

CLAYTON PASPARDELLI

REMOÇÃO DE Pb E Bi EM LIGA DE NÍQUEL POR REFINO A VÁCUO

**São Paulo
2011**

CLAYTON PASPARDELLI

REMOÇÃO DE Pb E Bi EM LIGA DE NÍQUEL POR REFINO A VÁCUO

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção de título de
Mestre em Engenharia.

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador:
Profº Dr. Marcelo Breda Mourão

**São Paulo
2011**

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 22 de março de 2011.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Paspardelli, Clayton

**Remoção de Pb e Bi em liga de níquel por refino a vácuo / C. Paspardelli. -- ed.rev. -- São Paulo, 2011.
118 p.**

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1. Cinética 2. Vácuo 3. Físico-química metalúrgica 4. Chumbo I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II. t.

Àqueles que sempre acreditaram
em mim, minha família e meus
verdadeiros amigos.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Marcelo Breda Mourão pela orientação segura e confiança no trabalho.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP.

À empresa Villares Metals S.A pelo apoio ao longo desses 03 anos.

Ao Eng^o Celso Antonio Barbosa pelo incentivo e co-orientação no trabalho realizado.

Aos funcionários do Centro de Pesquisa da Villares Metals S.A pela imensa colaboração para término desse trabalho.

Aos meus colegas de pós-graduação que proporcionaram inúmeras discussões positivas ao longo do trabalho.

RESUMO

As origens dos elementos residuais (“trace element”) nas ligas à base de Ni provém basicamente de duas fontes: (1) minérios e (2) sucatas. O controle da concentração destes elementos residuais é muito importante, pois afetam as propriedades mecânicas dessas ligas.

Alguns estudos mostram que os elementos Pb e Bi têm um sério impacto negativo nos resultados dos ensaios de fluência das ligas a base de Ni. A presença dessas impurezas causa o aumento da quantidade de cavidades nos contornos de grão que resultam em fracasso prematuro na vida útil desse material. Dessa forma, este trabalho tem como objetivo estudar a cinética da remoção de elementos residuais, tais como Pb e Bi da liga VAT32 através da aplicação de vácuo durante a elaboração da liga.

Os resultados obtidos demonstraram que a taxa de remoção dos residuais Pb e Bi no refino a vácuo atingiram percentuais de 99,6% e 96,1% respectivamente. Fatores como volume do cadinho, elevação de temperatura, níveis de vácuo abaixo de 10^{-4} mbar, limpeza do sistema que compreende câmara e cadinho (residuais de corridas anteriores), contribuem significativamente para as taxas acima descritas. Por outro lado, quanto maior o volume de liga fundida, diminuição de temperatura, vácuo deficiente ou contaminação do sistema, a taxa de remoção de Pb e Bi são prejudicadas.

ABSTRACT

The origins of trace elements in Ni-based alloys come basically from two sources: (1) minerals and (2) scrap. Control of the concentration of trace elements is very important because they affect the mechanical properties of these alloys.

Some studies show that the elements Pb and Bi have a serious negative impact on the results of creep tests of Ni based alloys. The presences of these impurities cause the increase of the number of cavities at grain boundaries that result in premature failure of this material. Thus, this work aims to study the kinetics of removal of trace elements such as Pb and Bi in alloy VAT32 by applying vacuum during the preparation of the alloy.

The results showed that the rate of removal of residual Pb and Bi in the vacuum refining reached 99.6% and 96.1% respectively. Parameters such as the crucible volume, high temperature, vacuum levels below 10^{-4} mbar, cleaning of the system which comprises chamber and crucible (residual from previous races), contribute significantly to the rates described above. Moreover, the higher the volume of molten alloy, low temperature, vacuum system contamination and low vacuum pressure decrease, refining degree of Pb and Bi.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1:	Evolução microestrutural nas superligas	08
Figura 2:	Elementos utilizados nas superligas de Ni e seus principais efeitos.....	11
Figura 3:	Efeito do N ₂ na estrutura direcional da solidificação do MAR-M246	12
Figura 4:	Efeito do S na ductilidade a quente no Inconel 600.....	13
Figura 5:	Efeito do Pb na ductilidade à quente no Nimonic 105	13
Figura 6:	Efeito das impurezas nos testes de fluência do MAR-M002 a 850°C.....	13
Figura 7:	Efeito das várias concentrações dos elementos residuais nos ensaios de fluência da liga Nimonic105 a 815°C	16
Figura 8:	Efeitos do Pb e Bi nos ensaios de fluência da liga MAR-M002 a 850°C	16
Figura 9:	Efeito do teor de Pb nos ensaios de fluência de várias ligas de Ni testada à 850°C	16
Figura 10:	Efeito do Bi nos ensaios de fluência da liga MAR-M002 a 850°C	16
Figura11:	Metalóides contidos na Liga 713LC em vários estágios durante o refino; r = valores dos limites atuais relatados em ppm.....	17
Figura 12:	Taxa de remoção de alguns metalóides durante a fusão a vácuo da liga 80Ni-20Cr	19
Figura 13:	Esquema de um sistema de alto vácuo com bomba difusora.....	21
Figura 14:	Intervalo de pressões de alguns tipos de bombas de vácuo.....	24
Figura 15:	Velocidades de bombeamento normalizadas para alguns tipos de bombas de vácuo.....	25
Figura 16:	Secção transversal esquemática de uma bomba de palhetas rotativas	26
Figura 17:	Vista explodida de uma bomba de palhetas rotativas	27

Figura 18: Esquema de funcionamento de uma bomba de palhetas de um estágio	28
Figura 19: Curvas de velocidades de bombeamento para bombas de palhetas rotativas de um e de dois estágios.....	29
Figura 20: Esquema de uma bomba Roots	30
Figura 21: Ação de uma bomba Roots.....	31
Figura 22: Curva de velocidades de bombeamento para uma bomba Roots	32
Figura 23: Corte longitudinal de uma bomba difusora de quatro estágios com armadilha para vapor.....	33
Figura 24: Modo de operação de uma bomba difusora.....	34
Figura 25: Capa-armadilha para uma bomba difusora	37
Figura 26: Secção longitudinal de armadilha de vapor.....	37
Figura 27: VIM Centro de Pesquisa da Villares Metals	46
Figura 28: Partes que compõe a bobina indutora	47
Figura 29: Centralização do cadinho de Grafita	48
Figura 30: Refratário compactado entre a parede da bobina e a grafita.....	48
Figura 31: Esquema gráfico de sinterização	48
Figura 32: Remoção da Grafita	49
Figura 33: Inspeção Visual.....	49
Figura 34: Chumbo metálico	55
Figura 35: Bismuto metálico.....	55
Figura 36: Dispositivo responsável pela adição de carga, medição de temperatura e amostragem	58
Figura 37: Detalhe do copinho e amostra	59
Figura 38: Espectrômetro de massa (ICP)	60
Figura 39: Espectrômetro de absorção atômica (AAS)	60

Figura 40: Detecção por célula infravermelha	60
Figura 41: Espectrômetro de fluorescência de raio X.....	60
Figura 42: Espectrômetro de emissão óptica	61
Figura 43: Lingotes (liga mãe) de VAT32 Pb e VAT32Bi	63
Figura 44: Interior do VIM após fusão da liga VAT 32 contendo Pb.....	64
Figura 45: Interior do VIM após fusão da liga VAT 32 contendo Bi.....	64
Figura 46: Curva de Remoção de Pb em cadinho de 21 kg a 1540°C partindo de atm de Ar.	65
Figura 47: Curva de Remoção de Bi em cadinho de 21 kg a 1540°C partindo de atm de Ar	66
Figura 48: Curva de Remoção Pb e Bi juntos em cadinho de 21 kg a 1540°C partindo de atm de Ar	67
Figura 49: Curva de Remoção de Pb em cadinho de 40 kg a 1540°C partindo de atm de Ar	68
Figura 50: Cinética de Remoção de Pb em função (A/W)t a 1540°C partindo de atm de Ar	71
Figura 51: Curva de remoção de Pb a 1620°C em cadinho de 21 kg partindo de atm de Ar	72
Figura 52: Curva de remoção de Pb a 1460°C em cadinho de 21 kg partindo de atm de Ar	73
Figura 53: Curvas de remoção de Pb variando temperatura expostas no mesmo gráfico.....	74
Figura 54: Curva de remoção de Pb com adição de 700 ppm de Pb em cadinho de 21 kg a 1540°C partindo de atm de Ar	75
Figura 55: Curva de remoção de Pb com adição de 700 ppm de Pb em cadinho de 21 kg a 1540°C partindo com Vácuo desde carga fria.....	76
Figura 56: Curva comparativa entre vácuo inicial e 1 atm de Argônio a 1540°C em cadinho de 21 kg.....	77
Figura 57: Curva representativa com adição de 100 ppm de Pb em cadinho de 21 kg a 1540°C partindo com vácuo direto	78

Figura 58: Curva representativa de descontaminação de Pb na câmara para cadinho de 21 kg a 1540°C partindo com vácuo direto	79
Figura 59: Influência da limpeza da câmara na remoção de Pb a 1540°C em cadinho de 21 kg partindo com vácuo direto	80
Figura 60: Curva de remoção de Pb variando temperatura (1460°C, 1540°C e 1620°C) com adição de 50pppm de Pb em cadinho de 21 kg partindo de atm de Ar após substituição das bombas de vácuo.....	81
Figura 61: Curva de remoção de Pb até 1,5h variando temperatura (1460°C, 1540°C e 1620°C) com adição de 50pppm de Pb em cadinho de 21 kg partindo com atm de Ar após substituição das bombas de vácuo.....	82
Figura 62: Curva de remoção de Pb variando temperatura (1460°C, 1540°C e 1620°C) com adição de 1500pppm de Pb em cadinho de 21 kg partindo com atm de Ar após a substituição das bombas de vácuo.....	83
Figura 63: Curva de remoção de Pb até 1,5h variando temperatura (1460°C, 1540°C e 1620°C) com adição de 1500pppm de Pb em cadinho de 21 kg partindo com atm de Ar após a substituição das bombas de vácuo.....	83
Figura 64: Pressão de vapor para teores baixos de Pb	86
Figura 65: Pressão de vapor para teores altos de Pb	86
Figura 66: Coeficiente global de transferência de massa do Pb para cadinho de 21 kg a 1540°C partindo de atm de Ar	92
Figura 67: Coeficiente global de transferência de massa do Pb para cadinho de 40 kg a 1540°C partindo de atm de Ar	93
Figura 68: Coeficiente global de transferência de massa do Bi para cadinho de 21 kg a 1540°C partindo de atm de Ar	94
Figura 69: Coeficiente global de transferência de massa do Pb com adição de 700 ppm de Pb em cadinho de 21 kg a 1540°C partindo com atm de Ar.	95
Figura 70: Coeficiente global de transferência de massa do Pb com adição de 700 ppm de Pb em cadinho de 21 kg a 1540°C partindo com para vácuo inicial	96
Figura 71: Coeficiente global de transferência de massa do Pb com em cadinho de 21 kg a 1620°C partindo com atm de Ar	97

Figura 72: Coeficiente global de transferência de massa do Pb em cadinho de 21 kg a 1460°C partindo com atm de Ar	98
Figura 73: Coeficiente global de transferência de massa do Pb e Bi fundidos juntos, porém avaliando o comportamento do Pb em cadinho de 21 kg a 1540°C partindo com atm de Ar	99
Figura 74: Coeficiente global de transferência de massa do Pb e Bi fundidos juntos, porém avaliando o comportamento do Bi em cadinho de 21 kg a 1540°C partindo com atm de Ar	100
Figura 75: Coeficiente global de transferência de massa do Pb com adição de 100 ppm de Pb em cadinho de 21 kg a 1540°C partindo com vácuo direto	101
Figura 76: Coeficiente global de transferência de massa do Pb com adição de 1500 ppm de Pb em cadinho de 21 kg a 1540°C partindo de atm de Ar e utilizando bombas de vácuo novas	102
Figura 77: Coeficiente global de transferência de massa do Pb com adição de 1500 ppm de Pb em cadinho de 21 kg a 1460°C partindo de atm de Ar e utilizando bombas de vácuo novas	103
Figura 78: Coeficiente global de transferência de massa do Pb com adição de 1500 ppm de Pb em cadinho de 21 kg a 1620°C partindo de atm de Ar e utilizando bombas de vácuo novas	104
Figura 79: Coeficiente global de transferência de massa do Pb com adição de 50 ppm de Pb em cadinho de 21 kg a 1540°C partindo de atm de Ar e utilizando bombas de vácuo novas.....	105
Figura 80: Coeficiente global de transferência de massa do Pb com adição de 50 ppm de Pb em cadinho de 21 kg a 1460°C partindo de atm de Ar e utilizando bombas de vácuo novas.....	106
Figura 81: Coeficiente global de transferência de massa do Pb com adição de 50 ppm de Pb em cadinho de 21 kg a 1620°C partindo de atm de Ar e utilizando bombas de vácuo novas.....	107
Figura 82: Energia de ativação variando temperatura para teores altos de Pb em cadinho de 21 kg utilizando bombas de vácuo antigas	109

Figura 83: Energia de ativação variando temperatura para teores altos de Pb em cadinho de 21 kg utilizando bombas de vácuo novas	110
Figura 84: Energia de ativação variando temperatura para teores baixos de Pb em cadinho de 21 kg utilizando bombas de vácuo novas	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparação dos teores (máximos) de alguns elementos permitidos nas superligas com os teores médios encontrados na crosta terrestre.....	09
Tabela 2: Elementos que podem ou não ser removidos durante o refino a vácuo	19
Tabela 3: Composição química do ar	21
Tabela 4: Fluídos de bombas difusoras.....	36
Tabela 5: Energia Livre de Gibbs dos elementos em solução em Ligas de Níquel.....	39
Tabela 6: Energia Livre dos coeficientes de interação em Ligas de Níquel binárias.....	39
Tabela 7: Energia Livre dos coeficientes de interação em Ligas de Níquel ternárias	40
Tabela 8: Composição química da liga VAT32	45
Tabela 9: Cálculo de carga e Interação.....	50
Tabela 10: Cálculo de carga e Interação balanceado	51
Tabela 11: Composição química do Pb metálico e Bi metálico	55
Tabela 12: Tipos de equipamentos utilizados para análise da liga VAT32.....	61
Tabela 13: Resultado da corrida de VAT32Pb em cadinho de 21 kg a 1540 °C partindo com atm de Ar.....	64
Tabela 14: Resultado da corrida de VAT32 Bi em cadinho de 21 kg a 1540 °C partindo com atm de Ar.....	65
Tabela 15: Resultado da corrida VAT32 Pb Bi em cadinho de 21 kg a 1540 °C partindo de atm de Ar	66
Tabela 16: Resultado da corrida de VAT32 Pb em cadinho de 40 kg a 1540°C partindo de atm de Ar	68
Tabela 17: Resultado comparativo entre VAT32Pb em cadinho de 21 kg e 40 kg a 1540 °C partindo de atm de Ar.....	69

Tabela 18: Relação entre (A/W)t para cadinho de 21 kg a 1540°C partindo de atm de Ar	70
Tabela 19: Relação entre (A/W)t para cadinho de 40 kg a 1540°C partindo de atm de Ar	71
Tabela 20: Resultado da corrida de VAT32Pb fundida em cadinho de 21 kg a 1620°C partindo de atm de Ar.....	72
Tabela 21: Resultado da corrida de VAT32Pb fundida em cadinho de 21Kg a 1460°C partindo de atm de Ar.....	73
Tabela 22: Resultado da corrida de VAT32Pb com adição de 700 ppm de Pb em cadinho de 21 kg a 1540°C partindo com atm de Ar	75
Tabela 23: Resultado da corrida de VAT32Pb com adição de 700 ppm de Pb em cadinho de 21 kg a 1540°C partindo com vácuo direto.....	77
Tabela 24: Resultado da corrida de VAT32Pb com adição de 100 ppm de Pb em cadinho de 21 kg a 1540°C partindo com vácuo direto	79
Tabela 25: Resultado da corrida de VAT32Pb com adição de 100 ppm de Pb em cadinho de 21 kg a 1540°C partindo com vácuo direto e com a câmara limpa.....	80
Tabela 26: Resultado da corrida de VAT32Pb com adição de 50 ppm de Pb variando temperatura em cadinho de 21 kg partindo com atm de Ar após substituição das bombas de vácuo	81
Tabela 27: Resultado da corrida de VAT32Pb com adição de 1500 ppm de Pb variando temperatura em cadinho de 21 kg partindo com atm de Ar após a substituição das bombas de vácuo.	82
Tabela 28: Valores experimentais (<i>ki</i>) para Pb em cadinho de 21 kg a 1540°C partindo com atm de Ar.....	91
Tabela 29: Valores experimentais (<i>ki</i>) para Pb em cadinho de 40 kg a 1540°C partindo de atm de Ar	92
Tabela 30: Valores experimentais (<i>ki</i>) para Bi em cadinho de 21 kg a 1540°C partindo com atm de Ar	93
Tabela 31: Valores experimentais (<i>ki</i>) com adição de 700 ppm de Pb partindo com atm de Ar para cadinho de 21 kg a 1540°C	94

Tabela 32: Valores experimentais (k_i) com adição de 700 ppm de Pb partindo direto com vácuo para cadinho de 21 kg a 1540°C.....	95
Tabela 33: Valores experimentais (k_i) para Pb em cadinho de 21 kg a 1620°C partindo com atm de Ar.....	96
Tabela 34: Valores experimentais (k_i) para Pb em cadinho de 21 kg a 1460°C partindo com atm de Ar.....	97
Tabela 35: Valores experimentais (k_i) para Pb e Bi fundidos juntos, porém avaliando o comportamento do Pb em cadinho de 21 kg a 1540°C partindo com atm de Ar.....	98
Tabela 36: Valores experimentais (k_i) para Pb e Bi fundidos juntos, porém avaliando o comportamento do Bi em cadinho de 21 kg a 1540°C partindo de atm de Ar.....	99
Tabela 37: Valores experimentais (k_i) para Pb com adição de 100 ppm de Pb em cadinho de 21 kg a 1540°C partindo com vácuo direto.....	100
Tabela 38: Valores experimentais (k_i) com adição de 1500 ppm de Pb em cadinho de 21 kg a 1540°C partindo de atm de Ar e utilizando bombas de vácuo novas.....	101
Tabela 39: Valores experimentais (k_i) com adição de 1500 ppm de Pb em cadinho de 21 kg a 1460°C partindo de atm de Ar e utilizando bombas de vácuo novas.....	102
Tabela 40: Valores experimentais (k_i) com adição de 1500 ppm de Pb em cadinho de 21 kg a 1620°C partindo de atm de Ar e utilizando bombas de vácuo novas.....	103
Tabela 41: Valores experimentais (k_i) com adição de 50 ppm de Pb em cadinho de 21 kg a 1540°C partindo de atm de Ar e utilizando bombas de vácuo novas.....	104
Tabela 42: Valores experimentais (k_i) com adição de 50 ppm de Pb em cadinho de 21 kg a 1460°C partindo de atm de Ar e utilizando bombas de vácuo novas.....	105
Tabela 43: Valores experimentais (k_i) com adição de 50 ppm de Pb em cadinho de 21 kg a 1620°C partindo de atm de Ar e utilizando bombas de vácuo novas.....	106
Tabela 44: Cálculo (K_i e R^2) para todos experimentos.....	107

Tabela 45: Energia de ativação variando a temperatura para teores altos de Pb em cadinho de 21 kg utilizando bombas de vácuo antigas	108
Tabela 46: Energia de ativação variando a temperatura para teores altos de Pb em cadinho de 21 kg utilizando bombas de vácuo novas	109
Tabela 47: Energia de ativação variando a temperatura para teores baixos de Pb em cadinho de 21 kg utilizando bombas de vácuo novas	110

LISTA DE ANEXOS

ANEXO 1	Banco de dados de matérias primas.....	52
ANEXO 2	Planilha de cálculo de carga	53
ANEXO 3	Planilha de balanço de massas para VAT32	56
ANEXO 4	Exemplo de relatório de análise química	62

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	04
1.1	Superligas	04
1.2	Histórico	04
1.3	Microestrutura das superligas à base de Ni	06
1.4	Elementos Residuais contidos nas Matérias Primas usadas na fabricação das superligas.....	09
1.4.1	Elementos Residuais nas Superligas - Visão Geral	10
1.4.2	Elementos residuais que comprometem as propriedades das superligas	11
1.4.2.1	Gases Residuais	11
1.4.2.2	Impurezas não metálicas	12
1.4.2.3	Impurezas metálicas pertencente ao grupo dos metalóides (Pb e Bi)	13
1.5	Efeito dos elementos residuais nas propriedades mecânicas das superligas	14
1.5.1	Segregação e precipitação.....	14
1.5.2	O efeito dos elementos residuais na segregação.....	15
1.6	Prática de fusão no VIM.....	16
1.6.1	Remoção dos elementos residuais no Vácuo	18
1.7	Sistema de Vácuo	20
1.7.1	Bombas de Vácuo.....	22
1.7.1.1	Tipos de bombas.....	23
1.7.1.2	Bomba mecânica de palhetas rotativas.....	26
1.7.1.3	Bombas tipo Roots	30
1.7.1.4	Bombas Difusoras.....	32

1.8	Termodinâmica das soluções: Níquel Líquido.....	38
2	MATERIAIS E MÉTODOS	43
2.1	Liga estudada VAT32.....	43
2.2	Composição da liga.....	45
2.3	Equipamento utilizado	46
2.4	Alguns parâmetros sobre o cadinho.....	46
2.5	Cálculo de Carga.....	49
2.5.1	Exemplo de cálculo de Carga.....	50
2.5.1.1	Cálculo dos pesos das matérias primas.....	50
2.5.1.2	Cálculo das interações dos elementos contido no INTC	51
2.5.2	Matéria prima utilizada	54
2.6	Procedimento padrão para fusão	57
2.7	Amostras para análise.....	59
2.8	Métodos de análise	59
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	63
3.1	Resultados experimentais	63
3.1.1	Refino da liga com Pb e Bi isolados ou em conjunto.....	64
3.1.2	Efeito do volume da carga na remoção do Pb da Liga.....	68
3.1.3	Efeito da temperatura na remoção de Pb.....	72
3.1.4	Efeito da atmosfera de Argônio na remoção de Pb.....	74
3.1.5	Efeito do emprego de vácuo direto na remoção Pb	76
3.1.6	Efeito da troca do sistema das bombas	80
3.2	Estudo Cinético	84
3.2.1	Análise Cinética.....	84
3.2.2	Coeficiente Global de Transferência de Massa (teórico).....	90

3.2.3	Coeficiente Global de Transferência de Massa (real)	91
3.2.4	Energia de Ativação	108
4	CONCLUSÃO	112
5	BIBLIOGRAFIA	114

1 – INTRODUÇÃO

1.1 Superligas

As superligas são materiais metálicos que apresentam elevada resistência ao calor, sendo utilizadas em temperaturas elevadas já que mantêm suas propriedades mecânicas e resistência à corrosão até temperaturas próximas de fusão ^[1]. Isto é conseguido graças a combinação de uma matriz austenítica endurecida por solução sólida conhecida como fase γ .

O principal campo de aplicações industriais dessas ligas são os componentes de turbinas a gás, como palhetas, rotores e direcionadores de fluxo. Tecnologias inicialmente desenvolvidas para aviação militar foram transferidas para aviação civil, e em seguida, utilizadas em turbinas para geração de eletricidade.

O papel fundamental exercido nas superligas pelos elementos Al, Ti, Ta, Nb, Zr e Hf e o papel deletério do Pb, Bi, Sn, O e N, faz com que a elaboração de superligas de elevado desempenho só possa ser efetuada em condições bem rigorosas de vácuo e qualidade das matérias primas.

A disponibilidade de fornos de indução à vácuo que trabalham a pressões inferiores a 10^{-3} mbar permitiu o desenvolvimento e elaboração de ligas com quantidades crescentes de elementos reativos, aumentando a possibilidade de “alloy design” e criando uma melhora sistemática nas propriedades destas ligas.

1.2 Histórico

O desenvolvimento de materiais cada vez mais resistentes ao calor teve início na década de 30 motivado pelo desenvolvimento tecnológico das turbinas a gás^{[3],[5]}. Entretanto, alguns relatos dizem que Wilhelm Rohn ^[2] havia dado início na elaboração de ligas Ni-Fe-Cr resistentes ao calor em fornos de indução a vácuo durante as décadas de 20 e 30 na Alemanha. Estes trabalhos teriam dado à própria Alemanha a tecnologia inicial para o desenvolvimento de ligas resistentes ao calor utilizadas durante a 2ª Guerra Mundial. É indiscutível, porém, que o

desenvolvimento das turbinas a gás acelerou o desenvolvimento das superligas, criando uma situação de dependência mútua, uma vez que a eficiência de motores a combustão está diretamente relacionada com altas temperaturas^{[4], [5] e [6]}.

O termo superligas (tradução literal do inglês superalloys) teria surgido nos EUA, no final da década de 40, em decorrência da popularização do prefixo "super" pelo herói fictício "Superman" e as aplicações dessas ligas em componentes submetidos ao calor e em implantes cirúrgicos^[3].

Originadas a partir de aços inoxidáveis, as primeiras superligas consistiam de ligas à base de Fe ou Ni com adições de Cr suficientes para garantir uma boa resistência à oxidação. Em 1929, de modo praticamente simultâneo, Bedford et al apud Sims^[1] adicionaram pequenas quantidades de Ti e Al na liga austenítica níquel/cromo 80/20 e observaram um aumento significativo da resistência a fluência. Somente por volta de 1940 Bradley e Taylor sugeriram a existência de uma fase coerente na microestrutura destas ligas, conhecida atualmente como γ' (gama linha), que justificaria o comportamento das mesmas sob temperaturas elevadas. Mesmo não podendo observar precipitados coerentes, várias pesquisas foram realizadas na década de 30 produzindo ligas à base de níquel e ferro contendo cromo e alumínio, resistentes a altas temperaturas, e ligas à base de cobalto endurecidas com carbonetos. Estes desenvolvimentos marcavam o "nascimento" das superligas.

No final da década de 30 e início da década de 40, devido à Segunda Guerra Mundial, aceleraram-se os desenvolvimentos de turbinas aeronáuticas e, conseqüentemente, de materiais resistentes ao calor. Naquela época, as ligas à base de Fe foram perdendo espaço para as ligas à base de Ni e Co com adições crescentes de Al e Ti.

No final dos anos 40, adições de metais refratários (como Mo, Ta e W) proporcionaram um aumento de resistência adicional por solução sólida e pela formação de carbonetos (ancoramento dos contornos de grão). O carbono, por sua vez, ainda é um elemento de liga presente na composição com a função de formar carbonetos, principalmente em superligas para fundição convencional e solidificação direcional.

O período de maior atividade na formulação de novas superligas ocorreu no final da década de 40 e início da década de 50, quando o desenvolvimento de novas turbinas se intensificou.

Algumas ligas representativas deste período, como a N-155 e a L-605, tiveram seus nomes derivados do fato de serem a 155ª e a 605ª corrida das séries N e L, respectivamente [2].

Na década de 50, a falta de cobalto no mercado internacional levou os produtores americanos a reduzir a produção destas ligas e concentrar suas pesquisas em superligas à base de Ni [1].

Entre 1950 e 1970 várias composições foram desenvolvidas utilizando quantidades crescentes de vários elementos, incluindo Mo, V, Ta, Zr, B e Hf, visando benefícios específicos em termos de resistência à fluência e resistência à oxidação. Entretanto, tais adições resultaram na presença de fases deletérias precipitadas durante o serviço em altas temperaturas. A presença destas fases, conhecidas como fases T.C.P. "Topologically Close Packed", levou à diminuição ou à remoção de alguns elementos de liga nas superligas à base de Ni [1].

A partir da década de 70, verifica-se a tendência de remoção de alguns elementos provocada pelos desenvolvimentos de novos processos de fabricação, notadamente a remoção de carbono e elementos formadores de carbonetos em superligas desenvolvidas para os processos de solidificação direcional e monocristalina [1].

Atualmente, as superligas tem papel em diversos setores da indústria petrolífera devido sua resistência a corrosão, por exemplo, uma liga ternária Ni-Cr-Mo com estrutura (CFC) usadas para extração de petróleo em alto mar [7], bem como outras ligas como INC 718 ou Waspaloy vem sendo aprimorada a anos para uso em turbinas na indústria aeronáutica com maior resistência e durabilidade [8].

1.3 Microestrutura das superligas à base de Ni.

A figura 1 apresenta a evolução da microestrutura das superligas à base de Ni em função do tempo. A representação retrata 50 anos do desenvolvimento das superligas voltado ao aumento de resistência e de ductilidade das ligas. Na parte inferior da figura, estão representadas algumas fases deletérias responsáveis por fenômenos de fragilidade e queda de resistência. A região superior da figura 1 apresenta as fases normalmente presentes na microestrutura das superligas [1].

De uma maneira geral, as fases principais presentes na microestrutura das superligas à base de níquel são:

- Gama (γ): Constitui a matriz cúbica de face centrada (CFC) à base de Ni, contendo elevada concentração de elementos em solução sólida, tais como: Cr, Co, Mo e W [4].

- Gama linha (γ'): Fase intermetálica ordenada, normalmente coerente com a matriz (γ), com composição do tipo $Ni_3(Al, Ti)$ e estrutura CFC. A precipitação de γ' ocorre no estado sólido e é responsável pela resistência mecânica em temperaturas elevadas. A fração volumétrica de γ' nas superligas à base de Ni pode atingir mais de 60 % em volume. A morfologia e a faixa de tamanhos da fase γ' são dependentes das condições de processamento; em geral, apresentam-se como cubóides com dimensões na faixa de 0,5 a 2 μm .

Em algumas superligas, a fase γ' ocorre em contornos de grão como produto de reação entre carbonetos MC e a matriz γ ou, como fase constituinte do eutético $\gamma - \gamma'$ [4].

- Gama duas linhas (γ''): É outra fase intermetálica ordenada e coerente com a matriz (γ). Apresenta composição do tipo $Ni_3(Nb, Al, Ti)$ e estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado (TCC). Sua precipitação ocorre em superligas à base de níquel e ferro com adições de Nb.

A morfologia e a faixa de tamanhos são dependentes das condições de processamento; em geral, apresentam-se como cubóides ou esferóides com dimensões inferiores às de γ' . Dois exemplos de ligas comerciais com precipitação de γ'' são as superligas INC 718 e INC 706 [1].

- Carbonetos: Na maioria das superligas policristalinas, o carbono presente (normalmente entre 0,05 e 0,2%) combina-se com elementos como Nb, Ti, Ta e Hf formando carbonetos tipo MC. Durante o tratamento térmico ou durante o serviço em temperaturas elevadas, ocorrem reações entre os carbonetos tipo MC e a matriz (γ) formando carbonetos $M_{23}C_6$ e M_6C [3].

- Boretos: Os boretos podem ocorrer ocasionalmente em contornos de grão quando o limite de solubilidade do boro na região for ultrapassado. Sua morfologia pode variar bastante, assumindo formas tipo acicular, tipo bloco e do tipo "meia lua".

Dados sobre a composição química e a estrutura cristalina de boretos em superligas encontram-se dispersos na literatura. Sims^[3] relata a presença de boretos do tipo M_3B_2 na superliga U700 e afirma que sua composição varia de acordo com o histórico térmico sofrido pelo material^[3].

- Fases tipo TCP "Topologically Closed Packed": São fases com morfologia tipo plaquetas, como as fases μ , σ , R, e Laves, que podem precipitar sob certas combinações de composição química e temperatura de operação. Sua presença é considerada deletéria devido à redução de resistência e de ductilidade que ela provoca. As estruturas cristalinas das fases μ , σ , R, e Laves são caracterizadas por camadas atômicas separadas umas das outras por distâncias interatômicas relativamente grandes. No modelo da estrutura da fase σ , as camadas atômicas densas estão dispostas entre átomos grandes, desenvolvendo uma característica topológica.

No modelo da estrutura da fase σ' , as camadas atômicas densas estão dispostas entre átomos grandes, desenvolvendo uma característica topológica. Beattie and Hagel apud Sims^[3] classificaram todos estes compostos como topologicamente compactos (TCP - "topologically close-packed"). De modo contrário, compostos do tipo A3B (caso de γ' Ni₃(Al Ti)) foram classificados como geometricamente compactos (GCP - "geometrically close-packed").

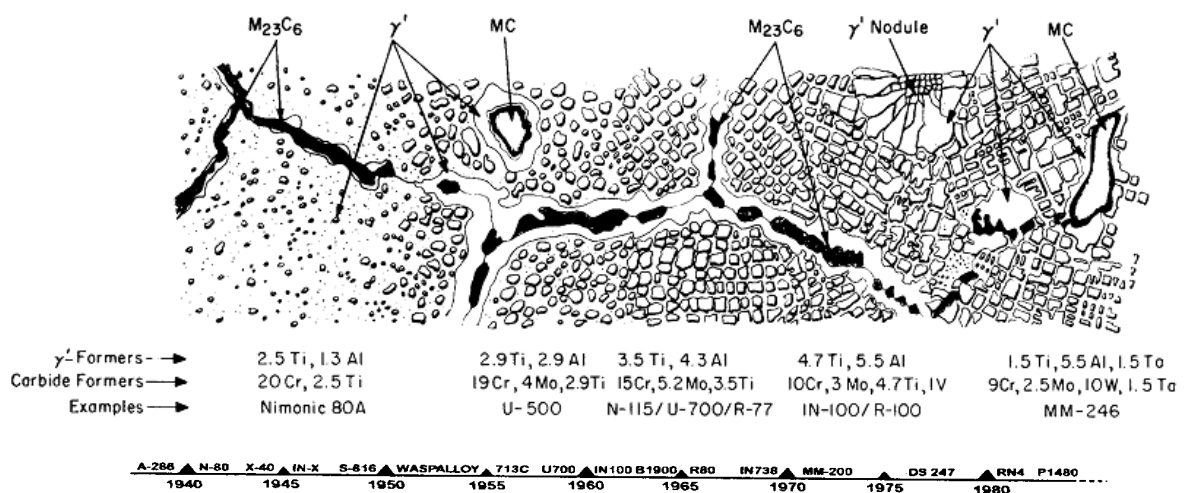


Figura 1: Evolução microestrutural nas superligas^[1]

A figura 1 mostra que, a partir de 1950, ocorre uma tendência de aumento da fração volumétrica de γ , e de ocorrência de fases fragilizantes como μ , σ , e Laves.

O descobrimento dos efeitos do Hf no aumento da tenacidade das superligas e a produção de superligas solidificadas direcionalmente tomaram ineficazes as estruturas baseadas na presença de carbonetos e γ' em contornos de grão. As macroestruturas com grãos alinhados tornaram-se características do processo de solidificação direcional. Atualmente, as superligas monocristalinas apresentam microestruturas mais simples^[9], constituídas apenas pela matriz austenítica e precipitados γ' .

1.4 Elementos Residuais contidos nas Matérias Primas usadas na fabricação das superligas

Os produtores e usuários de superligas à base de Ni estabelecem teores muito baixos de uma ampla série de elementos danosos às propriedades destas ligas.

As superligas são constituídas principalmente por Ni, Co ou Cr, com adições de Mo, Al e Ti em quantidades que podem superar 1%. Juntos, esses elementos provém de seus respectivos minerais cuja ocorrência abranje uma ampla gama de gêneses.

Desta forma, é até pertinente que os produtores e usuários de superligas estejam cientes da origem dos depósitos minerais dos quais os elementos (ligas) são extraídos. Numa situação onde os elementos de liga podem ser extraídos a partir de dois ou mais minerais, a seleção daqueles minerais que proporcionem menores teores de impurezas é um dos primeiros passos para o controle destes elementos danosos às propriedades das ligas à base de Ni^[10]. Os níveis máximos de elementos danosos em superligas é um tanto similar à sua própria abundância na crosta terrestre (Tabela 1).

Tabela 1: Comparação dos teores (máximos) de alguns elementos permitidos nas superligas em ppm^[10]

	<i>Sn</i>	<i>As</i>	<i>Bi</i>	<i>Cd</i>	<i>Pb</i>	<i>Ag</i>	<i>Se</i>	<i>Te</i>	<i>Tl</i>	<i>Sn</i>	<i>Zn</i>
Concentração Max. permitida	3	30	0,5	0,2	5	5	5	2	0,2	30	5

1.4.1 Elementos Residuais nas Superligas - Visão Geral

As superligas têm geralmente como base os elementos do grupo VIIIA da tabela periódica, sendo desenvolvidas para trabalharem em altas temperaturas onde o esforço mecânico é relativamente alto. Esta definição inclui ligas à base de Co, Ni e Fe. No caso de aços martensíticos cujas propriedades em elevadas temperaturas não são muito boas, acabam por ter seu uso limitado. Tais ligas nem se comparam ao desempenho das superligas à base de Ni. As ligas a base de Cobalto não sofrem um significativo endurecimento por precipitação, e sua utilização é restringida como, por exemplo, em câmaras de combustão e em lâminas de turbinas. Com estas exceções, o termo “superliga” é normalmente utilizado para se referir às ligas à base de Níquel. As Superligas de Ni foram desenvolvidas a partir de ligas de Ni-20Cr, que com pequenas adições de outros elementos de liga, foram utilizadas nos últimos 50 anos ou mais em aplicações onde a resistência elétrica é uma importante propriedade. Tais ligas são utilizadas nas faixas de 600 a 1100°C, onde é necessária a resistência à corrosão. Os principais elementos de liga que podem estar presentes em superligas de Ni são mostrados na figura 2. A altura de cada bloco representa a possível quantidade dos elementos encontrados nessas ligas. As ligas à base de Ni são amplamente utilizadas em situações de elevadas temperaturas e solicitações mecânicas, tal como em componentes de turbina a jato (pás, discos, câmara, etc.). Também são utilizadas em outras aplicações, tais como em válvulas automotivas (escape), fornos, equipamentos de tratamento térmico, motores com câmaras de pré-combustão à diesel, componentes de foguetes e de diversas aplicações na geração da energia nuclear^[11].

Ainda em relação a figura 2, os elementos que são basicamente benéficos, e que são, portanto, deliberadamente acrescentados, em quantidades controladas, são campos com linhas cruzadas, enquanto elementos nocivos, que podem surgir na própria fase inicial do derretimento estão sombreados horizontalmente. O termo residual “trace” é designado como uma quantidade de até 500 ppm, tais como o Zr e, em particular o C, por estarem normalmente presentes em teores um pouco mais elevados.

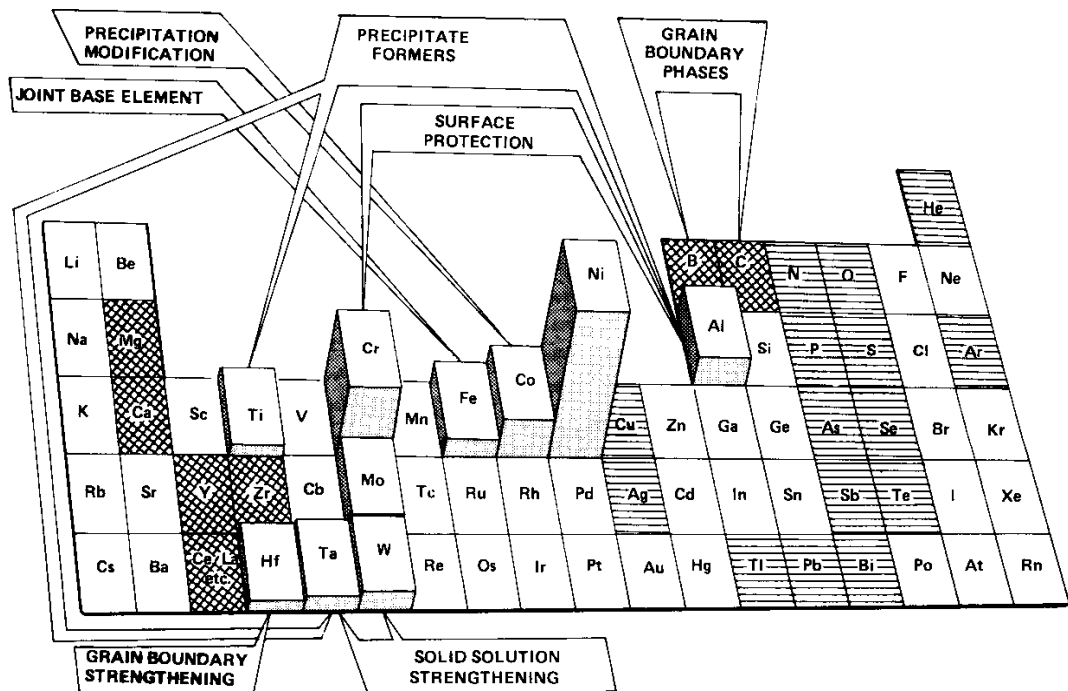


Figura 2: Elementos utilizados nas superligas de Ni e seus principais efeitos ^[11]

1.4.2 Elementos residuais que comprometem as propriedades das superligas

1.4.2.1 Gases Residuais

O efeito mais claro do oxigênio diz respeito à presença de óxidos, em vez de oxigênio dissolvido e, em alguns casos, estes podem estar incorporados na superliga como óxidos provenientes do cadinho de fusão. Essas pequenas partículas de óxido (inclusões não metálicas) limitam a resistência das superligas em discos de turbina submetidos à tensão cíclica.

