

# ANÁLISE DA SOLIDIFICAÇÃO DE UM LINGOTE DE AÇO MULTIPARTIDO E COM ADIÇÃO DE NIÓBIO FUNDIDO PELO PROCESSO A ARCO SOB VÁCUO

Diogo Quirino de Faria

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro.

Orientador: Leonardo Sales Araújo

Rio de Janeiro

Março de 2016

Faria, Diogo Quirino de

Análise da solidificação de um lingote de aço multipartido e com adição de nióbio fundido pelo processo a arco em vácuo/ Diogo Quirino de Faria. – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2016

xii, 60 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Leonardo Sales Araujo

Projeto de graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Engenharia Metalúrgica, 2016.

Referências bibliográficas: p. 58-60.

 Refusão. 2. VAR. 3. Solidificação. I. Araujo, Leonardo Sales. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Curso de Engenharia Metalúrgica. III. Análise da solidificação de um lingote de aço multipartido e com adição de Nb fundido pelo processo a arco em vácuo.

## ANÁLISE DA SOLIDIFICAÇÃO DE UM LINGOTE DE AÇO MULTIPARTIDO E COM ADIÇÃO DE NIÓBIO FUNDIDO PELO PROCESSO A ARCO SOB VÁCUO

Diogo Quirino de Faria

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE ENGENHARIA METALÚRGICA DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO METALÚRGICO.

Examinada por:

Prof. Leonardo Sales Araújo, D.Sc.-Orientador

gallaskibe Prof. Rafaella Ribeiro Martins, D.Sc.

Prof. Matheus Campolina Mendes, M.Sc.

### RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MARÇO de 2016

"Difficult to see [the future]. Always in motion is the future"

(Master Yoda, Episode V)

### Agradecimentos

Agradeço aos meus pais, por todo o apoio, sabedoria, aprendizado e sacrificio que fizeram para me proporcionar esta realização.

À Marina, pela imensa compreensão, suporte, amor e principalmente incentivo nos momentos mais difíceis.

Ao Marco Antônio, por ser meu maior amigo e minha principal motivação ao longo desta jornada.

Ao Fernando e Mariana, por terem me recebido em sua casa e me ajudado em todas as minhas dificuldades.

Aos familiares e amigos de longa data, presentes em minha vida, que me dão força e me fazem ser quem eu sou.

Ao meu orientador e amigo professor Leonardo Sales Araújo, pela orientação no desenvolvimento deste trabalho, pelos conselhos e também pela fundamental ajuda nesta reta final do curso.

A professora Rafaella Ribeiro e os demais professores da graduação, por todo o conhecimento transmitido.

Ao CEPEL, representado pela Roberta Martins Santana em sua disponibilidade para ajudar na obtenção dos resultados.

Agradeço, por fim, a todos os amigos que conheci nestes anos de Metalmat, em especial Renato Affonso, Guilherme Brandt, Rafael Luis e Caroline Slikta por toda a ajuda e apoio durante estes anos incríveis de curso.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Metalúrgico.

## ANÁLISE DA SOLIDIFICAÇÃO DE UM LINGOTE DE AÇO MULTIPARTIDO E COM ADIÇÃO DE NIÓBIO FUNDIDO PELO PROCESSO A ARCO EM VÁCUO

Diogo Quirino de Faria

Março/2016

Orientador: Leonardo Sales Araújo

Curso: Engenharia Metalúrgica

O processo de refusão no forno VAR, utilizado para refino de aços especiais e ligas de metais reativos e refratários, propicia a obtenção de um produto final com características de microestrutura e limpeza que não poderiam ser atingidas em um processo de fusão convencional.

O objetivo deste trabalho foi estudar a viabilidade de se adicionar um elemento de liga ao eletrodo já pronto, verificar o efeito das uniões soldadas do eletrodo no processo e como os parâmetros da fusão se relacionam com a qualidade do produto final.

Os resultados mostraram que a refusão foi eficiente na redução de impurezas e elementos com alta pressão de vapor. As uniões e os pontos de adição, que são vistas como defeitos, e instabilidades nos parâmetros ao longo processo não motivaram mudanças consideráveis na microestrutura do lingote. O nióbio adicionado resultou em efeitos positivos nas propriedades do material, entretanto não foi totalmente diluído na liga, formando uma segregação na região central do lingote.

Palavras chave: refusão, vacuum arc remelting, solidificação, vácuo.

Abstract of Undergraduate Project presented to POLI UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for degree of Engineer.

### EVALUATION OF SOLIDIFICATION IN A MULTIPARTITE STEEL INGOT WITH NIOBIUM ADDITION MELTED IN VACUUM ARC PROCESS

Diogo Quirino de Faria

Março/2016

Orientador: Leonardo Sales Araújo

Curso: Engenharia Metalúrgica

The VAR remelting process, used for refining special steels and alloys of reactive and refractory metals, allows obtaining a final product with microstructural characteristics and cleaning that couldn't be achieved in a conventional melting process.

The aim of this work was study the feasibility of adding an alloy to the electrode that had already been melted, check the effect of the electrode welded joints in the process and study how the melting parameters are related to the quality of the final ingot.

The results showed that the remelting was effective in reducing impurities and elements with high vapor pressure. Welded joints and addition points, that act as defects, and instabilities in process parameters didn't resulted in significant changes in the microstructure of the ingot. Niobium that was added resulted in positive effects on material properties, but hasn't been completely dissolved in the alloy, forming a segregation in the central region of the ingot.

Keywords: refusion, vacuum arc remelting, solidification, vacuum.

### Sumário

1.	Introdug	ção1
2.	Revisão	Bibliográfica3
2	2.1. Pro	cesso VAR
	2.1.1.	Etapas do processo
	2.1.2.	Arco Elétrico
	2.1.2.1	. Controle do Arco Elétrico7
	2.1.3.	Transferência de Material Eletrodo-Lingote
2	2.2. For	mação do Lingote9
	2.2.1.	Conceitos de solidificação11
	2.2.1.1	. Nucleação Homogênea11
	2.2.1.2	2. Nucleação Heterogênea12
	2.2.1.3	Mecanismos de crescimento
	2.2.1.4	Super-resfriamento constitucional
	2.2.1.5	5. Estruturas Dendríticas
	2.2.1.6	5. Solidificação de eutéticos binários16
	2.2.1.7	7. Solidificação de um lingote17
	2.2.2.	Defeitos
	2.2.3.	Principais parâmetros do processo VAR
3.	Materia	is e métodos23
3	8.1. For	no
3	3.2. Elet	trodo
3	3.3. Ref	usão do eletrodo com adição de nióbio28
	3.3.1.	Preparação28

3.3.2.	Processo de refusão	29
3.3.3.	Cálculo do curso do eletrodo	
3.3.3	.1. Operação	
3.4. Ar	nálise do lingote	
3.4.1.	Macrografia	
3.4.2.	Preparação das amostras para metalografia	
3.4.3.	Microscopia ótica	
3.4.4.	Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)	
3.4.5.	Dureza	
3.4.6.	Composição Química	
3.4.7.	Thermo-Calc	
4. Resulta	ndos e Discussões	35
4.1. Li	ngote obtido pela refusão no forno VAR	
4.2. Pa	râmetros do processo	
4.3. Ca	ıracterização	
4.3.1.	Macroestrutural	
4.3.2.	Microestrutural	41
4.4. Ps	eudo-binário Fe-Nb	50
	ıreza	51
4.5. Du		
4.5. Du 4.6. Comj	posição Química	55
4.5. Du 4.6. Comj 5. Conclu	posição Química	55

## Lista de Figuras

Figura 2-1: Diagrama esquemático de um forno VAR, adaptado de [4]4
Figura 2-2: Etapas referentes ao processo de refusão no VAR, adaptado de [2]6
Figura 2-3 - Forças atuantes na base do eletrodo [8]
Figura 2-4 - Método de transferência de metal entre eletrodo-lingote [14]9
Figura 2-5 - Esquema de formação do lingote no cadinho durante o processo de fusão
[10]10
Figura 2-6 - Energia livre para a nucleação de partículas em um líquido, adaptado de
[16]12
Figura 2-7 - Formação de núcleo sobre o substrato, mostrando o ângulo de molhamento
e as tensões superficiais, adaptado de [16]13
Figura 2-8 - Estrutura atômica dos dois tipos de interface de crescimento. a) Interface
difusa; b) Interface facetada [16]14
Figura 2-9 - Super-resfriamento constitucional a frente da interface, mostrando os dois
gradientes de temperatura aplicados [16]15
Figura 2-10 - Representação de uma estrutura dendrítica com a direção principal de
crescimento, adaptado de [18]16
Figura 2-11 - Diagrama de fases binário Fe-Nb, adaptado de [19]17
Figura 2-12 - Microestrutura bruta de solidificação de um lingote vista do topo [20]18
Figura 2-13 - Perfil da estrutura dendrítica em função da taxa de fusão [2]
Figura 2-14 - Possíveis defeitos em um processo de refusão no VAR:21
Figura 3-1 - Forno VAR-COPPE: a) sala do forno para proteger o laboratório em caso
de explosão; b) equipamentos para circulação e reutilização de água de
resfriamento dos equipamentos e do cadinho [11]24

