refino térmico basicamente pode ser obtido de 4 formas:

- Minimizando o superaquecimento do metal a ser vazado.
- Aumentando a condutividade térmica do molde.
- Aumentando o contato térmico entre metal e molde (hi)
- Variando-se o fluxo convectivo.

Durante a solidificação a estrutura resultante é determinada pela composição do metal e pelas condições térmicas que atuam durante a solidificação. Existem mudanças nas condições térmicas durante a solidificação, isto porque o líquido vai se resfriando e o molde vai se aquecendo. Daí resulta a variação da estrutura inicial para a estrutura final de um lingote.

A convecção térmica está presente e é resultado do gradiente de temperatura no fundido. Após o metal quente ter sido vazado no molde frio, o gradiente de temperatura diminui e o fluxo convectivo diminuirá continuamente com o tempo. Na Figura I.31 temos esquematizado a turbulência que ocorre no fundido. Esta turbulência é quem produzirá variações nas temperaturas locais do líquido.

A interação deste fluxo convectivo com a interface dendrítica de solidificação fará com que haja quebra dos ramos dendríticos e estes sejam arrastados para o centro do líquido. Neste caso, se a temperatura do líquido for relativamente baixa esses pedaços dendríticos poderão sobreviver e atuar como núcleos para a formação de grãos equiaxiais.

Cole e Bolling [51] afirmam que para que ocorra o refino é importante que haja convecção térmica. Quando o fluxo de convecção é eliminado a taxa de transferência de calor para o molde é reduzida.

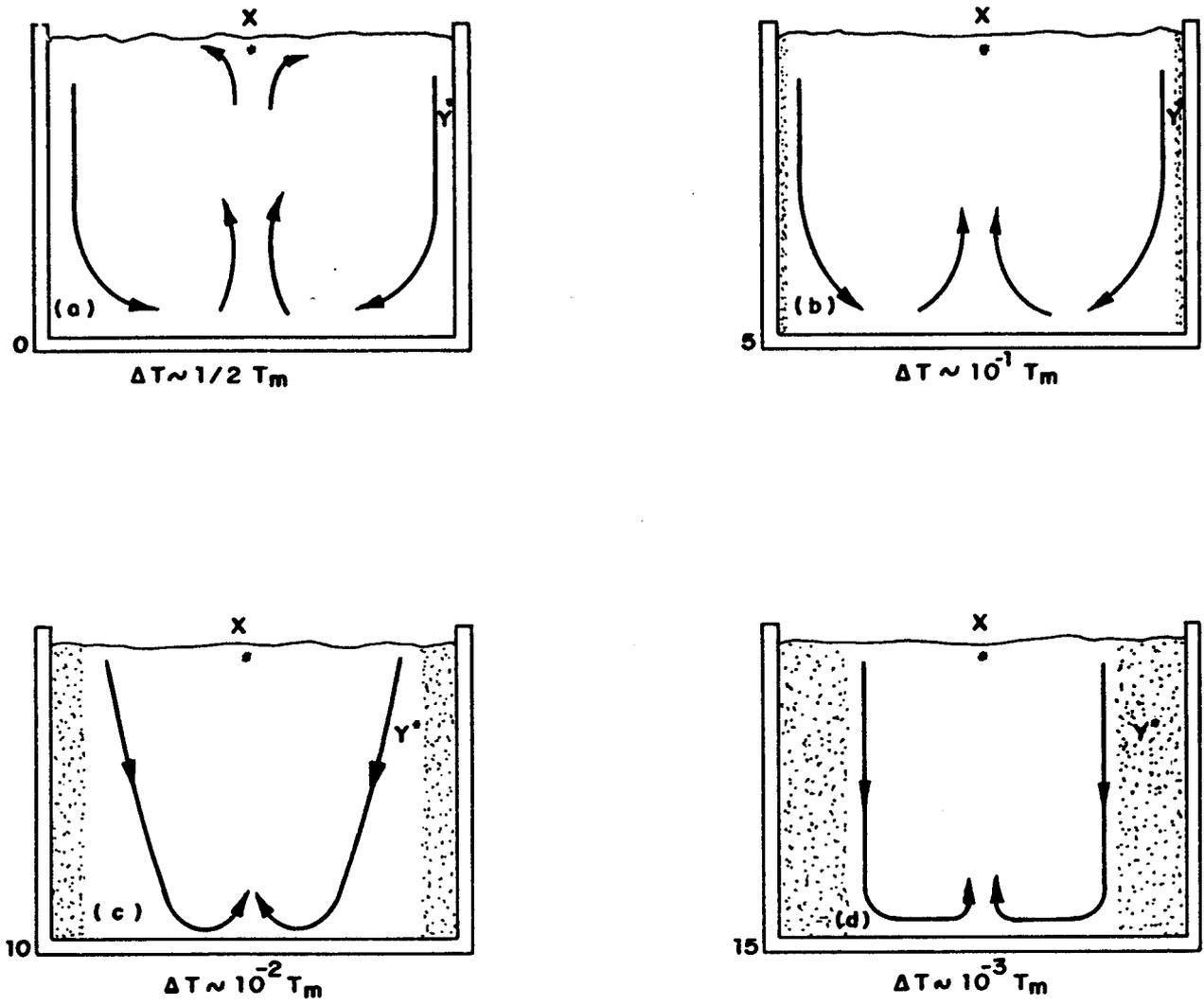


Figura I.31: Representação esquemática do fluxo convectivo no instante do vazamento.

Neste caso, o gradiente de temperatura torna-se cada vez maior ao longo do processo e o crescimento colunar é priorizado. Este fato é explicado pela ausência de convecção e conseqüente ausência de flutuações de temperatura, eliminando desta forma a possibilidade das dendritas se refundirem e atuarem como fonte de nucleação.

Prates e Biloni [20], através de experiências usando ligas de Al-Cu vazadas em moldes de Cu e Aço, nas quais foram também variados os tipos de contato metal/molde, afirmam que o coeficiente de extração de calor ( $h_i$ ) da interface metal/molde e as condições do fluxo convectivo do metal líquido são fatores básicos para a ocorrência de nucleação copiosa ou multiplicação cristalina; mecanismos estes que dão origem a grãos equiaxiais.

Foi também observado que aumentando-se o teor de soluto da liga o parâmetro  $h_i$  também varia. Isto é explicado pelo fato da estrutura dendrítica se tornar mais fina, assegurando um maior contato entre o líquido interdendrítico e o substrato. Este maior contato melhora a extração de calor aumentando conseqüentemente o  $h_i$ .

Com relação ao fluxo convectivo, sua eficiência está estreitamente relacionada com o tipo de extração de calor do molde. Isto é, para valores de  $h_i$  tais que a densidade de núcleos é muito alta, mesmo com fluxo de alta turbulência, dificilmente haverá multiplicação cristalina. Já no caso de moldes onde temos  $h_i$  baixo, a densidade de núcleos pré-dendríticos é menor e solidifica-se um maior volume em forma dendrítica. Desta maneira, o mecanismo de multiplicação cristalina pode operar mais facilmente através do fluxo convectivo. O tipo de fluxo tem também uma influência marcante na ativação do mecanismo de multiplicação, pois para que haja rompimento das fracas uniões existentes entre as ramas secundárias e terciárias das dendritas são necessárias velocidades muito elevadas do fluxo. Daí a afirmação de que o grau de multiplicação cristalina independe da velocidade média do fluxo de metal líquido, mas depende dos efeitos da velocidade localizada no movimento turbulento dentro dos espamentos dendríticos.

Ohno [38] através de experiências feitas em ligas de Al mostra que em uma solidificação muito rápida do metal obtém-se uma estrutura de grãos totalmente colunares. No caso, o resfriamento rápido foi obtido usando-se uma coquilha de aço resfriada em água gelada. O fato de neste caso obtermos uma estrutura colunar é explicado pela formação de uma casca sólida de metal junto às paredes do molde no início da solidificação. Esta casca sólida impede a separação dos cristais no estágio inicial de solidificação. Os cristais separados é que dão origem aos núcleos para a formação dos grãos equiaxiais.

xiais. Na Figura I.32 temos uma ilustração esquemática da formação da casca sólida para dois tipos de molde (areia e coquilha). No caso de moldes de areia os cristais são separados com mais facilidade, o que não ocorre no caso de coquilha. Em moldes de aço a casca sólida formada é mais estável.

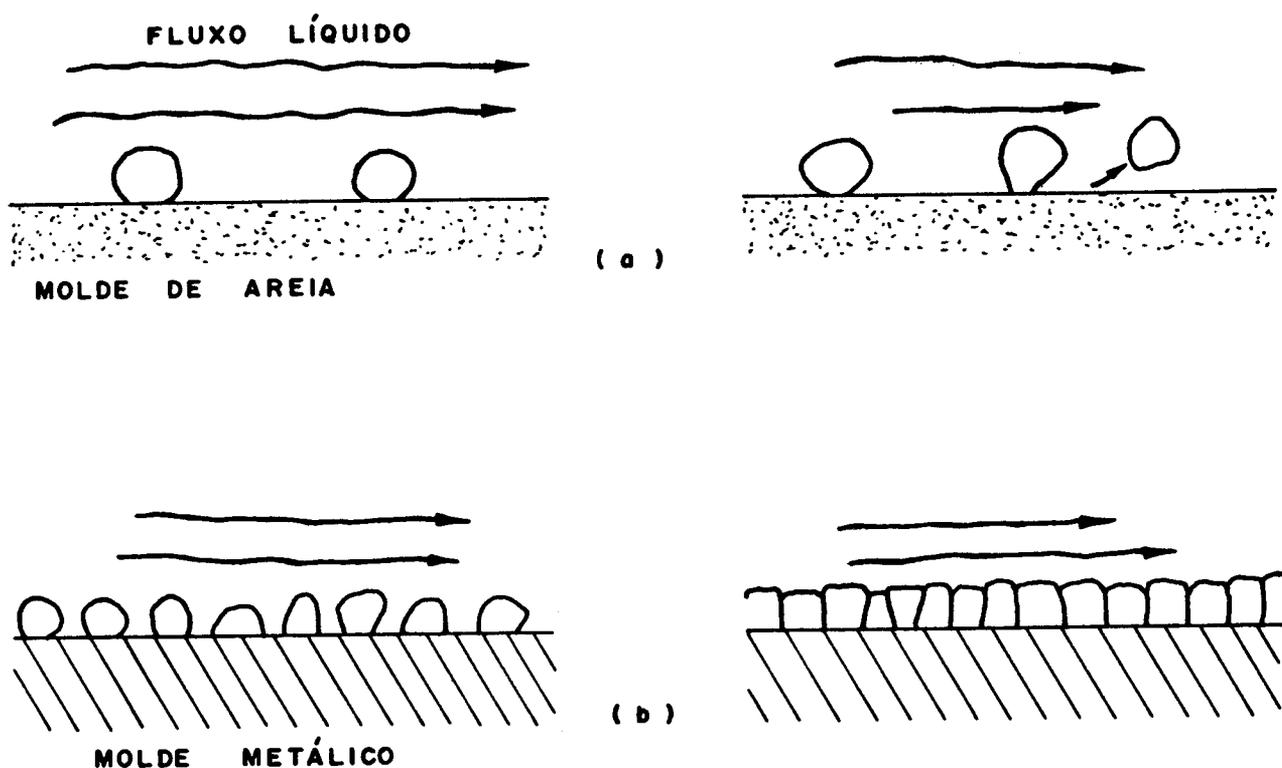


Figura I.32: Representação esquemática da formação da casca sólida durante a solidificação para dois tipos de moldes.

Quanto a temperatura de vazamento, esta deve ser a mais baixa possível para se obter grãos equiaxiais finos. Isso justifica isto pelo fato dos cristais separados das paredes do molde serem arrastados para o interior do líquido e, se este estiver a uma temperatura elevada, refundirem-se, resultando uma estrutura de grãos grosseiros. Caso a temperatura do líquido seja baixa os

cristais separados terão condições de sobreviver dando origem a uma estrutura de grãos equiaxiais finos.

Arruda et al [33] em experiências feitas em alumínio com introdução de turbulência no metal líquido durante o vazamento, afirmam que o processo utilizado não se mostrou eficiente para temperaturas de vazamento mais altas. Isto é justificado pelo fato do tempo necessário para dissipar o superaquecimento ser grande e neste período a turbulência ser amenizada, antes mesmo do início da solidificação, o que faz com que o processo se anule.

#### I.7.1. LIMITAÇÕES DO MÉTODO

A convecção natural diminui com o tempo e o líquido remanente no centro dos lingotes torna-se isotérmico. Na realidade o método térmico exige uma série de medidas práticas que o tornam difícil de ser utilizado isoladamente. O que temos na prática é a utilização do método de refino térmico associado ao método químico ou ao mecânico.

PARTE II

PROCEDIMENTOS E ANÁLISE DOS  
RESULTADOS EXPERIMENTAIS

## II - PROCEDIMENTOS E ANÁLISE DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

A matéria prima básica usada foi cobre eletrolítico com pureza de 99,99%. O resultado das análises feitas neste cobre são mostradas no Anexo I.

Grandes foram as dificuldades encontradas ao trabalhar no laboratório de fundição, dados o alto ponto de fusão e o superaquecimento necessário para inoculação e vazamento deste metal. Para tanto, fez-se necessário a construção de um forno adequado. O forno construído é do tipo poço, com aquecimento feito por cinco resistores de carbeto de silício e cuja potência nominal é de 4800W. A região útil do forno é de 13cm de diâmetro por 20cm de altura. Na Figura II.1 temos uma foto do forno, assim como do transformador e do painel de controle montado para as leituras da corrente e da voltagem de operação.

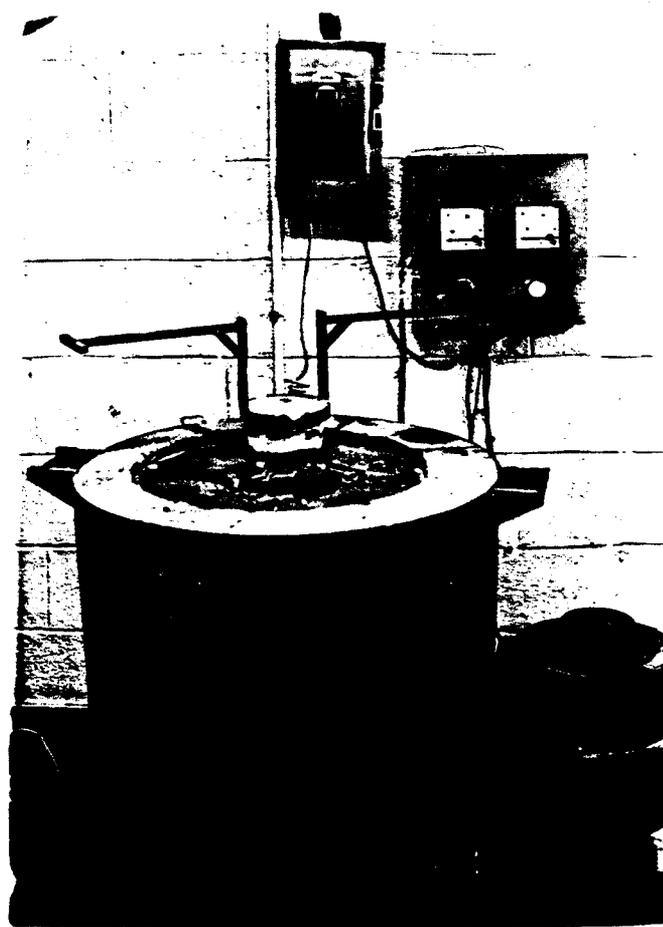


Figura II.1: Forno tipo poço com resistores de carbeto de silício construído para as experiências

O miolo do forno é de cimento refratário (Alfrax-60) e a parede é de tijolo refratário e vermiculita. Os resistores foram dispostos na vertical e ligados em série.

Apesar de estarmos trabalhando em uma faixa de temperatura da ordem do limite superior do termoelemento, os termopares usados foram de cromel-alumel.

Com relação aos cadinhos, estes necessitaram ser feitos de material refratário, sinterizado a altas temperaturas. Após várias experiências, optamos pela utilização de cadinhos de material sílico aluminoso fornecidos pelo IPT-S.P.. A forma e as dimensões dos cadinhos são mostradas na Figura II.2.

Para se evitar a oxidação do cobre, o material a ser fundido era recoberto com carvão. Este carbono combina com o oxigênio e existente na superfície do banho, protegendo o cobre. No Anexo I temos também os resultados da análise feita no cobre após vazamento sob as condições descritas. Apesar de trabalharmos com forno de atmosfera não controlada, não detetamos variações significativas na composição do cobre.

### TÉCNICAS METALGRÁFICAS

Os lingotes foram cortados longitudinalmente e uma das partes foi polida e atacada para análise macrográfica. Com a outra metade foram feitos corpos de prova para análise micrográfica.

Para a análise macrográfica as amostras foram polidas manualmente, em etapas, com lixas de granulometria de 180- 220 - 320 e 400. Para que os grãos fossem visualizados, as amostras sofreram um ataque químico com solução de  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  na proporção de 1:1.

Para a análise micrográfica as amostras foram também polidas manualmente em etapas, com lixas de granulometrias de 180- 220- 320- 400 - 600. Em seguida as amostras sofreram um acabamento fino com pasta de diamante em politrizes rotativas. As granulações das pastas usadas foram de  $6\mu$ -  $3\mu$  e  $1\mu$ . Para a melhor visualização da microestrutura as amostras sofreram um leve ataque químico com solução de:

30 gr - Cloreto Férrico

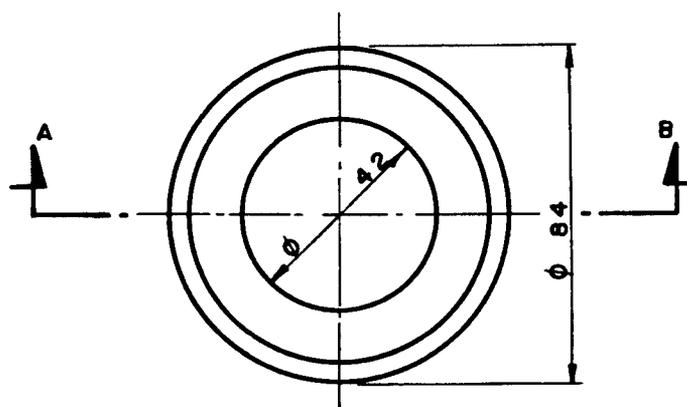
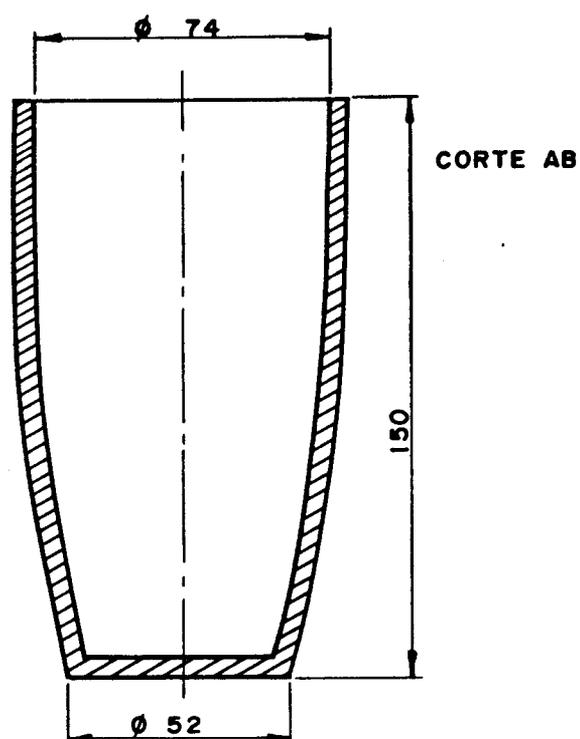
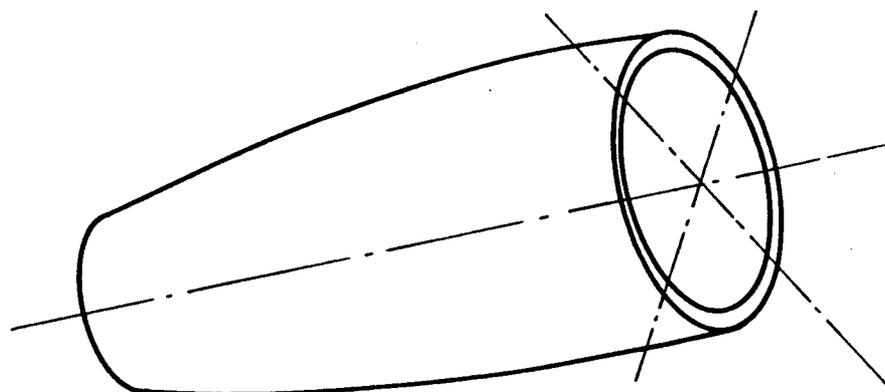


Figura II.2: Esquema do cadinho de material silico-aluminoso, usado para fusão do cobre.

90 ml - Ácido Clorídrico

360 ml - Água Destilada

Foram feitos estudos de repetibilidade em toda parte experimental deste trabalho. Para cada condição de vazamento utilizada e apresentada nos ítems posteriores, foram feitos três lingotes. Os resultados obtidos e aqui apresentados foram todos assim confirmados.

### II.1. MÉTODO QUÍMICO DE REFINO

Com o objetivo de ativar os mecanismos de refino de grão pelo método químico, expostos na literatura, escolhemos cinco elementos para serem usados como inoculantes. Os elementos escolhidos, assim como a forma em que foram adicionados ao cobre, são mostrados na Tabela I.

METAL	SAL	LIGA-MÃE (LM)	PÓ METÁLICO (PM)
W	sal	-	PM
Ti	sal	LM	Limalha
Nb	sal	-	Limalha
Co	sal	LM	PM
Fe	-	LM	PM

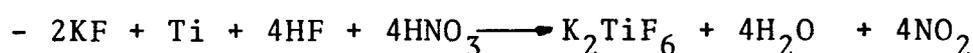
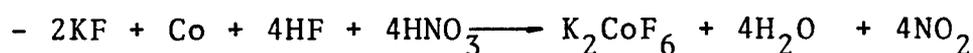
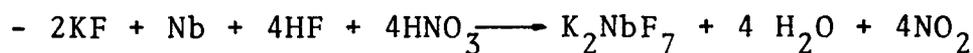
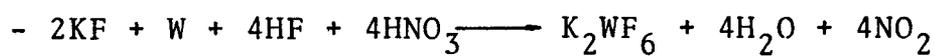
Tabela I - Tipos de Inoculantes Usados

OBS: Os sais são do tipo:  $K_2WF_6$  -  $K_2TiF_6$  -  $K_2NbF_7$  e  $K_2CoF_6$

Como pode ser observado na Tabela I, os elementos foram adicionados ao cobre basicamente de três formas: Pó ou limalha metálica, liga-mãe e sal; objetivando melhorar a eficiência da inoculação. Não existe na bibliografia qualquer referência quanto a utilização de inoculantes introduzidos sob forma de sal ao cobre. A sua aplicação no refino de alumínio foi, inicialmente desestimulada [36]. Mais recentemente foi provado ser uma técnica viável para refino de alumínio [52].

Ao introduzirmos o elemento no banho líquido na forma de sal do tipo  $K_xZF_y$  na temperatura de inoculação do cobre, o potássio e o fluor se volatilizarão ou irão para a escória, ficando apenas o elemento inoculador no banho. Partículas do elemento metálico se juntarão formando pequenos núcleos com ligações metálicas. Com isto teremos núcleos pequenos e bem dispersos no banho [53].

Para preparação destes sais usou-se o método proposto por Savchenk e Tananaev [54], de acordo com as seguintes reações estequiométricas:



Já a inoculação feita através do prévio preparo de uma liga formada pelo metal base e o metal inoculante, chamada liga-mãe, é um método mais conhecido e já usado industrialmente. Este método facilita a dissolução do inoculante no banho líquido visto que este, na realidade, está sendo entregue ao banho na forma ligada, geralmente formando uma solução sólida com o metal base.

### II.1.1. Mecanismo de Adição de Agentes Nucleantes

Como citado na parte I deste trabalho, uma das teorias e

xistentes para refinar grãos é a teoria da adição de agentes nucleantes. Estes nucleantes agirão como núcleos heterogêneos no metal líquido. Cada partícula do inoculante dará origem a um grão. Quanto mais finamente distribuídos estiverem estes núcleos maior será o número de grãos e conseqüentemente, menor tamanho eles terão.

Um bom inoculante em princípio teria que ter uma série de características, que não estão ainda bem definidas. Alguns autores [29,33] acreditam que eles devem ter todas ou algumas das características relacionadas:

- Ponto de fusão maior que o do líquido
- Densidade semelhante a do líquido
- Superfície limpa (livre de óxidos)
- Estrutura semelhante a do metal a ser inoculado
- Boa molhabilidade do líquido no substrato.

Por outro lado, lançando mão novamente das teorias já existentes em refino de grão do alumínio, observamos por exemplo que o titânio é considerado um bom refinador de grãos de alumínio. Neste caso específico, as partículas intermetálicas formadas de  $TiAl_3$  é que seriam os núcleos dos grãos formados. Se olharmos mais detalhadamente, veremos que esta partícula intermetálica não satisfaz a todas as exigências citadas acima. O único fator observado é que, através da técnica de difração, é possível observar a existência de certa coerência nas estruturas na junção partícula inoculante/metal solidificado. Com isto, os autores concluem que deve existir planos de epitaxia entre o núcleo e o metal que está se solidificando. [55].

Dados da literatura [29,56] afirmam que o tungstênio adicionado ao cobre age como bom refinador de grãos de cobre atuando como inoculante, isto é, promovendo núcleos para a formação de novos grãos equiaxiais. Esta mesma literatura afirma que bons inoculantes são aqueles que permanecem sólidos e estáveis na temperatura de fusão do metal base.

Considerando algumas das características citadas e mais a literatura, o tungstênio nos pareceu o metal indicado para atuar como nucleante, ativando a nucleação heterogênea no cobre, e ser,

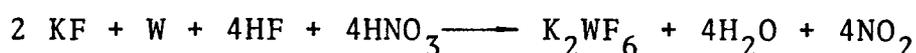
consequentemente, um bom refinador de grãos.

### 1.a) Preparação dos Inoculantes à Base de Tungstênio

- Tungstênio Metálico - O tungstênio usado na forma de pó metálico apresentava granulometria de 100mesh. A pureza do tungstênio foi de 98%.

- Liga-Mãe de Cobre-Tungstênio - Não foi possível a utilização do tungstênio na forma de liga-mãe visto não existir diagrama de equilíbrio Cu-W. Isto indica que não há mixibilidade dos dois metais em qualquer composição [57] e temperatura.

- Sal de Tungstênio - Para a preparação do sal de tungstênio ( $K_2WF_6$ ) utilizou-se o método proposto por Savchenko e Tananaev [54], de acordo com a seguinte reação estequiométrica.



Para tanto a sequência de operações seguida foi:

1. Preparação de uma solução de  $HNO_3 + HF$
2. Dissolução do pó de tungstênio metálico na solução de  $HNO_3 + HF$ .
3. Adição de KF a esta solução.

Após a última etapa o  $K_2WF_6$  precipita

4. O  $K_2WF_6$  é filtrado e lavado com água destilada
5. A secagem do sal é feita em mufla a uma temperatura de aproximadamente  $100^{\circ}C$ .

1.b) Técnicas de Inoculação e Vazamento Usando os Inoculantes a Base de Tungstênio.

Tanto o tungstênio metálico como o sal de tungstênio foram adicionados ao cobre líquido envoltos em folhas laminares de cobre. Foi feita agitação vigorosa do líquido no momento da inoculação e no momento do vazamento. Nestes casos não foram feitas medidas dos tempos de retenção.

Os vazamentos utilizando tungstênio em pó foram feitos em lingoteiras a temperatura ambiente. Já para os feitos com tungstênio na forma de sal as lingoteiras foram previamente aquecidas a 100°C.