Argônio e Hélio são utilizados como atmosfera inerte na produção (atomização) de pós de superligas. Tais gases podem se dissolver em pequenas quantidades no metal líquido podendo ser aprisionados em gotas líquidas. A menos que seja realizada a desgaseificação, há possibilidade de formação de vazios através de migração e coalescência. Trincas por fadiga e fluência iniciados a partir desses vazios tem sido observados.

A maioria das superligas contém fortes formadores de nitretos, funcionando como núcleos de crescimento dos carbonetos (MC). Tem sido mostrado que o

nitrogênio pode dar origem a grãos equiaxiais na direção da solidificação (Figura 3), e embora o mecanismo ainda não seja totalmente comprovado, provavelmente relaciona-se à nucleação de carbonetos ou carbonitretos. Bieber e Decker ^[12] relataram que a microporosidade pode ocorrer na solidificação nas ligas de Ni que contêm concentrações elevadas de nitrogênio.

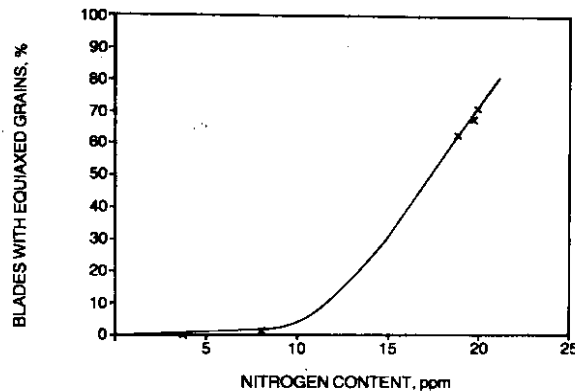


Figura 3: Efeito do N₂ na estrutura direcional da solidificação do MAR-M246^[12]

1.4.2.2 Impurezas não metálicas

Considerável informação está disponível sobre os efeitos do enxofre nas superligas, mas pouco se sabe sobre os efeitos do fósforo. Ambos formam fases eutéticas em ligas de Ni (643 – 875°C, respectivamente), além de não serem removidos por fusão a vácuo. Teores de enxofre superiores a 50 ppm são prejudiciais à forjabilidade do Ni. Mais recentemente, o efeito do S sobre a trabalhabilidade do Inconel 600 tem sido investigado por meio de testes no equipamento Gleeble (Figura 4). Para teores de 20-30 ppm de S, verificou-se queda na ductilidade no intervalo de 950-1150°C ^[12]. Elementos como Ti e Zr, que são comuns em superligas, têm uma elevada afinidade por S e C, reduzindo a sensibilidade das ligas aos efeitos do S na formação de carbosulfetos primários do tipo M₂SC, que cristalizam-se no formato de flocos ou lâminas. Observa-se que os carbosulfetos podem iniciar trincas já em pequenas deformações plásticas, prejudicando assim a trabalhabilidade da liga.

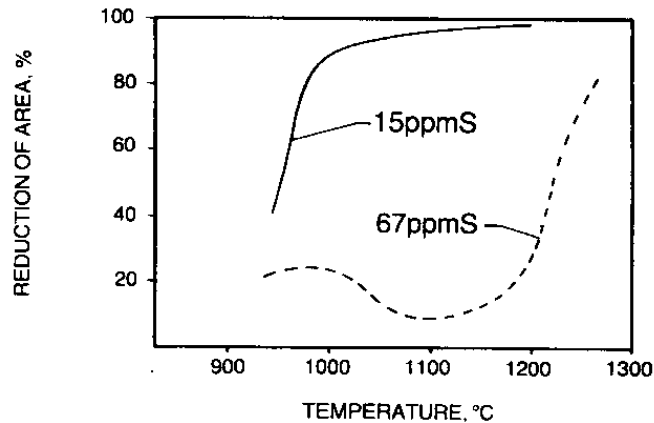


Figura 4: Efeito do S na ductilidade a quente no Inconel 600 ^[12]

1.4.2.3 Impurezas metálicas pertencentes ao grupo dos semi metais (Pb e Bi)

Há provavelmente mais informações publicadas sobre os efeitos dessas impurezas do que qualquer outro tipo. A preocupação com os efeitos dos metalóides em ligas a base de Ni limitou os teores em cerca de 20 elementos nas superligas^[11]. E, além disso, cada usuário de superliga tem a sua própria documentação relativa à especificação desses materiais, e também limites destes elementos residuais.

Alguns destes elementos influenciam negativamente a forjabilidade (Figura 5), e a maioria compromete os resultados dos ensaios de fluência (Figura 6), sendo particularmente o Bi o mais danoso. Há evidências de que as impurezas segregam em contornos de grão, causando um aumento do fenômeno de cavitação e a conseqüente falha prematura e redução da ductilidade.

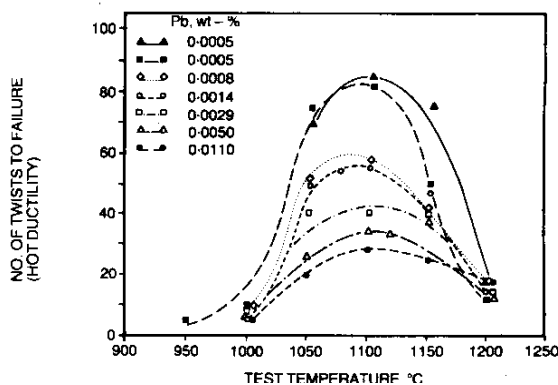


Figura 5: Efeito do Pb na ductilidade à quente no Nimonic 105 ^[12]

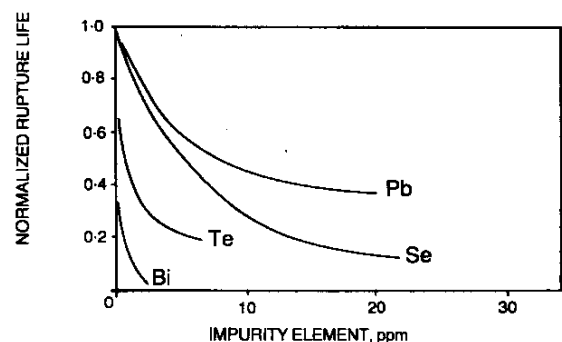


Figura 6: Efeito das impurezas nos testes de fluência do MAR-M002 a 850°C ^[12]

1.5 Efeito dos elementos residuais nas propriedades mecânicas das superligas

Uma série de propriedades das superligas podem ser afetadas por vários elementos residuais (Pb, Bi, As, Sb etc), cada qual apresentando um efeito diferente ou semelhante, dependendo da superliga. O aspecto principal disso tudo está na compreensão dos mecanismos pelos quais os residuais influenciam significativamente as propriedades mecânicas das superligas. Os elementos residuais em pequenas concentrações influenciam as propriedades mecânicas caso haja um mecanismo que leve ao enriquecimento local desses residuais. Algumas maneiras de se alcançar isto incluem a segregação e a formação de precipitados ^[15].

É até duvidoso se há suficiente material literário abordando a real magnitude dos efeitos desses residuais (Pb, Bi, As, Sb, etc) nas propriedades das diversas superligas. Certamente os efeitos cumulativos e/ou benéficos destes residuais nas superligas ainda não foram totalmente explorados. E é justamente por isso que as especificações de algumas companhias usuárias destas superligas possuem limites bem estreitos para tais residuais, particularmente o Bi.

1.5.1 Segregação e precipitação

Os elementos residuais, em níveis de ppm, são danosos às propriedades mecânicas se estiverem concentrados numa determinada região, fragilizando-a.

Há vários mecanismos que conduzem à segregação de solutos em metais policristalinos. Na terminologia tradicional metalúrgica a segregação refere-se ao local de acúmulo de certos elementos durante a solidificação, por exemplo, pela rejeição de soluto na última fração líquida, particularmente nas regiões interdendríticas. Isto pode conduzir a efeitos significativos em especial quando a segregação da origem a uma grande redução na temperatura de solidificação desta última fração, por exemplo, a formação de uma fase de baixo ponto de fusão.

A segregação refere-se à rejeição de solutos de uma região para outra. Os principais efeitos sobre as propriedades mecânicas parecem que resultam da alteração da composição do contorno de grão, muito embora essa separação

também possa ocorrer em superfícies livres, contornos de fase, falhas de empilhamento e interfaces precipitado/matriz. Neste caso, a estrutura segregada provém de uma condição de equilíbrio ao passo que a segregação na solidificação envolve outros aspectos, resultante da segregação dendrítica, que pode ser removida, em princípio, por tratamento térmico de homogeneização. Na prática, porém, os tempos necessários para uma significativa homogeneização são muitas vezes longos para serem considerados viáveis^[15].

Quando os elementos residuais reagem com os constituintes da superliga, quer em estado líquido ou sólido, fases adicionais podem ser formadas e terem um efeito direto nas propriedades mecânicas, catalisando algumas mudanças microestruturais. Esses efeitos são específicos para determinadas reações. Por exemplo, sabe-se que o Al e o Ti são poderosos reagentes e podem formar compostos como Al_2O_3 , TiO_2 , e TiN reduzindo residuais como O e N das superligas.

1.5.2 O efeito dos elementos residuais na segregação

Os efeitos do aumento das concentrações de elementos residuais nas ligas Nimonic 105 e MAR-M002, são mostrados nas Figuras 7 e 8. Nitidamente existe uma grande variação de comportamento em ambas as ligas para diferentes residuais. Desse modo, para a liga MAR-M002 a tensão de ruptura e o alongamento são reduzidos à metade com cerca de 1 ppm de Bi, ao passo que a mesma queda de valores só é considerada com 15 ppm de Pb.

Há igualmente uma vasta gama de comportamento de ligas à base de Ni considerando o mesmo soluto. Por exemplo, os efeitos de Pb em diferentes ligas são mostrados na figura 9. Estes e outros resultados tendem a indicar que algumas superligas são mais sensíveis à presença de determinados residuais do que as outras.

A microestrutura da superliga também tem uma importante influência nos efeitos deletérios causados pelos residuais. Na figura 10 são apresentados os efeitos do Bi na liga MAR-M002. Estes dados ilustram claramente a elevada relação à sensibilidade desses materiais à presença de Bi em suas composições.

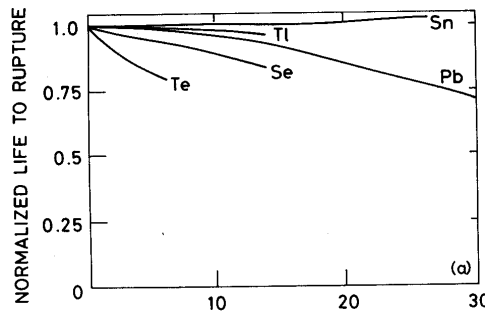


Figura 7: Efeito das várias concentrações dos elementos residuais nos ensaios de fluência da liga Nimonic105 a 815°C [15]

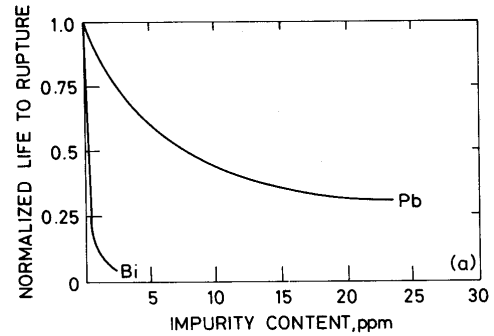


Figura 8: Efeitos do Pb e Bi nos ensaios de fluência da liga MAR-M002 a 850°C [15]

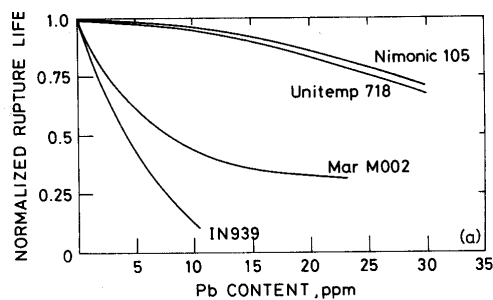


Figura 9: Efeito do teor de Pb nos ensaios de fluência de várias ligas de Ni testada à 850°C. [15]

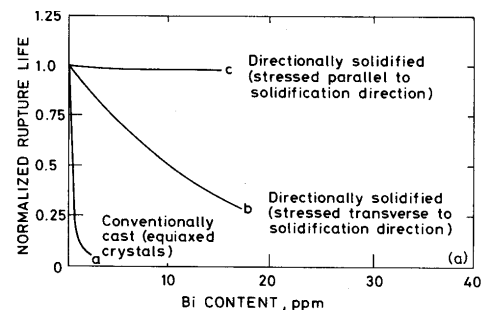


Figura 10: Efeito do Bi nos ensaios de fluência da liga MAR-M002 à 850°C [15].

1.6 Prática de fusão no VIM

Existem basicamente três formas de se obter uma liga no VIM (vacuum induction melting), onde a mesma depende da matéria prima pura (exemplo: Ni, Cr, Fe, etc), de sucata ou da mistura dos dois. Essas diferenças designam a forma de como o material pode sofrer refino no forno de fusão à vácuo. Assim, se a liga for produzida a partir de matéria prima virgem, ou uma mistura de sucata, os elementos virgens não reativos não serão carregados no primeiro refino. Por sua vez, elementos tais como Ni, Co, Cr, Fe, Mo e W formam óxidos de fácil redução pelo C num típico refino a 1500°C. A eliminação de gases e de metalóides é ainda auxiliada pela contínua agitação do banho durante o período de refino, maximizando assim a exposição do metal fundido ao nível de vácuo ($P < 1,3\text{Pa}$) [16].

Todas as adições da sucata são feitas após o refino inicial. Dá-se início à fusão e ao refino para remover todos os elementos residuais danosos que foram

introduzidos através da sucata. A remoção do gás pelo bombeamento do vácuo já não se efetua neste momento da operação, uma vez que a adição de sucata introduz uma proporção de elementos altamente reativos, tais como o Ti e o Al.

O balanço de elementos reativos é feito após a conclusão do período de refino da sucata virgem. Uma etapa de refino adicional é conduzida então para abaixar o índice de elementos residuais provenientes destas adições.

A composição do banho pode sofrer contaminação de Zn, Pb e Ga através da adição de Al, e sua subsequente remoção, é mostrada na figura 11. Com exceção do Zn, os níveis mostrados aqui permanecem, em todas as vezes, consideravelmente abaixo dos teores máximos especificados, e permanecem geralmente abaixo dos limites recomendados. Frequentemente, a operação final consiste em adicionar uma pequena quantidade de magnésio terminando a desoxidação/dessulfuração.

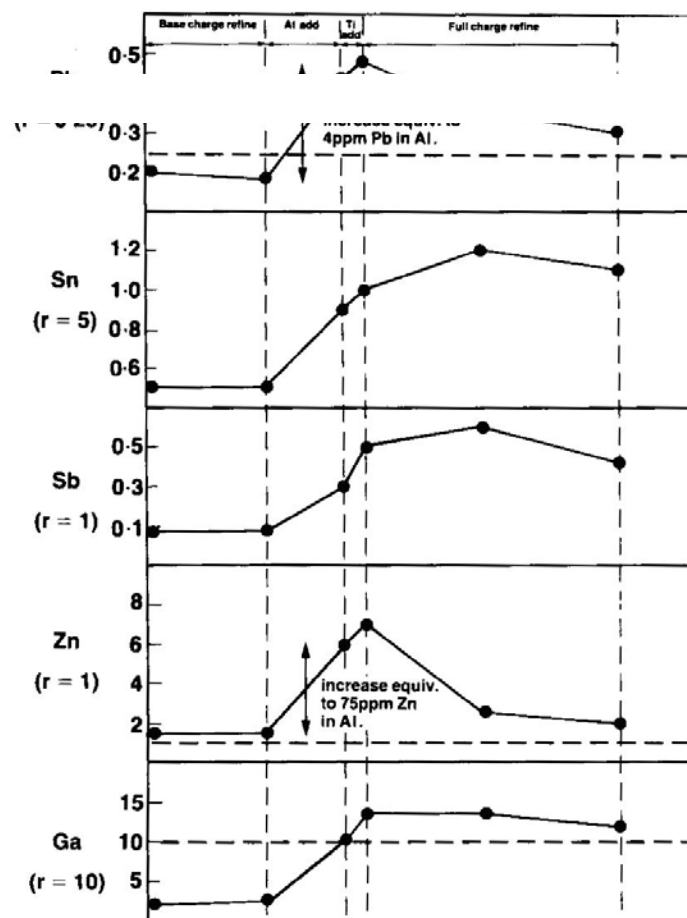


Figura 11: Metalóides contidos na Liga 713C em vários estágios durante o refino; r = valores dos limites atuais relatados em ppm^[16]

1.6.1 Remoção dos elementos residuais no Vácuo

Três situações distintas podem ser consideradas como possíveis etapas controladoras na remoção dos elementos residuais:

- (i) Difusão no metal líquido;
- (ii) Evaporação/volatilização na superfície do banho;
- (iii) Transporte na fase vapor e condensação.

A evaporação de elementos residuais ocorre geralmente na superfície do banho, e um pouco através da formação de bolhas. Isto conduz conseqüentemente ao desenvolvimento de gradientes de concentração dos elementos residuais perto da superfície do banho, e a difusão através desta camada limite, podendo tornar-se a etapa controladora, ou quando a concentração diminui a níveis muito baixos durante a fusão.

A taxa de evaporação pode ser aumentada através da diminuição da pressão acima do banho, mas apenas no momento em que os elementos residuais começam a destilar ou volatilizar ^[16]. A taxa de pureza pode, obviamente, ser aumentada com o aquecimento do banho, mas esta não é uma prática habitual, uma vez que leva a uma maior reação com refratário do cadinho.

Os elementos residuais vaporizados são removidos do interior da câmara pela condensação em superfícies frias. Se a condensação é ineficaz, a pressão de vapor permanece elevada. A velocidade de bombeamento influencia diretamente nessa pressão, embora, naturalmente, através da manutenção de um bom vácuo, o livre trajeto é mantido elevado e a reabsorção na fusão é minimizada. A taxa de remoção de alguns elementos residuais é mostrada na figura 12.

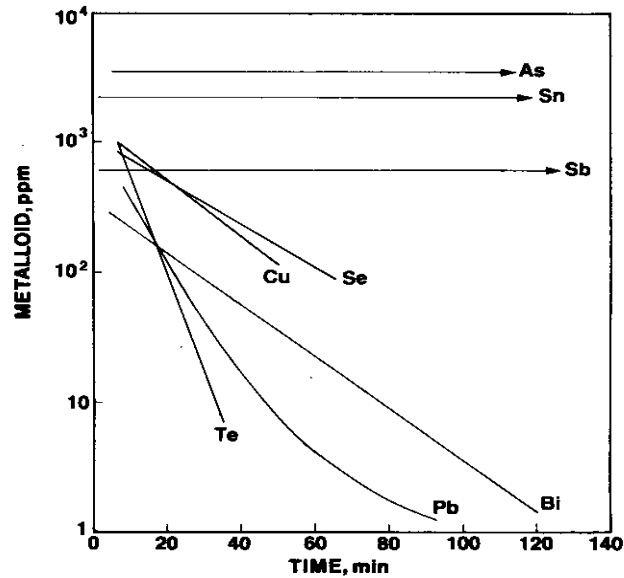


Figura 12: Taxa de remoção de alguns residuais durante a fusão a vácuo da liga 80Ni-20Cr^[16].

Certos elementos de alta pressão de vapor como por exemplo Pb, Bi e Mg são facilmente removidos com ação do vácuo, reduzindo os mesmos para teores reportáveis^[16].

Tabela 2: Elementos que podem ou não ser removidos durante o refino à vácuo^[16]

Element	Removed during refining?	Comment	
As	No	Possible compound formation	} Removal expected from VP considerations
P	No		
S	No		
Se	nd	Possible compound formation	
Cd	nd		
Zn	Yes	8 wt-% solubility limit in Ni/possible compound formation	
Te	nd		
Mg	Yes		
Ti	nd		
Sb	?	8 wt-% solubility limit in Ni/possible compound formation	
Bi	Yes		
Pb	Yes		
Mn	Yes		
In	nd		
Ag	?	Not normally present above reporting limit	} Very low VP
Ga	?		
		30 wt-% solubility limit in Ni/possible compound formation	
Al	No		
Sn	No	3 wt-% solubility limit in Ni/possible compound formation	
Cu	?		
Cr	Yes	Full solubility in Ni Present in alloys as major alloying addition	
Fe	No		
Co	No		
Ni	No		
Si	No		
Ti	No		
B	No		
Zr	No		
Mo	No		
W	No		

nd, not normally detected in alloy; therefore, no data on removal available.

A taxa de remoção desses elementos pode ser aumentada se houver borbulhamento de Ar (Argônio) durante o processo de refino e também se houver aumento na temperatura. No caso do fluxo de argônio, a cinética da remoção do chumbo é controlada pela transferência de massa do gás e líquido através da camada limite ^[17]. Em temperaturas mais baixas, o percentual de remoção de Pb diminui ^[18].

1.7 Sistema de Vácuo

Desde o tempo de Aristóteles tem-se a noção de que o vácuo, significando um espaço vazio, é uma impossibilidade lógica. Esta idéia permaneceu aceita desde o tempo dos gregos até meados do século XVII, quando Evangelista Torricelli realizou sua famosa experiência de emborcar um tubo de vidro cheio de mercúrio em um recipiente também contendo mercúrio, e observou uma coluna de aproximadamente 76cm sustentar-se. Esta experiência é um marco porque mostrou, pela primeira vez, que poderia haver um espaço "vazio" acima da coluna de mercúrio. Além disso, foi prova indiscutível de que o mar de ar que forma a nossa atmosfera exerce uma pressão, que poderia ser medida através da altura da coluna de mercúrio, o que foi magistralmente mostrado por Pascal e seu cunhado Perier ao levar um sistema de Torricelli ao pico de uma montanha, anotando a variação da altura da coluna.

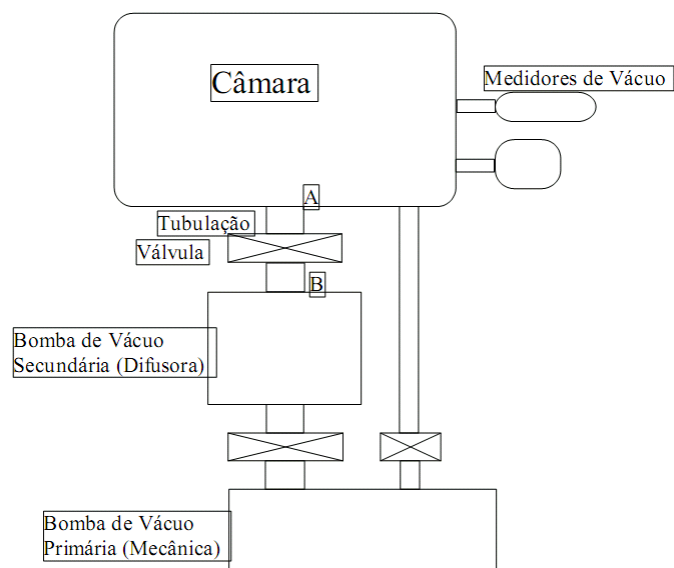
A crença de que o vácuo era impossível ("a natureza tem horror ao vácuo") manteve-se, com aceitação geral, desde Aristóteles até Torricelli, por aproximadamente 1900 anos. A partir da verdadeira revolução científica e tecnológica iniciada por Torricelli, vimos aproximadamente 350 anos de desenvolvimentos muito marcantes nesta área, até chegarmos ao ponto em que a tecnologia de vácuo é imprescindível à ciência e tecnologia moderna ^[26].

Denominamos vácuo à região do espaço em que a pressão é menor que a pressão atmosférica. Como já colocado acima, o gás mais comumente tratado é o ar, cuja composição é dada na tabela 3:

Tabela 3: Composição química do ar^[26].

<i>Componente</i>	<i>Volume (%)</i>	<i>Pressão Parcial (Torr)</i>
N ₂	78,08	5,5x10 ²
O ₂	20,95	1,59x10 ²
H ₂ O	1,57	1,19x10 ¹
Ar	0,93	7,05
CO ₂	0,03	2,5x10 ⁻¹
Ne	1,8x10 ⁻³	1,4x10 ⁻²
He	5,24x10 ⁻⁴	4x10 ⁻³
Kr	1,1x10 ⁻⁴	8,4x10 ⁻⁴
CH ₄	2x10 ⁻⁴	1,5x10 ⁻³
H ₂	5,0x10 ⁻⁵	3,8x10 ⁻⁴
N ₂ O	5,0x10 ⁻⁵	3,8x10 ⁻⁴
Xe	8,7x10 ⁻⁶	6,6x10 ⁻⁵
O ₃	7x10 ⁻⁶	5,3x10 ⁻⁵

Uma das grandes aplicações de vácuo corresponde à retirada de ar (ou outro gás) de uma câmara na qual se quer realizar um processo industrial ou científico. Isto é realizado acoplando-se a esta câmara uma ou mais bombas de vácuo, utilizando-se tubulações, válvulas e conexões. Para se conhecer o "grau de vácuo" é necessário agregar um ou mais medidores de vácuo. Este esquema é ilustrado pela figura 13 que mostra um sistema de alto vácuo, em que uma câmara é bombeada por uma bomba difusora, que por sua vez é bombeada por uma bomba mecânica [24].

Figura 13: Esquema de um sistema de alto vácuo com bomba difusora^[26]

Estes componentes são ligados entre si por tubulações e por válvulas, sendo que à câmara são acoplados dois medidores de vácuo. Note que as bombas estão ligadas em série, embora o esquema da figura permita o bombeamento inicial da câmara pela bomba mecânica independente da bomba difusora. Isto se deve ao fato de que a bomba difusora inicia o seu bombeamento em uma pressão que é praticamente o limite final (a pressão mais baixa) da bomba mecânica, e por isso a pressão na câmara deve ser abaixada a este limite antes de ela ser bombeada pela difusora. Naturalmente, quando a bomba difusora é ligada à câmara, a mecânica é dela isolada, e ligada à saída da bomba difusora. Esta operação pode ser feita manual ou automaticamente.

1.7.1 Bombas de Vácuo

A fim de reduzir a densidade molecular e, portanto, a pressão, em um recipiente, as moléculas do gás devem ser dele retiradas. Isto é feito pelas assim chamadas bombas de vácuo (que já se procura designar como compressores de gases rarefeitos). De um modo muito geral, as bombas de vácuo podem ser classificadas em dois grupos: o primeiro é designado de bombas de transferência, que são bombas que transportam o gás do recipiente para a atmosfera ou para recipientes ou outras bombas com pressões maiores que as de sua entrada; o segundo são as bombas de aprisionamento, que retiram as moléculas do recipiente prendendo-as em suas paredes por processos físicos ou químicos.

As bombas do primeiro grupo, as de transferência, podem ser divididas em três tipos: a) bombas que operam criando volumes de câmaras que periodicamente crescem e decrescem (ou expandem e comprimem), como acontece nas bombas de pistão, de membrana, e outros tipos; b) bombas cujo volume interno é fixo e que de algum modo transferem o gás da região de baixa pressão para a de alta pressão (compressão, arraste molecular), como as bombas Roots e as turbomoleculares; c) bombas em que o bombeamento se dá por arraste por viscosidade ou por difusão, como acontece nas bombas ejetoras de vapor e nas difusoras ^[27].

As bombas do segundo grupo, as de aprisionamento, podem ser divididas em dois tipos: a) bombas que aprisionam o gás permanentemente por processos físico-químicos, como nas bombas iônicas e de aprisionamento químico (getters); b)

bombas que aprisionam o gás enquanto uma certa condição física é mantida (em geral, temperatura baixa), como acontece nas bombas por adsorção e nas criogênicas.

1.7.1.1 Tipos de bombas

A seleção do tipo de bomba a ser usado em cada caso específico é função dos requerimentos que o sistema a ser evacuado impõe. As bombas são caracterizadas por possuírem alguns parâmetros intrínsecos à sua construção e ao princípio de bombeamento em que se baseiam. Os principais parâmetros são: a pressão mais baixa que alcançam, o intervalo de pressões em que podem ser usadas, a velocidade de bombeamento e a pressão de exaustão (ou de saída). No caso de ultra-alto-vácuo dois outros parâmetros são importantes: a seletividade da bomba para gases e a composição do gás residual.

A pressão mais baixa que pode ser alcançada na entrada de uma bomba é determinada ou por vazamentos internos a ela, ou pela pressão de vapor do fluido utilizado na bomba. Esta pressão mais baixa é, evidentemente, o limite inferior do intervalo de pressão em que a bomba pode trabalhar. A figura 14 mostra a classificação das bombas pelo seu limite inferior de pressão e também pelo seu intervalo de trabalho.

O intervalo de pressão em que uma bomba pode trabalhar é aquele em que sua velocidade de bombeamento pode ser considerada útil ^[27]. As figuras 14 e 15 mostram o intervalo de trabalho e a velocidade de bombeamento normalizada para diferentes tipos de bombas. Bombas de mesmo tipo mas de diferentes tamanhos ou estágios podem ter intervalos de pressão diferentes e adjacentes, ou seja, o mesmo tipo de bomba pode apresentar intervalo de pressão diferente do intervalo de pressão para uma bomba específica daquele mesmo tipo.

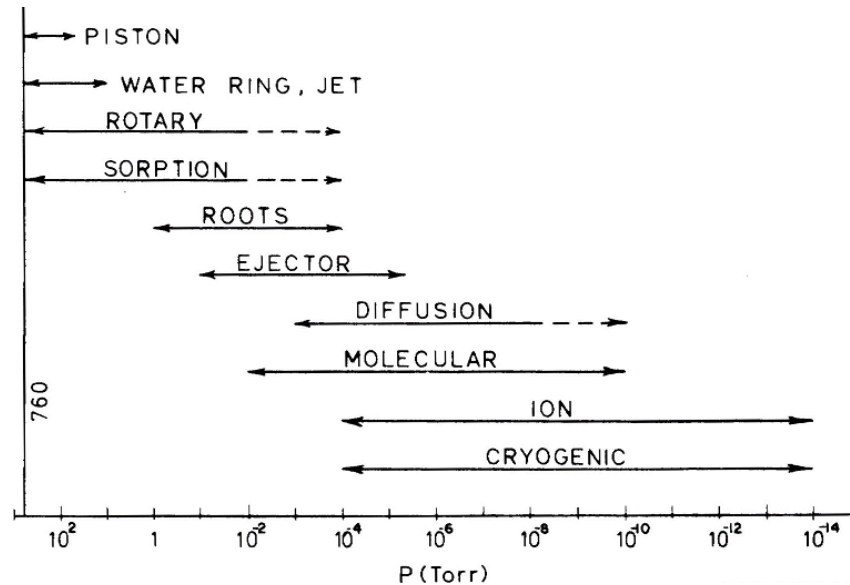


Figura 14: Intervalo de pressões de alguns tipos de bombas de vácuo ^[27]

Outro parâmetro muito importante é a velocidade de bombeamento de uma bomba, pois este parâmetro, combinado com dados do sistema, permite o dimensionamento de sistemas de vácuo. Em geral, a velocidade de bombeamento não é constante em todo o intervalo de pressão de trabalho, apresentando formatos como os ilustrados na figura 15 todavia, vários tipos de bombas apresentam velocidades de bombeamento razoavelmente constantes em alguns intervalos de pressão, o que acaba justificando a aproximação de $S = \text{cte}$ feito para alguns cálculos simplificados de sistemas de bombeamento.

A pressão de saída ou pressão de exaustão é a pressão "contra" a qual a bomba deve trabalhar, ou seja, é a pressão mínima à qual ela deve comprimir o gás rarefeito para ele ser recolhido por outra bomba ou ser jogado à atmosfera. Em relação a este item, podemos colocar 3 tipos de bombas. O primeiro corresponde às bombas que trabalham a partir da pressão atmosférica e que jogam o ar retirado do sistema para a própria atmosfera, ou que recolhem o gás a baixa pressão de outra bomba e o comprimem até poder jogá-lo na atmosfera. Estas bombas são chamadas "primárias" (roughing pumps) ou de apoio (ou auxiliares ou "respaldo") (backing pumps). O bombeamento de um sistema a partir da atmosfera é chamado bombeamento primário ("roughing out"). A manutenção de uma baixa pressão na saída de outra bomba é chamada de bombeamento primário (backing). Bombas mecânicas rotativas e ejetores são típicas bombas de apoio ou respaldo.

O segundo tipo são as bombas que fazem a exaustão a pressões sub-atmosféricas, ou seja, que necessitam de uma bomba de respaldo ou apoio em sua saída. Bombas difusoras e Roots são exemplos típicos desta classe de bombas. O terceiro tipo corresponde às bombas que não têm saída, ou seja, que aprisionam o gás em suas paredes, como as bombas de sorção e iônicas.

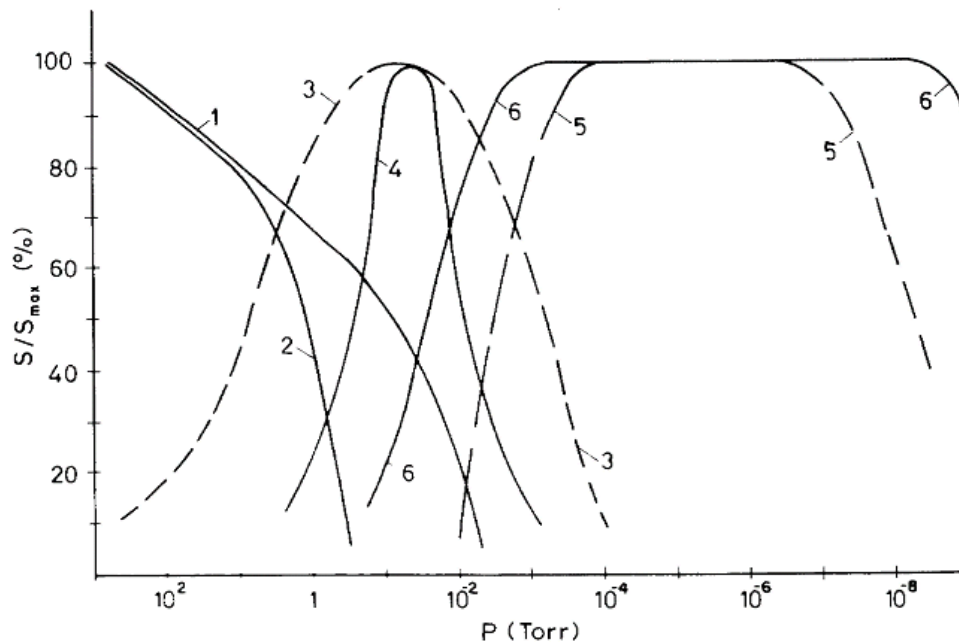


Figura 15: Velocidades de bombeamento normalizadas para alguns tipos de bombas de vácuo ^[27]

1.7.1.2 Bomba mecânica de palhetas rotativas

Esta bomba é constituída de um estator cilíndrico que recebe um rotor excêntrico, como mostrado na figura 16. Este rotor possui duas fendas diametrais, nas quais correm duas palhetas que são forçadas contra a parede do estator por molas e/ou pela força "centrífuga" do movimento de rotação do rotor. Tanto o estator quanto o rotor são fabricados em aço, enquanto as palhetas podem ser de aço ou de um composto polimérico como celeron. As extremidades do estator são fechadas por placas convenientes, que suportam o eixo do rotor. O estator também contém orifícios que são a entrada e a saída do gás. A entrada de gás é ligada ao sistema que se quer bombear por conexões e tubulações apropriadas, em geral contendo um filtro de pó, enquanto a saída é ligada a algum sistema conveniente de exaustão

para a atmosfera. Esta saída é fechada por uma válvula que usualmente é uma lâmina de metal ou de borracha (neoprene) que se dobra em uma lateral. Esta válvula normalmente fica imersa em óleo, como mostrado na figura 16. A figura 17 dá uma visão explodida de um conjunto estator-rotor.

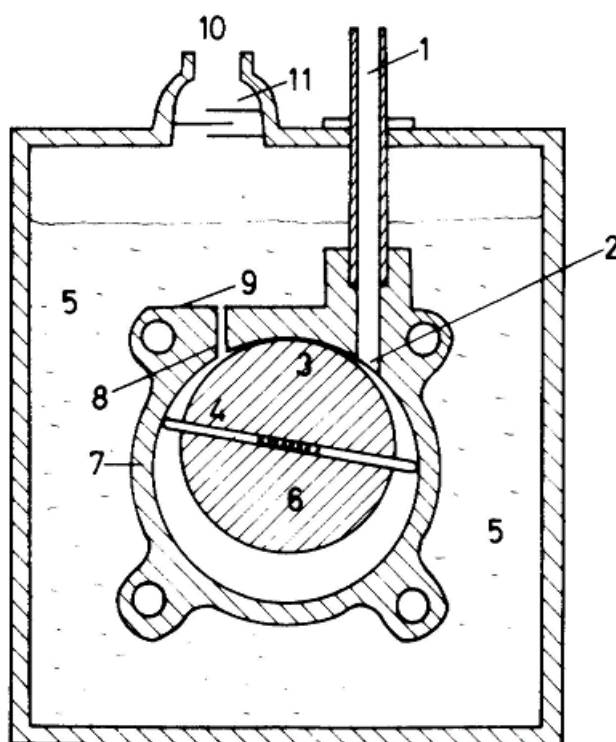


Figura 16: Secção transversal esquemática de uma bomba de palhetas rotativas. 1 – tubo de entrada; 2 – admissão; 3 – selo de óleo entre rotor e estator; 4 – palhetas; 5 – óleo; 6 – rotor; 7 – estator; 8 – exaustão; 9 – válvula de exaustão; 10 – saída para a atmosfera; 11 – anteparos para prevenir respingos de óleo^[27].

Como já colocado acima, o rotor é um cilindro excêntrico ao estator, colocado de modo a que a linha de contacto entre ambos separe a entrada da saída de gás. Como os diâmetros são diferentes, esta morfologia dá origem a uma câmara, que é onde o gás será admitido a baixa pressão e comprimido a uma pressão ligeiramente acima da pressão atmosférica de modo a poder abrir a válvula de saída e ir para a atmosfera. Os outros limites desta câmara são as placas laterais que fecham o conjunto estator-rotor, e sustentam este último. Esta câmara será dividida em uma câmara de admissão (baixa pressão) e em uma câmara de compressão (alta pressão) à medida que as palhetas passam pelas aberturas de entrada e de saída. Note que ambos, estator e rotor, não podem se tocar, mas devem manter uma distância muito pequena entre si, pois o filme de óleo que se localiza entre eles é

que forma o selo entre as câmaras de entrada e de saída, denominado selo superior. O óleo também faz o selo dinâmico nas laterais do conjunto, onde o rotor e as palhetas "encontram" as placas laterais. Em geral, estes espaçamentos devem ser da ordem de 2 a 3 μm para os selos funcionarem, e isto demonstra o nível de precisão da usinagem necessário para a fabricação deste tipo de bomba.