Figura 3-2 - Forno VAR-COPPE: a) forno posicionado; b) sistema de distribuição de				
água [11]24				
Figura 3-3 - Painel de controle do forno VAR				
Figura 3-4 - Eletrodo de aço carbono lixado, ainda sem os furos				
Figura 3-5 - a) representação esquemática da posições das soldas e furos, b) esquema da				
posição das massas de nióbio adicionadas26				
Figura 3-6 – Representação gráfica da distribuição em massa de nióbio nos furos27				
Figura 3-7 - Eletrodo posicionado no forno antes do fechamento da câmara				
Figura 3-8 - Representação esquemática do curso do eletrodo durante a fusão [23] 30				
Figura 3-9 - Localização das amostras retiradas para metalografia				
Figura 4-1 - Lingote obtido pela fusão no forno VAR-COPPE				
Figura 4-2 - Parâmetros do processo de fusão em função do tempo, destaque para a				
linha tracejada laranja que define a interrupção do processo				
Figura 4-3 - Macrografia da seção transversal do lingote fundido no forno VAR-				
COPPE				
Figura 4-4 - Macrografia da secção, que contém a segregação, retirada do lingote				
fundido no forno VAR-COPPE41				
Figura 4-5 - Esquema representativo das regiões definidas para observação por				
microscópio42				
Figura 4-6 - Região A observada no microscópio ótico com um aumento nominal de				
100x43				
Figura 4-7 - Região B observada no microscópio ótico com um aumento nominal de				
100x				
Figura 4-8 - Região C observada no microscópio ótico com um aumento nominal de				
100x				

Figura 4-9 - Segregação observada no microscópio ótico com um aumento nominal de
1000x
Figura 4-10 - Imagem da região A, obtida no MEV por elétron secundário com um
aumento nominal de 500x45
Figura 4-12 - Imagem da região C, obtida no MEV por elétron secundário com um
aumento nominal de 500x46
Figura 4-11 - Imagem da região B, obtida no MEV por elétron secundário com um
aumento nominal de 500x46
Figura 4-13 - Imagem da segregação obtida no MEV por elétrons secundários com um
aumento de 1000x47
Figura 4-14 - Análise semi-quantitativa por EDS dos elementos da região da
macrosegregação48
Figura 4-15 - Mapeamento semi-quantitativo por EDS da segregação
Figura 4-16 - Diagrama de fases pseudo-binário Fe-Nb [16]50
Figura 4-17 - Mapeamento das regiões onde foi executado teste de dureza
Figura 4-18 - Curvas de perfil de dureza da linha contendo a segregação e da linha fora
da segregação
Figura 4-19 - Curvas de perfil de dureza radial
Figura 4-20 - Esquema de distribuição das regiões analisadas53
Figura 4-21 – Mapa de dureza referente aos pontos que posterirormente foram
submetidos à analise química

### Lista de tabelas

Tabela 3-1 Massa de nióbio adicionada a cada furo do eletrodo	.27
Tabela 3-2 Paramêtros definidos para a etapa de fusão	. 31
Tabela 4-1 Análise semi-quantativa por EDS da segregação	. 49
Tabela 4-2 Perfil de dureza das regiões do lingote enviadas para análise química	. 54
Tabela 4-3 Resultado da análise de composição química	. 55

#### 1. Introdução

A qualidade das ligas pode ser aperfeiçoada através de melhorias nas tecnologias e processos de fabricação. Um processo precursor na evolução da metalurgia de superligas e aços especiais é a refusão a arco sob vácuo, VAR (*vacum arc remelting*), que se define como uma etapa a mais de fusão durante a rota de produção. Os fornos do tipo VAR são aperfeiçoados continuamente com o passar do tempo, atualmente os equipamentos contam com controle através de computador e possibilidade de prédefinir um objetivo que será alcançado por um procedimento totalmente automatizado.

O processo se destaca por ser um método com possibilidade de controle das condições de fusão e solidificação, proteção e refino proporcionados pelo ambiente de vácuo e pode produzir lingotes com até 1500mm de diâmetro e 50 toneladas de peso [1].

O método consiste basicamente na fusão de um eletrodo consumível, sob vácuo, pela aplicação direta de um arco elétrico entre o eletrodo e o lingote. Devido a alta concentração de calor na base do eletrodo, gotas de metal se formam e através do arco elétrico são transferidas para o cadinho. O cadinho de cobre é resfriado por circulação de água, fato que infere na acelerada solidificação do metal em contato com a parede, e resulta na formação de uma casca que envolve o metal líquido e impede a reação entre eles. O resultado deste processo é um produto final homogêneo, com microestrutura refinada, fração de inclusões reduzida, maior tenacidade e melhor resistência a fadiga.

Contudo, o processo VAR é normalmente utilizado como etapa intermediária no refino por fusão. Há limitados estudos a respeito de adições realizadas previamente a este processo, bem como o efeito de defeitos prévios no eletrodo e como são manifestados no processo ou na microestrutura de solidificação.

O objetivo deste trabalho foi avaliar o processo de refusão de um eletrodo multipartido de aço carbono com adição localizada de nióbio, em relação a viabilidade da adição de um elemento de liga nesta etapa da fabricação, distribuição da liga adicionada no lingote e seus efeitos, efeitos das uniões das partes ao longo do processo de fusão e relacionar o comportamento dos parâmetros de operação com a microestrutura e possíveis defeitos apresentados.

Para tal avaliação foram analisados graficamente os parâmetros do forno e a relação do comportamento das curvas com a estrutura do lingote. Além disso, foram retiradas amostras de diferentes pontos do lingote e executadas análises através de microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e espectrometria de dispersão de raios-X para verificar inclusões e microestrutura. Para complementar, foram realizados ensaio de dureza Vickers e análise da composição química.

#### 2. Revisão Bibliográfica

#### 2.1. Processo VAR

O processo VAR (*Vacum Arc Remelting*) foi o primeiro processo utilizado comercialmente para superligas. No fim da década de 1950 era utilizado em alguns países para a produção de materiais para a indústria aeronáutica [2]. É utilizado na metalurgia moderna para a produção e refino de aços especiais e ligas de metais reativos e refratários, que são usualmente empregados na indústria aeronáutica, indústria nuclear, tubos que trabalham sob alta pressão, esferas de rolamento, aços ferramenta ou aços para matrizes e moldes [1]. Dentre suas características tem destaque o fato de proporcionar uma maior proteção e refino devido ao ambiente de vácuo, possibilidade de controle das condições de fusão e solidificação e a obtenção de um produto final homogêneo.

Remoção de gases dissolvidos, redução de elementos deletérios com alta pressão de vapor, limpeza de óxidos e estrutura de solidificação direcional evitando segregações são mais algumas das características que dão destaque ao processo VAR.

O método consiste na refusão sob vácuo de um eletrodo consumível, de composição química desejada, sob aplicação de um arco elétrico de corrente contínua. Neste sistema o eletrodo atua como catodo e a poça de fusão como anodo [3].

Um forno do tipo VAR é apresentado esquematicamente na Figura 2-1, onde pode ser observada a montagem vertical do equipamento. O processo inicia com o estabelecimento de um arco elétrico entre a extremidade inferior do eletrodo e o fundo do cadinho, levando a fusão do eletrodo devido a alta concentração de calor em um pequeno volume. No início, o metal líquido originado pela fusão na parte de baixo do eletrodo cai, transitando através do arco elétrico, e se deposita no fundo do cadinho, este intensamente refrigerado pelo fluxo de água corrente em sua superfície externa. O novo material vai se depositando sobre o solidificado anteriormente, enquanto o metal que entra em contato com a parede do cadinho solidifica rapidamente e forma uma casca que protege o metal líquido de interações com a parede do cadinho.

A distância entre o eletrodo e a poça de fusão devem ser mantidas constantes durante todo o processo, porque é vital para a eficácia da solidificação que o processo ocorra de maneira estável. Devido a diferença de diâmetro entre o eletrodo e o cadinho, a lança é continuamente baixada para que essa distância seja permanente.



Figura 2-1: Diagrama esquemático de um forno VAR, adaptado de [4].

Este processo propicia ao produto final vantagens como: redução de elementos deletérios com alta pressão de vapor; remoção de gases dissolvidos como nitrogênio e hidrogênio; redução de óxidos indesejáveis; e obtenção de uma estrutura de solidificação direcional [5]. A poça de fusão formada no topo do lingote apresente um amplo gradiente de temperaturas, favorecendo a concepção de uma estrutura dendritica, onde a direção de crescimento vai ser perpendicular a tangente da curvatura da poça. De fato, o processo se destaca pelo fato de apresentar solidificação direcional, por isso a elevada importância do crescimento dendritico colunar aliado a significante anisotropia em suas propriedades mecânicas. Esta situação favorece também a redução de precipitação, produzindo então um lingote com maior homogeneidade na distribuição dos componentes de liga.

A preparação do material a ser refundido também deve ser destacada, pois garante qualidade ao produto final. O eletrodo confeccionado deve ser longo, retilíneo, homogêneo em sua composição e com diâmetro menor do que o cadinho. O termo *remelting* se deve ao fato do eletrodo ter sido produzido num processo de fusão anterior. As fusões sucessivas irão aumentar a homogeneidade e pureza do produto final.

