

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

REFINO DE GRÃO E SEUS EFEITOS SOBRE PROPRIEDADES MECÂNICAS E
SOBRE A ESTRUTURA DE SOLIDIFICAÇÃO DE LATÕES

José Aldo de Galiza

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Campinas - UNICAMP, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIAS.

- CAMPINAS -

1980

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Dedico este trabalho aos meus entes queridos, especialmente à minha mãe, de saurosa memória, meu pai, Maria Duarte e aos meus irmãos, pelo amor e dedicação irrestrita que sempre me deram, e com os frutos deste, espero poder retribuir todo apoio e incentivo recebidos.

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

Ao Prof. Dr. NIVALDO LEMOS CUPINI, expresso minha imensa gratidão pela orientação e pela dedicação e entusiasmo dispendidos à realização deste trabalho.

Aos meus colegas, PAULO DA SILVA PONTES, CARLOS ALFREDO B. CAMPOS, MARIA HELENA ROBERT, MARCOS EDUARDO T. ADORNO, TOMAZ TOSHIMI ISHIKAWA, ANTONIO NEVES GOMES, JOSÉ WILSON C. CARVALHO, CLÁUDIO KIMINAMI, SEVERINO LEOPOLDINO U. FILHO, ROSEANA DA EXALTAÇÃO TREVISAN, MARCIO DANTAS DE MEDEIROS, os meus sinceros agradecimentos pelo apoio que sempre demonstraram, para elaboração deste trabalho.

Meus agradecimentos sinceros à MARIA JOSÉ POLITANO, pelo apoio e ajuda recebida.

Agradeço ainda o valioso apoio recebido por parte de ANTONIO LAERTE STRUZIATO (Fundição e Usinagem de Corpos de Prova), GILBERTO RODRIGUES DOURADO (Usinagem de Lingotes e Corpos de Prova), ELIAS PAULINO DA COSTA NETO (Usinagem de Lingotes e Corpos de Prova), RITA HELENA BUSO JACON (Macrografias e Micrografias), ANTONIO ROBERTO DONADOM (Fotografias), JOSÉ ANTONIO ALBINO (Macrografias e Micrografias), CARLOS GASPAR DA COSTA (Fundição e Usinagem de Lingotes), LUIZA MARIA DE CAMPOS (Desenhos), MARCOS ANTONIO PADULA (Desenhos), CARLOS ALBERTO SANTAROSA, YOSHIKO HASHIMOTO (Datilografia), SANDRA MARIA MOURA (Bibliotecária), MARIA ALAÍDE G. CABRAL, Profa. MARISA ANDRADE BALEEIRO.

Aos demais colegas e funcionários do DEM/FEC que direto ou indiretamente colaboraram para a realização deste trabalho, meu muito obrigado.

À Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em especial ao Departamento de Engenharia Mecânica e Química, pelo apoio e confiança.

À Termomecânica São Paulo S.A., mais precisamente ao Dr. ALFONSO BUCCHERI pelas análises do material usado. À Universidade Federal de São Carlos (Departamento de Engenharia de Materiais) pela realização dos ensaios de tração. À Singer do Brasil S.A., pelo suporte em insumos de materiais utilizados. Ao Centro de Tecnologia da UNICAMP, pela realização dos ensaios de dureza.

REFINO DE GRÃO E SEUS EFEITOS SOBRE PROPRIEDADES MECÂNICAS E SOBRE A
ESTRUTURA DE SOLIDIFICAÇÃO DE LATÕES

R E S U M O

Com a inoculação do pó de Ferro comercial nos latões 70-30 e 65-34 (Chumbo), foi possível obter estruturas com grão extremamente finos. Tal processo de refino de grão, baseado em método químico, revelou-se efetivo, provavelmente pela ação de um substrato originado no banho, caracterizado como sendo uma dendrita primária de Ferro gama. Das várias porcentagens do pó de Ferro utilizadas para os dois latões, detectou-se para cada liga uma ótima porcentagem em torno de 1,0% (latão 70-30) e 0,65% (latão 65-34 (Chumbo)), a partir das quais se tem uma alta potência de refino. Das temperaturas de vazamento utilizadas, 1010°C, mostrou-se como uma condição ótima. As experiências foram reveladoras de que o limite de resistência à tração cresceu principalmente com o diâmetro de grão, a dureza Brinell cresceu exclusivamente devido à presença do Ferro, e o alongamento decresceu exclusivamente devido à presença do Ferro.

GRAIN REFINEMENT AND ITS EFFECTS ON THE MECHANICAL PROPERTIES
OF BRASS AS-CAST STRUCTURES

A B S T R A C T

The commercial iron powder was used as a powerful grain refiner of the 70-30 and 65-34 (lead) brass. This grain refinement process, based on chemical method, provokes the origin of a primary gamma iron dendrite which acts as a heterogeneous substrate nucleation. Some iron powder amounts were investigated under some pouring temperatures showing 1,0% and 0,65% iron powder content and 1010°C pouring temperature as optimum conditions for 70-30 and 65-34 (lead) brass respectively. The hard grain size reduction gives origin to high percentage increase on the ultimate tensile strength. The Brinell hardness increase only because the iron presence. The elongation decreased only because the iron presence.

Í N D I C E

	<u>PAG</u>
<u>CAPÍTULO I</u>	
- INTRODUÇÃO	1.1
REFERÊNCIAS	1.3
<u>CAPÍTULO II</u>	
- PRINCÍPIOS BÁSICOS DE SOLIDIFICAÇÃO E REFINO DE GRÃO	2.1
II.1 - TEORIA DA NUCLEAÇÃO	2.1
II.1.1 - Nucleação Homogênea	2.1
II.1.2 - Nucleação Heterogênea	2.8
II.2 - ESTRUTURAS DE CRESCIMENTO E SEUS MECANISMOS	2.14
II.2.1 - Formação da Zona Coquilhada	2.16
II.2.2 - Formação da Zona Colunar	2.18
II.2.3 - Formação da Zona Equiaxial	2.18
II.3 - MÉTODOS E PROCESSOS DE REFINO DE GRÃO	2.24
II.4 - REFINO DE GRÃO DE METAIS E LIGAS	2.26
II.5 - REFINO DE GRÃO DOS LATÕES	2.29
II.6 - INFLUÊNCIA DA MACROESTRUTURA SOBRE DEFEITOS E PROPRIEDADES	2.30
REFERÊNCIAS	2.33
<u>CAPÍTULO III</u>	
- TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	3.1
III.1 - MATERIAIS USADOS NAS EXPERIÊNCIAS ..	3.1
III.2 - MATERIAIS AUXILIARES	3.4
III.3 - EQUIPAMENTOS E DISPOSITIVOS	3.4
III.4 - TÉCNICAS DE REFINO DE GRÃO	3.11
III.4.1 - Método Químico	3.11
III.4.2 - Método Mecânico	3.12
III.5 - PARÂMETROS INVESTIGADOS	3.13
III.5.1 - Latão 70-30	3.13
III.5-2 - Latão 65-34 (Chumbo)	3.14
III.6 - MEDIDAS DE TEMPERATURAS	3.14
III.7 - ROTINA UTILIZADA DURANTE A RETENÇÃO DO LÍQUIDO	3.16
III.8 - MEDIDA DO GRAU DE REFINO	3.17

	III.9 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISES MACROGRÁFICA E MICROGRÁFICA	3.17
	III.9.1 - Análise Macrográfica	3.17
	III.9.2 - Análise Micrográfica	3.19
	III.10 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA ENSAIOS DE DUREZA E LIMITE DE RESISTÊNCIA	3.19
	III.10.1 - Dureza	3.19
	III.10.2 - Limite de Resistência	3.21
	REFERÊNCIAS	3.23
<u>CAPÍTULO IV</u>	- RESULTADOS E DISCUSSÕES	4.1
	IV.1 - RESULTADOS OBTIDOS NO ESTÁGIO DE SOLIDIFICAÇÃO	4.1
	IV.1.1 - Resultados Preliminares	4.1
	IV.1.2 - Resultados Definitivos	4.3
	IV.1.2.1 - Efeito da Porcentagem do Refinador de Grão e do Superaquecimento na Estrutura Bruta de Solidificação do latão 70-30	4.3
	IV.1.2.2 - Efeito da Porcentagem do Refinador de Grão e do Superaquecimento na Estrutura Bruta de Solidificação do latão 65-34 (Chumbo)..	4.10
	IV.1.2.3 - Análise da Microestrutura Resultante	4.15
	IV.2 - RESULTADOS OBTIDOS NO ESTÁGIO DE ANÁLISE DE PROPRIEDADES MECÂNICAS ...	4.18
	IV.2.1 - Limite de Resistência à Tração	4.18
	IV.2.2 - Dureza	4.28
	REFERÊNCIAS	4.38
<u>CAPÍTULO V</u>	- CONCLUSÕES	5.1
<u>CAPÍTULO VI</u>	- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	6.1

<u>APÊNDICE 1</u>	- PASSAGENS ALGÉBRICAS REFERENTES À NUCLEAÇÃO	A.1.1
<u>APÊNDICE 2</u>	- RELAÇÃO ENTRE AS ENERGIAS INTERFACIAIS E O ÂNGULO DE CONTATO NA NUCLEAÇÃO HETEROGÊNEA	A.2.1
<u>APÊNDICE 3</u>	- ROTINA UTILIZADA NAS MEDIDAS DE TAMANHO DE GRÃO	A.3.1
<u>APÊNDICE 4</u>	- REPETIBILIDADE DAS MACROGRAFIAS DO LATÃO 70-30	A.4.1
<u>APÊNDICE 5</u>	- REPETIBILIDADE DAS MACROGRAFIAS DO LATÃO 65-34 (CHUMBO)	A.5.1

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A tecnologia metalúrgica apresenta hoje em dia processos e métodos de refinamento de grão de uma gama bastante grande de metais¹. Entretanto não se pode afirmar quais as indústrias de fundição se utilizam frequentemente de tais técnicas. Na verdade, o emprego massivo de técnicas de refino de grão se encontra localizado para o Alumínio e suas ligas e para os aços em geral.

O controle do tamanho de grão de fundidos é uma consideração importante para lingotes fundidos tratados e trabalhados ou peças, porque há uma influência considerável do tamanho de grão sobre suas propriedades físicas e químicas^{2, 3, 4}.

Existe um preconceito generalizado e tradicionalmente aceito de que os produtos solidificados por fundição ou lingotamento apresentam qualidade metalúrgica inferior à dos produtos conformados mecanicamente por forjamento ou extrusão. Essa conceituação errônea, certamente válida há três ou quatro décadas, ainda persiste por causa do elevado grau de empirismo que caracteriza a tecnologia utilizada pela maioria das fundições industriais⁵.

Talvez isso se explique porque, embora a tecnologia de fundição seja empregada desde 3.500 AC, na China, a solidificação dos metais só foi considerada objeto de pesquisa na década de 40 deste século, apesar de, com excessão de poucas peças sinterizadas por metalurgia do pó, todos os produtos metálicos passarem pelo processo de solidificação durante seu histórico de fabricação⁵.

Mas, atualmente, grande parte dos conceitos, técnicas e métodos desenvolvidos pela pesquisa de solidificação de metais, pode ser transferida para escala industrial, com evidente aperfeiçoamento da qualidade de peças fundidas ou de lingotes, particularmente através do refino de grão da estrutura bruta de solidificação.

As peças fundidas e os lingotes, solidificados de maneira convencional, apresentam uma estrutura típica que se caracteriza por uma acentuada heterogeneidade de tipos e tamanhos de grãos.

A estrutura final de peças ou lingotes tratada e trabalhada poderia apresentar um efeito de engrossamento no tamanho de grão, mas no primeiro caso a estrutura seria, pelo menos, mais homogênea e no segundo caso, o lingote geralmente apresentaria melhor trabalhabilidade. De qualquer maneira, um grande número de casos de peças trabalhadas, cujas estruturas de grãos fundidos foram originalmente refinados, apresentam melhores propriedades mecânicas ⁶.

Conseqüentemente, este assunto tem sido extremamente investigado, principalmente para Alumínio e suas ligas e aços em geral. Apesar destes esforços, poucas informações podem ser conseguidas para o Cobre e suas ligas. Isto pode ser em decorrência, da relativamente menor aplicação na prática do Cobre e suas ligas, quando comparados com Alumínio e ligas e os aços.

Para o caso particular do Cobre e suas ligas, existe uma falsa idéia de que ao se refinar suas estruturas estar-se-ia afetando negativamente suas propriedades de maneira geral. Além disso, a literatura relativamente escassa na qual resultados exploratórios sobre o assunto, deveriam ser encontrados, é bastante vaga deixando um grande campo em potencial para eventuais estudos do assunto ^{1, 6, 7, 8, 9}.

Dentre os diversos eventuais refinadores de grãos do Cobre e suas ligas, destacam-se como os mais importantes apontados na literatura ¹ os nitretos ou boretos de transição, boreto de Ferro e o Ferro metálico inoculado frequentemente na forma de ligamãe.

É objetivo do presente trabalho, verificar a possibilidade de refinar estrutura dos latões 70-30 e 65-34 (Chumbo) ambos com pureza comercial, pela inoculação pura e simples do Ferro metálico na forma de pó também com pureza comercial e normalmente utilizado na fabricação de peças sinterizadas. Objetiva-se também, analisar a influência do diâmetro médio de grão e da porcentagem do pó de Ferro inoculado sobre o limite de resistência à tração, a dureza e o alongamento. A influência da temperatura de vazamento será mantida como parâmetro, com a finalidade de explorar o valor prático já utilizado tradicionalmente em fundição (10% acima das temperaturas de fusão), e verificar se o mesmo se mantém como ótimo.

REFERÊNCIAS

- [1] HUGHES, I.C.H. - Solidification and Structure of Castings, Progress in Cast Metals, pag. 1-53, Nov. 1971.
- [2] GOULD, G.C., FORM, G.W. and WALLACE, J.F. - Grain Refinement of Copper, AFS Transaction, 68:258, 1960.
- [3] CIBULA, A. - Foundry Trade Journal, 93:695, 1952.
- [4] PONTES, P.S., GALIZA, J.A., ROBERT, M.H. and CUPINI, N.L. - Development of a New Aluminium Grain Refiner Based on a Niobium Composite. Conference "Solidification Technology in the Foundry and Casthouse", University Warwick, Warwick, Sep. 1980.
- [5] PRATES, M. - Refino de Grão de Fundidos e de Lingotes, Máquinas e Metais, pag.40, Out. 1975.
- [6] IRVINE, K.J., PICKERING, F.B. and GLADMAN, T. - J. Iron and Steel Inst., pag.161, Feb. 1967.
- [7] CIBULA, A. - Grain Control in Solidification Process, Metals and Mineral Trust, pag.22, Mar. 1969.
- [8] KONDIC, V. - The Origin and Significance of Grain Structure in Sand Castings, The British Foundryman, pag.542, Dec. 1959.
- [9] DAVIES, D.W. and LLOYD, K. - Effect of Iron Content in Sand Cast Complex Brass BS. 1400:HTB.I, The British Foundryman, pag. 112, Mar. 1966.

CAPÍTULO II

PRINCÍPIOS BÁSICOS DE SOLIDIFICAÇÃO E REFINO DE GRÃO

II.1 - TEORIA DA NUCLEAÇÃO

A teoria mais aceita que explica a solidificação dos metais é aquela em que tal fenômeno se processa em duas etapas sucessivas: nucleação e posterior crescimento do sólido. Assim sendo, o termo nucleação pode ser definido como o fenômeno pelo qual a fase sólida surge de maneira estável no seio da fase líquida, sob a forma de pequenos núcleos, dando início ao processo de solidificação. Em seguida, nucleada a fase sólida, o crescimento do sólido se dará, originando os grãos cristalinos.

Durante a solidificação, o núcleo sólido formado cresce até que toda a massa líquida tenha se solidificado.

O fenômeno da nucleação pode se dar por:

Nucleação homogênea

Nucleação heterogênea

A nucleação homogênea é aquela na qual a fase sólida surge na forma de núcleo em meio a fase líquida, sem que haja interferência ou contribuição energética de elementos ou agentes estranhos ao sistema.

A nucleação heterogênea considera a formação da fase sólida com o auxílio energético de agentes estranhos ao sistema. Tais agentes podem ser partículas de impurezas, paredes do molde ou lingoteiras, inoculantes propositadamente adicionadas ao metal líquido previamente ao vazamento (refinadores de grão).

II.1.1 - Nucleação Homogênea

Considere-se um sistema no qual não se tem efeitos elétricos, magnéticos, químicos e gravitacionais. A entalpia é definida para este sistema como sendo a soma entre sua energia interna (U) e sua energia devida ao trabalho de expansão ou contração (pV), onde (p) e (V) são, respectivamente, pressão e volume do sistema.

Por outro lado, a entropia (S) pode ser conceituada como sendo uma propriedade que caracteriza o grau de ordem ou de desordem do sistema. A energia livre total (G) é definida por:

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

Considere-se a variação da energia livre total com a temperatura. Para um aumento da temperatura tem-se um aumento de entalpia (H) e da entropia (S). Contudo, a variação do produto (TS) é preponderante em relação à variação de (H)¹, o que leva a uma diminuição da energia livre total (G)² conforme ilustra o gráfico da Figura II.1. A diferença entre a energia livre das fases presentes no sistema, sobre uma isoterma, é dado por:

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

No equilíbrio das fases sólida e líquida tem-se que $\Delta G = 0$, o que define o "ponto de fusão" (T_f). Em outras temperaturas (T) a fase em equilíbrio é aquela que apresenta a menor energia livre. A quantidade de energia que se deve fornecer para ocorrer a transformação de estado é igual à diferença entre as energias livres das fases (ΔG), que é a "força motriz" necessária para a transformação. Considere-se a variação de energia livre (ΔG) que ocorre quando um embrião esférico de raio médio (r) se forma no metal líquido. Haverá uma variação de energia livre associada com a diferença da energia livre de volume dos átomos do sólido e do líquido, além da energia livre de superfície relativa aos átomos que ocupam a região de transição entre sólido e líquido. A variação da energia livre total (ΔG) que ocorre com a formação de um embrião é dada por:

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

onde:

- γ_{SL} = energia livre de superfície sólido/líquido
 ΔG_V = energia livre de volume (Para valores acima do ponto de fusão ΔG_V é positivo e abaixo é negativo).

T_f = Temperatura da Transformação Sólido / Líquido.

ΔT = Superesfriamento Abaixo de T_f .

ΔG = Queda da Energia Livre na Transformação Líquido / Sólido.

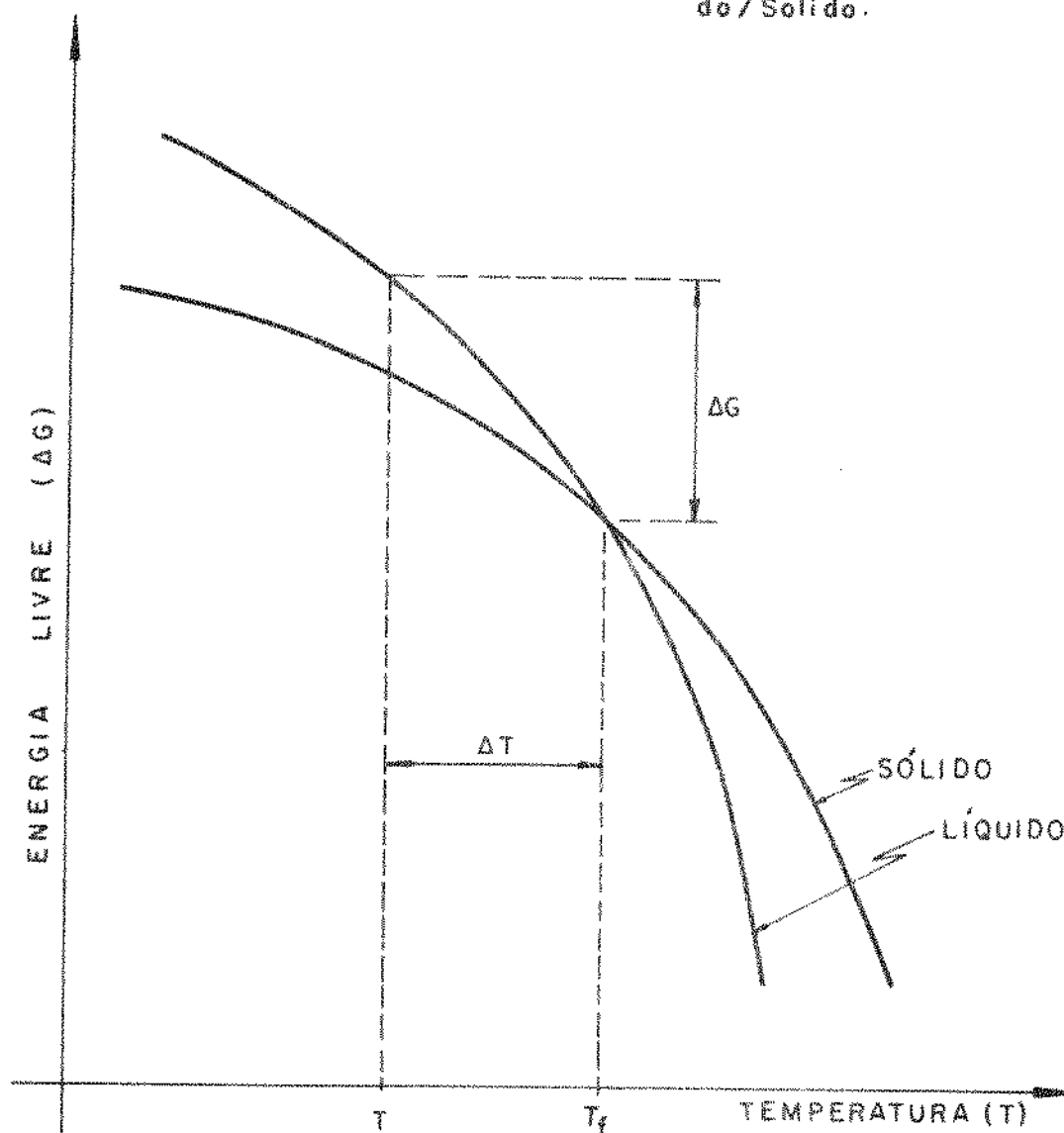


Figura II.1 - Curvas de energia livre das fases líquida e sólida de um metal, mostrando a estabilidade relativa de ambas em torno do ponto de fusão (T_f).

A variação da energia livre total (ΔG) para o embrião sólido ($T < T_f$) pode ser então representada conforme Figura II.2, onde se observa a existência de um raio "crítico" (r_c) para o qual se define a existência de um "embrião" sempre que o grupo de átomos ordenados apresentam-se em forma esférica com raio $r < r_c$, e que portanto tende a voltar à forma atômica desordenada.

Por outro lado, define-se a existência de um "núcleo" sempre que o grupo de átomos ordenados apresenta-se na forma esférica com $r > r_c$ que, portanto, adquire condições de crescimento dentro do líquido.

O valor do raio crítico pode ser encontrado diferenciando-se a equação (II.3) (Vide Apêndice 1), donde:

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

Pode-se, entretanto, mostrar que

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

onde (L_f) é o calor latente de fusão, e (ΔT) é o intervalo de temperatura entre o ponto de fusão e a temperatura da transformação, conhecido por "superesfriamento" (Figura II.1). Substituindo-se o valor de (ΔG_V) da equação (II.5) na equação (II.4), tem-se:

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

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

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

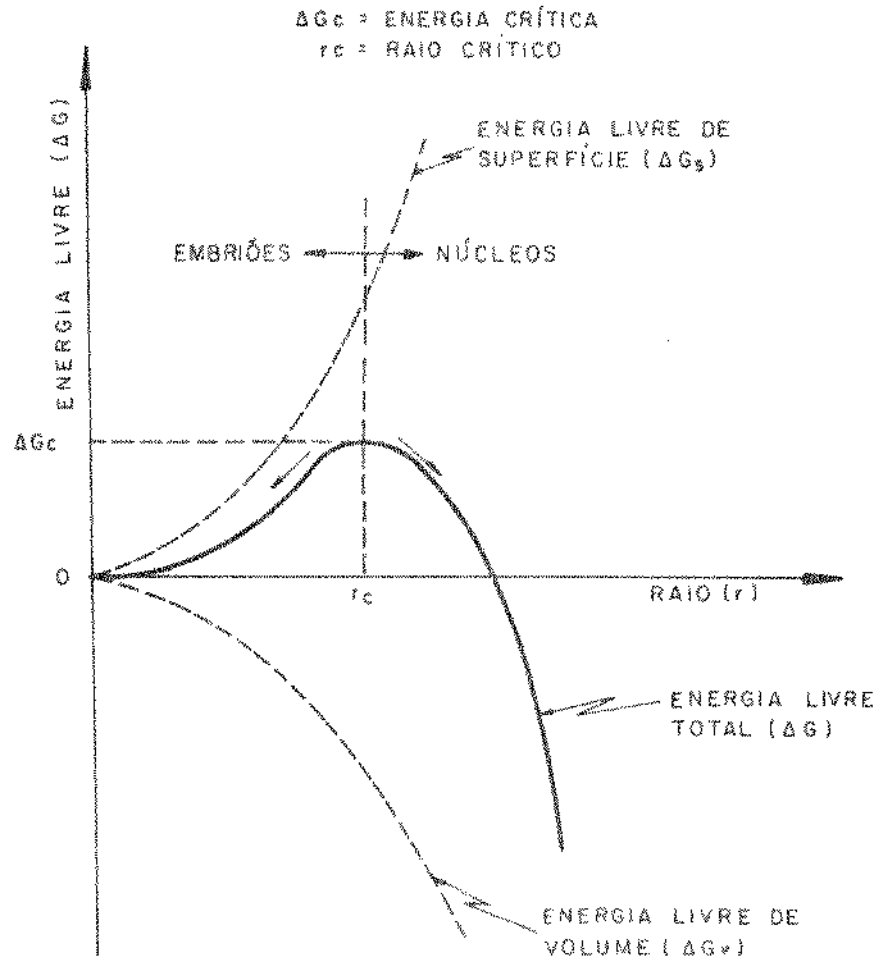


Figura II.2 - Curva de variação da energia livre em função do tamanho do embrião esférico do sólido no interior do líquido para temperatura $T < T_f$.

As equações (II.6) e (II.7) demonstram que tanto o raio crítico (r_c) como a energia crítica (ΔG_c), diminuem à medida que aumenta o superesfriamento (ΔT), fato este que se encontra ilustrado na Figura II.3.

Considerando-se o valor do raio do núcleo crítico (r_c) em um sistema constituído de metal líquido ao qual são dadas condições de solidificação, probabilisticamente ter-se-ã partículas com raios $r > r_c$ que conseguem sobreviver, e adquirem a condição de núcleos da fase sólida para crescerem de forma estável em meio à fase líquida, enquanto que partículas com raios $r < r_c$ não têm condições de sobrevivência e se diluem.

A quantidade de núcleos sólidos que surgem em meio à fase líquida é uma consequência importante do fenômeno da nucleação homogênea³. Essa informação pode ser dada pela frequência ou intensidade de nucleação (I), parâmetro que traduz a quantidade de núcleos que aparecem por unidade de volume do metal líquido e na unidade de tempo (núcleos/cm³/S).

Turnbull e Fisher⁴ desenvolveram uma expressão que permite calcular a frequência da nucleação (I):

$$I = \frac{NkT}{h} \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_c}{kT}\right) \quad (\text{II.8})$$

onde:

- N = número de Avogadro
- h = constante de Plank
- K = constante de Boltzmann
- Q = energia de ativação para difusão de átomo através da superfície líquido/sólido em formação
- ΔG_c = energia livre crítica.

Substituindo a equação (II.7) na equação (II.8), tem-se:

$$I = \frac{NkT}{h} \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \exp\left[-\frac{16\pi \gamma_{SL}^3 T_f^2}{3L_f^2 (\Delta T)^2 kT}\right] \quad (\text{II.9})$$

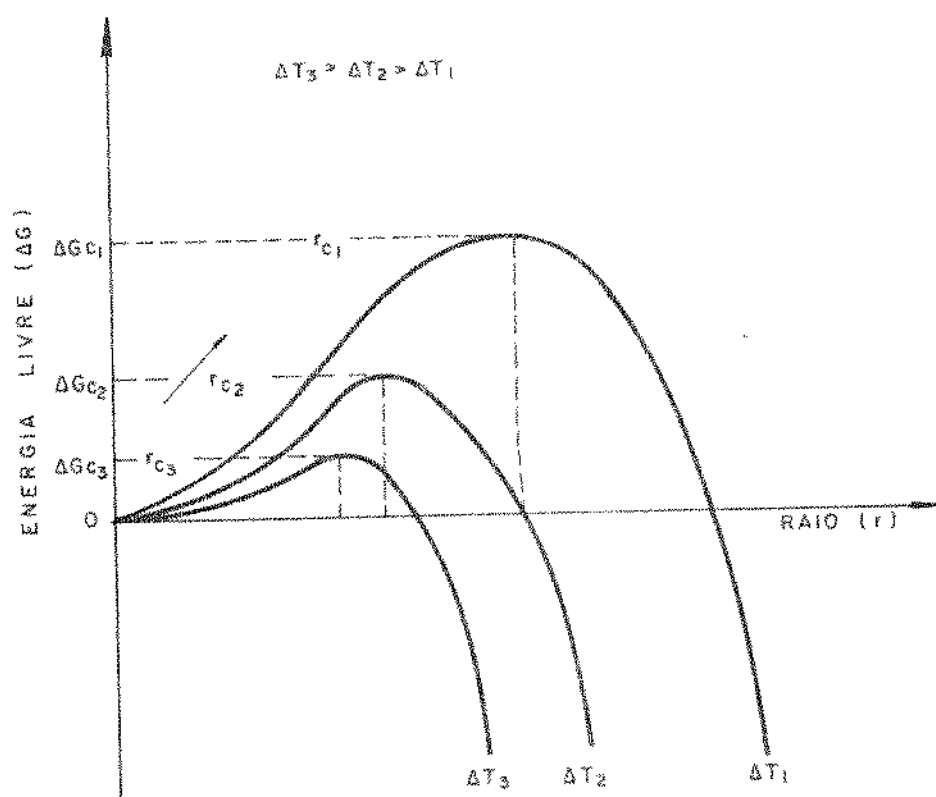


Figura II.3 - Influência do superesfriamento térmico sobre o raio crítico e sobre a energia livre crítica.

Turnbull⁵, anos mais tarde propôs uma equação essencialmente equivalente à equação (II.9). Para tanto, ele considerou o metal líquido como sendo uma solução ideal de embriões de tamanhos variados, chegando à equação,

$$I = B_1 \frac{D_L}{D_{Lf}} \exp \left(- \frac{16\pi \gamma_{SL}^3 T_f}{3L_f^2 (\Delta T)^2 K T} \right) \quad (\text{II.10})$$

onde (D_L) é o coeficiente de difusão do líquido e (D_{Lf}) é o coeficiente de difusão para o ponto de fusão. (B_1) depende do tamanho do núcleo crítico e da energia de superfície mas pode ser considerado uma constante para metais⁶.

As equações (II.9) e (II.10) podem ser dispostas na forma gráfica em função do superesfriamento térmico, conforme mostra a Figura II.4, revelando a existência de um superesfriamento máximo e característico, que corresponde a cerca de 20% da temperatura de fusão, no caso dos metais.

II.1.2- Nucleação Heterogênea

Na prática, os metais normalmente superesfriam muito menos que o previsto pela teoria de nucleação homogênea. Experimentalmente, encontra-se que metais ou ligas nucleiam a temperaturas muito próximas da temperatura de fusão. Esta discrepância é atribuída à presença de superfícies apropriadas que, em contato com o líquido, atuam como agentes nucleantes (impurezas, paredes do molde, etc).

A nucleação heterogênea ocorre com a participação de agentes estranhos ao sistema, denominados substratos ou agentes nucleantes. Tais substratos agem no sentido de facilitar a produção de núcleos, oferecendo suas energias de superfície na interface com o metal. A Figura II.5 ilustra esquematicamente a participação de um substrato na formação do núcleo.

A nucleação heterogênea estudada por Turnbull⁷ e Volmer⁸, considera a formação de uma calota esférica de sólido sobre uma superfície plana do substrato, modelo este mostrado no esquema da Figura II.5.

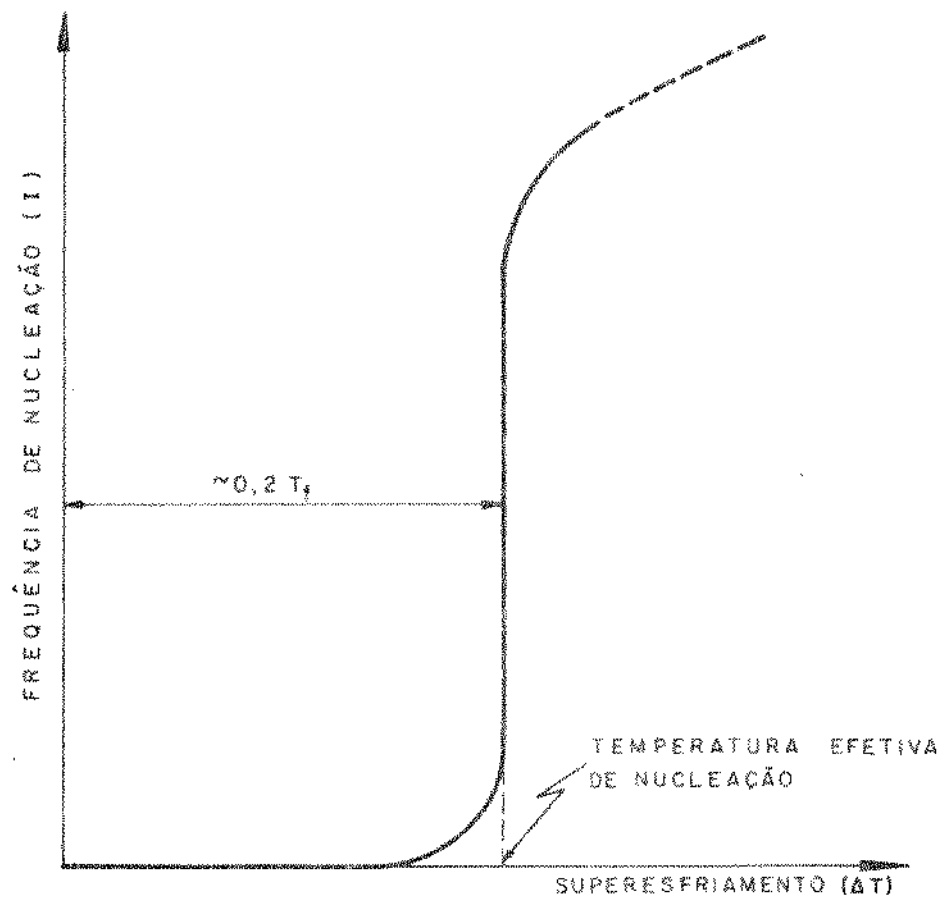


Figura II.4 - Dependência da frequência de nucleação em função do superesfriamento térmico do líquido na nucleação homogênea de metais.

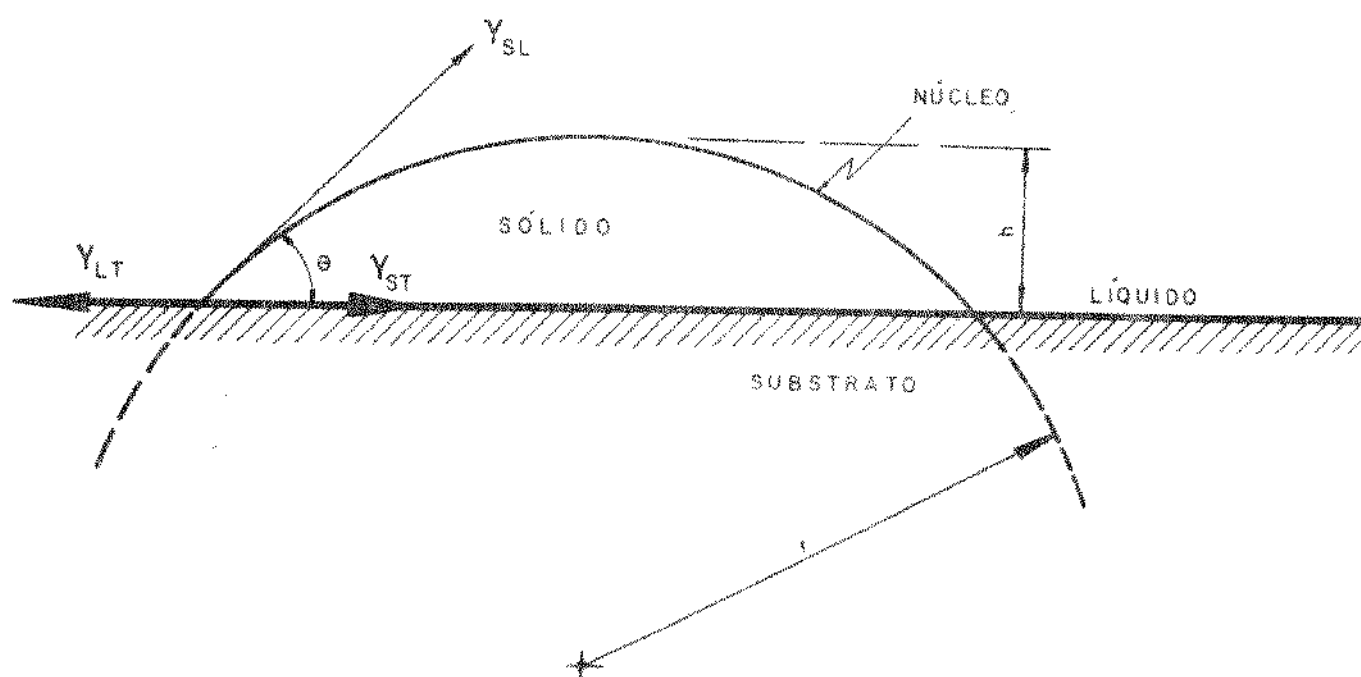


Figura II.5 - Formação de um núcleo heterogêneo sobre um substrato, mostrando o ângulo de molhamento e as tensões superficiais envolvidas.

Um importante parâmetro a ser considerado é o ângulo de contato - ângulo de molhamento - existente entre o substrato e o sólido formado. O termo molhamento traduz o grau de afinidade físico-química que existe entre o metal e o substrato.