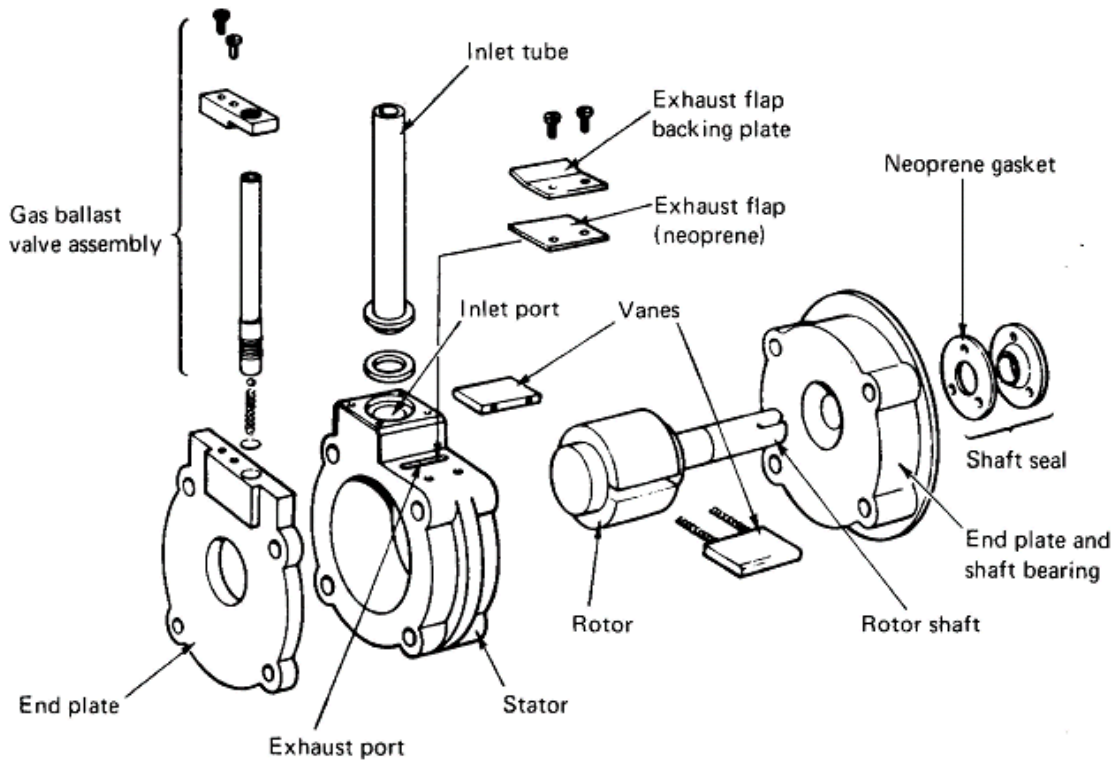


Figura 17: Vista explodida de uma bomba de palhetas rotativas^[27].

As palhetas são placas retangulares que se encaixam com folga muito pequena nas fendas do rotor e que podem deslizar livremente nestas fendas, tendo a extremidade que toca a superfície do estator arredondadas. Em geral, elas são mantidas separadas e em contacto com o estator por molas.

Como há contacto contínuo entre as duas superfícies, elas devem estar sempre muito bem lubrificadas. Além disso, o óleo que faz a lubrificação também provê um filme de vedação (selo dinâmico) que isola as câmaras de alta e baixa pressão uma da outra. Todo o conjunto estator-rotor- palhetas é imerso em óleo, que fornece lubrificação, selagem e resfriamento a este conjunto.

A figura 18 ilustra o funcionamento deste tipo de bomba. Quando a palheta A passa pelo orifício de entrada de gás, a câmara a ser evacuada é colocada em contacto com o volume limitado pelo estator, pelo selo superior, pelo rotor e pela

própria palheta. Este volume aumenta à medida que a palheta avança, produzindo um abaixamento de pressão na câmara, que continua até que a palheta B passe pela entrada, quando então o gás neste volume é isolado entre as duas palhetas. À medida que a rotação continua, o gás isolado passa a ser comprimido pela palheta B, até atingir pressão suficiente (aproximadamente 850 torr) para abrir a válvula de saída e ir para a atmosfera. Uma vez que ambas as palhetas atuam seqüencialmente, em uma rotação um volume igual ao dobro do mostrado na figura 18b é retirado da câmara pela bomba, ou seja, a velocidade de bombeamento deste tipo de bomba pode ser escrito: $S=2 V n$, em que V é o volume entre as palhetas na posição da figura 18b e n é o número de rotações do motor por unidade de tempo^[27].

Os contactos das palhetas e do rotor com o estator formam 3 câmaras separadas (veja Figura 18d) que contém gás em diferentes pressões, e devem portanto serem estanques para vácuo, principalmente o selo superior, que deve conter gás a pressão acima da atmosférica. Por essa razão, como já apontado acima, as superfícies interna do estator e externas do rotor e das palhetas devem ser cuidadosamente usinadas, e deve-se ter o máximo cuidado para evitar a presença de qualquer elemento abrasivo nestas superfícies, ou qualquer gás corrosivo nesta câmara interna.

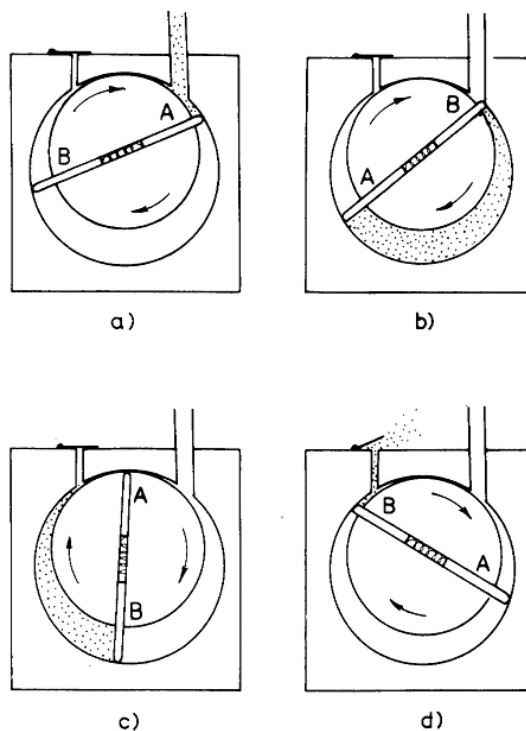


Figura 18: Esquema de funcionamento de uma bomba de palhetas de um estágio^[27].

Em princípio, a menor pressão que este tipo de bomba pode alcançar é determinado apenas pelo fato de que o gás é comprimido em um pequeno, mas finito, volume morto. Quando a pressão do sistema evacuado fica tão baixa que na máxima compressão o gás não atinge a pressão necessária para abrir a válvula de saída, o gás fica retido no corpo da bomba, e subsequente bombeamento apenas re-expande e re-comprime o mesmo gás, sem mais abaixamento da pressão da câmara evacuada. A razão entre a pressão de exaustão e a pressão de entrada da bomba é chamada taxa de compressão da bomba. Para produzir pressões da ordem de 10^{-2} torr, deve-se ter bombas com taxas de compressão de 10^5 . Além de fornecer lubrificação e selamento, o óleo também serve para diminuir o volume morto, aumentando a taxa de compressão. A conexão em paralelo de dois sistemas rotor-estator dará duas vezes a velocidade de bombeamento, mas com a mesma pressão mínima. Por outro lado, a conexão em série de dois conjuntos rotor-estator (dois estágios de bombeamento) resulta em pressão mínima significativamente menor para o conjunto. A figura 19 ilustra a curva de velocidade de bombeamento para um estágio e dois estágios.

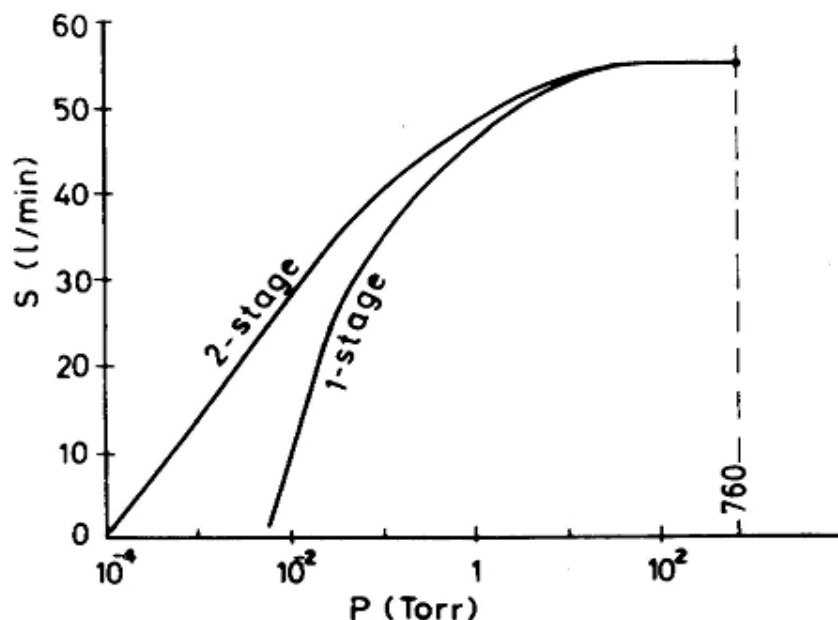


Figura 19: Curvas de velocidades de bombeamento para bombas de palhetas rotativas de um e de dois estágios^[27].

Vê-se que a bomba de duplo estágio pode alcançar pressão mínima da ordem de 10^{-4} torr (McLeod) ou $2 \cdot 10^{-3}$ torr (Pirani). Nota-se também que a velocidade de

bombeamento é constante desde a pressão atmosférica até da ordem de 10 torr, quando começa a variar, chegando até zero para a mínima pressão da bomba.

1.7.1.3 Bombas tipo Roots

Este tipo de bombas, também conhecido como sopradores Roots, têm ampla utilização na tecnologia de vácuo ^[27]. Elas também podem ser consideradas um tipo de bombas secas, mas são descritas à parte devido a razões históricas e à sua importância para a tecnologia de vácuo. Elas são usadas em combinação com bombas de apoio (bombas de palhetas rotativas, de pistão rotativo, de anel líquido, etc.) e, quando de um estágio, estendem o intervalo de trabalho até a região de médio vácuo (até 10^{-3} torr). Usando-se bombas Roots de dois estágios, elas podem atingir o intervalo de alto vácuo (até 10^{-5} torr). O princípio de funcionamento das bombas Roots permite a construção de sistemas de bombeamento de altíssimas velocidades de bombeamento, até $100.000 \text{ m}^3 / \text{h}$, que são mais econômicos que, por exemplo, bombas ejetoras de vapor para trabalho no mesmo intervalo de pressões. A figura 20 ilustra um corte transversal de uma bomba tipo Roots.

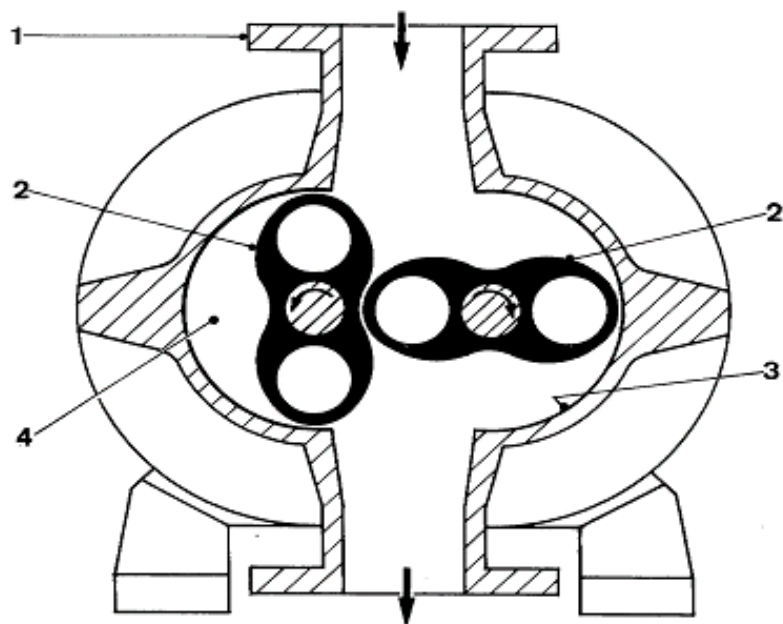


Figura 20: Esquema de uma bomba Roots^[27].

Uma bomba Roots é uma bomba rotativa de deslocamento positivo na qual dois rotores simétricos em forma de “8” giram em direções opostas dentro de um estator (figura 20). Os rotores são usinados como uma engrenagem de dois dentes, e por isso guardam sempre a mesma separação entre si, qualquer que seja a sua posição angular, e guardam também uma distância constante em relação ao estator. Ou seja, as partes da bomba Roots movem-se sem qualquer contacto entre si, e por isso podem ser acionadas sem lubrificação. Os seus movimentos são sincronizados externamente por um conjunto de engrenagens (que são lubrificadas) movimentadas por um motor.

Em geral, a distância entre as partes é da ordem de 0,1 mm. Por isso estas bombas podem funcionar com grandes velocidades de rotação, o que permite as grandes velocidades de bombeamento que são típicas de conjuntos contendo bombas Roots. Também por essa razão, estas bombas praticamente não se desgastam, sendo bastante insensíveis à presença de pó. A figura 21 ilustra o funcionamento de uma bomba Roots.

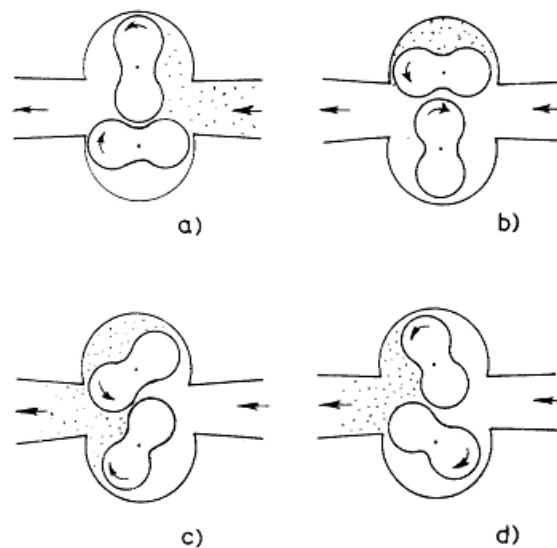


Figura 21: Ação de uma bomba Roots^[27].

Por outro lado, por não terem um selo de óleo, elas apresentam o problema de retro-migração (ou retro-difusão), que é significativo em pressões relativamente altas, tornando-se menos importante na região de baixas pressões. Este efeito limita a taxa de compressão efetiva deste tipo de bomba, e por essa razão elas sempre trabalham associadas a uma bomba de apoio, como já mencionado acima.

Dependendo da separação entre rotores e entre estes e o estator, a taxa de compressão atinge um máximo para uma pressão de saída (pressão de apoio) no intervalo de 4×10^{-1} a 2 torr, e, para pressões mais baixas, decai muito devido ao fenômeno de retro-migração. A figura 22 ilustra uma típica curva de velocidade de bombeamento em função da pressão para uma bomba Roots.

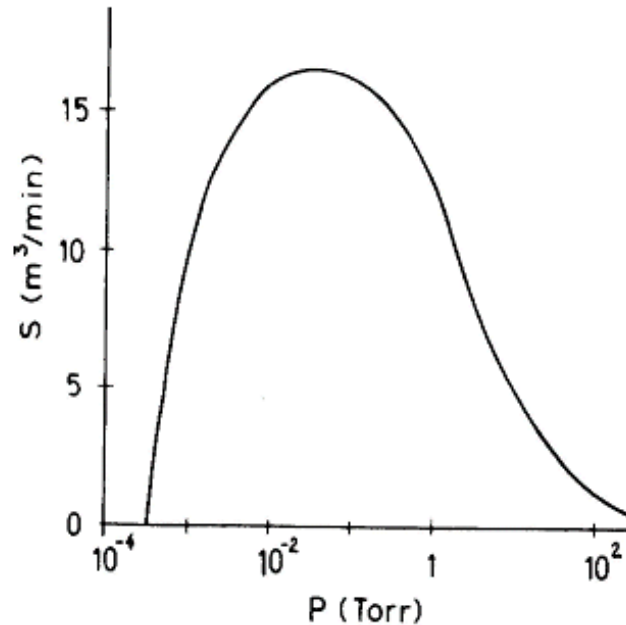


Figura 22: Curva de velocidades de bombeamento para uma bomba Roots^[27].

Em pressões altas, a taxa de compressão atinge valores máximos da ordem de 3:1. Aproximadamente 1 torr, uma bomba Roots de um estágio pode atingir taxas de compressão da ordem de, ou maiores que, 50:1. Isto significa que as bombas Roots têm um comportamento bastante distinto das demais bombas, tendo uma taxa de compressão variável e dependente tanto da pressão de entrada quanto da pressão da bomba de apoio.

1.7.1.4 Bombas Difusoras

Como já colocado anteriormente, muitos sistemas de alto vácuo são constituídos de uma bomba mecânica e uma bomba difusora. As bombas mecânicas, usualmente de palhetas rotativas, são usadas para retirar 99,99% do ar

da câmara do sistema, reduzindo a pressão ao valor correto para o funcionamento da bomba difusora. Esta operação é denominada obtenção de vácuo primário. Após isso, a bomba mecânica é desligada do sistema e usada para dar a pressão de apoio para a exaustão dos gases bombeados pela bomba difusora. As bombas difusoras são normalmente usadas quando se deseja bombeamento com altas velocidades para todos os gases por longos períodos de tempo sem assistência.

A figura 23 mostra o esquema de um corte longitudinal de uma bomba difusora de quatro estágios com uma armadilha para vapor (baffle).

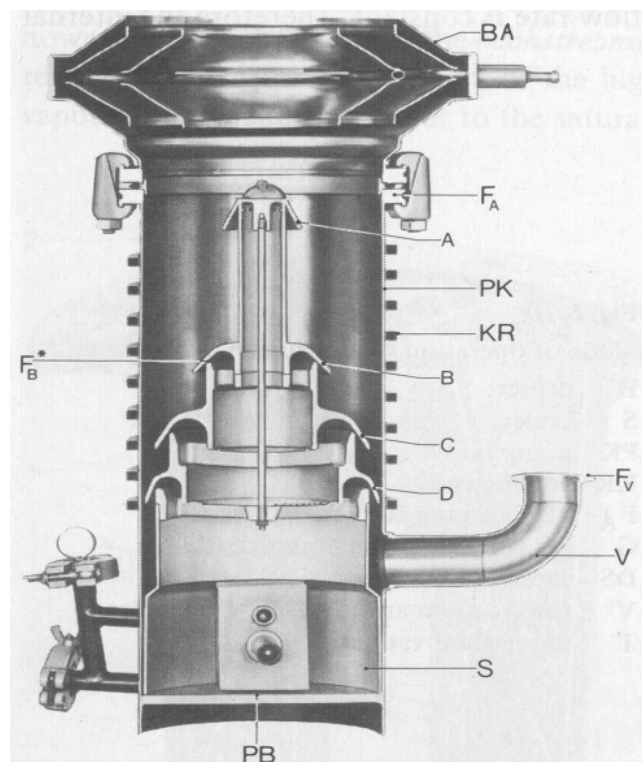


Figura 23: Corte longitudinal de uma bomba difusora de quatro estágios com armadilha para vapor^[27].

O corpo cilíndrico da bomba termina na parte superior no flange de entrada ou admissão FA, que é ligada a uma armadilha de vapor (baffle) BA. As placas da armadilha de vapor (placas de impacto) são posicionadas de modo tal que moléculas de óleo retro- difundindo para o sistema bombeado nelas impingem e ficam retidas por condensação. A câmara do sistema a ser bombeado é ligada ao sistema de bombas de vácuo pelo flange superior da armadilha de vapor. A parte inferior do corpo da bomba termina na placa PB que é o fundo da câmara de ebulição S, na qual o fluido é aquecido para prover o vapor que dá a ação de bombeamento para a bomba. Lateralmente é colocado o braço V do vácuo de apoio, que termina no

flange FV para ligação à bomba de apoio. A parte do corpo da bomba acima do braço V é refrigerada por uma serpentina KR em que circula água, como na figura 23. Este arrefecimento pode ser feito também por uma camisa de água ou por circulação forçada de ar, utilizando-se um ventilador e aletas soldadas ao corpo da bomba. Dentro do corpo da bomba é colocado um sistema de bocais anelares (cilíndricos) ejetores de vapor de óleo. No caso da figura 22, temos quatro destes bocais, um de alta velocidade de bombeamento no topo, dois intermediários e um de alta pressão (estágios A a D).

Comercialmente, temos bombas difusoras com menos ou com mais estágios. O funcionamento da bomba difusora é ilustrado pela figura 24. O fluído da bomba é aquecido por um elemento aquecedor que pode ser externo ou interno à bomba, até a sua vaporização, produzindo vapor com pressão interna aos bocais ejetores A – D entre 1 e 10 torr. Esse vapor sobe ao longo do corpo interno da bomba até os bocais anelares A – D, e são ejetados por esses bocais (e suas tampas) para baixo em alta velocidade.

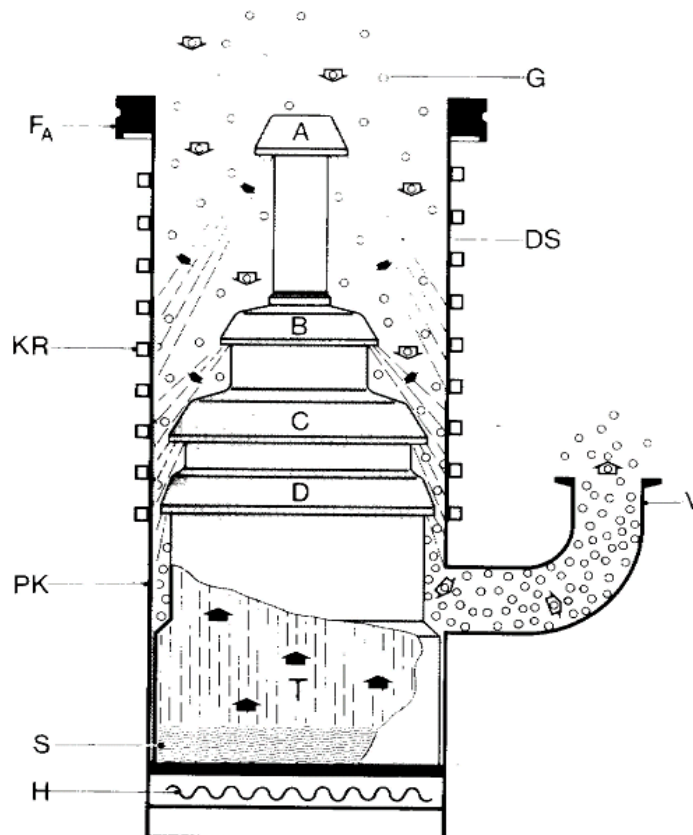


Figura 24: Modo de operação de uma bomba difusora^[27].

Os jatos de vapor de fluido assim gerados expandem-se a partir dos bocais até atingirem a superfície interna refrigerada da bomba. Ao atingir a superfície fria da bomba, o vapor condensa, e escorre, retornando ao ebulidor S, onde recomeça o ciclo. Dessa maneira, são geradas regiões de jatos anelares em forma cônica entre os bocais e a parede interna da bomba, nos quais as moléculas do fluido da bomba possuem velocidades supersônicas (Mach 3 a 8) [27].

As moléculas do gás a ser bombeado entram no topo da bomba pelo flange FA e encontram o jato de vapor do bocal A, no qual entram por difusão e então adquirem uma componente de velocidade na direção do fluxo do fluido da bomba por colisões. Deste modo, elas são dirigidas para próximo estágio, enquanto o vapor de óleo deste estágio condensa e sai do processo até ser novamente evaporado. Desta maneira, a pressão do gás é aumentada até atingir o último estágio, de onde é retirado pela bomba de apoio.

À medida que o gás sendo bombeado é comprimido de um estágio para o seguinte, a taxa volumétrica de fluxo diminui correspondentemente, uma vez que o fluxo de massa é constante. Portanto, o conjunto interno de bocais é projetado de modo a dar uma área entre os bocais e a parede interna decrescente entre cada estágio de bombeamento. No início do uso das bombas difusoras o único fluido a ser usado era o mercúrio. Além da desvantagem do vapor de mercúrio ser altamente venenoso, o mercúrio apresenta pressão de vapor à temperatura da água de arrefecimento relativamente alta $\approx 10^{-3}$ torr. Para manter uma pressão de vapor suficientemente baixa na câmara de vácuo é necessária a colocação de uma armadilha de baixa temperatura entre ela e a bomba. Atualmente bombas difusoras de mercúrio são usadas apenas em aplicações muito especiais, como em instrumentos de datação por C14 ou se a câmara a ser evacuada já contém vapor de mercúrio, como em retificadores a arco de mercúrio, situação em que não se requer uma armadilha refrigerada. Nos dias de hoje, os fluidos usados nas bombas difusoras são óleos minerais de alto peso molecular, óleos silicones e alguns éteres polifenis. A tabela 4 lista alguns dos óleos mais usados comercialmente.

Tabela 4: Fluidos de bombas difusoras^[27]

Fluid	Chemical name	Molecular weight	Vapour pressure 25°C (Torr)	Boiling point at 10 ⁻² Torr (°C)	Viscosity at 25°C (centistokes)	Ref.
Amoil S	i-diamyl sebacate	343.3	10 ⁻⁶	111	—	(1)
Octoil	d-2-ethyl hexyl phtalate	390.3	3 × 10 ⁻⁷	122	75	
Octoil S	d-2-ethyl hexyl sebacate	426.3	3 × 10 ⁻⁸	1435	—	
Apiezon A	hydrocarbon	414	2 × 10 ⁻⁶	—	—	(2)
„ B	„	468	4 × 10 ⁻⁷	110	—	
„ C	parafinic hydrocarbon	574	4 × 10 ⁻⁹	125(265*)	295	
Silicone DC 702	Methyl poly-siloxanes	530	10 ⁻⁸	160	28	(3)
DC 703	„	570	10 ⁻⁷	200	58	
DC 704	Phenyl poly-siloxanes	484	10 ⁻⁸	216*	47	
DC 705	„	546	5 × 10 ⁻¹⁰	243*	170	
Santovac 5/ Conwalex 10	Mixed 5-ring polyphenil ether	447	1 × 10 ⁻⁹	288*	2500	(4)
Fomblin 425/9	Perfluoro-polyether	2600	5 × 10 ⁻⁸	252**	180	(5)

(1) Bendix Corp., (2) Shell Chem. Co., (3) Dow Corning Corp., (4) Hickman (1962)., (5) Edwards Co.

* Flashpoint.

** Boiling Pt. at 1 Torr.

Como mostrado na tabela 4, existem muitos fluidos de alto peso molecular e com pressões de vapor extremamente baixas na temperatura da água de arrefecimento, e por isso em geral não há necessidade de armadilhas de baixa temperatura para se obter alto vácuo nas câmaras sendo bombeadas. Por outro lado, uma considerável quantidade de moléculas do óleo de bombeamento migra para a câmara a partir do jato superior mais próximo à câmara, onde ocorre a sua condensação, o que é prejudicial para a maior parte das aplicações de alto vácuo. Esta retro- migração é quase toda prevenida (da ordem de 90%) usando-se uma capa-armadilha (cold cap baffle) imediatamente acima do bocal superior, como ilustrado pela figura 28, e resfriada por contacto térmico com a parede refrigerada da bomba.

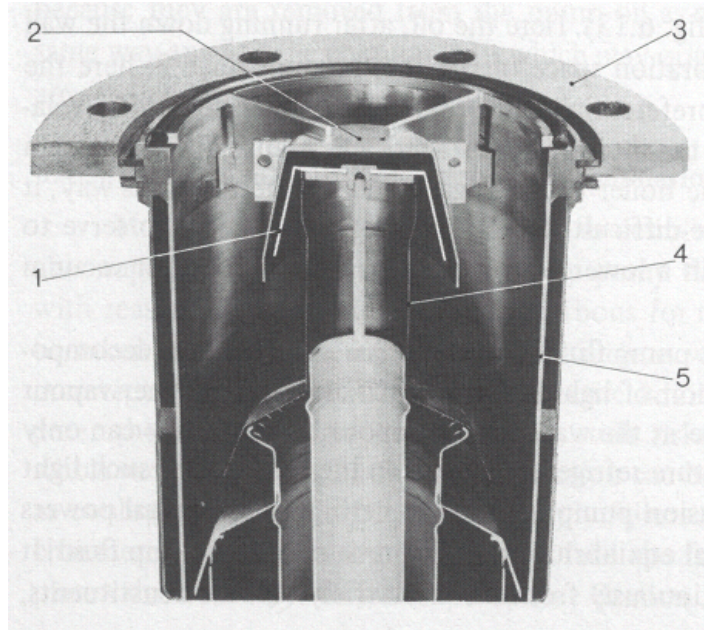


Figura 25: Capa-armadilha para uma bomba difusora^[27].

Para uma maior redução da retro-difusão do vapor de óleo para a câmara de vácuo, e para reduzir sua pressão de vapor na câmara à pressão de vapor na temperatura da água de arrefecimento, lança-se mão de armadilhas de vapor de placas, de discos ou do tipo chevron, refrigeradas com a água de arrefecimento, que são colocadas entre o topo da bomba e a câmara de vácuo (figura 26)

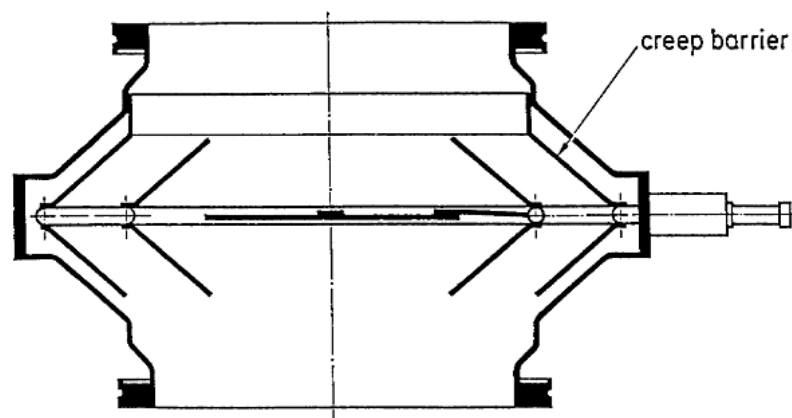


Figura 26: Secção longitudinal de armadilha de vapor^[27].

Estas armadilhas possuem suas placas colocadas de modo que a linha visada entre a bomba e a câmara sempre encontra uma de suas placas, o que torna extremamente provável o choque de uma molécula do óleo com uma das placas, e sua adesão a ela. Uma redução ainda mais efetiva é conseguida usando-se uma armadilha de vapor em que as placas são refrigeradas abaixo da temperatura

ambiente, ou usando um refrigerador convencional, ou um não convencional como um refrigerador Peltier, ou utilizando nitrogênio líquido (ou armadilha criogênica); desse modo consegue-se obter condições de ultra-alto vácuo com bombas difusoras. No caso do uso destas armadilhas, o óleo que as atinge fica tão espesso que não consegue fluir de volta à câmara de ebulição, o que exige o uso de uma capa-armadilha, refrigerada à temperatura da água de arrefecimento, de modo que a maior parte do óleo nela condensa e volta a escorrer para a câmara de ebulição. Para assegurar que o óleo depositado na armadilha de vapor flua para a câmara de vácuo por tensão superficial, usam-se barreiras contra este efeito consistindo de folhas finas de aço inox de baixa condutividade térmica ligando a carcaça da armadilha (não refrigerada) e a placa refrigerada da armadilha. Isto tem o efeito de fazer com que o filme de óleo na placa tenda a correr para a parte refrigerada, prevenindo a chegada do óleo à câmara de vácuo.

1.8 Termodinâmica das soluções: Níquel Líquido^{[28], [29] e [30]}

Segundo Wagner^[31] o coeficiente e_i^j mostra o efeito do elemento indicado como super-índice (j) no coeficiente de atividade do elemento indicado como sub-índice (i), quando os dois elementos estão dissolvidos em uma grande quantidade de um determinado metal “solvente”. O termo e_i^j é reservado para o caso em que se adota como referência a substância pura (atividade e coeficientes de atividades raoutianos), por exemplo, se tivermos uma solução diluída de Ni no Fe, a adição de outros solutos diluídos tem efeitos marcantes no aumento ou diminuição do coeficiente de atividades do Ni.

A tabela 5 mostra alguns valores de energia livre padrão de elementos dissolvidos no níquel líquido, bem como valores do coeficiente de atividade nas tabelas 6 e 7.

Tabela 5: Energia Livre de Gibbs dos elementos em solução em Ligas de Níquel^[30]

<i>Element, i</i>	γ_i^o (1600°C)	$\Delta G_i^o (X)$ (cal/gm.-atom)	$\Delta G_i^o (\%)$ (cal/gm.-atom)	<i>T</i> (°C)
Al (l)	0,0002	-37000 + 2,98T	-37000 - 4,61T	1600
Au (l)	1,62	1800	1800 - 11,54T	1460
B (s)	0,0016	-14200 - 5,22T	-14200 - 11T	1600
B (s)	(0,009)	- 26200	- 26200 - 5,78T	1600
C (s)	0,31	4980 - 5,01T	4980 - 10,99T	1560
Ca (l)	(0,6)	- 1920	- 1920 - 8,37T	1477
Ca (g)	1,27	- 44520 + 24,25T	- 44520 + 15,88T	1477
Co (l)	0,45	300 - 1,74T	300 - 10,88T	1600
Cr (s)	0,46	2500 - 2,86T	2500 - 11,85T	1150-1600
Cr (l)	(0,39)	- 2200 - 0,69T	2200 - 9,58T	1550-1600
Cu (l)	2,18	2900	2900 - 9,29T	1550
Fe (l)	0,36	- 10000 + 3,28T	- 10000 - 5,75T	1510-1700
Ge (l)	0,13	- 7470	- 7470 - 9,55T	1450
1/2H ₂ (g)	-	-	4800 + 8,36T	1450-1700
Mg (l)	(0,32)	(- 4200)	(- 4200 - 7,38T)	650-850
Mg (g)	2,2	(-38910 + 22,34T)	(-38910 + 14,96T)	650-850
Mn (l)	1	(0)	(-9,0T)	1600
Mo (s)	2,1	(7780 - 2,69T)	(7780 - 12,79T)	-
Mo (l)	(1)	(0)	(- 10,1T)	-
1/2N ₂ (g)	-	-	6660 + 9,49T	1150-2200
1/2O ₂ (g)	-	-	- 16,970 + 0,336T	1500-1700
Pb (l)	1,4	(1200)	(1200 - 11,63T)	1600
Pd (s)	1,35	1120	1120 - 10,31T	1500-1600
1/2S ₂ (g)	-	-	-28340 + 3,62T	1500-1650
Si (l)	0,000015	-42000 - 0,43T	-42000 - 7,24T	1550-1600
Sn (l)	0,14	(-25000 +9,46T)	(-25000 - 107T)	1300
Ti (s)	0,00019	(-28300 - 1,93T)	(-28300 - 10,66T)	1550-1700
V (s)	0,011	(-12450 - 2,3T)	(-12450 - 11,15T)	1600
V (i)	(0,009)	(-17600)	(-17600 - 8,85T)	1600
W (s)	13,5	(16500 - 3,65T)	16500 - 15,04T)	1600
W (l)	(11,3)	(9000)	(9000 - 11,39T)	1600
Zn (s)	0,00007	(-69000 + 17,87T)	(-69000 + 7,87T)	1550-1700

Tabela 6: Coeficientes de interação em Ligas de Níquel binárias^[30]

<i>Element, i</i>	ε_i^i	ρ_i^i	e_i	r_i^i	<i>T</i> (°C)
Al	(9)	(2)	(0,08)	(-0,0006)	1600
Au	(-0,2)	(0,4)	(0,003)	(0)	1460
Ca	(1)	(0)	(0,004)	(0)	1477
Co	(0)	(0)	(0)	(0)	1600
Cr	1,8	(-1)	0,0083	(0)	1600

Cu	1,8	(0)	0,0076	(0)	1600
Fe	3,0	0	0,013	0	1510-1600
H	1,0	0,5	0	0	1500-2400
N	0,8	0,3	0	0	1500-1700
O	0,7	0,3	0	0	1500-1700
S	$-182000/T+9,42$	$-82870/T+42,8$	$-1453/T+0,748$	0	1500-1600
Si	13	(0)	0,11	(-0,0013)	1580-1610

Tabela 7: Coeficientes de interação em Ligas de Níquel ternárias^[30]

Part A, Ni-i-C Alloys						
Element, i	ε_c^i	e_c^i	ε_c^i	e_c^i	e_i^c	T (°C)
Al	3,44	0,027	(3,44)	(0,027)	(0,056)	1600
As	4,63	0,017	(4,63)	(0,017)	(0,081)	1600
Au	0,96	0,004	(0,96)	(0,004)	(0,003)	1600
B	3,53	0,064	(3,53)	(0,064)	(0,058)	1600
Ce	-4,92	-0,006	(-4,92)	(-0,006)	(-0,12)	1600
Co	-0,29	-0,001	(-0,29)	(-0,001)	(-0,023)	1400-1600
Cr	-2,54	-0,013	(-2,54)	(-0,013)	(-0,071)	1400-1600
Cu	0,96	0,004	(0,96)	(0,004)	(0,003)	1600
Fe	0,96	0,004	0,8	0	0	1560-1600
Ga	2,97	0,012	(2,97)	(0,012)	(0,046)	1600
Ge	5,8	0,021	(5,8)	(0,021)	(0,11)	1600
In	2,97	0,009	(2,97)	(0,009)	(0,05)	1600
Mn	0,44	0,0017	(0,44)	(0,0017)	(-0,008)	1600
Mo	-2,62	-0,005	(-2,62)	(-0,005)	(-0,073)	1400-1600
P	5,23	0,04	(5,23)	(0,04)	(0,094)	1600
Pd	0	0,002	(0)	(0,002)	(-0,017)	1600
Pt	0	0,003	(0)	(0,003)	(-0,017)	1600
Sb	4,88	0,012	(4,88)	(0,012)	(0,087)	1600
Se	2,92	0,011	(2,92)	(0,011)	(0,045)	1600
Si	3,93	0,031	(3,93)	(0,031)	(0,066)	1600
Sn	3,84	0,01	(3,84)	(0,01)	(0,065)	1600
Te	2,92	0,008	(2,92)	(0,008)	(0,045)	1600
Ti	-4,0	-0,022	(-4,0)	(-0,022)	(-0,10)	1600
V	-2,96	-0,015	(-2,96)	(-0,015)	(-0,08)	1600
W	-2,62	-0,001	(-2,62)	(-0,001)	(-0,07)	1600
Zn	1,92	0,008	(1,92)	(0,008)	(0,024)	1600

Part B, Ni-i-Ca Alloys						
Element, i	ε_{ca}^i	ρ_{ca}^i	e_{ca}^i	r_{ca}^i	r_i^{ca}	T (°C)
Cr	12	0	0,059	0	0,075	1600
Fe	7,7	0	0,035	0	0,047	1500-1600
Mn	8,7	0	0,040	0	0,053	1600
Mo	32	0	0,086	0	0,20	1600

Part C, Ni-i-Cr Alloys						
Element, i	ε_{cr}^i	ρ_{cr}^i	e_{cr}^i	r_{cr}^i	e_i^{cr}	T (°C)

Elements,i	ε_H^i	ρ_H^i	e_H^i	r_H^i	e_i^H	T (°C)
Fe	2,2	0	0,01	0	0,01	1600
Si	(10)	-	(0,09)	-	(0,05)	1600
Ti	11,3	-	0,06	-	0,055	1600
Part D, Ni-i-H Alloys						
Elements,i	ε_H^i	ρ_H^i	e_H^i	r_H^i	e_i^H	T (°C)
Al	2,0	0	0,014	-0,0002	0,26	1500-1700
Au	3,54	0	0,0076	0	0,65	1600
Co	0,72	0	0,0031	0	-0,07	1500-1700
Cr	0,84	-0,21	0,0036	-0,0001	-0,04	1600
Cu	0,33	(0,5)	0,0017	(0)	-0,16	1500-1600
Fe	0,6	-0	0,0024	0	-0,10	1600
Mo	3,36	0	0,011	0	0,60	1500-1700
Mn	-2,0	0	-0,0096	0	-0,75	1600
Si	4,14	0	0,033	-0,004	-0,80	1460-1560
V	2,73	0,4	0,013	0	0,44	1600
W	5,75	0	0,011	0,0001	1,20	1500-1700

Part E, Ni-Fe-Mg Alloys						
Elements,i	ε_{Mg}^{Fe}	ρ_{Mg}^{Fe}	e_{Mg}^{Fe}	r_{Mg}^{Fe}	e_{Fe}^{Mg}	T (°C)
	6,6	(1.)	0,03	(0)	0,063	1600

Part F, Ni-i-N Alloys						
Elements,i	ε_N^i	ρ_N^i	e_N^i	r_N^i	e_i^N	T (°C)
Al	0,54	0,1	0	0	-0,004	1550
Ce	-304	420	-0,55	0	-5,5	1550
Co	-1,25	0	-0,0054	0	-0,04	1600
Cr	-22	-2,5	-0,11	0	-0,42	1550-1600
Fe	-4,3	-0,2	-0,02	0	-0,09	1600-2200
Mo	-16	9,8	-0,04	0	-0,3	1550-1600
Ti	-37	-6,9	(-0,20)	0	-0,67	1550-1600
W	-189	402	-0,26	0	-3,46	1550
Zr	-86	48	-0,24	0	-1,59	1600

Part G, Ni-I-O Alloys						
Elements,i	ε_O^i	ρ_O^i	e_O^i	r_O^i	e_i^O	T (°C)
Au	-2,4	28,7	0	0,0001	-0,05	1550
C	(-26)	-	(-0,57)	-	-0,43	1950
Co	-1,4	0,8	-0,006	0	-0,034	1600
Cr	-40,7	-4,6	-0,20	0	-0,66	1600
Cu	-2,1	1,5	-0,008	0,001	-0,045	1500-1600
Fe	-6,4	2,9	-0,029	0,002	-0,11	1600

Mn	-97	-5	-0,45	0	-1,53	1600
P	0,5	0	0	0	-0,019	1600
S	-10,8	-5	-0,089	0	-0,16	1600
Si	-14,6	-7,7	-0,137	0	-0,22	1600
Ti	-86	-	(-0,46)	-	-1,37	1600
V	-80	-9	-0,4	0	-1,26	1600
Part H, Ni-i-S Alloys						
Elements,i	ε_S^i	ρ_S^i	e_S^i	r_S^i	e_i^S	T (°C)
Al	14,6	7,8	0,133	0	0,11	1600
Co	1,6	0	0,007	0	0,009	1540
Cr	6,2	0,7	0,03	0	0,046	1600
Cu	0	0	0,0003	0	-0,004	1600
Fe	1,1	0	0,05	0	0,005	1540-1600
Mo	19,5	-43	0,053	-0,0005	0,15	1600
Si	5,8	2,9	0,048	0	0,043	1540
Ti	30	5,6	0,16	0	0,24	1600

As tabelas 6 e 7 mostram os coeficientes de interação de vários elementos no níquel líquido e os coeficientes de interação obtidos diretamente a partir de medidas experimentais, que se destaca em negrito (outros foram calculados usando as equações de conversão Lupis e Elliot ^{[33], [34], [35], [36] e [37]}).