As temperaturas de inoculação, as temperaturas de vazamento e as porcentagens em peso de tungstênio adicionadas ao banho são mostradas de forma esquematizada na Tabelas II e III.

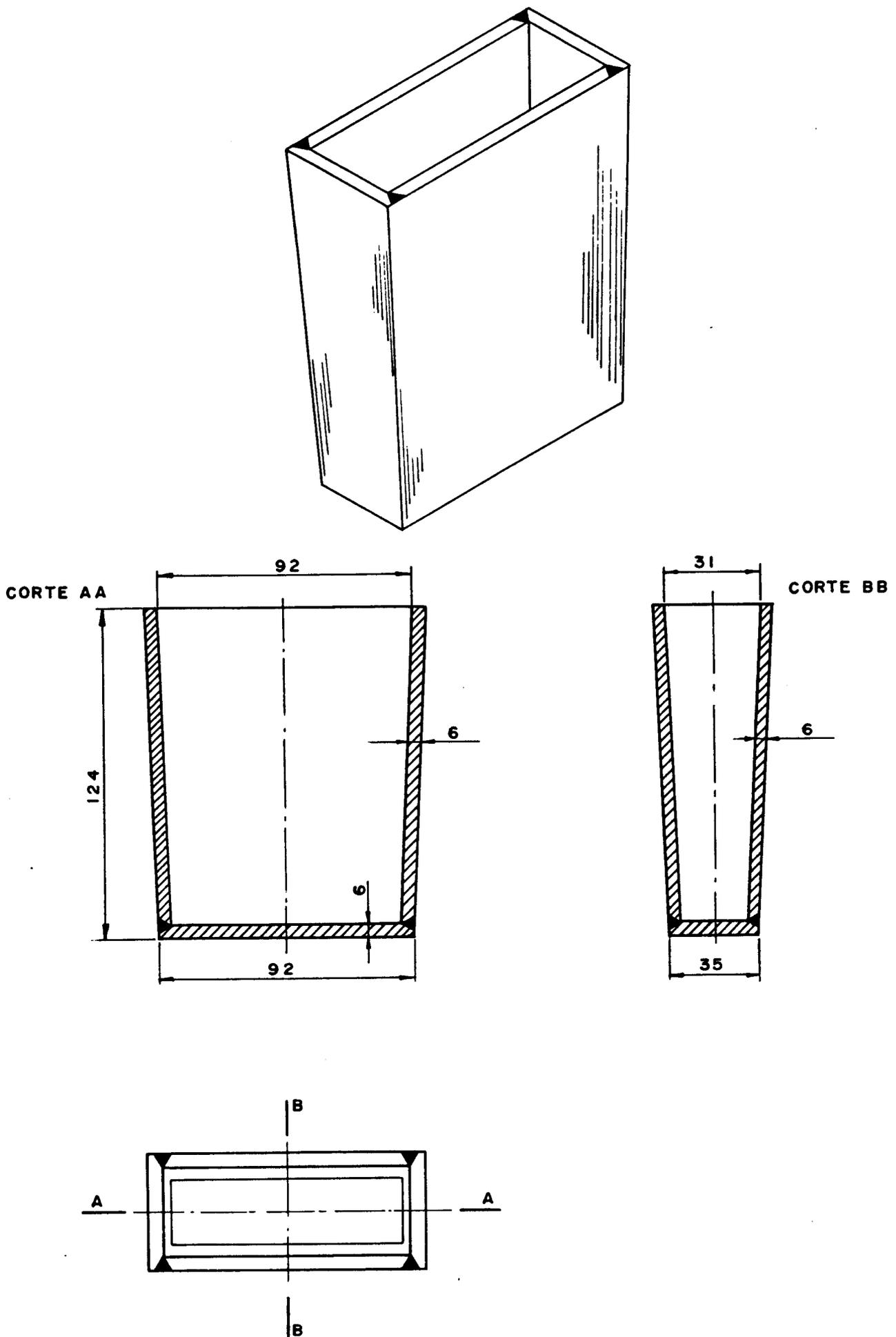
%W (Pó)	Ti	Tv	$\Delta T$
0,02	1200	1153	70
0,01	1200	1093	10
0,03	1200	1153	70
0,01	1150	1093	10
1	1200	1153	40
0,01	1083	1150	0
0,01	1093	1150	10
Referência	-	1093	10

Tabela II - Lingotes Inoculados com W na forma de Pó Metálico

% W (sal)	Ti	Tv	$\Delta T$
0,01	1160	1123	40
0,1	1160	1123	40
0,1	1160	1123	40
0,05	1160	1123	40
0,15	1160	1123	40
0,07	1160	1123	40
0,7	1160	1123	40
0,1	1160	1123	40
0,1	1160	1123	40
0,05	1160	1123	40
0,15	1160	1123	40
ref.	-	1123	40

Tabela III - Lingotes inoculados com W na forma de sal - lingoteira préviamente aquecida a 100°C.

Os cinco primeiros lingotes da Tabela I foram vazados em lingoteira de parede fina, como esquematizado na Figura II.3. O restante dos lingotes foram vazados em lingoteira de parede grossa, como esquematizado na Figura II.4.



.Figura II.3: Esquema da lingoteira de aço com paredes finas.

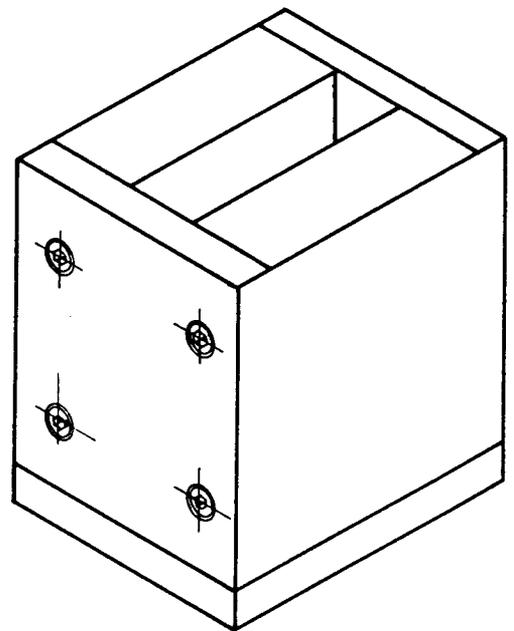
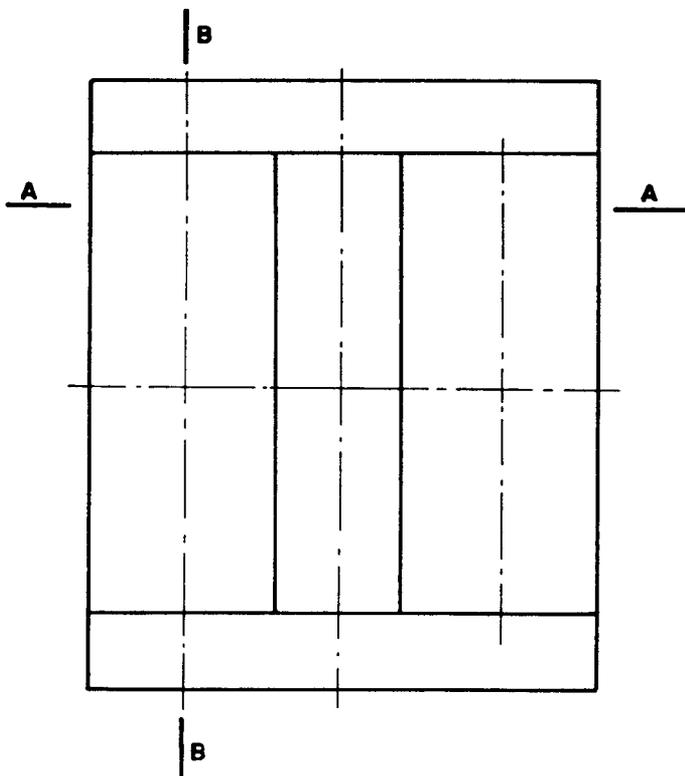
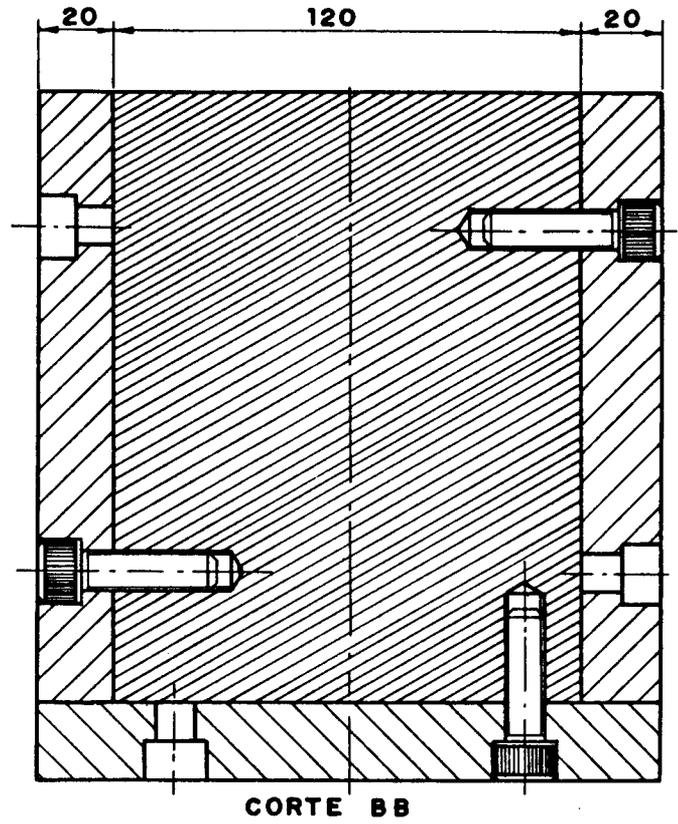
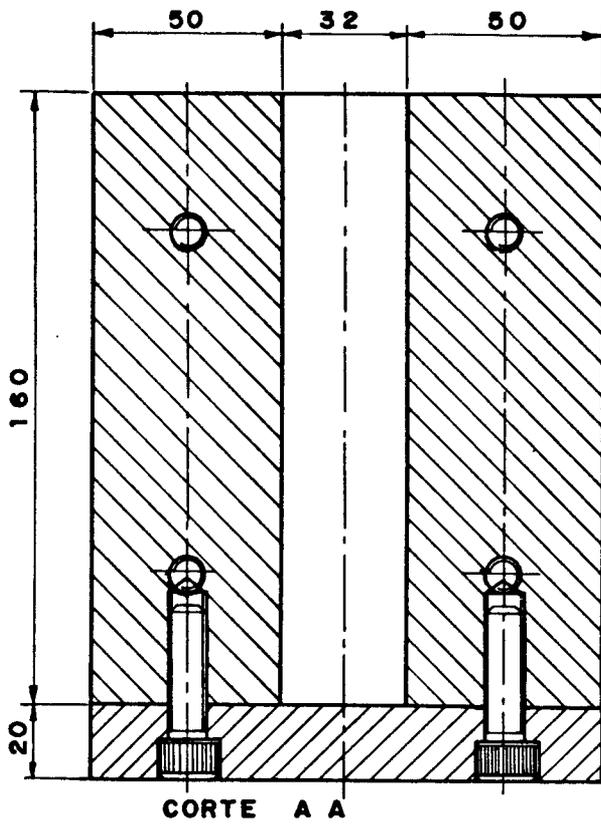


Figura II.4: Esquema da lingoteira de aço com paredes grossas.

### 1.c) Apresentação dos Resultados

Na Figura II.5 temos uma macrografia representativa das amostras inoculadas com W na forma de pó metálico nas condições mostradas na Tabela II. Na Figura II.6 temos uma macrografia típica do cobre solidificado sem qualquer tipo de inoculação, tomada como referência.

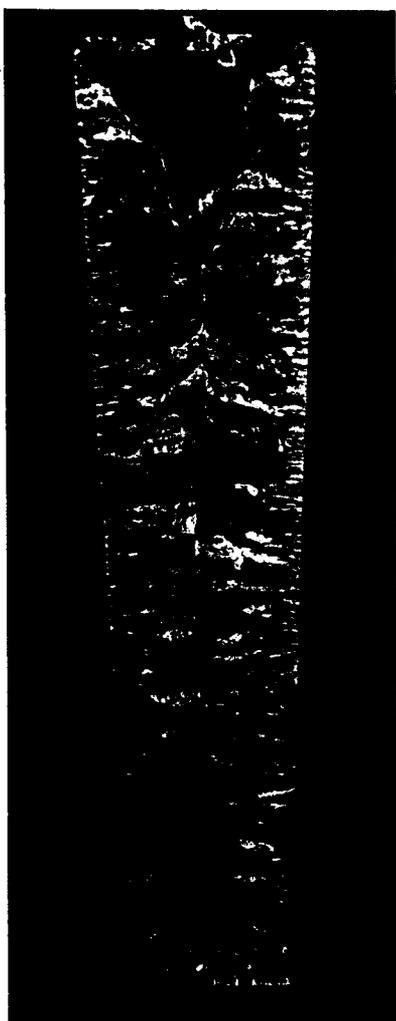


Figura II.5: Macrografia representativa dos lingotes inoculados com pó de W.

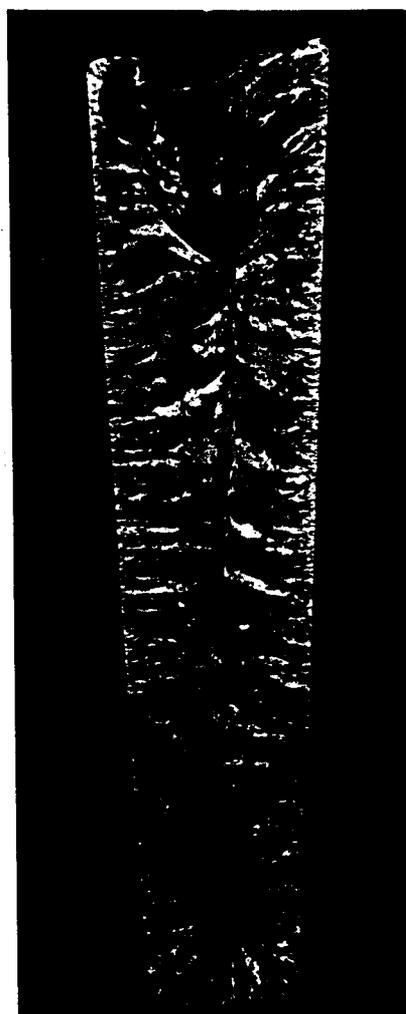


Fig. II.6: Macrografia do cobre tomada como referência para os lingotes inoculados com tungstênio

Na Figura II.7 temos uma macrografia representativa dos lingotes inoculados com tungstênio na forma de pó metálico. Neste caso utilizou-se lingoteira de parede grossa. Na Figura II.8 temos uma macrografia representativa dos lingotes inoculados com tungstênio na forma de sal nas condições descritas na Tabela III. Na Figura II.9 temos uma macrografia do cobre sem qualquer tipo de inoculação, nas mesmas condições de vazamento da Figura II.8. Esta última é tomada como referência.

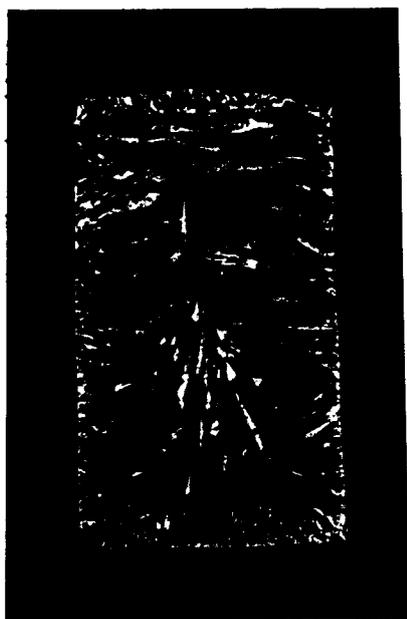


Figura II.7:Macrografia representativa dos lingotes inoculados com pó W. Lingoteira Parede Grossa.1x1.

Figura II.8:Macrografia representativa dos lingotes inoculados com sal de W. Lingoteira Parede Grossa.1x1.

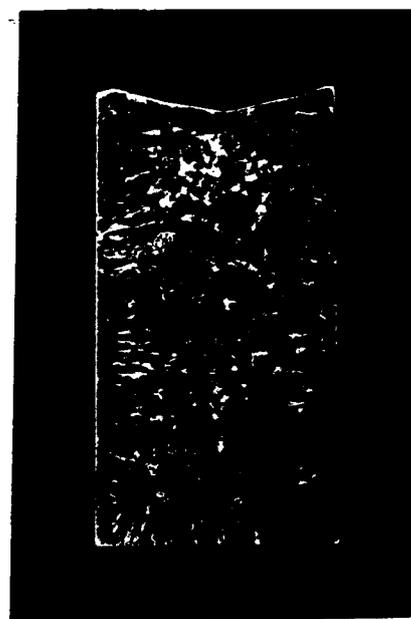


Figura II.9;Macrografia de cobre tomada como referência. Lingoteira de Parede Grossa. 1x1.

Foi também feito um estudo micrográfico, objetivando estudar a forma e a distribuição do tungstênio no cobre após a solidificação. A micrografia da Figura II.10 mostra de forma representativa como o sal de tungstênio se apresenta na matriz de cobre. A micrografia da Figura II.11 mostra como o tungstênio se apresenta na matriz de cobre, quando adicionado na forma de pó metálico.

#### 1.d) Discussão (W)

Wallace [29,56] afirma que o tungstênio em pó metálico adicionado ao cobre atua como bom refinador de grãos. Em seus experimentos este autor estabelece que o superesfriamento necessário para estas inoculações não devem ser superiores a  $10^{\circ}\text{C}$ , para que não haja dissolução do pó de tungstênio no líquido. Neste caso, cada partícula de tungstênio adicionada ao banho atuará como núcleo para ocorrência de nucleação heterogênea.

Como pode ser observado pelas macrografias das Figuras II.5 à II.9, não houve qualquer grau de refino na estrutura bruta de fusão do cobre pela introdução do tungstênio como inoculante. Estes resultados independem da forma como o metal inoculante foi adicionado ao banho.

Microanálises feitas no cobre quando inoculado com tungstênio, na forma de pó metálico, mostram que partículas deste pó permaneceram intactas no cobre. Isto pode ser visualizado na micrografia da Figura II.11.

Além de se repetirem as condições usadas na literatura [29], novas tentativas foram feitas variando-se o superaquecimento e até mesmo o tipo de lingoteira. Alteramos, desta forma, as condições de extração de calor do líquido pelo molde, condições estas mostradas nas Tabelas II e III. Mesmo assim, não foi possível obter qualquer grau de refino com o tungstênio. O tungstênio não forma solução sólida com o cobre, logo cada grão de pó deveria agir como um núcleo para a formação de um grão de cobre. Por um lado, temos que, a pequena granulometria do tungstênio usada, de 100 mesh, é muito grande, em termos de atuar como núcleo para formação de grãos (vide Figura II.11). Mesmo que existissem planos de epitaxia entre as partículas de tungstênio e o cobre, seria impossível que este agisse como núcleo, devido a provável formação de uma camada de óxido

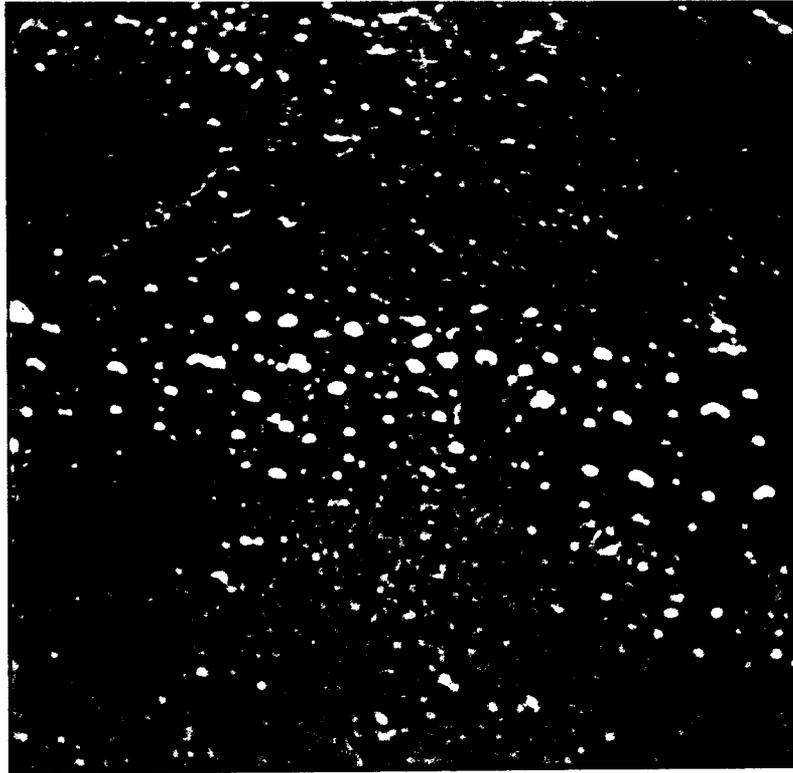


Figura II.10:Micrografia representativa de como se apresenta o sal de tungstênio na matriz de cobre.

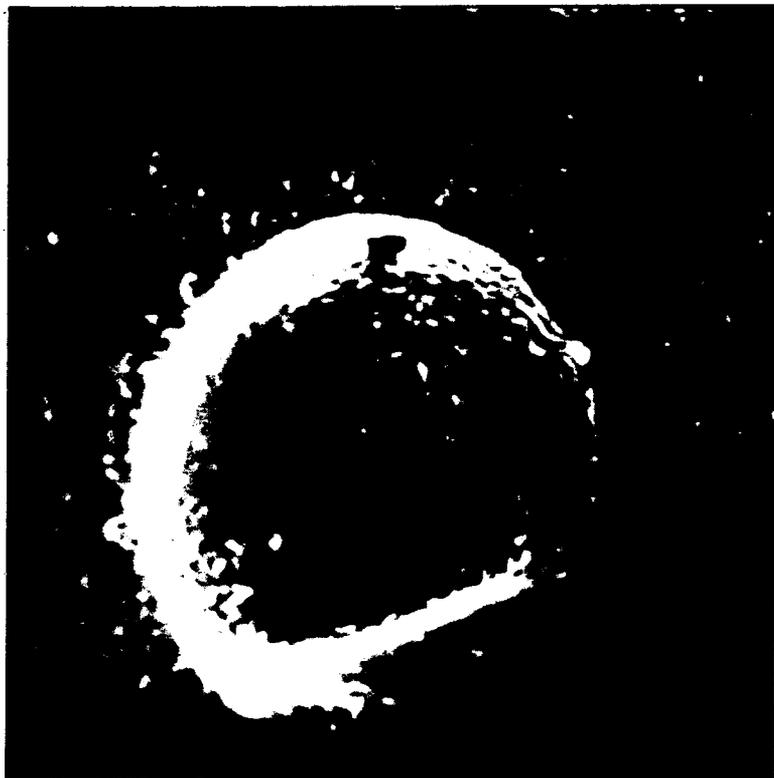


Figura II.11:Micrografia representativa de como as partículas de tungstênio metálico se apresentam na matriz de cobre.

no tungstênio metálico quando de sua adição ao cobre líquido. É importante frisar que esta inoculação ocorre a uma temperatura sempre superior a  $1100^{\circ}\text{C}$ . Através do raciocínio da formação de óxido pode ser também explicado o fato de quase não se achar partículas de tungstênio na matriz de cobre. Provavelmente estas partículas se oxidaram inteiramente, indo de alguma forma para a escória.

Com o objetivo de contornar o problema da camada de óxido formada no tungstênio em pó durante a inoculação e do tamanho das partículas é que se tentou a inoculação através de tungstênio na forma de sal ( $\text{K}_2\text{WF}_6$ ). Mesmo com esta tentativa os resultados não foram os esperados. Como pode ser observado na Figura II.10, o sal, além de não se dissociar, ficou na forma aglomerada, apesar da agitação vigorosa aplicada ao líquido. Este comportamento do sal se deve a provável alta estabilidade que ele possui, sendo talvez necessário uma maior temperatura e/ou maior tempo de retenção para que a dissociação esperada ocorresse.

Ao analisarmos cuidadosamente o tungstênio, foi verificado que este não forma solução sólida com o cobre [57], logo não existe difusividade entre estes dois metais.

### II.1.2. Mecanismo da Formação do Peritético

O mecanismo de refino através da formação de uma reação peritética é melhor detalhado na parte I deste trabalho. Basicamente, esta teoria afirma que o elemento que, quando adicionado em pequenas quantidades, forma com a matriz uma reação peritética, tem grande probabilidade de ser um bom inoculante. Os cristais primários, inicialmente formados em temperaturas mais altas reagindo periteticamente com o alumínio agirão como substratos para a nucleação. Crossy e Mondolfo [58] afirmam que esses mesmos cristais primários não provocariam um pronunciado refino se a reação com a matriz fosse eutética, por exemplo. Ainda no caso do alumínio, Marcantonio e Mondolfo [59] mostram por sua vez que a reação peritética facilita o refino de grãos, assegurando a nucleação do alumínio pelo  $\text{TiAl}_3$  antes que as impurezas normais possam atuar. Observam que a reação não é necessária, sendo essencial para o refino de grãos de alumínio, a presença das partículas primárias de  $\text{TiAl}_3$ . Quanto mais homogeneamen

te distribuídos estiverem estes cristais primários na matriz, mais homogêneo será o refino, visto atuarem estes cristais como núcleos para a formação de novos grãos. Portanto, apesar de bastante estudada, para ligas de baixo ponto de fusão, mais especificamente de alumínio [60,61,62], existe uma série de controvérsias quanto ao mecanismo de atuação sobre a formação dos grãos refinados.

É importante ter claro que a reação peritética ocorre não somente no ponto peritético, mas no patamar da linha sólida entre o ponto peritético e a linha líquida.

Na escolha do inoculante baseada simplesmente na existência da reação peritética, de ser levado em conta que o inoculante deve ser colocado no banho em pequenas quantidades, conseqüentemente a reação peritética deve ocorrer com baixas concentrações de soluto. Existe, portanto, um compromisso entre a existência da reação peritética e a quantidade de inoculante a ser adicionado.

Na tentativa de aplicação deste mecanismo, praticamente aceito para o refino de grãos de alumínio e ligas, foram escolhidos três elementos: ferro, cobalto e nióbio. Todos os três formam reação peritética quando ligados ao cobre. Isto pode ser verificado pelos respectivos diagramas de equilíbrio mostrados nas Figuras II.12, II.13 e II.14.

### 2.1.a) Preparação dos Inoculantes à Base de Nióbio

- Nióbio Metálico - O nióbio metálico foi utilizado na forma de limalhas. Este nióbio é obtido pelo Instituto de Física da UNICAMP e é caracterizado por uma pureza superior a 99,8%.

- Liga-mãe de Nióbio-Cobre - Primeiramente tentou-se fazer uma liga com Cu-5%Nb. O Nióbio foi adicionado ao cobre líquido a uma temperatura de 1100°C na forma de limalha. Estas limalhas foram mergulhadas no cobre líquido através de um dispositivo apropriado. O material foi mantido no forno por quatro horas a uma temperatura de 1150°C. Após vazamento, observou-se que as limalhas permaneceram no fundo do cadinho. Houve pouca ou nenhuma dissolução do nióbio no cobre.