#### 2.1.1. Etapas do processo

De acordo com Choudhury [2], o processo de refusão pode ser dividido em três etapas:

- Fase de início (*starting phase*): Consiste da fase inicial, por meio de aumento gradual da corrente e formação da poça de fusão.
- Fase de fusão (*melting phase*): consiste da fase intermediária, nesta etapa os parâmetros são acertados para prover estabilidade do arco e da poça de fusão, reduzindo possíveis variações na taxa de fusão.

 Fase de finalização (*hot topping*): consiste da fase final do processo, nesta etapa a corrente é gradualmente reduzida, assim com a profundidade da poça de fusão.
Esta etapa visa a redução de perdas por rechupe.



Figura 2-2: Etapas referentes ao processo de refusão no VAR, adaptado de [2].

#### 2.1.2. Arco Elétrico

O arco elétrico é estabelecido entre a extremidade inferior do eletrodo e a poça de fusão, através da passagem de corrente elétrica por um gás ionizado [7]. A movimentação de cargas elétricas através do arco gera calor, que concentrada em um pequeno volume provoca sua fusão [8].

O comportamento do arco pode ser controlado através da manipulação dos controles do processo, e a qualidade do lingote obtido vai depender diretamente do tipo de arco mantido no processo. De acordo com Nair [9], em função de seu importante papel para o processo, o arco pode ser classificado em:

- Arco difuso: este é o comportamento ideal para o arco elétrico durante o processo, nele a transferência de calor e corrente para o lingote são igualmente distribuídas.
- Arco constrito: o arco encolhe lateralmente em uma forma constrita, mudando seu foco. Ocorre quando o arco é muito longo ou quando há um aumento de pressão no forno.
- Arco brilhoso: descarga difusa na região entre o eletrodo e o cadinho.
- Curto por gotejamento: o curto acontece quando uma gota formada na extremidade do eletrodo toca a poça de fusão, sem ter se desprendido do eletrodo, formando uma ponte de metal líquido de baixa resistência [10,11].

#### 2.1.2.1. Controle do Arco Elétrico

O arco elétrico pode ser controlado durante o processo de forma manual ou automática, influenciado pela distância entre a base do eletrodo e a poça de fusão.

A importância deste controle se deve ao fato da distância não se manter constante durante o processo, devido ao consumo do eletrodo, flutuações na superfície do metal liquido e fenômenos de transferência. Estas variações que acontecem ao longo do processo podem acabar gerando instabilidades no arco elétrico, desgaste irregular da superfície do eletrodo, instabilidade da zona líquida do lingote em formação e curto circuito instantâneo.

Portanto para um melhor controle, o valor desta distância pode ser calculado e está diretamente relacionado com a diferença de potencial entre as extremidades. O cálculo é feito de acordo com a equação 2.1, equação de Ayrton [12], para um valor definido de corrente elétrica:

$$V(l) = V_0 + a.l$$
 (2.1)

Onde "l" representa o comprimento do arco, "V" a diferença de potencial e "a" uma constante que é ajustada experimentalmente.

#### 2.1.3. Transferência de Material Eletrodo-Lingote

No momento em que a base do eletrodo atinge um superaquecimento, que varia entre 80 e 280° C acima do ponto de fusão, o metal liquido se separa do eletrodo caindo para a poça de fusão [13]. Existem algumas forças atuantes na gota que motivam sua transferência para baixo, estas forças são melhor ilustradas figura 2-3. Agindo sobre o metal liquefeito atuam inicialmente duas forças, peso e tensão superficial que motivam a formação de uma espécie de gota na extremidade do lingote.

A distribuição de corrente contínua que passa por essa gota incita uma pressão do campo magnético sobre a gota, o que origina o aparecimento de um estreitamento na região de contato com o eletrodo. Esta pressão esta distribuída em todas as direções e colabora para a separação da gota assim que algum desequilíbrio ocorra.



Figura 2-3 - Forças atuantes na base do eletrodo [8]

A transferência do metal do lingote para a poça de fusão pode ser de três maneiras distintas: globular, *spray* ou curto-circuito, dependendo da composição das forças que agem sobre o metal líquido e também da distância da extremidade inferior do eletrodo para o cadinho, como ilustrado na figura 2-4.



Figura 2-4 - Método de transferência de metal entre eletrodo-lingote [14].

Uma abordagem mais extensa é apresentada por ZANNER [15] em um trabalho referente à forma de transferência do material entre eletrodo e cadinho. Seu estudo apresenta uma detalhada revisão bibliográfica, e utiliza um forno VAR instrumentado para a aquisição de dados e posterior análise destes. O resultado ao qual o trabalho se propõe é relacionar o comprimento de arco e a forma de transferência. Para arcos curtos, de aproximadamente 3 cm a forma de transferência ocorre pelo contato de gotas de metal líquido entre eletrodo e lingote. Analisando arcos com comprimentos entre 3 cm e 10 cm a transferência ocorre por uma combinação entre o contato de gotas e o gotejamento sem contato. Já quando o comprimento é maior do que 10 cm, a transferência ocorre majoritariamente pelo gotejamento sem contato entre eletrodo e cadinho, desfavorecendo a aparição dos curto-circuitos.

#### 2.2. Formação do Lingote

A qualidade do produto final depende muito da formação do lingote. Esta etapa ocorre ainda dentro do forno e durante todo o processo. A medida que a transferência de

metal liquido para o cadinho ocorre, o lingote é formado e apresenta 3 regiões distintas, sólida, pastosa e líquida. Conforme o lingote é solidificado, a contração cria um vazio entre a superfície do eletrodo e as paredes do cadinho. De forma a manter alta troca térmica, gás inerte com alta capacidade de remoção de calor pode ser soprado através do espaçamento formado.

Uma representação esquemática pode ser vista na figura 2-5 onde pode ser observado também que existe um vazio entre a parte sólida e o cadinho, devido à contração volumétrica.

Devido à intensa refrigeração do cadinho e a ação do arco elétrico no topo do lingote, este processo é controlado pelo super-resfriamento constitucional. Em função disso a maior parte do lingote será constituída por grãos dendríticos colunares.



Figura 2-5 - Esquema de formação do lingote no cadinho durante o processo de fusão [10].

#### 2.2.1. Conceitos de solidificação

A qualidade do produto final obtido pelo VAR está diretamente ligada ao processo de solidificação do lingote, uma vez que a solidificação direcional é um atributo intrínseco ao processo. Como todas as transformações de fase, a solidificação se dá em duas fases consecutivas, nucleação e crescimento.

#### 2.2.1.1. Nucleação Homogênea

No processo de nucleação homogênea a partícula pode ser nucleada em qualquer ponto do sistema, devido a ausência de sítios preferenciais para tal. Embriões da fase sólida surgem, em formato esférico, estaticamente em meio à fase líquida e a formação para núcleos estáveis que crescerão vai depender de seu tamanho crítico e das condições térmicas existentes na fase líquida [16,17].

A variação da energia livre do sistema pode ser relacionada com o tamanho médio do embrião, avaliando a estabilidade do núcleo em formação. A equação 2.2 apresenta um modelo matemático para quantificação da energia livre, onde a energia livre se dá pela soma das energias livres devido aos fatores volumétrico e superficial, e a figura 2-6 mostra o comportamento da curva relacionada a esta equação.

$$\Delta G = -\left(\frac{4\pi}{3}r^3\frac{\Delta T}{T_f}\right)L_{\nu} + (4\pi r^2)\gamma_{SL}$$
(2.2)

Onde:

- "ΔG" é variação de energia livre;
- "r" é raio do núcleo;
- " $T_f$ " é temperatura de fusão;
- " $\Delta T$ " é temperatura abaixo de " $T_f$ ";
- " $L_{\nu}$ " é calor latente de fusão;
- " $\gamma_{SL}$ " é tensão superficial entre as fases sólida e líquida.

O sistema tende a estabilidade à medida que diminui a energia livre, que acontece naturalmente se o núcleo consegue crescer o suficiente para ultrapassar o raio crítico. Se o crescimento do núcleo não é suficiente para ultrapassar a barreira do raio crítico, então ele é extinto para que o sistema possa diminuir a energia livre.



Figura 2-6 - Energia livre para a nucleação de partículas em um líquido, adaptado de [16].

#### 2.2.1.2. Nucleação Heterogênea

No processo de nucleação heterogênea a partícula é nucleada sobre sítios favoráveis, substratos, cuja energia de superfície participa do balanço energético de formação do núcleo. A superfície que atua como substrato deve ser molhada pelo embrião, para que então ele surja sob a forma de uma calota esférica. A figura 2-7 retrata além dos três tipos de tensões superfíciais no sistema, o ângulo de molhamento

existente entre o embrião e o substrato, parâmetro que define o grau de afinidade físicoquímica entre eles. Quanto menor este ângulo maior a contribuição do substrato para a formação do núcleo.



Figura 2-7 - Formação de núcleo sobre o substrato, mostrando o ângulo de molhamento e as tensões superficiais, adaptado de [16].

O cálculo da energia livre para a nucleação heterogênea segue o mesmo principio do cálculo para a nucleação homogênea, sendo a soma das contribuições volumétricas e superficiais, de acordo com as equações 2.3 e 2.4 [16,17].

$$\Delta G_s = [2\pi r^2 (1 - \cos \theta)] \gamma_{SL} + [\pi r^2 (1 - \cos^2 \theta)] (\gamma_{ST} - \gamma_{LT})$$
(2.3)

$$\Delta G_{\nu} = \left[\frac{1}{3}\pi r^3 (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)\frac{\Delta T}{T_f}\right]L_{\nu}$$
(2.4)

Onde:

- " $\gamma_{SL}$ " é tensão superficial entre sólido e líquido;
- " $\gamma_{St}$ " é tensão superficial entre sólido e substrato;
- " $\gamma_{LT}$ " é tensão superficial entre líquido e substrato;
- " $\theta$ " é ângulo de molhamento.