Para a liga em questão, podemos obter a atividade do Pb com base em Fe líquido ^[36] uma vez que a maioria dos coeficientes de interação do Pb nos demais elementos não são demonstrados nas tabelas referentes ao banho com base em Ni.

A liga VAT32 possui 0,27%C; 0,10%Si; 0,15%Mn; 15,5%Cr; 32%Ni; 2%Ti; 3,95%Nb; 1,90%Al e restante Fe. Para tanto não foram encontrados valores referentes a coeficiente de interação do Pb com Nb bem como com Ti, para os outros elementos temos ^[39]:

$$e_{Pb}^C = 0,066$$

$$e_{Pb}^{Si} = 0,048$$

$$e_{Pb}^{Mn} = -0,023$$

$$e_{Pb}^{Cr} = 0,020$$

$$e_{Pb}^{Ni} = -0,019$$

$$e_{Pb}^{Al} = 0,021$$

Portanto temos:

$$\log f_i = e_i^i \% i + e_i^k \% k + e_i^l \% l... \quad (1)$$

$$\log f_{Pb} = (0,27 \times 0,066) + (0,10 \times 0,048) - (0,15 \times 0,023) + (15,5 \times 0,020) - (32 \times 0,019) + (1,90 \times 0,021)$$

$$f_{Pb} = 0,576$$

Para um valor de Pb na ordem de 10 ppm temos:

$$h_{Pb} = fc \% Pb \quad (2)$$

$$h_{Pb} = 5,77 \times 10^{-4}$$

2 - MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Liga estudada VAT32

O desenvolvimento e utilização de novas superligas na área de válvulas de exaustão de veículos automotores é uma tendência atual. O objetivo é obter ligas que aliem redução dos custos e melhores propriedades. Uma das ligas atualmente utilizadas nesta aplicação é a liga Inconel 751® (nomenclatura Villares Metals, VAT 751), a qual é consagrada por desempenho excelente, mas apresenta custo muito elevado. A Villares Metals desenvolveu a liga VAT 32 para substituir a liga Inconel 751® nestas aplicações. O VAT 32 é uma liga de níquel endurecida por precipitação, caracterizada pela precipitação da fase $Ni_3(Al,Ti,Nb)$. O elevado teor de carbono do VAT 32 gera elevada resistência à abrasão pela presença de partículas duras (carbonetos de nióbio e titânio) na microestrutura da liga, aplicável em válvulas de exaustão de motores de combustão interna, com custo e peso reduzido.

A liga VAT 32 propõe ser equivalente ou superar o Inconel 751® nas propriedades de resistência a altas temperatura e resistência à abrasão, além de eliminar a etapa de “hard facing” das válvulas, possuindo resistência à abrasão nas

temperaturas de uso equivalente à liga Stellite #6, utilizada como recobrimento duro. A redução do custo da liga reside na redução da quantidade de elementos de liga, principalmente redução dos teores de níquel para menos que 35%, além de eliminação do “hard facing”.

A precipitação da quantidade adequada da fase γ' , $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti,Nb})$, e a estabilidade da matriz austenítica, no caso do VAT 32, necessitam de um teor mínimo de 32% de níquel^[39]. Entretanto, para um maior controle, a quantidade 32,5% de níquel é mais adequada. A resistência em altas temperaturas da liga depende do teor de níquel na matriz e da quantidade da fase γ' ^[39].

O cromo é utilizado para conferir à liga resistência à corrosão e oxidação em altas temperaturas, de modo que seu teor deve ser superior a 14% no caso de superligas para válvulas de exaustão^[39]. Teores acima de 20% ameaçam a estabilidade da microestrutura, devido à tendência de formação das fases como δ e α' , as quais deterioram a ductilidade ^[39].

O titânio e o nióbio são formadores de carbonetos. Quando adicionados à liga, combinam-se primeiramente com o carbono, dada a elevada afinidade química desses elementos^[39]. O restante de titânio e nióbio combina-se com o níquel para formação da fase γ' . Um ponto-chave na etapa laboratorial do desenvolvimento da liga VAT 32 foi a variação dos teores de titânio e nióbio para definição de uma composição final para a liga.

O alumínio é muito importante para a precipitação da fase γ' , e, portanto, para a resistência em altas temperaturas ^[39]. Outra função importante do alumínio na liga é aumentar a resistência à oxidação em altas temperaturas, pelo aumento da formação de Al_2O_3 durante aquecimento. No entanto, os teores de alumínio devem ser restritos, uma vez que quantidades muito elevadas desse elemento podem levar à deterioração da resistência em altas temperaturas e trabalhabilidade à quente ^[39], devido à formação de fases como η e δ durante longos tempos de aquecimento.

O carbono é adicionado à liga como 0,25% em peso, com a intenção de se combinar com titânio e/ou nióbio para formação das partículas duras de carbonetos e conferir resistência à abrasão. A idéia é manter a porcentagem de partículas duras abaixo de 3% em volume, de modo a não deteriorar as propriedades de tenacidade e trabalhabilidade a quente.

É de extrema importância que exista uma pequena distorção entre os parâmetros de rede das fases γ e γ' , o que leva a uma baixa energia interfacial (γ / γ'). O principal potencial termodinâmico para o coalescimento termodinâmico é a minimização da energia interfacial total, de modo que uma interface coerente ou semi-coerente de baixa energia leva a uma microestrutura mais estável. Estabilidade é uma propriedade altamente desejável em aplicações em altas temperaturas.

A morfologia destes precipitados é determinada pela energia superficial da interface γ / γ' e pela energia elástica gerada pelo desajuste dos reticulados das fases γ e γ' , sendo determinada primordialmente pela deformação do reticulado. Se esta deformação for pequena, a morfologia que minimizará a energia superficial e a energia de deformação por volume será a esférica. Entretanto, se a deformação do reticulado for consideravelmente grande, a morfologia dos precipitados não será esférica e sim cúbica. Quando o desajuste de reticulados é de até 0,02 % os precipitados γ' são esféricos, no caso de desajuste entre 0,5 e 1,0 % estes precipitados são cúbicos, e acima de 1,25 % assumem formato de plaquetas.

O nióbio apresenta uma cinética de precipitação da fase ordenada Ni_3Nb menor, quando comparados aos elementos como o titânio e o alumínio nas fases $\text{Ni}_3(\text{Ti},\text{Al})$. Nas superligas do sistema Ni-Cr-Fe, como o Inconel 718[®], elevados teores de nióbio levam à precipitação da fase ordenada γ'' (Ni_3Nb), semelhante à fase γ' . Quando adicionado à liga em teores mais baixos, o nióbio apenas aumenta o volume dos precipitados gama linha e a temperatura de solubilização desta fase, levando seu efeito endurecedor a temperaturas ainda mais altas.

O Pb e o Bi influenciam negativamente na forjabilidade pois reduzem a plasticidade a quente comprometendo os resultados dos ensaios de fluência.

2.2 Composição da liga

Tabela 8: Composição química da liga VAT32 ^[39]

<i>Elemento</i>	<i>%</i>	<i>Elemento</i>	<i>%</i>	<i>Elemento</i>	<i>%</i>
C	0,27	Cr	15,50	Al	1,90
Si	0,10	Mo	<0,30	B	0,0040
Mn	0,15	Ni	32,00	Pb	<0,0002
P	<0,010	Cu	<0,10	Bi	<0,0001
S	<0,002	Ti	2,00	Mg	<0,010
Co	<0,50	Nb	3,95	Fe	Restante

2.3 Equipamento utilizado

Esse estudo foi realizado no Centro de Pesquisa da Villares Metals S.A localizada em Sumaré/SP. O equipamento utilizado foi um Forno de Indução a Vácuo (figura 27) com capacidade para 55 kg.



Figura 27 : VIM Centro de Pesquisa da Villares Metals

Dados Específicos:

Fabricante:..... Leybold – Heraeus
 Modelo:.....IS 5/III
 Capacidade de fusão:.....3 a 8 litros
 Potência:.....100kW - 3kHz

2.4 Alguns parâmetros sobre o cadinho

O Forno VIM do Centro de Pesquisa possui dois cadinhos com dimensões distintas, nas quais as capacidades máximas podem ser de 21 kg e 55 kg e as mínimas de 10 kg e 40 kg respectivamente. A figura 28 ilustra as partes da bobina indutora que envolvem o cadinho, nas quais as dimensões são:

- Cadinho de 21 kg
 X = 100 mm
 Y = 220 mm

- Cadinho de 55 kg
 X = 200 mm
 Y = 380 mm

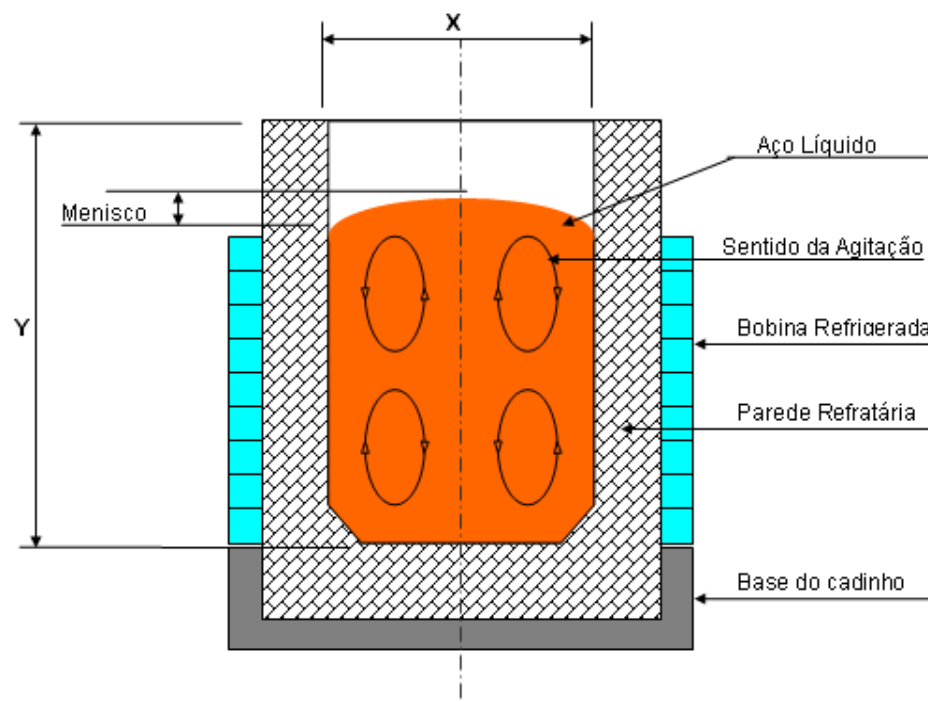


Figura 28: Ilustração das partes que compõe a bobina indutora

O refratário mais utilizado é o da marca TAYCOR 220RM cuja suas características são:

- Tipo: espinélio
- Dimensões: Máx. 6 mm
- Densidade: 2,70 t/m³
- Composição: Al₂O₃ = 84% e MgO = 14%

Em ambos os cadinhos o procedimento de confecção é o mesmo, inclusive a sinterização, porém a diferença está nas dimensões e quantidade de refratário a ser utilizado.

Procedimento de confecção do cadinho:

1º passo: Posiciona-se o molde de grafita no interior da bobina de cobre;



Figura 29: Centralização do cadinho de Grafita

2º passo: Entre a bobina e o molde adicionar o refratário (aproximadamente 2 kg por adição) e compactá-lo uniformemente.



Figura 30: Refratário compactado entre a parede da bobina e a grafita

3º passo: Sinterizar o refratário, este procedimento pode ser descrito na figura 31.

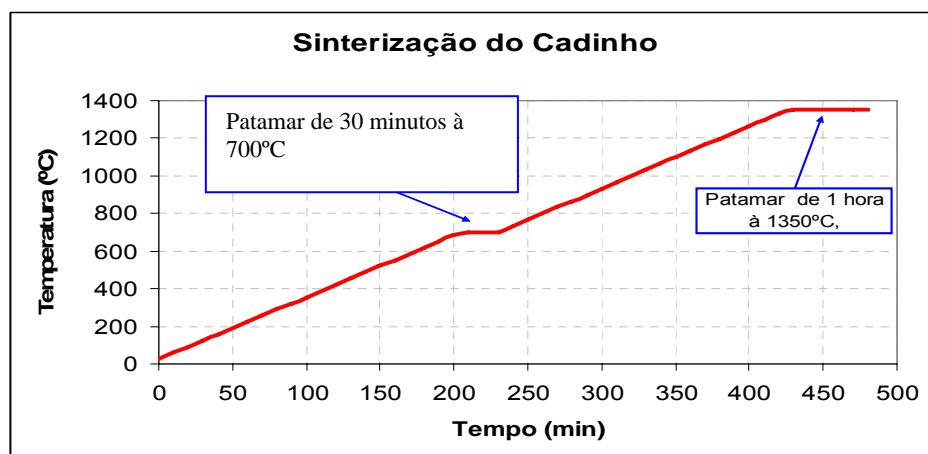


Figura 31: Esquema gráfico de sinterização

4º passo: Remoção da grafita e inspeção visual



Figura 32: Remoção da Grafita

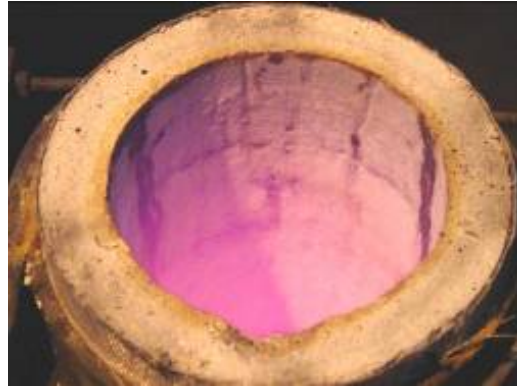


Figura 33: Inspeção Visual

2.5 Cálculo de Carga

Para cálculo estequiométrico para balanço de carga usa-se um banco de dados de matéria prima (anexo 1) e uma planilha (Excel) anexo 2.

Cálculo do elemento através de matéria prima pura se dá pela fórmula:

$$M = \frac{\%x}{100} \times CT \quad (3)$$

Onde: M: Massa do elemento;

%x: Porcentagem do elemento na liga;

CT: Carga total

Cálculo do elemento através de ferro ligas se dá pela fórmula:

$$M = \frac{\%x}{\%eMP} \times CT \quad (4)$$

Onde: M: Massa do elemento;

%x: Porcentagem do elemento na liga;

%eMP: Porcentagem do elemento na ferro liga;

CT: Carga total

2.5.1 Exemplo de cálculo de Carga

Efetuar cálculo de carga utilizando matérias primas virgens e ferro ligas para um aço contendo 0,80% de C; 1,20% de Si; 2,0% de Cr com base de Fe; tabela 9:

2.5.1.1 Cálculo dos pesos das matérias primas

- Cálculo da massa de carbono:

$$M_{\text{grafita}} = \frac{0,80}{100} \times 55,000 \quad \Rightarrow \quad M_{\text{grafita}} = 0,440\text{kg}$$

- Cálculo da massa de Silício:

$$M_{\text{Fe-Si}} = \frac{1,20}{75} \times 55,000 \quad \Rightarrow \quad M_{\text{Fe-Si}} = 0,880\text{kg}$$

- Cálculo da massa de Cromo:

$$M_{\text{Fe-Cr}} = \frac{2,00}{70} \times 55,000 \quad \Rightarrow \quad M_{\text{Fe-Cr}} = 1,571\text{kg}$$

- Cálculo da massa de Ferro:

$$M_{\text{int c}} = 55,000 - 0,440 - 0,880 - 1,571 \quad \Rightarrow \quad M_{\text{int c}} = 52,109\text{kg}$$

Tabela 9: Cálculo de Carga e Interação

Matéria Prima	% Contida	Peso (Kg)	% Peso			
			C	Si	Cr	Fe
Grafita	100%	0,440	0,80			
Fe-Si	75%	0,880		1,20		
Fe-Cr	70%	1,571			2,00	
INTC*	99,5%	52,109	0,076	0,09	0,19	rest.
TOTAL		55,000	0,876	1,29	2,19	rest.

*INTC - Intermediário ao Carbono (Fe ~99,5% e C ~0,010%)

2.5.1.2 Cálculo das interações dos elementos contido no Intermediário ao C

Calcular as porcentagens de cada elemento contido no INTC em interação com banho: No caso esse INTC continha: C = 0,080%; Si=0,10% e Cr=0,20%.

$$\text{Interação}_{\text{Carbono}} = \frac{52,109}{55,000} \times 0,080 \quad \Rightarrow \quad \text{Interação}_{\text{Carbono}} = 0,07\%$$

$$\text{Interação}_{\text{Si}} = \frac{52,109}{55,000} \times 0,10 \quad \Rightarrow \quad \text{Interação}_{\text{Si}} = 0,09\%$$

$$\text{Interação}_{\text{Cr}} = \frac{52,109}{55,000} \times 0,20 \quad \Rightarrow \quad \text{Interação}_{\text{Cr}} = 0,19\%$$

Com os resultados dos elementos referentes às suas matérias-primas somados aos teores contidos no INTC, ultrapassam o desejado, temos que diminuir o peso de MP na carga inicial, conforme abaixo:

$$\%C = 0,80_{\text{grafita}} - 0,076_{\text{CINTC}} \quad \Rightarrow \quad C = 0,724\%$$

$$\%Si = 1,20_{\text{Si}} - 0,09_{\text{SiINTC}} \quad \Rightarrow \quad Si = 1,11\%$$

$$\%Cr = 2,00_{\text{Cr}} - 0,19_{\text{CrINTC}} \quad \Rightarrow \quad Cr = 1,81\%$$

Com as novas porcentagens, recalculamos novamente seguindo os passos anteriores e monta-se a tabela 10. Também podemos calcular via planilha do Excel (anexo2):

Tabela 10: Cálculo de Carga e Interação balanceado

Matéria Prima	% Contida	Peso (Kg)	% Peso			
			C	Si	Cr	Fe
Grafita	100%	0,400	0,724			
Fe-Si	75%	0,814		1,11		
Fe-Cr	70%	1,422			1,81	
INTC	99,5%	52,364	0,076	0,095	0,1904	rest.
TOTAL		55,000	0,80	1,21	2,00	rest.

Anexo 2: Planilha de cálculo de carga

VILLARES METALS		PESQUISA E DESENVOLVIMENTO - BOLETIM DE CORRIDA														CORRIDA:1106462							
PLANILHA DE CÁLCULO DE CARGA																							
Carga total (kg)	55,7	FORNO: VIM				RESPONSÁVEL: Clayton				DATA: 29/12/06				LIGA: VP100									
Mat. Prima	PESO	% em peso dos elementos químicos na carga																					
		C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Fe	W	V	Ti	Nb	Co	Cu	Al	P	S	Mg	Ce	Zr	B	N	Oppm
Grafita	0,070	0,126																					
Si met.	0,080		0,142																				
Mn elet.LO	0,500			0,896													0,0003						
Mn Nitrog.	0,110			0,186													4E-05					0,011	
FeCr bb/C	0,200	0,000	0,002	0,001	0,251	0,001		0,140		0,000						0,000	0,0000						
Ni eletrol.	0,060	0,000	0,000			0,11		0,000					0,000	0,000			0,0000						
Mo metál.	0,055	0,0000	0,0000		0,00	0,0000	0,099	0,000									0,0000						0,3
FeV	0,045		0,000							0,066					0,0012	0,000	0,0000						
Suc. Ti	0,010										0,018												
FeP	0,055															0,025							
FeB	0,005	0,000	0,000												0,000						0,0018		
CaSi	0,110	0,001	0,117														0,0000		0,059				
Suc. 6458	23,250	0,092	0,129	0,760	0,2588	0,134	0,117	0,00	0,004	0,0835	0,01	4E-04	0,0292	0,050	0,0096	0,0188	0,0033		0		0,00096	0,0033	9,6
INTC 10	31,150	0,002	0,017	0,017	0,045	0,095	0,028		0,003	0,003	0,002	0,003	0,022	0,078	0,0123	0,002	0,0006			0		0,002	
S	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,0000	0,000	0,0036	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
TOTAL sem Rendimto.		0,220	0,408	1,860	0,555	0,337	0,243	0,14	0,007	0,152	0,030	0,003	0,052	0,128	0,023	0,046	0,0078	0,000	0,059	0,000	0,003	0,017	9,9
RENDIMENTOS(%)		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
TOTAL com Rendimto.	55,702	0,2198	0,408	1,860	0,555	0,34	0,243	0,14	0,007	0,152	0,030	0,003	0,052	0,128	0,023	0,0460	0,0078	0,000	0,059	0,000	0,0027	0,0165	9,9
Marcha																							
Final																							
Rendimto. obtido		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0013	0	#DIV/0!		#DIV/0!	0	0	0
OBSERVAÇÕES:	Ca= 0,059																						

2.5.2 Matéria prima utilizada

Como a liga VAT32 possui residuais muito baixos, exige um criterioso processo na seleção de matéria prima, uma vez que grande parte de contaminação provém de matérias primas de má qualidade. Sendo assim, necessitamos de matérias primas virgens, tais como:

- Grafita: Contém 100% de carbono;
- Si metálico Contém 99,20% de Si;
- Mn eletrolítico Contém 99,87% de Mn;
- Cr metálico Contém 99,50% de Cr;
- Ni eletrolítico Contém 99,9% de Ni;
- Ti Contém 99,80%;
- NiNb Contém 34,30% de Ni e 64,80% de Nb;
- Al metálico Contém 99,50% de Al;
- FeB Contém 19,70% de B;
- Fe eletrolítico Contém 99,5% de Fe.

Além desses elementos para compor a liga, usamos Pb (chumbo) e Bi (bismuto) para analisarmos a cinética de remoção desses residuais através do vácuo. Na tabela 11 observamos a composição química de todos os elementos contidos no Pb metálico e no Bi metálico, matérias primas estas, representados pelas figuras 34 e 35 respectivamente.

Tabela 11: Composição química do Pb metálico e Bi metálico

<i>Elemento</i>	<i>% Bi</i>	<i>% Pb</i>
C	0,011	<0,003
S	<0,001	0,001
Al	0,0041	0,0013
Ca	0,0012	0,0067
Cu	0,0005	0,0117
Co	<0,0005	<0,0005
Cr	0,0005	0,0009
Sn	0,0008	0,122
Fe	0,0021	0,208
Mg	<0,0005	0,0015
Mn	<0,0005	0,0012
Mo	<0,0005	0,0010
Ni	<0,0005	<0,0005
Si	0,0009	0,0080
V	<0,0005	<0,0005
Zn	<0,0005	0,043
Bi	99,9	
Pb		99,5



Figura 34: Chumbo metálico



Figura 35: Bismuto Metálico

Para balancearmos a carga, devemos levar em consideração todos os residuais contidos na tabela 11 e anexo 1. Depois de feito os cálculos de carga, podemos observar no anexo 3 a planilha final com suas respectivas adições de matérias primas.

Anexo3: Planilha de balanço de massas para VAT32

VILLARES METALS		PESQUISA E DESENVOLVIMENTO - BOLETIM DE CORRIDA														CORRIDA:1106596							
PLANILHA DE CÁLCULO DE CARGA																							
Carga total (kg)	56,0	FORNO: VIM				RESPONSÁVEL: Clayton				DATA:				LIGA: VAT32									
% em peso dos elementos químicos na carga																							
Mat. Prima	PESO	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Fe	W	V	Ti	Nb	Co	Cu	Al	P	S	Mg	Ce	Pb	B	N	O ppm
Grafita	0,160	0,286																					
Si met.	0,045		0,080														0,0000						
Mn elet.LO	0,085			0,152													0,0000						
Cr metálico	8,750	0,003	0,009		15,563			6,094							0,006		0,0009				0,0000	0,002	187,5
Ni eletrol.	16,900	0,001	0,003			30,12		0,002					0,007	0,000			0,0003						
Suc. Ti	1,130										2,014												
NiNb	3,340	0,0012	0,004			1,918		0,015				3,954			0,070		0,0001						
Al met.	1,030		0,001					0,002							1,830								
FeB	0,012	0,000	0,001					0,016							0,000						0,0040		
Fe eletr.	24,148	0,001	0,009	0,004	0,0043	0,004	0,004	43,08	0,0043	4E-05	4E-05	4E-05	0,0004	0,004	0,000	0,0022	0,0003		0		4E-05	0,0013	37,9
Pb met.	0,400	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,0000	0,000	0,000	0,7143	0,000	0,000	0,000
TOTAL sem Rendimto.	5,000	0,292	0,106	0,156	15,567	32,040	0,004	49,21	0,004	0,000	2,014	3,954	0,007	0,005	1,907	0,002	0,0018	0,000	0,000	0,714	0,004	0,004	225,4
RENDIMENTOS(%)		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
TOTAL com Rendimto.	56,000	0,2922	0,106	0,156	15,567	32,040	0,004	49,21	0,004	0,000	2,014	3,954	0,007	0,005	1,907	0,0022	0,0018	0,0000	0,000	0,7143	0,0041	0,0036	225,4
Marcha																							
Final																							
Rendimto. obtido		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0013	0	#DIV/0!		0	0	0	0
OBSERVAÇÕES:	Ca= 0,000																						

O mesmo balanço de carga foi feito para adição de 0,70% de Bismuto (corrida 1106697 – número seqüencial do Centro de Pesquisa Villares Metals).

2.6 Procedimento padrão para fusão

- 1) Pesar as matérias primas de acordo com balanço de massas acima;
- 2) Preparar o molde (lingoteira) e posicionar a mesma no interior do forno;
- 3) Carregar tais matérias primas no interior do cadinho até o limite de sua altura;
- 4) Ligar sistema de refrigeração do conversor, bobina indutora e câmara;
- 5) Fechar a abóboda;
- 6) Ligar a potência em 30 kW (para aquecimento lento da carga);
- 7) Logo após ligar a potência, ligar bomba de vácuo primária (DK200);
- 8) Após 20 minutos, aumentar a potência para 50 kW;
- 9) Após 10 minutos em 50 kW, aumentar para 80 kW;
- 10) Ao início da fusão, isolar a câmara e injetar Ar (Argônio) até 1 atm (1013 mbar);
- 11) Fundir toda carga inicial sob pressão de Ar;
- 12) Após fusão da carga inicial, adiciona-se o restante da carga (essa adição ocorre por um sistema secundário sobre a abóboda no qual equaliza-se a pressão e através de uma válvula e um sistema de carga permite acesso no interior da câmara sem contato com atmosfera externa – figura 36);
- 13) Medir temperatura e ajustar para 1540°C se for o caso;
- 14) Adicionar o Pb ou Bi nessa temperatura (1540°C) e nessa pressão(1 atm de Argônio)
- 15) Aguardar 1 minuto para homogeneização do banho;
- 16) Retirar uma amostra (amostra 1, ponto inicial)
- 17) Com temperatura constante, ligar a bomba de vácuo DK200 (bomba de vácuo de palheta rotativa);
- 18) Após 30 minutos anotar a pressão (que deve estar entre 1 à 20 mbar)
- 19) Verificar temperatura novamente;
- 20) Retirar segunda amostra;
- 21) Ligar bomba WA1000 (Bomba de vácuo tipo Roots);

- 22) Com um intervalo de 30 minutos para a segunda amostra, anotar a pressão de vácuo, checar temperatura e retirar outra amostra;
- 23) Sucessivamente com ambas as bombas ligadas e temperatura estabilizada, retirar amostras a cada 30 minutos até a 10ª amostra;
- 24) Caso o nível de vácuo seja superior a 5×10^{-2} mbar, podemos entrar com a bomba difusora DI6000;
- 25) Após o término das amostragens, vaziar a corrida restante na lingoteira;
- 26) Três horas após o vazamento, “quebrar” o vácuo e abrir a abóboda para remoção da lingoteira;
- 27) Inspecionar o interior do VIM e o cadinho.

Na figura 36, observa-se os dispositivos e partes essenciais do VIM para fusão de corridas.



Figura 36: Dispositivo responsável pela adição de carga, medição de temperatura e amostragem

2.7 Amostras para análise

As amostras são retiradas através de um “copinho” de ferro fundido que é imerso no banho até a altura da bica e retirada a amostra. Como utilizamos o mesmo “copinho” para todas as amostras, as mesmas possuem a mesma massa (400g). Na figura 40, temos em detalhe o “copinho” e a amostra.



Figura 37: Detalhe do copinho e amostra

2.8 Métodos de análise

Todas as amostras identificadas com o número da corrida e outra numeração seqüencial de amostragem foram enviadas ao Laboratório Químico da Villares Metals S.A.

As amostras foram cortadas no sentido transversal na região mediana e analisadas sua face inferior. Para os elementos Pb e Bi considerando teores altos (> 50 ppm) a análise é obtida através de espectrometria de massa (ICP – OES Inductive Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry) conforme figura 38; no entanto, para teores baixos a análise foi feita no espectrômetro de absorção atômica (AAS – Atomic Absorption Spectrometer) conforme figura 39. Outros elementos tais como C, S, O₂ e

N_2 foram analisados utilizando-se o equipamento por detecção por célula infravermelha (Leco) conforme figura 40. A grande maioria dos elementos tais como, Si, Mn, P, Co, Cr, Mo, Ni, V, W, Cu, Ti, Nb, Al e Zr foram analisados em espectrômetro de fluorescência de raios X conforme figura 41. Alguns específicos tais como Mg, Sn e B foram analisados em um espectrômetro de emissão óptica de acordo com a figura 42.



Figura 38: Espectrômetro de massa (ICP)



Figura 39: Espectrômetro de absorção atômica (AAS)



Figura 40: Detecção por célula infravermelha



Figura 41: Espectrômetro de fluorescência de raio X



Figura 42: Espectrômetro de emissão óptica

A tabela 12 especifica para liga VAT 32 qual equipamento será usado para determinar os elementos solicitados bem como o padrão a ser usado pelo equipamento antes da análise.

Tabela 12: Tipos de equipamentos utilizados para análise da liga VAT32

Consulta de regra de análise e especificações da engenharia da liga VAT32						
Liga: VAT32						
Regra de análise		Especificações da engenharia		Padrões		
Revisão: 1 Elaborador: Edson E. Castilho						
Em vigor desde: 01/05/2009						
Elemento	Seq	Equipamento	Programa	Valor mín	Decimais	
C	1	CS-444	Chan # 1	0,003	3	
Si	2	Magix Fast	VAT46A	0,01	2	
Mn	3	Magix Fast	VAT46A	0,01	2	
P	4	Magix Fast	VAT46A	0,005	3	
S	5	CS-444	Chan # 1	0,0010	4	
Co	6	Magix Fast	VAT46A	0,01	2	
Cr	7	Magix Fast	VAT46A	0,01	2	
Mo	8	Magix Fast	VAT46A	0,01	2	
Ni	9	Magix Fast	VAT46A	0,0	1	
V	10	Magix Fast	VAT46A	0,01	2	
W	11	Magix Fast	VAT46A	0,01	2	
Cu	12	Magix Fast	VAT46A	0,01	2	
Ti	13	Magix Fast	VAT46A	0,01	2	
Nb	14	Magix Fast	VAT46A	0,005	3	
Al	15	Magix Fast	VAT46A	0,01	2	
Zr	16	Magix Fast	VAT46A	0,001	3	
Mg	17	3560	VAT46	0,005	3	
Sn	18	3560	VAT46	0,0050	4	
B	19	3560	VAT46	0,0010	4	
Fe	20	Diferença	Diferença	0,0	1	
N	21	TC-436	GERAL 1	0,0010	4	
O	22	TC-436	GERAL 1	0,0010	4	
Bi	23	AA600	Bi sólido	0,00003	5	
Pb	24	AA600	Pb sólido	0,0001	4	
Am241	32	Unispec	DET01	1,0	1	
Co60	33	Unispec	DET01	1,0	1	
Cs137	34	Unispec	DET01	1,0	1	

Observações

Após a análise, o resultado é capturado do próprio equipamento de análise por um programa computacional (LINS Manufacturing) e disponibilizado em forma de relatório como demonstrado no anexo 4:

Anexo 4: Exemplo de relatório de análise química



Página: 1
Data: 14/4/2010
Hora: 10:17:02

Relatório de corrida

Número: 1106629
Tipo: Produção
Situação: Em Execução
Data início: 12/1/2010
Data fim:

Amostra: 110662901 Sequência: 01 Situação: Disponibilizada
Chegada: 12/1/2010 16:29:00 Recebimento: 12/1/2010 16:29:00 Envio:
Tempo análise: Tempo total:
Liga: LIGA PESQ
Observações:

Elemento	Resultado	Lim Inf	Lim Sup	C	Equipamento	Programa	Analista
C	=0,280				CS-444	Chan # 1	Everaldo Ap.
Si	=0,09				Magix Fast	VAT46A	Everaldo Ap.
P	<0,005				Magix Fast	VAT46A	Everaldo Ap.
S	=0,0020				CS-444	Chan # 1	Everaldo Ap.
Co	=0,02				Magix Fast	VAT46A	Everaldo Ap.
Cr	=15,63				Magix Fast	VAT46A	Everaldo Ap.
Mo	<0,01				Magix Fast	VAT46A	Everaldo Ap.
Ni	=32,09				Magix Fast	VAT46A	Everaldo Ap.
V	=0,02				Magix Fast	VAT46A	Everaldo Ap.
W	<0,01				Magix Fast	VAT46A	Everaldo Ap.
Cu	<0,01				Magix Fast	VAT46A	Everaldo Ap.
Ti	=2,010				Magix Fast	VAT46A	Everaldo Ap.
Nb	=3,92				Magix Fast	VAT46A	Everaldo Ap.
Al	=1,940				Magix Fast	VAT46A	Everaldo Ap.
B	=0,0077				3560	VAT46	Everaldo Ap.
Pb	=0,0037				AA600	Pb sólido	Everaldo Ap.
Sn							
Ca							
N	=0,0021				TC-436	GERAL 1	Everaldo Ap.
O	=0,0013				TC-436	GERAL 1	Everaldo Ap.
Mg	=0,0058				Magix Fast	VAT46A	Everaldo Ap.
Fe	=43,90				Diferença	Diferença	Everaldo Ap.

3 Resultados e Discussões

3.1 Resultados experimentais

Primeiramente, adicionou-se 7000 ppm de Pb no final da fusão da liga VAT32, conforme procedimento padrão listado anteriormente, no qual obtivemos um resultado final de 2506 ppm de Pb. O mesmo foi feito em outra corrida adicionando 7000 ppm de Bi no final da fusão, no qual o resultado final foi de 1855 ppm de Bi.

Essas duas corridas fundidas geraram dois lingotes de 58 kg cada (figura 43) que posteriormente foram utilizados como liga mãe nas próximas fusões.



Figura 43: Lingotes (liga mãe) de VAT32 Pb e VAT32 Bi

Devido a característica de cada metal, após a fusão de cada liga mencionada acima, podemos observar na parede interna da câmara do VIM que apresentaram colorações diferentes, uma cor acinzentada para a fusão com Pb (figura 44) e uma cor mais amarelada para a fusão com Bi (figura 45). Ressaltando que o objetivo das ligas mães ainda não era a remoção desses residuais através de vácuo, mas sim, observar o rendimento desses elementos adicionados com pressão de 1 atm de Ar (Argônio) e utilizá-las posteriormente como base para outras experiências.



Figura 44: Interior do VIM após fusão da liga VAT 32 contendo Pb.

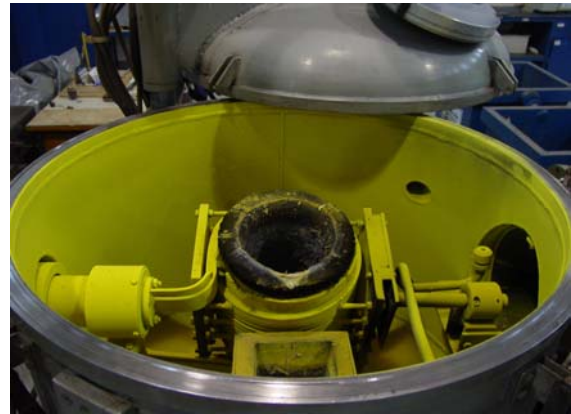


Figura 45: Interior do VIM após fusão da liga VAT 32 contendo Bi.

Essa coloração se deu devido a pressão da atmosfera interna ser de 1 atm de Ar (Argônio) e as paredes do Vim serem refrigeradas, sendo assim esses metais (Pb e Bi) se volatilizam e se condensam nas paredes.

3.1.1 Refino da liga com Pb e Bi isolados ou em conjunto

De acordo com o procedimento padrão, foram refundidas partes da liga mãe contendo Pb como o primeiro experimento e parte da outra corrida mãe contendo Bi como segundo experimento. Em posse dessas amostras, as mesmas foram analisadas no Laboratório Químico da Villares Metals. Com base nos dados obtidos na tabela 13 e figura 46, demonstra-se a taxa de remoção Pb em função do tempo (sob vácuo).

Tabela 13: Resultado da corrida de VAT32Pb em cadinho de 21 kg a 1540 °C partindo com atm de Ar.