Pode-se provar, utilizando-se do "método dos trabalhos virtuais"⁹ (Veja Apêndice 2), que:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{LT} - \gamma_{ST}}{\gamma_{SL}} \quad (\text{II.11})$$

onde:

$$\begin{aligned} \gamma_{SL} &= \text{tensão sólido/líquido} \\ \gamma_{ST} &= \text{tensão sólido/substrato} \\ \gamma_{LT} &* \text{tensão líquido/substrato.} \end{aligned}$$

Quanto menor o valor do ângulo θ , mais eficiente é o molhamento do substrato pelo líquido e maior será a contribuição da energia superficial do substrato na nucleação da fase sólida.

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

Por processo análogo ao de nucleação homogênea, a energia crítica para nucleação heterogênea é dada pela seguinte expressão:

$$\Delta G_V = \frac{4\pi \gamma_{SL}^3 T_f^2}{3(L_f \Delta T)^2} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \quad (\text{II.12})$$

Pode-se estabelecer uma relação entre as energias críticas da nucleação heterogênea e da nucleação homogênea combinando-se as equações (II.12) e (II.7), o que resulta em:

$$\frac{\Delta G_C \text{ Het.}}{\Delta G_C \text{ Hom.}} = \left(\frac{\Delta T_{\text{hom.}}}{\Delta T_{\text{het.}}} \right)^2 f(\theta) \quad (\text{II.13})$$

onde:

$$f(\theta) = \frac{1}{4} (2 - 3 \cos\theta + \cos^3\theta) \quad (\text{II.14})$$

Todavia $0 \leq f(\theta) \leq 1$ quando $0^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$ respectivamente, portanto:

$$0 \leq \Delta G_{\text{cHet.}} \leq \Delta G_{\text{cHom.}} \quad (\text{II.15})$$

A desigualdade (II.15) mostra que a nucleação heterogênea é energeticamente mais favorável que a nucleação homogênea, isto é, a energia crítica é tanto menor quanto maior for o ângulo de molhamento. Assim sendo:

$$\Delta G_{\text{cHet.}} \leq \Delta G_{\text{cHom.}} \quad (\text{II.16})$$

Desta forma, conclui-se que a nucleação homogênea pode ser encarada como o caso limite da nucleação heterogênea para um ângulo de molhamento máximo de 180° , condição essa em que o substrato não apresenta afinidade ou interação energética com o metal, já que:

$$\theta = 180^\circ \rightarrow f(\theta) = 1 \quad (\text{II.17})$$

Da observação da equação (II.13) nota-se que a boa performance de um substrato em promover a nucleação heterogênea às custas de baixos teores energéticos depende somente do ângulo de contato com o metal líquido a ser solidificado. Entretanto, outros fatores existem que concorrem para o desencadeamento da nucleação heterogênea.

A Figura II.6 mostra um sumário das características exigidas por um bom substrato de nucleação heterogênea.

Na prática, a possibilidade de se estimular a nucleação pela presença de substratos é utilizada através de agentes refinadores de grãos estruturais em fundição de peças ou lingotes onde tal efeito é frequentemente desejado. Este fato tem gerado grande quantidade de trabalhos de pesquisa voltados para refino de grão por estímulo do fenômeno de nucleação. Um dos meios mais comuns de

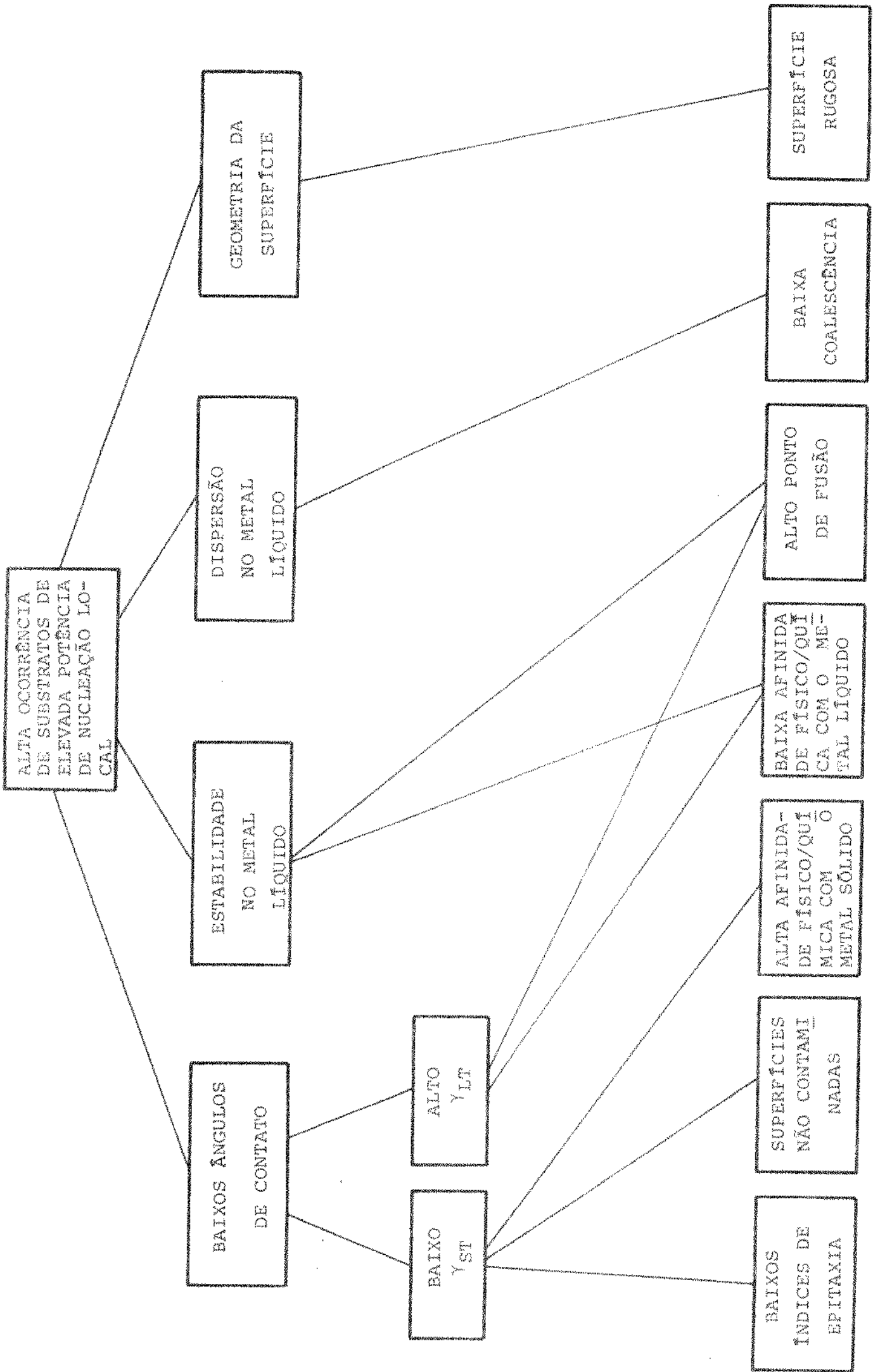


Figura II.6 - Características para eficientes substratos de nucleação.

se estimular a nucleação é através da adição de agentes refinadores ao metal líquido. Tais agentes refinadores podem ser inoculados ao metal através de ligas mãe, ou na forma de pós ou ainda na forma de compostos, que, reagindo com o próprio metal ou componentes nele presentes, venham a formar o substrato de nucleação.

De maneira análoga ao procedimento adotado para a determinação da frequência de nucleação homogênea, para a nucleação heterogênea tem-se que¹⁰:

$$I = \frac{NKT}{h} \exp \left(- \frac{Q}{KT} \right) \exp \left(- \frac{\Delta G_V}{KT} \right) \quad (\text{II.18})$$

Substituindo a equação (II.12) na equação (II.18), tem-se:

$$I = \frac{NKT}{h} \exp \left(- \frac{Q}{KT} \right) \exp \left[- \frac{4\pi \gamma_{SL}^3 T_f^2}{3(L_f \Delta T)^2 KT} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \right] \quad (\text{II.19})$$

A influência do ângulo de molhamento (θ) na equação (II.19) se reflete num menor valor da energia livre crítica (ΔG_C) a qual gera altas frequências de nucleação às custas de pequenos superaquecimentos. Tal fato é evidenciado através da Figura II.7⁹.

II.2 - ESTRUTURAS DE CRESCIMENTO E SEUS MECANISMOS

Sob as condições normais de obtenção de fundidos e lingotes, a macroestrutura é de grande importância considerando-se as propriedades dos materiais, principalmente as propriedades mecânicas, que são dependentes do tamanho e da forma dos grãos cristalinos, conceituados como sendo a unidade cristalográfica do metal sólido. As peças solidificadas apresentam uma estrutura típica caracterizada por uma grande heterogeneidade de formas e tamanhos de grãos. A presença de zonas diferenciadas e suas heterogeneidades físicas e químicas conduzem à variação de propriedades que são, em geral prejudiciais ao fundido ou ao material acabado.

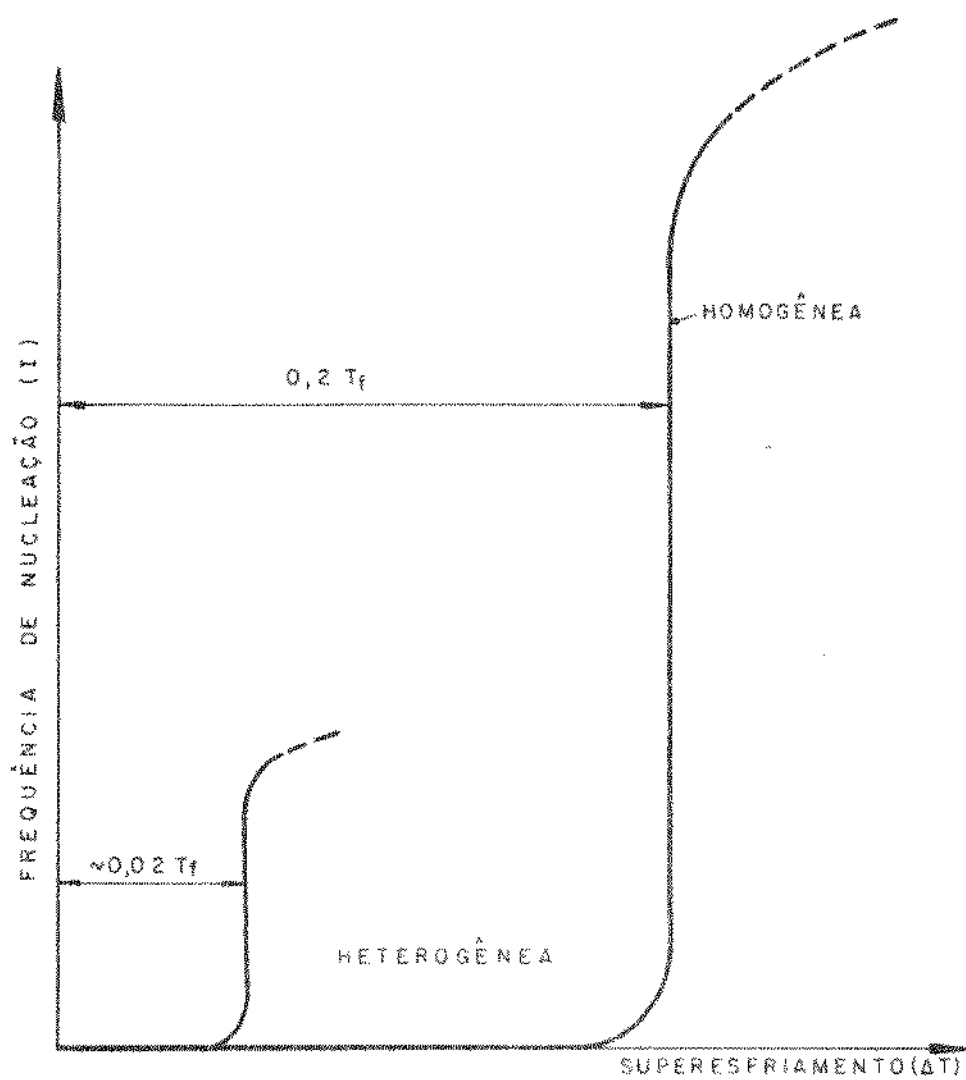


Figura II.7 - Frequências relativas de nucleação homogênea e heterogênea com o superesfriamento.

Na grande maioria dos materiais policristalinos, três zonas estruturais distintas com grãos de forma e tamanho distintos podem ser identificados, conforme ilustra a Figura II.8.

Tais zonas estruturais são:

Zona Coquilhada - formada por uma camada periférica de grãos equiaxiais finos.

Zona Colunar - formada por grãos alongados que se alinham paralelamente à direção do fluxo de calor.

Zona Equiaxial - uma região central formada por grãos cristalinos sem orientação preferencial e de dimensões relativamente grandes quando comparados com os grãos coquilhados.

II.2.1. Formação da Zona Coquilhada

Os grãos coquilhados são nucleados sobre ou próximo às paredes do molde, e tal nucleação, não só pela presença das paredes do molde, mas também pela presença eventual de partículas estranhas ao líquido, é heterogênea, fato este observado através dos superesfriamentos que ocorrem nesta região durante o processo⁹.

A zona coquilhada tem como característica um número muito grande de grãos concentrados em fina camada proveniente da alta frequência da nucleação diante do choque térmico entre o metal superaquecido e a parede do molde.

A primeira explicação da formação da zona coquilhada se deve à Renzel¹¹, Walker¹² e Chalmers¹³ e foi baseada em termos de "nucleação copiosa", suscetível de ocorrer termicamente nas regiões, bruscamente superesfriadas nas proximidades das paredes do molde com a presença de partículas nucleantes. Os principais fatores favoráveis à formação da zona coquilhada são: baixos superaquecimentos do metal líquido, baixas temperaturas das paredes do molde, alta potência como substrato de nucleação das paredes do molde e de partículas no líquido, e adequadas propriedades térmicas do par metal/molde.

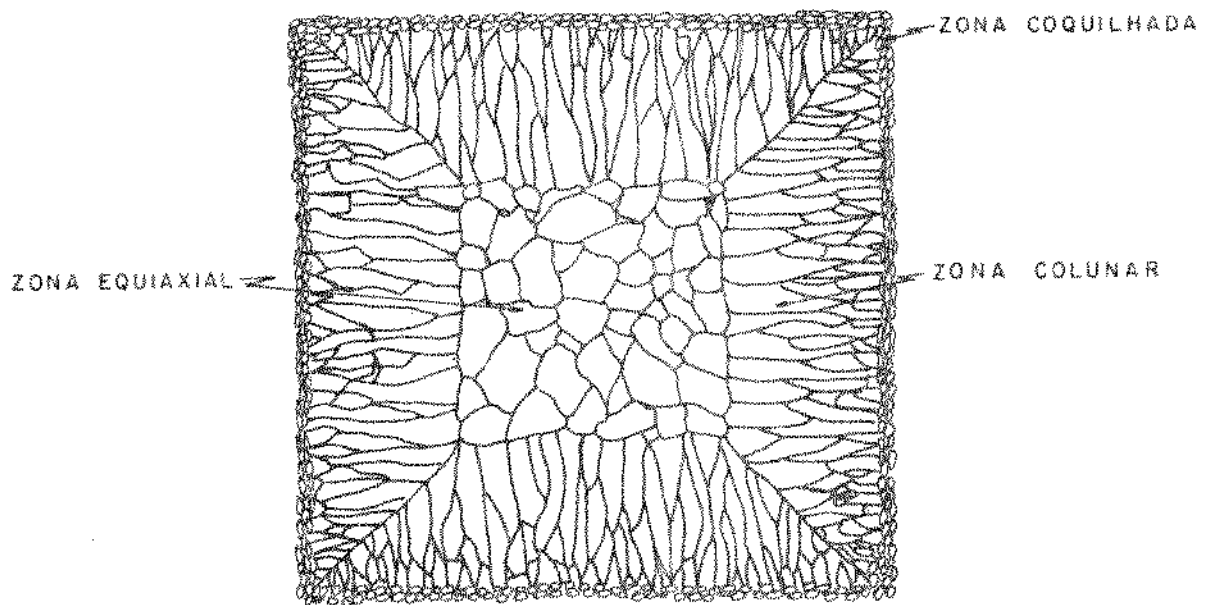


Figura II.8 - Mostra uma secção transversal de uma peça fundida, ilustrando as zonas coquilhada, colunar e equiaxial.

II.2.2 - Formação da Zona Colunar

Os grãos colunares crescem a partir dos grãos coquilhados. Tal crescimento é seletivo e depende da melhor coincidência da orientação cristalográfica preferencial do grão com a direção do fluxo de calor do sistema metal/molde. Desta forma, grãos coquilhados com orientações cristalográficas preferenciais diferentes da direção do fluxo de calor terão seu crescimento bloqueado pelos demais, que crescem paralelos entre si, merecendo a denominação de "colunares". Contudo, nem todos os grãos coquilhados são transformados em grãos colunares, e, nesta seleção, a orientação inicial de crescimento dos grãos com orientação favorável de crescimento cresce e bloqueia o crescimento daqueles desfavoravelmente orientados. A Figura II.9 mostra a transição entre zona coquilhada e colunar de um lingote.

O comprimento relativo (percentual) da zona colunar depende muito do superaquecimento ao vazamento e do metal ou liga³. A Figura II.10 mostra esquematicamente esta afirmação.

Existem evidências de que os cristais colunares persistirão crescendo longitudinalmente até que as condições do processo tornem favorável o surgimento de cristais equiaxiais. Em resumo, o controle do crescimento da zona colunar se faz normalmente por meio de seu bloqueio por grãos equiaxiais centrais.

II.2.3- Formação da Zona Equiaxial

O surgimento da zona equiaxial em peça fundida é explicada através de várias teorias, as quais sugerem a presença de vários mecanismos de formação de estruturas. Desta forma, os mesmos mecanismos responsáveis pela formação da zona equiaxial, quando convenientemente ativados, levarão à estruturas homogêneas constituídas de grãos finos equiaxiais (refino).

Esta zona localiza-se na região central da peça, com grãos cristalinos geralmente de tamanho bem maior que os grãos componentes da zona coquilhada e sua orientação é efetivamente aleatória. A formação de uma zona equiaxial extensiva é fornecida por altos teores de elementos de liga e pelo vazamento com baixos superaquecimentos, presença de partículas com elevada potência de

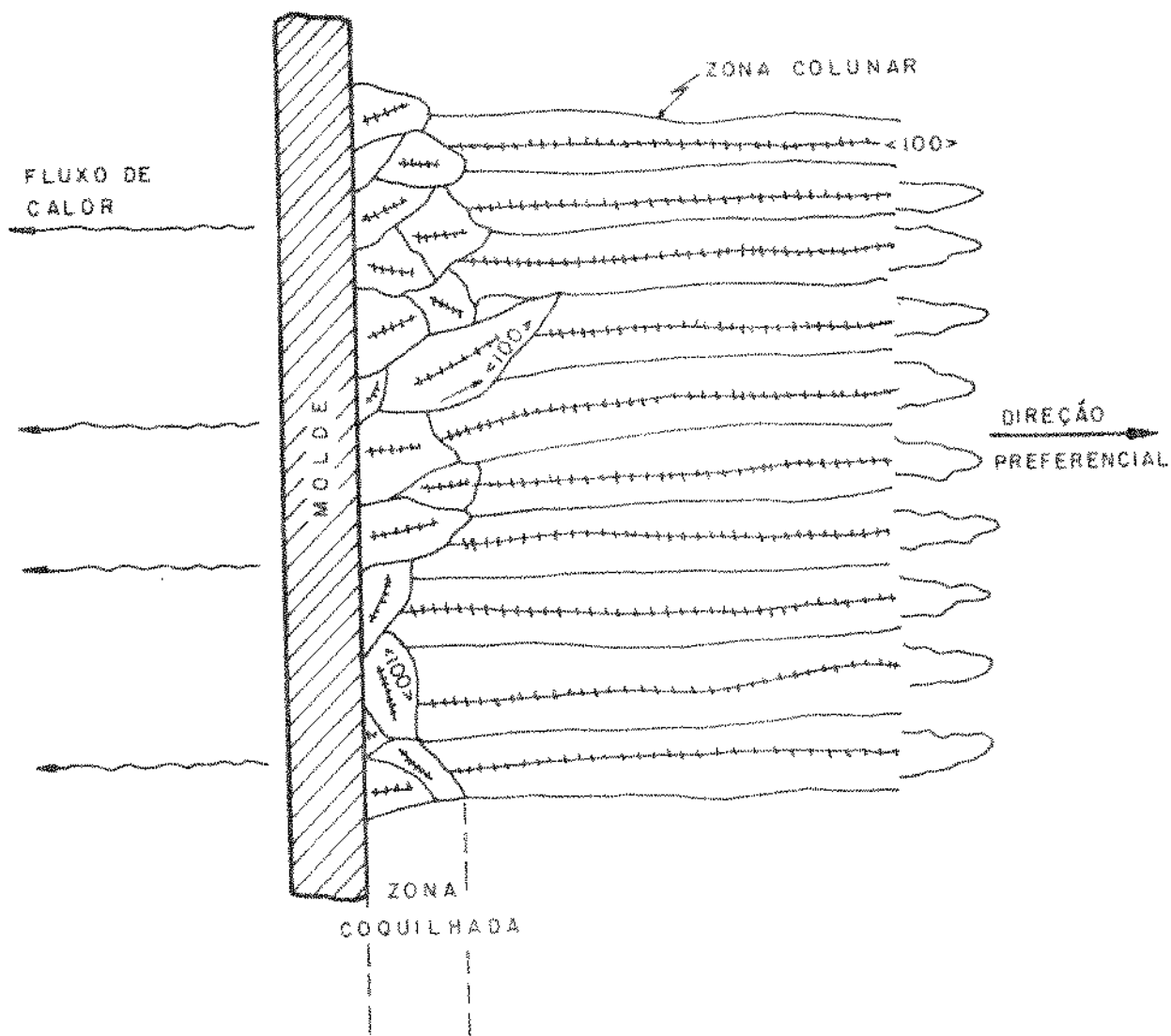


Figura II.9 - Desenvolvimento da textura preferencial entre a zona coquilhada e colunar de um lingote.

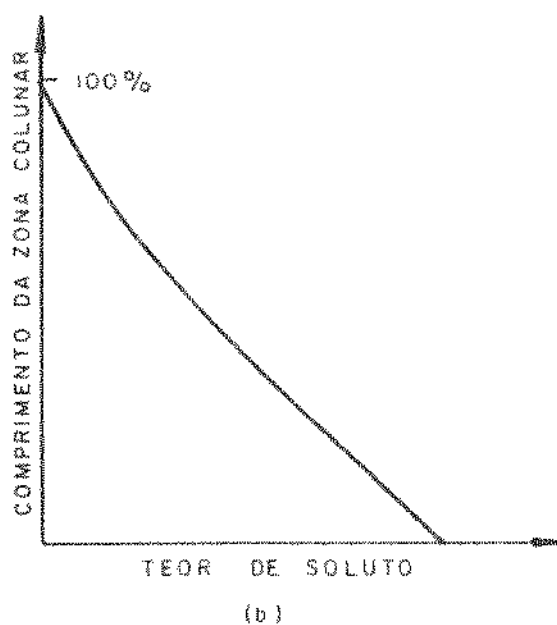
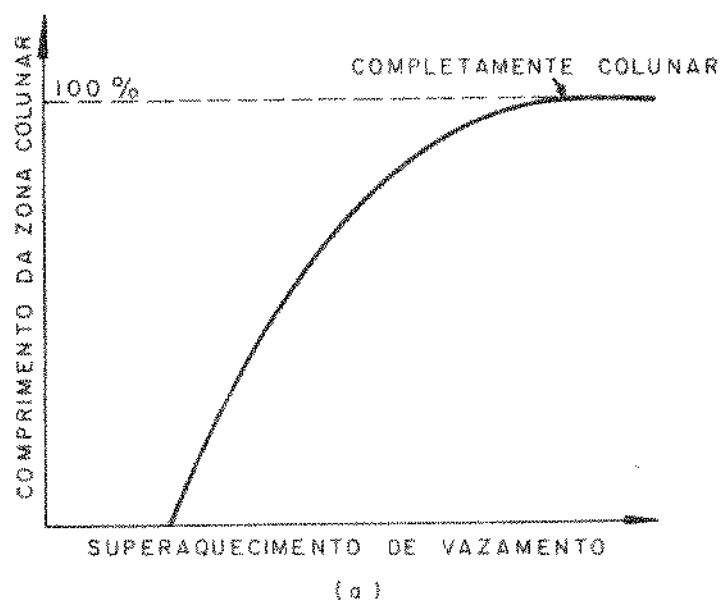


Figura II.10 - Variação esquemática do comprimento relativo (percentual) da zona em função de: (a) tempo de vazamento; (b) teor de soluto.

nucleação, baixos regimes de extração de calor do sistema metal/molde, além da dependência de fatores tecnológicos, como aplicação de massalotes e agitação no líquido, entre outros.

Para explicar a formação da zona equiaxial existem diversas teorias:

Teoria do Superesfriamento constitucional proposta por Winegard e Chalmers¹⁴

Esta teoria consiste em propor que a zona equiaxial se forme quando a evolução do processo de solidificação leva a um superesfriamento constitucional suficiente para induzir a nucleação heterogênea no seio do metal líquido adiante da interface de crescimento sólido.

O crescimento subsequente destes grãos bloqueia a zona colunar e o líquido remanescente, por suposição, solidifica-se segundo uma estrutura de grãos equiaxiais.

Teoria do "Big Bang" de Chalmers

Reconhecendo as limitações da teoria anterior, Chalmers propôs uma outra teoria para explicar a formação da zona equiaxial, que passou a ser chamada de teoria do "Big Bang" de Chalmers¹⁵. Ela propõe que os núcleos para os crescimentos de cristais colunares e equiaxiais são formados durante o superesfriamento inicial do líquido em contato com as paredes do molde. Estes núcleos poderiam então crescer como cristais colunares ou serem transportados à zona central, convertendo-se em cristais equiaxiais. A transição da zona colunar à equiaxial resultará da obstrução do crescimento colunar por uma barreira formada por grãos equiaxiais.

Teoria da Multiplicação Cristalina

A formação da zona equiaxial pelo mecanismo de multiplicação cristalina é baseada nas pesquisas feitas por Jackson e co-autores¹⁶ e O'Hara e Tiller¹⁷, onde é sugerido que este mecanismo de formação da zona equiaxial baseia-se na refusão localizada e/ou destacamento por tensões cisalhantes dos ramos secundários e terciários de dendritas do sólido existente. Estes autores sugerem que variações no crescimento ou correntes de convecção podem fun-

dir a base destes ramos de dendritas, e posteriormente estes cristais, sendo distribuídos no seio do líquido, cresceriam dando origem a uma rede de grãos equiaxiais que bloqueariam o crescimento da zona colunar.

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

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

Teoria de Southin e Rosenhain - "Showering"

A teoria de formação da zona equiaxial proposta por Southin¹⁸ segundo Rosenhain¹⁹, consiste basicamente em considerar que grãos equiaxiais podem ter sua origem também na superfície livre de lingotes. Tais núcleos se formam graças à radiação térmica e devido à maior densidade do sólido, decantam, dando origem à zona equiaxial central.

Este mecanismo é possível de ser ativado, com a finalidade de se refinar grãos. Contudo, este mecanismo apresenta também limitações no que se refere à sua ativação. Em primeiro lugar, prevê a existência de uma superfície livre pouco comum em fundição, embora frequente em lingotamento. Em segundo lugar, prevê a sobrevivência do núcleo no seio do metal líquido, embora neste caso a sobrevivência do núcleo seja limitante somente no início da solidificação.

Teoria da Nucleação Extensiva

A teoria da nucleação extensiva se baseia na formação generalizada de núcleo no seio do metal líquido, em altíssimas frequências de nucleação, tanto homogênea como heterogênea.

O mecanismo de nucleação extensiva por meio de nucleação homogênea consiste em submeter todo o metal líquido a superesfria-

mentos térmicos suficientemente elevados a ponto de desencadear o referido fenômeno da nucleação. Mesmo com uma altíssima potência de refino, o mecanismo de nucleação extensiva por nucleação homogênea não é usado na prática para o refino de grãos por fatores limitantes impostos pelo próprio fenômeno de nucleação¹.

O caso do mecanismo de nucleação heterogênea consiste em introduzir ou gerar, no seio do líquido, substratos de nucleação com a finalidade de aumentar a frequência de nucleação. Crosley e seus colaboradores²⁰ concluíram que o principal fator de controle da nucleação heterogênea está no balanço da energia interfacial entre o substrato de nucleação, o núcleo e o metal líquido. Tal escolha visa a alta potência do substrato como inoculante, o qual irá influenciar em outro fator de controle do mecanismo, que é o número de substratos disseminados no metal líquido.

Este mecanismo é um dos mais importantes na formação da zona equiaxial, principalmente quando se deseja obter uma estrutura totalmente equiaxial com grãos finos. Isto se deve ao fato de que, frequentemente, o processo de refino de grão mais usado e conhecido na prática de fundição ou lingotamento é justamente o de inoculação de refinadores de grãos, que consiste em ativar o processo de nucleação heterogênea extensivamente.

O presente mecanismo tem como grande vantagem a de ser altamente eficiente quando convenientemente ativado, formando estruturas altamente homogêneas com grãos de dimensões uniformes extremamente finos.

Algumas das desvantagens do referido mecanismo são:

- Para cada metal ou liga existe o substrato específico de nucleação heterogênea.
- O fato de introduzir no metal substratos de nucleação, mesmo em pequenas porcentagens, constitui a introdução de impurezas que podem eventualmente provocar um efeito paralelo indesejável ao de refino de grão.
- Para ativação do mecanismo são envolvidos processos de refino de grãos caracterizados por técnicas operacionais extras com relação ao procedimento normal em fundição ou lingotamento.

- A potência do substrato de nucleação não é sempre caracterizada pelos mesmos fatores.

Teoria de Cavitação

A cavitação é mais um mecanismo que pode colaborar na formação de grãos equiaxiais.

A cavitação parece ser necessária para explicar a formação de grãos finos em algumas situações em que se utiliza a vibração com altas frequências como processo de refino de grão.

A explicação mais aceita para esta afirmação é de que a pressão resultante, em uma fração de tempo muito pequena, gerada por cavitação é muito alta, podendo atingir dezenas de milhares de atmosferas²¹. Desta maneira, uma variação da pressão, seguida de uma mudança na variação do ponto de fusão pode criar condições de estabilidade de núcleos sólidos para a temperatura do metal líquido mantida.

Em recente trabalho²² pôde-se concluir que a cavitação é um fenômeno que realmente ocorre quando se submete um sistema metal/líquido que se solidifica a vibrações com altas frequências ou com altas amplitudes. Por outro lado, Southin aponta como mais uma provável fonte de núcleos a ação da cavitação erodindo o sólido em crescimento, mesmo nos casos de crescimento do sólido com frente plana.

Este é um mecanismo de pouca aplicação prática, por induzir um custo alto no processo.

II.3 - MÉTODOS E PROCESSOS DE REFINO DE GRÃO

Nas abordagens do item anterior, foram focalizados os mecanismos de formação de estruturas.

Agora resta apresentar e discutir os métodos e os processos que permitem ativar aqueles mecanismos para objetivar o refino de grão estrutural. Todavia, devido à utilização indiscriminada dos termos "métodos e processos" na indicação dos princípios em que se baseia uma determinada técnica operacional, esta será usada neste trabalho com a seguinte convenção.

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

MÉTODO DE REFINO DE GRÃO: Designar-se-á método de refinamento de grão os princípios físicos e/ou químicos nas quais os processos de refinamento de grãos se baseiam. São três os métodos existentes:

Método Mecânico

Este método se caracteriza por controlar as correntes de convecção naturais ou forçadas com o fim de quebrar mecanicamente ramos de dendritas ou provocar a erosão do sólido formado, e assim produzir fragmentações e promover a predominância da zona equiaxial. Este método é ativado por vários processos, os quais envolvem algum grau de perturbação física e diferem somente na forma em que é produzida esta perturbação. Os processos que incentivam o método mecânico são: Rotação, Oscilação e Vibração mecânica do sistema metal/molde^{22, 23}; Impacto ao sistema metal/molde²⁴; Agitação magnética ou eletromagnética^{25, 26}; Vibração ultrasônica^{27, 28}; Borbulhamento por injeção de gás²⁹; Borbulhamento por revestimento volátil^{30, 31, 32, 33}; Borbulhamento por deposição de Substâncias Voláteis "in situ"³⁴ e Geometria de Alimentadores³⁵.

Método Químico

O método químico consiste essencialmente em controlar o surgimento de substratos de nucleação no seio do metal líquido pela inoculação de nucleantes ou compostos químicos adequados, ou adição de elementos de ligas.

A adição de elementos de ligas tem a sua eficiência limitada, uma vez que implica numa mudança da composição química da liga, nem sempre desejável.

Desde que seja viável sua aplicação, a adição de inoculantes discretos ao banho do metal líquido, imediatamente antes do início da solidificação, mostra-se como um método de refinamento de grãos mais eficiente e de custo menor.

Este método é ativado por vários processos: Inoculação prévia de substratos^{36,37}; Adição de elemento de liga³⁸; Adições de ligas-mãe^{38,36}; Inoculação prévia de compostos químicos^{39,40,41}; Inoculação de substratos via recobrimento³⁵; Inoculação de compostos químicos via recobrimento (Obs. Estágio de pesquisa); Deposição de substratos "in situ" (Obs. Estágio de pesquisa); Deposição de compostos químicos "in situ" (Obs. Em estágio de pesquisa).

Método Térmico

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

Os processos existentes para ativar este método são: "Splat Cooling"⁴²; Coquilhamento direto^{35,43}; Coquilhamento em alimentadores³⁵ e Superesfriamentos altos⁴².

Os processos se baseiam na ativação do mecanismo de nucleação copiosa provocada inicialmente na zona coquilhada, mas apresentam limitações, já que as características de transferência local de calor de um fundido são primariamente determinadas pela geometria da peça.

O método térmico para utilização de refino de grão na prática é sempre utilizado em associação com um método químico ou mecânico.

A Figura II.11, mostra um quadro esquemático dos métodos e processos de refino de grão, e também estabelece as implicações existentes entre os processos e os mecanismos que são por eles ativados numa ordem provável de significância desta ativação¹.

II.4 - REFINO DE GRÃO DE METAIS E LIGAS

A experiência prática mostra que o desempenho de uma peça fundida é tanto maior quanto menor for o tamanho médio dos grãos cristalinos que a constituem, particularmente no que se refere às suas propriedades mecânicas. Daí a existência de um esforço tecnológico no sentido de que a fundição resulte de um processo de solidificação no qual a frequência de nucleação seja a mais alta possível, a fim de minimizar o tamanho dos cristais sólidos.

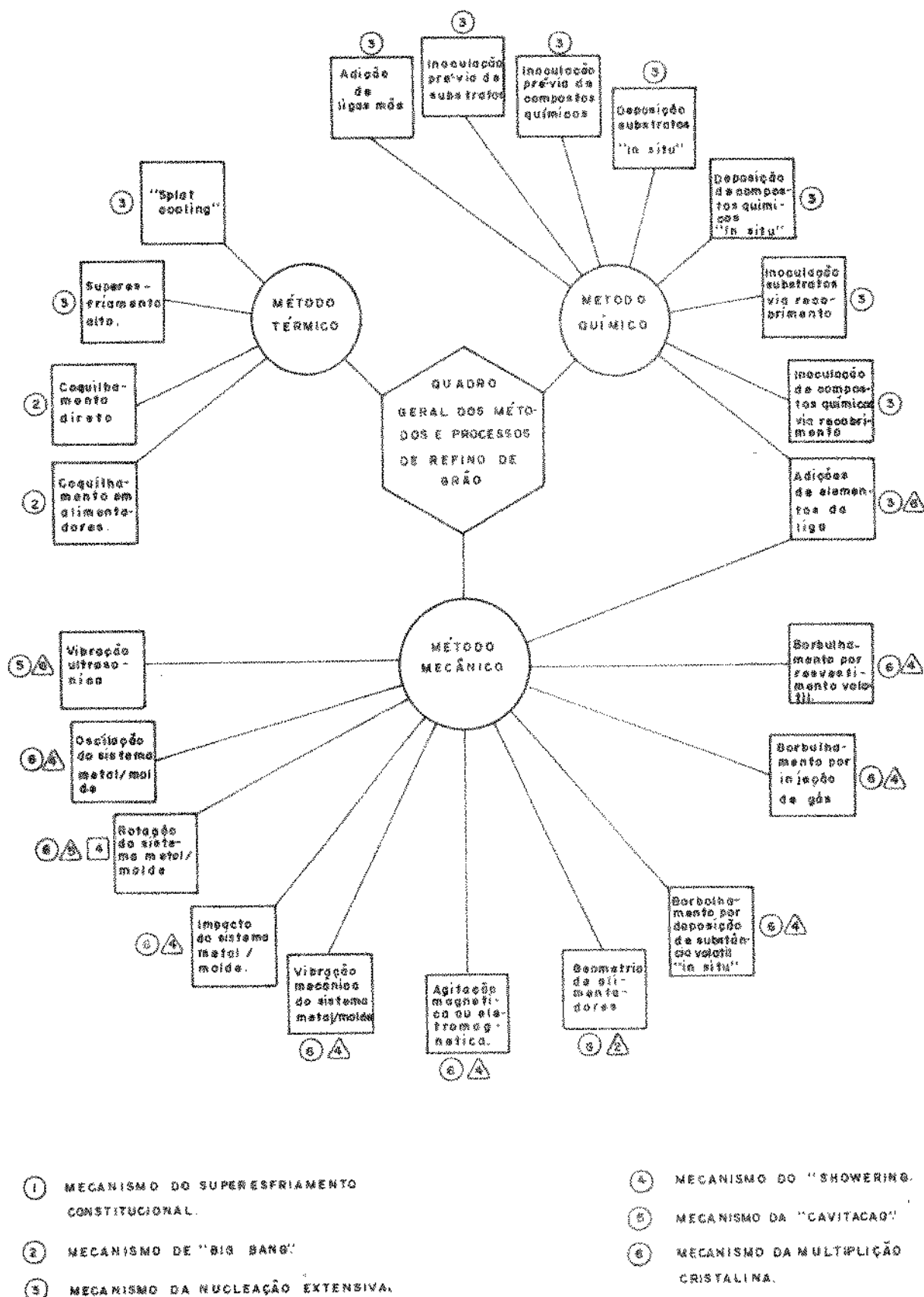


Figura II.11 - Quadro geral dos métodos e processos de refino de grão. Prováveis mecanismos ativados pelos processos. A sequência ○ △ □ indica a prioridade de ocorrência do mecanismo indicado.