#### 2.2.1.3. Mecanismos de crescimento

O núcleo pode ter comportamento diferente durante o crescimento, dependendo da estrutura atômica da interface sólido/líquido. Se o sistema apresentar uma interface com sólido ordenado atomicamente e líquido desornado atomicamente, se tem uma faixa mista de regiões ordenadas e desornadas, a qual se dá o nome de interface difusa. Se o sistema apresentar uma interface com sólido ordenado atomicamente e líquido também ordenado atomicamente, se tem uma faixa abrupta e nítida de separação, a qual se dá o nome de interface facetada. A figura 2-8 ilustra os dois tipos de interface possíveis durante o crescimento.



Figura 2-8 - Estrutura atômica dos dois tipos de interface de crescimento. a) Interface difusa; b) Interface facetada [16].

#### 2.2.1.4. Super-resfriamento constitucional

A interface sólido-líquido, normalmente, encontra-se a uma temperatura acima da linha *liquidus* e nestas condições o gradiente de temperatura no líquido é positivo e

não existe super-resfriamento. Em função de variações locais na composição do líquido, associadas com a redistribuição de soluto, podem coexistir regiões com variadas temperaturas *liquidus* efetivas, e parte do líquido se encontra super-resfriada. Nesta situação a temperatura da frente da interface sólido-líquido estará abaixo da temperatura *liquidus* de equilíbrio, e como o fato se dá em função de variações constitucionais, daí a terminologia super-resfriamento constitucional. A figura 2-9 mostra o super-resfriamento constitucional a frente da interface e os dois gradientes de temperatura aplicados.

A existência de um super-resfriamento constitucional tornará a morfologia da frente de solidificação instável, e seu comportamento dependerá do grau de super-resfriamento. Para pequenos graus de super- resfriamento é mais provável a formação de uma estrutura celular, a medida que se aumenta o grau de super-resfriamento ocorre formação de ramificações a partir da forma planar. No caso do VAR, onde se impõe condições que são favoráveis a um alto super-resfriamento constitucional, é observada a formação de estrutura dendrítica.



Figura 2-9 - Super-resfriamento constitucional a frente da interface, mostrando os dois gradientes de temperatura aplicados [16].

#### 2.2.1.5. Estruturas Dendríticas

O crescimento dendrítico é fortemente cristalográfico [16], e se dará de maneiras distintas em função da orientação de crescimento e do tipo de nucleação. Na nucleação homogênea um grão dendrítico de forma radial se formará e crescerá, enquanto na nucleação heterogênea os grãos dendríticos terão crescimento colunar. A figura 2-10 mostra o crescimento dendrítico originado por nucleação heterogênea.

No crescimento dendrítico, ramificação principal desenvolve ramificações laterais e, a distância entre estas ramificações é muito útil na avaliação do processo. Como a força motriz para o crescimento de ramificações é o super-resfriamento constitucional, a medida das distâncias entre as ramificações pode fornecer informações sobre as condições de solidificação do processo.



Figura 2-10 – Representação de uma estrutura dendrítica com a direção principal de crescimento, adaptado de [18]

A reação eutética binária pode ser definida como a formação de duas fases sólidas a partir do líquido [16,17]. A solidificação eutética pode se dar em distintos

modos, que são classificados em normal ou anômalo. As morfologias normais são, lamelar ou lamelar cilíndrica onde durante a solidificação as fases crescem simultaneamente pela interface planar sólido-líquido, e o espaçamento interlamelar terá relação direta com a velocidade do crescimento.

A figura 2-11 apresenta um diagrama de fases binário, Fe-Nb, onde se tem nota a presença de três pontos eutéticos. No caso de composições não eutéticas, a reação eutética é precedida de um crescimento dendrítico na fase primária, e a estrutura resultante consiste essencialmente em dendritas numa matriz eutética.



Figura 2-11 - Diagrama de fases binário Fe-Nb, adaptado de [19].

#### 2.2.1.7. Solidificação de um lingote

Uma macroestrutura de solidificação vista como clássica apresenta 3 diferentes zonas, como ilustrado na figura 2-12, são elas [20]:

- Zona Coquilhada: Região de pequenos grãos com orientação cristalina aleatória, situada na parede do molde. Sua caracteristica de deve ao fato de próximo à parede existir maior taxa de extração de calor e, portanto, elevado super-resfriamento, que favorece a formação destes grãos.
- Zona Colunar: região de grãos alongados, orientados na direção de extração de calor. Os grãos da zona coquilhada que possuem as direções cristalinas de maiores velocidades de crescimento alinhadas com a direção de extração de calor, apresentam aceleração de crescimento.
- Zona Equiaxial: região de pequenos grãos formados no centro do molde como resultado da nucleação de cristais ou da migração de fragmentos de grãos colunares (arrastados para o centro por correntes de convecção no líquido). Nesta região os grãos tendem a ser pequenos, equiaxiais e de orientação cristalina aleatória.



Figura 2-12 - Microestrutura bruta de solidificação de um lingote vista do topo [20].

Como citado anteriormente, o processo de solidificação no caso do VAR é controlado pelo super-resfriamento constitucional. Esta situação favorece o desenvolvimento de protuberâncias que se encontram na interface sólido-líquido, que formarão as dendritas. A estrutura inicia o crescimento de maneira celular, crescendo em direção a liberação de calor, e ao longo do tempo os efeitos cristalográficos passam a influenciar fortemente no processo. A macroestrutura bruta de solidificação será semelhante à aquela vista como clássica, apresentada na figura 2-12, porém com uma zona coquilhada de extensão desprezível e a maior parte do lingote será constituida por grãos dendriticos colunares.

De acordo com Choudhury [2], a poça de fusão fica cada vez mais funda a medida que a taxa de fusão aumenta, com iss [20]o a direção do fluxo de calor terá um perfil diferente e como consequência uma macroestrutura final com diferentes perfis de dendrita. A situação ideal seria o caso da dendritas de direção paralelas ao eixo do lingote. A figura 2-13 ilustra três perfis diferentes de estrutura diferentes baseados na taxa de fusão.

770 g/min1240 g/min2040 g/minImage: state st

Figura 2-13 - Perfil da estrutura dendrítica em função da taxa de fusão [2].

#### 2.2.2. Defeitos

Em função da ocorrência de solidificação direcional dendrítica, o lingote fundido pelo processo VAR pode apresentar alguns defeitos característicos, apresentados na figura 7. São eles [2,21]:

- Sardas (*Freckles*): são pontos escuros enriquecidos de carbetos e elementos formadores de carbetos. Se a poça de fusão é profunda demais, se tem um fluxo de liquido interdendritico rico em soluto na zona pastosa durante a solidificação, resultando em uma zona pastosa com diferentes características ao longo do processo. A ocorrência deste tipo de defeito é favorecida em altas taxas de fusão e instabilidades durante o processo.
- Pontos brancos (*White spots*): Ao contrário do defeito anterior, este apresenta áreas empobrecidas em solutos. As principais causas do aparecimento deste tipo de defeito são a queda de dendritas não fundidas do eletrodo, partículas da coroa que se forma ao redor da parede do cadinho ou alterações locais do fluxo de fluido para repor o líquido interdendrítico enriquecido.
- Marcas de árvore (*Tree rings*): São zonas transversais de grãos muito finos que interrompem a continuidade dos grãos colunares. São resultado de amplas flutuações na taxa de fusão, gerando instabilidades no regime de temperaturas do lingote. Aparecem na seção transversal do lingote como anéis concêntricos claros e escuros alternadamente e, ao contrário dos outros dois defeitos este não causa grandes prejuízos ao material.

A qualidade do eletrodo também define defeitos no processo. Eletrodos trincados ou com descontinuidades geram variações momentâneas de taxa de fusão e mudam o espaçamento do arco, afetando a solidificação. Eletrodos com muita

contaminação favorecem formações momentâneas de arco luminoso. Quando um eletrodo combina a contaminação com trincas, favorece as condições de fusão onde se tem redistribuição de soluto na zona pastosa, causando defeitos de solidificação.



Figura 2-14 - Possíveis defeitos em um processo de refusão no VAR: a) Tree rings, b) Freckles, c) White spots [1].

De acordo com Williamson [22], para conter a probabilidade de surgimento de segregações e obter um lingote primoroso, alguns critérios essenciais devem ser seguidos. O processo deve prover uma frente contínua de solidificação no metal líquido, a poça de fusão deve ser controlada e o processo deve acontecer num regime constante, para que não ocorra perturbação na poça de fusão que gere redistribuição de soluto e consequente segregação.