<i>Amostra</i>	<i>Tempo (h)</i>	<i>Pressão (mbar)</i>	<i>Pb (ppm)</i>
1	0	1013	2510
2	0,5	20,0	750
3	1,0	0,280	266
4	1,5	0,180	98
5	2,0	0,140	49
6	2,5	0,095	34
7	3,0	0,080	19
8	3,5	0,065	10
9	4,0	0,055	9
10	4,5	0,050	9

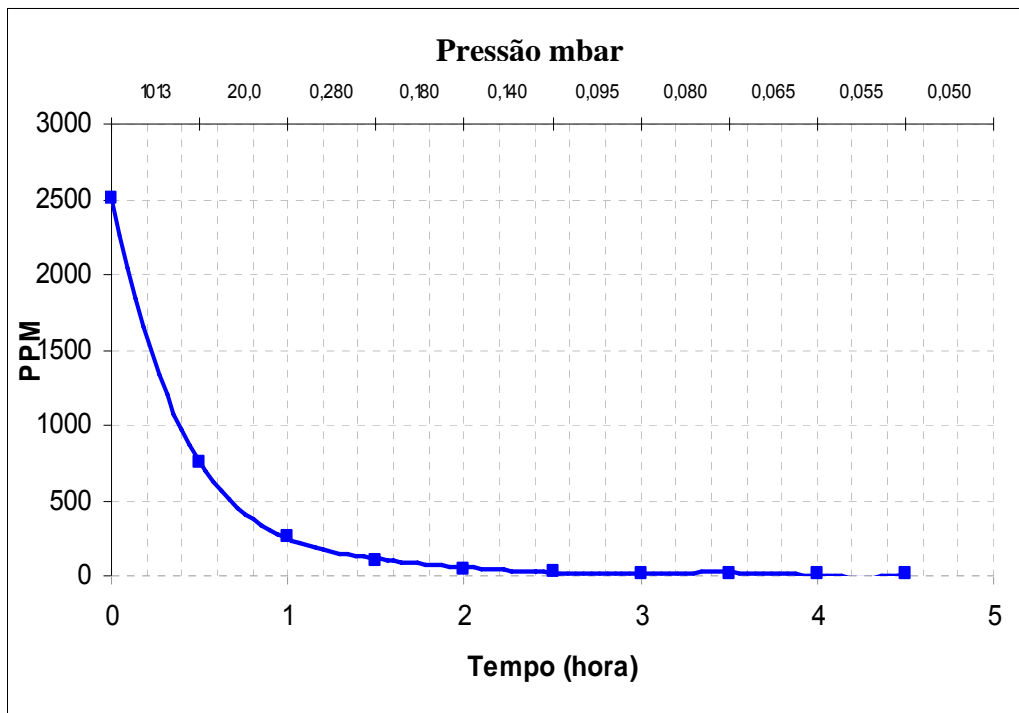


Figura 46: Curva de remoção de Pb em cadinho de 21 kg a 1540°C partindo com atm de Ar

Houve uma redução teor inicial de 2510 ppm para 9 ppm de Pb o que nos mostra que o fator “vácuo” é crucial nesse parâmetro. Para a refusão contendo Bi, obtivemos os seguintes resultados demonstrados na tabela 14.

Tabela 14: Resultado da corrida de VAT32 Bi em cadinho de 21 kg a 1540 °C partindo com atm de Ar

<i>Amostra</i>	<i>Tempo (h)</i>	<i>Pressão (mbar)</i>	<i>Bi (ppm)</i>
1	0	1013	1851
2	0,5	1,0	811
3	1,0	0,1900	228
4	1,5	0,0095	140
5	2,0	0,0085	111
6	2,5	0,0070	107
7	3,0	0,0055	100
8	3,5	0,0035	94
9	4,0	0,0028	87
10	4,5	0,0026	71

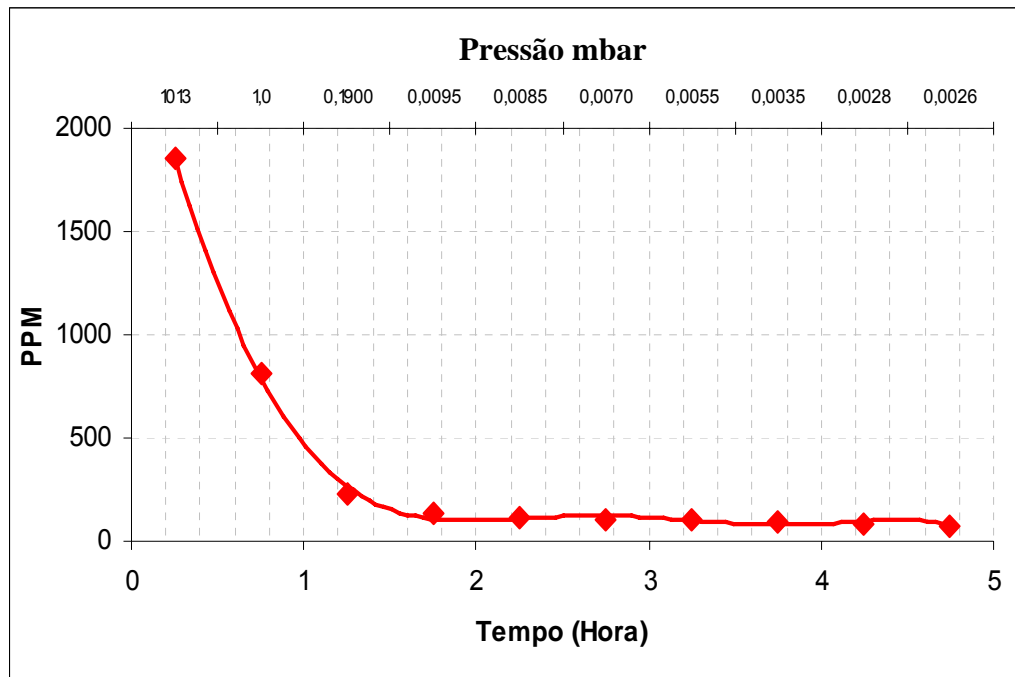


Figura 47: Curva de Remoção de Bi em cadinho de 21 kg a 1540 °C partindo com atm de Ar.

Houve uma redução do teor inicial de 1851 ppm para 71 ppm de Bi. Em relação ao experimento anterior, o teor de Bi não atingiu teores abaixo de 10 ppm.

Sendo assim, o próximo passo foi verificar qual é o comportamento de volatilização desses elementos em adição conjunta de Pb e Bi. O resultado desse comportamento é expresso na tabela 15.

Tabela 15: Resultado da corrida VAT32 Pb Bi em cadinho de 21 kg a 1540 °C partindo de atm de Ar.

<i>Amostra</i>	<i>Tempo (h)</i>	<i>Pressão (mbar)</i>	<i>Pb (ppm)</i>	<i>Bi (ppm)</i>
1	0	1013	2378	1397
2	0,5	20,0	1317	696
3	1,0	0,1500	366	308
4	1,5	0,0800	146	241
5	2,0	0,0550	72	230
6	2,5	0,0300	58	228
7	3,0	0,0280	43	226
8	3,5	0,0240	43	241
9	4,0	0,0200	28	234
10	4,5	0,0200	28	236
11	5,0	0,0008	13	236
12	5,5	0,00075	13	230

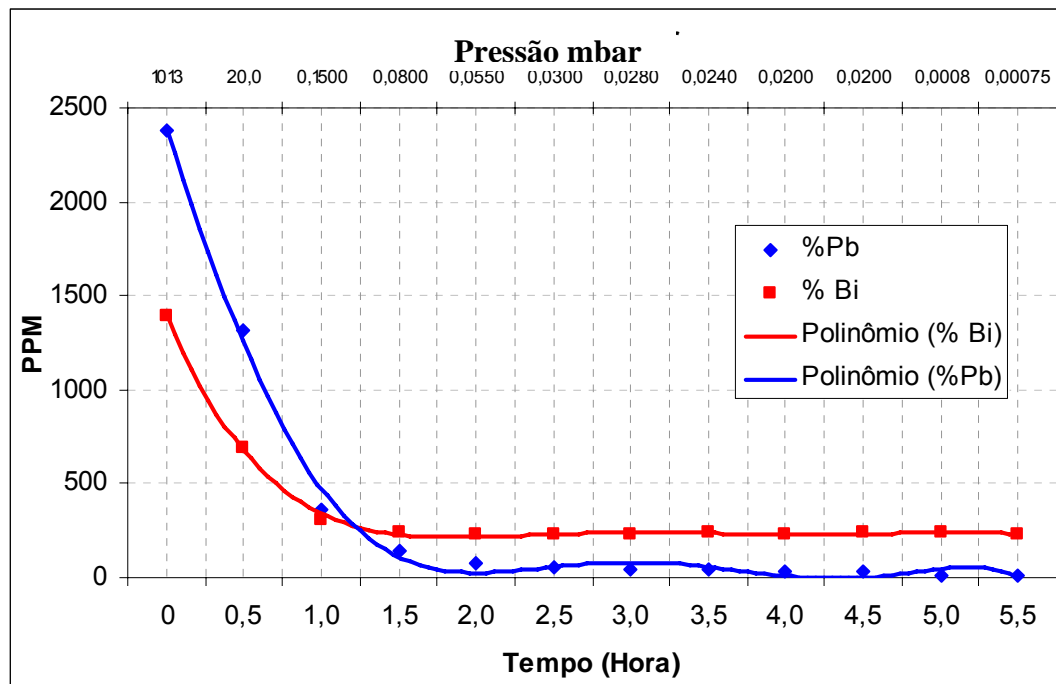


Figura 48: Curva de Remoção Pb e Bi juntos em cadinho de 21 kg a 1540 °C partindo de atm de Ar.

Até a 10ª amostra, observou-se que ambos os elementos (Pb e Bi) uma vez combinados apresentaram uma certa “resistência” quanto sua volatilização, mesmo quando a pressão interna da câmara era de 2×10^{-2} mbar obtida somente com as bombas mecânicas (DK200 e WA1000); pressão essa, próxima atingida às corridas anteriores. Porém, decidiu-se diminuir ainda mais a pressão com acionamento da bomba difusora (DI6000) no qual o nível de pressão chegou a $7,5 \times 10^{-4}$ mbar. Essa pressão influenciou no teor de Pb mas o Bi não “sentiu” esse decréscimo de pressão e permaneceu em equilíbrio.

Por fim os resultados mostram uma remoção de 2378 ppm para 28 ppm de Pb, já o Bi, o resultado foi de 1397 ppm para 236 ppm de Bi, em condições iguais as relatadas nos experimentos anteriores (até a 10ª amostra) após isso, com a bomba difusora acionada obtivemos resultados melhores para o Pb, chegando a 13 ppm e o Bi o resultado não foi muito significativo, atingindo valor de 230 ppm. Tais resultados poderiam indicar uma possível interação entre os solutos Pb e Bi que afetaria a atividade dos mesmos. Deve-se ressaltar que não existem dados termodinâmicos que permitem comprovar este fato.

A partir desses resultados, foram realizadas outras fusões simulando diversas situações.

3.1.2 Efeito do volume da carga na remoção do Pb da Liga

Seguindo o procedimento padrão, mudou-se a capacidade da carga e o cadinho, foi utilizado um cadinho maior com 40 kg de capacidade, os resultados estão na tabela 16:

Tabela 16: Resultado da corrida de VAT32 Pb em cadinho de 40 kg a 1540°C partindo de atm de Ar

<i>Amostra</i>	<i>Tempo (h)</i>	<i>Pressão (mbar)</i>	<i>Pb (ppm)</i>
1	0	1013	2037
2	0,5	30,0	1434
3	1,0	1,000	892
4	1,5	0,130	525
5	2,0	0,060	406
6	2,5	0,045	337
7	3,0	0,032	237
8	3,5	0,030	146
9	4,0	0,027	127
10	4,5	0,025	99

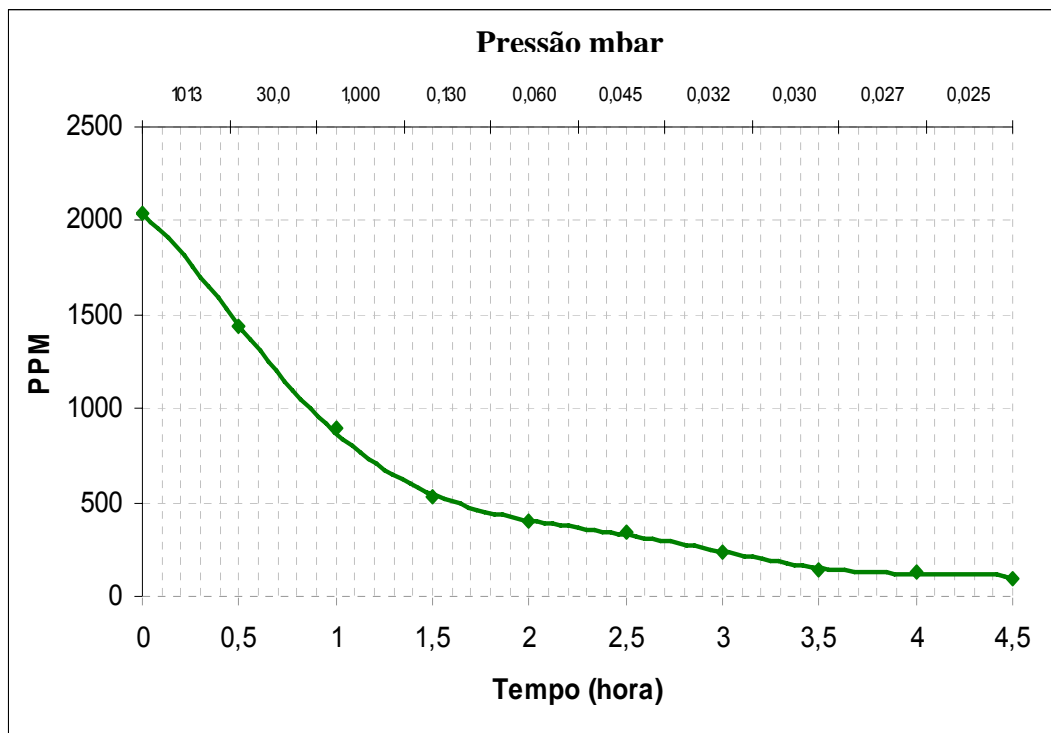


Figura 49: Curva de Remoção de Pb em cadinho de 40 Kg a 1540°C partindo de atm de Ar.

De acordo com a tabela 16 e a figura 49, ao utilizarmos um cadinho de dimensões maiores e conseqüentemente um maior volume resultou em uma curva descendente mais lenta em relação ao primeiro experimento, por exemplo, se pegarmos o resultado da amostra nº4 (após 1,5 horas) da tabela 16 e compararmos com a mesma amostra nº4 da tabela 14, podemos observar que os teores são muito diferentes, 98 ppm e 525 ppm para cadinho de 21 kg e 40 kg respectivamente.

Na tabela 17, está um comparativo entre a fusão da liga VAT32 Pb no cadinho com capacidade de 21 kg e com capacidade de 40 kg. Posteriormente as tabelas 18 e 19 levam em consideração a área dos cadinhos (A) em relação ao peso de metal no cadinho a cada amostra retirada (W) em função do Tempo (t) conforme empregado por Ohno^[45], a figura 50 demonstra esses parâmetros. Para isso algumas fórmulas devem ser consideradas:

Densidade:

$$D = \frac{m}{v} \quad (\text{g/cm}^3) \quad (5)$$

Área do cadinho:

$$A = \pi r^2 \quad (\text{m}^2) \quad (6)$$

OBS: A densidade do VAT32 é 7900 kg/m³

Tabela 17: Resultado comparativo entre VAT32Pb em cadinho de 21 kg e 40 kg a 1540 °C partindo de atm de Ar.

Amostra	Tempo (h)	Pressão (mbar)	Pb (ppm) 21kg	Pb(ppm) 40 kg
1	0,01	1013	2510	2037
2	0,5	20,0	750	1434
3	1,0	0,150	266	892
4	1,5	0,080	98	525
5	2,0	0,055	49	406
6	2,5	0,030	34	337
7	3,0	0,028	19	237
8	3,5	0,024	10	146
9	4,0	0,020	9	127
10	4,5	0,020	9	99

Na seqüência temos a relação entre $(A/W)t$ tanto para cadinho de 21 kg (tabela 18) quanto para cadinho de 40 kg (tabela 20) com a finalidade de verificarmos a cinética de remoção do residual Pb com variação de volume em ambos os casos. Dados de ambos os cadinhos:

Cadinho 1:

Capacidade: 21 kg

 $\varnothing = 100\text{mm}$

$$A = 3,1415(0,05)^2$$

$$A = 7,85 \times 10^{-3} \text{ m}^2$$

$$A/V = 2,95$$

Cadinho 2:

Capacidade: 40 kg

 $\varnothing = 200\text{mm}$

$$A = 3,1415(0,10)^2$$

$$A = 3,14 \times 10^{-2} \text{ m}^2$$

$$A/V = 6,20$$

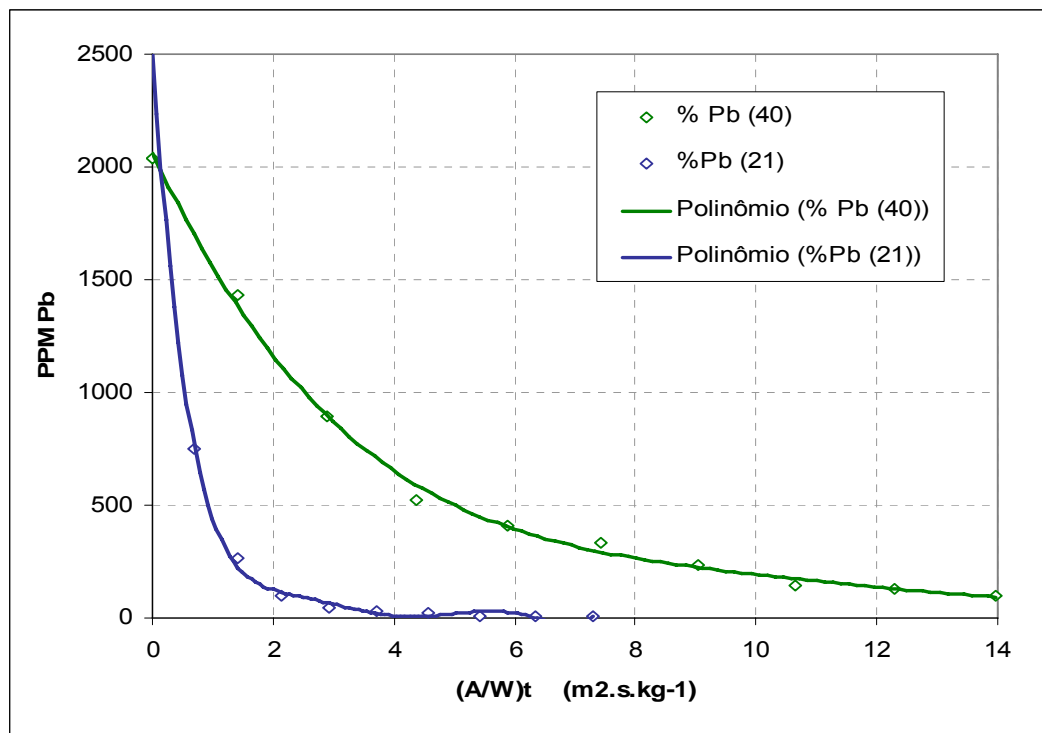
Cada amostra retirada do banho pesa 0,400 kg, sendo assim, temos uma variação no volume a cada amostra retirada.

Tabela 18: Relação entre $(A/W)t$ para cadinho de 21 kg a 1540°C partindo de atm de Ar

Amostra	Tempo (h)	Tempo (s)	CT (kg)	$(A/W)t$ m.s/kg	V (m ³)	$(A/V)t$ m.s
1	0,0	10	21,0	0,00	0,002658	29,55
2	0,5	1800	20,6	0,69	0,002608	5421,38
3	1,0	3600	20,2	1,40	0,002557	11057,46
4	1,5	5400	19,8	2,14	0,002506	16921,26
5	2,0	7200	19,4	2,91	0,002456	23026,87
6	2,5	9000	19,0	3,72	0,002405	29389,56
7	3,0	10800	18,6	4,56	0,002354	36025,91
8	3,5	12600	18,2	5,44	0,002304	42953,97
9	4,0	14400	17,8	6,35	0,002253	50193,40
10	4,5	16200	17,4	7,31	0,002203	57765,69

Tabela 19: Relação entre $(A/W)t$ para cadinho de 40 kg a 1540°C partindo de atm de Ar.

Amostra	Tempo (h)	Tempo (s)	CT (kg)	$(A/W)t$ m.s/kg	V (m ³)	$(A/V)t$ m.s
1	0,00	10	40,0	0,01	0,005063	62,04
2	0,5	1800	39,6	1,43	0,005013	11280,84
3	1,0	3600	39,2	2,89	0,004962	22791,90
4	1,5	5400	38,8	4,37	0,004911	34540,31
5	2,0	7200	38,4	5,89	0,004861	46533,47
6	2,5	9000	38,0	7,44	0,004810	58779,12
7	3,0	10800	37,6	9,02	0,004759	71285,31
8	3,5	12600	37,2	10,64	0,004709	84060,46
9	4,0	14400	36,8	12,29	0,004658	97113,33
10	4,5	16200	36,4	13,98	0,004608	110453,07

Figura 50: Cinética de Remoção de Pb em função $(A/W)t$ a 1540°C partindo de atm de Ar.

Observando o gráfico acima com teores residuais de Pb em ambos os casos em relação a $(A/W)t$, é nítido que o menor cadinho obtêm-se um menor residual em um tempo mais curto demonstrando a relação A/V influencia na velocidade de remoção do Pb.

3.1.3 Efeito da temperatura na remoção de Pb

Voltando ao cadinho de 21kg, o novo experimento compreende em variar a temperatura em 80°C acima da temperatura padrão utilizada (1540°C) e 80°C abaixo dessa temperatura, com isso, utilizando o procedimento padrão, iniciamos com a temperatura de 1620°C. Os resultados seguem na tabela 20:

Tabela 20: Resultado da corrida de VAT32Pb fundida em cadinho de 21 kg a 1620°C partindo de atm de Ar.

<i>Amostra</i>	<i>Tempo (h)</i>	<i>Pressão (mbar)</i>	<i>Pb (ppm)</i>
1	0	1013	1562
2	0,5	20,0	876
3	1,0	0,200	178
4	1,5	0,140	111
5	2,0	0,100	101
6	2,5	0,070	99
7	3,0	0,055	89
8	3,5	0,040	76
9	4,0	0,034	75
10	4,5	0,030	69

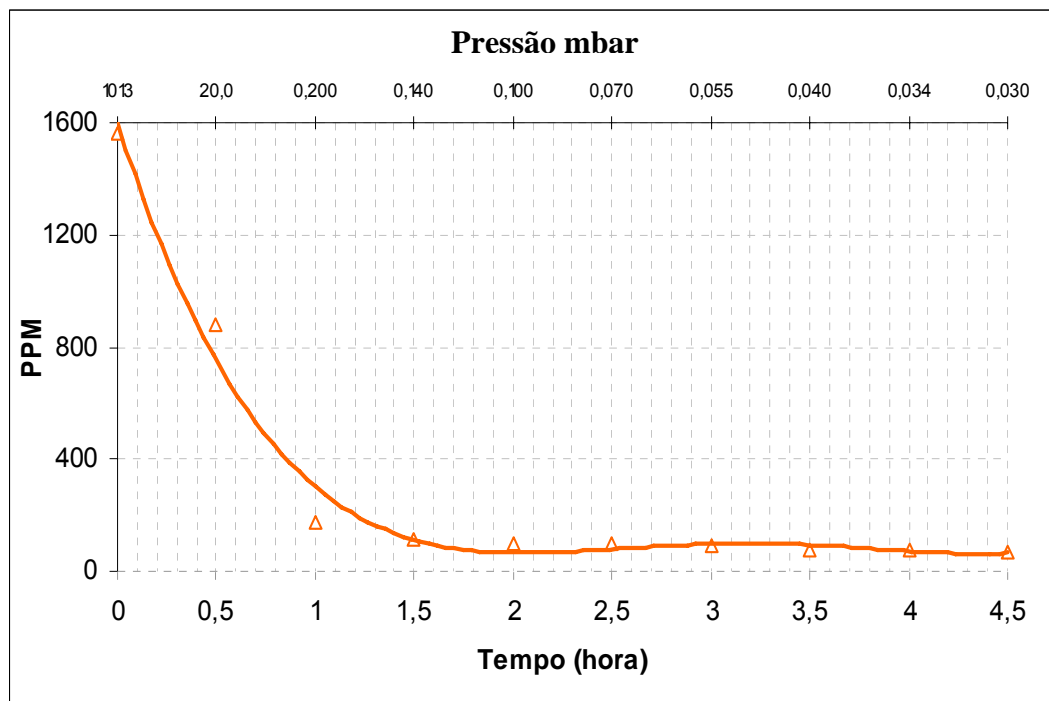


Figura 51: Curva de remoção de Pb a 1620°C em cadinho de 21 kg partindo com atm de Ar

O resultado com temperatura mais elevada nos mostra redução de 1562 ppm de Pb para 69 ppm de Pb.

Utilizando o procedimento padrão, variamos a temperatura para 1460°C. Os resultados seguem na tabela 21:

Tabela 21: Resultado da corrida de VAT32Pb fundida em cadinho de 21 kg a 1460°C partindo de atm de Ar.

<i>Amostra</i>	<i>Tempo (h)</i>	<i>Pressão (mbar)</i>	<i>Pb (ppm)</i>
1	0	1013	2924
2	0,5	40,0	2490
3	1,0	10,000	1456
4	1,5	0,170	486
5	2,0		220 *
6	2,5	0,038	111
7	3,0		78 *
8	3,5	0,026	56
9	4,0		45 *
10	4,5	0,023	37

OBS: Os valores em destaque (*) foram interpolados devido a uma perda no volume de aço líquido impossibilitando de serem retiradas mais amostras, sendo assim, a partir da 4ª amostra, o restante foi retirado com um intervalo de 1 hora cada.

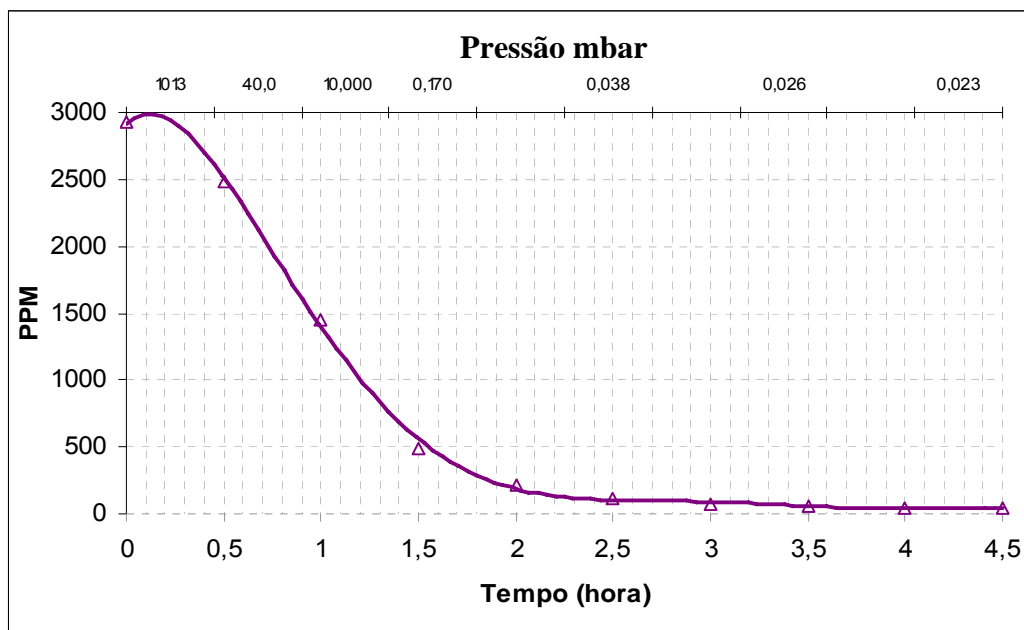


Figura 52: Curva de remoção de Pb a 1460°C em cadinho de 21 kg partindo de atm de Ar

A redução foi de 2924 ppm de Pb para 37 ppm de Pb. A figura 53 demonstra os resultados dessas variações de temperatura.

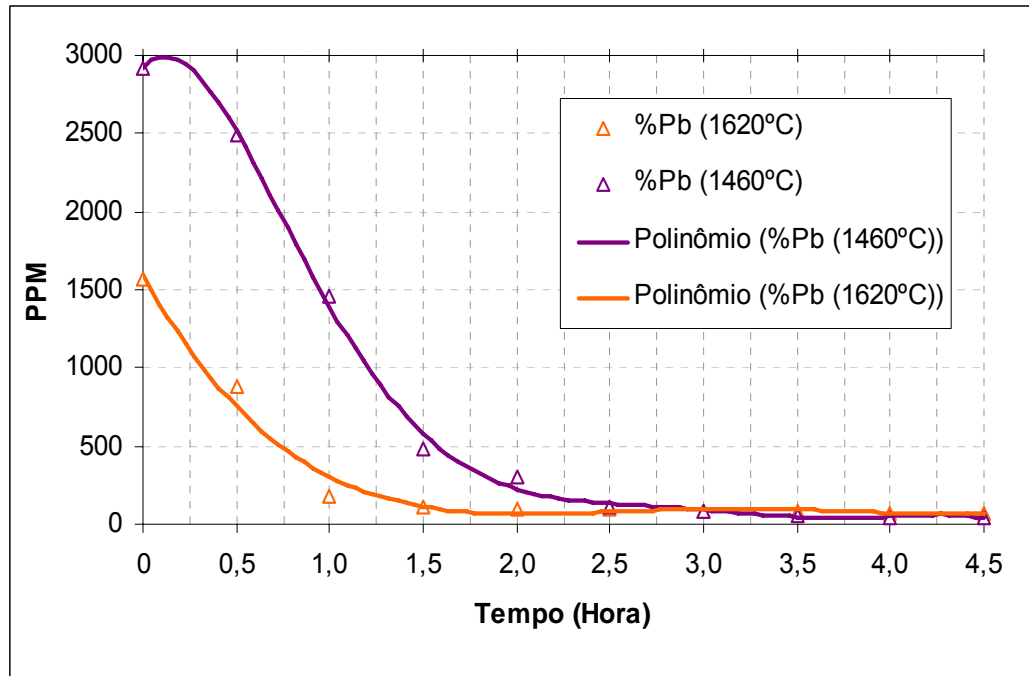


Figura 53: Curvas de remoção de Pb variando temperatura expostas no mesmo gráfico

Observando ambos os gráficos, podemos evidenciar que o gráfico representado pela temperatura maior de trabalho (1620°C) inicialmente respondeu melhor, em outras palavras, a taxa de remoção desse residual acontece em um menor intervalo de tempo em relação a uma temperatura mais baixa, no caso (1460°C).

3.1.4 Efeito da atmosfera de Argônio na remoção de Pb

Até então, trabalhamos com teores altos de Pb, no entanto, nesse experimento trabalhou-se com um residual mais baixo e variando o tempo de início de bombeamento. Utilizando o procedimento padrão, alteramos para 700 ppm o teor de Pb na liga partindo com 1 atm de argônio até a fusão total da liga, para então iniciarmos o vácuo. Os resultados seguem na tabela 22:

Tabela 22: Resultado da corrida de VAT32Pb com adição de 700 ppm de Pb em cadinho de 21 kg a 1540°C partindo com atm de Ar

<i>Amostra</i>	<i>Tempo (h)</i>	<i>Pressão (mbar)</i>	<i>Pb (ppm)</i>
1	0	1013	558
2	0,5	60,00	370
3	1,0	0,170	318
4	1,5	0,090	185
5	2,0	0,050	61
6	2,5	0,040	60
7	3,0	0,00180	60
8	3,5	0,00120	52
9	4,0	0,00085	50
10	4,5	0,00065	49

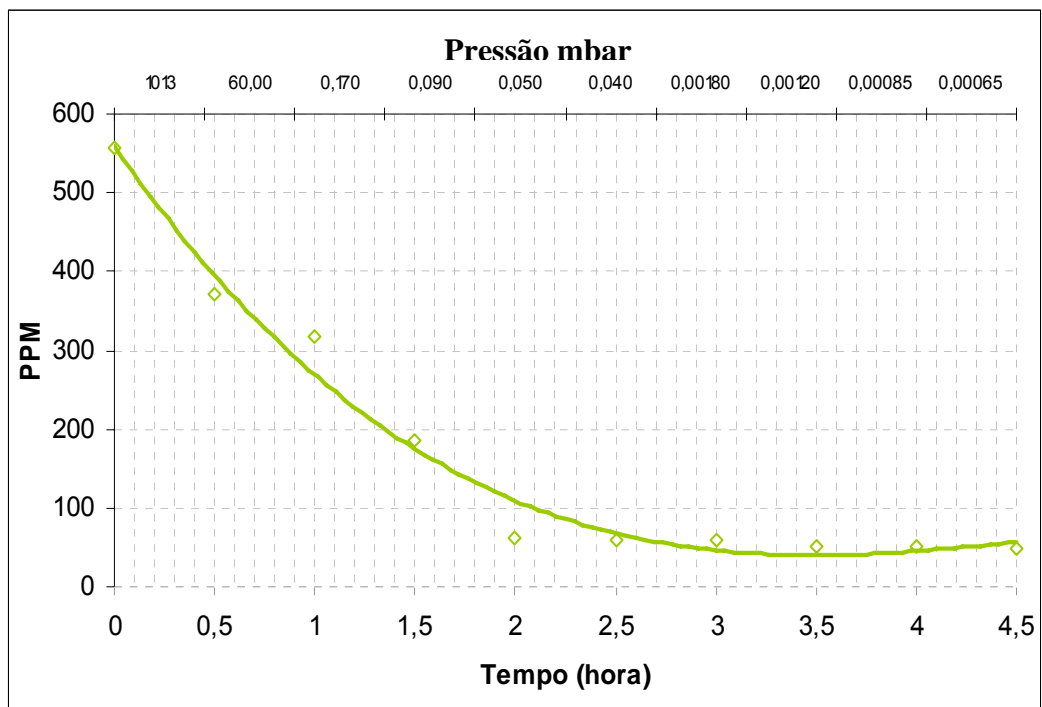


Figura 54: Curva de remoção de Pb com adição de 700 ppm de Pb em cadinho de 21 kg a 1540°C partindo com atm de Ar.

Observamos que ao termos um teor inicial menor, isso implica na velocidade de remoção, fazendo com que a curva seja menos descendente. Nesse caso a remoção de Pb foi de 558 ppm de Pb para 49 ppm de Pb.

3.1.5 Efeito do emprego de vácuo direto na remoção Pb

Utilizando o procedimento padrão, com a mesma adição de 700 ppm de Pb, esse experimento consiste em aplicarmos vácuo desde a carga fria.

Tabela 23: Resultado da corrida de VAT32Pb com adição de 700 ppm de Pb em cadinho de 21 kg a 1540°C partindo com vácuo direto

<i>Amostra</i>	<i>Tempo (H)</i>	<i>Pressão (Mbar)</i>	<i>Pb (ppm)</i>
1	0	40	168
2	0,5	0,11	116
3	1,0	0,070	66
4	1,5	0,045	44
5	2,0	0,0017	26
6	2,5	0,0011	25
7	3,0	0,00090	25
8	3,5	0,00070	24
9	4,0	0,00060	23
10	4,5	0,00050	21

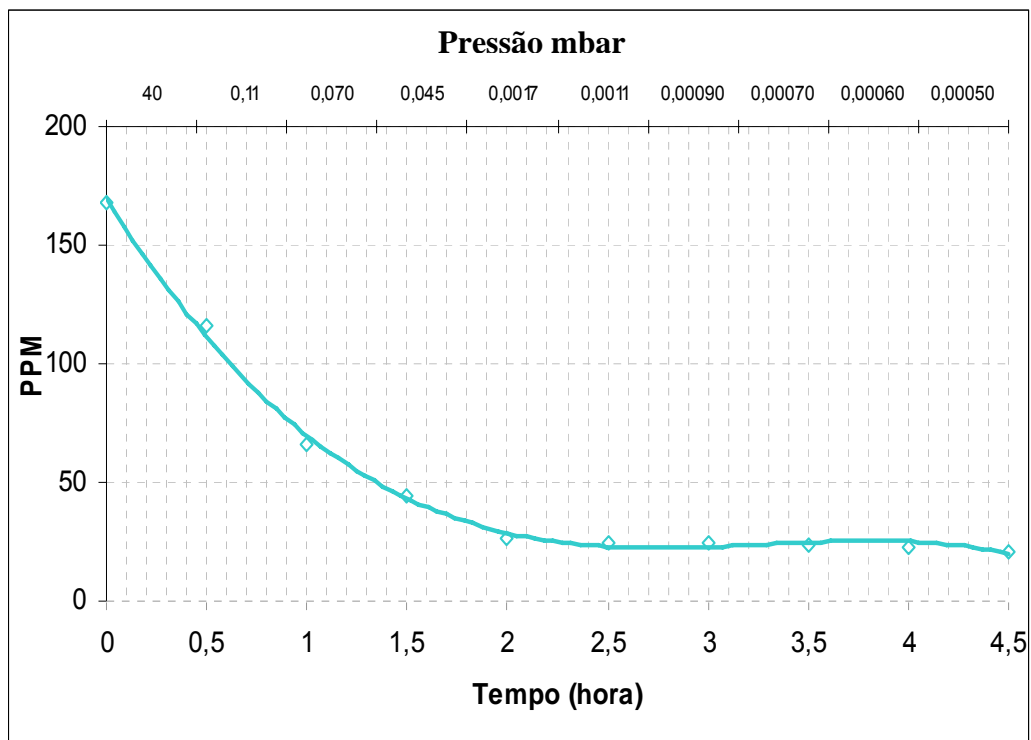


Figura 55: Curva de remoção de Pb com adição de 700 ppm de Pb em cadinho de 21 kg a 1540°C partindo com vácuo desde carga fria.

A remoção foi de 168 ppm de Pb para 21 ppm Pb. De acordo com os resultados, temos a figura 56 como comparativo.

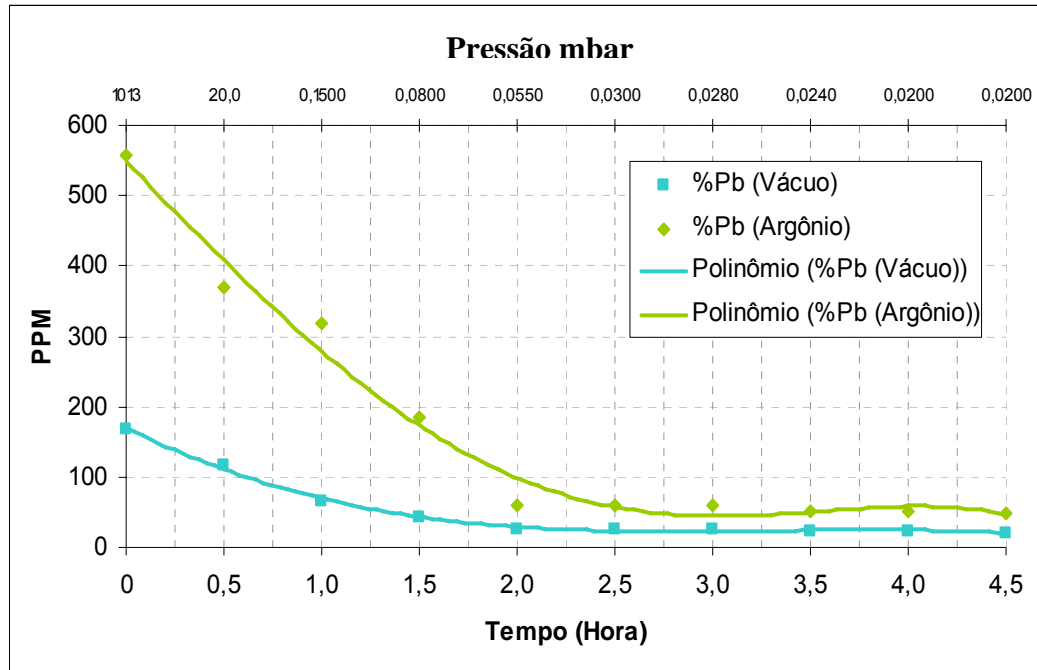


Figura 56: Curva comparativa entre vácuo inicial e atmosfera de Ar (1 atm) a 1540°C em cadinho de 21 kg.