Para poder controlar as estruturas de peças fundidas é necessário o conhecimento de seus mecanismos de formação para ativá-los ou não, dependendo do tipo de estrutura desejada. Estes mecanismos estão citados e descritos no item II.2 deste trabalho.

Os metais e ligas encontrados na indústria invariavelmente contêm substâncias metálicas ou não metálicas, que não são intencionalmente neles adicionadas. Estas substâncias estranhas, chamadas impurezas, frequentemente exercem um profundo efeito sobre o processo de solidificação, especialmente sobre a nucleação⁴⁴.

Metais muito puros frequentemente cristalizam em grãos colunares com uma zona equiaxial diminuta ou mesmo ausente, no centro da massa solidificada. Por outro lado, os grãos produzidos pelos metais puros fundidos, são geralmente grandes. Estas condições são acentuadas pelo superaquecimento antes do vazamento⁴⁴.

Os elementos de liga tendem a encurtar os grãos colunares, a decrescer as dimensões dos grãos equiaxiais e a decrescer as distâncias entre as hastes de dendritas sucessivas. Existem grandes diferenças no comportamento dos diversos elementos, quanto ao poder de refinar grãos e estruturas dendríticas, e nenhuma regra geral foi ainda estabelecida. Sabe-se, no entanto, que geralmente bastam baixos teores para provocar grandes resultados⁴⁴.

Dois dos principais fatores que podem afetar os processos de nucleação e crescimento, são a composição química e o gradiente de temperatura. Estes são os principais fatores que intervêm no caso de metais e ligas idealmente puros⁴⁴. No entanto, no caso de metais e ligas apenas comercialmente puros, um grande número de outros fatores costuma intervir, afetando os processos de nucleação e crescimentos em tal extensão que as estruturas brutas de fusão tornam-se muito diferentes daquelas que poderiam ser teoricamente previstas. Além disso estes fatores adicionais geralmente não agem separados, mas simultaneamente, tornando-se difícil a análise das estruturas resultantes.

Em quase todas as aplicações, com exceções de apenas algumas muito especiais, é necessário obter estruturas com grãos pequenos e equiaxiais. Tais estruturas são isotrópicas e suas propriedades são notoriamente superiores³.

II.5 - REFINO DE GRÃO DOS LATÕES

Atualmente o refino de grão de Cobre e ligas tem recebido uma grande atenção por pesquisadores, e têm sido desenvolvido processos capazes de refinar grãos de estruturas da maior parte das ligas comerciais⁴⁵. A teoria do refino de grão em ligas de Cobre é relativamente a mesma desenvolvida para ligas de Alumínio⁴⁵.

Pesquisas têm sido feitas no campo do refino de grão, principalmente para o Alumínio e suas ligas e para os aços. Apesar dos esforços neste sentido, poucas são as informações a este respeito com relação ao Cobre e suas ligas, provavelmente pela relativamente menor aplicação destes na prática, principalmente quando comparados com o Alumínio e suas ligas e com aços em geral.

Dentre os diversos eventuais refinadores de grãos de Cobre e suas ligas, os mais importantes apontados na literatura são nitretos ou boretos de transição, boreto de ferro e o Ferro metálico inoculado frequentemente na forma de ligas-mãe⁴⁶.

Entre as ligas de Cobre, os latões destacam-se como uma das mais importantes pelo fato de seu uso na prática ser bastante divulgado e ter vasta utilização em várias áreas de construções com finalidades diversificadas. Tais fatos justificam o esforço de pesquisadores na procura de introduzir melhorias na qualidade final de produtos fabricados a partir da fundição ou lingotamento dessas ligas.

A tentativa de refinar grãos de latões é apontada na literatura^{46, 47, 48}, diferentes técnicas e diferentes elementos nucleantes são citados, como responsáveis pelo refinamento de grãos dos latões e conseqüente obtenção de estruturas com grãos pequenos, melhorando suas propriedades mecânicas.

Could e co-autores⁴⁹ observaram a importância do controle do tamanho de grão em peças ou lingotes trabalhados ou fundidos, porque há uma grande influência do tamanho do grão sobre suas propriedades mecânicas e físicas. Por outro lado, um grande número de casos de peças trabalhadas, com estruturas de grãos fundidos originalmente refinados, apresentam melhores propriedades mecânicas⁵⁰.

Gould e Wallace⁴⁹, trabalhando com Cobre eletrolítico encontraram um apreciável refino de grão, em torno de 0,250 para diâmetro médio, quando ocorreu adição de Lítio e Bismuto no Cobre. Eles atribuíram um mecanismo ao refino de grão, como o superesfriamento constitucional produzido pelos elementos adicionados. Estes pesquisadores também adicionaram pó de ferro como inoculante e obtiveram uma redução apreciável no tamanho médio do grão, em torno de 0,10 mm como diâmetro médio. Outros elementos também foram testados como inoculantes, como, por exemplo, Cobalto, Tungstênio e uma grande quantidade de compostos (AlFe, AlCo, AlNi, etc). Todavia nenhum mostrou eficiência como refinador de grão.

Davies e Lloyd⁵¹ trabalhando com latão 70-30, e através da adição de ferro, inoculado no latão líquido como liga-mãe com 2% de ferro, encontraram um apreciável efeito no refino de grão. Neste trabalho, os autores estavam interessados em verificar a influência de alguns elementos como o Silício e Boro sobre o efeito do Ferro no refino de grão.

Calton e Margolis⁵² analisaram o efeito do Níquel como refinador de grão de algumas ligas à base de Cobre, bem como a influência sobre a estrutura dos elementos (Zinco, Estanho, Chumbo). Com relação às ligas de Níquel, um efeito desprezível foi observado no tamanho do grão, quando da análise da estrutura das ligas à base de Cobre.

II.6 - INFLUÊNCIA DA MACROESTRUTURA SOBRE DEFEITOS E PROPRIEDADES

O desenvolvimento de estruturas equiaxiais requer o desaparecimento da zona colunar a qual pode ser obtida criando-se condições favoráveis para a formação de núcleos equiaxiais que permitam controlar a estrutura solidificada. Em geral, o surgimento desta zona é importante para aplicações especiais em fundição. Estas estruturas são isotrópicas e suas propriedades são marcadamente superiores.

Durante a solidificação de peça, deve ser feita uma aplicação adequada quanto ao método de refino de grão, tendo em vista otimizar a estrutura final de solidificação, tornando-a o mais homogênea possível e caracterizada pela predominância de grãos coqui

lhados ou equiaxiais de pequenas dimensões, pois qualquer que seja o tipo de zona obtida, as estruturas resultantes por métodos convencionais de fundição ou lingotamento apresentam uma grande presença de grãos grosseiros e heterogêneos, acentuando a influência de defeitos diversos, como trinca de contração, inclusões, microsegregação, microporosidades, etc⁵³.

O efeito do tamanho de grão nas propriedades aparece para resultados preliminarmente de mudanças na distribuição de porosidade, inclusões e microsegregação. Frequentemente esta heterogeneidade, é particularmente rigorosa nos contornos dos grãos, e a trajetória preferida pela fratura está presente em estruturas grosseiras resultando em mais baixas propriedades mecânicas⁵⁴. Todavia o tamanho de grão tem mais influência na forma e distribuição de porosidade, embora a quantidade total de porosidade seja menor em fundidos de tamanho de grão mais fino⁵⁵.

As aplicações de refino de grão que já foram confirmadas na prática ou demonstradas experimentalmente, como também o tipo de liga envolvida e as várias propriedades afetadas, estão enumeradas na Tabela II.1)^{36, 53}.

O refino de grão pode também ser prejudicial a certas propriedades, como por exemplo, resistência a fluência⁵⁵ e propriedades magnéticas⁵⁴ razão porque procura-se obtê-lo unicamente para aplicações especiais.

METAIS E LIGAS	INFLUÊNCIA NO REFINO DE GRÃO
Alumínio e suas ligas	Redução das trincas de contração e acréscimo na resistência ao alongamento
Ligas de Estanho	Aumenta a resistência mecânica.
Ligas de Magnésio	Redução acentuada da microporosidade e melhora a resistência à fadiga.
Cobre e suas ligas	Aumenta a trabalhabilidade mecânica e melhora a homogeneidade.
Aços-liga	Aumento da resistência à fadiga térmica e ao fissuramento a quente.
Urânio-alfa	Redução das tensões térmicas.
Ligas de Níquel	Melhora da soldabilidade.
Aços AISI 4340	Diminui a taxa de crescimento de fendas provenientes de corrosão sob tensão

TABELA II.1 - Influência da estrutura refinada sobre algumas características e propriedades de alguns metais e ligas.

REFERÊNCIAS

- [1] CUPINI, N.L. - Desenvolvimento de um Processo para Refino de Grão do Alumínio Fundido Baseado na Aplicação de Recobrimento Voláteis à Interface Metal/Molde. Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Campinas - UNICAMP - para obtenção do Grau de Doutor, 1978.
- [2] BROPHY, J.H. e WULFF, J. - Propriedades Termodinâmicas. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora LTDA. , 1972. v. 2.
- [3] FILHO, M.P.C. e DAVIES, G.J. - Solidificação e Fundição de Metais e Suas Ligas. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora LTDA., 1978.
- [4] TURNBULL, D. and FISHER, J.C. - J. Chem. Phys., 17:71, 1949.
- [5] TURNBULL, D. - Solid State Physics. New York, Academic Press Inc., 1956 .pag. 225.
- [6] HOLLOMAN, J.H. and TURNBULL, D. - Progr. in Met. Phys., 4:333, 1953.
- [7] TURNBULL, D. - J. Chem. Phys., 18:198, 1950.
- [8] VOLMER, M. - Z. Electrochem., 35:555, 1929.
- [9] DAVIES, G.J. - Solidification and Casting. London, Applied Science Publishers LTD., 1973, pag. 12.
- [10] TURNBULL, D. - J. Chem. Phys., 20:411, 1952.
- [11] HENZEL, F.R. - Trans. AIME, 124:300, 1937.
- [12] WALKER, J.L. - Liquid Metals and Solidification - ASM, Cleveland, pag. 319, 1958.

- [13] CHALMERS, B. - Principles of Solidification. New York, John Wiley & Sons Inc., 1964. pag. 62.
- [14] WINEGARD, W.C. and CHALMERS, B. - Trans. ASM, 46:1214, 1953.
- [15] CHALMERS, B. - The Structure of Ingots - J. Aust. Inst. Metals, 8:255, 1963.
- [16] JACKSON, K.A., HUNT, J.D., UHLMANN, D.R. and SEWARD, T.P. III - On the Origin of the Equiaxed Zone in Castings, Trans. Met. Soc. AIME, 236:149, 1966.
- [17] O'HARA, S. and TILLER, W.A. - On the Mechanism of Crystal Multiplication During Solidification in the Presence of Fluid Motion, Trans. Met. Soc. AIME, 239:497, 1967.
- [18] SOUTHIN, R.T. - Trans. Met. Soc. AIME, 239:220, 1967.
- [19] ROSENHAIN, W. - J. Inst. Metals, 35:282, 1926.
- [20] CROSEY, P.B., DOUGLAS, A.W., and MONDOLFO, L.F. - Interfacial Energies in Heterogeneous Nucleation, Proceedings of the Conference on "The Solidification of Metals" - Tsi Publication 110, pag. 10, dez. 1967.
- [21] FRAWLEY, J.J. and CHILDS, W.J. - Dynamic Nucleation of Supercooled Metals, Trans. Met. Soc. AIME, 242:256, 1968.
- [22] SOUTHIN, R.T. - The Influence of Low-Frequency Vibration on the Nucleation of Solidifying Metals, J. Inst. Metals, 94:401, 1966.
- [23] COLE, G.S. and BOLLING, G.F. - Enforced Fluid Motion and the Control of Grain Structures in Metal Castings - Trans. Met. Soc. AIME, 239:1824, 1967.
- [24] RICHARDS, R.S. and ROSTOKER, W. - The Influence of Vibration on the Solidification of an Aluminium Alloy. Trans. ASM, 48:885, 1956.

- [25] CROSSLEY, F.A., FISHER, R.D. and METCALFE, A.G., Trans. Met. Soc. AIME, 419:221, 1961.
- [26] COLE, G.S., and BOLLING, G.F. - Augmented Natural Convection and Equiaxed Grain Structure in Casting, Trans. Met. Soc. AIME, 236:1366, 1966.
- [27] LANE, D.H. and TILLER, W.A. - The Application of Ultrasonic Energy to Ingot Solidification (II), Trans. Met. Soc. AIME, 218:911, 1961.
- [28] LANE, D.H., CUNNINGHAM, J.W. and TILLER, W.A. - The Application of Ultrasonic Energy to Ingot Solidification, Trans. Met. Soc. AIME, 218:985, 1960.
- [29] SOUTHIN, R.T. - Dynamic Nucleation of Solidifying Metals , Proceedings of the Conference on "The Solidification of Metals" - ISI Publication 110, pag. 305, Dez. 1967.
- [30] CUPINI, N.L. and CAMPOS, C.A.B., NAZAR, A.M.M. e CAMPOS, M.P. - Refino de Grão na Solidificação do Alumínio pela Aplicação de Revestimentos Efervescentes, Metalurgia - ABM, 33 (230):21, 1977.
- [31] CUPINI, N.L. and CAMPOS, M.P. - Aluminium Grain Refinement by Crystal Multiplication Mechanism Stimulated by Hexachloroethane Additions to the Mould Coating, Proceedings of the "Sheffield International Conference on Solidification and Casting", Sheffield, pag. 3211, jul. 1977.
- [32] NAZAR, A.M.M., CUPINI, N.L., e CAMPOS, M.P. - Efeito da Temperatura de Vazamento sobre a Eficiência do Refino de Grão do Alumínio Comercial por meio da Aplicação de Recobrimento Efervescente no Molde - Contribuição Técnica ao XXXII Congresso Anual da ABM, São Paulo, 1977.
- [33] CUPINI, N.L., GALIZA, J.A., ROBERT, M.H. and PONTES, P.S.- Ultimate Tensile Strength of AS - Casting Commercial Aluminium Refined by Volatile Mould Coating Process. - Conference of "Solidification Technology in the Foundry and Cast-house", University of Warwick, Warwick, Set. 1980.

- [34] ROBERT, M.H., CUPINI, N.L. e CAMPOS, M.P. - Aplicação do Processo de Refino de Grão Via Revestimentos Voláteis de Lingoteiras na Solidificação de Alumínio, Chumbo, Zinco, Estanho, Alumínio-Cobre e Silumin, Contribuição Técnica ao XXXIII Congresso Anual da ABM, Rio de Janeiro, Jul. 1978.
- [35] FEEST, E.A. - Refino de Grão de Ligas de Alto Ponto de Fusão e as Implicações da Teoria Clássica de Nucleação, Metalurgia - ABM, 30(194):19, 1974.
- [36] NAZAR, A.M.M. - Estudo do Comportamento do Nióbio como Agente Refinador de Grão do Alumínio. Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Campinas - UNICAMP - para obtenção do Grau de Mestre, 1977.
- [37] GALIZA, J.A. e CUPINI, N.L. - O Uso do Pó de Ferro Comercial como Refinador de Grão do Latão 70-30, Contribuição Técnica ao XXXV Congresso Anual da ABM, São Paulo, 3:312, Jul. 1980.
- [38] CIBULA, A. - The Mechanism of Grain Refinement of Sand Castings in Aluminium Alloys, J. Inst. Metals, 76:321, 1940-50.
- [39] MORANDO, R., FISSOLO, J. y BILONTI, H. - Refinamiento de Grano por Aditivos en Al y sus Aleaciones, Boletim OEA-CNEA/PMM/C-40, Buenos Aires, Nov. 1970.
- [40] COLE, G.S. - Transport Processes and Fluid Flow in Solidification, Seminário sobre Solidificação da ASM, Filadélfia, 1969.
- [41] PONTES, P.S., GALIZA, J.A., ROBERT, M.H. and CUPINI, N.L. - Development of a New Aluminium Grain Refiner Based on a Niobium Composite. Conference "Solidification Technology in the Foundry and Casthouse", University Warwick, Warwick, Sep. 1980.
- [42] DUWEZ, P. and WILLENS, R.H. - Rapid Quenching of Liquid Alloys, Trans. Met. Soc. AIME, 227:362, 1963.

- [43] SPITTLE, J.A., DELLAMORE, G.W. and SMITH, R.W. - Formation of Equiaxed Zone in Small Ingots, Proceeding of the Conference on the Solidification of Metals - ISI Publication 110, pag. 318, 1968.
- [44] BRADASCHIA, C. - Curso de Fundição. São Paulo, Associação Brasileira de Metais, ABM, 1974.
- [45] RUDOLE, R.W. - Solidification of Copper Alloys, ASF Transactions, 19:685.
- [46] HUGHES, I.C.H. - Solidification and Structure of Castings, Progress in Cast Metals, pag. 1-53, Nov. 1971.
- [47] HUDSON, D.A. - Iron-Rich Hard Spots Formed by Silicon and Boron in Brass, J. Inst. Metals, 92:280, 1963-64.
- [48] STOCK, D.C. and SMELLIE, W.J. - The Character, Formation, and Prevention of Hard Spots in High - Tensile Brasses, J. Inst. Metals, 92:275, 1963.
- [49] GOULD, G.C., FARM, G.W. and WALLACE, J.P. - Grain Refinement of Copper, AFS Transaction, 68:258, 1960.
- [50] IRVINE, K.J., PICKERING, F.B. and GLADMAN, T. - J. Iron and Steel Inst., pag. 161, Feb. 1967.
- [51] DAVIES, D.W. and LLOYD, K. - Effect of Iron Content in Sand Cast Complex Brass BS. I 400:HTB.i., The Brit. Found., pag. 112, Mar. 1966.
- [52] COLTON, R.A. and MARGOLIS, M. - Effects of Certain Elements on Grain Size of Cast Copper-Base Alloys, AFS Transactions, 59:360, 1951.
- [53] PRATES, M. - Refino de Grão de Fundidos e de Lingotes, Máquinas e Metais, pag. 40, Out. 1975.

- [54] FLEMINGS, M.C. - Solidification Processing. New York, McGraw-Hill, 1974.
- [55] CIBULA, A. - Influence of Grain Size on the Structure Pressure - Tightness and Tensile Properties of Sand - Cast Bronzes and Gunmetals, Proc. Inst. Brit. Found., 48:A73, 1955.

CAPÍTULO IIITÉCNICAS EXPERIMENTAISIII.1 - MATERIAIS USADOS NAS EXPERIÊNCIAS

Foram utilizados nas experiências: Latão de pureza comercial (99,17%). A análise da referida liga de Cobre-Zinco revelou como impurezas os seguintes elementos:

0,57% Pb
0,12% Fe
0,07% Sn
0,06% Ni
0,005% Sb

Conforme análise, o nível de impurezas obtidas faz com que a liga se enquadre dentro da classificação^{1,2}, como sendo um latão 70-30 ou podendo ser denominado ainda, latão binário¹.

Algumas das impurezas citadas tem certos efeitos sobre o latão:

Chumbo - melhora as características de fundição e a usabilidade.

Ferro - atua como endurecedor diminuindo o alongamento.

Estanho - aumenta a resistência mecânica e a resistência à corrosão.

Níquel - oferece boa resistência à corrosão.

Um outro latão utilizado no trabalho apresentou pureza comercial (97,56%), tendo como impurezas os seguintes elementos:

1,77% Pb
0,33% Fe
0,20% Sn
0,037% Ni
0,015% Sb
0,05% Al
0,007% Si

Verificou-se que este latão, conforme composição química, pode ser classificado como sendo um latão Cu(65)Zn(34)Pb1², ou seja, latão 65-34 (chumbo).

As impurezas acima mencionadas quando presentes no latão, tem certos efeitos, tais como:

Alumínio - aumenta bastante a resistência,

Silício - tem influência sobre a solubilidade do Ferro no latão.

A influência das demais impurezas já foram apresentadas anteriormente.

Observou-se que, mesmo para um certo teor de Ferro presente nos latões, estes apresentavam uma estrutura bruta de solidificação grosseira, como pode ser constatado através das macrografias da Figura III.1. O Ferro presente foi considerado como impureza.

Ferro na forma de pó, comercialmente puro (99,41%), tendo como impurezas os seguintes elementos:

0,02% C
0,02% S
0,02% P
0,15% Mn
0,13% Si
0,25% Perda de Hidrogênio

O referido pó é utilizado na produção de peças em metalurgia do pó por processo de compactação e sinterização. Seu emprego neste setor é justificado pelo fato de ser um pó com excelente compressibilidade e resistência à verde. É de forma esponjosa e tem como granulometria média 0,063 mm.

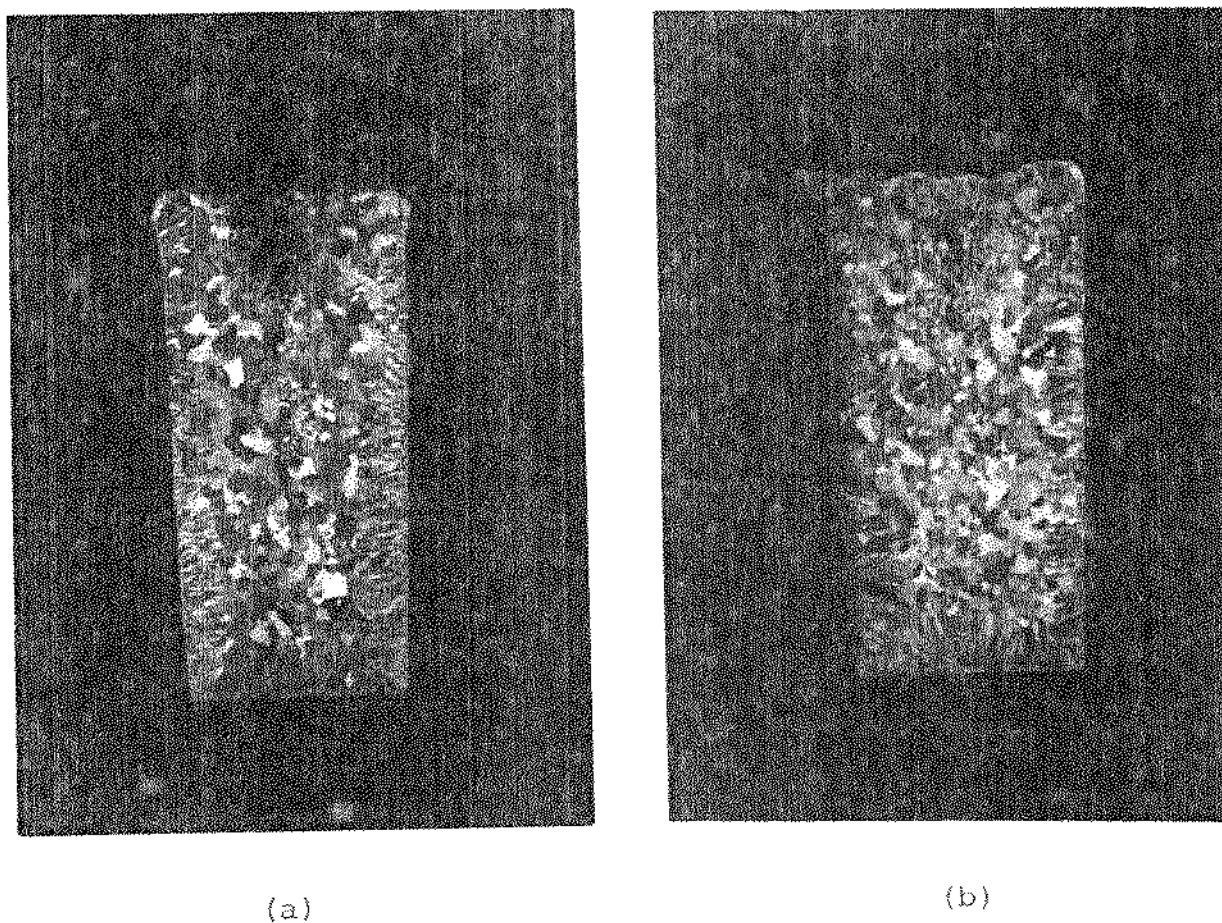


Figura III.1 - (a) Mostra a estrutura do latão 70-30 (x1);
(b) Mostra a estrutura do latão 65-34 (chumbo) (x1). Os lingotes foram solidificados sem qualquer técnica de refino.

III.2 - MATERIAIS AUXILIARES

Pó de alumina e pó de grafita para o preparo de tintas, empregadas como recobrimentos de lingoteiras e demais dispositivos que fazem contato com o metal líquido. O pó de alumina, servindo como meio de separação entre o metal fundido e o material do molde, gera bom acabamento superficial do lingote e evita a reação entre eles (soldagem ou difusão). O pó de grafita, além de realizar mesmo tipo de função, se presta para facilitar a extração de dispositivos, funcionando como lubrificante sólido.

III.3 - EQUIPAMENTOS E DISPOSITIVOS

Os latões foram fundidos em cadinhos de carboneto de silício, Salamander, recobertos internamente com pó de Alumina diluído em água e aplicado nos cadinhos aquecidos. Para fusões dos metais, utilizou-se forno tipo poço, com potência de 7 kW. Foram utilizadas lingoteiras de aço apresentando forma ligeiramente cônica com 30 mm de diâmetro médio, 60 mm de altura interna e 5 mm de espessura, (veja na Figura III.2). Com tais lingoteiras, embora de pequenas dimensões reproduzem resultados para uma escala viável na prática, tendo em vista que o método de refino de grão explorado no trabalho, método químico, necessita somente de condições térmicas adequadas ao fenômeno da nucleação heterogênea (vide Capítulo II).

As lingoteiras, previamente ao vazamento, foram recobertas internamente com pó de Alumina diluído em água e aplicado nas lingoteiras aquecidas através de um revólver compressor.

Pequenas colheres de aço, previamente protegidas com pó de Alumina diluído em água, foram utilizadas para adição do inoculante ao banho, para agitação do metal líquido inoculado com pó de Ferro e para retirada da escória.

A agitação é necessária para garantir a mais perfeita uniformidade possível do pó inoculado dentro do banho, o que irá viabilizar sua atuação como formador de núcleos heterogêneos, como também evitar que ocorra sua decantação por maior densidade do sólido no fundo do cadinho.

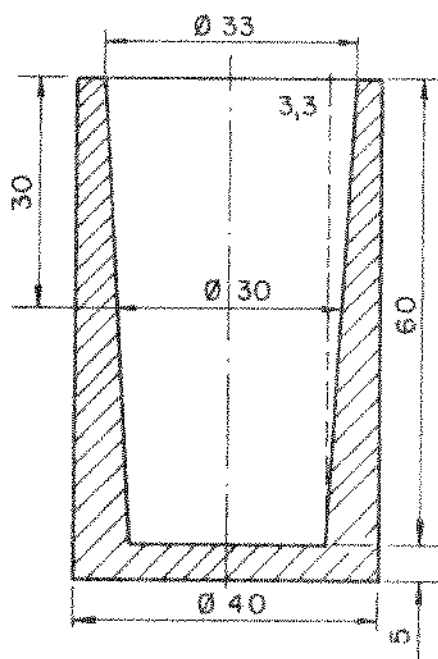


Figura III.2 - Representação da forma e dimensões da lingoteira (em mm) utilizada neste trabalho.

A formação da escória é devido principalmente à oxidação do zinco e das impurezas presentes, oxidação esta fortemente agravada pela necessidade da agitação.

Termopares Cromel-Alumel, com diâmetro externo do tubo de aço de proteção de 6 mm, foram empregados para o controle da temperatura do metal líquido antes da inoculação e do vazamento. Para registrar a curva de resfriamento, durante a solidificação de cada lingote, utilizou-se um termopar do tipo Cromel-Alumel, com diâmetro externo do tubo de aço de proteção 1,5 mm, com a ponta sempre colocada na altura média da lingoteira. Este último termopar, previamente ao vazamento, foi pintado com grafita diluída em água para evitar a pega do metal durante a solidificação, permitindo assim a reutilização do mesmo.

As temperaturas de inoculação e vazamento e as curvas de solidificação foram registradas por um registrador potenciométrico de temperaturas, marca Yokogawa, com dois canais independentes, no qual fixou-se uma sensibilidade de 50 mV e uma velocidade do papel 20 cm/min, em todos os registros realizados.

Todos os equipamentos acima mencionados podem ser vistos na Figura III.3.

Os ensaios de tração foram realizados em máquina de tração do tipo Instron, sob as seguintes condições: temperatura ambiente: 18°C; carga da máquina: 500 kg; velocidade do papel de registro tensão-deformação: 50 mm/min; velocidade da travessa da máquina: 5 mm/min. Estas condições foram escolhidas pelo fato de os ensaios preliminares indicarem tais condições como as mais aceitáveis. A Figura III.4 mostra um diagrama tensão-deformação ($\sigma \times \epsilon$), obtido em um dos ensaios de tração. A Figura III.5 mostra uma visão geral da máquina citada acima.

Os testes de dureza foram feitos em máquina de ensaio tipo Durometro OTTO Wolpert-Werk, para dureza Brinell. As condições para a realização dos testes, foram: diâmetro da esfera de 5 mm ; carga utilizada de 250 kg e tempo de aplicação da carga de 30 segundos.

A Figura III.6, mostra o Durômetro citado. Tal escolha foi feita conforme testes preliminares e pelas próprias condições do material. A dureza Brinell é a mais aceitável para o Cobre e as suas ligas.³

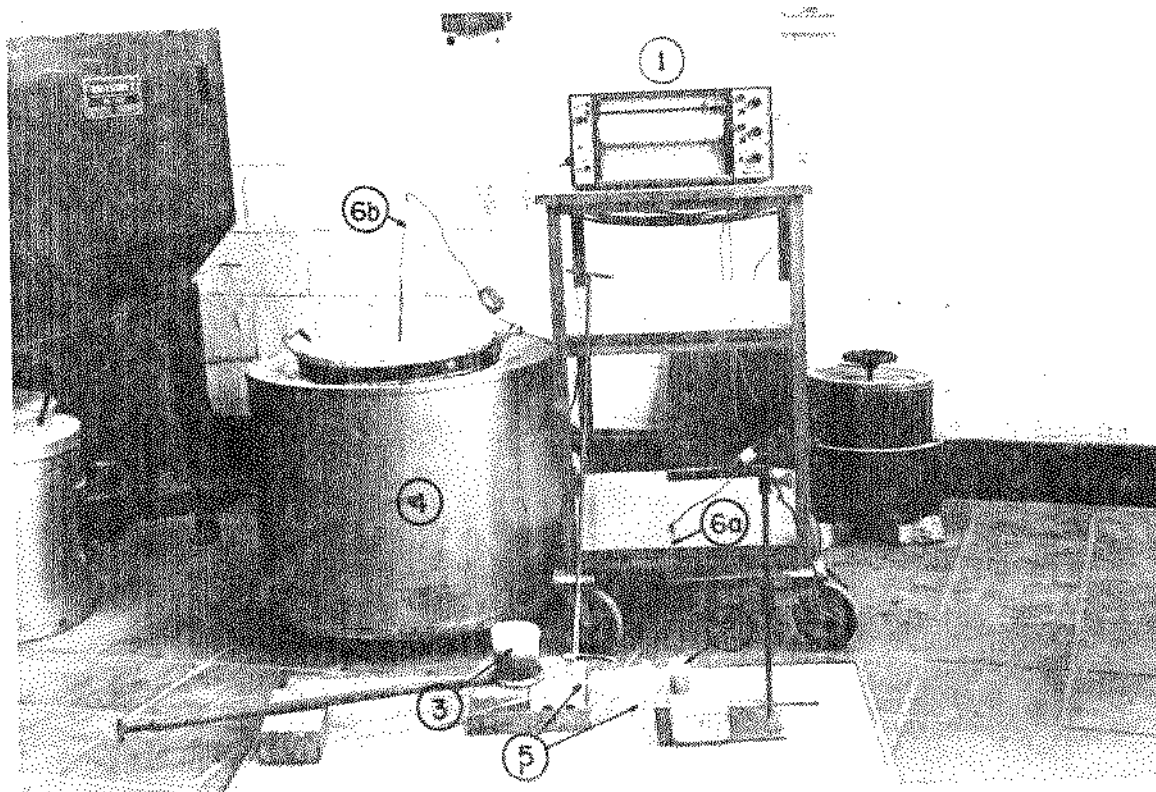


Figura III.3 - Vista do conjunto dos equipamentos utilizados nas experiências.

- 1 - Registrador de 2 (dois) canais independentes.
- 2 - Lingoteiras de aço.
- 3 - Cadinho para fusão do metal.
- 4 - Forno elétrico tipo poço.
- 5 - Colheres de inoculação e agitação do metal.
- 6(a) - Termopares de registro.
- 6(b) - Termopares de controle do banho antes da inoculação e vazamento.

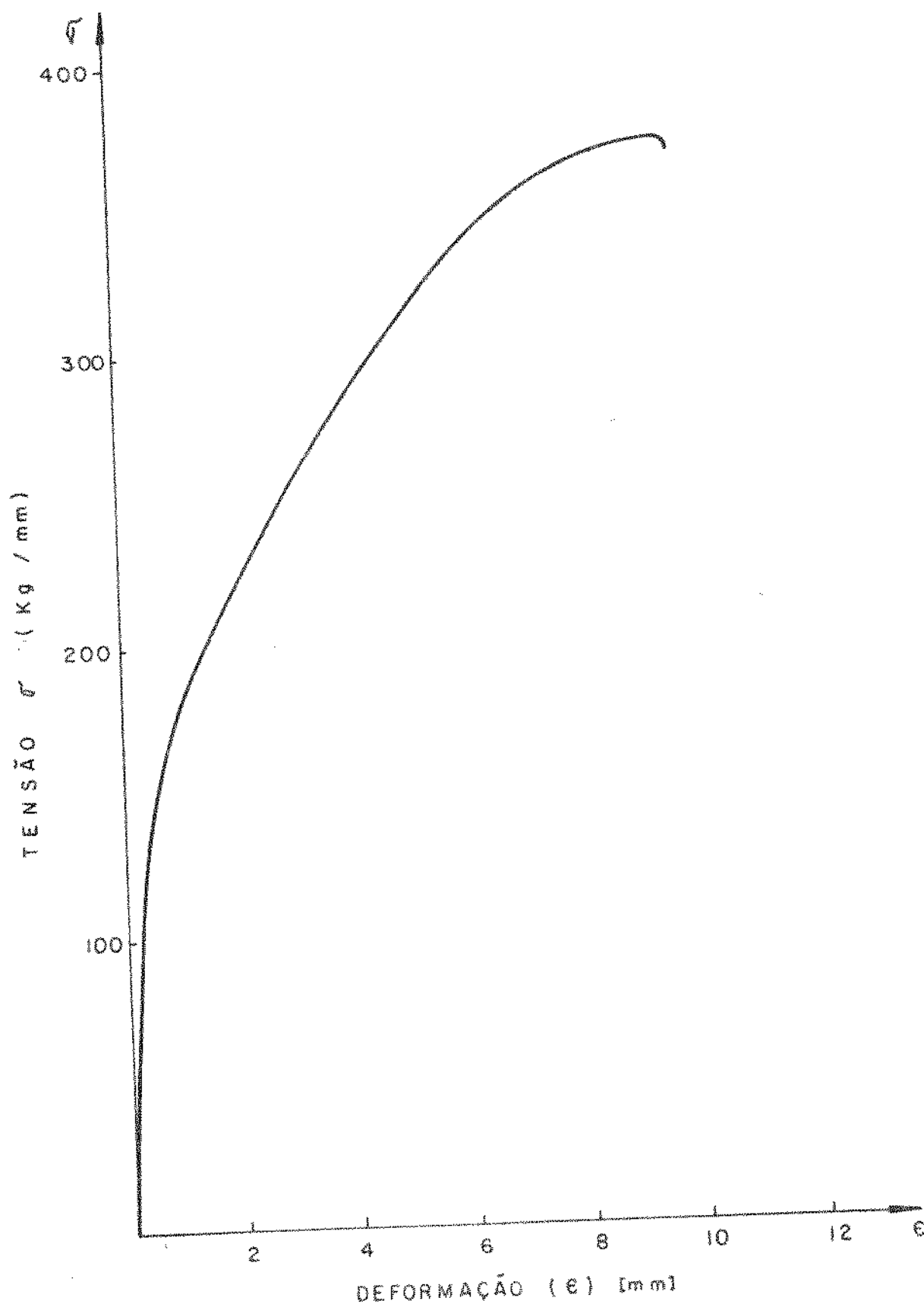


Figura III.4 - Mostra uma curva tensão-deformação típica obtida em um dos ensaios.

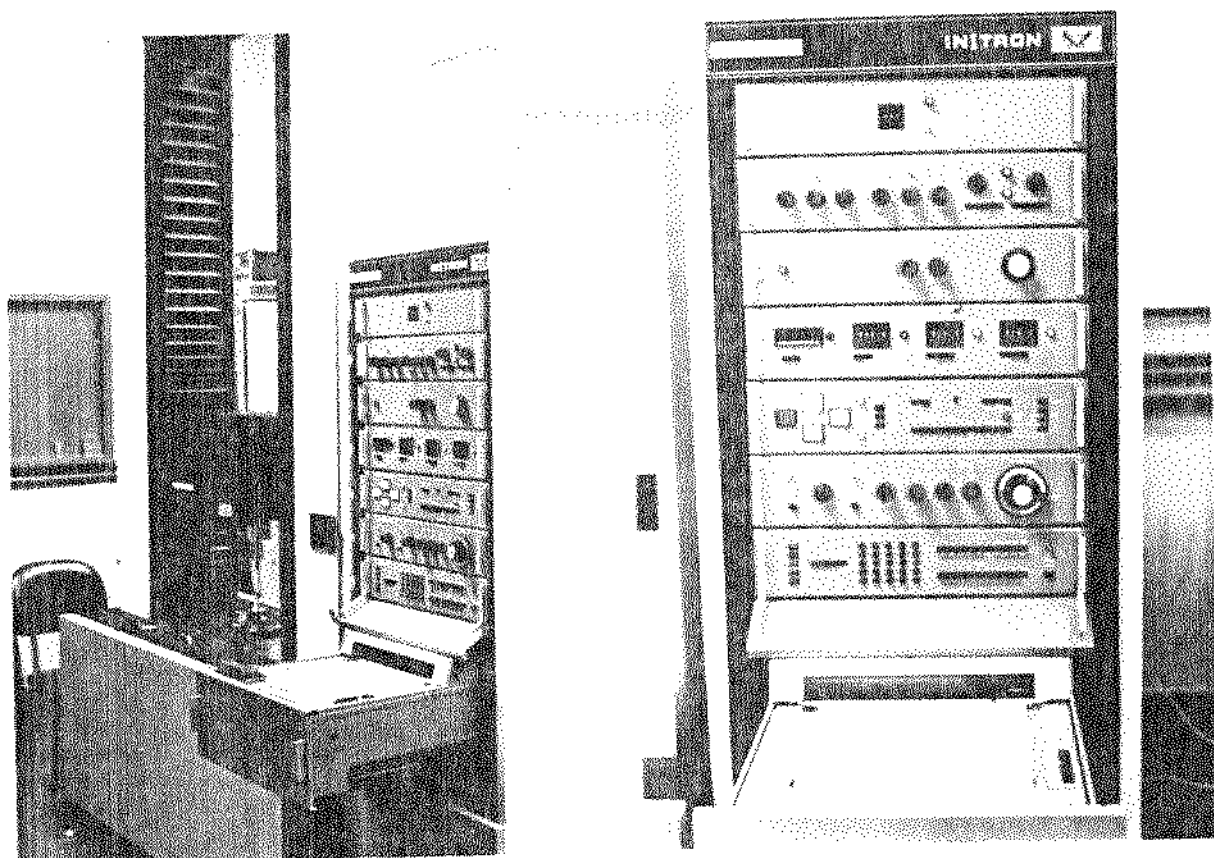


Figura III.5 - Visão do conjunto da máquina de tração Instron.