#### 2.2.3. Principais parâmetros do processo VAR

Para que seja alcançado como um resultado um eletrodo homogêneo, uma série de parâmetros devem ser definidos e ajustados ao eletrodo que será fundido. De acordo com Williamson [22], os parâmetros de maior importância para uma solidificação satisfatória são:

• Espaçamento do arco (*arc gap*): é a distância média entre a base do eletrodo e a poça de fusão. Se o arco é muito longo, uma parte acaba se desviando para parede

do cadinho e uma considerável quantidade de energia acaba sendo perdida. Essa condição faz com que a base do eletrodo adquira formato arredondado e o gotejamento de metal fique localizado somente no centro, causando o resfriamento das bordas da poça de fusão e uma interrupção no processo de solidificação. Se o arco é muito curto, múltiplos contatos entre o eletrodo e a poça de fusão, curtos de gotejamento, acabam ocasionando a interrupção momentânea do arco. Essa condição induz a um decréscimo na taxa de fusão, instabilidade no processo e interrupção no processo de solidificação. O espaçamento do arco pode ser definido em função da tensão média, frequência de curtos ou período de curtos.

- Taxa de fusão (*melt rate*): a taxa de fusão afeta diretamente a poça de fusão em relação a profundidade e distribuição de temperaturas ao longo da poça. Se definir uma taxa muito alta, a poça fica com profundidade demasiada e o perfil da interface sólido/líquido fica muito grande, criando uma condição favorável à formação de defeitos. Se definir uma taxa de fusão muito baixa, a poça de fusão fica muito rasa e com temperatura mais baixa, o que pode, por exemplo, favorecer a formação de pontos brancos.
- Taxa de resfriamento (*cooling rate*): como o cadinho de cobre é resfriado, entre 80 e 90% do calor fornecido ao processo é retirado através da circulação de água. Essa taxa ainda pode ser elevada caso seja inserido um gás inerte, como o hélio por exemplo, pelo topo do cadinho para preencher o vazio formado entre o lingote e a parede do cadinho pela contração volumétrica. A injeção de gás cria uma camada que favorece a condução térmica e eleva a eficiência do resfriamento. Com uma alta taxa de resfriamento, pode se definir uma maior taxa de fusão e evitar a formação de sardas.

- Relação entre o diâmetro do eletrodo e diâmetro cadinho (*furnace annulus*): é o espaço vazio entre o eletrodo e a parede do cadinho, ao longo de todo o comprimento do eletrodo. A relação entre o diâmetro do eletrodo e do cadinho deve estar entre 0,80-0,85. Se o espaçamento for muito pequeno, o arco pode se desviar para a parede do cadinho, podendo inclusive danificar o cadinho resultando na perda de vácuo. Se o espaçamento for muito grande, o calor fica concentrado majoritariamente no centro do lingote, enquanto a borda fica com temperatura mais baixa, favorecendo a formação de coroa.
- Atmosfera do forno: (*furnace atmosphere*): o controle da atmosfera durante a fusão deve ser cautelosamente controlado, mantendo uma pressão entre 10<sup>-2</sup> e 10<sup>-4</sup> mbar. Este controle depende da taxa de bombeamento e da taxa de vazamento, para operações industriais uma taxa aceitável é de cerca de 10<sup>-4</sup> mbar/min. Uma taxa de vazamento muito alta pode causar arco brilhoso ou resultar em um material com maior teor de oxigênio e nitrogênio.
- Corrente de bobina (*coil current*): a corrente bobina cria um campo magnético que visa promover a agitação da poça de fusão. Essa agitação ajuda a evitar demasiada formação de coroa.

### 3. Materiais e métodos

#### 3.1. Forno

Foi utilizado neste trabalho um forno de refusão a arco em vácuo, modelo L200 da empresa ALD Vacuum Technologies GmbH, que fica localizado no Laboratório de Degradação de Materiais. Este forno pode operar com uma corrente de fusão de até 5 kA e a voltagem de processo varia entre 20 e 30 V. O laboratório cadinhos de 88 mm de diâmetro por 350 mm de altura, 120 mm de diâmetro por 400 mm de altura, 150 mm de
diâmetro por 400 mm de altura e 200 mm de diâmetro por 1000 mm de altura, que podem fundir lingotes desde 6 kg até 200 kg.

A estrutura do forno pode ser visualizada nas figuras 3-1 e 3-2. A figura 3-3 mostra a tela do painel de controle do equipamento, de onde é possível acompanhar instantaneamente as variações de parâmetros e também fazer intervenções manuais no processo.



Figura 3-2 - Forno VAR-COPPE: a) sala do forno para proteger o laboratório em caso de explosão, b) equipamentos para circulação e reutilização de água [11].



Figura 3-1 - Forno VAR-COPPE: a) forno posicionado; b) sistema de distribuição de água [11].



Figura 3-3 - Painel de controle do forno VAR.

#### 3.2. Eletrodo

Para o estudo foi utilizado um eletrodo de aço 1020, com dimensões de 119 mm de diâmetro, 540 mm de altura e peso total de 47,8 quilogramas.

A peça foi composta pela soldagem de 6 partes menores que já haviam sido fundidas no VAR utilizado um cadinho de 120mm de diâmetro. O processo de soldagem delas foi feito utilizando eletrodo revestido E6013.

Após a soldagem das 6 partes, foi soldado o *stub*, peça de fixação do eletrodo com o braço alimentador do forno. A soldagem do *stub* requer atenção maior para que fique perfeitamente alinhado com o eletrodo. O eletrodo pode ser observado na figura 3-4.

A peça então foi limpa por lixamento, e para inserção das peças de nióbio foram feitos 8 furos, distantes 250 mm da base e equidistantes entre si, conforme observado na figura 3-5.



Figura 3-4 - Eletrodo de aço carbono lixado, ainda sem os furos.



Figura 3-5 - a) representação esquemática da posições das soldas e furos, b) esquema da posição das massas de nióbio adicionadas.

O nióbio puro em formato de limalhas, foi fundido em forno Buhler VARIO 400 com atmosfera inerte de argônio. As massas de nióbio adicionadas ao eletrodo são apresentadas na Tabela 3-1 e a distribuição de massa no eletrodo apresentada na figura 3-6.

Tabela 3-1 Massa de nióbio adicionada a cada furo do eletrodo.

Posição	1	1 - 2	2	2 - 3	3	3 - 4	4	4 - 1
Peso (g)	2,55	1,71	3,05	3,86	3,52	3,14	2,53	2,2



Figura 3-6 – Representação gráfica da distribuição em massa de nióbio nos furos.

#### 3.3. Refusão do eletrodo com adição de nióbio

#### 3.3.1. Preparação

O primeiro passo para esta etapa foi fazer a limpeza do cadinho de cobre, que foi todo desmotado para facilitar o processo. Foi utilizada uma retificadeira Makita com ponta de escova de aço para que todas as impurezas e incrustações na parede do cadinho, fruto de processos precedentes, fossem removidas a fim de se evitar uma contaminação do lingote. Os anéis de vedação das uniões do cadinho também foram limpos e lubrificados com graxa para alto vácuo para que não houvesse vazamento e o vácuo fosse prejudicado durante o processo.

Em seguida o cadinho foi remontado, elevado com o auxílio de um pórtico de carga e o aperto de todas as travas do fundo foram verificadas novamente. O eletrodo, então, foi posicionado em seu devido espaço, utilizando uma peça de cobre, denominada *clamp*, e foi prendido o *stub* na lança do forno utilizando 6 parafusos com porcas.

Neste momento é importante garantir que os eixos longitudinais do eletrodo e cadinho estejam alinhados, pois o desalinhamento pode influenciar o arco o comportamento do arco durante o processo, a forma da poça de fusão e a solidificação do lingote. O eletrodo posicionado pode ser visto na figura 3-7.

Com todos os componentes devidamente dispostos, a base do forno é elevada e a câmara de fusão selada. Um compressor auxilia a formação inicial do vácuo, em seguida as bombas de vácuo são ligadas para redução da pressão interna da câmara. Quando se atinge uma pressão interna de 10<sup>-4</sup> mbar as bombas são desligadas para a realização de um teste de vedação, que consiste na observação na manutenção do vácuo abaixo de um patamar pré-determinado.

A circulação da água de resfriamento do cadinho também é verificada, estando tudo em conformidade já se pode dar início ao processo.



Figura 3-7 - Eletrodo posicionado no forno antes do fechamento da câmara.

## 3.3.2. Processo de refusão

Passada toda a preparação, ocorre a configuração dos parâmetros do forno, feita no computador que, por segurança, fica localizado em uma área separada do forno. Por meio dele se define todos os parâmetros de corrente, tensão, corrente de bobina na e taxa de fusão aproximada, relativos ao procedimento.

#### 3.3.3. Cálculo do curso do eletrodo

O cálculo do curso do eletrodo é um parâmetro importante a ser definido antes do processo para que não haja transbordo de material no cadinho. O primeiro passo é definir qual a altura desejada para o lingote a ser produzido, para então calcular a altura equivalente do eletrodo que será consumida. Para fazer o cálculo utiliza-se o seguinte modelo matemático:

$$A_{eletrodo}.h_{eletrodo} = A_{cadinho}.h_{cadinho}$$
(3.1)

Onde "A" é a área da seção transversal e "h" é a altura. É uma fórmula simples e aproximada, parte do principio que o volume do eletrodo fundido será o mesmo volume do novo lingote solidificado no cadinho, considerando que a densidade do eletrodo e do lingote são as mesmas e que ambos são perfeitamente cilíndricos.