Para ambos os casos devemos não só observar o comportamento da curva em si, mas de onde a mesma parte, ou seja, o ponto inicial, nesse ponto está o principal efeito desse experimento, ou seja, entramos com 700ppm de Pb em ambos os casos, no primeiro caso (tabela 24) houve uma pequena perda da adição à primeira amostra (700 ppm – 558 ppm) mostrando que mantendo a câmara com pressão de 1 atm de Ar (Argônio) até a fusão total da carga, a mesma contribui com a retenção desse Pb, enquanto ao partirmos direto com vácuo, ao adicionarmos 700 ppm de Pb o mesmo se volatiliza mais rápido e o decréscimo dessa adição até a primeira amostra é bem maior (700 ppm – 168 ppm), daí por diante, a cinética segue seu caminho lentamente.

A partir desse experimento decidimos diminuir ainda mais o teor de Pb inicial e verificar seu comportamento. Utilizando o procedimento padrão, variamos para 100 ppm o teor de Pb na liga. A tabela 24 demonstra os resultados:

Tabela 24: Resultado da corrida de VAT32Pb com adição de 100 ppm de Pb em cadinho de 21 kg a 1540°C partindo com vácuo direto

<i>Amostra</i>	<i>Tempo (h)</i>	<i>Pressão (mbar)</i>	<i>Pb (ppm)</i>
1	0	0,18	57
2	0,5	0,08	49
3	1,0	0,045	54
4	1,5	0,002	47
5	2,0	0,0013	51
6	2,5	0,0010	45
7	3,0	0,00080	48
8	3,5	0,00070	56
9	4,0	0,00065	62
10	4,5	0,00070	65

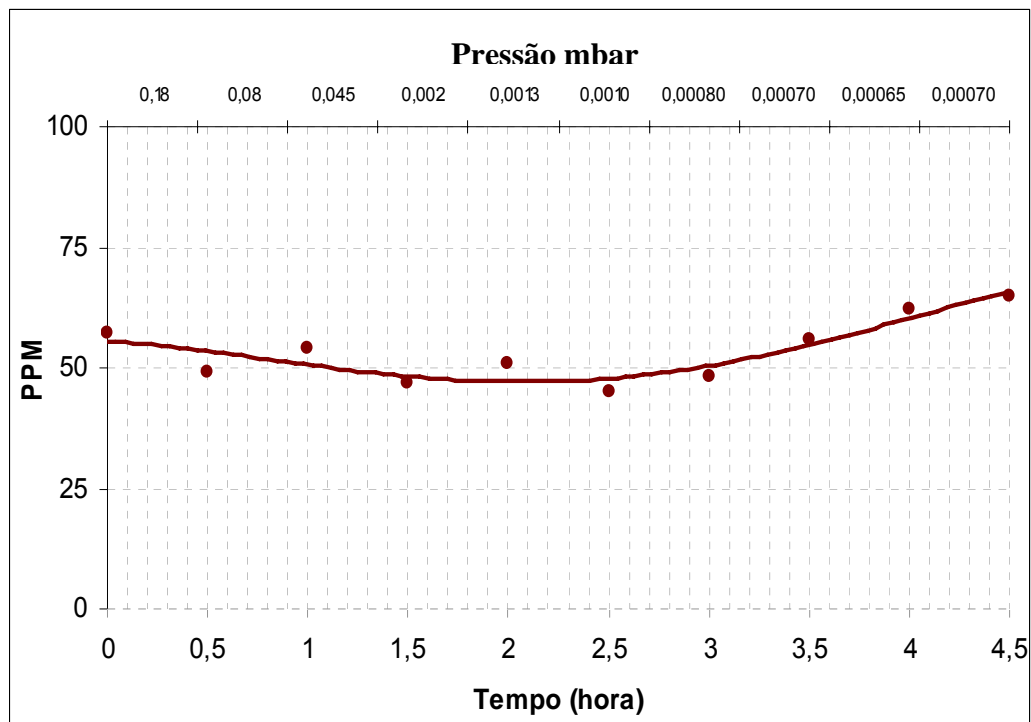


Figura 57: Curva representativa com adição de 100 ppm de Pb em cadinho de 21 kg a 1540°C partindo com vácuo direto

Ao contrário do que se esperava, não houve perda, mas sim ganho de Pb durante a corrida. Ao observar o interior da câmara, notou-se uma quantidade de fuligem muito grande derivada das corridas anteriores, isso poderia estar interferindo em corridas com teores mais baixos. Ao analisar parte dessa fuligem, detectou-se que a mesma continha 1% de Pb, ou seja, isso poderia estar contaminando as

corridas. Para sanarmos esse problema, repetimos essa corrida após remover qualquer tipo de fuligem que pudesse contaminar outras corridas, o resultado segue na tabela 25.

Tabela 25: Resultado da corrida de VAT32Pb com adição de 100 ppm de Pb em cadinho de 21 kg a 1540°C partindo com vácuo direto e com a câmara limpa

<i>Amostra</i>	<i>Tempo (h)</i>	<i>Pressão (mbar)</i>	<i>Pb (ppm)</i>
1	0	1	96
2	0,5	0,70	95
3	1,0	0,190	76
4	1,5	0,140	66
5	2,0	0,0800	53
6	2,5	0,0400	50
7	3,0	0,03000	50
8	3,5	0,02200	38
9	4,0	0,02000	33
10	4,5	0,00050	32

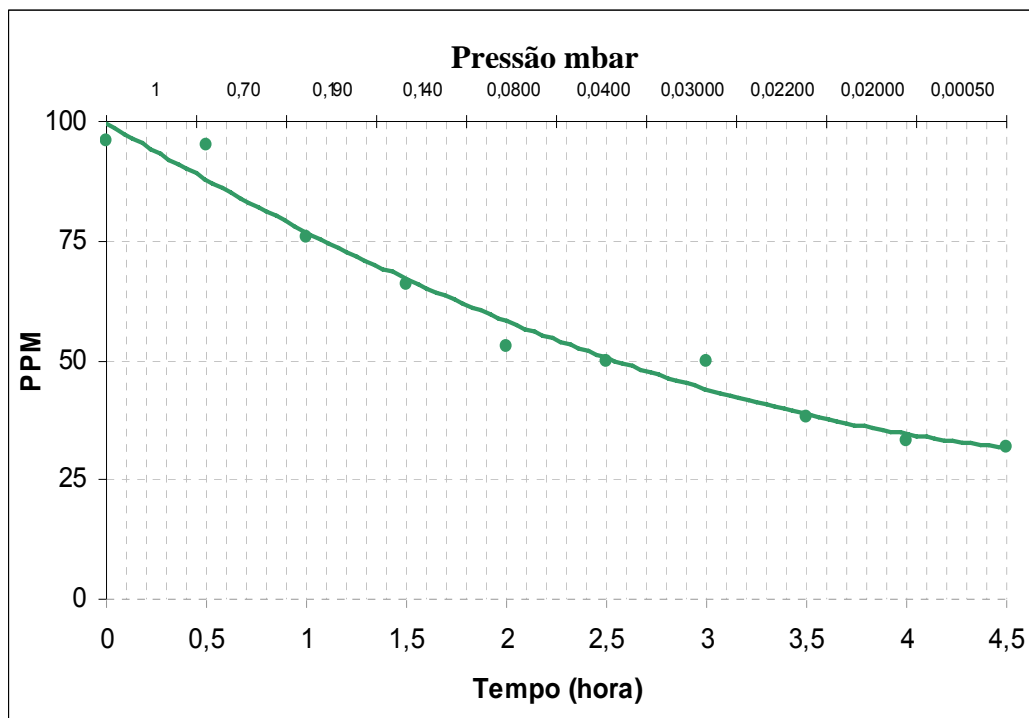


Figura 58: Curva representativa de descontaminação de Pb na câmara para cadinho de 21 kg a 1540°C partindo com vácuo direto.

Como observado, não houve contaminação por parte da fuligem impregnada na parede da câmara do VIM, sendo assim, podemos afirmar que todo sistema deve ser limpo para que possamos atingir valores baixos de Pb. A seguir um gráfico comparativo em relação à câmara contaminada e depois à câmara limpa:

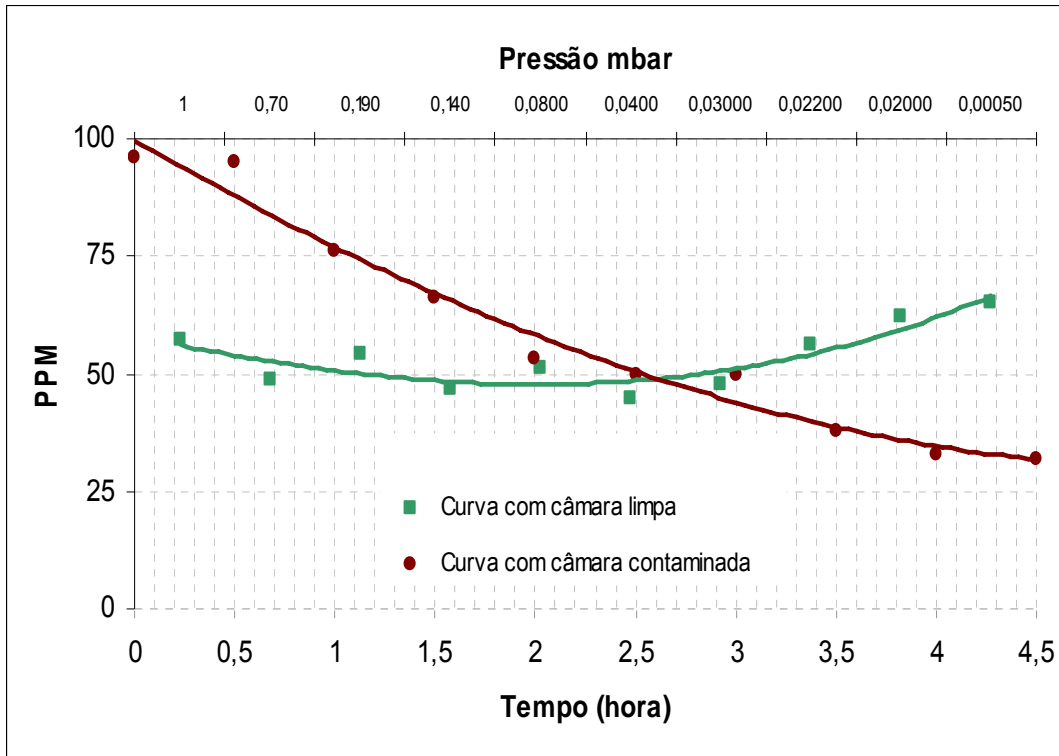


Figura 59: Influência da limpeza da câmara na remoção de Pb a 1540°C em cadinho de 21 kg partindo com vácuo direto.

3.1.6 Efeito da troca do sistema das bombas

Após esses testes anteriores, as bombas de vácuo mecânicas (primária e Roots) do VIM foram substituídas por bombas novas com as mesmas características; todo sistema de tubulação foi redimensionado e a câmara foi limpa.

Com um sistema de vácuo totalmente novo e isento de vazamentos, alguns experimentos foram refeitos. O primeiro experimento a ser reavaliado foi a diferença de temperatura (1460°C, 1540°C e 1620°C) para teores baixos de Pb com adição 50 ppm, tais resultados estão na tabela 26:

Tabela 26: Resultado da corrida de VAT32Pb com adição de 50 ppm de Pb variando temperatura em cadinho de 21 kg partindo com atm de Ar após substituição das bombas de vácuo.

Amostra	Tempo (h)	Pressão (mbar)	ppm de Pb (1540°C)	ppm de Pb (1460°C)	ppm de Pb (1620°C)
1	0,0	1013	40	22	28
2	0,5	1,9	7	9	6
3	1,0	0,04	1	3	1
4	1,5	0,034	1	1	1
5	2,0	0,030	1	1	1
6	2,5	0,0018	1	1	1
7	3,0	0,0008	1	1	1
8	3,5	0,00075	1	1	1
9	4,0	0,00065	1	1	1
10	4,5	0,00055	1	1	1

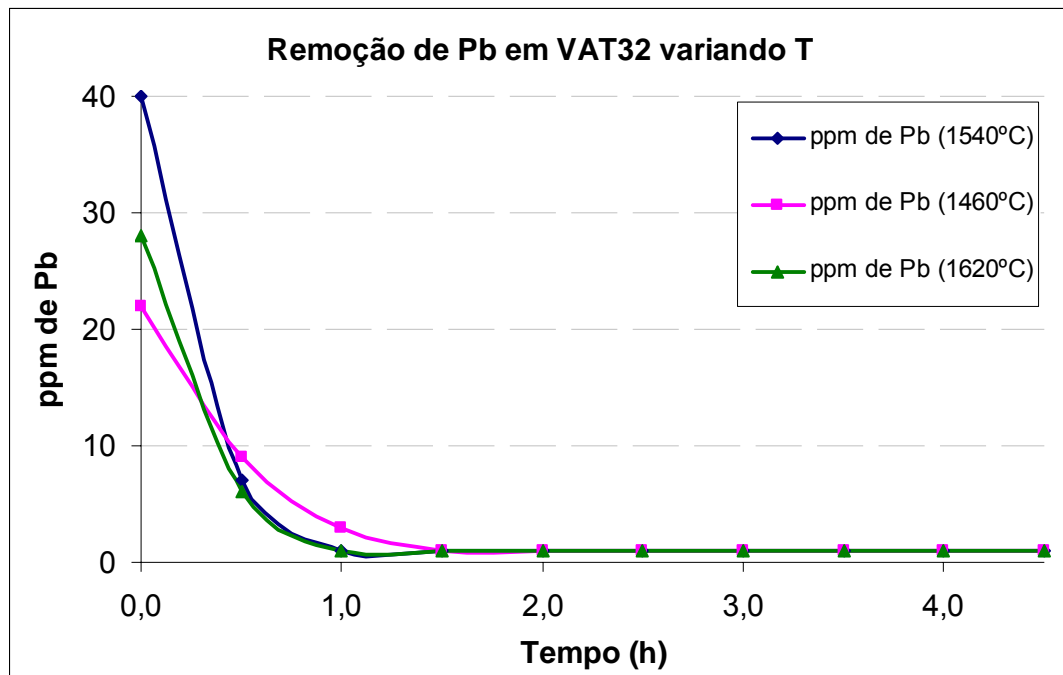


Figura 60: Curva de remoção de Pb variando temperatura (1460°C, 1540°C e 1620°C) com adição de 50ppm de Pb em cadinho de 21 kg partindo de atm de Ar após substituição das bombas de vácuo.

A figura 61 ilustra o mesmo gráfico anterior mas num intervalo menor para que as curvas sejam melhores interpretadas.

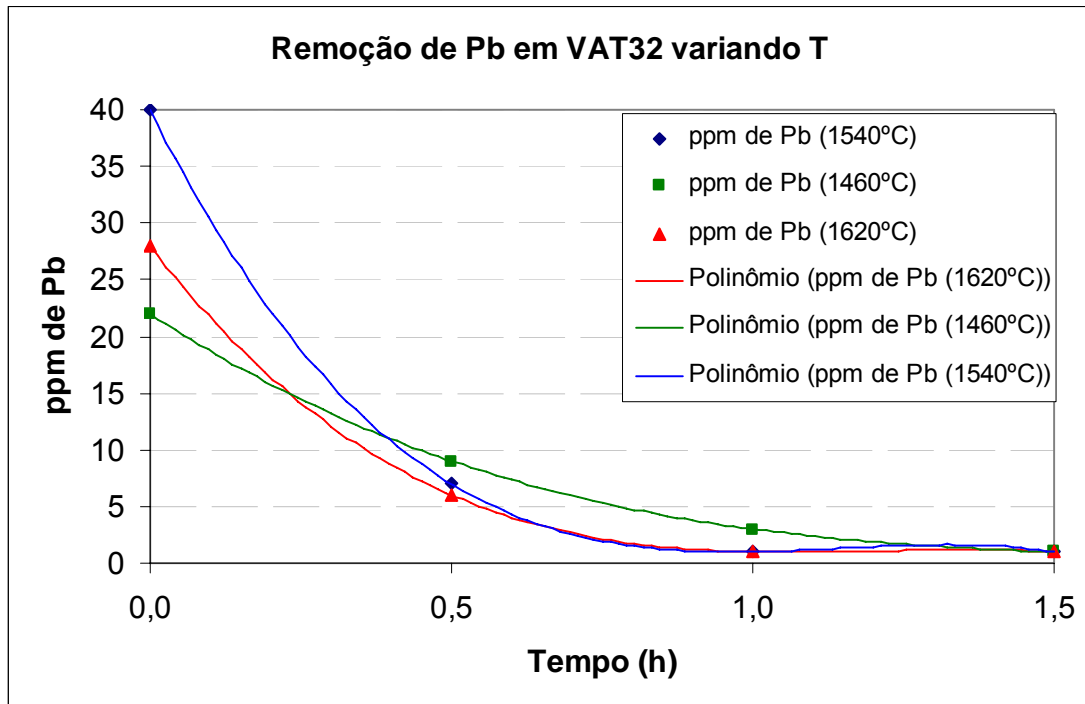


Figura 61: Curva de remoção de Pb até 1,5 hora variando temperatura (1460°C, 1540°C e 1620°C) com adição de 50ppm de Pb em cadinho de 21 kg partindo de atm de Ar após substituição das bombas de vácuo.

O segundo experimento também usou a diferença de temperatura, porém com teores mais altos de Pb (adicionados ~1500 ppm) , nos quais temos os seguintes resultados:

Tabela 27: Resultado da corrida de VAT32Pb com adição de 1500 ppm de Pb variando temperatura em cadinho de 21 kg partindo com atm de Ar após a substituição das bombas de vácuo.

Amostra	Tempo (h)	Pressão (mbar)	ppm de Pb (1540°C)	ppm de Pb (1460°C)	ppm de Pb (1620°C)
1	0,0	1013	1413	1477	1338
2	0,5	20	502	1063	532
3	1,0	0,1	134	203	101
4	1,5	0,055	21	81	11
5	2,0	0,046	9	48	6
6	2,5	0,042	6	14	6
7	3,0	0,0048	5	6	5
8	3,5	0,0022	4	3	5
9	4,0	0,0014	2	2	3
10	4,5	0,0014	2	2	3

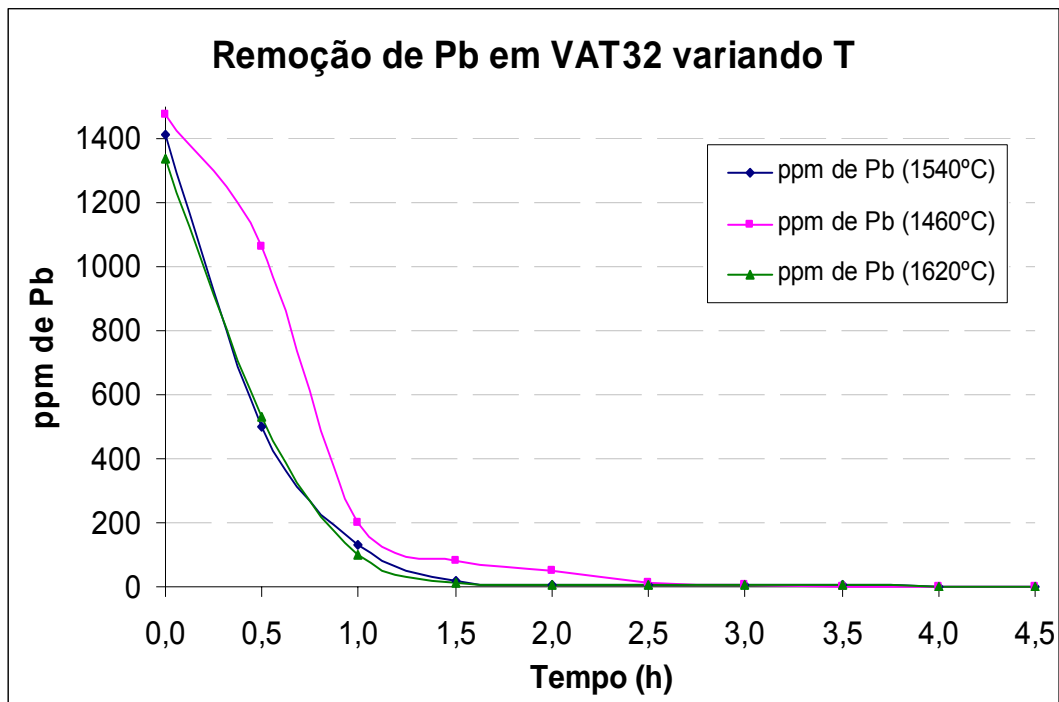


Figura 62: Curva de remoção de Pb variando temperatura (1460°C, 1540°C e 1620°C) com adição de 1500ppm de Pb em cadinho de 21 kg partindo com atm de Ar após a substituição das bombas de vácuo

A figura 63 ilustra o mesmo gráfico anterior mas num intervalo menor para que as curvas sejam melhores interpretadas.

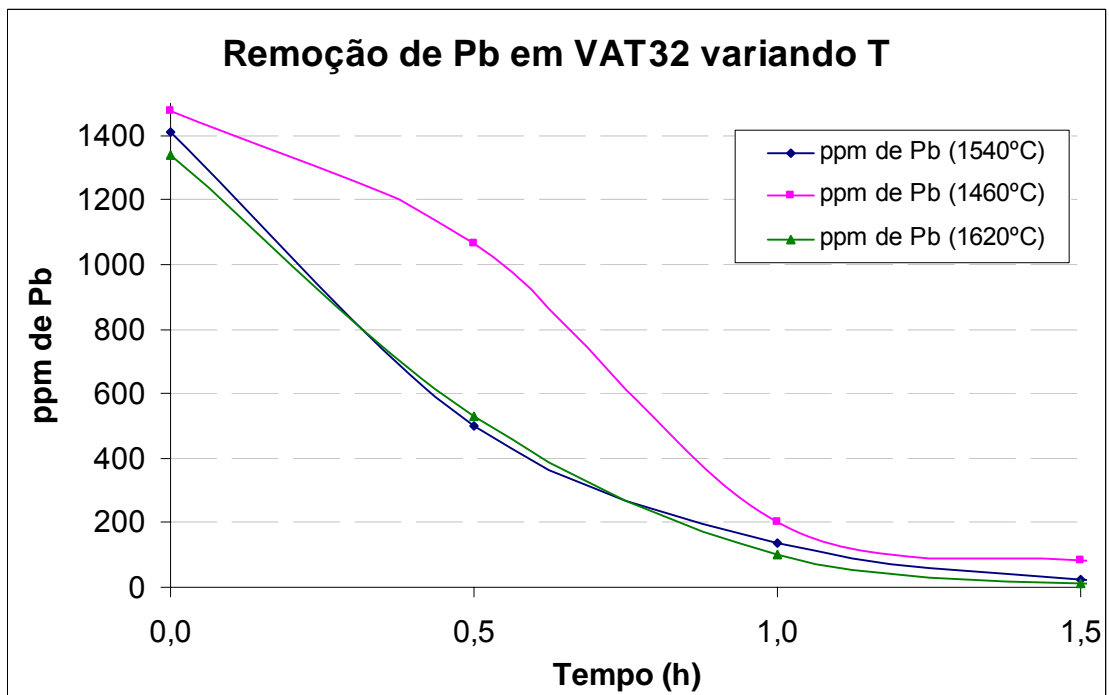


Figura 63: Curva de remoção de Pb até 1,5 hora variando temperatura (1460°C, 1540°C e 1620°C) com adição de 1500ppm de Pb em cadinho de 21 kg partindo de atm de Ar após substituição das bombas de vácuo.

3.2 Estudo Cinético

3.2.1 Análise Cinética

Classicamente, o tratamento do processo de remoção de um soluto a partir de um metal líquido sob pressão reduzida prevê a ocorrência de três etapas:

- Transferência de átomos do soluto através do metal para a interface metal-fase gasosa;
- Evaporação na interface
- Transferência do vapor do soluto através da fase gasosa até uma superfície de condensação.

O fluxo molar total do soluto do interior do metal é dado por:

$$J_s = K_T (C_s^c - C_s^*) \quad (7)$$

Onde, C_s^c é a concentração inicial do soluto, C_s^* é a concentração de equilíbrio do mesmo, que depende apenas da temperatura e da pressão parcial do soluto na fase gasosa e K_T é um coeficiente cinético global. Este coeficiente é composto de coeficientes parciais das três etapas (a, b e c) prescritas, e é dado por:

$$K_T = \frac{1}{\frac{1}{K_L} + \frac{1}{K_E} + \frac{1}{K_U}} \quad (8)$$

Onde, K_U : é a transferência de massa na fase gasosa (m.s^{-1}); K_E é o coeficiente de transferência de massa na evaporação (m.s^{-1}) e K_L é o coeficiente de transferência de massa na fase líquida (m.s^{-1}).

Um balanço de massa para o sistema pode ser feito considerando que a variação de concentração do soluto no metal em função do tempo corresponde a quantidade de soluto transferida do metal para a fase gasosa, como segue:

$$V \frac{dC}{dt} = A.K_T.(C_s^c - C_s^*) \quad (9)$$

$$\int_{C_s^i}^{C_s^f} \frac{dC}{(C_s^i - C_s^*)} = \frac{A}{V} K_T \int_0^t dt \quad (10)$$

Onde A é a área da interface metal-fase gasosa e U é o volume de metal.

Integrando:

$$\ln \frac{C_s^c - C_s^*}{C_s^i - C_s^*} = \frac{A}{V} .K_T.t \quad (11)$$

Portanto, o gráfico de $\ln \left[\frac{(pct)_0 - (pct)_c}{(pct)_t - (pct)_c} \right]$ fornece valores de Kt (inclinações das retas).

A partir da equação (11) os valores experimentais de K foram obtidos neste trabalho. A pressão de vapor de equilíbrio do Pb dissolvido na liga é dado pela expressão:

$$P = \gamma.X.P_0 \quad (12)$$

Onde γ é o coeficiente de atividade de Pb na liga, X é a fração molar do Pb, e P_0 é a pressão de vapor do Pb puro.

O P_0 é dado por ^[42]:

$$P_0 = \frac{-10130}{T} - 0,985 \log T + 11,16 \text{ (mmHg)} \quad (13)$$

A 1813K, isto corresponde a 0,308 Bar. A fração molar do Pb depende do seu teor na liga.

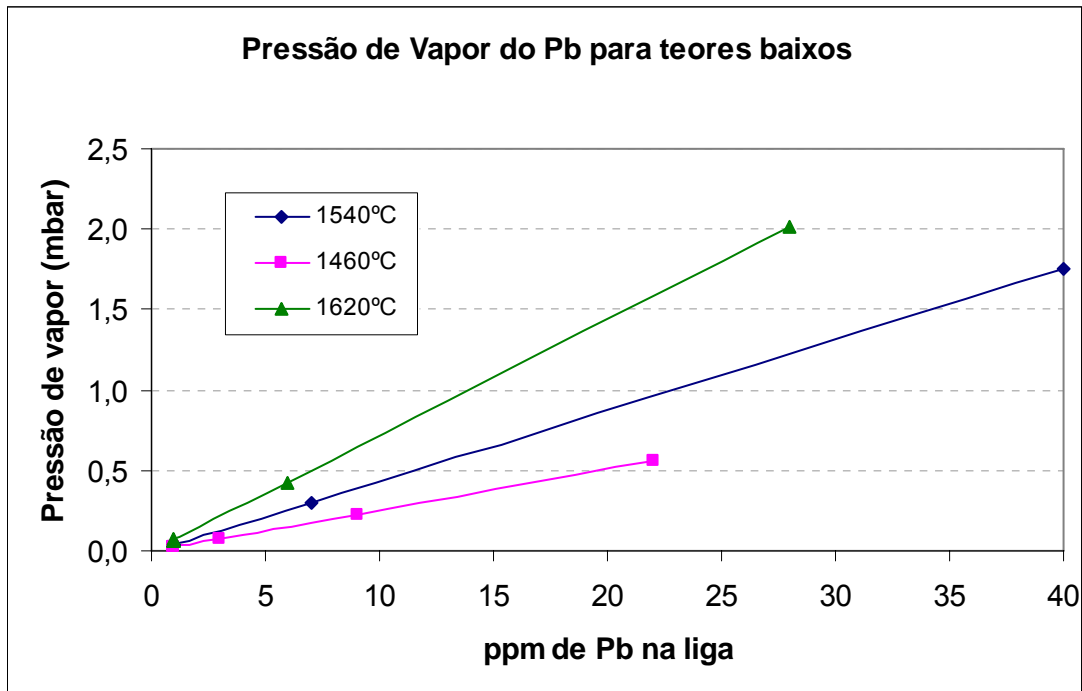


Figura 64: Pressão de vapor para teores baixos de Pb.

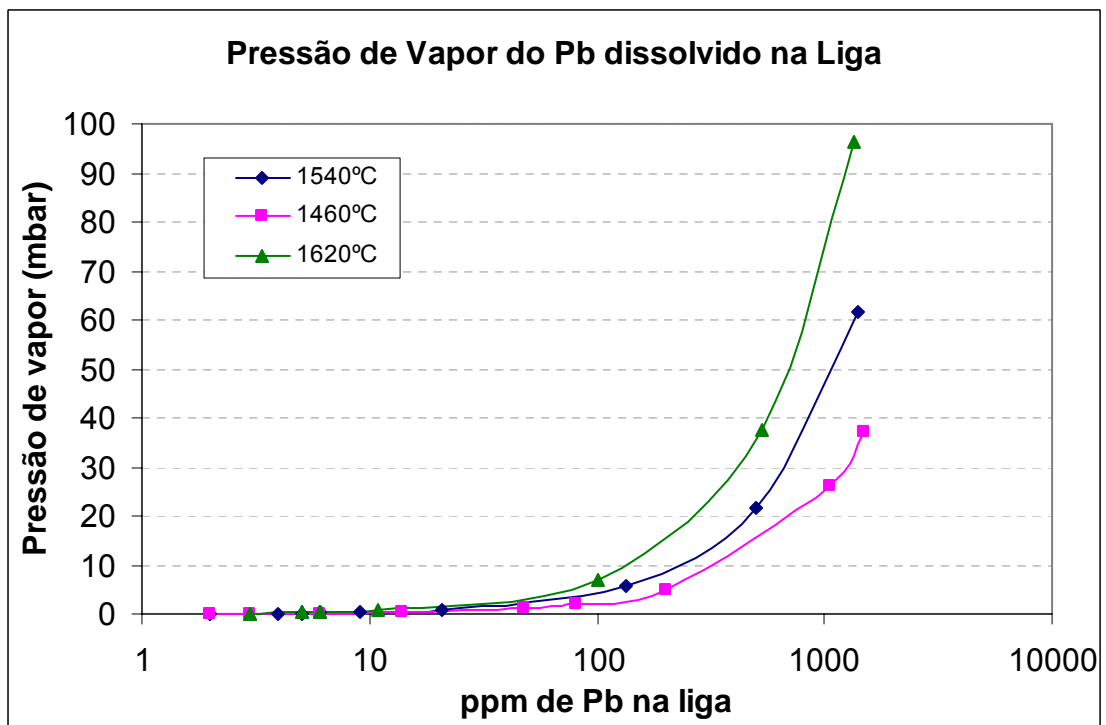


Figura 65: Pressão de vapor para teores altos de Pb.

a) Transferência do soluto através do metal para a interface metal-gás

O fluxo do soluto do seio do metal para a interface metal-gás pode ser representado por:

$$j = K_L (C_{Pb} - C_{Pb}^*) \quad (14)$$

Onde K_L é o coeficiente de transporte de massa, C_{Pb} é a concentração de Pb no metal longe da interface e C_{Pb}^* é a concentração de Pb na superfície suposta de equilíbrio.

O coeficiente de transporte de massa pode ser avaliado através da expressão desenvolvida pela teoria de penetração ^[43] que é dado por:

$$K_L = \sqrt{\frac{8DU}{\pi r}} \quad (15)$$

Onde D é a difusividade do Pb na liga, U é a velocidade relativa metal-gás, e r é dimensão característica, no caso, o raio do cadinho. Não existem dados experimentais da difusividade do Pb na liga.

Pode-se fazer estimativas com base na lei de Stokes-Einstein:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi R \mu} \quad (16)$$

Onde k_B é a constante de Boltzman, R é a raio atômico do Pb e μ é a viscosidade da liga.

Adotando-se para a viscosidade do níquel o valor de $0,0045 N.s/m^2$ ^[44] para o raio atômico do $Pb = 1,80 \times 10^{-10} m$, $K_B = 1,3807 \times 10^{-23} J/K.molecula$ e $T = 1813K$

Obtêm-se:

$$D = 1,6 \times 10^{-9} m^2 / s$$

Considerando que o coeficiente de auto difusão do Pb a esta temperatura é da ordem de $D = 6 \times 10^{-9} \text{ m}^2 / \text{s}$ [44], podemos considerar que a estimativa é coerente.

A velocidade relativa metal-gás é derivada do movimento do banho submetido a aquecimento indutivo, e é difícil de estimar na prática, por referência recomenda-se para níquel líquido o valor de $0,13 \text{ m/s}$ [43], que será aqui adotado. Para o cadinho de 21 kg, o raio do mesmo é $0,05 \text{ m}$. Aplicando-se estes valores na equação, obtém-se:

$$K_L = 1,03 \times 10^{-4} \text{ m/s}$$

No caso presente, a 1813 K , no cadinho de 21 kg, o fluxo teórico de chumbo depende da concentração, a 40 ppm $\rightarrow (0,356 \text{ kg/m}^3)$ o fluxo é de :

$$J = 1,03 \times 10^{-4} \text{ m/s} \cdot 0,356 \text{ kg/m}^3 = 3,66 \times 10^{-5} \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$$

E a 7 ppm ($0,0623 \text{ kg/m}^3$) é de $6,4 \times 10^{-6} \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$, a 1813 K .

No caso real, entre 40 e 7 ppm, o tempo para a bomba nova foi de 30 minutos, e o fluxo médio foi de:

$$J = (0,356 - 0,0623) \text{ kg/m}^3 \cdot \frac{V}{At} \text{ sendo assim,}$$

$$J = \frac{(0,2937)}{1800} \cdot \frac{0,002658}{7,85 \times 10^{-3}} = 5,52 \times 10^{-5} \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$$

Para a bomba antiga, a 1813 K , no mesmo tipo de cadinho, entre 48 e 10 ppm o tempo foi de 90 minutos, e portanto o fluxo foi de:

$$J = \frac{(0,436 - 0,089)}{5400} \cdot \frac{0,002456}{7,85 \times 10^{-3}} = 2,01 \times 10^{-5} \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$$

Obs: volume menor considerando retirada de amostra.

Como estes valores são da mesma ordem de grandeza, este mecanismo não pode ser descartado como influente na velocidade global.

b) Evaporação na interface

O coeficiente de atividade do Pb na liga não é conhecido e sim aproximado como vimos anteriormente. Será adotado para os cálculos o valor de 1,4 (tabela 5) que é para Pb no níquel.

Um cálculo típico ilustra a magnitude da evaporação. Adotando-se as condições. $\alpha = 1$ e $T = 1813K$. Teor de Pb de 10ppm.

Aplicando-se a equação 20, obtêm-se uma taxa de evaporação do Pb da liga de $0,022g/m^2.s$ para pressão parcial zero (vácuo total).

Comparando-se com o caso experimental do cadinho de 21 kg a 1813K, têm-se para o caso real um fluxo médio de $0,049g/m^2.s$ na faixa de 40 a 7 ppm, superior portanto ao valor teórico, deduzindo que a evaporação pode ser uma das etapas controladoras do processo.

Cálculo da velocidade de evaporação é dado pela fórmula 17 onde α é unitário e P^* é a pressão parcial do elemento sobre o banho:

$$j = \frac{\alpha(P^{eq.} - P^*)}{\sqrt{2\pi RTM}} \quad (17)$$

$$T = 1813K$$

$$M = 0,207kg/mol$$

$$R = 8314,34 \frac{J.kg}{mol.K}$$

$$P_{eq} = 1,15 \times 10^{-6} Bar$$

$$P_{eq} = 0,115Pa$$

$$P^* = 0,10Pa$$

$$j = \frac{0,115 - P^*}{140,01} = \frac{0,115 - 0,10}{140,1} = 1,07 \times 10^{-4} \frac{molPb}{m^2.s}$$

Velocidade teórica: $0,022g/m^2.s$

Velocidade real: $0,049g/m^2.s$

c) Transferência de vapor do soluto na fase gasosa

Em estudo sobre remoção de Bi e Pb do cobre ^[45], considerou que se a pressão total real sobre o banho fosse inferior a pressão de vapor de equilíbrio do cobre (o solvente) à temperatura, não existiria resistência ao fluxo dos solventes (Pb e Bi) na fase gasosa. No presente caso, a pressão de vapor do Ni a 1813K é:

$$\log P = \frac{-22500}{1813} - 0,96 \log .1813 + 13,6 = -1,938 \text{ mmHg}$$

$$\therefore P = 0,0115 = 0,0153 \text{ mbar}$$

Como esta pressão está acima da grande maioria das pressões reais, pode-se considerar que transporte na fase gasosa não é controladora da reação, como mostrado por Ohno ^[45].

3.2.2 Coeficiente global de transferência de massa (k_T) teórico

Base 1813K; 10 ppm

Evaporação

$$J = 0,022 \times 10^{-3} \text{ kg} / \text{m}^2 \text{ s} = k_E (0,089) \text{ kg} / \text{m}^3$$

$$\therefore k_E = \frac{0,022 \times 10^{-3}}{0,089} = 2,47 \times 10^{-4} \text{ m} / \text{s}$$

$$k_L = 1,03 \times 10^{-4} \text{ m} / \text{s}$$

$$k_G \gg k_E, k_L$$

$$k_T = \frac{1}{\frac{1}{k_E} + \frac{1}{k_L}} = 7,27 \times 10^{-5} \text{ m} / \text{s} \quad (18)$$

Em resumo, a velocidade de evaporação no “caso A” para 40 ppm de Pb foi de $3,66 \times 10^{-5} \text{ kg} / \text{m}^2 \text{ .s}$, no entanto para 7 ppm a velocidade foi de $6,4 \times 10^{-6} \text{ kg} / \text{m}^2 \text{ .s}$. No “caso B” que se refere à evaporação na interface a velocidade obtida foi de $2,2 \times 10^{-5} \text{ kg} / \text{m}^2 \text{ .s}$.

Na transferência de vapor do soluto na fase gasosa “caso C” podemos afirmar que não é controladora da reação, pois a pressão real é inferior à pressão de equilíbrio.

Os valores de fluxo calculado para controle por transporte no líquido e por evaporação são pouco inferiores aos valores reais, porém da mesma ordem de grandeza. E não permitem eliminá-los como controladores do processo. No caso de limpeza do sistema, a melhora da remoção do Pb só pode ser associada à etapa de transporte na fase gasosa, que apenas é controladora quando a pressão real do sistema é maior que a pressão de equilíbrio do Pb.

3.2.3 Coeficiente global de transferência de massa (k_i) real

De acordo com as tabelas 28 à 43, podemos obter os valores experimentais do coeficiente global de transferência de massa (k_i) para as experiências realizadas:

Tabela 28: Valores experimentais (k_i) para Pb em cadinho de 21 kg a 1540°C partindo com atm de Ar.

Amostra	Tempo (s)	Pressão (mbar)	% Pb	CT (kg)	V (m ³)	(A/V)t	Ln
1	10	1013	0,251	21	2,66E-03	2,95E+01	0,00E+00
2	1800	20,0	0,075	20,60	2,61E-03	5,42E+03	1,22E+00
3	3600	0,280	0,0266	20,20	2,56E-03	1,11E+04	2,28E+00
4	5400	0,180	0,0098	19,80	2,51E-03	1,69E+04	3,34E+00
5	7200	0,140	0,0049	19,40	2,46E-03	2,30E+04	4,14E+00
6	9000	0,095	0,0034	19,00	2,41E-03	2,94E+04	4,61E+00
7	10800	0,080	0,0019	18,60	2,35E-03	3,60E+04	5,52E+00
8	12600	0,065	0,0010	18,20	2,30E-03	4,30E+04	7,82E+00
9	14400	0,055	0,0009	17,80	2,25E-03	5,02E+04	
10	16200	0,050	0,0009	17,40	2,20E-03	5,78E+04	
SOMA						2,15E+05	2,89E+01

Para se obter um gráfico linear comparando Ln contra (A/V)t eliminamos o primeiro ponto (amostra 1) e os dois últimos pontos (amostras 9 e 10) onde o mesmo se torna linear.