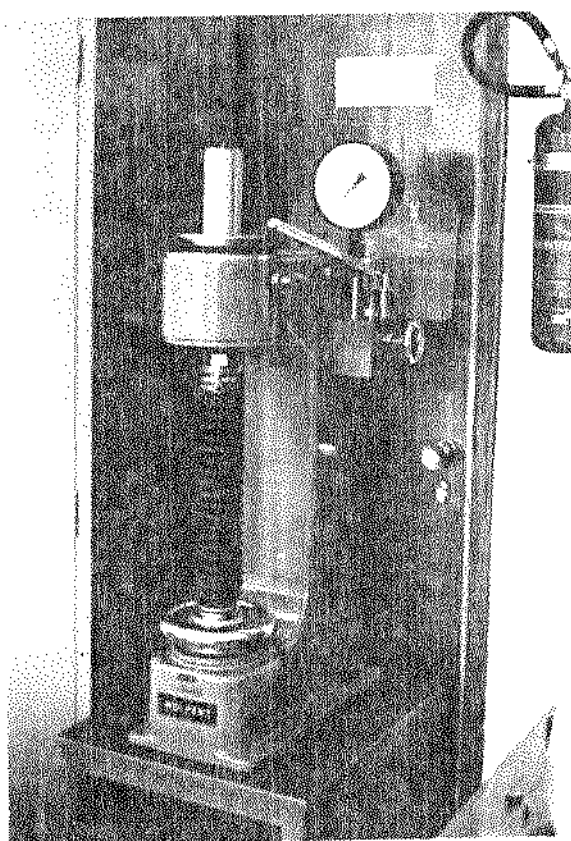


Figura III.6 - Visão do conjunto da máquina de ensaio de dureza Brinell Otto-Wolpert.

III.4- TÉCNICAS DE REFINO DE GRÃO

III.4.1- Método Químico

O inoculante utilizado foi o pó de Ferro comercial adicionado ao banho com o cadinho ainda no interior do forno, para evitar uma diminuição brusca na temperatura do mesmo banho.

Antes de cada adição do pó de Ferro, foi feita a retirada da escória, para evitar a perda do inoculante junto à mesma e também para minimizar a introdução de impureza durante a operação de vazamento.

Depois de cada inoculação um pequeno intervalo de tempo era transcorrido até que o líquido atingisse a temperatura de vazamento. Imediatamente antes do vazamento, e após a retirada da escória, o líquido era agitado para possibilitar uma distribuição a mais uniforme possível da temperatura e a maior homogeneidade do inoculante no banho.

Foram feitas análises de amostras do latão 70-30 após inoculação de 0,85% (em peso) do pó de Ferro, com diferentes superaquecimentos ao vazamento, com o fim de verificar o teor de Ferro existente nos lingotes assim obtidos.

Eis os resultados das análises:

	$\Delta T_1 = 45^\circ\text{C}$	$\Delta T_2 = 90^\circ\text{C}$	$\Delta T_3 = 135^\circ\text{C}$
Cu	68,00%	69,60%	70,40%
Pb	0,69%	0,67%	0,71%
Sn	0,07%	0,07%	0,07%
Fe	0,72%	0,85%	0,92%
Ni	0,051%	0,057%	0,067%
Sb	0,005%	0,005%	0,005%
Zn	30,46%	28,75%	27,84%

Tais resultados permitem observar que ocorreu uma perda mais acentuada de Ferro para superaquecimentos menores.

Isto deveu-se provavelmente ao fato da mais baixa difusividade do Ferro no Cobre para baixos superaquecimentos originando com isto inclusões ricas em Ferro, oxidação superficial, ou ambos os fenômenos simultaneamente.

Para o latão 65-34 (chumbo), não foi feita esta análise, já que os mesmos cuidados foram tomados durante a obtenção dos lingotes. Provavelmente uma análise destes traria resultados análogos ao latão anterior.

III.4.2 - Método Mecânico

Para refino de grão do latão foi utilizado também neste trabalho o método mecânico, via borbulhamento por revestimento volátil. Uma análise do processo e do mecanismo de formação das estruturas equiaxiais refinadas estão contidas no Capítulo II.

O material utilizado como recobrimento da lingoteira, via tinta à base de cobre na mesma forma apresentado pelo fabricante foi aplicado na lingoteira através de revólver compressor. Tal material foi escolhido tendo como critérios, sempre que possível, a passividade química relativa ao metal do lingote, uso corrente na prática de fundição, facilidade de aplicação antes do vazamento, facilidades de limpeza após o vazamento, além de fácil disponibilidade de comercial. Este processo de refino de grão foi desenvolvido por Cupini⁴ em 1978, para estruturas de Alumínio comercial.

Antes da aplicação do recobrimento, a superfície interna da lingoteira foi sempre mantida perfeitamente limpa, totalmente livre de quaisquer impurezas ou óxidos, limpeza esta executada através de lixamento e em seguida com algodão, embebido em álcool.

Após a limpeza, a lingoteira recebeu a aplicação do revestimento a temperatura ambiente. Tal aplicação foi feita com cuidados, no sentido de manter a tinta sempre homogênea por agitação.

Com três lingoteiras pintadas internamente, procedeu-se a operação do vazamento.

Inicialmente, fez-se a limpeza do banho e em seguida o vazamento dos três lingotes. Voltou-se o resto do metal do cadinho ao forno; enquanto isto, os lingotes vazados permaneceram nas lingoteiras.

Após um lapso de tempo, apenas o necessário para o banho atingir novamente a temperatura de vazamento, os lingotes foram retirados das lingoteiras, as quais foram imediatamente repintadas, obedecendo os mesmos cuidados iniciais. Em seguida, efetuou-se o

vazamento de três novos lingotes, com as lingoteiras ainda aquecidas da operação anterior. Tal procedimento caracteriza um alto grau de operacionalidade do processo.

III.5 - PARÂMETROS INVESTIGADOS

A porcentagem do pó de Ferro inoculado, temperatura de inoculação e temperatura de vazamento foram os parâmetros investigados neste trabalho, com condições operacionais adotadas abaixo:

III.5.1 - Latão 70-30

(i) Porcentagens do pó de Ferro, relativamente ao peso da carga : 0,0%; 0,05%; 0,5%; 0,65%; 0,85%; 1,0%; 1,5% e 2,0%. Inicialmente, baseou-se na literatura⁵, que apontava o Ferro como refinador dos latões, embora em altas porcentagens. Foram investigados inicialmente cinco teores de inoculação: 0,05%; 0,5%; 1,0%; 1,5% e 2,0%. Esperava-se definir intervalos ou porcentagens onde o grau de refino ocorresse para valores iguais e inferiores a 0,5%, na qual a eficiência de refino foi sempre baixa; para valores iguais e superiores a 1,0% verificou-se um altíssimo grau de refino. Diante disto, restava explorar o intervalo entre 0,5% e 1,0%; foram então investigados as porcentagens 0,65% e 0,85%.

(ii) Temperatura de Vazamento: 965°C, 1010°C e 1055°C. Inicialmente as temperaturas de vazamento foram fixadas com base no superaquecimento tradicionalmente utilizado na prática, ou seja, 10% da temperatura de fusão do metal. Assim originou-se 1010°C e as temperaturas restantes foram determinadas como sendo 5% e 15% da temperatura de fusão, respectivamente, 965°C e 1055°C, com o fim de verificar a eventual influência do superaquecimento.

(iii) Temperatura de inoculação: 1015°C, 1060°C e 1105°C. As temperaturas de inoculação foram obtidas adicionando-se 50°C as temperaturas de vazamentos. Esta adoção teve como base, evitar que o banho após cada inoculação ficasse com temperatura muito abaixo da temperatura de vazamento. Com 50°C acima da temperatura de vazamento, o banho após cada inoculação atingia a temperatura em torno da utilizada para o vazamento.

III.5.2- Latão 65-34 (chumbo)

(i) Porcentagem do pó de Ferro, com relação ao peso da carga: 0,0%; 0,05%; 0,2%; 0,3%; 0,4%; 0,5%; 0,65%; 0,85% e 1,0%. A eficiência do pó de Ferro como refinador de grão de latões foi investigada também para latão 65-34 (chumbo). Com base no item III.5.1(i), verificou-se inicialmente as porcentagens, 0,05%; 0,5%; 0,65%; 0,85% e 1,0%. Foi comprovado um ótimo grau de refino para as porcentagens superiores a 0,5%, enquanto para 0,5% e 0,05% nenhum grau de refino foi detectado. As demais porcentagens, foram efetuadas com a finalidade de explorar o intervalo existente entre 0,05% e 0,5%, mesmo não ocorrendo o refino.

(ii) Temperatura de Vazamento: 1010°C. A temperatura de vazamento, foi determinada com base em 10% da temperatura de solidificação. Desta maneira, utilizou-se apenas um superaquecimento, o qual é o operacionalmente consagrado na prática.

(iii) Temperatura de Inoculação: 1060°C. Para obtenção desta temperatura, apenas adicionou-se 50°C à temperatura de vazamento. Assim, evitou-se que o banho perdesse bastante calor após cada inoculação e conseguisse temperatura de vazamento depois da operação de inoculação.

III.6 - MEDIDAS DE TEMPERATURAS

A medida das temperaturas foi feita através de termopar Cromel-Alumel diretamente no cadinho.

O tempo total de solidificação foi medido através do registrador de temperaturas, por termopar mergulhado no metal que se solidifica, posicionado na altura média do lingote. Tal posicionamento foi escolhido por ser teoricamente a última região do líquido a se solidificar.

A Figura III.7 mostra a curva de resfriamento e o posicionamento do termopar na lingoteira para o registro da curva.

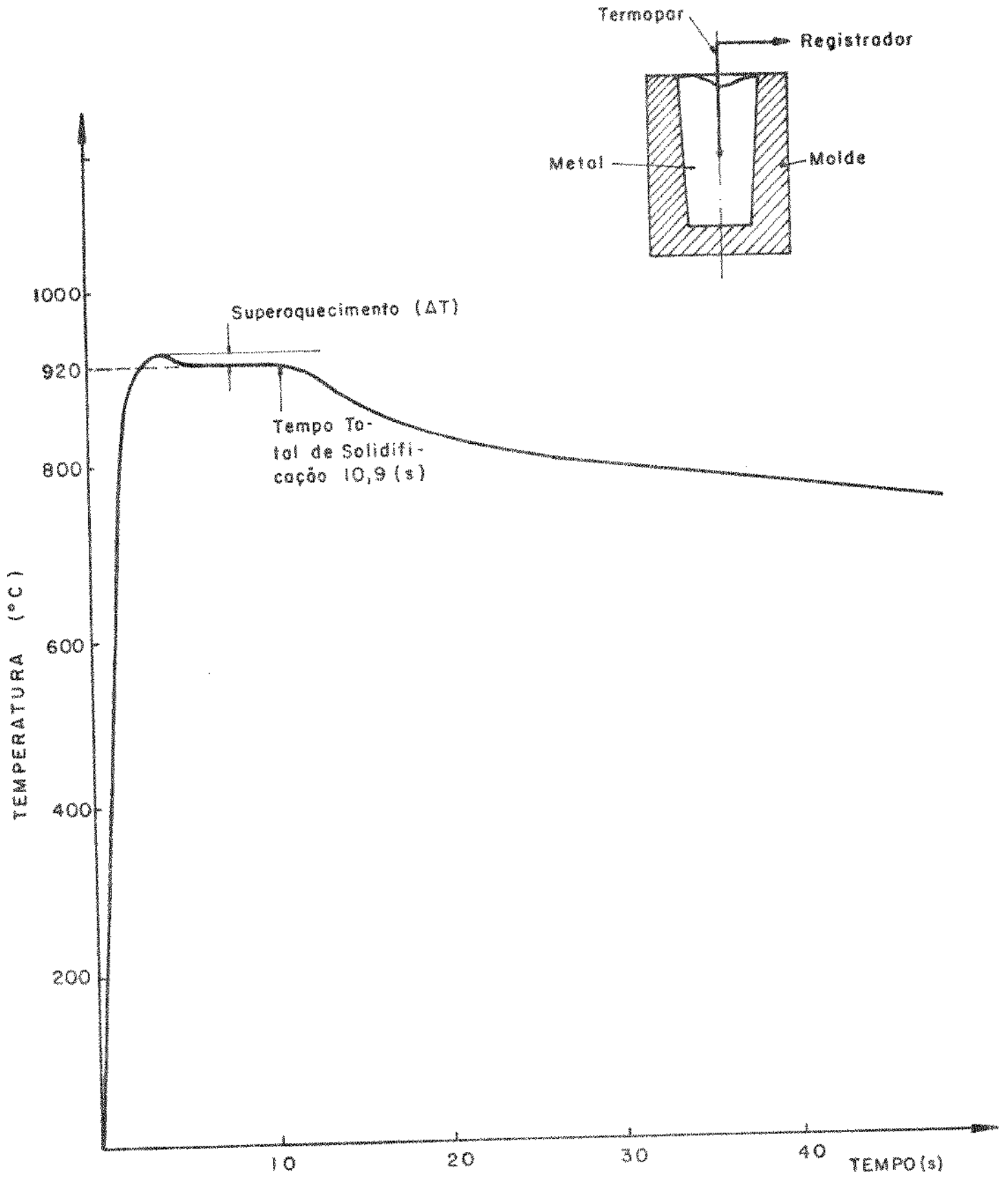


Figura III.7 - Curva de resfriamento obtido em registrador de temperaturas em uma das experiências e o posicionamento do termopar na lingoteira.

III.7 - ROTINA UTILIZADA DURANTE A RETENÇÃO DO LÍQUIDO

A fusão é uma etapa de grande importância na fundição do Cobre e suas ligas, que antecede ao vazamento, deve deixar o metal isento de impurezas, óxidos, gases e com o mínimo de perdas dos elementos da liga. Vários processos são usados em fundição das ligas de Cobre, sendo que algumas requerem um maior cuidado nesta operação. Isto ocorre com os latões, devido a perda por volatilização do Zinco.

No presente trabalho, a técnica utilizada na fundição dos latões, foi a de manter a liga no estado líquido o menor tempo possível, apenas o necessário para as condições de inoculação e vazamento. Durante a permanência no estado líquido, o banho foi manipulado com muito cuidado no que se referiu a obtenção do lingote.

Todo cuidado foi tomado para evitar temperaturas excessivamente altas, a fim de minimizar a perda por volatilização do Zinco.

Também a agitação excessiva do banho foi evitada, para minimizar a perda de Zinco, por oxidação ou volatilização.

Conclui-se que tais cuidados foram suficientes para se obter lingotes de boa qualidade, mantendo-se a perda de Zinco em níveis aceitáveis e comparáveis com os níveis encontrados na prática de fundição de latões.

Tal fato ficou comprovado através de análises químicas realizadas nas estruturas do latão antes e após sua fundição.

(i) Antes da fusão do metal

67,5%	Cu
0,57%	Pb
0,12%	Fe
0,07%	Sn
0,06%	Ni
0,005%	Sb
31,67%	Zn

(ii) Após fusão e elevação da temperatura até 1110°C . Vazamento a 1055°C , temperatura em que o banho permaneceu no estado líquido por 20 minutos.

68,0%	Cu
0,59%	Pb
0,12%	Fe
0,07%	Sn
0,06%	Ni
0,005%	Sb
31,15%	Zn

Verificou-se, portanto, que a perda do Zinco foi em torno de 0,5%.

III.8 - MEDIDA DO GRAU DE REFINO

Apenas um parâmetro, foi utilizado para a determinação de eficiência de refino de grão: o tamanho médio do grão. Tal parâmetro foi sempre medido em região estratégica dos lingotes obtidos, conforme mostra a Figura III.8.

Esta região foi adotada na posição mediana entre o pé do rechupe e a base do lingote, supondo-se que a metade superior do mesmo funcionasse como cabeça quente.

O tamanho de grão representado por valor médio estatisticamente determinado, foi obtido através de método consagrado na literatura.⁶ A Figura III.9 e o APÊNDICE 3, mostram o procedimento adotado para obtenção do valor do diâmetro médio de grão.

III.9 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISES MACROGRÁFICA E MICROGRÁFICA

III.9.1 - Análise Macrográfica

As macrografias foram reveladas, seccionando-se longitudinalmente todos os lingotes, através da operação de serramento; em seguida por usinagem em torno mecânico, as secções expostas foram faceadas. Estas operações foram realizadas com cuidados especiais (avanço e profundidade de corte pequenos), para evitar possíveis alterações na estrutura dos lingotes, por aplicação de esfor-

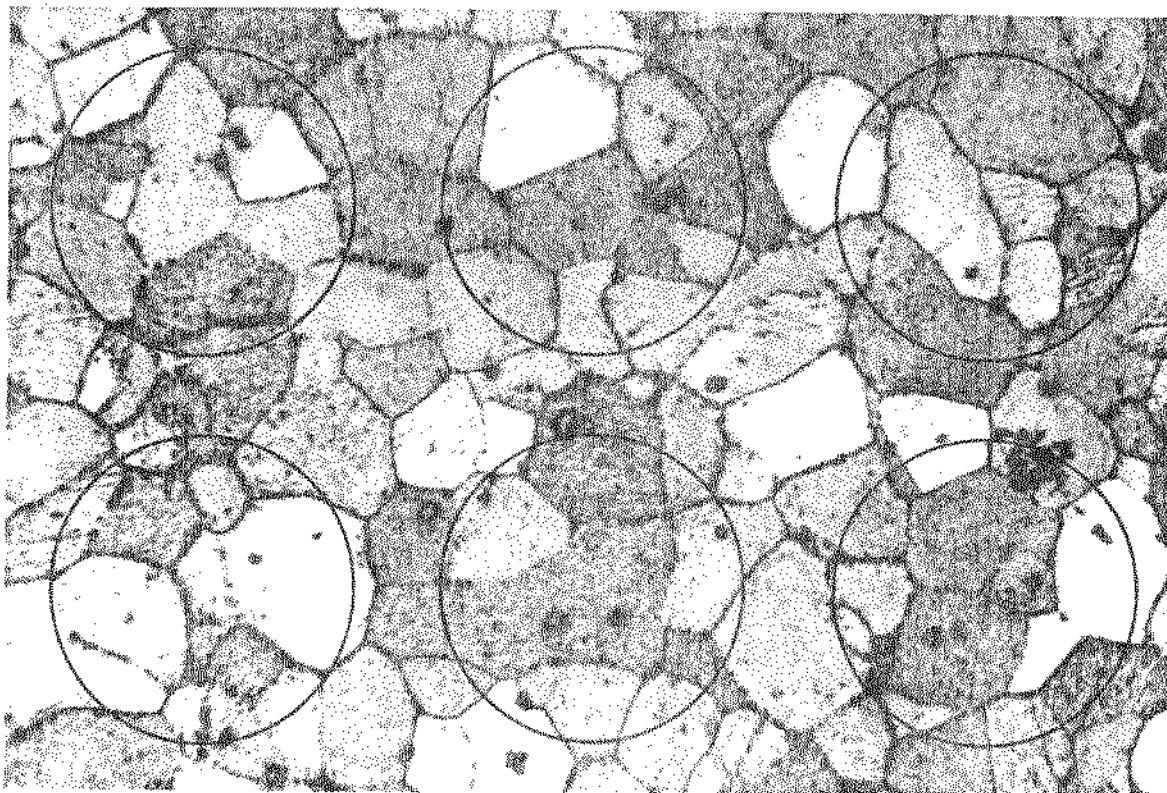
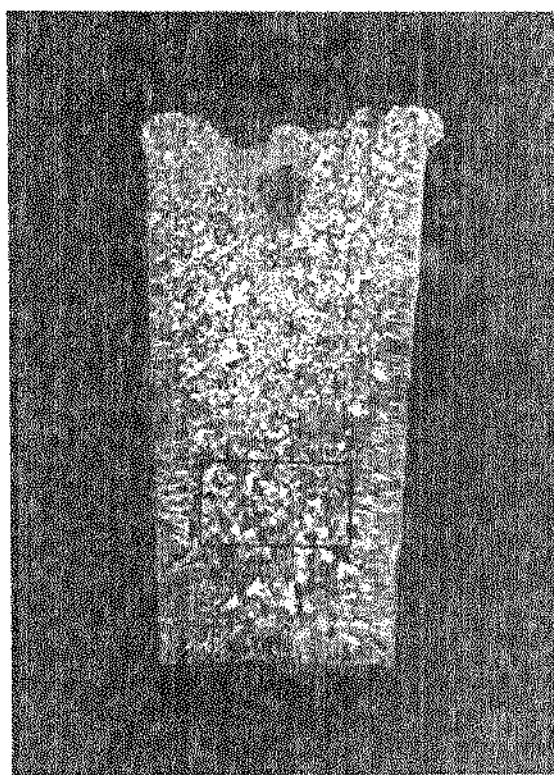


Figura III.9 - Método utilizado para contagem de grão sobre uma micrografia típica de um lingote. (x285)



Região estratégica do lingote, utilizado para medida do tamanho de grão.

Figura III.8 - Vista da região apontada para a medida do tamanho de grão, para todos os lingotes obtidos neste trabalho. (x1)

ço ou aquecimento exagerados durante o processamento. Realizadas tais operações, os lingotes foram então lixadas, atacados por imersão utilizando-se como reagente uma solução saturada de persulfato de amônia.

III.9.2.- Análise Micrográfica

A Figura III.8, indica a região do lingote sobre a qual efetuou-se a análise micrográfica.

O reagente utilizado para o ataque micrográfico foi solução de persulfato de amônia 10%, sendo a amostra imersa no reagente durante 30 segundos.

Em certos casos foram utilizadas amostras para micro-análises, apenas com um polimento mecânico, para serem detectadas partículas sem a presença da estrutura do material, como o caso de inclusões, partículas de Ferro e poros eventualmente presentes. O polimento mecânico consistiu em lixamento, com lixa 220, 320, 400, 600 e polimento em pasta de diamante 6 μm , 3 μm , 1 μm e 0.1 μm .

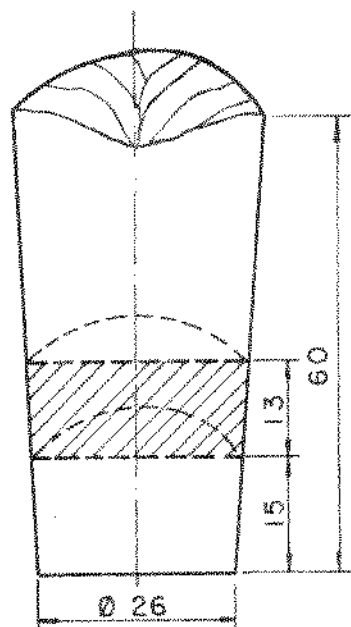
III.10 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA ENSAIOS DE DUREZA E LIMITE DE RESISTÊNCIA

III.10.1 - Dureza

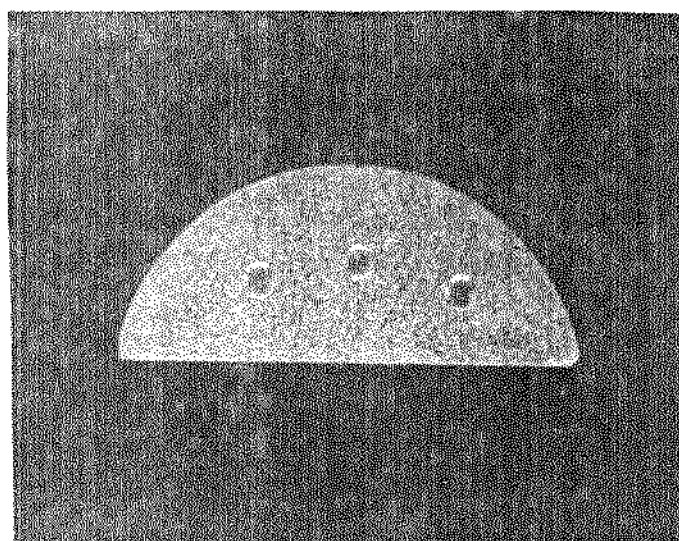
As amostras utilizadas nos ensaios de dureza foram obtidas a partir do seccionamento dos lingotes (vide Figura III.10(a)), em região estratégica mediana entre a base do lingote e o fundo do rechupe.

Cada amostra obtida foi polida mecanicamente, em lixas grana, 220, 320, 400 e 600.

As faces das amostras foram assim polidas para garantir uma perfeita impressão da esfera da máquina e conseqüentemente uma leitura perfeita do diâmetro impresso, obtendo-se assim, uma medida de dureza confiável. A parte da amostra, oposta à da impressão, também sofreu um polimento mecânico com a única finalidade de manter o paralelismo entre as faces da mesma. A Figura III.10(b) aponta uma das amostras típica ensaiada.



(a)



(b)

Figura III.10. (a) Representação esquemática mostrando a região da qual foram obtidas as amostras para medida de dureza.

(b) Amostra típica ensaiada.
(Dimensões em mm)

III.10.2 - Limite de Resistência

As amostras para os testes de tração foram obtidas dos lingotes conforme mostra a Figura III.11.

Obedecendo as normas técnicas MB-4, os corpos de prova foram obtidos por torneamento, mantendo-se todo o cuidado necessário para impedir que as peças usinadas não ficassem submetidas a esforços excessivos e tentando obter um acabamento o melhor possível, sem que as peças sofressem quaisquer tipos de modificações em sua estrutura e conseqüentemente, não afetassem os resultados obtidos nos ensaios de tração.

Conforme a Figura III.12, verifica-se que nenhuma alteração na estrutura aconteceu depois do preparo da amostra para o ensaio de tração. Da macroestrutura do lingote, do qual foi tirado o corpo de prova, pode-se perceber claramente a não influência dos esforços e temperaturas de usinagem incidentes durante o processo.

Esta macroestrutura do corpo de prova de tração foi obtida após preparação da amostra, por lixamento mecânico cuidadoso e logo após atacado por reagente já citado, para revelar sua macroestrutura.

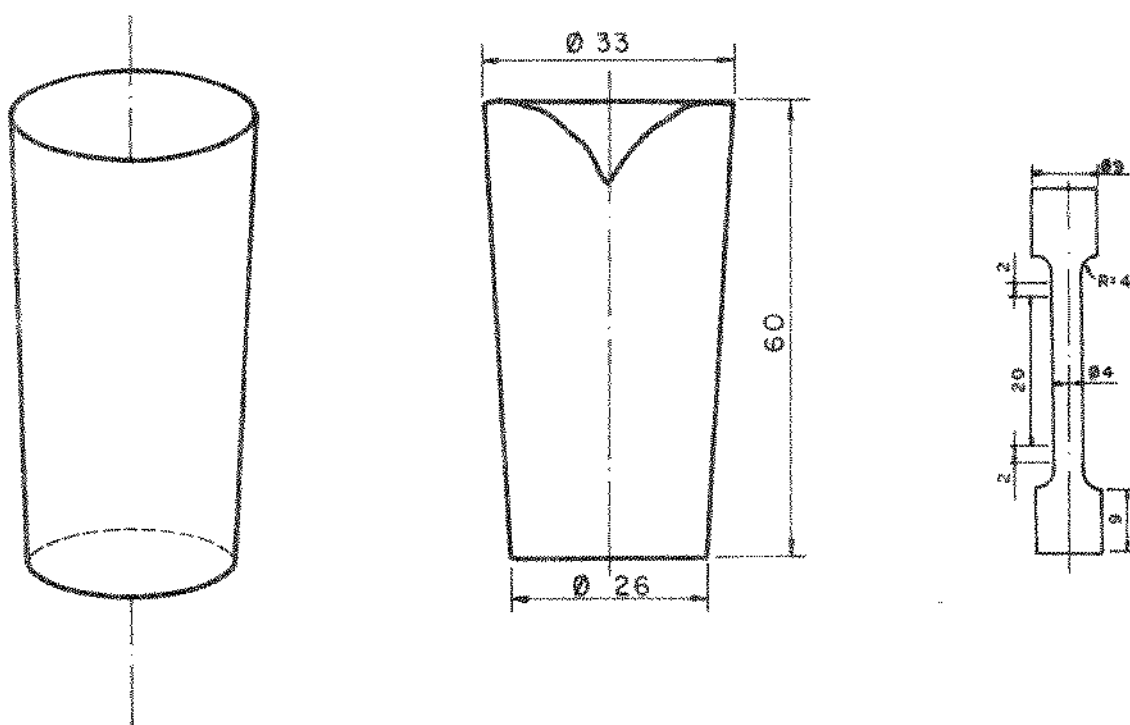


Figura III.11 - Região do lingote utilizado para preparação dos corpos de prova, para ensaio de tração (Norma MB-4). (Dimensões em mm)

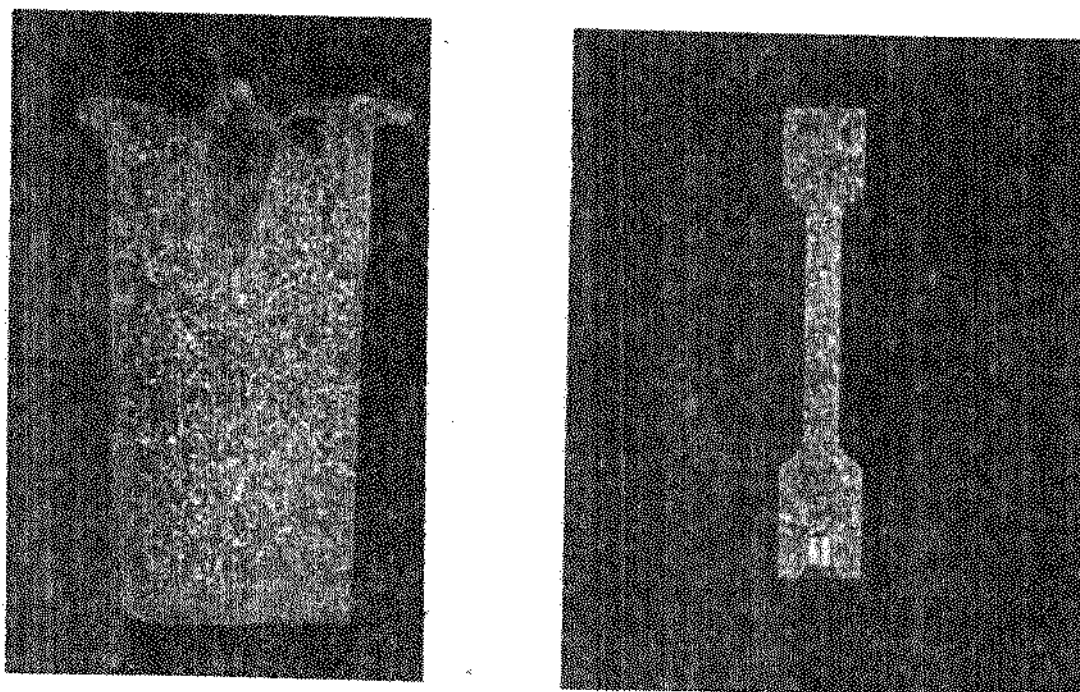


Figura III.12 - Estrutura do lingote, do qual foi obtido o corpo de prova mostrado ao lado, antes do teste de tração (x1).

REFERÊNCIAS

- [1] Curso de Metalurgia e Metalografia do Cobre e Suas Ligas. São Paulo, Centro Brasileiro de Informação do Cobre, 1966 - (Aulas nºs 14, 16, 20).
- [2] Produtos de Cobre e Ligas de Cobre - TB - 50. Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT, Rio de Janeiro, 1972.
- [3] SOUZA, A.S. - Ensaaios Mecânicos de Materiais Metálicos. São Paulo, Editora Edgard Blücher LTDA., 1977. pag. 63.
- [4] CUPINI, N.L. - Desenvolvimento de um Processo para Refino de Grão do Alumínio Fundido Baseado na Aplicação de Recobrimento Volátil à Interface Metal/Molde. Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Campinas - UNICAMP - para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia, 1978.
- [5] CIBULA, A. - Grain Control in Solidification Process. Metals and Mineral Trust, pag. 22-44, Mar. 1969.
- [6] HILIARD, J.E. - Estimation Grain Size by the Intercept Method, Metal Progress, 85(5): 99, 1964.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV.1 - RESULTADOS OBTIDOS NO ESTÁGIO DE SOLIDIFICAÇÃO

IV.1.1 - Resultados Preliminares

Numa primeira etapa de desenvolvimento deste trabalho, algumas experiências preliminares foram realizadas com os objetivos de:

- Obter lingotes solidificados sem qualquer técnica de refino de grão, cujas estruturas foram consideradas de referência.
- Testar a adição de algumas porcentagens de Ferro na forma de pó a fim de prever o comportamento do latão quanto à estrutura resultante.

Estruturas de Referência

Três macroestruturas foram obtidas com o latão 70-30 comercialmente puro, e são mostradas na Figura IV.1.

Estas macroestruturas obtidas justificam um dos objetivos deste trabalho, qual seja, o de estudar o refino de grão de latões como também mostrar a influência da temperatura de vazamento. Observa-se que para a temperatura mais baixa resulta uma estrutura de grãos com diâmetros menores que para as temperaturas de vazamento mais altas. Tal fato é explicado pela sobrevivência de um maior número de grãos originalmente coquilhados, o que mostra as limitações do processo térmico de refino de grão baseado no fenômeno do coquilhamento direto, pois mesmo para temperaturas muito abaixo da considerada operacional, o efeito de refino de grão é praticamente não observado.

Adição do Pó de Ferro

Cinco porcentagens do pó de Ferro foram inoculadas no latão 70-30: 0,05%; 0,5%; 1,0%; 1,5% e 2,0% (em peso). Os resulta-

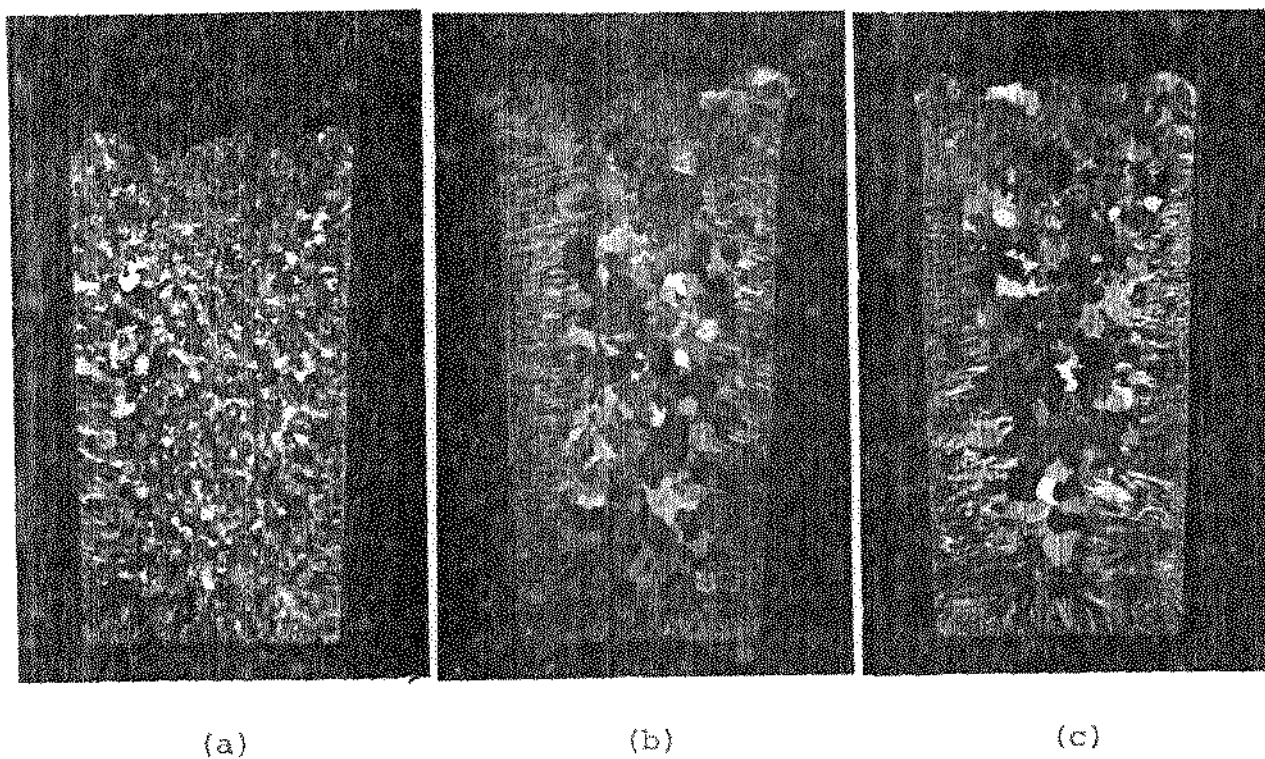


Figura IV.1 - Estruturas do latão 70-30 solidificadas sem qualquer técnica de refino (x1). Superaquecimento no vazamento: (a) 45°C , (b) 90°C e (c) 135°C .

dos obtidos estão ilustrados nas macroestruturas das Figuras (IV.2 - IV.6).