Para este estudo foi utilizado um cadinho de 150 mm de diâmetro, e definido um curso de 160 mm durante a fusão a fim de se obter um lingote de 300 mm de altura. A figura 3-8 ilustra esquematicamente o curso do eletrodo durante a fusão e as alturas do cadinho e eletrodo utilizados.



Figura 3-8 - Representação esquemática do curso do eletrodo durante

a fusão [23].

## 3.3.3.1. Operação

Feitos os devidos cálculos, os parâmetros foram configurados de modo a se obter uma taxa de fusão aproximada de 1kg/min e comprimento de curso de 160 mm durante a fusão. Apenas as etapas de início e fusão foram definidas, sem a necessidade de *hot topping*.

Tabela 3-2 Paramêtros definidos para a etapa de fusão.

Etapa	Corrente (kA)	Tensão (V)	Gotejamento (1/s)	Corrente Bobina (A)	Tx. Fusão (kg/min)	
Fusão	3,4	20	8	4	1	

Durante o processo foi necessário intervir manualmente para ajustar a posição da lança. Além disso, após cerca de 26 minutos houve uma interrupção do processo devido a um problema no forno. Logo após a ocorrência do mesmo, o forno foi religado e a refusão se deu até seu comprimento útil definido.

## **3.4.** Análise do lingote

O lingote produzido foi cortado em sua seção longitudinal utilizando uma serra de fita com lubrificação a óleo, uma de suas faces foi usinada em sequência de forma a permitir a análise fractográfica. A outra face foi separada para cortes e análises metalográficas.

#### 3.4.1. Macrografia

Para a macrografia, a amostra foi lixada manualmente com lixas de granulometria 120, 220, 320 e 400 *mesh* até atingir o grau de lixamento desejado. Em seguida foi atacada utilizando uma solução de Nital 10% (ácido nítrico com álcool etílico) a fim de revelar sua microestrutura.

As imagens foram obtidas a partir de uma câmera fotográfica Sony modelo DSC-HX1 em mesa com iluminação do Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica e Microanálise, e posteriormente tratada no Photoshop e ImageJ.

## 3.4.2. Preparação das amostras para metalografia

Para a análise micrografica foi utilizada segunda metade do lingote, enquanto a outra parte do lingote foi coberta com verniz para preservar o resultado do ataque químico.

Essa peça foi num primeiro momento cortada em seções radiais utilizando uma serra de fita com lubrificação a óleo, localizada no Laboratório de Ensaios Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem (LNDC). As seções radiais obtidas foram então cortadas utilizando a cortadora uma metalográfica localizada no Laboratório de Aulas Práticas e Metalografia, originando amostras de tamanho ideal para o posterior polimento.

As amostras selecionadas para a análise, de acordo com a figura 3-9, foram lixadas, utilizando uma lixadeira metalográfica localizada no Laboratório de Aulas Práticas e Metalografia, com lixas de gramatura 120, 220, 400, 600 e 1200 *mesh* em sequência.

Depois de lixadas as amostras foram polidas, utilizando uma politriz metalográfica localizada no Laboratório de Aulas Práticas e Metalografia. Foram utilizados dois diferentes panos w pasta de diamante de granulometria 6, 3 e 1 mícrons.



Figura 3-9 - Localização das amostras retiradas para metalografia

## 3.4.3. Microscopia ótica

Com as amostras já lixadas e polidas, utilizou-se uma solução de Nital 2% (ácido nítrico com álcool etílico) para o ataque químico a fim de se revelar a microsestrutura. Todas as partes foram observadas e fotografadas, em diferentes aumentos, utilizando o microscópio ótico Olympus BX 60M, localizado no Laboratório de Microscopia Ótica.

## 3.4.4. Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

A fim de se obter resultados mais detalhados a respeito da microestrutura, algumas amostras foram observadas em microscópio eletrônico de varredura Zeiss DSM 940, localizado no Laboratório multiusuário de microscopia eletrônica e microanálise, e FEI VERSA 3D.

Foram feitas imagens com os métodos de elétrons retroespalhadados e também secundários. Também foi utilizado EDS para análise semi-quantitativa da região da segregação.

#### 3.4.5. Dureza

Utilizamos o durômetro Zwick/Indentec modelo 8175.5LKV localizado no Laboratório de Propriedades Mecânicas para fazer medidas de dureza de algumas regiões do lingote.

Foram realizadas medidas de dureza na escala Vickers nos pontos onde se retirou amostras que seriam enviadas para análise química, a fim de se comparar os resultados dos dois testes. Também foram realizadas medidas na seção que foi cortada para fazer analise da segregação, onde foi possível obter perfis de dureza do centro até a borda das seções transversal e longitudinal.

#### 3.4.6. Composição Química

Amostras de oito regiões distintas do lingote e também uma amostra de parte do eletrodo que não foi fundida foram enviadas ao laboratório de química do CEPEL. Foram realizados os seguintes ensaios, validados utilizando o material de referência certificado:

- Carbono e enxofre Combustão direta;
- Silício Gravimetria e espectrofotometria de absorção atômica;
- Fósforo Volumetria;
- Manganês, molibdênio e níquel Espectrofotometria de absorção atômica;
- Cromo Espectrofotometria de absorção atômica.

#### 3.4.7. Thermo-Calc

Para estudo termodinâmico do processo, foi utilizado o software *Thermo-Calc*, com a base de dados TCFE6 para aço e composição química proveniente do material. Um diagrama pseudo-binário Fe-Nb foi então obtido por simulação a fim de se avaliar a região de segregação.

## 4. Resultados e Discussões

## 4.1. Lingote obtido pela refusão no forno VAR

Após completo o processo de refusão do eletrodo multipartido, as dimensões finais do lingote foram 300 mm de altura e 149 mm de diâmetro, e peso de 39 kg.

Notou-se um defeito de rechupe no topo do lingote. Na superfície lateral do lingote foi observada a mudança no padrão de solidificação.



Figura 4-1 - Lingote obtido pela fusão no forno VAR-COPPE.

## 4.2. Parâmetros do processo

Após a fusão os dados de processo foram colhidos para análise. As variáveis coletadas foram corrente de fusão, taxa de fusão, tensão, taxa de gotejamento, pressão da câmara de vácuo e posição do braço do eletrodo.



Os gráficos dos supracitados parâmetros em relação ao tempo de processo são apresentados na figura 4-2.

Figura 4-2 - Parâmetros do processo de fusão em função do tempo, destaque para a linha tracejada laranja que define a interrupção do processo.

No inicio do processo foi definida uma corrente de 1 kA, a qual, no decorrer de 5 minutos foi elevada até 2 kA, sem alteração na posição do eletrodo e taxa de gotejamento, o que indica que a corrente necessária para a fusão não havia sido atingida. Após a elevação da corrente de 2 para 3,6 kA houve resposta da taxa de gotejamento, sem alteração imediata na posição, o que indica o começo do processo. O aumento na taxa de gotejamento, sem a correspondente movimentação do eletrodo indica que a fusão começou pela formação de arcos laterais e sua deposição na base do cadinho. Cabe ressaltar que a taxa de fusão é uma medida indireta na movimentação do eletrodo e é baseada em médias móveis.

Nota-se um atraso de cerca de 3'30" entre a modificação na corrente e seu resultado na taxa de fusão. Com relação à taxa de gotejamento, a resposta foi mais rápida à variação de corrente que a taxa de fusão. A redução da taxa de após 12' foi acompanhada pela redução na taxa de gotejamento.

Após cerca de 16' foi admitida uma corrente estacionária, com cerca de 3,6 kA e tensão com cerca de 22 V. Ao observar a tensão, mesmo para uma corrente constante, notam-se eventos de curtos por gotejamento, onde a tensão vai próximo a zero. Tais curtos foram associados aos movimentos do braço do eletrodo para aproximação à poça de fusão.

Algumas considerações importantes podem ser feitas sobre as curvas obtidas:

 Durante o regime de corrente estável, foram observados 5 pontos onde se tem as maiores taxas de gotejamento, aos 17'30", 22', 25'30", 31' e 36'. Estes pontos se referem ao momento onde se fundiam as uniões do eletrodo. Como as partes foram unidas por um processo de soldagem, estas áreas atuam durante o processo como trincas ou descontinuidades na superfície. As faces internas das partes unidas não estavam totalmente

37

em contato, por isso a transferência de calor não acontece de maneira homogênea e eficiente criando uma região com acumulo de calor e aumentando o gotejamento. Depois há a queda, pois, a região acima precisa de ser aquecida.

- Se nota um *delay* de quase 5' dos picos da taxa de fusão em relação aos picos da taxa de gotejamento. A taxa de fusão é um parâmetro calculado por médias móveis, ou seja, utiliza dados dos momentos anteriores e posteriores ao ponto para definir seu valor, por isso a curva relacionada a este parâmetro é atrasada em relação as demais.
- Aos 26 minutos houve uma interrupção do processo. A causa deste problema não ficou clara, mas fica evidente o episódio pela queda de tensão, que depois é elevada e reduzida novamente para chegar ao valor definido. Também se nota o cessamento da taxa de fusão e de gotejamento, além da alteração da posição do eletrodo. O comportamento da curva da posição do eletrodo neste caso se deve ao fato de o braço subir e descer no caso de interrupção antes de voltar a sua posição original.
- Os picos de queda de tensão ao longo do processo ocorrem devidos aos curtos de gotejamento. Neste caso as gotas tocam a poça de fusão antes de se desprenderem do eletrodo, criando um curto circuito momentâneo que extingue o arco elétrico.
- Ocorreram alguns picos de aumento da pressão sucedidos pela queda ao patamar normal. Isto se deve as impurezas presentes no eletrodo durante o processo, quando estes elementos volatilizam acabam gerando surtos de pressão.