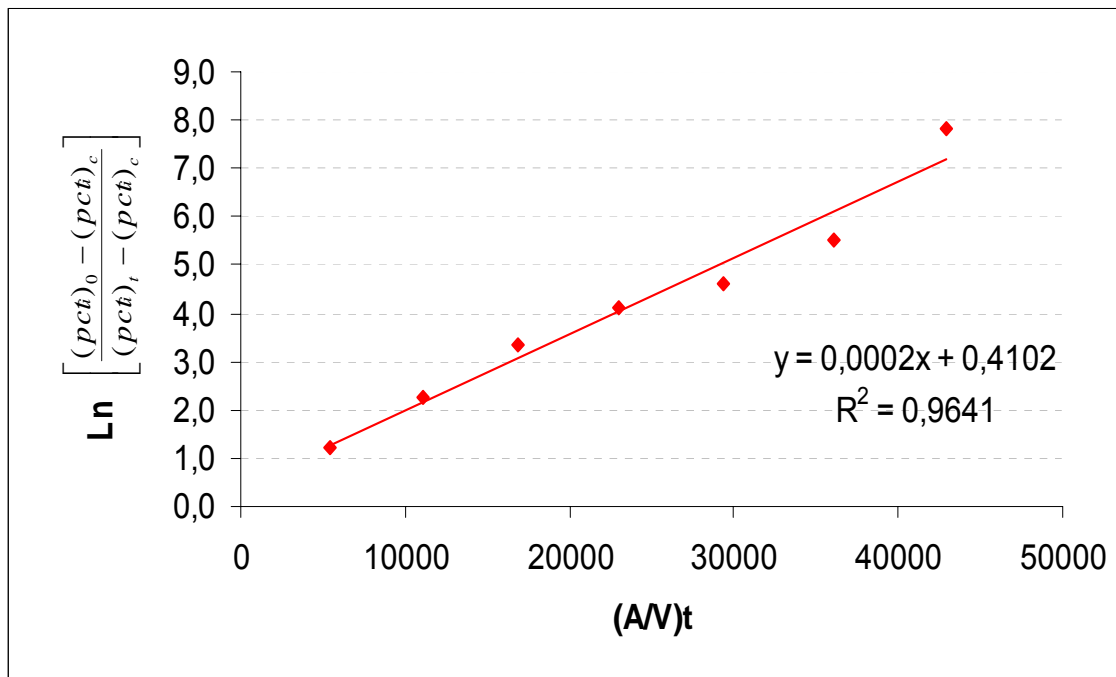


Figura 66: Coeficiente global de transferência de massa do Pb para cadinho de 21 kg a 1540°C partindo com atm de Ar.

Tabela 29: Valores experimentais (K_i) para Pb em cadinho de 40 kg a 1540°C partindo de atm de Ar.

Amostra	Tempo (s)	Pressão (mbar)	% Pb	CT (kg)	V (m ³)	(A/V)t	Ln
1	10	1013	0,2037	40,0	5,06E-03	6,20E+01	0,00E+00
2	1800	30,0	0,1434	39,6	5,01E-03	1,13E+04	3,73E-01
3	3600	1,000	0,0892	39,2	4,96E-03	2,28E+04	8,94E-01
4	5400	0,130	0,0525	38,8	4,91E-03	3,45E+04	1,51E+00
5	7200	0,060	0,0406	38,4	4,86E-03	4,65E+04	1,84E+00
6	9000	0,045	0,0337	38,0	4,81E-03	5,88E+04	2,10E+00
7	10800	0,032	0,0237	37,6	4,76E-03	7,13E+04	2,64E+00
8	12600	0,030	0,0146	37,2	4,71E-03	8,41E+04	3,72E+00
9	14400	0,027	0,0127	36,8	4,66E-03	9,71E+04	4,24E+00
10	16200	0,025	0,0099	36,4	4,61E-03	1,10E+05	
SOMA						4,26E+05	1,73E+01

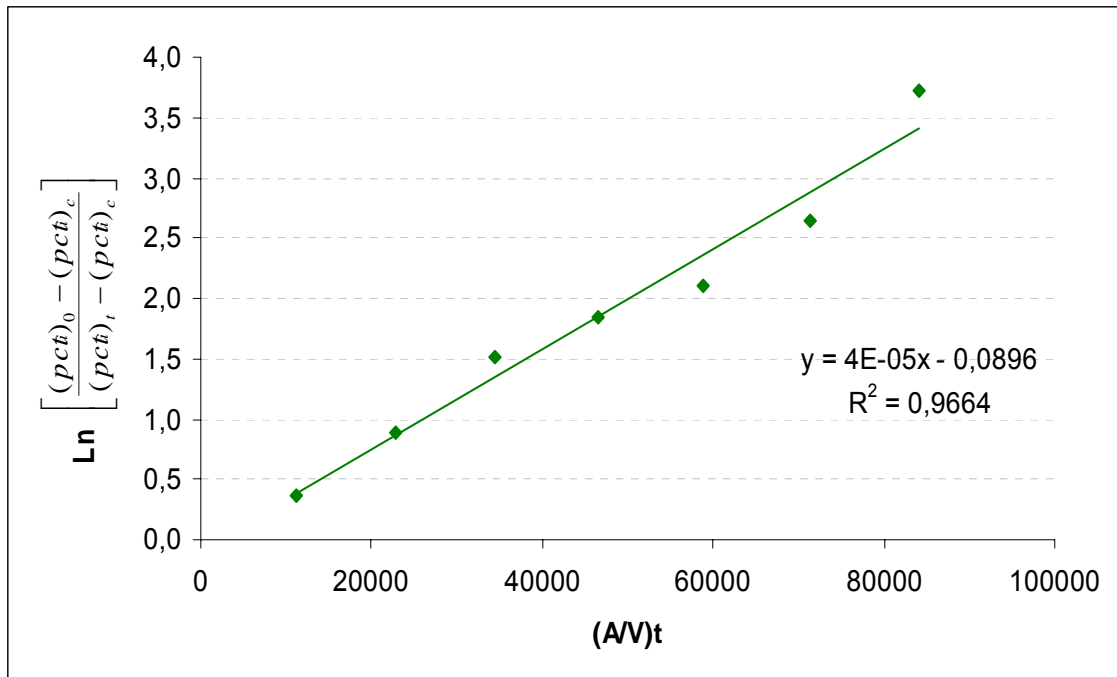


Figura 67: Coeficiente global de transferência de massa do Pb para cadinho de 40 kg a 1540°C partindo de atm de Ar.

Tabela 30: Valores experimentais (K_i) para Bi em cadinho de 21 kg a 1540°C partindo com atm de Ar.

Amostra	Tempo (s)	Pressão (mbar)	% Bi	CT (kg)	V (m ³)	(A/V)t	Ln
1	10	1013	0,1851	21	2,66E-03	2,95E+01	0,00E+00
2	1800	1,0	0,0811	20,6	2,61E-03	5,42E+03	8,78E-01
3	3600	0,1900	0,0228	20,2	2,56E-03	1,11E+04	2,43E+00
4	5400	0,0095	0,014	19,8	2,51E-03	1,69E+04	3,25E+00
5	7200	0,0085	0,0111	19,4	2,46E-03	2,30E+04	3,80E+00
6	9000	0,0070	0,0107	19,0	2,41E-03	2,94E+04	3,90E+00
7	10800	0,0055	0,01	18,6	2,35E-03	3,60E+04	4,12E+00
8	12600	0,0035	0,0094	18,2	2,30E-03	4,30E+04	4,35E+00
9	14400	0,0028	0,0087	17,8	2,25E-03	5,02E+04	4,71E+00
10	16200	0,0026	0,0071	17,4	2,20E-03	5,78E+04	
SOMA						2,15E+05	2,74E+01

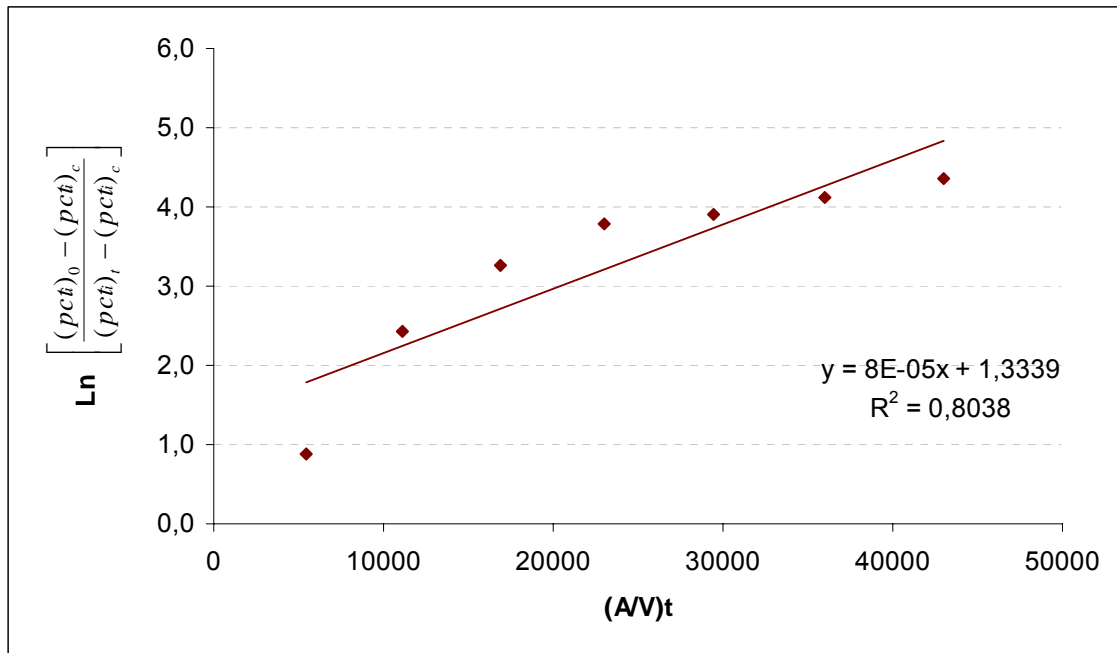


Figura 68: Coeficiente global de transferência de massa do Bi para cadinho de 21 kg a 1540°C partindo de atm de Ar.

Tabela 31: Valores experimentais (ki) com adição de 700 ppm de Pb partindo com atm de Ar para cadinho de 21 kg a 1540°C.

Amostra	Tempo (s)	Pressão (Mbar)	% Pb	CT (Kg)	V (m³)	(A/V)t	Ln
1	10	1013	0,0558	21	2,66E-03	2,95E+01	0,00E+00
2	1800	60,00	0,037	20,6	2,61E-03	5,42E+03	4,61E-01
3	3600	0,170	0,0318	20,2	2,56E-03	1,11E+04	6,38E-01
4	5400	0,090	0,0185	19,8	2,51E-03	1,69E+04	1,32E+00
5	7200	0,050	0,0061	19,4	2,46E-03	2,30E+04	3,75E+00
6	9000	0,040	0,006	19,0	2,41E-03	2,94E+04	3,83E+00
7	10800	0,00180	0,006	18,6	2,35E-03	3,60E+04	3,83E+00
8	12600	0,00120	0,0052	18,2	2,30E-03	4,30E+04	5,13E+00
9	14400	0,00085	0,005	17,8	2,25E-03	5,02E+04	6,23E+00
10	16200	0,00065	0,0049	17,4	2,20E-03	5,78E+04	
SOMA						2,15E+05	2,52E+01

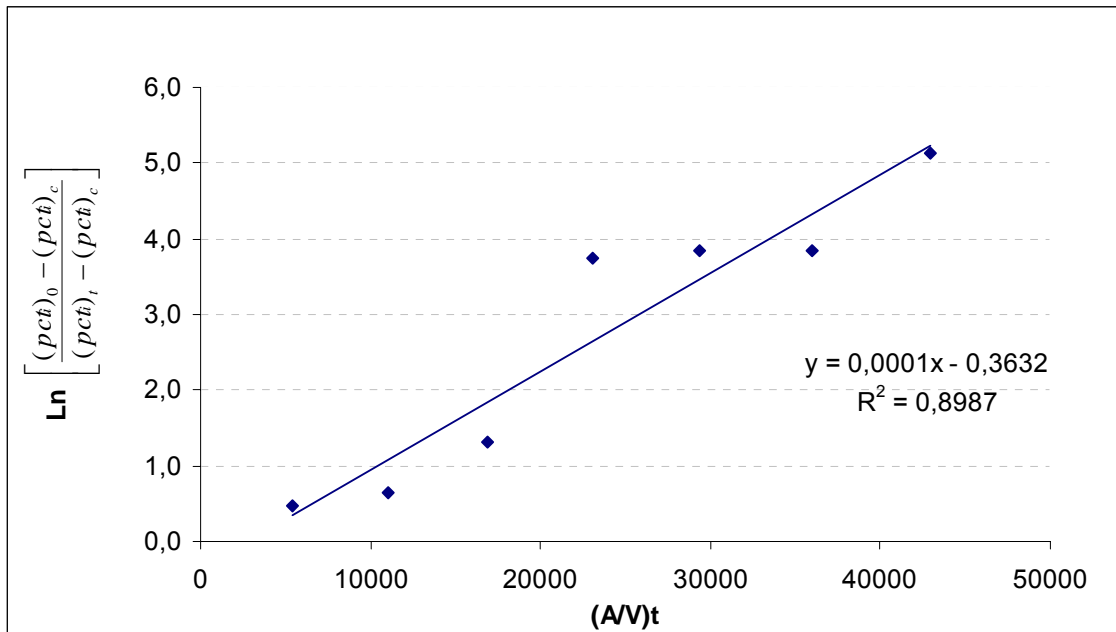


Figura 69: Coeficiente global de transferência de massa do Pb com adição de 700 ppm de Pb em cadinho de 21 kg a 1540°C partindo com atm de Ar.

Tabela 32: Valores experimentais (ki) com adição de 700 ppm de Pb partindo direto com vácuo para cadinho de 21 kg a 1540°C.

Amostra	Tempo (s)	Pressão (mbar)	% Pb	CT (kg)	V (m³)	(A/V)t	Ln
1	10	40	0,0168	21	2,66E-03	2,95E+01	0,00E+00
2	1800	0,11	0,0116	20,6	2,61E-03	5,42E+03	4,37E-01
3	3600	0,070	0,0066	20,2	2,56E-03	1,11E+04	1,18E+00
4	5400	0,045	0,0044	19,8	2,51E-03	1,69E+04	1,85E+00
5	7200	0,0017	0,0026	19,4	2,46E-03	2,30E+04	3,38E+00
6	9000	0,0011	0,0024	19,0	2,41E-03	2,94E+04	3,89E+00
7	10800	0,00090	0,0025	18,6	2,35E-03	3,60E+04	3,60E+00
8	12600	0,00070	0,0026	18,2	2,30E-03	4,30E+04	3,38E+00
9	14400	0,00060	0,0025	17,8	2,25E-03	5,02E+04	3,60E+00
10	16200	0,00050	0,0021	17,4	2,20E-03	5,78E+04	
SOMA						2,15E+05	2,13E+01

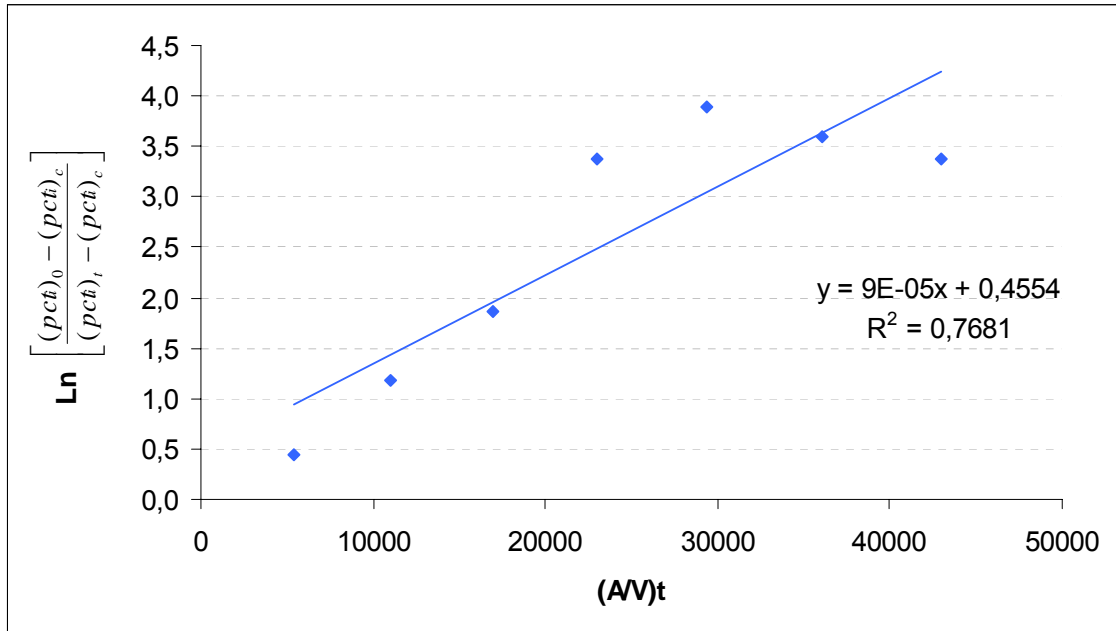


Figura 70: Coeficiente global de transferência de massa do Pb com adição de 700 ppm de Pb em cadinho de 21 kg a 1540°C partindo com vácuo inicial.

Tabela 33: Valores experimentais (ki) para Pb em cadinho de 21 kg a 1620°C partindo com atm de Ar.

Amostra	Tempo (s)	Pressão (mbar)	% Pb	CT (kg)	V (m ³)	(A/V)t	Ln
1	10	1013	0,1562	21	2,66E-03	2,95E+01	0,00E+00
2	1800	20,0	0,0876	20,6	2,61E-03	5,42E+03	6,15E-01
3	3600	0,200	0,0178	20,2	2,56E-03	1,11E+04	2,62E+00
4	5400	0,140	0,0111	19,8	2,51E-03	1,69E+04	3,57E+00
5	7200	0,100	0,0101	19,4	2,46E-03	2,30E+04	3,84E+00
6	9000	0,070	0,0099	19,0	2,41E-03	2,94E+04	3,91E+00
7	10800	0,055	0,0089	18,6	2,35E-03	3,60E+04	4,31E+00
8	12600	0,040	0,0076	18,2	2,30E-03	4,30E+04	5,36E+00
9	14400	0,034	0,0075	17,8	2,25E-03	5,02E+04	5,52E+00
10	16200	0,030	0,0069	17,4	2,20E-03	5,78E+04	
SOMA						2,15E+05	2,97E+01

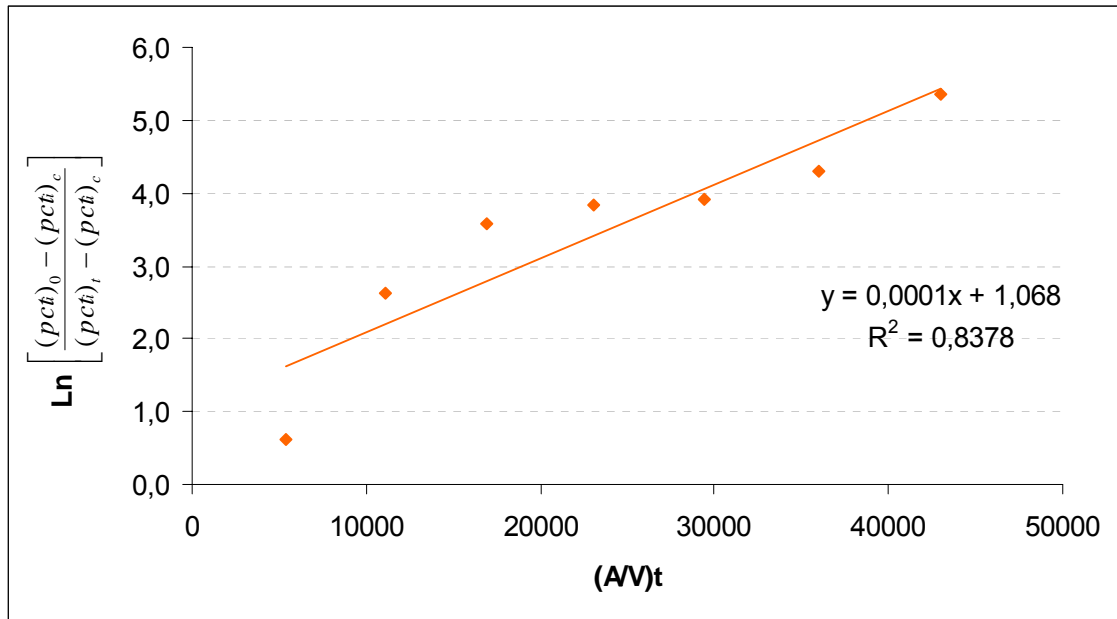


Figura 71: Coeficiente global de transferência de massa do Pb em cadinho de 21 kg a 1620°C partindo com atm de Ar.

Tabela 34: Valores experimentais (k_i) para Pb em cadinho de 21 kg a 1460°C partindo com atm de Ar.

Amostra	Tempo (s)	Pressão (mbar)	% Pb	CT (kg)	V (m ³)	(AV)t	Ln
1	10	1013	0,2924	21	2,66E-03	2,95E+01	0,00E+00
2	1800	40,0	0,2490	20,6	2,61E-03	5,42E+03	1,63E-01
3	3600	10,0	0,1456	20,2	2,56E-03	1,11E+04	7,10E-01
4	5400	0,170	0,0486	19,8	2,51E-03	1,69E+04	1,86E+00
5	7200		0,0298*	19,4	2,46E-03	2,30E+04	2,40E+00
6	9000	0,038	0,0111	19,0	2,41E-03	2,94E+04	3,66E+00
7	10800		0,0083*	18,6	2,35E-03	3,60E+04	4,14E+00
8	12600	0,026	0,0056	18,2	2,30E-03	4,30E+04	5,02E+00
9	14400		0,0046*	17,8	2,25E-03	5,02E+04	5,77E+00
10	16200	0,023	0,0037	17,4	2,20E-03	5,78E+04	
SOMA						2,15E+05	2,37E+01

* Valores interpolados

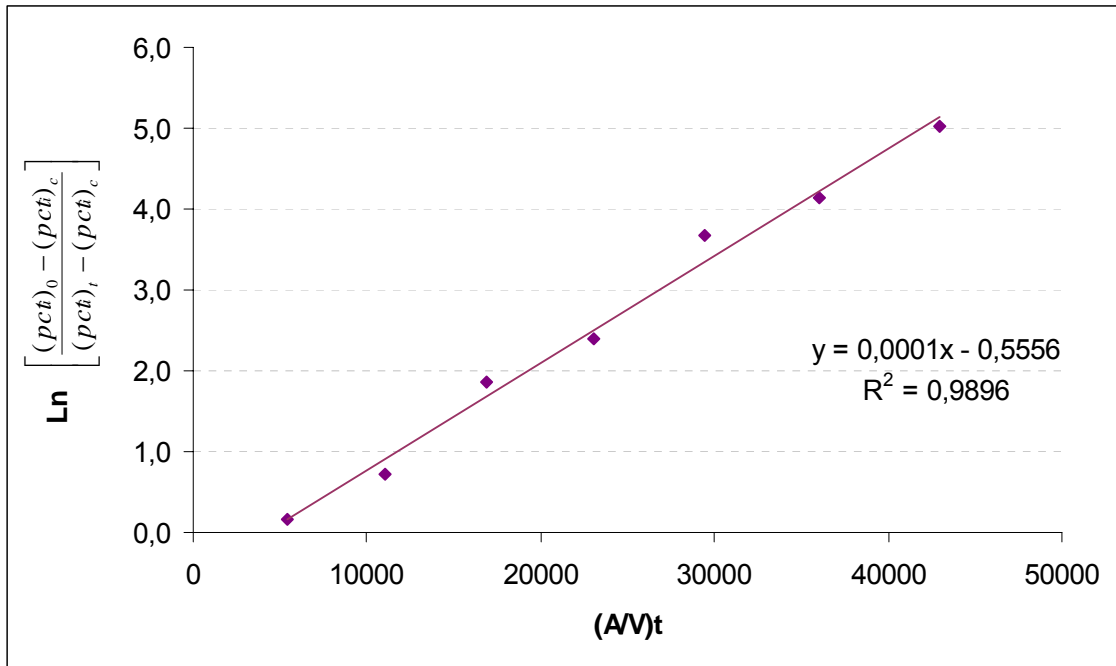


Figura 72: Coeficiente global de transferência de massa em cadinho de 21 kg a 1460°C partindo com atm de Ar.

Tabela 35: Valores experimentais (ki) para Pb e Bi fundidos juntos, porém avaliando o comportamento do Pb em cadinho de 21 kg a 1540°C partindo com atm de Ar.

Amostra	Tempo (s)	Pressão (mbar)	% Pb	CT (kg)	V (m ³)	(A/V)t	Ln
1	10	1013	0,2378	21	2,66E-03	2,95E+01	0,00E+00
2	1800	20,0	0,1317	20,6	2,61E-03	5,42E+03	6,01E-01
3	3600	0,150	0,0366	20,2	2,56E-03	1,11E+04	1,94E+00
4	5400	0,080	0,0146	19,8	2,51E-03	1,69E+04	2,99E+00
5	7200	0,055	0,0072	19,4	2,46E-03	2,30E+04	3,98E+00
6	9000	0,030	0,0058	19,0	2,41E-03	2,94E+04	4,36E+00
7	10800	0,028	0,0043	18,6	2,35E-03	3,60E+04	5,05E+00
8	12600	0,024	0,0043	18,2	2,30E-03	4,30E+04	5,05E+00
9	14400	0,020	0,0028	17,8	2,25E-03	5,02E+04	
10	16200	0,020	0,0028	17,4	2,20E-03	5,78E+04	
SOMA						2,15E+05	2,40E+01

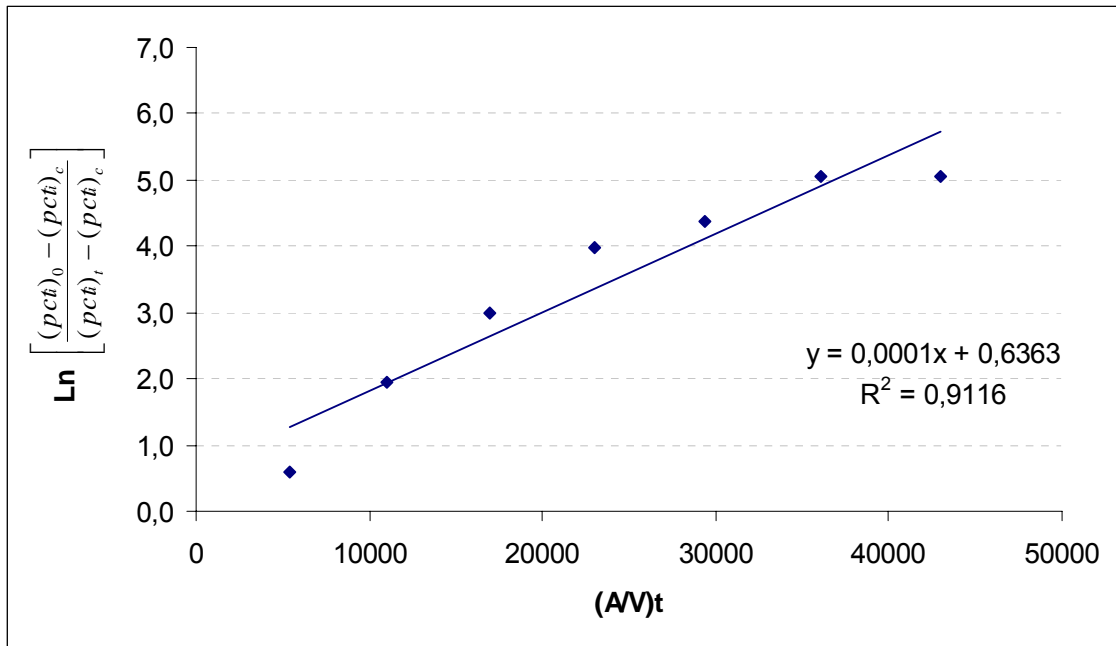


Figura 73: Coeficiente global de transferência de massa do Pb e Bi fundidos juntos, porém avaliando o comportamento do Pb em cadinho de 21 kg a 1540°C partindo com atm de Ar

Tabela 36: Valores experimentais (ki) para Pb e Bi fundidos juntos, porém avaliando o comportamento do Bi em cadinho de 21 kg a 1540°C partindo de atm de Ar.

Amostra	Tempo (s)	Pressão (mbar)	% Bi	CT (kg)	V (m ³)	(AV)t	Ln
1	10	1013	0,1397	21	2,66E-03	2,95E+01	0,00E+00
2	1800	20,0	0,0696	20,6	2,61E-03	5,42E+03	9,13E-01
3	3600	0,150	0,0308	20,2	2,56E-03	1,11E+04	2,66E+00
4	5400	0,080	0,0241	19,8	2,51E-03	1,69E+04	4,36E+00
5	7200	0,055	0,0241	19,4	2,46E-03	2,30E+04	4,36E+00
6	9000	0,030	0,0236	19,0	2,41E-03	2,94E+04	4,76E+00
7	10800	0,028	0,0234	18,6	2,35E-03	3,60E+04	4,99E+00
8	12600	0,024	0,0230	18,2	2,30E-03	4,30E+04	5,68E+00
9	14400	0,020	0,0228	17,8	2,25E-03	5,02E+04	6,37E+00
10	16200	0,020	0,0226	17,4	2,20E-03	5,78E+04	
SOMA						2,15E+05	3,41E+01

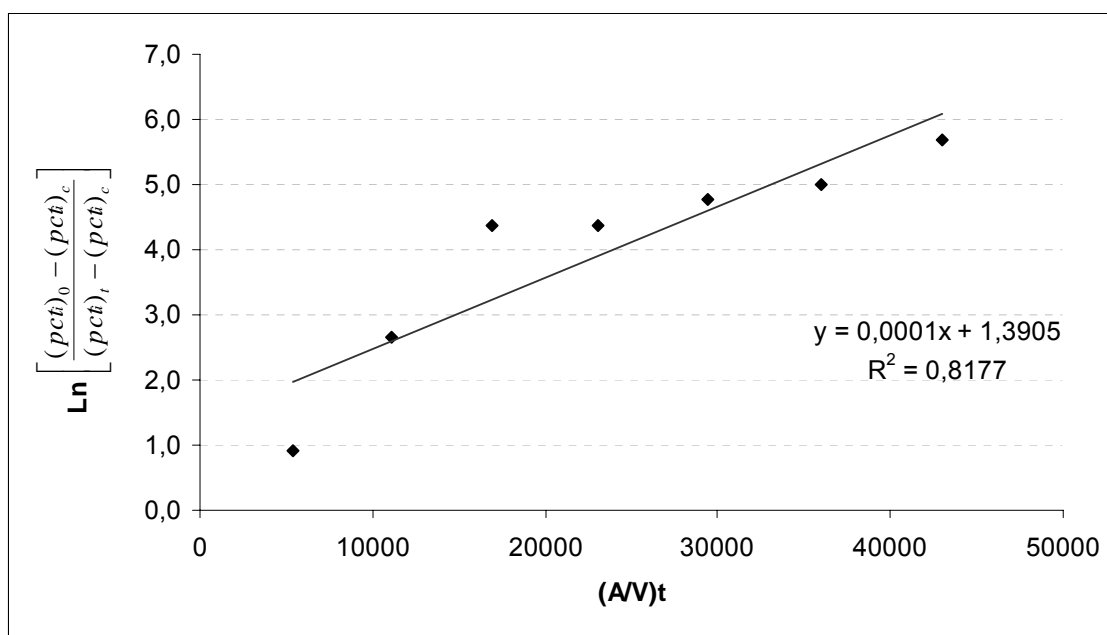


Figura 74: Coeficiente global de transferência de massa do Pb e Bi fundidos juntos, porém avaliando o comportamento do Bi em cadinho de 21 kg a 1540°C partindo de atm de Ar.

Tabela 37: Valores experimentais (ki) para Pb com adição de 100 ppm de Pb em cadinho de 21 kg a 1540°C partindo com vácuo direto.

Amostra	Tempo (s)	Pressão (mbar)	% Pb	CT (kg)	V (m ³)	(AV)t	Ln
1	10	0,18	0,0096	21	2,66E-03	2,95E+01	0,00E+00
2	1800	0,08	0,0095	20,6	2,61E-03	5,42E+03	1,57E-02
3	3600	0,045	0,0076	20,2	2,56E-03	1,11E+04	3,75E-01
4	5400	0,002	0,0066	19,8	2,51E-03	1,69E+04	6,33E-01
5	7200	0,0013	0,0053	19,4	2,46E-03	2,30E+04	1,11E+00
6	9000	0,0010	0,0050	19,0	2,41E-03	2,94E+04	1,27E+00
7	10800	0,00080	0,0050	18,6	2,35E-03	3,60E+04	1,27E+00
8	12600	0,00070	0,0038	18,2	2,30E-03	4,30E+04	2,37E+00
9	14400	0,00065	0,0033	17,8	2,25E-03	5,02E+04	4,16E+00
10	16200	0,00070	0,0032	17,4	2,20E-03	5,78E+04	
SOMA						2,15E+05	1,12E+01

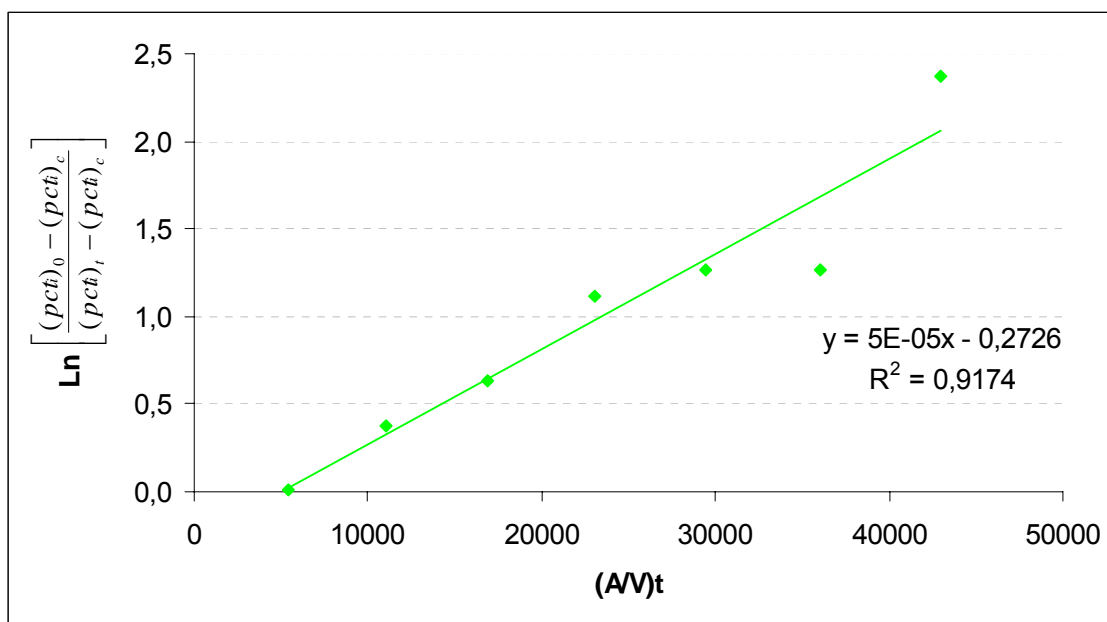


Figura 75: Coeficiente global de transferência de massa do Pb com adição de 100 ppm de Pb em cadinho de 21 kg a 1540°C partindo com vácuo direto.

As tabelas 38 à 43 representam novos experimentos realizados após substituição das bombas de vácuo.

Tabela 38: Valores experimentais (ki) com adição de 1500 ppm de Pb em cadinho de 21 kg a 1540°C partindo de atm de Ar e utilizando bombas de vácuo novas.

Amostra	Tempo (s)	Pressão (mbar)	% Pb	CT (kg)	V (m ³)	(A/V)t	Ln
1	10	1013	0,1413	21	2,66E-03	2,95E+01	0,00
2	1800	20	0,0502	20,6	2,61E-03	5,42E+03	1,04
3	3600	0,28	0,0134	20,2	2,56E-03	1,11E+04	2,37
4	5400	0,18	0,0021	19,8	2,51E-03	1,69E+04	4,31
5	7200	0,14	0,0009	19,4	2,46E-03	2,30E+04	5,31
6	9000	0,095	0,0006	19,0	2,41E-03	2,94E+04	5,87
7	10800	0,08	0,0005	18,6	2,35E-03	3,60E+04	6,15
8	12600	0,065	0,0004	18,2	2,30E-03	4,30E+04	6,56
9	14400	0,055	0,0002	17,8	2,25E-03	5,02E+04	9,55
10	16200	0,05	0,0002	17,4	2,20E-03	5,78E+04	
SOMA						2,15E+05	41,15

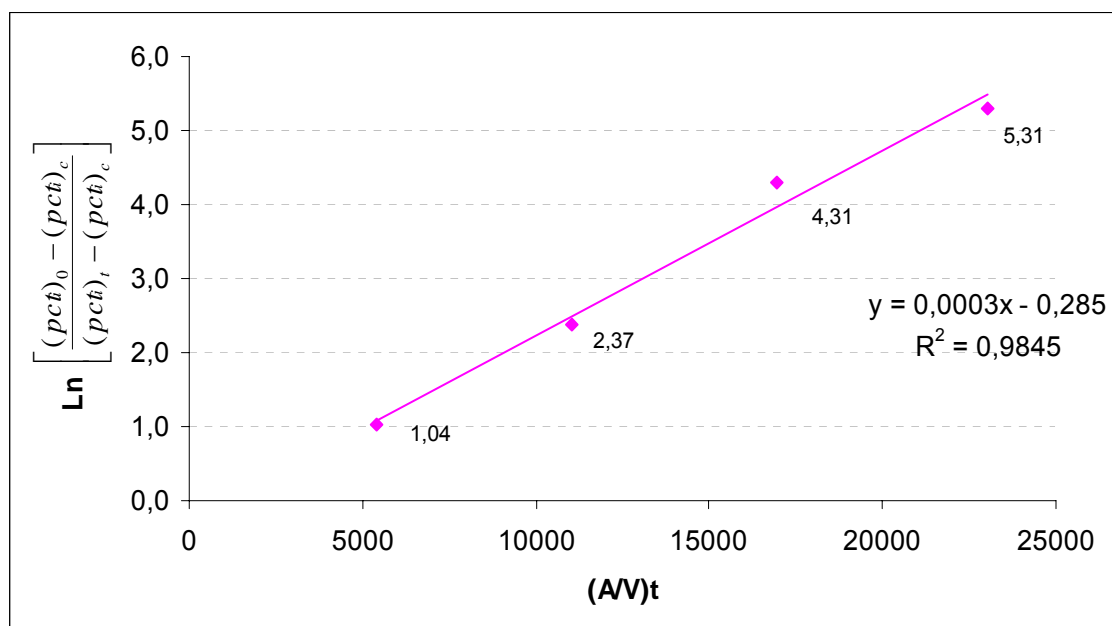


Figura 76: Coeficiente global de transferência de massa do Pb com adição de 1500 ppm de Pb em cadinho de 21 kg a 1540°C partindo de atm de Ar e utilizando bombas de vácuo novas.

Tabela 39: Valores experimentais (*ki*) com adição de 1500 ppm de Pb em cadinho de 21 kg a 1460°C partindo de atm de Ar e utilizando bombas de vácuo novas.