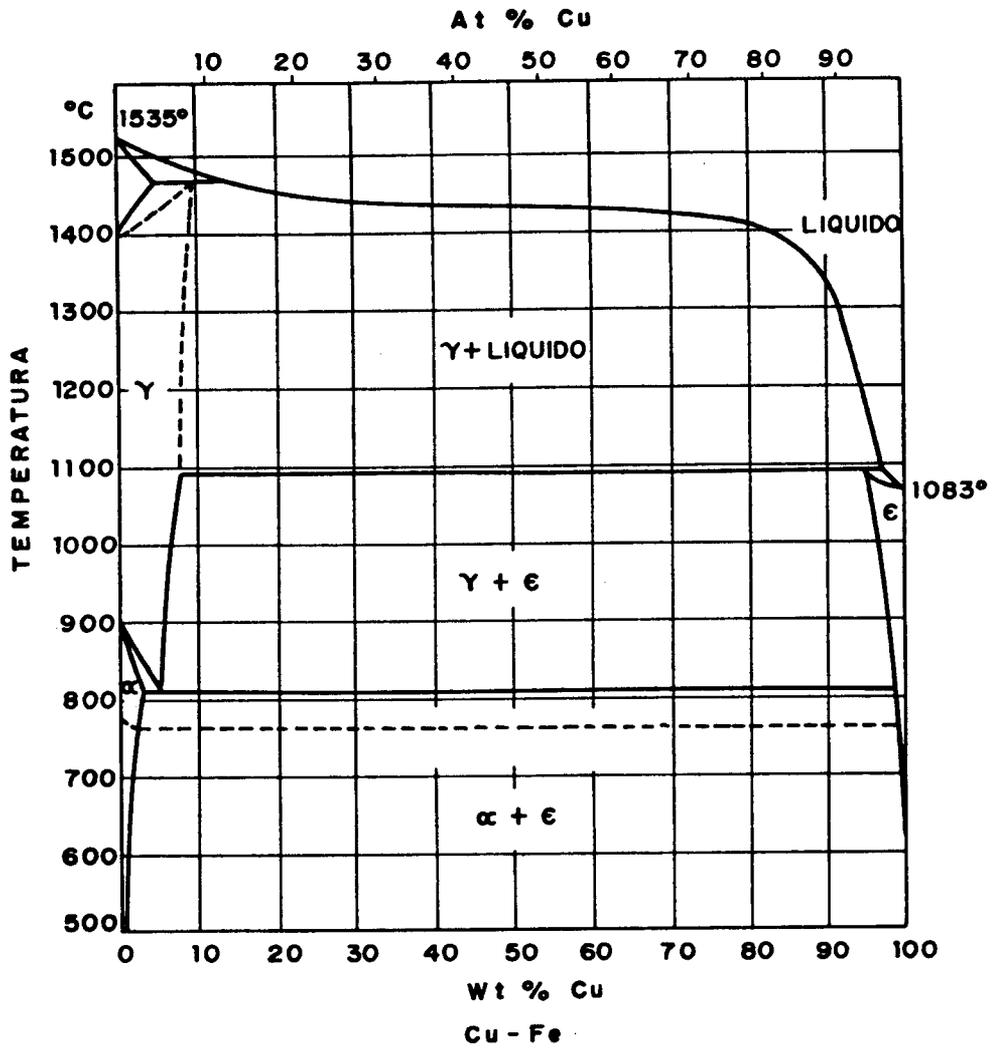


Figura II.12: Diagrama de Equilíbrio do Cu-Fe [74]

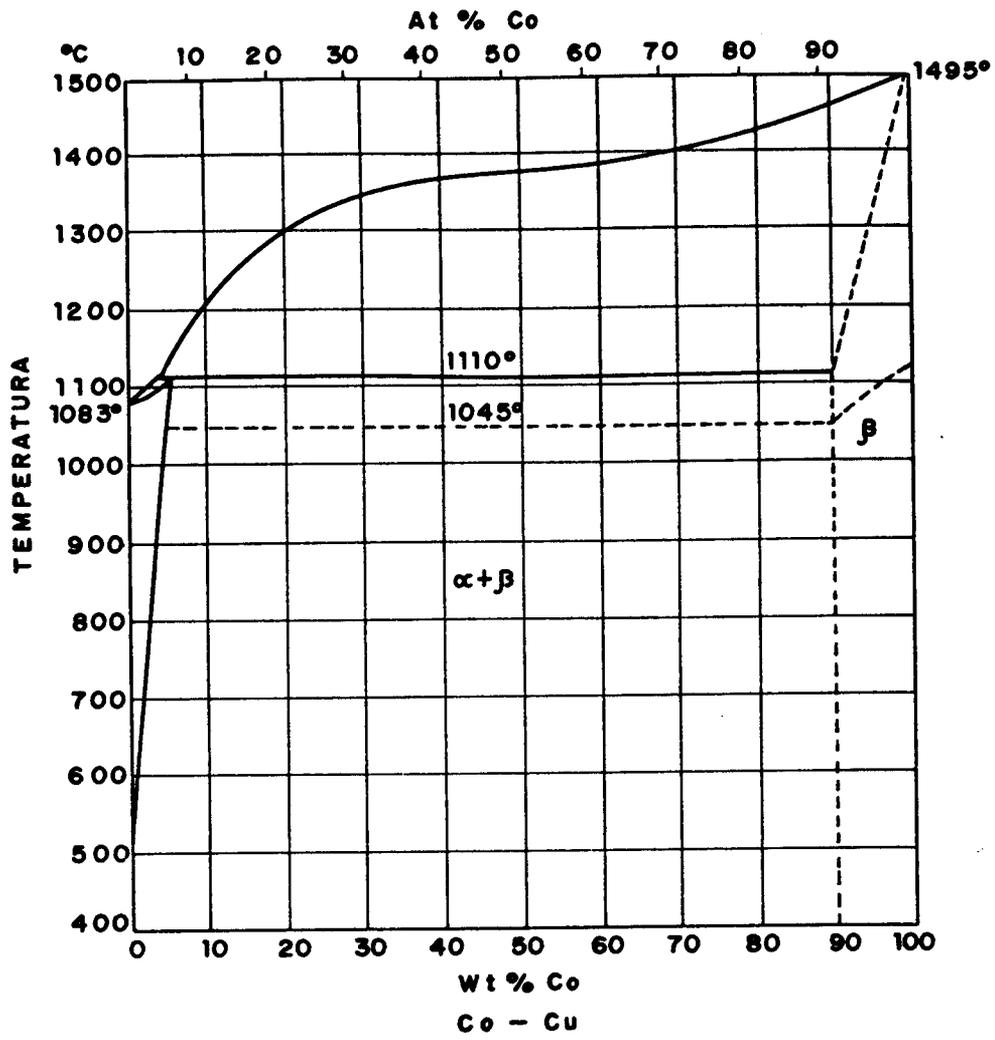


Figura II.13: Diagrama de Equilíbrio do Cu-Co [74]

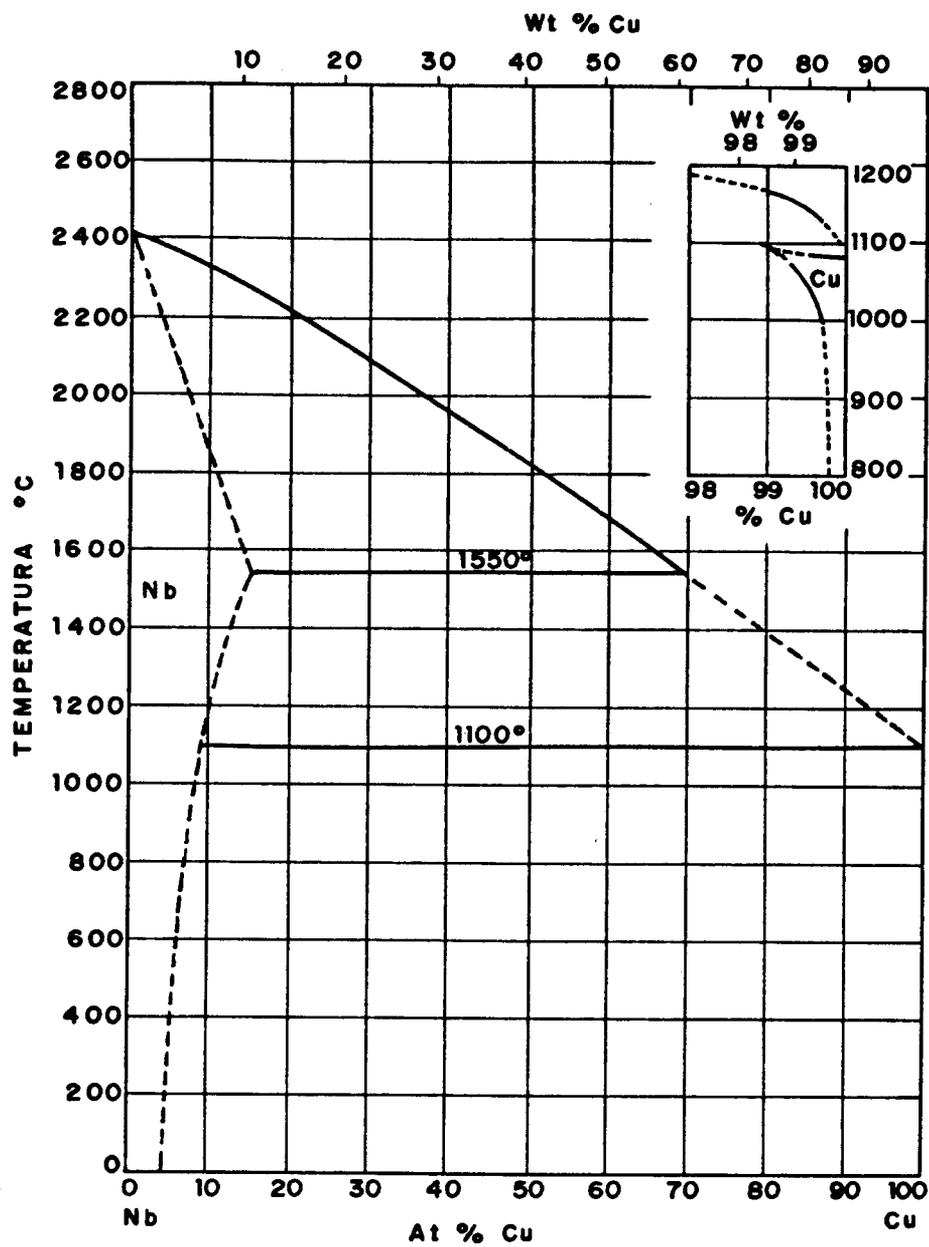


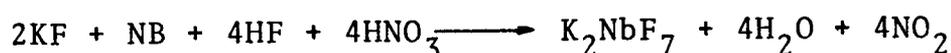
Figura II.14: Diagrama de Equilíbrio do Cu-Nb [74]

Uma segunda tentativa foi feita. Neste caso o nióbio foi adicionado ao cobre líquido a uma temperatura de 1200°C na forma de pedaços. A quantidade de nióbio proporcionaria a formação de uma liga mãe de cobre de 30% de nióbio. O material foi mantido a 1200°C durante 6 horas e 30 minutos. Foi aplicado ao banho uma agitação vigorosa a cada 30 minutos. Após vazamento, observou-se que os pedaços de nióbio permaneceram aderidos às paredes do cadinho. Através de pesagem observou-se que dos 58,6 gr de nióbio adicionados, 30 gr ficaram aderidos às paredes do cadinho.

Uma terceira tentativa foi feita utilizando-se um forno a arco com atmosfera controlada. Neste caso foi possível observar a imixibilidade do nióbio no cobre. Os dois metais se apresentavam fundidos mas sem se misturarem. Após a solidificação foi possível observar a olho nũ, veios de nióbio na matriz de cobre.

Devidos às dificuldades mencionadas acima, não foi possível a confecção de uma liga mãe de cobre-nióbio. Deste modo, a proposta de inoculação com nióbio na forma de liga mãe, se tornou impraticável.

- Sal de Nióbio ( $K_2NbF_7$ ) - Para a preparação do sal de nióbio, utilizou-se o método proposto por Savchenko e Tananaev [54], de acôrdo com a seguinte reação estequiométrica.



Para tanto a sequência de procedimento no laboratório foi a seguinte:

1. Preparação de uma solução de  $HNO_3 + HF$
2. Dissolução das limalhas de nióbio na solução de  $HNO_3 + HF$
3. Adição de KF a solução.

Após esta etapa o  $K_2NbF_7$  se precipita.

4. O  $K_2NbF_6$  é filtrado e lavado com água destilada
5. A secagem do sal é feita em mulfla a uma temperatura em torno de 100°C.

2.1.b) Técnicas de Inoculação Usadas com Inoculante a Base de Nióbio.

As técnicas de inoculação usadas, tanto para o nióbio na forma de sal como na forma de limalhas, foram de mergulhar o inoculante no cobre líquido e aplicar forte agitação. Uma nova agitação era feita antes do vazamento. Na Tabela IV são mostrados de forma esquematizada as condições impostas nos lingotes inoculados com nióbio na forma de limalhas. Na Tabela V temos as condições impostas aos lingotes inoculados com nióbio na forma de sal. Em ambos os casos foi usado lingoteira de parede grossa, como esquematizada na Figura II.4.

Nióbio (% em peso)	Ti (°C)	Tv (°C)	$\Delta T$ (°C)	tr (h)
1	1200	1200	117	
0,1	1200	1130	47	
0,5	1170	1110	27	
0,7	1200	1173	90	
1	1200	1173	90	
1	1200	1173	90	1
ref.	-	1173	90	

Tabela IV - Lingotes inoculados com Nb na forma de limalhas. Lingoteira de parede grossa.

Nióbio (% em peso)	Ti(°C)	Tv(°C)	ΔT(°C)
0,5	1200	1173	90
0,1	1200	1173	90
1,0	1200	1173	90

Tabela V - Lingotes inoculados com Nb na forma de sal ( $K_2NbF_7$ ). Lingo-teira de paredes grossas.

OBS: Ti - Temperatura de Inoculação

Tv - Temperatura de vazamento

ΔT - Superaquecimento

Tr - Tempo de retenção

### 2.1.c) Apresentação dos Resultados

Após cada inoculação dentre as mostradas nas Tabelas III e IV, foram feitas macrografias para verificação dos resultados obtidos. Como não houveram diferenças marcantes entre as macroestruturas obtidas com inoculação do cobre pelo nióbio, serão mostradas macrografias representativas dos resultados obtidos.

Na Figura II.15 temos uma macrografia representativa dos lingotes inoculados com nióbio na forma de limalhas, nas condições apresentadas na Tabela III.

Na Figura II.16 temos uma macrografia representativa dos lingotes inoculados com nióbio na forma de sal ( $K_2NbF_7$ ), nas condições mostradas na Tabela IV.

Como referência, temos na Figura II.17 uma macrografia de cobre vazado sem a adição de qualquer inoculante.

Na tentativa de se justificar o insucesso do nióbio como refinador de grãos de cobre, nas condições usadas, foram feitas análises micrográficas para verificar a distribuição do nióbio no

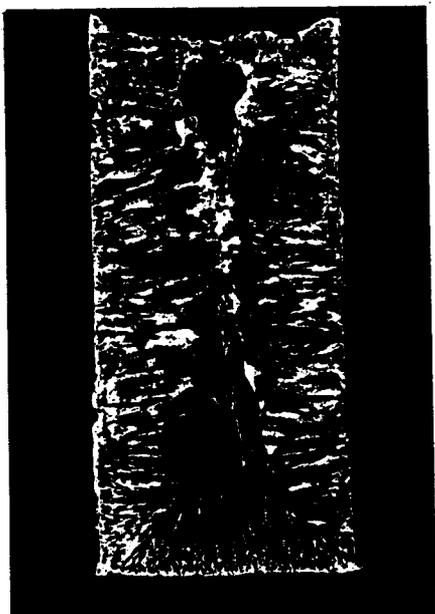


Figura II.15:Macrografia representativa dos lingotes inoculados com lamelas de Nióbio 1x1.

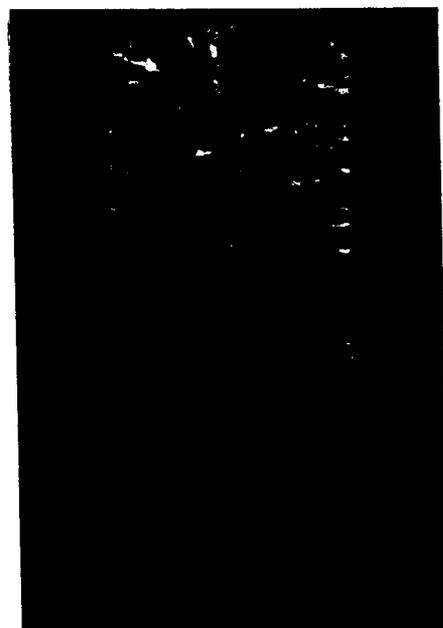


Figura II.16:Macrografia representativa dos lingotes inoculados com sal de Nióbio 1x1.

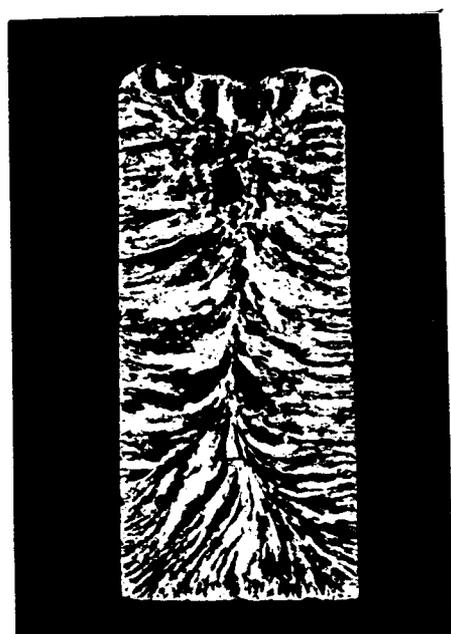


Figura II.17:Macrografia do cobre tomada como referência para os lingotes inoculados com Nióbio 1x1.

lingote solidificado e em que forma este se apresenta. Foram usadas microscopia eletrônica de varredura e microanálise para identificação das partículas. Na Figura II.18 temos uma micrografia representativa de como se apresentam as partículas de nióbio quando adicionado na forma de limalhas. Com auxílio de microanálise e do diagrama de equilíbrio Cu-Nb é possível se afirmar que esta é uma segunda fase rica em nióbio. Esta fase rica em nióbio se apresenta sempre aglomerada, nunca isoladamente, e sempre na forma de partículas inteiras de formato definido.



Figura II.18: Micrografia eletrônica mostrando partículas em Nb (1000x)

Na Figura II.19 temos uma micrografia representativa da forma com que o nióbio se apresenta na amostra quando adicionado na forma de sal. Através desta foto podemos observar que as partículas de sal também não estão distribuídas homogeneamente na amostra, apesar da agitação feita no líquido tanto na inoculação como no vazamento. Uma micrografia mostrando em maior detalhe estas partículas de sal

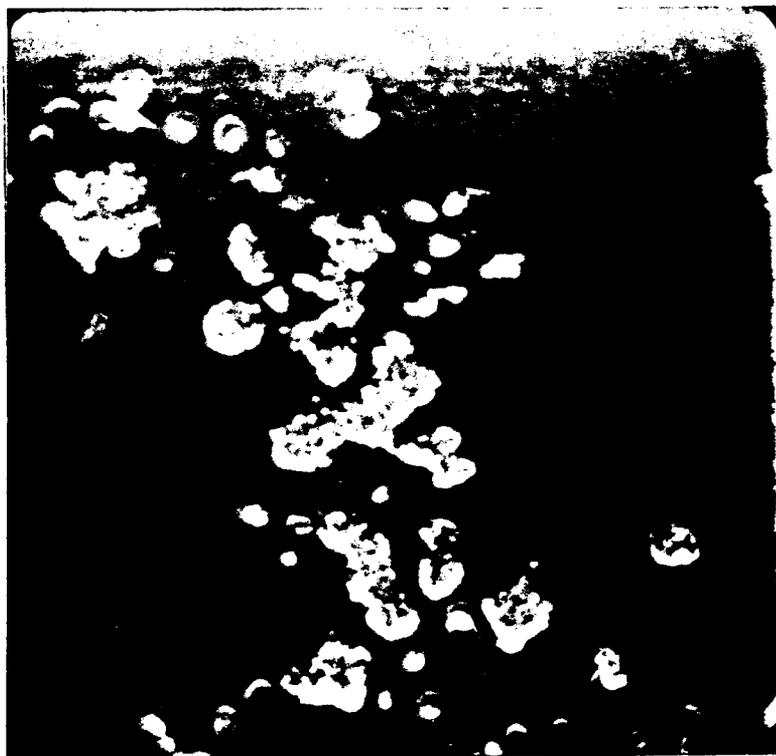


Figura II.19: Micrografia eletrônica mostrando a distribuição do sal de Nb na matriz de Cu (500x)

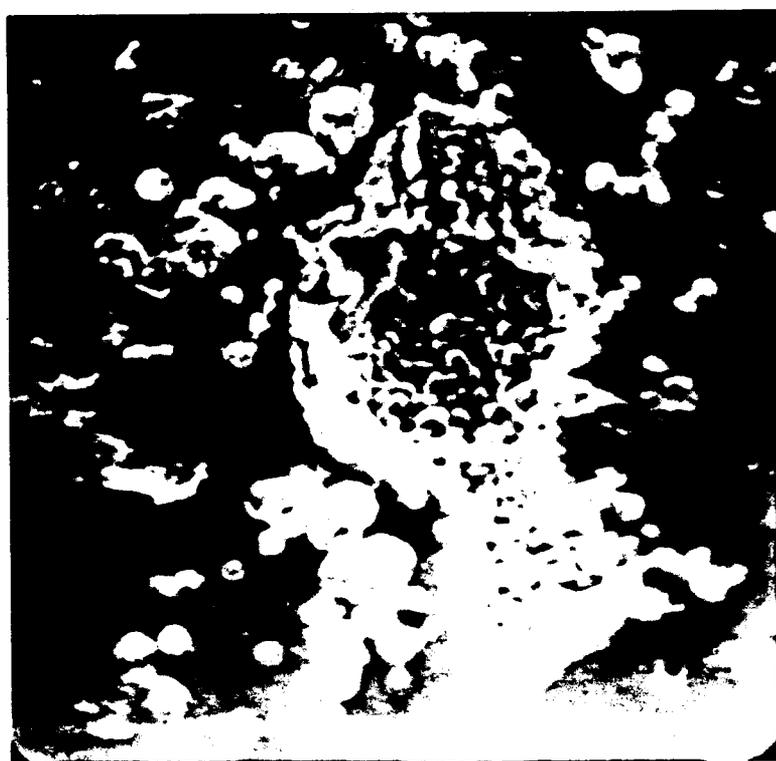


Figura II.20: Micrografia eletrônica mostrando em maior detalhe as partículas do sal de Nb (5000x)

pode ser vista na Figura II.20. Como pode ser observado na realidade não é uma partícula, mas sim um aglomerado de partículas de formato irregular. Isto mostra que não houve a total dissolução do sal e portanto não ocorreu a formação de uma nova fase de forma característica, rica em nióbio.

Apesar de não ter sido aplicado tempo de retenção ao banho, ao adicionarmos o nióbio na forma de limalhas houve a formação de uma segunda fase rica em nióbio. Por outro lado, não foi possível a dissolução do nióbio quando se tentou fazer a liga mãe de Cu-Nb.

#### 2.1.d) Discussão

Na bibliografia pesquisada, o nióbio só foi utilizado como inoculante de ligas de cobre por Cibula [32]. Este autor introduziu nióbio e boro com o objetivo de formar partículas de boreto de Nb no banho líquido e destas atuarem como núcleos heterogêneos na formação de grãos equiaxiais. Na Figura II.21 temos plotada a influência do Nb + B no diâmetro dos grãos em ligas de cobre-estanho. Como pode ser observado nesta mesma figura, para uma quantidade fixa de nióbio e boro, o tamanho de grão diminui com o aumento da quantidade de elemento de liga, no caso o estanho. Cibula explica que para que os núcleos de boreto de nióbio sejam ativados é necessária a existência de elementos de liga para provocar superesfriamento no líquido, e propiciar subsídios para que a nucleação ocorra.

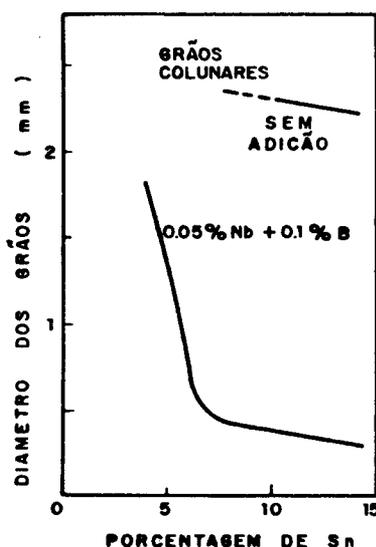


Figura II 21: Influência da adição de Nb+B no tamanho dos grãos de uma liga de Cu-Sn.

A tentativa de se usar nióbio em nosso trabalho baseou-se no fato de existir uma reação peritética no diagrama de equilíbrio cobre-nióbio na faixa de aproximadamente 0,1% em peso de nióbio. Ver diagrama da Figura II.12. Tentou-se, através dos experimentos relacionados nas Tabelas IV e V, obter algum grau de refino na microestrutura do cobre. Tal não foi obtido e isto é mostrado através da análise macrográfica disposta representativamente nas Figuras II.15 e II.16.

É interessante observar que não foi possível obter uma liga mãe de cobre-nióbio. No entanto, quando o nióbio foi adicionado ao cobre como inoculante, houve dissolução das limalhas e uma segunda fase rica em nióbio foi formada. Isto talvez seja explicado pelo fato de termos introduzido o nióbio em pequenas quantias e na forma de limalhas, o que facilitou sua dissolução. Na micrografia da Figura II.18, temos uma microestrutura representativa da forma com que estas partículas de uma segunda fase se apresentaram. Podemos notar a presença de pontos pretos no meio destas partículas. Estes são partículas de nióbio na forma metálica que não se dissolveram totalmente. Esta não dissolução pode ser falta de um maior tempo de retenção do nióbio no cobre, ou mesmo, pode o nióbio ter se oxidado imediatamente antes da inoculação formando, então, uma camada de óxido que dificultou sua total dissolução. Uma outra observação importante com relação as partículas formadas é que apesar da forte agitação aplicada ao banho, elas se encontram sempre na forma de aglomerados.

Ao adicionarmos o nióbio na forma de sal, do tipo  $K_2NbF_7$ , na realidade estamos tentando colocar o nióbio no banho de uma forma mais eficiente, isto é, evitando uma prévia oxidação. Previamos que ao introduzirmos o sal de  $K_2NbF_7$  no cobre líquido a uma temperatura de aproximadamente  $1100^\circ C$ , o sal se decomporia e o fluor e o potássio, que tem temperatura de volatilização de  $-188^\circ C$  e  $760^\circ C$  respectivamente, se volatilizariam na forma de gás ou ficariam retidos na escória. O nióbio ficaria no banho na forma metálica sem ter sofrido oxidação. Mas o que pôde ser observado através de análise micrográfica é que não houve a decomposição esperada do sal. Nas micrografias da Figura II.19 temos mostrado como partículas do sal  $K_2NbF_7$  não se distribuíram homogêaneamente na matriz de cobre e, através de um exame mais detalhado foi possível verificar que o sal basicamente não se decompos como o esperado. Esta verificação pode ser visualizada pela micrografia da Figura II.20, que mostra uma partícula do sal com maior aumento. O nióbio é conhecido por sua alta estabilidade e é desta forma, inclusive, que se justifica o

fato de sua eficiência como refinador de grãos de alumínio não ser tão forte como a do titânio, apesar do mecanismo de refino em que eles participam ser o mesmo. Provavelmente, devido a isto, é que a dissolução do sal  $K_2NbF_7$  não tenha ocorrido como o esperado, sendo portanto ineficiente sua introdução no cobre para as condições de nossas experiências.