Com o estudo do comportamento das curvas, pode-se partir para a analise da macroestrutura e microestrutura, para identificar se algum destes efeitos ou interrupção do processo influenciou em alterações na estrutura do lingote.

#### 4.3. Caracterização

#### 4.3.1. Macroestrutural

A análise macrográfica da seção longitudinal do lingote revelou uma macrosegregação localizada a uma altura de 65,5mm na região central. A macroestrutura do lingote se mostrou dentro do esperado, apresenta uma estrutura dentro dos padrões da estrutura bruta de solidificação de um lingote fundido no VAR. Comparando o resultado com o padrão obtido por Choudhury [2] utilizando uma taxa de 1,2kg/min, figura 2-13, pode se verificar semelhança na orientação de crescimento dos grãos colunares.

Devido a formação da segregação, ficou claro que o nióbio adicionado ao eletrodo não se dissolveu homogeneamente ao longo do lingote formado. Supondo uma densidade equivalente para o eletrodo e o lingote, pode ser intuído se a segregação é produto do nióbio adicionado aos furos utilizando a equação 3.1.

Utilizando os valores conhecidos da área da seção transversal do eletrodo e do lingote e da altura onde foi feita a adição de nióbio, a altura equivalente no lingote para esta adição seria de 158 mm. Este valor é bem aproximado ao encontrado através de medida direta pela figura 4-3, corroborando o resultado.

A segregação está localizada na base da poça de fusão pelo fato do nióbio apresentar densidade superior à do ferro, no momento em que é fundido flui pela lateral da poça de fusão até sua base, formando a segregação.



Figura 4-3 - Macrografia da seção transversal do lingote fundido no forno VAR-COPPE.

Para uma análise mais refinada da segregação foi feito um corte radial para a retirada de uma peça com cerca de 25 mm de altura. A análise macrográfica desta peça revelou que a segregação estava totalmente concentrada na região central do lingote, provocou algumas alterações na microestrutura de regiões no seu entorno mas não alterou a microestrutura de regiões mais distantes.



Figura 4-4 - Macrografia da secção, que contém a segregação, retirada do lingote fundido no forno VAR-COPPE.

## 4.3.2. Microestrutural

A peça com segregação retirada do lingote foi definida como objeto para as análises microscópicas. Desta peça, foram analisadas a microestrutura de 3 regiões diferentes, além da região que continha a segregação. O esquema de localização destas regiões é mostrado na Figura 4-5.



Figura 4-5 - Esquema representativo das regiões definidas para observação por microscópio.

A Figura 4-6 apresenta a imagem obtida pelo microscócopio ótico da microestrutura da região A com um aumento nominal de 100x, as figuras 4-7 e 4-8 apresentam, respectivamente, as imagens das regiões B e C com o mesmo aumento nominal da figura 4-6.

O material apresenta microestrutura ferrítico-perlítica. Analisando as imagens pode-se perceber que a região que está mais próxima da segregação apresenta uma microestrutura mais refinada que vai ficando mais grosseira a medida que se aproxima da borda, onde fica discretamente refinada. A microestrutura do lingote tem essa característica, refinada na zona equiaxial, grãos alongados na zona colunar e refinada na zona coquilhada [18].

Como o lingote produzido no VAR tem a zona equiaxial e zona coquilhada reduzidas, a ocorrência de uma zona equiaxial de área tão considerável no centro, possivelmente tem grande influência do nióbio. Devido a sua alta afinidade ao carbono, o nióbio tem a propriedade de capturar carbono em solução para formar carbeto de nióbio.



Figura 4-6 - Região A observada no microscópio ótico com um aumento nominal de 100x.



Figura 4-7 - Região B observada no microscópio ótico com um aumento nominal de 100x.



Figura 4-8 - Região C observada no microscópio ótico com um aumento nominal de 100x.

A Figura 4-9 apresenta uma imagem, obtida pelo microscópio ótico com um aumento nominal de 1000x, da região que contém a segregação. Pode-se observar uma microestrutura totalmente diferente do que foi visto anteriormente, expondo uma microestrutura característica de uma fase eutética.



Figura 4-9 - Segregação observada no microscópio ótico com um aumento nominal de

As três amostras foram então levadas ao MEV para uma análise mais criteriosa. A figura 4-10 apresenta a região A com um aumento nominal de 500x, as figuras 4-11 e 4-12 apresentam, respectivamente, as regiões B e C com o mesmo aumento a fim de comparação.

Observando estas imagens, se confirma o que foi visto no microscópio ótico, o refino de grão ferrítico em função da proximidade da região de segregação do nióbio. Também se notou nestas imagens a presença de alguns precipitados, possivelmente carbetos de nióbio, distribuídos pela microestrutura.



Figura 4-10 - Imagem da região A, obtida no MEV por elétron secundário com um aumento nominal de 500x.



Figura 4-12 - Imagem da região B, obtida no MEV por elétron secundário com um aumento nominal de 500x.



Figura 4-11 - Imagem da região C, obtida no MEV por elétron secundário com um aumento nominal de 500x.

A região da segregação também foi observada, a fim de se confirmar a hipótese de que todo o nióbio adicionado ter fluido para o fundo da poça de fusão formando a segregação. A partir da identificação e mapeamento dos elementos por EDS, foram corroboradas as teorias presumidas anteriormente onde grande parte do nióbio adicionado escorreu para o fundo da poça de fusão.

A figura 4-14 apresenta o resultado obtido por meio de análise por EDS da região, onde se nota que a composição química local é basicamente ferro e nióbio. A figura 4-15 apresenta o mapeamento, também feito por EDS, da distribuição atômica dos elementos nesta região, onde se vê que a região da matriz é rica em ferro, uma região globular mediamente rica em nióbio, além de uma fase poligonal de nióbio praticamente puro.



Figura 4-13 - Imagem da segregação obtida no MEV por elétrons secundários com um aumento de 1000x.





Tabela 4-1 Análise semi-quantativa por EDS da segregação.

Ponto	С	Si	Fe	Nb
1			6,99%	93,01%
2		1,84%	72,97%	25,18%
3	59,36%		38,03%	2,61%
4		1,83%	74,17%	24,00%





Figura 4-15 - Mapeamento semi-quantitativo por EDS da segregação

#### 4.4. Pseudo-binário Fe-Nb

Com a composição química da segregação conhecida, e sendo sua microestrutura característica de uma fase eutética, a avaliação de um pseudo-binário Fe-Nb é uma ferramenta para evidenciar os resultados. Os diagramas pseudo-binários podem ser usados para uma análise preliminar de fases formadas, a figura 4-16 mostra o diagrama simulado.

A formação de NbC ocorre para baixos teores de nióbio, com o aumento de teor de nióbio haverá, então, tendência à substituição de Fe<sub>3</sub>C por NbC, corroborando o fato de que os precipitados observados nas micrografías são realmente NbC. Outro fato incisivo que pode ser notado é a existência de um eutético, a segregação de nióbio durante a solidificação é resultante deste eutético, formando fase de Laves (Fe<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>) e ferrita  $\delta$ .



Figura 4-16 - Diagrama de fases pseudo-binário Fe-Nb [19].

### 4.5. Dureza

O ensaio de dureza Vickers realizado na amostra contendo a segregação, foi executado em 3 regiões diferentes, conforme apresentado na figura 4-17. Na face frontal, aquela em que se observa a segregação, foram realizadas medidas em duas posições diferentes para se observar o comportamento da dureza nos locais com e sem a segregação. Na face superior foram realizadas 3 medidas em direções diferentes e então feita uma média destes valores para se traçar o perfil.



Figura 4-17 - Mapeamento das regiões onde foi executado teste de dureza.

A figura 4-18 apresentada as curvas de dureza da face contendo a segregação, em duas linhas diferentes. Percebe-se que a região contendo a segregação apresenta uma dureza consideravelmente mais elevada do que a outra, enquanto elas se equivalem à medida que se distancia da região em direção a borda do lingote.

A figura 4-19 apresenta a curva de dureza referente a face superior, que apresenta um perfil de dureza semelhante à aquela observado na linha da segregação da figura 4-18. Os maiores valores de dureza na região central são influenciados pela formação de compostos de nióbio na região da segregação.



Figura 4-18 - Curvas de perfil de dureza da linha contendo a segregação e da linha fora da segregação.



Figura 4-19 - Curva do perfil de dureza radial.

Também foram realizadas medidas de dureza Vickers na parte do eletrodo que não foi fundida e em 8 pontos distribuídos ao longo do lingote. A localização destes pontos está representada na figura 4-20, foi retirada uma mostra do centro e uma da borda de cada fatia e por conveniência, as amostras do centro serão definidas como "A" e as da borda como "B". Estas amostras são as mesmas submetidas à análise de composição química.

Os perfis de dureza obtidos nas regiões centrais e nas regiões periféricas não tiveram uma grande variação de valor entre si, pode se considerar que seguem o mesmo padrão de dureza obtido nas medidas realizadas na faixa que passa por fora da segregação na peça anterior.