Uma análise das macrografias mencionadas mostra que até a porcentagem de 0,5% do pó de Ferro inoculado, nenhuma ação de refinamento é detectada. Todavia, para valores iguais e superiores a 1,0%, verifica-se uma redução drástica no tamanho de grão para qualquer temperatura de vazamento utilizada.

Nota-se ainda que, para valores acima de 0,5% do inoculante, a influência do coquilhamento fica mascarado pela ação do refinador de grão.

IV.1.2 - Resultados Definitivos

IV.1.2.1- Efeito da Porcentagem do Refinador de Grão e do Superaquecimento na Estrutura Bruta de Solidificação do Latão 70-30.

Com os resultados obtidos na parte preliminar deste trabalho (vide Ítem IV.1.1) considerando-se a influência dos teores do pó de Ferro inoculado no latão 70-30, sobre a eficiência de refinamento (vide Figuras IV.2 - IV.6), concluiu-se que ocorreu uma mudança drástica na eficiência do refinamento de grãos para porcentagens de 0,5% comparada com 1,0%. Diante deste fato, concluiu-se que o intervalo entre 0,5% e 1,0% deveria conter a porcentagem de transição entre a alta e a baixa eficiência do inoculante como substrato de nucleação.

Duas porcentagens foram investigadas dentro deste intervalo: 0,65% e 0,85%. As Figuras (IV.7 - IV.8), mostram as macrografias obtidas.

Tais macroestruturas mostram que para quantidades do pó de Ferro inoculado inferiores ou iguais a 0,65%, nenhum efeito no tamanho de grão resultante foi observado. Por outro lado, para quantidades maiores ou iguais a 1,0%, foi encontrada uma alta eficiência no refinamento de grão. No caso específico de 0,85% do pó de Ferro inoculado, foi verificado que o processo apresenta eficiência aleatória. Este fato pode ser interpretado como sendo devido à proximidade de tal porcentagem da composição do ponto peritético, para a liga utilizada neste trabalho.

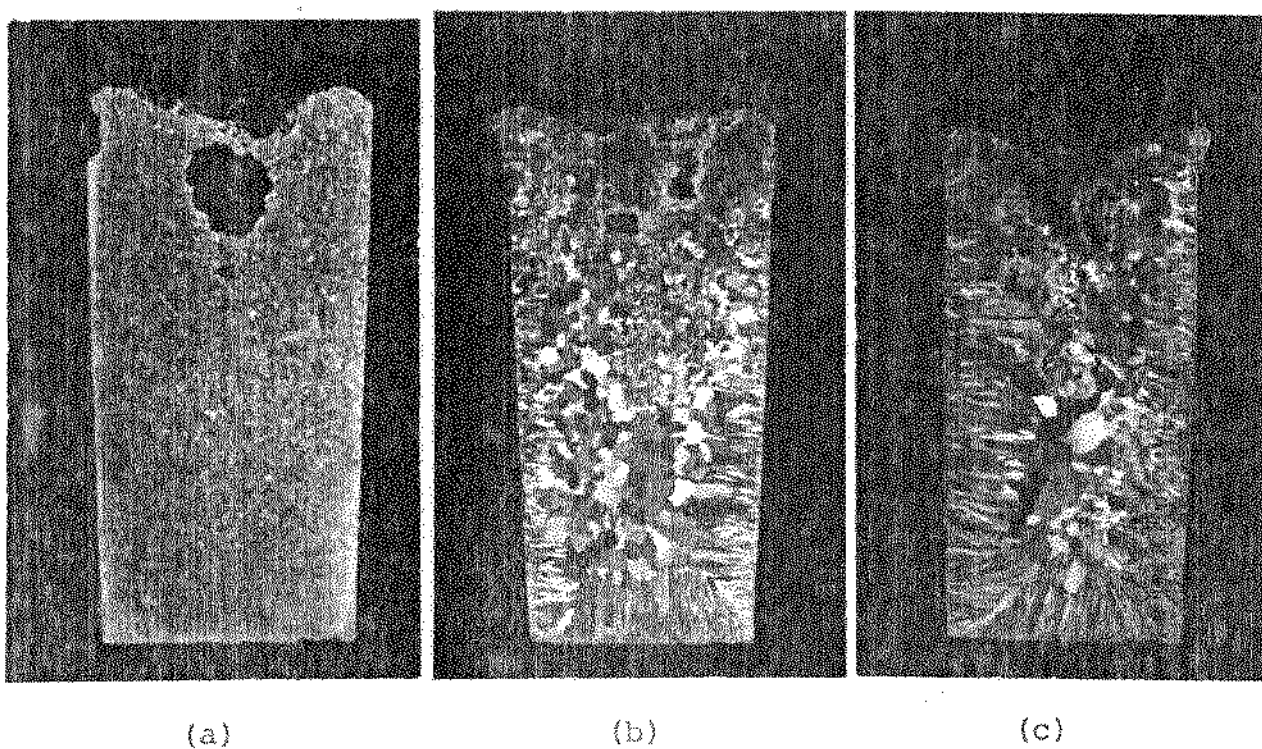


Figura IV.2 - Estruturas do latão 70-30 solidificadas após inoculação de 0,05% do pó de Ferro (xl). Superaquecimento no vazamento: (a) 45°C, (b) 90°C e (c) 135°C.

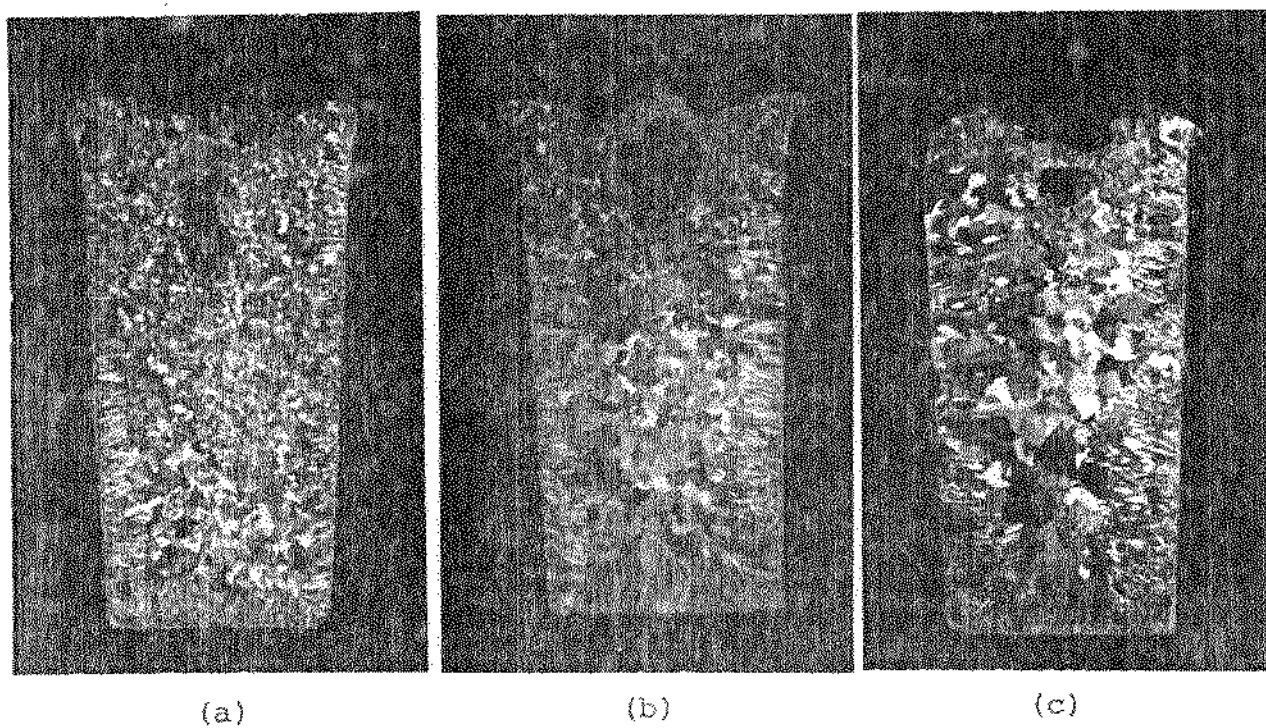
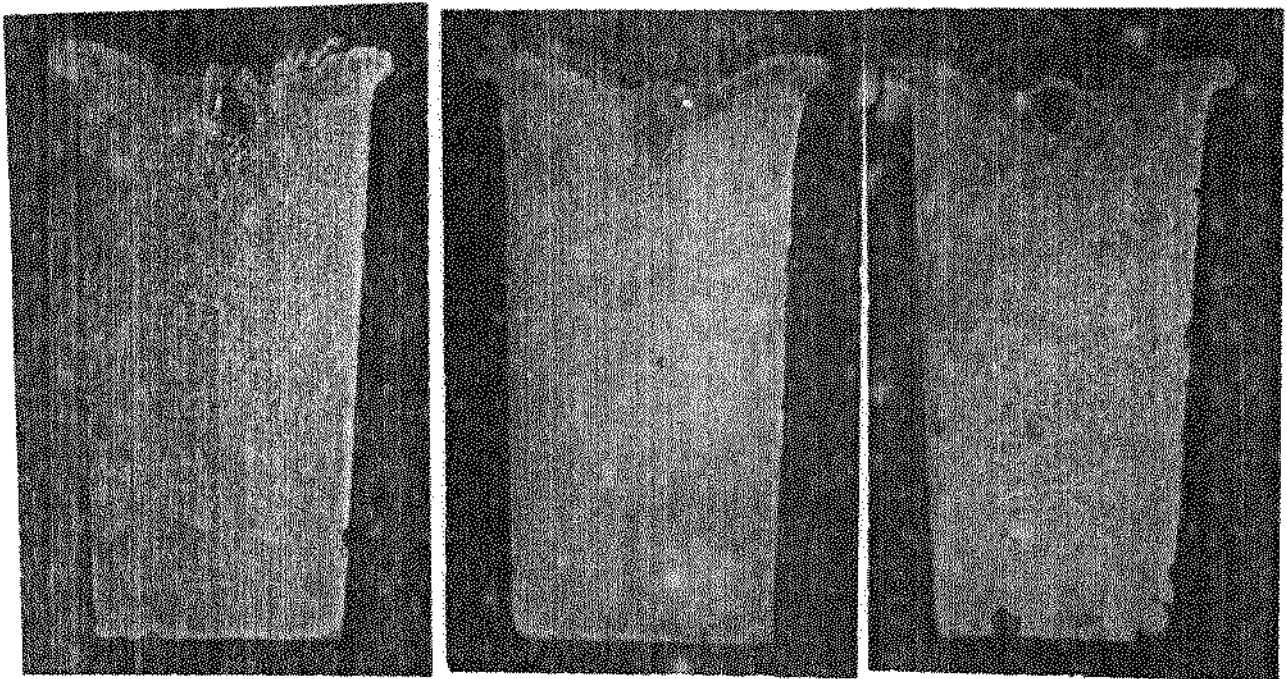


Figura IV.3 - Idem Figura IV.2, para 0,5% do pó de Ferro.

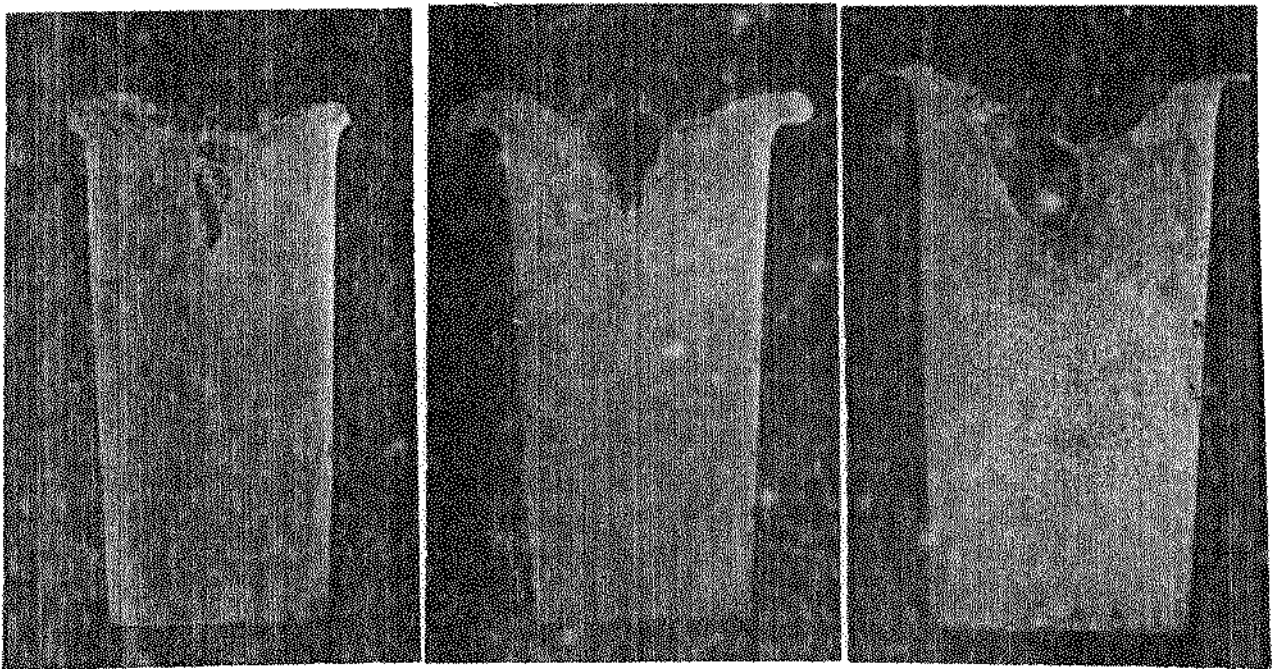


(a)

(b)

(c)

Figura IV.4 - Idem Figura IV.2, para 1,0% do pó de Ferro.

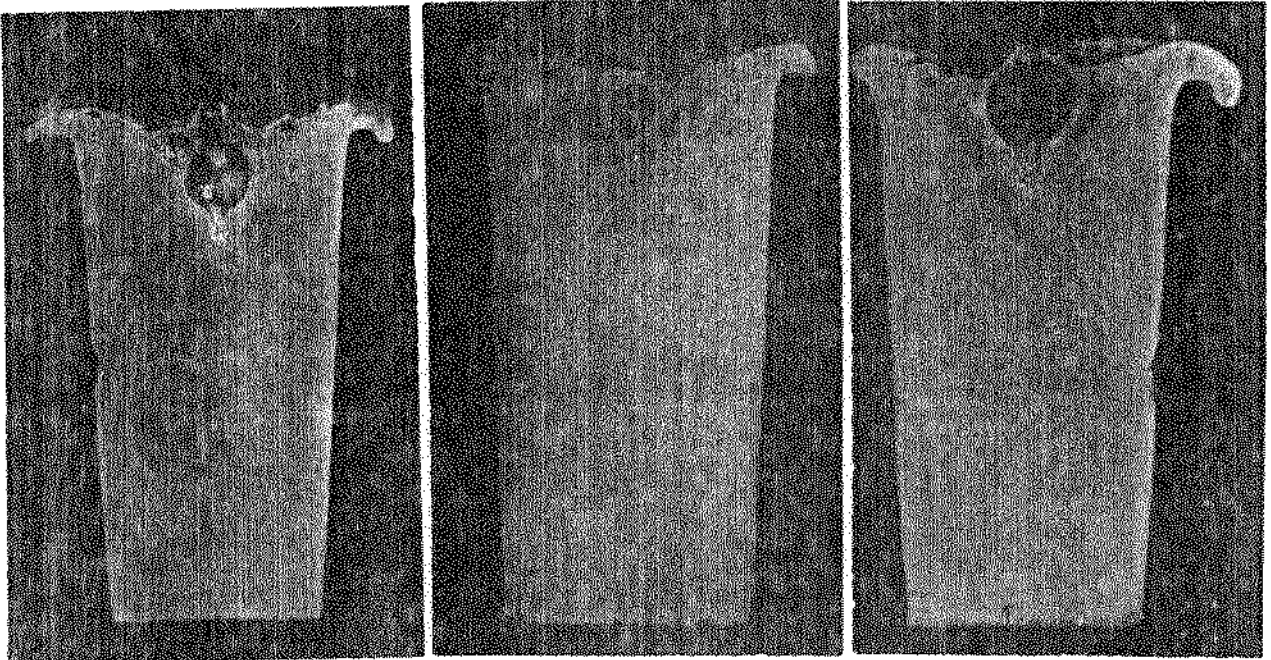


(a)

(b)

(c)

Figura IV.5 - Idem Figura IV.2, para 1,5% do pó de Ferro.

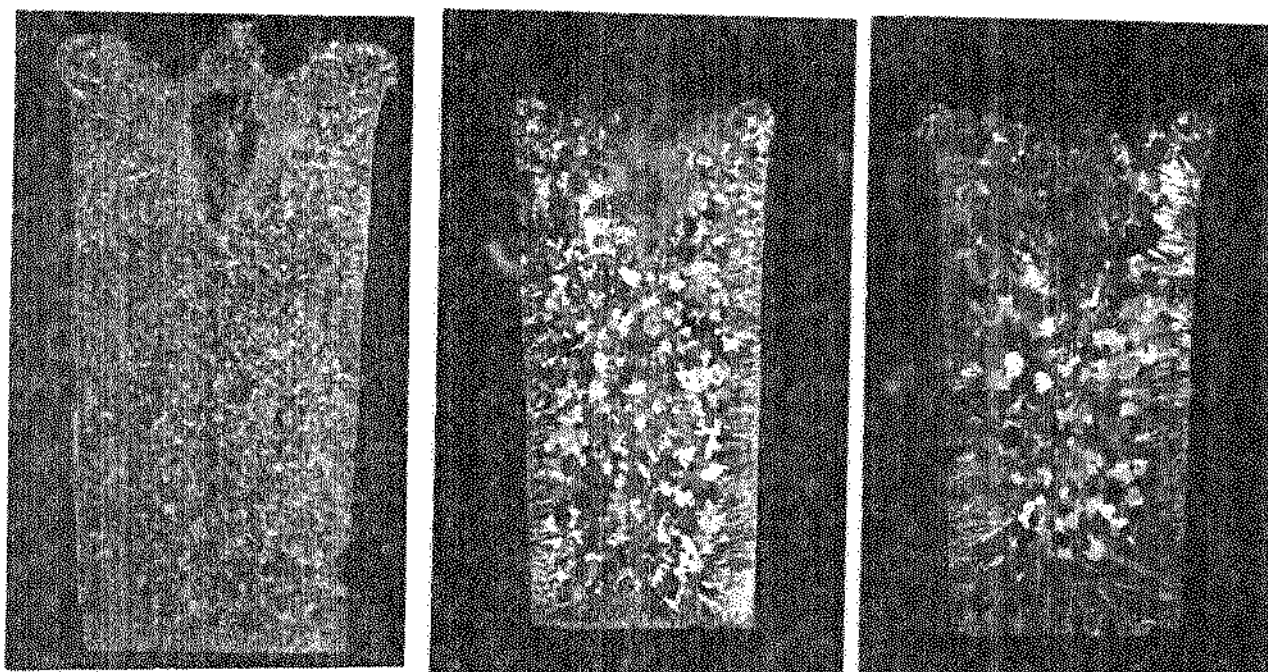


(a)

(b)

(c)

Figura IV.6 - Idem Figura IV.2, para 2,0% do pó de Ferro.

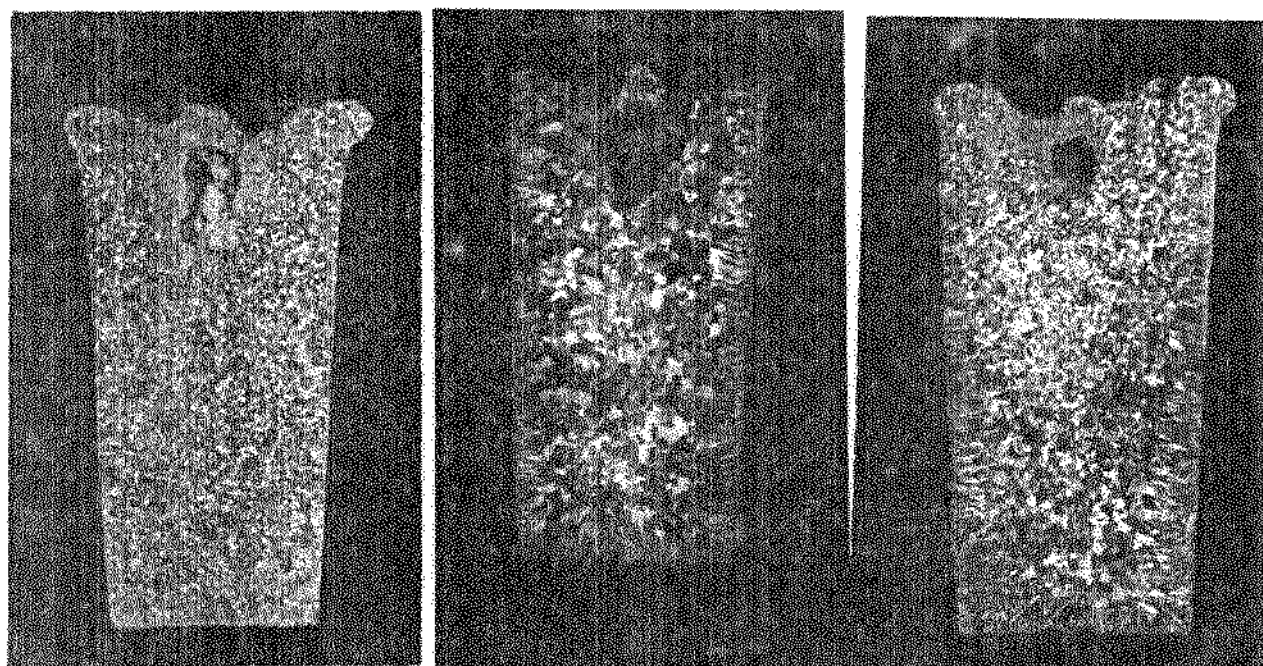


(a)

(b)

(c)

Figura IV.7 - Estruturas do latão 70-30 solidificadas após inoculação de 0,65% do pó de Ferro (x1). Superaquecimento no vazamento: (a) 45°C, (b) 90°C e (c) 135°C.



(a)

(b)

(c)

Figura IV.8 - Idem Figura IV.7, para 0,85% do pó de Ferro.

Davies e Lloyd¹ trabalhando com latão 70-30 contendo impurezas Alumínio (1,5%), Manganês (0,4%) e Silício (menos que 0,005%), mostraram que a composição do ponto peritético estaria próxima, porém ligeiramente acima de 0,9% de Ferro. Analisando a influência dessas impurezas, concluíram que os efeitos do Alumínio e do Manganês seriam antagônicos, portanto tendendo a um balanceamento entre si. O efeito do Silício seria mais drástico, pois para cada 0,01% do elemento presente, ter-se-ia um abaixamento de aproximadamente 0,2% no teor de Ferro na composição do peritético.

Considerando as impurezas do latão 70-30 utilizado neste trabalho, é possível concluir, tendo-se ausência de Alumínio, de Manganês e de Silício, que a composição do ponto peritético seria de aproximadamente 1,0%.

Tal fato fica evidenciado pelos resultados acima, de que para valores maiores ou iguais a 1,0% de Ferro, a eficiência de refino foi sempre alta.

É importante salientar que o ponto peritético define o limite máximo de solubilidade do Ferro no latão. Acima deste ponto, qualquer composição provocará a precipitação de dendritas primárias de Ferro gama, que são apontadas na literatura como sendo o provável núcleo heterogêneo do latão¹.

Para cada quantidade do pó de Ferro inoculado no latão 70-30 líquido, foram obtidos três lingotes para garantir a eficiência do refinador de grão quanto à repetibilidade do processo. Contudo, apenas as macrografias típicas para cada teor estão mostradas nas Figuras (IV.1a a IV.8), enquanto que as macrografias de uma das repetibilidades típicas, para cada quantidade do inoculante utilizado, podem ser vistas no Apêndice 4.

A Tabela IV.1 resume de forma quantitativa os resultados obtidos com a inoculação do pó de Ferro ao latão 70-30, em suas diferentes porcentagens. Além disso, esta tabela estabelece um elo com as correspondentes macrografias obtidas, que se encontram nas Figuras (IV.1 a IV.8).

O valor do tamanho médio de grão resultante se encontra quantificado no gráfico da Figura IV.9, onde pode-se observar duas faixas distintas de concentrações do pó de Ferro, e seus efeitos no tamanho de grão. A faixa inferior mostra os valores praticamen-

TEMPERATURA DE INOCULAÇÃO (°C)	1015	1060	1105
Temp. de Vazamento (°C)			
Porcentagem do pó Inoculado (%)	965	1010	1055
0,0	-	-	-
Nº da Figura	1a	1b	1c
0,05	NH	NH	NH
Nº da Figura	2a	2b	2c
0,5	NH	NH	NH
Nº da Figura	3a	3b	3c
0,65	NH	NH	NH
Nº da Figura	4a	4b	4c
0,85	B	B	B
Nº da Figura	5a	5b	5c
1,0	A	A	A
Nº da Figura	6a	6b	6c
1,5	A	A	A
Nº da Figura	7a	7b	7c
2,0	A	A	A
Nº da Figura	8a	8b	8c

TABELA IV.1 - Quadro sintético das condições usadas nas experiências; (NH): não houve ação de refino; (B): baixo grau de refino; (A): alto grau de refino.

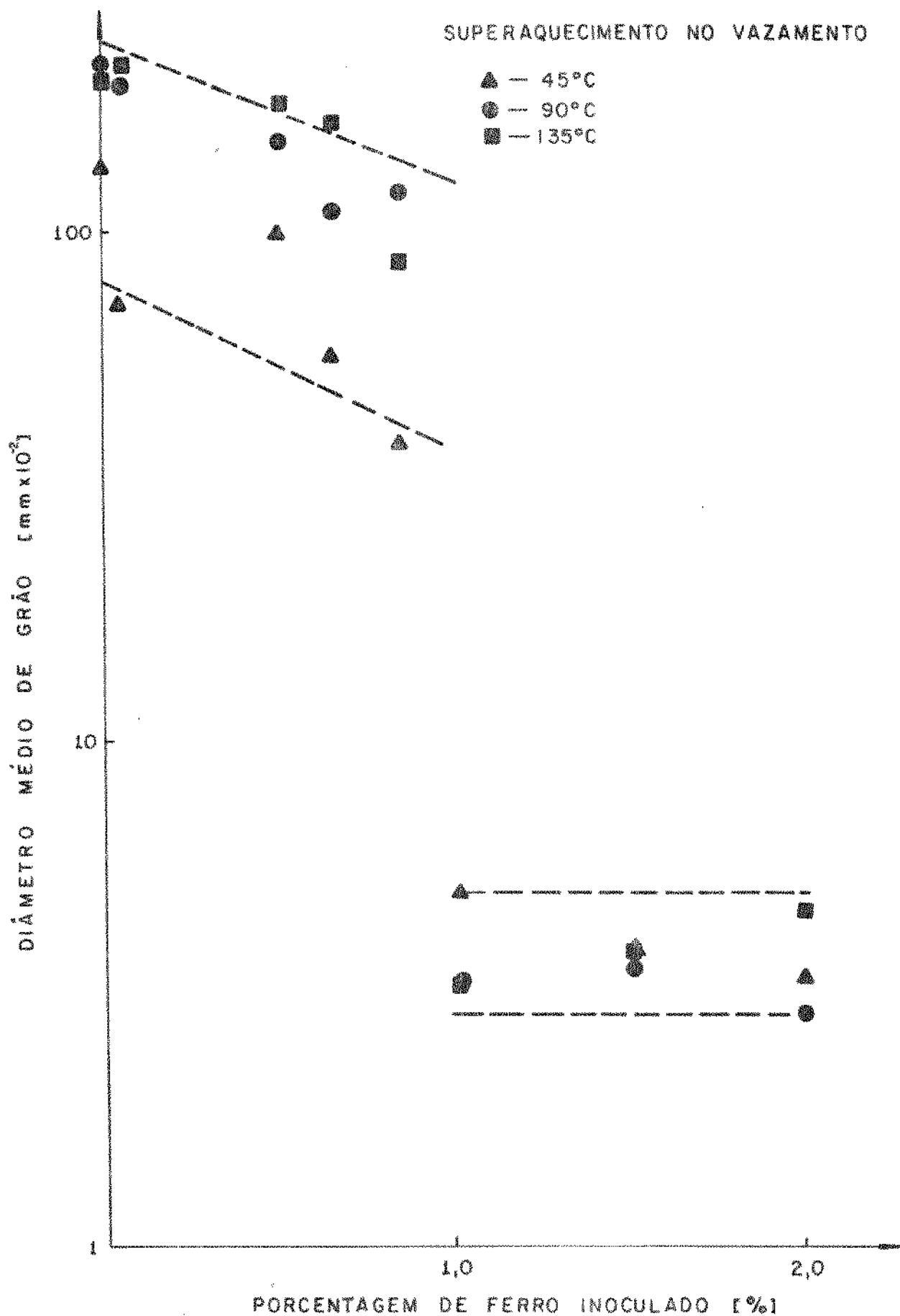


Figura IV.9 - Variação do diâmetro médio de grão em função do teor do pó de Ferro inoculado.

te constantes dos diâmetros médios para as porcentagens ($> 1,0\%$), onde ocorreu o refino com alta eficiência, enquanto que para a faixa superior, tem-se diâmetros médios de grãos resultantes da baixa eficiência do refinador (teores $< 0,85\%$ de Ferro).

A Figura IV.9 mostra ainda que para o latão 70-30 solidificado, o teor ótimo do inoculante pó de Ferro é $1,0\%$, quando objetiva-se uma estrutura de grãos finos. Uma comparação com os resultados já existentes na literatura¹, mostra que quando se utilizou o Ferro como inoculante na forma de liga-mãe, embora o ótimo fosse também de $1,0\%$, o diâmetro médio de grão final ficou aproximadamente numa ordem de grandeza maior. Tal fato leva a crer que o substrato de nucleação criado a priori (na obtenção da liga-mãe), apresenta uma eficiência relativamente menor do que aquela conseguida quando o tal substrato é criado no instante do vazamento, por inoculação do pó de Ferro.

Com relação ao superaquecimento do metal líquido no vazamento, as mesmas condições feitas na fase preliminar (item IV.1.1), são válidas para os resultados definitivos.

IV.1.2.2 - Efeito da Porcentagem do Refinador de Grão e do Superaquecimento na Estrutura Bruta de Solidificação do latão 65-34 (Chumbo)

A Figura IV.10 mostra as macroestruturas brutas de solidificação do latão 65-34 (Chumbo) sem inoculação do pó de Ferro e com inoculação nos teores $0,05\%$; $0,2\%$; $0,3\%$; $0,4\%$; $0,5\%$; $0,65\%$; $0,85\%$ e $1,0\%$, do referido inoculante. Testes de repetibilidade foram realizados e se encontram no Apêndice 5.

A análise dos resultados obtidos se encontra condensada na Tabela IV.2, onde de forma qualitativa são apontadas as concentrações do refinador de grão e suas respectivas influências sobre a estrutura bruta de solidificação.

Tais resultados são quantificados no gráfico da Figura IV.11, onde os diâmetros médios de grão obtidos são colocados em confronto com as respectivas porcentagens do refinador de grão.

Observa-se que qualitativamente, o comportamento do latão 65-34 (Chumbo) é o mesmo que o do latão 70-30, no que se refere à ação do pó de Ferro sobre a estrutura resultante. Todavia,

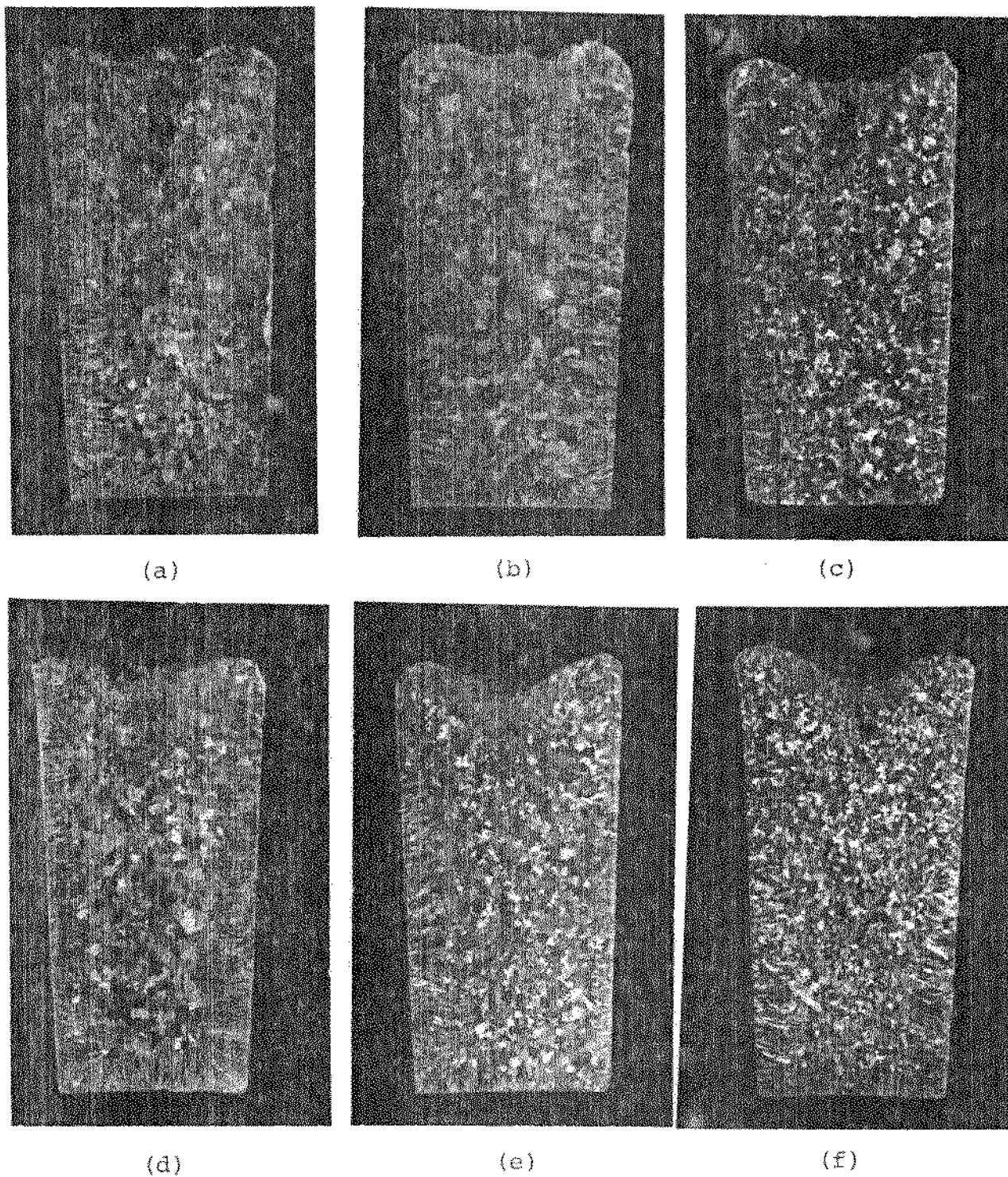
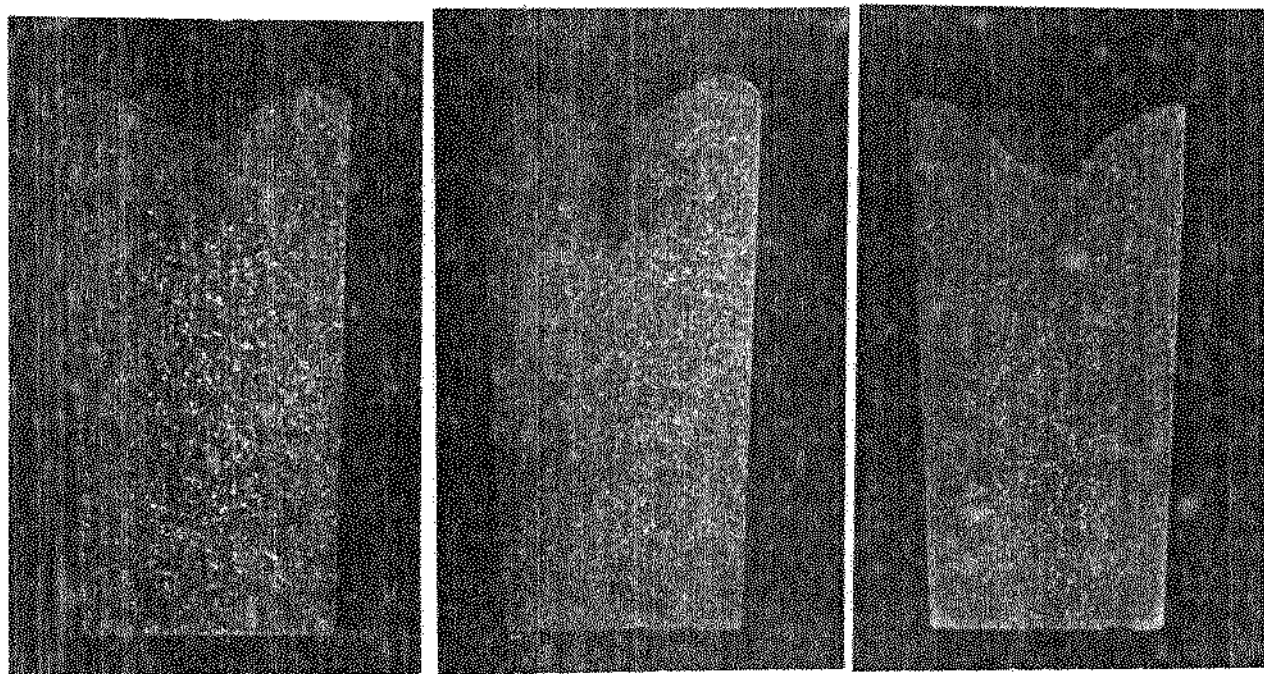


Figura IV.10 - Macroestruturas do latão 65-34 (Chumbo) inoculado com pó de Ferro. a) 0,0%(x1); b) 0,05%(x1); c) 0,2% (x1); d) 0,3%(x1); e) 0,4%(x1); f) 0,5%(x1).
Superaquecimento no vazamento: 90°C.



(g)

(h)

(i)

Figuras IV.10(g) a IV.10(i) - Macroestruturas do latão 65-34 (Chumbo) inoculado com pó de Ferro. g) 0,65%(x1); h) 0,85% (x1) e i) 1,0%(x1). Superaquecimento no vazamento : 90°C.