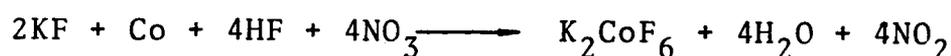
O fato de não termos conseguido refinar os grãos do cobre com o nióbio, apesar da presença de partículas de uma segunda fase rica em nióbio e apesar de termos usado quantidades de inoculante suficientes para que ocorresse a reação peritética, mostra que estes requisitos não são suficientes para se afirmar que o mecanismo da reação peritética, válido para alumínio e suas ligas, não seja válido para o cobre. O fato das partículas estarem aglomeradas e não homogeneamente distribuídas é um fator prejudicial. Uma outra razão para não se ter obtido o refino desejado é provavelmente o fato de não existir planos de epitaxia entre as partículas ricas em nióbio e cobre [59], fatores estes essenciais para que ocorra nucleação copiosa e conseqüentemente refino de grãos.

#### 2.2.a) Preparação dos Inoculantes à Base de Cobalto

. Cobalto Metálico - O cobalto metálico foi utilizado na forma de pó, com granulometria de 400 mesh. A pureza do cobalto usado em nossas experiências foi de 98%.

. Liga Mãe de Cobalto-Cobre - O cobalto foi adicionado ao cobre em proporções tais a nos dar uma liga de Cu-7%-Co. Este pó metálico foi adicionado ao cobre líquido na temperatura de  $1160^{\circ}\text{C}$ . O pó de cobalto foi adicionado lentamente sempre acompanhado de agitação. A liga permaneceu no forno a  $1170^{\circ}\text{C}$  durante 3 horas com agitação sendo feita de 30 em 30 minutos. Procedimento este, suficiente para obtermos uma liga completamente homogênea.

. Sal de Cobalto - Para a preparação do sal de cobalto ( $K_2CoF_6$ ) utilizou-se o método proposto por Savchenko e Tananaev [54], de acordo com a seguinte reação estequiométrica:



Para tanto a metodologia adotada no laboratório foi a seguinte:

- 1 - Preparação de uma solução de  $\text{HNO}_3 + \text{HF}$
  - 2 - Dissolução do pó de cobalto na solução de  $\text{HNO}_3 + \text{HF}$
  - 3 - Adição de KF a esta solução
- Após esta etapa o  $\text{K}_2\text{CoF}_6$  precipita.
- 4 - O  $\text{K}_2\text{CoF}_6$  é filtrado e lavado com água destilada.
  - 5 - A secagem do sal é feita na mufla a uma temperatura em torno de  $100^\circ\text{C}$ .

#### 2.2.b) Técnicas de Inoculação Usadas com Inoculantes à Base de Cobalto

A técnica de inoculação usada para o cobalto, nas três formas em que ele foi proposto como inoculante, seguiu uma mesma metodologia. O inoculante era introduzido ao cobre líquido e era feita uma agitação vigorosa no banho. Antes do vazamento o banho novamente era agitado. No caso do cobalto na forma de pó e na forma de sal, o produto era envolto em cobre laminado. Quando liga mãe, esta era cortada em pequenos pedaços para ser introduzida ao banho. Nas Tabelas V, VI e VII temos relacionadas as experiências feitas com o cobalto nas formas de pó metálico, de liga mãe e de sal respectivamente. É importante salientar que no caso do cobalto foram feitas medidas no tempo entre a inoculação e o vazamento. Tempo este que o banho, após a inoculação, levava para atingir a temperatura de vazamento desejada.

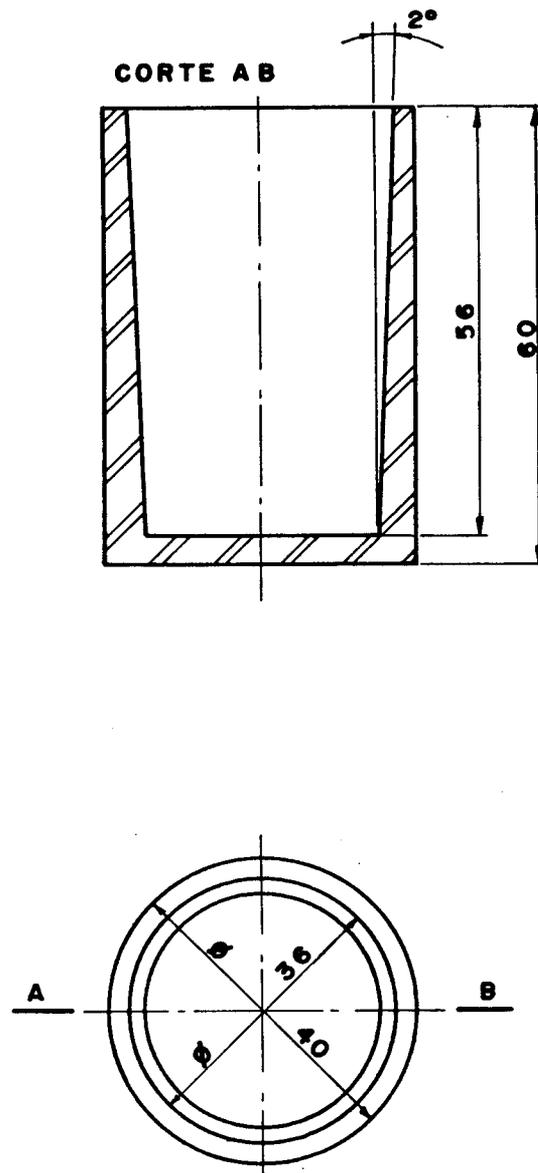


Figura II.22: Esquema da lingoteira de aço cilíndrica pequena usada nos vazamentos.

Cobalto (% peso)	T <sub>v</sub> (°C)	T <sub>i</sub> (°C)	ΔT (°C)	tr (min)
0,1	1133	1150	50	15
0,1	1123	1150	40	15
1	1133	1150	50	15
1	1123	1150	40	15
0,5	1133	1150	50	15
0,5	1123	1150	40	15

Tabela V - Lingotes inoculados com cobalto na forma de pó metálico - Lingoteira de aço cilíndrica pequena.

Cobalto (% em peso)	Tv(°C)	Ti(°C)	ΔT(°C)	tr(min)
0,5	1123	1150	40	15
0,5	1150	1180	67	15
0,5	1133	1150	50	10
0,1	1133	1150	50	10
0,1	1105	1118	22	-
1	1133	1150	50	15
1	1123	1150	40	15

Tabela VI - Lingotes inoculados com cobalto na forma de liga mãe - lingoteira de aço cilíndrica pequena.

Cobalto (% em peso)	Tv (°C)	Tc (°C)	ΔT (°C)	tr min
0,1	1133	1150	50	5
0,1	1123	1150	40	5
1	1123	1150	40	15

Tabela VII - Lingotes inoculados com cobalto na forma de sal ( $K_2CoF_6$ ) - Lingoteira cilíndrica pequena.



Figura II.23: Macrografia representativa dos lingotes inoculados com cobalto na forma de pó metálico.

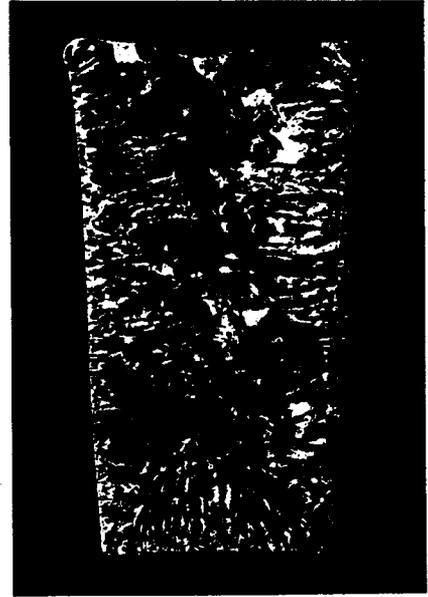


Figura II.24: Macrografia representativa dos lingotes inoculados com cobalto na forma de liga-mãe.

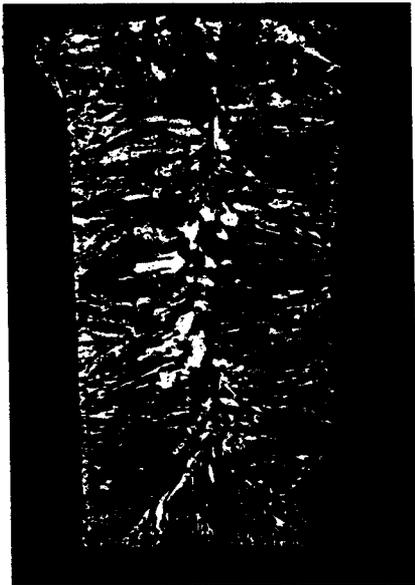


Figura II.25: Macrografia representativa dos lingotes inoculados com cobalto na forma de sal.



Figura II.26: Macrografia tomada como referência.

OBSERVAÇÃO:  $T_v$  - temperatura de vazamento  
 $T_i$  - temperatura de inoculação  
 $\Delta T$  - superaquecimento  
 $t_r$  - tempo de retenção

No caso dos lingotes vazados com o cobre inoculado com cobalto, a lingoteira usada foi uma coquilha cilíndrica, cuja figura é esquematizada na Figura II.22.

### 2.2.c) Apresentação dos Resultados

No caso da inoculação do cobre com cobalto, os vazamentos foram feitos em uma lingoteira menor do que as anteriores. Este comportamento é justificado por questões econômicas, considerando-se o grande número de experiências por realizar e as limitações da quantidade de material disponível. Esta mudança de lingoteira não exigiu mudanças nas condições de solidificação, dado que, nos casos anteriores usamos lingoteiras de aço e as variações na espessura da parede não causaram alterações dignas de nota nas macroestruturas. Neste caso, como também não houve refino de grãos nas macroestruturas dos lingotes inoculados, apresentamos somente as macrografias representativas de cada forma de inoculação com cobalto.

Na Figura II.23 temos uma macrografia representativa dos lingotes inoculados com cobalto metálico na forma de pó. Na Figura II.24 é mostrada uma macrografia representativa dos lingotes inoculados com cobalto na forma de liga mãe, e na Figura II.25 é mostrada uma macrografia representativa dos lingotes inoculados com o cobalto na forma de sal. A macrografia da Figura II.26 é uma referência-padrão, na qual não foi introduzido qualquer tipo de inoculante.

Também neste caso foram feitas análises micrográficas para observar o comportamento do cobalto no cobre após a solidificação. As micrografias das Figuras II.27, II.28 e II.29 mostram as várias formas em que o cobalto se apresenta na matriz de cobre, assim como sua distribuição, conforme o tipo de inoculação usada :

pó metálico, liga mãe e sal ( $K_2CoF_6$ ).

Através destas figuras observamos que a forma em que as partículas ricas de cobalto se apresentam depende de como o cobalto é introduzido no banho. Quando o cobalto é introduzido na forma de pó metálico, Figura II.27, observa-se que este não combina totalmente com o cobre, isto é, temos a transformação parcial do cobalto metálico em uma solução sólida Co-Cu rica em cobalto. É importante salientar que as figuras II.27, II.28 e II.29 tem o mesmo aumento, o que nos dá condições de compararmos o tamanho das partículas. No caso do pó, este fato talvez ocorra devido a oxidação das partículas de cobalto quando de sua introdução ao banho em alta temperatura. Esta camada de óxido atua como obstáculo para a dissolução do cobalto no cobre líquido. Na Figura II.28 temos as partículas formadas quando adicionamos o cobalto na forma de liga mãe. Neste caso há uma total dissolução do cobalto no cobre líquido e a formação completa de uma fase rica em cobalto de forma característica. É importante salientar que a micrografia da Figura II.28 é representativa e que esta segunda fase se apresenta sempre de forma aglomerada. Na Figura II.29 temos uma foto representativa mostrando como o cobalto se apresenta no cobre quando adicionado na forma de sal. Pôde ser observado que o sal não sofreu a completa e esperada dissolução no cobre líquido. Partículas de sal são observadas em toda a matriz, mas algumas partículas de uma segunda fase rica em cobalto são encontradas, embora com relativa dificuldade.

#### 2.2.d) Discussão (Co)

Como pode ser observado no diagrama de equilíbrio binário das ligas cobre-cobalto, esquematizado na Figura II.13, existe a ocorrência de uma reação peritética na faixa de 4-10% de cobalto. A existência de um peritético foi o fator preponderante na escolha do cobalto como o refinador de grãos de cobre neste estudo. Do estudo bibliográfico sabemos que alguns autores já tiveram a preocupação de estudar o cobalto no cobre. Asato [63] mostra de maneira gráfica a influência do cobalto e do ferro nos grãos de cobre. Estes gráficos (onde são plotados tamanho de grão versus porcentagem de soluto), mostram claramente um aumento pronunciado no grau de refino nas concentra



Figura II.27: Micrografia eletrônica mostrando como o cobalto se apresenta na matriz quando adicionado na forma de pó.

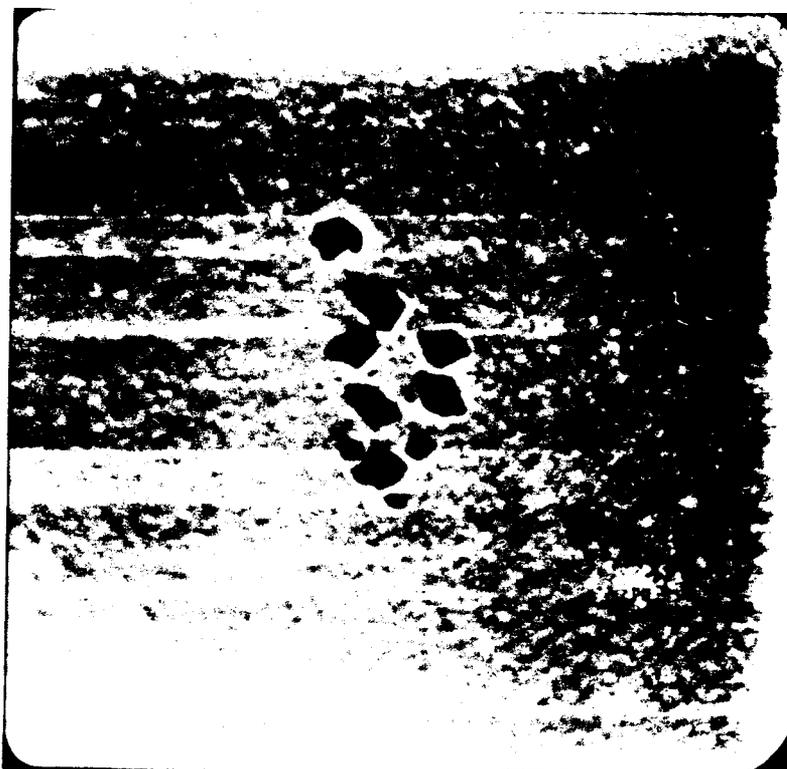


Figura II.28: Micrografia eletrônica mostrando como o cobalto se apresenta na matriz quando adicionado na forma de liga-mãe.



Figura II 29: Micrografia eletrônica mostrando como o cobalto se apresenta na matriz quando adicionado na forma de sal.

ções próximas da ocorrência da reação peritética. Cibula [63], por sua vez, afirma que pequeno ou nenhum grau de refino é produzido em bronze pela adição de cobalto até 0,5% em peso, mas que quando o cobalto é adicionado juntamente com boro, o refino torna-se marcante. Neste caso, Cibula afirma que o mecanismo de ativação do refino é o da nucleação copiosa pela adição de partículas inoculantes. Estas partículas seriam de algum tipo de boreto de cobalto, não identificadas pelo autor. Wallace [29], por outro lado, introduz o cobalto no cobre, em proporções sempre menores que 1%. Variando as condições de inoculação, em alguns casos, este autor tenta ativar o mecanismo da reação peritética. Em outros casos, tenta ativar o mecanismo de nucleação heterogênea pela introdução de partículas sólidas de cobalto. Tanto por um mecanismo como por outro, o autor afirma ter obtido pronunciado grau de refino no cobre.

2071BC

O cobalto foi utilizado em nossas experiências com o objetivo de ativar o mecanismo da reação peritética tendo sempre em mente que um inoculante não pode ser introduzido em proporções superiores a 1% em peso, pois deixa de atuar como inoculante e passa a atuar como elemento de liga. As condições impostas aos lingotes em nossas experiências, assim como as porcentagens e formas em que o cobalto foi introduzido no banho, são mostradas nas Tabelas IV, V e VI. Apesar de todas essas tentativas, não foi verificado qualquer grau de refino de grão na macroestrutura do cobre.

Quando o cobalto foi adicionado ao cobre na forma de pó metálico e liga-mãe, não foi notada qualquer diferença entre estas macroestruturas e a referência, como mostrado nas macrografias das Figuras II.23, II.24 e II.26. Já pela microanálise observa-se que o cobalto se apresenta na matriz sob forma diversa. Quando adicionado na forma de pó, apesar de apresentar uma distribuição homogênea na matriz, a dissolução praticamente não existe, como mostrado na micrografia da Figura II.27. O fato do cobalto não ter se fundido no cobre deve-se provavelmente à oxidação do pó durante a inoculação. Esta camada de óxido formada em torno das partículas dificultariam sua dissolução no líquido para a formação de uma solução sólida com o cobre.

Já o cobalto foi introduzido no banho na forma de liga mãe e sua dissolução foi total. O fato de inocularmos o cobalto na forma de liga mãe evita o problema da oxidação, pois o elemento é introduzido já ligado na forma de solução sólida. Neste caso foram encontradas partículas de uma segunda fase ricas em cobalto. Partículas estas, de forma definida e geralmente aglomeradas, apesar de ter sido feita agitação vigorosa no líquido após a inoculação e antes do vazamento. Na micrografia da Figura II.28 podemos observar a forma e a distribuição destas partículas no cobre.

O cobalto foi adicionado ao cobre também na forma de sal ( $K_2CoF_6$ ) com o objetivo de aumentarmos a eficiência da dissolução deste no cobre, evitando desta forma a oxidação. Observou-se que não houve a decomposição esperada do sal com uma possível volatilização ou mesmo carbonização do fluor e potássio que teriam ido para a escória. Pela micrografia da Figura II.29, podemos ver que, apesar da existência de partículas de uma nova fase rica em cobalto (partículas mais escuras), temos também partículas do sal que não se decomuseram (partículas mais claras). É interessante observar que partículas do sal são observadas em toda a matriz. Já as partículas de uma segunda fase são dificilmente encontradas. Alguma diferença foi tam

bém observada entre as macroestruturas dos lingotes inoculados com o sal  $K_2CO_3$  e aquelas dos casos anteriores. Neste, a macrografia resultante era formada de grãos colunares finos com incidência muito grande de poros. Este efeito deve-se principalmente à decomposição do sal, quando o fluor e o potássio saíam do banho na forma de gás. Estes gases ativariam, em pequeno grau, o mecanismo de multiplicação cristalina. O efeito é muito pequeno pois a macroestrutura continua sendo colunar, apenas com grãos mais finos. Quanto à maior incidência de poros, isto se deve ao fatos dos gases não terem tido tempo de sair do banho antes de sua total solidificação, ficando inclusos na forma de poros no lingote. O fato de neste caso termos muito poucas partículas de uma fase rica em cobalto já descarta a hipótese de estarem elas inoculando os finos grãos colunares que aparecem na macroestrutura do cobre. A micrografia da Figura II.30 nos auxilia nesta afirmação, pois temos partículas ricas em cobalto situadas no contorno de grão, mostrando que estas não são núcleos eficientes para refino de cobre.



Figura II.30: Micrografia eletrônica mostrando uma partícula rica em cobalto em um contorno de grão.

Apesar de estarmos usando sempre porcentagens hipoperitéticas em nossas experiências, a presença de partículas de uma segunda fase rica em cobalto pode ser observada. O fato de não obtermos grãos refinados talvez pudesse ser atribuído ao fato de estarem estas partículas presentes em pequenas quantidades ou mesmo distribuídas não homogêneamente na matriz. Esta hipótese pode ser facilmente descartada pela micrografia da Figura II.30 onde temos as partículas isoladas no contorno de grão e não no centro onde pudesse atuar como um núcleo. Temos portanto duas hipóteses que devem ser consideradas para justificar o não refino do cobre pelo cobalto. A primeira, e talvez a mais verdadeira, provém do fato destas partículas não formarem planos de epitaxia com o cobre, condição esta que parece ser a mais aceita para que uma partícula atue como núcleo [59] na nucleação copiosa do metal líquido. Uma segunda hipótese, esta talvez menos provável, vem do fato do mecanismo de reação peritética só ser válido para porcentagens de cobalto superiores a 4% em peso, dentro do patamar peritético, ou mesmo não ser válido para o refino de cobre.

### 2.3.a) Preparação dos Inoculantes à Base de Ferro

- Ferro Metálico - O ferro metálico usado em nossas experiências se apresentava na forma de pó. Este pó era de pureza analítica, isto é, 99,98%.

- Liga Mãe Cu-Fe - Após algumas tentativas de fazer uma liga mãe de Cu 10% Fe em forno a gás e cadinho de grafite sem sucesso quanto à homogeneidade na liga, utilizou-se um forno de indução a vácuo para a sua obtenção. Uma temperatura de 1380°C e um tempo de 2 horas foram necessários para se obter uma liga homogênea de cobre com 10% em peso de ferro.

- Sal de Ferro - O método de confecção dos sais propostos por Savchenko e Tananaev [54] só é válido para elementos de transição, portanto não se aplica para o ferro.

A introdução do ferro como inoculante ao cobre só foi possível na forma de pó metálico e liga mãe.

### 2.3.b) Técnicas de Inoculação Usadas com Inoculante a Base de Ferro

A inoculação com o ferro foi feita introduzindo-o ao cobre líquido dentro do próprio forno seguido de agitação. Nova agitação foi efetuada antes do vazamento, que foi feito em lingoteira de aço cilíndrica pequena, conforme desenho esquemático da Figura . O ferro quando na forma de pó, era introduzido ao banho envolto em lamínas de cobre. Quando na forma de liga mãe a adição foi feita com pequenos pedaços da liga mãe.

Nas Tabelas VIII e IX temos a relação dos lingotes feitos utilizando-se o ferro como inoculante. Como pode ser observado nestas mesmas tabelas, em alguns casos foi aplicado um tempo de retenção maior, mas na maioria dos casos este tempo medido era o suficiente para que o banho atingisse a temperatura de vazamento.

Ferro (% peso)	Tv(°C)	Ti(°C)	$\Delta T$ (°C)	t <sub>r</sub> (min)
0,1	1133	1150	50	-
0,1	1123	1150	40	-
0,5	1133	1150	50	10
0,5	1123	1150	40	10
1	1133	1150	50	15
1	1123	1150	40	15

Tabela VIII - Lingotes inoculados com ferro na forma de pó metálico - lingoteira de aço cilíndrica pequena.

Ferro (% peso)	Tv(°C)	Ti(°C)	ΔT(°C)	tr(min)
0,1	1133	1150	50	15
0,1	1123	1150	40	15
0,5	1133	1150	50	15
0,5	1123	1150	40	15
1	1133	1150	50	40
1	1123	1150	40	40

Tabela IX - Lingotes inoculados com ferro na forma de liga mãe - lingoteira de aço cilíndrica pequena.

OBSERVAÇÃO: Ti - temperatura de inoculação  
Tv - temperatura de vazamento  
ΔT - Superaquecimento  
tr - tempo de retenção.

### 2.3.c) Apresentação dos resultados

Também neste caso não foi obtido o refino de grão esperado, independentemente da forma com que o ferro foi introduzido ao cobre líquido. Devido ao fato de não se ter obtido variações significantes nas macroestruturas, serão mostradas a seguir macrografias que apresentam macroestruturas representativas dos lingotes referidos nas Tabelas VIII e IX.

Na Figura II.31 temos uma macrografia representativa dos lingotes inoculados com ferro na forma de pó metálico. Na Figura II 32 temos uma macrografia representativa dos lingotes inoculados com ferro na forma de liga mãe. Finalmente na Figura II.33 temos uma macrografia do cobre puro vazado em condições semelhantes às anteriores, mas sem qualquer tipo de inoculação.

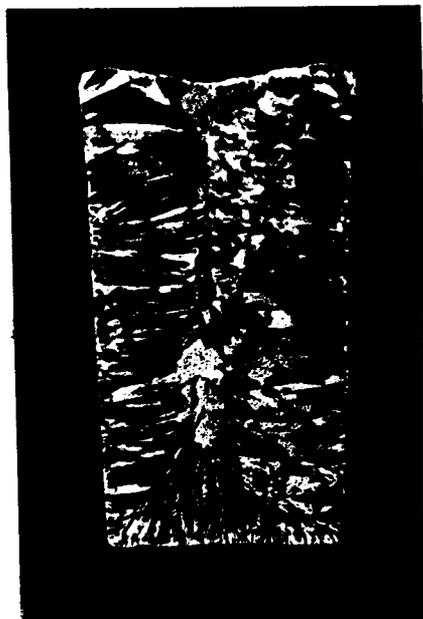


Figura II.31: Macrografia representativa dos lingotes inoculados com ferro na forma de pó metálico.

Figura II.32: Macrografia representativa dos lingotes inoculados com o ferro na forma de liga - mãe

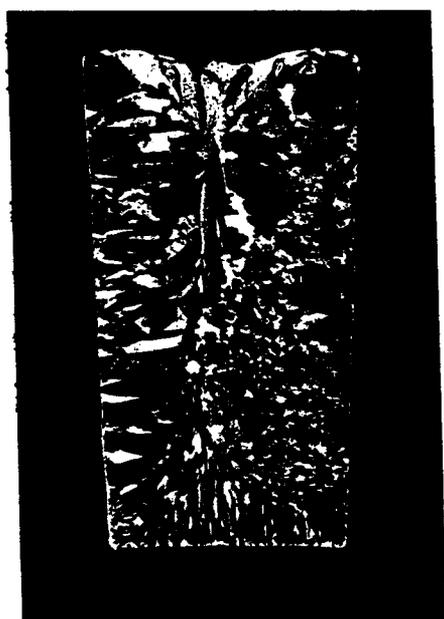
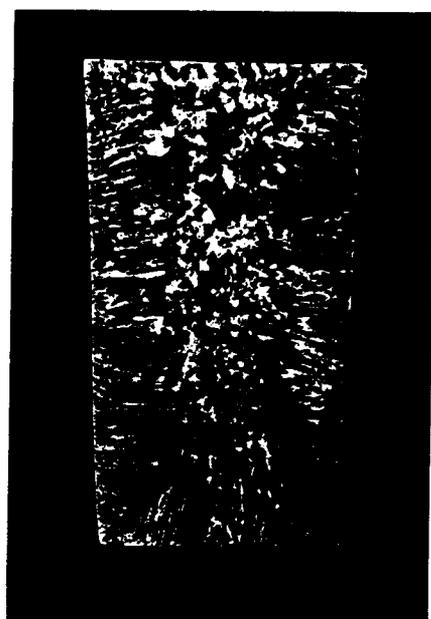


Figura II.33: Macrografia tomada como referência.

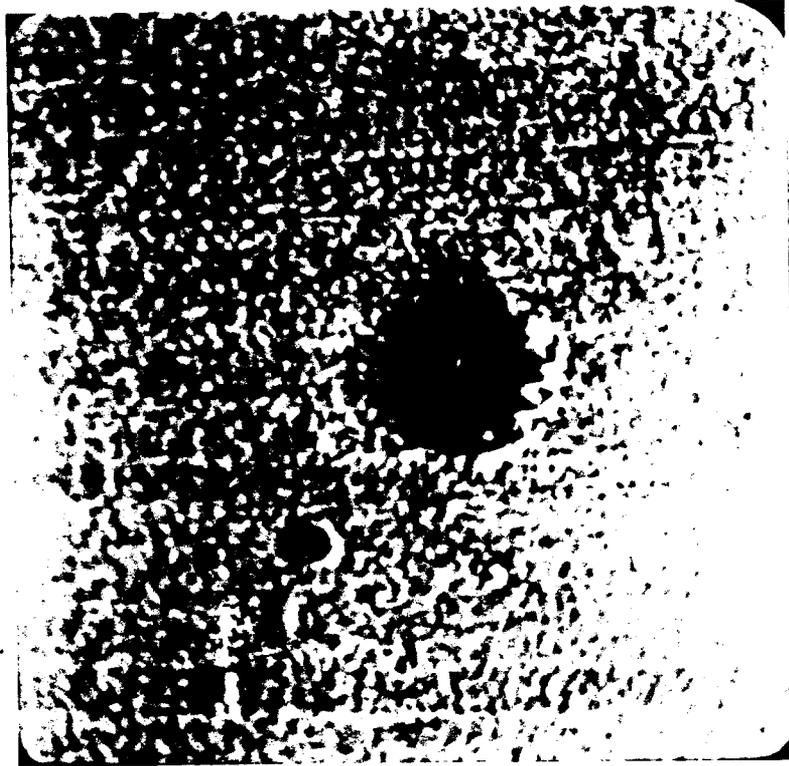


Figura II.34: Micrografia eletrônica mostrando partículas ricas em ferro na matriz de cobre.