A tabela 4-2 apresenta os valores de dureza obtido destas regiões, onde ponto 4 se a uma região quase central retirada da parte do eletrodo que não foi fundida. Estas medidas ser melhor visualizadas no mapa de dureza esquematizado na imagem 4-21



Figura 4-20 - Esquema de distribuição das regiões analisadas.

Ponto	0A	OB	1A	1B	2A	2B	3A	3B	4
Dureza (HV)	225,9	134,2	223,1	131,2	220,1	137,4	225,4	134,2	208,1

Tabela 4-2 Perfil de dureza das regiões do lingote enviadas para análise química



Figura 4-21 – Mapa de dureza referente aos pontos que posterirormente foram submetidos à analise química.

## 4.6. Composição Química

O resultado da análise química feita nas amostras selecionadas, realizado pelo laboratório de química do Cepel, é apresentado na tabela 4-3.

Tabela 4-3 Resultado da análise de composição química

		Posições								
		0A	0B	1A	1B	2A	2B	3A	3B	4 (eletrodo)
	С	0,161%	0,216%	0,215%	0,162%	0,206%	0,196%	0,223%	0,229%	0,233%
	S	0,021%	0,006%	0,021%	0,025%	0,010%	0,021%	0,010%	0,010%	0,004%
	Si	0,190%	0,180%	0,330%	0,180%	0,210%	0,270%	0,180%	0,210%	0,160%
	Р	0,020%	0,016%	0,013%	0,023%	0,019%	0,015%	0,016%	0,014%	0,023%
	Mn	0,370%	0,280%	0,380%	0,430%	0,360%	0,390%	0,370%	0,360%	0,490%
	Cr	0,050%	0,040%	0,140%	0,090%	0,080%	0,130%	0,070%	0,080%	0,030%
	Zr	<0,3%	<0,3%	<0,3%	<0,3%	<0,3%	<0,3%	<0,3%	<0,3%	<0,3%
	Nb	<0,3%	<0,3%	<0,3%	<0,3%	<0,3%	<0,3%	<0,3%	<0,3%	<0,3%

Elementos

Foi verificado que o teor de carbono em geral é menor do que o teor de carbono do eletrodo, em especial nas posições 0A e 1B. É sabido que o nióbio tem maior afinidade ao carbono do que o ferro e, observando o perfil da poça de fusão, percebe-se que o nióbio fluiu pela poça quando esta estava a uma altura de cerca de 160 mm. A posição 1B, que está próxima da borda e a uma altura de 120 mm, fica bem perto da trajetória percorrida pelo nióbio até a base da poça de fusão, e a posição 0A está logo abaixo da segregação. Atrelando estes dois fatos, uma hipótese plausível é de que o nióbio tenha capturado carbono da matriz destas regiões formando carbeto de nióbio.

O teor de manganês teve redução considerável, de acordo com Oldfield [25], esta redução já era esperada devido a sua volatilização durante o processo. O teor enxofre detectado foi maior no lingote do que no eletrodo, possivelmente em função da menor quantidade de manganês disponível para formar sulfeto de manganês. O teor de fósforo também apresentou leve redução.

Em razão da sensibilidade do equipamento não foi possível medir o teor de nióbio e zircônio nas regiões, que só detecta concentrações acima de 0,3%.

# 5. Conclusão

No presente trabalho foi analisada a refusão no VAR de um eletrodo multipartido de aço 1020 com adição localizada de nióbio. Foram observadas características macroestruturais, microestruturais, distribuição dos elementos ao longo do produto e propriedades mecânicas através de ensaio de dureza.

Baseado nos testes realizados, pode-se verificar que:

- Não foram observadas variações significativas na macroestrutura de solidificação do lingote como consequência das uniões entre as partes do eletrodo;
- Contudo, é importante garantir a limpeza da região de união entre as partes, pois as impurezas retidas resultam também em variações do processo e potenciais problemas na qualidade do lingote;
- A taxa de gotejamento se mostrou um melhor parâmetro de detecção de defeitos no processo do que a taxa de fusão, dado o grande tempo de resposta da taxa de fusão a variações no eletrodo;
- Houve fusão do nióbio adicionado ao eletrodo. Porém foi gerada uma segregação do mesmo no centro do lingote, provavelmente relacionada com a diferença de densidade entre nióbio e ferroe sua deposição no fundo da poça de fusão durante o processo;
- Pequenas adições de elementos de liga podem ser utilizadas como marcadores de morfologias e posições da poça de fusão durante o processo;
- A refusão promoveu a redução dos teores de manganês e fosforo na liga.
  Contudo, o teor de enxofre não significativamente reduzido, o que pode induzir seu retorno a matriz.

## 6. Referências Bibliograficas

- ALD Vacuum Technologies. Disponivel em: <a href="http://web.ald-vt.de/cms/vakuum-technologie/anlagen/vacuum-arc-remelting-var/">http://web.ald-vt.de/cms/vakuum-technologie/anlagen/vacuum-arc-remelting-var/</a>. Acesso em: 02 mar. 2016.
- [2]. CHOUDHURY, A. Vacuum Metallurgy. Hanau: ASM International, 1990.
- [3]. CHAPELLE, P. et al. Optical Investigation of the Behavior of the Electric Arc and the Metal Transfer During Vacuum Remelting of a Ti Alloy. J Mater Process Technol. [S.1.]. 2014.
- [4]. **TOTAL MATERIA**. Disponivel em: <a href="http://blog.totalmateria.com/production-of-creep-resistant-steels-for-turbines-part-two/">http://blog.totalmateria.com/production-of-creep-resistant-steels-for-turbines-part-two/</a>. Acesso em: 16 Janeiro 2016.
- [5]. MITCHELL, A. Solification in Remelting Processes. University of British Columbia. [S.1.]. 2005.
- [6]. DONACHIE, M. J.; DONACHIE, S. J. Superalloys: A Technical Guide. [S.1.]: ASM International, v. 2nd, 2002.
- [7]. RISACHER, A. et al. Electric current partition during vacuum arc remelting of steel: An experimental study. Université de Lorraine. France. 2012.
- [8]. MUCSI, C. Proposição de um Processo Alternativo à Fusão Via Forno VAR Para a Consolidação de Cavacos Prensados Zircaloy e Estudo do Sistema Dinâmico do Arco Elétrico. Universidade de São Paulo. São Paulo. 2005.
- [9]. NAIR, B.; WARD, R. An Analysis of the Use of Magnetic Source Tomography to Measure the Spatial Distribution of Eletric Current During Vacuum Arc Remelting. Measurement Science and Technology, 2009.
- [10]. MUCSI, C. Estudo Sobre o Processo VAR (Vacuum Arc Remelting) Escala de Laboratório. Universidade de São Paulo. São Paulo. 1996.

- [11]. ARAUJO, L. S. Processamento e Caracterização de Superliga de Níquel 718Para Aplicações Nucleares. UFRJ. Rio de Janeiro. 2012.
- [12]. DI STASI, L. Fornos Elétricos. São Paulo: Hemus, 1981.
- [13]. BETRAN, L. A.; ZANNER, F. J. Interaction Between Computational Modelling and Experiments for Vacuum Consumable Arc Melting. Sandia National Labs. Sand. 1980.
- [14]. Dutra Maquinas. Disponivel em: <a href="http://www.dutramaquinas.blog.br/solda-mig-mag-modos-de-transferencia-metalica">http://www.dutramaquinas.blog.br/solda-mig-mag-modos-de-transferencia-metalica</a>. Acesso em: 09 Fevereiro 2016.
- [15]. ZANNER, F. J. Metal Transfer During Vacuum Consumable Arc Remelting.Metallurgical Transcations B, 10B, 1979. 133-142.
- [16]. FILHO, M. P. C.; DAVIES, G. J. Solidificação e Fundição de Metais e sua Ligas. São Paulo: LTC/EDUSP, 1978.
- [17]. PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E. Phase Transformations in Metals and Alloys. 2nd. ed. [S.1.]: Chapman & Hall, 1992.
- [18]. BEELEY, P. FOUNDRY TECHNOLOGY. 2. ed. [S.I.]: BUTTERWORTH HEINEMANN, 2001.
- [19]. PAUL, E.; L.J., S. The Fe-Nb System. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 7, 1986. 248-254.
- [20]. CAHN, R. W.; HONO, K.; HAASEN, P. Physical Metallurgy. 4. ed. [S.1.]: Cahn & Haasen, v. 1, 1996.
- [21]. SHVED, F. I. Vacuum Arc Remelting of Steel and Alloys: Technological Aspects. Lasmet. Russia. 2005.
- [22]. WILLIAMSON, R. L.; SCHLIENGER, M. E. Modern Control Strategies for Vacuum Arc Remelting of Segregation Sensitive Alloys. Sandia National
Laboratories. Albuquerque.

- [23]. LEIBEL, R. L. Estudo de viabilidade da refusão a arco sob vácuo de tubos de liga de zircônio. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2014.
- [24]. BALIGIDAD, R. G. Effect of Niobium on Microstructure and Mechanical Properties of High Carbon Fe-10,5 wt.% Al Alloys. Defense Metallurgical Research Laboratory. India. 2008.
- [25]. OLDFIELD, G. E.; MET, A. Experiments on the Consumable Vacuum Arc Remelting Process Using Laboratory Size Ingots. Jessop-Saville Ltd. Sheffield. 1969.