TEMPERATURA DE INOCULAÇÃO (°C)	1060
Temp. de Vazamento (°C)	1010
Porcentagem do pó Inoculado (%)	
0,0	-
Nº da Figura	4.10a
0,05	NH
Nº da Figura	4.10b
0,2	NH
Nº da Figura	4.10c
0,3	NH
Nº da Figura	4.10d
0,4	NH
Nº da Figura	4.10e
0,5	NH
Nº da Figura	4.10f
0,65	A
Nº da Figura	4.10g
0,85	A
Nº da Figura	4.10h
1,0	A
Nº da Figura	4.10i

TABELA IV.2 - Mostra as condições utilizadas nas experiências; (NH): não houve ação de refino; (A): alto grau de refino.

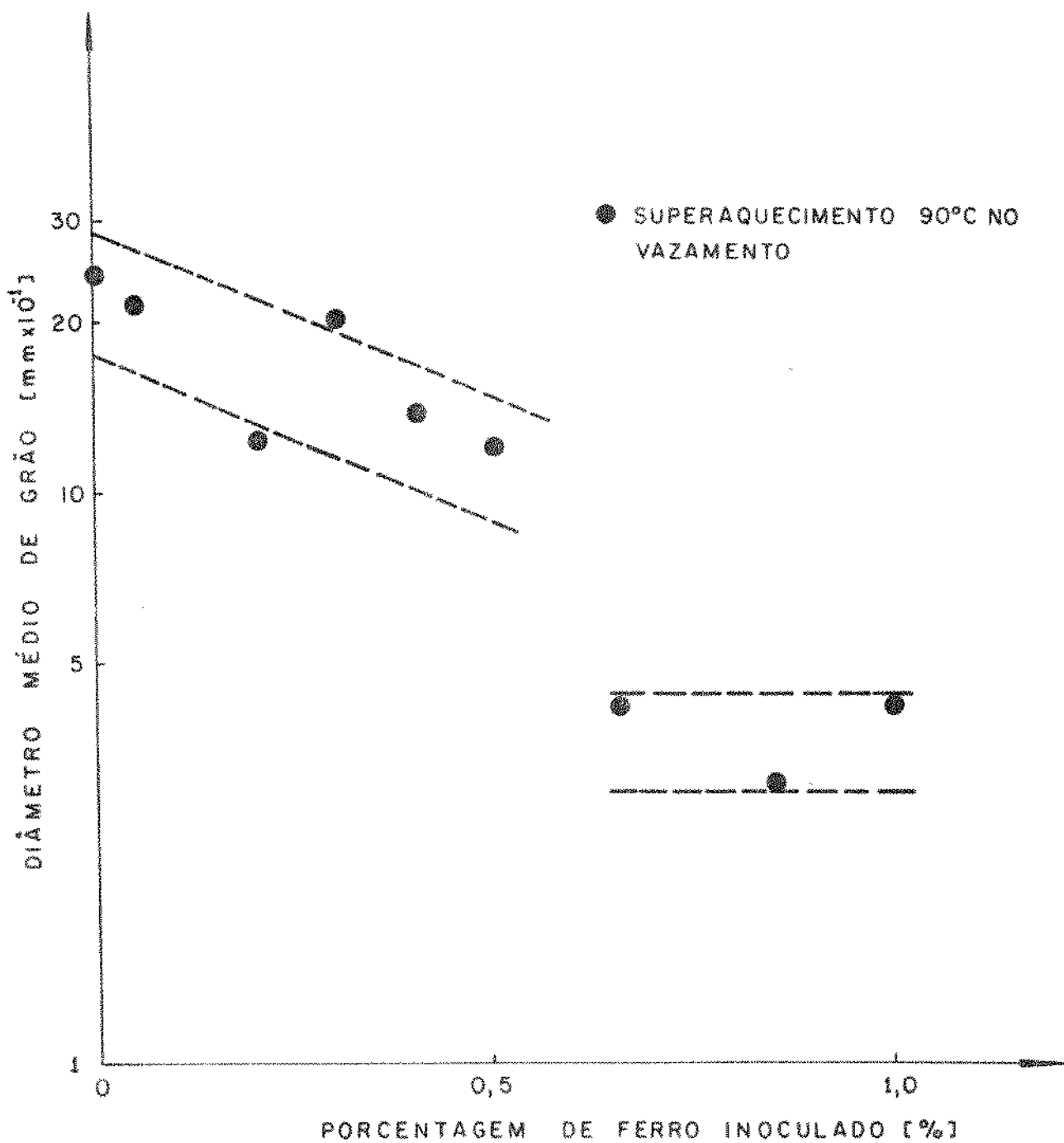


Figura IV.11 - Variação do diâmetro médio de grão em função do teor do pó de Ferro inoculado no latão 65-34 (Chumbo).

como o latão 65-34 (Chumbo) apresentou impurezas Alumínio (0,08%) e Silício (0,01%), observou-se uma queda para 0,65% do teor do inoculante mínimo necessário para provocar o efeito de refino satisfatório. Tal fato somente pode ser explicado pela influência das referidas impurezas sobre a composição do ponto peritético.

Um segundo fato curioso relacionado com a presença das impurezas Alumínio e Silício, é que a redução do diâmetro médio de grão, neste caso, ficou menor que a obtida para o latão 70-30. Coincidentemente esta redução é próxima daquela conseguida por Davies e Lloyd¹. Esse fato sugere a especulação de que tais impurezas reduzem o teor mínimo do inoculante necessário para um refino satisfatório, porém a estrutura resulta com grãos relativamente mais grosseiros.

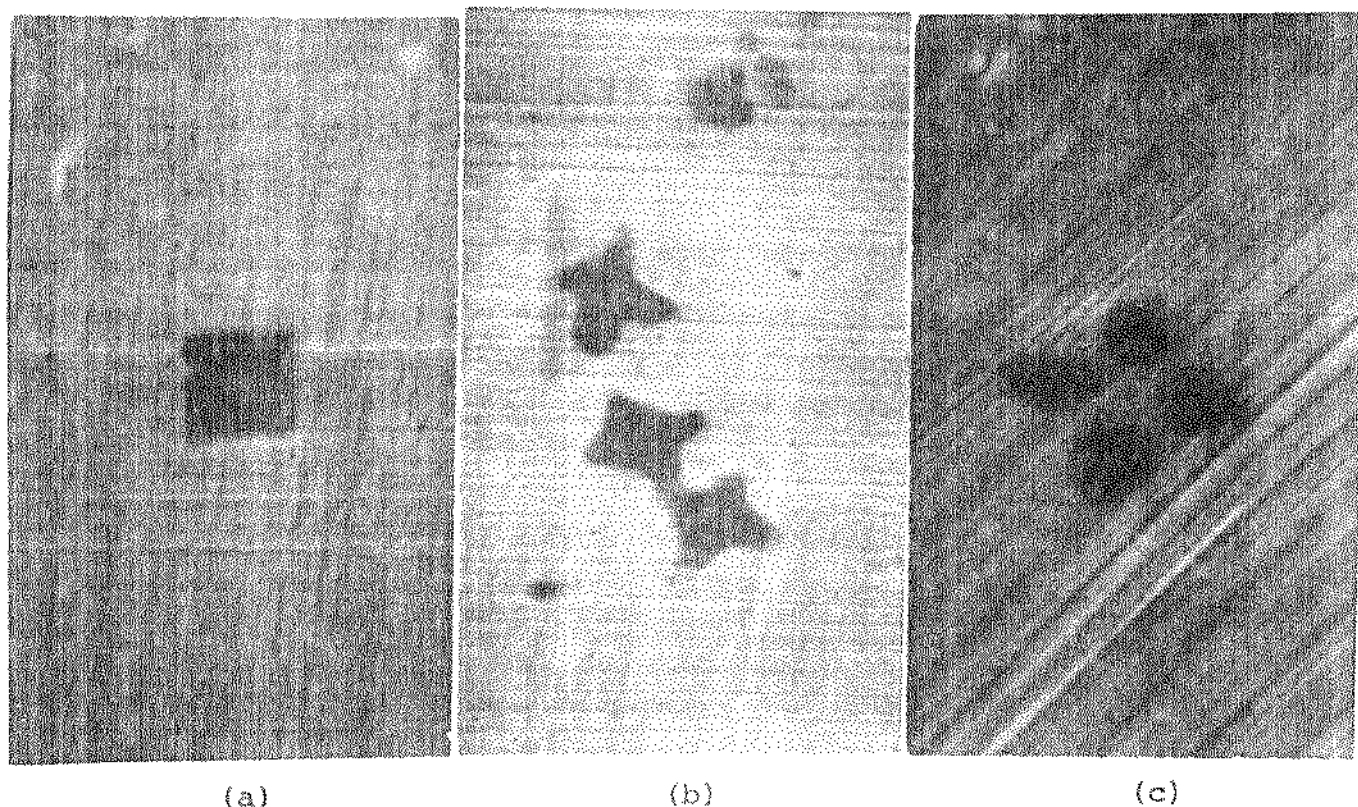
Stock e Smellie² estudaram a presença de partículas complexas, ricas em Ferro que surgem nos latões, as quais apresentam teores também elevados de Alumínio, Silício e Cobre. Tais autores sugerem que estas partículas seriam as responsáveis pela redução drástica do tamanho de grãos dos latões de alta resistência.

A ação destas partículas como substratos de nucleação é uma hipótese que vai contra os resultados experimentais do presente trabalho, no qual as dendritas primárias de Ferro gama aparecem como os prováveis substratos de nucleação num latão com ausência do Alumínio, Silício e demais impurezas que formariam as partículas citadas por Stock e Smellie² (vide item IV.1.2.3).

IV.1.2.3 - Análise da Microestrutura Resultante

A Figura IV.12 mostra a microestrutura de um lingote do latão 70-30 refinado com adição de 2,0% do pó de Ferro, revelando partículas ricas deste elemento no interior do grão e que provavelmente teriam agido como o substrato de nucleação heterogênea do latão. Tal fato é comprovado através das imagens de raio X do Ferro das referidas partículas, como pode ser visto na Figura IV.13.

A Figura IV.14 mostra os espectros da matriz do latão 70-30, da partícula rica em Ferro e duas superposições destes espectros. A cada pico corresponde à intensidade média de raio X de cada elemento presente. Desta maneira, foi possível relacionar qualitativamente os elementos presentes em regiões estrategicamente escolhidas. A comprovação da maior incidência do Ferro nas parti-

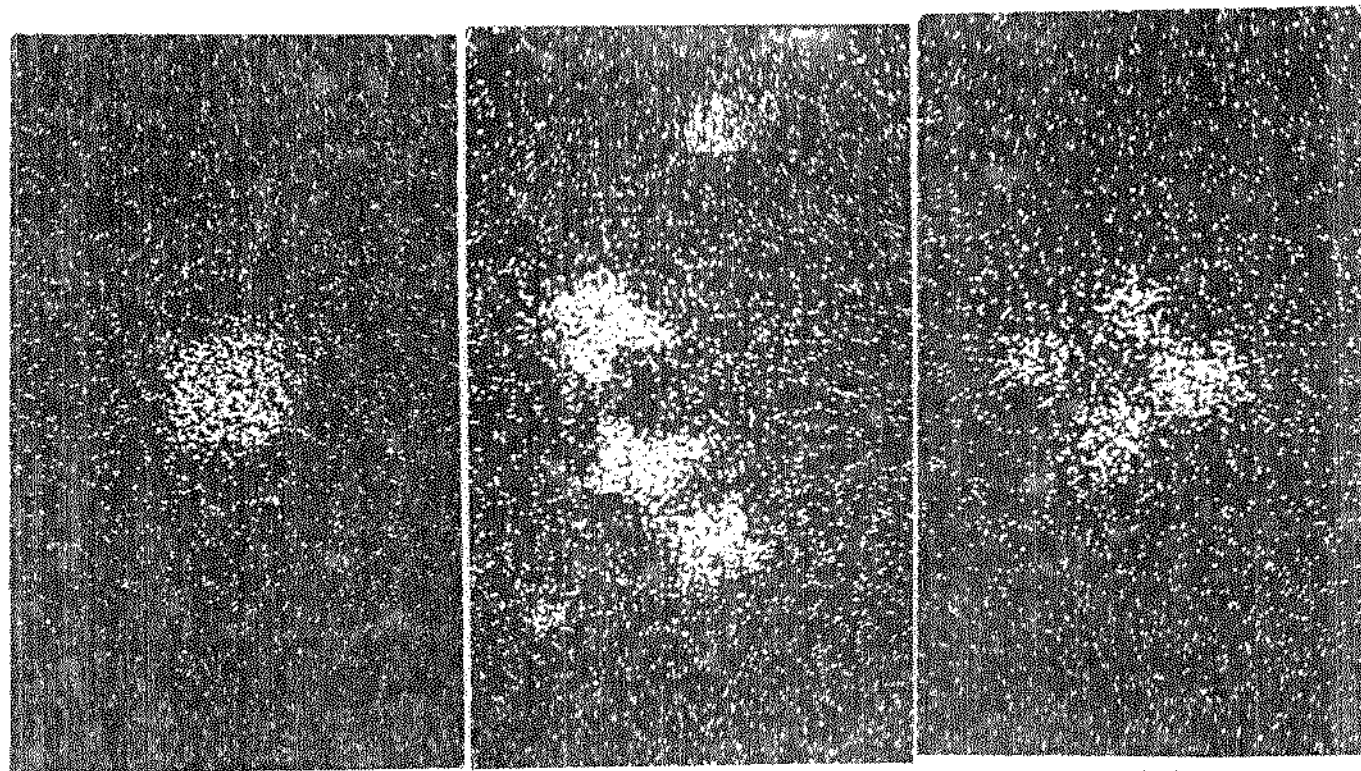


(a)

(b)

(c)

Figura IV.12 - Partículas ricas em Ferro com diferentes formas, provavelmente substratos de nucleação heterogênea. (a) $\times 5.000$; (b) $\times 10.000$ e (c) $\times 5.000$.

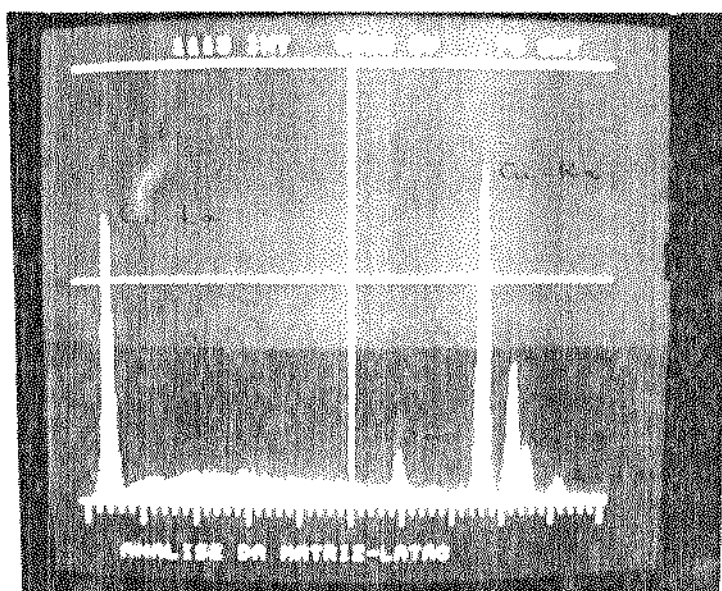


(a)

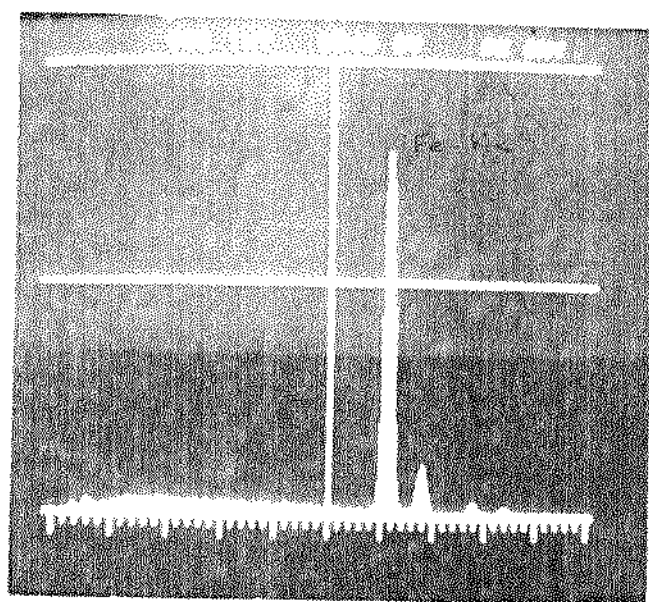
(b)

(c)

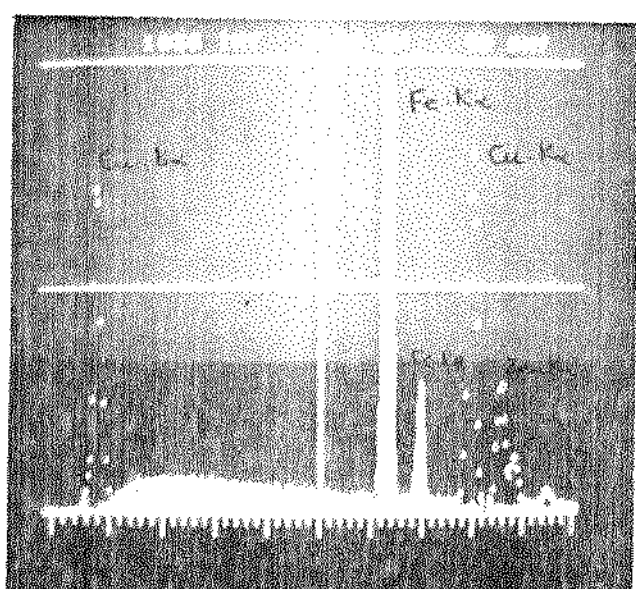
Figura IV.13 - Imagens de raio X das partículas mostradas na Figura IV.12 . (a) $\times 5.000$; (b) $\times 10.000$ e (c) $\times 5.000$.



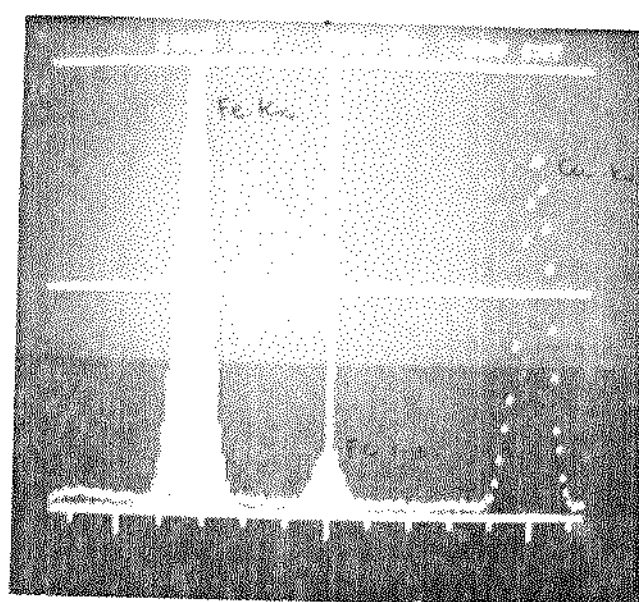
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura IV.14 - Mostra espectros das análises feitas por microsonda eletrônica, do latão 70-30 com 2% do pó de Ferro. (a) Análise da matriz; (b) Análise da partícula rica em Ferro; (c) Superposição das análises anteriores e (d) Detalhe ampliado das análises (a) e (b), mostrando a comparação do pico de Ferro da matriz e da partícula.

culas ricas deste elemento existentes no latão 70-30, está clara quando se faz a superposição dos dois espectros, mostrada na Figura IV.14(e). A parte pontilhada nesta Figura mostra o espectro da matriz do latão 70-30.

Estas partículas mostradas na Figura IV.12 são mencionadas na literatura como um núcleo peritético, rico em Ferro, de Cobre e suas ligas³. Davies e Lyoid¹, atribuem a este núcleo uma dendrita primária de Ferro gama que nucleia a solução sólida alfa ou beta do latão. Esta é a teoria mais aceita que tenta explicar como ocorre o refino de grão de Cobre pela inoculação do Ferro. Contudo, outras hipóteses existem, como por exemplo: o surgimento de partículas complexas finas, distribuídas através da fase sólida alfa ou beta na estrutura da liga Cobre-Zinco, seria o principal responsável pela obtenção de tamanho de grãos finos². Weill⁴, trabalhando com este tipo de material, sugeriu que estas partículas complexas são provavelmente ricas em Ferro - 70%-75%, Alumínio 10%-25% e Manganês 8%-12%. Esta última hipótese é menos aceita neste trabalho do que a primeira conforme discutido no item anterior. A análise micrográfica também foi feita para o latão 65-34 (Chumbo), encontrando-se partículas ricas em Ferro, com as mesmas características encontradas no latão 70-30.

IV.2 - RESULTADOS OBTIDOS NO ESTÁGIO DE ANÁLISE DE PROPRIEDADES MECÂNICAS

IV.2.1 - Limite de Resistência à Tração

A Figura IV.15 mostra o efeito do tamanho de grão sobre o limite de resistência à tração para o latão 70-30, com os valores dos superaquecimentos ao vazamento parametrizados. Observa-se que o limite de resistência à tração aumenta a medida que o diâmetro médio de grão diminui (*). Tais resultados mostram que a utili-

(*) Apenas para mostrar a tendência de variação das diferentes propriedades mecânicas analisadas neste trabalho, todas as nuvens de pontos em cada gráfico subsequente se encontram representadas por linhas tracejadas, as quais não devem ser utilizadas como médias obtidas estatisticamente. Todavia, cada valor indicado no gráfico é média resultante de pelo menos três ensaios distintos para determinação de cada propriedade.

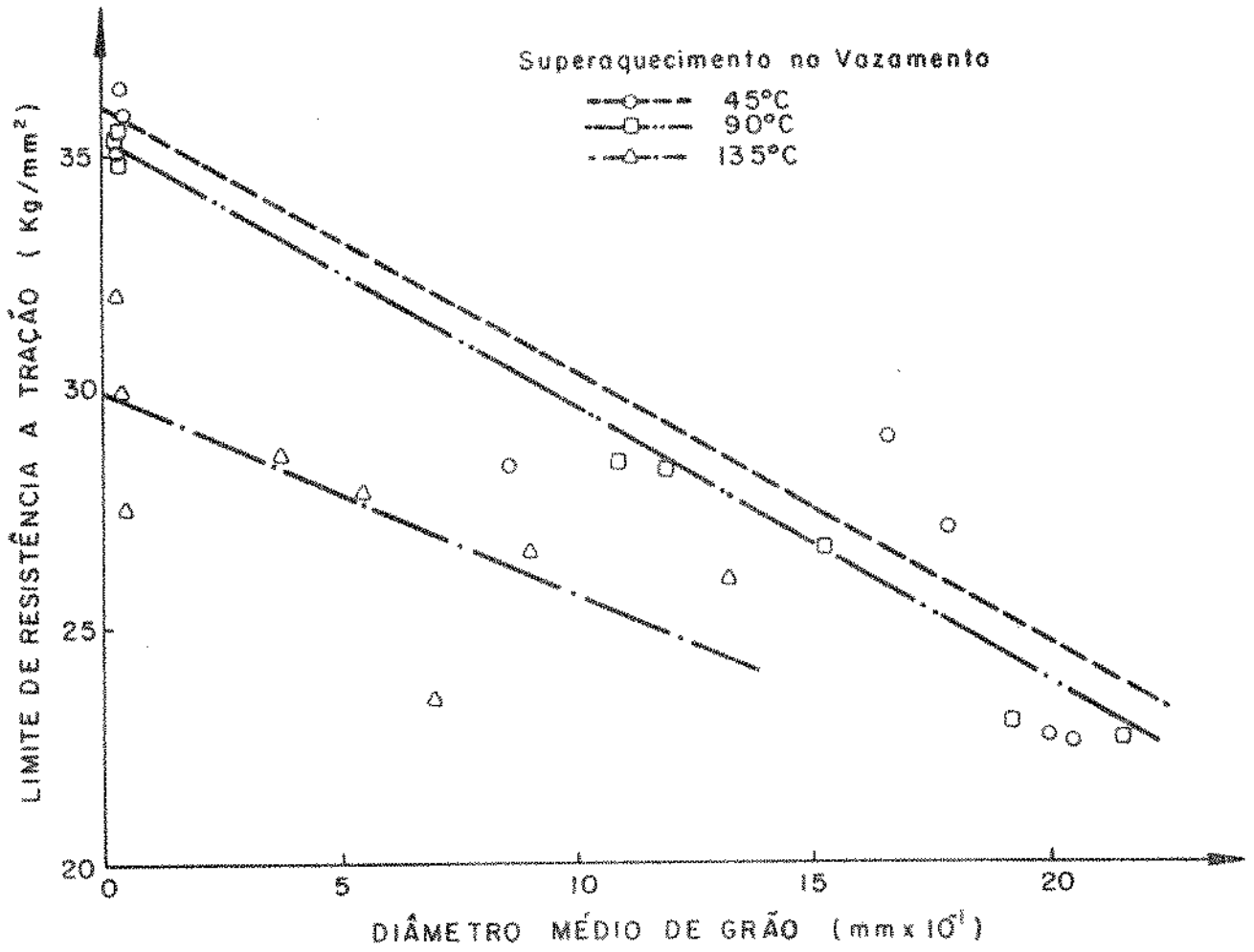


Figura IV.15 - Mostra a influência do diâmetro médio de grão no limite de resistência à tração.

zação do pó metalúrgico de Ferro, embora possa introduzir efeitos negativos pelo seu uso como refinador de grão (por exemplo: inclusões ricas em Ferro), é um eficiente refinador de grão do latão e por tal efeito provoca um aumento sensível no limite de resistência à tração.

Pode-se notar ainda na Figura IV.15 que existe uma influência da temperatura de vazamento, pois para temperaturas mais baixas, sempre corresponde um menor valor do limite de resistência à tração, independentemente do diâmetro médio do grão considerado.

Este fato pode ser explicado quando se considera os resultados obtidos em termos de microestruturas mostradas nas Figuras (IV.16 a IV.17). Estas microestruturas mostram que um grande número de inclusões se formaram durante o processo de solidificação e se encontram distribuídas preferencialmente nos contornos de grão quando a temperatura de vazamento é baixa. O oposto acontece quando a temperatura de vazamento é alta, ou seja, as inclusões aparecem agora distribuídas de maneira mais uniforme, tanto nos contornos como no interior dos grãos. Estas inclusões podem ser apontadas como as responsáveis pelo efeito menos sensível do diâmetro médio de grão sobre o limite de resistência à tração, para a temperatura de vazamento mais baixa. De acordo com trabalhos publicados na literatura^{2,4,5}, e considerando todas as impurezas presentes tanto no latão 70-30 comercial como no pó de Ferro também comercial, as referidas inclusões poderiam ser formadas pela combinação de um grande número de elementos originando uma variedade bastante grande de partículas. Análises qualitativas em microscópio eletrônico revelaram que estas inclusões são compostas principalmente de Ferro, Cobre, Zinco, Chumbo e Níquel.

A Figura IV.18 mostra a influência da porcentagem de pó de Ferro inoculada ao latão 70-30 sobre o limite de resistência à tração. Observa-se neste caso que às mais altas porcentagens correspondem os maiores valores do referido limite. Novamente o comportamento do limite de resistência à tração mostra o efeito da temperatura de vazamento, cujas raízes são atribuídas a distribuição das inclusões conforme visto acima.

Uma análise simultânea dos resultados das Figuras (IV.15 e IV.18) não é decisiva para se deduzir se o efeito de melhoria introduzido no limite de resistência à tração é devido ao decréscimo do tamanho médio de grão ou devido ao maior teor de Ferro inocula-

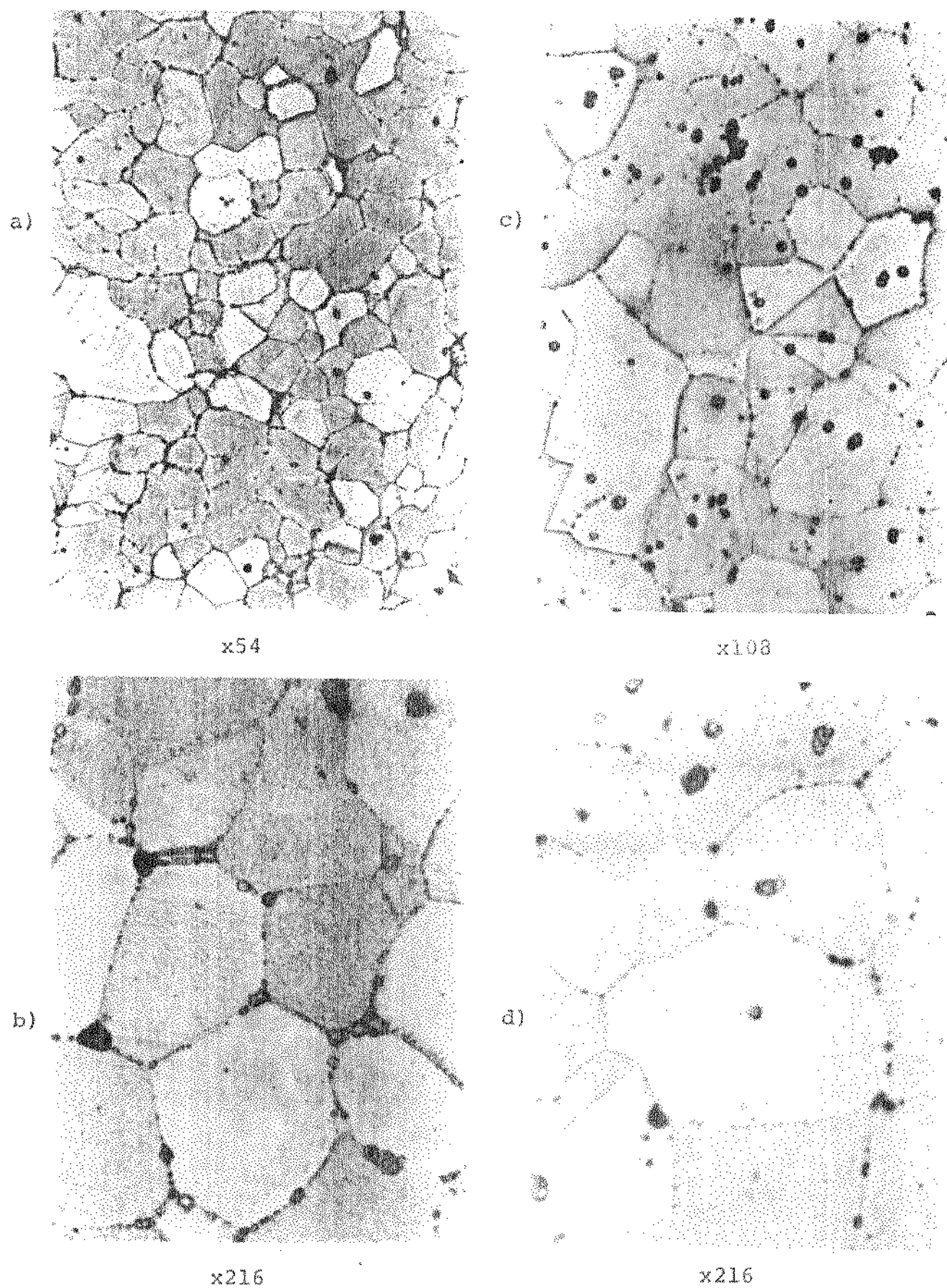


Figura IV.16 - Micrografias mostrando a incidência de inclusões no latão 70-30 inoculado com 1,5% do pó de Ferro. (a-b) temperatura de vazamento 965°C e (c-d) temperatura de vazamento 1010°C .

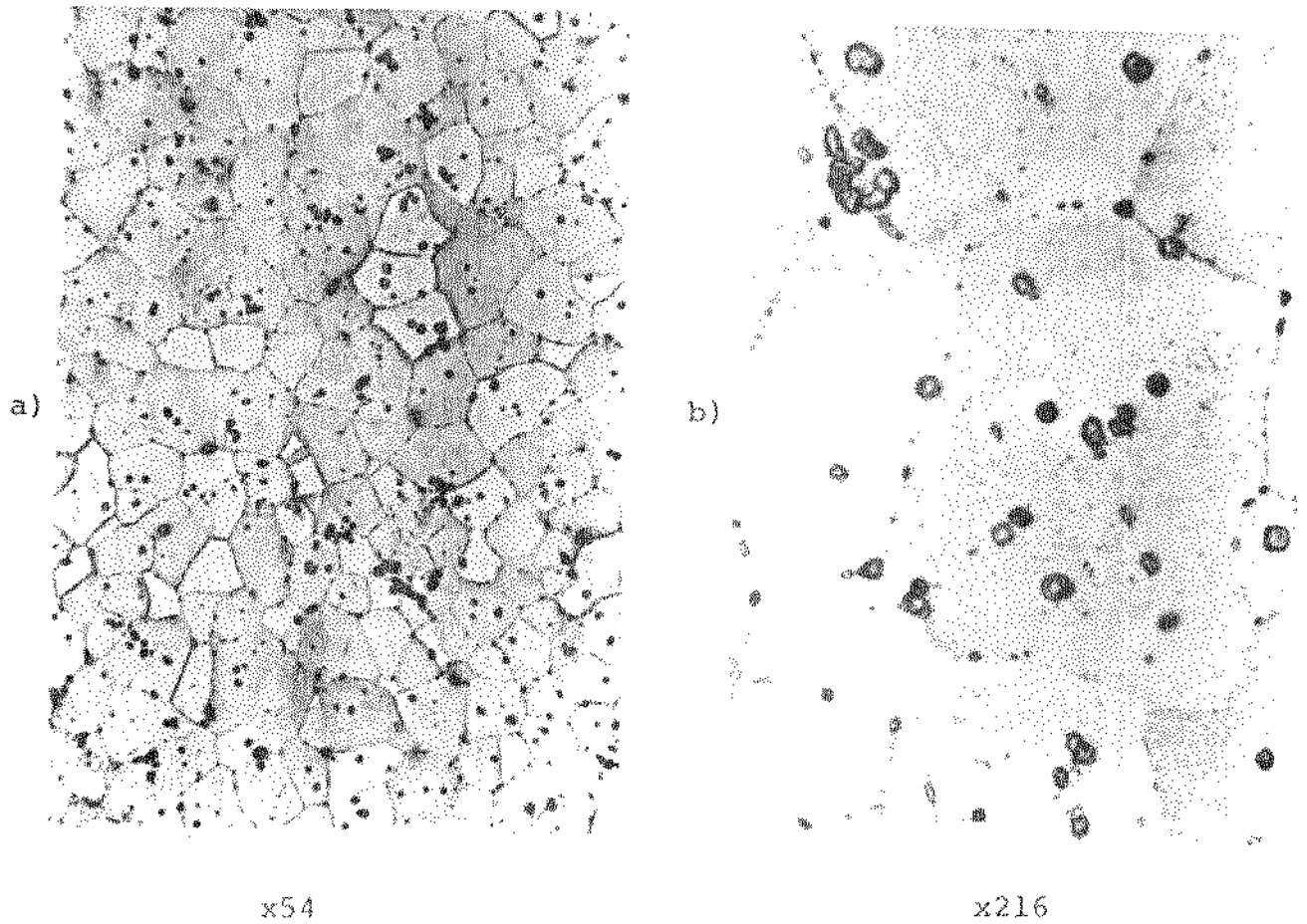


Figura IV.17 - Idem Figura IV.16. (a-b) temperatura de vazamento 1055°C .

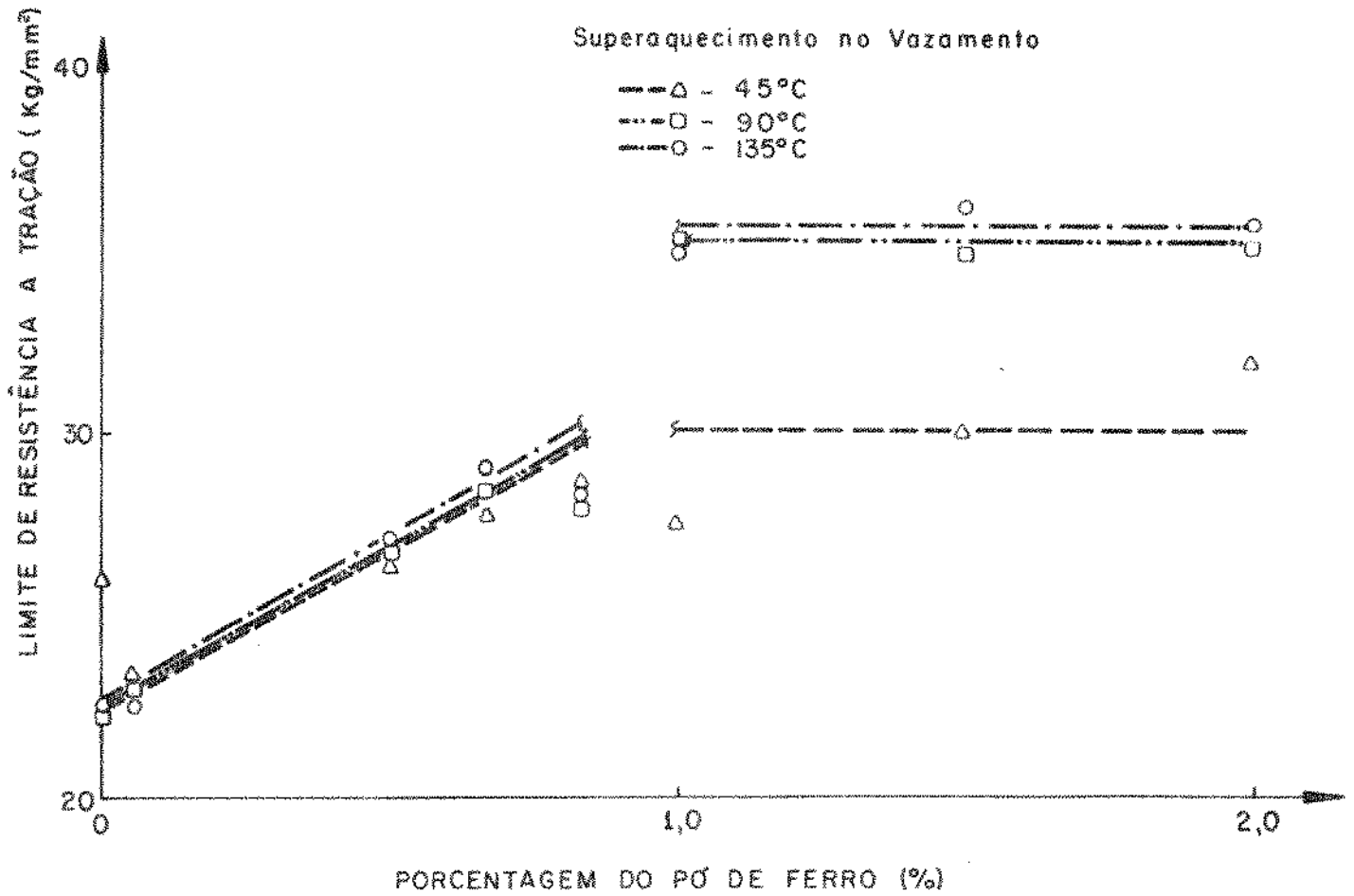


Figura IV.18 - Representa a influência do pó de Ferro inoculado no latão 70-30, sobre o limite de resistência à tração.

do ao latão. Esta afirmação decorre do fato de que no intervalo de 1% a 2% de pó de Ferro inoculado, a redução do tamanho de grão gerou diâmetros médios e correspondentes limites de resistência à tração aproximadamente constantes. A resposta sobre a componente de participação de cada um destes parâmetros foi realizada para um outro latão (latão 65-34 (Chumbo)), e é apresentada e discutida adiante.