Figura II.35: Micrografia eletrônica mostrando como o ferro se apresenta na matriz de cobre quando adicionado na forma de pó.

Com auxílio de microanálise foi possível verificar a forma com que o ferro se apresenta na matriz de cobre após a solidificação. No caso da inoculação feita com o ferro na forma de liga mãe, puderam ser observadas partículas de uma segunda fase rica em ferro. Com auxílio do diagrama de equilíbrio, esquematizado na Figura II.12, estas partículas foram identificadas como sendo da fase  $\gamma$ . O tamanho e a forma dessas partículas podem ser observados na Figura II.34. Ao adicionarmos o ferro no cobre na forma de pó metálico, observou-se que este, apesar de estar homogeneamente distribuído na matriz, não formou nenhum tipo de solução sólida com o cobre. Na micrografia da Figura II.35 podemos observar como o pó de ferro ficou distribuído na matriz de cobre.

### 2.3.d) Discussão (Fe)

Reconhecidamente o ferro é considerado como refinador de grãos de cobre e suas ligas. Existem na literatura muitas controvérsias quanto às porcentagens necessárias de ferro para se obter um bom refino. Asato [63] mostra experimentalmente que menores tamanhos de grão no cobre são obtidos quando a quantidade de ferro adicionada situa-se em torno do valor peritético, isto é, 5% em peso. Wallace e Kissling [7] afirmam que o ferro refina todos os tipos de liga de cobre, mas requer adições superiores a 1% em peso. Esta quantidade é suficiente para ativar o mecanismo da reação peritética. Estes mesmos autores afirmam que o ferro traz efeitos prejudiciais à usinabilidade, à resistência a corrosão e a condutibilidade elétrica do material. Em ligas de cobre-estanho o ferro deve ser adicionado em quantidades tais que se precipitem as dendritas primárias do ferro e estas atuem como núcleos na solidificação da fase rica em cobre [56]. Cibula [32] afirma que refino de ligas a base de cobre é obtido introduzindo-se o ferro em proporções superiores a 2% em peso. Este autor afirma que o mecanismo que atua é o da introdução de partículas no fundido, as quais atuam como núcleos heterogêneos durante a solidificação. A propriedade mais importante destes núcleos parece ser a de terem uma estrutura de rede similar a do metal base, daí a escolha de alguns boretos, nitretos e carbetos. O ferro quando introduzido ao cobre conjuntamente com o boro apresenta uma maior eficiência de refino. Por sua vez, os núcleos de boreto de ferro são efetivos somente em ligas contendo mais que 5-7% em peso de estanho. Galiza [64] através de experimentos observou que

1% e 0,65% em peso de ferro foram suficientes para provocar uma estrutura totalmente refinada em latões 70-30 e 65-34 respectivamente. Este mesmo autor afirma que o mecanismo que atua na formação dos grãos equiaxiais finos é o da reação peritética.

Se analisarmos o diagrama de equilíbrio Fe-Cu esquematizado na Figura II.14 verificamos a existência de uma reação peritética entre as composições 2,5 a 5,0% em peso de ferro. Ao adicionarmos ferro com a função de inoculante em proporções maiores que 1% em peso, fica a dúvida se o mecanismo de refino que está sendo ativado é o do peritético ou o do elemento de liga. Outra crítica é a de que porcentagens de inoculante desta ordem alteram completamente as características do metal base, pela introdução de elementos de liga e não pela alteração do tamanho do grão.

Baseado na argumentação acima, foram feitas inoculações com o ferro usando-se porcentagens na faixa de 0,1 a 1% em peso. O ferro foi introduzido ao cobre líquido de duas formas ligado como liga mãe e na forma de pó metálico. As porcentagens de inoculante usadas, assim com as condições em que foram feitas são mostradas nas Tabelas VIII e IX.

Em nossos experimentos não foi observada, em nenhum caso, estrutura de grãos equiaxiais finos. Esta afirmação é confirmada através das macroestruturas das Figuras II.31, II.32 e II.33. Através de microanálise pode ser observada a forma em que as partículas de ferro se apresentam na matriz. Quando a inoculação é feita com ferro na forma de pó metálico, o ferro se apresenta na forma de núcleos de partículas finas. Praticamente não foram encontradas partículas de segunda fase rica em ferro. Isto pode ser visualizado através de micrografia da Figura II.35. Quando o ferro foi adicionado na forma de liga mãe, foram observadas partículas isoladas de uma segunda fase rica em ferro distribuída na matriz de cobre. A forma e tamanho desta segunda fase são mostradas na micrografia da Figura II.34.

O fato de não termos obtido partículas de uma solução sólida rica em ferro, quando a inoculação foi feita com o ferro na forma de pó, deve-se ao fato de ter o pó sido oxidado durante a inoculação. A capa de óxido formada no envoltório das partículas de ferro dificultam a difusão do ferro no cobre. Quando o ferro foi introduzido na forma de liga mãe, este fenômeno não ocorreu, pois o ferro já se encontrava ligado ao cobre. As micrografias da Figura II.34 e II.35 tem o mesmo aumento (2000x) sendo possível a comparação entre os tamanhos das partículas.

Apesar da formação de partículas de uma segunda fase rica em ferro, estas não atuaram como refinadoras de grãos. Se considerar-

mos os resultados obtidos por Asato [63] , o fato de não termos ob-  
tido grãos refinados pode ser justificado pela quantidade de partícu-  
las não ser suficiente para a nucleação de muitos grãos. De acôrdo com  
este autor é necessária uma quantia de aproximadamente 5% em peso de  
ferro, para que o mecanismo da reação peritética atue.

Em ligas de cobre a literatura mostra que é possível refi-  
nar grãos com porcentagens de ferro inferiores a 1%. No caso de cobre  
puro isto não foi possível. A justificativa para este fato é de pro-  
vavelmente não termos elementos de liga ou mesmo impurezas suficientes  
no fundido. A existência de elementos de liga ou impurezas no metal  
líquido pode fazer com que, de alguma forma, a reação peritética te-  
nha início com porcentagens menores de ferro, isto é, o patamar da  
reação, que para ligas binárias ocorre entre 2,5 e 5% em peso de fer-  
ro, tenha início com porcentagens inferiores.

A presença de elementos de liga e impurezas no metal pode  
também ativar outro mecanismo de refino que é o do superesfriamento  
constitucional, além do da reação peritética. É, provavelmente, por  
este motivo que se pode obter refino de grãos em ligas de cobre, com  
baixas porcentagens de ferro, e não se consiga obter o mesmo em co-  
bre puro.

### II.1.3. A) MECANISMO DE SUPERESFRIAMENTO CONSTITUCIONAL

Como anteriormente explicado neste trabalho, uma outra teo-  
ria existente para a obtenção de refino de grão é o da promoção de  
superesfriamento do líquido na frente da interface de solidificação  
pela rejeição do soluto [15] . Este superesfriamento proporcionará  
que partículas estranhas ao banho sobrevivam e atuem como núcleos he-  
terogêneos na formação de grãos equiaxiais. A forma para que tenha-  
mos um superesfriamento pronunciado na interface de solidificação é  
a da introdução de elementos de liga no banho, elementos estes que  
tenham com o metal base um pequeno coeficiente de distribuição (K)  
e uma grande faixa de resfriamento.

Baseado nesta teoria, tentou-se ativar o referido mecanis-  
mo pela introdução de titânio no cobre fundido, na forma de lima-  
lhas metálicas, na forma de sal ( $K_2TiF_6$ ) e na forma de liga mãe. Com  
o auxílio do diagrama de equilíbrio do cobre-titânio, esquematizado  
na Figura II.36, podemos observar que o ângulo de abertura entre a  
linha líquidus e linha sólidus é bastante pronunciado na região rica  
em cobre, conseqüentemente, para uma pequena porcentagem em peso  
de titânio teremos um coeficiente de partição (K) pequeno. Este é  
o requisito necessário para que o superesfriamento seja pronunciado  
e ative o mecanismo de nucleação heterogênea no líquido.

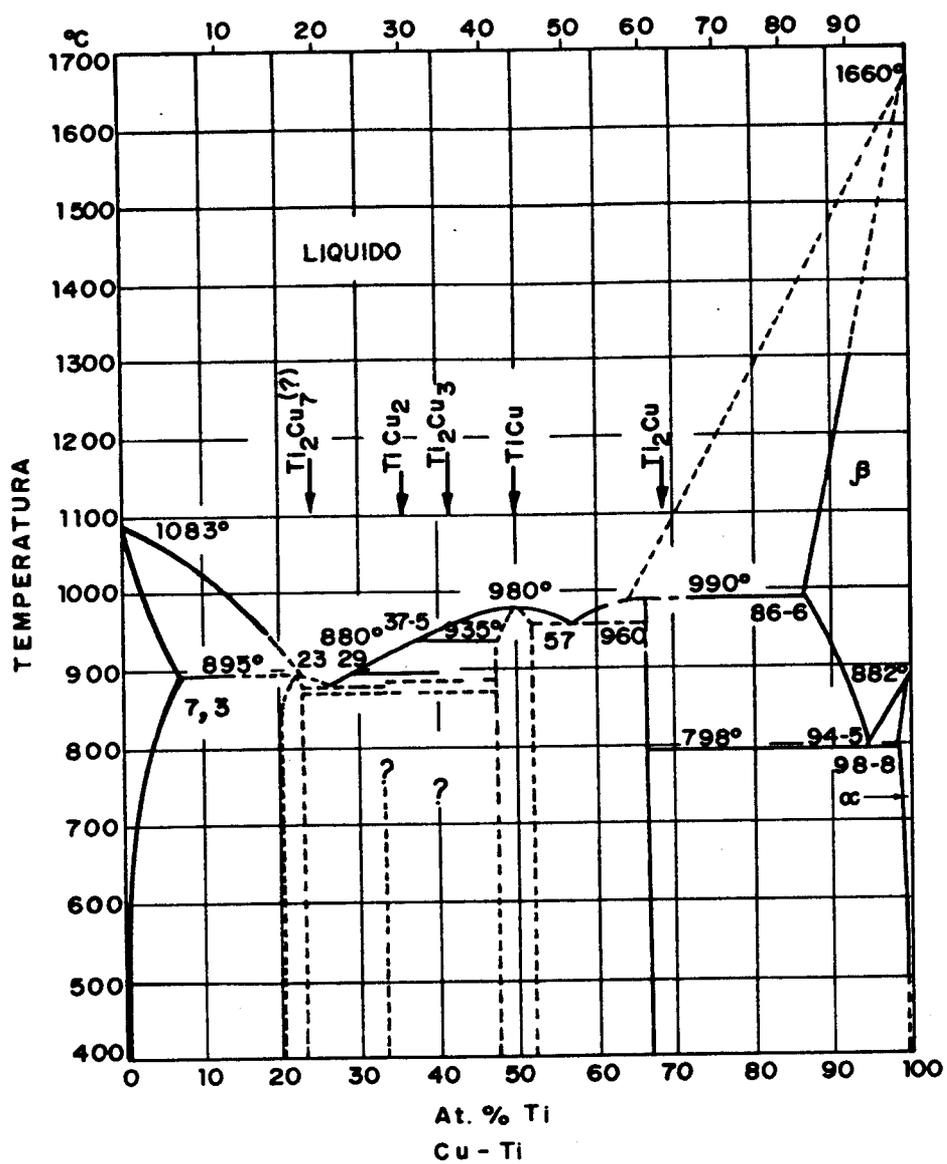


Figura II.36: Diagrama de Equilíbrio Cu-Ti [74]

### II.1.3.B) MECANISMO DO COEFICIENTE DE SEGREGAÇÃO (Cristais na Forma de Pescoços).

Este mecanismo de refino foi proposto por Ohno et al [28] e é detalhado na parte I deste trabalho. No trabalho de Ohno as experiências foram feitas com alumínio. Baseado neste raciocínio tentou-se aplicar esta teoria para o refino de cobre inoculando-o com titânio. Se atentarmos para o diagrama de equilíbrio do Cu-Ti esquematizado na Figura II.36 veremos que as curvas sólido e líquido na porcentagem de aproximadamente 1% fazem um grande ângulo entre si, significando um alto coeficiente de segregação ( $1-K_0$ ), que pela teoria proposta representa ser bom indicador de que o titânio é refinador de grãos de cobre. Durante a formação dos cristais nas paredes do molde haverá uma grande rejeição do soluto devido ao alto coeficiente de segregação. No caso, o titânio será segregado em torno do pescoço que liga o novo cristal às paredes do molde, fazendo com que mais cristais e de tamanho menor se destaquem e dêem origem a maior número de núcleos concorrentes para a formação de grãos equiaxiais. Um outro fator importante para a eficiência na atuação deste mecanismo é o contato metal líquido/parede do molde. Este contato deve ser o melhor possível para que haja o maior número possível de sítios de nucleação.

#### 3.a) Preparação dos Inoculantes à Base de Titânio

- Titânio Metálico: O titânio metálico utilizado em nossas experiências foi adicionado ao cobre na forma de limalhas. Este titânio foi obtido no Instituto de Física da UNICAMP e foi caracterizado por uma pureza superior a 99,8%.

- Liga Mãe de Titânio-Cobre: foi preparada uma liga de cobre com 10% de titânio de modo a garantir que o cobre fosse inoculado com o titânio já em solução. O titânio foi adicionado na forma de limalhas ao cobre líquido na temperatura de  $1150^{\circ}\text{C}$  e mantido nesta temperatura por 3 horas. Foi aplicada agitação ao banho a cada 30 minutos para uma melhor homogeneização. As limalhas de titânio foram adicionadas aos poucos ao cobre. Este procedimento foi suficiente para obtermos uma liga homogênea.

- Sal de Titânio (K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>): Para preparação do sal de titânio utilizou-se o método proposto por Savchenko e Tananaev [54] de acordo com a seguinte reação estequiométrica:



Para tanto, a sequência do procedimento no laboratório foi a seguinte:

- 1 - Preparação de uma solução de HNO<sub>3</sub> + HF.
  - 2 - Dissolução das limalhas de titânio na solução de HNO<sub>3</sub> + HF.
  - 3 - Acrescentar KF a esta solução.
- Após esta etapa o K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> precipitará.
- 4 - O K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> é filtrado e lavado com água destilada.
  5. A secagem do sal é feita em mufla a uma temperatura em torno de 100°C.

Este sal foi analisado nos laboratórios do IPT-SP e o resultado dessas análises é mostrado no apêndice II.

### 3.b) Técnicas de Inoculação Usadas com Inoculante a Base de Titânio.

Em qualquer das três formas pelas quais o titânio foi introduzido ao cobre para atuar como inoculante (pó metálico - liga mãe - sal), o procedimento foi sempre idêntico. O inoculante era mergulhado no banho a uma temperatura chamada temperatura de inoculação e então era aplicada uma agitação vigorosa no líquido.

No caso do titânio, foram feitas medidas dos tempos entre a inoculação e o vazamento, chamados de tempo de retenção. Na realidade este era o tempo necessário apenas para que a temperatura do banho atingisse a temperatura de vazamento.

Pelas mesmas razões já explicadas para o caso do cobalto, utilizou-se lingoteiras de aço cilíndricas como a esquematizada na Figura II.22.

Na Tabela X temos os lingotes inoculados com titânio na forma de limalhas e as condições usadas. Na Tabela XI temos os lingotes inoculados com titânio na forma de liga mãe e as condições impostas. Na Tabela XII temos os lingotes inoculados com titânio na forma de sal ( $K_2TiF_6$ ) e as respectivas condições.

Titânio (% em peso)	Ti(°C)	Tv(°C)	$\Delta T$ (°C)	tr(min)
0,1	1150	1133	50	10
0,1	1150	1123	40	10
1	1150	1133	50	15
1	1150	1123	40	15
0,5	1150	1160	67	15

Tabela X: Lingotes inoculados com Ti na forma de limalhas - lingoteira cilíndrica pequena

Titânio (% em peso)	Ti(°C)	Tv(°C)	$\Delta T$ (°C)	tr(min)
0,5	1150	1133	50	20
0,5	1150	1123	40	20
0,1	1150	1133	50	15
0,1	1150	1123	40	15
1	1150	1133	50	20
1	1150	1123	40	20

Tabela XI: Lingotes inoculados com titânio na forma de liga mãe - lingoteira cilíndrica pequena

Titânio (% em peso)	Ti(°C)	Tv(°C)	$\Delta T$ (°C)	tr (min)
0,1	1150	1133	50	10
0,1	1150	1123	40	10
1	1150	1150	67	20
1	1150	1150	67	20

Tabela XII: Lingotes inoculados com titânio na forma de sal - lingoteira cilíndrica pequena

OBSERVAÇÃO: Ti - temperatura de inoculação

Tv - temperatura de vazamento

$\Delta T$  - Superaquecimento

tr - Tempo de retenção

### 3.c) Apresentação dos Resultados

Apesar do cobre ter sido inoculado com o titânio nas três formas apresentadas, apesar das várias porcentagens usadas e das variações nas temperaturas de vazamento, não foi observado qualquer grau de refino na macroestrutura dos lingotes de cobre fundido nas condições apresentadas nas Tabelas X, XI e XII. Os resultados obtidos foram confirmados, em cada condição experimental, por mais dois vazamentos semelhantes, para confirmar a repetibilidade.

Nas Figuras II.37, II.38 e II.39 temos macrografias representativas do cobre inoculado com titânio na forma de limalhas, na forma de liga mãe e na forma de sal, respectivamente. Como pode ser observado não foram obtidas macroestruturas de grãos equiaxiais finos, comparativamente com a macrografia do cobre vazado sem qualquer

inoculante, mostrado na Figura II.40.

Para melhor análise e compreensão dos resultados foram feitas microanálises nos lingotes inoculados com titânio nas diferentes formas. Com o auxílio dos resultados da microanálise e do diagrama de equilíbrio Cu-Ti esquematizado na Figura II.36, puderam ser identificadas partículas ricas em titânio localizadas na matriz do cobre. Partículas estas, identificadas como sendo provavelmente de  $Ti_2Cu_7$ . Nas micrografias representativas das Figuras II.41, II.42 e II.43 pode ser observado como o titânio se apresenta na matriz de cobre, de acordo com a forma de inoculação.

### 3.d) Discussão A (Ti)

Dentre a bibliografia pesquisada, só temos referência da introdução do titânio no cobre e ligas de cobre, com o objetivo de refinar grãos, nos trabalhos de Cibula [32], Tuttle [33] e Wallace [29]. Esses autores pesquisaram o efeito do titânio como refinador de cobre introduzindo-o ao banho na forma de liga mãe. A introdução de Ti ao cobre na forma de sal e na forma de limalhas metálicas não foi pesquisada por nenhum autor até o momento. Cibula, trabalhando com ligas de cobre, tentou obter refino pela introdução de agentes nucleantes ao banho com o intuito de que estes ativassem o mecanismo de refino desenvolvido anteriormente por outros autores em ligas de baixo ponto de fusão, mais especificamente ligas de alumínio. A tentativa era de verificar se estes mecanismos têm aplicação geral. O refino de grãos de ligas leves é possível de ser obtido pela introdução de partículas finas ao banho, as mesmas atuam como núcleos durante a solidificação. Cibula afirma simplistamente que estas partículas necessitam ter algumas características definidas para uma maior eficiência, tais como ter uma estrutura semelhante a do metal da matriz e ter dimensões similares no espaçamento planar. Os resultados obtidos pela introdução do titânio e titânio-boro em ligas de Cu-10Sn são quantificados nos gráficos da Figura II.44. Através desta figura pode ser observado que uma maior eficiência no refino é obtida quando o titânio é adicionado conjuntamente com o boro, quando o autor afirma que as partículas nucleantes são boreto de titânio. Estas partículas só são completamente eficientes



Figura II.37: Macrografia representativa dos lingotes inoculados com titânio na forma de limalhas.



Figura II.38: Macrografia representativa dos lingotes inoculados com titânio na forma de liga-mãe.

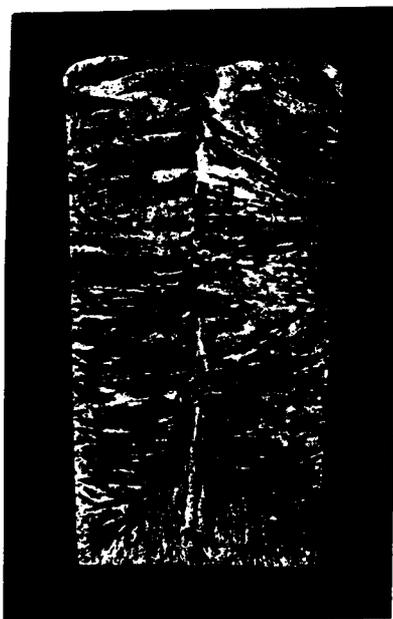


Figura II.39: Macrografia representativa dos lingotes inoculados com titânio na forma de sal.

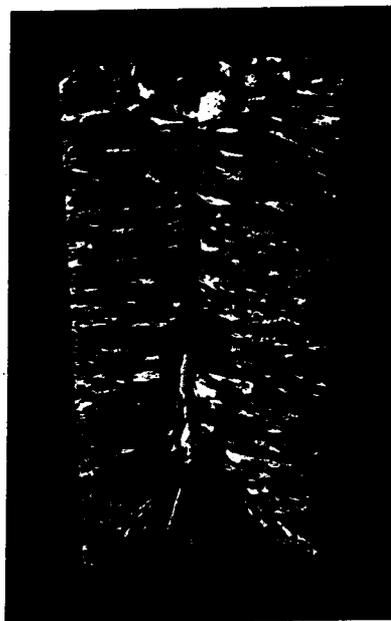


Figura II.40: Macrografia tomada como referência.



Figura II.41: Micrografia eletrônica mostrando como o titânio se apresenta na matriz de cobre quando adicionado na forma metálica.

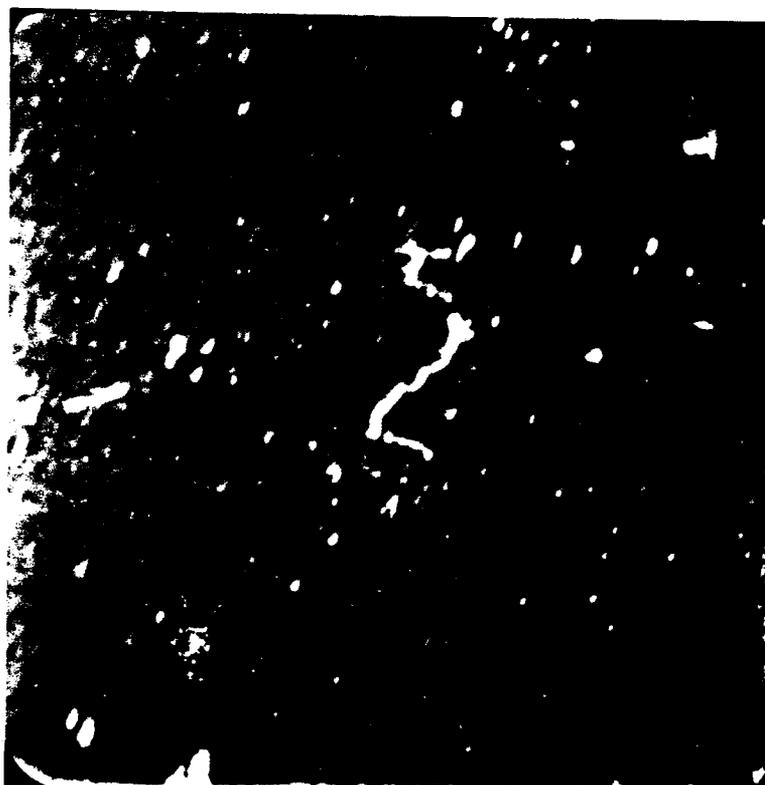


Figura II.42: Micrografia eletrônica mostrando como o titânio se apresenta na matriz de cobre quando adicionado na forma de liga-mãe.

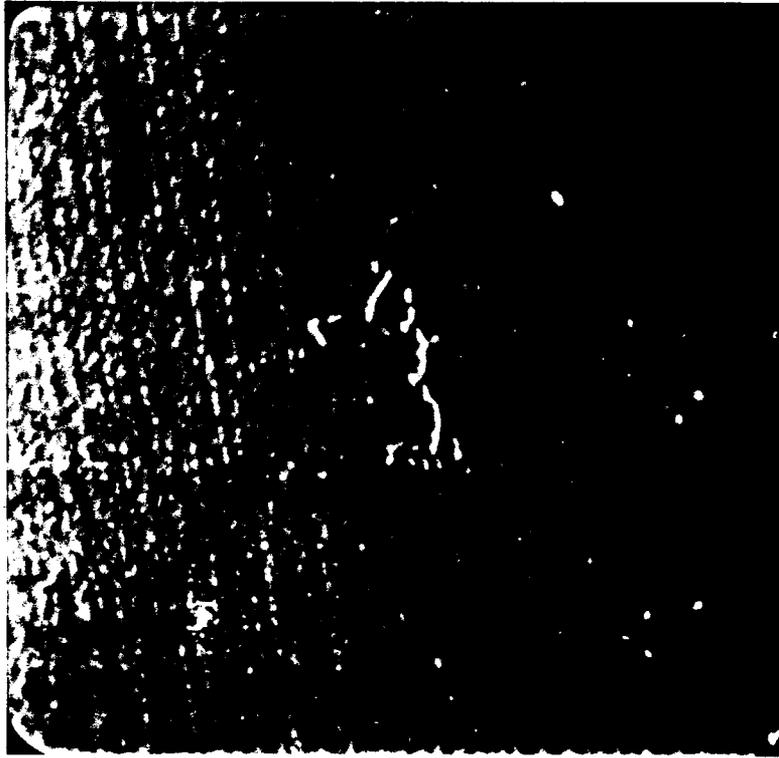


Figura II.43: Micrografia eletrônica mostrando como o titânio se apresenta na matriz de cobre quando adicionado na forma de sal.

cientes quando na presença de elementos de liga. Estes elementos retardam o crescimento dendrítico estabilizando o gradiente de concentração e propiciam desta forma condições para que novos cristais sejam nucleados.