Amostra	Tempo (s)	Pressão (mbar)	% Pb	CT (kg)	V (m ³)	(AV)t	Ln
1	10	1013	0,1477	21	2,66E-03	2,95E+01	0,00
2	1800	20	0,1063	20,6	2,61E-03	5,42E+03	0,33
3	3600	0,28	0,0203	20,2	2,56E-03	1,11E+04	1,99
4	5400	0,18	0,0081	19,8	2,51E-03	1,69E+04	2,93
5	7200	0,14	0,0048	19,4	2,46E-03	2,30E+04	3,47
6	9000	0,095	0,0014	19,0	2,41E-03	2,94E+04	4,81
7	10800	0,08	0,0006	18,6	2,35E-03	3,60E+04	5,91
8	12600	0,065	0,0003	18,2	2,30E-03	4,30E+04	7,30
9	14400	0,055	0,0002	17,8	2,25E-03	5,02E+04	9,60
10	16200	0,05	0,0002	17,4	2,20E-03	5,78E+04	
SOMA						2,15E+05	36,33

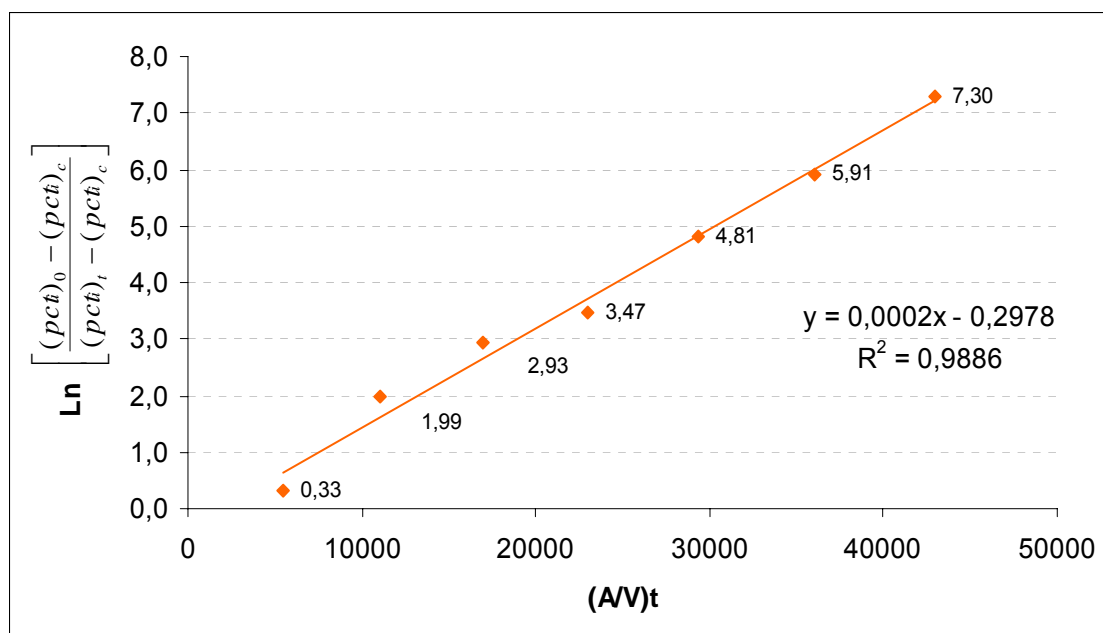


Figura 77: Coeficiente global de transferência de massa do Pb com adição de 1500 ppm de Pb em cadinho de 21 kg a 1460°C partindo de atm de Ar e utilizando bombas de vácuo novas.

Tabela 40: Valores experimentais (ki) com adição de 1500 ppm de Pb em cadinho de 21 kg a 1620°C partindo de atm de Ar e utilizando bombas de vácuo novas.

Amostra	Tempo (s)	Pressão (mbar)	% Pb	CT (kg)	V (m ³)	(A/V)t	Ln
1	10	1013	0,1338	21	2,66E-03	2,95E+01	0,00
2	1800	20	0,0532	20,6	2,61E-03	5,42E+03	0,93
3	3600	0,28	0,0101	20,2	2,56E-03	1,11E+04	2,61
4	5400	0,18	0,0011	19,8	2,51E-03	1,69E+04	5,12
5	7200	0,14	0,0006	19,4	2,46E-03	2,30E+04	6,10
6	9000	0,095	0,0006	19,0	2,41E-03	2,94E+04	6,10
7	10800	0,08	0,0005	18,6	2,35E-03	3,60E+04	6,50
8	12600	0,065	0,0005	18,2	2,30E-03	4,30E+04	6,50
9	14400	0,055	0,0003	17,8	2,25E-03	5,02E+04	9,50
10	16200	0,05	0,0003	17,4	2,20E-03	5,78E+04	
SOMA						2,15E+05	43,36

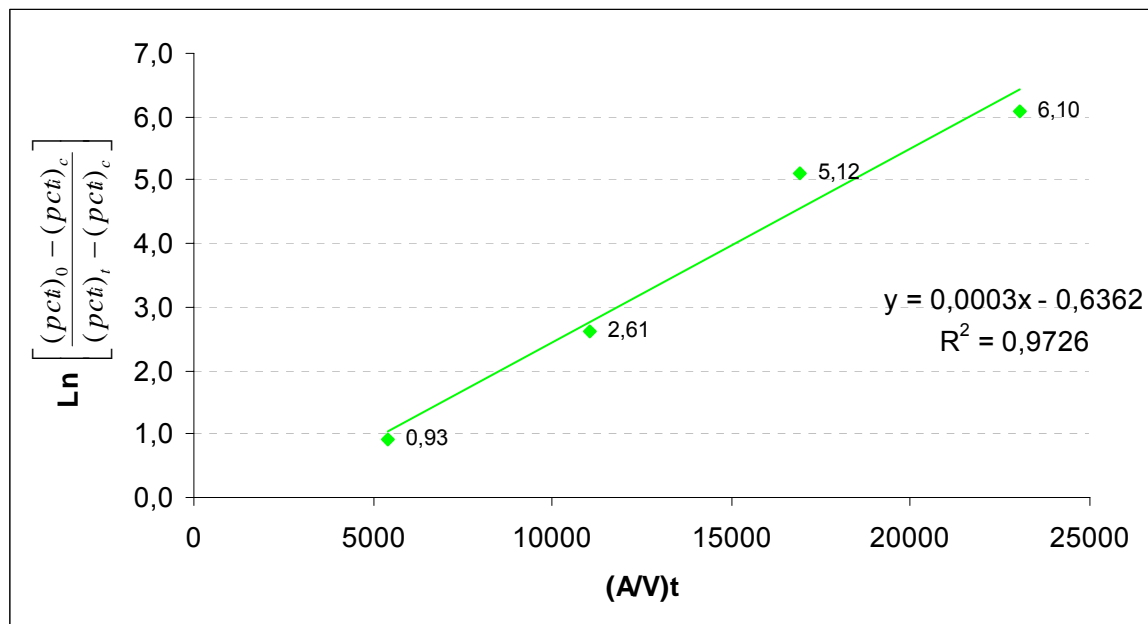


Figura 78: Coeficiente global de transferência de massa do Pb com adição de 1500 ppm de Pb em cadinho de 21 kg a 1620°C partindo de atm de Ar e utilizando bombas de vácuo novas.

Tabela 41: Valores experimentais (k_i) com adição de 50 ppm de Pb em cadinho de 21 kg a 1540°C partindo de atm de Ar e utilizando bombas de vácuo novas.

Amostra	Tempo (s)	Pressão (mbar)	% Pb	CT (kg)	V (m ³)	(AV)t	Ln
1	10	1013	0,004	21	2,66E-03	2,95E+01	0,00
2	1800	20	0,0007	20,6	2,61E-03	5,42E+03	1,87
3	3600	0,28	0,0001	20,2	2,56E-03	1,11E+04	8,27
4	5400	0,18	0,0001	19,8	2,51E-03	1,69E+04	8,27
5	7200	0,14	0,0001	19,4	2,46E-03	2,30E+04	8,27
6	9000	0,095	0,0001	19,0	2,41E-03	2,94E+04	8,27
7	10800	0,08	0,0001	18,6	2,35E-03	3,60E+04	8,27
8	12600	0,065	0,0001	18,2	2,30E-03	4,30E+04	8,27
9	14400	0,055	0,0001	17,8	2,25E-03	5,02E+04	8,27
10	16200	0,05	0,0001	17,4	2,20E-03	5,78E+04	
SOMA						2,15E+05	59,75

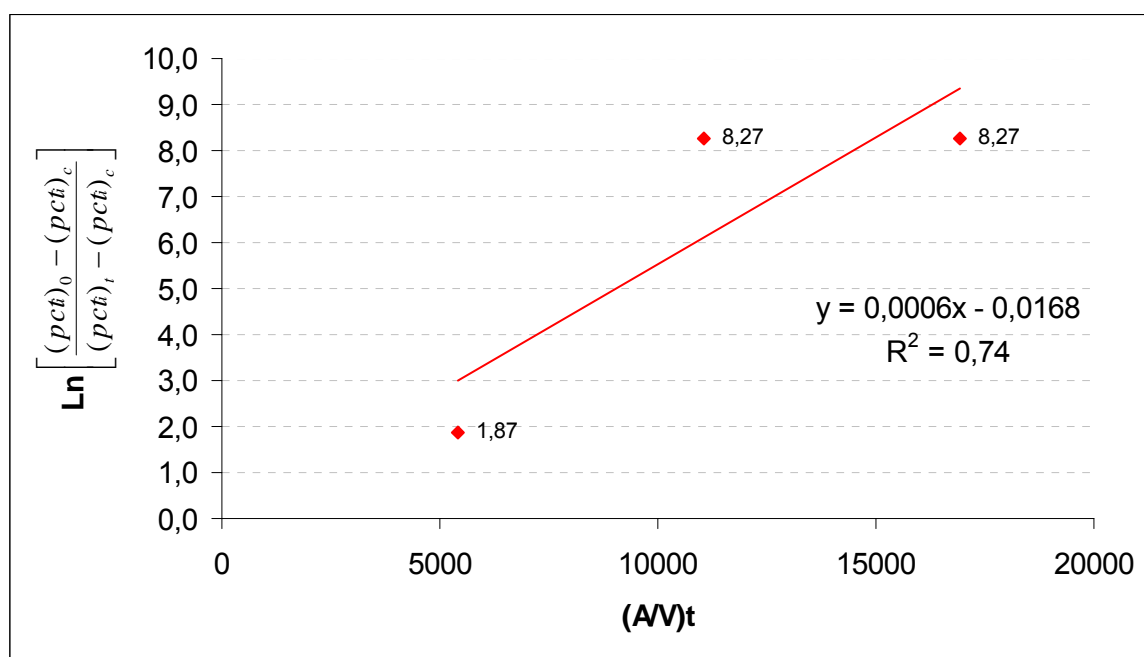


Figura 79: Coeficiente global de transferência de massa do Pb com adição de 50 ppm de Pb em cadinho de 21 kg a 1540°C partindo de atm de Ar e utilizando bombas de vácuo novas.

Tabela 42: Valores experimentais (k_i) com adição de 50 ppm de Pb em cadinho de 21 kg a 1460°C partindo de atm de Ar e utilizando bombas de vácuo novas.

Amostra	Tempo (s)	Pressão (mbar)	% Pb	CT (kg)	V (m ³)	(AV)t	Ln
1	10	1013	0,0022	21	2,66E-03	2,95E+01	0,00
2	1800	20	0,0009	20,6	2,61E-03	5,42E+03	0,96
3	3600	0,28	0,0003	20,2	2,56E-03	1,11E+04	2,35
4	5400	0,18	0,0001	19,8	2,51E-03	1,69E+04	7,65
5	7200	0,14	0,0001	19,4	2,46E-03	2,30E+04	7,65
6	9000	0,095	0,0001	19,0	2,41E-03	2,94E+04	7,65
7	10800	0,08	0,0001	18,6	2,35E-03	3,60E+04	7,65
8	12600	0,065	0,0001	18,2	2,30E-03	4,30E+04	7,65
9	14400	0,055	0,0001	17,8	2,25E-03	5,02E+04	7,65
10	16200	0,05	0,0001	17,4	2,20E-03	5,78E+04	
SOMA						2,15E+05	49,21

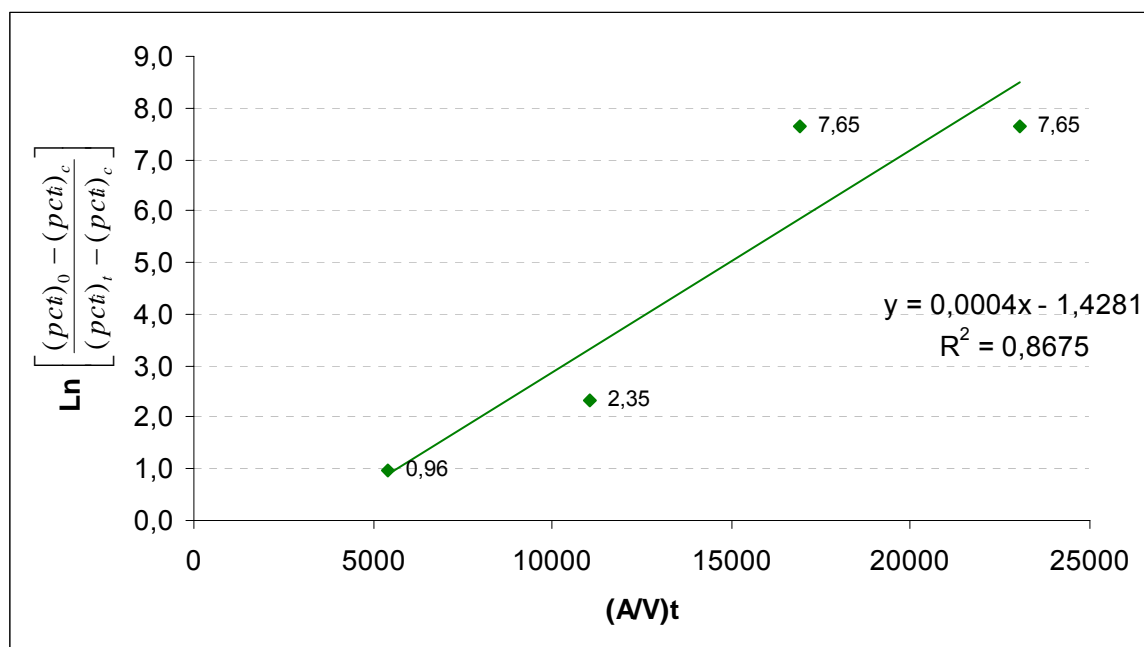


Figura 80: Coeficiente global de transferência de massa do Pb com adição de 50 ppm de Pb em cadinho de 21 kg a 1460°C partindo de atm de Ar e utilizando bombas de vácuo novas

Tabela 43: Valores experimentais (ki) com adição de 50 ppm de Pb em cadinho de 21 kg a 1620°C partindo de atm de Ar e utilizando bombas de vácuo novas.

Amostra	Tempo (s)	Pressão (mbar)	% Pb	CT (kg)	V (m ³)	(A/V)t	Ln
1	10	1013	0,0028	21	2,66E-03	2,95E+01	0,00
2	1800	20	0,0006	20,6	2,61E-03	5,42E+03	1,68
3	3600	0,28	0,0001	20,2	2,56E-03	1,11E+04	7,90
4	5400	0,18	0,0001	19,8	2,51E-03	1,69E+04	7,90
5	7200	0,14	0,0001	19,4	2,46E-03	2,30E+04	7,90
6	9000	0,095	0,0001	19,0	2,41E-03	2,94E+04	7,90
7	10800	0,08	0,0001	18,6	2,35E-03	3,60E+04	7,90
8	12600	0,065	0,0001	18,2	2,30E-03	4,30E+04	7,90
9	14400	0,055	0,0001	17,8	2,25E-03	5,02E+04	7,90
10	16200	0,05	0,0001	17,4	2,20E-03	5,78E+04	
SOMA						2,15E+05	56,99

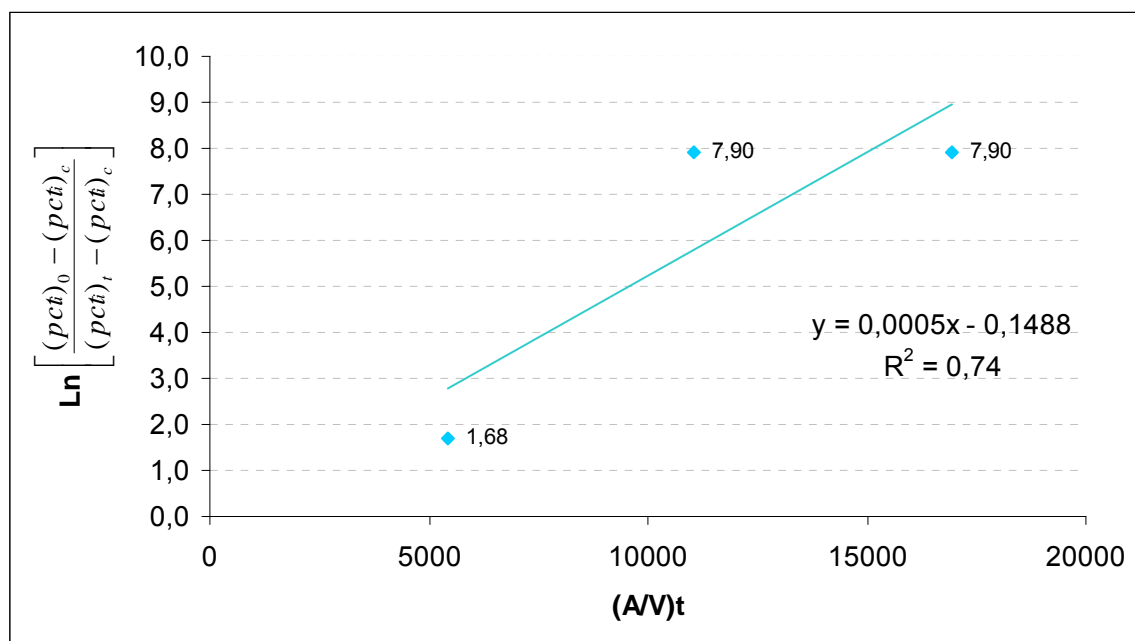


Figura 81: Coeficiente global de transferência de massa do Pb com adição de 50 ppm de Pb em cadinho de 21 kg a 1620°C partindo de atm de Ar e utilizando bombas de vácuo novas

Com posse de todos os dados, montou-se a tabela 44 para relacionarmos os diferentes coeficientes de transferência de massa e tirarmos algumas conclusões dessa parte experimental.

Tabela 44: Cálculo (k_i e R^2) para todos experimentos.

Especificação	k_i ($m.s^{-1}$)	R^2
Coeficiente global de transferência de massa do Pb para cadinho de 21 kg e T = 1540°C	2,00E-04	0,9641
Coeficiente global de transferência de massa do Pb para cadinho de 40 kg e T = 1540°C	4,06E-05	0,9664
Coeficiente global de transferência de massa do Pb para cadinho de 21 kg e T = 1540°C	2,00E-04	0,9641
Coeficiente global de transferência de massa do Bi para cadinho de 21 kg e T = 1540°C	8,00E-05	0,8038
Coeficiente global de transferência de massa do Pb para 1 atm de Argônio	1,00E-04	0,8987
Coeficiente global de transferência de massa do Pb para Vácuo inicial	9,00E-05	0,7681
Coeficiente global de transferência de massa do Pb para T=1620°C	1,00E-04	0,8378

Coeficiente global de transferência de massa do Pb para T=1460°C	1,00E-04	0,9896
Coeficiente global de transferência de massa do Pb e Bi, analisando Pb.	1,00E-04	0,9116
Coeficiente global de transferência de massa do Pb e Bi, analisando Bi.	1,00E-04	0,8177
Coeficiente global de transferência de massa do Pb em teor baixo.	5,00E-05	0,9174
Coeficiente global de transferência de massa para teores altos de Pb em cadinho de 21 kg e T = 1540°C utilizando bombas de vácuo novas.	3,00E-04	0,9845
Coeficiente global de transferência de massa para teores altos de Pb em cadinho de 21 kg e T = 1460°C utilizando bombas de vácuo novas.	2,00E-04	0,9886
Coeficiente global de transferência de massa para teores altos de Pb em cadinho de 21 kg e T = 1620°C utilizando bombas de vácuo novas.	3,00E-04	0,9726
Coeficiente global de transferência de massa para teores baixos de Pb em cadinho de 21 kg e T = 1540°C utilizando bombas de vácuo novas.	6,00E-04	0,74
Coeficiente global de transferência de massa para teores baixos de Pb em cadinho de 21 kg e T = 1460°C utilizando bombas de vácuo novas.	4,00E-04	0,8675
Coeficiente global de transferência de massa para teores baixos de Pb em cadinho de 21 kg e T = 1620°C utilizando bombas de vácuo novas.	5,00E-04	0,74

3.2.4 Energia de Ativação

Podemos obter a energia de ativação dos gráficos originários das tabelas 28, 33 e 34, utilizando a equação da reta. Com isso elaboramos um gráfico no qual obtivemos a energia de ativação.

Tabela 45: Energia de ativação variando a temperatura para teores altos de Pb em cadinho de 21 kg utilizando bombas de vácuo antigas.

k	$T (K)$	$\ln (K)$	$1/T$
3,00E-04	1893	-8,11173	5,28E-04
2,00E-04	1813	-8,51719	5,52E-04
1,00E-04	1733	-9,21034	5,77E-04

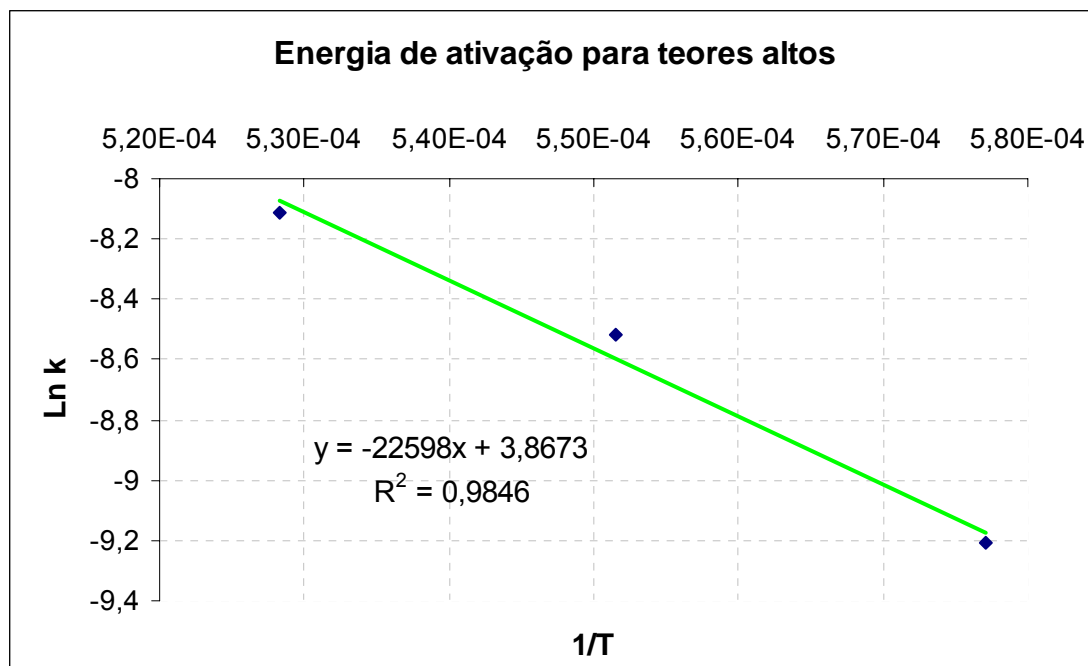


Figura 82: Energia de ativação variando a temperatura para teores altos de Pb em cadinho de 21 kg utilizando bombas de vácuo antigas.

Aplicando a fórmula $\alpha = -\frac{Q}{R}$ obtemos: (19)

$$Q = -(-22598 \times 8,31)$$

$$Q = 187789,38 \text{ J/mol.K}$$

Na seqüência, extraindo valores das tabelas 38, 39 e 40 no que se refere aos teores altos de Pb e bombas de vácuo novas, obtemos um novo gráfico de energia de ativação como observado na tabela 46, figura 83.

Tabela 46: Energia de ativação variando a temperatura para teores altos de Pb em cadinho de 21 kg utilizando bombas de vácuo novas.

k	T (K)	Ln (K)	$1/T$
3,00E-04	1893	-8,11173	5,28E-04
3,00E-04	1813	-8,11173	5,52E-04
2,00E-04	1733	-8,51719	5,77E-04

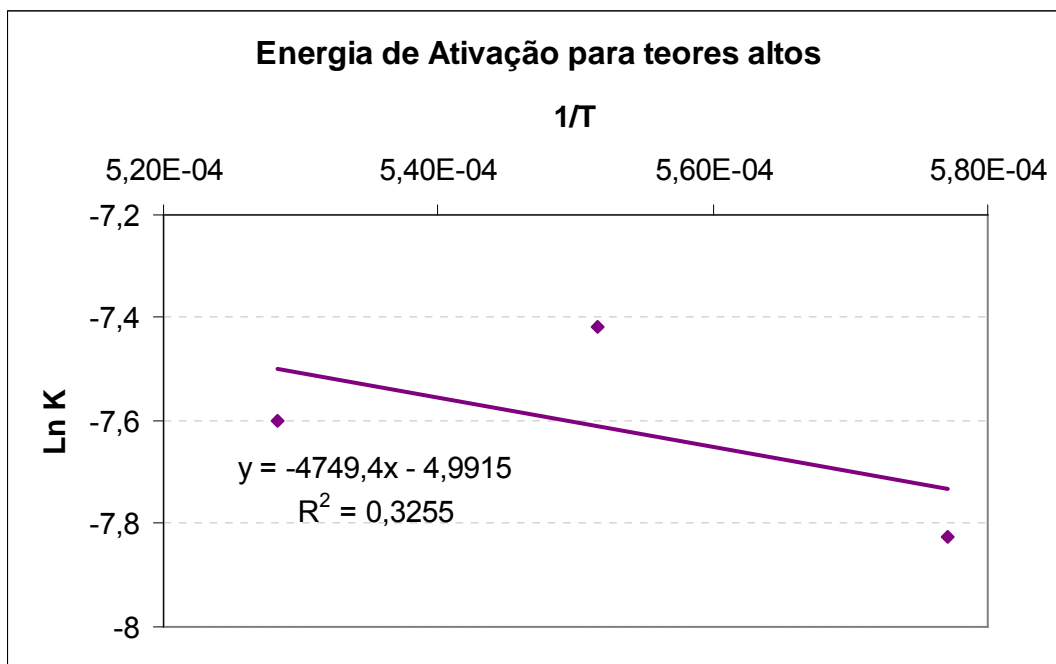


Figura 83: Energia de ativação variando a temperatura para teores altos de Pb em cadinho de 21 kg utilizando bombas de vácuo novas.

Aplicando a fórmula 19, obtemos:

$$Q = -(-8430,3 \times 8,31)$$

$$Q = 70055,79 \text{ J / mol.K}$$

Extraindo valores das tabelas 41, 42 e 43 no que se refere aos teores baixos de Pb e bombas de vácuo novas, obtemos um novo gráfico de energia de ativação como observado na tabela 47, figura 84.

Tabela 47: Energia de ativação variando a temperatura para teores baixos de Pb em cadinho de 21 kg utilizando bombas de vácuo novas.

k	T (K)	$\text{Ln}(K)$	$1/T$
5,00E-04	1893	-7,6009	5,28E-04
6,00E-04	1813	-7,41858	5,52E-04
4,00E-04	1733	-7,82405	5,77E-04

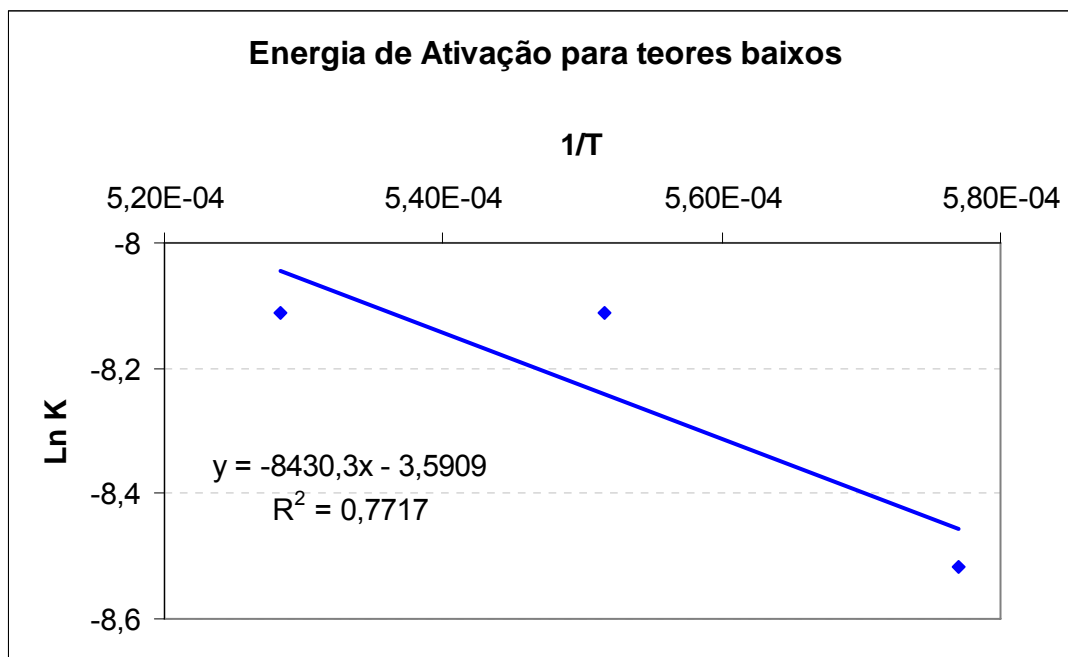


Figura 84: Demonstração da energia de ativação variando a temperatura para teores baixos de Pb em cadinho de 21 kg utilizando bombas de vácuo novas

Aplicando a fórmula 19, obtemos:

$$Q = -(-4749,4 \times 8,31)$$

$$Q = 39467,51 \text{ J / mol.K}$$

Os resultados de energia de ativação obtidos com as primeiras experiências efetuadas, antes das trocas das bombas, apresentaram alto valor (~ 188 kJ/mol), ao passo que após a troca das bombas os resultados de energia de ativação foram de 70 kJ/mol para baixos teores de Pb e ~ 40 kJ/mol para altos teores de Pb. Estes últimos valores são compatíveis com processos controlados por transporte de massa e/ou evaporação. O alto valor da energia de ativação obtido antes da troca das bombas pode ter sido afetado por fenômeno ocorrido na primeira experiência com temperatura mais baixa (1460°C), na qual ocorreu “boil” no banho, afetando todo processo.

4 – CONCLUSÃO

Os resultados experimentais mostraram que o Pb se volatiliza mais rapidamente sobre o Bi.

Quanto menor a relação área da interface líquido-gás/volume do banho, maior a remoção de Pb.

Aumentando a temperatura, aumenta a velocidade de remoção do Pb.

A prática de remoção mais eficiente consiste em aplicar vácuo desde o período de aquecimento ao invés de somente após a temperatura ser atingida.

A presença simultânea de Pb e Bi no níquel faz com que a remoção dos mesmos seja mais lenta que quando apenas um dos solventes está presente.

De acordo com os resultados experimentais, podemos afirmar que a limpeza do sistema é fator predominante na cinética de remoção dos solutos em questão.

A etapa de remoção do Pb correspondente à transferência do soluto através do metal para a interface metal-gás apresenta resultados teóricos da mesma ordem de grandeza dos obtidos na prática, sendo assim, este mecanismo não pode ser descartado como influente na velocidade global.

A etapa de remoção do Pb correspondente à evaporação na interface apresenta resultados teóricos inferiores aos obtidos na prática, o que não permite descartar esta etapa como controladoras.

Como esta pressão está acima da grande maioria das pressões reais, pode-se considerar que transporte na fase gasosa não é controladora da reação.

Considerando os valores de energia de ativação, compatíveis com transporte de massa, os valores calculados dos coeficientes cinéticos para cada etapa e ainda

que, existem indicações de que a diminuição da relação A/V favorece a remoção de Pb, pode-se afirmar que o processo é controlado principalmente pelo transporte de massa de Pb no banho líquido, com menor participação da evaporação na interface.

5 – BIBLIOGRAFIA

- [1] SIMS, C. T.; STOLOFF, N. S.; HAGEL, W. C. **Superalloys II: High-temperature materials for aerospace and industrial power.** New York: Wiley Interscience, 1987. 615p.
- [2] ROHN, W. Jr. The reduction of shrinkage cavities and vacuum melting. **Journal of Institute of Metals.** v.42. p.203-219, 1929.
- [3] TIEN, J. K.; CAULFIELD, T. **Superalloys, Supercomposites and Superceramics.** New York: Academic Press, Inc. 1989. 755p.
- [4] SIMS, C. T.; HAGEL, W. C. **The Superalloys: Vital high temperature gas turbine materials for aerospace and industrial power.** New York: John Wiley & Sons, 1972, 614 p.
- [5] MCLEAN, M. **Directionally Solidified Materials for High Temperature Service.** London: Maney, 1983, 337p.
- [6] ESTON, N. E. **Turbinas a gás.** Apostila distribuída no curso de combustão Industrial. Instituto de Pesquisas tecnológicas/Unicamp, 1994, 100 p.
- [7] CROOK, P. Corrosion Resistent NickelAlloys - Part 2. **Advanced Materials and processes.** p.31-33. July 2007.
- [8] JENISK, Richard A.; KENNED, Richard L. **Nickel base superalloy designed for aerospace. Advanced Materials & processes.** p.19-22. Dec. 2006.
- [9] ZHAO K., MA Y. H., LOU L.H. and HU Z. Q. Microstructure evolution of conventionally cast nickel base superalloy. **Materials Science and Technology**, v. 24, n.10, p.1245-1249. 2008.
- [10] BROMLEY, A.V. and PARKER, R. H. Souces of trace elements in primary raw materials used in production of superalloys. **Metals Technology**, v.11, p.419-427. Oct. 1984.

- [11] MEETHAM, G.W. Trace Elements in Superalloys: an overview. **Metals Technology**. v.11, n.10, p.414-418. Oct. 1984.
- [12] BIEBER, C. G.; DECKER, R. F. The Melting of Malleable Nickel and Nickel Alloys. **Transactions of AIME**. v.221, p.629-636. June 1961.
- [13] LEVITIN, V. **High Temperature Strain of Metals and Alloys: Physical Fundamentals**. Weinheim: Wiley-VCH, 2006. 171p.
- [14] STEWARD, R. V.; et al. Electrochemical Investigations of a Nickel-Based Alloy Subjected to Fatigue. **Metallurgical and Materials Transactions A**. v.38, n.13, p.2226-2234. Sept. 2007.
- [15] McCLEAN, M.; STRANG A. Effects of trace elements on mechanical properties of superalloys. **Metals Technology**, v.11, p.454-464. Oct. 1984.
- [16] DURBER, G.L.R.; BONEHAM, M. Trace Element Control in Vacuum Induction and Consumable-Electrode Melted Nickel Superalloys. **Metals Technology**, v.11, n.10, p.428-437. Oct. 1984.
- [17] SINHA, O.P. et al. Effect of residual elements on high performance nickel base superalloys for gas turbines and strategies for manufacture. **Bulletin of Material Science**. v.28, n.4, July 2005, p.379-382.
- [18] JUNG, W. G., SOHN, H. S. Kinetic study on Lead Removal From Molten Copper By Gas Bubbling. **Canadian Metallurgical Quarterly**. v.45, n.1, p.17-24. 2006.
- [19] NAKANO, A. et al. **Removal of lead from Scrap Bronze. Materials Transactions**, v.47, n.12, p.2997-3000. 2006.
- [20] OLEKSIK, B. Possibilities of Removing Lead From Industrial Cu-Pb-Fe Alloy with of Argon Barbotage. **Metalurgija**. v.48, n.2, p.87-90, 2009.
- [21] BRIANT, C.L.; BANERJI, S.K. Intergranular failure in steel: the role of grain-boundary composition. **International Materials Reviews**. v.23, p.164-199. 1978.

- [22] TURNER, F. Effects of trace elements on forgeability of superalloys. **Metals Technology**, v.11, n.10, p.446-452. Oct. 1984.
- [23] FORD, D. A. Importance of Trace Element Control on Mechanical and Foundry Properties of Cast Superalloys. **Metals Technology** v.11, n.10, p.438-445. Oct. 1984.
- [24] GITTOS, M.F.; SCOTT, M.H. Effects of minor elements on weld cracking in superalloys. **Metals Technology**. v.11, n.10, p.453. Oct. 1984.
- [25] YOO, J. et al. Kinetics of the Volatilization Removal of Lead in Electric Arc Furnace Dust. **Materials Transactions**, v.46, n.2, p.323-328. 2005.
- [26] GAMA, S. **Introdução à Ciência e Tecnologia de Vácuo**. Apostila do curso F-640 do Instituto de Física Gleb Wataghin. 2002. 20p.
- [27] UMRATH, W. **Fundamentals of Vacuum Technology**. S.L.: do autor, 1998. 200p.
- [28] HULTGREN, R. et al. **Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys**. Metals Park, Ohio: American Society of Metals, 1973. 1435p.
- [29] ELLIOTT, R. P. **Constitution of Binary Alloys, first supplement**. New York: McGraw-Hill, 1965, 877p.
- [30] ELLIOT, J. F.; CHIPMAN, J. Composition coordinates for the activities of solute elements in dilute liquid metallic solutions. In: Proceedings of International Symposium on Metallurgical Chemistry – application in ferrous metallurgy. **Proceedings...** London: Iron and Steel Institute, 1971, p.121-129.
- [31] WAGNER, C. **Thermodynamics of Alloys**. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Co, 1952. 163p.
- [32] CHIPMAN, J. Atomic interaction in molten alloy steels. **Journal of the Iron and Steel Institute**. v.180, p.97-106. 1955.

- [33] LUPIS, C. H. P.; ELLIOTT, J. F. Generalized interaction coefficients, Part I. Definitions. **Acta Metallurgica**. v.14. p.529-538. Apr. 1966.
- [34] LUPIS, C. H. P.; ELLIOTT, J. F. Generalized interaction coefficients. **Journal of the Iron and Steel Institute**. v.203, n.7, p.739-740. July, 1965
- [35] CLAUDE, H. P.; LUPIS, C. H. P.; ELLIOTT, J. F. The relationship between the interaction coefficients ϵ and e . **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**. v.233, p.257-258. 1965.
- [36] LUPIS, C. H. P.; ELLIOTT, J. F. Prediction of enthalpy and entropy interaction coefficients by the "central atoms" theory. **Acta Metallurgica**. v.15, n.2, p.265-276. Feb. 1967.
- [37] LUPIS, C. H. P.; BEER, S.; DEKKER, M. **Liquid Metals: chemistry and physics**. New York: Marcel Dekker, Inc, 1972. 731p.
- [38] ELLIOTT, J. F.; GLEISER, M.; RAMAKRISMA, V. **Thermochemistry of Steelmaking**, v.2. S.L.: Addison-Wesley, 1963.
- [39] VILLARES METALS. **Desenvolvimento da Liga VAT 46 Nb – Etapa Laboratorial**. Relatório TMM-285. Centro de Pesquisa e Desenvolvimento. 2007.
- [40] SIGWORTH, G.K; ELLIOT, J.F. The Thermodynamics of Liquid Dilute Iron Alloys. **Metals Science**. v.8, n.1, p.298-310, 1974.
- [41] VOLK, K. E. **Nickel und Nickellegierungen: Eigenschaften Und Verhalten**. Berlin: Springer Verlag, 1970. 440p.
- [42] KUBASCHEWSKI, O.; EVANS, E. L. **Metallurgical Thermochemistry**. 4.ed. New York: Pergamon Press, 1967. 495p.
- [43] GUTHRIE, R. I. L. **Engineering in process metallurgy**. Oxford: Clarendon Press; New York: Oxford University Press, 1992. 528p.

- [44] POIRIER, D.R.; GEIGER, G. H. **Transport phenomena in materials processing**. Warrendale, Pa.: Minerals, Metals & Materials Society, 1994. 658p.
- [45] OHNO, R. Kinetics of Removal of Bismuth and Lead from Molten Copper Alloys in Vacuum Induction Melting. **Metallurgical and materials Transactions B**, v. 22, n.4, p 447-465. Aug. 1991.