A Figura IV.19 mostra o comportamento do limite de resistência à tração contra o diâmetro médio de grão. Observa-se também, neste caso, que, igualmente ao latão 70-30, a redução do tamanho de grão gerou um acréscimo significativo no limite de resistência à tração. Tal acréscimo, para o latão 65-34 (Chumbo) foi relativamente menor que para o latão 70-30. Este fato vem explicado por ter sido a redução do tamanho de grão no primeiro caso bem menor (aproximadamente de uma ordem de grandeza).

A Figura IV.20 mostra para o latão 65-35 (Chumbo), o mesmo comportamento que para o latão 70-30, quando o limite de resistência à tração é colocado contra a porcentagem do refinador de grão pó de Ferro. Qualitativamente deve-se considerar novamente o efeito de menor redução do tamanho de grão.

Observa-se novamente que tais resultados são insuficientes para se decidir se o aumento no limite de resistência à tração foi devido à redução do tamanho de grão, à presença do Ferro ou a ambos os fatores mencionados.

A decisão de tal impasse, foi conseguida quando se utilizou um segundo processo de refino de grão, baseado na aplicação de um revestimento volátil à superfície interna da lingoteira. O referido processo, por ativar um método mecânico de rompimento ou refusão de ramos da mais alta ordem de dendritas em crescimento, e por utilizar um produto à base de Cobre (vide Capítulo III), refina o grão estrutural sem, todavia, contaminar o latão. A Figura IV.21 mostra uma macroestrutura típica obtida pela aplicação deste processo.

Ensaio de tração realizados em corpos de prova com estrutura refinada por tal processo revelaram que, para o mesmo valor de tamanho médio de grão, o aumento conseguido para o limite de resistência à tração foi de 18% aproximadamente contra 25% conseguido quando da aplicação do método químico, de inoculação de pó de Ferro.

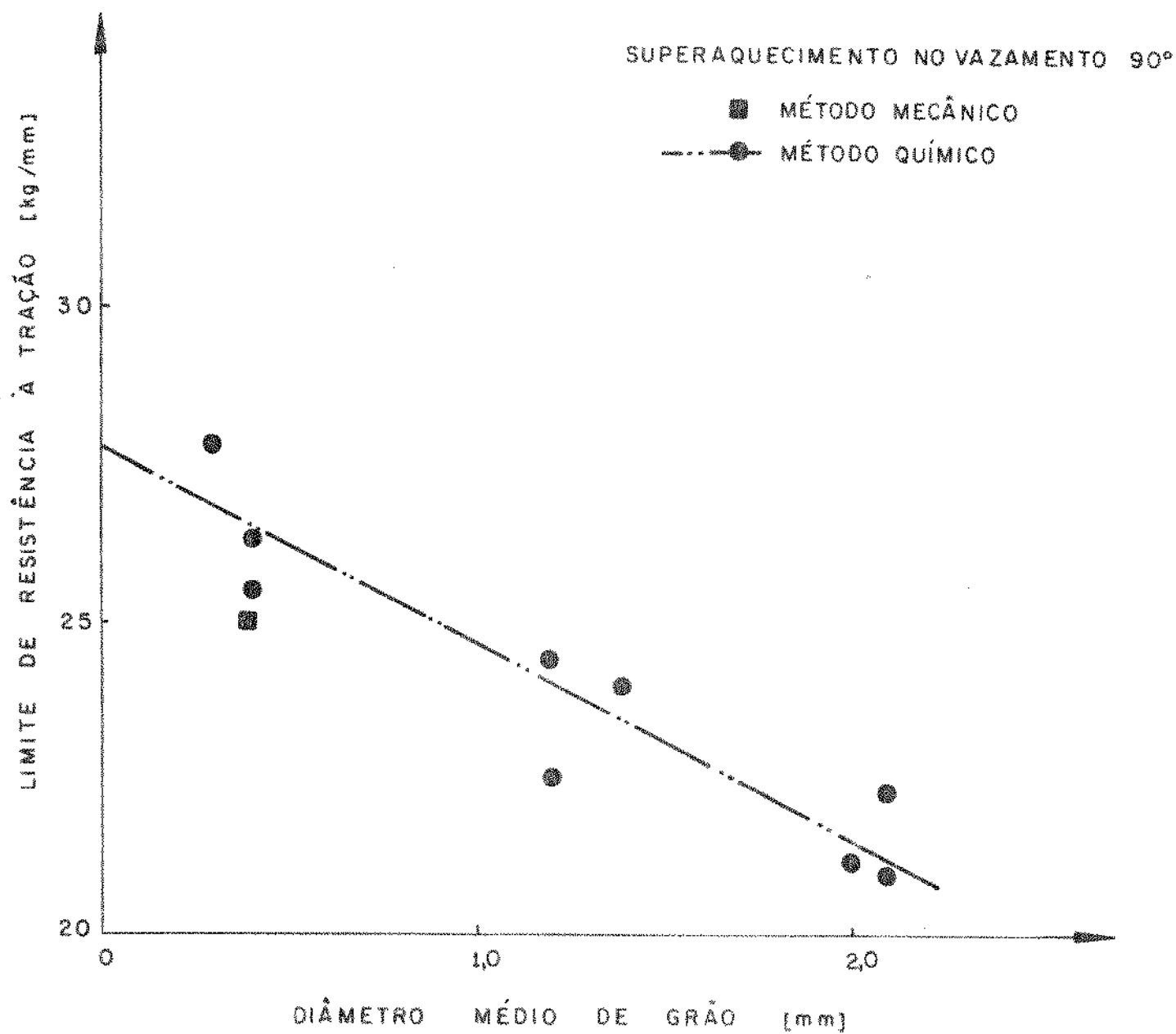


Figura IV.19 - Variação do limite de resistência à tração com diâmetro médio de grão ao latão 65-34 (Chumbo).

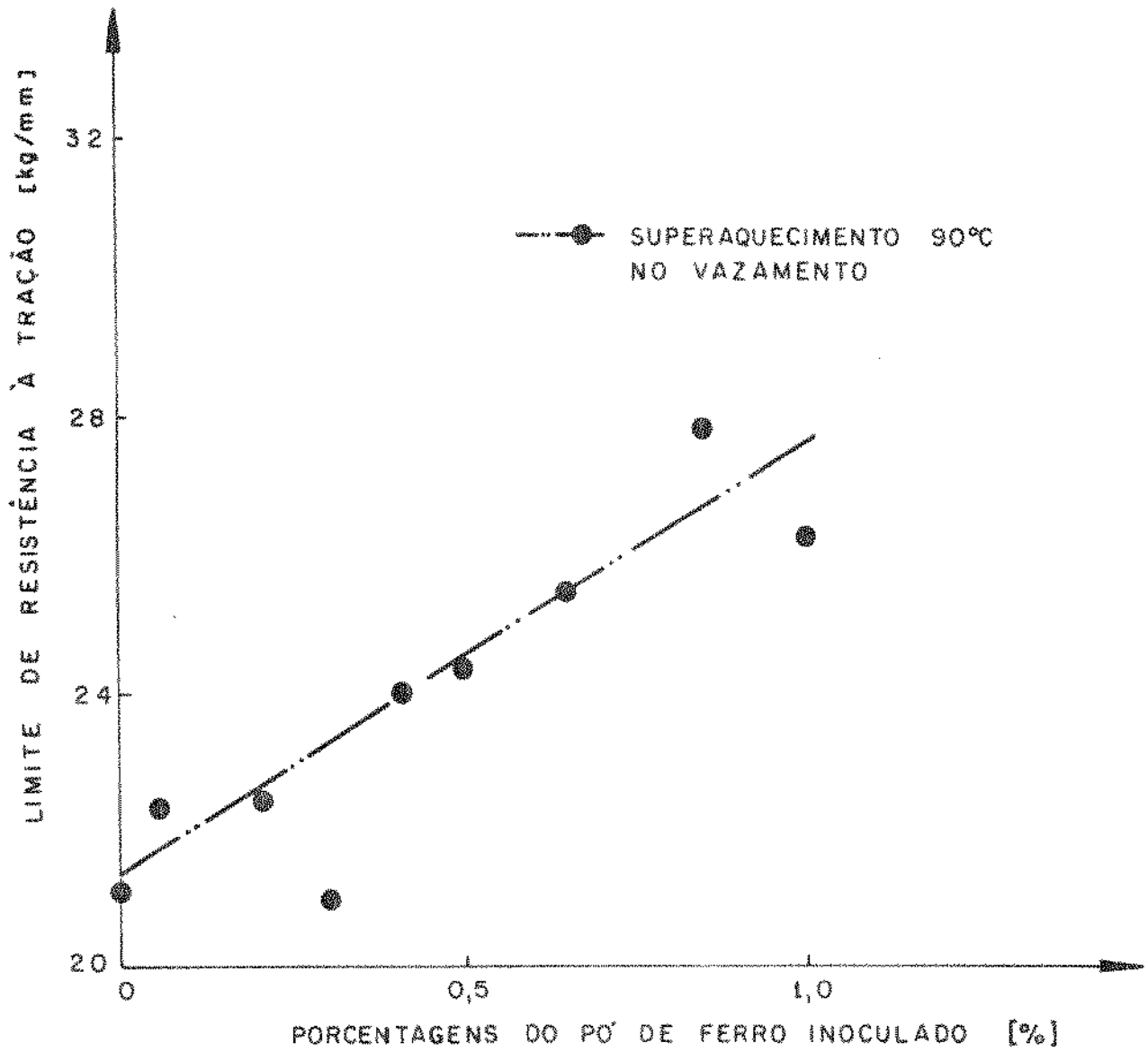


Figura IV.20 - Mostra o aumento do limite de resistência à tração com o teor da inoculação para o latão 65-34 (Chumbo), temperatura ao vazamento 1010°C.

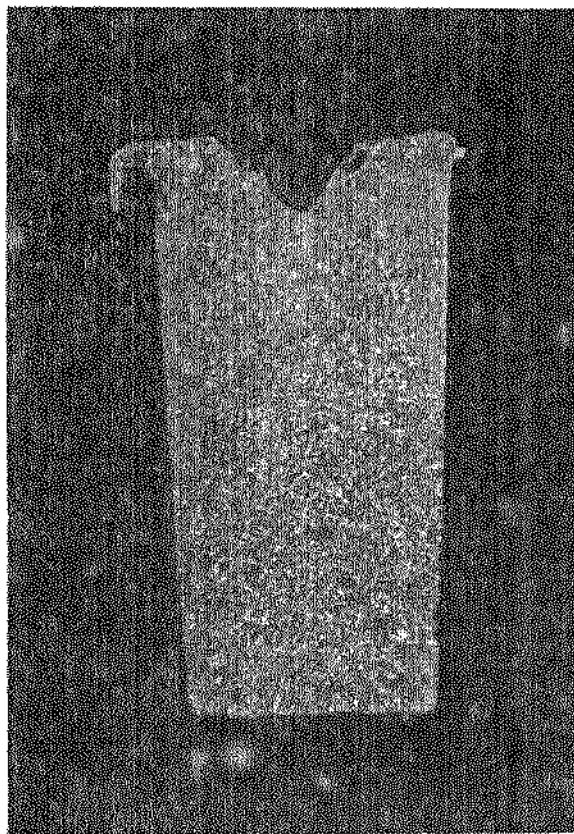


Figura IV.21 - Macroestrutura típica obtida pelo processo mecânico de refino de grão.

Este valor relativamente menor do limite de resistência à tração encontrados nos ensaios do latão 65-34 (Chumbo), pode ser atribuído a dois fatores:

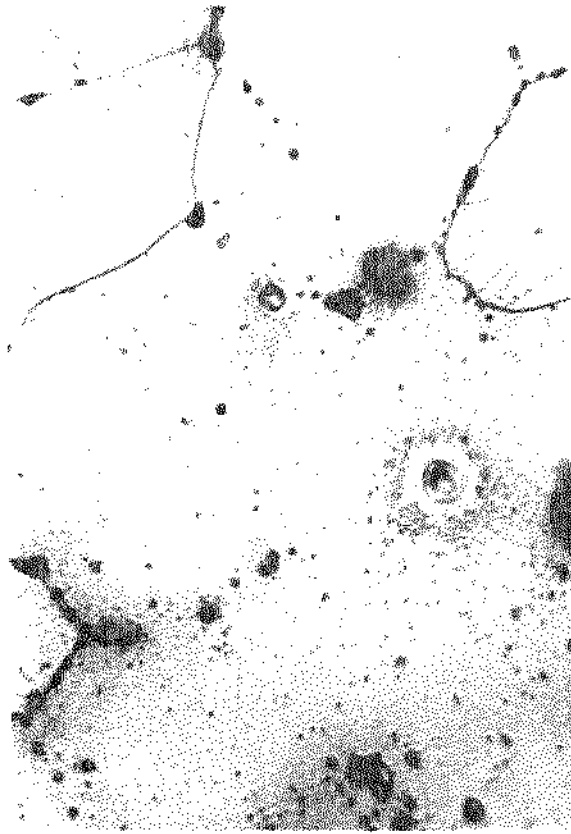
- (i) Influência da presença do Ferro na matriz do latão. Esta influência, talvez, o fator mais provável, pode ser explicada pelo teor "exagerado" de Ferro necessário para refinar o latão (0,5% a 1,0%). Tal afirmação é corroborada quando se considera os teores a níveis de impurezas (0,1% a 0,2%) de refinadores de grão de outros metais e ligas^{6,7,8}, pois, nestes casos, tais teores são geralmente insuficientes para alterar as propriedades do material, simplesmente por suas presenças.
- (ii) Influência da presença de poros eventualmente introduzidos durante a volatilização do recobrimento do molde. Esta influência é talvez a causa menos provável, pois a incidência de microporos pode ser considerada normal. A Figura IV.22 ilustra uma região com um provável microporo.

IV.2.2 - Dureza

A Figura IV.23 mostra como varia a dureza final resultante contra o diâmetro médio de grão, para o caso do latão 70-30. Nesta Figura foi parametrizada a temperatura de vazamento. Observa-se nesta Figura que ocorreu um aumento no valor da dureza Brinell de aproximadamente 67%.

Tal fato é também observado no gráfico da Figura IV.24, quando a dureza Brinell foi colocada contra a porcentagem do refinador de grão pó de Ferro.

Também neste caso, à semelhança do que ocorreu com o limite de resistência à tração, observa-se a influência da temperatura de vazamento, ou seja, para os superaquecimentos médio e alto, a nuvem de pontos quase que se confunde, e para o superaquecimento baixo tem-se uma distribuição isolada de pontos. Este efeito é menos sensível quando se tem como variável a porcentagem do pó de



x216

Figura IV.22 - Microestrutura do latão 64-35 (Chumbo), obtida de um lingote refinado pelo processo mecânico. Mostrando incidência de poros.

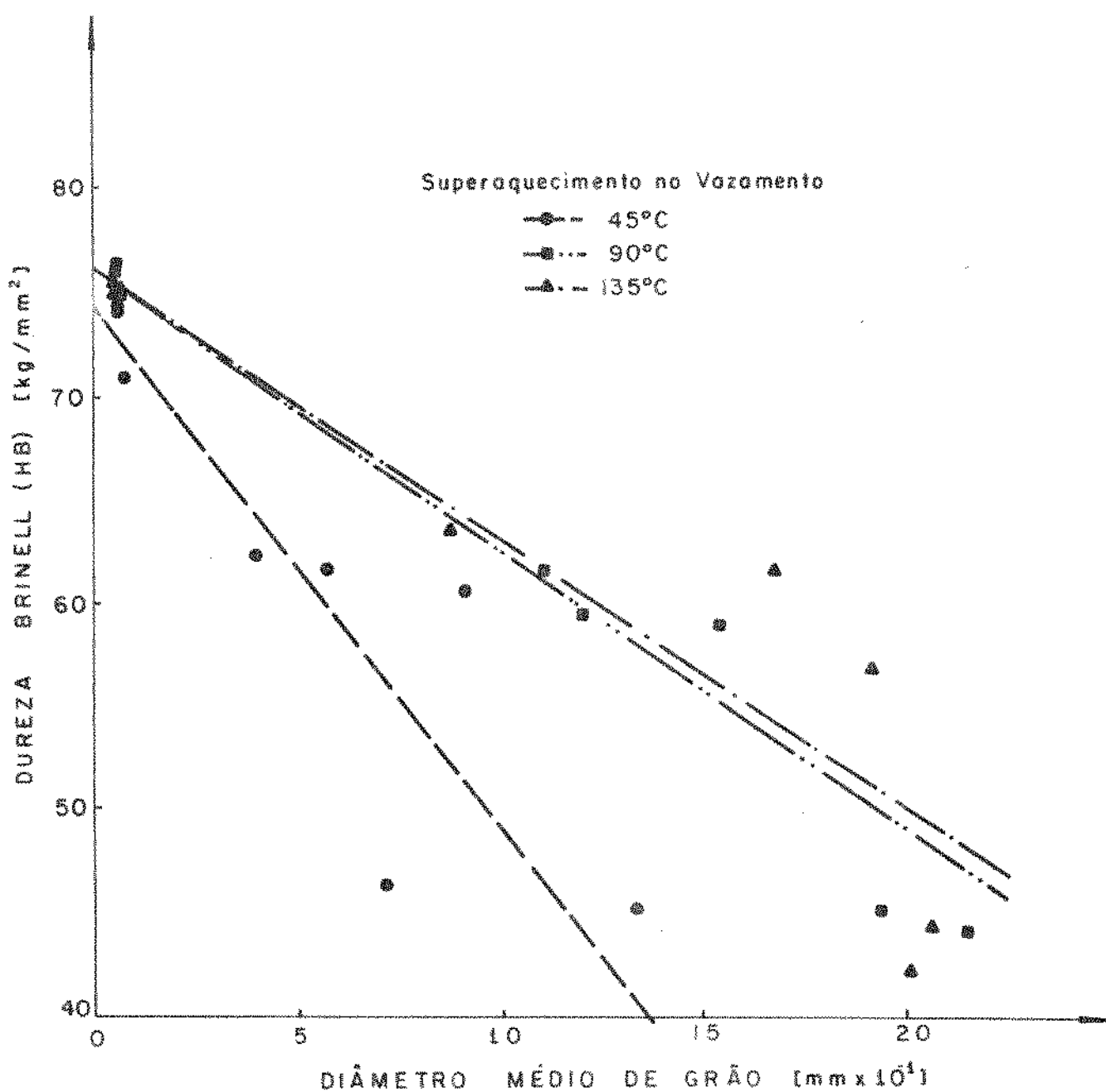


Figura IV.23 - Variação do diâmetro médio de grão do latão 70-30, com o limite de resistência à tração.

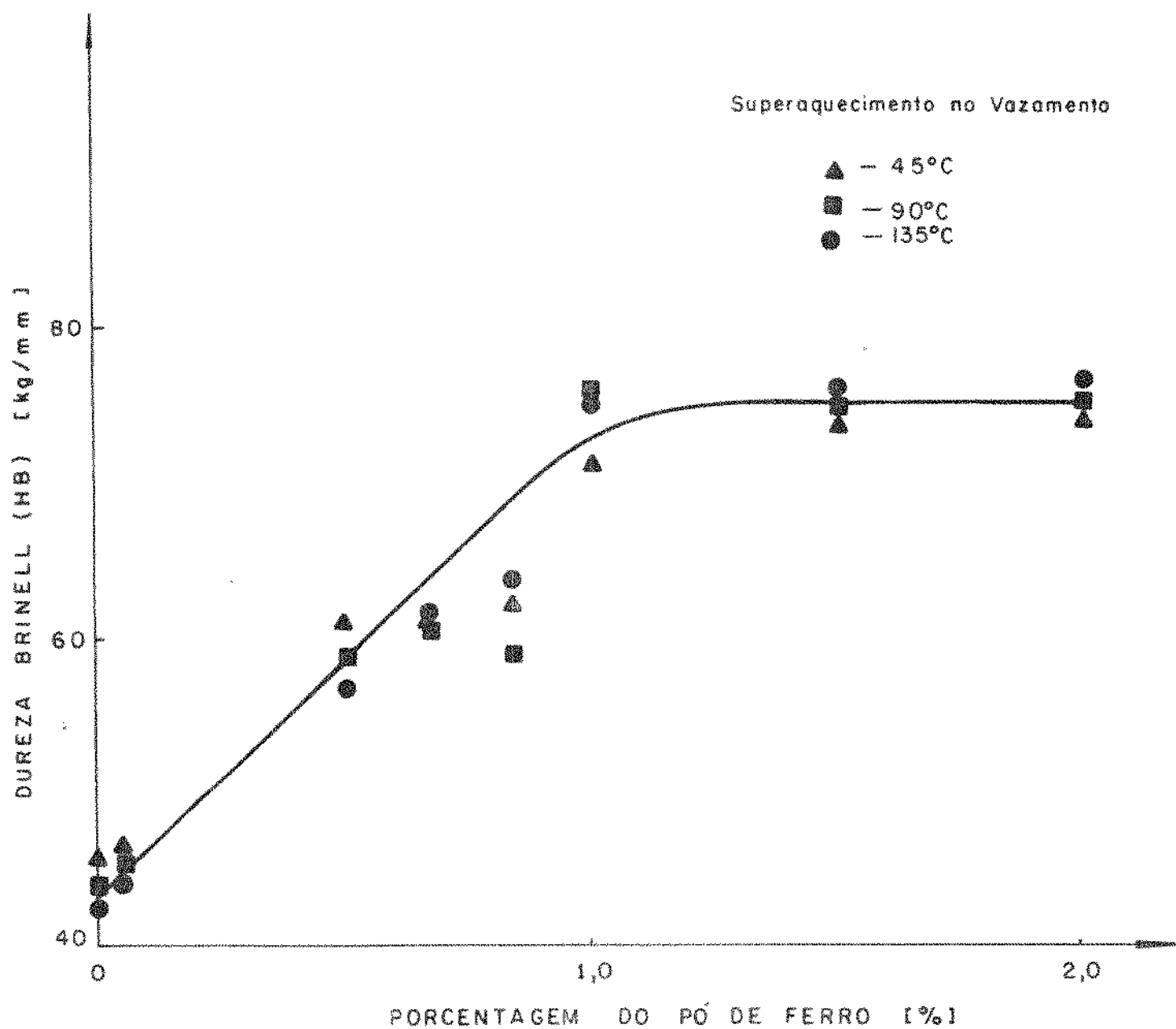


Figura IV.24 - Representa a variação da dureza Brinell do latão 70-30, com o teor do pó de Ferro inoculado.

Ferro. Ainda sobre a Figura IV.23 pode-se observar que à medida que o diâmetro médio de grão diminui, os valores da dureza Brinell para os diferentes superaquecimentos tendem para uma espécie de foco que poderia ser traduzido como o desaparecimento gradativo do efeito da temperatura de vazamento.

A explicação mais provável para tal comportamento está novamente fundamentada na distribuição das partículas complexas de alta dureza ricas em Ferro², mostradas nas Figuras (IV.16 a IV.17). Para qualquer superaquecimento, com relação aos grãos grosseiros, a distribuição das partículas de alta dureza é aleatória e heterogênea, ficando este aspecto cada vez mais sintomático à medida que a temperatura de vazamento diminui. Por outro lado, quando a estrutura se encontra extremamente refinada, o referido grau de heterogeneidade cai abruptamente.

A análise simultânea das Figuras IV.23 e IV.24 novamente não permite decidir se o acréscimo da dureza Brinell foi devido à porcentagem do pó de Ferro ou à redução do tamanho de grão, ou a ambos os fatores. A literatura aponta o Ferro como elemento endurecedor do Cobre e ligas⁹, o que permitiria, numa primeira aproximação, atribuir-se à presença do Ferro o aumento da dureza Brinell.

Ensaio de refino de grão e de dureza Brinell sobre um outro latão 65-34 (Chumbo) mostraram um comportamento similar da dureza com as variáveis diâmetro médio de grão e porcentagem do refinador.

Ensaio com este mesmo material, porém adotando-se como processo de refino de grão o de recobrimento volátil, permitiram verificar que o aumento da dureza resultante da aplicação do processo químico não é devido à redução do tamanho de grão, mas sim à porcentagem de Ferro inoculada. Os resultados obtidos para o latão 65-34 (Chumbo) se encontram quantificados nos gráficos das Figuras (IV.25 e IV.26), respectivamente para as variáveis diâmetro médio de grão e porcentagem do refinador. No gráfico da Figura IV.25 encontra-se o valor da dureza para o diâmetro médio de grão final resultante da aplicação do processo de recobrimento volátil.

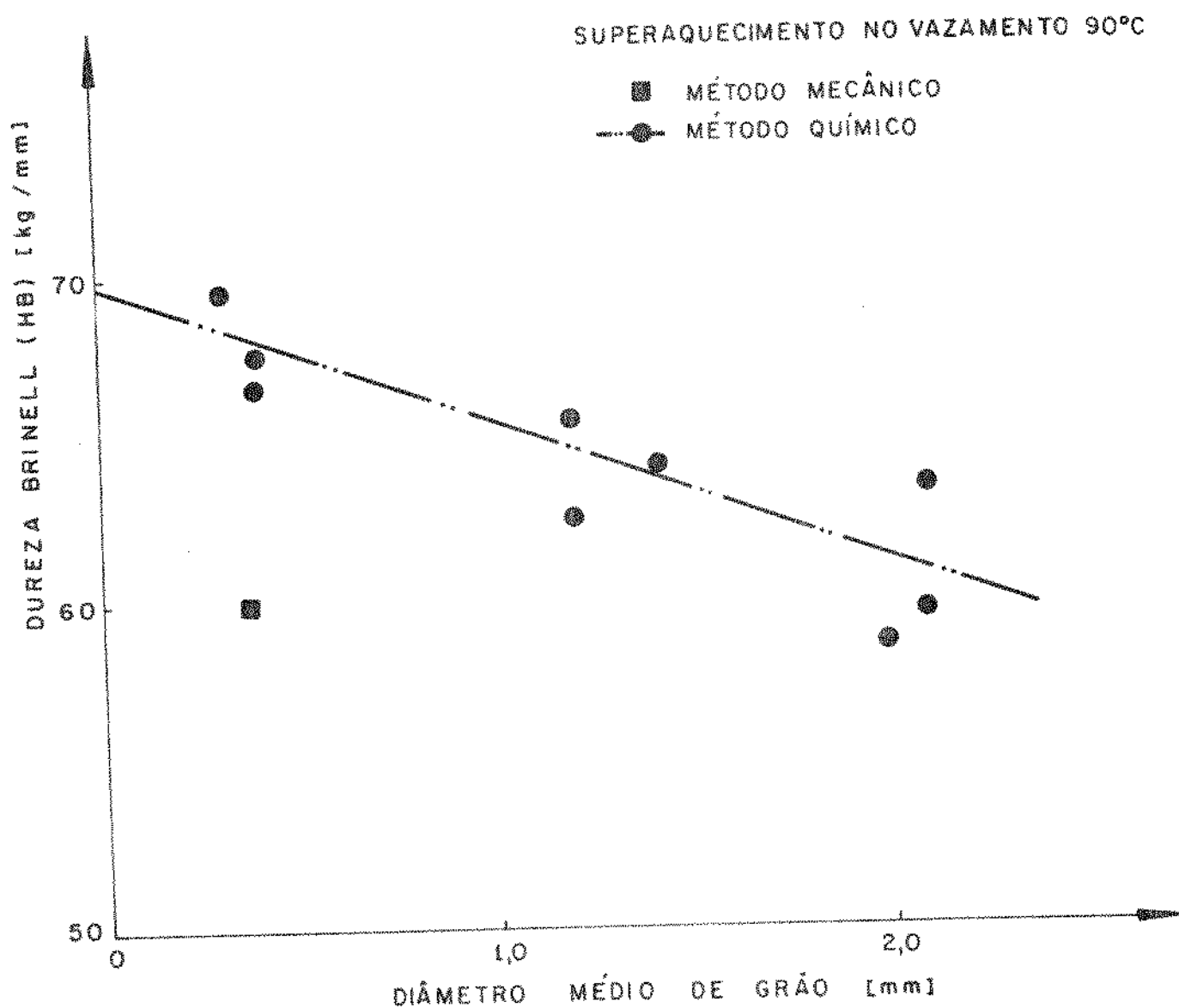


Figura IV.25 - Comparação do diâmetro médio de grão do latão 64-35 (Chumbo), com a dureza Brinell (HB).

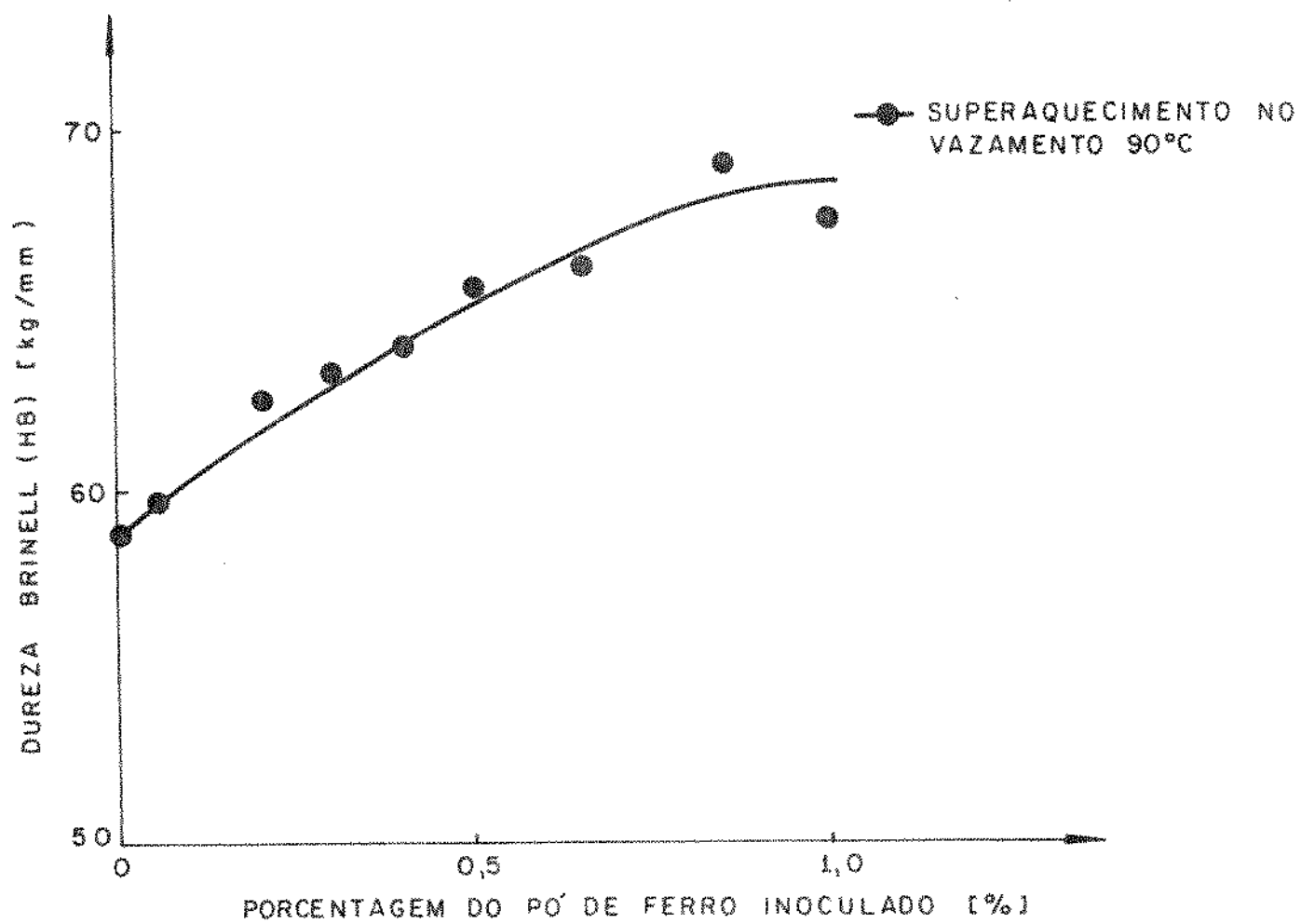


Figura IV.26 - Mostra a variação da dureza Brinell do latão 65-34 (Chumbo), com o teor de inoculação do pó de Ferro.

IV.2.3 - Alongamento

Os gráficos das Figuras (IV.27 e IV.28) mostram respectivamente a variação do alongamento contra diâmetro médio de grão e porcentagem do pó de Ferro inoculado, para os latões utilizados neste trabalho.

Pode-se observar que existe uma redução do valor do alongamento, com a diminuição do tamanho de grão e com o aumento da porcentagem do pó de Ferro.

Decorre deste fato que o processo químico de refino de grão dos latões 70-30 e 65-34 Chumbo), gera uma estrutura de grãos extremamente finos, levando a limite de resistência à tração e durezas significativamente maiores, porém introduzindo uma queda da ductilidade.

Observou-se, entretanto, que o processo de refino de grão por recobrimento volátil aplicado aos referidos latões gerou estruturas igualmente bastante refinadas, com maior limite de resistência à tração, mantido o mesmo nível de dureza, caracterizando a mesma ductilidade que a estrutura obtida sem qualquer técnica de refino.

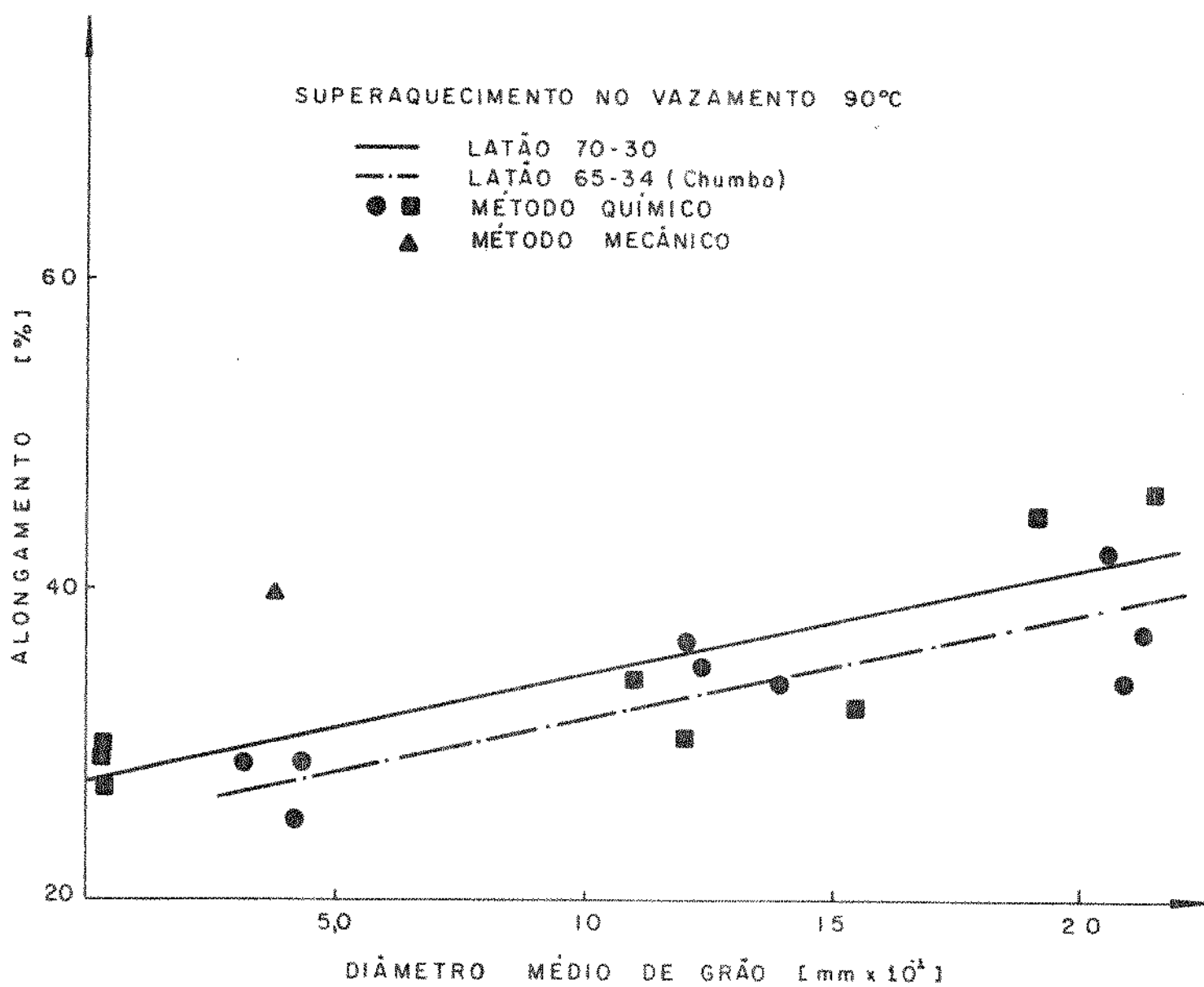


Figura IV.27 - Mostra a variação do alongamento com o diâmetro médio de grão dos latões 70-30 e 65-34 (Chumbo).