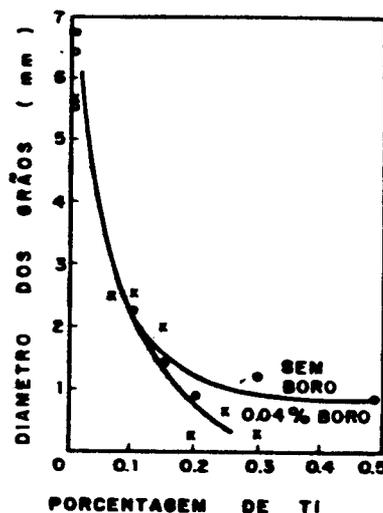


Figura II.44: Influência da adição de Ti e Ti+B no tamanho dos grãos de uma liga Cu-10Sn [32]

Tuttle por sua vez, adiciona uma série de elementos ao cobre, entre eles o titânio, com o objetivo de obter grãos refinados pela ativação do mecanismo do superesfriamento constitucional. Para a seleção do potencial de superesfriamento constitucional dos elementos inoculantes ao cobre foi utilizado o parâmetro P proposto por Tarshis [30] o qual foi provado ser eficiente para o alumínio e suas ligas. Os elementos cujos valores dos parâmetros P são maiores que 10, quando adicionados ao alumínio resultam em macroestruturas de grãos finos. Pode então ser determinado que quanto maiores forem os valores do parâmetro P de Tarshis maior será o potencial de restrição de crescimento daquele elemento. Ao aplicar este conceito ao cobre Tuttle observou algumas anomalias, por exemplo, o telúrio, apesar de apresentar um grande potencial do superesfriamento constitucional, não refina grãos de cobre. O mesmo acontece com o zircônio e com o titânio. Por sua vez, o bismuto mostrou ser um bom refinador de grãos de cobre apresentando um alto potencial de superesfriamento constitucional. Tuttle conclui em seu trabalho que a relação definida por Tarshis, que relaciona o tamanho dos grãos com o potencial de superesfriamento constitucional, que vale para o alumínio, não é aplicada para o cobre.

Wallace introduz o titânio no cobre na forma de partículas de  $TiC$ -  $TiCo$  -  $TiFe_2$  e  $TiNi_3$  baseado na similaridade dos parâmetros da rede destas partículas com os parâmetros da rede do cobre. Neste caso o autor não obtém nenhum grau de refino e não apresenta qualquer tipo de justificativa ao fato.

Em nossas experiências, apesar do titânio ter sido adicionado ao cobre líquido de três formas diferentes e nas condições de inoculação e vazamento mostradas nas Tabelas X, XI e XII, não foi observado qualquer grau de refino na macroestrutura dos lingotes, com parativamente com o lingote referência, isto é, o lingote vazado sem a introdução de inoculante. Esta afirmação pode ser verificada pelas macrografias das figuras II.37, II.38, II.39 e II.40.

Ao analisarmos a microestrutura do fundido observou-se a existência de partículas ricas em titânio que com auxílio do diagrama presumimos ser partículas de  $Ti_2Cu_7$ . Apesar das diferentes formas com que o titânio foi introduzido, não existe diferença marcante quanto a forma e distribuição dessas partículas na matriz de cobre solidificado, como mostram as figuras II.41, II.42 e II.43. A única observação que pode ser feita é que, quando o titânio foi adicionado na forma de limalhas, a sua dissolução não foi total observa-se partículas de óxido de titânio na matriz. Isto é justificado pela al

ta temperatura de inoculação usada ( $1150^{\circ}\text{C}$ ) a qual faz com que se forme uma camada de óxido sobre as partículas, dificultando sua difusão no cobre líquido. Isto já não ocorre quando o titânio é adicionado na forma de liga mãe ou sal, pois nestes casos o titânio é introduzido ao cobre protegido pelo cobre quando adicionado na forma de liga mãe ou pelo potássio e fluor quando adicionado na forma de sal, não havendo espaço para que o oxigênio ligue-se ao titânio durante a inoculação.

Quando o titânio foi introduzido ao banho na forma de sal ( $\text{K}_2\text{TiF}_6$ ), a dissolução foi total no cobre líquido. O fluor e o potássio provavelmente se carbonizaram pela alta temperatura de inoculação, indo para a escória e deixando o titânio no banho. Este por sua vez, combinou com o cobre formando partículas ricas em titânio.

Apesar de termos usado coquilha para o vazamento, do cobre ter uma difusividade térmica e, conseqüentemente, termos um processo de solidificação rápido, a presença de partículas ricas em titânio foi observada na matriz de cobre. Com o auxílio do diagrama de equilíbrio da Figura II.36, observamos que estas partículas não deveriam aparecer nas porcentagens de titânio usadas. A existência de partículas ricas em titânio se deve a falta de homogeneidade do titânio na matriz, isto é, para que tenhamos alta concentração de titânio nestas partículas é porque na matriz não temos nada ou quase nada deste elemento. Por outro lado, se o titânio está concentrado em algumas partículas e não homogeneamente distribuído na matriz, não haverá formação de um pronunciado superesfriamento constitucional na frente da interface de crescimento do cobre durante a solidificação, como desejado. Foram feitos alguns vazamentos com aplicação de vigorosa agitação mecânica ao líquido, durante a inoculação e durante o vazamento. Mesmo nestes casos, houve o aparecimento de partículas grosseiras de  $\text{Ti}_2\text{Cu}_7$ . Com base nos estudos macrográficos e micrográficos feitos, acredita-se que o mecanismo de refino por superesfriamento constitucional não tenha sido ativado. Provavelmente este fato se deva à forte tendência a formação de partículas intermetálicas (para todas as concentrações utilizadas), impedindo desta forma que o titânio permaneça em solução.

### 3.e) Discussão B (Ti)

Apesar de usarmos um elemento (titânio) que forma um grande coeficiente de segregação com o cobre e das condições de inocula-

ção e vazamento aplicadas em nossas experiências, não foi possível verificar a atuação do mecanismo do coeficiente de segregação proposto por Ohno e Motegi [27]. Este acontecimento pode ser explicado pelo fato do cobre ter um coeficiente de extração de calor muito alto, o que favorece a formação de uma casca sólida de metal junto às paredes do molde durante o vazamento. Esta casca sólida impede que os cristais com forma de pescoço que se formam nas paredes do molde sejam distribuídos no interior do lingote. Aqueles cristais é que dariam origem aos grãos equiaxiais. Um outro fator que poderia estar atrapalhando a ativação deste mecanismo é o contato do metal líquido com a parede do molde que, de acordo com os autores, deve ser o maior possível, e em nossas experiências nenhum cuidado específico foi tomado neste sentido. O cobre líquido era vazado em coquilha polida e é possível que nas paredes da lingoteira se formasse uma camada de óxido causada pelo calor do líquido imediatamente antes do vazamento. Esta camada causaria a diminuição dos sítios de nucleação nas paredes do molde.

Um outro fator que também deve ser considerado nesta teoria é o fato da quantidade de elemento de liga adicionada (1% em peso) não ter sido suficiente para causar uma grande rejeição do soluto. Esta quantidade de soluto rejeitada é quem dimensiona a espessura dos pescoços de ligação entre o núcleo sólido formado e a parede do molde. Se a rejeição for grande, isto é,  $K$  pequeno, este pescoço será mais fino e portanto quebrará com mais facilidade, proporcionando um maior número de núcleos e conseqüentemente um maior número de grãos equiaxiais. Portanto, o fato de não termos conseguido refino por este mecanismo pode ser justificado pela pequena quantidade de inoculante, pela formação de uma casca sólida e um mal contato entre as paredes do molde e líquido.

## II.2. MÉTODO MECÂNICO DE REFINO

Esta etapa do trabalho foi feita ainda com o objetivo de obter refino de grãos de cobre. Neste caso presente usamos da agitação mecânica no líquido durante o processo de solidificação. Até esta fase dos trabalhos experimentais, pelo uso do mecanismo de refino químico, não obtivemos qualquer refino de grão.

Para esta etapa do trabalho utilizou-se os seguintes métodos:

- Vibração vertical do sistema metal/molde.
- Pintura volátil nas paredes do molde.

Como citado na parte 1 deste trabalho, existe uma série de teorias sobre o mecanismo que atua quando, de alguma forma, o metal líquido é agitado durante a solidificação. Nos itens seguintes serão detalhados os mecanismos de ativação de acordo com o método usado para obter estrutura refinada.

Para cada condição de vazamento, quando usado o método mecânico de refino, foram feitos três lingotes. Desta forma procuramos garantir maior confiabilidade aos resultados obtidos.

### II.2.1. Vibração Vertical do Sistema Metal/Molde

Dois mecanismos de refino parecem atuar predominantemente durante o processo de solidificação, quando se aplica vibração vertical ao metal líquido. O movimento faz com que ocorra um melhor contato entre o líquido e as paredes do molde, ocasionando, pela teoria de Ohno [43], a formação de um maior número de núcleos que, também pela agitação, serão facilmente separados e através da convecção forçada, levados para o interior do líquido. Núcleos estes que originarão os grãos equiaxiais. O outro mecanismo que pode estar atuando é o da Multiplicação Cristalina [65], o qual consiste na quebra das dendritas formadas inicialmente pela agitação provocada no líquido. Os fragmentos resultantes são transportados para o líquido, também pela convecção. Em ambos os casos a possibilidade desses núcleos sobreviverem vai depender de sua composição e da temperatura local do líquido, podendo ocorrer refusão total ou parcial dos mesmos núcleos. Só haverá sobrevivência se a temperatura do líquido que cir

cunda os núcleos estiver abaixo da temperatura do fundido restante. Com isto, pode ser concluído que a parte interna desses núcleos tem uma maior probabilidade de sobreviver e crescer com subsequente diminuição da temperatura, por ser constituído de metal mais puro e portanto ter uma maior temperatura de fusão.

Apesar de obtermos estrutura dendrítica em nossos lingotes, é importante ressaltar que quando temos uma interface plana ou mesmo celular é necessário um distúrbio mais severo no líquido para que seja ativado o mecanismo de cavitação e consigamos uma estrutura refinada [41,42].

Independentemente de que mecanismo esteja sendo ativado, a temperatura do líquido é de fundamental importância, pois se esta estiver muito alta os novos núcleos refundir-se-ão. Daí a importância da temperatura de vazamento no processo.

#### 1.A) Metodologia e Apresentação dos Resultados

Para promover agitação no sentido vertical do sistema metal/molde, em nossas experiências, foi usado um vibrador mecânico que proporciona vibrações senoidais no sentido vertical. Com este equipamento é possível variar as frequências e amplitudes aplicadas ao sistema.

Em todos os vazamentos utilizou-se um funil refratário colocado acima da lingoteira a uma altura fixa. Este funil antes de cada vazamento era pintado de Dyote 36. O objetivo do uso desse funil era o de manter a altura de vazamento e o fluxo de líquido constante durante os vários ensaios. Estas preocupações foram tomadas devido às controvérsias existentes na literatura quando a influência da altura do vazamento e do fluxo do líquido na macroestrutura final do fundido. Ohno [66] afirma, após uma série de experiências com ligas de alumínio-cobre, que as variações na altura do vazamento assim como as do fluxo do metal líquido influenciam grandemente a macroestrutura do lingote. Estas variações provocam turbulência no líquido próximos às paredes do molde causando, por consequência, uma maior separação dos cristais. Como resultado teremos estrutura de grãos mais finos. Robert et al [67], por sua vez, fizeram uma série de experiências com alumínio comercialmente puro e mostraram que, para uma mesma temperatura de vazamento, variações na altura não provocam alterações significativas na macroestrutura final do fundido. Na

Figura II.45, temos uma foto do funil usado nos vazamentos. Na Figura II.46 temos uma foto do dispositivo de vibração e de um dos porta-lingoteiras utilizado. Nesta mesma figura, é também mostrado o funil refratário e a posição em que este foi colocado durante os vazamentos.

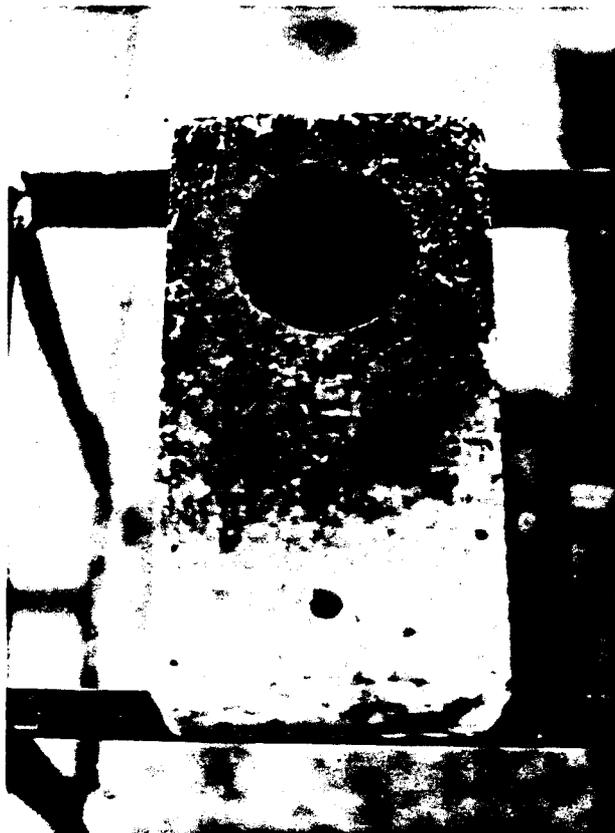


Figura II.45: Funil refratário usado para controlar fluxo e altura do vazamento.

#### 1.A) Metodologia e Apresentação dos Resultados

O procedimento adotado foi o de fazer o vazamento em uma temperatura previamente fixada, em lingoteira de parede polida ou retificada e acionar o equipamento de agitação imediatamente antes do vazamento. Portanto, os vazamentos, desde seu início, foram efetuados com a lingoteira vibrando. O vibrador era desligado apenas após o lingote se apresentar totalmente solidificado. O funil refratário era previamente aquecido a  $300^{\circ}\text{C}$  de forma a minimizar a introdução de partículas sólidas de cobre, eventualmente formadas no primeiro contato do metal líquido com o funil. Partículas estas que poderiam se comportar como núcleos na formação dos novos grãos, interferindo no mecanismo que ora nos propomos acionar por este método de refino.

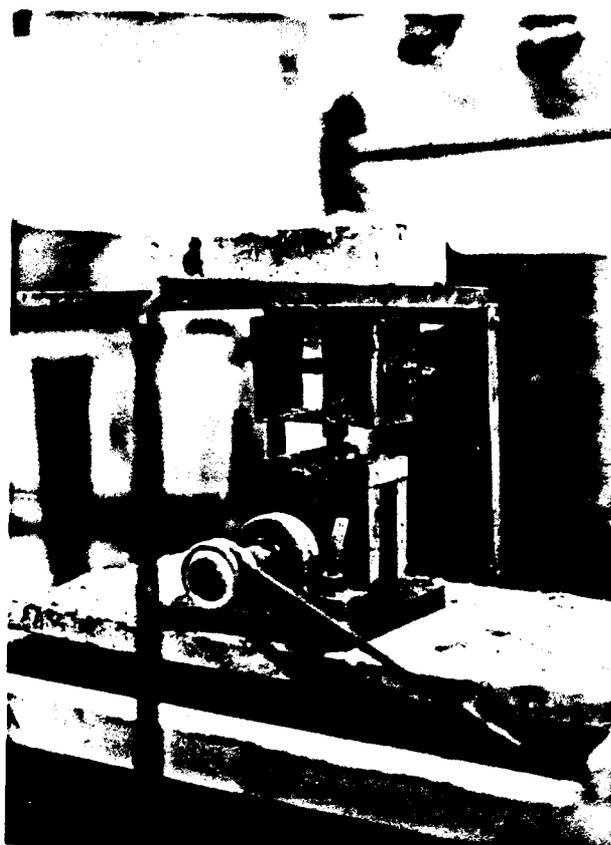


Figura II.46: Visão Parcial do dispositivo de vibração vertical

Numa primeira etapa deste trabalho utilizou-se de uma lingoteira retangular, esquematizada na Figura II.47, com paredes retificadas e altura entre a saída do funil e o fundo da lingoteira (altura de vazamento) de 10cm. Para aplicação nesta série de experiências foram selecionadas duas amplitudes e duas frequências. As amplitudes e frequências mínimas usadas são as mínimas oferecidas pelo equipamento. Quanto às amplitudes e frequências máximas utilizadas, foram escolhidas experimentalmente usando como parâmetro a operacionalidade do processo, isto é, a escolha foi tal que não colocasse em risco os operadores do sistema pelo espalhamento de metal líquido durante o vazamento.

Básicamente ensaiamos em duas temperaturas de vazamento,  $1093^{\circ}\text{C}$  e  $1160^{\circ}\text{C}$ , isto é, superaquecimentos de  $10^{\circ}\text{C}$  e  $77^{\circ}\text{C}$  respectivamente. Nas Tabelas XIV e XV são mostradas as condições de vazamento feitas com lingoteira retangular com paredes internas retificadas. Como pode ser observado, a amplitude máxima aplicada ao mol

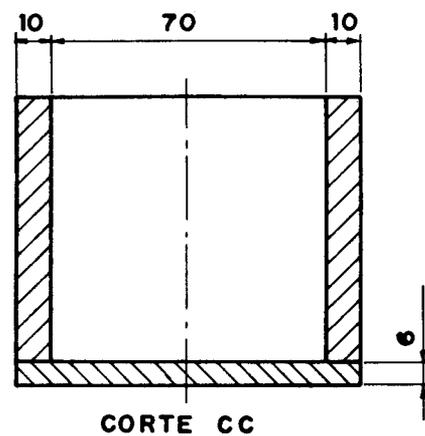
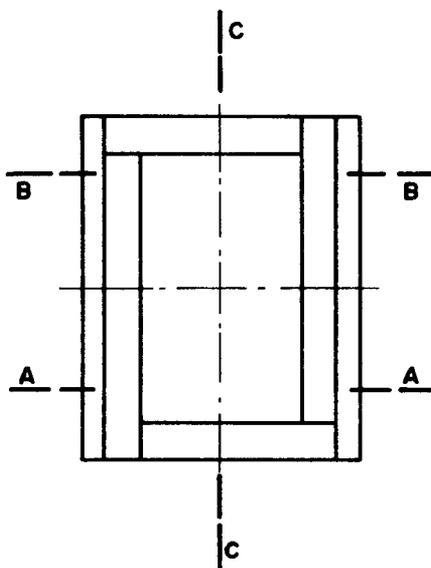
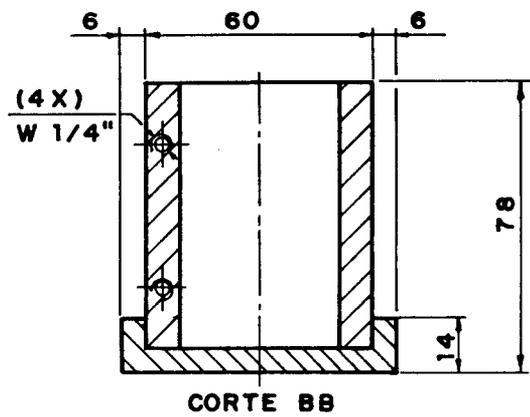
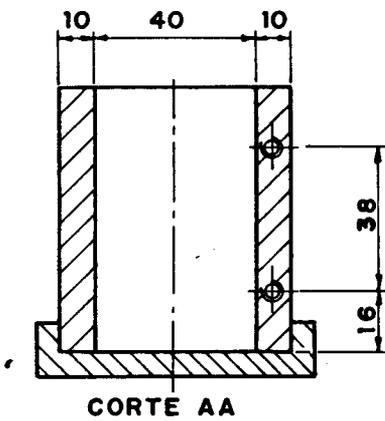
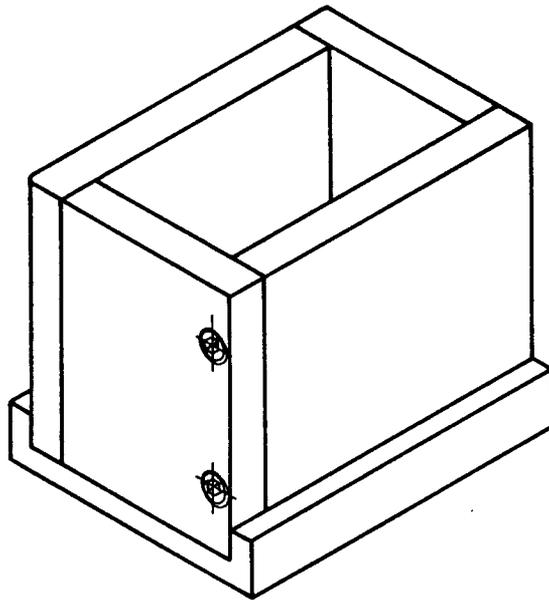


Figura II.47: Esquema da lingoteira de aço retangular desmontável usada para vazamentos.

de durante o vazamento foi de 4mm e a mínima de 2mm. Quanto à frequência, a máxima usada foi de 3850 rpm e a mínima de 820 rpm,

As macroestruturas resultantes dos ensaios realizados nas condições descritas na Tabela XIV são mostradas nas macrografias da Figura II.48. Na Figura II.49 temos as macrografias resultantes dos lingotes obtidos com as condições da Tabela XI.

Analisando-se os resultados verificou-se que as estruturas mais refinadas foram obtidas quando aplicadas ao sistema metal / molde durante a solidificação, as seguintes condições:

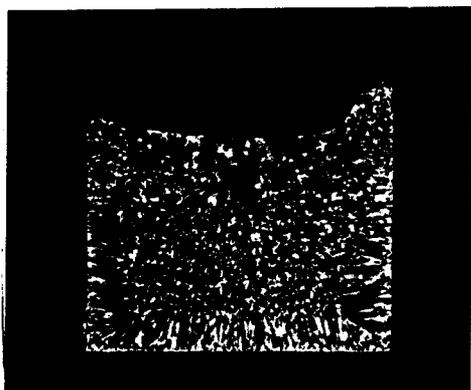
- amplitude máxima (4mm) e frequência máxima (3850 rpm)
- amplitude mínima (2mm) e frequência máxima (1850 rpm)

Aplicamos então estas condições em vazamentos em lingoteira cilíndrica pequena com paredes polidas, como esquematizada na Figura II.50. Também neste caso foram usadas duas temperaturas de vazamento 1093°C e 1160°C. Nas tabelas XVI e XVII são mostradas as condições impostas aos lingotes, cujas macroestruturas podem ser visualizadas nas Figuras II.51 e II.52 respectivamente.

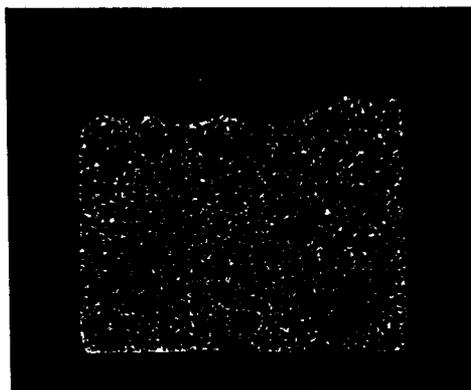
Amplitude (mm)	Frequência (rpm)	Resultados
2	820	P.R.
4	3850	R
4	820	N.R.
2	3850	P.R.
-	-	N.R.

Tabela XIV - Vazamentos feitos com 1093°C de temperatura de vazamento.

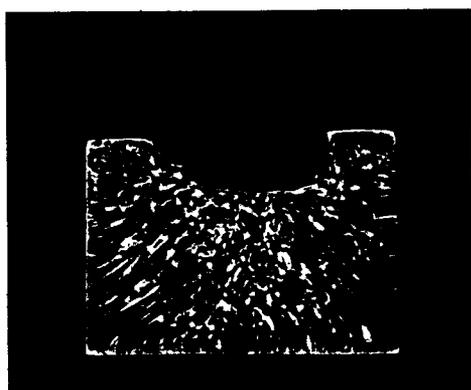
OBSERVAÇÃO: P.R. - Parcialmente Refinado  
R. - Refinado  
N.R. - Não Refinado.



A Amp - 2 mm  
freq - 820 rpm



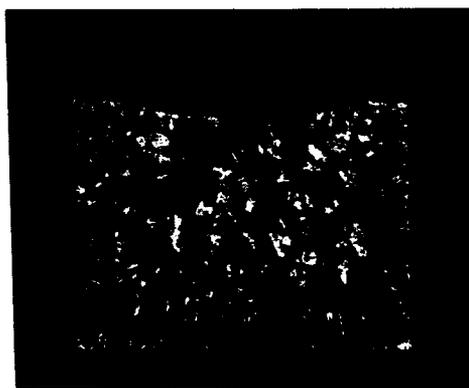
B Amp - 4 mm  
freq - 3.850 rpm



C Amp - 4 mm  
freq - 820 rpm

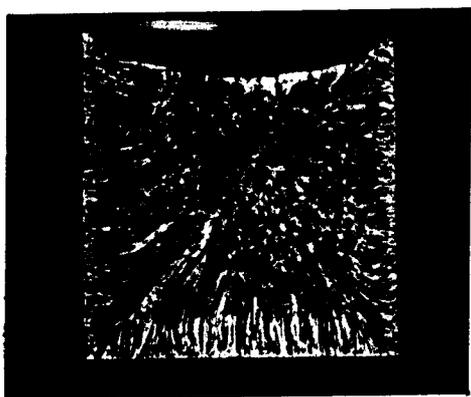


D Amp - 2 mm  
freq - 3.850 rpm

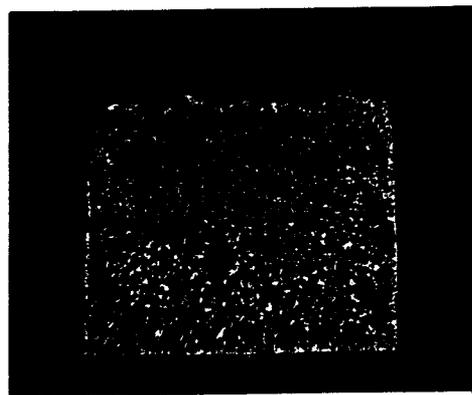


#### Referência

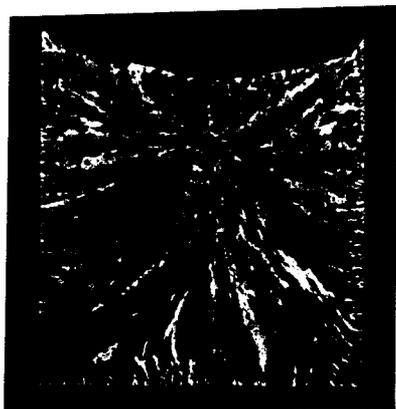
Figura II.48: Macrografias obtidas com temp. de vazamento de  $1093^{\circ}\text{C}$ -lingoteira retangular retificada



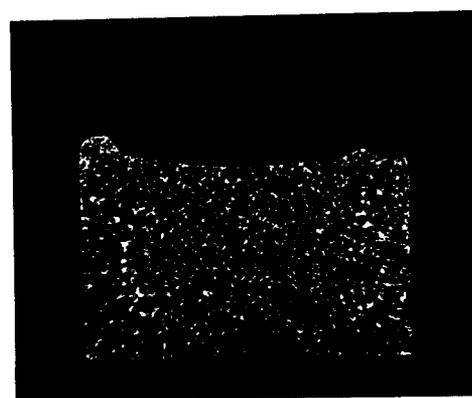
A Amp - 2 mm  
Veloc - 820 rpm



B Amp - 4 mm  
Veloc - 3850 rpm



C Amp - 4 mm  
Veloc - 820 rpm



D Amp - 2 mm  
Veloc - 3850 rpm



#### Referência

Figura II.49: Macrografias obtidas com temp. de vazamento de  $1160^{\circ}\text{C}$  em lingoteira retangular retificada

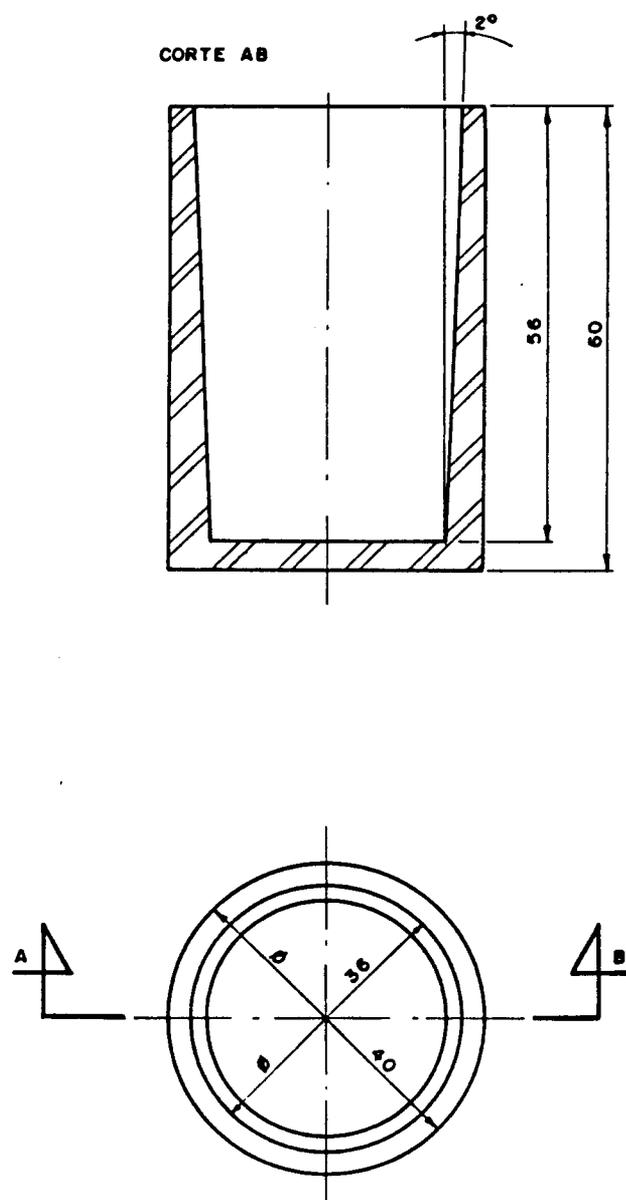
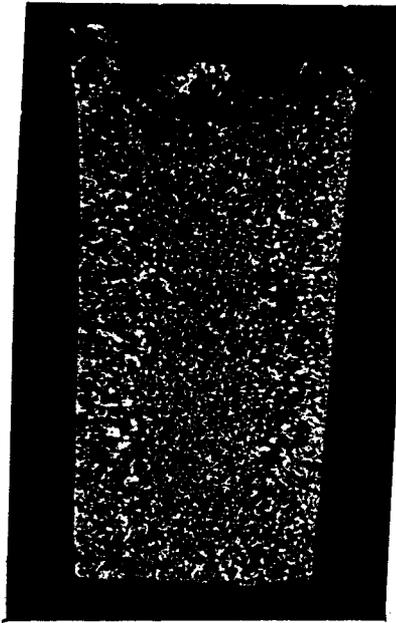
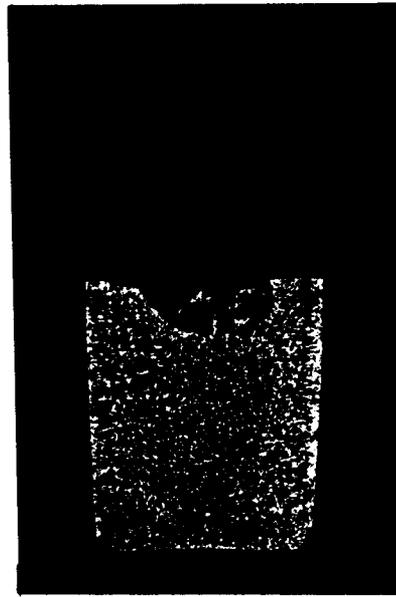


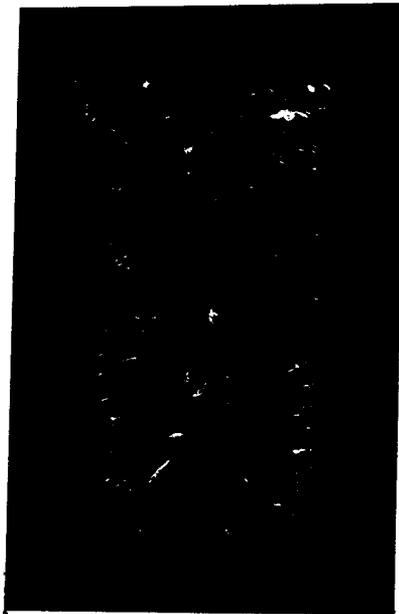
Figura II.50: Esquema da lingoteira cilíndrica pequena usada nos vazamentos.



A Amp - 2 mm  
freq - 3850 rpm

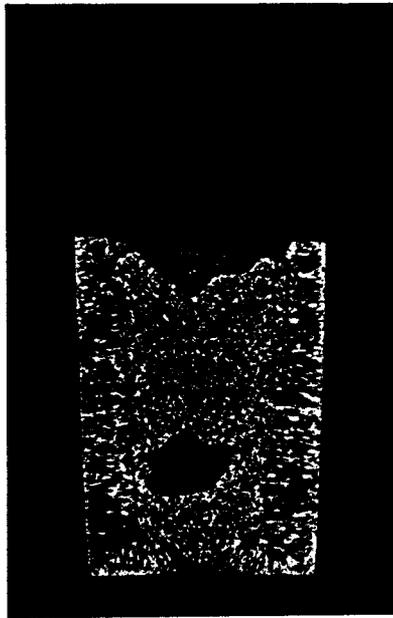


B Amp - 4 mm  
freq - 3850 rpm

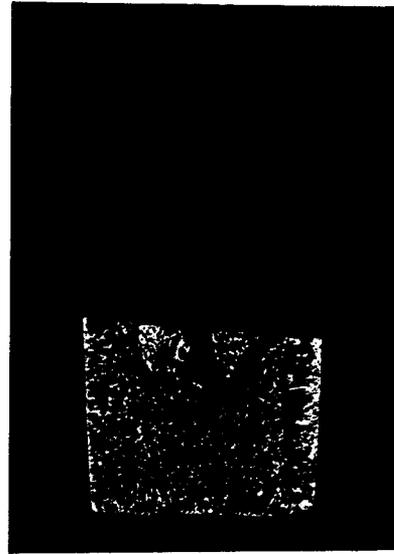


Referência

Figura II.51: Macrografias obtidas com temp. de vazamentos de 1093<sup>o</sup>C - lingoteira cilíndrica pequena.



A Amp - 2 mm  
freq - 3850 rpm



B Amp - 4 mm  
freq - 3850 rpm



Referência

Figura II.52: Macroestruturas obtidas com temperatura de vazamento de  $1160^{\circ}\text{C}$  - lingoteira cilíndrica pequena.

Amplitude (mm)	Frequência (rpm)	Resultados
2	820	P.R.
4	3850	P.R.
4	820	N.R.
2	3850	P.R.
-	-	N.R.

Tabela XV - Vazamentos feitos com 1160°C de temperatura de vazamento. Lingoteira retangular.

OBSERVAÇÃO: P.R. - Parcialmente Refinado  
N.R. - Não Refinado

Amplitude (mm)	Frequência (rpm)	Resultados
2	3850	P.R.
4	3850	R.
-	-	N.R.

Tabela XVI - Vazamentos feitos com 1093°C em lingoteira cilíndrica pequena.

Tentou-se aplicar as melhores condições de vibração à lingotes vazados em uma lingoteira cilíndrica grande com paredes polidas, cujo esquema pode ser visto na Figura II.53. As macrografias mostradas nas Figuras II.54, II.55 são representativas de lingotes em que foram aplicadas vibrações com amplitudes de 2mm e frequências de 3850rpm. A diferença entre eles reside na temperatura de vazamento,

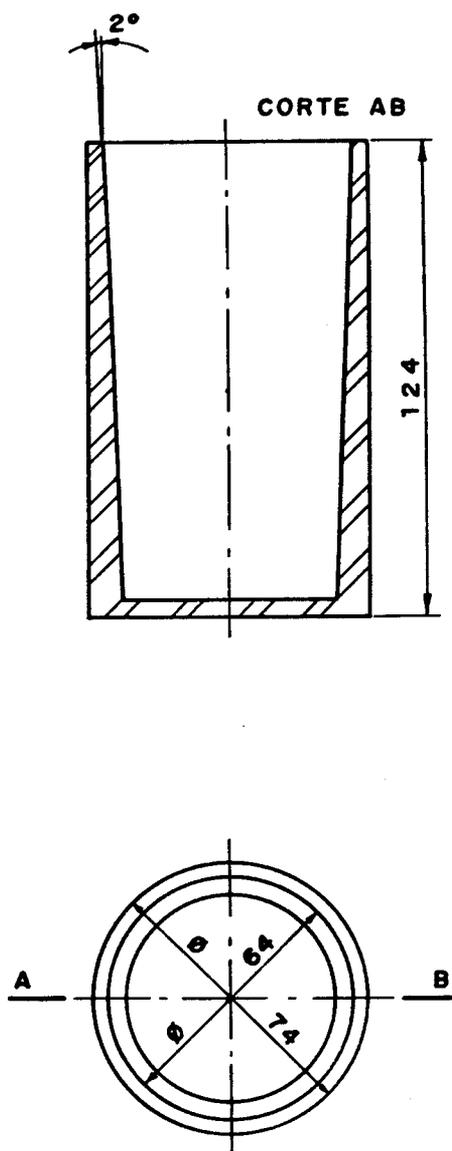


Figura II.53: Esquema da lingoteira cilíndrica grande usada nos vazamentos.

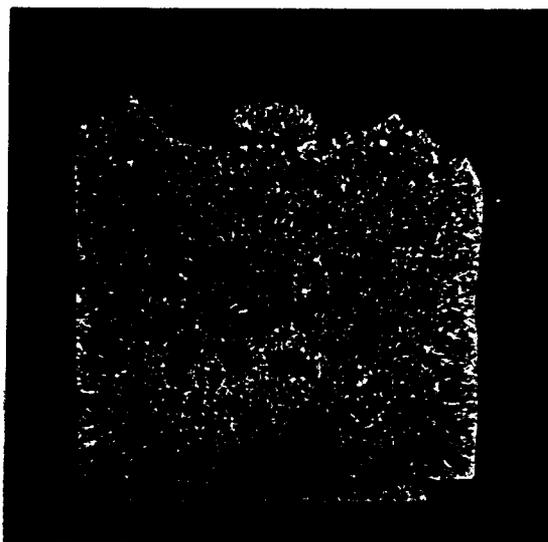


Figura II.54: Macrografia obtida com temperatura de vazamento de  $1093^{\circ}\text{C}$ . Lingoteira cilíndrica grande. Amp. : 2 mm - Freq.: 3850 rpm.

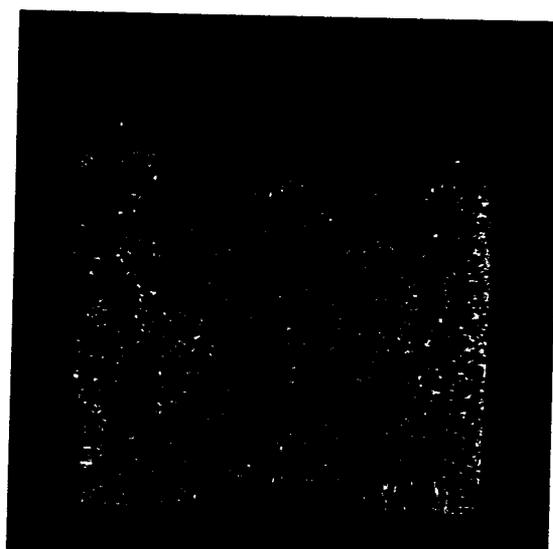


Figura II.55: Macrografia obtida com temperatura de vazamento de  $1160^{\circ}\text{C}$ . Lingoteira cilíndrica grande. Amp. : 2 mm - Freq.: 3850 rpm.

isto é, o lingote da Figura II.54 foi vazado com uma temperatura de 1093°C e o lingote da Figura II.55 com 1160°C, Pelo fato da quantidade de cobre neste caso ser maior que nos anteriores, as condições de trabalho tornaram-se críticas. Durante o vazamento o metal líquido era espelido fora da lingoteira. Por este motivo e pelos resultados obtidos, não foram feitas as experiências previstas com este tipo de lingoteira.

Amplitude (mm)	Frequência (rpm)	Resultados
2	3850	P.R.
4	3850	R.
-	-	N.R.

Tabela XVII - Vazamentos feitos com 1160°C em lingoteira cilíndrica pequena.

### 1.B) Discussão

Nas experiências feitas neste trabalho com introdução de vibração mecânica ao cobre líquido, cada condição de agitação imposta ao vazamento foi repetida para duas temperaturas 1093°C e 1160°C. Estas temperaturas foram escolhidas pela sua operacionalidade. A diferença entre os superaquecimentos usados foi de 67°C, o que não causou efeito significativo nas macroestruturas resultantes. Esta afirmação é comprovada de forma comparativa através das macrografias das Figuras II.48, II.49, II.51, II.52, II.54, II.55.

Ao introduzirmos vibração ao sistema levando-o a um movimento turbulento, estamos aumentando a convecção do líquido, proporcionando uma maior transferência de calor do líquido e diminuindo por sua vez o tempo de solidificação. No caso específico do cobre, cuja característica térmica é a alta condutividade, quando o sistema é agitado esta transferência de calor torna-se maior ainda, sendo pois necessário uma diferença no superaquecimento muito maior para que se torne significativa.

Quando do teste em lingoteira retangular, observou-se que a estrutura de grãos mais refinados e com a presença ou não de uma pequena zona de grãos colunares foi obtida nas condições de vibração máxima, isto é, amplitude de 4mm e frequência de 3850rpm. Este fato pode ser observado pelas macrografias das Figuras II.48 e II.49. Também através destas figuras pode ser verificado que a frequência tem uma maior influência na macroestrutura final do fundido do que a amplitude. Ainda que com amplitude mínima (2mm), continuamos obtendo estrutura refinada com o uso de frequência máxima. Com a aplicação de amplitudes maiores temos também uma maior formação de buracos na macroestrutura. Amplitudes maiores fazem com que a extração de calor seja maior mas a turbulência é tal que o metal líquido chega a saltar fora da lingoteira, não acompanhando sincronizadamente o movimento da lingoteira e desestabilizando o sistema. Quando são usadas amplitudes menores, para uma mesma frequência, o líquido acompanha o movimento da lingoteira harmonicamente. Neste caso a incidência de buracos é menor e, em termos de tamanho e forma dos grãos, as macroestruturas são bastante semelhantes. Esta afirmação é mostrada pelas macrografias B e D da Figura II.48 e II.49. Por outro lado, quando se aplicam frequências de vibração menores, a macroestrutura é menos refinada com uma região de grãos colunares maior, como mostrado nas macrografias A e C das figuras II.48 e II.49. Frequências menores não causam o superesfriamento térmico suficiente para que os núcleos sólidos sobrevivam e inibam o crescimento da zona colunar. A vibração causada por frequências menores pode também não ser suficiente para causar a quebra dendrítica e/ou a separação dos núcleos das paredes dos moldes em quantidade significativa para provocar uma extensiva região de grãos equiaxiais finos. Este raciocínio é melhor detalhado mais a frente nesta mesma discussão.

Também foram feitas experiências aplicando-se agitação em lingotes vazados em lingoteira cilíndrica pequena. As vibrações aplicadas a este sistema de lingoteira foram as mesmas das duas condições de melhor refino nos ensaios em lingoteira retangular, isto é, amplitude de 4mm e frequência de 3850 rpm, amplitude 2mm e frequência de 3850 rmp. Nestas experiências observou-se que a zona colunar não foi totalmente eliminada. Para uma mesma quantidade de material vazado, a altura dos lingotes variou consideravelmente e a incidência de buracos foi maior. Observação comprovada pelas macrografias das Figuras II.51 e II.52. Considerando-se que a única mudança nestes vazamentos com relação aos lingotes vazados em lingoteira retangular foi a da geometria da lingoteira, podemos dizer que para cada tipo de lingoteira necessitamos de condições diferentes para refinar, Quando usamos lingoteira de forma retangular, temos

uma maior área de contato metal/molde. O fato de termos uma maior área de contato entre o metal e o molde é de grande importância, principalmente em se considerando os mecanismos que estão atuando na formação de uma microestrutura refinada.

Estudos micrográficos mostraram que a microestrutura resultante em nossos lingotes é dendrítica, portanto a atuação do mecanismo de quebra dendrítica [26,27] é perfeitamente possível. Desta forma a formação dos grãos equiaxiais finos é obtido pela refusão localizada e principalmente pelo desprendimento de ramos secundárias e terciárias das dendritas por ação mecânica de tensões cisalhantes. Estas dendritas são formadas preferencialmente nas paredes do molde no início da solidificação quando o metal entra em contato com o molde. Este é o mecanismo aceito por Mello [68] em seus experimentos, nos quais usou alumínio comercialmente puro. Um outro mecanismo que também depende das paredes do molde para atuar na formação de uma estrutura refinada, e que provavelmente também esteja sendo ativado nestas experiências, é o da formação dos primeiros núcleos sólidos na parede do molde com junções com forma de pescoço [28]. Estes núcleos sólidos seriam facilmente arrancados das paredes do molde e distribuídos homogeneamente por todo o líquido pela agitação provocada no líquido. Ao mesmo tempo a agitação do líquido provoca uma sensível diminuição do gradiente térmico do líquido, propiciando a sobrevivência e o crescimento tanto destes núcleos como dos fragmentos dendríticos.

Algumas experiências foram também feitas usando-se lingoteira cilíndrica grande como esquematizada na Figura II.53. Não foi possível repetir todas as condições usadas com a lingoteira cilíndrica pequena. Neste caso, somado ao fato da lingoteira ser cilíndrica temos o fato de ser maior quantidade de cobre usado em cada vazamento. Isto fez com que a estabilidade mecânica do sistema fosse alterada, tornando inviáveis os vazamentos nestas condições. As macrografias das figuras II.54 e II.55 mostram os lingotes conseguidos. Como pode ser notado, a grande quantidade de buracos desaconselha estas condições de vibração por lingotes de cobre de volume maior, apesar dos grãos serem bem pequenos e quase não existir zona colunar.

### II.2.2. Pintura Volátil Aplicada ao Molde

Este processo consiste em recobrir as paredes internas da lingoteira com um aditivo volátil. É um processo de refino de grãos via molde. No recobrimento do molde ocorre a queima deste aditivo volátil

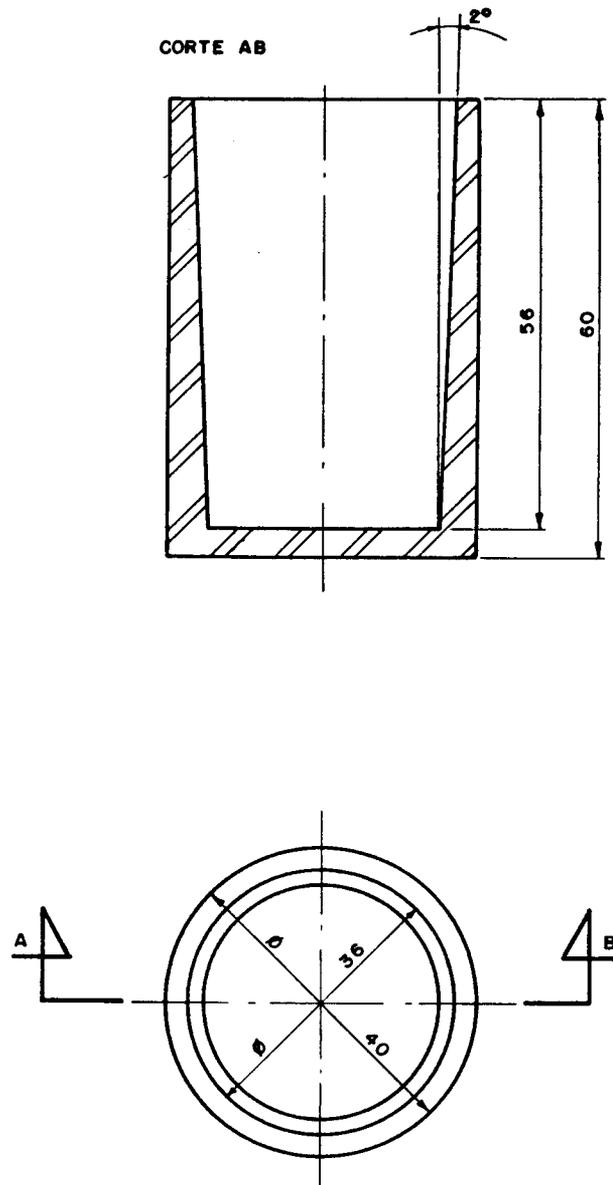


Figura II.56: Esquema da lingoteira cilíndrica pequena usada nos vazamentos

durante o vazamento. Na queima são produzidos gases de combustão, que ao sair podem provocar mudanças na estrutura bruta de solidificação dos lingotes. Existe pouca bibliografia sobre esta técnica de refino, sendo pouco conhecida e usada. Em 1934, Gender e Bailey [69] em seus estudos observaram mudanças na estrutura do latão quando recobriram o molde com material volátil. Cupini [70] em seus experimentos aplicou esta técnica como método de refino em alumínio, ligas de alumínio, chumbo, estanho e zinco. Com base nos resultados obtidos o autor afirma que o mecanismo que atua na mudança da estrutura final do fundido é o da multiplicação cristalina. Para que este mecanismo possa atuar é necessário que tenhamos uma interface de crescimento dendrítica. Ohno [71] por sua vez afirma que o mecanismo que atua neste método de refino é o da separação dos cristais das paredes do molde. Este mecanismo é acelerado pela saída dos gases produzidos na queima da pintura. Este fenômeno ocorre com maior intensidade na parte superior da lingoteira. Os cristais arrancados da parte superior da lingoteira é que efetivamente atuarão como núcleos e estes serão espalhados no líquido pela convecção.

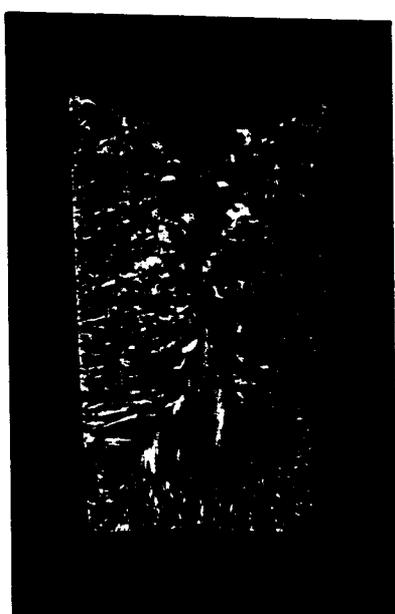
## 2.A) Metodologia e Apresentação dos Resultados

Em nossas experiências, a metodologia aplicada foi a de pintar as paredes internas da lingoteira imediatamente antes do vazamento com um pincel. A tinta usada é a base de cobre em um veículo volátil. Conforme o metal líquido é vazado no molde, a tinta, pela ação da temperatura, produz gases de combustão que evoluem pelo metal líquido antes de sua solidificação.

Para otimizar este processo de refino foi feita uma série de experiências, após as quais optou-se pela utilização de lingoteira cilíndrica pequena como esquematizada na Figura II.56. A lingoteira foi pré-aquecida nas temperaturas de 500°C - 250°C - 150°C e 40°C. As temperaturas de vazamento usadas foram de 1160°C e 1123°C. Após aquecimento e imediatamente antes do vazamento, as lingoteiras eram então pintadas. Foram feitos três vazamentos para cada condição usada. Providência esta, tomada para dar uma maior confiabilidade aos resultados.

Nas macrografias das Figuras II.57. II.58. II.59 e II.60 são mostradas as macroestruturas dos lingotes cujas lingoteiras

Pelas macrografias pode ser observado que algum grau de refino foi obtido quando a lingoteira era pintada, sua temperatura de  $250^{\circ}\text{C}$  ou  $150^{\circ}\text{C}$  e a temperatura de vazamento de  $1123^{\circ}\text{C}$ , isto é, um superaquecimento de  $40^{\circ}\text{C}$ . Para este mesmo superaquecimento não foi observado qualquer grau de refino quando a temperatura da lingoteira era de  $500^{\circ}\text{C}$  ou de  $40^{\circ}\text{C}$ . Quando usado um superaquecimento mais alto ( $77^{\circ}\text{C}$ ), isto é, temperatura de vazamento de  $1160^{\circ}\text{C}$ , não foi observado qualquer grau de refino para qualquer das temperaturas previamente aplicadas à lingoteira. Para uma melhor visualização do grau de refino obtido por este método, foi plotado um gráfico relacionando o tamanho dos grãos com a temperatura da lingoteira. Este gráfico é apresentado na Figura II.61.

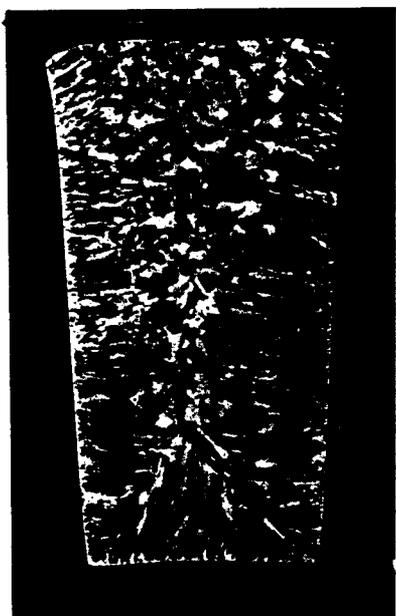


A - sem tinta



B - com tinta

Figura II.57: Macrografia representativa dos lingotes com  $1123^{\circ}\text{C}$  em lingoteira previamente aquecida à  $40^{\circ}\text{C}$ .

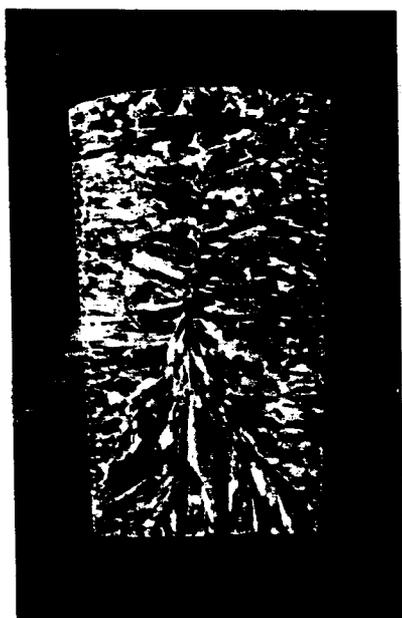


A - sem tinta



B - com tinta

Figura II.58: Macrografia representativa dos lingotes vazados com 1123<sup>o</sup>C em lingoteira aquecida a 150<sup>o</sup>C.



A - sem tinta

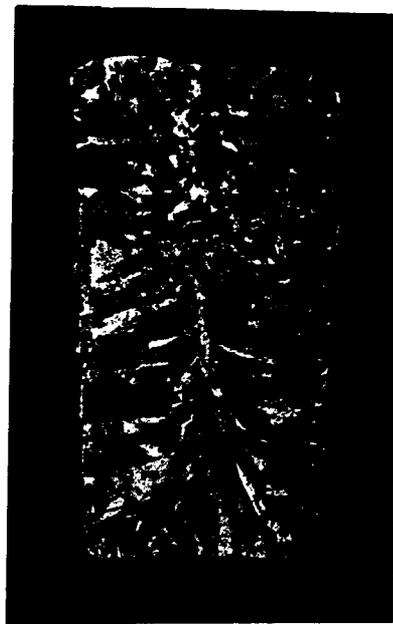


B - com tinta

Figura II.59: Macrografia representativa dos lingotes vazados com 1123<sup>o</sup>C em lingoteira aquecida a 250<sup>o</sup>C.



A - sem tinta



B - com tinta

Figura II.60: Macrografia representativa dos lingotes vazados com  $1123^{\circ}\text{C}$  em lingoteira aquecida a  $500^{\circ}\text{C}$ .