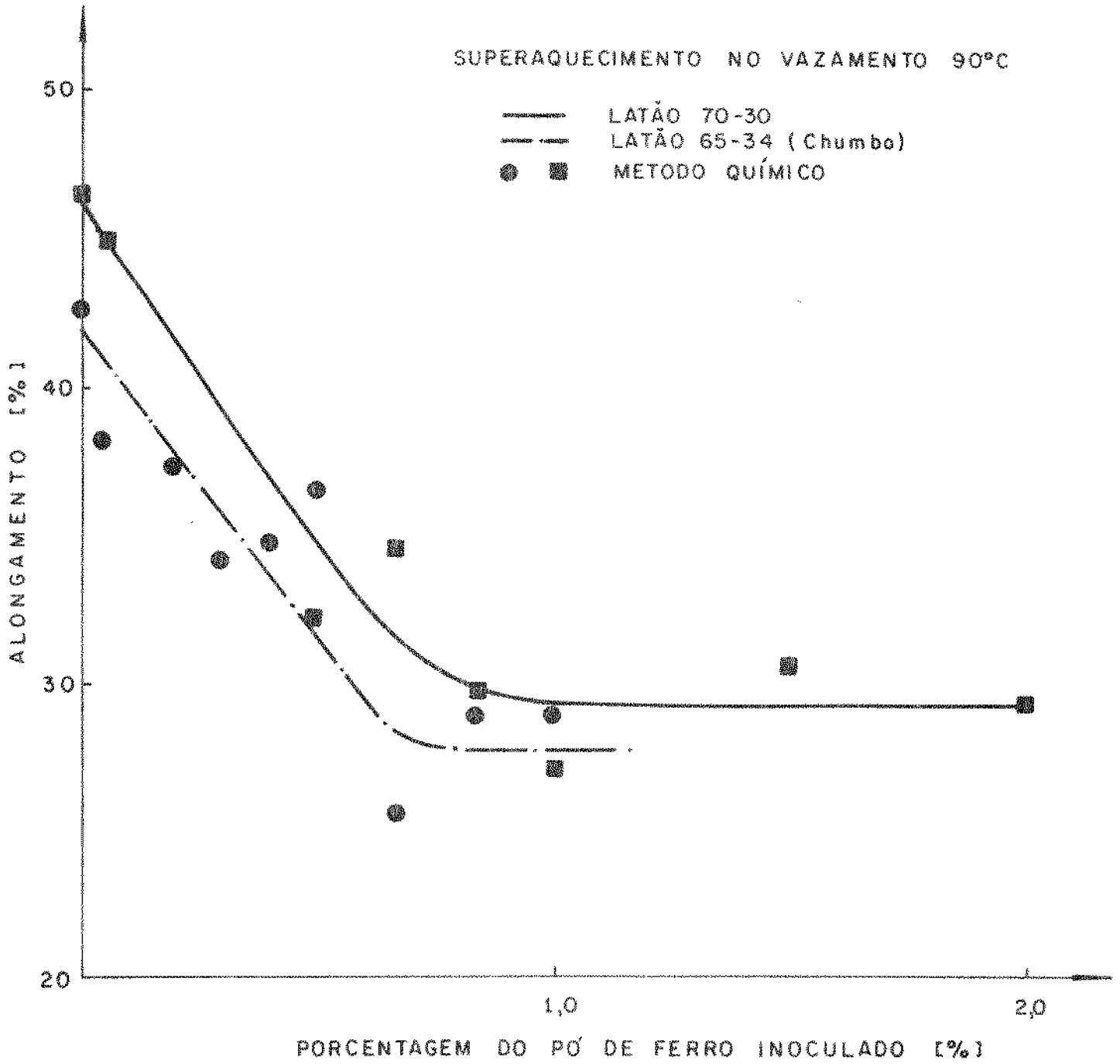


Figura IV.28 - Mostra o comportamento do alongamento com a variação do teor do inoculante pó de Ferro.

REFERÊNCIAS

- [1] DAVIES, D.W. and LLOYD, K. - Effect of Iron Content in Sand Cast Complex Brass BS. HTB.I, The Brit. Found., pag. 112, Mar. 1966.
- [2] STOCK, D.C. and SMELLIE, W.J. - The Character, Formation and Prevention of Hard Spot in High-Tensile Brasses, J. Inst. Metals, 92:275, 1963.
- [3] HUGHES, I.C.H. - Solidification and Structure of Castings, Progress in Cast Metals, pag. 1-53, Nov., 1971.
- [4] WEILL, A.R. - Revue de Metallurgie, 56:371, 1959.
- [5] HUDSON, D.A. - Iron-Rich Hard Spots Formed by Silicon and Boron in Brass, J. Inst. Metals, 92:280, 1963-64.
- [6] CHURCH, M. , WIESER, P. and WALLACE, J.F. - Control of Cast Grain Size of Steel Castings, Effects of Grain Refinement on Properties, Trans. AFS, 74:113, 1966.
- [7] PRATES, M. - Refino de Grão de Fundidos e de Lingotes, Máquinas e Metais, pag.40, Out. 1975.
- [8] LEONE, G.L., NIESSEN, P. and KERR, H.W. - The Mechanism of Grain Refinement During Solidification of Zn-Ti Base Alloys - Metallurgical Transactions, 6B:503, Dez. 1975.
- [9] Fundição de Cobre e Ligas de Cobre - São Paulo, Centro Brasileiro de Informação do Cobre, Set. 1971.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

Observou-se que porcentagens de aproximadamente 1,0% e 0,65%, foram suficientes para provocar uma estrutura com grãos extremamente finos, correspondendo a reduções de 2,0 mm para 0,33 mm e 2,0 para 0,4 mm no diâmetro médio de grão, quando foram trabalhados os latões 70-30 e 65-34 (Chumbo) respectivamente.

A técnica de inoculação utilizada, além de extremamente simples, já é de domínio dos fundidores, pois consiste em inocular o refinador de grão com o procedimento indicado para Alumínio e ligas, quando se utiliza o Titânio-Boro na forma de sais ou compostos químicos.

A temperatura de vazamento resultante como ótima é a tradicionalmente usada pelos fundidores (10% acima da temperatura de fusão). A temperatura mais baixa investigada, gerou um alto grau de heterogeneidade referente a distribuição de partículas complexas ricas em Ferro, as quais ficaram segregadas em contornos de grão, provocando uma diminuição sensível nas propriedades mecânicas investigadas. A temperatura mais alta mostrou uma performance do processo similar à da temperatura tradicional, e além disso, não é aconselhável em utilização em latões devido a vaporização do Zinco.

O limite de resistência à tração foi incrementado em aproximadamente 60% quando a estrutura se apresentou refinada. Tal incremento deveu-se principalmente a redução do tamanho de grão, muito embora a presença do Ferro tenha apresentado alguma influência.

A dureza Brinell foi incrementada em aproximadamente 50%, quando a estrutura se apresentou refinada. Tal incremento deveu-se única e exclusivamente a presença do Ferro.

O alongamento foi diminuído em aproximadamente 30%, quando a estrutura se apresentou refinada. Tal decréscimo deveu-se única e exclusivamente a presença do Ferro.

Quando se aplicou o processo de recobrimento volátil, o limite de resistência à tração aumentou 18%, a dureza e o alongamento mantiveram-se praticamente iguais à estrutura de referência.

CAPÍTULO VISUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- (i) Investigar a inoculação de elementos que diminuam a solubilidade máxima do Ferro, visando em primeiro lugar minimizar os teores apontados como ótimos e em adição, contrabalançar efeitos negativos que a inoculação do Ferro mostrou inroduzir (por exemplo, queda da ductilidade).

- (ii) Investigar os eventuais benefícios que o refino de grão por inoculação do pó do Ferro traria sobre estruturas trabalhadas de lingotes.

- (iii) Investigar novos refinadores de grão do Cobre e ligas, associando-os aos benefícios eventualmente introduzidos.

APÊNDICE IPASSAGENS ALGÉBRICAS REFERENTES À NUCLEAÇÃO

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

$$\Delta G = \text{Variação da Energia Livre de Superfície} + \text{Variação da Energia Livre de Volume} \quad (\text{A.1.1})$$

ou

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma_{SL} + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V \quad (\text{A.1.2})$$

onde:

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

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

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

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

$$\Delta G_V = G_L - G_S \quad (\text{A.1.3})$$

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

$$G = H - TS \quad (\text{A.1.4})$$

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

$$\Delta G_V = (H_L - H_S) + T(S_L - S_S) \quad (\text{A.1.5})$$

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

$$H_L - H_S = L_f \quad (\text{A.1.6})$$

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

$$S_L - S_S = \frac{L_f}{T_f} \quad (\text{A.1.7})$$

onde T_f é a temperatura de transformação sólido/líquido. Então, substituindo-se os valores das equações (A.1.6) e (A.1.7) na equação (A.1.5) ter-se-á:

$$\Delta G_V = L_f \left(1 - \frac{T}{T_f} \right) = - \frac{L_f \Delta T}{T_f} \quad (\text{A.1.8})$$

Substituindo-se o valor de (ΔG_V) da equação (A.1.8) na equação (A.1.2) vem:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma_{SL} - \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{\Delta T}{T_f} L_f \quad (\text{A.1.9})$$

A equação (A.1.9) está representada na Figura II.2. (vide Capítulo II). Observa-se que o valor da energia $\Delta G = \Delta G_C$ onde (ΔG_C) é a energia crítica que caracteriza o equilíbrio metaestável, ou seja, abaixo de (ΔG_C) o embrião se refunde, acima de (ΔG_C) o embrião se transforma em núcleo e cresce. O cálculo de (ΔG_C) e do raio (r_c) crítico correspondente é facilmente realizado diferenciando-se a equação (A.1.9) em relação a (r) e igualando-se a zero:

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = 8\pi r \gamma_{SL} - 4\pi r^2 \frac{\Delta T}{T_f} L_f = 0 \quad (\text{A.1.10})$$

A raiz da equação (A.1.10) é o raio crítico (r_c) dado por:

$$r_c = \frac{2 \gamma_{SL} T_f}{L_f \Delta T} \quad (\text{A.1.11})$$

Substituindo (r_c) da equação (A.1.11) na equação (A.1.9) tem-se a energia (ΔG_C) crítica:

$$\Delta G_C = \frac{16\pi \gamma_{SL}^3 T_f^2}{3L_f^2 \Delta T^2}$$

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

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

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{LT} - \gamma_{ST}}{\gamma_{SL}} \quad (\text{A.2.1})$$

onde γ_{LT} , γ_{ST} e γ_{SL} são as energias interfaciais entre metal líquido/substrato, sólido/substrato e sólido/líquido respectivamente, conforme indica a Figura II.5 (vide Capítulo II).

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

$$A_1 = \pi r^2 \sin^2 \theta \quad (\text{A.2.2})$$

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

$$A_2 = 2\pi r^2 (1 - \cos \theta) \quad (\text{A.2.3})$$

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

$$A_1 (\gamma_{ST} - \gamma_{LT}) + A_2 \gamma_{LC} \quad (\text{A.2.4})$$

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

$$dA_1 (\gamma_{ST} - \gamma_{LT}) + dA_2 \gamma_{LC} = 0 \quad (\text{A.2.5})$$

ou

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

$$\frac{dA_2}{dA_1} = \frac{Y_{LT} - Y_{ST}}{Y_{LC}} \quad (\text{A.2.6})$$

Diferenciando-se as equações (A.2.2) e (A.2.3) com relação a (θ) tem-se respectivamente que:

$$dA_1 = 2\pi r \left(\text{sen}^2\theta \left(\frac{dr}{d\theta} \right) + r \text{sen}\theta \cos\theta \right) \quad (\text{A.2.7})$$

e

$$dA_2 = 2\pi r \left[2(1-\cos\theta) \left(\frac{dr}{d\theta} \right) + r \text{sen}\theta \right] \quad (\text{A.2.8})$$

Dividindo-se membro a membro as equações (A.2.7) e (A.2.8) tem-se que:

$$\frac{dA_2}{dA_1} = \frac{2(1-\cos\theta) \left(\frac{dr}{d\theta} \right) + r \text{sen}\theta}{\text{sen}^2\theta \left(\frac{dr}{d\theta} \right) + r \text{sen}\theta \cos\theta} \quad (\text{A.2.9})$$

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

$$V_C = \frac{1}{3} \pi r^3 (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) \quad (\text{A.2.10})$$

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

$$\left(\frac{dr}{d\theta} \right) = \frac{r \text{sen}^3\theta}{3\cos\theta - \cos^3\theta - 2} \quad (\text{A.2.11})$$

valor este que substituído na equação (A.2.9) fornece o resultado sugerido:

$$\frac{dA_2}{dA_1} = \cos\theta \quad (\text{A.2.12})$$

ou

$$\frac{Y_{LT} - Y_{ST}}{Y_{SL}} = \cos\theta \quad (\text{A.2.13})$$

APÊNDICE 3ROTINA UTILIZADA NAS MEDIDAS DO TAMANHO DE GRÃO

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

Foram obtidas fotos da região estratégica indicada na Figura III.8 com aumentos compatíveis com o tamanho de grão para melhor identificação dos seus contornos.

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

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

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

$$\phi = \frac{L}{n.A} \quad (\text{A.3.1})$$

onde:

ϕ = tamanho de grão (μm)

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

D = diâmetro da circunferência (μm)

n = número de intersecções por circunferência considerada

Δ = aumento

(vi) O tamanho de grão médio será:

$$\bar{\phi} = \frac{\sum_{i=1}^k \phi_i}{k} \quad (\text{A.3.2})$$

onde:

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

k = número de circunferências consideradas

ϕ_i = tamanho de grão calculado por (A.3.1)

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

$$\mu = \bar{\phi} \pm t_p \frac{s}{\sqrt{k}} \quad (\text{A.3.3})$$

onde:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^k (\phi_i - \bar{\phi})^2}{k}} \quad (\text{A.3.4})$$

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

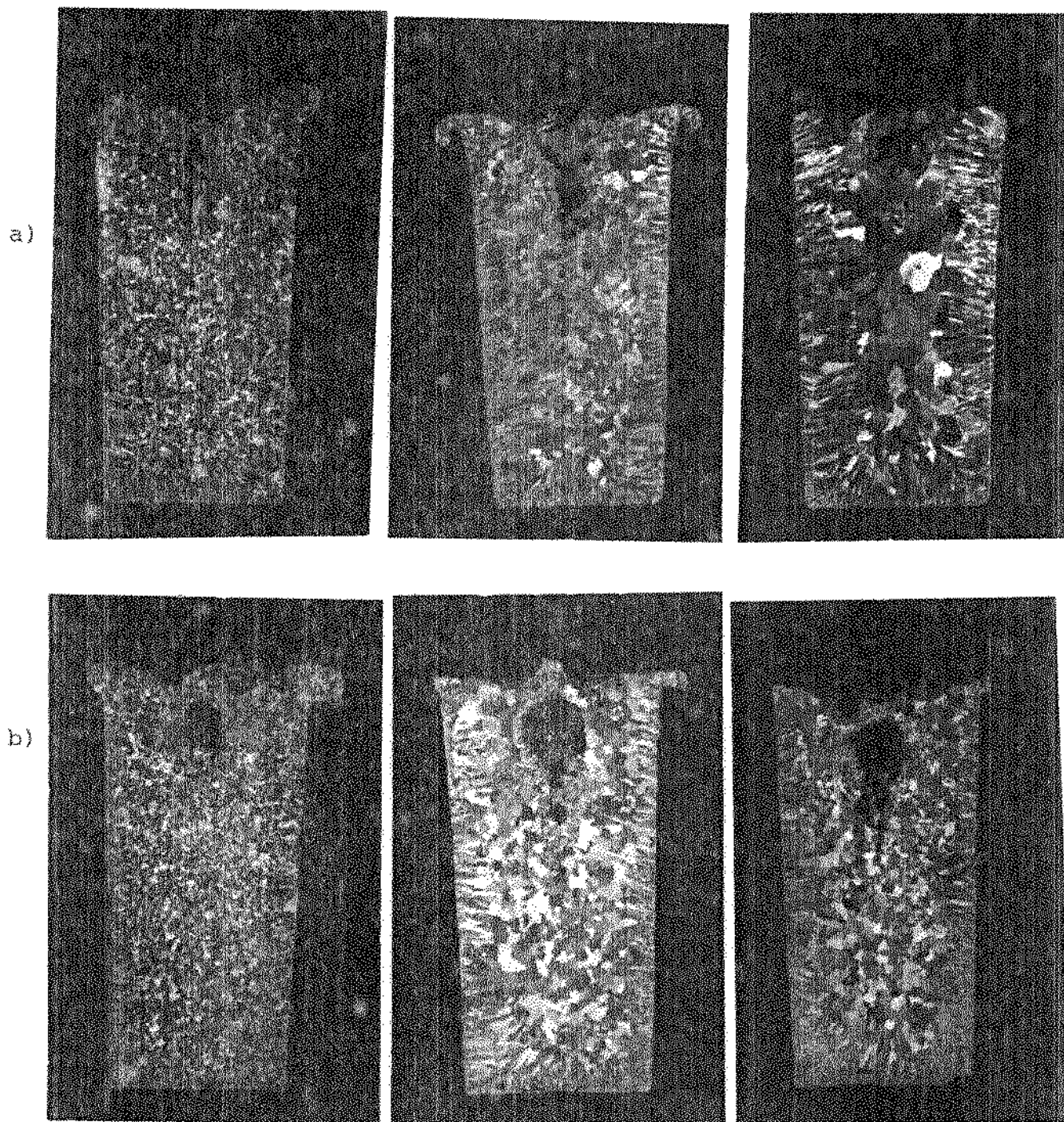
VALORES DE t_p PARA 95% DE CONFIANÇA (*)

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

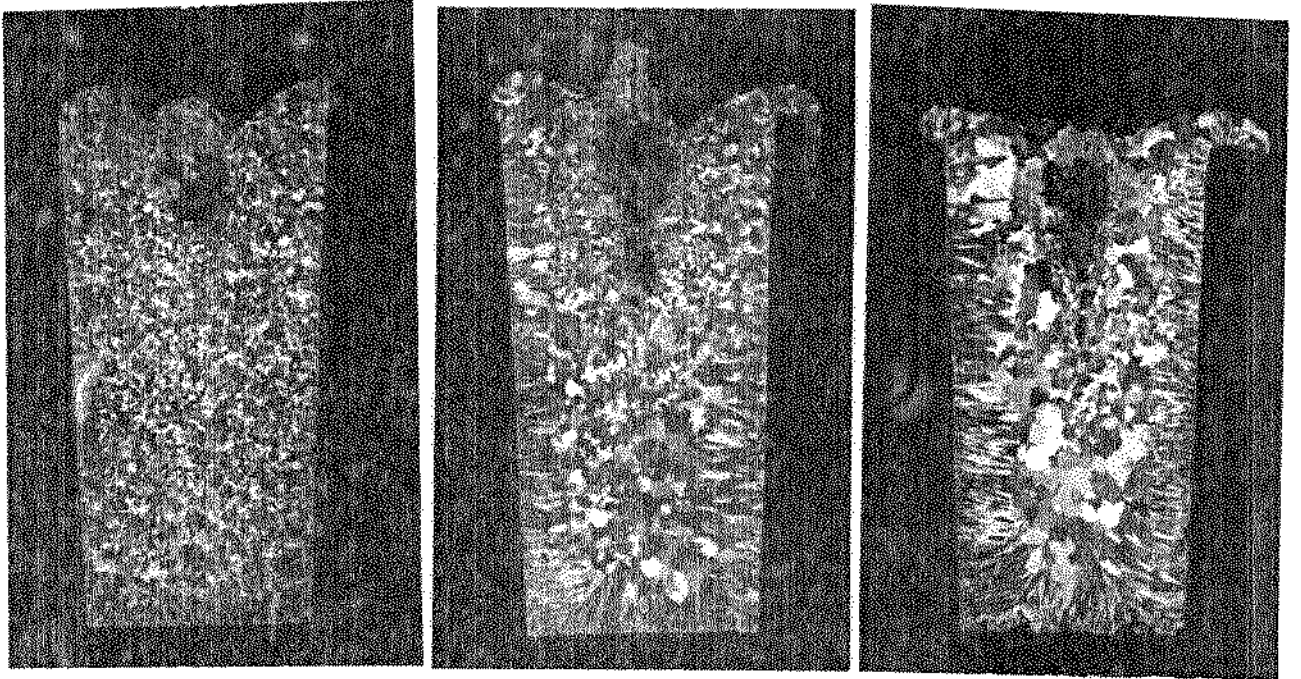
(*) LEME, R.A.S. - "Curso de Estatística - Elementos" - Ao Livro Técnico Editora S.A. - Rio de Janeiro, 1972, pag. 195.

APÊNDICE 4REPETIBILIDADE DAS MACROGRAFIAS DO LATÃO 70-30

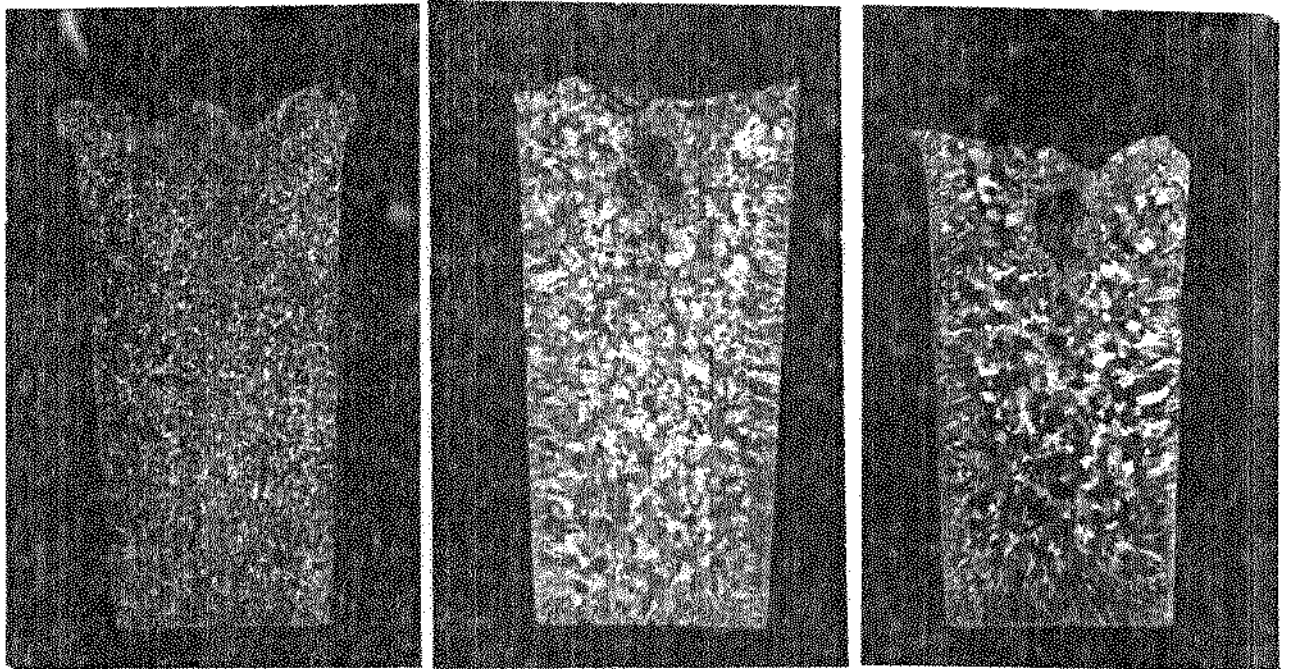
Macroestruturas do latão 70-30 inoculado com pó de Ferro. a) 0,0% (x1); b) 0,05% (x1); c) 0,5% (x1); d) 0,65% (x1); e) 0,85% (x1); f) 1,0% (x1); g) 1,5% (x1) e h) 2,0% (x1). Da esquerda para a direita 965°C, 1010°C e 1055°C temperatura de vazamento.



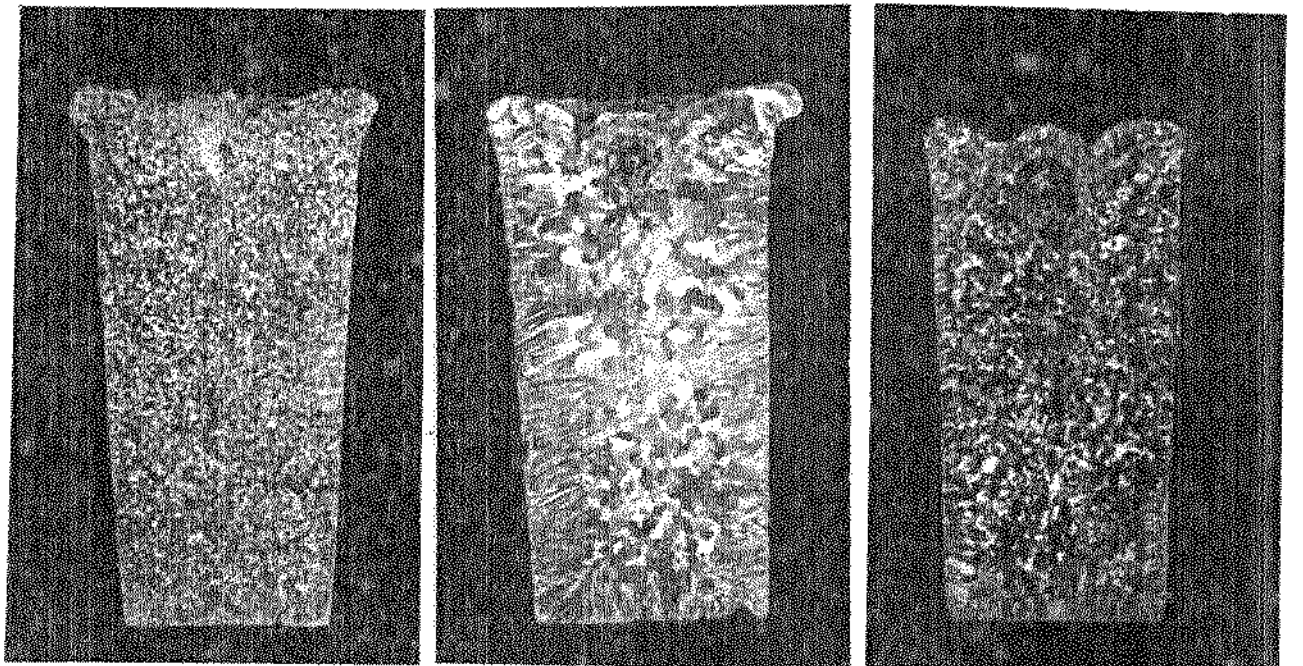
c)



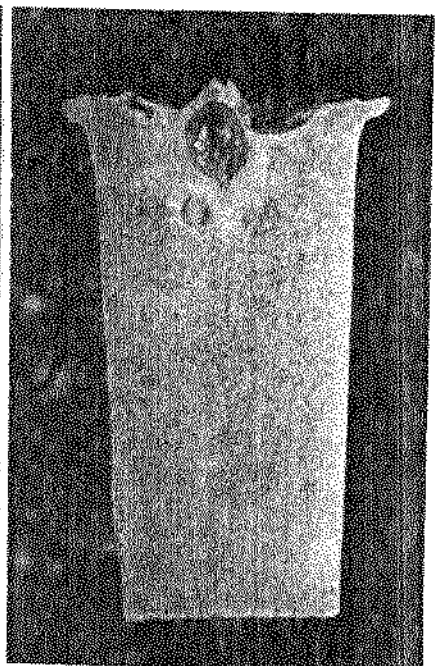
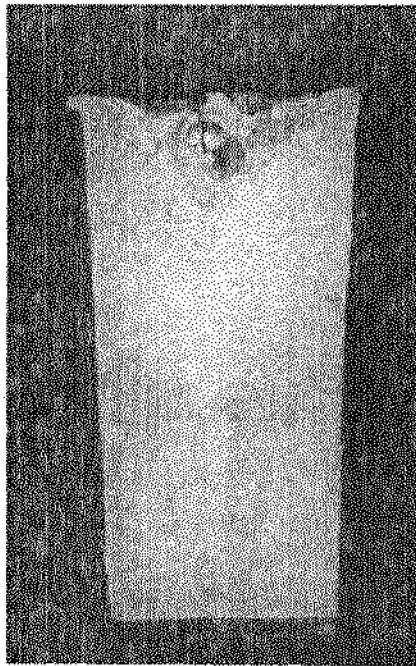
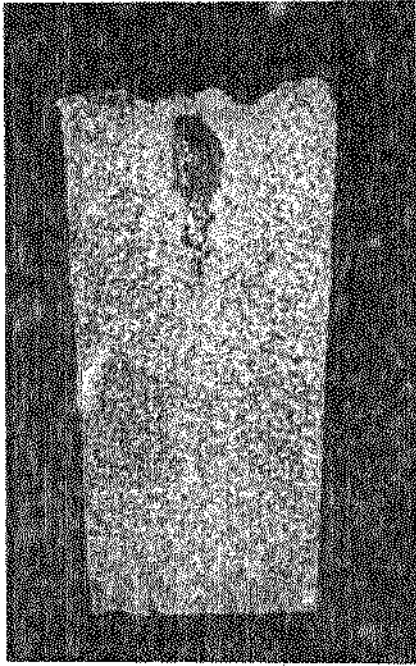
d)



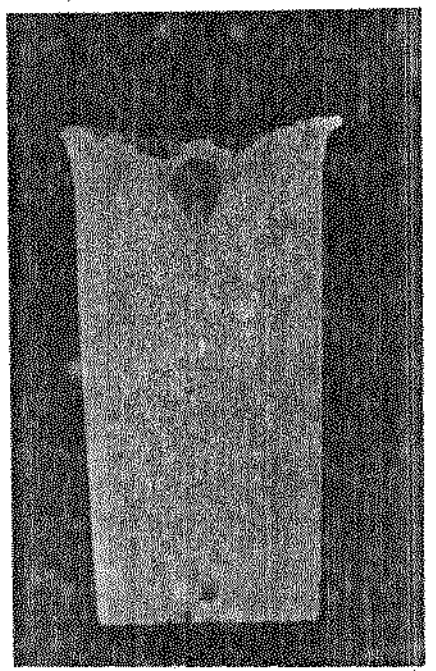
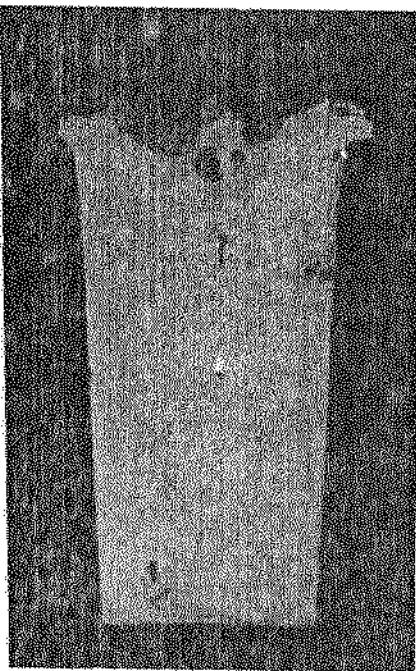
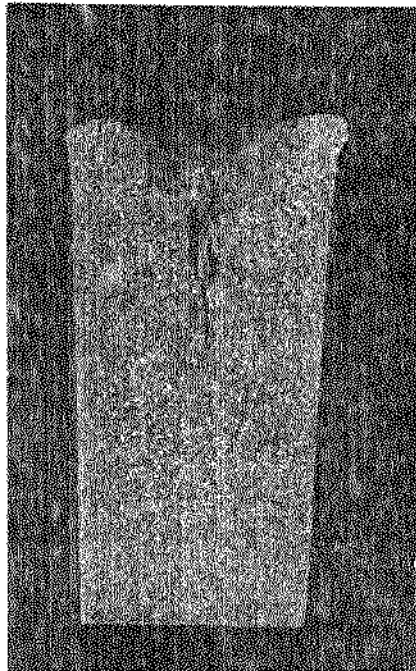
e)



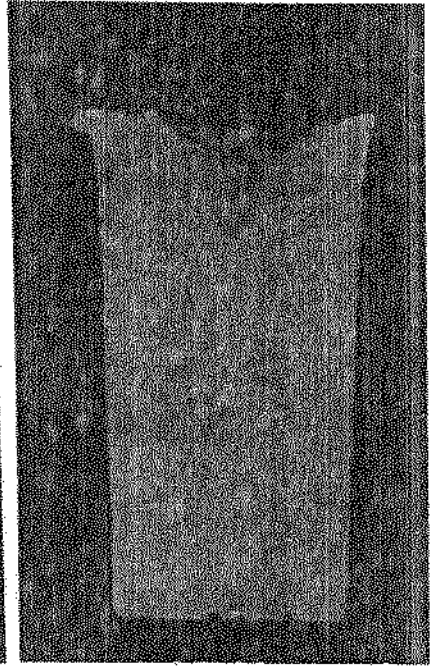
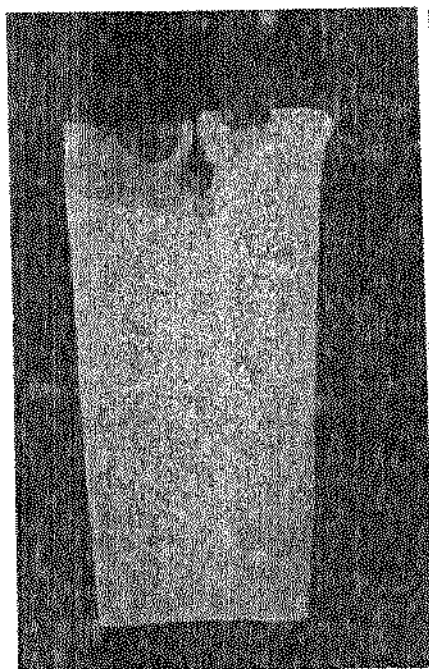
f)



g)



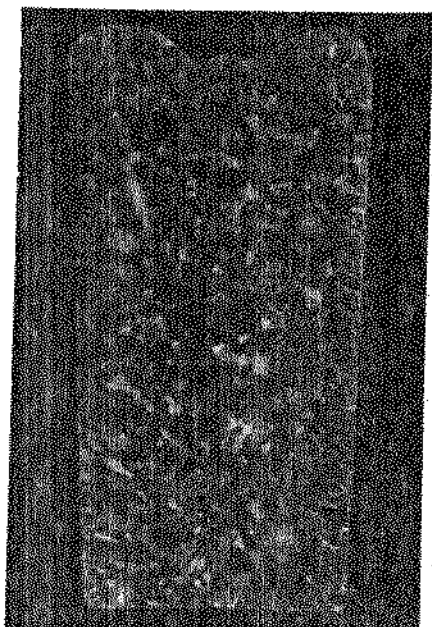
h)



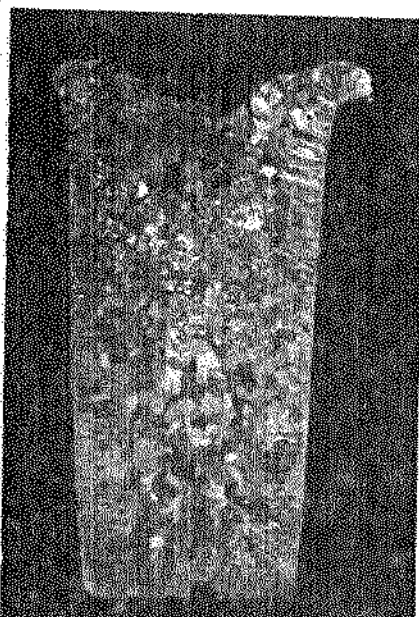
APÊNDICE 5

REPETIBILIDADE DAS MACROGRAFIAS DO LATÃO 65-34 (CHUMBO)

Macrografias do latão 65-34 (Chumbo) inoculado com pó de Ferro. a) 0,0%(x1); b) 0,05%(x1); c) 0,2%(x1); d) 0,3%(x1); e) 0,4%(x1); f) 0,5%(x1); g) 0,65%(x1); h) 0,85%(x1) e i) 1,0%(x1). Superaquecimento no vazamento: 90°C.



(a)



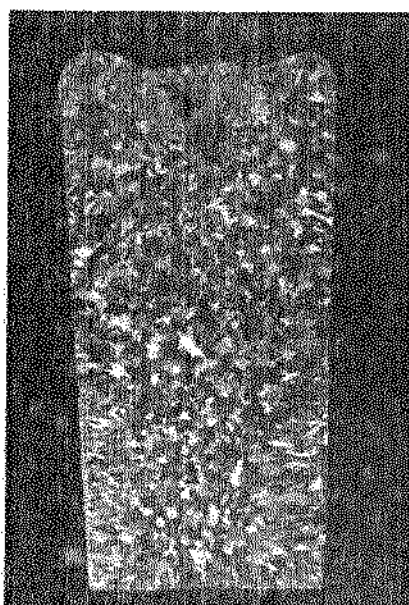
(b)



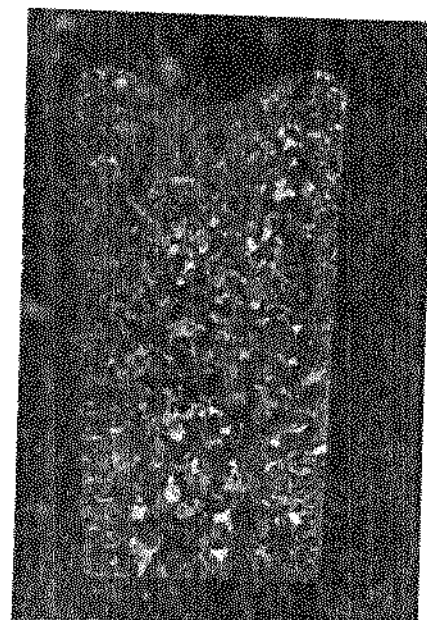
(c)



(d)



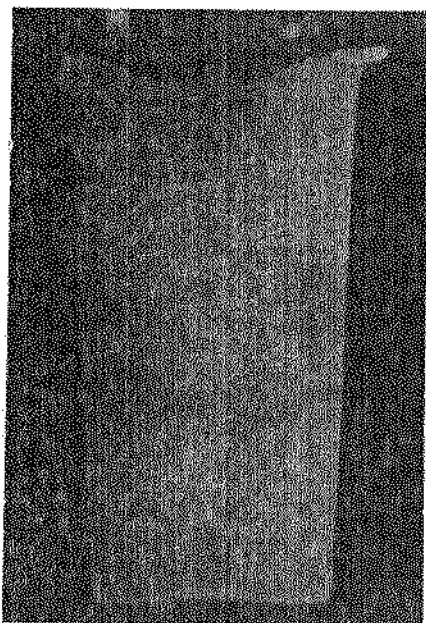
(e)



(f)



(g)



(h)



(i)