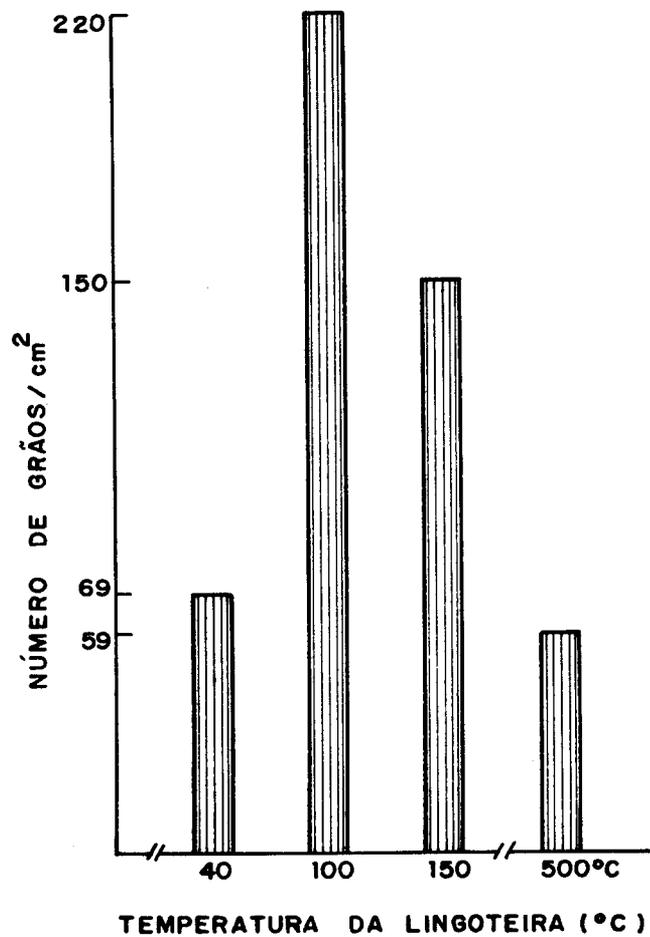


Figura II.61: Relação entre o tamanho dos grãos e a temperatura da lingoteira previamente aquecida e pintada antes do vazamento.

## 2.B) Discussões

Também neste método de refino a temperatura de vazamento é crítica, pois, se esta for muito alta a tinta volatilizar-se - á antes do início da solidificação resultando numa estrutura de grãos grosseiros. Por outro lado, se a temperatura de vazamento for muito baixa haverá a formação de uma casca sólida junto as paredes do molde que impedirá a saída dos gases pelo líquido. Restará aos gases a saída por entre a casca sólida do metal e a parede da lingoteira. Na macrografia da Figura II.62 pode ser observada a irregularidade da superfície externa do lingote, justificada pelo fato de ter sido o lingote correspondente vazado com baixo superaquecimento em lingoteira aquecida previamente a apenas 40°C. Neste caso a maioria dos gases emanados da paredes do molde pela combustão do recobrimento saíram pelos lados e não pelo meio do lingote, devido a solidificação ter sido muito rápida. Nesta mesma macrografia pode ser observada a existência de vazios dentro do lingote. Isto porque algum gás chegou a entrar no metal quando este ainda se encontrava líquido, mas ficou incluso na forma de poros, por não ter conseguido sair antes da solidificação.

Mesmo nas condições otimizadas neste trabalho, isto é, um superaquecimento de 40°C e lingoteira pré-aquecida nas temperaturas de 250°C e 150°C, pode ser notado inclusões de poros na macroestrutura. A ocorrência desses poros se deve a retenção dos gases de combustão durante a solidificação. Quando usada temperatura de vazamento mais alta (1160°C), ou quando aquecida a lingoteira a 500°C, não foi observado qualquer grau de refino. Este fato pode ser justificado considerando-se que os gases volatilizaram-se antes do início da solidificação. A afirmação feita acima pode ser comprovada pelas macrografias da Figura II.63.

Foram feitas algumas experiências com intuito de verificar as afirmações feitas por Ohno [71], nas quais assegura que os cristais formados na parte superior da lingoteira é que efetivamente atuarão como núcleos.

A lingoteira foi pintada, antes do vazamento, apenas no gargalo. Nas Figuras II.64 e II.65 temos as macrografias representativas destas experiências. Foram usadas as temperaturas de vazamentos de 1160°C e 1123°C. A lingoteira foi previamente aquecida a 150°C, condição esta otimizada pelas experiências anteriores. Pelas macrografias podemos observar que houve a formação de uma pe



Figura II.62: Macrografia obtida com temperatura de vazamento de 1123°C e lingoteira aquecida a 40°C (lingoteira pintada).

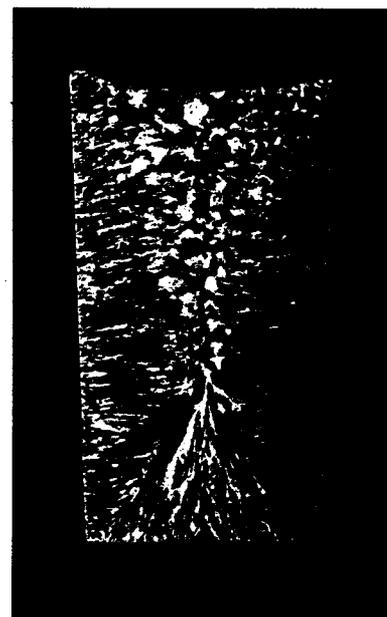


Figura II.63: Macrografia obtidas com lingoteiras pintadas nas seguintes condições: A - 1123°C e lingoteira 500°C ; B - 1160°C e lingoteira 40°C.



Figura II.64: Macrografia obtida com temperatura de vazamento de  $1160^{\circ}\text{C}$ , lingoteira aquecida a  $150^{\circ}\text{C}$  e pintura aplicada apenas no gargalo da lingoteira.



Figura II.65: Macrografia obtida com temperatura de vazamento de  $1123^{\circ}\text{C}$ , lingoteira aquecida a  $150^{\circ}\text{C}$  e pintura aplicada apenas no gargalo da lingoteira.

quena zona de grãos refinados na parte superior do lingote. A afirmação de que os núcleos que dão origem a uma estrutura refinada são formados no topo da lingoteira, não é então comprovada. A experiência mostra que ocorre a formação de núcleos na parte superior do lingote mas, nas condições utilizadas em nossas experiências, esses núcleos não têm tempo suficiente para povoarem todo o lingote e assim inibirem o crescimento dos grãos colunares. Desta forma, fica também descartada a hipótese da formação dos grãos equiaxiais pelo mecanismo de "showering" proposto por Southin, isto é, de que os grãos equiaxiais são formados na superfície superior do lingote e caem no seio do líquido, originando os grãos equiaxiais.

Por outro lado, confirma-se a teoria aceita por Cupini [ 70 ] , de que para ocorrer refino por este método é necessário que a interface de crescimento seja dendrítica. A micrografia da Figura II.66 mostra que a estrutura final dos nossos lingotes é dendrítica. Foram feitas análises qualitativas (usando-se microsonda CA MECA) no soluto interdendrítico segregado e observou-se que este elemento é o oxigênio. O oxigênio é segregado na forma de eutético, formando grânulos de óxido de cobre ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) na matriz de cobre. Os fatos de usarmos cobre puro e do aumento do teor de oxigênio após a fusão não ser significativo (Anexo I) nos levam a afirmar que a estrutura dendrítica obtida só pode ser justificada pela velocidade de resfriamento do cobre durante a solidificação [72] . As dendritas apresentam um espaçamento secundário grande, da ordem de  $40\mu\text{m}$ . Este é um fator importante a ser considerado já que sendo o tempo de solidificação muito pequeno, a estrutura final de solidificação será celular, devido ser o tempo insuficiente para que as ramas secundárias sejam formadas. Por outro lado, se o tempo de solidificação local for elevado, favorecerá a formação de uma estrutura celular devido ser o superresfriamento constitucional muito pequeno. Estruturas com altas ramificações dendríticas são produzidas quando temos taxas de crescimento intermediárias. Na prática estas taxas são as mais comuns [73] . Em nossas experiências, o tempo de solidificação, apesar de não ter sido medido, tende para os pequenos valores. Isto se deve às próprias características do cobre, que tem uma alta taxa de extração de calor, e ao fato dos vazamentos terem sido feitos em coquilha. Considerando-se o discutido acima, a microestrutura que temos é na realidade celular passando para dendrítica, de dendritas grosseiras com poucas ramificações. É possível afirmar que o mecanismo predominantemente atuante em nossas experiências é o da "Multiplicação Cristalina". As dendritas são quebradas pela saída dos gases de combus-

tão e estes pedaços dendríticos é que originaram os grãos equiaxiais. Para que os pedaços dendríticos sobrevivam no metal líquido, é necessário que este último esteja a uma temperatura tal que não provoque refusão. Portanto, assim como é importante para a eficiência do método o fato de termos uma microestrutura dendrítica, é também de grande importância a temperatura de vazamento.



Figura II.66: Micrografia eletrônica mostrando a estrutura dendrítica do cobre.

PARTE III

CONCLUSÕES

### III, CONCLUSÕES

#### III.1. Refino Químico

A análise dos resultados experimentais obtidas pela introdução de inoculantes, através do método de inoculação convencionalmente usado, na estrutura bruta de solidificação do cobre nos leva as seguintes conclusões:

- O TUNGSTÊNIO, não refina grãos de cobre. Isto é justificado pelo fato deste elemento não formar solução sólida com o cobre.
- O NIÓBIO, nas condições usadas em nossas experiências, não refina grãos de cobre. Os fatos de termos a ocorrência de reação peritética e da presença de partículas de uma segunda fase homogeneamente distribuídas na matriz não foram suficientes para que resultasse numa estrutura refinada.
- O COBALTO e o FERRO não refinaram grãos de cobre. Apesar do cobre ter sido inoculado com porcentagens inferiores às necessárias para o início da reação peritética, houve a formação de partículas de uma segunda fase e estas não agiram como núcleos formadores de grãos.
- O TITÂNIO não refina grãos de cobre quando adicionado em proporções inferiores a 1% em peso. Estas porcentagens de titânio causam um superesfriamento insuficiente para propiciar a ocorrência de uma nucleação copiosa na frente da interface de solidificação.

### III.2. Refino Mecânico

#### A) Vibração Vertical do Sistema Metal/Molde

Dos métodos de refino aplicados ao cobre, a técnica de vibração vertical aplicada ao metal durante a solidificação foi a que apresentou maior eficiência de refino.

Dos experimentos efetuados, podem ser feitas as seguintes afirmações:

- Os mecanismos de refino que podem estar sendo ativados por este método são os de multiplicação cristalina e/ou de formação de núcleos em forma de pescoço nas paredes do molde. Provavelmente os dois atuam durante a solidificação.
- Uma variação no superaquecimento de aproximadamente 70°C não foi significativa para promover diferenças na macroestrutura do cobre solidificado sob várias condições de agitação. Este fato é justificado pela rápida eliminação do superaquecimento causada pelo método de vibração e também pela alta taxa de extração de calor característica do cobre.
- As condições ótimas de refino variam de acôrdo com a geometria da lingoteira, com o volume e com as propriedades físicas do material a ser vazado.

#### B) Pintura Volátil Aplicada ao Molde

Com base nos resultados obtidos em nossas experiências, podemos concluir que o mecanismo que atua predominantemente no refino de grãos de cobre, pelo método de pintura volátil aplicada ao molde, é o de "Multiplicação Cristalina".

Apesar de termos estrutura dendrítica em nossos lingotes, este método não mostrou grande eficiência para a obtenção de estrutura refinada. Isto pode ser justificado pelo fato do cobre ter uma alta taxa de extração de calor. Desta forma a faixa de compatibilidade entre o tempo de saída dos gases de combustão e o tempo de dissipação do superaquecimento, para início da solidificação, tor-

na-se muito estreita.

O fato de termos uma estrutura de dendritas grosseiras, de termos uma faixa estreita de tempo entre a dissipação do superaquecimento e o início da solidificação, somado ao fato da impossibilidade de se quantificar a tinta a ser aplicada nas paredes do molde, dificultam a viabilização deste método para o refino de grãos de cobre.

### III.3. Conclusões Gerais

- Das técnicas de refino usadas para o cobre, a que apresentou resultados mais satisfatórios foi a de Agitação Vertical Aplicada ao Molde. Através desta técnica é ativado predominantemente o mecanismo de Quebra Dendrítica. Os mecanismos propostos por Ohno e Southin dão uma contribuição secundária ao processo de refino.
  
- Pela técnica de refino químico não se obteve qualquer grau de refino na estrutura do cobre fundido, com os inoculantes e condições de refino usadas. Este fato é indicativo de que algumas teorias convencionais de refino, tais como:
  - Mecanismo da Reação Peritética.
  - Mecanismo do Superesfriamento Constitucional.
  - Mecanismo do Coeficiente de Segregação.

tradicionalmente ativadas com resultados positivos em elementos e ligas de baixo ponto de fusão não apresentam resultados satisfatórios quando aplicadas ao cobre.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Os resultados e conclusões obtidos neste trabalho nos sugerem um estudo sobre a aplicação do método térmico de refino na estrutura do cobre.

Algumas experiências preliminares foram feitas neste sentido, variando-se a rugosidade das paredes internas do molde. Os resultados destas experiências mostram que a temperatura de vazamento também tem grande influência na macroestrutura. Portanto seria interessante otimizar uma rugosidade crítica para superaquecimentos e sistemas metal/molde previamente fixados. No caso, para dar continuidade a este trabalho o metal deveria ser cobre e o molde de aço.

- Um estudo sobre os mecanismos de refino, semelhante ao desenvolvido neste trabalho, em outros metais de alta pureza e alta temperatura de fusão seria de valiosa contribuição para as teorias de refino de grãos, atualmente ainda bastante contraditórias.



ANEXO I

Análise feita no cobre usado em nossas experiências.

ANTES DA FUNDIÇÃO	ELEMENTO	APÓS FUNDIÇÃO
0,004	Carbono	0,001
0,001	Enxofre	0,001
0,003	Fósforo	0,003
0,045	Silício	0,045
0,005	Titânio	0,005
0,005	Alumínio	0,005
0,005	Vanádio	0,005
0,005	Cobalto	0,005
0,005	Potássio	0,005
0,001	Magnésio	0,001
0,005	Níquel	0,005
0,005	Manganês	0,005
0,01	Chumbo	0,01
0,01	Zinco	0,01
0,005	Cromo	0,005
0,005	Oxigênio	0,03

Observação: Estas análises foram feitas nos laboratórios da Indústria Eletrometal S.A.

## BIBLIOGRAFIA

- 1 - Pellini, W.S., "Strain Theory of Hot Tearing" - Foundry, V. 80, p. 125, 1952.
- 2 - Cibula, A., "Influence of Grain Size on the Structure, Pressure Tightness, and Tensile Properties of Sand-Cast Bronze and Gun Metals" - International Foundry Conference, Paper: 1121, 1955.
- 3 - Dennison, J.P. and Tull, E.V., "The Application of Grain Refinement to Cast Copper-Aluminium Alloys Containing the Beta Phase" - J. Inst. Metals, V. 81, p. 513, 1953.
- 4 - Brownsword, R. and Hoar, M.R., "The Influence of Grain Size on Secondary Creep Rate in Nimonic 80-A Tested at 800°C" - Scripta Met., V. 7, p. 643, 1973.
- 5 - Conrad, H., "Role of Grain Boundaries in Creep", Mechanical Behaviour of Materials at Elevated Temperature, McGraw-Hill Book Co., N.Y., 1961.
- 6 - Guard, R.W., "Alloying for Creep Resistance" - Mechanical Behaviour of Materials at Elevated Temperature, McGraw-Hill Book Co., N.Y., 1961.
- 7 - Wallece, J.F. and Kissling, R.J., "Grain Refinement fo Copper-Alloy Custin (Part II)" - Foundry, September 1963, p. 74.
- 8 - Turnbull, D. and Jisher, J.C., "Rater Nucleation in Condensed Systems" - J. Chemical Physics, V. 17, p. 71, 1949,
- 9 - Holloman, J.H. and Turnbull, D., Progress Met. Physics, Vol. 4, pag. 337, 1953.
- 10 - Turnbull, D., "The Supercooling of Aggregates of Small Metal Particles" - J. Chemical Physics, V. 18, p. 198, 1950.
- 11 - Volmer, M., L. Eletrochen, V. 35, p. 555, 1929.

.../.

- 12 - Ohno,A., "The Solidification of Metals" - Chipin Shokan Co. Ltda., Tokyo, Japan, 1976, p. 34.
- 13 - Tiller,W.A. and Rotter,J.W., "  
" - Canada J. Physics, V. 34, p. 96, 1956.
- 14 - Winegard,W.C. and Chalmers,B., "Supercooling and Dendritic Freezing in Alloys", Trans. ASM, V. 46, p. 1214, 1954.
- 15 - Chalmers,B., "The Structure of Ingots", J. of the Australian Institute of Metals, V. 8, p. 255, 1963.
- 16 - Chalmers,B., "Principles of Solidification" - John Wiley & Sons, Inc., p. 265, 1964.
- 17 - Ohno,A., "The Solidification of Metals", Chipin Shokan Co. Ltda., 1976, p. 53.
- 18 - Bower,T.F. and Flemings,M.C., "Formation of the Chill Zone in Ingot Solidification", Trans. of the Metallurgical Society of AIME, V. 239, p. 216, 1967.
- 19 - Biloni,H. and Morando,R., "On the Nature of the Chill Zone in Ingot Solidification, V. 242, p. 1121, June 1968.
- 20 - Prates,M.C.F. e Biloni,H., "Zona Chill dos Lingotes: Parâmetros que controlam a Estrutura de Solidificação", Metalúrgica ABM, V. 27, p. 873, 1971.
- 21 - Morales,A.; Gliksman,M.E. and Biloni,H., "Influence of Mould Wall Microgeometru on Casting Structure" - Proc. of the Intern. Conf. on Solidification and Casting, Sheffield, July 1978.
- 22 - Chalmers,B., "Principles of Solidification" - John Wiley & Sons, Inc., N.Y., 1964, p. 261.
- 23 - Biloni,H., "Relationship Between Segregation Substructures and Casting Structures", ISI Pub., nº 110, p. 75, 1967.
- 24 - Winegard,W.C. and Chalmers,B., "Supercooling and Dendritic Freezing in Alloys", Trans. ASM, V. 46, p. 1214, 1954.

.../.

- 25 - Biloni, H. and Chalmers, B., "Origin of the Equiaxed Zone in Small Ingots", J. of Materials Science, V. 3, p. 139, 1968.
- 26 - Jackson, K.A.; Hunt, J.D.; Vhlmann, D.R. e Seward, T.P.(III), "On the Origin of the Equiaxed Zone in Castings" - Trans. of the Metallurgical Society of AIME, V. 336, p. 149, 1966.
- 27 - Southin, R.T., "Nucleation of the Equiaxed Zone in Cast Metals" - Trans. of the Metallurgical Society of AIME, V. 239, p. 220, 1967.
- 28 - Ohno, A. and Notegi, T., "Formation Mechanism Equiaxed Zones in Cast Metals", AFS Intern. Cast Metals Journal, p. 45, Março de 1977.
- 29 - Gould, G.C.; Farm, G.W. and Wallace, J.F., "Grain Refinement of Copper", AFS Trans., V. 68, p. 258, 1960.
- 30 - Tarshis, L.A.; Walker, J.L. and Rutter, J.W., "Experiments on the Solidification Structure of Alloy Casting", Metallurgical Trans., V. 2, p. 2589, Sept. 1971.
- 31 - Gullman, L.O. and Johanson, L., "Influence of Composition on Intrinsic Grain Refining in Binary Copper Alloys", Proc. of the Intern. Conf. on Solidification and Casting Sheffield, July 1978.
- 32 - Cibula, A., "Grain Refining Additions for Cast Copper Alloys", Journal of Institute of Metals, V. 82, p. 513, 1953.
- 33 - Tuttle, L.B., "Investigations Into the Grain Refinement of Copper", Tese de Doutorado, Depat. of Material Sciences and Engineering, Pennsylvania State University, USA, 1979.
- 34 - Reynolds, J.A. and Tottle, C.B., "The Nucleation of Cast Metals at the Mold Face", J. Inst. Metals, V. 80, p. 93, 1951.
- 35 - Cibula, A., "The MEchanism of Grain Refinement of Sand Casting in Aluminium Aloys", Journal Inst. Metals, V. 76, p.321, 1949.
- 36 - Eborall, M.D., "Grain Refinement of Aluminium and its Alloys by Small Additions of other Elements", J. Inst. Metals, V. 76, p. 275, 1949.

.../.

- 37 - Feest, E.A., "Reino de Grão de Ligas de Alto Ponto de Fusão e as Implicações da Teoria Clássica de Nucleação", Contribuição Técnica 1107 - XXVIII Congresso Anual da ABM, 1973.
- 38 - Ohno, A. and Motegi, T., "Principles of Grain Refining of Cast Structures", AFS Cast Metals Research Journal, July 1975.
- 39 - Lane, D.H.; Cunningham, J.W. and Tiller, W.A., "The Application of Ultrasonic Energy to Ingot Solidification I", Trans. of the Metallurgical Society of AIME, V.218, 1960.
- 40 - Lane, D.H. and Tiller, W.A., "The Application of Ultrasonic Energy to Ingot Solidification II", Trans. of the Metallurgical Society of AIME, V. 218, 1960.
- 41 - Southin, R.T., "Dynamic Nucleation of Solidifying Metals", Trans. of the Metallurgical Society of AIME, V. 236, 1967.
- 42 - Wojciechowski, S. and Chulmers, B., "The Influence of Mechanical Stirring on the Columnar to Equiaxed Transition in Aluminium Copper Alloys", Trans. of the Metallurgical Society of AIME, V. 242, 1968.
- 43 - Ohno, A., "The Solidification of Metals", Chijin Snokan Co. Ltda., Tokyo, Japan, 1976, p. 79.
- 44 - Arruda, A.C. e Prates, M.C.F., "Controle do Tamanho de Grão na Fundição de Liga Al-4,75% Cu por meio da Agitação do Sistema Metal/Molde", Contribuição Técnica ao XXXIII Congresso da ABM, Rio, Julho 1978.
- 45 - Mello, J.D.B. e Clyne, T.W., "Efeito da Agitação Mecânica na Estrutura de Solidificação de Alumínio Comercialmente Puro", Metalurgia ABM, V. 35, p. 311, Maio 1979.
- 46 - Nazar, A.M.M.; Cupini, N.L.; Prates, M.C.F., "Efeito da Temperatura de Vazamento sobre o Refino de Grão de Alumínio Comercial por meio de Recobrimento Efervescente no Molde", Metalurgia ABM, V. 34, p. 564, Agosto 1978.
- 47 - Cupini, N.L. et al, "Refino de Grão na Solidificação do Alumínio pela Aplicação de Revestimentos Efervescentes", Metalurgia ABM, V. 33, p. 21, Janeiro de 1977.

- 48 - Cupini, N.L. e Robert, M.H., "Mecanismos de Formação da Zona Equiaxial por Processos de Refino de Grão Baseado na Aplicação de Rocobrimento Volátil", 1º Congresso Nacional de Metalurgia, CONAMET, Santiago, Chile, 1979.
- 49 - Pontes, P.S., "Refino de Grão de Alumínio Comercial por Injeção de Gases Inertes", Tese de Mestrado, Departamento de Engenharia Mecânica, UNICAMP, Brasil, 1982.
- 50 - Arruda, A.C. e Santos, R.G., "Influência da Turbulência e da Temperatura de Vazamento na Estrutura Final de Peças Fundidas de Alumínio", Contribuição Técnica ao XXXIV Congresso da ABM, Julho 1979.
- 51 - Cole, G.S. and Bolling, G.F., "Importance of Fluid Motion During Ingot Solidification", Conference on "The Solidification of Metals", Sheffield, 1967, p. 323.
- 52 - Robert, M.H., "Refino de Estruturas de Alumínio pela Adição de Nióbio, Zircônio e Titânio via Sais Halogêneos e Aplicações nas suas Propriedades Mecânicas e Elétricas", Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Mecânica, UNICAMP, 1983.
- 53 - Donaldson, J.D.; Squire, C.P. and Stokes, F.E., "The Transfer of Titanium and Boro to Aluminium Master Alloys via  $\text{Na}_2\text{TiF}_6$  and  $\text{N}_a\text{BFu}$ ", J. Materials Science, V. 13, p. 421, 1978.
- 54 - Savchenko, I.G.S. and Tanamaev, I.V., "Chem. Abstr.", 1947, V. 47, p. 4733.
- 55 - Arnberg, L.; Backerud, L. and Klang, H., "Intermetallic Particles in Al-Ti-B Type Master Alloy for Grain Refinement of Aluminium", Metals Technology, January 1982.
- 56 - Wallace, J.F. and Kissling, R.J., "Grain Refinement of Copper-Alloy Castings I", Foundry, p. 54, August 1963.
- 57 - Hansen, M., "Constitution of Binary Alloys", McGraw-Hill Book Co., Inc., N.Y., p. 649, 1958.
- 58 - Crossley, F.A. and Mandolfo, F., "Mechanism of Grain Refinement in Aluminium Alloys", Trans. AIME, V. 121, p. 1143, 1951,

.../.

- 59 - Marcantônio, J.A. and Mondolfo, L.F., "Grain Refinement in Aluminium Alloyed with Titanium and Boro", Metallurgical Trans., V. 2, p. 465, February 1971.
- 60 - Jones, G.P. and Pearson, J., "Factors Affecting the Grain Refinement of Aluminium using Titanium and Boro Additives", Metallurgical Trans B., B. 7B, p. 223, June 1976.
- 61 - Warr, B.D.; Delamare, G.W. and Smith, R.W., "The Grain Refinement of High-Purity Aluminium by Aluminium - Transaction Metals Alloys", Metallurgical Trans. B, V. 6B, p. 625, December 1975.
- 62 - Arnberg, L.B.; Backerud, L. and Klang, H., "Intermetallic Particles in Al-Ti-B Type Master Alloy for Grain Refinement of Aluminium", Metals Techn., p. 7, January 1982.
- 63 - Iwase, K.; Asuto, J. and Nasu, N., "On the Nature of Peritectic Reaction and the Mechanism of the Grain Refinement therefrom", Science Report, Tohoku Imp, Univ. Honda, p. 632, 1936.
- 64 - Galiza, J.A., "Refino de Grão e seus Efeitos sobre Propriedades Mecânicas e sobre as Estruturas de Solidificação de Latões", Tese de Mestrado, Departamento de Engenharia Mecânica, UNICAMP, 1980.
- 65 - Wojciechowski, S. and Chalmers, B., "The Influence of Mechanical Stirring on the Columnar to Equiaxed Transition in Al-Cu Alloys", Trans. Metallurgical Society of AIME, V. 242, 1960, p. 680.
- 66 - Ohno, A., "The Solidification of Metals", Chifin Shokan Co. Ltda., Japan, 1976, p. 84.
- 67 - 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.
- 68 - Mello, J.D.B., "Efeito da Vibração Mecânica na Estrutura de Peças Fundidas", Tese de Mestrado, Depart. de Engenharia Mecânica, UNICAMP, 1978.

.../.

- 69 - Genders,R. and Bailey,G.L.m "The Casting of Brass Ingots", British Non-Ferrous Metals Research Association, 1934, p. 102.
- 70 - Cupini,N.L., "Desenvolvimento de um Processo para Refino de Grão de Alumínio Fundido Baseado na Aplicação de Recobrimento Volátil à Interface Metal/Molde", Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Mecânica, UNICAMP, 1978.
- 71 - Ohno,A., "The Solidification of Metals", Chifin Shokan Co. Ltda., Japan, 1976, p. 82.
- 72 - Davies,G.J., "Solidification and Casting", Applied Science Publishers LTD, London, 1973, p. 43.
- 73 - Trevisan,R.E., "Estudo da Cinética da Homogenização em Ligas não Ferrosas", Tese de Mestrado, Departamento de Engenharia Mecânica, UNICAMP, 1978.
- 74 - Smithells,J.C., "Metals Reference Book", Butterworths, London & Boston, 1976.